

ΚΛΑΣΙΚΗ ΘΕΡΜΟΔΥΝΑΜΙΚΗ ΜΑΘΗΜΑ-II

ΟΡΙΣΜΟΙ

Σταύρος Κ. Φαράντος

Τμήμα Χημείας, Πανεπιστήμιο Κρήτης, και
Ινστιτούτο Ηλεκτρονικής Δομής και Λείζερ, Ίδρυμα Τεχνολογίας και Έρευνας, Ηράκλειο, Κρήτη
<http://tccc.iesl.forth.gr/education/local.html>

ΗΡΑΚΛΕΙΟ - ΚΡΗΤΗ 2018

ΚΛΑΣΙΚΗ ΘΕΡΜΟΔΥΝΑΜΙΚΗ

Ορισμός (Ο1)

Η Θερμοδυναμική είναι μια πλήρης μαθηματική θεωρία που περιγράφει τις **καταστάσεις ισορροπίας των μακροσκοπικών συστημάτων**.

Ως πλήρη χαρακτηρίζουμε μια θεωρία που θεμελιώνεται με μερικά αξιώματα, ενώ το σύνολο της θεωρίας οικοδομείται επαγωγικά. Ένα παράδειγμα τέτοιας θεωρίας, γνωστή σε όλους, είναι η **Ευκλείδεια Γεωμετρία**. Ως μακροσκοπικά συστήματα θεωρούνται εκείνα τα σύστημα που περιέχουν ένα μεγάλο αριθμό σωματιδίων, συνήθως της τάξεως του αριθμού του Avogadro ($N_A \approx 10^{23}$), και ο όγκος που καταλαμβάνουν είναι επίσης πολύ μεγάλος σε σχέση με τις διαστάσεις των σωματιδίων. Το τι όμως εννοούμε **κατάσταση ισορροπίας** και ποιες είναι οι ανεξάρτητες φυσικές ποσότητες (μεταβλητές) που τις περιγράφουν θα χρειασθεί πρώτα να αναλύσουμε τις βασικές υποθέσεις της Θερμοδυναμικής.

Αξίζει να σημειώσουμε ότι, **η Θερμοδυναμική είναι όντως μια γενική μαθηματική θεωρία που μπορεί να εφαρμοσθεί σε κάθε μακροσκοπικό σύστημα για το οποίο μας ενδιαφέρουν οι καταστάσεις ισορροπίας του, π.χ. το δωμάτιό σας!**

Η **Στατιστική Μηχανική** περιγράφει τις μακροσκοπικές καταστάσεις αλλά ξεκινώντας από τη γνώση των **μικροκαταστάσεων** του συστήματος. Η μικροσκοπική κατάσταση του συστήματος περιγράφεται όταν γνωρίζουμε την κατάσταση κάθε μορίου στο σύστημα και ανά πάσα χρονική στιγμή, κάτι που φυσικά πραγματοποιείται κάνοντας δραστηκές προσεγγίσεις, όπως θεωρώντας την αλληλεπίδραση των μορίων μεταξύ τους αμελητέα.

ΟΙ ΔΥΟ ΒΑΣΙΚΕΣ ΥΠΟΘΕΣΕΙΣ ΤΗΣ ΘΕΡΜΟΔΥΝΑΜΙΚΗΣ

ΥΠΟΘΕΣΗ (Y1)

Τα συστήματα που μελετάμε είναι πολύ–πολύ μεγάλα, δηλ. όπως είπαμε ο αριθμός των μορίων είναι της τάξεως του αριθμού του Avogadro. Ακριβέστερα, μπορούμε να θεωρήσουμε ότι, για **μακροσκοπικά συστήματα** ο αριθμός των σωματιδίων N και ο όγκος V τείνουν στο άπειρο ($N, V \rightarrow \infty$), αλλά με πεπερασμένη **ΣΩΜΑΤΙΔΙΑΚΗ ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΗ**, $\rho = N/V$. Κάθε απόπειρα να περιγράψουμε τέτοια συστήματα με τις δύο βασικές θεωρίες της Φυσικής, την Κβαντική ή την Κλασική Μηχανική, είναι μάταιη.

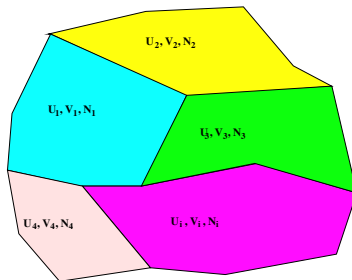
ΥΠΟΘΕΣΗ (Y2)

Οι μακροσκοπικές παρατηρήσεις γίνονται σε σχετικά πολύ μεγάλους χρόνους σε σχέση με τους χρόνους χαρακτηριστικών κινήσεων των μεμονωμένων μορίων. Για παράδειγμα, η ταλάντωση ενός χημικού δεσμού διαρκεί 10^{-12} του δευτερολέπτου όταν μια μέτρηση στο εργαστήριο μπορεί να απαιτεί λεπτά της ώρας ή και πολλές ώρες.

