

ΘΕΡΜΟΤΗΣ

Η Φυσική της Θερμότητας αναφέρεται στα φαινόμενα εκείνα που σχετίζονται με την μεταφορά ενέργειας ανάμεσα σε σώματα διαφορετικής θερμοκρασίας.

Ερωτήματα: τί είναι
θερμοκρασία;
θερμότης;
εσωτερική ενέργεια;

Θερμική επαφή: Δύο αντικείμενα βρίσκονται σε θερμική επαφή μεταξύ τους όταν μπορούν να ανταλλάσσουν ενέργεια χωρίς να παράγει έργο το ένα επί του άλλου.

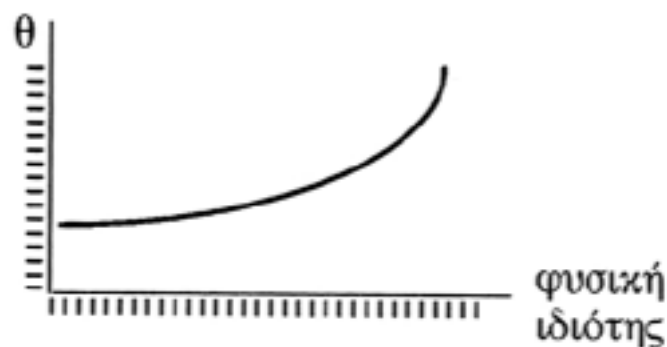
Θερμική ισορροπία: Δύο αντικείμενα βρίσκονται σε κατάσταση θερμικής ισορροπίας όταν δεν ανταλλάσσουν ενέργεια ενώ βρίσκονται σε θερμική επαφή μεταξύ τους. Σε αυτή την περίπτωση λέμε ότι τα δύο αντικείμενα έχουν την ίδια θερμοκρασία.

Θερμοκρασία: είναι η ιδιότης εκείνη των σωμάτων που καθορίζει αν υπάρχει θερμική ισορροπία μεταξύ τους.

Μηδενικός νόμος της θερμοδυναμικής: αν δύο σώματα A και B βρίσκονται σε θερμική ισορροπία μ' ένα τρίτο σώμα, τότε τα σώματα A και B θα βρίσκονται σε θερμική ισορροπία και μεταξύ τους.

Θερμόμετρο: είναι ένα σύστημα του οποίου κάποια μετρήσιμη φυσική του ιδιότητα είναι ανάλογη της θερμοκρασίας του (όπως, ο όγκος ενός υγρού, το μήκος μιάς ράβδου, κλπ..)

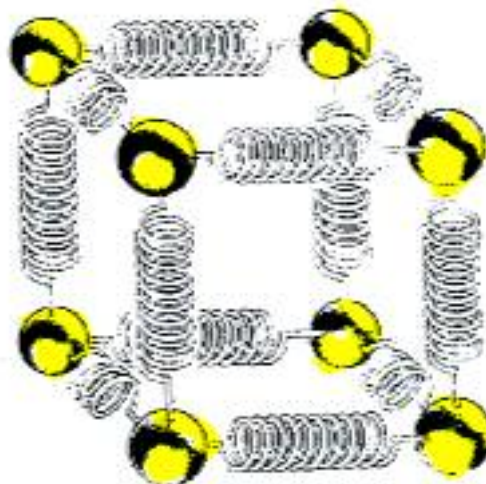
Βαθμονόμηση του θερμομέτρου: Υποτίθεται ότι υφίσταται κάποια σχέση (συνεχής και μονότονη) μεταξύ μιάς φυσικής ιδιότητος του θερμομέτρου και της θερμοκρασίας του, οπότε η συνάρτηση αυτή ορίζει μια θερμομετρική κλίμακα (μη μοναδικότης)



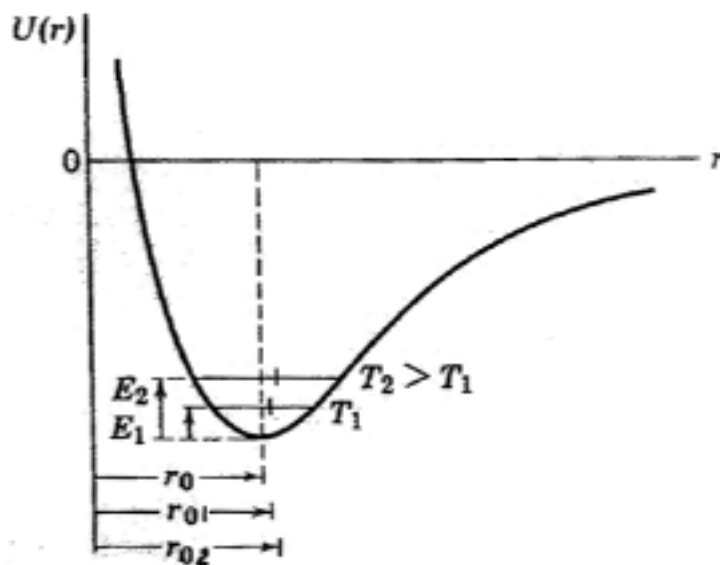
ΘΕΡΜΙΚΗ ΔΙΑΣΤΟΛΗ

Στερεό σώμα:

το πλέγμα



Δυναμική ενέργεια:



Διαστολή μήκους: $\Delta l = \alpha l \Delta T$

Εμβαδό: $\Delta A = 2\alpha A \Delta T$

Ογκος: $\Delta V = \beta V \Delta T$ ($\beta = 3\alpha$)

α : θερμικός συντελεστής γραμμικής διαστολής (σε 1/deg)

ΘΕΡΜΙΔΟΜΕΤΡΙΑ

Όταν δύο σώματα έλθουν σε θερμική επαφή, τότε η θερμοκρασία του θερμότερου μειώνεται ενώ του ψυχρότερου αυξάνεται, μέχρι να επέλθει εξίσωση των θερμοκρασιών των δύο σωμάτων (κατάσταση θερμικής ισορροπίας).

Λέμε τότε ότι μεταφέρεται ένα ποσόν θερμότητας από το θερμότερο προς το ψυχρότερο.

Η υπόθεση του θερμιδικού: η θερμότης είναι κάποια μορφή ύλης η οποία μεταφέρεται από το θερμότερο σώμα προς το ψυχρότερο.

Κατάρρευση της θεωρίας του θερμιδικού (Benjamin Thompson, τέλη 18ου αιώνα). Τόρνευση πυροβόλων

Θερμότης (μέσα 19^{ου} αιώνα και σήμερα): είναι μιά μορφή ενέργειας που μπορεί να μετατραπεί σε άλλες μορφές ενέργειας και αντίστροφα.

Θερμότης (Q): είναι το ποσόν της ενέργειας που μεταφέρεται από ένα σώμα σε ένα άλλο εξ αιτίας της διαφοράς θερμοκρασίας τους.

