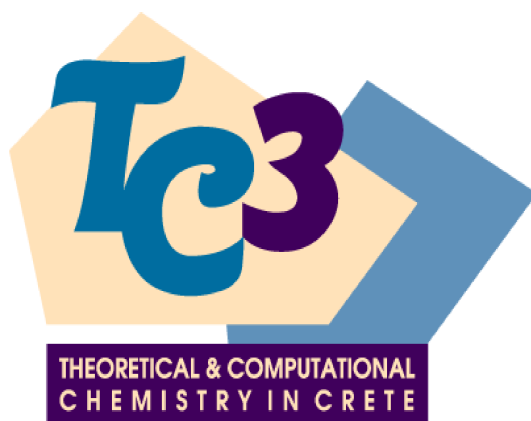




*Ινστιτούτο Ηλεκτρονικής Δομής και Λέιζερ-ΙΤΕ*



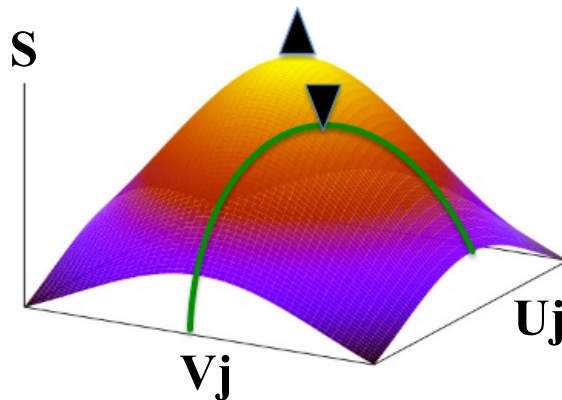
*Τμήμα Χημείας-Πανεπιστήμιο Κρήτης*



**ΚΛΑΣΙΚΗ ΘΕΡΜΟΔΥΝΑΜΙΚΗ: μια γεωμετρική  
ερμηνεία**

Σταύρος Κ. Φαράντος  
Τμήμα Χημείας, Πανεπιστήμιο Κρήτης, και  
Ινστιτούτο Ηλεκτρονικής Δομής και Λέιζερ,  
Ίδρυμα Τεχνολογίας και Έρευνας - Ελλάς,  
Ηράκλειο 711 10, ΚΡΗΤΗ  
<http://tccc.iesl.forth.gr/education/local.html>

$$\left\{ \frac{d_i S}{dt} \geq 0 \right\}$$



# Περιεχόμενα

<b>Περιεχόμενα</b>	<b>i</b>
<b>1 ΟΡΙΣΜΟΙ-ΕΝΝΟΙΕΣ-ΑΞΙΩΜΑΤΑ-ΙΣΟΤΗΤΕΣ-ΑΝΙΣΟΤΗΤΕΣ</b>	<b>1</b>
1.1 ΕΙΣΑΓΩΓΗ . . . . .	1
1.2 ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ . . . . .	8
1.3 ΣΗΜΑΝΤΙΚΟΙ ΣΤΑΘΜΟΙ ΣΤΗΝ ΕΞΕΛΙΞΗ ΤΗΣ ΘΕΡΜΟΔΥΝΑΜΙΚΗΣ	9
1.3.1 17ος αιών . . . . .	11
1.3.2 18ος αιών . . . . .	11
1.3.3 19ος αιών . . . . .	12
1.3.4 20ος αιών . . . . .	15
1.3.5 21ος αιών . . . . .	18
<b>Βιβλιογραφία</b>	<b>19</b>
1.4 ΣΥΜΒΟΛΙΣΜΟΙ . . . . .	21
1.5 ΟΡΙΣΜΟΙ . . . . .	24
1.6 Η ΘΕΜΕΛΙΩΔΗΣ ΕΞΙΣΩΣΗ . . . . .	26
1.7 ΘΕΡΜΟΔΥΝΑΜΙΚΑ ΑΞΙΩΜΑΤΑ . . . . .	27
1.7.1 <b>Πρώτο θερμοδυναμικό αξίωμα: Διατήρηση της ολικής</b> <b>ενέργειας</b> . . . . .	27
1.7.2 <b>Δεύτερο θερμοδυναμικό αξίωμα: Αύξηση της εντροπίας</b> .	28
1.7.3 <b>Γενίκευση του Δεύτερου θερμοδυναμικού αξιώματος</b> .	29
1.7.4 <b>Τρίτο θερμοδυναμικό αξίωμα</b> . . . . .	29
1.8 ΣΥΝΘΗΚΕΣ ΙΣΟΡΡΟΠΙΑΣ ΚΑΙ ΕΥΣΤΑΘΕΙΑΣ . . . . .	29
1.9 ΔΙΑΚΥΜΑΝΣΕΙΣ ΤΗΣ ΕΝΤΡΟΠΙΑΣ ΓΥΡΩ ΑΠΟ ΤΗΝ ΚΑΤΑΣΤΑΣΗ Ι- ΣΟΡΡΟΠΙΑΣ . . . . .	32
1.10 ΜΕΤΑΣΧΗΜΑΤΙΣΜΟΙ LEGENDRE . . . . .	33
1.11 ΕΞΙΣΩΣΕΙΣ MAXWELL . . . . .	36
1.12 ΓΕΝΙΚΕΥΣΗ . . . . .	37
1.13 ΕΞΙΣΩΣΗ GIBBS-DUHEM . . . . .	38
1.14 ΘΕΡΜΟΔΥΝΑΜΙΚΕΣ ΣΧΕΣΕΙΣ . . . . .	38
1.15 ΝΟΜΟΣ ΤΩΝ ΦΑΣΕΩΝ . . . . .	40
1.16 ΘΕΩΡΗΜΑ DUHEM . . . . .	41

<b>2</b>	<b>ΑΝΑΛΥΣΗ</b>	<b>43</b>
2.1	ΕΙΣΑΓΩΓΗ . . . . .	43
2.2	ΣΥΜΒΟΛΙΣΜΟΙ . . . . .	43
2.3	ΟΡΙΟ ΘΕΡΜΟΔΥΝΑΜΙΚΗΣ . . . . .	44
2.4	ΣΥΣΤΗΜΑ-ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝ . . . . .	44
2.5	ΔΙΑΜΕΡΙΣΕΙΣ . . . . .	45
2.6	ΕΣΩΤΕΡΙΚΗ ΕΝΕΡΓΕΙΑ . . . . .	46
2.7	ΕΝΤΡΟΠΙΑ . . . . .	48
2.8	ΘΕΡΜΟΚΡΑΣΙΑ-ΠΙΕΣΗ-ΧΗΜΙΚΟ ΔΥΝΑΜΙΚΟ . . . . .	53
2.9	ΤΡΙΤΟ ΘΕΡΜΟΔΥΝΑΜΙΚΟ ΑΞΙΩΜΑ . . . . .	58
2.10	ΣΥΝΘΗΚΕΣ ΙΣΟΡΡΟΠΙΑΣ ΚΑΙ ΕΥΣΤΑΘΕΙΑΣ . . . . .	59
2.11	ΠΑΡΑΔΕΙΓΜΑ 1 . . . . .	66
2.12	ΠΑΡΑΔΕΙΓΜΑ 2 . . . . .	67
2.13	ΠΑΡΑΔΕΙΓΜΑ 3 . . . . .	69
2.14	ΔΙΑΚΥΜΑΝΣΕΙΣ ΚΑΙ ΕΥΣΤΑΘΕΙΑ ΚΑΤΑΣΤΑΣΕΩΝ . . . . .	71
2.15	ΜΕΤΑΣΧΗΜΑΤΙΣΜΟΙ LEGENDRE . . . . .	75
2.16	ΓΕΝΙΚΕΥΣΗ . . . . .	87
2.17	ΕΞΙΣΩΣΗ Gibbs-Duhem . . . . .	89
2.18	ΘΕΡΜΟΔΥΝΑΜΙΚΕΣ ΣΧΕΣΕΙΣ . . . . .	91
2.19	ΝΟΜΟΣ ΤΩΝ ΦΑΣΕΩΝ . . . . .	96
2.20	ΘΕΩΡΗΜΑ DUHEM . . . . .	107
2.21	ΠΙΝΑΚΑΣ ΤΩΝ ΚΥΡΙΩΝ ΘΕΡΜΟΔΥΝΑΜΙΚΩΝ ΔΥΝΑΜΙΚΩΝ . . . . .	108
<b>3</b>	<b>ΕΦΑΡΜΟΓΕΣ</b>	<b>111</b>
3.1	ΙΔΑΝΙΚΑ ΑΕΡΙΑ . . . . .	111
3.1.1	<b>Καταστατική Εξίσωση</b> . . . . .	111
3.1.2	<b>Εσωτερική ενέργεια</b> . . . . .	111
3.1.3	<b>Έργο που εκτελείται από το σύστημα στο περιβάλλον κατά την εκτόνωση του συστήματος</b> . . . . .	112
3.1.4	<b>Θερμοχωρητικότητες</b> . . . . .	112
3.1.5	<b>Εντροπία</b> . . . . .	114
3.1.6	<b>Ισόθερμη αντιστρεπτή εκτόνωση</b> . . . . .	116
3.1.7	<b>Μη-αντιστρεπτή αδιαβατική εκτόνωση</b> . . . . .	117
3.1.8	<b>Αντιστρεπτή αδιαβατική εκτόνωση</b> . . . . .	117
3.1.9	<b>Ελεύθερη ενέργεια, ισόθερμη αντιστρεπτή μεταβολή</b> . . . . .	119
3.1.10	<b>Χημικό δυναμικό</b> . . . . .	120
3.1.11	<b>Εξίσωση Clausius-Clapeyron για υγρό(στερεό)-ατμό</b> . . . . .	120
3.1.12	<b>Μίγματα δύο αερίων με <math>x_i</math> γραμμομοριακά κλάσματα σε σταθερή πίεση και θερμοκρασία</b> . . . . .	122
3.1.13	<b>Χημικές Αντιδράσεις σε σταθερή πίεση και θερμοκρασία</b> . . . . .	125
3.2	ΑΛΛΕΣ ΘΕΡΜΟΔΥΝΑΜΙΚΕΣ ΕΞΙΣΩΣΕΙΣ . . . . .	129
3.2.1	<b>Εξίσωση Κατάστασης van der Waals</b> . . . . .	129
3.2.2	<b>Εξίσωση Gibbs-Helmholtz</b> . . . . .	129

3.2.3	<b>Ισχύωρη van't Hoff:</b>	130
3.2.4	<b>Νόμος του Hess και Ενθαλπίες αντιδράσεως</b>	131
3.2.5	<b>Νόμος του Kirchhoff</b>	132
3.2.6	<b>Εντροπία αντιδράσεως σε πρότυπες συνθήκες</b>	132
3.2.7	<b>Νόμος του Raoult για Ιδανικά Διαλύματα</b>	133
3.2.8	<b>Πραγματικά Διαλύματα</b>	134
3.2.9	<b>Αθροιστικές ιδιότητες: Ανύψωση του σημείου ζέσεως</b>	134
3.2.10	<b>Αθροιστικές ιδιότητες: Ταπείνωση σημείου τήξεως</b>	135
3.2.11	<b>Αθροιστικές ιδιότητες: Ωσμωτική πίεση, Εξίσωση van't Hoff</b>	136
3.2.12	<b>Κανόνας του μοχλού</b>	137
<b>4</b>	<b>ΠΑΡΑΡΤΗΜΑΤΑ</b>	<b>139</b>
	<b>Α' ΜΕΤΑΣΧΗΜΑΤΙΣΜΟΙ LEGENDRE</b>	<b>141</b>
	<b>Β' ΟΜΟΓΕΝΕΙΣ ΣΥΝΑΡΤΗΣΕΙΣ</b>	<b>143</b>
	<b>Γ' Η ΜΕΘΟΔΟΣ ΤΩΝ ΠΟΛΛΑΠΛΑΣΙΑΣΤΩΝ LAGRANGE</b>	<b>145</b>
	<b>Δ' ΣΥΝΘΗΚΕΣ ΑΚΡΟΤΑΤΩΝ</b>	<b>147</b>
	<b>Ε' ΘΕΡΜΟΔΥΝΑΜΙΚΟΙ ΜΕΤΑΣΧΗΜΑΤΙΣΜΟΙ</b>	<b>149</b>
	<b>΄ ΣΤΑΤΙΣΤΙΚΗ ΘΕΡΜΟΔΥΝΑΜΙΚΗ</b>	<b>153</b>
	<b>Ζ' Ο ΝΟΜΟΣ ΤΟΥ BOLTZMANN</b>	<b>169</b>
	<b>Η' ΘΕΡΜΟΔΥΝΑΜΙΚΗ ΜΗ-ΑΝΤΙΣΤΡΕΠΤΩΝ ΜΕΤΑΒΟΛΩΝ</b>	<b>171</b>
	Η.1 ΕΝΑ ΚΙΝΗΤΙΚΟ ΜΟΝΤΕΛΟ ΓΙΑ ΧΕΙΡΟΜΟΡΦΙΚΕΣ ΑΝΤΙΔΡΑΣΕΙΣ	178
	<b>Βιβλιογραφία</b>	<b>181</b>
	<b>Ευρετήριο</b>	<b>183</b>



# Κεφάλαιο 1

## Ορισμοί - Έννοιες - Αξιώματα - Ισότητες - Ανισότητες

### 1.1 Εισαγωγή

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. 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.

Η Θερμοδυναμική κάνει δύο όντως πολύ απλές και γενικές παραδοχές.

#### ΠΑΡΑΔΟΧΗ ΠΡΩΤΗ

Η πρώτη παραδοχή βασίζεται στο ότι τα συστήματα που μελετάμε είναι πολύ-πολύ μεγάλα, δηλ. όπως είπαμε το πλήθος των μορίων είναι της τάξεως του αριθμού του Avogadro. Κάθε απόπειρα να περιγράψουμε τέτοια συστήματα με τις δύο βασικές θεωρίες της Φυσικής, την Κβαντική ή την Κλασική Μηχανική, είναι μάταιη. Η αποθήκευση μόνο των κυματοσυναρτήσεων στην Κβαντική Μηχανική ή των συντεταγμένων και των ταχυτήτων στην Κλασική Φυσική είναι αδύνατη με τους υπάρχοντες Ηλεκτρονικούς Υπολογιστές όλου του πλανήτη. Αλλά και αυτό να ήταν εφικτό σε τι θα χρησίμευε; Σε τέτοιες περιπτώσεις η στατιστική και η θεωρία των πιθανοτήτων είναι η καλύτερη μαθηματική προσέγγιση του προβλήματος. Για αυτό τα αξιώματα της Θερμοδυναμικής γίνονται περισσότερο κατανοητά όταν εξηγούνται με τη Στατιστική Μηχανική [1, 2] αντί να εισάγονται με έναν αφηρη-

μένο μαθηματικό τρόπο όπως συνηθίζεται στη φαινομενολογική παρουσίαση της θεωρίας.

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 1.1**), τότε για παράδειγμα, η συνολική ενέργεια (όγκος) είναι το άθροισμα των ενεργειών (όγκων) των υποσυστημάτων που το αποτελούν. Φυσικές ποσότητες που έχουν την εκτατική ιδιότητα περιγράφονται με **ομογενείς συναρτήσεις πρώτης τάξεως**. Οι εντατικές φυσικές ποσότητες περιγράφονται με ομογενείς συναρτήσεις μηδενικής τάξεως. Στο ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ Β΄ δίνουμε τη μαθηματική περιγραφή των ομογενών συναρτήσεων και αποδεικνύουμε το σημαντικό θεώρημα Euler.

Η προσθετικότητα των εκτατικών θερμοδυναμικών ποσοτήτων είναι βέβαια μια προσέγγιση με αμελητέες όμως αποκλίσεις από την ακριβή τιμή τους, επειδή ο αριθμός των μορίων που βρίσκονται στα σύνορα των αλληλεπιδρώντων υποσυστημάτων, και τα οποία είναι η αιτία για την απόκλιση από τη γραμμικότητα, είναι σχετικά αμελητέος συγκρινόμενος με το μεγάλο αριθμό μορίων των υποσυστημάτων.

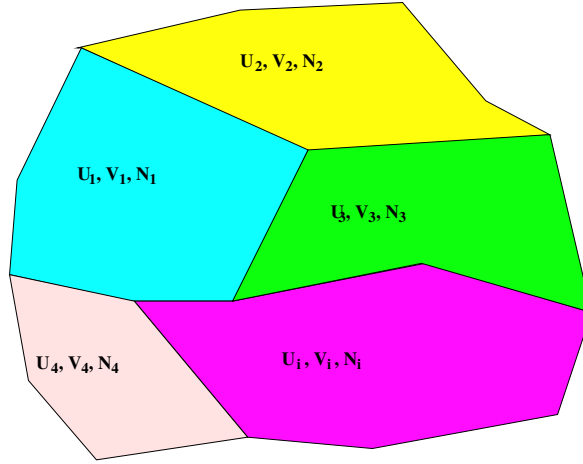
### ΠΑΡΑΔΟΧΗ ΔΕΥΤΕΡΗ

Η δεύτερη παραδοχή της Θερμοδυναμικής έχει να κάνει με τον χρόνο. Οι μακροσκοπικές παρατηρήσεις γίνονται σε σχετικά πολύ μεγάλους χρόνους σε σχέση με τους χρόνους χαρακτηριστικών κινήσεων των μεμονωμένων μορίων. Για παράδειγμα η ταλάντωση ενός δεσμού διαρκεί περίπου  $10^{-12}$  του δευτερολέπτου όταν μια μέτρηση στο εργαστήριο μπορεί να γίνεται σε λεπτά της ώρας ή και ώρες. Σε τόσο μεγάλους χρόνους μπορούμε να υποθέσουμε ότι το σύστημα μετά από μια μεταβολή (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.**

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 ( $O$ ) 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 μικροκατα-



Σχήμα 1.1: 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.



στάσεις του συστήματος. Συμβολικά γράφουμε

$$\bar{O} = \frac{1}{T} \int_0^T O(t) dt = \langle O \rangle . \quad (1.1)$$

Αυτή είναι η περίφημη *Εργοδική Υπόθεση*.

Τα μόρια συγκρούονται συνεχώς μεταξύ τους και ανταλλάσσουν ενέργεια. Μετά από τόσο μεγάλο χρόνο έχουν ξεχάσει τις αρχικές συνθήκες από τις οποίες ξεκίνησε η μεταβολή. Οι τιμές που μετρούμε για τις θερμοδυναμικές ποσότητες εξαρτώνται μόνο από τη συγκεκριμένη κατάσταση στην οποία βρίσκεται το σύστημα και είναι ανεξάρτητες από το πως έφτασε το σύστημα στην κατάσταση ισορροπίας, δηλ. πιο δρόμο ακολούθησε κατά την χαλάρωσή του μετά από μια διαταραχή που έγινε. Για αυτόν το λόγο, τις θερμοδυναμικές ποσότητες τις ονομάζουμε και *συναρτήσεις καταστάσεων*. Μπορούμε να παραλληλίσουμε τις θερμοδυναμικές καταστάσεις ισορροπίας με τις καταστάσεις ισορροπίας ενός υλικού αντικειμένου στο έδαφος της γης. Ξέρουμε ότι μια μεγάλη πέτρα ισορροπεί σε ελάχιστο (ή μέγιστο ή σαγματικό σημείο), με άλλα λόγια στα ακρότατα της Δυναμικής Ενέργειας. Η τιμή της Δυναμικής Ενέργειας εξαρτάται μόνο από τη θέση που βρίσκεται η πέτρα και όχι από το πως έφτασε σε αυτή τη θέση. Τα σημεία ισορροπίας μπορούν να είναι ευσταθή (ελάχιστα) ή ασταθή (μέγιστα και σαγματικά σημεία).

Επομένως, εάν θεωρήσουμε τις θερμοδυναμικές ποσότητες ως συναρτήσεις της

ενέργειας (ή/και του όγκου ή/και του αριθμού των μορίων) των υποσυστημάτων, περιμένουμε ότι θα είναι συναρτήσεις με πολλά ακρότατα (**Σχήμα 1.2**). Για ένα μακροσκοπικό σύστημα είναι τόσα πολλά τα ακρότατα που μπορούμε επίσης να υποθέσουμε ότι όλα αυτά συνθέτουν μια ομαλή επιφάνεια (των καταστάσεων ισορροπίας) η οποία περιγράφεται με μια μαθηματική παραγωγίσιμη συνάρτηση<sup>1</sup>. Για παράδειγμα, για τις καταστάσεις ισορροπίας μπορούμε να υποθέσουμε ότι η πίεση,  $P$ , είναι μια ομαλή συνάρτηση του όγκου ( $P = f(V)$ ). Ασυνέχειες στις παραγωγούς μιας καμπύλης καταστάσεων βρίσκουμε κατά την αλλαγή των φάσεων.

Όπως θα δούμε οι θερμοδυναμικές ποσότητες είναι γενικά συναρτήσεις δύο, τριών ή και περισσότερων μεταβλητών. Εικόνες όπως αυτή του **Σχήματος 1.3** είναι αρκετά χρήσιμες για να περιγράψουμε τα μέγιστα και τα ελάχιστα (καταστάσεις ισορροπίας) μιας συνάρτησης. Σκοπός μας είναι να χρησιμοποιούμε γεωμετρικά σχήματα όπου είναι εφικτό για να επεξηγήσουμε τις έννοιες που εισαγάγουμε. Ας μη ξεχνάμε ότι ζούμε στην εποχή που χρησιμοποιούμε την εικόνα ως μέσον γρήγορης επικοινωνίας.

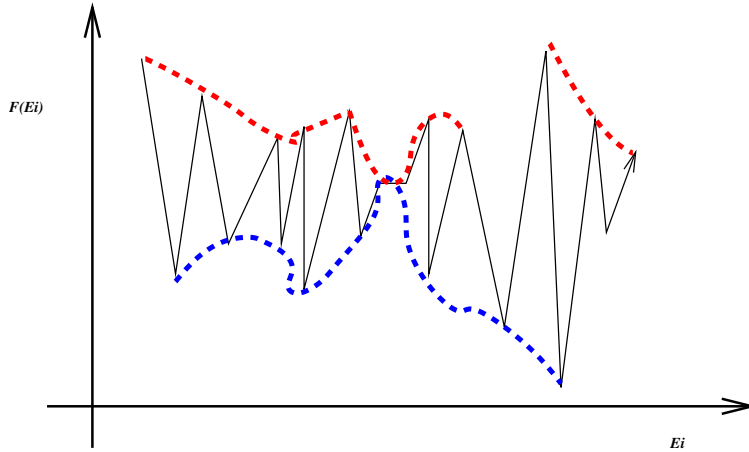
Τις απειροστές μεταβολές των συναρτήσεων καταστάσεων θα τις περιγράψουμε με *τέλεια διαφορικά*. Μεταβολές του συστήματος που περιλαμβάνουν μόνο καταστάσεις ισορροπίας, βρίσκονται πάνω στη διακεκομμένη καμπύλη (**Σχήμα 1.2**), θα τις ονομάζουμε *Αντιστρεπτές*, ενώ οποιεσδήποτε μεταβολές, όπως αυτές που περιγράφουν τα τμήματα της συνεχούς καμπύλης, θα τις ονομάζουμε *Μη-Αντιστρεπτές*.

Υπάρχουν ιδιότητες που εξαρτώνται από τη διαδρομή που ακολουθεί το σύστημα προς την ισορροπία; Ναι όπως το έργο και η θερμότητα που παράγονται από το σύστημα ή το περιβάλλον του. Απειροστές μεταβολές ποσοτήτων που εξαρτώνται από τις διαδρομές θα τις περιγράψουμε με *μη-τέλεια διαφορικά*.

Από τα παραπάνω συμπεραίνουμε ότι ο χρόνος δεν υπεισέρχεται ως μεταβλητή στη θεωρία της Κλασικής Θερμοδυναμικής, μια και αναφέρεται στις καταστάσεις ισορροπίας. Αυτό ακούγεται παράδοξο γιατί στη Χημεία και τη Φυσική ενδιαφερόμαστε για μεταβολές στον χρόνο. Η Κλασική Θερμοδυναμική πραγματεύεται τις μακροσκοπικές μεταβολές αλλά χρησιμοποιώντας μια μαθηματική προσέγγιση. Τις θεωρεί πολύ αργές, τόσο ώστε το σύστημα ανά πάσα χρονική στιγμή να βρίσκεται σε κατάσταση θερμοδυναμικής ισορροπίας. Τον εικοστό αιώνα η Θερμοδυναμική εξελίχθηκε και στην περιγραφή των *Μη-αντιστρεπτών μεταβολών*, όπου ο χρόνος εμφανίζεται ρητά ως μια μεταβλητή της θεωρίας. Το θεμέλιο της επέκτασης αυτής είναι η γενίκευση του Δεύτερου νόμου της Θερμοδυναμικής, η διατύπωση της οποίας δίδεται εδώ, και γενικότερα της Κλασικής Θερμοδυναμικής των καταστάσεων ισορροπίας. Μια σύντομη παρουσίαση της θεωρίας των Μη-αντιστρεπτών μεταβολών δίδεται στο ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ Η'.

<sup>1</sup>Ένας μαθηματικός θα έλεγε ότι το σύνολο των καταστάσεων ισορροπίας ενός μακροσκοπικού συστήματος είναι μια ομαλή (διαφορίσιμη) πολλαπλότητα (differential manifold) στην οποία μπορούμε να ορίσουμε διάφορες  $k$ -μορφές ( $k$  – forms). Για  $k = 0$  έχουμε για παράδειγμα τις παραγωγίσιμες συναρτήσεις και για  $k = 1$  τα τέλεια διαφορικά.

Σχήμα 1.2: Παράσταση μιας φυσικής ποσότητας που εξαρτάται από την ενέργεια  $E_i$  ενός υποσυστήματος  $i$ . Τα ακρότατα (ελάχιστα, μέγιστα, σαγματικά σημεία) αντιστοιχούν στις καταστάσεις ισορροπίας. Τα ενδιάμεσα σημεία της συνάρτησης είναι τιμές που μπορεί να έχει η ιδιότητα που μελετάμε κατά τη διάρκεια που οδεύει προς την ισορροπία. Οι διακεκομμένες καμπύλες παριστάνουν ομαλές παραγωγίσιμες συναρτήσεις που περιγράφουν μόνο καταστάσεις ισορροπίας του συστήματος.



Αναφερόμαστε συνεχώς στις θερμοδυναμικές ποσότητες. Ποιες είναι αυτές; Αυτό εξαρτάται από τα πειράματα που μελετάμε. Είναι σύνηθες στη Θερμοδυναμική να ορίζουμε ως ανεξάρτητες μεταβλητές τις ποσότητες που ελέγχουμε και εξαρτημένες εκείνες που μετρούμε. Για παράδειγμα, εάν ελέγχουμε την ποσότητα ενός αερίου, τον όγκο και τη θερμοκρασία, τότε η πίεση θα είναι μια συνάρτηση των παραπάνω ποσοτήτων. Σε άλλα πειράματα ίσως χρειασθεί να θεωρήσουμε την πίεση ως ανεξάρτητη μεταβλητή και τον όγκο ως εξαρτημένη. Πρέπει λοιπόν να μάθουμε να μετασχηματίζουμε συναρτήσεις από το ένα σύστημα ανεξάρτητων μεταβλητών στο άλλο. Αυτός είναι ένας από τους σκοπούς του μαθήματος.

Γνωρίζουμε τις αναλυτικές μορφές των θερμοδυναμικών ποσοτήτων; Δυστυχώς όχι πάντα. Σε αυτές τις περιπτώσεις μια άγνωστη συνάρτηση την περιγράφουμε τοπικά με μια ανάπτυξη κατά Taylor:

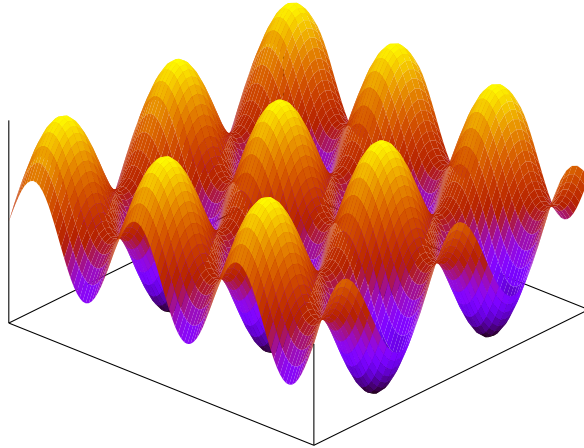
$$F(x) = F(x_0) + \left. \frac{dF(x)}{dx} \right|_{x=x_0} (x - x_0) + \frac{1}{2} \left. \frac{d^2F(x)}{dx^2} \right|_{x=x_0} (x - x_0)^2 + \dots \quad (1.2)$$

Συμπεραίνουμε ότι, όχι μόνο η τιμή μιας θερμοδυναμικής ποσότητας αλλά και η πρώτη παράγωγός της (ίσως και η δεύτερη) θα μας είναι απαραίτητη.

Ας έρθουμε τώρα στις θεμελιώδεις ερωτήσεις της Θερμοδυναμικής.

- **Πως θα αναγνωρίζουμε τις καταστάσεις ισορροπίας ενός συστήματος;**

Σχήμα 1.3: Παράσταση μιας φυσικής ποσότητας που εξαρτάται από δύο μεταβλητές. Τα ακρότατα (ελάχιστα, μέγιστα, σαγματικά σημεία) αντιστοιχούν στις καταστάσεις ισορροπίας. Τα ενδιάμεσα σημεία της συνάρτησης είναι τιμές που μπορεί να έχει η ιδιότητα που μελετάμε κατά τη διάρκεια που οδεύει προς την ισορροπία.



- Ποιες και πόσες είναι οι θεμελιώδεις φυσικές ποσότητες που απαιτούνται για την περιγραφή των καταστάσεων ενός μακροσκοπικού συστήματος;
- Καταλαβαίνουμε ότι, για κάθε σύστημα η ενέργεια, ο αριθμός των μορίων και ο όγκος είναι θεμελιώδεις φυσικές ποσότητες. Είναι όμως αρκετές για να περιγράψουν μονοσήμαντα τις καταστάσεις ισορροπίας; Πως περιγράφουμε τις ίδιες καταστάσεις ισορροπίας με διαφορετικά σύνολα φυσικών ποσοτήτων;
- Εάν έχω μια ποσότητα ενέργειας  $E$ , κατανεμημένη στα υποσυστήματα του συστήματος, από τον μεγάλο αριθμό διαμερίσεων που μπορώ να υποθέσω ποιά διαμέριση αντιστοιχεί στην κατάσταση ισορροπίας;

Μπορεί να είναι αδύνατο να βρούμε πως κατανέμεται η ενέργεια σε κάθε μόριο της ύλης ανά πάσα χρονική στιγμή, μπορούμε όμως να μετρήσουμε τον αριθμό των δυνατών μικροκαταστάσεων των μορίων και στις δύο βασικές θεωρίες της Φυσικής, την Κλασική και την Κβαντική Μηχανική.

Αυτή την επιπλέον πληροφορία για την μακροσκοπική κατάσταση του συστήματος την περιγράφω με μια νέα συνάρτηση της ενέργειας, του όγκου και του αριθμού των μορίων. Η σημαντική αυτή φυσική ποσότητα είναι η *Εντροπία*. Η

εντροπία είναι μια συνάρτηση που απαριθμεί όλες τις δυνατές μικροκαταστάσεις όλων των μορίων στο σύστημα για συγκεκριμένες τιμές της ενέργειας, του όγκου και του αριθμού των μορίων.

**Επειδή οι καταστάσεις ισορροπίας πρέπει να είναι ακρότατα μιας συνάρτησης, το Δεύτερο θερμοδυναμικό αξίωμα μας εγγυάται ότι τα μέγιστα της συνάρτησης της εντροπίας αντιστοιχούν στις καταστάσεις ισορροπίας. Αντιστρόφως, σε κάθε κατάσταση ισορροπίας η εντροπία παίρνει μέγιστη τιμή.**

Ο σκοπός του μαθήματος είναι :

- **Να αναδείξει τη μαθηματική δομή της Θερμοδυναμικής, έτσι απαλλάσσοντας τον φοιτητή από την απομνημόνευση εξισώσεων που συνήθως απαιτεί μια ιστορική παρουσίαση της θεωρίας,**
- **Κατανόηση των βασικών εννοιών,**
- **Εξοικείωση στους μαθηματικούς μετασχηματισμούς των θερμοδυναμικών συναρτήσεων μεταξύ εξαρτημένων και ανεξάρτητων ποσοτήτων, και**
- **Να επιλύουμε αριθμητικά προβλήματα και να δίδουμε τις σωστές απαντήσεις με τις σωστές μονάδες!**

Στις επόμενες παραγράφους έχουμε συγκεντρώσει τις βασικές έννοιες, αξιώματα, ποσότητες και μετασχηματισμούς που θα διδαχθούν σε αυτό το μάθημα. Επίσης, περιγράφουμε στα Παραρτήματα τις μαθηματικές μεθόδους που χρησιμοποιούμε και τα αναγκαία θεωρήματα. Το *Ιδανικό Αέριο* είναι το απλούστερο και παράλληλα χρήσιμο σε ορισμένες περιπτώσεις θερμοδυναμικό μοντέλο που διαθέτουμε. Εκθέτουμε του σχετικούς τύπους που αφορούν το Ιδανικό Αέριο στο τέλος αυτών των σημειώσεων αλλά εννοείται ότι τους χρησιμοποιούμε από την αρχή του μαθήματος μια και μας βοηθούν στην κατανόηση πολλών εννοιών και μεθόδων.

Στο κεφάλαιο αυτό συνοψίζουμε τη βασική θεωρία της Θερμοδυναμικής και στο επόμενο κεφάλαιο αναλύουμε τις έννοιες που εισάγουμε εδώ και αποδεικνύουμε τους μαθηματικούς τύπους. Στο κεφάλαιο Εφαρμογές παρουσιάζουμε εξισώσεις για το Ιδανικό Αέριο και άλλους βασικούς τύπους της Θερμοδυναμικής ως ασκήσεις που πρέπει να λυθούν. Σε καμιά περίπτωση οι σημειώσεις αυτές δεν αντικαθιστούν το μάθημα της Θερμοδυναμικής στην αίθουσα διδασκαλίας όπου η ενεργή παρουσία των φοιτητών είναι απαραίτητη.

## **1.2 Ευχαριστίες**

Η ύλη που εμφανίζεται σε αυτές τις σημειώσεις συνεχώς βελτιώνεται χάριν στις ερωτήσεις και παρατηρήσεις επιμελών φοιτητών. Ευχαριστώ ιδιαίτερα εκείνους τους φοιτητές το ενδιαφέρον των οποίων κάνει το διδάσκοντα να ψάχνει για νέους τρόπους προσέγγισης και μετάδοσης του μαθήματος της Θερμοδυναμικής.

### 1.3 Σημαντικοί Σταθμοί στην Εξέλιξη της Θερμοδυναμικής

Μελετώντας την ιστορική εξέλιξη της Κλασικής Θερμοδυναμικής ξεχωρίζουμε πέντε σημαντικές εργασίες που θεμελίωσαν και έδωσαν ώθηση στην ανάπτυξη και ωρίμανση της θεωρίας:

1. Τη δημοσίευση της εργασίας του **Sadi Carnot (1824) [1]**, στην οποία μελετάται η απόδοση των θερμικών μηχανών και δίνεται μια έκφραση του Δεύτερου νόμου της Θερμοδυναμικής. Ο Clapeyron (1834) [2] συνέβαλε στην διάδοση και αποσαφήνιση των ιδεών του Carnot, οι οποίες συνοψίζονται στο παρακάτω θεώρημα.

*‘Η απόδοση ενός **αντιστρεπτού κύκλου** Carnot εξαρτάται μόνο από τις θερμοκρασίες των δύο δεξαμενών θερμότητας με τις οποίες μια μηχανή βρίσκεται σε επαφή και είναι η ίδια για κάθε ουσία που χρησιμοποιείται για τη μεταφορά της θερμότητας.*

*Η μέγιστη απόδοση της θερμικής μηχανής επιτυγχάνεται για **αντιστρεπτές διαδικασίες**’.*

2. Ο **Rudolf Clausius (1850) [3]** εισάγει τη συνάρτηση της εντροπίας και διατυπώνει τον Δεύτερο νόμο της Θερμοδυναμικής. Ξεκινώντας με τη διαπίστωση ότι

*η θερμότητα δεν μπορεί να περάσει (αυθόρμητα) από το ψυχρότερο στο θερμότερο σώμα, σε μια σειρά από δημοσιεύσεις ορίζει τη μεταβολή της εντροπίας ως το λόγο της μεταφερόμενης θερμότητας ως προς τη θερμοκρασία, και διατυπώνει τον Δεύτερο νόμο της θερμοδυναμικής.*

*‘Για **μη-αντιστρεπτές διαδικασίες σε ένα αδιαβατικά κλειστό σύστημα** με αρχική και τελική κατάσταση σε ισορροπία, η συνολική μεταβολή της εντροπίας είναι μια θετική ποσότητα ή μηδέν. Για **αντιστρεπτές μεταβολές του αδιαβατικού συστήματος η εντροπία της τελικής κατάστασης είναι ίση με αυτήν της αρχικής κατάστασης του συστήματος.**’*

Οι ιδέες του Clausius πυροδότησαν εκτεταμένες μελέτες τις επόμενες δεκαετίες και μεταξύ των μελετητών ήσαν ο **Lord Kelvin (William Thomson) (1848)** και **Max Planck (1897)**. Ο πρώτος επαναδιατύπωσε τον Δεύτερο νόμο (1851) ως

*‘Δεν είναι δυνατόν να μετατρέψουμε πλήρως μια ποσότητα θερμότητας σε μηχανικό έργο με κυκλικές διαδικασίες’, ο δε Planck [4] ως*

*‘για κάθε διαδικασία που γίνεται στη φύση, το άθροισμα των εντροπιών όλων των σωμάτων που συμμετέχουν στη διαδικασία αυξάνει ή διατηρεί τη συνολική εντροπία. Για αντιστρεπτές διαδικασίες η εντροπία μένει σταθερή.’*

Οι Uhlenbeck και Ford [5] γενίκευσαν τη διατύπωση του Planck αναγνωρίζοντας ότι,

για κάθε *μη-αντιστρεπτή ή αυθόρμητη διαδικασία η εντροπία ΠΑΝΤΑ αυξάνει.*

3. Ο τρίτος σημαντικός σταθμός της Κλασικής Θερμοδυναμικής οφείλεται στον **Ludwig Boltzmann, 1866 [6]**, ο οποίος δίνει τη στατιστική ερμηνεία της εντροπίας και του Δεύτερου νόμου της θερμοδυναμικής. Η ερμηνεία των μακροσκοπικών ιδιοτήτων της ύλης ως μέσες τιμές πάνω από τις μικροσκοπικές καταστάσεις των ατόμων (μορίων) θεμελιώνει τον κλάδο της Στατιστικής Μηχανικής.
4. Η επόμενη σημαντική συνεισφορά στην Κλασική Θερμοδυναμική έγινε από τον **Josiah Willard Gibbs (1876) [7]**, ο οποίος θεωρεί τις θερμοδυναμικές καταστάσεις ως **καταστάσεις ισορροπίας** και τη θερμοδυναμική ως τη θεωρία μελέτης των καταστάσεων ισορροπίας. Επομένως, μπορεί να θεωρηθεί ως ο θεμελιωτής της **Γεωμετρικής Θερμοδυναμικής (Γεωμετροθερμοδυναμική) [8]**. Σύμφωνα με τον Gibbs ο Δεύτερος νόμος διατυπώνεται ως

*‘Για ένα **μονωμένο σύστημα** μεταβολές από την κατάσταση ισορροπίας, οι οποίες διατηρούν την ενέργεια, έχουν ως αποτέλεσμα τη μείωση της εντροπίας (μη-αντιστρεπτές μεταβολές), δηλ. η εντροπία λαμβάνει μια μέγιστη τιμή στην κατάσταση ισορροπίας. Για αντιστρεπτές μεταβολές η εντροπία δεν αλληιάζει.’*

5. Τέλος, ο **Κωνσταντίνος Καραθεοδωρή (1909) [9]**, μαθηματοποιεί τη Θερμοδυναμική εισάγοντας τις διαφορικές μορφές και εξισώσεις Pfaff. Με την **αξιωματική** θεμελίωση της Κλασικής Θερμοδυναμικής ο Καραθεοδωρή ανοίγει το δρόμο για την εφαρμογή των σύγχρονων μαθηματικών του εικοστού αιώνα στη διερεύνηση του Δεύτερου νόμου, και ειδικότερα την ερμηνεία της εντροπίας [10, 11]. Ο Καραθεοδωρή χρησιμοποιώντας τοπολογικές έννοιες διατύπωσε τον Δεύτερο νόμο βασιζόμενος στο θεώρημα:

*‘Σε κάθε γειτονιά οποιασδήποτε αρχικής κατάστασης ( $S$ ) ενός θερμικά μονωμένου συστήματος (δηλ. επιτρέπονται μόνο αδιαβατικές διεργασίες) υπάρχουν καταστάσεις ( $S'$ ), οι οποίες με τις αντίστοιχες γειτονιές τους, **ΔΕΝ** προσεγγίζονται με **αδιαβατικές διαδικασίες** από την αρχική κατάσταση  $S$ .’*

Αποδεικνύεται ότι, οι καταστάσεις που είναι μη-προσπελάσιμες είναι αυτές που παραβιάζουν τον Δεύτερο νόμο όπως διατυπώθηκε από τον Kelvin ή από τον Clausius.

Παρόλα αυτά υπήρχαν και οι πολέμιοι της προσέγγισης Καραθεοδωρή. Μεταξύ αυτών ο Mark W. Zemansky [12, 13]. Με ένα ασυνήθιστο ύφος κριτικής για την επιστημονική βιβλιογραφία προσπαθεί να υποβιάσει τη μαθηματική προσέγγιση του Καραθεοδωρή στη θερμοδυναμική, η οποία παρεπιπτόντως ελαχιστοποιεί την αναφορά σε εμπειρικές αρχές. Αλλά αυτό ακριβώς που



ήθελε να απαξιώσει ο Zemansky είναι και το νέο που έφερε ο Καραθεοδωρή - **την περιγραφή της Θερμοδυναμικής με τα ίδια μαθηματικά που χρησιμοποιούνται για τη γεωμετρική ερμηνεία όλων των φυσικών θεωριών.**

Μετά τη δημοσίευση της εργασίας του Καραθεοδωρή, η οποία έγινε με υπόδειξη του Max Born, πολλοί άξιοι ερευνητές συνεισέφεραν στην παραπέρα εξέλιξη και γενίκευση της Κλασικής Θερμοδυναμικής ως μια αξιωματική θεωρία [14, 15].

Ιδιαίτερα, η εκτίμηση μου είναι ότι, η εργασία των **Balian** και **Valentin (2001)** [16], που θεμελιώνει τη Θερμοδυναμική ως μια **Χαμιλτονιανή Συμπλεκτική Θεωρία**, την εκσυγχρονίζει όσον αφορά τη μαθηματική της περιγραφή και την καθιστά ισοδύναμη με τις άλλες θεωρίες της φυσικής - κλασική μηχανική, ηλεκτρομαγνητισμό, σχετικότητα και κβαντική μηχανική.<sup>2</sup>

Στις επόμενες σελίδες ακολουθεί μια καταγραφή των σημαντικότερων δημοσιεύσεων και επιτευγμάτων της θεωρίας με χρονολογική σειρά. Η πληροφορία αντλήθηκε από τις αναφορές που παρέχονται [1-23] και φυσικά από την wikipedia και την πληθώρα των αναφορών και συνδέσεων που δίνονται εκεί.

### 1.3.1 17ος αιώνας

1. **Francis Bacon, 1620**,<sup>3</sup> ανέφερε ότι,  
... το πραγματικό νόημα της θερμότητας ή η ίδια η ουσία της θερμότητας δεν είναι τίποτα άλλο από κίνηση.

[https://en.wikipedia.org/wiki/Francis\\_Bacon](https://en.wikipedia.org/wiki/Francis_Bacon).

[https://en.wikipedia.org/wiki/An\\_Experimental\\_Enquiry\\_Concerning\\_the\\_Source\\_of\\_the\\_Heat\\_which\\_is\\_Excited\\_by\\_Friction#](https://en.wikipedia.org/wiki/An_Experimental_Enquiry_Concerning_the_Source_of_the_Heat_which_is_Excited_by_Friction#).

2. **Robert Boyle, 1662**, διατυπώνει τον νόμο του για τα ιδανικά αέρια,

$$PV = \text{constant.}$$

[https://en.wikipedia.org/wiki/Robert\\_Boyle](https://en.wikipedia.org/wiki/Robert_Boyle).

### 1.3.2 18ος αιώνας

1. **Guyton de Morveau, 1787**, εισήγαγε τον όρο **calorique (caloric)**.

[https://en.wikipedia.org/wiki/Louis-Bernard\\_Guyton\\_de\\_Morveau](https://en.wikipedia.org/wiki/Louis-Bernard_Guyton_de_Morveau)

[https://en.wikipedia.org/wiki/Caloric\\_theory](https://en.wikipedia.org/wiki/Caloric_theory).

<sup>2</sup>Για πρόσφατες δημοσιεύσεις δεξ:

Stavros C. Farantos. *Hamiltonian thermodynamics in the extended phase space: a unifying theory for non-linear molecular dynamics and classical thermodynamics*. J Math Chem, 58(6):1247-1280, 2020.

Stavros C. Farantos. *Hamiltonian classical thermodynamics and chemical kinetics*. Physica D, 417, 132813, 2021.

<sup>3</sup>Στις περιπτώσεις που δεν ενεργοποιείται η σύνδεση κάνετε τη διεύθυνση copy & paste στον browser που χρησιμοποιείτε.

2. **Antoine-Laurent de Lavoisier, 1789**, θεωρούσε τη θερμότητα (caloric) ως ένα πραγματικό στοιχείο και το συμπεριέλαβε μεταξύ των μέχρι τότε γνωστών χημικών στοιχείων.  
[https://en.wikipedia.org/wiki/Antoine\\_Lavoisier](https://en.wikipedia.org/wiki/Antoine_Lavoisier).
3. **Benjamin Thompson (Count Rumford), 1798**, διατύπωσε την άποψη ότι, η θερμότης δεν είναι ρευστό που ελευθερώνεται από το υλικό αλλά το αποτέλεσμα της μετατροπής έργου σε θερμότητα.  
[https://en.wikipedia.org/wiki/Benjamin\\_Thompson](https://en.wikipedia.org/wiki/Benjamin_Thompson).
4. **Joseph Black, 1799**, έκανε τις πρώτες μελέτες θερμιδομετρίας.  
*Θεωρούσε τη θερμότητα ως ουσία που προστίθεται και αφαιρείται από τα υλικά σώματα.*  
[https://en.wikipedia.org/wiki/Joseph\\_Black](https://en.wikipedia.org/wiki/Joseph_Black).

### 1.3.3 19ος αιώνας

1. **Joseph Louis Gay-Lussac, 1802**, διατυπώνει τον νόμο του για τα ιδανικά αέρια,

$$P = \text{constant} \times T.$$

- [https://en.wikipedia.org/wiki/Joseph\\_Louis\\_Gay-Lussac](https://en.wikipedia.org/wiki/Joseph_Louis_Gay-Lussac).
2. **Jean Baptiste Biot, 1804**, ασχολήθηκε με τη διάδοση της θερμότητας, Memoire sur la propagation de la chaleur, lu a la Classe des Sciences Mathematiques et Physiques de l'Institut National, Bibliotheque Britannique 27 (1804/1805), 310-329.  
[https://en.wikipedia.org/wiki/Jean-Baptiste\\_Biot](https://en.wikipedia.org/wiki/Jean-Baptiste_Biot).
  3. **Pierre Simon Laplace, 1822**, ασχολήθηκε με τη θεωρία του ήχου και της θερμότητας.  
Traité de Mécanique Céleste, Tome 4, Paris, Bachelier CEuvres Completes de Laplace, Tome 4, Paris, Gauthier-Villars, 1880.  
[https://en.wikipedia.org/wiki/Pierre-Simon\\_Laplace](https://en.wikipedia.org/wiki/Pierre-Simon_Laplace).
  4. **Joseph Fourier, 1822**, Επίσης, Théorie analytique de la chaleur (The Analytic Theory of Heat)  
[https://en.wikipedia.org/wiki/Joseph\\_Fourier](https://en.wikipedia.org/wiki/Joseph_Fourier).
  5. **Nicolas Léonard Sadi Carnot, 1824**, δημοσιεύει τις ερευνές του στο βιβλίο, 'Réflexions sur la puissance motrice du feu et sur les machines propres à développer cette puissance. Paris: Bachelier. (Reflections on the motive power of fire and on machines fitted to develop that power - Σκέψεις για την κινητήρια δύναμη της φωτιάς και μηχανές προσαρμοσμένες να αναπτύξουν αυτή τη δύναμη)'.  
[https://en.wikipedia.org/wiki/Nicolas\\_Léonard\\_Sadi\\_Carnot](https://en.wikipedia.org/wiki/Nicolas_Léonard_Sadi_Carnot).

Σε αυτή την εργασία εισάγονται οι έννοιες των **κυκλικών διεργασιών** και της **αντιστρεπτότητας** και αποδεικνύεται ότι, η μέγιστη απόδοση της μηχανής επιτυγχάνεται για **κυκλικές αντιστρεπτές** διαδικασίες και ότι η απόδοση αυτή είναι συνάρτηση μόνο των θερμοκρασιών των δύο θερμικών δεξαμενών με τις οποίες βρίσκεται σε επαφή η μηχανή. Θεωρούσε τη θερμότητα ως ουσία.

<https://en.wikipedia.org/wiki/Book:Thermodynamics>

[https://en.wikipedia.org/wiki/Nicolas\\_L%C3%A9onard\\_Sadi\\_Carnot](https://en.wikipedia.org/wiki/Nicolas_L%C3%A9onard_Sadi_Carnot).

6. **Benoît Paul Émile Clapeyron, 1834**, διέδωσε και αποσαφήνισε την εργασία του Sadi Carnot. Διατύπωσε τον *Δεύτερο νόμο της θερμοδυναμικής κατά Carnot* και την καταστατική εξίσωση των ιδανικών αερίων όπως τη γνωρίζουμε σήμερα

$$PV = nRT.$$

“Mémoire sur la Puissance Motrice de la Chaleur”. Journal de l’Ecole Royale Polytechnique (in French). Paris: De l’Imprimerie Royale. Vingt-troisième cahier, Tome XIV: 153-190.

[https://en.wikipedia.org/wiki/Beno%C3%AEt\\_Paul\\_%C3%89mile\\_Clapeyron](https://en.wikipedia.org/wiki/Beno%C3%AEt_Paul_%C3%89mile_Clapeyron).

7. **Siméon Denis Poisson, 1835**, Επίσης, ασχολήθηκε με τη θερμότητα Theorie Mathématique de la Chaleur, Paris, Bachelier.

[https://en.wikipedia.org/wiki/Sim%C3%A9on\\_Denis\\_Poisson](https://en.wikipedia.org/wiki/Sim%C3%A9on_Denis_Poisson).

8. **Karl Friedrich Mohr, 1837**, πρώτος έγραψε ότι, *η ίδια ποσότητα δύναμης (εννοεί ενέργεια) μπορεί να εμφανισθεί ως κίνηση, έλξη, ηλεκτρισμός, φως και μαγνητισμός.*

[https://en.wikipedia.org/wiki/Karl\\_Friedrich\\_Mohr](https://en.wikipedia.org/wiki/Karl_Friedrich_Mohr).

9. **Julius Robert von Mayer, 1842**, διατύπωσε την άποψη ότι, *θερμότης και έργο είναι ίδια οντότητα που σήμερα ονομάζουμε ενέργεια*, αλλά που ο ίδιος ονόμασε *δύναμη*.