ΟΙ ΔΥΟ ΒΑΣΙΚΕΣ ΥΠΟΘΕΣΕΙΣ ΤΗΣ ΘΕΡΜΟΔΥΝΑΜΙΚΗΣ

ΥΠΟΘΕΣΗ (Υ1)

Η παραδοχή ότι έχουμε πολύ μεγάλα συστήματα έχει μια ευχάριστη συνέπεια. Έχουμε δύο ειδών φυσικές ποσότητες για να περιγράψουμε τα συστήματά μας. Αυτές που εξαρτώνται από τον αριθμό των μορίων, όπως για παράδειγμα η ενέργεια και ο όγκος, και αυτές που είναι ανεξάρτητες του αριθμού των σωματιδίων όπως η θερμοκρασία και η πίεση. Θα τις ονομάζουμε **εκταπικές** και **ενταπικές** αντίστοιχα. **Οι εκταπικές ποσότητες έχουν την προσθετική (ή ισοδύναμα γραμμική) ιδιότητα.** Εάν θεωρήσουμε το σύστημά μας ως την ένωση πολλών υποσυστημάτων (**Σχήμα**), τότε για παράδειγμα, η συνολική ενέργεια (όγκος ή/και αριθμός μορίων) είναι το άθροισμα των ενεργειών (όγκων ή/και αριθμό μορίων) των υποσυστημάτων που το αποτελούν. Φυσικές ποσότητες που έχουν την εκταπική ιδιότητα περιγράφονται με **ομογενείς συναρτήσεις πρώτης τάξεως**. Οι ενταπικές φυσικές ποσότητες περιγράφονται με ομογενείς συναρτήσεις μηδενικής τάξεως (εξηγούνται παρακάτω).



Σχήμα: Σύστημα θεωρούμενο ως η ένωση υποσυστημάτων με ενέργεια U_i , $i = 1, 2, \dots$, όγκο V_i , $i = 1, 2, \dots$ και αριθμό μορίων N_i , $i = 1, 2, \dots$. Μια τέτοια θεώρηση θα την ονομάζουμε **διαμερισμό** του συστήματος. Σωματίδια και ενέργεια μπορούν να μεταβάλονται από διαμέρισμα σε διαμέρισμα, και επομένως συμπεραίνουμε ότι πρακτικά υπάρχουν άπειροι διαμερισμοί. Ποιοι όμως από αυτούς αντιστοιχούν σε καταστάσεις ισορροπίας;

ΟΙ ΔΥΟ ΒΑΣΙΚΕΣ ΥΠΟΘΕΣΕΙΣ ΤΗΣ ΘΕΡΜΟΔΥΝΑΜΙΚΗΣ

ΥΠΟΘΕΣΗ (Υ2)

Σε τόσο μεγάλους χρόνους που γίνονται οι μετρήσεις μας μπορούμε να υποθέσουμε ότι το σύστημα μετά από μια μεταβολή (π.χ. στην ενέργεια ή/και στον όγκο ή/και στον αριθμό των μορίων ή/και στη χημική σύσταση ή/και στις φάσεις) έχει έρθει σε **ισορροπία**.

Δηλαδή, εάν κάνουμε διαφορετικές μετρήσεις των φυσικών ποσοτήτων, χωρίς να μεταβάλουμε κάποια από τις μεταβλητές μας, θα βρούμε πάντα την ίδια τιμή. Ακριβέστερα, οι αποκλίσεις είναι τόσο μικρές που στην πράξη δεν μπορούν να μετρηθούν.

Επομένως, οι θερμοδυναμικές καταστάσεις είναι καταστάσεις ΙΣΟΡΡΟΠΙΑΣ, και οι φυσικές ποσότητες που τις περιγράφουν ονομάζονται καταστατικές συναρτήσεις.

Η ΕΡΓΟΔΙΚΗ ΥΠΟΘΕΣΗ

Ένας άλλος τρόπος να περιγράψουμε τις καταστάσεις ισορροπίας είναι να θεωρήσουμε ότι μέσα σε αυτόν το μεγάλο χρόνο κάθε μόριο του συστήματος θα περάσει από όλες τις δυνατές μικροκαταστάσεις συμβατές με την ολική ενέργεια, δηλ. όλες αυτές οι καταστάσεις έχουν ίση πιθανότητα να εμφανισθούν. Οι τιμές των παρατηρήσιμων ποσοτήτων (\bar{O}) είναι ο μέσος όρος των τιμών που έχουν για κάθε μόριο και μπορούμε να τον υπολογίσουμε παίρνοντας είτε τη μέση τιμή ως προς τον χρόνο (T), είτε τη μέση τιμή ($\langle \rangle$) ως προς όλες τις δυνατές μικροκαταστάσεις του συστήματος. Συμβολικά γράφουμε

$$\bar{O} = \frac{1}{T} \int_0^T O(t) dt = \langle O \rangle . \quad (1)$$

Αυτή είναι η περίφημη **Εργοδική Υπόθεση**.

ΟΡΙΣΜΟΙ

Σύστημα - Περιβάλλον

Ορισμός (O2)

Το υπό μελέτη αντικείμενο ονομάζεται **ΣΥΣΤΗΜΑ** και διακρίνεται από το **ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝ** του.

ΜΟΝΩΜΕΝΟ-ΚΛΕΙΣΤΟ-ΑΝΟΙΚΤΟ

Ορισμός (O3)

- 1 Το σύστημα μπορεί να είναι **ΜΟΝΩΜΕΝΟ** (δεν ανταλλάσσει ενέργεια και ύλη με το περιβάλλον),
- 2 **ΚΛΕΙΣΤΟ** (ανταλλάσσει ενέργεια όχι όμως ύλη με το περιβάλλον) ή
- 3 **ΑΝΟΙΚΤΟ** (ανταλλάσσει ενέργεια και ύλη με το περιβάλλον).

Το σύνολο, **ΣΥΣΤΗΜΑ + ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝ** θεωρείται **ΜΟΝΩΜΕΝΟ**.