Εσωτερική ενέργεια (U): σχετίζεται με την εσωτερική κίνηση και δυναμική ενέργεια των μορίων του σώματος (ένα μέτρο της ενέργειας αυτής είναι η θερμοκρασία του σώματος).

Έργο (W): είναι το ποσόν της ενέργειας που μεταφέρεται από ένα σώμα σε ένα άλλο, κατά τρόπον ώστε η μεταξύ τους διαφορά θερμοκρασίας να μην εμπλέκεται άμεσα στη μεταφορά αυτή.

Θερμοδυναμικές διεργασίες ή μεταβολές: η μετάβαση του συστήματος από μία αρχική σε μία τελική κατάσταση με πλήρη γνώση του τρόπου μετάβασης.

α) θέρμανση/ψήξη σώματος: $Q = mc\Delta T$ (με $\Delta T = T_2 - T_1$)

c: ειδική θερμότητα (cal/gr-grad)

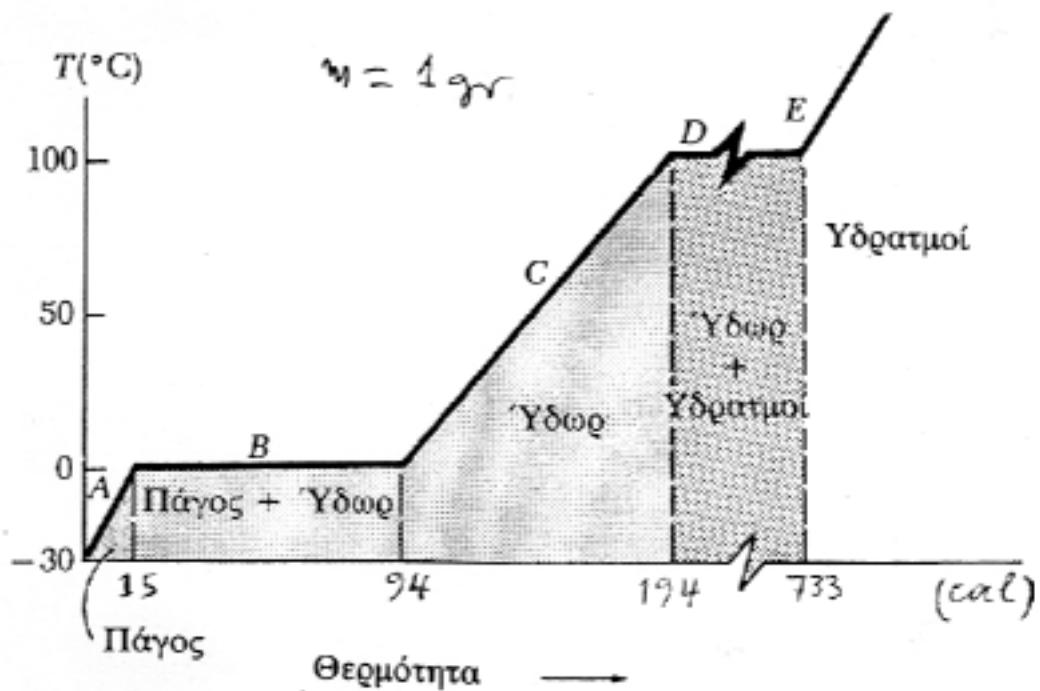
C=mc: θερμοχωρητικότητα (cal/mole-grad)

β) τήξη στερεού: $Q = mL$ (με T=σταθερή)

L: λανθάνουσα θερμότητα τήξεως (cal/gr)

γ) εξαέρωση υγρού: $Q = m\lambda$ (με T=σταθερή)

λ: θερμότητα εξαερώσεως: (cal/gr)



Σύστημα – περιβάλλον και θερμοδυναμικές μεταβλητές

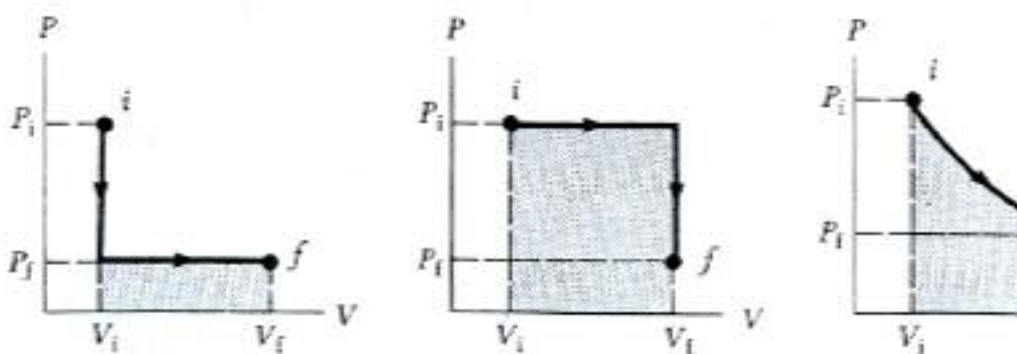
Κατά την διάρκεια μιάς διεργασίας έχει νόημα να γίνεται λόγος για ανταλλαγή έργου και θερμότητας μεταξύ συστήματος και περιβάλλοντος.



Θερμοδυναμική ισορροπία: εννοούμε ότι το σύστημα βρίσκεται εσωτερικά σε κατάσταση θερμικής ισορροπίας, οπότε όλες οι θερμοδυναμικές μεταβλητές είναι ίδιες για κάθε σημείο του συστήματος

Αέριο σύστημα:

Εργο: $dW = Fd\ell = pAd\ell = pdV \Rightarrow W = \int_{V_1}^{V_2} pdV$



Συμβατικός κανόνας:

$Q > 0$ αν το σύστημα απορροφά θερμότητα

$Q < 0$ αν το σύστημα αποδίδει θερμότητα

$W > 0$ αν το σύστημα παράγει έργο προς το περιβάλλον

$W < 0$ αν το περιβάλλον παράγει έργο προς το σύστημα

ΠΡΩΤΟΣ ΝΟΜΟΣ ΤΗΣ ΘΕΡΜΟΔΥΝΑΜΙΚΗΣ

(γενίκευση του νόμου διατήρησης της ενέργειας)

Η μεταβολή της εσωτερικής ενέργειας ενός συστήματος ισούται με την θερμότητα που ανταλλάσσεται μεταξύ συστήματος και περιβάλλοντος μείον το έργο που παράγει το σύστημα προς το περιβάλλον, δηλ.

$$\Delta U = Q - W$$

Σε απομονωμένο σύστημα: $W = Q = \Delta U = 0$

Σε κυκλική διεργασία: $\Delta U = 0 \Rightarrow W = Q$

ΕΦΑΡΜΟΓΕΣ ΤΟΥ ΠΡΩΤΟΥ ΝΟΜΟΥ ΤΗΣ ΘΕΡΜΟΔΥΝΑΜΙΚΗΣ

1) Αδιαβατική διεργασία:

κατά την διεργασία αυτή δεν ανταλλάσσεται θερμότης μεταξύ συστήματος και περιβάλλοντος, $Q=0$ (δηλ. το σύστημα είναι θερμικά μονωμένο).