[https://en.wikipedia.org/wiki/Julius\\_von\\_Mayer](https://en.wikipedia.org/wiki/Julius_von_Mayer).

10. **James Prescott Joule, 1843**, μέτρησε με ακρίβεια το ισοδύναμο μηχανικού έργου σε θερμότητα.

[https://en.wikipedia.org/wiki/James\\_Prescott\\_Joule](https://en.wikipedia.org/wiki/James_Prescott_Joule).

11. **William Robert Grove, 1846** εδημοσίευσε το βιβλίο, On the correlation of physical forces όπου διατυπώνεται ο Πρώτος νόμος της Θερμοδυναμικής.

[https://en.wikipedia.org/wiki/William\\_Robert\\_Grove](https://en.wikipedia.org/wiki/William_Robert_Grove).

12. **Hermann von Helmholtz, 1847**, επίσης, εξέτασε τον νόμο διατήρησης της ενέργειας.

[https://en.wikipedia.org/wiki/Hermann\\_von\\_Helmholtz](https://en.wikipedia.org/wiki/Hermann_von_Helmholtz).

13. **William Thomson, Lord Kelvin, 1848**, εισήγαγε την κλίμακα της απόλυτης θερμοκρασίας και δίνει μια νέα διατύπωση του Δεύτερου νόμου της θερμοδυναμικής (1851). Θεωρεί αντιστρεπτές διαδικασίες όχι αναγκαία κυκλικές.

[https://en.wikipedia.org/wiki/William\\_Thomson%2C\\_1st\\_Baron\\_Kelvin](https://en.wikipedia.org/wiki/William_Thomson%2C_1st_Baron_Kelvin).

14. **William John Macquorn Rankine, 1853**, εισάγει την έννοια της **ενεργούς θερμότητας**,  $H$ , και του **δυναμικού θερμότητας**,  $F$ , (διαχωρισμός της ενέργειας σε κινητική και δυναμική). Επίσης, ο όρος **αδιαβατικός** αποδίδεται σε αυτόν.

[https://en.wikipedia.org/wiki/William\\_John\\_Macquorn\\_Rankine](https://en.wikipedia.org/wiki/William_John_Macquorn_Rankine).

15. **Rudolph Clausius, 1850**, διατυπώνει τον Δεύτερο νόμο της θερμοδυναμικής και εισάγει τη συνάρτηση της εντροπίας - **ΕΝΤΡΟΠΙΑ** (εν-τροπία, τρέπω).

[https://en.wikipedia.org/wiki/Rudolf\\_Clausius](https://en.wikipedia.org/wiki/Rudolf_Clausius).

16. **Ludwig Boltzmann, 1866**, δίνει τη στατιστική ερμηνεία της εντροπίας και του Δεύτερου νόμου της θερμοδυναμικής.

$$S = k_B \ln(\Omega)$$

[https://en.wikipedia.org/wiki/Ludwig\\_Boltzmann](https://en.wikipedia.org/wiki/Ludwig_Boltzmann).

17. **Josiah Willard Gibbs, 1876**, Θεωρεί τις θερμοδυναμικές καταστάσεις ως καταστάσεις ισορροπίας και τη θερμοδυναμική ως τη θεωρία μελέτης των καταστάσεων ισορροπίας. Ιδρυτής της **Γεωμετρικής Θερμοδυναμικής (Γεωμετροθερμοδυναμική)** και **Χημικής Θερμοδυναμικής**.

[https://en.wikipedia.org/wiki/Josiah\\_Willard\\_Gibbs](https://en.wikipedia.org/wiki/Josiah_Willard_Gibbs).

18. **James Clerk Maxwell, 1874**, κατασκευάζει τριδιάστατα μοντέλα των γεωμετρικών επιφανειών του Gibbs, (όγκο— $x$ , εντροπία— $y$ , ενέργεια— $z$ ). Ανέπτυξε την κινητική θεωρία των αερίων. Επίσης, Theory of Heat, London, Longmans Green and Co., 1871.

[https://en.wikipedia.org/wiki/James\\_Clerk\\_Maxwell](https://en.wikipedia.org/wiki/James_Clerk_Maxwell).

19. **Jacobus Henricus van't Hoff, 1884**, Μελετά τις καταστάσεις ισορροπίας χημικών αντιδράσεων. Οι Svante Arrhenius, Jacobus Henricus van't Hoff και Friedrich Wilhelm Ostwald θεωρούνται θεμελιωτές της Φυσικοχημείας.

[https://en.wikipedia.org/wiki/Jacobus\\_Henricus\\_van\\_%27t\\_Hoff](https://en.wikipedia.org/wiki/Jacobus_Henricus_van_%27t_Hoff).

20. **Svante Arrhenius, 1889**, Γνωστός για την εξίσωσή του στη χημική κινητική. Οι Svante Arrhenius, Jacobus Henricus van't Hoff και Friedrich Wilhelm Ostwald θεωρούνται θεμελιωτές της Φυσικοχημείας.

[https://en.wikipedia.org/wiki/Svante\\_Arrhenius](https://en.wikipedia.org/wiki/Svante_Arrhenius).

21. **Friedrich Wilhelm Ostwald, 1892**, Μετέφρασε τις εργασίες του Gibbs στα Γερμανικά. Οι Svante Arrhenius, Jacobus Henricus van't Hoff και Friedrich Wilhelm Ostwald θεωρούνται θεμελιωτές της Φυσικοχημείας.  
[https://en.wikipedia.org/wiki/Wilhelm\\_Ostwald](https://en.wikipedia.org/wiki/Wilhelm_Ostwald).
22. **Gyula (Julius) Farkas, 1895**, αποδεικνύει ότι η απόλυτη θερμοκρασία εμφανίζεται ως ολοκληρωτικός διαιρέτης της θερμότητας.  
[https://en.wikipedia.org/wiki/Gyula\\_Farkas\\_\(natural\\_scientist\)](https://en.wikipedia.org/wiki/Gyula_Farkas_(natural_scientist)).
23. **Max Planck, 1897**, Δίνει το δικό του ορισμό του Δεύτερου νόμου της θερμοδυναμικής, *Διαλέξεις επί της θερμοδυναμικής*, 1897, και διατυπώνει τον *Τρίτο Νόμο της θερμοδυναμικής*.  
[https://en.wikipedia.org/wiki/Max\\_Planck](https://en.wikipedia.org/wiki/Max_Planck).
24. **Georg Ferdinand Helm, 1898**, εισάγει τις έννοιες **εκτατικές** και **εντατικές** παράμετροι (ή μεταβλητές ή συντεταγμένες). *Die Energetik*, Veit, Leipzig, 1898.  
[https://en.wikipedia.org/wiki/Georg\\_Helm](https://en.wikipedia.org/wiki/Georg_Helm).
25. **Henry Louis Le Châtelier, 1899, Αρχή Le Châtelier**. Μετέφρασε τις εργασίες του Gibbs στα Γαλλικά.  
[https://en.wikipedia.org/wiki/Henry\\_Louis\\_Le\\_Ch%C3%A2telier](https://en.wikipedia.org/wiki/Henry_Louis_Le_Ch%C3%A2telier).

#### 1.3.4 20ος αιώνας

1. **Walther Nernst, 1906**, συνεισφέρει με τη διατύπωση του θεώρηματος για τον μηδενισμό διαφορών εντροπίας στο όριο της μηδενικής απόλυτης θερμοκρασίας.  
[https://en.wikipedia.org/wiki/Walther\\_Nernst](https://en.wikipedia.org/wiki/Walther_Nernst).
2. **Constantine Carathéodory, 1909**, Δημοσιεύει την πρώτη *Αξιοματική θεωρία της θερμοδυναμικής*. [17]  
[https://en.wikipedia.org/wiki/Constantin\\_Carath%C3%A9odory](https://en.wikipedia.org/wiki/Constantin_Carath%C3%A9odory).
3. **Paul Ehrenfest, 1911**, ορίζει με συστηματικό τρόπο τις θερμοδυναμικές παραμέτρους (μεταβλητές/συντεταγμένες). *Z. Physik*, 77, 237, 1911.  
[https://en.wikipedia.org/wiki/Paul\\_Ehrenfest](https://en.wikipedia.org/wiki/Paul_Ehrenfest).
4. **Richard Chace Tolman, 1917**, καθιερώνει τους όρους *εκτατικές και εντατικές* παράμετροι. *Physics Review*, 9, 237, 1917.  
[https://en.wikipedia.org/wiki/Richard\\_C.\\_Tolman](https://en.wikipedia.org/wiki/Richard_C._Tolman).

5. **Gilbert Newton Lewis 1923**, ομοίως,  
Lewis, G. N. and Merle Randall (1923) *Thermodynamics and the Free Energies of Chemical Substances*, McGraw-Hill.  
[https://en.wikipedia.org/wiki/Gilbert\\_N.\\_Lewis](https://en.wikipedia.org/wiki/Gilbert_N._Lewis).
6. **Tatjana Ehrenfest-Afanasjeva, 1925**, αναφέρει τον μηδενικό νόμο της θερμοδυναμικής.  
[https://en.wikipedia.org/wiki/Tatyana\\_Afanasyeva](https://en.wikipedia.org/wiki/Tatyana_Afanasyeva).
7. **A. Landé, 1926**, επίσης, δίνει αναφορά στον μηδενικό νόμο της θερμοδυναμικής.  
<https://en.wikipedia.org/wiki/>.
8. **Théophile De Donder, 1927**, εισάγει την έννοια της **συγγένειας** (affinity) και τις **μη-αντιστρεπτές χημικές διεργασίες**. De Donder, T., Van Ryselberghe, P., Affinity. 1936, Menlo Park, CA: Stanford University Press.  
[https://en.wikipedia.org/wiki/Th%C3%A9ophile\\_de\\_Donder](https://en.wikipedia.org/wiki/Th%C3%A9ophile_de_Donder).
9. **Lars Onsager, 1931**, αποδεικνύει τις σχέσεις αμοιβαιότητας για **μη-αντιστρεπτές διαδικασίες πλησίον της κατάστασης ισορροπίας**. Lars Onsager, Reciprocal relations in irreversible processes. Phys. Rev., 37 (1931), 405-426.  
[https://en.wikipedia.org/wiki/Lars\\_Onsager](https://en.wikipedia.org/wiki/Lars_Onsager).
10. **Ilya Prigogine, 1947**, θεμελίωσε τη μοντέρνα ερμηνεία της εντροπίας και την επέκτασή της στις **μη-αντιστρεπτές διαδικασίες**. Ερμηνεύει τις **Δομές Απόσβευσης**. Prigogine, I., Etude Thermodynamique des Processus Irreversibles. 1947, Desoer: Liege.  
[https://en.wikipedia.org/wiki/Ilya\\_Prigogine](https://en.wikipedia.org/wiki/Ilya_Prigogine).
11. **Claude E. Shannon, 1948**, Συνδέει την εντροπία με τη θεωρία της πληροφορίας.  
[https://en.wikipedia.org/wiki/Entropy\\_in\\_thermodynamics\\_and\\_information\\_theory](https://en.wikipedia.org/wiki/Entropy_in_thermodynamics_and_information_theory).
12. **Marc Waldo Zemansky, 1957**, εμπειριστής πολέμιος του Καραθεοδωρή. Zemansky, Mark W. (1937). Heat and Thermodynamics: an Intermediate Textbook for Students of Physics, Chemistry, and Engineering New York : McGraw-Hill Publishing Company.  
[https://en.wikipedia.org/wiki/Mark\\_Zemansky](https://en.wikipedia.org/wiki/Mark_Zemansky).
13. **Enrico Fermi, 1957**, δέχεται την κατά Planck διατύπωση του Δεύτερου νόμου της θερμοδυναμικής, η εντροπία του σύμπαντος (απομονωμένου) αυξάνει και όχι τη γενικότερη διατύπωση Καραθεοδωρή - η εντροπία ενός **αδιαβατικά κλειστού** συστήματος αυξάνει, Thermodynamics, Prentice-Hall, 1937.  
[https://en.wikipedia.org/wiki/Enrico\\_Fermi](https://en.wikipedia.org/wiki/Enrico_Fermi).

14. **Hans Adolph Buchdahl, 1958**, αναφέρει τις εργασίες του Καραθεοδωρή, υποστηρικτικά. Εισάγει στη θερμοδυναμική τη θεωρία των ολοκληρώσιμων συστημάτων.  
[https://en.wikipedia.org/wiki/Hans\\_Adolph\\_Buchdahl](https://en.wikipedia.org/wiki/Hans_Adolph_Buchdahl).
15. **Herbert B. Callen, 1960**, συγγραφέας του δημοφιλούς και με μεγάλη επιρροή στη διδασκαλία της θερμοδυναμικής βιβλίου *Thermodynamics and an Introduction to Thermostatistics, 1960, J. Wiley & Sons Inc., New York*.  
[https://en.wikipedia.org/wiki/Herbert\\_Callen](https://en.wikipedia.org/wiki/Herbert_Callen).
16. **Peter Landsberg, 1964**, αποδεικνύει ότι για απλά συστήματα η Αρχή του Kelvin συνεπάγεται την Αρχή Καραθεοδωρή (Nature, 201, 485-486, 1964).  
<http://www.telegraph.co.uk/news/obituaries/7741783/Professor-Peter-Landsberg.html>.
17. **Robin Giles, 1964**, Υποστηρίζει την Αξιοματική Θερμοδυναμική του Καραθεοδωρή και θεμελιώνει αυστηρά την μαθηματική προσέγγισή του. *Mathematical foundations of thermodynamics*, Oxford, Pergamon, 1964.  
[https://en.wikipedia.org/wiki/Adiabatic\\_accessibility](https://en.wikipedia.org/wiki/Adiabatic_accessibility).
18. **Otto Redlich, 1968**, περί τρίτου νόμου της θερμοδυναμικής. *Fundamental thermodynamics since Crathéodory*, Reviews of Modern Physics, 403, 556-563, 1968.  
[https://en.wikipedia.org/wiki/Otto\\_Redlich](https://en.wikipedia.org/wiki/Otto_Redlich).
19. **J. B. Boyling, 1972**, αξιοματική θεμελίωση της θερμοδυναμικής, *An axiomatic approach to classical thermodynamics*, Proceedings of the Royal Society of London, 329, 35-72, 1972.
20. **Robert Hermann, 1973, 1974** αναπτύσσει τη γεωμετρική θεωρία της θερμοδυναμικής, *Geometry, Physics, and Systems, 1973*. [18]  
*Geometric Structure Theory of Systems - Control Theory and Physics, Part A, 1974*. [19]  
[https://en.wikipedia.org/wiki/Robert\\_Hermann\\_\(mathematician\)](https://en.wikipedia.org/wiki/Robert_Hermann_(mathematician)).
21. **Frank Weinhold, 1975-78**, ορίζει μια μετρική και αναπτύσσει την Riemannian γεωμετρία της θερμοδυναμικής, *Classical and Geometrical Theory of Chemical and Phase Thermodynamics, 2009*. [20]
22. **George Ruppeiner, 1979**, αναπτύσσει την θερμοδυναμική θεωρία των διακυμάνσεων *Riemannian geometry in thermodynamic fluctuation theory, 1995*. [21, 22]

23. **Elliott H. Lieb and Jakob Yngvason, 1999**, αξιωματική θεμελίωση της θερμοδυναμικής,  
*The physics and mathematics of the second law of thermodynamics*, Physics Reports, 310, 1-96, 1999.  
[https://en.wikipedia.org/wiki/Adiabatic\\_accessibility](https://en.wikipedia.org/wiki/Adiabatic_accessibility).

### 1.3.5 21ος αιών

1. **Jos Uffink, 2001**, περί ασυμμετρίας του χρόνου και βέλους του χρόνου.  
*Bluff your way in the second law of thermodynamics*, arXiv cond-matter 0005326v2, 2008. [23]  
[https://en.wikipedia.org/wiki/Philosophy\\_of\\_physics](https://en.wikipedia.org/wiki/Philosophy_of_physics).
2. **Roger Balian** και **P. Valentin, 2001**, αναπτύσσουν την *Χαμιλτονιανή δομή της θερμοδυναμικής*.  
*Hamiltonian structure of thermodynamics with gauge*, Eur. Phys. J. B 21, 269-282, 2001.



# Βιβλιογραφία

- [1] Nicolas Léonard Sadi Carnot, *Réflexions sur la puissance motrice du feu et sur les machines propres à développer cette puissance*, Paris: Bachelier, 1824. [9](#)
- [2] Benoît Paul Émile Clapeyron, *Mémoire sur la Puissance Motrice de la Chaleur*. Journal de l'École Royale Polytechnique (in French). Paris: De l'Imprimerie Royale. Vingt-troisième cahier, Tome XIV: 153-190, 1834. [9](#)
- [3] Rudolf Clausius, *On a Modified Form of the Second Fundamental Theorem in the Mechanical Theory of Heat*, Philos. Mag. 4. **12(77)** pp. 81-98, 1856. [9](#)
- [4] Max Planck, *Treatise on Thermodynamics*, Dover Publications, Inc., New York, 1945. [9](#)
- [5] G. E. Uhlenbeck, G. W. Ford, *Lectures in Statistical Mechanics*, American Mathematical Society, Providence RI, 1963. [10](#)
- [6] Ludwig Boltzmann, *Über die Mechanische Bedeutung des Zweiten Hauptsatzes der Wärmetheorie*, Wiener Berichte. **53** pp. 195-220, 1866. [10](#)
- [7] Josiah Willard Gibbs, *On the equilibrium of heterogeneous substances*, Trans. Conn. Acad., **3**, 108-248, 343-524, 1876/1878. [10](#)
- [8] Herbert B. Callen, *Thermodynamics and an Introduction to Thermostatistics*, John Wiley and Sons, Inc., 1985. [10](#)
- [9] Constantine Caratheodory, *Untersuchungen über die Grundlagen der Thermodynamik*, Math. Ann. **67**, pp. 355-386, Ges. Math. Schr. II 131{166, 1909. [10](#)
- [10] Peter Salamon, Bjarne Andresen, James Nulton, Andrzej K. Konopka, *The mathematical structure of thermodynamics*, <http://www.sci.sdsu.edu/salamon/MathThermoStates.pdf>. [10](#)
- [11] Theodore Frankel, *The Geometry of Physics: An Introduction*, Cambridge University Press, Third edition 2012, *Heuristic Thermodynamics via Caratheodory, Chapter 6.3*. [10](#)

- [12] M. W. Zemansky, *Fashions in Thermodynamics*, American Journal of Physics **25**, 349, 1957. [10](#)
- [13] M. W. Zemansky, *Kelvin and Caratheodory - A Reconciliation*, American Journal of Physics **34**, 914 1966. [10](#)
- [14] J. B. Boyling, *An axiomatic approach to classical thermodynamics*, Proceedings of the Royal Society of London, **329**, pp. 35-72, 1972. [11](#)
- [15] Elliott H. Lieb and Jakob Yngvason, *The physics and mathematics of the second law of thermodynamics*, Physics Reports, 310, 1-96, 1999. [11](#)
- [16] Roger Balian and P. Valentin, *Hamiltonian structure of thermodynamics with gauge*, Eur. Phys. J. B 21, 269-282, 2001. [11](#)
- [17] Κωνσταντίνος Καραθεοδωρή, *Αξιοματική Θερμοδυναμική. Έρευνες επί των θεμελιών της θερμοδυναμικής*, Μετάφραση Ε. Σίδερης, Πρόλογος-Εισαγωγή-Επίμετρο Θάνος Χριστακόπουλος, 2010, Leader Books. [15](#)
- [18] Robert Hermann, *Geometry, Physics, and Systems. Pure and Applied Mathematics*, Marcel Dekker, Inc., New York, 1973. [17](#)
- [19] Robert Hermann, *Geometric Structure Theory of Systems - Control Theory and Physics, Part A*, MATH SCI PRESS, 53 Jordan Road, Brookline, Massachusetts 02146, 1974. [17](#)
- [20] Frank Weinhold, *Classical and Geometrical Theory of Chemical and Phase Thermodynamics*, John Wiley & Sons, Inc., 2009. [17](#)
- [21] George Ruppeiner, *Thermodynamics: A Riemannian geometric model*, Phys. Rev. **20**, 1608, 1999. [17](#)
- [22] George Ruppeiner, *Riemannian geometry in thermodynamic fluctuation theory*, Rep. Mod. Phys. **67(3)**, 605-659, 1995. [17](#)
- [23] Andreas Greven and Gerhard Keller and Gerald Warnecke, *Entropy*, Princeton Series in Applied Mathematics, Princeton University Press, 2003. [18](#)
- [24] John N. Murrell, *A Very Brief History of Thermodynamics*, <https://www.sussex.ac.uk/webteam/gateway/>, 2009, Sussex.
- [25] Peter W. Atkins, *The 2nd Law: energy, chaos and form*, American Institute of Book, Freedman and co, 1984.

## 1.4 Συμβολισμοί<sup>4</sup>

$$\text{Τέλειο διαφορικό: } d \quad (1.3)$$

$$\text{Μη-τέλειο διαφορικό: } d \quad (1.4)$$

$$\text{Βαθμίδα(Gradient): } \partial \equiv \nabla \quad (1.5)$$

$$\text{Χέσιαν(Hessian): } \partial^2 \quad (1.6)$$

$$\text{Απειροστές μεταβολές (οποιαδήποτε): } \delta \quad (1.7)$$

$$\text{Πεπερασμένες μεταβολές (οποιαδήποτε): } \Delta \quad (1.8)$$

$$d\vec{x} = \begin{bmatrix} dx_1 \\ dx_2 \end{bmatrix} \quad (1.9)$$

$$d\vec{x}^T = [ dx_1 \ dx_2 ] \quad (1.10)$$

$$\partial f(x_1, x_2) = \begin{bmatrix} \frac{\partial f}{\partial x_1} \\ \frac{\partial f}{\partial x_2} \end{bmatrix} \quad (1.11)$$

$$\nabla f(x_1, x_2) = \frac{\partial f}{\partial x_1} \vec{i} + \frac{\partial f}{\partial x_2} \vec{j} \quad (1.12)$$

$$\partial^2 f(x_1, x_2) = \begin{bmatrix} \frac{\partial^2 f}{\partial x_1^2} & \frac{\partial^2 f}{\partial x_1 \partial x_2} \\ \frac{\partial^2 f}{\partial x_2 \partial x_1} & \frac{\partial^2 f}{\partial x_2^2} \end{bmatrix} \quad (1.13)$$

### ΑΝΑΠΤΥΞΕΙΣ TAYLOR

#### Ολικό διαφορικό

$$df(x_1, x_2) = f(x_1 + dx_1, x_2 + dx_2) - f(x_1, x_2) \quad (1.14)$$

$$\approx (\partial f)^T \cdot (d\vec{x}) + \frac{1}{2} (d\vec{x})^T \cdot (\partial^2 f) \cdot (d\vec{x}) + \dots \quad (1.15)$$

$$\approx \frac{\partial f}{\partial x_1} dx_1 + \frac{\partial f}{\partial x_2} dx_2 + \quad (1.16)$$

$$\frac{1}{2} \frac{\partial^2 f}{\partial x_1^2} dx_1^2 + \frac{1}{2} \frac{\partial^2 f}{\partial x_2^2} dx_2^2 + \frac{\partial^2 f}{\partial x_1 \partial x_2} dx_1 dx_2 + \dots$$

<sup>4</sup>Απλοποιούμε το συμβολισμό γράφοντας τις μερικές παραγώγους χωρίς να αναφέρουμε τις μεταβλητές που διατηρούνται σταθερές. Δηλ.  $\left(\frac{\partial f(x_1, x_2)}{\partial x_1}\right)_{x_2} \equiv \left(\frac{\partial f}{\partial x_1}\right)_{x_2} \equiv \frac{\partial f}{\partial x_1}$

Στα σύγχρονα μαθηματικά τη γραμμική προσέγγιση του ολικού διαφορικού μιας συνάρτησης την ονομάζουμε **1-μορφή (1-form)**

$$df(x_1, x_2) = \frac{\partial f}{\partial x_1} dx_1 + \frac{\partial f}{\partial x_2} dx_2. \quad (1.17)$$

### Απειροστές Μεταβολές

$$\delta f(x_1, x_2) = f(x_1 + \delta x_1, x_2 + \delta x_2) - f(x_1, x_2) \quad (1.18)$$

$$\approx (\partial f)^T \cdot (\delta \vec{x}) + \frac{1}{2} (\delta \vec{x})^T \cdot (\partial^2 f) (\delta \vec{x}) + \dots \quad (1.19)$$

$$\approx \frac{\partial f}{\partial x_1} \delta x_1 + \frac{\partial f}{\partial x_2} \delta x_2 + \quad (1.20)$$

$$\frac{1}{2} \frac{\partial^2 f}{\partial x_1^2} \delta x_1^2 + \frac{1}{2} \frac{\partial^2 f}{\partial x_2^2} \delta x_2^2 + \frac{\partial^2 f}{\partial x_1 \partial x_2} \delta x_1 \delta x_2 + \dots$$

### Πεπερασμένες Μεταβολές

Υποθέτοντας σταθερές τις μερικές παραγώγους, για πεπερασμένες μεταβολές γράφουμε

$$\Delta f(x_1, x_2) = f(x_1 + \Delta x_1, x_2 + \Delta x_2) - f(x_1, x_2) \quad (1.21)$$

$$\approx (\partial f)^T \cdot (\Delta \vec{x}) + \frac{1}{2} (\Delta \vec{x})^T \cdot (\partial^2 f) \cdot (\Delta \vec{x}) + \dots \quad (1.22)$$

$$\approx \frac{\partial f}{\partial x_1} \Delta x_1 + \frac{\partial f}{\partial x_2} \Delta x_2 + \quad (1.23)$$

$$\frac{1}{2} \frac{\partial^2 f}{\partial x_1^2} \Delta x_1^2 + \frac{1}{2} \frac{\partial^2 f}{\partial x_2^2} \Delta x_2^2 + \frac{\partial^2 f}{\partial x_1 \partial x_2} \Delta x_1 \Delta x_2 + \dots$$

Οι τελεστές της ολοκλήρωσης και πεπερασμένης (ή απειροστής) διαφοράς **εναλλάσσονται** ως προς μεταβλητές ή παραμέτρους  $\xi$

$$\Delta_\xi \left( \int f(x_1, x_2; \xi) dx_1 dx_2 \right) = \int \Delta_\xi f(x_1, x_2; \xi) dx_1 dx_2 \quad (1.24)$$

Επίσης, οι τελεστές της παραγώγισης και πεπερασμένης (ή απειροστής) διαφοράς **εναλλάσσονται** ως προς μεταβλητές ή παραμέτρους  $\xi$

$$\Delta_\xi \left( \frac{\partial f(x_1, x_2; \xi)}{\partial x_1} \right) = \frac{\partial \Delta_\xi f(x_1, x_2; \xi)}{\partial x_1} \quad (1.25)$$

$$\Delta_{\xi} \left( \frac{\partial f(x_1, x_2; \xi)}{\partial x_2} \right) = \frac{\partial \Delta_{\xi} f(x_1, x_2; \xi)}{\partial x_2} \quad (1.26)$$

## 1.5 Ορισμοί

α) Η **ΘΕΡΜΟΔΥΝΑΜΙΚΗ** είναι η θεωρία που μελετά τα μακροσκοπικά συστήματα σε καταστάσεις **ΙΣΟΡΡΟΠΙΑΣ**, όταν ο αριθμός των σωματιδίων και ο όγκος τείνουν στο άπειρο ( $N, V \rightarrow \infty$  αλλά με πεπερασμένη **ΣΩΜΑΤΙΔΙΑΚΗ ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΗ**,  $\rho = N/V$ ).

β) Το υπό μελέτη αντικείμενο ονομάζεται **ΣΥΣΤΗΜΑ** και διακρίνεται από το **ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝ** του. Το σύστημα μπορεί να είναι **ΜΟΝΩΜΕΝΟ** (δεν ανταλλάσσει ενέργεια και ύλη με το περιβάλλον), **ΚΛΕΙΣΤΟ** (ανταλλάσσει ενέργεια όχι όμως ύλη με το περιβάλλον) ή **ΑΝΟΙΚΤΟ** (ανταλλάσσει ενέργεια και ύλη με το περιβάλλον). Το σύνολο, **ΣΥΣΤΗΜΑ + ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝ** θεωρείται **ΜΟΝΩΜΕΝΟ**.

γ) 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  $V$ .

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

$$\sum_{j=1}^p U_j = U = U_T \text{ (σταθερά)} \quad (1.27)$$

$$\sum_{j=1}^p V_j = V = V_T \text{ (σταθερά)} \quad (1.28)$$

$$\sum_{j=1}^p N_{ij} = N_i = N_i^T, \quad i = 1, \dots, r, \text{ (σταθερές)}. \quad (1.29)$$

Το υποσύστημα μπορεί να είναι κλειστό ή ανοικτό, μακροσκοπικό ή με μικρό αριθμό σωματιδίων. Αυτό εξαρτάται από τη διακριτικότητα του πειράματος. Διαμερίσεις με ένα ή και κανένα σωματίδιο επίσης μπορούν να ορισθούν. Από το μεγάλο αριθμό *διαμερίσεων ή μικροκαταστάσεων* η **ΘΕΡΜΟΔΥΝΑΜΙΚΗ** μπορεί να προβλέψει ποιές αντιστοιχούν στις καταστάσεις θερμοδυναμικής **ΙΣΟΡΡΟΠΙΑΣ**.

δ) Για κάθε σύστημα ορίζεται μια '**ομαλή**' συνάρτηση που απαριθμεί το σύνολο των δυνατών μικροσκοπικών καταστάσεων του συστήματος,  $\Omega$ , με ενέργεια

στο διάστημα  $(U, U + dU)$ . Η συνάρτηση αυτή ονομάζεται **ΕΝΤΡΟΠΙΑ** και ορίζεται ως (Δες ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ Ζ):

$$S(U) = k_B \ln \Omega. \quad (1.30)$$

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

Η συνάρτηση  $S(U)$  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,  $n_1, n_2, \dots, n_r$ , οι δύο συναρτήσεις γράφονται

$$S(U, V, n_1, n_2, \dots, n_r), \quad U(S, V, n_1, n_2, \dots, n_r). \quad (1.31)$$

Για μονωμένα συστήματα εάν

$$p_\nu = \frac{1}{\Omega}, \quad \text{και} \quad \sum_\nu p_\nu = 1, \quad (1.32)$$

είναι η πιθανότητα το σύστημα να βρίσκεται στη μικροκατάσταση  $\nu$  με όγκο  $V$ , αριθμό σωματιδίων  $\vec{n} = (n_1, n_2, \dots, n_r)^T$  και ενέργεια  $U$  (θεωρούμε ότι όλες οι μικροκαταστάσεις είναι ισοπίθανες) η εντροπία μπορεί να γραφεί (Gibbs)

$$\begin{aligned} S(U, V, \vec{n}) &= k_B \ln (\Omega(U, V, \vec{n})) \\ &= -k_B \left( \sum_\nu \frac{1}{\Omega} \right) \ln \left( \frac{1}{\Omega} \right) \\ &= -k_B \sum_\nu p_\nu \ln p_\nu. \end{aligned} \quad (1.33)$$

ε') Οι μεταβλητές (ανεξάρτητες και εξαρτημένες) του συστήματος διακρίνονται σε **ΕΚΤΑΤΙΚΕΣ** (οι τιμές τους εξαρτώνται από τον αριθμό των σωματιδίων και είναι **προσθετικές (ή γραμμικές)**) 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,  $p = 1$ )** των εκτατικών ανεξάρτητων μεταβλητών (λόγω της προσθετικής ιδιότητάς των). Αντίστοιχα, οι εντατικές ποσότητες είναι **ΜΗΔΕΝΙΚΟΥ ΒΑΘΜΟΥ (ΟΣΜΒ,  $p = 0$ )** ως προς τις εκτατικές ανεξάρτητες μεταβλητές.

Μια συνάρτηση  $n$  ανεξάρτητων εκτατικών μεταβλητών ονομάζεται ομογενής  $p$ -βαθμού (ΟΣ $p$ B) εάν (δες ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ Β):

$$f(x_1, x_2, \dots, x_n) = \frac{1}{\lambda^p} f(\lambda x_1, \lambda x_2, \dots, \lambda x_n). \quad (1.34)$$

Για ΟΣΠΒ ισχύει το **θεώρημα του EULER** (δες ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ Β):

$$f(x_1, x_2, \dots, x_n) = \sum_{i=1}^n \left( \frac{\partial f}{\partial x_i} \right)_{x_{j \neq i}} x_i, \quad (1.35)$$

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

$$f(x_1, x_2, \dots, x_n) = \sum_{i=1}^n \frac{\partial f}{\partial x_i} x_i. \quad (1.36)$$

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

Μια διαδικασία μεταβολής κλειστού 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,  $dq = 0$ . Με άλλα λόγια, το **αδιαβατικό κλειστό σύστημα** μπορεί να ανταλλάσσει έργο με το περιβάλλον όχι όμως μάζα.

## 1.6 Η Θεμελιώδης Εξίσωση της Θερμοδυναμικής

Το θεώρημα του EULER για την εσωτερική ενέργεια συνεπάγεται:

$$U(S, V, n_1, n_2, \dots, n_r) = \left( \frac{\partial U}{\partial S} \right)_{V, n_i} S + \left( \frac{\partial U}{\partial V} \right)_{S, n_i} V + \sum_{i=1}^r \left( \frac{\partial U}{\partial n_i} \right)_{S, V, n_{j \neq i}} n_i. \quad (1.37)$$

Ορίζονται οι **εντατικές** θερμοδυναμικές ποσότητες:

$$\text{ΘΕΡΜΟΚΡΑΣΙΑ:} \quad T = \left( \frac{\partial U}{\partial S} \right)_{V, n_i} \quad (1.38)$$

$$\text{ΠΙΕΣΗ:} \quad -P = \left( \frac{\partial U}{\partial V} \right)_{S, n_i} \quad (1.39)$$

$$\text{ΧΗΜΙΚΟ ΔΥΝΑΜΙΚΟ:} \quad \mu_i = \left( \frac{\partial U}{\partial n_i} \right)_{S, V, n_{j \neq i}}. \quad (1.40)$$

Οι ποσότητες  $(x_i, \frac{\partial f}{\partial x_i})$  ονομάζονται **ΣΥΖΥΓΤΕΙΣ**. Έτσι τα ζεύγη,  $(S, T)$ ,  $(V, -P)$ ,  $(n_i, \mu_i)$ , αντιστοιχούν σε συζυγείς μεταβλητές.

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



$$U(S, V, n_i) = TS - PV + \sum_{i=1}^r \mu_i n_i \quad (1.41)$$

$$dU = TdS - PdV + \sum_{i=1}^r \mu_i dn_i \quad (1.42)$$

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

$$S(U, V, n_i) = \frac{1}{T}U + \frac{P}{T}V - \sum_{i=1}^r \frac{\mu_i}{T}n_i \quad (1.43)$$

$$dS = \frac{1}{T}dU + \frac{P}{T}dV - \sum_{i=1}^r \frac{\mu_i}{T}dn_i \quad (1.44)$$

## 1.7 Θερμοδυναμικά Αξιώματα

### 1.7.1 Πρώτο θερμοδυναμικό αξίωμα: Διατήρηση της ολικής ενέργειας

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

$$dU = 0. \quad (1.45)$$

Για ένα ΚΛΕΙΣΤΟ ή ΑΝΟΙΚΤΟ σύστημα

$$dU = dq + dw + \sum_{i=1}^r \mu_i dn_i. \quad (1.46)$$

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

$$dU = dq - PdV + \sum_{i=1}^r \mu_i dn_i. \quad (1.47)$$

Για πεπερασμένες μεταβολές

$$\Delta U = q + w + \sum_{i=1}^r \mu_i \Delta n_i. \quad (1.48)$$

Θερμότητα είναι η ενέργεια που μεταφέρεται λόγω της χαστικής 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 όπως τα τέλεια διαφορικά). 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

$$dU = dq + dw \quad (1.49)$$

### 1.7.2 Δεύτερο θερμοδυναμικό αξίωμα: Αύξηση της εντροπίας

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.

$$\left(\frac{dS_T}{dt}\right)_{U_T, V_T, n_i^T} \geq 0 \quad (1.50)$$

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'). Δηλαδή, η συνάρτηση

$$S_T(U_i, V_i, n_{il}; U_T, V_T, n_i^T)$$
 ικανοποιεί τις συνθήκες

$$(\text{Gradient}) \quad (\partial S_T)_{U_T, V_T, n_i^T} = 0 \quad (\text{ακρότατο}), \text{ δηλ.,} \quad (1.51)$$

$$\frac{\partial S_T}{\partial U_i} \vec{i} + \frac{\partial S_T}{\partial V_i} \vec{j} + \frac{\partial S_T}{\partial n_{il}} \vec{k} = 0, \text{ και} \quad (1.52)$$

$$(\text{Hessian}) \quad (\partial^2 S_T)_{U_T, V_T, n_i^T} \leq 0. \quad (1.53)$$

Θεωρώντας την εντροπία ως συνάρτηση δύο μεταβλητών (για παράδειγμα της ενέργειας και του όγκου) η συνθήκη μεγίστου συνεπάγεται (δες ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ Δ')

$$\left[ \left(\frac{\partial^2 S_T}{\partial U_i^2}\right) \leq 0, \quad \frac{\partial^2 S_T}{\partial U_i^2} \frac{\partial^2 S_T}{\partial V_i^2} - \left(\frac{\partial^2 S_T}{\partial U_i \partial V_i}\right)^2 \geq 0 \right] \quad (1.54)$$

### 1.7.3 Γενίκευση του Δεύτερου θερμοδυναμικού αξιώματος

Για **ΚΛΕΙΣΤΑ** ή **ΑΝΟΙΚΤΑ** συστήματα η μεταβολή της εντροπίας μπορεί να θεωρηθεί ως αποτέλεσμα της **αντιστρεπτής** ανταλλαγής ενέργειας και ύλης με το περιβάλλον ( $d_e S$ ) και **Μη-αντιστρεπτών διεργασιών** ( $d_i S$ ) που λαμβάνουν χώρα **εντός** του συστήματος

$$dS = d_e S + d_i S. \quad (1.55)$$

Το Δεύτερο θερμοδυναμικό αξίωμα σε αυτή την περίπτωση διατυπώνεται ως

$$\frac{d_i S}{dt} \geq 0, \quad (1.56)$$

και συμπεριλαμβάνει τα ΜΟΝΩΜΕΝΑ συστήματα μια και σε αυτήν την περίπτωση οι μόνες μεταβολές που μπορούν να επιφέρουν αύξηση της εντροπίας είναι οι Μη-αντιστρεπτές. Εάν το σύστημα θεωρείται ως ένωση  $p$  υποσυστημάτων τότε για **κάθε υποσύστημα  $l$  ισχύει**

$$\frac{d_i S_l}{dt} \geq 0, \quad \text{ή} \quad d_i S_l \geq 0, \quad l = 1, \dots, p \quad (1.57)$$

Η μεταβολή της εντροπίας λόγω *αντιστρεπτής ανταλλαγής ενέργειας και ύλης* με το περιβάλλον υπολογίζεται από την εξίσωση

$$d_e S = \frac{dq}{T} = \frac{dU - dw}{T} = \frac{dU + PdV - \sum_{i=1}^r \mu_i dn_i}{T}. \quad (1.58)$$

Στο ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ Η' που περιγράφει τη θερμοδυναμική Μη-αντιστρεπτών διεργασιών δείχνουμε πως υπολογίζουμε το  $d_i S$  για μια κατηγορία Μη-αντιστρεπτών μεταβολών.

### 1.7.4 Τρίτο θερμοδυναμικό αξίωμα

Η εντροπία ενός συστήματος στην απόλυτη θερμοκρασία του μηδενός ( $T = 0$ ) είναι μηδέν ( $S_0 = 0$ ). Αυτό συνεπάγεται από την κβαντική συμπεριφορά του συστήματος όπου στο απόλυτο μηδέν το σύστημα βρίσκεται στη μη-εκφυλισμένη θεμελιώδη κατάστασή του ( $\Omega = 1$ ). Εάν όμως η θεμελιώδης κατάσταση είναι εκφυλισμένη με βαθμό εκφυλισμού  $\Omega = k$ , τότε  $S_0 = k_B \ln k$ .

## 1.8 Συνθήκες Ισορροπίας και ευστάθειας

Εάν ( $U, S, T, V, P, \mu_i, n_i$ ) είναι Συναρτήσεις Καταστάσεων του συστήματος και ( $U', S', T', V', P', \mu'_i, n'_i$ ) περιγράφουν την κατάσταση του περιβάλλοντος, η

συνθήκη, η ολική εντροπία,  $S_T = S + S'$  (σύστημα+περιβάλλον), να έχει ακρότατο  $((\partial S_T)_{U_T, V_T, n_i^T} = 0)$  με τους δεσμούς,

$$U + U' = U_T \quad (1.59)$$

$$V + V' = V_T \quad (1.60)$$

$$n_i + n'_i = n_i^T, \quad i = 1, \dots, r \quad (1.61)$$

ή

$$\delta U + \delta U' = 0 \quad (1.62)$$

$$\delta V + \delta V' = 0 \quad (1.63)$$

$$\delta n_i + \delta n'_i = 0, \quad i = 1, \dots, r \quad (1.64)$$

οδηγεί

$$T = T' \quad (\text{θερμική ισορροπία}) \quad (1.65)$$

$$P = P' \quad (\text{μηχανική ισορροπία}) \quad (1.66)$$

$$\mu_i = \mu'_i, \quad i = 1, \dots, r \quad (\text{ισορροπία μαζών}). \quad (1.67)$$

Η μέθοδος για να βρούμε τα ακρότατα μιας συνάρτησης που ικανοποιεί ορισμένους δεσμούς (εξισώσεις μεταξύ των μεταβλητών της) είναι η μέθοδος των **Πολλαπλασιαστών Lagrange** (δες ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ Γ).

Γενικά έχουμε,

$$dS = d_e S + d_i S \geq d_e S. \quad (1.68)$$

Από την εξίσωση 1.58 συμπεραίνουμε ότι για οποιοδήποτε σύστημα και ανεξάρτητα των οριακών του συνθηκών ισχύει (**ανισότητα CLAUSIUS**)

$$TdS \geq dq \quad (1.69)$$

ή για πεπερασμένες μεταβολές

$$T\Delta S \geq q \quad (1.70)$$

Η ισότητα στις παραπάνω ανισότητες αληθεύει για αντιστρεπτές διαδικασίες,  $T\Delta S = q$ . Επίσης, ισχύει

$$\delta U \leq T\delta S - P\delta V + \sum_{i=1}^r \mu_i \delta n_i. \quad (1.71)$$

Για αντιστρεπτές διαδικασίες

$$dU = TdS - PdV + \sum_{i=1}^r \mu_i dn_i. \quad (1.72)$$

Σε καταστάσεις ισορροπίας με σταθερή εντροπία, όγκο και σύσταση, η εσωτερική ενέργεια βρίσκεται σε **ΕΛΑΧΙΣΤΟ** ως προς μη-περιορισμένες (*unconstrained*) εσωτερικές διαμερίσεις,  $U(S_l, V_l, n_{il}; S_T, V_T, n_i^T)$  (για απλοποίηση παραλείπουμε τους δείκτες  $l, T$  που συμβολίζουν μία διαμέριση)

$$\text{(Gradient)} \quad (\partial U)_{S,V,n_i} = 0 \text{ (ακρότατο)}, \quad (1.73)$$

$$\text{(Hessian)} \quad (\partial^2 U)_{S,V,n_i} \geq 0 \text{ (ελάχιστο)}. \quad (1.74)$$

Θεωρώντας την  $U$  ως συνάρτηση δύο μεταβλητών (για παράδειγμα της εντροπίας και του όγκου) η συνθήκη ελαχίστου συνεπάγεται (δες ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ Δ')

$$\left[ \left( \frac{\partial^2 U}{\partial S^2} \right) \geq 0, \quad \frac{\partial^2 U}{\partial S^2} \frac{\partial^2 U}{\partial V^2} - \left( \frac{\partial^2 U}{\partial S \partial V} \right)^2 \geq 0. \right] \quad (1.75)$$

Επιπλέον, για τη μεταβολή της εσωτερικής ενέργειας ως προς τον χρόνο ισχύει

$$(dU/dt)_{S,V,n_i} \leq 0. \quad (1.76)$$

Η ανισότητα στην 1.69 ισχύει για μη-αντιστρεπτές μεταβολές. Αυτό σημαίνει ότι υπάρχουν επιπλέον ιδιότητες του συστήματος (ανεξάρτητες μεταβλητές) που δεν ελέγχουμε!

Από τις ανισότητες 1.54 που εξασφαλίζουν το μέγιστο στη συνάρτηση της ολικής εντροπίας ( $\partial^2 S < 0$ ) ή τις ανισότητες 1.75 που εξασφαλίζουν το ελάχιστο της εσωτερικής ενέργειας ( $\partial^2 U > 0$ ), αποδεικνύεται ότι:

$$V k_T = \left( \frac{\partial V}{\partial(-P)} \right)_{T,n_i} \geq 0, \quad (1.77)$$

$$\frac{C_V}{T} = \left( \frac{\partial S}{\partial T} \right)_{V,n_i} \geq 0, \quad (1.78)$$

$$\left( \frac{\partial n_i}{\partial \mu_i} \right)_{T,V,\mu_j} \geq 0. \quad (1.79)$$

Επίσης,

$$C_P = T \left( \frac{\partial S}{\partial T} \right)_{P,n_i}, \quad (1.80)$$

$$C_P - C_V > 0. \quad (1.81)$$

Ορίζονται οι ποσότητες

**ΘΕΡΜΟΧΩΡΗΤΙΚΟΤΗΤΑ ΥΠΟ ΣΤΑΘΕΡΟ ΟΓΚΟ:**

$$dq = C_V dT. \quad (1.82)$$

Επίσης,

$$C_V = \left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_{V,n_i} \quad (1.83)$$

ΘΕΡΜΟΧΩΡΗΤΙΚΟΤΗΤΑ ΥΠΟ ΣΤΑΘΕΡΑ ΠΙΕΣΗ:

$$dq = C_P dT \quad (1.84)$$

ΙΣΟΒΑΡΗΣ ΣΥΝΤΕΛΕΣΤΗΣ ΘΕΡΜΙΚΗΣ ΔΙΑΣΤΟΛΗΣ:

$$\alpha = \frac{1}{V} \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_{P, n_i} \quad (1.85)$$

ΣΥΝΤΕΛΕΣΤΗΣ ΙΣΟΘΕΡΜΗΣ ΣΥΜΠΙΕΣΤΟΤΗΤΑΣ:

$$\kappa_T = -\frac{1}{V} \left( \frac{\partial V}{\partial P} \right)_{T, n_i} \quad (1.86)$$

ΣΥΝΤΕΛΕΣΤΗΣ ΙΣΟΕΝΤΡΟΠΙΚΗΣ ΣΥΜΠΙΕΣΤΟΤΗΤΑΣ:

$$\kappa_S = -\frac{1}{V} \left( \frac{\partial V}{\partial P} \right)_{S, n_i} \quad (1.87)$$

## 1.9 Διακυμάνσεις της εντροπίας γύρω από την κατάσταση ισορροπίας

Για ένα κλειστό ή ανοικτό σύστημα η αλληλεπίδραση με το περιβάλλον επιφέρει διακυμάνσεις στην ενέργεια, στον όγκο ή/και στη μάζα του συστήματος από τις τιμές τους στην κατάσταση ισορροπίας,  $(U_{eq}, V_{eq}, n_{ieq})$ . Η συνολική μεταβολή της εντροπίας (σύστημα + περιβάλλον) από την κατάσταση ισορροπίας προσεγγίζεται με μια σειρά Taylor

$$\begin{aligned} S(U_{eq} + \delta U, V_{eq} + \delta V, n_{ieq} + \delta n_i) &= S_{eq}(U_{eq}, V_{eq}, n_{ieq}) \\ &+ \delta S(\delta U, \delta V, \delta n_i) \\ &+ \frac{1}{2} \delta^2 S(\delta U, \delta V, \delta n_i) \\ &+ \dots \end{aligned} \quad (1.88)$$

Η μεταβολή πρώτης τάξεως για την εντροπία δίδεται από τη σχέση

$$\delta S(\delta U, \delta V, \delta n_i) = \left( \frac{1}{T} - \frac{1}{T_{eq}} \right) \delta U + \left( \frac{P}{T} - \frac{P_{eq}}{T_{eq}} \right) \delta V - \sum_{i=1}^r \left( \frac{\mu_i}{T} - \frac{\mu_{eqi}}{T_{eq}} \right) \delta n_i. \quad (1.89)$$

Στην κατάσταση ισορροπίας ισχύει ότι

$$\begin{aligned} T &= T_{eq} \\ P &= P_{eq} \\ \mu_i &= \mu_{eqi}, \quad i = 1, \dots, r, \end{aligned} \quad (1.90)$$

και επομένως  $\delta S = 0$ . Οι μεταβολές δεύτερης τάξης υπολογίζονται ως

$$\delta^2 S(\delta T, \delta V, \delta n_i) = - \left[ \frac{C_V}{T_{eq}^2} \right] (\delta T)^2 \quad (< 0) \quad (1.91)$$

$$- \left[ \frac{1}{T_{eq} V_{eq} \kappa_T} \right] (\delta V)^2 \quad (< 0) \quad (1.92)$$

$$- \sum_{ij} \left[ \frac{\partial}{\partial n_j} \left( \frac{\mu_i}{T_{eq}} \right) \right] (\delta n_i \delta n_j) \quad (< 0), \quad (1.93)$$

όπου η εσωτερική ενέργεια έχει αντικατασταθεί με τη θερμοκρασία ( $\delta U = C_V \delta T$ ).

Επειδή στην κατάσταση ισορροπίας έχουμε  $\delta S = 0$  συμπεραίνουμε ότι

$$S - S_{eq} = \frac{1}{2} \delta^2 S < 0. \quad (1.94)$$

Αυτό σημαίνει ότι, όταν το σύστημα απομακρύνεται από την κατάσταση ισορροπίας αντιδρά και με Μη-αντιστρεπτές διαδικασίες παράγει εντροπία ίση με  $d_i S = S_{eq} - S = -\frac{1}{2} \delta^2 S > 0$ , σε συμφωνία με τον Δεύτερο νόμο της Θερμοδυναμικής. **Η κατάσταση είναι ευσταθής**. Εάν όμως συμβεί  $\delta^2 S \geq 0$ , τότε η κατάσταση γίνεται ασταθής και το σύστημα μεταβαίνει σε μια νέα κατάσταση ισορροπίας.

Επιπλέον, επειδή αναφερόμαστε σε Μη-αντιστρεπτές μεταβολές ο τύπος που δίνει τη διακύμανση της εντροπίας δεύτερης τάξης ( $\delta^2 S$ ) ισχύει για κάθε σύστημα, μονωμένο, κλειστό ή ανοικτό.

Η ευστάθεια μιας κατάστασης ισορροπίας ( $S_{eq}$ ) διατυπώνεται μαθηματικά ως εξής: Η διακυμάνσεις δεύτερης τάξης της εντροπίας γύρω από την κατάσταση ισορροπίας είναι μια συνάρτηση Lyapunov

$$L(\delta T, \delta V, \delta n_i) = \frac{1}{2} \delta^2 S(\delta T, \delta V, \delta n_i) < 0, \quad (1.95)$$

και η θερμοδυναμική κατάσταση είναι **ευσταθής** όταν ισχύει

$$\frac{dL(\delta T, \delta V, \delta n_i)}{dt} = \frac{d}{dt} \left( \frac{\delta^2 S(\delta T, \delta V, \delta n_i)}{2} \right) > 0. \quad (1.96)$$

Στο ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ Η' για τις Μη-αντιστρεπτές μεταβολές θα δούμε πως υπολογίζουμε τις χρονικές παραγώγους.