ΘΕΡΜΟΔΥΝΑΜΙΚΕΣ ΜΕΤΑΒΑΗΤΕΣ

ΕΣΩΤΕΡΙΚΗ ΕΝΕΡΓΕΙΑ-ΟΓΚΟΣ-ΜΑΖΑ

Ορισμός (O4)

Ένα **ΜΟΝΩΜΕΝΟ** σύστημα χαρακτηρίζεται από τον αριθμό και το είδος των σωματιδίων που το απαρτίζουν, N_1, N_2, \dots, N_r , την ολική ενέργειά του, U , που είναι το σύνολο της κινητικής και δυναμικής ενέργειας των σωματιδίων και τον όγκο, V . Η ενέργεια U αναφέρεται και ως η **ΕΣΩΤΕΡΙΚΗ ΕΝΕΡΓΕΙΑ** του συστήματος. Θεωρούμε ότι καμία μεταβολή δεν επέρχεται στις ποσότητες N_1, N_2, \dots, N_r, U και V .

ΔΙΑΜΕΡΙΣΜΟΙ ΣΥΣΤΗΜΑΤΩΝ

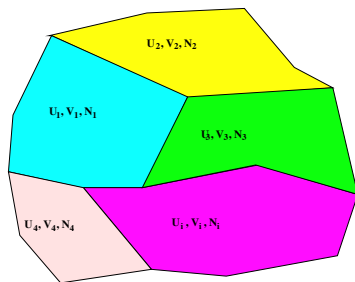
ΔΙΑΜΕΡΙΣΜΟΣ ΣΥΣΤΗΜΑΤΟΣ

Ένα **ΜΟΝΩΜΕΝΟ** σύστημα μπορεί να θεωρηθεί ως η ένωση p υποσυστημάτων με μεταβλητές τον αριθμό των σωματιδίων, N_{ij} , $i = 1, \dots, r$, για κάθε είδος σωματιδίου i , τον όγκο V_j και εσωτερική ενέργεια U_j , $j = 1, \dots, p$. Προφανώς ισχύει:

$$\sum_{j=1}^p U_j = U = U_T \quad (\text{σταθερά}) \quad (2)$$

$$\sum_{j=1}^p V_j = V = V_T \quad (\text{σταθερά}) \quad (3)$$

$$\sum_{j=1}^p N_{ij} = N_i = N_i^T, \quad i = 1, \dots, r, \quad (\text{σταθερές}). \quad (4)$$



Από το μεγάλο αριθμό διαμερισμών ή μικροκαταστάσεων η ΘΕΡΜΟΔΥΝΑΜΙΚΗ μπορεί να προβλέψει ποιοι αντιστοιχούν στις καταστάσεις θερμοδυναμικής **ΙΣΟΡΡΟΠΙΑΣ**.

ΟΡΙΣΜΟΙ

ΕΝΤΡΟΠΙΑ

Ορισμός (O5)

Για κάθε σύστημα ορίζεται μια **ομαλή** συνάρτηση που απαριθμεί το σύνολο των δυνατών **μικροσκοπικών καταστάσεων** του συστήματος, Ω , με ενέργεια στο διάστημα $(U, U + dU)$. Η συνάρτηση αυτή ονομάζεται **ΕΝΤΡΟΠΙΑ** και ορίζεται ως

$$S(U) = k_B \ln (\Omega(U)) . \quad (5)$$

$k_B = 1,38066 \times 10^{-23} \text{ JK}^{-1}$ είναι η σταθερά του Boltzmann.

Η συνάρτηση $S(U)$ ως **ομαλή** αντιστρέφεται και η εσωτερική ενέργεια μπορεί να θεωρηθεί ως συνάρτηση της εντροπίας, $U(S)$. Εάν συμπεριλάβουμε ως ανεξάρτητες μεταβλητές τον όγκο και τον αριθμό των γραμμομορίων (ή μορίων) των ενώσεων που αποτελούν το σύστημα, n_1, n_2, \dots, n_r , τότε τα θερμοδυναμικά συστήματα περιγράφονται είτε από τη συνάρτηση της Εντροπίας

$$S(U, V, n_1, n_2, \dots, n_r), \quad (6)$$

είτε από τη συνάρτηση της Εσωτερικής Ενέργειας

$$U(S, V, n_1, n_2, \dots, n_r). \quad (7)$$

Στην Κλασική Θερμοδυναμική προτιμάται η Εσωτερική Ενέργεια, ενώ στη Στατιστική Θερμοδυναμική η Εντροπία.

ΟΡΙΣΜΟΙ

ΕΚΤΑΤΙΚΕΣ ΚΑΙ ΕΝΤΑΤΙΚΕΣ ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ

Ορισμός (Ο6)

Οι μεταβλητές (ανεξάρτητες και εξαρτημένες) του συστήματος διακρίνονται σε **ΕΚΤΑΤΙΚΕΣ** (οι τιμές τους εξαρτώνται από τον αριθμό των σωματιδίων και είναι προσθετικές (ή γραμμικές) συναρτήσεις) και **ΕΝΤΑΤΙΚΕΣ** (οι τιμές τους είναι ανεξάρτητες του μεγέθους του συστήματος). Οι φυσικές ποσότητες που έχουμε αναφέρει μέχρι τώρα είναι όλες εκτατικές, **$U, S, V, n_1, n_2, \dots, n_r$** .