Απο τον πρώτο νόμο της θερμοδυναμικής: $\Delta U = -W$

Στη περίπτωση του ιδανικού αερίου ισχύει (όπως θα δούμε) για αδιαβατικές διεργασίες ο **νόμος του Poisson:** $PV^\gamma = \text{σταθερά}$, οπότε το παραγόμενο έργο είναι,

$$W = \int_{V_1}^{V_2} p dV = \int_{V_1}^{V_2} \frac{\sigma}{V^\gamma} dV = \sigma \left[\frac{V^{-\gamma+1}}{-\gamma+1} \right]_{V_1}^{V_2} = \frac{\sigma}{\gamma-1} \left[\frac{1}{V_1^{\gamma-1}} - \frac{1}{V_2^{\gamma-1}} \right]$$

$$= \frac{P_1 V_1 - P_2 V_2}{\gamma-1} = \frac{nR}{\gamma-1} (T_1 - T_2) = nC_V (T_1 - T_2),$$

όπου $C_V = R/(\gamma - 1)$ μια σταθερά που καλείται **μοριακή ειδική θερμότης υπό σταθερόν όγκο**. άρα,

για αδιαβατική εκτόνωση $V_2 > V_1$, άρα $W > 0$ και $\Delta U < 0$
για αδιαβατική συμπίεση $V_2 < V_1$, άρα $W < 0$ και $\Delta U > 0$

2) Ισοβαρής διεργασία:

κατά την διεργασία αυτή η πίεση του συστήματος διατηρείται σταθερή.

Το παραγόμενο έργο είναι,

$$W = \int_{V_1}^{V_2} p dV = p \int_{V_1}^{V_2} dV = p(V_2 - V_1)$$

3) Ισόθερμη διεργασία:

κατά την διεργασία αυτή η θερμοκρασία του συστήματος διατηρείται σταθερή.

Επειδή η εσωτερική ενέργεια U είναι συνάρτηση της θερμοκρασίας, έπεται ότι $\Delta U = 0$, άρα $Q = W$

Στη περίπτωση του ιδανικού αερίου ισχύει (όπως θα δούμε) για ισόθερμες διεργασίες $PV=nRT$: σταθερό, οπότε το παραγόμενο έργο είναι,

$$W = \int_{V_1}^{V_2} p dV = \int_{V_1}^{V_2} \frac{\sigma}{V} dV = \sigma [\ln V]_{V_1}^{V_2} = nRT \ln \frac{V_2}{V_1}$$

άρα, για ισόθερμη εκτόνωση $V_2 > V_1$, οπότε $W > 0$
ενώ για ισόθερμη συμπίεση $V_2 < V_1$, οπότε $W < 0$.

4) Ισόχωρη διεργασία:

κατά την διεργασία αυτή ο όγκος του συστήματος διατηρείται σταθερός, οπότε το παραγόμενο έργο είναι,

$$W = \int_{V_1}^{V_2} p dV = p \int_{V_1}^{V_2} dV = 0$$

και από τον πρώτο νόμο της θερμοδυναμικής λέπεται: $\Delta U=Q$, δηλ. η θερμότης που προστίθεται στο σύστημα απλά αυξάνει την εσωτερική ενέργεια του συστήματος.

5) Διεργασία βρασμού:

κατά την διεργασία αυτή η πίεση και η θερμοκρασία του συστήματος διατηρούνται σταθερά κατά τη διάρκεια της διεργασίας, ενώ m ποσότης του υγρού μετατρέπεται σε αέριο μορφή. Οπότε το παραγόμενο έργο είναι,

$$W = \int_{V_1}^{V_2} p dV = p \int_{V_1}^{V_2} dV = p(V_2 - V_1) = p(V_{\text{αερίου}} - V_{\text{υγρού}})$$

Ακόμη, η προσφερόμενη θερμότητα στο σύστημα για τη μετατροπή φάσης (από υγρό \rightarrow αέριο) είναι: $Q = \lambda m$, όπου λ =θερμότητα εξαερώσεως του υγρού, συνεπώς η μεταβολή της εσωτερική ενεργείας είναι:

$$\Delta U = \lambda m - p(V_{\text{αερ}} - V_{\text{υγρ}})$$

ΚΙΝΗΤΙΚΗ ΘΕΩΡΙΑ ΤΩΝ ΑΕΡΙΩΝ

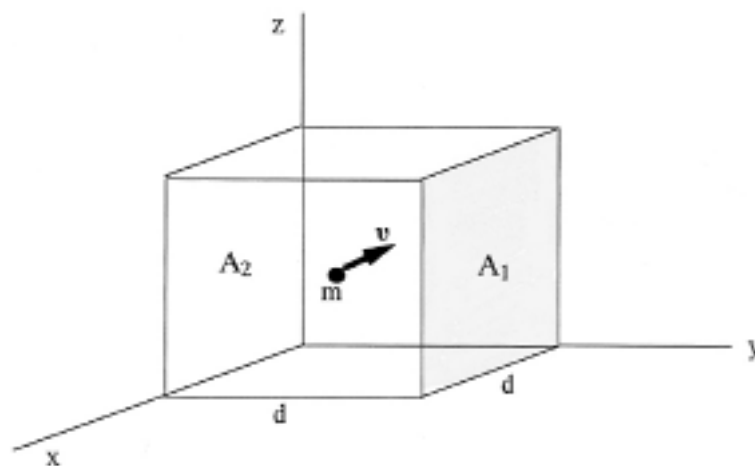
Το μοντέλο του ιδανικού αερίου: Εστω ποσότητα αερίου μάζας m περιοριζόμενο μέσα σε δοχείο όγκου V .

Ορίζουμε ως ιδανικό αέριο ένα σύστημα με τις ακόλουθες ιδιότητες:

1. Το αέριο αποτελείται από ένα πολύ μεγάλο αριθμό μορίων N (ίδια μόρια).
2. Ο όγκος των μορίων είναι αμελητέος σε σχέση με τον όγκο που καταλαμβάνει το αέριο (δηλ. τον όγκο του δοχείου).
3. Το μόρια βρίσκονται σε άτακτη κίνηση και υπακούουν στους νόμους κίνησης του Νεύτωνα.

4. Οι συγκρούσεις μεταξύ των μορίων είναι ελαστικές και έχουν αμελητέα διάρκεια (συνεπάγεται διατήρηση της ορμής και της κινητικής ενέργειας).
5. Η δύναμη που εξασκεί το ένα μόριο πάνω στο άλλο είναι αμελητέα εκτός κατά την διάρκεια των συγκρούσεων.
6. Το αέριο βρίσκεται σε θερμική ισορροπία με τα τοιχώματα του δοχείου.