## 1.10 Μετασχηματισμοί Legendre και Θερμοδυναμικά δυναμικά

Για μη μονωμένα συστήματα θεωρούμε ως ανεξάρτητες μεταβλητές ποσότητες που μπορούμε να ελέγχουμε καλλίτερα στο εργαστήριο, όπως η θερμοκρασία και η

πίεση. Σε αυτές τις περιπτώσεις τα κατάλληλα θερμοδυναμικά δυναμικά περιγράφονται με ένα μετασχηματισμό Legendre της εσωτερικής ενέργειας. Οι καταστάσεις ισορροπίας του συστήματος αντιστοιχούν στα ακρότατα του θερμοδυναμικού δυναμικού που έχουν ελάχιστο ως προς τις εκτατικές μεταβλητές και μέγιστο ως προς τις εντατικές μεταβλητές.

**α)** Ανεξάρτητες μεταβλητές  $(S, P, n_i)$ . **ΕΝΘΑΛΠΙΑ.**

$$H(S, P, n_i) = U - (-P)V \quad (1.97)$$

$$dH = TdS + VdP + \sum_{i=1}^r \mu_i dn_i \quad (1.98)$$

$$\left(\frac{\partial H}{\partial S}\right)_{P, n_i} = T, \quad \left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_{S, n_i} = V, \quad \left(\frac{\partial H}{\partial n_i}\right)_{S, P, n_j} = \mu_i. \quad (1.99)$$

Σε καταστάσεις ισορροπίας η ενθαλπία βρίσκεται σε **ελάχιστο** (ως προς μη-περιορισμένες (unconstrained) εσωτερικές διαμερίσεις) ως αναφορά τις εκτατικές μεταβλητές και μέγιστο ως προς τις εντατικές μεταβλητές.

$$(\partial H)_{S, P, n_i} = 0 \text{ (ακρότατο)}, \quad (1.100)$$

$$\left(\frac{\partial^2 H}{\partial S^2}\right)_{P, n_i} \geq 0, \quad \left(\frac{\partial^2 H}{\partial P^2}\right)_{S, n_i} \leq 0, \quad \left(\frac{\partial^2 H}{\partial n_i^2}\right)_{S, P, n_j} \geq 0. \quad (1.101)$$

$$\left(\frac{dH}{dt}\right)_{S, P, n_i} = -T \frac{d_i S}{dt} \leq 0, \quad (1.102)$$

$$C_P = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_P, \quad (1.103)$$

$$(dH)_P = dq. \quad (1.104)$$

**β)** Ανεξάρτητες μεταβλητές  $(T, V, n_i)$ . **ΕΛΕΥΘΕΡΗ ΕΝΕΡΓΕΙΑ HELMHOLTZ.**

$$A(T, V, n_i) = U - TS \quad (1.105)$$

$$dA = -SdT - PdV + \sum_{i=1}^r \mu_i dn_i \quad (1.106)$$



$$\left(\frac{\partial A}{\partial T}\right)_{V,n_i} = -S, \quad \left(\frac{\partial A}{\partial V}\right)_{T,n_i} = -P, \quad \left(\frac{\partial A}{\partial n_i}\right)_{T,V,n_j} = \mu_i. \quad (1.107)$$

Σε καταστάσεις ισορροπίας η ελεύθερη ενέργεια HELMHOLTZ βρίσκεται σε **ελάχιστο** (ως προς μη-περιορισμένες εσωτερικές διαμερίσεις) ως αναφορά τις εκτατικές μεταβλητές και μέγιστο ως προς τις εντατικές μεταβλητές.

$$(\partial A)_{T,V,n_i} = 0 \text{ (ακρότατο)}, \quad (1.108)$$

$$\left(\frac{\partial^2 A}{\partial T^2}\right)_{V,n_i} \leq 0, \quad \left(\frac{\partial^2 A}{\partial V^2}\right)_{T,n_i} \geq 0, \quad \left(\frac{\partial^2 A}{\partial n_i^2}\right)_{T,V,n_j} \geq 0. \quad (1.109)$$

$$\left(\frac{dA}{dt}\right)_{T,V,n_i} = -T \frac{d_i S}{dt} \leq 0. \quad (1.110)$$

γ) Ανεξάρτητες μεταβλητές  $(T, P, n_i)$ . **ΕΛΕΥΘΕΡΗ ΕΝΕΡΓΕΙΑ GIBBS.**

$$G(T, P, n_i) = U - TS - (-P)V = H - TS = A + PV \quad (1.111)$$

Από το θεώρημα Euler για την ελεύθερη ΕΝΕΡΓΕΙΑ Gibbs συμπεραίνουμε

$$G(T, P, n_i) = \sum_{i=1}^r \mu_i(T, P) n_i = \sum_{i=1}^r \mu_i n_i \quad (1.112)$$

$$dG = -SdT + VdP + \sum_{i=1}^r \mu_i dn_i \quad (1.113)$$

$$\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_{P,n_i} = -S, \quad \left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_{T,n_i} = V, \quad \left(\frac{\partial G}{\partial n_i}\right)_{T,P,n_j} = \mu_i. \quad (1.114)$$

Σε καταστάσεις ισορροπίας η ελεύθερη ενέργεια GIBBS βρίσκεται σε **ελάχιστο** (ως προς μη-περιορισμένες εσωτερικές διαμερίσεις) ως αναφορά τις εκτατικές μεταβλητές και μέγιστο ως προς τις εντατικές μεταβλητές.

$$(\partial G)_{T,P,n_i} = 0 \text{ (ακρότατο)}, \quad (1.115)$$

$$\left(\frac{\partial^2 G}{\partial T^2}\right)_{P,n_i} \leq 0, \quad \left(\frac{\partial^2 G}{\partial P^2}\right)_{T,n_i} \leq 0, \quad \left(\frac{\partial^2 G}{\partial n_i^2}\right)_{T,P,n_j} \geq 0. \quad (1.116)$$

$$\left(\frac{dG}{dt}\right)_{T,P,n_i} = -T \frac{d_i S}{dt} \leq 0. \quad (1.117)$$

δ') Ανεξάρτητες μεταβλητές  $(T, V, \mu_i)$ . **ΕΛΕΥΘΕΡΗ ΕΝΕΡΓΕΙΑ  $\Phi$** .

$$\Phi(T, V, \mu_i) = A - \sum_{i=1}^r n_i \mu_i = A - G = -PV \quad (1.118)$$

$$d\Phi = -SdT - PdV - \sum_{i=1}^r n_i d\mu_i \quad (1.119)$$

$$\left(\frac{\partial\Phi}{\partial T}\right)_{V, \mu_i} = -S, \quad \left(\frac{\partial\Phi}{\partial V}\right)_{T, \mu_i} = -P, \quad \left(\frac{\partial\Phi}{\partial \mu_i}\right)_{T, V, \mu_j} = -n_i. \quad (1.120)$$

Σε καταστάσεις ισορροπίας η ελεύθερη ενέργεια  $\Phi$  βρίσκεται σε **ελάχιστο** (ως προς μη-περιορισμένες εσωτερικές διαμερίσεις) ως αναφορά τις εκτατικές μεταβλητές και μέγιστο ως προς τις εντατικές μεταβλητές.

$$(\partial\Phi)_{T, V, \mu_i} = 0 \text{ (ακρότατο)}, \quad (1.121)$$

$$\left(\frac{\partial^2\Phi}{\partial T^2}\right)_{V, \mu_i} \leq 0, \quad \left(\frac{\partial^2\Phi}{\partial V^2}\right)_{T, \mu_i} \geq 0, \quad \left(\frac{\partial^2\Phi}{\partial \mu_i^2}\right)_{T, V, \mu_j} \leq 0 \quad (1.122)$$

$$\left(\frac{d\Phi}{dt}\right)_{T, V, \mu_i} = -T \frac{d_i S}{dt} \leq 0. \quad (1.123)$$

## 1.11 Εξισώσεις Maxwell

$$\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S = -\left(\frac{\partial P}{\partial S}\right)_V, \quad (1.124)$$

$$\left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_S = \left(\frac{\partial V}{\partial S}\right)_P, \quad (1.125)$$

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V, \quad (1.126)$$

$$\left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T = -\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P. \quad (1.127)$$

## 1.12 Γενίκευση

Εάν θεωρήσουμε το γενικό θερμοδυναμικό δυναμικό

$$\Psi(X_1, X_2, \dots, X_r, I_{r+1}, I_{r+2}, \dots, I_s), \quad (1.128)$$

ως συνάρτηση  $r$  εκτατικών μεταβλητών,  $(X_1, X_2, \dots, X_r)$  και  $s - r$  συζυγών εντατικών μεταβλητών,  $(I_{r+1}, I_{r+2}, \dots, I_s)$  τότε:

Αντιστρεπτές μεταβολές:

$$d\Psi = \sum_{i=1}^r I_i dX_i - \sum_{j=r+1}^s X_j dI_j. \quad (1.129)$$

### Εξισώσεις Maxwell

$$\frac{\partial I_i}{\partial I_j} = -\frac{\partial X_j}{\partial X_i}, \quad (j > r \text{ και } i \leq r). \quad (1.130)$$

$$\frac{\partial X_i}{\partial I_j} = \frac{\partial X_j}{\partial I_i}, \quad (i, j \leq r). \quad (1.131)$$

$$\frac{\partial I_i}{\partial X_j} = \frac{\partial I_j}{\partial X_i}, \quad (i, j > r). \quad (1.132)$$

Σε καταστάσεις ισορροπίας με σταθερές τις παραμέτρους του περιβάλλοντος, το θερμοδυναμικό δυναμικό βρίσκεται σε **ακρότατο** ως προς μη-περιορισμένες εσωτερικές διαμερίσεις

$$\partial\Psi = 0. \quad (1.133)$$

Η  $\Psi$  είναι **κυρτή (convex) συνάρτηση** ως προς τις εκτατικές μεταβλητές

$$\left( \frac{\partial^2 \Psi}{\partial X_i^2} \right)_{X_1, \dots, X_{i-1}, X_{i+1}, \dots, X_r, I_{r+1}, \dots, I_s} \geq 0, \quad (1.134)$$

και **κοίλη (concave) συνάρτηση** ως προς τις εντατικές μεταβλητές

$$\left( \frac{\partial^2 \Psi}{\partial I_{r+j+1}^2} \right)_{X_1, \dots, X_r, I_{r+1}, \dots, I_{r+j}, I_{r+j+2}, \dots, I_s} \leq 0. \quad (1.135)$$

Τα κριτήρια ευστάθειας των καταστάσεων ισορροπίας αφορούν συζυγείς μεταβλητές  $(X_i, I_i)$ :

$$\left( \frac{\partial I_i}{\partial X_i} \right)_{X_1, \dots, X_{i-1}, X_{i+1}, \dots, X_r, I_{r+1}, \dots, I_s} \geq 0, \quad [(S, T), (V, -P), (n_i, \mu_i)]. \quad (1.136)$$

### 1.13 Εξίσωση Gibbs-Duhem

$$SdT - VdP + \sum_{i=1}^r n_i d\mu_i = 0. \quad (1.137)$$

### 1.14 Θερμοδυναμικές Σχέσεις

**α)** Θεωρώντας ως μεταβλητές τα  $(V, T)$ , την ύπαρξη μιας εξίσωσης καταστάσεων που δίνει την πίεση ως συνάρτηση των  $P = f(V, T)$  και τη θερμοχωρητικότητα υπό σταθερό όγκο, δείξτε ότι

$$(i) \quad \left( \frac{\partial C_V}{\partial V} \right)_T = T \left( \frac{\partial^2 P}{\partial T^2} \right)_V \quad (1.138)$$

$$(ii) \quad \left( \frac{\partial S}{\partial V} \right)_T = \left( \frac{\partial P}{\partial T} \right)_V \quad (1.139)$$

$$(iii) \quad \left( \frac{\partial U}{\partial V} \right)_T = T \left( \frac{\partial P}{\partial T} \right)_V - P \quad (1.140)$$

$$(iv) \quad \left( \frac{\partial H}{\partial V} \right)_T = T \left( \frac{\partial P}{\partial T} \right)_V + V \left( \frac{\partial P}{\partial V} \right)_T \quad (1.141)$$

$$= T \left( \frac{\partial P}{\partial T} \right)_V - \frac{1}{\kappa_T} \quad (1.142)$$

$$(v) \quad C_P - C_V = -T \left[ \left( \frac{\partial P}{\partial T} \right)_V \right]^2 / \left( \frac{\partial P}{\partial V} \right)_T \quad (1.143)$$

$$= \kappa_T T V \left[ \left( \frac{\partial P}{\partial T} \right)_V \right]^2 \quad (1.144)$$

$$= T V \alpha^2 / \kappa_T \quad (1.145)$$

$$(vi) \quad \left( \frac{\partial H}{\partial T} \right)_V = C_V + V \left( \frac{\partial P}{\partial T} \right)_V \quad (1.146)$$

**β)** Θεωρώντας ως μεταβλητές τα  $(P, T)$ , την ύπαρξη μιας εξίσωσης καταστάσεων που δίνει τον όγκο ως συνάρτηση των  $V = f(P, T)$  και τη θερμοχωρητικότητα υπό σταθερή πίεση, δείξτε ότι

$$(i) \quad \left(\frac{\partial C_P}{\partial P}\right)_T = -T \left(\frac{\partial^2 V}{\partial T^2}\right)_P \quad (1.147)$$

$$(ii) \quad \left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T = -\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P \quad (1.148)$$

$$= -V\alpha \quad (1.149)$$

$$(iii) \quad \left(\frac{\partial U}{\partial P}\right)_T = -T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P - P \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T \quad (1.150)$$

$$= -TV\alpha + PV\kappa_T \quad (1.151)$$

$$(iv) \quad \left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_T = V - T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P \quad (1.152)$$

$$= V - TV\alpha \quad (1.153)$$

$$(v) \quad C_P - C_V = -T \left[\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P\right]^2 / \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T \quad (1.154)$$

$$= TV\alpha^2 / \kappa_T \quad (1.155)$$

$$(vi) \quad \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_P = C_P - P \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P \quad (1.156)$$

$$= C_P - PV\alpha \quad (1.157)$$

**γ)** Για αδιαβατικές και αντιστρεπτές διαδικασίες ( $dS = 0$ ) βρείτε συναρτήσεις των θερμοχωρητικότητας

$$(i) \quad \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S = -\frac{T}{C_V} \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V \quad (1.158)$$

$$(ii) \quad \left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_S = \frac{T}{C_P} \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P \quad (1.159)$$

$$= \frac{TV\alpha}{C_P} \quad (1.160)$$

$$(iii) \quad \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_S = \frac{C_V}{C_P} \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T \quad (1.161)$$

$$= \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T + \frac{T}{C_P} \left[\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P\right]^2 \quad (1.162)$$

$$= -\kappa_T V + \frac{\alpha^2 V^2 T}{C_P} \quad (1.163)$$

$$\frac{C_P}{C_V} = \frac{\kappa_T}{\kappa_S} \quad (1.164)$$

$$(iv) \quad \left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_S = \left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T - \frac{T}{C_V} \left[\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V\right]^2 \quad (1.165)$$

$$= -\frac{1}{\kappa_T V} - \frac{\alpha^2 T}{\kappa_T^2 C_V} \quad (1.166)$$

### 1.15 Νόμος των φάσεων (Gibbs)

Ένα σύστημα αποτελείται από  $C$  ανεξάρτητα συστατικά και  $\Phi$  φάσεις. Ο αριθμός των ανεξάρτητων **ενιατικών** ιδιοτήτων (μεταβλητών) που μπορούμε να ορίσουμε είναι

$$F = C - \Phi + 2 \quad (1.167)$$

- $F$  = Βαθμοί Ελευθερίας,
- $C$  = Αριθμός Συστατικών,
- $\Phi$  = Αριθμός Φάσεων.

Οι ενιατικές μεταβλητές μπορούν να είναι, θερμοκρασία, πίεση, χημικά δυναμικά, άλλες μερικές γραμμομοριακές ποσότητες,  $(\partial X/\partial n_i)_{T,P,n_j}$ , και τα γραμμομοριακά κλάσματα ( $\chi_i^r$ ) κάθε συστατικού  $i$  σε όλες τις φάσεις  $r$ ,

$$\chi_i^r = \frac{n_i^r}{n^r}, \quad n^r = \sum_{i=1}^C n_i^r, \quad r = 1, \dots, \Phi. \quad (1.168)$$

Εάν λαμβάνουν χώρα  $R$  ανεξάρτητες χημικές αντιδράσεις μεταξύ των συστατικών του συστήματος και υπάρχουν  $M$  δεσμοί (εξισώσεις) μεταξύ των *ενιατικών μεταβλητών*, τότε ο νόμος των φάσεων παίρνει τη μορφή

$$F = C - \Phi + 2 - R - M \quad (1.169)$$

## 1.16 Θεώρημα Duhem

Για ένα κλειστό σύστημα με οποιοδήποτε αριθμό φάσεων, συστατικών και χημικών αντιδράσεων, εάν οι αρχικές γραμμομοριακές ποσότητες των συστατικών του ενώσεων είναι καθορισμένες τότε οι καταστάσεις ισορροπίας ορίζονται μόνο με **δύο ανεξάρτητες μεταβλητές**.





## Κεφάλαιο 2

# Ανάλυση των βασικών εννοιών της Θερμοδυναμικής

### 2.1 Εισαγωγή

Σε αυτό το κεφάλαιο γίνεται η επεξήγηση, η ανάλυση και η απόδειξη των εξισώσεων που καταγράφηκαν στο προηγούμενο κεφάλαιο. Η μελέτη των ΠΑΡΑΡΤΗΜΑΤΩΝ είναι αναγκαία.

### 2.2 Συμβολισμοί

Μια συνάρτηση πολλών μεταβλητών (εδώ για πρακτικούς λόγους παίρνουμε μόνο δύο) θεωρούμε ότι μεταβάλλεται απειροστά εάν δώσουμε μια απειροστή μεταβολή σε κάθε διάσταση. Η τιμή της συνάρτησης στο νέο σημείο προσεγγίζεται με την ανάπτυξη Taylor ως προς το αρχικό σημείο. Θεωρούμε ότι, στις μεταβολές που επιφέρουμε στο σύστημα μια γραμμική προσέγγιση (**Σχήμα 2.1**), στην οποία πρέπει να υπολογίσουμε την κλίση της συνάρτησης στο αρχικό σημείο ή ακόμη καλλίτερα μια δεύτερης τάξης προσέγγιση όπου απαιτείται ο υπολογισμός της Hessian στο αρχικό σημείο, είναι ικανοποιητική.

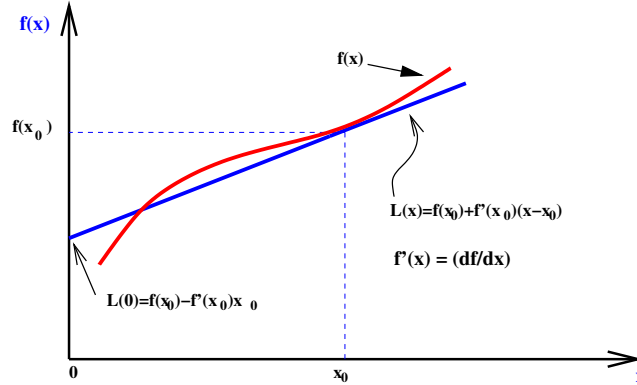
Ως τέλειο ορίζουμε ένα διαφορικό ( $df(x_1, x_2)$ ) εάν ικανοποιείται η συνθήκη

$$\frac{\partial f}{\partial x_1 \partial x_2} = \frac{\partial f}{\partial x_2 \partial x_1}. \quad (2.1)$$

Εάν το  $df$  είναι τέλειο διαφορικό, τότε το ολοκλήρωμα του μεταξύ ορισμένων ορίων είναι ανεξάρτητο της διαδρομής που ακολουθήθηκε. Αντιθέτως, εάν το ολοκλήρωμα εξαρτάται από τη διαδρομή τότε το διαφορικό είναι μη-τέλειο. Άρα για μια κλειστή διαδρομή

$$\oint df(x_1, x_2) = 0, \quad (2.2)$$

Σχήμα 2.1: Γραμμική προσέγγιση μια συνάρτησης στο σημείο  $x_0$ . Παρατηρήστε ότι για να περιγράψουμε την εξίσωση της ευθείας χρειαζόμαστε την πρώτη παράγωγο, και ότι η ευθεία είναι μια καλή προσέγγιση της συνάρτησης μόνο για πολύ γειτονικά σημεία στο  $x_0$ .



$$\oint df(x_1, x_2) \neq 0. \quad (2.3)$$

Στη Θερμοδυναμική μελετάμε διαδρομές που διατηρούν το σύστημα είτε σε κατάσταση ισορροπίας και τις ονομάζουμε αντιστρεπτές (ή και ημι-στατικές), είτε Μη-αντιστρεπτές μεταβολές. Μια οποιαδήποτε απειροστή μεταβολή της συνάρτησης θα τη συμβολίζουμε σαν  $\delta f$  ενώ πεπερασμένες οποιοσδήποτε μεταβολές με  $\Delta f$ . Όπως και με τα τέλεια διαφορικά η τιμή της συνάρτησης στο νέο σημείο θα προσεγγίζεται με μια ανάπτυξη Taylor.

### 2.3 Όριο Θερμοδυναμικής

Η απόδειξη της ισχύος της Θερμοδυναμικής ή του Θερμοδυναμικού ορίου όπως λέμε διαφορετικά, αποδεικνύεται μαθηματικά για συστήματα που ικανοποιούν ορισμένες συνθήκες, όπως αυτές του άπειρου αριθμού σωματιδίων, άπειρου όγκου και πεπερασμένη σωματιδιακή συγκέντρωση. Τέτοιες αναλύσεις μπορείτε να βρείτε στις αναφορές [3, 4].

### 2.4 Σύστημα-Περιβάλλον

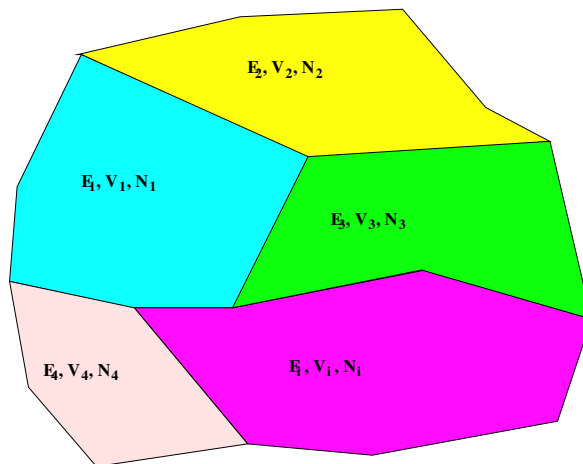
Είναι χρήσιμο να διακρίνουμε το σύστημα από το περιβάλλον του. Στη Χημεία όταν μιλάμε για συστήματα συνήθως εννοούμε ένα σύνολο μορίων ομοίων ή διαφορετικών. Δεν υπάρχει όμως λόγος να περιορίζουμε το σύστημά μας το οποίο θα

μπορούσε να είναι σύνολο ατόμων ή στοιχειωδών σωματιδίων, ένα σύνολο συσσωματωμάτων ατόμων ή μορίων, ένα κολλοειδές διάλυμα, ένα στερεό, ένα ομογενές ή ανομοιογενές διάλυμα ή και ακόμα μια χημική ένωση που συνυπάρχει σε διαφορετικές φάσεις. Η θεωρία της Θερμοδυναμικής ισχύει για όλα τα παραπάνω ανεξάρτητα από πια είναι η δομική μονάδα. Μόνες προϋποθέσεις είναι ο αριθμός των σωματιδίων να είναι πολύ-πολύ μεγάλος και οι παρατηρήσεις μας να αφορούν καταστάσεις ισορροπίας.

Πάντα όμως θα θεωρούμε το σύνολο, Σύστημα + Περιβάλλον ως ένα **μονωμένο σύστημα**.

## 2.5 Διαμερίσεις

Σχήμα 2.2: Σύστημα θεωρούμενο ως η ένωση υποσυστημάτων με ενέργεια  $E_i$ ,  $i = 1, 2, \dots$ , 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.



Είναι προφανές ότι για το σύνολο των υποσυστημάτων ισχύει

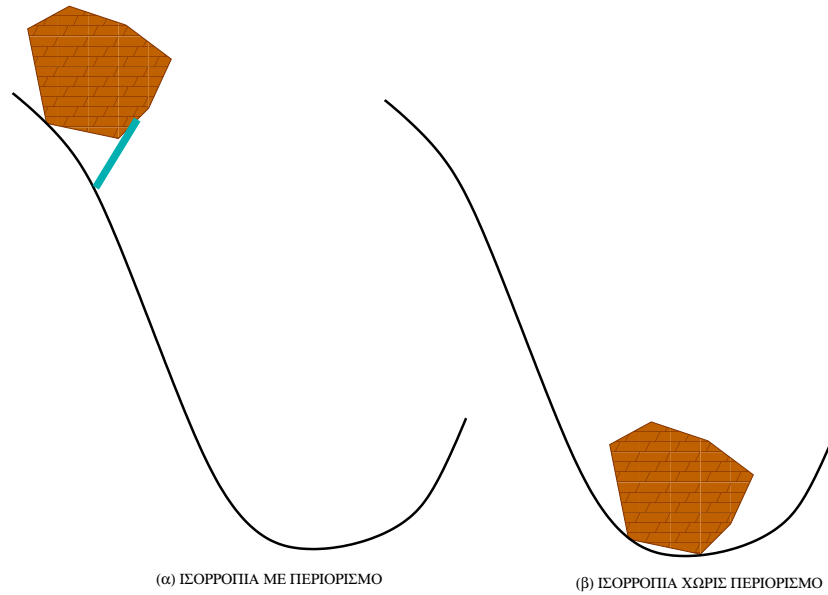
$$\sum_{i=1}^p E_i = U_T \text{ (σταθερά)} \quad (2.4)$$

$$\sum_{i=1}^p V_i = V_T \text{ (σταθερά)} \quad (2.5)$$

$$\sum_{i=1}^p N_i = N_T \text{ (σταθερά)}. \quad (2.6)$$

Όπως και με τη βαρύτητα μπορούμε να έχουμε το σύστημα σε διάφορες καταστάσεις ισορροπίας επιβάλλοντας περιορισμούς. Στο **Σχήμα 2.3α** έχουμε ένα σχετικό ελάχιστο εμποδίζοντας την πέτρα να κυλίσει. Η κατάσταση όμως αυτή δεν αντιστοιχεί στη χαμηλότερη ενέργεια. Το ελάχιστο της ενέργειας θα επιτευχθεί εάν απομακρύνουμε όλους τους περιορισμούς (εμπόδια), οπότε έχουμε και τις θερμοδυναμικές καταστάσεις ισορροπίας. Επομένως, θα διακρίνουμε τις καταστάσεις ισορροπίας σε εκείνες με περιορισμούς (constrained) και με μη-περιορισμούς (unconstrained). Ένα τέτοιο παράδειγμα παρουσιάζεται στο **Σχήμα 2.4**.

Σχήμα 2.3: Καταστάσεις ισορροπίας (α) με περιορισμούς και (β) μη-περιορισμούς.



## 2.6 Εσωτερική Ενέργεια

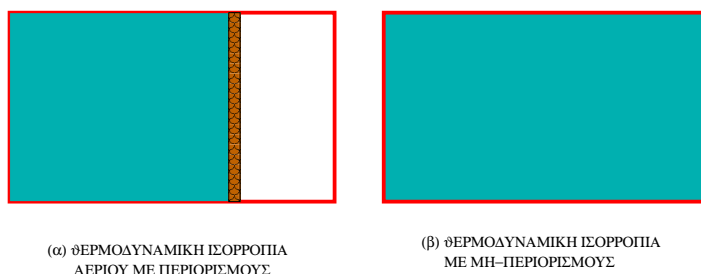
Η εσωτερική ενέργεια του συστήματος είναι η συνολική ενέργεια που έχουν τα μόρια. Επομένως, για έναν αριθμό μορίων  $N$  έκαστο με ενέργεια  $E_i$  η συνολική ενέργεια θα είναι (κατά προσέγγιση)

$$U = \sum_{i=1}^N E_i. \quad (2.7)$$

Ως ενέργεια κάθε μορίου θεωρούμε το άθροισμα της ΚΙΝΗΤΙΚΗΣ ( $T_i$ ) και ΔΥΝΑΜΙΚΗΣ ( $V_i$ ) του ενέργειας

$$E_i = T_i + V_i. \quad (2.8)$$

Σχήμα 2.4: Καταστάσεις ισορροπίας αερίου (α) με περιορισμούς και (β) μη-περιορισμούς.



### Πρώτο θερμοδυναμικό αξίωμα: Διατήρηση της ολικής ενέργειας.

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

$$dU = 0. \quad (2.9)$$

Επίσης,

$$\delta U = 0, \quad \Delta U = 0. \quad (2.10)$$

Σε ένα ΚΛΕΙΣΤΟ ή ΑΝΟΙΚΤΟ σύστημα έχουμε μεταφορά ενέργειας μεταξύ συστήματος και περιβάλλοντος. Την ενέργεια αυτή μακροσκοπικά τη διακρίνουμε και τη μετρούμε σε **έργο και θερμότητα**.

Θερμότητα είναι η ενέργεια που μεταφέρεται λόγω της χαστικής κίνησης των μορίων, ενώ έργο ονομάζουμε την ενέργεια που μεταφέρεται λόγω των μηχανικών αλληλεπιδράσεων συστήματος - περιβάλλοντος. Το τελευταίο σημαίνει μια οργανωμένη κίνηση των μορίων, όπως η μετατόπιση της δύναμης  $F$  στο **Σχήμα 2.9**. Η συνολική διαστολή του αερίου στην κατεύθυνση  $z$  έχει ως συνέπεια την ανύψωση του βάρους και παραγωγή έργου.

Και οι δύο ποσότητες, θερμότητα και έργο, θεωρούνται **θετικές** όταν προσφέρονται από το περιβάλλον στο σύστημα και **αρνητικές** όταν το σύστημα προσφέρει ενέργεια στο περιβάλλον.

Από το νόμο διατήρησης της ενέργειας για ένα μονωμένο σύστημα, όπως είναι το σύνολο σύστημα + περιβάλλον, για την εσωτερική ενέργεια του συστήματος ισχύει

$$dU = dq + dw. \quad (2.11)$$

$dq$  και  $dw$  είναι τα απειροστά ποσά θερμότητας και έργου που ανταλλάσσει το σύστημα με το 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  $d$ ).

Για πεπερασμένες μεταβολές γράφουμε

$$\Delta U = U_{\text{τελικό}} - U_{\text{αρχικό}} = q + w. \quad (2.12)$$

Άρα, εάν τα  $q, w$  είναι θετικά η εσωτερική ενέργεια του συστήματος αυξάνει, ενώ αντιθέτως εάν είναι αρνητικά η εσωτερική ενέργεια ελαττώνεται και η ενέργεια αποδίδεται στο περιβάλλον.

Για μια κλειστή διαδρομή, δηλ. το σύστημα επιστρέφει στην αρχική του κατάσταση, προφανώς η μεταβολή της εσωτερικής ενέργειας ως συνάρτηση καταστάσεων είναι μηδέν. Άρα

$$\Delta U = 0 = q + w, \quad \text{ή} \quad w = -q. \quad (2.13)$$

Το σύστημα μπορεί να παράγει έργο τότε και μόνο τότε εάν απορροφά θερμότητα από το περιβάλλον ή και αντιστρόφως, δέχεται έργο από το περιβάλλον εκλύοντας θερμότητα. Εάν το σύστημα είναι θερμικά μονωμένο από το περιβάλλον του η διαδικασία λέγεται **αδιαβατική** ( $q = 0$ ), και σε αυτήν την περίπτωση συνεπάγεται ότι  $w = 0$ .

## 2.7 Εντροπία

Η εντροπία είναι η συνάρτηση καταστάσεων που μας επιτρέπει να διακρίνουμε τις καταστάσεις ισορροπίας και τις αντιστρεπτές μεταβολές από τις αυθόρμητες (Μη-αντιστρεπτές) μεταβολές. Αυτό μας το εγγυάται το

### Δεύτερο θερμοδυναμικό αξίωμα: Αύξηση της εντροπίας.

Για ένα **ΜΟΝΩΜΕΝΟ** σύστημα η εντροπία δεν μεταβάλλεται όταν η μεταβολή είναι αντιστρεπτή, και πάντα αυξάνει στις Μη-αντιστρεπτές μεταβολές. Εάν  $S_T$  είναι η ολική εντροπία συστήματος + περιβάλλοντος, τότε ο ρυθμός μεταβολής της στον χρόνο ικανοποιεί

$$\frac{dS_T}{dt} \geq 0. \quad (2.14)$$

Η εντροπία θεωρείται συνάρτηση της εσωτερικής ενέργειας, του όγκου και του αριθμού των μορίων,  $(U, V, N)$ . Για ένα μονωμένο σύστημα η εντροπία έχει τις εξής μαθηματικές ιδιότητες.

$$S(\lambda U, \lambda V, \lambda N) = \lambda S(U, V, N), \quad (2.15)$$

(ομογενής συνάρτηση, εκτατική ιδιότητα) (2.16)

$$S(U_2, V, N) \geq S(U_1, V, N) \iff U_2 \geq U_1, \quad (2.17)$$

(μονότονος συνάρτηση, θετική θερμοκρασία) (2.18)

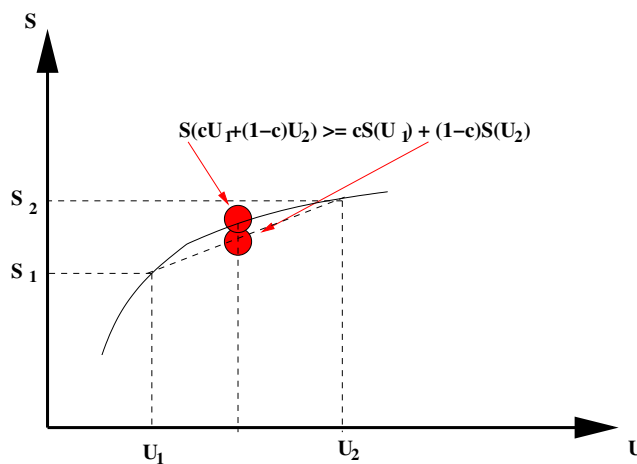
$$S(U_1 + U_2, V_1 + V_2, N_1 + N_2) \geq S(U_1, V_1, N_1) + S(U_2, V_2, N_2). \quad (2.19)$$

(κοίλη συνάρτηση, νόμος αύξησης της εντροπίας).

Η γεωμετρική ερμηνεία της τελευταίας ανισότητας μπορεί να δοθεί από τα **Σχήματα 2.5** και **2.6**. Η εντροπία ενός μονωμένου συστήματος είναι μια **μονότονος κοίλη (concave) συνάρτηση**

$$S(cU_1 + (1-c)U_2) \geq cS(U_1) + (1-c)S(U_2), \quad c \in [0, 1]. \quad (2.20)$$

Σχήμα 2.5: Η ΕΝΤΡΟΠΙΑ ως κοίλη συνάρτηση.



Για ένα μονωμένο σύστημα μπορούμε να μετατρέψουμε την περιγραφή των καταστάσεων ισορροπίας από την αναπαράσταση της εντροπίας στην αναπαράσταση της εσωτερικής ενέργειας (**Σχήματα 2.7, 2.8**).

$$U(\lambda S, \lambda V, \lambda N) = \lambda U(S, V, N), \quad (2.21)$$

(ομογενής συνάρτηση, εκτατική ιδιότητα) (2.22)

$$U(S_2, V, N) \geq U(S_1, V, N) \iff S_2 \geq S_1, \quad (2.23)$$

(μονότονος συνάρτηση, θετική θερμοκρασία) (2.24)

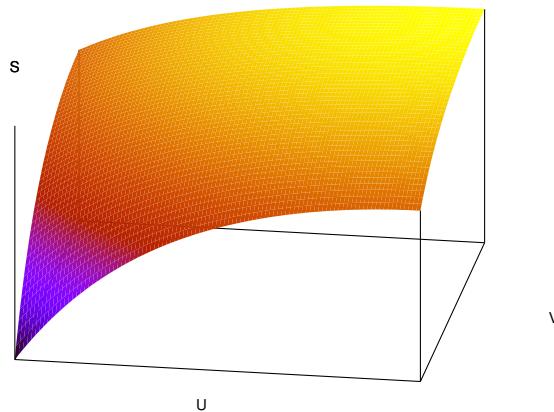
$$U(S_1 + S_2, V_1 + V_2, N_1 + N_2) \leq U(S_1, V_1, N_1) + U(S_2, V_2, N_2). \quad (2.25)$$

(κυρτή συνάρτηση, νόμος ελάττωσης της ενέργειας).

Η ενέργεια είναι μια κυρτή (convex) συνάρτηση, που σημαίνει ότι (**Σχήματα 2.7** και **2.8**).

$$U(cS_1 + (1-c)S_2) \leq cU(S_1) + (1-c)U(S_2), \quad c \in [0, 1]. \quad (2.26)$$

Σχήμα 2.6: Η ΕΝΤΡΟΠΙΑ ως αύξουσα μονοτονική συνάρτηση.




---

*Αποδείξτε ότι για ένα ΜΟΝΩΜΕΝΟ σύστημα οι ιδιότητες της Εσωτερικής Ενέργειας ως μια κυρτή συνάρτηση έπονται από τις ιδιότητες της Εντροπίας ως μια κοίλη συνάρτηση.*

---

#### ΑΠΟΔΕΙΞΗ

Θεωρούμε τρία σημεία της καμπύλης  $S = S(U)$ ,

$$S_1 = S(U_1), \quad (2.27)$$

$$S_2 = S(U_2), \quad (2.28)$$

$$S_* = S(U_*) = cS_1 + (1 - c)S_2, \quad c \in [0, 1], \quad (2.29)$$

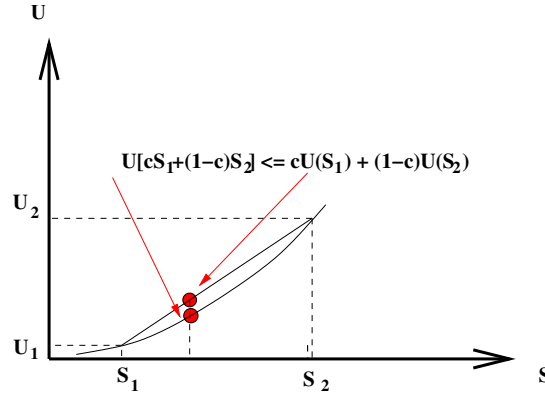
δηλ. η ενέργεια  $U_*$  αντιστοιχεί σε μια ενδιάμεση τιμή της εντροπίας, μεταξύ  $S_1$  και  $S_2$ .

$$U_* = U(cS_1 + (1 - c)S_2). \quad (2.30)$$

Άρα, εξ ορισμού



Σχήμα 2.7: Η ΕΝΕΡΓΕΙΑ ως κυρτή συνάρτηση.



$$S(U_*) = S[U(cS_1 + (1-c)S_2)] = cS_1 + (1-c)S_2 \quad (2.31)$$

$$= cS[U_1(S_1)] + (1-c)S[U_2(S_2)] \quad (2.32)$$

$$\leq S[cU_1(S_1) + (1-c)U_2(S_2)]. \quad (2.33)$$

Η μονοτονική συμπεριφορά της Εντροπίας ως προς την ενέργεια σημαίνει ότι

$$U(cS_1 + (1-c)S_2) \leq cU_1(S_1) + (1-c)U_2(S_2). \quad (2.34)$$

**ο.ε.δ.**

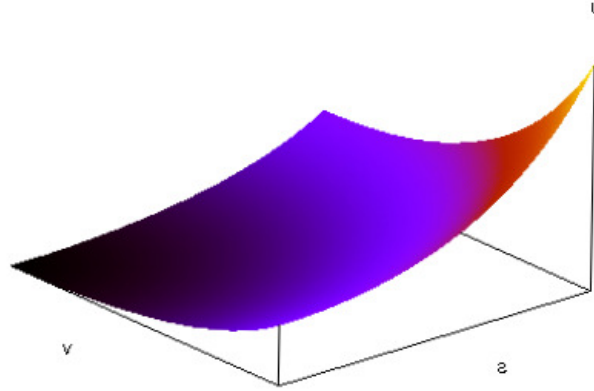
*ΣΗΜΕΙΩΣΤΕ* ότι, σε κοίλες επιφάνειες κάθε εφαπτόμενο (υπερ-)επίπεδο (ευθεία) έχει όλη την επιφάνεια από κάτω, ενώ σε κυρτές επιφάνειες κάθε εφαπτόμενο (υπερ-)επίπεδο (ευθεία) έχει όλη την επιφάνεια από πάνω.

*Επειδή* κάθε σημείο στην κοίλη επιφάνεια της εντροπίας είναι σημείο ισορροπίας ικανοποιούνται και οι συνθήκες μεγίστου (ανισότητες (1.54)). Το ίδιο ισχύει και για την κυρτή επιφάνεια της εσωτερικής ενέργειας όπου ισχύουν οι συνθήκες ελαχίστου (ανισότητες (1.75)).

*Όταν η επιφάνεια της εντροπίας αλληλάζει καμπυλότητα και παύει να είναι κοίλη (αντιστοίχως η επιφάνεια της εσωτερικής ενέργειας δεν είναι κυρτή), τότε δεν ισχύουν και οι ανισότητες μεγίστου (ελαχίστου) και οι καταστάσεις αυτές είναι ασταθείς. Τότε έχουμε ανομοιογένεια στο σύστημα και αλληλαγή φάσεως.*

Μπορούμε να δείξουμε ότι οι ιδιότητες που αναφέρονται παραπάνω για μια

Σχήμα 2.8: Η Ενέργεια ως φθίνουσα μονοτονική συνάρτηση.



κοίλη επιφάνεια όπως η εντροπία, οδηγούν στις συνθήκες μεγίστου για τις δεύτερες παραγώγους (ανισότητες (1.54) ) της συνάρτησης της εντροπίας. Πράγματι, εάν θεωρήσουμε ότι το σύστημά μας είναι η ένωση δύο συστημάτων με ενέργεια  $U$  έκαστο και **περιορισμένο** στην κατάσταση όπου, το ποσό της ενέργειας  $\frac{\Delta U}{2}$  έχει μεταφερθεί από το ένα στο άλλο, έτσι ώστε η ολική ενέργεια να παραμείνει ίση με  $2U$ , τότε σύμφωνα με τον Δεύτερο νόμο της Θερμοδυναμικής ισχύει

$$S\left(U + \frac{\Delta U}{2}\right) + S\left(U - \frac{\Delta U}{2}\right) \leq S(2U) \quad (2.35)$$

$$S\left(U + \frac{\Delta U}{2}\right) + S\left(U - \frac{\Delta U}{2}\right) - 2S(U) \leq 0 \quad (2.36)$$

$$\lim_{\Delta U \rightarrow 0} \frac{S\left(U + \frac{\Delta U}{2}\right) + S\left(U - \frac{\Delta U}{2}\right) - 2S(U)}{\Delta U} = \frac{\partial^2 S}{\partial U^2} \leq 0. \quad (2.37)$$

Ομοίως μπορούν να αποδειχθούν και οι άλλες ανισότητες. Το σημαντικό με τη θεωρία των κοίλων (κυρτών) συναρτήσεων είναι, ότι μπορεί να εφαρμοσθεί και σε ασυνεχείς συναρτήσεις σε αντίθεση με τις παραγώγους που προϋποθέτουν συνεχείς συναρτήσεις.

Θεωρώντας τη συνολική μεταβολή της εντροπίας ενός οποιουδήποτε συστήματος, μονωμένο, κλειστό, ανοικτό, ως το άθροισμα της εντροπίας που παράγεται με αντιστρεπτές αλληλεπιδράσεις με το περιβάλλον,  $(d_e S)$ , και **Μη-αντιστρεπτών**

**διεργασιών** ( $d_i S$ ) που λαμβάνουν χώρα **εντός** του συστήματος,

$$dS = d_e S + d_i S, \quad (2.38)$$

το Δεύτερο θερμοδυναμικό αξίωμα διατυπώνεται με την ανισότητα

$$\frac{d_i S}{dt} \geq 0. \quad (2.39)$$

Εάν το σύστημα θεωρείται ως ένωση  $p$  υποσυστημάτων τότε για **κάθε υποσύστημα  $l$  ισχύει**

$$\frac{d_i S_l}{dt} \geq 0, \quad \text{ή} \quad d_i S_l \geq 0, \quad l = 1, \dots, p. \quad (2.40)$$

Η μεταβολή της εντροπίας λόγω αντιστρεπτής ανταλλαγής ενέργειας και ύλης με το περιβάλλον υπολογίζεται από την εξίσωση

$$d_e S = \frac{dq}{T} = \frac{dU - dw}{T} = \frac{dU + PdV - \sum_{i=1}^r \mu_i d_e n_i}{T}. \quad (2.41)$$

Στο ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ Η' που περιγράφει τη θερμοδυναμική Μη-αντιστρεπτών διεργασιών δείχνουμε πως υπολογίζουμε το  $d_i S/dt$ .

## 2.8 Θερμοκρασία-Πίεση-Χημικό Δυναμικό

Η εσωτερική ενέργεια είναι εκτατική συνάρτηση καταστάσεων με ανεξάρτητες μεταβλητές τις εκτατικές ποσότητες εντροπία, όγκο και αριθμό μορίων. Επομένως από το θεώρημα EULER έχουμε

$$U(S, V, N) = \left( \frac{\partial U}{\partial S} \right)_{V, N} S + \left( \frac{\partial U}{\partial V} \right)_{S, N} V + \left( \frac{\partial U}{\partial N} \right)_{S, V} N. \quad (2.42)$$

Οι μερικές παράγωγοι είναι επίσης συναρτήσεις των ανεξάρτητων μεταβλητών ( $S, V, N$ ), αλλά το ολικό διαφορικό της  $U$  στη γραμμική προσέγγιση δίνεται από την εξίσωση

$$dU(S, V, N) = \left( \frac{\partial U}{\partial S} \right)_{V, N} dS + \left( \frac{\partial U}{\partial V} \right)_{S, N} dV + \left( \frac{\partial U}{\partial N} \right)_{S, V} dN. \quad (2.43)$$

Σύμφωνα με τους κανόνες παραγωγίσης γινομένων συναρτήσεων θα έπρεπε να παραγωγίζαμε και τους συντελεστές παραγωγούς. Τότε όμως, θα εισάγαμε στην εξίσωση τις δεύτερες παραγωγούς της ενέργειας, τις οποίες όμως στη γραμμική προσέγγιση αγνοούμε.

Ο θερμοδυναμικός ορισμός των ποσοτήτων Θερμοκρασία-Πίεση-Χημικό Δυναμικό είναι:

$$\text{ΘΕΡΜΟΚΡΑΣΙΑ: } T = \left( \frac{\partial U}{\partial S} \right)_{V,N} \quad (2.44)$$

$$\text{ΠΙΕΣΗ: } P = - \left( \frac{\partial U}{\partial V} \right)_{S,N} \quad (2.45)$$

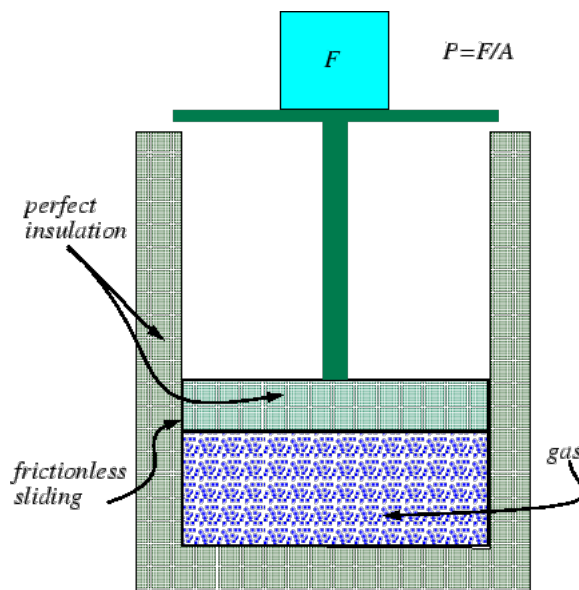
$$\text{ΧΗΜΙΚΟ ΔΥΝΑΜΙΚΟ: } \mu = \left( \frac{\partial U}{\partial N} \right)_{S,V} \quad (2.46)$$

Γενικώς, το ζεύγος των ποσοτήτων  $(x, \partial f / \partial x)$  το ονομάζουμε **ΣΥΖΥΓΤΕΣ**.

Η Θεμελιώδης εξίσωση της Θερμοδυναμικής γράφεται

$$U(S, V, N) = TS - PV + \mu N. \quad (2.47)$$

Σχήμα 2.9: Ορισμός της πίεσης (Από τις σημειώσεις του W. Craig Carter, MIT, Dept. of Materials Science and Engineering, <http://pruffle.mit.edu/3.00/>)



Η πίεση ορίζεται επίσης ως το πηλίκο της δύναμης  $\vec{F}$  ως προς το εμβαδόν της **προσανατολισμένης** επιφάνειας στην οποία ασκείται,  $A$ . Εάν υποθέσουμε ότι η δύναμη μετατοπίζει την επιφάνεια κατά την απόσταση  $dz$ , τότε

$$P = \frac{\vec{F}}{A} \quad (2.48)$$

$$= -\frac{(\partial U/\partial z)_S}{A} \quad (2.49)$$

$$= -\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S, \quad (2.50)$$

θεωρώντας ότι  $dV = Adz$ . Επομένως, αναγνωρίζουμε ότι ο όρος  $-PV$  παριστά ενέργεια, και ειδικότερα είναι το έργο που παράγεται κατά τη μεταβολή του όγκου του συστήματος.

Η εντροπία ως εκτατική ιδιότητα μπορεί να γραφεί

$$S = \frac{U}{T} + \frac{P}{T}V - \frac{\mu}{T}N. \quad (2.51)$$

Το ολικό διαφορικό της  $S$  στη γραμμική προσέγγιση δίνεται από τον τύπο

$$dS = \frac{1}{T}dU + \frac{P}{T}dV - \frac{\mu}{T}dN. \quad (2.52)$$

Συμπεραίνουμε ότι

$$\left(\frac{\partial S}{\partial U}\right)_{V,N} = \frac{1}{T} \quad (2.53)$$

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_{U,N} = \frac{P}{T} \quad (2.54)$$

$$\left(\frac{\partial S}{\partial N}\right)_{U,V} = -\frac{\mu}{T}. \quad (2.55)$$

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

$$S_T = S' + S = (\text{σταθερά στην αναπαράσταση της ενέργειας}), \quad (2.56)$$

$$U_T = U' + U = (\text{σταθερά στην αναπαράσταση της εντροπίας}), \quad (2.57)$$

$$V_T = V' + V = (\text{σταθερά}), \quad (2.58)$$

$$N_T = N' + N = (\text{σταθερά}). \quad (2.59)$$

Για να πεισθούμε ότι ο θερμοδυναμικός ορισμός της θερμοκρασίας συμπίπτει με αυτόν που γνωρίζουμε, ας εξετάσουμε ένα σύστημα σε μια κατάσταση που περιγράφεται με τις φυσικές ποσότητες, εσωτερική ενέργεια, όγκο, αριθμό μορίων,

Σχήμα 2.10: Περιγραφή των καταστάσεων συστήματος και περιβάλλοντος.



$(U, V, N)$ . Στην αναπαράσταση της εντροπίας, σε αυτές τις μεταβλητές αντιστοιχούν οι συζυγείς ποσότητες  $(1/T, P/T, -\mu/T)$ .