Οι εκτατικές ποσότητες ενός θερμοδυναμικού συστήματος είναι **ΟΜΟΓΕΝΕΙΣ ΣΥΝΑΡΤΗΣΕΙΣ ΠΡΩΤΗΣ ΤΑΞΕΩΣ (ΟΣΠΤ, $q = 1$)** των εκτατικών ανεξάρτητων μεταβλητών (λόγω της προσθετικής ιδιότητάς των).

Αντίστοιχα, οι εντατικές ποσότητες είναι **ΜΗΔΕΝΙΚΗΣ ΤΑΞΕΩΣ (ΟΣΜΤ, $q = 0$)** ως προς τις εκτατικές ανεξάρτητες μεταβλητές.

ΟΡΙΣΜΟΙ

ΘΕΩΡΗΜΑ EULER

Ορισμός (Ο7)

Μια συνάρτηση n ανεξάρτητων εκτατικών μεταβλητών ονομάζεται ομογενής q -τάξεως (ΟΣ q T) εάν ισχύει

$$f(x_1, x_2, \dots, x_n) = \frac{1}{\lambda^q} f(\lambda x_1, \lambda x_2, \dots, \lambda x_n). \quad (8)$$

Για ΟΣΠΤT ισχύει το **θεώρημα του EULER**

$$f(x_1, x_2, \dots, x_n) = \sum_{i=1}^n \left(\frac{\partial f}{\partial x_i} \right)_{x_j \neq i} x_i, \quad (9)$$

και για το **ολικό διαφορικό** της συνάρτησης

$$df(x_1, x_2, \dots, x_n) = \sum_{i=1}^n \left(\frac{\partial f}{\partial x_i} \right)_{x_j \neq i} dx_i. \quad (10)$$

Για να απλοποιήσουμε το συμβολισμό των μερικών παραγώγων συχνά θα γράφουμε τις εξισώσεις ως

$$df(x_1, x_2, \dots, x_n) = \sum_{i=1}^n \frac{\partial f}{\partial x_i} dx_i. \quad (11)$$

ΟΡΙΣΜΟΙ

ΘΕΡΜΟΚΡΑΣΙΑ-ΠΙΕΣΗ-ΧΗΜΙΚΟ ΔΥΝΑΜΙΚΟ

Ορισμός (Ο10)

Το θεώρημα του EULER για την εσωτερική ενέργεια συνεπάγεται:

$$U(S, V, n_1, n_2, \dots, n_r) = \left(\frac{\partial U}{\partial S} \right)_{V, n_i} S + \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_{S, n_i} V + \sum_{i=1}^r \left(\frac{\partial U}{\partial n_i} \right)_{S, V, n_j \neq i} n_i. \quad (12)$$

Ορίζονται οι **εντατικές** θερμοδυναμικές ποσότητες:

$$\text{ΘΕΡΜΟΚΡΑΣΙΑ:} \quad T = \left(\frac{\partial U}{\partial S} \right)_{V, n_i} \quad (13)$$

$$\text{ΠΙΕΣΗ:} \quad -P = \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_{S, n_i} \quad (14)$$

$$\text{ΧΗΜΙΚΟ ΔΥΝΑΜΙΚΟ:} \quad \mu_i = \left(\frac{\partial U}{\partial n_i} \right)_{S, V, n_j \neq i}. \quad (15)$$

Οι ποσότητες $(x_i, \frac{\partial f}{\partial x_i})$ ονομάζονται **ΕΥΖΥΓΕΙΣ**. Έτσι τα ζεύγη,

(S, T) , $(V, -P)$, (n_i, μ_i) , αντιστοιχούν σε συζυγείς μεταβλητές.

Η ΘΕΜΕΛΙΩΔΗΣ ΕΞΙΣΩΣΗ

ΑΝΑΠΑΡΑΣΤΑΣΗ ΕΝΕΡΓΕΙΑΣ

Η θεμελιώδης εξίσωση της θερμοδυναμικής, θεωρώντας την ενέργεια ως τη βασική συνάρτηση (**ΑΝΑΠΑΡΑΣΤΑΣΗ ΕΝΕΡΓΕΙΑΣ**), γράφεται:

$$U(S, V, n_i) = TS - PV + \sum_{i=1}^r \mu_i n_i \quad (16)$$

$$dU = TdS - PdV + \sum_{i=1}^r \mu_i dn_i \quad (17)$$

ΑΝΑΠΑΡΑΣΤΑΣΗ ΕΝΤΡΟΠΙΑΣ

Επίσης, θεωρώντας την εντροπία ως τη βασική συνάρτηση (**ΑΝΑΠΑΡΑΣΤΑΣΗ ΕΝΤΡΟΠΙΑΣ**)

$$S(U, V, n_i) = \frac{1}{T}U + \frac{P}{T}V - \sum_{i=1}^r \frac{\mu_i}{T} n_i \quad (18)$$

$$dS = \frac{1}{T}dU + \frac{P}{T}dV - \sum_{i=1}^r \frac{\mu_i}{T} dn_i \quad (19)$$

ΟΡΙΣΜΟΙ

ΑΝΤΙΣΤΡΕΠΤΕΣ ΚΑΙ ΜΗ-ΑΝΤΙΣΤΡΕΠΤΕΣ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΕΣ

Ορισμός (08)

Μια διαδικασία μεταβολής του συστήματος λέγεται **ΑΝΤΙΣΤΡΕΠΤΗ** όταν βρίσκεται συνεχώς σε κατάσταση ισορροπίας. Άλλως είναι **ΜΗ-ΑΝΤΙΣΤΡΕΠΤΗ**.