Πίεση του ιδανικού αερίου:



Το μόριο m συγκρούεται επί της έδρας A_1 , οπότε η μεταβολή της ορμής του είναι:

$$\Delta p = \text{τελική ορμή} - \text{αρχική ορμή} = (-mv_x) - (mv_x) = -2mv_x$$

άρα η ορμή που απερρόφησε η έδρα A_1 είναι: $2mv_x$

Το ίδιο μόριο θα ξανασυγκρουστεί με την έδρα A_1 μετά από χρόνο: $\Delta t = 2d/v_x$.

Η ώθηση που δέχεται η έδρα A_1 από το ένα μόριο είναι:

$$J = F \Delta t = 2mv_x$$

ή $F \cdot 2d/v_x = 2mv_x$

ή $F = \frac{mv_x^2}{d}$.

Αν λάβουμε υπόψιν N ίδια μόρια m , τότε η έδρα A_1 δέχεται συνολική δύναμη:

$$F = \frac{m}{d} (v_{1x}^2 + v_{2x}^2 + \dots + v_{Nx}^2).$$

Η πίεση που ασκείται επί της έδρας A_1 από το αέριο είναι:

$$p = \frac{F}{A_1} = \frac{m}{d^3} (v_{1x}^2 + v_{2x}^2 + \dots + v_{Nx}^2)$$

Ορισμοί:

Όγκος δοχείου: $V = d^3$

Μέση τιμή του τετραγώνου της x -συνιστώσας της ταχύτητας:

$$\langle v_x^2 \rangle \equiv \frac{1}{N} (v_{1x}^2 + v_{2x}^2 + \dots + v_{Nx}^2)$$

άρα η πίεση γράφεται: $p = \frac{m}{V} N \langle v_x^2 \rangle$.

Επειδή $v^2 = (v_x^2 + v_y^2 + v_z^2)$,

έπεται $\langle v^2 \rangle = \langle v_x^2 \rangle + \langle v_y^2 \rangle + \langle v_z^2 \rangle$.

Ακόμη, οι μέσες τιμές των συνιστωσών πρέπει να είναι ίσες μεταξύ τους, δηλ.

$$\langle v_x^2 \rangle = \langle v_y^2 \rangle = \langle v_z^2 \rangle, \quad \text{οπότε} \quad \langle v^2 \rangle = 3 \langle v_x^2 \rangle$$

συνεπώς η πίεση γράφεται:

$$p = \frac{m}{V} N \frac{\langle v^2 \rangle}{3} = \frac{2}{3} \frac{N}{V} \langle \frac{1}{2} m v^2 \rangle,$$

δηλ. η πίεση είναι ανάλογη με την συγκέντρωση των μορίων $n=N/V$ και με την μέση (μεταφορική) κινητική ενέργεια των μορίων, $\langle \frac{1}{2} m v^2 \rangle$.

Θεώρημα ισοκατανομής της ενέργειας (Clerk Maxwell):

η ενέργεια ενός κλασσικού συστήματος που βρίσκεται σε κατάσταση θερμοδυναμικής ισορροπίας ισοκατανέμεται μεταξύ όλων των βαθμών ελευθερίας του συστήματος (και μάλιστα σε κάθε βαθμό ελευθερίας του συστήματος αντιστοιχεί μιά μέση ποσότητα ενέργειας ίση με $\frac{1}{2}kT$, όπου $k=R/N_A=1.38 \times 10^{-23}$ Joules/grad είναι η σταθερά του

Boltzmann, N_A =αριθμός Avogadro, και $R=8.314$ Joules/grad-mole είναι η παγκόσμιος σταθερά των αερίων), επομένως $\langle \frac{1}{2}m\upsilon^2 \rangle = \frac{3}{2}kT$.

Οπότε η παραπάνω **πίεση** γράφεται:

$$PV = nRT$$

όπου $n=N/N_A$ είναι ο αριθμός των moles.

Η **ολική** (μεταφορική) **ενέργεια** του (ιδανικού) αερίου συστήματος είναι:

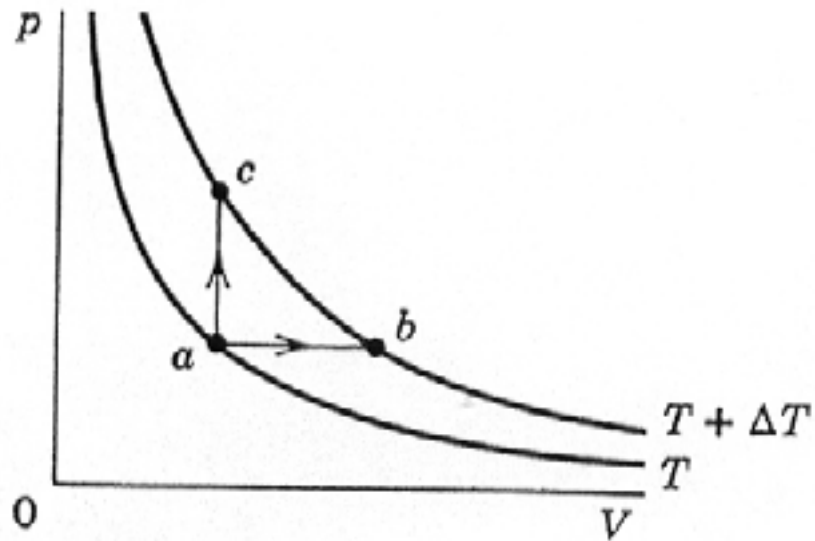
$$U = N \langle \frac{1}{2}m\upsilon^2 \rangle = N(\frac{3}{2}kT) = \frac{3}{2}nRT.$$

Από τη σχέση αυτή μπορούμε παρατηρήσουμε ότι η ενέργεια του αερίου συστήματος εξαρτάται από την θερμοκρασία του ή αντίστροφα, η θερμοκρασία του συστήματος είναι ανάλογη της ενέργειας του.