Το περιβάλλον του συστήματος έχει τις αντίστοιχες ποσότητες στις τιμές,  $(U', V', N', T', P', S', \mu')$ . Από το νόμο της αύξησης της εντροπίας και λαμβάνοντας υπ' όψιν τις Εξισ 2.56, 2.57 συμπεραίνουμε

$$\frac{dS_T}{dt} = \left( \frac{dS'}{dt} + \frac{dS}{dt} \right) \quad (2.60)$$

$$= \left( \frac{dS'}{dU'} \frac{dU'}{dt} + \frac{dS}{dU} \frac{dU}{dt} \right) \quad (2.61)$$

$$= \left( \frac{1}{T'} - \frac{1}{T} \right) \frac{dU'}{dt} \geq 0. \quad (2.62)$$

Όταν το σύστημα είναι σε θερμοδυναμική ισορροπία ( $\frac{dS_T}{dt} = 0$ ) η θερμοκρασία περιβάλλοντος και συστήματος είναι ίδια, ( $T' = T$ ). Προσέξτε ότι, η ποσότητα  $dU'/dt$  θεωρείται μη μηδενική. Ενέργεια μπορεί να ανταλλάσσεται μεταξύ συστήματος και περιβάλλοντος σε καταστάσεις ισορροπίας όπου η θερμοκρασία είναι σταθερή.

Εάν, όμως το σύστημα δεν βρίσκεται σε ισορροπία και  $T' > T$ , λόγω της αύξησης της ολικής εντροπίας,  $\frac{dS_T}{dt} > 0$ , συμπεραίνουμε ότι

$$\frac{dU'}{dt} < 0, \quad (2.63)$$

δηλ. ενέργεια ρέει από το περιβάλλον στο σύστημα, όπως θα αναμέναμε. Εάν  $T' < T$ , τότε  $\frac{dU'}{dt} > 0$  και ενέργεια ρέει από το σύστημα στο περιβάλλον.

Με όμοια επιχειρήματα μπορούμε να δείξουμε ότι όταν έχουμε μεταβολές των όγκων σε κατάσταση θερμικής ισορροπίας υπάρχει ισότητα στις πιέσεις μεταξύ συστήματος και περιβάλλοντος, ενώ θα υπάρχει συστολή του συστήματος εάν  $P' > P$ , και αντιστρόφως.

Γνωρίζοντας ότι

$$\frac{\partial S}{\partial V} = \frac{P}{T}, \quad (2.64)$$

δείχνουμε

$$\frac{dS_T}{dt} = \left( \frac{\partial S'}{\partial V'} \frac{dV'}{dt} + \frac{\partial S}{\partial V} \frac{dV}{dt} \right) \quad (2.65)$$

$$= \left( \frac{\partial S'}{\partial V'} - \frac{\partial S}{\partial V} \right) \frac{dV'}{dt} \quad (2.66)$$

$$= \left( \frac{P'}{T'} - \frac{P}{T} \right) \frac{dV'}{dt} \geq 0. \quad (2.67)$$

Άρα εάν ( $T' = T$ ) και  $P' > P$  πρέπει  $dV'/dt > 0$ , δηλ. ο όγκος του περιβάλλοντος αυξάνει (διαστέλλεται) δαπάνει του όγκου του συστήματος (συστέλλεται).

Ομοίως, ισορροπία ή μεταφορά ύλης συμπεραίνεται από τη σχέση των χημικών δυναμικών. Με όμοια επιχειρήματα όπως παραπάνω και ενθυμούμενοι ότι

$$\frac{\partial S}{\partial N} = -\frac{\mu}{T}, \quad (2.68)$$

$$\frac{dS_T}{dt} = \left( \frac{\partial S'}{\partial N'} \frac{dN'}{dt} + \frac{\partial S}{\partial N} \frac{dN}{dt} \right), \quad (2.69)$$

$$= \left( \frac{\partial S'}{\partial N'} - \frac{\partial S}{\partial N} \right) \frac{dN'}{dt}, \quad (2.70)$$

$$= \left( -\frac{\mu'}{T'} + \frac{\mu}{T} \right) \frac{dN'}{dt} \geq 0. \quad (2.71)$$

Όταν η θερμοκρασία είναι ίδια ( $T' = T$ ), στην κατάσταση ισορροπίας πρέπει να ισχύει  $\mu' = \mu$ . Εάν  $\mu' > \mu$  τότε  $dN'/dt < 0$  και επέρχεται ροή ύλης από την περιοχή υψηλού χημικού δυναμικού στην περιοχή του χαμηλού χημικού δυναμικού.

Ο όρος  $\mu N$ , προφανώς εκφράζει ενέργεια και εάν θεωρήσουμε μικρές διαφορές κατά μήκος της απόστασης  $z$ ,  $-\frac{d(\mu/T)}{dz}$ , ο όρος  $-\frac{d(\mu/T)}{dz} dz$ , παίρνει τη μορφή έργου ανά μόριο και βαθμό θερμοκρασίας. Η παράγωγος,  $-\frac{d(\mu/T)}{dz}$  εκφράζει μια δύναμη που οδηγεί στη μετακίνηση των μορίων κατά μήκος του  $z$ , και επομένως δικαιολογείται ο όρος 'Χημικό Δυναμικό' για το  $\mu$ . Θα κατανοήσουμε ακόμη καλύτερα το χημικό δυναμικό όταν θα εισάγουμε στη θεωρία άλλα θερμοδυναμικά δυναμικά παρακάτω. Σημειώστε ότι,

- στην κατάσταση θερμοδυναμικής ισορροπίας η εσωτερική ενέργεια, ο όγκος και ο αριθμός μορίων παρουσιάζουν διακυμάνσεις (fluctuations).
- Επίσης, το σύστημα βρίσκεται πλήρως σε κατάσταση ισορροπίας όταν ικανοποιούνται και οι τρεις συνθήκες ισότητας, της θερμοκρασίας, της πίεσης και του χημικού δυναμικού. Για παράδειγμα, μπορεί να έχουμε ισοθερμικές και ισοβαρείς καταστάσεις που δεν είναι σε ισορροπία, όπως σε μια χημική αντίδραση που λαμβάνει χώρα σε σταθερή θερμοκρασία και πίεση.
- Είναι σημαντικό να διακρίνουμε ότι η αιτία για αυθόρμητες μεταβολές στα φυσικά συστήματα είναι η **ΑΥΞΗΣΗ ΤΗΣ ΕΝΤΡΟΠΙΑΣ**. Με την παραπάνω ανάλυση μπορούμε να πούμε ότι οι δυνάμεις για μεταφορά ενέργειας, μεταβολή όγκου και μεταφορά ύλης είναι αντιστοίχως οι  $1/T$ ,  $P/T$  και  $-\mu/T$ . Δηλαδή, θεωρούμε την εντροπία ως μια δυναμική συνάρτηση με μεταβλητές την εσωτερική ενέργεια, τον όγκο και τον αριθμό των μορίων. Οι μερικές παράγωγοι της  $S(U, V, N)$  ως προς τις ανεξάρτητες εκτατικές μεταβλητές είναι οι δυνάμεις που προκαλούν τις μεταβολές (Εξισ. 2.53). Κατά ανάλογο τρόπο, στην αναπαράσταση της Εσωτερικής Ενέργειας,  $U(S, V, N)$ , οι μερικές παράγωγοι ορίζουν τη θερμοκρασία, την πίεση και το χημικό δυναμικό αντίστοιχα, (Εξισ. 2.44), που θα μπορούσαμε να θεωρήσουμε ως δυνάμεις αλληλαγής. Δεν πρέπει όμως να ξεχνάμε ότι, η τάση για αύξηση της εντροπίας του σύμπαντος είναι η αιτία της μεταβολής.

## 2.9 Το τρίτο θερμοδυναμικό αξίωμα

Τέλος, αναφέρουμε το **Τρίτο θερμοδυναμικό αξίωμα**. Η εντροπία ενός συστήματος στην απόλυτη θερμοκρασία του μηδενός ( $T = 0$ ) είναι μηδέν ( $S_0 = 0$ ). Αυτό συμπεραίνεται από την κβαντική συμπεριφορά του συστήματος όπου στο απόλυτο μηδέν το σύστημα βρίσκεται στη μη εκφυλισμένη θεμελιώδη κατάσταση του ( $\Omega = 1$ ). Δείτε επίσης, το ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ Ζ'.

Εάν όμως η θεμελιώδης κατάσταση είναι εκφυλισμένη με βαθμό εκφυλισμού  $\Omega = k$ , τότε  $S_0 = k_B \ln k$ .

Θεωρούμε ότι ισχύουν τα παρακάτω όρια

$$\lim_{T \rightarrow 0} c_P(T) = 0. \quad (2.72)$$

$$\lim_{T \rightarrow 0} c_V(T) = 0. \quad (2.73)$$



$$\lim_{T \rightarrow 0} \alpha = 0. \quad (2.74)$$

$$\lim_{T \rightarrow 0} \frac{1}{T} [c_P(T) - c_V(T)] = 0. \quad (2.75)$$

$$\lim_{T \rightarrow 0} S(T, V, n) = - \left( \frac{\partial A(T, V, n)}{\partial T} \right)_V = 0 \quad (2.76)$$

$$\lim_{T \rightarrow 0} S(T, P, n) = - \left( \frac{\partial G(T, P, n)}{\partial T} \right)_P = 0 \quad (2.77)$$

## 2.10 Συνθήκες Ισορροπίας και Ευστάθειας

Ένα **ΜΟΝΩΜΕΝΟ** σύστημα μπορεί να θεωρηθεί ως η ένωση  $p$  υποσυστημάτων επιβάλλοντας μία 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

$$F_1 = \sum_{j=1}^p S_j - S_T = 0 \quad (2.78)$$

$$F_2 = \sum_{j=1}^p V_j - V_T = 0 \quad (2.79)$$

$$F_3 = \sum_{j=1}^p N_j - N_T = 0. \quad (2.80)$$

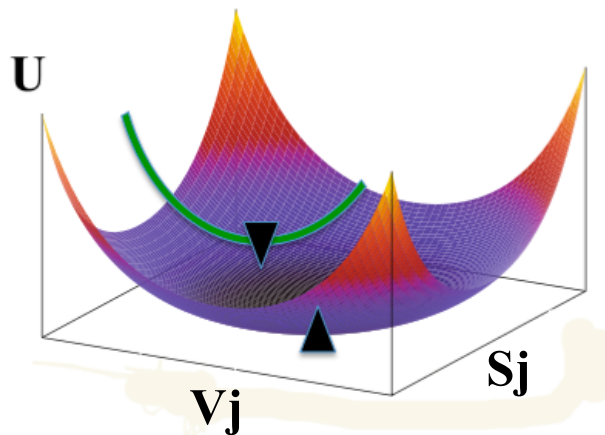
Στο **Σχήμα 2.11** το ελάχιστο της ενέργειας αντιστοιχεί στην κατάσταση θερμοδυναμικής ισορροπίας του συστήματος χωρίς να επιβάλλουμε κανένα περιορισμό, ενώ όλα τα άλλα σημεία της κυρτής επιφάνειας αντιστοιχούν σε καταστάσεις (ισορροπίας) του συστήματος στις οποίες όμως έχουμε **επιβάλλει** μια διαμέριση (για παράδειγμα  $V_j = c$ ).

Ισοδύναμα, μπορούμε να θεωρήσουμε ότι οι καταστάσεις θερμοδυναμικής ισορροπίας αντιστοιχούν σε μέγιστα της εντροπίας. Στο **Σχήμα 2.12** 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**.

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

$$G(S_j, V_j, N_j, \lambda_i) = U(S_j, V_j, N_j) - \sum_{i=1}^3 \lambda_i F_i. \quad (2.81)$$

Σχήμα 2.11: Η Ενέργεια ως κυρτή επιφάνεια.



$$\frac{\partial G}{\partial S_j} = \frac{\partial U}{\partial S_j} - \lambda_1 = 0 \quad (j = 1, \dots, p) \quad (2.82)$$

$$\frac{\partial G}{\partial V_j} = \frac{\partial U}{\partial V_j} - \lambda_2 = 0 \quad (j = 1, \dots, p) \quad (2.83)$$

$$\frac{\partial G}{\partial N_j} = \frac{\partial U}{\partial N_j} - \lambda_3 = 0 \quad (j = 1, \dots, p). \quad (2.84)$$

Επομένως

$$T_j = \lambda_1 \quad (j = 1, \dots, p) \quad (2.85)$$

$$-P_j = \lambda_2 \quad (j = 1, \dots, p) \quad (2.86)$$

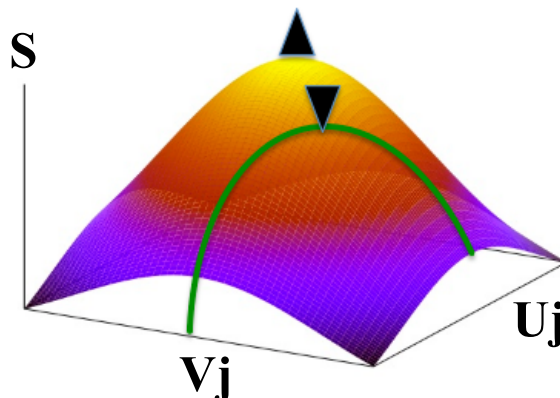
$$\mu_j = \lambda_3 \quad (j = 1, \dots, p), \quad (2.87)$$

από τις οποίες συμπεραίνουμε

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

Η γεωμετρική ερμηνεία των εξισώσεων αυτών δίδεται από το (Σχήμα 2.13).

Σχήμα 2.12: Η ΕΝΤΡΟΠΙΑ ως κοίλη επιφάνεια.



Εάν θεωρήσουμε το μονωμένο σύστημα ως την ένωση σύστημα+περιβάλλον,  $(U, S, T, V, P, \mu, N)$  είναι Συναρτήσεις Καταστάσεων του συστήματος και  $(U', S', T', V', P', \mu', N')$  Συναρτήσεις Καταστάσεων που περιγράφουν την κατάσταση του περιβάλλοντος, τότε ισχύει

$$U + U' = U_T \quad (2.88)$$

$$V + V' = V_T \quad (2.89)$$

$$N + N' = N_T, \quad (2.90)$$

ή

$$\delta U + \delta U' = 0 \quad (2.91)$$

$$\delta V + \delta V' = 0 \quad (2.92)$$

$$\delta N + \delta N' = 0. \quad (2.93)$$

Από το νόμο της αύξησης της εντροπίας για το ολικό μονωμένο σύστημα έχουμε

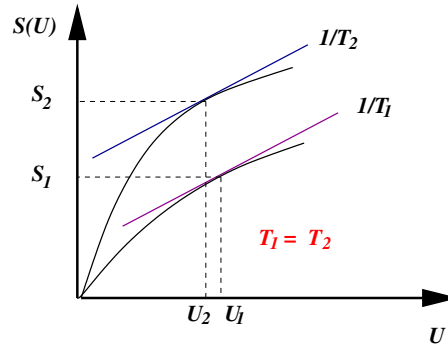
$$\delta S_T = \delta S' + \delta S \geq 0, \quad (2.94)$$

$$\delta S + \left( \frac{\delta U'}{T'} + \frac{P'}{T'} \delta V' - \frac{\mu'}{T'} \delta N' \right) \geq 0, \quad (2.95)$$

$$\delta S - \frac{\delta U}{T'} - \frac{P'}{T'} \delta V + \frac{\mu'}{T'} \delta N \geq 0, \quad (2.96)$$

$$T' \delta S - \delta U - P' \delta V + \mu' \delta N \geq 0, \quad (2.97)$$

Σχήμα 2.13: Η εντροπία δύο συστημάτων σε ισορροπία ως συνάρτηση της εσωτερικής ενέργειας. Στην κατάσταση θερμοδυναμικής ισορροπίας η ενέργεια μπορεί να είναι διαφορετική στα δύο συστήματα, αλλά η θερμοκρασία, οριζόμενη με την εφαπτομένη στην καμπύλη της εντροπίας, η ίδια. Το αυτό ισχύει και για τον όγκο και τον αριθμό των μορίων.



και παίρνουμε

$$\delta U \leq T' \delta S - P' \delta V + \mu' \delta N. \quad (2.98)$$

Για αντιστρεπτές διαδικασίες

$$dU = T dS - P dV + \mu dN. \quad (2.99)$$

Για ένα ΚΛΕΙΣΤΟ ή ΑΝΟΙΚΤΟ σύστημα, ισχύει

$$dU = dw + dq. \quad (2.100)$$

Θεωρώντας ότι το έργο είναι

$$dw = -P dV + \mu dN, \quad (2.101)$$

και αντιστρεπτές διαδικασίες, παίρνουμε

$$T dS = dq. \quad (2.102)$$

ή για πεπερασμένες ισόθερμες μεταβολές

$$T \Delta S = q. \quad (2.103)$$

Για Μη-αντιστρεπτές μεταβολές η εντροπία συστήματος + περιβάλλον πρέπει να αυξάνει

$$\delta S + \delta S' \geq 0. \quad (2.104)$$

Εάν το περιβάλλον είναι αρκετά μεγάλο με σταθερή τη θερμοκρασία  $T = T'$  και θεωρώντας τη μεταβολή στο περιβάλλον αντιστρεπτή, μπορούμε να γράψουμε  $dS' = dq'/T$ . Επιπλέον, λαμβάνοντας υπ' όψιν ότι  $dq' = -dq$  η παραπάνω ανισότητα παίρνει τη μορφή

$$TdS \geq dq \text{ (ανισότητα CLAUSIUS),} \quad (2.105)$$

ή για πεπερασμένες ισόθερμες μεταβολές

$$T\Delta S \geq q. \quad (2.106)$$

Η ισότητα στη σχέση 2.105 ισχύει για αντιστρεπτές διαδικασίες,  $TdS = dq$ .

Σε καταστάσεις ισορροπίας με σταθερή εντροπία, όγκο και σύσταση, η εσωτερική ενέργεια βρίσκεται σε **ΕΛΑΧΙΣΤΟ** ως προς μη-περιορισμένες (*unconstrained*) εσωτερικές διαμερίσεις,  $U(S_l, V_l, N_l; S_T, V_T, N_T)$  (για απλοποίηση παραλείπουμε τους δείκτες  $l, T$  που συμβολίζουν μία διαμέριση).

*Βρείτε τις συνθήκες που πρέπει να ικανοποιούνται για να έχει η Εσωτερική Ενέργεια ελάχιστο στις καταστάσεις θερμοδυναμικής ισορροπίας.*

### ΑΠΟΔΕΙΞΗ

Όπως αναλύουμε στο ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ Δ' για να έχει μια συνάρτηση,  $U(S, V)$ , ελάχιστο πρέπει

$$\text{(Gradient)} \quad (\partial U)_{S,V,N} = 0 \text{ (ακρότατο)}, \quad (2.107)$$

$$\text{(Hessian)} \quad \partial^2 U \geq 0 \text{ (ελάχιστο), δηλ.,} \quad (2.108)$$

$$\left[ \left( \frac{\partial^2 U}{\partial S^2} \right) \geq 0, \quad \frac{\partial^2 U}{\partial S^2} \frac{\partial^2 U}{\partial V^2} - \left( \frac{\partial^2 U}{\partial S \partial V} \right)^2 \geq 0 \right]. \quad (2.109)$$

Από την πρώτη ανισότητα ορίζουμε τη Θερμοχωρητικότητα υπό σταθερό όγκο

$$\left( \frac{\partial^2 U}{\partial S^2} \right)_V = \left( \frac{\partial T}{\partial S} \right)_V = \frac{T}{C_V} \geq 0. \quad (2.110)$$

Η δεύτερη ανισότητα μετασχηματίζεται

$$\frac{\partial^2 U}{\partial S^2} \frac{\partial^2 U}{\partial V^2} - \left( \frac{\partial^2 U}{\partial S \partial V} \right)^2 \geq 0, \quad (2.111)$$

$$\frac{\partial T}{\partial S} \frac{\partial(-P)}{\partial V} - \frac{\partial T}{\partial V} \frac{\partial(-P)}{\partial S} \geq 0, \quad (2.112)$$

$$- \left( \frac{\partial T}{\partial S} \right)_V \left( \frac{\partial P}{\partial V} \right)_S + \left( \frac{\partial T}{\partial V} \right)_S \left( \frac{\partial P}{\partial S} \right)_V \geq 0. \quad (2.113)$$

Η παραπάνω σχέση μπορεί να γραφεί ως ορίζουσα

$$\begin{vmatrix} \left( \frac{\partial P}{\partial S} \right)_V & \left( \frac{\partial T}{\partial S} \right)_V \\ \left( \frac{\partial P}{\partial V} \right)_S & \left( \frac{\partial T}{\partial V} \right)_S \end{vmatrix} \geq 0 \quad (2.114)$$

Η ανισότητα αυτή γράφεται με Ιακωβιανές (δες ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ Ε')

$$\frac{\partial(P, T)}{\partial(S, V)} = - \frac{\partial(P, T)}{\partial(V, S)} \geq 0. \quad (2.115)$$

Μετασχηματίζοντας στις μεταβλητές όγκο-θερμοκρασία ( $V, T$ )

$$-\frac{\partial(P, T)/\partial(V, T)}{\partial(V, S)/\partial(V, T)} \geq 0. \quad (2.116)$$

$$-\frac{(\partial P/\partial V)_T}{(\partial S/\partial T)_V} \geq 0. \quad (2.117)$$

Ορίζουμε το συντελεστή ισόθερμης συμπιεστότητας ( $k_T$ ) ο οποίος από την παραπάνω ανισότητα αποδεικνύεται ότι είναι πάντα μια θετική ποσότητα για καταστάσεις ισορροπίας:

$$V k_T = - \left( \frac{\partial V}{\partial P} \right)_{T, N} \geq 0. \quad (2.118)$$

Ο συντελεστής ισόθερμης συμπιεστότητας είναι μια θετική ποσότητα επειδή η θερμοχωρητικότητα με σταθερό όγκο,  $(\partial S/\partial T)_V$ , η θερμοκρασία και ο όγκος είναι θετικές ποσότητες.

**ο.ε.δ.**

Ομοίως αποδεικνύεται ότι

$$\left( \frac{\partial N}{\partial \mu} \right)_{T, V} \geq 0. \quad (2.119)$$

Επίσης, η θερμοχωρητικότητα υπό σταθερή πίεση ορίζεται ως

$$C_P = T \left( \frac{\partial S}{\partial T} \right)_{P, N}, \quad (2.120)$$

$$C_P - C_V > 0, \quad (2.121)$$

Ποσότητες που είναι χρήσιμες στη Θερμοδυναμική

**ΘΕΡΜΟΧΩΡΗΤΙΚΟΤΗΤΑ ΥΠΟ ΣΤΑΘΕΡΟ ΟΓΚΟ:**

$$dq = TdS = C_V dT. \quad (2.122)$$

Επίσης,

$$C_V = \left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_{V, N}. \quad (2.123)$$

**ΘΕΡΜΟΧΩΡΗΤΙΚΟΤΗΤΑ ΥΠΟ ΣΤΑΘΕΡΑ ΠΙΕΣΗ:**

$$dq = TdS = C_P dT \quad (2.124)$$

**ΙΣΟΒΑΡΗΣ ΣΥΝΤΕΛΕΣΤΗΣ ΘΕΡΜΙΚΗΣ ΔΙΑΣΤΟΛΗΣ:**

$$\alpha = \frac{1}{V} \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_{P, N} \quad (2.125)$$

ΣΥΝΤΕΛΕΣΤΗΣ ΙΣΟΘΕΡΜΗΣ ΣΥΜΠΙΕΣΤΟΤΗΤΑΣ:

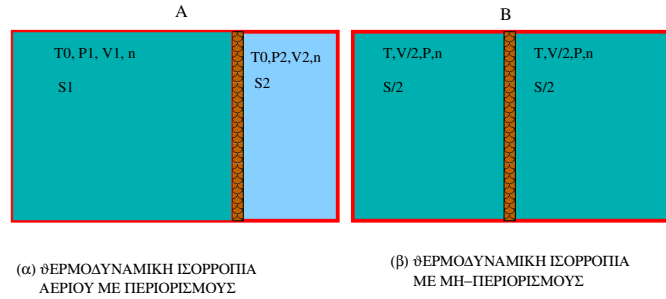
$$\kappa_T = -\frac{1}{V} \left( \frac{\partial V}{\partial P} \right)_{T,N} \quad (2.126)$$

ΣΥΝΤΕΛΕΣΤΗΣ ΙΣΟΕΝΤΡΟΠΙΚΗΣ ΣΥΜΠΙΕΣΤΟΤΗΤΑΣ:

$$\kappa_S = -\frac{1}{V} \left( \frac{\partial V}{\partial P} \right)_{S,N} \quad (2.127)$$

## 2.11 Παράδειγμα 1

Σχήμα 2.14: Η κατάσταση A περιγράφει το σύστημα υπό περιορισμό με την πίεση  $P_2 > P_1$ . Όταν το διάφραγμα αφηθεί ελεύθερο η πίεση θα ισορροπήσει και μπορεί να παραχθεί έργο.



Ιδανικό αέριο βρίσκεται σε μονωμένο δοχείο το οποίο χωρίζεται με ένα διάφραγμα σε δύο μέρη. Το **Σχήμα 2.14α** περιγράφει την κατάσταση ενός ιδανικού αερίου όταν αυτό έχει  $N$  μόρια σε κάθε τμήμα, στην ίδια θερμοκρασία  $T_0$ , αλλά με διαφορετικό όγκο,  $V_1$ ,  $V_2$ , και όπως συμπεραίνουμε από την εξίσωση κατάστασης των ιδανικών αερίων και διαφορετικές πιέσεις,  $P_1$  και  $P_2$ . Το **Σχήμα 2.14β** περιγράφει την κατάσταση ισορροπίας όταν το διάφραγμα αφηθεί ελεύθερο, το οποίο όπως περιμένουμε ισορροπεί στο μέσον του μονωμένου δοχείου.

Η ολική εντροπία στην κατάσταση A είναι  $S_A = S_1 + S_2$  ενώ στην κατάσταση B,  $S_B$ . Από τον Δεύτερο νόμο της θερμοδυναμικής ξέρουμε ότι στην κατάσταση ισορροπίας χωρίς περιορισμούς η εντροπία παίρνει τη μέγιστη τιμή της

$$S_B \geq S_A.$$

Κατά τη μετακίνηση του διαφράγματος μπορεί να παραχθεί έργο που γίνεται μέγιστο εάν υποθέσουμε ότι το διάφραγμα κινείται τόσο αργά ώστε η διαδικασία να μπορεί να θεωρηθεί αντιστρεπτή. Στην περίπτωση αυτή  $S_A = S_B$  και επομένως



δεν παράγεται θερμότητα,  $q = T\Delta S = 0$ . Από τον Πρώτο νόμο της Θερμοδυναμικής συμπεραίνουμε ότι

$$w = \Delta U = \frac{3}{2}k_B(2N)(T - T_0).$$

Τη νέα θερμοκρασία  $T$  μπορούμε να τη βρούμε από τη μεταβολή των όγκων. Πράγματι, επειδή (δες ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3, Ιδανικά Αέρια)

$$S = \frac{3}{2}k_B N \ln T + Nk_B \ln \left( \frac{V}{N} \right) + \text{σταθερά}$$

$$\begin{aligned} S_B - S_A &= 3k_B N \ln T + 2Nk_B \ln \left( \frac{V_1 + V_2}{2N} \right) - \\ &\frac{3}{2}k_B N \ln T_0 - Nk_B \ln \left( \frac{V_1}{N} \right) - \frac{3}{2}k_B N \ln T_0 - Nk_B \ln \left( \frac{V_2}{N} \right) = 0. \end{aligned}$$

Επομένως

$$\begin{aligned} 3k_B N \left[ \ln T + \frac{2}{3} \ln \left( \frac{V_1 + V_2}{2N} \right) - \ln T_0 - \frac{1}{3} \ln \left( \frac{V_1}{N} \right) - \frac{1}{3} \ln \left( \frac{V_2}{N} \right) \right] &= 0 \\ \ln \frac{T}{T_0} &= \ln \left( \frac{4V_1 V_2}{(V_1 + V_2)^2} \right)^{1/3} \\ T &= T_0 \left( \frac{4V_1 V_2}{(V_1 + V_2)^2} \right)^{1/3}. \end{aligned}$$

## 2.12 Παράδειγμα 2

Θέλουμε να υπολογίσουμε τη μεταβολή της εντροπίας κατά τη θερμική επαφή δύο σωμάτων αρχικά σε θερμοκρασίες  $T_1 > T_2$  και την αποκατάσταση θερμικής ισορροπίας στη θερμοκρασία  $T_f$  χωρίς την παραγωγή έργου (**Σχήμα 2.12**). Ο αριθμός σωματιδίων και οι θερμοχωρητικότητες των δύο σωμάτων είναι ίδιες. Από τη διατήρηση της ενέργειας συμπαιρεύουμε

$$\Delta U_f = \Delta U_i. \quad (2.128)$$

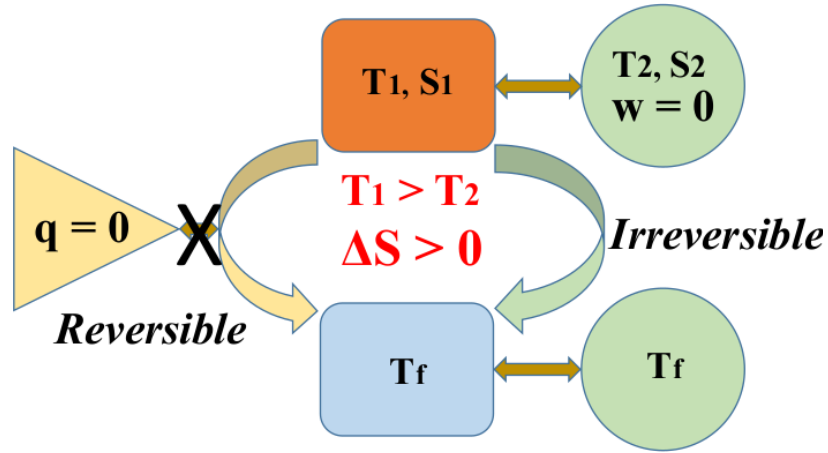
$$\Delta U_i = \Delta U_1 + \Delta U_2 = c_V(T_1 - T_0) + c_V(T_2 - T_0). \quad (2.129)$$

$$\Delta U_f = 2c_V(T_f - T_0). \quad (2.130)$$

Επομένως, η τελική θερμοκρασία είναι

$$T_f = \frac{T_1 + T_2}{2} \quad (2.131)$$

Σχήμα 2.15: Μη-αντιστρεπτή διαδικασία:  $w = 0$ : μεταφορά μόνο θερμότητας από το σύστημα σε αρχική κατάσταση  $(T_1, S_1)$  σε δεξαμενή με χαμηλότερη θερμοκρασία  $(T_2 > T_1)$ . Η μεταβολή είναι αυθόρμητη, άρα μη-αντιστρεπτή, και οδηγεί σε αύξηση της εντροπίας. Σύμφωνα με τον Δεύτερο νόμο της Θερμοδυναμικής κατά Kelvin και Καραθεοδωρή η αντίστροφη και αδιαβατική ( $q = 0$ ) διαδικασία είναι **μη επιτρεπτή**.



Αντιστοίχως, οι εντροπίες της αρχικής και τελικής κατάστασης υπολογίζονται ως

$$S_i = S_1(T_1) + S_2(T_2) = c_V \ln \left( \frac{T_1}{T_0} \right) + S_1^0 + c_V \ln \left( \frac{T_2}{T_0} \right) + S_2^0. \quad (2.132)$$

$$S_i = c_V \ln \left( \frac{T_1 T_2}{T_0^2} \right) + S_1^0 + S_2^0. \quad (2.133)$$

$$S_f = 2c_V \ln \left( \frac{T_f}{T_0} \right) + S_1^0 + S_2^0. \quad (2.134)$$

$$\Delta S = S_f - S_i = c_V \ln \left( \frac{T_f^2}{T_1 T_2} \right). \quad (2.135)$$

$$\Delta S = 2c_V \ln \left( \frac{T_1 + T_2}{2\sqrt{T_1 T_2}} \right). \quad (2.136)$$

Επειδή

$$T_f = \frac{1}{2}(T_1 + T_2) \geq \sqrt{T_1 T_2}, \quad (2.137)$$

συμπαιρνούμε ότι  $\Delta S \geq 0$ , δηλαδή η διαδικασία για  $T_1 > T_2$  είναι πάντα **μη-αντιστρεπτή**. Για  $T_1 = T_2$  το όλο σύστημα βρίσκεται σε κατάσταση ισορροπίας και

επομένως  $\Delta S = 0$ . **Για αρχική κατάσταση δύο σωμάτων σε θερμοκρασίες  $T_1 > T_2$  η τελική κατάσταση δεν μπορεί να προσεγγισθεί με αδιαβατική και αντιστρεπτή διαδικασία. Μπορεί όμως να προσεγγισθεί με μια αδιαβατική μη-αντιστρεπτή μεταβολή. Η αντίστροφη διαδικασία  $T_f \rightarrow (T_1, T_2)$  είναι μη επιτρεπτή με αντιστρεπτές ή μη-αντιστρεπτές μεταβολές.**

Το συμπέρασμα αυτό είναι σε συμφωνία και με τον Δεύτερο νόμο της Θερμοδυναμικής όπως τον διατύπωσε ο Kelvin. Χρησιμοποιώντας τις συμβάσεις για τα πρόσημα της απορροφούμενης (απόδοσης) θερμότητας και παραγωγής (κατανάλωσης) έργου, θετικά εάν παρέχονται από το περιβάλλον στο σύστημα και αρνητικά εάν δίδονται από το σύστημα στο περιβάλλον, γράφουμε

$$\begin{aligned} - \int_{(q=0)} dw &= - \int_{(q=0)} dU \\ &= - \int_{(w=0)} dU \\ &= \int_{-(w=0)} dU \\ &= \int_{-(w=0)} dq. \end{aligned} \quad (2.138)$$

Επομένως ισχύει

$$\int_{-(w=0)} dq = - \int_{(q=0)} dw. \quad (2.139)$$

Η τελευταία ισότητα αναπαριστά τη διαδικασία της απορρόφησης ενός ποσού θερμότητας  $q$  μεταφέροντας το σύστημα από την κατάσταση  $T_f$  στην κατάσταση  $T_1$  και στη συνέχεια την απόδοση της ενέργειας αυτής ως έργο  $w$  με μετάβαση του συστήματος από την κατάσταση  $T_1$  στην  $T_f$ . Τέτοια κυκλική διαδικασία δεν είναι επιτρεπτή.

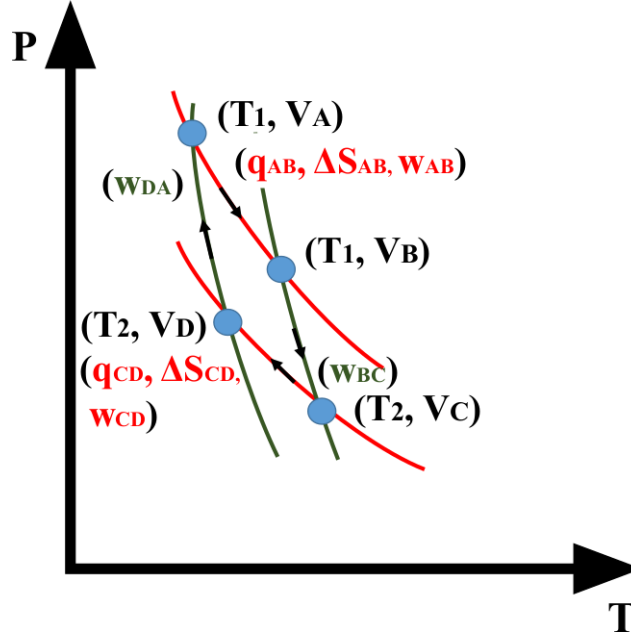
**Αναγνωρίζουμε όμως, ότι η κατάσταση  $T_f$  μπορεί να προσεγγισθεί με μια αδιαβατική μη-αντιστρεπτή διαδικασία (Δες εξισώσεις 3.30 και 3.40).**

## 2.13 Παράδειγμα 3

Σε αντίθεση με τον προηγούμενο μη πραγματοποιήσιμο κύκλο, ο κύκλος Carnot βρίσκεται σε συμφωνία με τον Δεύτερο νόμο της Θερμοδυναμικής. Ο κύκλος Carnot περιλαμβάνει τέσσερις αντιστρεπτές διαδικασίες: ισόθερμη εκτόνωση (AB), αδιαβατική εκτόνωση (BC), ισόθερμη συμπίεση (CD) και αδιαβατική συμπίεση (DA) (δες **Σχήμα 2.16**). Επειδή η εσωτερική ενέργεια και η εντροπία είναι καταστατικές ιδιότητες και σύμφωνα με τις συμβάσεις για τα πρόσημα της απορροφούμενης (απόδοσης) θερμότητας και παραγωγής (κατανάλωσης) έργου, για μια κυκλική διεργασία συμπεραίνουμε ότι

$$\Delta U = \Delta S = 0. \quad (2.140)$$

Σχήμα 2.16: Αντιστρεπτός κύκλος Carnot: μεταφορά θερμότητας από το σύστημα σε αρχική κατάσταση ( $T_1$ ) σε δεξαμενή με χαμηλότερη θερμοκρασία ( $T_1 > T_2$ ) και παραγωγή έργου. Η όλη διαδικασία είναι συμβατή με τον Δεύτερο νόμο της Θερμοδυναμικής.



Επομένως,

$$\Delta S = \Delta S_{AB} + \Delta S_{CD} = \frac{q_{AB}}{T_1} - \frac{q_{CD}}{T_2} = 0, \quad (2.141)$$

$$\frac{q_{AB}}{T_1} = \frac{q_{CD}}{T_2}, \quad (2.142)$$

και

$$\frac{q_{AB}}{q_{CD}} = \frac{T_1}{T_2}, \quad (2.143)$$

Επίσης,

$$\Delta U = w_{CD} + w_{DA} - w_{AB} - w_{BC} + q_{AB} - q_{CD} = 0. \quad (2.144)$$

Άρα το παραγόμενο έργο από το σύστημα στο περιβάλλον ισούται

$$-|w| = w_{CD} + w_{DA} - w_{AB} - w_{BC} = q_{CD} - q_{AB}, \quad (2.145)$$

$$|w| = q_{AB} - q_{CD}, \quad (2.146)$$

Η απόδοση της μηχανής εκτιμάται με το συντελεστή

$$\eta = \frac{|w|}{q_{AB}}, \quad (2.147)$$

ο οποίος για αντιστρεπτές διαδικασίες και ανεξάρτητα της ουσίας που χρησιμοποιείται υπολογίζεται συναρτήσει μόνο των δύο θερμοκρασιών  $T_1 > T_2$

$$\eta = 1 - \frac{T_2}{T_1}. \quad (2.148)$$

Ο συντελεστής  $\eta$  είναι πάντοτε μικρότερος της μονάδας. Οι μόνες περιπτώσεις που έχουμε για να επιτύχουμε τη μέγιστη απόδοση,  $\eta = 1$ , είναι να φτάσουμε σε θερμοκρασίες  $T_2 = 0$  ή  $T_1 = \infty$ , μάλλον μη πραγματοποιήσιμες.

## 2.14 Διακυμάνσεις και Ευστάθεια Καταστάσεων

Για ΜΟΝΩΜΕΝΑ συστήματα η εντροπία είναι μια κοίλη συνάρτηση της εσωτερικής ενέργειας, του όγκου και του αριθμού των σωματιδίων ή ισοδύναμα η εσωτερική ενέργεια του συστήματος είναι μια κυρτή συνάρτηση της εντροπίας, του όγκου και του αριθμού των σωματιδίων. Το μέγιστο της εντροπίας ή το ελάχιστο της εσωτερικής ενέργειας αντιστοιχεί στην κατάσταση ευσταθούς ισορροπίας και διακυμάνσεις (fluctuations) της εντροπίας (εσωτερικής ενέργειας) γύρω από την κατάσταση ισορροπίας οδηγούν σε ελάττωση της εντροπίας (αύξηση της εσωτερικής ενέργειας). Οι συνθήκες ισορροπίας σε κλειστά ή ανοικτά συστήματα περιγράφονται με τα ακρότατα των θερμοδυναμικών δυναμικών, και τα οποία ορίζονται με μετασχηματισμούς Legendre. Όπως θα δούμε οι μετασχηματισμοί Legendre μεταφέρουν με ένα συστηματικό τρόπο τα γεωμετρικά χαρακτηριστικά (κυρτή/κοίλη) της εσωτερικής ενέργειας στο αντίστοιχο θερμοδυναμικό δυναμικό.

Η διατύπωση του Δεύτερου νόμου της θερμοδυναμικής μέσω της μόνιμης αύξησης της εντροπίας που παράγεται σε **Μη-αντιστρεπτές διαδικασίες**,  $(d_i S/dt)$ , ισχύει για οποιοδήποτε σύστημα, μονωμένο, κλειστό, ανοικτό, και η ευστάθεια των στάσιμων καταστάσεων διερευνάται υπολογίζοντας τις διακυμάνσεις της εντροπίας λόγω των διαταραχών που δέχεται το σύστημα από το περιβάλλον του. Θεωρώντας το σύστημα  $(S, U, T, V, \mu_i, n_i)$  και το περιβάλλον  $(S', U', T', V', \mu'_i, n'_i)$  ως ένα ΜΟΝΩΜΕΝΟ σύστημα οι διακυμάνσεις πρώτης και δεύτερης τάξης υπολογίζονται από τους τύπους

$$\begin{aligned} S(U_{eq} + \delta U, V_{eq} + \delta V, n_{eqi} + \delta n_i) &= S_{eq}(U_{eq}, V_{eq}, n_{eqi}) \\ &+ \delta S(\delta U, \delta V, \delta n_i) \\ &+ \frac{1}{2} \delta^2 S(\delta U, \delta V, \delta n_i) \\ &+ \dots \end{aligned} \quad (2.149)$$

Οι διακυμάνσεις πρώτης τάξεως είναι

$$\delta S(\delta U, \delta V, \delta n_i) = \left( \frac{1}{T} - \frac{1}{T_{eq}} \right) \delta U + \left( \frac{P}{T} - \frac{P_{eq}}{T_{eq}} \right) \delta V - \sum_{i=1}^r \left( \frac{\mu_i}{T} - \frac{\mu_{eqi}}{T_{eq}} \right) \delta n_i. \quad (2.150)$$

Στην κατάσταση ισορροπίας  $\delta S = 0$  και επομένως

$$\begin{aligned} T &= T_{eq}, \\ P &= P_{eq} \\ \mu_i &= \mu_{eqi}, \quad i = 1, \dots, r, \end{aligned} \quad (2.151)$$

Οι διακυμάνσεις δεύτερης τάξης υπολογίζονται από τους τύπους

$$\begin{aligned} \frac{1}{2} \delta^2 S(\delta U, \delta V, \delta n_i) &= + \frac{1}{2} \left[ \frac{\partial}{\partial U} \left( \frac{1}{T} \right) + \frac{\partial}{\partial U'} \left( \frac{1}{T'} \right) \right] (\delta U)^2 \\ &+ \frac{1}{2} \left[ \frac{\partial}{\partial V} \left( \frac{P}{T} \right) + \frac{\partial}{\partial V'} \left( \frac{P'}{T'} \right) \right] (\delta V)^2 \\ &- \frac{1}{2} \sum_{ij} \left[ \frac{\partial}{\partial n_j} \left( \frac{\mu_i}{T} \right) + \frac{\partial}{\partial n_j} \left( \frac{\mu'_i}{T'} \right) \right] (\delta n_i \delta n_j). \end{aligned}$$

Επειδή

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial U} \left( \frac{1}{T} \right) &= -\frac{1}{T^2} \left( \frac{\partial T}{\partial U} \right)_V = -\frac{1}{T^2 C_V}, \\ \frac{\partial}{\partial V} \left( \frac{P}{T} \right) &= \frac{1}{T} \left( \frac{\partial P}{\partial V} \right)_T = -\frac{1}{TV \kappa_T}, \end{aligned}$$

οι διακυμάνσεις δεύτερης τάξης γράφονται

$$\begin{aligned} \frac{1}{2} \delta^2 S(\delta U, \delta V, \delta n_i) &= - \frac{1}{2} \frac{(\delta U)^2}{C_V T_{eq}^2} \left( 1 + \frac{C_V}{C'_V} \right) \\ &- \frac{1}{2} \frac{1}{T_{eq} \kappa_T} \frac{(\delta V)^2}{V_{eq}} \left( 1 + \frac{V}{V'} \right) \\ &- \frac{1}{2} \sum_{ij} \left[ \frac{\partial}{\partial n_j} \left( \frac{\mu_i}{T_{eq}} \right) + \frac{\partial}{\partial n_j} \left( \frac{\mu'_i}{T_{eq}} \right) \right] (\delta n_i \delta n_j). \end{aligned}$$

ή χρησιμοποιώντας τη σχέση  $\delta U = C_V \delta T$

$$\begin{aligned} \frac{1}{2} \delta^2 S(\delta T, \delta V, \delta n_i) &= - \frac{1}{2} \frac{C_V (\delta T)^2}{T_{eq}^2} \left( 1 + \frac{C_V}{C'_V} \right) \\ &- \frac{1}{2} \frac{1}{T_{eq} \kappa_T} \frac{(\delta V)^2}{V_{eq}} \left( 1 + \frac{V}{V'} \right) \\ &- \frac{1}{2} \sum_{ij} \left[ \frac{\partial}{\partial n_j} \left( \frac{\mu_i}{T_{eq}} \right) + \frac{\partial}{\partial n_j} \left( \frac{\mu'_i}{T_{eq}} \right) \right] (\delta n_i \delta n_j). \end{aligned}$$

Επειδή το περιβάλλον το θεωρούμε σαν ένα μεγάλο σύστημα ισχύουν

$$C_V \ll C'_V, \quad V \ll V', \quad \frac{\partial}{\partial n_j} \left( \frac{\mu'_i}{T_{eq}} \right) = 0,$$

μπορούμε να γράψουμε

$$\frac{1}{2} \delta^2 S(\delta T, \delta V, \delta n_i) = - \frac{1}{2} \left[ \frac{C_V}{T_{eq}^2} \right] (\delta T)^2 \quad (< 0), \quad (2.152)$$

$$\text{Μεταφορά θερμότητας} \quad (2.153)$$

$$- \frac{1}{2} \left[ \frac{1}{T_{eq} V_{eq} \kappa_T} \right] (\delta V)^2 \quad (< 0), \quad (2.154)$$

$$\text{Μεταβολή όγκου} \quad (2.155)$$

$$- \frac{1}{2} \sum_{ij} \left[ \frac{\partial}{\partial n_j} \left( \frac{\mu_i}{T_{eq}} \right) \right] (\delta n_i \delta n_j) \quad (< 0). \quad (2.156)$$

$$\text{Μεταφορά μάζας}$$

Εάν συμβαίνουν χημικές αντιδράσεις στο σύστημα η μεταφορά μάζας μπορεί να γραφεί επίσης, ως  $(\delta n_k = \nu_k \delta \xi_k)$ . (δες ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ Η)

$$\frac{1}{2} \delta^2 S(\delta \xi_i) = \frac{1}{2} \sum_{ij} \frac{1}{T_{eq}} \left[ \frac{\partial A_i}{\partial \xi_j} \right] (\delta \xi_i \delta \xi_j) \quad (< 0), \quad (2.157)$$

όπου  $A_i$  η ΣΥΓΓΕΝΕΙΑ της  $i^{th}$  χημικής αντίδρασης,  $\xi_i$  η μεταβλητή της χημικής αντίδρασης σε mole, και  $\nu_k$  ο στοιχειομετρικός συντελεστής στην χημική αντίδραση για το συστατικό μόριο  $k$ .

Οι παραπάνω εξισώσεις είναι και μια απόδειξη του θεωρήματος Duhem-Jougeut το οποίο λέει ότι, *εάν το σύστημα είναι σταθερό στη διάχυση μορίων θα είναι σταθερό και στις χημικές αντιδράσεις.*

Σε μια πιο συνεκτική μορφή η  $\frac{1}{2} \delta^2 S(\delta T, \delta V, \delta n_i)$  γράφεται

$$\frac{1}{2} \delta^2 S(\delta T, \delta V, \delta n_i) = - \frac{1}{2 T_{eq}} (\delta T \delta S - \delta P \delta V + \sum_i \delta \mu_i \delta n_i). \quad (2.158)$$

Η παραπάνω εξίσωση επαληθεύεται εάν λάβουμε υπ' όψιν ότι

$$\delta S = \delta q/T = C_V \delta T/T, \quad -\delta P = \delta V/V \kappa_T, \quad \delta \mu_i = \sum_j (\partial \mu_i / \partial n_j) \delta n_j.$$

Παρατηρούμε ότι παίρνουμε τις διακυμάνσεις **συζυγών μεταβλητών**.

Στην κατάσταση ευσταθούς ισορροπίας έχουμε  $\delta S = 0$  και επομένως

$$S - S_{eq} = 1/2 \delta^2 S < 0. \quad (2.159)$$

Αυτό σημαίνει ότι, όταν το σύστημα απομακρύνεται από την κατάσταση ισορροπίας αντιδρά και με Μη-αντιστρεπτές διαδικασίες παράγει εντροπία ίση με  $d_i S = S_{eq} -$

$S = -1/2\delta^2 S > 0$ , σε συμφωνία με τον Δεύτερο νόμο της Θερμοδυναμικής. **Η κατάσταση είναι ευσταθής.** Εάν όμως συμβεί  $\delta^2 S \geq 0$ , τότε η κατάσταση γίνεται ασταθής και το σύστημα μεταβαίνει σε μια νέα κατάσταση.

Η ευστάθεια μιας στάσιμης κατάστασης ( $S_{eq}$ ) διατυπώνεται μαθηματικά ως εξής: Η διακυμάνσεις δεύτερης τάξης της εντροπίας γύρω από την κατάσταση ισορροπίας είναι μια συνάρτηση Lyapunov

$$L(\delta U, \delta V, \delta n_i) = \frac{1}{2}\delta^2 S(\delta U, \delta V, \delta n_i) < 0, \quad (2.160)$$

και η θερμοδυναμική κατάσταση είναι **ευσταθής** όταν ισχύει

$$\frac{dL(\delta U, \delta V, \delta n_i)}{dt} = \frac{d}{dt} \left( \frac{\delta^2 S(\delta U, \delta V, \delta n_i)}{2} \right) > 0. \quad (2.161)$$

Στο ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ Η' για τις Μη-αντιστρεπτές μεταβολές που έχουμε αναφέρει αποδεικνύεται ότι

$$\frac{1}{2} \frac{d(\delta^2 S)}{dt} = \int_V \delta \nabla \left( \frac{1}{T} \right) \delta \vec{J}_u dV \quad (2.162)$$

$$- \int_V \sum_i \delta \nabla \left( \frac{\mu_i}{T} \right) \delta \vec{J}_i dV \quad (2.163)$$

$$+ \int_V \sum_i \delta \left( \frac{A_i}{T} \right) \delta v_i dV, \quad (2.164)$$

όπου  $\delta J_u, \delta J_i, \delta v_i$  είναι διακυμάνσεις στις ροές ενέργειας, αριθμού σωματιδίων και ταχυτήτων των χημικών αντιδράσεων.  $A_i$  συμβολίζει τη ΣΥΓΓΕΝΕΙΑ της  $i^{th}$  χημικής αντίδρασης.