ΑΔΙΑΒΑΤΙΚΕΣ ΚΑΙ ΜΗ-ΑΔΙΑΒΑΤΙΚΕΣ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΕΣ

Ορισμός (09)

Μια διαδικασία μεταβολής του συστήματος λέγεται **ΑΔΙΑΒΑΤΙΚΗ** (αντιστρεπτή ή μη-) εάν το σύστημα είναι θερμικά μονωμένο από το περιβάλλον, δηλ. το μη-τέλειο διαφορικό της θερμότητας (\mathbf{q}) είναι μηδέν, $\mathbf{bq} = \mathbf{0}$.

ΘΕΡΜΟΔΥΝΑΜΙΚΑ ΑΞΙΩΜΑΤΑ

ΠΡΩΤΟ ΘΕΡΜΟΔΥΝΑΜΙΚΟ ΑΞΙΩΜΑ: Διατήρηση της ολικής ενέργειας - 1

Για ένα **ΜΟΝΩΜΕΝΟ** σύστημα η εσωτερική ενέργεια είναι σταθερή.

$$dU = 0. \quad (20)$$

Για ένα **ΚΛΕΙΣΤΟ ή ΑΝΟΙΚΤΟ** σύστημα

$$dU = bq + bw + \sum_{i=1}^r \mu_i dn_i. \quad (21)$$

bq και bw είναι η θερμότητα και το έργο που ανταλλάσσει το σύστημα με το περιβάλλον. Εάν το έργο είναι της μορφής (P, V) , τότε

$$dU = bq - PdV + \sum_{i=1}^r \mu_i dn_i. \quad (22)$$

Για πεπερασμένες μεταβολές

$$\Delta U = q + w + \sum_{i=1}^r \mu_i \Delta n_i. \quad (23)$$

ΘΕΡΜΟΔΥΝΑΜΙΚΑ ΑΞΙΩΜΑΤΑ

ΠΡΩΤΟ ΘΕΡΜΟΔΥΝΑΜΙΚΟ ΑΞΙΩΜΑ: Διατήρηση της ολικής ενέργειας - 2

Θερμότητα είναι η ενέργεια που μεταφέρεται λόγω της хаοτικής κίνησης των μορίων, ενώ έργο ονομάζουμε την ενέργεια που μεταφέρεται λόγω των μηχανικών αλληλεπιδράσεων συστήματος-περιβάλλοντος. Και οι δύο ποσότητες θεωρούνται θετικές όταν προσφέρονται από το περιβάλλον στο σύστημα και αρνητικές όταν το σύστημα προσφέρει ενέργεια στο περιβάλλον. Τα ποσά θερμότητας και έργου εξαρτώνται από τον τρόπο παραγωγής τους και για αυτό οι απειροστές ποσότητες bq και bw δεν είναι τέλεια διαφορικά (συμβολίζονται με b). Αντιθέτως, τα dU και dS είναι τέλεια διαφορικά και οι τιμές των συναρτήσεων U και S δεν εξαρτώνται από τον τρόπο που το σύστημα φτάνει σε αυτές. Τα U και S είναι **ΣΥΝΑΡΤΗΣΕΙΣ ΚΑΤΑΣΤΑΣΕΩΝ**. Μπορούμε να θεωρήσουμε τον όρο $\sum_{i=1}^r \mu_i dn_i$ ως μια μορφή έργου και να έχουμε το γενικό τύπο

$$dU = bq + bw$$

(24)

ΘΕΡΜΟΔΥΝΑΜΙΚΑ ΑΞΙΩΜΑΤΑ

ΔΕΥΤΕΡΟ ΘΕΡΜΟΔΥΝΑΜΙΚΟ ΑΞΙΩΜΑ: Αύξηση της εντροπίας - 1

Για ένα **ΜΟΝΩΜΕΝΟ** σύστημα μια μεταβολή στο χρονικό διάστημα $[t, t + dt]$ της κατάστασης του συστήματος πάντα συνεπάγεται αύξηση (ή διατήρηση) της εντροπίας. Παράγεται εντροπία κατά τις Μη-αντιστρεπτές μεταβολές του συστήματος, ενώ η εντροπία διατηρείται εάν οι μεταβολές είναι αντιστρεπτές.

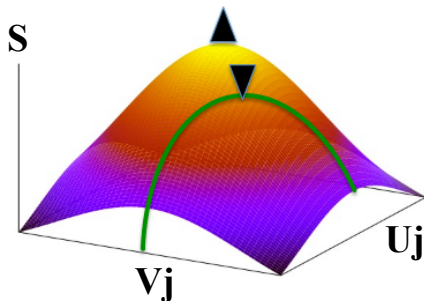
$$\left(\frac{dS_T}{dt} \right)_{U_T, V_T, n_j^T} \geq 0 \quad (25)$$

Οι θερμοδυναμικές καταστάσεις ισορροπίας με σταθερές την εσωτερική ενέργεια, τον όγκο και τον αριθμό των σωματιδίων (μονωμένα συστήματα) αντιστοιχούν σε **ΜΕΓΙΣΤΑ** της συνάρτησης εντροπίας ως προς μη-περιορισμένους (unconstrained) διαμερισμούς (δες ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ Δ΄).