Μοριακή θερμότης υπό σταθερόν όγκο του συστήματος (ιδανικό αέριο):

$$C_V = \frac{1}{n} \frac{dU}{dT} = \frac{3}{2}R \quad (\text{ιδανικό αέριο})$$

Μοριακή θερμότης υπό σταθερή πίεση του συστήματος (ιδανικό αέριο):



μεταβολή $a \rightarrow c$: $Q = nC_V \Delta T$, $W = 0$, άρα $\Delta U = nC_V \Delta T$
(ισόχωρος)

μεταβολή $a \rightarrow b$: $nC_P \Delta T$, $W = p \Delta V$, άρα $\Delta U = nC_V \Delta T$
(ισοβαρής)

1^{ος} νόμος Θερμοδυναμικής: $\Delta U = Q - W$

$$\text{ή} \quad nC_V \Delta T = nC_P \Delta T - p \Delta V$$

$$\text{όμως } p \Delta V = nR \Delta T \quad nC_V \Delta T = nC_P \Delta T - nR \Delta T$$

$$\text{άρα} \quad R = C_P - C_V$$

$$\text{επομένως } C_P = C_V + R = \frac{5}{2} R \quad \text{και} \quad \gamma = C_P / C_V = \frac{5}{3} = 1.67$$

Πίνακας: Πειραματικές τιμές μοριακών θερμοτήτων μερικών πραγματικών αερίων

	C_p	C_v	$C_p - C_v$	$\gamma = C_p/C_v$
Μονοατομικά αέρια				
He	20.8	12.5	8.33	1.67
Ar	20.8	12.5	8.33	1.67
Ne	20.8	12.7	8.12	1.64
Kr	20.8	12.3	8.49	1.69
Διαατομικά αέρια				
H ₂	28.8	20.4	8.33	1.41
N ₂	29.1	20.8	8.33	1.40
O ₂	29.4	21.1	8.33	1.40
CO	29.3	21.0	8.33	1.40
Cl ₂	34.7	25.7	8.96	1.35
Πολυατομικά αέρια				
CO ₂	37.0	28.5	8.50	1.30
SO ₂	40.4	31.4	9.00	1.29
H ₂ O	35.4	27.0	8.37	1.30
CH ₄	35.5	27.1	8.41	1.31
Ιδανικό αέριο	2.5R=20.77	1.5R=12.46	R=8.31	5/3=1.67

Αδιαβατική διεργασία σε ιδανικό αέριο: $PV^\gamma = \text{σταθ}$

Ταχύτης ήχου σε ιδανικό αέριο:
$$v = \sqrt{\frac{\gamma RT}{m}}$$

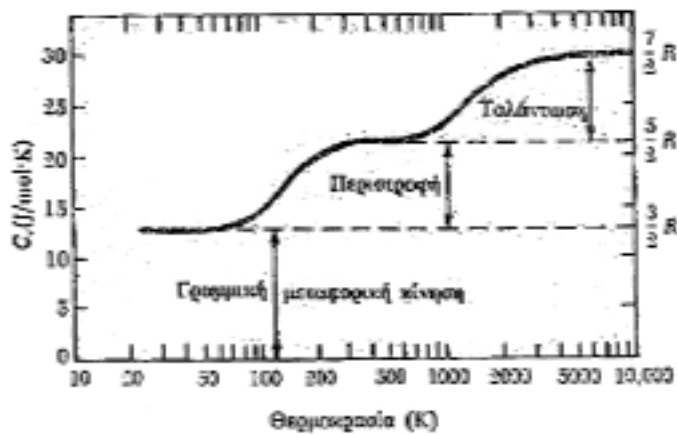
Διατομικά μόρια:

$$E = \frac{1}{2}mv_x^2 + \frac{1}{2}mv_y^2 + \frac{1}{2}mv_z^2 + \frac{1}{2}I\omega_z^2$$

$$\bar{E} = \frac{1}{2}kT + \frac{1}{2}kT + \frac{1}{2}kT + \frac{1}{2}kT$$

$$+ \frac{1}{2}I\omega_x^2 + \frac{1}{2}I\omega_y^2 + \frac{1}{2}K(r - r_0)^2$$

$$+ \frac{1}{2}kT + \frac{1}{2}kT + \frac{1}{2}kT = \frac{7}{2}kT$$



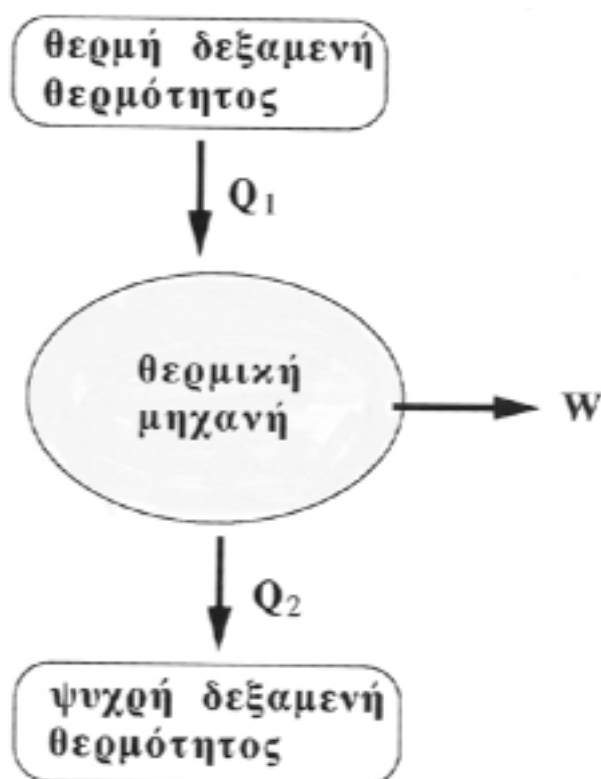
Σχήμα 21.6 Η θερμοχωρητικότητα ανά mol υπό σταθερό όγκο, C_v , του υδρογόνου συναρτήσει της θερμοκρασίας. Η κλίμακα της θερμοκρασίας είναι λογαριθμική. Να σημειωθεί ότι το υδρογόνο υφίσταται σε θερμοκρασία 20 K.

ΘΕΡΜΙΚΕΣ ΜΗΧΑΝΕΣ

Ο 1^{ος} νόμος της θερμοδυναμικής επιτρέπει όλες εκείνες τις διεργασίες οι οποίες απλώς διατηρούν την ενέργεια. Ο 2^{ος} νόμος της θερμοδυναμικής όμως καθορίζει ποιές διεργασίες είναι επιτρεπτές και ποιές όχι (παρόλο που πιθανώς να επιτρέπονται από τον 1^ο νόμο της θερμοδ.)

Αντιστρεπτές (και μη-αντιστρεπτές) διεργασίες: εκείνες οι διεργασίες οι οποίες μπορούν να επαναληφθούν και κατά την αντίστροφη φορά, αν αλλάξουν οι συνθήκες του περιβάλλοντος. Κατά την αντιστρεπτή διεργασία το σύστημα μεταβαίνει από την αρχική κατάσταση στην τελική δια μέσου πολλών διαδοχικών καταστάσεων θερμοδυναμικής ισορροπίας.

Θερμικές μηχανές: είναι συσκευές οι οποίες μετατρέπουν μέρος της εσωτερικής ενέργειας ενός συστήματος σε έργο και υπόκειται σε κυκλική διεργασία.



