

ΚΛΑΣΙΚΗ ΘΕΡΜΟΔΥΝΑΜΙΚΗ ΕΝΟΤΗΤΑ-1

ΟΡΙΣΜΟΙ

Σταύρος Κ. Φαράντος

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

ΗΡΑΚΛΕΙΟ - ΚΡΗΤΗ 2023

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 (Υ1)

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.

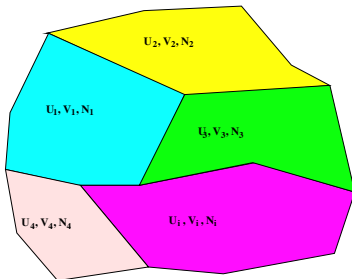
ΥΠΟΘΕΣΗ (Υ2)

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 **εκτατικές** και **εντατικές** αντίστοιχα. **Οι εκτατικές 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 εκτατική ιδιότητα περιγράφονται με **ομογενείς συναρτήσεις πρώτου βαθμού**. Οι εντατικές φυσικές ποσότητες περιγράφονται με ομογενείς συναρτήσεις μηδενικού βαθμού (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 **διαμέριση** του συστήματος. Σωματίδια και ενέργεια μπορούν να μεταβάλονται από διαμέρισμα σε διαμέρισμα, και επομένως συμπεραίνουμε ότι πρακτικά υπάρχουν άπειρες διαμερίσεις. Ποιες όμως από αυτές 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 τον 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 (\bar{O}), είτε τη μέση τιμή ($\langle O \rangle$) 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 στην κατάσταση ισορροπίας καμία μεταβολή δεν επέρχεται στις ποσότητες N_1, N_2, \dots, N_r, U και V .

ΔΙΑΜΕΡΙΣΕΙΣ ΣΥΣΤΗΜΑΤΩΝ**ΔΙΑΜΕΡΙΣΗ ΣΥΣΤΗΜΑΤΟΣ**

Ένα **ΜΟΝΩΜΕΝΟ** σύστημα μπορεί να θεωρηθεί ως η ένωση p υποσυστημάτων με μεταβλητές τον αριθμό των σωματιδίων,

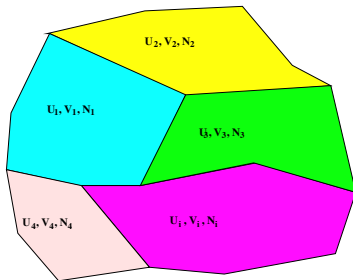
N_{ij} , $i = 1, \dots, r$, για κάθε είδος σωματιδίου i , τον όγκο V_j και εσωτερική ενέργεια U_j , $j = 1, \dots, p$.

Προφανώς ισχύει:

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

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

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



Από τον μεγάλο αριθμό διαμερίσεων ή μικροκαταστάσεων η ΘΕΡΜΟΔΥΝΑΜΙΚΗ μπορεί να προβλέψει ποιες 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 ΠΡΩΤΟΥ ΒΑΘΜΟΥ (ΟΣΠΒ, $q = 1$)** των εκτατικών ανεξάρτητων μεταβλητών (λόγω της προσθετικής ιδιότητάς των).

Αντίστοιχα, οι εντατικές ποσότητες είναι **ΜΗΔΕΝΙΚΟΥ ΒΑΘΜΟΥ (ΟΣΜΒ, $q = 0$)** ως προς τις εκτατικές ανεξάρτητες μεταβλητές.

ΟΡΙΣΜΟΙ

ΘΕΩΡΗΜΑ EULER

Ορισμός (O7)

Μια συνάρτηση n ανεξάρτητων εκτατικών μεταβλητών ονομάζεται ομογενής q -βαθμού (ΟΣ q B) 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 ΟΣΠB 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

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

Παράδειγμα ολικού διαφορικού

$$f(x, y) = 2x^2 + 3xy \quad (12)$$

$$\frac{\partial f}{\partial x} = 4x + 3y \quad (13)$$

$$\frac{\partial f}{\partial y} = 3x \quad (14)$$

Ολικό διαφορικό

$$df = (4x + 3y)dx + (3x)dy \quad (15)$$

Το df είναι ολοκληρώσιμο διαφορικό εάν

$$\frac{\partial f}{\partial y} \left(\frac{\partial f}{\partial x} \right) = \frac{\partial f}{\partial x} \left(\frac{\partial f}{\partial y} \right) \quad (16)$$

$$\frac{\partial^2 f}{\partial y \partial x} = \frac{\partial^2 f}{\partial x \partial y} = 3 \quad (17)$$