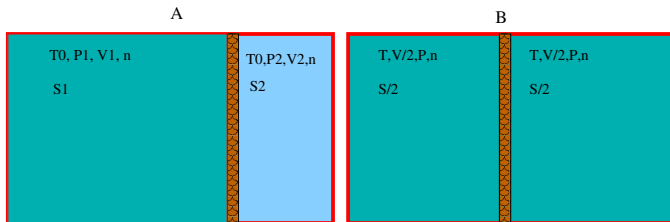
ΔΕΥΤΕΡΟ ΘΕΡΜΟΔΥΝΑΜΙΚΟ ΑΞΙΩΜΑ : Αύξηση της εντροπίας - 2

Μπορούμε να θεωρήσουμε ότι οι καταστάσεις θερμοδυναμικής ισορροπίας αντιστοιχούν σε μέγιστα της εντροπίας. Στο **Σχήμα** το μέγιστο αντιστοιχεί στην κατάσταση θερμοδυναμικής ισορροπίας του συστήματος ενώ όλα τα άλλα σημεία της κοίλης επιφάνειας αντιστοιχούν σε καταστάσεις (ισορροπίας) του συστήματος στις οποίες όμως έχουμε **επιβάλλει** ένα διαμερισμό. Τις ονομάζουμε καταστάσεις **με περιορισμούς** ενώ την κατάσταση θερμοδυναμικής ισορροπίας **με μη-περιορισμούς**.

Σχήμα: Η ΕΝΤΡΟΠΙΑ ως μέγιστο μιας κοίλης συνάρτησης.



Σχήμα: Η κατάσταση A περιγράφει το σύστημα υπό περιορισμό με την πίεση $P_2 > P_1$. Όταν το διάφραγμα αφαιρεθεί ελεύθερο η πίεση θα ισορροπήσει και μπορεί να παραχθεί έργο.



(α) ΘΕΡΜΟΔΥΝΑΜΙΚΗ ΙΣΟΡΡΟΠΙΑ
ΑΕΡΙΟΥ ΜΕ ΠΕΡΙΟΡΙΣΜΟΥΣ

(β) ΘΕΡΜΟΔΥΝΑΜΙΚΗ ΙΣΟΡΡΟΠΙΑ
ΜΕ ΜΗ-ΠΕΡΙΟΡΙΣΜΟΥΣ

ΔΕΥΤΕΡΟ ΘΕΡΜΟΔΥΝΑΜΙΚΟ ΑΞΙΩΜΑ : Ελάττωση της Εσωτερικής Ενέργειας -3

Ένα **ΜΟΝΩΜΕΝΟ** σύστημα μπορεί να θεωρηθεί ως η ένωση \mathbf{p} υποσυστημάτων επιβάλλοντας ένα διαμερισμό. Κάθε υποσύστημα διακρίνεται από τις μεταβλητές $(\mathbf{S}_j, \mathbf{V}_j, \mathbf{N}_j)$, τις οποίες θεωρούμε συνεχείς. Η κατάσταση ισορροπίας αντιστοιχεί στο ελάχιστο της ολικής ενέργειας $U(\mathbf{S}_1, \dots, \mathbf{S}_p, \mathbf{V}_1, \dots, \mathbf{V}_p, \mathbf{N}_1, \dots, \mathbf{N}_p)$ που θεωρείται συνάρτηση όλων των μεταβλητών $(\mathbf{S}_j, \mathbf{V}_j, \mathbf{N}_j)$ και οι οποίες ικανοποιούν τους δεσμούς

$$F_1 = \sum_{j=1}^p S_j - S_T = 0 \quad (26)$$

$$F_2 = \sum_{j=1}^p V_j - V_T = 0 \quad (27)$$

$$F_3 = \sum_{j=1}^p N_j - N_T = 0. \quad (28)$$

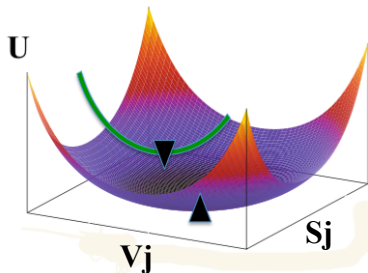
$$\left(\frac{dU_T}{dt} \right)_{S_T, V_T, N_T} \leq 0 \quad (29)$$

Οι θερμοδυναμικές καταστάσεις ισορροπίας με σταθερές την ενροπία, τον όγκο και τον αριθμό των σωματιδίων (μονωμένα συστήματα) αντιστοιχούν σε **ΕΛΑΧΙΣΤΑ** της συνάρτησης εσωτερικής ενέργειας ως προς μη-περιορισμένους (unconstrained διαμερισμούς) (δες ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ Δ').

ΔΕΥΤΕΡΟ ΘΕΡΜΟΔΥΝΑΜΙΚΟ ΑΞΙΩΜΑ : Ελάχιστο της Ενέργειας - 4

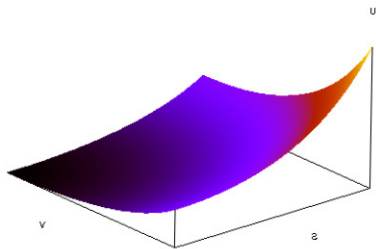
Στο **Σχήμα** το ελάχιστο της ενέργειας αντιστοιχεί στην κατάσταση θερμοδυναμικής ισορροπίας του συστήματος χωρίς να επιβάλλουμε κανένα περιορισμό, ενώ όλα τα άλλα σημεία της κυρτής επιφάνειας αντιστοιχούν σε καταστάσεις (ισορροπίας) του συστήματος στις οποίες όμως έχουμε **επιβάλλει** ένα διαμερισμό.