Εφόσον το σύστημα υπόκειται σε κυκλική διεργασία, έπεται

$$\Delta U = 0 = (Q_1 - Q_2) - W$$

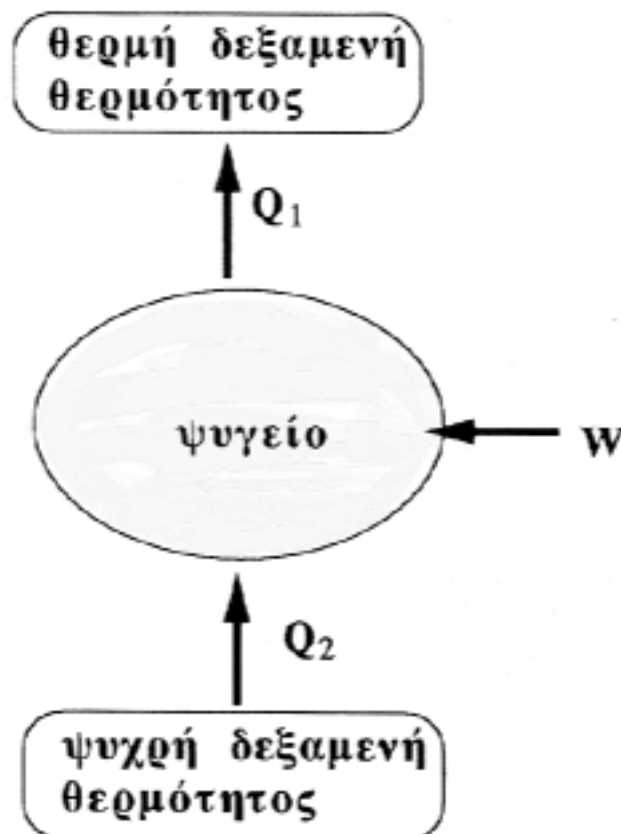
(με Q_1, Q_2 απόλυτες τιμές)

Συντελεστής απόδοσης θερμικής μηχανής:

$$\eta \equiv \frac{W}{Q_1} = \frac{Q_1 - Q_2}{Q_1} = 1 - \frac{Q_2}{Q_1} \quad (\eta < 1)$$

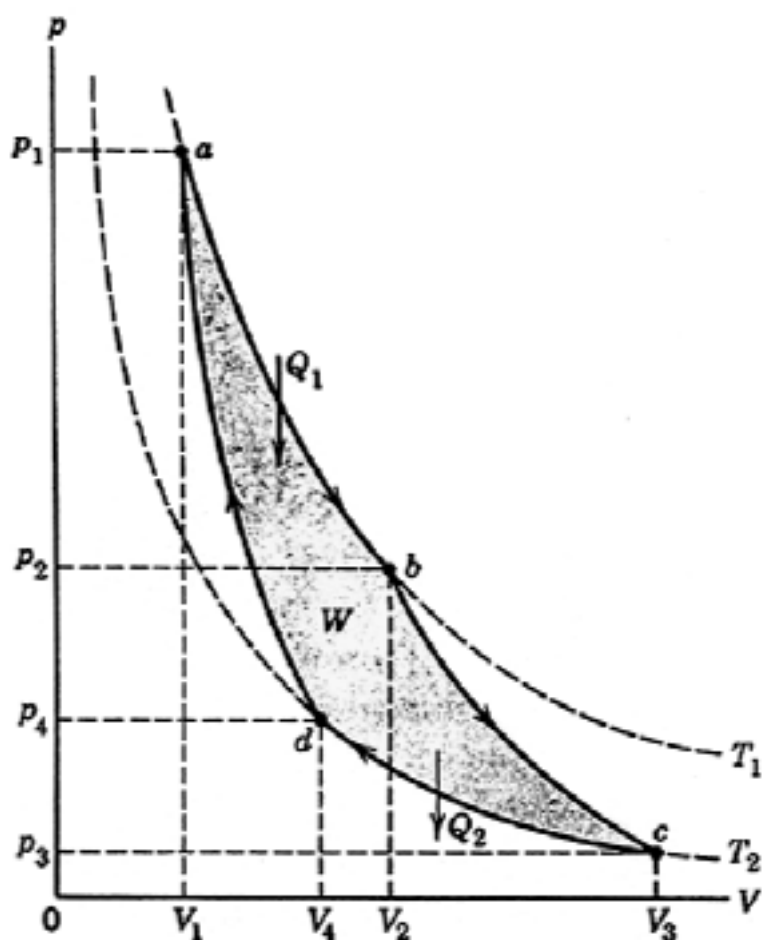
Ο 2^{ος} νόμος της θερμοδυναμικής (κατά Kelvin-Planck):
είναι αδύνατον να κατασκευάσουμε θερμική μηχανή η οποία εργαζόμενη σε κυκλική διεργασία να μετατρέπει θερμότητα σε ισόποσο έργο

Ορισμός ψυγείου:



Ο 2^{ος} νόμος της θερμοδυναμικής (κατά Clausius): είναι αδύνατον να κατασκευάσουμε κυκλική μηχανή η οποία να έχει ως μοναδικό αποτέλεσμα την μεταφορά θερμότητας από ένα σώμα σε άλλο υψηλότερης θερμοκρασίας (χωρίς τη κατανάλωση εξωτερικού έργου)

Κύκλος του Carnot (1824): ο αντιστρεπτός κύκλος abcda



$$\Delta U = (Q_1 - Q_2) - W = 0$$

Συντελεστής αποδόσεως θερμικής μηχανής:

$$\eta \equiv \frac{W}{Q_1} = \frac{Q_1 - Q_2}{Q_1}$$

Αποδείξτε ότι (βλέπε Young p.517): $\frac{Q_1}{T_1} = \frac{Q_2}{T_2}$

επομένως $\eta = \frac{T_1 - T_2}{T_1}$

Θεώρημα του Carnot: δεν μπορεί να υπάρξει άλλη θερμική μηχανή η οποία να έχει συντελεστή απόδοσης μεγαλύτερο από εκείνον της μηχανής Carnot.

ΕΝΤΡΟΠΙΑ

Είδαμε στο κύκλο Carnot (αντιστρεπτή διεργασία):

$$\frac{Q_1}{T_1} - \frac{Q_2}{T_2} = 0$$

Για οποιοδήποτε αντιστρεπτό κύκλο αποδεικνύεται ότι:

$$\sum_i \frac{Q_i}{T_i} = 0$$

ή σε διαφορική μορφή:

$$\oint \frac{dQ}{T} = 0$$

(το ολοκλήρωμα υπολογίζεται κατά μήκος του κλειστού αντιστρεπτού κύκλου)

Εντροπία: είναι ένα καταστατικό μέγεθος του συστήματος που μπορεί να οριστεί ποσοτικά ως ακολούθως: σε κάθε απειροστή αντιστρεπτή μεταβολή (με $T = \text{σταθερή}$) κατά την οποία το σύστημα απορροφά (ή αποδίδει) θερμότητα dQ , η μεταβολή της εντροπίας ισούται με

$$dS \equiv \frac{dQ}{T}$$

ενώ γενικά για κάθε μεταβολή από μια αρχική κατάσταση σε μία τελική, η εντροπία τείνει να αυξάνει, δηλ. $\Delta S \geq 0$.

