

ΚΛΑΣΙΚΗ ΘΕΡΜΟΔΥΝΑΜΙΚΗ ΕΝΟΤΗΤΑ-2

ΤΑ ΘΕΡΜΟΔΥΝΑΜΙΚΑ ΑΞΙΩΜΑΤΑ

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

ΘΕΡΜΟΔΥΝΑΜΙΚΑ ΑΞΙΩΜΑΤΑ

ΠΡΩΤΟ ΘΕΡΜΟΔΥΝΑΜΙΚΟ ΑΞΙΩΜΑ: Διατήρηση της ολικής ενέργειας - 1

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

$$dU = 0. \quad (1)$$

Για ένα **ΚΛΕΙΣΤΟ** ή **ΑΝΟΙΚΤΟ** σύστημα

$$dU = dq + dw + \sum_{i=1}^r \mu_i dn_i. \quad (2)$$

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

$$dU = dq - PdV + \sum_{i=1}^r \mu_i dn_i. \quad (3)$$

Για πεπερασμένες μεταβολές

$$\Delta U = q + w + \sum_{i=1}^r \mu_i \Delta n_i. \quad (4)$$

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 dq και dw δεν είναι τέλεια διαφορικά (συμβολίζονται επίσης με d). 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

$$dU = dq + dw$$

(5)

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.

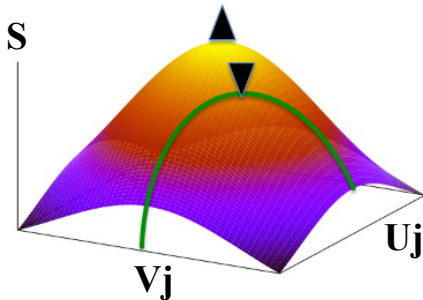
$$\left(\frac{dS_T}{dt}\right)_{U_T, V_T, n_i^T} \geq 0 \quad (6)$$

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-περιορισμένες (*unconstrained*) διαμερίσεις (δες ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ Δ).

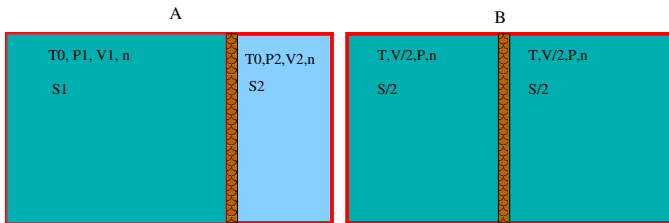
ΔΕΥΤΕΡΟ ΘΕΡΜΟΔΥΝΑΜΙΚΟ ΑΞΙΩΜΑ : Αύξηση της εντροπίας - 2

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** μια διαμέριση. Τις ονομάζουμε καταστάσεις **με περιορισμούς** ενώ την κατάσταση θερμοδυναμικής ισορροπίας **με μη-περιορισμούς**.

Σχήμα: Η ENΤΡΟΠΙΑ 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 : Εξάτιωση της Εσωτερικής Ενέργειας -3

Ένα **ΜΟΝΩΜΕΝΟ** σύστημα μπορεί να θεωρηθεί ως η ένωση p υποσυστημάτων επιβάλλοντας μια διαμέριση. 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

$$F_1 = \sum_{j=1}^p S_j - S_T = 0 \quad (7)$$

$$F_2 = \sum_{j=1}^p V_j - V_T = 0 \quad (8)$$

$$F_3 = \sum_{j=1}^p N_j - N_T = 0. \quad (9)$$

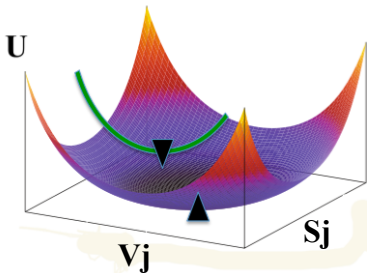
$$\left(\frac{dU_T}{dt} \right)_{S_T, V_T, N_j^T} \leq 0 \quad (10)$$

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-περιορισμένες (*unconstrained*) διαμερίσεις (δες ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ Δ).