Σχήμα: Η ενέργεια ως ελάχιστο μιας κυρτής συνάρτησης.

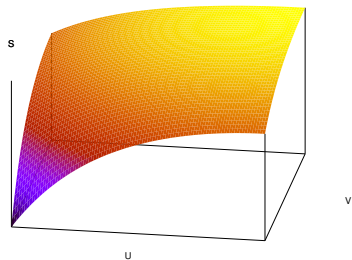


ΔΕΥΤΕΡΟ ΘΕΡΜΟΔΥΝΑΜΙΚΟ ΑΞΙΩΜΑ : Για **ΜΟΝΩΜΕΝΑ** συστήματα η **Εσωτερική Ενέργεια** και η **Εντροπία** είναι

Σχήμα: Η ενέργεια ως κυρτή συνάρτηση.



Σχήμα: Η εντροπία ως κοίλη συνάρτηση.



ΘΕΡΜΟΔΥΝΑΜΙΚΑ ΑΞΙΩΜΑΤΑ

ΔΕΥΤΕΡΟ ΘΕΡΜΟΔΥΝΑΜΙΚΟ ΑΞΙΩΜΑ: Αύξηση της εντροπίας - 5

Για ένα **ΚΛΕΙΣΤΟ** ή **ΑΝΟΙΚΤΟ** σύστημα, ισχύει

$$T\Delta S \geq bq \quad (\text{ανισότητα CLAUSIUS}) \quad (30)$$

ή για πεπερασμένες μεταβολές

$$T\Delta S \geq q. \quad (31)$$

Η ισότητα στη σχέση Clausius ισχύει για αντιστρεπτές διαδικασίες,

$$T\Delta S = bq, \quad T\Delta S = q. \quad (32)$$

ΘΕΡΜΟΔΥΝΑΜΙΚΑ ΑΞΙΩΜΑΤΑ

ΤΡΙΤΟ ΘΕΡΜΟΔΥΝΑΜΙΚΟ ΑΞΙΩΜΑ: Η απόλυτη τιμή της Εντροπίας

Η εντροπία ενός συστήματος στην απόλυτη θερμοκρασία του μηδενός ($T = 0$) είναι μηδέν ($S = 0$). Αυτό συμπεραίνεται από την κβαντική συμπεριφορά του συστήματος όπου στο απόλυτο μηδέν το σύστημα βρίσκεται στη μη εκφυλισμένη θεμελιώδη κατάστασή του ($\Omega = 1$). Δείτε επίσης το ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ Ζ.

$$S(U) = k_B \ln \Omega. \quad (33)$$

$k_B = 1,38066 \times 10^{-23} \text{ JK}^{-1}$ είναι η σταθερά Boltzmann

ΣΥΣΤΗΜΑ - ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝ

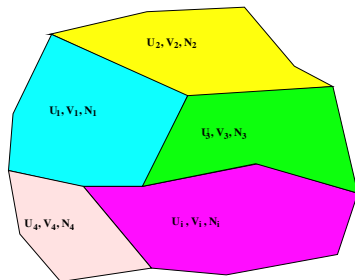
Επειδή σύστημα και περιβάλλον θεωρείται ως ένα μονωμένο σύστημα, για τις εκτατικές ιδιότητες ισχύει

Σχήμα: Περιγραφή των καταστάσεων συστήματος και περιβάλλοντος.

$$\begin{aligned}
 S_T &= S' + S \\
 &\text{(σταθερά στην αναπαράσταση της ενέργειας),} \\
 U_T &= U' + U \\
 &\text{(σταθερά στην αναπαράσταση της εντροπίας),} \\
 V_T &= V' + V \text{ (σταθερά),} \\
 N_T &= N' + N \text{ (σταθερά).}
 \end{aligned}
 \tag{34}$$



ΚΑΤΑΣΤΑΣΕΙΣ ΙΣΟΡΡΟΠΙΑΣ



Σχήμα: Σύστημα θεωρούμενο ως ένωση υποσυστημάτων.

Ένα **ΜΟΝΩΜΕΝΟ** σύστημα μπορεί να θεωρηθεί ως η ένωση p υποσυστημάτων επιβάλλοντας έναν διαμερισμό. Κάθε υποσύστημα διακρίνεται από τις μεταβλητές (S_j, V_j, N_j) , τις οποίες θεωρούμε συνεχείς. Η κατάσταση ισορροπίας αντιστοιχεί στο ελάχιστο της ολικής ενέργειας $U(S_1, \dots, S_p, V_1, \dots, V_p, N_1, \dots, N_p)$ που θεωρείται συνάρτηση όλων των μεταβλητών (S_j, V_j, N_j) και οι οποίες ικανοποιούν τους δεσμούς

$$F_1 = \sum_{j=1}^p S_j - S_T = 0 \quad (35)$$

$$F_2 = \sum_{j=1}^p V_j - V_T = 0 \quad (36)$$

$$F_3 = \sum_{j=1}^p N_j - N_T = 0. \quad (37)$$

ΚΑΤΑΣΤΑΣΕΙΣ ΙΣΟΡΡΟΠΙΑΣ

Από το μεγάλο αριθμό διαμερισμών ή μικροκαταστάσεων η ΘΕΡΜΟΔΥΝΑΜΙΚΗ μπορεί να προβλέψει ποιοι αντιστοιχούν στις καταστάσεις θερμοδυναμικής **ΙΣΟΡΡΟΠΙΑΣ**;