ή για πεπερασμένες (όχι απειροστές) αντιστρεπτές μεταβολές, η μεταβολή της εντροπίας ισούται με

$$\Delta S = \int_i^f \frac{dQ}{T}$$

όπου το ολοκλήρωμα υπολογίζεται κατά μήκος μιάς αντιστρεπτής διαδρομής από τη κατάσταση $i \rightarrow f$.

Θεώρημα του Clausius: Για οποιοδήποτε αντιστρεπτό κύκλο ισχύει,

$$\Delta S \equiv \oint_{ANTI} dS = \oint_{ANTI} \frac{dQ}{T} = 0,$$

ενώ για μη-αντιστεπρό κύκλο ισχύει:

$$\oint_{MH-ANTI} \frac{dQ}{T} \leq 0.$$

Πόρισμα: για κάθε τυχούσα μεταβολή ισχύει:

$$\Delta S \geq \int_i^f \frac{dQ}{T}.$$

όπου $\Delta S = S_f - S_i$ και η ισότητα ισχύει για αντιστρεπτή μεταβολή. Η εντροπία μεμονωμένου συστήματος ($dQ=0$), ποτέ δεν μειώνεται ($\Delta S \geq 0$).

ΠΑΡΑΔΕΙΓΜΑΤΑ ΥΠΟΛΟΓΙΣΜΟΥ ΕΝΤΡΟΠΙΑΣ

Παράδειγμα 1: (ψύξη/θέρμανση σώματος). Ψύχομε 10gr νερού θερμοκρασίας 80°C στους -5°C. Να υπολογιστεί η μεταβολή της εντροπίας του νερού.

1) για τη ψύξη του νερού από 80°C → 0°C (αντιστρεπτή διεργασία):

$$\begin{aligned} \Delta S_1 &= \int_{273+80^{\circ}K}^{273^{\circ}K} \frac{dQ}{T} = \int_{353^{\circ}K}^{273^{\circ}K} \frac{mcdT}{T} = mc [\ln T]_{353}^{273} \\ &= mc \ln \frac{273}{353} = 10 \times 1 \times \ln \frac{273}{353} = -2.570 \frac{cal}{grad} \end{aligned}$$

2) στερεοποίηση του νερού (από 0°C νερό → 0°C πάγος) (αντιστρεπτή διεργασία):

$$\Delta S_2 = \int_{0^{\circ}C(νερό)}^{0^{\circ}C(πάγος)} \frac{dQ}{T} = \frac{-\lambda m}{273^{\circ}K} = \frac{-79 \times 10 cal}{273^{\circ}K} = -2.894 \frac{cal}{grad}$$

3) ψύξη του πάγου από 0°C → -5°C (αντιστρεπτή διεργασία):

$$\begin{aligned} \Delta S_3 &= \int_{273^{\circ}K}^{268^{\circ}K} \frac{dQ}{T} = \int_{273^{\circ}K}^{268^{\circ}K} \frac{mc_{\pi} dT}{T} = mc_{\pi} [\ln T]_{273}^{268} \\ &= mc_{\pi} \ln \frac{273}{353} = 10 \times 0.5 \times \ln \frac{268}{273} = -0.092 \frac{cal}{grad} \end{aligned}$$

συνεπώς η συνολική μεταβολή της εντροπίας του νερού είναι:

$$\Delta S = \Delta S_1 + \Delta S_2 + \Delta S_3 = - 5.556 \text{ cal/grad.}$$

Παράδειγμα 2: Τεμάχιο σιδήρου μάζας 10gr πυρακτώνεται σε κλίβανο στη θερμοκρασία 300°C και στη συνέχεια ρίχνεται να κρυώσει στη θάλασσα (θερμοκρασία νερού 18°C). Να υπολογιστεί η μεταβολή της εντροπίας του συστήματος (τεμάχιο σιδήρου – θάλασσα) κατά την ψύξη του δείγματος σιδήρου.

(Η διεργασία αυτή είναι μη-αντιστρεπτή. Η αγωγή της θερμότητας έχει μόνο μια φυσική κατεύθυνση).

1) Ψύξη του τεμαχίου σιδήρου από $\theta_1=300^\circ\text{C} \rightarrow \theta_2=18^\circ\text{C}$

Επειδή η διεργασία της ψύξης του σιδήρου (όπως επιτελείται στο παράδειγμα) είναι μη-αντιστρεπτή, θα σοφιστούμε μίαν αντιστρεπτή διεργασία η οποία να προσομοιάζει την ψύξη του δείγματος.

Φανταζόμαστε λοιπόν ότι το τεμάχιο του σιδήρου (αρχικής θερμοκρασίας $\theta_1=300^\circ\text{C}$) έρχεται σε θερμική επαφή διαδοχικά με μιά σειρά από n δεξαμενές θερμότητας με αντίστοιχες θερμοκρασίες

$$\theta_1-\Delta\theta, \theta_1-2\Delta\theta, \theta_1-3\Delta\theta, \dots, \theta_1-n\Delta\theta=\theta_2$$

όπου ο αριθμός n των δεξαμενών είναι πολύ μεγάλος και το βήμα ψύξης $\Delta\theta=(\theta_1-\theta_2)/n$ είναι πολύ μικρό. Οπότε με αυτόν το τρόπο η ψύξη επιτελείται κατά μικρά βήματα

και σε κάθε βήμα ο σίδηρος αποκτά κατάσταση θερμοδυναμικής ισορροπίας.

Υπ' αυτήν την έννοια, η ψύξη του σιδήρου “κατά καλή προσέγγιση” αποτελεί αντιστρεπτή διεργασία και η μεταβολή της εντροπίας του υπολογίζεται για την “αντιστρεπτή διεργασία” που περιγράψαμε ως εξής:

$$\begin{aligned} \Delta S_1 &= \int_{273+300^{\circ} K}^{273+18^{\circ} K} \frac{dQ}{T} = \int_{573^{\circ} K}^{291^{\circ} K} \frac{mc_{Fe}dT}{T} = mc_{Fe} [\ln T]_{573}^{291} \\ &= mc_{Fe} \ln \frac{291}{573} = 10 \times 0.107 \times \ln \frac{291}{573} = -0.725 \frac{cal}{grad} \end{aligned}$$

Το τεμάχιο σιδήρου χάνει κατά τη ψύξη του το ποσόν της θερμότητας: $Q=mc_{Fe}\Delta T = 10 \times 0.107 \times (18-300) = -301.74$ cal. Αντίθετα, η θάλασσα θα απορροφήσει το ποσόν θερμότητας $+301.74$ cal.