ΔΕΥΤΕΡΟ ΘΕΡΜΟΔΥΝΑΜΙΚΟ ΑΞΙΩΜΑ : Ελάχιστο της Ενέργειας - 4

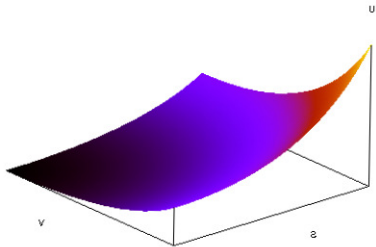
Στο **Σχήμα** το ελάχιστο της ενέργειας αντιστοιχεί στην κατάσταση θερμοδυναμικής ισορροπίας του συστήματος χωρίς να επιβάλλουμε κανένα περιορισμό, ενώ όλα τα άλλα σημεία της κυρτής επιφάνειας αντιστοιχούν σε καταστάσεις (ισορροπίας) του συστήματος στις οποίες όμως έχουμε **επιβάλλει** μια διαμέριση.

Σχήμα: Η ενέργεια ως ελάχιστο μιας κυρτής συνάρτησης.

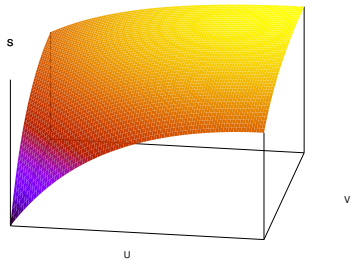


ΔΕΥΤΕΡΟ ΘΕΡΜΟΔΥΝΑΜΙΚΟ ΑΞΙΩΜΑ : Για ΜΟΝΩΜΕΝΑ συστήματα η Εσωτερική Ενέργεια και η Εντροπία είναι

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

$$TdS \geq dq \quad (\text{ανισότητα CLAUSIUS}) \quad (11)$$

ή για πεπερασμένες μεταβολές

$$T\Delta S \geq q. \quad (12)$$

Η ισότητα στη σχέση Clausius ισχύει για αντιστρεπτές διαδικασίες,

$$TdS = dq, \quad T\Delta S = q. \quad (13)$$

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.

$$S(U) = k_B \ln \Omega. \quad (14)$$

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

ΣΥΣΤΗΜΑ - ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝ

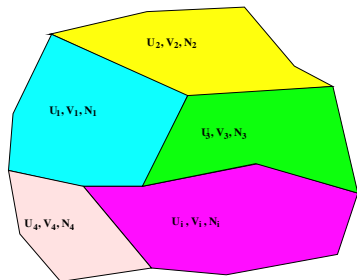
Επειδή σύστημα και περιβάλλον θεωρείται ως ένα μονωμένο σύστημα, για τις εκτατικές ιδιότητες ισχύει

Σχήμα: Περιγραφή των καταστάσεων συστήματος και περιβάλλοντος.

$$\begin{aligned} S_T &= S' + S \\ & \text{(σταθερά στην αναπαράσταση της ενέργειας),} \\ U_T &= U' + U \\ & \text{(σταθερά στην αναπαράσταση της εντροπίας),} \\ V_T &= V' + V \text{(σταθερά),} \\ N_T &= N' + N \text{(σταθερά).} \end{aligned} \tag{15}$$



ΚΑΤΑΣΤΑΣΕΙΣ ΙΣΟΡΡΟΠΙΑΣ



Σχήμα: Σύστημα θεωρούμενο ως ένωση υποσυστημάτων.

Ένα **ΜΟΝΩΜΕΝΟ** σύστημα μπορεί να θεωρηθεί ως η ένωση p υποσυστημάτων επιβάλλοντας μια διαμέριση. 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

$$F_1 = \sum_{j=1}^p S_j - S_T = 0 \quad (16)$$

$$F_2 = \sum_{j=1}^p V_j - V_T = 0 \quad (17)$$

$$F_3 = \sum_{j=1}^p N_j - N_T = 0. \quad (18)$$

ΚΑΤΑΣΤΑΣΕΙΣ ΙΣΟΡΡΟΠΙΑΣ

Από το μεγάλο αριθμό διαμερίσεων ή μικροκαταστάσεων η ΘΕΡΜΟΔΥΝΑΜΙΚΗ μπορεί να προβλέψει ποιες 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