ΑΠΑΝΤΗΣΗ

Για να βρούμε τις συνθήκες ισορροπίας εφαρμόζουμε τη μέθοδο των Πολλαπλασιαστών Lagrange (δες ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ Γ'). Αναζητούμε τα ακρότατα της συνάρτησης

$$\mathbf{G}(S_j, V_j, N_j, \lambda_i) = U(S_j, V_j, N_j) - \sum_{i=1}^3 \lambda_i F_i. \quad (38)$$

$$\frac{\partial \mathbf{G}}{\partial S_j} = \frac{\partial U}{\partial S_j} - \lambda_1 = 0 \quad (j = 1, \dots, p) \quad (39)$$

$$\frac{\partial \mathbf{G}}{\partial V_j} = \frac{\partial U}{\partial V_j} - \lambda_2 = 0 \quad (j = 1, \dots, p) \quad (40)$$

$$\frac{\partial \mathbf{G}}{\partial N_j} = \frac{\partial U}{\partial N_j} - \lambda_3 = 0 \quad (j = 1, \dots, p). \quad (41)$$

ΚΑΤΑΣΤΑΣΕΙΣ ΙΣΟΡΡΟΠΙΑΣ

ΑΠΑΝΤΗΣΗ

Επομένως

$$T_j = \lambda_1 \quad (j = 1, \dots, p) \quad (42)$$

$$-P_j = \lambda_2 \quad (j = 1, \dots, p) \quad (43)$$

$$\mu_j = \lambda_3 \quad (j = 1, \dots, p), \quad (44)$$

από τις οποίες συμπεραίνουμε

$$\begin{array}{llllll} T_1 & = & \dots & = & T_p & = & \text{σταθερά} & \text{(θερμική ισορροπία)} \\ -P_1 & = & \dots & = & -P_p & = & \text{σταθερά} & \text{(μηχανική ισορροπία)} \\ \mu_1 & = & \dots & = & \mu_p & = & \text{σταθερά} & \text{(χημική ισορροπία)}. \end{array}$$

Ορισμός

Στην κατάσταση Θερμοδυναμικής Ισορροπίας η ΣΥΖΥΓΗΣ ΕΝΤΑΤΙΚΗ μεταβλητή, θερμοκρασία - πίεση - χημικό δυναμικό, έχει ίδια τιμή σε όλο το σύστημα.

Οι ποσότητες

$$(S, T), (V, -P), (n_i, \mu_i)$$

ονομάζονται **ΣΥΖΥΓΕΙΣ ΜΕΤΑΒΛΗΤΕΣ**.

ΘΕΡΜΟΔΥΝΑΜΙΚΟΙ ΣΥΝΤΕΛΕΣΤΕΣ

Σε καταστάσεις ισορροπίας με σταθερή εντροπία, όγκο και σύσταση, η εσωτερική ενέργεια βρίσκεται σε **ΕΛΑΧΙΣΤΟ** ως προς μη-περιορισμένους (*unconstrained*) εσωτερικούς διαμερισμούς, $U(\mathbf{s}_I, \mathbf{v}_I, \mathbf{n}_{II}; \mathbf{s}_T, \mathbf{v}_T, \mathbf{n}_I^T)$ (για απλοποίηση παραλείπουμε τους δείκτες I, T που συμβολίζουν ένα διαμερισμό).

$$\text{(Gradient)} \quad (\partial U)_{\mathbf{s}, \mathbf{v}, \mathbf{n}_i} = \mathbf{0} \text{ (ακρότατο)}, \quad (45)$$

$$\text{(Hessian)} \quad (\partial^2 U)_{\mathbf{s}, \mathbf{v}, \mathbf{n}_i} \geq \mathbf{0} \text{ (ελάχιστο)}. \quad (46)$$

ΘΕΡΜΟΔΥΝΑΜΙΚΟΙ ΣΥΝΤΕΛΕΣΤΕΣ

Η απαίτηση η εσωτερική ενέργεια να βρίσκεται σε **ΕΛΑΧΙΣΤΟ** ως προς μη-περιορισμένους (unconstrained) εσωτερικούς διαμερισμούς, δίδει τους ορισμούς των Θερμοδυναμικών συντελεστών.

ΘΕΡΜΟΧΩΡΗΤΙΚΟΤΗΤΑ ΥΠΟ ΣΤΑΘΕΡΟ ΟΓΚΟ:

$$\delta q = TdS = C_V dT. \quad (47)$$

Επίσης,

$$C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_{V,N}. \quad (48)$$

ΘΕΡΜΟΧΩΡΗΤΙΚΟΤΗΤΑ ΥΠΟ ΣΤΑΘΕΡΑ ΠΙΕΣΗ:

$$\delta q = TdS = C_P dT \quad (49)$$

ΙΣΟΒΑΡΗΣ ΣΥΝΤΕΛΕΣΤΗΣ ΘΕΡΜΙΚΗΣ ΔΙΑΣΤΟΛΗΣ:

$$\alpha = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_{P,N} \quad (50)$$

ΣΥΝΤΕΛΕΣΤΗΣ ΙΣΟΘΕΡΜΗΣ ΣΥΜΠΙΕΣΤΟΤΗΤΑΣ:

$$\kappa_T = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_{T,N} \quad (51)$$

ΣΥΝΤΕΛΕΣΤΗΣ ΙΣΟΕΝΤΡΟΠΙΚΗΣ ΣΥΜΠΙΕΣΤΟΤΗΤΑΣ:

$$\kappa_S = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_{S,N} \quad (52)$$