## 2.15 Μετασχηματισμοί Legendre και Θερμοδυναμικά Δυναμικά

Η Εσωτερική Ενέργεια είναι χρήσιμη όταν ελέγχουμε την εντροπία, τον όγκο και τον αριθμό των μορίων στο σύστημά μας. Ποια είναι η συνάρτηση ενέργειας ή όπως λέμε το Θερμοδυναμικό Δυναμικό όταν για παράδειγμα διατηρούμε σταθερά τη θερμοκρασία, τον όγκο και τον αριθμό μορίων; Θα μπορούσαν να είναι η θερμοκρασία, πίεση και αριθμός μορίων επίσης.

Τα νέα Θερμοδυναμικά Δυναμικά στις επιθυμητές μεταβλητές τα βρίσκουμε με ένα μετασχηματισμό Legendre [5, 6, 7] της εσωτερικής ενέργειας μια και αντικαθιστούμε μια εκτατική ιδιότητα με τη συζυγή της εντατική στα συστήματα μεταβλητών που μας ενδιαφέρουν. Ο τρόπος που παράγουμε τους μετασχηματισμούς Legendre περιγράφεται στο ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ Α'.

Η γεωμετρική ερμηνεία των μετασχηματισμών Legendre περιγράφεται στο **Σχήμα 2.17**. Για τη συνάρτηση  $y = f(x)$  ο μετασχηματισμός Legendre ορίζεται<sup>1</sup>

$$L(df/dx) = f(x(df/dx)) - \frac{df}{dx}x(df/dx). \quad (2.165)$$

Υποθέτουμε ότι η συνάρτηση  $f(x)$  είναι μια κυρτή συνάρτηση. Στο **Σχήμα 2.17a** παρατηρούμε ότι κάθε εφαπτομένη σε μια κυρτή καμπύλη έχει όλη την καμπύλη προς την ίδια πλευρά. Επομένως, μπορούμε να περιγράψουμε την καμπύλη αντί των σημείων  $(x, f(x))$  με το ζεύγος τιμών της εφαπτομένης της καμπύλης στο σημείο  $x$  και της τομής της εφαπτομένης με τον άξονα  $y$ ,  $L$ , δηλ. με το ζεύγος τιμών  $(\left(\frac{df}{dx}\right)_x, L)$  (**Σχήμα 2.17b**). Από τον ορισμό της εφαπτομένης

$$\left(\frac{df}{dx}\right)_x = \frac{f(x) - L}{x - 0}, \quad (2.166)$$

βρίσκουμε το μετασχηματισμό Legendre

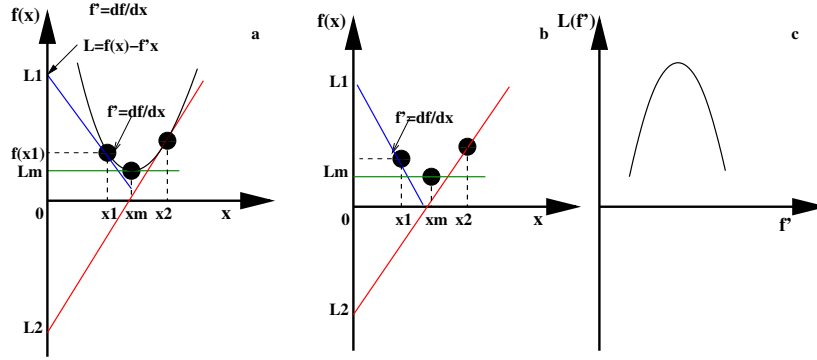
$$L = f(x) - \frac{df}{dx}x. \quad (2.167)$$

**Δηλ. αφαιρούμε από τη συνάρτηση  $f(x)$  το γινόμενο των συζυγών μεταβλητών που μετασχηματίζουμε. Από την εξίσωση της παραγώγου υπολογίζουμε το  $x$  ως συνάρτηση του  $df/dx$ ,  $x(df/dx)$ .**

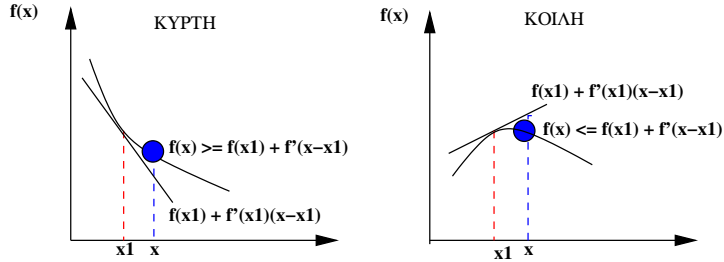
*Μπορεί να αποδειχθεί ότι ένας μετασχηματισμός Legendre δίδει μια νέα συνάρτηση που μετατρέπει την κυρτή συνάρτηση σε κοίλη και αντιστρόφως (**Σχήμα 2.17c**).*

<sup>1</sup>ΠΡΟΣΟΧΗ ο μαθηματικός ορισμός του μετασχηματισμού Legendre δίδεται με το αντίθετο πρόσημο,  $L(f') = xf' - f(x)$ . Τότε ο μετασχηματισμός Legendre μιας κυρτής συνάρτησης είναι επίσης κυρτή συνάρτηση.

Σχήμα 2.17: Γεωμετρική ερμηνεία των μετασχηματισμών Legendre.



Σχήμα 2.18: Ανισότητες για κυρτές (κοίλες) συναρτήσεις.



Οι μεταβλητές που δεν μετασχηματίζονται διατηρούν τις αρχικές γεωμετρικές τους ιδιότητες, δηλ. εάν είναι κυρτή (κοίλη) η συνάρτηση ως προς μια μεταβλητή που δεν μετασχηματίζεται θα παραμείνει κυρτή (κοίλη) και στη νέα συνάρτηση.

**ΑΠΟΔΕΙΞΗ**

Έστω η  $f(x)$  είναι μια κυρτή συνάρτηση και σε δύο τιμές του  $x$ ,  $x_1$  και  $x_2$ , η παράγωγος της συνάρτησης είναι  $y_1 = f'(x_1)$  και  $y_2 = f'(x_2)$ . Από το σχήμα που έχει μια κυρτή καμπύλη αμέσως συμπεραίνουμε ότι

$$f(x) \geq f(x_1) + y_1(x - x_1) = f(x_1) + y_1x - y_1x_1, \quad (2.168)$$

ή

$$f(x) - y_1x \geq f(x_1) - y_1x_1 = L(y_1). \quad (2.169)$$

Το ίδιο ισχύει και στο σημείο  $x_2$ .

$$f(x) - y_2x \geq f(x_2) - y_2x_2 = L(y_2). \quad (2.170)$$

Ο μετασχηματισμός Legendre είναι κοίλη συνάρτηση ως προς τη συζυγή μεταβλητή  $y$ . Πράγματι, εάν  $x$  είναι η τιμή της μεταβλητής που αντιστοιχεί στην τιμή της παραγώγου  $cy_1 + (1 - c)y_2$ , τότε

$$L[cy_1 + (1 - c)y_2] = f(x) - x[cy_1 + (1 - c)y_2] \quad (2.171)$$

$$= f(x) + cf(x) - cf(x) - x[cy_1 + (1 - c)y_2] \quad (2.172)$$

$$= c[f(x) - xy_1] + (1 - c)[f(x) - xy_2] \quad (2.173)$$

$$\geq c[f(x_1) - x_1y_1] + (1 - c)[f(x_2) - x_2y_2] \quad (2.174)$$

$$= cL(y_1) + (1 - c)L(y_2). \quad (2.175)$$

Εάν η συνάρτηση είναι κυρτή ως προς δύο μεταβλητές  $f(x, z)$  και θεωρούμε ένα μετασχηματισμό Legendre μόνο ως προς  $x$  αλλά όχι ως προς  $z$ , τότε η νέα συνάρτηση  $L(y, z)$  θα παραμείνει κυρτή ως προς  $z$ . Πράγματι,

$$L(y, [cz_1 + (1 - c)z_2]) = f(x, [cz_1 + (1 - c)z_2]) - yx \quad (2.176)$$

$$\leq cf(x, z_1) + (1 - c)f(x, z_2) - cyx - (1 - c)yx \quad (2.177)$$

$$= c[f(x, z_1) - yx] + (1 - c)[f(x, z_2) - yx] \quad (2.178)$$

$$= cL(y, z_1) + (1 - c)L(y, z_2). \quad (2.179)$$

### ο.ε.δ.

Ως παράδειγμα μπορούμε να εξετάσουμε την κοίλη συνάρτηση  $f(x) = \ln(x)$ . Πράγματι,  $f' = df/dx = 1/x$  και ο μετασχηματισμός Legendre ορίζεται

$$L(f') = f(x) - xf' = \ln(1/f') - 1 = -[1 + \ln(f')].$$

Η  $L(f')$  είναι κυρτή συνάρτηση με μεταβλητή την παράγωγο  $f'$ .

Ένα δεύτερο παράδειγμα είναι ο μετασχηματισμός Legendre της Εκθετικής Συνάρτησης.

Η  $f(x) = e^x$  είναι κυρτή συνάρτηση με παράγωγο την ίδια συνάρτηση  $f' = df/dx = e^x$ . Επομένως μπορούμε εύκολα να υπολογίσουμε την αντίστροφη συ-

νάριση  $x = \ln(f')$ . Ο μετασχηματισμός Legendre γράφεται ως

$$\begin{aligned} L(f') &= f(x) - xf' \\ &= f(x(f')) - xf' \\ &= f' - f' \ln(f') \\ &= f'[1 - \ln(f')]. \end{aligned} \tag{2.180}$$

$L(f')$  είναι κοίλη συνάρτηση της παραγώγου  $f'$ .

Τα θερμοδυναμικά δυναμικά είναι **κυρτές** συναρτήσεις ως προς τις **εκτατικές** τους μεταβλητές και **κοίλες** ως προς τις **εντατικές** μεταβλητές. Αυτό μας επιτρέπει να βρίσκουμε εύκολα τις συνθήκες ισορροπίας για τα θερμοδυναμικά δυναμικά που προκύπτουν με μετασχηματισμούς Legendre.

Αξίζει όμως να αναφέρουμε ότι μπορούμε να αποφύγουμε την *αντισυμμετρία κυρτή - κοίλη* εάν ορίσουμε τον μετασχηματισμό Legendre ως

$$\begin{aligned} L^-(df/dx) &= \frac{df}{dx}x(df/dx) - f(x(df/dx)) \\ &= \frac{df}{dx}x - f(x). \end{aligned}$$

Τότε, ο μετασχηματισμός Legendre διατηρεί τη γεωμετρική ιδιότητα της συνάρτησης, δηλαδή οι κυρτές/κοίλες παραμένουν κυρτές/κοίλες συναρτήσεις.

Για παράδειγμα παίρνουμε την κυρτή συνάρτηση  $f(x) = \frac{1}{2}x^2$  με παράγωγο  $f' = x$ . Ο μετασχηματισμός Legendre γράφεται ως

$$\begin{aligned} L^-(f') &= xf' - f(x) \\ &= xf' - \frac{1}{2}x^2 \\ &= f'^2 - \frac{1}{2}f'^2 \\ &= \frac{1}{2}f'^2. \end{aligned} \tag{2.181}$$

$L^-(f')$  είναι κυρτή συνάρτηση της παραγώγου  $f'$ .

Επίσης, ο μετασχηματισμός Legendre μιας συνάρτησης μπορεί να δοθεί και

από τον τύπο

$$\begin{aligned}
 L(df/dx) &= f(x(df/dx)) - \frac{df}{dx}x(df/dx) \\
 \frac{L}{x^2} &= \frac{f(x)}{x^2} - \frac{df/dx}{x} \\
 &= -\frac{d}{dx} \left( \frac{f}{x} \right) \\
 L &= -x^2 \frac{d}{dx} \left( \frac{f}{x} \right). \tag{2.182}
 \end{aligned}$$

Επίσης

$$L^- = x^2 \frac{d}{dx} \left( \frac{f}{x} \right). \tag{2.183}$$

Για περισσότερες λεπτομέρειες διαβάστε το άρθρο [6] και στο βιβλίο [5], Κεφάλαιο 5, Σελίδα 131. Για όσους θέλουν να μάθουν περισσότερα για τη βελτιστοποίηση κυρτών συναρτήσεων και τους μετασχηματισμούς Legendre συνιστούμε το βιβλίο των Stephen Boyd and Lieven Vandenberghe [8], καθώς και τις σημειώσεις τους για Convex Optimization στις ιστοσελίδες "<http://www.stanford.edu/boyd/cvxbook.html>".

Ορίζουμε τους εξής μετασχηματισμούς Legendre της Εσωτερικής Ενέργειας ενός συστήματος

1. Ανεξάρτητες μεταβλητές  $(S, P, N)$ . **Ενθαλπία.**

$$H(S, P, N) = U - (-P)V, \quad (2.184)$$

$$dH = TdS + VdP + \mu dN, \quad (2.185)$$

$$\left(\frac{\partial H}{\partial S}\right)_{P,N} = T, \quad \left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_{S,N} = V, \quad \left(\frac{\partial H}{\partial N}\right)_{S,P} = \mu. \quad (2.186)$$

$$C_P = \left(\frac{\partial H(S, P, N)}{\partial T}\right)_{P,N} \quad (2.187)$$

Για τέλεια διαφορικά ισχύουν οι Εξισώσεις Maxwell

$$\left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_{S,N} = \left(\frac{\partial V}{\partial S}\right)_{P,N}. \quad (2.188)$$

$$\left(\frac{\partial T}{\partial N}\right)_{S,P} = \left(\frac{\partial \mu}{\partial S}\right)_{P,N}. \quad (2.189)$$

$$\left(\frac{\partial V}{\partial N}\right)_{S,P} = \left(\frac{\partial \mu}{\partial P}\right)_{S,N}. \quad (2.190)$$

*Να αποδειχθούν οι παραπάνω εξισώσεις.*

### ΑΠΟΔΕΙΞΗ

$$H(S, P, N) = U + PV, \quad (2.191)$$

$$dH = dU + d(PV) = dU + (PdV + VdP) = (TdS - PdV + \mu dN) + (PdV + VdP), \quad (2.192)$$

$$dH = TdS + VdP + \mu dN. \quad (2.193)$$

Το ολικό διαφορικό της Ενθαλπίας επίσης γράφεται

$$dH = \left(\frac{\partial H}{\partial S}\right)_{P,N} dS + \left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_{S,N} dP + \left(\frac{\partial H}{\partial N}\right)_{S,P} dN. \quad (2.194)$$

Άρα

$$\left(\frac{\partial H}{\partial S}\right)_{P,N} = T, \quad \left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_{S,N} = V, \quad \left(\frac{\partial H}{\partial N}\right)_{S,P} = \mu. \quad (2.195)$$

Επειδή το  $dH$  είναι τέλειο διαφορικό ισχύει

$$\frac{\partial^2 H}{\partial S \partial P} = \frac{\partial^2 H}{\partial P \partial S}, \quad (2.196)$$

ή

$$\left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_{S,N} = \left(\frac{\partial V}{\partial S}\right)_{P,N}. \quad (2.197)$$

Ομοίως

$$\frac{\partial^2 H}{\partial P \partial N} = \frac{\partial^2 H}{\partial N \partial P}, \quad (2.198)$$

ή

$$\left(\frac{\partial V}{\partial N}\right)_{S,P} = \left(\frac{\partial \mu}{\partial P}\right)_{S,N}. \quad (2.199)$$

Ομοίως

$$\frac{\partial^2 H}{\partial S \partial N} = \frac{\partial^2 H}{\partial N \partial S}, \quad (2.200)$$

ή

$$\left(\frac{\partial T}{\partial N}\right)_{S,P} = \left(\frac{\partial \mu}{\partial S}\right)_{P,N}. \quad (2.201)$$

**ο.ε.δ.**

*Για ισόχωρες μεταβολές ισχύει  $dU = dq$ , ενώ για ισοβαρείς μεταβολές ( $P = \text{σταθερά}$ ) ισχύει  $dH = dq$ , όταν το έργο είναι της μορφής  $PV$ .*

#### ΑΠΟΔΕΙΞΗ

$$dU = dq - PdV = dq. \quad (2.202)$$

$$H = U + PV \quad (2.203)$$

$$dH = dU + d(PV) \quad (2.204)$$

$$= dU + PdV + VdP \quad (2.205)$$

$$= dU + PdV \quad (2.206)$$

$$= dq. \quad (2.207)$$

**ο.ε.δ.**

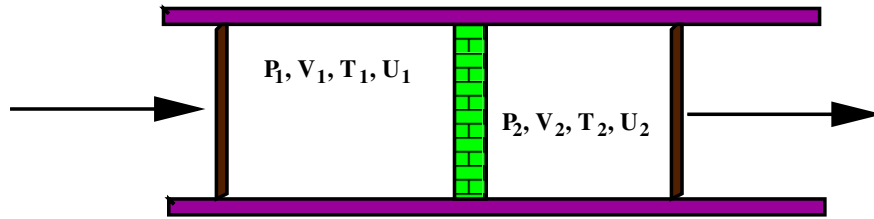
---

*Δείξτε ότι το φαινόμενο Joule-Thomson είναι μια ισοενθαλπική διαδικασία και εκφράστε το συντελεστή Joule-Thomson συναρτήσει γνωστών ποσοτήτων.*

---

### ΑΠΟΔΕΙΞΗ

Σχήμα 2.19: Συσκευή Joule-Thomson θερμικά μονωμένη.



Θεωρούμε το όλο σύστημα θερμικά μονωμένο ( $q = 0$ ) και τις εξωτερικές πιέσεις ( $P_{ext1}, P_{ext2}$ ) σταθερές. Επομένως, η μεταβολή στην εσωτερική ενέργεια του αερίου κατά τη μεταβίβασή του από το πρώτο τμήμα της συσκευής στο δεύτερο μέσω του πορώδους διαφράγματος είναι

$$\begin{aligned} \Delta U &= U_2 - U_1 = w_2 + w_1 \\ &= -P_{ext2} \int_0^{V_2} dV - P_{ext1} \int_{V_1}^0 dV \\ &= -P_{ext2}(V_2 - 0) - P_{ext1}(0 - V_1) = P_{ext1}V_1 - P_{ext2}V_2, \end{aligned}$$



$$U_2 + P_{ext2}V_2 = U_1 + P_{ext1}V_1, \quad (2.208)$$

$$H_2 = H_1. \quad (2.209)$$

Ο συντελεστής Joule-Thomson ορίζεται ως

$$\mu_{JT} = \left( \frac{\partial T}{\partial P} \right)_H. \quad (2.210)$$

$$\left( \frac{\partial T}{\partial P} \right)_H = \frac{\partial(T, H)}{\partial(P, H)} \quad (2.211)$$

$$= \frac{\partial(T, H)/\partial(P, T)}{\partial(P, H)/\partial(P, T)} \quad (2.212)$$

$$= -\frac{(\partial H/\partial P)_T}{(\partial H/\partial T)_P} \quad (2.213)$$

$$= \frac{T \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_P - V}{C_P} \quad (2.214)$$

$$= \frac{V(\alpha T - 1)}{C_P}. \quad (2.215)$$

Η μεταβολή στην εντροπία υπολογίζεται ως εξής

$$\left( \frac{\partial S}{\partial P} \right)_H = -\frac{(\partial H/\partial P)_S}{(\partial H/\partial S)_P} = -\frac{V}{T} < 0. \quad (2.216)$$

**ο.ε.δ.**

2. Ανεξάρτητες μεταβλητές  $(T, V, N)$ . **Ελεύθερη Ενέργεια Helmholtz..**

$$A(T, V, N) = U - TS, \quad (2.217)$$

$$dA = -SdT - PdV + \mu dN, \quad (2.218)$$

$$\left( \frac{\partial A}{\partial T} \right)_{V,N} = -S, \quad \left( \frac{\partial A}{\partial V} \right)_{T,N} = -P, \quad \left( \frac{\partial A}{\partial N} \right)_{T,V} = \mu \quad (2.219)$$

$$C_V = T \left( \frac{\partial S(T, V, N)}{\partial T} \right)_{V,N} = -T \left( \frac{\partial^2 A(T, V, N)}{\partial T^2} \right)_{V,N} \quad (2.220)$$

Εξισώσεις Maxwell

$$\left( \frac{\partial S}{\partial V} \right)_{T,N} = \left( \frac{\partial P}{\partial T} \right)_{V,N}, \text{ etc.} \quad (2.221)$$

Να αποδειχθούν οι παραπάνω εξισώσεις.

### ΑΠΟΔΕΙΞΗ

Για ισόχωρες ( $dV = 0$ ) και ισόθερμες ( $T = \text{σταθερά}$ ) μεταβολές η ανισότητα Clausius μπορεί να εκφραστεί με την Ελεύθερη Ενέργεια  $A$ .

Πράγματι,

$$TdS \geq dq = dU + PdV, \quad (2.222)$$

$$dU - TdS \leq 0, \quad (2.223)$$

$$d(U - TS) = dA \leq 0. \quad (2.224)$$

Διατηρώντας σταθερά τη θερμοκρασία και τον όγκο η Ελεύθερη Ενέργεια Helmholtz ελαττώνεται για αυθόρμητες Μη-αντιστρεπτές μεταβολές και παραμένει σταθερή σε καταστάσεις ισορροπίας. Συγκεκριμένα

$$\left(\frac{dA}{dt}\right)_{T,V,n_i} = -T \frac{d_i S}{dt} \leq 0. \quad (2.225)$$

### 3. Ανεξάρτητες μεταβλητές ( $T, P, N$ ). **Ελεύθερη Ενέργεια Gibbs.**

$$G(T, P, N) = \mu(T, P)N = \mu N \quad (2.226)$$

$$dG = -SdT + VdP + \mu dN, \quad (2.227)$$

$$\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_{P,N} = -S, \quad \left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_{T,N} = V, \quad \left(\frac{\partial G}{\partial N}\right)_{T,P} = \mu. \quad (2.228)$$

**Παρατηρούμε ότι το χημικό δυναμικό είναι η Ελεύθερη Ενέργεια Gibbs ανά μόριο χημικής ένωσης.**

$$C_P = T \left(\frac{\partial S(T, P, N)}{\partial T}\right)_{P,N} = -T \left(\frac{\partial^2 G(T, P, N)}{\partial T^2}\right)_{P,N} \quad (2.229)$$

$$k_T = -\frac{1}{V} \left( \frac{\partial V(T, P, N)}{\partial P} \right)_{T, N} = -\frac{1}{V} \left( \frac{\partial^2 G(T, P, N)}{\partial P^2} \right)_{T, N} \quad (2.230)$$

$$\alpha = \frac{1}{V} \left( \frac{\partial V(T, P, N)}{\partial T} \right)_{P, N} = \frac{1}{V} \frac{\partial^2 G(T, P, N)}{\partial P \partial T} \quad (2.231)$$

Εξισώσεις Maxwell

$$\left( \frac{\partial S}{\partial P} \right)_{T, N} = - \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_{P, N}, \text{ etc.} \quad (2.232)$$

*Να αποδειχθούν οι παραπάνω εξισώσεις.*

### ΑΠΟΔΕΙΞΗ

Για ισοβαρείς ( $P$  =σταθερά) και ισόθερμες ( $T$  =σταθερά) μεταβολές η ανισότητα Clausius μπορεί να εκφραστεί με την Ελεύθερη Ενέργεια Gibbs  $G$ .

Πράγματι,

$$TdS \geq dq = dU + PdV, \quad (2.233)$$

$$dU - TdS + PdV \leq 0, \quad (2.234)$$

$$d(U - TS + PV) = dG \leq 0. \quad (2.235)$$

Διατηρώντας σταθερές τη θερμοκρασία και την πίεση η Ελεύθερη Ενέργεια Gibbs ελαττώνεται για αυθόρμητες Μη-αντιστρεπτές μεταβολές και παραμένει σταθερή σε καταστάσεις ισορροπίας. Συγκεκριμένα

$$\left( \frac{dG}{dt} \right)_{T, P, n_i} = -T \frac{d_i S}{dt} \leq 0. \quad (2.236)$$

Εάν το σύστημα παράγει επιπλέον έργο εκτός του  $PV$ , π.χ. ηλεκτρικό ( $dw_e$ ), τότε

$$\begin{aligned} dU &= dq - PdV + dw_e \\ dq &= dU + PdV - dw_e. \end{aligned} \quad (2.237)$$

Επαναλαμβάνοντας την παραπάνω ανάλυση παίρνουμε

$$d(U - TS + PV) = dG \leq dw_e. \quad (2.238)$$

Άρα

$$dw_e \geq dG. \quad (2.239)$$

Για αυθόρμητες διαδικασίες

$$-|dw_e| \geq -|dG| \quad (2.240)$$

$$|dw_e| \leq |dG|. \quad (2.241)$$

Το μέγιστο μη- $PV$  έργο που μπορεί να κάνει το σύστημα στο περιβάλλον ισούται με τη μεταβολή της απόλυτης τιμής της ελεύθερης ενέργειας Gibbs.

#### 4. Ανεξάρτητες μεταβλητές $(T, V, \mu)$ . **Ελεύθερη Ενέργεια $\Phi$ .**

$$\Phi(T, V, \mu) = A - N\mu = A - G = -PV, \quad (2.242)$$

$$d\Phi = -SdT - PdV - Nd\mu, \quad (2.243)$$

$$\left(\frac{\partial\Phi}{\partial T}\right)_{V,\mu} = -S, \quad \left(\frac{\partial\Phi}{\partial V}\right)_{T,\mu} = -P, \quad \left(\frac{\partial\Phi}{\partial\mu}\right)_{T,V} = -N. \quad (2.244)$$

Εξισώσεις Maxwell

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_{T,\mu} = \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_{V,\mu}, \text{ etc.} \quad (2.245)$$

Να αποδειχθούν οι παραπάνω εξισώσεις.

#### ΑΠΟΔΕΙΞΗ

Με τις γνώσεις που έχετε αποκτήσει για τους μετασχηματισμούς Legendre αποδείξτε τις ανισότητες που ικανοποιούν τα θερμοδυναμικά δυναμικά και δίδονται στο πρώτο κεφάλαιο.

## ΑΠΟΔΕΙΞΗ

### 2.16 Γενίκευση

Μέχρι τώρα έχουμε θεωρήσει συστήματα με ανεξάρτητες μεταβλητές την εντροπία, τον όγκο και των αριθμό σωματιδίων ενός ή διαφορετικών ειδών. Συστήματα υπό τάση ή μέσα σε πεδία χρειάζονται νέες μεταβλητές για την περιγραφή τους. Για παράδειγμα η εσωτερική ενέργεια ενός συστήματος στο βαρητικό πεδίο της Γης είναι:

$$dU(S, V, N, z) = dU_0(S, V, N) + mgdz, \quad (2.246)$$

όπου  $m$  η μάζα του συστήματος,  $g$  η σταθερά επιτάχυνσης του πεδίου βαρύτητας, και  $z$  η απόσταση του κέντρου μάζας του συστήματος από την επιφάνεια της θάλασσας.  $U_0$  συμβολίζει την εσωτερική ενέργεια του συστήματος χωρίς πεδίο. Ομοίως, πρέπει να προσθέσουμε στην εσωτερική ενέργεια τους όρους

1. **για τεντωμένο λάστιχο**

$$f dl : (\text{δύναμη}) \times (\text{επιμήκυνση})$$

2. **για επιφάνεια υπό τάση**

$$\gamma da : (\text{ταυσιτής τάσεως}) \times (\text{επιφάνεια})$$

3. **για ηλεκτρικό φορτίο μέσα σε ηλεκτρικό πεδίο**

$$AdQ : (\text{ηλεκτρικό δυναμικό}) \times (\text{φορτίο})$$

4. **μαγνητική ροπή μέσα σε μαγνητικό πεδίο**

$$BdI : (\text{μαγνητικό πεδίο}) \times (\text{μαγνητική ροπή})$$

5. **κ.τ.λ.**

Κατά ανάλογο τρόπο γράφονται και τα άλλα θερμοδυναμικά δυναμικά. Εάν θεωρήσουμε το γενικό θερμοδυναμικό δυναμικό

$$\Psi(X_1, X_2, \dots, X_r, I_{r+1}, I_{r+2}, \dots, I_s), \quad (2.247)$$

ως συνάρτηση  $r$  εκτατικών μεταβλητών,  $(X_1, X_2, \dots, X_r)$  και  $s - r$  συζυγών εντατικών μεταβλητών,  $(I_{r+1}, I_{r+2}, \dots, I_s)$  τότε:

Αντιστρεπτές μεταβολές:

$$d\Psi = \sum_{i=1}^r I_i dX_i - \sum_{j=r+1}^s X_j dI_j. \quad (2.248)$$

### Εξισώσεις Maxwell

$$\frac{\partial I_i}{\partial I_j} = -\frac{\partial X_j}{\partial X_i}, \quad (j > r \text{ και } i \leq r). \quad (2.249)$$

$$\frac{\partial X_i}{\partial I_j} = \frac{\partial X_j}{\partial I_i}, \quad (i, j \leq r). \quad (2.250)$$

$$\frac{\partial I_i}{\partial X_j} = \frac{\partial I_j}{\partial X_i}, \quad (i, j > r). \quad (2.251)$$

## ΑΠΟΔΕΙΞΗ

Σε καταστάσεις ισορροπίας με σταθερές τις παραμέτρους του περιβάλλοντος, το θερμοδυναμικό δυναμικό βρίσκεται σε **ακρότατο** ως προς μη-περιορισμένες εσωτερικές διαμερίσεις

$$\partial\Psi = 0. \quad (2.252)$$

Η  $\Psi$  είναι **κυρτή (convex) συνάρτηση** ως προς τις εκτατικές μεταβλητές

$$\left( \frac{\partial^2 \Psi}{\partial X_i^2} \right)_{X_1, \dots, X_{i-1}, X_{i+1}, \dots, X_r, I_{r+1}, \dots, I_s} \geq 0, \quad (2.253)$$

και **κοίλη (concave) συνάρτηση** ως προς τις εντατικές μεταβλητές

$$\left( \frac{\partial^2 \Psi}{\partial I_{r+j+1}^2} \right)_{X_1, \dots, X_r, I_{r+1}, \dots, I_{r+j}, I_{r+j+2}, \dots, I_s} \leq 0. \quad (2.254)$$

Τα κριτήρια ευστάθειας των καταστάσεων ισορροπίας αφορούν συζυγείς μεταβλητές  $(X_i, I_i)$ :

$$\left( \frac{\partial I_i}{\partial X_i} \right)_{X_1, \dots, X_{i-1}, X_{i+1}, \dots, X_r, I_{r+1}, \dots, I_s} \geq 0, \quad [(S, T), (V, -P), (n_i, \mu_i)]. \quad (2.255)$$

---

**ΑΠΟΔΕΙΞΗ**


---

Λόγω της σπουδαιότητας των γεωμετρικών ιδιοτήτων των θερμοδυναμικών δυναμικών επαναλαμβάνουμε:

*Σε κοίλεις επιφάνειες κάθε εφαπτόμενο (υπερ-)επίπεδο (ευθεία) έχει όλη την επιφάνεια από κάτω, ενώ σε κυρτές επιφάνειες κάθε εφαπτόμενο (υπερ-)επίπεδο (ευθεία) έχει όλη την επιφάνεια από πάνω.*

*Επειδή κάθε σημείο στην κοίλη επιφάνεια της εντροπίας είναι σημείο ισορροπίας ικανοποιούνται και οι συνθήκες μεγίστου (ανισότητες (1.54)). Το ίδιο ισχύει και για την κυρτή επιφάνεια της εσωτερικής ενέργειας όπου ισχύουν οι συνθήκες ελαχίστου (ανισότητες (1.75)).*

*Όταν η επιφάνεια της εντροπίας αλληλάζει καμπυλότητα και παύει να είναι κοίλη (αντιστοίχως η επιφάνεια του θερμοδυναμικού δυναμικού δεν είναι κυρτή), τότε δεν ισχύουν και οι ανισότητες μεγίστου (ελαχίστου) και οι καταστάσεις αυτές είναι ασταθείς. Τότε έχουμε ανομοιογένεια στο σύστημα και αλληλαγή φάσεως.*

## 2.17 Εξίσωση Gibbs-Duhem

Το θερμοδυναμικό δυναμικό,  $\Psi$ , που προκύπτει με την αντικατάσταση όλων των εκτατικών μεταβλητών ( $S, V, N_i$ ) στην εσωτερική ενέργεια με τις αντίστοιχες συζυγείς τους εντατικές μεταβλητές ( $T, -P, \mu_i$ ) είναι ταυτοτικά ίσο με το μηδέν. Πράγματι, επειδή  $U = TS - PV + \sum_i \mu_i N_i$ ,

$$\Psi(T, P, \mu_i) = U - TS + PV - \sum_i \mu_i N_i \equiv 0. \quad (2.256)$$

Άρα

$$d\Psi(T, P, \mu_i) = dU - TdS - SdT + PdV + VdP - \sum_i \mu_i dN_i - \sum_i N_i d\mu_i = 0. \quad (2.257)$$

Από τη Θεμελιώδη εξίσωση της Θερμοδυναμικής γνωρίζουμε

$$dU = TdS - PdV + \sum_i \mu_i dN_i.$$

Άρα

$$SdT - VdP + \sum_i N_i d\mu_i = 0. \quad (2.258)$$

Αυτή είναι η εξίσωση Gibbs-Duhem.

Παρατηρούμε ότι, όταν περιγράψουμε το θερμοδυναμικό σύστημα με εντατικές ανεξάρτητες μεταβλητές ο αριθμός τους ελαττώνεται κατά ένα. Η εξίσωση 2.258 μπορεί να υπολογίσει μια μεταβλητή συναρτήσει των υπολοίπων. Αυτό είναι συνέπεια της ομογένειας πρώτου βαθμού των θερμοδυναμικών εκτατικών ποσοτήτων ως προς τον αριθμό των σωματιδίων όπως, η εσωτερική ενέργεια, εντροπία, ενθαλπία, ελεύθερη ενέργεια, αλλά και ο όγκος.

Πράγματι,

$$V(\lambda N_1, \lambda N_2, \dots) = \lambda V(N_1, N_2, \dots).$$

Το θεώρημα του Euler για ομογενείς συναρτήσεις πρώτου βαθμού μας δίδει

$$V = \sum_i N_i \left( \frac{\partial V}{\partial N_i} \right)_{T,P,N_{j \neq i}} = \sum_i N_i v_i, \quad (2.259)$$

τα  $v_i$  ορίζονται ως **Μερικοί Γραμμομοριακοί Όγκοι**.

Η Εξίσ. 2.259 μας λέει ότι ο όγκος του συστήματος είναι το άθροισμα των μερικών όγκων κάθε χημικού συστατικού ( $N_i v_i$ ).

Το ολικό διαφορικό του όγκου είναι

$$dV = \sum_i dN_i \left( \frac{\partial V}{\partial N_i} \right)_{T,P,N_{j \neq i}} = \sum_i dN_i v_i. \quad (2.260)$$

Πρέπει όμως να ισχύει

$$dV = \sum_i dN_i v_i + \sum_i N_i dv_i. \quad (2.261)$$

Από τις δύο Εξισώσεις (2.260, 2.261), συμπεραίνουμε ότι

$$\sum_i N_i dv_i = 0. \quad (2.262)$$

Το ολικό διαφορικό του μερικού γραμμομοριακού όγκου  $v_i$  γράφεται

$$dv_i = \sum_k \left( \frac{\partial v_i}{\partial N_k} \right)_{T,P} dN_k. \quad (2.263)$$

Επομένως η Εξ. 2.262 μετασχηματίζεται στην

$$\sum_i N_i \left( \sum_k \left( \frac{\partial v_i}{\partial N_k} \right)_{T,P} dN_k \right) = \sum_k \left( \sum_i N_i \left( \frac{\partial v_i}{\partial N_k} \right)_{T,P} \right) dN_k = 0. \quad (2.264)$$

Έχουμε εφαρμόσει την ισότητα των μικτών παραγώγων

$$\frac{\partial v_i}{\partial N_k} = \frac{\partial^2 V}{\partial N_k \partial N_i} = \frac{\partial^2 V}{\partial N_i \partial N_k} = \frac{\partial v_k}{\partial N_i}. \quad (2.265)$$



Επειδή τα  $dN_k$  είναι ανεξάρτητα και μπορούν να μεταβάλλονται αυθαίρετα συμπεραίνουμε ότι

$$\sum_i N_i \left( \frac{\partial v_k}{\partial N_i} \right)_{T,P} = 0. \quad (2.266)$$

Το Χημικό Δυναμικό είναι μια **Μερική Γραμμομοριακή ποσότητα ελεύθερης ενέργειας Gibbs** (περισσότερα στην ενότητα περί φάσεων). Επομένως μπορεί να αποδειχθεί μια εξίσωση όμοια της 2.266

$$G = \sum_k N_k \left( \frac{\partial G}{\partial N_k} \right)_{T,P} = \sum_k N_k \mu_k, \quad \sum_i N_i \left( \frac{\partial \mu_k}{\partial N_i} \right)_{T,P} = 0. \quad (2.267)$$

Ισχύει επίσης για τη μερική γραμμομοριακή ελεύθερη ενέργεια Helmholtz ( $a_k$ ) και τη μερική γραμμομοριακή Ενθαλπία ( $h_k$ )

$$A = \sum_k N_k \left( \frac{\partial A}{\partial N_k} \right)_{T,P} = \sum_k N_k a_k, \quad \sum_i N_i \left( \frac{\partial a_k}{\partial N_i} \right)_{T,P} = 0. \quad (2.268)$$

$$H = \sum_k N_k \left( \frac{\partial H}{\partial N_k} \right)_{T,P} = \sum_k N_k h_k, \quad \sum_i N_i \left( \frac{\partial h_k}{\partial N_i} \right)_{T,P} = 0. \quad (2.269)$$

Παρόμοιες σχέσεις μπορούν να εξαχθούν για την εντροπία και την εσωτερική ενέργεια.

## 2.18 Θερμοδυναμικές Σχέσεις

Στη θερμοδυναμική έχουμε ποσότητες που μπορούμε να ελέγξουμε και να μετρήσουμε στο εργαστήριο ( $w, q, T, P, V, C_V, C_P, \alpha, \kappa_T, \kappa_S$ ) και ποσότητες που υπολογίζουμε με τις θερμοδυναμικές εξισώσεις ( $S, U, A, G$ ).

1. Θεωρώντας ως μεταβλητές τα  $(V, T)$ , την ύπαρξη μιας εξίσωσης καταστάσεων που δίνει την πίεση ως συνάρτηση των  $P = f(V, T)$  και τη θερμοχωρητικότητα υπό σταθερό όγκο, δείξτε ότι

$$(i) \quad \left(\frac{\partial C_V}{\partial V}\right)_T = T \left(\frac{\partial^2 P}{\partial T^2}\right)_V \quad (2.270)$$

$$(ii) \quad \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V \quad (2.271)$$

$$(iii) \quad \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = T \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V - P \quad (2.272)$$

$$(iv) \quad \left(\frac{\partial H}{\partial V}\right)_T = T \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V + V \left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T \quad (2.273)$$

$$= T \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V - \frac{1}{\kappa_T} \quad (2.274)$$

$$(v) \quad C_P - C_V = -T \left[\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V\right]^2 / \left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T \quad (2.275)$$

$$= \kappa_T T V \left[\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V\right]^2 \quad (2.276)$$

$$= T V \alpha^2 / \kappa_T \quad (2.277)$$

$$(vi) \quad \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_V = C_V + V \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V \quad (2.278)$$

#### ΑΠΟΔΕΙΞΗ

(i)

$$dA = -SdT - PdV. \quad (2.279)$$

$$S = -\left(\frac{\partial A}{\partial T}\right)_V, \quad P = -\left(\frac{\partial A}{\partial V}\right)_T. \quad (2.280)$$

$$C_V = T \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V \quad (2.281)$$

$$= -T \frac{\partial^2 A}{\partial T^2}. \quad (2.282)$$

$$\left(\frac{\partial C_V}{\partial V}\right)_T = -T \frac{\partial^3 A}{\partial T^2 \partial V} \quad (2.283)$$

$$= -T \frac{\partial^2}{\partial T^2} \left(\frac{\partial A}{\partial V}\right)_T \quad (2.284)$$

$$= T \left(\frac{\partial^2 P}{\partial T^2}\right)_V. \quad (2.285)$$

$$(ii) \quad dA = -SdT - PdV. \quad (2.286)$$

Εξίσωση Maxwell

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V. \quad (2.287)$$

$$(iii) \quad dU = TdS - PdV. \quad (2.288)$$

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = T \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T - P \quad (2.289)$$

$$= T \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V - P. \quad (2.290)$$

$$(iv) \quad dH = TdS + VdP. \quad (2.291)$$

$$\left(\frac{\partial H}{\partial V}\right)_T = T \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T + V \left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T \quad (2.292)$$

$$= T \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V + V \left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T. \quad (2.293)$$

(v)

$$C_V = T \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V \quad (2.294)$$

$$= T \frac{\partial(S, V)}{\partial(T, V)} \quad (2.295)$$

$$= T \frac{\partial(S, V)/\partial(T, P)}{\partial(T, V)/\partial(T, P)} \quad (2.296)$$

$$= T \frac{(\frac{\partial S}{\partial T})_P (\frac{\partial V}{\partial P})_T - (\frac{\partial S}{\partial P})_T (\frac{\partial V}{\partial T})_P}{(\frac{\partial V}{\partial P})_T} \quad (2.297)$$

$$= T \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_P + T \left[\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P\right]^2 / \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T \quad (2.298)$$

$$= C_P + T\alpha^2 V^2 / (-Vk_T). \quad (2.299)$$

Άρα

$$C_P - C_V = \frac{\alpha^2}{k_T} TV. \quad (2.300)$$

**ο.ε.δ.**

2. Θεωρώντας ως μεταβλητές τα  $(P, T)$ , την ύπαρξη μιας εξίσωσης καταστάσεων που δίδει τον όγκο ως συνάρτηση των  $V = f(P, T)$  και τη θερμοχωρητικότητα υπό σταθερή πίεση, δείξτε ότι

$$(i) \quad \left(\frac{\partial C_P}{\partial P}\right)_T = -T \left(\frac{\partial^2 V}{\partial T^2}\right)_P \quad (2.301)$$

$$(ii) \quad \left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T = -\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P \quad (2.302)$$

$$= -V\alpha \quad (2.303)$$

$$(iii) \quad \left(\frac{\partial U}{\partial P}\right)_T = -T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P - P \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T \quad (2.304)$$

$$= -TV\alpha + PV\kappa_T \quad (2.305)$$

$$(iv) \quad \left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_T = V - T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P \quad (2.306)$$

$$= V - TV\alpha \quad (2.307)$$

$$(v) \quad C_P - C_V = -T \left[\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P\right]^2 / \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T \quad (2.308)$$

$$= TV\alpha^2 / \kappa_T \quad (2.309)$$

$$(vi) \quad \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_P = C_P - P \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P \quad (2.310)$$

$$= C_P - PV\alpha \quad (2.311)$$

---

### ΑΠΟΔΕΙΞΗ

---

3. Για αδιαβατικές και αντιστρεπτές διαδικασίες ( $dS = 0$ ) βρείτε συναρτήσεις των θερμοχωρητικότητας

$$(i) \quad \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S = -\frac{T}{C_V} \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V \quad (2.312)$$

$$(ii) \quad \left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_S = \frac{T}{C_P} \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P \quad (2.313)$$

$$= \frac{TV\alpha}{C_P} \quad (2.314)$$

$$(iii) \quad \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_S = \frac{C_V}{C_P} \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T \quad (2.315)$$

$$= \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T + \frac{T}{C_P} \left[\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P\right]^2 \quad (2.316)$$

$$= -\kappa_T V + \frac{\alpha^2 V^2 T}{C_P} \quad (2.317)$$

$$\frac{C_P}{C_V} = \frac{\kappa_T}{\kappa_S} \quad (2.318)$$

$$(iv) \quad \left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_S = \left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T - \frac{T}{C_V} \left[\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V\right]^2 \quad (2.319)$$

$$= -\frac{1}{\kappa_T V} - \frac{\alpha^2 T}{\kappa_T^2 C_V} \quad (2.320)$$

**ΑΠΟΔΕΙΞΗ**

(i)

$$\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S = -\frac{(\partial S/\partial V)_T}{(\partial S/\partial T)_V} \quad (2.321)$$

$$= -\frac{T}{C_V} \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V. \quad (2.322)$$

(iii)

$$\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_S = \frac{\partial(V, S)}{\partial(P, S)} \quad (2.323)$$

$$= T \frac{\partial(V, S)/\partial(V, T)}{\partial(P, S)/\partial(P, T)} \frac{\partial(V, T)}{\partial(P, T)} \quad (2.324)$$

$$= \frac{(\partial S/\partial T)_V}{(\partial S/\partial T)_P} \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T \quad (2.325)$$

$$= \frac{C_V}{C_P} \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T \quad (2.326)$$

ο.ε.δ.

## 2.19 Νόμος των Φάσεων (Gibbs)

$$F = C - \Phi + 2. \quad (2.327)$$

$$\begin{aligned} F &= \text{Βαθμοί Ελευθερίας,} \\ C &= \text{Αριθμός Συστατικών,} \\ \Phi &= \text{Αριθμός Φάσεων.} \end{aligned}$$

### ΑΠΟΔΕΙΞΗ

Για μία καθαρή χημική ένωση σε μία φάση έχουμε ορίσει την Ελεύθερη Ενέργεια Gibbs ως

$$G = \mu n, \quad (2.328)$$

που σημαίνει ότι το χημικό δυναμικό είναι η ελεύθερη ενέργεια ανά γραμμομόριο (ή μόριο). Μετρώντας την ελεύθερη ενέργεια ανά μονάδα μάζας βλέπουμε ότι είναι συνάρτηση μόνο δύο εντατικών ιδιοτήτων, π.χ. της θερμοκρασίας και της πίεσης,

$$G_m = \frac{G}{n} = \mu(T, P). \quad (2.329)$$

Την ποσότητα  $G_m$  την ονομάζουμε *Γραμμομοριακή Ελεύθερη Ενέργεια*. Εάν έχουμε  $C$  διαφορετικές ουσίες σε μια φάση η ελεύθερη ενέργεια ως ομογενής συνάρτηση πρώτου βαθμού σε σχέση με τον αριθμό των μορίων (γραμμομορίων) ισούται

$$G = \sum_{i=1}^C \mu_i n_i. \quad (2.330)$$

Διαιρούμε και τα δύο μέλη της παραπάνω εξίσωσης με τον ολικό αριθμό γραμμομορίων  $n$

$$n = \sum_{i=1}^C n_i, \quad (2.331)$$

$$G_m = \frac{G}{n} = \sum_{i=1}^C \frac{n_i}{n} \mu_i, \quad (2.332)$$

και ορίζουμε τα γραμμομοριακά κλάσματα

$$\chi_i = \frac{n_i}{n}. \quad (2.333)$$

Η γραμμομοριακή ελεύθερη ενέργεια τότε γράφεται

$$G_m = \sum_{i=1}^C \chi_i \mu_i \quad (2.334)$$

$$\sum_{i=1}^C \chi_i = 1. \quad (2.335)$$

Από τις δύο παραπάνω εξισώσεις συμπεραίνουμε ότι η ελεύθερη ενέργεια ανά γραμμομόριο συνολικής ποσότητας ουσιών είναι συνάρτηση  $(C - 1) + 2$  ανεξάρτητων μεταβλητών,  $(C - 1)$  γραμμομοριακών κλασμάτων, της θερμοκρασίας και της πίεσης.

Εάν σας παραξενεύει το γεγονός ότι περνώντας από μια εκτατική ιδιότητα που είναι η ελεύθερη ενέργεια στην αντίστοιχη γραμμομοριακή ποσότητα, οι ανεξάρτητες μεταβλητές ελαττώνονται κατά μία μπορείτε να το λάβετε ως συνέπεια της ομογενούς ιδιότητας της συνάρτησης. Πράγματι, η ομογένεια των συναρτήσεων είναι ένα είδος συμμετρίας που μας επιτρέπει να ελαττώσουμε κατά μία τις ανεξάρτητες μεταβλητές.

Για ένα σύστημα  $C$  ουσιών και  $\Phi$  φάσεων η ελεύθερη ενέργεια γράφεται

$$G = \sum_{r=1}^{\Phi} G^r, \quad (2.336)$$

$$G^r = \sum_{i=1}^C \mu_i^r n_i^r. \quad (2.337)$$

Ομοίως όπως παραπάνω

$$n^r = \sum_{i=1}^C n_i^r, \quad r = 1, \dots, \Phi, \quad (2.338)$$

$$G_m^r = \frac{G^r}{n^r} = \sum_{i=1}^C \frac{n_i^r}{n^r} \mu_i^r, \quad r = 1, \dots, \Phi. \quad (2.339)$$

Ορίζουμε το γραμμομοριακό κλάσμα της χημικής ένωσης  $i$  στη φάση  $r$

$$\chi_i^r = \frac{n_i^r}{n^r}. \quad (2.340)$$

Η γραμμομοριακή ελεύθερη ενέργεια στη φάση  $r$  γράφεται

$$G_m^r = \frac{G^r}{n^r} = \sum_{i=1}^C \chi_i^r \mu_i^r, \quad r = 1, \dots, \Phi, \quad (2.341)$$

$$\sum_{i=1}^C \chi_i^r = 1, \quad r = 1, \dots, \Phi. \quad (2.342)$$

Η συνάρτηση  $G$  (συνολική ελεύθερη ενέργεια) εξαρτάται από  $\Phi(C-1)+2$  εντατικές μεταβλητές οι οποίες όμως ΔΕΝ είναι όλες ανεξάρτητες. Για κάθε χημική ένωση  $i$  που βρίσκεται σε  $\Phi$  φάσεις και σε καταστάσεις ισορροπίας ισχύουν οι παρακάτω εξισώσεις

$$\mu_i^1 = \mu_i^2 = \dots = \mu_i^\Phi = \mu_i, \quad (2.343)$$

δηλαδή  $(\Phi - 1)$  εξισώσεις. Συνολικά για τις  $C$  ενώσεις έχουμε  $C(\Phi - 1)$  εξισώσεις που μπορούν να χρησιμοποιηθούν για να βρούμε  $C(\Phi - 1)$  γραμμομοριακά κλάσματα συναρτήσει των υπολοίπων.

Με αυτό το συλλογισμό ο κ. Gibbs συμπέρανε ότι οι καταστάσεις ισορροπίας ενός συστήματος που αποτελείται από  $C$  ενώσεις και  $\Phi$  φάσεις χρειάζονται για τη μονοσήμαντη περιγραφή τους

$$F = \Phi(C - 1) + 2 - C(\Phi - 1) = C - \Phi + 2, \quad (2.344)$$

ανεξάρτητες **εντατικές** μεταβλητές. Προσοχή, το γεγονός ότι έχουμε δύο επιπλέον μεταβλητές εκτός των γραμμομοριακών κλασμάτων ισχύει για τα συστήματα που συνήθως μελετάμε στη Χημεία. Εάν το σύστημα μας είναι πιο πολύπλοκο, για παράδειγμα βρίσκεται σε ένα μαγνητικό ή βαρητικό πεδίο, οι ανεξάρτητες μεταβλητές θα αυξηθούν. Επίσης, ο αριθμός των ανεξάρτητων συστατικών υπολογίζεται λαμβάνοντας υπόψιν τις χημικές εξισώσεις μεταξύ των χημικών συστατικών ( $R$ ), εξισώσεις διατήρησης φορτίων και πιθανούς άλλους περιορισμούς μεταξύ των συστατικών ( $M$ ).

$$F = C - \Phi + 2 - R - M. \quad (2.345)$$

Ένας άλλος τρόπος να αποδείξουμε το νόμο των Φάσεων του Gibbs είναι να θεωρήσουμε ως μεταβλητές τις εντατικές ιδιότητες  $(T, P, \mu_1, \mu_2, \dots, \mu_C)$ , δηλαδή  $(2 + C)$  μεταβλητές. Το χημικό δυναμικό κάθε ουσίας περιγράφεται από διαφορετική συνάρτηση σε διαφορετικές φάσεις, αλλά είναι ίσα στις καταστάσεις ισορροπίας. Για  $\Phi$  φάσεις ισχύουν  $\Phi$  εξισώσεις Gibbs-Duhem που μας επιτρέπουν να υπολογίσουμε  $\Phi$  χημικά δυναμικά (οποιαδήποτε). Άρα οι ανεξάρτητες μεταβλητές είναι  $F = (2 + C) - \Phi = C - \Phi + 2$ .