Στην Θερμοδυναμική τις συνθήκες ολοκληρωσιμότητας τις ονομάζουμε **Εξισώσεις Maxwell**

ΟΡΙΣΜΟΙ

ΘΕΡΜΟΚΡΑΣΙΑ-ΠΙΕΣΗ-ΧΗΜΙΚΟ ΔΥΝΑΜΙΚΟ

Ορισμός (08)

Το θεώρημα του EULER για την εσωτερική ενέργεια συνεπάγεται:

$$U(S, V, n_1, n_2, \dots, n_r) = \left(\frac{\partial U}{\partial S} \right)_{V, n_i} S + \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_{S, n_i} V + \sum_{i=1}^r \left(\frac{\partial U}{\partial n_i} \right)_{S, V, n_j \neq i} n_i. \quad (18)$$

Ορίζονται οι εντατικές θερμοδυναμικές ποσότητες:

$$\text{ΘΕΡΜΟΚΡΑΣΙΑ:} \quad T = \left(\frac{\partial U}{\partial S} \right)_{V, n_i} \quad (19)$$

$$\text{ΠΙΕΣΗ:} \quad -P = \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_{S, n_i} \quad (20)$$

$$\text{ΧΗΜΙΚΟ ΔΥΝΑΜΙΚΟ:} \quad \mu_i = \left(\frac{\partial U}{\partial n_i} \right)_{S, V, n_j \neq i}. \quad (21)$$

Οι ποσότητες $(x_i, \frac{\partial f}{\partial x_i})$ ονομάζονται **ΣΥΖΥΓΕΙΣ**. 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:

$$U(S, V, n) = TS - PV + \sum_{i=1}^r \mu_i n_i \quad (22)$$

$$dU = TdS - PdV + \sum_{i=1}^r \mu_i dn_i \quad (23)$$

ΑΝΑΠΑΡΑΣΤΑΣΗ ΕΝΤΡΟΠΙΑΣ

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

$$S(U, V, n) = \frac{1}{T}U + \frac{P}{T}V - \sum_{i=1}^r \frac{\mu_i}{T} n_i \quad (24)$$

$$dS = \frac{1}{T}dU + \frac{P}{T}dV - \sum_{i=1}^r \frac{\mu_i}{T} dn_i \quad (25)$$

ΟΡΙΣΜΟΙ

ΑΝΤΙΣΤΡΕΠΤΕΣ ΚΑΙ ΜΗ-ΑΝΤΙΣΤΡΕΠΤΕΣ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΕΣ

Ορισμός (Ο9)

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

Ο όρος **ΗΜΙ-ΣΤΑΤΙΚΗ** αντί του όρου **ΑΝΤΙΣΤΡΕΠΤΗ** διαδικασία χρησιμοποιείται επίσης αρκετά συχνά.

ΑΔΙΑΒΑΤΙΚΕΣ ΚΑΙ ΜΗ-ΑΔΙΑΒΑΤΙΚΕΣ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΕΣ

Ορισμός (Ο10)

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 (q) είναι μηδέν, $dq = 0$.

ΕΡΩΤΗΣΕΙΣ

- 1 Οι εκτατικές θερμοδυναμικές ποσότητες είναι προσθετικές, δηλ. εάν το σύστημα είναι η ένωση δύο υποσυστημάτων με τιμές A και B για μια θερμοδυναμική ποσότητα, τότε η τιμή της για όλο το σύστημα είναι $A + B$. Δώστε επιχειρήματα γιατί συμβαίνει αυτό.
- 2 Εφαρμόστε το θεώρημα Euler για ομογενείς συναρτήσεις πρώτου βαθμού για την εσωτερική ενέργεια και τη συνάρτηση της εντροπίας ενός μονωμένου συστήματος.
- 3 Ο Boltzmann όρισε την εντροπία να είναι ανάλογη του λογαρίθμου του αριθμού όλων των μικροκαταστάσεων ενός μακροσκοπικού συστήματος, $\Omega(\mathbf{U}, \mathbf{V}, \mathbf{n})$, που αντιστοιχεί σε εσωτερική ενέργεια \mathbf{U} , όγκο \mathbf{V} και μάζα \mathbf{n} . Γιατί λογάριθμος και όχι κάποια άλλη μαθηματική συνάρτηση;