$$\mathcal{G}(S_j, V_j, N_j, \lambda_i) = U(S_j, V_j, N_j) - \sum_{i=1}^3 \lambda_i F_i. \quad (19)$$

$$\frac{\partial \mathcal{G}}{\partial S_j} = \frac{\partial U}{\partial S_j} - \lambda_1 = 0 \quad (j = 1, \dots, p) \quad (20)$$

$$\frac{\partial \mathcal{G}}{\partial V_j} = \frac{\partial U}{\partial V_j} - \lambda_2 = 0 \quad (j = 1, \dots, p) \quad (21)$$

$$\frac{\partial \mathcal{G}}{\partial N_j} = \frac{\partial U}{\partial N_j} - \lambda_3 = 0 \quad (j = 1, \dots, p). \quad (22)$$

ΚΑΤΑΣΤΑΣΕΙΣ ΙΣΟΡΡΟΠΙΑΣ

ΑΠΑΝΤΗΣΗ

Επομένως

$$T_j = \lambda_1 \quad (j = 1, \dots, p) \quad (23)$$

$$-P_j = \lambda_2 \quad (j = 1, \dots, p) \quad (24)$$

$$\mu_j = \lambda_3 \quad (j = 1, \dots, p), \quad (25)$$

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 την 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-περιορισμένες (*unconstrained*) εσωτερικές διαμερίσεις, $U(S_I, V_I, n_{ij}; S_T, V_T, n_i^T)$ (για απλοποίηση παραλείπουμε τους δείκτες I, T που συμβολίζουν μια διαμέριση).

$$\text{(Gradient)} \quad (\partial U)_{S, V, n_i} = \mathbf{0} \text{ (ακρότατο)}, \quad (26)$$

$$\text{(Hessian)} \quad (\partial^2 U)_{S, V, n_i} \geq \mathbf{0} \text{ (ελάχιστο)}. \quad (27)$$

ΘΕΡΜΟΔΥΝΑΜΙΚΟΙ ΣΥΝΤΕΛΕΣΤΕΣ

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

ΘΕΡΜΟΧΩΡΗΤΙΚΟΤΗΤΑ ΥΠΟ ΣΤΑΘΕΡΟ ΟΓΚΟ:

$$dq = TdS = C_V dT. \quad (28)$$

Επίσης,

$$C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_{V,N}. \quad (29)$$

ΘΕΡΜΟΧΩΡΗΤΙΚΟΤΗΤΑ ΥΠΟ ΣΤΑΘΕΡΑ ΠΙΕΣΗ:

$$dq = TdS = C_P dT \quad (30)$$

ΙΣΟΒΑΡΗΣ ΣΥΝΤΕΛΕΣΤΗΣ ΘΕΡΜΙΚΗΣ ΔΙΑΣΤΟΛΗΣ:

$$\alpha = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_{P,N} \quad (31)$$

ΣΥΝΤΕΛΕΣΤΗΣ ΙΣΟΘΕΡΜΗΣ ΣΥΜΠΙΕΣΤΟΤΗΤΑΣ:

$$\kappa_T = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_{T,N} \quad (32)$$

ΣΥΝΤΕΛΕΣΤΗΣ ΙΣΟΕΝΤΡΟΠΙΚΗΣ ΣΥΜΠΙΕΣΤΟΤΗΤΑΣ:

$$\kappa_S = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_{S,N} \quad (33)$$

ΕΡΩΤΗΣΕΙΣ

- 1 Διατυπώστε τον πρώτο και δεύτερο νόμο της Θερμοδυναμικής ξεχωριστά για μονωμένα και κλειστά (ανοικτά) συστήματα.
- 2 Αποδείξτε ότι, η δεύτερη παράγωγος της εσωτερικής ενέργειας ως προς την εντροπία συνδέεται με τη θερμοχωρητικότητα του συστήματος με σταθερό τον όγκο.
- 3 Αποδείξτε την ανισότητα Clausius.
- 4 Πότε ένα σύστημα ισορροπεί με το περιβάλλον του;