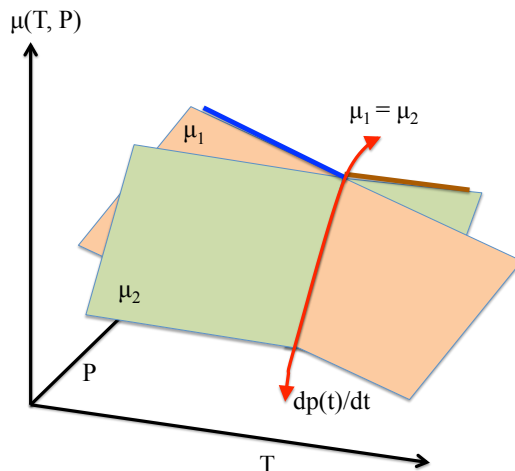
Ας επαληθεύσουμε τον τύπο.

1) Μία καθαρή ουσία σε μία φάση:  $F = 2$  (συνήθως θεωρούμε τη θερμοκρασία και την πίεση ως μεταβλητές).

2) Μία καθαρή ουσία σε δύο φάσεις:  $F = 1$  (δες **Σχήματα 2.20, 2.21**).



Σχήμα 2.20: Μια καθαρή χημική ένωση μπορεί να συνυπάρχει σε δύο φάσεις μόνο κατά μήκος της τομής των δύο επιφανειών του χημικού δυναμικού.



Στις καταστάσεις ισορροπίας που η χημική ένωση συνυπάρχει σε δύο φάσεις εάν θεωρήσουμε τη θερμοκρασία ως ανεξάρτητη μεταβλητή η πίεση θα είναι μια συνάρτηση της θερμοκρασίας. Σε ένα διάγραμμα  $(T, P)$  καταστάσεις που οι δύο φάσεις συνυπάρχουν περιγράφονται με μια καμπύλη.

Γνωρίζουμε την καμπύλη αυτή; Την απάντηση την έδωσαν οι Clausius-Clapeyron υπολογίζοντας την κλίση της καμπύλης αυτής στο σημείο  $(T, P)$ .

Πράγματι από τη συνθήκη ισορροπίας μεταξύ των δύο φάσεων 1 και 2

$$\mu^1(T, P(T)) = \mu^2(T, P(T)), \quad (2.346)$$

συμπεραίνουμε

$$\frac{\partial \mu^1}{\partial T} + \frac{\partial \mu^1}{\partial P} \frac{dP}{dT} = \frac{\partial \mu^2}{\partial T} + \frac{\partial \mu^2}{\partial P} \frac{dP}{dT}. \quad (2.347)$$

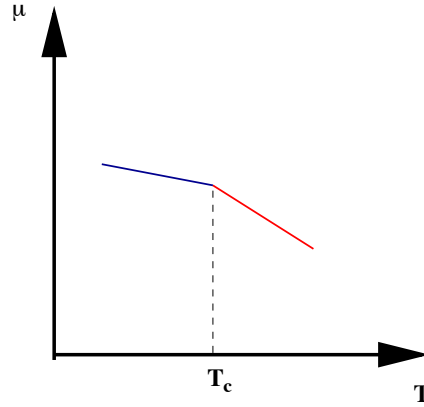
Το ολικό διαφορικό του χημικού δυναμικού είναι

$$d\mu = -S_m dT + V_m dP, \quad (2.348)$$

$S_m$  και  $V_m$  είναι η γραμμομοριακή εντροπία και ο γραμμομοριακός όγκος αντίστοιχα. Επομένως μπορούμε να γράψουμε

$$-S_m^1 + V_m^1 \frac{dP}{dT} = -S_m^2 + V_m^2 \frac{dP}{dT}, \quad (2.349)$$

Σχήμα 2.21: Ασυνέχεια του χημικού δυναμικού μιας καθαρής ουσίας κατά την αλλαγή φάσεως με τη μεταβολή της θερμοκρασίας.



Εξίσωση Clausius-Clapeyron.

$$\frac{dP}{dT} = \frac{S_m^2 - S_m^1}{V_m^2 - V_m^1} = \frac{\Delta_{vap} S_m}{\Delta_{vap} V_m}, \quad (2.350)$$

Αξίζει να αναφερθεί ότι στο ίδιο αποτέλεσμα μπορούμε να καταλήξουμε χρησιμοποιώντας την εξίσωση Maxwell 2.245 που συμπεραίνουμε από το δυναμικό  $\Phi$ .

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_{T,\mu} = \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_{V,\mu}. \quad (2.351)$$

Κατά μήκος της καμπύλης συνύπαρξης των δύο φάσεων  $P(T)$  μπορούμε να γράψουμε την παραπάνω εξίσωση ως

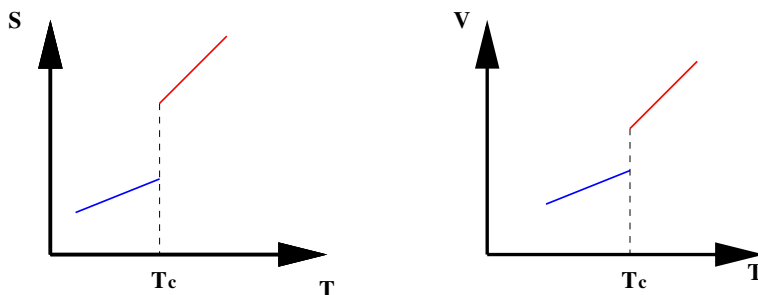
$$\frac{dP}{dT} = \frac{S^2 - S^1}{V^2 - V^1} = \frac{S_m^2 - S_m^1}{V_m^2 - V_m^1}. \quad (2.352)$$

Επειδή η διαδικασία μεταβολής της φάσεως μια χημικής ένωσης είναι αντιστρεπτή δικαιολογείται να γράψουμε  $\Delta_{vap} S_m = q/T$ .

$$\frac{dP}{dT} = \frac{q}{T \Delta_{vap} V_m}. \quad (2.353)$$

Όταν δύο φάσεις συνυπάρχουν (π.χ. νερό-υδρατμός) η θερμοκρασία και η πίεση παραμένουν σταθερά, αλλά ο γραμμομοριακός όγκος και η γραμμομοριακή εντροπία διαφέρουν και αυτές οι διαφορές εμφανίζονται με ένα χάσμα στα διαγράμματα  $(T, S)$  και  $(T, V)$ , (δες **Σχήμα 2.22**).

Σχήμα 2.22: Αλλαγή φάσεως πρώτης τάξεως μιας καθαρής ουσίας στη θερμοκρασία  $T_c$  και για συγκεκριμένη πίεση.



Διαγράμματα φάσεων μια χημικής ένωσης σε προβολές  $(T, P)$  και  $(T, V)$  παρουσιάζονται στο [Σχήμα 2.23](#).

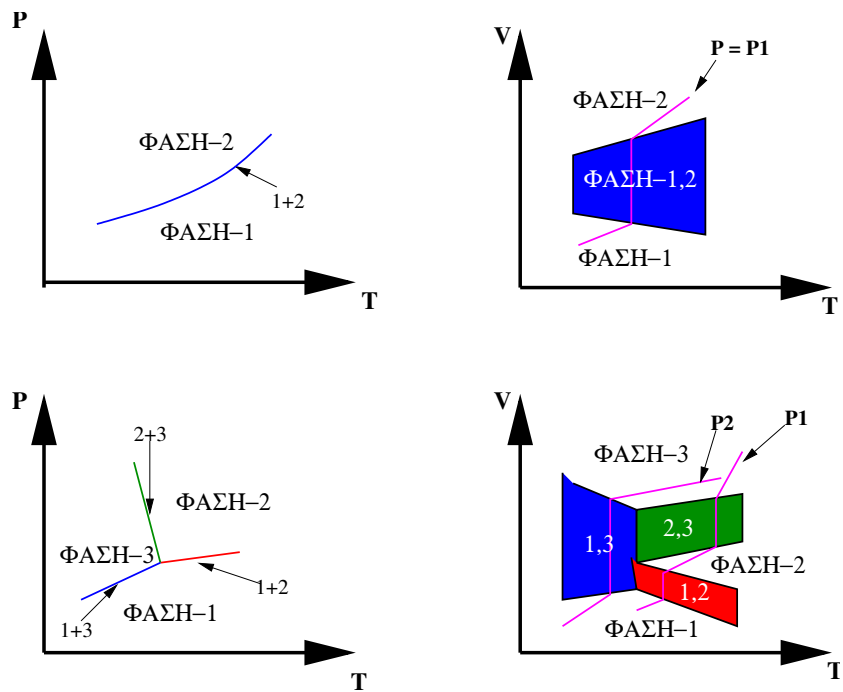
3) Μία καθαρή ουσία μπορεί να έχει τρεις φάσεις ( $\Phi = 3$ ), αλλά τότε οι βαθμοί ελευθερίας για τέτοιες καταστάσεις είναι  $F = 0$ . Δηλαδή, υπάρχει μόνο μια κατάσταση  $(T_c, P_c)$  που ικανοποιεί αυτή τη συνθήκη. Για το νερό το σημείο  $(T_c, P_c)$  ονομάζεται **τριπλό σημείο**.

4) Σύστημα δύο ουσιών με γραμμομοριακά κλάσματα  $x_1$  και  $x_2$ , ( $x_1 + x_2 = 1$ ) και μία φάση έχει  $F = 3$  βαθμούς ελευθερίας. Ως ανεξάρτητες μεταβλητές μπορούμε να θεωρήσουμε τις, θερμοκρασία, πίεση και το γραμμομοριακό κλάσμα μιας χημικής ένωσης, π.χ.  $x_1$ .

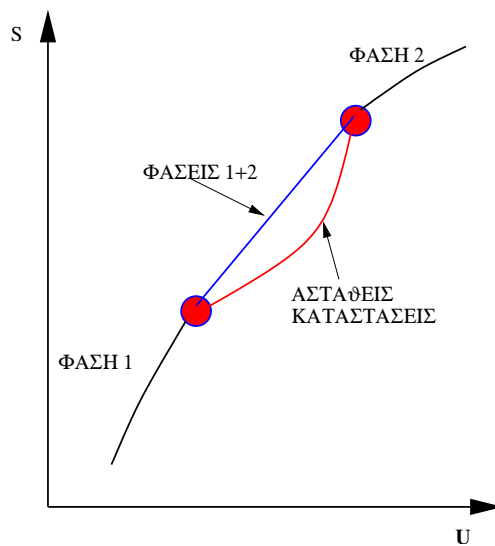
5) Σύστημα δύο ουσιών με δύο φάσεις,  $F = 2$  βαθμούς ελευθερίας. Εάν η θερμοκρασία και η πίεση κρατούνται σταθερές ως ανεξάρτητες μεταβλητές θεωρούμε τα γραμμομοριακά κλάσματα της μιας ουσίας στις δύο φάσεις,  $x_{1A}$  και  $x_{1B}$ .

Συνιστούμε τη μελέτη των Κεφαλαίων 8 και 9 του βιβλίου του Atkins [9] για εξοικείωση με τα διαγράμματα φάσεων δύο και τριών συστατικών.

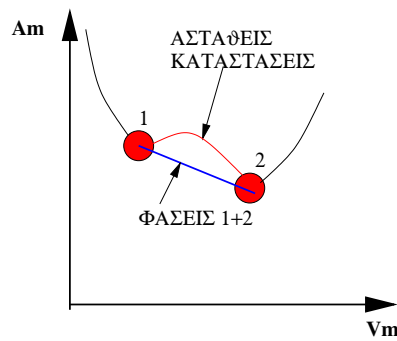
Σχήμα 2.23: Διαγράμματα μεταβολής φάσεων πρώτης τάξεως μιας καθαρής ουσίας. Οι κόκκινες γραμμές παριστούν τη μεταβολή του όγκου με τη θερμοκρασία αλλά για μια συγκεκριμένη τιμή της πίεσης.



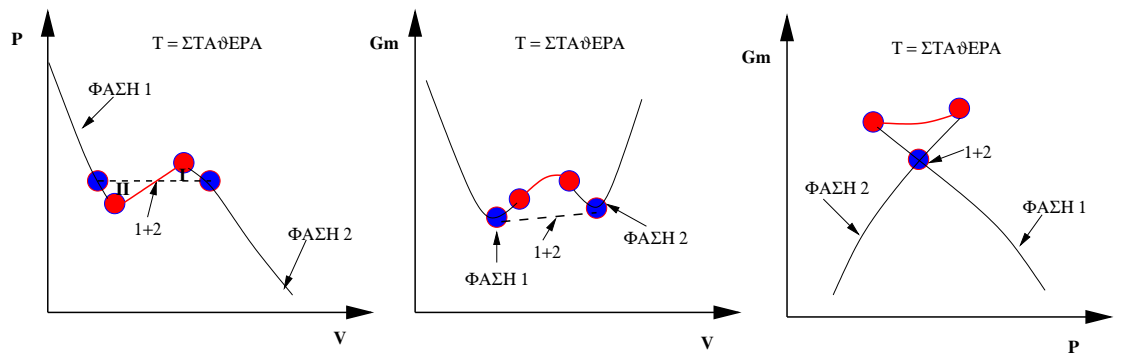
Σχήμα 2.24: Σχολιάστε το παρακάτω διάγραμμα. Για ασταθείς καταστάσεις ισχύει  $C_V < 0$ ,  $C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V = -\left(\frac{\partial S}{\partial U}\right)_V^2 / \left(\frac{\partial^2 S}{\partial U^2}\right)_V$ . Χρησιμοποιείτε τη σχέση  $d\left(\frac{1}{T}\right) = -\frac{dT}{T^2}$



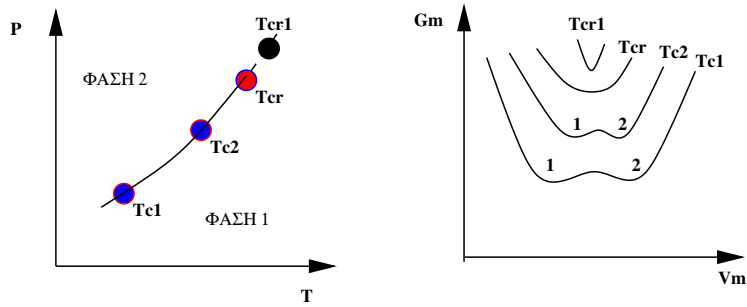
Σχήμα 2.25: Σχολιάστε το παρακάτω διάγραμμα. (Ένας μετασχηματισμός Legendre της συνάρτησης της εντροπίας ορίζεται ως  $L_S(T, V_m) = S(U, V_m) - U/T = -A_m/T$ . Άρα, εάν η  $S(U, V_m)$  είναι κυρτή συνάρτηση ως προς το  $U$  και κυρτή ως προς τον όγκο για τις ασταθείς καταστάσεις, τότε η  $L_S(T, V_m)$  είναι κοίλη συνάρτηση ως προς τη θερμοκρασία και κυρτή ως προς τον όγκο. Η Ελεύθερη Ενέργεια Helmholtz,  $A_m(T, V_m) = -TL_S$ , είναι κοίλη ως προς  $V_m$  για ασταθείς καταστάσεις.)



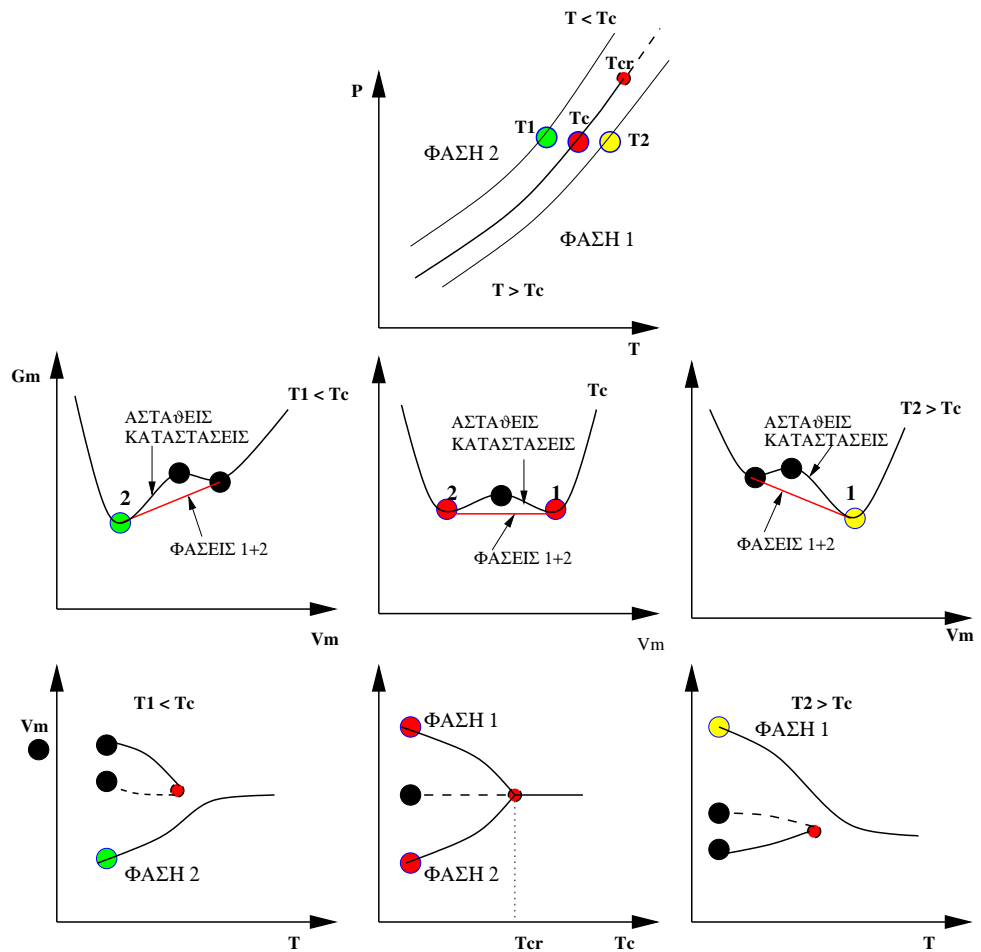
Σχήμα 2.26: Σχολιάστε το παρακάτω διάγραμμα. (Ένας μετασχηματισμός Legendre της συνάρτησης της εντροπίας ορίζεται ως  $L_S(T, P) = S(U, V_m) - U/T - PV_m/T = -G_m/T$ . Άρα εάν η  $S(U, V_m)$  είναι κυρτή συνάρτηση ως προς  $U$  και  $V_m$  για ασταθείς καταστάσεις, τότε η  $L_S(T, P)$  είναι κοίλη συνάρτηση ως προς τη θερμοκρασία και την πίεση. Η Ελεύθερη Ενέργεια Gibbs,  $G_m(T, P) = -TL_S$ , είναι κυρτή ως προς το  $T$  και  $P$  για ασταθείς καταστάσεις.)



Σχήμα 2.27: Σχολιάστε το παρακάτω διάγραμμα. (Η συμμετρία του δυναμικού είναι αποτέλεσμα της ισότητας των χημικών δυναμικών όταν οι δύο φάσεις συνυπάρχουν.)



Σχήμα 2.28: Σχολιάστε το παρακάτω διάγραμμα. (Με παράμετρο ελέγχου τη θερμοκρασία παρατηρούμε διακλαδώσεις (bifurcations) στον γραμμομοριακό όγκο τύπου δικράνου (pitchfork) και σάγματος-κόμβου (saddle-node).)





## 2.20 ΘΕΩΡΗΜΑ DUHEM

**Για ένα κλειστό σύστημα με οποιοδήποτε αριθμό φάσεων, συστατικών και χημικών αντιδράσεων, εάν οι αρχικές γραμμομοριακές ποσότητες ( $N_i^0$ ) των συστατικών του ενώσεων είναι καθορισμένες τότε οι καταστάσεις ισορροπίας ορίζονται μόνο με δύο ανεξάρτητες μεταβλητές.**

Η διαφορά του Θεωρήματος Duhem από το νόμο των φάσεων του Gibbs είναι ότι ο τελευταίος αναφέρεται μόνο σε εντατικές μεταβλητές του συστήματος ενώ ο νόμος Duhem σε εντατικές και εκτατικές.

Πράγματι, εάν  $C$  είναι ο αριθμός των συστατικών του συστήματος με  $N_i^0$  αρχική γραμμομοριακή ποσότητα κάθε ουσίας,  $i = 1, \dots, C$ , τότε εκτός της Θερμοκρασίας και της πίεσης (2 μεταβλητές) χρειαζόμαστε  $C\Phi$  επί πλέον μεταβλητές,  $n_i^r$ , για να περιγράψουμε τη σύσταση κάθε φάσης,  $r = 1, \dots, \Phi$ . Όλες αυτές οι μεταβλητές δεν είναι ανεξάρτητες γιατί πρέπει να ισχύουν οι  $C$  εξισώσεις

$$\sum_{r=1}^{\Phi} n_i^r = N_i^0, \quad i = 1, \dots, C \quad (2.354)$$

και επιπλέον λόγω ισορροπίας των φάσεων πρέπει να ισχύουν

$$\mu_i^1(T, P) = \mu_i^2(T, P) = \dots = \mu_i^{\Phi}(T, P), \quad i = 1, \dots, C \quad (2.355)$$

συνολικά  $C(\Phi - 1)$  εξισώσεις.

Συμπεραίνουμε ότι ο συνολικός αριθμός των ανεξάρτητων μεταβλητών είναι  $F = C\Phi + 2 - C(\Phi - 1) - C = 2$ . Εάν μία ή περισσότερες χημικές αντιδράσεις λαμβάνουν χώρα στο σύστημα αυτό δεν αλλάζει το αποτέλεσμα γιατί οι επιπλέον εξισώσεις μεταξύ των χημικών δυναμικών των αντιδρώντων και προϊόντων ενώσεων είναι ίσες με τις νέες ανεξάρτητες μεταβλητές ( $\xi_a$ ) που πρέπει να εισαγάγουμε, και οι οποίες περιγράφουν την έκταση των αντιδράσεων  $a$ .

## **2.21 Πίνακας των κύριων Θερμοδυναμικών Δυναμικών**

Πίνακας 2.1: ΘΕΡΜΟΔΥΝΑΜΙΚΑ ΔΥΝΑΜΙΚΑ και οι ιδιότητές τους.

Εσωτερική Ενέργεια ( $U$ ) - Μονωμένο Σύστημα, Μικροκανονική Συλλογή

Ενθαλπία ( $H$ ) - Ισοβαρές Σύστημα, Ισοβαρής Συλλογή

Ελεύθερη Ενέργεια Helmholtz ( $A$ ) - Κλειστό Σύστημα, Κανονική Συλλογή

Ελεύθερη Ενέργεια Gibbs ( $G$ ) - Ανοικτό Σύστημα, Ισόθερμη και Ισοβαρής Συλλογή

$U$		$H$	
$U(S, V, N)$	$= TS + (-P)V + \mu N$	$H(S, P, N)$	$= U - (-P)V$
$dU(S, V, N)$	$= TdS + (-P)dV + \mu dN$	$dH(S, P, N)$	$= d(U + PV)$
$dU(S, V, N)$	$= TdS - PdV + \mu dN$	$dH(S, P, N)$	$= TdS + VdP + \mu dN$
$\left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_{V,N}$	$= T$	$\left(\frac{\partial H}{\partial S}\right)_{P,N}$	$= T$
$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_{S,N}$	$= -P$	$\left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_{S,N}$	$= V$
$\left(\frac{\partial U}{\partial N}\right)_{S,V}$	$= \mu$	$\left(\frac{\partial H}{\partial N}\right)_{S,P}$	$= \mu$
$\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_{S,N}$	$= -\left(\frac{\partial P}{\partial S}\right)_{V,N}$	$\left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_{S,N}$	$= \left(\frac{\partial V}{\partial S}\right)_{P,N}$
$\left(\frac{\partial T}{\partial N}\right)_{S,V}$	$= \left(\frac{\partial \mu}{\partial S}\right)_{V,N}$	$\left(\frac{\partial T}{\partial N}\right)_{S,P}$	$= \left(\frac{\partial \mu}{\partial S}\right)_{P,N}$
$-\left(\frac{\partial P}{\partial N}\right)_{S,V}$	$= \left(\frac{\partial \mu}{\partial V}\right)_{S,N}$	$\left(\frac{\partial V}{\partial N}\right)_{S,P}$	$= \left(\frac{\partial \mu}{\partial P}\right)_{S,N}$
$A$		$G$	
$A(T, V, N)$	$= U - TS$	$G(T, P, N)$	$= U - TS - (-P)V$
$dA(T, V, N)$	$= d(U - TS)$	$dG(T, P, N)$	$= d(U - TS + PV)$
$dA(T, V, N)$	$= -SdT - PdV + \mu dN$	$dG(T, P, N)$	$= -SdT + VdP + \mu dN$
$\left(\frac{\partial A}{\partial T}\right)_{V,N}$	$= -S$	$\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_{P,N}$	$= -S$
$\left(\frac{\partial A}{\partial V}\right)_{T,N}$	$= -P$	$\left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_{T,N}$	$= V$
$\left(\frac{\partial A}{\partial N}\right)_{T,V}$	$= \mu$	$\left(\frac{\partial G}{\partial N}\right)_{T,P}$	$= \mu$
$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_{T,N}$	$= \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_{V,N}$	$-\left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_{T,N}$	$= \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_{P,N}$
$-\left(\frac{\partial S}{\partial N}\right)_{T,V}$	$= \left(\frac{\partial \mu}{\partial T}\right)_{V,N}$	$-\left(\frac{\partial S}{\partial N}\right)_{T,P}$	$= \left(\frac{\partial \mu}{\partial T}\right)_{P,N}$
$-\left(\frac{\partial P}{\partial N}\right)_{T,V}$	$= \left(\frac{\partial \mu}{\partial V}\right)_{T,N}$	$\left(\frac{\partial V}{\partial N}\right)_{T,P}$	$= \left(\frac{\partial \mu}{\partial P}\right)_{T,N}$



## Κεφάλαιο 3

# Εφαρμογές

### 3.1 Ιδανικά Αέρια

#### 3.1.1 Καταστατική Εξίσωση

$$PV = nRT, \quad (\text{Εξίσωση Κατάστασης}) \quad (3.1)$$

---

#### ΑΠΟΔΕΙΞΗ

Δες Εξισώσεις (.86, .87, .88) στο Παράρτημα ΣΤ Στατιστική Θερμοδυναμική.

---

#### 3.1.2 Εσωτερική ενέργεια

$$U(n, T) = \frac{3}{2}nRT. \quad (3.2)$$

---

#### ΑΠΟΔΕΙΞΗ

Δες Εξισώσεις (.86, .87, .88) στο Παράρτημα ΣΤ Στατιστική Θερμοδυναμική.

---

### 3.1.3 Έργο που εκτελείται από το σύστημα στο περιβάλλον κατά την εκτόνωση του συστήματος

$$dw = -P_{ext}dV \quad (3.3)$$

$$w = -\int_{V_i}^{V_f} P_{ext}dV. \quad (3.4)$$


---

#### ΑΠΟΔΕΙΞΗ

Έργο που εκτελείται κατά την εκτόνωση του συστήματος με σταθερή εξωτερική πίεση ( $P_{ext}$ )

$$w = -\int_{V_i}^{V_f} P_{ext}dV = -P_{ext}(V_f - V_i) = -P_{ext}\Delta V. \quad (3.5)$$

Ελεύθερη εκτόνωση ( $P_{ext} = 0$ )

$$w = 0. \quad (3.6)$$

Έργο που εκτελείται κατά την ισόθερμη **αντιστρεπτή** εκτόνωση ( $P_{ext} = P$ ) ιδανικού αερίου με πίεση  $P$

$$\begin{aligned} w &= -\int_{V_i}^{V_f} PdV, \\ &= -nRT \int_{V_i}^{V_f} \frac{dV}{V}, \\ &= -nRT \ln \frac{V_f}{V_i}. \end{aligned} \quad (3.7)$$


---

### 3.1.4 Θερμοχωρητικότητες

$$C_V = \frac{3}{2}nR. \quad (3.8)$$

---

**ΑΠΟΔΕΙΞΗ**

$$C_V = \frac{\partial U(n, T)}{\partial T} = \frac{3}{2}nR. \quad (3.9)$$

---

$$C_P - C_V = nR. \quad (3.10)$$

---

**ΑΠΟΔΕΙΞΗ**

Από την εξίσωση (2.270(v)) για το ιδανικό αέριο ( $P = nRT/V$ ) παίρνουμε

$$\begin{aligned} C_P - C_V &= -T \left[ \left( \frac{\partial P}{\partial T} \right)_V \right]^2 / \left( \frac{\partial P}{\partial V} \right)_T \\ &= -T(nR/V)^2 / (-nRT/V^2) \\ &= nR. \end{aligned} \quad (3.11)$$

---

$$C_P = \frac{5}{2}nR. \quad (3.12)$$

---

**ΑΠΟΔΕΙΞΗ**

$$C_P = C_V + nR = \frac{3}{2}nR + nR = \frac{5}{2}nR. \quad (3.13)$$


---

**3.1.5 Εντροπία****Εξίσωση Sackur-Tetrode για μονοατομικό ιδανικό αέριο**

$$S = Nk_B \left[ \ln \left( \frac{V}{N} \left( \frac{4\pi mU}{3Nh^2} \right)^{3/2} \right) + \frac{5}{2} \right]. \quad (3.14)$$


---

**ΑΠΟΔΕΙΞΗ**

Δες σύνδεσμο

[https://en.wikipedia.org/wiki/Sackur-Tetrode\\_equation](https://en.wikipedia.org/wiki/Sackur-Tetrode_equation)

$N$  : αριθμός ατόμων

$k_B$  : σταθερά Boltzmann

$m$  : μάζα ατόμου

$U$  : εσωτερική ενέργεια ιδανικού αερίου

$h$  : σταθερά Planck

---

$$S = C_V \ln T + nR \ln \left( \frac{V}{n} \right) + \text{σταθερά}. \quad (3.15)$$



**ΑΠΟΔΕΙΞΗ**

Ξεκινώντας με την Θεμελιώδη Εξίσωση της Θερμοδυναμικής

$$dU = TdS - PdV \quad (3.16)$$

έχουμε

$$TdS = dU + PdV = C_V dT + PdV, \quad (3.17)$$

ή

$$dS = C_V \frac{dT}{T} + \frac{P}{T} dV = C_V \frac{dT}{T} + nR \frac{dV}{V}. \quad (3.18)$$

Ολοκληρώνουμε την παραπάνω εξίσωση θεωρώντας τις ποσότητες  $n, C_V$  σταθερές και την κατάσταση  $(S_0, T_0, V_0, P_0)$  ως κατάσταση αναφοράς

$$\begin{aligned} \Delta S &= S - S_0 \\ &= C_V \ln \left( \frac{T}{T_0} \right) + nR \ln \left( \frac{V/n}{V_0/n} \right) \\ &= C_V \ln \left( \frac{T}{T_0} \right) + nR \ln \left( \frac{V_m}{V_{m0}} \right), \end{aligned} \quad (3.19)$$

αποδεικνύουμε ότι

$$S = C_V \ln T + nR \ln \left( \frac{V}{n} \right) + \text{σταθερά}. \quad (3.20)$$

$$S = C_P \ln T - nR \ln P + \text{σταθερά}. \quad (3.21)$$

**ΑΠΟΔΕΙΞΗ**

Ξεκινώντας από την καταστατική εξίσωση των ιδανικών αερίων

$$P = R \frac{T}{V_m}, \quad (3.22)$$

παίρνουμε

$$\ln P = \ln R + \ln T - \ln V_m, \quad (3.23)$$

τα διαφορικά της οποίας είναι

$$\frac{dP}{P} = \frac{dT}{T} - \frac{dV_m}{V_m}. \quad (3.24)$$

Χρησιμοποιώντας την εξίσωση 3.18 γράφουμε

$$\begin{aligned} dS &= C_V \frac{dT}{T} + nR \frac{dV_m}{V_m} \\ &= (C_P - nR) \frac{dT}{T} + nR \frac{dV_m}{V_m} \\ &= C_P \frac{dT}{T} - nR \frac{dT}{T} + nR \frac{dV_m}{V_m} \\ &= C_P \frac{dT}{T} - nR \left[ \frac{dP}{P} + \frac{dV_m}{V_m} \right] + nR \frac{dV_m}{V_m} \\ &= C_P \frac{dT}{T} - nR \frac{dP}{P}. \end{aligned} \quad (3.25)$$

Επομένως, ολοκληρώνουμε ορίζοντας μια κατάσταση αναφοράς  $(S_0, T_0, V_0, P_0)$

$$\Delta S = C_P \ln \left( \frac{T}{T_0} \right) - nR \ln \left( \frac{P}{P_0} \right), \quad (3.26)$$

$$S = C_P \ln T - nR \ln P + \text{σταθερά}. \quad (3.27)$$

### 3.1.6 Ισόθερμη αντιστρεπτή εκτόνωση

$$\Delta S = nR \ln(V_f/V_i). \quad (3.28)$$

#### ΑΠΟΔΕΙΞΗ

Από την εξίσωση 3.19 και θεωρώντας  $T = T_0$  παίρνουμε

$$\Delta S = nR \ln \left( \frac{V_f}{V_i} \right). \quad (3.29)$$

**3.1.7 Μη-αντιστρεπτή αδιαβατική εκτόνωση**

$$\Delta T = -\frac{P_{ext}\Delta V}{C_V}. \quad (3.30)$$

**ΑΠΟΔΕΙΞΗ**

$$dU = dw, \quad (3.31)$$

$$C_V dT = -P_{ext}dV, \quad (3.32)$$

και ολοκληρώνουμε θεωρώντας σταθερές τη  $C_V$  και την εξωτερική πίεση

$$\Delta T = -\frac{P_{ext}\Delta V}{C_V}. \quad (3.33)$$

**3.1.8 Αντιστρεπτή αδιαβατική εκτόνωση**

$$PV^\gamma = \text{σταθερά}. \quad (3.34)$$

$$\gamma = C_P/C_V. \quad (3.35)$$

**ΑΠΟΔΕΙΞΗ**

Χρησιμοποιούμε τις εξισώσεις 3.24 και 3.18

$$\frac{dT}{T} = \frac{dP}{P} + \frac{dV}{V}, \quad (3.36)$$

$$dS = C_V \frac{dT}{T} + nR \frac{dV}{V}, \quad (3.37)$$

Συμπεραίνουμε

$$\begin{aligned}
 \frac{dS}{C_V} &= \frac{dP}{P} + \frac{dV}{V} + \frac{nR}{C_V} \frac{dV}{V} \\
 &= \frac{dP}{P} + \left(1 + \frac{nR}{C_V}\right) \frac{dV}{V} \\
 &= \frac{dP}{P} + \frac{C_P}{C_V} \frac{dV}{V} \\
 &= \frac{dP}{P} + \gamma \frac{dV}{V}.
 \end{aligned} \tag{3.38}$$

Έχουμε εφαρμόσει την εξίσωση  $C_P - C_V = nR$  των ιδανικών αερίων. Ολοκληρώνουμε θεωρώντας το  $\gamma$  σταθερό

$$\begin{aligned}
 \frac{\Delta S}{C_V} &= \ln \frac{P_f}{P_i} + \gamma \ln \left(\frac{V_f}{V_i}\right) \\
 &= \ln \left(\frac{P_f V_f^\gamma}{P_i V_i^\gamma}\right),
 \end{aligned} \tag{3.39}$$

ή

$$\left(\frac{P_f V_f^\gamma}{P_i V_i^\gamma}\right) = \exp(\Delta S/C_V). \tag{3.40}$$

Για αντιστρεπτές διαδικασίες ισχύει  $\Delta S = 0$ . Επομένως

$$\left(\frac{P_f V_f^\gamma}{P_i V_i^\gamma}\right) = 1. \tag{3.41}$$

Άρα

$$P_f V_f^\gamma = P_i V_i^\gamma = PV^\gamma = \text{σταθερά}. \tag{3.42}$$

---


$$w = C_V T_i [(V_i/V_f)^{\gamma-1} - 1]. \tag{3.43}$$


---

**ΑΠΟΔΕΙΞΗ**

Το παραγόμενο έργο κατά την αντιστρεπτή αδιαβατική εκτόνωση ιδανικού αερίου είναι

$$\begin{aligned}
 w &= - \int_{V_i}^{V_f} P dV, \\
 &= - \int_{V_i}^{V_f} P_i \frac{V_i^\gamma}{V^\gamma} dV \\
 &= -P_i V_i^\gamma \int_{V_i}^{V_f} \frac{dV}{V^\gamma} \\
 &= -\frac{P_i V_i^\gamma}{1-\gamma} \int_{V_i}^{V_f} dV^{(1-\gamma)} \\
 &= -\frac{P_i V_i^\gamma}{1-\gamma} \left( V_f^{(1-\gamma)} - V_i^{(1-\gamma)} \right) \\
 &= -\frac{P_i V_i}{1-\gamma} V_i^{(\gamma-1)} \left( V_f^{(1-\gamma)} - V_i^{(1-\gamma)} \right) \\
 &= -\frac{P_i V_i}{1-\gamma} \left[ \left( \frac{V_i}{V_f} \right)^{(\gamma-1)} - 1 \right] \\
 &= -\frac{nRT_i}{(C_V - C_P)/C_V} \left[ \left( \frac{V_i}{V_f} \right)^{(\gamma-1)} - 1 \right] \\
 &= C_V T_i \left[ \left( \frac{V_i}{V_f} \right)^{(\gamma-1)} - 1 \right]. \tag{3.44}
 \end{aligned}$$

Έχουμε χρησιμοποιήσει την εξίσωση των ιδανικών αερίων,  $C_P - C_V = nR$ .

### 3.1.9 Ελεύθερη ενέργεια, ισόθερμη αντιστρεπτή μεταβολή

$$G(T, P, n) = G(T, P', n) + nRT \ln(P/P'). \tag{3.45}$$

$$dG(T, P, n) = -SdT + VdP + \mu dn \quad (3.46)$$

$$\begin{aligned} G(P) &= G(P') + \int_{P'}^P V dP \\ &= G(P') + \int_{P'}^P \frac{nRT}{P} dP \\ &= G(P') + nRT \int_{P'}^P \frac{dP}{P} \\ &= G(P') + nRT \ln(P/P'). \end{aligned} \quad (3.47)$$

### 3.1.10 Χημικό δυναμικό

$$\mu(T, P) = \mu(T, P') + RT \ln(P/P'). \quad (3.48)$$

#### ΑΠΟΔΕΙΞΗ

Το χημικό δυναμικό είναι η γραμμομοριακή Ελεύθερη Ενέργεια

$$\begin{aligned} G(T, P, n) &= G(T, P', n) + nRT \ln(P/P') \\ \frac{\partial G(T, P, n)}{\partial n} &= \frac{\partial G(T, P', n)}{\partial n} + RT \ln(P/P') \\ \mu(T, P) &= \mu(T, P') + RT \ln(P/P'). \end{aligned} \quad (3.49)$$

### 3.1.11 Εξίσωση Clausius-Clapeyron για υγρό(στερεό)-ατμό

$$d \ln P / dT = \frac{\Delta_{vap} H_m}{RT^2}. \quad (3.50)$$

---

**ΑΠΟΔΕΙΞΗ**

Στο προηγούμενο κεφάλαιο αποδείξαμε την εξίσωση 2.353 που είναι και το σημείο εκκίνησης της απόδειξης

$$\frac{dP}{dT} = \frac{q}{T\Delta V_m} \quad (3.51)$$

$$= \frac{\Delta_{\text{vap}}H_m}{T} \frac{P}{RT} \quad (3.52)$$

$$\frac{dP}{PdT} = \frac{\Delta_{\text{vap}}H_m}{RT^2} \quad (3.53)$$

$$\frac{d \ln P}{dT} = \frac{\Delta_{\text{vap}}H_m}{RT^2}, \quad (3.54)$$

έχοντας κάνει την υπόθεση ότι η μεταβολή του όγκου είναι ο όγκος του σχηματιζόμενου αερίου, που φυσικά θεωρούμε ως ιδανικό,  $\Delta V_m \approx V_m^g = RT/P$ .

Η εξίσωση Clapeyron (2.353) μπορεί επίσης να αποδειχθεί με σημείο αφετηρίας την εξίσωση Maxwell που βασίζεται στο θερμοδυναμικό δυναμικό ( $\Phi$ ) με ανεξάρτητες μεταβλητές ( $T, V, \mu$ ), Εξισώσεις (2.242, 2.243)

---

**ΑΠΟΔΕΙΞΗ**


---

$$d\Phi = -SdT - PdV - nd\mu. \quad (3.55)$$

$$\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_{V,\mu} = \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_{T,\mu}. \quad (3.56)$$

Κατά την ισορροπία των δύο φάσεων μπορούμε να αντικαταστήσουμε τη μερική παράγωγο στο αριστερό μέλος της παραπάνω εξίσωσης με την ολική της μορφή και τη δεξιά να την εκφράσουμε με πεπερασμένες διαφορές

$$\frac{dP}{dT} = \frac{S^2 - S^1}{V^2 - V^1} = \frac{q}{T\Delta V}. \quad (3.57)$$

Έχουμε κάνει χρήση του Δεύτερου νόμου της θερμοδυναμικής για αντιστρεπτές μεταβολές,  $q = T\Delta S$ .

---


$$P = P^* \exp \left[ -\frac{\Delta_{vap}H_m}{R} \left( \frac{1}{T} - \frac{1}{T^*} \right) \right]. \quad (3.58)$$


---

#### ΑΠΟΔΕΙΞΗ

Ολοκληρώνοντας την εξίσωση

$$d \ln P = \Delta_{vap}H_m dT / RT^2. \quad (3.59)$$

από το σημείο  $(T^*, P^*)$  μέχρι το σημείο  $(T, P)$  κατά μήκος της καμπύλης συνύπαρξης των δύο φάσεων παίρνουμε

$$\ln(P/P^*) = -\frac{\Delta_{vap}H_m}{R} \left( \frac{1}{T} - \frac{1}{T^*} \right). \quad (3.60)$$

Θεωρούμε τη μεταβολή της ενθαλπίας κατά την αλλαγή της φάσεως σταθερή.

---

#### 3.1.12 Μίγματα δύο αερίων με $x_i$ γραμμομοριακά κλάσματα σε σταθερή πίεση και θερμοκρασία

$$\Delta_{mix}G = nRT [x_A \ln x_A + x_B \ln x_B]. \quad (3.61)$$


---

#### ΑΠΟΔΕΙΞΗ

Για δύο ιδανικά αέρια Α και Β σε πίεση  $P$ , η ελεύθερη ενέργεια είναι



$$G_i = n_A \mu_i^A + n_B \mu_i^B \quad (3.62)$$

$$= n_A \left[ \mu_A^\ominus + RT \ln \left( \frac{P}{P^\ominus} \right) \right] + n_B \left[ \mu_B^\ominus + RT \ln \left( \frac{P}{P^\ominus} \right) \right]. \quad (3.63)$$

Μετά την ανάμειξη τα δύο αέρια θα έχουν μερικές πιέσεις  $P_A$  και  $P_B$ , και η ελεύθερη ενέργεια θα είναι

$$G_f = n_A \mu_f^A + n_B \mu_f^B \quad (3.64)$$

$$= n_A \left[ \mu_A^\ominus + RT \ln \left( \frac{P_A}{P^\ominus} \right) \right] + n_B \left[ \mu_B^\ominus + RT \ln \left( \frac{P_B}{P^\ominus} \right) \right]. \quad (3.65)$$

Άρα

$$\Delta_{mix}G = G_f - G_i = n_A \left[ RT \ln \left( \frac{P_A}{P} \right) \right] + n_B \left[ RT \ln \left( \frac{P_B}{P} \right) \right]. \quad (3.66)$$

Οι μερικές πιέσεις δίδονται από τα γραμμομοριακά κλάσματα

$$P_A = \chi_A P, \quad P_B = \chi_B P. \quad (3.67)$$

$$\Delta_{mix}G = n_A RT \ln \chi_A + n_B RT \ln \chi_B \quad (3.68)$$

$$= nRT \left[ \frac{n_A}{n} \ln \chi_A + \frac{n_B}{n} \ln \chi_B \right] \quad (3.69)$$

$$= nRT [\chi_A \ln \chi_A + \chi_B \ln \chi_B], \quad (3.70)$$

όπου  $n = n_A + n_B$ .

$$\Delta_{mix}S = -nR [x_A \ln x_A + x_B \ln x_B]. \quad (3.71)$$

### ΑΠΟΔΕΙΞΗ

Ισχύει

$$\frac{\partial G}{\partial T} = -S. \quad (3.72)$$

$$\frac{\partial \Delta_{mix} G}{\partial T} = -\Delta_{mix} S. \quad (3.73)$$

Άρα από την παραπάνω σχέση αποδεικνύεται ότι

$$\Delta_{mix} S = -nR [x_A \ln x_A + x_B \ln x_B]. \quad (3.74)$$

$$\Delta_{mix} S = -\Delta_{mix} G/T. \quad (3.75)$$

$$\Delta_{mix} U = \Delta_{mix} H = \Delta_{mix} V = 0. \quad (3.76)$$

### ΑΠΟΔΕΙΞΗ

$$\Delta_{mix} G = \Delta_{mix} H - T \Delta_{mix} S. \quad (3.77)$$

Άρα

$$\Delta_{mix} H = 0. \quad (3.78)$$

Ισχύει

$$\frac{\partial G}{\partial P} = V. \quad (3.79)$$

$$\frac{\partial \Delta_{mix} G}{\partial P} = \Delta_{mix} V. \quad (3.80)$$

Άρα

$$\frac{\partial \Delta_{mix} G}{\partial P} = 0 = \Delta_{mix} V. \quad (3.81)$$

Επίσης,

$$\Delta_{mix} G = \Delta_{mix} U - T \Delta_{mix} S + P \Delta_{mix} V. \quad (3.82)$$

Άρα

$$\Delta_{mix} U = 0. \quad (3.83)$$

Παρατηρήσεις

1. Η ανάμιξη δύο ιδανικών αερίων είναι μια καθαρή αυθόρμητη διαδικασία που οδηγείται μόνο από την αύξηση της εντροπίας, δεν έχουμε καμία μεταβολή στην εσωτερική ενέργεια του συστήματος.

$$\Delta_{mix} G = -T \Delta_{mix} S. \quad (3.84)$$

2. Από τους τύπους βλέπουμε ότι η μεταβολή της ελεύθερης ενέργειας είναι αρνητική και η μεταβολή της εντροπίας θετική όπως πρέπει να συμβαίνει σε μια αυθόρμητη διαδικασία όπως η ανάμιξη δύο αερίων.
3. Θα ισχύουν τα παραπάνω εάν τα αέρια δεν είναι ιδανικά;

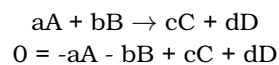
### 3.1.13 Χημικές Αντιδράσεις σε σταθερή πίεση και θερμοκρασία

$$\text{Χημική Εξίσωση: } 0 = \sum_j \nu_j j \quad (3.85)$$

#### ΑΠΟΔΕΙΞΗ

Όλες οι χημικές αντιδράσεις μπορούν να γραφούν με την ΑΛΓΕΒΡΙΚΗ μορφή.

Παράδειγμα



$$0 = \sum_{j=1}^4 \nu_j j, \quad (3.86)$$

όπου ( $\nu_1 = -a$ ,  $j = 1 \equiv A$ ), ( $\nu_2 = -b$ ,  $j = 2 \equiv B$ ), ( $\nu_3 = +c$ ,  $j = 3 \equiv C$ ), ( $\nu_4 = +d$ ,  $j = 4 \equiv D$ ).

$$\Delta_r G_m = \sum_j \nu_j \mu_j, \quad (3.87)$$

**ΑΠΟΔΕΙΞΗ**

Από τη στοιχειομετρία της αντίδρασης συμπεραίνουμε ότι η γραμμομοριακή σχέση των αντιδρώντων και των προϊόντων της αντίδρασης πρέπει να ικανοποιεί τις σχέσεις

$$\frac{\delta n_A}{\nu_A} = \frac{\delta n_B}{\nu_B} = \frac{\delta n_C}{\nu_C} = \dots = \delta\xi, \quad (3.88)$$

δηλαδή, οι γραμμομοριακές ποσότητες που αντιδρούν και οι αντίστοιχες γραμμομοριακές ποσότητες των προϊόντων είναι ανάλογες μιας σταθερής γραμμομοριακής ποσότητας  $\delta\xi$  με συντελεστές αναλογίας τις στοιχειομετρικές σταθερές  $\nu_j$ . Τα  $\nu_j$  είναι αρνητικοί ακέραιοι για τα αντιδρώντα μόρια και θετικοί ακέραιοι για τα προϊόντα της αντίδρασης.

Επομένως η μεταβολή της ελευθέρως ενέργειας σε μια αντίδραση είναι

$$\Delta_r G = \sum_j \delta n_j \mu_j \quad (3.89)$$

$$\Delta_r G = \sum_j \nu_j \delta\xi \mu_j \quad (3.90)$$

$$\Delta_r G / \delta\xi = \sum_j \nu_j \mu_j \quad (3.91)$$

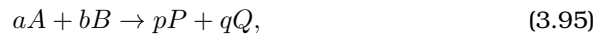
$$\Delta_r G_m = \Delta_r G / \delta\xi \quad (3.92)$$

$$= \sum_j \nu_j \mu_j. \quad (3.93)$$

Στην κατάσταση ισορροπίας έχουμε

$$\Delta_r G_m = 0. \quad (3.94)$$

Για παράδειγμα, η αντίδραση



βρίσκεται σε κατάσταση ισορροπίας όταν

$$p\mu_P + q\mu_Q = a\mu_A + b\mu_B. \quad (3.96)$$

$$\Delta_r G_m^\ominus = \sum_j \nu_j \mu_j^\ominus. \quad (3.97)$$

$$\Delta_r G_m^\ominus = \sum_j \nu_j \Delta_f G_{m,j}^\ominus, \quad (3.98)$$

όπου  $\mu_j^\ominus = \Delta_f G_{m,j}^\ominus$  η γραμμομοριακή Ελεύθερη Ενέργεια σχηματισμού της ουσίας  $j$  σε πρότυπες συνθήκες.