2) **Αγωγή θερμότητας** προς την θάλασσα: Θα υποθέσουμε ότι η διαδικασία ψύξης που αναφέραμε παραπάνω για τον σίδηρο επαναλαμβάνεται τώρα και για την ροή θερμότητας Q προς την θάλασσα.

Δηλαδή θεωρούμε μια σειρά από n δεξαμενές θερμότητας που κάθε μία από αυτές να αποβάλλει προς την θάλασσα ποσόν θερμότητας $\Delta Q=Q/n$. Οπότε η αγωγή της θερμότητας προς την θάλασσα μπορεί να θεωρηθεί προσεγγιστικά ως αντιστρεπτή διεργασία (υπόψιν ότι η θερμοκρασία της θάλασσας δεν μεταβάλλεται)

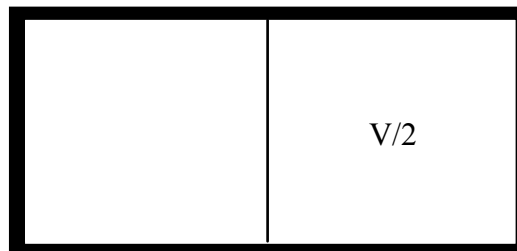
Η μεταβολή συνεπώς της εντροπίας της θάλασσας είναι:

$$\Delta S_2 = \int \frac{dQ}{T} = \frac{1}{T} \int dQ = \frac{+301.74 \text{ cal}}{291^\circ \text{ K}} = +1.037 \frac{\text{ cal}}{\text{ grad}}$$

Συνεπώς η μεταβολή της εντροπίας του συστήματος τεμάχιο σιδήρου – θάλασσα είναι:

$$\Delta S = \Delta S_1 + \Delta S_2 = 0.312 \text{ cal/grad} > 0$$

Παράδειγμα 3: (μη-αντιστρεπτή διεργασία) Θεωρούμε ποσότητα 1mole ιδανικού αερίου που αρχικά καταλαμβάνει τον μισό όγκο ενός δοχείου. Το δοχείο είναι θερμικά μονωμένο από το περιβάλλον. Ξαφνικά αφαιρείται το διαχώρισμα από το εσωτερικό του δοχείου ώστε το αέριο να καταλάβει όλον το όγκο του. Να υπολογιστεί η μεταβολή της εντροπίας του αερίου.



Η αδιαβατική εκτόνωση δεν είναι αντιστρεπτή. (Η διεργασία αυτή έχει μόνο μια φυσική κατεύθυνση) Προφανώς $W=Q=\Delta U=0$. Τότε $\Delta S=0$;;

Φανταζόμαστε ότι επιτρέπομε στο διάφραγμα να μετακινείται σιγά-σιγά μέχρις ότου το αέριο να καταλάβει όλον το όγκο του δοχείου. Η φανταστική αυτή διεργασία επιτελείται ισόθερμα (?) και είναι αντιστρεπτή.

Έχουμε υπολογίσει (για ισόθερμη διεργασία) ότι:

$$Q = W = nRT \ln \frac{V_2}{V_1} = nRT \ln 2 \neq 0$$

Οπότε η μεταβολή της εντροπίας κατά την ισόθερμη εκτόνωση θα ισούται:

$$\Delta S = \frac{Q}{T} = nR \ln 2 = 5.76 \frac{\text{cal}}{\text{grad}}$$

Παράδειγμα 4: (μη-αντιστρεπτή διεργασία) Μέσα σε θερμικά μονωμένο δοχείο αναμιγνύουμε $m_1=50\text{gr}$ νερό και θερμοκρασίας $\theta_1=50^\circ\text{C}$ με $m_2=100\text{gr}$ αλκοόλης και θερμοκρασίας $\theta_2=90^\circ\text{C}$. Να υπολογιστεί η μεταβολή της εντροπίας του συστήματος (νερού-αλκοόλης).

Κατ'αρχήν, υπολογίζουμε την τελική θερμοκρασία του μίγματος. Από τη διατήρηση της ενέργειας έχουμε:

$$m_1 c_1 (\theta_f - \theta_1) = m_2 c_2 (\theta_2 - \theta_f)$$

$$\text{ή} \quad 50 \times 1 \times (\theta_f - 50) = 100 \times 0.58 \times (90 - \theta_f)$$

συνεπώς: $\theta_f = 71.5^\circ\text{C}$

Η διεργασία της ανάμιξης είναι μη-αντιστρεπτή. Όμως μπορώ να υποθέτω ότι τα δύο υγρά βρίσκονται μέσα σε δύο ξεχωριστές σακκούλες (με αμελητέες θερμοχωρητικότητες), οι οποίες βρίσκονται σε θερμική επαφή μεταξύ τους. Όπως και σε προηγούμενο παράδειγμα, μπορούμε να φανταστούμε ότι θέτομε το πρώτο σύστημα (το νερό) σε επαφή με μια σειρά δεξαμενών των οποίων η θερμοκρασία διαφέρει κατά $\Delta\theta$ μεταξύ τους μέχρις

όπου το σύστημα να αποκτήσει την τελική θερμοκρασία $\theta_f=71.5^\circ\text{C}$. Φανταζόμαστε λοιπόν μια παρόμοια διαδοχή δεξαμενών θερμότητας ώστε να ψυχθεί το δεύτερο σύστημα (η αλκοόλη) από τους 90°C στους 71.5°C .

1) Θέρμανση του νερού:

$$\begin{aligned}\Delta S_1 &= \int_{273+50^\circ\text{K}}^{273+71.5^\circ\text{K}} \frac{dQ}{T} = \int_{323^\circ\text{K}}^{344.5^\circ\text{K}} \frac{m_1 c_1 dT}{T} = m_1 c_1 \ln \frac{344.5}{323} \\ &= 50 \times 1 \times \ln \frac{344.5}{323} = 3.222 \frac{\text{cal}}{\text{grad}}\end{aligned}$$

2) Ψύξη της αλκοόλης:

$$\begin{aligned}\Delta S_2 &= \int_{273+90^\circ\text{K}}^{273+71.5^\circ\text{K}} \frac{dQ}{T} = \int_{363^\circ\text{K}}^{344.5^\circ\text{K}} \frac{m_2 c_2 dT}{T} = m_2 c_2 \ln \frac{344.5}{363} \\ &= 100 \times 0.58 \times \ln \frac{344.5}{363} = -3.034 \frac{\text{cal}}{\text{grad}}\end{aligned}$$

Συνεπώς η συνολική μεταβολή της εντροπίας του συστήματος (νερό+αλκοόλη) είναι:

$$\Delta S = \Delta S_1 + \Delta S_2 = 0.188 \text{ cal/grad} > 0$$