#### ΑΠΟΔΕΙΞΗ

Αυτή είναι η ίδια σχέση όπως και για την ελεύθερη ενέργεια αντίδρασης αλλά με τα αντιδρώντα και τα προϊόντα σε πρότυπες συνθήκες.

$$\Delta_r G_m = \Delta_r G_m^\ominus + RT \ln Q. \quad (3.99)$$

$$Q = \prod_j \left( \frac{P_j}{P^\ominus} \right)^{\nu_j}. \quad (3.100)$$

Θεωρώντας απειροστές μεταβολές της χημικής αντίδρασης η παραπάνω εξίσωση επίσης γράφεται

$$\frac{d(\Delta_r G)}{d\xi} = \Delta_r \left( \frac{dG}{d\xi} \right) \equiv \Delta_r G_m = \Delta_r G_m^\ominus + RT \ln Q. \quad (3.101)$$

#### ΑΠΟΔΕΙΞΗ

Από την εξίσωση 3.48 παίρνουμε

$$\begin{aligned}
 \Delta_r G_m(T, P) &= \sum_j \nu_j \mu_j(T, P) \\
 &= \sum_j \nu_j \left[ \mu_j(T, P^\ominus) + RT \ln \left( \frac{P_j}{P^\ominus} \right) \right] \\
 &= \sum_j \nu_j \mu_j(T, P^\ominus) + RT \sum_j \nu_j \ln \left( \frac{P_j}{P^\ominus} \right) \\
 &= \Delta_r G_m^\ominus(T, P^\ominus) + RT \ln Q
 \end{aligned} \tag{3.102}$$

όπου

$$\Delta_r G_m^\ominus(T, P^\ominus) = \sum_j \nu_j \mu_j(T, P^\ominus), \tag{3.103}$$

και

$$Q = \prod_j \left( \frac{P_j}{P^\ominus} \right)^{\nu_j}. \tag{3.104}$$

$$\Delta_r G_m^\ominus = -RT \ln K. \tag{3.105}$$

$$K = \prod_j \left( \frac{P_j}{P^\ominus} \right)^{\nu_j} \Bigg|_{\text{ισορροπία}}. \tag{3.106}$$

### ΑΠΟΔΕΙΞΗ

Στην κατάσταση χημικής ισορροπίας,  $\Delta_r G_m = 0$ , ορίζουμε ως σταθερά ισορροπίας  $K = Q$ , άρα

$$\Delta_r G_m^\ominus = -RT \ln K. \tag{3.107}$$

$$K = \prod_j \left( \frac{P_j}{P^\ominus} \right)^{\nu_j} \Bigg|_{\text{ισορροπία}}. \tag{3.108}$$

## 3.2 Άλλες Χρήσιμες Θερμοδυναμικές Εξισώσεις

### 3.2.1 Εξίσωση Κατάστασης van der Waals

$$P = \frac{nRT}{V - nb} - a \left( \frac{n}{V} \right)^2. \quad (3.109)$$

---

#### ΑΠΟΔΕΙΞΗ

[https://en.wikipedia.org/wiki/Van\\_der\\_Waals\\_equation](https://en.wikipedia.org/wiki/Van_der_Waals_equation)

---

### 3.2.2 Εξίσωση Gibbs-Helmholtz

Εξάρτηση της ελεύθερης ενέργειας Gibbs από την θερμοκρασία.

$$\left( \frac{\partial(G/T)}{\partial T} \right)_P = -\frac{H}{T^2}. \quad (3.110)$$

---

#### ΑΠΟΔΕΙΞΗ

$$G = H - TS. \quad (3.111)$$

$$\frac{G}{T} = \frac{H}{T} - S. \quad (3.112)$$

$$\frac{\partial}{\partial T} \left( \frac{G}{T} \right)_P = \left[ \left( \frac{\partial H}{\partial T} \right)_P T - H \right] / T^2 - \left( \frac{\partial S}{\partial T} \right)_P \quad (3.113)$$

$$= \frac{C_P}{T} - \frac{H}{T^2} - \frac{C_P}{T} \quad (3.114)$$

$$= -\frac{H}{T^2}. \quad (3.115)$$

Επίσης, ισχύει

$$\begin{aligned} \Delta_\xi \left( \frac{\partial(G/T)}{\partial T} \right)_P &= -\frac{\Delta_\xi H}{T^2}, \\ \left( \frac{\partial(\Delta_\xi G/T)}{\partial T} \right)_P &= -\frac{\Delta_\xi H}{T^2}. \end{aligned} \quad (3.116)$$

ξ συμβολίζει κάθε μεταβλητή (παράμετρο) στην οποία αναφέρεται η διαφορά Δ.

### 3.2.3 Ισχύωρη van't Hoff:

$$\frac{d \ln K}{dT} = \frac{\Delta_r H_m^\ominus}{RT^2}. \quad (3.117)$$

#### ΑΠΟΔΕΙΞΗ

Από την εξίσωση 3.107 και την εξίσωση μεταβολής της ελεύθερης ενέργειας Gibbs

$$\Delta_r G_m^\ominus = -RT \ln K = \Delta_r H_m^\ominus - T \Delta_r S_m^\ominus, \quad (3.118)$$

παίρνουμε

$$\ln K = -\frac{\Delta_r H_m^\ominus}{RT} + \frac{\Delta_r S_m^\ominus}{R}. \quad (3.119)$$

Παραγωγίζοντας ως προς την θερμοκρασία και θεωρώντας τις μεταβολές της ενθαλπίας και εντροπίας αντίδρασης σταθερές, αποδεικνύουμε ότι

$$\frac{d \ln K}{dT} = \frac{\Delta_r H_m^\ominus}{RT^2} \quad (3.120)$$



Επίσης, ισχύει

$$\frac{d \ln K}{dT/T^2} = \frac{\Delta_r H_m^\ominus}{R} \quad (3.121)$$

$$\frac{d \ln K}{-d(1/T)} = \frac{\Delta_r H_m^\ominus}{R} \quad (3.122)$$

$$\frac{d \ln K}{d(1/T)} = -\frac{\Delta_r H_m^\ominus}{R} \quad (3.123)$$

### 3.2.4 Νόμος του Hess και Ενthalπίες αντιδράσεως

$$\text{Χημική Αντίδραση: } 0 = \sum_j \nu_j j. \quad (3.124)$$

$$\Delta_r H^\ominus = \sum_j \nu_j \Delta_f H_j^\ominus. \quad (3.125)$$

όπου  $\Delta_f H_j^\ominus$  η ενthalπία σχηματισμού της ουσίας  $j$  σε πρότυπες συνθήκες.

#### ΑΠΟΔΕΙΞΗ

Ο νόμος του Hess είναι αποτέλεσμα του ότι, οι απειροστές μεταβολές της ενthalπίας περιγράφονται με ακριβή διαφορικά (γραμμικές συναρτήσεις) της καταστατικής συνάρτησης της ενthalπίας. Επομένως, η διαφορά ενthalπίας σε μια χημική αντίδραση δεν εξαρτάται από την πορεία υπολογισμού της.

$$d(\Delta_r H) \equiv \Delta_r(dH). \quad (3.126)$$

**3.2.5 Νόμος του Kirchhoff**

$$\Delta_r H(T_2) = \Delta_r H(T_1) + \int_{T_1}^{T_2} \Delta_r C_P(T) dT. \quad (3.127)$$

$$\Delta_r C_P = \sum_j \nu_j C_{P,j}. \quad (3.128)$$

**ΑΠΟΔΕΙΞΗ**

Για χημικές αντιδράσεις που λαμβάνουν χώρα με σταθερή πίεση ισχύει

$$dH = dq = C_P dT. \quad (3.129)$$

Αντικαθιστώντας στην εξίσωση 3.126, έχουμε

$$\Delta_r(dH) = \sum_j \nu_j d(H_j) = \sum_j \nu_j C_{P,j}(T) dT. \quad (3.130)$$

Ολοκληρώνουμε την εξίσωση αυτή μεταξύ των θερμοκρασιών  $[T_1, T_2]$  με σταθερή πίεση  $P$ , και παίρνουμε

$$\Delta_r H(T_2) = \Delta_r H(T_1) + \int_{T_1}^{T_2} \sum_j \nu_j C_{P,j}(T) dT. \quad (3.131)$$

**3.2.6 Εντροπία αντιδράσεως σε πρότυπες συνθήκες**

$$\Delta_r S^\ominus = \sum_j \nu_j S_j^\ominus. \quad (3.132)$$

**ΑΠΟΔΕΙΞΗ**

Όπως για την ελεύθερη ενέργεια Gibbs και την ενθαλπία αντίδρασης υπολογίζουμε τη μεταβολή της εντροπίας σε μια χημική αντίδραση ως

$$\Delta_r S = \sum_j \nu_j S_j. \quad (3.133)$$

Χρησιμοποιούμε τις απόλυτες τιμές της εντροπίας για τις χημικές ενώσεις όπως καταγράφονται σε πίνακες θερμοδυναμικών δεδομένων.

**3.2.7 Νόμος του Raoult για Ιδανικά Διαλύματα**

$$P_A = x_A P_A^*. \quad (3.134)$$

\* συμβολίζει την ποσότητα για την καθαρή ουσία στην υγρή φάση.

$x_A$  το γραμμομοριακό κλάσμα της ουσίας  $A$  στο διάλυμα.

$P_A$  η μερική πίεση του  $A$  στον ατμό.

$P_A^*$  η τάση ατμών του καθαρού υγρού.

$$\mu_A(l) = \mu_A^*(l) + RT \ln(x_A). \quad (3.135)$$

**ΑΠΟΔΕΙΞΗ**

Εφαρμόζουμε την εξίσωση 3.48 για τις τάσεις ατμών θεωρούμενοι ως ιδανικά αέρια

$$\mu(T, P_A) = \mu(T, P_A^*) + RT \ln(P_A/P_A^*). \quad (3.136)$$

Εάν θέλουμε να πάρουμε ως κατάσταση αναφοράς την πρότυπη κατάσταση είναι καλύτερο να γράψουμε

$$\mu(T, P_A) - \mu(T, P_A^*) = \mu^\ominus + RT \ln(P_A/P^\ominus) - \mu^\ominus + RT \ln(P_A^*/P^\ominus). \quad (3.137)$$

Λόγω ισορροπίας φάσεων τα χημικά δυναμικά υγρής και αέριας φάσης σε θερμοκρασία  $T$  είναι ίσα

$$\mu_A(l) = \mu_A^*(l) + RT \ln(x_A). \quad (3.138)$$

**3.2.8 Πραγματικά Διαλύματα**

$$\text{Ενεργότητες: } \alpha_A = \gamma_A x_A. \quad (3.139)$$

$$\mu_A(l) = \mu_A^*(l) + RT \ln(\alpha_A). \quad (3.140)$$

**ΑΠΟΔΕΙΞΗ**

Χρησιμοποιώντας εμπειρικούς συντελεστές, όπως ο  $\gamma_A$ , περιγράφουμε το χημικό δυναμικό με τον γνωστό τύπο των ιδανικών αερίων και διαλυμάτων.

**3.2.9 Αθροιστικές ιδιότητες: Ανύψωση του σημείου ζέσεως**

[https://en.wikipedia.org/wiki/Colligative\\_properties](https://en.wikipedia.org/wiki/Colligative_properties)

$$\ln(x_A) = \frac{\Delta_{vap}H_m^A}{R} \left( \frac{1}{T} - \frac{1}{T^*} \right) \quad (3.141)$$

$$x_B = \frac{\Delta_{vap}H_m^A}{R} \left( \frac{1}{T^*} - \frac{1}{T} \right) \quad (3.142)$$

$$\delta T = \left( \frac{RT^{*2}}{\Delta_{vap}H_m^A} \right) x_B \quad (3.143)$$

**ΑΠΟΔΕΙΞΗ**

Το A συμβολίζει τον διαλύτη και B τη διαλυμένη ουσία. Στην κατάσταση ισορροπίας υγρού διαλύματος (A,B)-ατμού με καθαρό διαλύτη A ισχύει

$$\begin{aligned}\mu_A^*(g) &= \mu_A(l) \\ \mu_A^*(g) &= \mu_A^*(l) + RT \ln(x_A), \quad (\text{Νόμος Raoult})\end{aligned}\quad (3.144)$$

όπου  $x_A$  το γραμμομοριακό κλάσμα της ουσίας A στο διάλυμα. Επομένως

$$\ln x_A = \frac{\mu_A^*(g) - \mu_A^*(l)}{RT} = \frac{\Delta_{vap}G_m^A}{RT}. \quad (3.145)$$

Παραγωγίζοντας ως προς την θερμοκρασία και εφαρμόζοντας την εξίσωση Gibbs-Helmholtz 3.116 παίρνουμε

$$\frac{d \ln x_A}{dT} = -\frac{\Delta_{vap}H_m^A}{RT^2}. \quad (3.146)$$

Ολοκληρώνουμε ως προς την θερμοκρασία  $[T^*, T]$  και τη συγκέντρωση του A  $[0, \ln x_A]$

$$\ln x_A = \ln(1 - x_B) = \frac{\Delta_{vap}H_m^A}{R} \left( \frac{1}{T} - \frac{1}{T^*} \right). \quad (3.147)$$

Λίγες πράξεις ακόμα και έχουμε

$$\ln(1 - x_B) \approx -x_B - \frac{1}{2}x_B^2 - \frac{1}{3}x_B^3 \dots \quad (3.148)$$

$$x_B = \frac{\Delta_{vap}H_m^A}{R} \left( \frac{T - T^*}{TT^*} \right) \quad (3.149)$$

$$\approx \frac{\Delta_{vap}H_m^A}{R} \left( \frac{T - T^*}{T^{*2}} \right) \quad (3.150)$$

$$= \frac{\Delta_{vap}H_m^A}{R} \left( \frac{\delta T}{T^{*2}} \right). \quad (3.151)$$

### 3.2.10 Αθροιστικές ιδιότητες: Ταπείνωση σημείου τήξεως

$$\ln(x_B) = \frac{\Delta_{fus}H_m^B}{R} \left( \frac{1}{T_f} - \frac{1}{T} \right) \quad (3.152)$$

### 3.2.11 Αθροιστικές ιδιότητες: Ωσμωτική πίεση, Εξίσωση van't Hoff

[https://en.wikipedia.org/wiki/Colligative\\_properties](https://en.wikipedia.org/wiki/Colligative_properties)

[https://en.wikipedia.org/wiki/Osmotic\\_pressure](https://en.wikipedia.org/wiki/Osmotic_pressure)

$$\Pi V = n_B RT. \quad (3.153)$$

#### ΑΠΟΔΕΙΞΗ

Το A συμβολίζει τον διαλύτη και B τη διαλυμένη ουσία. Στην κατάσταση ισορροπίας καθαρού υγρού διαλύτη (A) και διαλύματος (A,B) ισχύει

$$\begin{aligned} \mu_A^*(P) &= \mu_A(x_A, P + \Pi) \\ \mu_A^*(P) &= \mu_A^*(P + \Pi) + RT \ln(x_A), \quad (\text{Νόμος Raoult}) \end{aligned} \quad (3.154)$$

$$\mu_A^*(P + \Pi) = \mu_A^*(P) + \int_P^{P+\Pi} V_m dP. \quad (3.155)$$

Από τις δύο προηγούμενες εξισώσεις παίρνουμε

$$\begin{aligned} -RT \ln(x_A) &= \int_P^{P+\Pi} V_m dP \\ -RT \ln(x_A) &\approx V_m \int_P^{P+\Pi} dP \\ -RT \ln(1 - x_B) &\approx V_m \int_P^{P+\Pi} dP \\ RT x_B &\approx V_m \Pi. \end{aligned} \quad (3.156)$$

Επίσης, εάν το  $x_B$  είναι μικρό, τότε  $x_B \approx n_B/n_A$ , όπου  $n_A$ ,  $n_B$  οι αριθμοί γραμμομορίων των ουσιών A και B αντιστοίχως και  $V = n_A V_m$  ο ολικός όγκος του διαλύτη. Συμπεραίνουμε

$$\Pi V = n_B RT. \quad (3.157)$$

**3.2.12 Κανόνας του μοχλού**

$$n_l/n_g = d'/d. \quad (3.158)$$

[https://en.wikipedia.org/wiki/Lever\\_rule](https://en.wikipedia.org/wiki/Lever_rule)

**ΑΠΟΔΕΙΞΗ**

Σε σύστημα δύο συστατικών και δύο φάσεων (π.χ. υγρό-ατμός) ο κανόνας του μοχλού δίνει τις συγκεντρώσεις των συστατικών από το διάγραμμα γραμμομοριακού κλάσματος του A και πίεσης (θερμοκρασίας). Ορίζουμε τους γραμμομοριακούς όγκους  $v = V/n, v_l, v_g$  και τα γραμμομοριακά κλάσματα  $x_l = n_l/n$  και  $x_g = n_g/n$ .

Τότε

$$V = nv = nx_lv_l + nx_gv_g \quad (3.159)$$

$$v = x_lv_l + (1 - x_l)v_g \quad (3.160)$$

$$x_l = (v_g - v)/(v_g - v_l) \quad (3.161)$$

$$x_g = (v - v_l)/(v_g - v_l) \quad (3.162)$$

$$x_l/x_g = (v_g - v)/(v - v_l) \quad (3.163)$$

$$d' = v_g - v$$

$$d = v - v_l$$

$$n_l/n_g = d'/d \quad (3.164)$$





## **Κεφάλαιο 4**

# **ΠΑΡΑΡΤΗΜΑΤΑ**



## Παράρτημα Α΄

# ΜΕΤΑΣΧΗΜΑΤΙΣΜΟΙ LEGENDRE

Εάν  $G(q_1, \dots, q_s)$  είναι μια συνάρτηση  $s$  ανεξάρτητων μεταβλητών, επιθυμούμε να τη μετασχηματίσουμε σε μια νέα συνάρτηση,  $L$ , χρησιμοποιώντας σαν ανεξάρτητες μεταβλητές τις  $q_i, i = 1, \dots, r$  και τις συζυγείς μεταβλητές  $u_j = \partial G / \partial q_j, j = r + 1, \dots, s$ . Αυτό το επιτυγχάνουμε με τους μετασχηματισμούς **Legendre**

$$L(q_1, \dots, q_r, u_{r+1}, \dots, u_s) = G(\vec{q}) - \sum_{i=r+1}^s q_i u_i. \quad (\text{A.1})$$

Επειδή,

$$dG = \sum_{i=1}^s \frac{\partial G}{\partial q_i} dq_i = \sum_{i=1}^s u_i dq_i, \quad (\text{A.2})$$

έχουμε

$$\begin{aligned} dL &= dG - \sum_{j=r+1}^s (q_j du_j + u_j dq_j) \\ &= \sum_{i=1}^r u_i dq_i - \sum_{j=r+1}^s q_j du_j. \end{aligned} \quad (\text{A.3})$$

Οι εξισώσεις Maxwell για τα τέλεια διαφορικά είναι επίσης χρήσιμες

$$dG = \sum_{i=1}^s u_i dq_i. \quad (\text{A.4})$$

Από τη συμμετρία των μερικών παραγώγων της συνάρτησης  $G$  συμπεραίνουμε

$$\frac{\partial^2 G}{\partial q_i \partial q_j} = \frac{\partial^2 G}{\partial q_j \partial q_i} \quad (\text{A.5})$$

ή

$$\frac{\partial u_i}{\partial q_j} = u_{ij} = u_{ji} = \frac{\partial u_j}{\partial q_i}. \quad (\text{A'.6})$$

Αυτές είναι οι σχέσεις **Maxwell**.

## Παράρτημα Β΄

# ΟΜΟΓΕΝΕΙΣ ΣΥΝΑΡΤΗΣΕΙΣ

Ομογενείς συναρτήσεις βαθμού  $p$  ονομάζουμε εκείνες για τις οποίες ισχύει

$$L(\lambda q_1, \dots, \lambda q_s) = \lambda^p L(q_1, \dots, q_s). \quad (\text{B'.1})$$

Παίρνοντας τις παραγώγους ως προς  $\lambda$  και στα δύο μέλη της εξίσωσης αποδεικνύουμε ότι

$$p\lambda^{p-1}L(q_1, \dots, q_s) = \sum_{i=1}^s \frac{\partial L}{\partial(\lambda q_i)} q_i = \frac{1}{\lambda} \sum_{i=1}^s \frac{\partial L}{\partial q_i} q_i. \quad (\text{B'.2})$$

Επίσης, γράφουμε

$$p\lambda^p L(q_1, \dots, q_s) = pL(\lambda q_1, \dots, \lambda q_s). \quad (\text{B'.3})$$

Η εξίσωση αυτή ισχύει για κάθε  $\lambda$ , επομένως και για  $\lambda = 1$

$$pL(q_1, \dots, q_s) = \sum_{i=1}^s \frac{\partial L}{\partial q_i} q_i. \quad (\text{B'.4})$$

Αυτό είναι το θεώρημα **Euler**.



## Παράρτημα Γ'

# Η ΜΕΘΟΔΟΣ ΤΩΝ ΠΟΛΛΑΠΛΑΣΙΑΣΤΩΝ LAGRANGE

Τα ακρότατα μιας συνάρτησης  $L(q_1, \dots, q_s)$  με  $s$  ανεξάρτητες μεταβλητές, οι οποίες ικανοποιούν  $m$  δεσμούς ( $s > m$ )

$$F_i(q_1, \dots, q_s) = 0, \quad i = 1, \dots, m, \quad (\Gamma.1)$$

είναι τα ίδια με της συνάρτησης

$$G(\vec{q}, \vec{\lambda}) = L(q_1, \dots, q_s) - \sum_{i=1}^m \lambda_i F_i(q_1, \dots, q_s), \quad (\Gamma.2)$$

δηλ.,

$$\nabla G(\vec{q}, \vec{\lambda}) = \nabla L - \sum_{i=1}^m \lambda_i \nabla F_i = 0. \quad (\Gamma.3)$$

$\lambda_i$  είναι  $m$  σταθερές οι τιμές των οποίων υπολογίζονται από τις εξισώσεις (Γ.1) και (Γ.3). Οι πολλαπλασιαστές LAGRANGE γενικότερα είναι συναρτήσεις των  $\vec{q}$ .





## Παράρτημα Δ'

# ΣΥΝΘΗΚΕΣ ΑΚΡΟΤΑΤΩΝ ΓΙΑ ΣΥΝΑΡΤΗΣΕΙΣ ΔΥΟ ΜΕΤΑΒΛΗΤΩΝ

Για συναρτήσεις πολλών μεταβλητών η συνθήκη να έχουμε ακρότατο απαιτεί η κλίση της συνάρτησης να είναι μηδέν ή με άλλα λόγια όλες οι πρώτες παράγωγοι της συνάρτησης μηδενίζονται στο σημείο που υπάρχει ακρότατο. Για μια συνάρτηση δύο μεταβλητών αυτό σημαίνει ότι

$$\nabla f(x_1, x_2) = \frac{\partial f}{\partial x_1} \vec{i} + \frac{\partial f}{\partial x_2} \vec{j} = 0. \quad (\Delta'.1)$$

$$\frac{\partial f}{\partial x_1} = 0, \quad \frac{\partial f}{\partial x_2} = 0. \quad (\Delta'.2)$$

Για να διακρίνουμε εάν το ακρότατο είναι ελάχιστο, μέγιστο ή σαγματικό σημείο πρέπει να βρούμε τις ιδιοτιμές της οριζουσας Hessian. Τότε, εάν όλες οι ιδιοτιμές είναι θετικές/αρνητικές έχουμε ελάχιστο/μέγιστο, ενώ μικτές ιδιοτιμές (θετικές και αρνητικές) σημαίνει ότι το ακρότατο είναι σαγματικό σημείο. Για συναρτήσεις δύο μεταβλητών η οριζουσα που δίνει τις ιδιοτιμές είναι

$$|\partial^2 f(x_1, x_2) - \lambda I| = \begin{vmatrix} \frac{\partial^2 f}{\partial x_1^2} - \lambda & \frac{\partial^2 f}{\partial x_1 \partial x_2} \\ \frac{\partial^2 f}{\partial x_2 \partial x_1} & \frac{\partial^2 f}{\partial x_2^2} - \lambda \end{vmatrix} = 0, \quad (\Delta'.3)$$

όπου  $I$  μοναδιαίος πίνακας.

Άρα οι ιδιοτιμές δίδονται από τις ρίζες της δευτεροβάθμιας εξίσωσης

$$\lambda^2 + p\lambda + q = 0, \quad (\Delta'.4)$$

όπου

$$p = \frac{\partial^2 f}{\partial x_1^2} + \frac{\partial^2 f}{\partial x_2^2}, \quad (\Delta'.5)$$

και

$$q = \left( \frac{\partial^2 f}{\partial x_1^2} \right) \left( \frac{\partial^2 f}{\partial x_2^2} \right) - \left( \frac{\partial^2 f}{\partial x_1 \partial x_2} \right)^2. \quad (\Delta'.6)$$

Επειδή

$$\lambda_1 + \lambda_2 = p, \quad (\Delta'.7)$$

$$\lambda_1 \lambda_2 = q, \quad (\Delta'.8)$$

συμπεραίνουμε ότι θα έχουμε θετικές ρίζες (ελάχιστο) όταν  $q > 0, p > 0$  και αρνητικές ρίζες (μέγιστο) όταν  $q > 0, p < 0$ . Για σαγματικά σημεία ισχύει  $q < 0$ .

## Παράρτημα Ε΄

# ΘΕΡΜΟΔΥΝΑΜΙΚΟΙ ΜΕΤΑΣΧΗΜΑΤΙΣΜΟΙ (JACOBIANS)

Για έναν μετασχηματισμό δύο μεταβλητών

$$u = u(x, y), \quad v = v(x, y), \quad (\text{Ε΄.1})$$

η **ΙΑΚΩΒΙΑΝΗ** ορίζεται ως η ορίζουσα

$$\frac{\partial(u, v)}{\partial(x, y)} = \begin{vmatrix} \left(\frac{\partial u}{\partial x}\right)_y & \left(\frac{\partial u}{\partial y}\right)_x \\ \left(\frac{\partial v}{\partial x}\right)_y & \left(\frac{\partial v}{\partial y}\right)_x \end{vmatrix} \quad (\text{Ε΄.2})$$

$$= \left(\frac{\partial u}{\partial x}\right)_y \left(\frac{\partial v}{\partial y}\right)_x - \left(\frac{\partial u}{\partial y}\right)_x \left(\frac{\partial v}{\partial x}\right)_y \quad (\text{Ε΄.3})$$

για την οποία ισχύει <sup>1</sup>

---

<sup>1</sup>Με τα μαθηματικά του εικοστού αιώνα το εμβαδόν μίας στοιχειώδους **προσανατολισμένης** επιφάνειας δίνεται με τη **διαφορική 2-μορφή** (2-form)

$$du \wedge dv = \frac{\partial(u, v)}{\partial(x, y)} dx \wedge dy.$$

Το σύμβολο  $\wedge$  περιγράφει την **εξωτερική παράγωγο**.

$$dudv = \frac{\partial(u, v)}{\partial(x, y)} dx dy \quad (\text{E'.4})$$

$$\frac{\partial(u, v)}{\partial(x, y)} = -\frac{\partial(u, v)}{\partial(y, x)} \quad (\text{E'.5})$$

$$= -\frac{\partial(v, u)}{\partial(x, y)} \quad (\text{E'.6})$$

$$= +\frac{\partial(v, u)}{\partial(y, x)} \quad (\text{E'.7})$$

Θεωρώντας τους μετασχηματισμούς

$$u = u(x, y), \quad v = y, \quad u = u(x, y), \quad v = x, \quad (\text{E'.8})$$

$$u = y, \quad v = v(x, y), \quad u = x, \quad v = v(x, y), \quad (\text{E'.9})$$

οι μερικές παράγωγοι γράφονται

$$\left(\frac{\partial u}{\partial x}\right)_y = \frac{\partial(u, y)}{\partial(x, y)} \quad (\text{E'.10})$$

$$\left(\frac{\partial u}{\partial y}\right)_x = \frac{\partial(u, x)}{\partial(y, x)} = -\frac{\partial(u, x)}{\partial(x, y)} \quad (\text{E'.11})$$

$$\left(\frac{\partial v}{\partial y}\right)_x = \frac{\partial(v, x)}{\partial(y, x)} = -\frac{\partial(v, x)}{\partial(x, y)} \quad (\text{E'.12})$$

$$\left(\frac{\partial v}{\partial x}\right)_y = \frac{\partial(v, y)}{\partial(x, y)} \quad (\text{E'.13})$$

Εύκολα αποδεικνύουμε ότι για τους αντιστρέψιμους μετασχηματισμούς

$$x = x(y, z), \quad y = y(z, x), \quad z = z(x, y)$$

ισχύουν

1) Αντιστροφή

$$\left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_z \left(\frac{\partial y}{\partial x}\right)_z = \frac{\partial(x, z)}{\partial(y, z)} \frac{\partial(y, z)}{\partial(x, z)} = +1. \quad (\text{E'.14})$$

2) Αντιμετάθεση

$$\left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_z \left(\frac{\partial y}{\partial z}\right)_x \left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y = \frac{\partial(x, z)}{\partial(y, z)} \cdot \frac{\partial(y, x)}{\partial(z, x)} \cdot \frac{\partial(z, y)}{\partial(x, y)} \quad (\text{E'.15})$$

$$= \frac{\partial(x, z)}{\partial(y, z)} \cdot \frac{-\partial(x, y)}{-\partial(x, z)} \cdot \frac{-\partial(y, z)}{\partial(x, y)} \quad (\text{E'.16})$$

$$= -1 \quad (\text{E'.17})$$

3) Πεπλεγμένες Συναρτήσεις,  $x = x(w)$ ,  $y = y(w)$

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_z &= \frac{\partial(x, z)}{\partial(w, z)} \cdot \frac{\partial(w, z)}{\partial(y, z)} \\ &= \left(\frac{\partial x}{\partial w}\right)_z \left(\frac{\partial w}{\partial y}\right)_z \\ &= \left(\frac{\partial x}{\partial w}\right)_z \left(\frac{\partial y}{\partial w}\right)_z^{-1}. \end{aligned} \tag{E.18}$$



## Παράρτημα

# ΣΤΑΤΙΣΤΙΚΗ ΘΕΡΜΟΔΥΝΑΜΙΚΗ

Οι καταστάσεις ισορροπίας των μακροσκοπικών συστημάτων περιγράφονται από ένα σχετικά μικρό αριθμό μεταβλητών, π.χ. για ένα μονωμένο σύστημα από την εσωτερική ενέργεια, τον όγκο και τον αριθμό των μορίων, ενώ για ένα ανοικτό σύστημα από τη θερμοκρασία, την πίεση και τον αριθμό των μορίων, κ.τ.λ. Ο αριθμός όμως των μικροκαταστάσεων που αντιστοιχούν σε μια κατάσταση ισορροπίας είναι τεράστιος. Στη Στατιστική Θερμοδυναμική μια παρατηρήσιμη ποσότητα,  $O$ , υπολογίζεται ως η μέση τιμή των τιμών της ποσότητας αυτής που λαμβάνει στις συγκεκριμένες μικροκαταστάσεις, το σύνολο των οποίων αποτελούν μια στατιστική **ΣΥΛΛΟΓΗ**.

Στη Στατιστική Θερμοδυναμική οι πιο συχνά χρησιμοποιούμενες Συλλογές μικροκαταστάσεων είναι:

1. Μικροκανονική Συλλογή:  $(U, V, N)$  (Μονωμένα Συστήματα)
2. Κανονική Συλλογή:  $(T, V, N)$  (Κλειστά Συστήματα)
3. Μεγαλοκανονική Συλλογή:  $(T, V, \mu)$  (Ανοικτά Συστήματα)
4. Ισόθερμη-Ισοβαρής Συλλογή  $(T, P, N)$

Εάν  $p_\nu$  είναι η πιθανότητα εμφάνισης της μικροκατάστασης  $\nu$  για μια συγκεκριμένη Συλλογή, η μέση τιμή μιας παρατηρήσιμης ποσότητας  $O$  ορίζεται

$$O \equiv \langle O \rangle = \sum_{\nu=1}^n p_\nu O_\nu, \quad (.1)$$

όπου  $n$  ο αριθμός των μικροκαταστάσεων, και οι πιθανότητες  $p_\nu$  ικανοποιούν τη συνθήκη κανονικοποίησης

$$\sum_{\nu=1}^n p_\nu = 1. \quad (.2)$$

Η τυπική απόκλιση από τη μέση τιμή δίδεται από τη σχέση

$$(\Delta O)^2 \equiv \langle (\Delta O)^2 \rangle = \langle (O - \langle O \rangle)^2 \rangle \quad (.3)$$

$$= \langle O^2 \rangle - (\langle O \rangle)^2. \quad (.4)$$

Η Εντροπία ορίζεται ως συνάρτηση των  $p_\nu$

$$S = -k_B \sum_{\nu} p_{\nu} \ln p_{\nu}. \quad (.5)$$

Σύμφωνα με το Δεύτερο Θερμοδυναμικό νόμο στις καταστάσεις ισορροπίας ενός μονωμένου συστήματος η εντροπία παίρνει τη μέγιστη τιμή της. Για μονωμένα συστήματα μπορούμε να υπολογίσουμε τις πιθανότητες  $p_\nu$  από τη συνθήκη μεγίστου της συνάρτησης της εντροπίας με τη μέθοδο των πολλαπλασιαστών Lagrange. Τα ακρότατα της συνάρτησης

$$F = S - \lambda \left( \sum_{\nu=1}^n p_{\nu} - 1 \right), \quad (.6)$$

συμπίπτουν με αυτά της  $S$ .  $\lambda$  είναι μια σταθερά που μπορεί να προσδιορισθεί από τη συνθήκη κανονικοποίησης των πιθανοτήτων. Επομένως

$$\frac{\partial F}{\partial p_{\nu}} = 0 \quad (.7)$$

$$-k_B (\ln p_{\nu} + 1) - \lambda = 0 \quad (.8)$$

$$k_B \ln p_{\nu} = -(\lambda + k_B) \quad (.9)$$

$$p_{\nu} = \exp[-(\lambda + k_B)/k_B] \quad (.10)$$

Παρατηρούμε ότι όλες οι καταστάσεις έχουν την ίδια πιθανότητα. Από τη συνθήκη κανονικοποίησης της πιθανότητας υπολογίζουμε ότι

$$p_{\nu} = \frac{1}{\Omega(U, V, N)}, \quad (.11)$$

όπου  $\Omega(U, V, N)$  είναι ο αριθμός όλων των δυνατών μικροκαταστάσεων που αντιστοιχούν στην εσωτερική ενέργεια  $U$ , στον όγκο  $V$  και στον αριθμό μορίων  $N$ .

Ποια είναι η πιθανότητα εμφάνισης μιας μικροκατάστασης με ενέργεια  $E_\nu$ , όγκο  $V_\nu$  και αριθμό σωματιδίων  $N_\nu$  σε ένα ανοικτό σύστημα; Εάν θεωρήσουμε ότι το περιβάλλον του υποσυστήματος είναι πολύ μεγαλύτερο από το υποσύστημά μας, και ότι περιβάλλον+υποσύστημα είναι ένα μονωμένο σύστημα τότε

$$p_{total} = p_{env} p_{\nu}, \quad (.12)$$

δηλ. η πιθανότητα μιας μικροκατάστασης του ολικού συστήματος είναι το γινόμενο της πιθανότητας εμφάνισης της μικροκατάστασης  $\nu$  του υποσυστήματος επί



μιας αντίστοιχης μικροκατάστασης του περιβάλλοντος.  $p_{total}$  είναι η πιθανότητα για το συνολικό σύστημα και  $p_{env}$  η πιθανότητα μιας μικροκατάστασης του περιβάλλοντος. Άρα

$$p_\nu = p_{total}/p_{env}. \quad (.13)$$

Όχι μόνο το ολικό αλλά και το περιβάλλον (κατά προσέγγιση) θεωρούνται ως μονωμένα συστήματα και άρα η πιθανότητες στο δεξιό μέρος της εξίσωσης γράφονται

$$p_\nu(E_\nu, V_\nu, N_\nu) = \frac{\Omega_{env}[(E_{total} - E_\nu), (V_{total} - V_\nu), (N_{total} - N_\nu)]}{\Omega_{total}[E_{total}, V_{total}, N_{total}]}. \quad (.14)$$

Από τον ορισμό της εντροπίας για ένα μονωμένο σύστημα έχουμε

$$p_\nu(E_\nu, V_\nu, N_\nu) = \frac{\exp\left[\frac{1}{k_B} S_{env}[(E_{total} - E_\nu), (V_{total} - V_\nu), (N_{total} - N_\nu)]\right]}{\exp\left[\frac{1}{k_B} S_{total}[E_{total}, V_{total}, N_{total}]\right]}. \quad (.15)$$

Η ολική εντροπία γράφεται ως άθροισμα της εντροπίας του υποσυστήματος ( $S$ ) και του περιβάλλοντος

$$S_{total}(E_{total}, V_{total}, N_{total}) = S_{env}(E_{total} - U, V_{total} - V, N_{total} - N) + S(U, V, N). \quad (.16)$$

$U, V, N$  είναι οι μέσες τιμές της εσωτερικής ενέργειας, του όγκου και του αριθμού των μορίων του υποσυστήματος αντιστοίχως. Η εντροπία του περιβάλλοντος μπορεί να προσεγγισθεί αναπτύσσοντας την κατά Taylor γύρω από τη μέση τιμή της εσωτερικής ενέργειας,  $E_{total} - U$ , του όγκου,  $V_{total} - V$ , και του αριθμού των μορίων,  $N_{total} - N$ .

$$\begin{aligned} S_{env}[(E_{total} - E_\nu), (V_{total} - V_\nu), (N_{total} - N_\nu)] &= \\ S_{env}[(E_{total} - U + U - E_\nu), (V_{total} - V + V - V_\nu), (N_{total} - N + N - N_\nu)] &\approx \\ S_{env}[(E_{total} - U), (V_{total} - V), (N_{total} - N)] &+ \\ \frac{\partial S_{env}}{\partial(E_{total} - E_\nu)}|_{E_{total} - U}(U - E_\nu) &+ \\ \frac{\partial S_{env}}{\partial(V_{total} - V_\nu)}|_{V_{total} - V}(V - V_\nu) &+ \\ \frac{\partial S_{env}}{\partial(N_{total} - N_\nu)}|_{N_{total} - N}(N - N_\nu) &= \\ S_{env}[(E_{total} - U), (V_{total} - V), (N_{total} - N)] + \frac{\partial S}{\partial E_\nu}|_U(U - E_\nu) + \frac{\partial S}{\partial V_\nu}|_V(V - V_\nu) + \frac{\partial S}{\partial N_\nu}|_N(N - N_\nu) &= \\ S_{env}[(E_{total} - U), (V_{total} - V), (N_{total} - N)] + \frac{1}{T}(U - E_\nu) + \frac{P}{T}(V - V_\nu) - \frac{\mu}{T}(N - N_\nu) & \end{aligned}$$

Επομένως συμπεραίνουμε

$$p_\nu(E_\nu, V_\nu, N_\nu) = \frac{\exp\left[\frac{1}{k_B}\left[\left(\frac{1}{T}(U - E_\nu) + \frac{P}{T}(V - V_\nu) - \frac{\mu}{T}(N - N_\nu)\right)\right]\right]}{\exp\left[\frac{1}{k_B} S(U, V, N)\right]} \quad (.17)$$

$$p_\nu(E_\nu, V_\nu, N_\nu) = \exp \left[ \frac{1}{k_B T} (U - TS + PV - \mu N) \right] \exp \left[ -\frac{1}{k_B T} (E_\nu + PV_\nu - \mu N_\nu) \right]. \quad (.18)$$

Ο τύπος αυτός παίρνει την εξής μορφή για

1. **ΚΑΝΟΝΙΚΗ ΣΥΛΛΟΓΗ** Θερμοδυναμικό Δυναμικό Helmholtz,  $A(T, V, N)$  σε θερμική ισορροπία με το περιβάλλον και διακυμάνσεις μόνο στην ενέργεια όχι όμως στον όγκο και στον αριθμό των μορίων.

$$p_\nu(E_\nu) = \exp \left[ \frac{1}{k_B T} A(T, V, N) \right] \exp \left[ -\frac{E_\nu}{k_B T} \right]. \quad (.19)$$

Ορίζουμε τη **ΣΥΝΑΡΤΗΣΗ ΕΠΙΜΕΡΙΣΜΟΥ**

$$Z = \sum_\nu \exp \left[ -\frac{E_\nu}{k_B T} \right], \quad (.20)$$

και από τη συνθήκη κανονικοποίησης των πιθανοτήτων των μικροκαταστάσεων παίρνουμε

$$\sum_\nu p_\nu = \exp \left[ \frac{1}{k_B T} A(T, V, N) \right] Z = 1. \quad (.21)$$

Επίσης, γράφεται και ως εξής

$$\sum_\nu p_\nu = \exp [\beta A(T, V, N)] Z = 1, \quad (.22)$$

όπου  $\beta = 1/k_B T$ .

Άρα γνωρίζοντας τη συνάρτηση Επιμερισμού μπορούμε να υπολογίσουμε

$$A = -k_B T \ln Z \quad (.23)$$

$$= -\beta^{-1} \ln Z \quad (.24)$$

$$U = \langle E_\nu \rangle = \sum_\nu E_\nu p_\nu \quad (.25)$$

$$= \sum_\nu E_\nu e^{-\beta E_\nu} / Z \quad (.26)$$

$$= -\partial(\ln Z) / \partial \beta \quad (.27)$$

$$= \partial(\beta A) / \partial \beta \quad (.28)$$

$$= k_B T^2 \left( \frac{\partial \ln Z}{\partial T} \right)_{V,N} \quad (.29)$$

$$\langle (E_\nu - U)^2 \rangle = \sum_\nu (E_\nu - U)^2 e^{\beta(A - E_\nu)} \quad (.30)$$

$$= -\sum_\nu (E_\nu - U) \frac{\partial}{\partial \beta} e^{\beta(A - E_\nu)} \quad (.31)$$

$$= -\frac{\partial}{\partial \beta} \sum_\nu (E_\nu - U) e^{\beta(A - E_\nu)} - \frac{\partial U}{\partial \beta} \quad (.32)$$

$$= -\frac{\partial U}{\partial \beta} \quad (.33)$$

$$= k_B T^2 C_V \quad (.34)$$

$$S = k_B \ln Z + k_B T \left( \frac{\partial \ln Z}{\partial T} \right)_{V,N} \quad (.35)$$

$$P = k_B T \left( \frac{\partial \ln Z}{\partial V} \right)_{T,N} \quad (.36)$$

$$\mu = -k_B T \left( \frac{\partial \ln Z}{\partial N} \right)_{T,V} \quad (.37)$$

## 2. ΜΕΓΑΛΟΚΑΝΟΝΙΚΗ ΣΥΛΛΟΓΗ

Θερμοδυναμικό Δυναμικό,  $\Phi(T, V, \mu)$  με διακυμάνσεις στην ενέργεια και στον αριθμό των μορίων αλλά όχι στον όγκο.

$$p_\nu(E_\nu, N_\nu) = \exp \left[ \frac{1}{k_B T} (U - TS - \mu N) \right] \exp \left[ -\frac{1}{k_B T} (E_\nu - \mu N_\nu) \right] \quad (.38)$$

$$p_\nu(E_\nu, N_\nu) = \exp [\beta \Phi(T, V, \mu)] \exp [-\beta (E_\nu - \mu N_\nu)] \quad (.39)$$

### ΣΥΝΑΡΤΗΣΗ ΕΠΙΜΕΡΙΣΜΟΥ

$$\Xi = \sum_\nu e^{-\beta(E_\nu - \mu N_\nu)} \quad (.40)$$

$$\Phi = -k_B T \ln \Xi \quad (.41)$$

$$= -\beta^{-1} \ln \Xi \quad (.42)$$

$$U - \mu N = -\partial(\ln \Xi)/\partial\beta \quad (.43)$$

$$= \partial(\beta\Phi)/\partial\beta \quad (.44)$$

$$S = k_B \ln \Xi + k_B T \left( \frac{\partial \ln \Xi}{\partial T} \right)_{V, \mu} \quad (.45)$$

$$P = k_B T \left( \frac{\partial \ln \Xi}{\partial V} \right)_{T, \mu} \quad (.46)$$

$$N = k_B T \left( \frac{\partial \ln \Xi}{\partial \mu} \right)_{T, V} \quad (.47)$$

### 3. ΙΣΟΘΕΡΜΗ-ΙΣΟΒΑΡΗΣ

Θερμοδυναμικό Δυναμικό,  $G(T, P, N)$  με διακυμάνσεις στην ενέργεια και στον όγκο αλλά όχι στον αριθμό των μορίων.

$$p_\nu(E_\nu, V_\nu) = \exp \left[ \frac{1}{k_B T} (U - TS + PV) \right] \exp \left[ -\frac{1}{k_B T} (E_\nu + PV_\nu) \right] \quad (.48)$$

$$p_\nu(E_\nu, V_\nu) = \exp [\beta G(T, P, N)] \exp [-\beta (E_\nu + PV_\nu)] \quad (.49)$$

### ΣΥΝΑΡΤΗΣΗ ΕΠΙΜΕΡΙΣΜΟΥ

$$\Pi = \sum_\nu e^{-\beta(E_\nu + PV_\nu)} \quad (.50)$$

$$G = -k_B T \ln \Pi \quad (.51)$$

$$= -\beta^{-1} \ln \Pi \quad (.52)$$

$$U + PV = -\partial(\ln \Pi)/\partial\beta \quad (.53)$$

$$= \partial(\beta G)/\partial\beta \quad (.54)$$

$$\langle (\Delta E_\nu)^2 \rangle = -k_B \left( \frac{\partial U}{\partial(1/T)} \right)_{P/T,N} \quad (.55)$$

$$= k_B T^2 C_P - 2k_B T^2 PV\alpha + k_B T P^2 V \kappa_T \quad (.56)$$

$$\langle (\Delta E_\nu)(\Delta V_\nu) \rangle = -k_B \left( \frac{\partial V}{\partial(1/T)} \right)_{P/T,N} \quad (.57)$$

$$= k_B T^2 V\alpha - k_B T P V \kappa_T \quad (.58)$$

$$\langle (\Delta V_\nu)^2 \rangle = -k_B \left( \frac{\partial V}{\partial(P/T)} \right)_{1/T,N} \quad (.59)$$

$$= -k_B T \left( \frac{\partial V}{\partial P} \right)_{T,N} \quad (.60)$$

$$= k_B T V \kappa_T \quad (.61)$$

#### 4. ΟΠΟΙΑΔΗΠΟΤΕ ΣΥΛΛΟΓΗ

Εάν το υποσύστημα περιγράφεται με τις εκτατικές ιδιότητες  $X_0, X_1, \dots, X_s$  και βρίσκεται σε ισορροπία με το περιβάλλον του που χαρακτηρίζεται από τις ενιατικές ιδιότητες  $F_0, F_1, \dots, F_s$ , συζυγείς ως προς τις  $X_i$  στην **αναπαράσταση της Εντροπίας**, π.χ.  $(U, 1/T), (V, P/T), (N, -\mu/T)$ , η πιθανότητα το υποσύστημα να βρίσκεται στη μικροκατάσταση  $X_{0\nu}, X_{1\nu}, \dots, X_{s\nu}$  είναι

$$p_\nu = \exp \left[ -\frac{1}{k_B} (S - F_0 X_0 - \dots - F_s X_s) \right] \exp \left[ -\frac{1}{k_B} (F_0 X_{0\nu} + \dots + F_s X_{s\nu}) \right] \quad (.62)$$

#### ΣΥΝΑΡΤΗΣΗ ΕΠΙΜΕΡΙΣΜΟΥ

$$W = \sum_\nu e^{-\frac{1}{k_B} (F_0 X_{0\nu} + \dots + F_s X_{s\nu})} \quad (.63)$$

Εάν  $L_S[F_0, \dots, F_s]$  ο μετασχηματισμός Legendre στην αναπαράσταση της Εντροπίας

$$L_S[F_0, \dots, F_s] = S - F_0 X_0 - \dots - F_s X_s \quad (.64)$$

τότε

$$p_\nu = \exp \left( -\frac{1}{k_B} L_S[F_0, \dots, F_s] \right) \exp \left[ -\frac{1}{k_B} (F_0 X_{0\nu} + \dots + F_s X_{s\nu}) \right] \quad (.65)$$

και

$$W = \exp\left(\frac{1}{k_B} L_S[F_0, \dots, F_s]\right) \quad (.66)$$

$$L_S[F_0, \dots, F_s] = k_B \ln W. \quad (.67)$$

Οι τυπικές αποκλίσεις δίδονται από τη σχέση

$$\langle \Delta X_{j\nu} \Delta X_{k\nu} \rangle = -k_B \left( \frac{\partial X_j}{\partial F_k} \right)_{F_0 \dots F_{k-1} F_{k+1} \dots F_s X_{s+1} \dots X_t} \quad (.68)$$

### ΥΠΟΛΟΓΙΣΜΟΣ ΤΩΝ ΣΥΝΑΡΤΗΣΕΩΝ ΕΠΙΜΕΡΙΣΜΟΥ ΣΤΗΝ ΚΛΑΣΙΚΗ ΚΑΙ ΚΒΑΝΤΙΚΗ ΜΗΧΑΝΙΚΗ

#### ΚΒΑΝΤΙΚΗ ΜΗΧΑΝΙΚΗ

Η Χαμιλτονιανή που περιγράφει όλα τα μόρια του συστήματος συμβολίζεται με  $\hat{H}$ . Οι ιδιοσυναρτήσεις ( $\Psi_\nu$ ) και οι ιδιοενέργειες του συστήματος ( $E_\nu$ ) δίδονται από την Εξίσωση του Schrödinger

$$\hat{H}\Psi_\nu = E_\nu\Psi_\nu, \quad (.69)$$

$$\langle \Psi_\kappa | \Psi_\nu \rangle = \delta_{\kappa\nu}. \quad (.70)$$

Επειδή ισχύει (ΑΠΟΔΕΙΞΤΕ ΤΟ)

$$e^{\hat{H}}\Psi_\nu = e^{E_\nu}\Psi_\nu \quad (.71)$$

και

$$e^{E_\nu} = \langle \Psi_\nu | e^{\hat{H}} | \Psi_\nu \rangle, \quad (.72)$$

η Συνάρτηση Επιμερισμού στην ΚΑΝΟΝΙΚΗ Συλλογή γράφεται

$$\beta A = -\ln \sum_\nu e^{-\beta E_\nu} \quad (.73)$$

$$= -\ln \sum_\nu \langle \Psi_\nu | e^{-\beta \hat{H}} | \Psi_\nu \rangle \quad (.74)$$

$$= -\ln Tr(e^{-\beta \hat{H}}). \quad (.75)$$

$Tr$  συμβολίζει το ΙΧΝΟΣ του Χαμιλτονιανού πίνακα  $\langle \Psi_\kappa | e^{-\beta \hat{H}} | \Psi_\nu \rangle$ .

Η εύρεση των ιδιοτιμών και των ιδιοσυναρτήσεων ενός μοριακού Χαμιλτονιανού τελεστή και από αυτές του τελεστή όλων των μορίων του συστήματος είναι αρμοδιότητα της Κβαντικής Χημείας. Επίσης, οι ιδιοσυναρτήσεις  $\Psi$  πρέπει να έχουν την κατάλληλη συμμετρία με την αντιμετάθεση των θέσεων και των σπιν δύο ομοίων σωματιδίων. Δηλαδή, πρέπει να είναι είτε αντισυμμετρικές για σωματίδια με ολικό σπιν ημιακέραιο αριθμό (στατιστική Fermi-Dirac) ή να είναι συμμετρικές για σωματίδια με ακέραιο σπιν (στατιστική Bose-Einstein).

### (HMI-)ΚΛΑΣΙΚΗ ΜΗΧΑΝΙΚΗ

Το πέρασμα από την Κβαντική Θεωρία στην Κλασική γίνεται με τις εξής αντιστοιχίες

ι) Ο τελεστής Χάμιλτον αντιστοιχεί στη Συνάρτηση Χάμιλτον που για διατηρήσιμα συστήματα είναι η ολική ενέργεια του συστήματος

$$\hat{H} \rightarrow H(x_i, y_i, z_i, p_{xi}, p_{yi}, p_{zi}), \quad i = 1, \dots, N. \quad (.76)$$

$x_i, y_i, z_i, p_{xi}, p_{yi}, p_{zi}$  είναι οι Καρτεσιανές συντεταγμένες και οι αντίστοιχες ορμές των  $N$  μορίων.

ιι) Μια διακριτή κβαντική κατάσταση αντιστοιχεί στον στοιχειώδη όγκο του Φασικού Χώρου, όπου  $h$  είναι η σταθερά του Planck.

$$\nu \rightarrow \frac{dx_1}{h^{1/2}} \frac{dy_1}{h^{1/2}} \frac{dz_1}{h^{1/2}} \frac{dp_{x1}}{h^{1/2}} \frac{dp_{y1}}{h^{1/2}} \frac{dp_{z1}}{h^{1/2}} \cdots \frac{dx_N}{h^{1/2}} \frac{dy_N}{h^{1/2}} \frac{dz_N}{h^{1/2}} \frac{dp_{xN}}{h^{1/2}} \frac{dp_{yN}}{h^{1/2}} \frac{dp_{zN}}{h^{1/2}} \quad (.77)$$

ή καλύτερα

$$\nu \rightarrow \frac{1}{h^{3N}} \prod_i^N dx_i dy_i dz_i dp_{xi} dp_{yi} dp_{zi} \quad (.78)$$

ιιι) Το άθροισμα πάνω από όλες τις κβαντικές ιδιοκαταστάσεις αντικαθίστατε με ολοκλήρωση ως προς το Φασικό Χώρο όλων των μορίων

$$\sum_{\nu} \rightarrow \int \frac{1}{h^{3N}} \prod_i^N dx_i dy_i dz_i dp_{xi} dp_{yi} dp_{zi}. \quad (.79)$$

Έτσι η Κανονική Συνάρτηση Επιμερισμού στην Κλασική Μηχανική γράφεται

$$Z = \frac{1}{h^{3N}} \int e^{-\beta H(x_i, y_i, z_i, p_{xi}, p_{yi}, p_{zi})} \prod_i^N dx_i dy_i dz_i dp_{xi} dp_{yi} dp_{zi} \quad (.80)$$

Για ένα ιδανικό αέριο με μηδενικό δυναμικό αλληλεπίδρασης η Συνάρτηση Επιμερισμού υπολογίζεται αναλυτικά για ένα άτομο

$$Z_{\text{μεταφορική}} = \frac{1}{h^3} \int \int \int dx dy dz \int \int \int dp_x dp_y dp_z e^{-\beta(p_x^2 + p_y^2 + p_z^2)/2m}. \quad (.81)$$

Άρα

$$Z_{\text{μεταφορική}} = \frac{V}{h^3} [2\pi mk_B T]^{3/2}. \quad (.82)$$

Για ένα σύστημα  $N$  ομοίων ατόμων έχουμε

$$Z_{\text{μεταφορική}} = \frac{V^N}{N! h^{3N}} [2\pi mk_B T]^{3N/2}. \quad (.83)$$

Η παραπάνω εξίσωση μπορεί επίσης να γραφεί χρησιμοποιώντας το *θερμικό μήκος κύματος de Broglie*.

$$\Lambda = \frac{h}{\sqrt{2\pi mk_B T}}, \quad (.84)$$

δηλαδή

$$Z_{\text{μεταφορική}} = \frac{V^N}{N! \Lambda^{3N}}. \quad (.85)$$

Το θερμικό μήκος κύματος de Broglie μπορεί να συγκριθεί με τη μέση απόσταση των ατόμων,  $(V/N)^{1/3}$ , για να αποφανθούμε το ποιά στατιστική πρέπει να ακολουθηθεί. Εάν  $(V/N)^{1/3} \gg \Lambda$ , τότε τα άτομα του ιδανικού αερίου ακολουθούν Κλασική στατιστική (Maxwell-Boltzmann), άλλως  $(V/N)^{1/3} \ll \Lambda$ , η στατιστική των σωματιδίων είναι Κβαντική, και περιγράφεται με κατανομές Fermi-Dirac ή Bose-Einstein.

Μπορούμε τώρα να υπολογίσουμε την εσωτερική ενέργεια και την εξίσωση κατάστασης των ιδανικών αερίων

$$U = \langle E \rangle = \left( \frac{\partial (\ln Z_{\text{μεταφορική}})}{\partial (-\beta)} \right)_V = \frac{3N}{2\beta} = \frac{3}{2} N k_B T, \quad (.86)$$

$$\beta P = \left( \frac{\partial (\ln Z_{\text{μεταφορική}})}{\partial V} \right)_\beta = \frac{N}{V}, \quad (.87)$$

ή

$$PV = N k_B T. \quad (.88)$$

Στη γενική περίπτωση όπου η δυναμική ενέργεια,  $U(x_i, y_i, z_i)$ , είναι μη-μηδενική, η συνάρτηση Χάμιλτον γράφεται ως το άθροισμα της κινητικής και της δυναμικής ενέργειας

$$H = T + U. \quad (.89)$$

Το δυναμικό Helmholtz παίρνει τη μορφή

$$A = -k_B T \ln Z = -k_B T \ln Q + c(T, V, N), \quad (.90)$$

όπου

$$Q(T, V, N) = \int \exp \left[ -\frac{1}{k_B T} U(x_i, y_i, z_i) \right] \prod_i^N dx_i dy_i dz_i \quad (.91)$$



είναι το **ολοκλήρωμα των Διαμορφώσεων** και  $c(T, V, N)$  σταθερά που προέρχεται από την Κινητική ενέργεια. Στον υπολογισμό διαφορών της Ελεύθερης Ενέργειας η σταθερά  $c$  αφαιρείται, και για αυτό συχνά, παρακάμπτοντας τη μαθηματική αυστηρότητα, ταυτίζουμε το **ολοκλήρωμα των Διαμορφώσεων** με τη συνάρτηση επιμερισμού, κάτι που κάνουμε και εδώ.

Το **ολοκλήρωμα των Διαμορφώσεων** είναι πολύπλοκο και δύσκολα υπολογίζεται αριθμητικά. Συνήθως όμως υπολογίζουμε διαφορές θερμοδυναμικών δυναμικών μεταξύ δύο συστημάτων που δεν διαφέρουν πολύ. Οι τεχνικές που χρησιμοποιούμε για να υπολογίσουμε τα πολυδιάστατα ολοκληρώματα είναι συνήθως οι Μόντε Κάρλο, Μοριακή Δυναμική και η Στοχαστική Δυναμική.

Για παράδειγμα αναφέρουμε τη μέθοδο των υβριδικών συστημάτων. Υποθέτουμε ότι τα δύο συστήματα  $A$  και  $B$  συνδέονται μέσω της σχέσης

$$U_\lambda(x_i, y_i, z_i) = (1 - \lambda)U_A(x_i, y_i, z_i) + \lambda U_B(x_i, y_i, z_i), \quad (.92)$$

$$= U_A + \lambda(U_B - U_A), \quad (.93)$$

δηλ. για  $\lambda = 0$  έχουμε το σύστημα  $A$  και για  $\lambda = 1$  το σύστημα  $B$ . Για ενδιάμεσες τιμές του  $\lambda$  δημιουργούμε υβριδικά συστήματα.

Μεταβολές στην Ελεύθερη Ενέργεια μπορούμε να υπολογίσουμε χρησιμοποιώντας τα υβριδικά συστήματα μέσω των εξισώσεων

$$\frac{\partial A(\lambda)}{\partial \lambda} = \left\langle \frac{\partial U}{\partial \lambda} \right\rangle_\lambda, \quad (.94)$$

(αποδεικνύεται παρακάτω)

$$\frac{\partial^2 A(\lambda)}{\partial \lambda^2} = -\frac{1}{k_B T} \left[ \left\langle \left( \frac{\partial U}{\partial \lambda} \right)^2 \right\rangle_\lambda - \left( \left\langle \frac{\partial U}{\partial \lambda} \right\rangle_\lambda \right)^2 \right] \quad (.95)$$

Άρα

$$\frac{\partial^2 A(\lambda)}{\partial \lambda^2} = -\frac{1}{k_B T} \left[ \left\langle \left( \frac{\partial U}{\partial \lambda} - \left\langle \frac{\partial U}{\partial \lambda} \right\rangle_\lambda \right)^2 \right\rangle \right] \leq 0. \quad (.96)$$

$\langle \rangle_\lambda$  συμβολίζει μέση τιμή ως προς τις διαμορφώσεις του υβριδικού συστήματος με τιμή παραμέτρου  $\lambda$ .

Γενικά αποδεικνύεται ότι ως προς οποιαδήποτε παράμετρο  $\lambda$  της χαμιτονιανής ισχύει

$$\Delta A = A(\lambda_b) - A(\lambda_a) = \int_{\lambda_a}^{\lambda_b} \left\langle \frac{\partial U}{\partial \lambda} \right\rangle_\lambda d\lambda. \quad (.97)$$

## ΑΠΟΔΕΙΞΗ

Χρησιμοποιούμε την ταυτότητα

$$\ln Z(\lambda') = \int_0^{\lambda'} \frac{\partial \ln Z(\lambda)}{\partial \lambda} d\lambda, \quad (.98)$$

$$Z(\lambda) = \int_0^{\infty} \exp[-U(\lambda)/k_B T] dU, \quad (.99)$$

$$\frac{\partial Z}{\partial \lambda} = \int_0^{\infty} \left( -\frac{1}{k_B T} \frac{\partial U}{\partial \lambda} \right) \exp[-U(\lambda)/k_B T] dU, \quad (.100)$$

$$\frac{\partial \ln Z}{\partial \lambda} = \frac{1}{Z} \frac{\partial Z}{\partial \lambda}. \quad (.101)$$

Άρα

$$\frac{\partial \ln Z}{\partial \lambda} = -\frac{1}{k_B T} \int \frac{\partial U}{\partial \lambda} \left( \frac{\exp[-U(\lambda)/k_B T]}{Z} \right) dU, \quad (.102)$$

$$\frac{\partial \ln Z}{\partial \lambda} = -\frac{1}{k_B T} \left\langle \frac{\partial U}{\partial \lambda} \right\rangle_{\lambda}, \quad (.103)$$

$$\ln Z(\lambda') - \ln Z(0) = -\frac{1}{k_B T} \int_0^{\lambda'} \left\langle \frac{\partial U}{\partial \lambda} \right\rangle_{\lambda} d\lambda. \quad (.104)$$

Επειδή

$$A = -k_B T \ln Z, \quad (.105)$$

$$\Delta A = A(\lambda') - A(0) = \int_0^{\lambda'} \left\langle \frac{\partial U}{\partial \lambda} \right\rangle_{\lambda} d\lambda. \quad (.106)$$

**ο.ε.δ.**

Ο υπολογισμός της Ελεύθερης Ενέργειας ολοκληρώνοντας ως προς μια παράμετρο και παραγωγίζοντας το δυναμικό αλληλεπίδρασης ως προς την ίδια παράμετρο ονομάζεται **Μέθοδος της Θερμοδυναμικής Ολοκλήρωσης**.

Η ανισότητα (.96) μας υποδεικνύει ότι η Ελεύθερη Ενέργεια είναι μια **κοίλη συνάρτηση** της παραμέτρου  $\lambda$ . Έτσι αποδεικνύεται η ανισότητα BOGOLIUBOV που αναφέρεται στην επόμενη παράγραφο. Ανάλογοι τύποι ισχύουν και για άλλα Θερμοδυναμικά Δυναμικά εκτός της Ελεύθερης Ενέργειας Helmholtz. Περισσότερα για τον υπολογισμό της Ελεύθερης Ενέργειας Helmholtz μπορείτε να βρείτε στα βιβλία [10, 11, 12].

Μπορούμε επίσης να χρησιμοποιήσουμε το αριστερό μέλος της Εξίσωσης (.94) για να υπολογίσουμε απ' ευθείας μεταβολές της Ελεύθερης Ενέργειας χρησιμοποιώντας πεπερασμένες διαφορές για την παράγωγο ως προς  $\lambda$ .

$$\Delta A = \sum_{\lambda} \Delta A_{\lambda} = \sum_{\lambda} (A_{\lambda+\delta\lambda} - A_{\lambda}) \quad (.107)$$

Το άθροισμα ως προς  $\lambda$  περιλαμβάνει την τιμή  $\lambda_{min} = 0$  που αντιστοιχεί στο αδιατάρακτο σύστημα και την τιμή  $\lambda_{max} = 1 - \delta\lambda$ . Γνωρίζοντας ότι

$$A_\lambda = -k_B T \ln Z_\lambda, \quad (.108)$$

$$Z_\lambda(T, V, N) = \int \exp \left[ -\frac{1}{k_B T} U_\lambda(x_i, y_i, z_i) \right] \prod_i^N dx_i dy_i dz_i, \quad (.109)$$

$$U_{\lambda+\delta\lambda} = U_\lambda + (U_{\lambda+\delta\lambda} - U_\lambda) \quad (.110)$$

και

$$\Delta A_\lambda = -k_B T (\ln Z_{\lambda+\delta\lambda} - \ln Z_\lambda) = -k_B T \ln \left( \frac{Z_{\lambda+\delta\lambda}}{Z_\lambda} \right), \quad (.111)$$

συμπεραίνουμε ότι

$$\begin{aligned} \Delta A_\lambda &= -k_B T \ln \left[ \frac{\int e^{-U_\lambda/k_B T} e^{-(U_{\lambda+\delta\lambda}-U_\lambda)/k_B T} \prod_i^N dx_i dy_i dz_i}{Z_\lambda} \right] \\ &= -k_B T \ln \left[ \int \left( \frac{e^{-U_\lambda/k_B T}}{Z_\lambda} \right) e^{-(U_{\lambda+\delta\lambda}-U_\lambda)/k_B T} \prod_i^N dx_i dy_i dz_i \right]. \end{aligned} \quad (.112)$$

Το ολοκλήρωμα υπολογίζει τη μέση τιμή του όρου,

$e^{-(U_{\lambda+\delta\lambda}-U_\lambda)/k_B T}$ , ως προς το σύνολο των διαμορφώσεων του υβριδικού συστήματος που περιγράφεται με τη διαταραχή  $U_\lambda$ . Με άλλα λόγια

$$\Delta A_\lambda = -k_B T \ln \left[ \left\langle e^{-(U_{\lambda+\delta\lambda}-U_\lambda)/k_B T} \right\rangle_\lambda \right], \quad (.113)$$

### **ΑΝΙΣΟΤΗΤΑ BOGOLIUBOV ΚΑΙ ΤΟ ΘΕΩΡΗΜΑ ΤΩΝ ΜΕΤΑΒΟΛΩΝ**

Εάν η Χαμιλτονιανή μπορεί να γραφεί ως το άθροισμα μιας επιλύσιμης Χαμιλτονιανής ( $H_0$ ) και μιας διαταραχής ( $H_1$ )

$$H = H_0 + H_1, \quad (.114)$$

τότε η Ελεύθερη Ενέργεια Helmholtz ικανοποιεί την ανισότητα BOGOLIUBOV

$$A \leq A_t = A_0 + \langle H_1 \rangle_0. \quad (.115)$$

Η μέση τιμή της διαταραχής  $H_1$  υπολογίζεται ως προς τις μικροκαταστάσεις της αδιατάρακτης Χαμιλτονιανής  $H_0$ . Επίσης, ισχύει

$$A \leq -TS_0 + \langle H \rangle_0. \quad (.116)$$

Επομένως, ελαχιστοποίηση του δεξιού μέρους της ανισότητας BOGOLIUBOV (Εξίσωση (.115) ως προς ορισμένες παραμέτρους θα δώσει τη βέλτιστη τιμή για την Ελεύθερη Ενέργεια του διαταραγμένου συστήματος. Με αυτό τον τρόπο έχουμε μια μέθοδο υπολογισμού διαφορών της Ελεύθερης Ενέργειας ανάλογη με το Θεώρημα των Μεταβολών στην Κβαντική Χημεία.

Η απόδειξη της ανισότητας BOGOLIUBOV βασίζεται στην κοιλότητα της Ελεύθερης Ενέργειας ως προς την παράμετρο  $\lambda$  της Χαμιλτονιανής (.96). Εάν γράψουμε την αρχική μας Χαμιλτονιανή ως το άθροισμα της αδιατάρακτης Χαμιλτονιανής  $H_0$  και της διαταραχής  $H_1$  εισάγοντας την παράμετρο  $\lambda$

$$H = H_0 + \lambda H_1, \quad (.117)$$

τότε η δοκιμαστική Χαμιλτονιανή

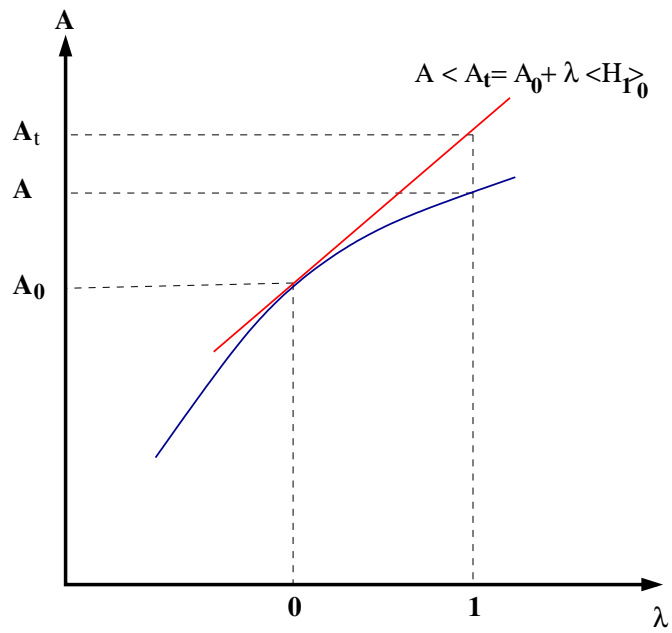
$$H_t = H_0 + \lambda < H_1 >_0, \quad (.118)$$

έχει την ίδια μέση τιμή με την αρχική Χαμιλτονιανή (**προσέγγιση μέσου πεδίου**),  $< H_t >_0 = < H >_0$ , και δίνει την Ελεύθερη Ενέργεια

$$A_t(\lambda) = A_0 + \lambda < H_1 >_0. \quad (.119)$$

Για  $\lambda = 1$  παίρνουμε την ανισότητα BOGOLIUBOV,  $A_t \geq A$ . Η απόδειξη εξάγεται από το **(Σχήμα '.1)**

Σχήμα 1: Απόδειξη της ανισότητας BOGOLIUBOV,  $A_t \geq A$ , βασιζόμενη στην κοιλότητα της Ελεύθερης Ενέργειας ως προς την παράμετρο  $\lambda$  της Χαμιλτονιανής. Δες Εξισώσεις 94 έως 97





## Παράρτημα Ζ΄

# ΜΙΑ ΑΠΟΔΕΙΞΗ ΤΗΣ ΣΧΕΣΕΩΣ : $S = k_B \ln \Omega$

Το παράρτημα αυτό είναι συνεισφορά του Καθηγητή Μάριου Κοσμά από το Τμήμα Χημείας του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων.

Εάν θεωρήσω ότι το θερμοδυναμικό μου σύστημα με ολική εντροπία  $S$  και αριθμό καταστάσεων  $\Omega$  το χωρίζω σε δύο υποσυστήματα με εντροπίες  $S_1$  και  $S_2$  και αριθμούς καταστάσεων  $\Omega_1$  και  $\Omega_2$  αντίστοιχα, τότε για ανεξάρτητα υποσυστήματα (μη αλληλεπιδρώντα) έχω ότι

$$S = S_1 + S_2, \quad (Z.1)$$

και

$$\Omega = \Omega_1 \Omega_2. \quad (Z.2)$$

Στη συνέχεια θεωρώ ότι υπάρχει σχέση μεταξύ της  $S$  και  $\Omega$ ,  $S = f(\Omega)$ , την οποία προσδιορίζω κάνοντας χρήση των προηγούμενων σχέσεων.

$$f(\Omega) = f(\Omega_1) + f(\Omega_2). \quad (Z.3)$$

Παραγωγίζοντας και τα δύο μέλη ως προς  $\Omega_1$  λαμβάνω:

$$\frac{df(\Omega)}{d\Omega_1} = \frac{df(\Omega)}{d\Omega} \frac{d\Omega}{d\Omega_1} = \frac{df(\Omega_1)}{d\Omega_1} \quad (Z.4)$$

εφόσον η  $f(\Omega_2)$  δεν εξαρτάται από το  $\Omega_1$ .

Επίσης, ισχύει

$$\frac{d\Omega}{d\Omega_1} = \Omega_2 = \frac{\Omega}{\Omega_1}, \quad (Z.5)$$

οπότε λαμβάνω

$$\frac{df(\Omega)}{d\Omega} \frac{\Omega}{\Omega_1} = \frac{df(\Omega_1)}{d\Omega_1}, \quad (Z.6)$$

που γράφεται και σαν

$$\frac{df(\Omega)}{d\ln\Omega} = \frac{df(\Omega_1)}{d\ln\Omega_1} = \frac{df(\Omega_2)}{d\ln\Omega_2} = \text{σταθερά} = k_B. \quad (\text{Z.7})$$

Η ισότητα με την αντίστοιχη ποσότητα του δεύτερου υποσυστήματος μπορεί εύκολα να προκύψει με συμμετρική αλλαγή στην εξαγωγή των υποσυστημάτων 1 και 2. Εφόσον δε η ίδια λογική μπορεί να εφαρμοσθεί για κάθε διαμέριση οι αντίστοιχες παράγωγοι δεν μπορεί παρά να είναι μια σταθερά.

Ολοκληρώνοντας την εξίσωση

$$\frac{df(\Omega)}{d\ln\Omega} = k_B, \quad (\text{Z.8})$$

λαμβάνουμε το **νόμο του Boltzmann**

$$S = f(\Omega) = k_B \ln(\Omega) + \text{σταθερά}. \quad (\text{Z.9})$$

Εάν θεωρήσουμε σαν οριακή συνθήκη η  $S$  να είναι 0 για  $\Omega = 1$ , τότε σταθερά = 0, πράγμα που εκφράζει και το τρίτο θερμοδυναμικό αξίωμα.

**ο.ε.δ.**



## Παράρτημα Η΄

# ΘΕΡΜΟΔΥΝΑΜΙΚΗ ΜΗ-ΑΝΤΙΣΤΡΕΠΤΩΝ ΜΕΤΑΒΟΛΩΝ

Η Θερμοδυναμική των Μη-Αντιστρεπτών μεταβολών ή των καταστάσεων μακριά από τη θερμοδυναμική ισορροπία μελετήθηκε κυρίως τον εικοστό αιώνα και έχει ως σκοπό τη διερεύνηση της χρονικής εξέλιξης των θερμοδυναμικών φαινομένων που απουσιάζει από την Κλασική Θερμοδυναμική. Στην Κλασική Θερμοδυναμική θεωρούμε τις χρονικές μεταβολές ενός συστήματος ως (μαθηματικά) πολύ αργές, έτσι ώστε όλες οι ενδιάμεσες καταστάσεις να είναι καταστάσεις ισορροπίας, δηλαδή αντιστρεπτές. Η σύντομη εισαγωγή του θέματος που δίδεται στο παρόν Παράρτημα ακολουθεί το Κεφάλαιο 11 του βιβλίου “Introduction to Modern Thermodynamics” του Dilip Kondepudi [13].

Μη-αντιστρεπτές μεταβολές συστημάτων που βρίσκονται πολύ κοντά στην κατάσταση ισορροπίας περιγράφονται με τη **Γραμμική Θεωρία** όπως αναπτύχθηκε από τον Onsager το 1931, ενώ η μελέτη καταστάσεων μακριά από τη θερμοδυναμική ισορροπία απαιτεί **Μη-Γραμμικές Θεωρίες** για την περιγραφή τους και αναπτύχθηκαν από τους De Donger, Prigogine και άλλους. Οι Μη-Γραμμικές θεωρίες εξηγούν καταστάσεις **αυθόρμητης αυτο-οργάνωσης** της ύλης, οι οποίες βρίσκονται σε συμφωνία με το Δεύτερο Νόμο της Θερμοδυναμικής και ονομάστηκαν από τον Ilya Prigogine **Δομές Απόσβεσης**.

Όπως συμβαίνει συνήθως στην επιστήμη, νέες θεωρίες και ιδέες βασίζονται στις ήδη υπάρχουσες, έτσι και στη Θερμοδυναμική των Μη-αντιστρεπτών μεταβολών θεωρούμε ότι σε μικρού μεγέθους υποσυστήματα του συστήματός μας η ισορροπία αποκαθίσταται ταχύτατα μετά από μια διαταραχή, και επομένως, μπορούμε να ορίσουμε θερμοδυναμικές ποσότητες όπως θερμοκρασία, πίεση, ελεύθερη ενέργεια κ.τ.λ. τοπικά. Με άλλα λόγια, θεωρούμε μία διαμέριση του συστήματος, το οποίο μπορεί να είναι μονωμένο, κλειστό ή ανοικτό, σε κυψελίδες τέτοιου μεγέθους ώστε σε κάθε κυψελίδα να ορίζουμε τις ποσότητες θερμοκρασία, πίεση και

χημικό δυναμικό της χημικής ένωσης  $i$  σαν συνάρτηση της θέσεως της κυψελίδας στον χώρο,  $\vec{x}$ , και στον χρόνο,  $t$

$$T = T(\vec{x}, t), \quad P = P(\vec{x}, t), \quad \mu_i = \mu_i(\vec{x}, t), \quad i = 1, \dots, r.$$

Οι ποσότητες εντροπία, εσωτερική ενέργεια και μάζας ορίζονται ως πυκνότητες ανά μονάδα όγκου

$$s[T(\vec{x}, t), \rho_i(\vec{x}, t)] = s(\vec{x}, t),$$

$$u[T(\vec{x}, t), \rho_i(\vec{x}, t)] = u(\vec{x}, t),$$

όπου  $\rho_i(\vec{x}, t)$  η πυκνότητα μάζας της χημικής ένωσης  $i$  μετρούμενη σε γραμμομόρια ανά μονάδα όγκου. Θεωρώντας ότι υπάρχει ισορροπία στην κυψελίδα στη θέση  $\vec{x}$  ισχύει η **Θεμελιώδης Εξίσωση της Θερμοδυναμικής**

$$T(\vec{x})ds(\vec{x}) = du(\vec{x}) - \sum_i \mu_i(\vec{x})d\rho_i(\vec{x}). \quad (\text{H.1})$$

Επειδή χρησιμοποιούμε πυκνότητες ο όγκος δεν εμφανίζεται στην εξίσωση.

Σύμφωνα με το Δεύτερο Νόμο της Θερμοδυναμικής σε κάθε κυψελίδα αλλά και στο σύνολο του συστήματος στις Μη-αντιστρεπτές μεταβολές παράγεται εντροπία με ρυθμό και ανά μονάδα όγκου ίση με

$$\sigma(\vec{x}, t) = \frac{d_i s(\vec{x}, t)}{dt} \geq 0. \quad (\text{H.2})$$

Η συνολική παραγωγή εντροπίας στο σύστημα ανά μονάδα χρόνου είναι

$$\frac{d_i S}{dt} = \int_V \sigma(\vec{x}, t)dV \geq 0. \quad (\text{H.3})$$

Στην φαινομενολογική θεωρία των Μη-αντιστρεπτών μεταβολών ο ρυθμός παραγωγής εντροπίας υπολογίζεται με τις Θερμοδυναμικές δυνάμεις  $F_i$  και τις Θερμοδυναμικές ροές  $J_i$  μέσω τη εξίσωσης

$$\sigma = \sum_i F_i J_i. \quad (\text{H.4})$$

Οι ροές, που εκφράζουν την ταχύτητα ροής της ποσότητας ανά μονάδα επιφάνειας, θεωρούνται ότι είναι επίσης συναρτήσεις των θερμοδυναμικών δυνάμεων, δηλ.

$$J_i = \sum_j L_{ij} F_j. \quad (\text{H.5})$$

Οι συντελεστές  $L_{ij}$  ονομάζονται **Φαινομενολογικοί Συντελεστές ή Συντελεστές Onsager**. Επομένως, η παραγωγή εντροπίας ανά μονάδα χρόνου και όγκου δίδεται από το πολυώνυμο δευτέρου βαθμού

$$\sigma = \sum_{ij} L_{ij} F_i F_j \geq 0. \quad (\text{H.6})$$

Συνέπεια του Δεύτερου νόμου της θερμοδυναμικής είναι ο πίνακας  $L_{ij}$  να είναι ένας θετικά ορισμένος πίνακας και ο Onsager απέδειξε ότι είναι επίσης και ένας συμμετρικός πίνακας,  $L_{ij} = L_{ji}$ . Ένας συμμετρικός θετικά ορισμένος πίνακας έχει θετικές ιδιοτιμές.

Παραδείγματα θερμοδυναμικών δυνάμεων και ροών είναι.

1) Θερμική Αγωγιμότητα

$$F_q = \nabla \left( \frac{1}{T(\vec{x})} \right), \quad J_q = -\kappa \nabla(T(\vec{x})) \quad (\text{Jm}^{-2}\text{s}^{-1}), \quad (\text{H.7})$$

όπου  $\kappa$  η σταθερά θερμικής αγωγιμότητας (νόμος Fourier).

2) Διάχυση

$$F_D = -\nabla \left( \frac{\mu_k(\vec{x})}{T(\vec{x})} \right), \quad J_D = -D_k \nabla(\rho_k(\vec{x})) \quad (\text{mol m}^{-2}\text{s}^{-1}), \quad (\text{H.8})$$

όπου  $D_k$  η σταθερά διάχυσης (νόμος Fick).

3) Ηλεκτρική Αγωγιμότητα

$$F_e = \frac{-\nabla(\phi)}{T} = \frac{E}{T}, \quad J_e = \frac{V}{R} = \frac{E}{\rho} \quad (\text{Cm}^{-2}\text{s}^{-1}), \quad (\text{H.9})$$

όπου  $\phi$  το ηλεκτρικό δυναμικό,  $E$  το ηλεκτρικό πεδίο,  $I$  το ηλεκτρικό ρεύμα,  $V$  ηλεκτρική τάση,  $(R, \rho)$  ηλεκτρική αντίσταση (νόμος Ohm).

3) Χημικές Αντιδράσεις

$$F_r = \frac{A_r}{T}, \quad J_r = v_r = \frac{1}{V} \frac{d\xi_r}{dt} \quad (\text{mol m}^{-3}\text{s}^{-1}). \quad (\text{H.10})$$

$A_r$  είναι η **Συγγένεια** για την χημική αντίδραση  $r$ ,  $\xi_r$  η μεταβλητή που μετρά την πορεία της αντίδρασης σε mole, και  $v_r$  η ταχύτητα αντίδρασης ανά μονάδα όγκου  $V$ .

Ας συγκεντρωθούμε στην περίπτωση παραγωγής εντροπίας σε χημικές αντιδράσεις που λαμβάνουν χώρα Μη-αντιστρεπτά.

Περιγράφοντας την χημική αντίδραση  $r$  με τη στοιχειομετρική εξίσωση

$$0 = -a_1 A_1 - a_2 A_2 - \dots - a_n A_n + b_1 B_1 + b_2 B_2 + \dots + b_m B_m, \quad (\text{H.11})$$

η πορεία της αντίδρασης στον χρόνο μπορεί να περιγραφεί με μια μεταβλητή  $\xi_r$  η οποία μετρά τη **μεταβολή** της γραμμομοριακής ποσότητας των αντιδρώντων και προϊόντων μορίων

$$\frac{dn_{A_1}}{-a_1} = \frac{dn_{A_2}}{-a_2} = \dots = \frac{dn_{A_n}}{-a_n} = \frac{dn_{B_1}}{b_1} = \frac{dn_{B_2}}{b_2} = \dots = \frac{dn_{B_m}}{b_m} = d\xi_r. \quad (\text{H.12})$$

Η ΣΥΓΓΕΝΕΙΑ (AFFINITY) της χημικής αντίδρασης [H.11](#) ορίζεται με την εξίσωση

$$A_r = \sum_{i=1}^n a_i \mu_{A_i} - \sum_{i=1}^m b_i \mu_{B_i}, \quad (\text{H.13})$$

όπου  $\mu_{A_i}$  είναι το χημικό δυναμικό του αντιδρώντος μορίου  $A_i$  και  $\mu_{B_i}$  το χημικό δυναμικό του προϊόντος μορίου  $B_i$ . Είναι φανερό ότι η Χημική Συγγένεια είναι η Γραμμομοριακή Ελεύθερη Ενέργεια Gibbs της αντίδρασης με αρνητικό πρόσημο

$$A_r = -\Delta_r G_m. \quad (\text{H'.14})$$

Επομένως μπορούμε να συμπεράνουμε ότι:

1. Στην κατάσταση χημικής ισορροπίας  $A_r = 0$  όπως και  $d\xi_r/dt = 0$ .
2. Εάν  $A_r > 0$  η αντίδραση οδεύει δεξιά και
3. Εάν  $A_r < 0$  η αντίδραση οδεύει αριστερά.

Επίσης, η Συγγένεια έχει την προσθετική ιδιότητα όπως η ενέργεια Gibbs αντιδράσεων. **Το άθροισμα των Συγγενειών μιας ακολουθίας χημικών αντιδράσεων είναι ίσο με τη Συγγένεια της συνολικής αντίδρασης.**

Για πολλές Μη-αντιστρεπτές χημικές αντιδράσεις,  $r$ , η ταχύτητα παραγωγής εντροπίας δίδεται από την εξίσωση

$$\frac{d_i S}{dt} = \sum_r \frac{A_r}{T} \frac{d\xi_r}{dt} \geq 0. \quad (\text{H'.15})$$

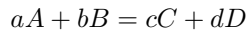
Μπορεί να φαίνεται περιττή η εισαγωγή της έννοιας της Συγγένειας μια και συνδέεται με την Ελεύθερη Ενέργεια Gibbs χημικής αντίδρασης. Έχουν όμως την εξής σημαντική διαφορά: η Συγγένεια αναφέρεται σε Μη-αντιστρεπτές χημικές αντιδράσεις και την εντροπία, ενώ η Ελεύθερη Ενέργεια Gibbs σε καταστάσεις ισορροπίας και αντιστρεπτές χημικές αντιδράσεις.

Η ταχύτητα μιας αντίδρασης  $r$  ανά μονάδα όγκου ορίζεται από τον τύπο

$$v_r = \frac{1}{V} \frac{d\xi_r}{dt} = R_f(\xi_r) - R_r(\xi_r), \quad (\text{H'.16})$$

όπου  $R_f$  είναι η ταχύτητα της αντίδρασης προς τα δεξιά και  $R_r$  η αντίστροφη αντίδραση. Οι μονάδες ταχύτητας αντίδρασης είναι  $\text{molL}^{-1}\text{s}^{-1}$ .

Για παράδειγμα για την αντίδραση



οι ταχύτητες της αντίδρασης προς τα δεξιά και η αντίστροφη της γράφονται

$$R_f = k_f[A]^a[B]^b, \quad R_r = k_r[C]^c[D]^d. \quad (\text{H'.17})$$

Εκφράζοντας το χημικό δυναμικό της χημικής ένωσης  $i$  ως συνάρτηση της δραστικότητας,  $\alpha_i$ ,

$$\mu_i = \mu_i^\ominus + RT \ln(\alpha_i), \quad (\text{H'.18})$$

μπορούμε να γράψουμε τη Συγγένεια ως

$$A_r = RT \ln(K_r(T)) + RT \ln \left( \frac{\prod_{i=1}^n \alpha_{A_i}^{a_i}}{\prod_{i=1}^m \alpha_{B_i}^{b_i}} \right). \quad (\text{H'.19})$$

$K_r(T)$  είναι η σταθερά ισορροπίας της αντίδρασης και συνδέεται με τις σταθερές των ταχυτήτων

$$K_r = k_f/k_r. \quad (\text{H.20})$$

Επίσης, ισχύει (δες Εξίς 3.65 και 3.69)

$$\Delta_r G_m^\ominus = \sum_j \nu_j \mu_j^\ominus = -A_r^\ominus, \quad (\text{H.21})$$

και

$$\Delta_r G_m^\ominus = -RT \ln K_r. \quad (\text{H.22})$$

Συμπεραίνουμε λοιπόν ότι

$$A_r = RT \ln \left( \frac{R_f(\xi_r)}{R_r(\xi_r)} \right). \quad (\text{H.23})$$

Επομένως, καταλήγουμε στην εξίσωση παραγωγής εντροπίας ανά μονάδα όγκου και για ένα σύνολο Μη-αντιστρεπτών χημικών αντιδράσεων στον τύπο

$$\frac{1}{V} \frac{d_i S}{dt} = \frac{1}{V} \sum_r \frac{A_r}{T} \frac{d\xi_r}{dt} = R \sum_r [R_f(\xi_r) - R_r(\xi_r)] \ln \left( \frac{R_f(\xi_r)}{R_r(\xi_r)} \right). \quad (\text{H.24})$$

Η παραγωγή εντροπίας υπολογίζεται από τις ταχύτητες των χημικών αντιδράσεων.

Οι διακυμάνσεις της εντροπίας γύρω από την κατάσταση θερμοδυναμικής ισορροπίας αποδεικνύεται ότι ικανοποιούν την εξίσωση

$$\frac{1}{2} \delta^2 \dot{S} = \frac{d}{dt} \frac{\delta^2 S}{2} = \sum_k \delta F_k \delta J_k \geq 0, \quad (\text{H.25})$$

όπου  $\delta^2 S$  συμβολίζει τις διακυμάνσεις της εντροπίας δεύτερης τάξης και  $\delta F_k$  και  $\delta J_k$  οι διακυμάνσεις πρώτης τάξεως της θερμοδυναμικής δύναμης  $F_k$  και της αντίστοιχης ροής  $J_k$ .

### ΑΠΟΔΕΙΞΗ

Θεωρώντας την πυκνότητα εντροπίας ως συνάρτηση της πυκνότητας ενέργειας και των συγκεντρώσεων των χημικών συστατικών του συστήματος,  $s(u, \rho_i)$ ,  $i = 1, \dots, r$ , οι μεταβολές πρώτης τάξεως δίδονται από την εξίσωση

$$\delta s(u, \rho_i) = \left( \frac{\partial s}{\partial u} \right)_{\rho_i} \delta u + \sum_{i=1}^r \left( \frac{\partial s}{\partial \rho_i} \right)_u \delta \rho_i \quad (\text{H.26})$$

$$= \left( \frac{1}{T} \right) \delta u + \sum_{i=1}^r \left( -\frac{\mu_i}{T} \right) \delta \rho_i. \quad (\text{H.27})$$

Οι μεταβολές δεύτερης τάξης υπολογίζονται από τον τύπο

$$\delta^2 s(u, \rho) = \left( \frac{\partial^2 s}{\partial u^2} \right)_{\rho_i} (\delta u)^2 + 2 \sum_{i=1}^r \left( \frac{\partial^2 s}{\partial u \partial \rho_i} \right) \delta u \delta \rho_i + \sum_{ij} \left( \frac{\partial^2 s}{\partial \rho_i \partial \rho_j} \right)_u \delta \rho_i \delta \rho_j. \quad (\text{H.28})$$

Για καταστάσεις ισορροπίας οι διακυμάνσεις πρώτης τάξης είναι μηδέν. Επομένως, η παράγωγος της πυκνότητας εντροπίας ως προς τον χρόνο θα δίδεται από τη σχέση

$$\begin{aligned} \frac{d[\delta^2 s(u, \rho_i)]}{dt} = \delta^2 \dot{s}(u, \rho_i) &= 2 \left( \frac{\partial^2 s}{\partial u^2} \right)_{\rho_i} \delta u \delta \dot{u} \\ &+ 2 \sum_{i=1}^r \left( \frac{\partial^2 s}{\partial u \partial \rho_i} \right) (\delta \dot{u} \delta \rho_i + \delta u \delta \dot{\rho}_i) \\ &+ 2 \sum_{ij} \left( \frac{\partial^2 s}{\partial \rho_i \partial \rho_j} \right)_u \delta \dot{\rho}_i \delta \rho_j, \end{aligned} \quad (\text{H.29})$$

ή

$$\begin{aligned} \delta^2 \dot{s}(u, \rho_i) &= 2 \left( \frac{\partial}{\partial u} \frac{1}{T} \right) \delta u \delta \dot{u} + 2 \sum_{i=1}^r \left( \frac{\partial}{\partial \rho_i} \frac{1}{T} \right) \delta \dot{u} \delta \rho_i \\ &+ 2 \sum_{i=1}^r \left( \frac{\partial}{\partial u} \frac{-\mu_i}{T} \right) \delta u \delta \dot{\rho}_i + 2 \sum_{ij} \left( \frac{\partial}{\partial \rho_i} \frac{-\mu_j}{T} \right)_u \delta \rho_j \delta \dot{\rho}_i, \end{aligned} \quad (\text{H.30})$$

Επειδή ισχύουν

$$\delta \left( \frac{1}{T} \right) = \left( \frac{\partial}{\partial u} \frac{1}{T} \right) \delta u + \sum_i \left( \frac{\partial}{\partial \rho_i} \frac{1}{T} \right) \delta \rho_i \quad (\text{H.31})$$

και

$$\delta \left( \frac{\mu_i}{T} \right) = \left( \frac{\partial}{\partial u} \frac{\mu_i}{T} \right) \delta u + \sum_j \left( \frac{\partial}{\partial \rho_j} \frac{\mu_i}{T} \right) \delta \rho_j, \quad (\text{H.32})$$

η εξίσωση των δεύτερων μεταβολών της πυκνότητας εντροπίας γράφεται

$$\delta^2 \dot{s}(u, \rho_i) = 2 \left[ \delta \left( \frac{1}{T} \right) \delta \dot{u} + \sum_i \delta \left( \frac{-\mu_i}{T} \right) \delta \dot{\rho}_i \right]. \quad (\text{H.33})$$

Ο ρυθμός μεταβολής της εντροπίας για όλο το σύστημα υπολογίζεται ολοκληρώνοντας ως προς όλο τον όγκο

$$\delta^2 \dot{S} = 2 \int \left[ \delta \left( \frac{1}{T} \right) \delta \dot{u} + \sum_i \delta \left( \frac{-\mu_i}{T} \right)_u \delta \dot{\rho}_i \right] dV. \quad (\text{H.34})$$

Οι χρονικές μεταβολές των πυκνοτήτων ενέργειας και συγκεντρώσεων συνδέονται με τις θερμοδυναμικές δυνάμεις και ροές με τις εξισώσεις ισορροπίας

$$\dot{u} = -\nabla \vec{J}_u \quad \text{θερμική αγωγιμότητα}, \quad (\text{H.35})$$

$$\delta \dot{u} = -\nabla \delta \vec{J}_u, \quad (\text{H.36})$$

και

$$\dot{\rho}_i = -\nabla \vec{J}_i + \sum_j \nu_{ij} v_j, \quad \text{διάχυση και χημικές αντιδράσεις} \quad (\text{H'.37})$$

$$\delta \dot{\rho}_i = -\nabla \delta \vec{J}_i + \sum_j \nu_{ij} \delta v_j. \quad (\text{H'.38})$$

Τα  $\nu_{ij}$  συμβολίζουν τους στοιχειομετρικούς συντελεστές της  $i^{\text{th}}$  χημικής αντίδρασης, και  $v_i$  τις ταχύτητες αντιδράσεων. Οι μεταβολές πρώτης τάξης των  $\dot{u}$ , και  $\dot{\rho}_i$  υπολογίζονται ως προς **στάσιμες καταστάσεις**.

Χρησιμοποιώντας αυτές τις εξισώσεις και τις ταυτότητες

$$\nabla(\delta f \delta \vec{J}) = \delta f \nabla \delta \vec{J} + \delta \vec{J} \nabla \delta f, \quad (\text{H'.39})$$

και το θεώρημα του Gauss

$$\int_V (\nabla f \vec{J}) dV = \int_{\Sigma} f \vec{J} d\vec{a}, \quad (\text{H'.40})$$

ή

$$\int_V \delta f \delta \nabla \vec{J} dV + \int_V \delta \vec{J} \delta \nabla f dV = \int_{\Sigma} \delta f \delta \vec{J} d\vec{a}, \quad (\text{H'.41})$$

ο ρυθμός μεταβολής της εντροπίας γράφεται

$$\begin{aligned} \frac{1}{2} \delta^2 \dot{S} = & - \int_{\Sigma} \delta \left( \frac{1}{T} \right) \delta \vec{J}_u d\vec{a} + \int_V \delta \nabla \left( \frac{1}{T} \right) \delta \vec{J}_u dV \\ & + \int_{\Sigma} \sum_i \delta \left( \frac{\mu_i}{T} \right) \delta \vec{J}_i d\vec{a} - \int_V \sum_i \delta \nabla \left( \frac{\mu_i}{T} \right) \delta \vec{J}_i dV \\ & + \int_V \sum_i \delta \left( \frac{A_i}{T} \right) \delta v_i dV. \end{aligned} \quad (\text{H'.42})$$

$\Sigma$  είναι η επιφάνεια που περικλείει τον όγκο  $V$  και  $d\vec{a}$  το εμβαδόν της στοιχειώδους επιφάνειας. Έχουμε χρησιμοποιήσει επίσης τη σχέση  $\sum_j \nu_{ij} \delta(\mu_j/T) = \delta(A_i/T)$ . Τα επιφανειακά ολοκληρώματα μηδενίζονται διότι οι συνοριακές επιφάνειες δεν μεταβάλλονται στον χρόνο. Άρα

$$\frac{1}{2} \delta^2 \dot{S} = \int_V \delta \nabla \left( \frac{1}{T} \right) \delta \vec{J}_u dV \quad (\text{H'.43})$$

$$- \int_V \sum_i \delta \nabla \left( \frac{\mu_i}{T} \right) \delta \vec{J}_i dV \quad (\text{H'.44})$$

$$+ \int_V \sum_i \delta \left( \frac{A_i}{T} \right) \delta v_i dV \quad (\text{H'.45})$$

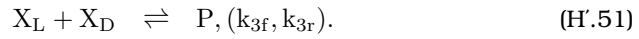
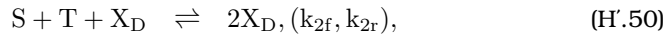
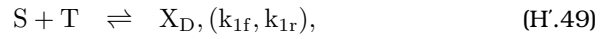
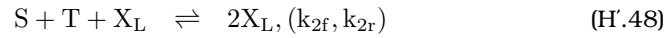
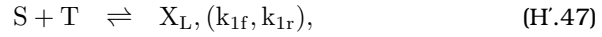
$$\frac{1}{2} \delta^2 \dot{S} = \sum_k \delta F_k \delta \vec{J}_k \geq 0. \quad (\text{H'.46})$$

**ο.ε.δ.**

## Η'.1 Ένα κινητικό μοντέλο για χειρομορφικές αντιδράσεις

Ως παράδειγμα θα μελετήσουμε τη σύνθεση δεξιόστροφων ( $X_D$ ) και αριστερόστροφων ενώσεων ( $X_L$ ) από μη-χειρομορφικά αντιδρώντα μόρια (S, T). Οι συγκεκριμένες  $[S]$ ,  $[T]$  παραμένουν σταθερές κατά τη διάρκεια της αντίδρασης, ενώ την αντίστροφη αντίδραση  $k_{3r}$  τη θεωρούμε πολύ αργή,  $k_{3r} \ll 1$ .

Το κινητικό μοντέλο είναι



Οι ταχύτητες των παραπάνω αντιδράσεων ορίζονται ως

$$R_{1f}^L = k_{1f}[S][T] \quad (\text{H'.52})$$

$$R_{1r}^L = k_{1r}[X_L] \quad (\text{H'.53})$$

$$R_{1f}^D = k_{1f}[S][T] \quad (\text{H'.54})$$

$$R_{1r}^D = k_{1r}[X_D] \quad (\text{H'.55})$$

$$R_{2f}^L = k_{2f}[X_L][S][T] \quad (\text{H'.56})$$

$$R_{2r}^L = k_{2r}[X_L]^2 \quad (\text{H'.57})$$

$$R_{2f}^D = k_{2f}[X_D][S][T] \quad (\text{H'.58})$$

$$R_{2r}^D = k_{2r}[X_D]^2 \quad (\text{H'.59})$$

$$R_{3f} = k_{3f}[X_L][X_D] \quad (\text{H'.60})$$

$$R_{3r} = k_{3r}[P] \quad (\text{H'.61})$$

Οι ταχύτητες σχηματισμού των προϊόντων  $X_L$  και  $X_D$  δίδονται από τις εξισώσεις

$$\frac{d[X_L]}{dt} = R_{1f}^L - R_{1r}^L + R_{2f}^L - R_{2r}^L - R_{3f} + R_{3r} \quad (\text{H'.62})$$

$$\frac{d[X_D]}{dt} = R_{1f}^D - R_{1r}^D + R_{2f}^D - R_{2r}^D - R_{3f} + R_{3r} \quad (\text{H'.63})$$

Η παραγωγή εντροπίας σε κάθε χημική αντίδραση υπολογίζεται ολοκληρώνοντας τις εξισώσεις Η'.24 για χρόνο  $[0, T]$  και θέτοντας,  $V = 1$ .

$$\frac{d_i S^{L(D)}}{dt} = R \left( R_f^{L(D)}[\xi_r(t)] - R_r^{L(D)}[\xi_r(t)] \right) \ln \left( \frac{R_f^{L(D)}[\xi_r(t)]}{R_r^{L(D)}[\xi_r(t)]} \right). \quad (\text{H'.64})$$

Επίσης, μπορούμε να ορίσουμε τις μεταβλητές

$$\lambda = [S][T], \quad \alpha = \frac{[X_L] - [X_D]}{2}, \quad \beta = \frac{[X_L] + [X_D]}{2} \quad (\text{H'.65})$$



και οι ταχύτητες μπορούν να γραφούν επίσης ως

$$\frac{d\alpha}{dt} = -k_{1r}\alpha + k_{2f}\lambda\alpha - 2k_{2r}\alpha\beta \quad (\text{H'.66})$$

$$\frac{d\beta}{dt} = k_{1f}\lambda - k_{1r}\beta + k_{2f}\lambda\beta - k_{2r}(\beta^2 + \alpha^2) - k_{3f}(\beta^2 - \alpha^2) \quad (\text{H'.67})$$

Το σύστημα των διαφορικών εξισώσεων, H'.62 - H'.64, επιλύεται αριθμητικά όπου και μπορούμε να παρακολουθήσουμε την ευστάθεια των λύσεων στον χρόνο.

Για τις σταθερές των ταχυτήτων παίρνουμε

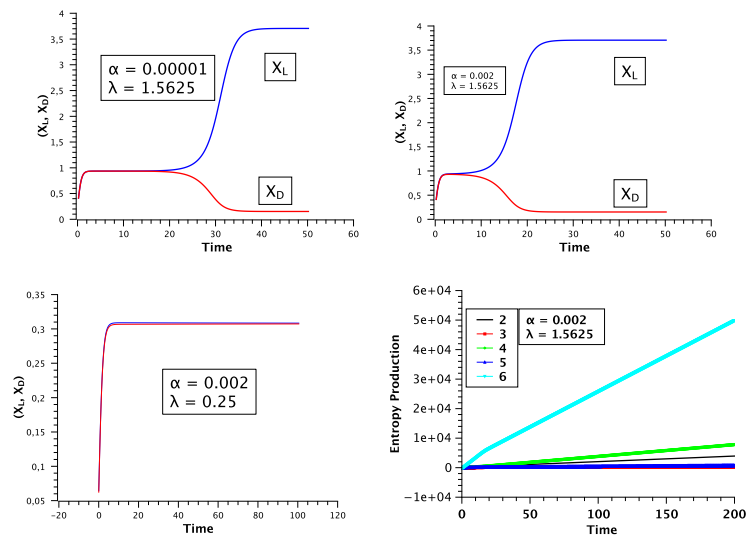
$$\begin{aligned} k_{1f} &= 0.5 \\ k_{1r} &= 0.01 \\ k_{2f} &= 0.5 \\ k_{2r} &= 0.2 \\ k_{3f} &= 1.5 \\ k_{3r} &= 0.001 \end{aligned} \quad (\text{H'.68})$$

και θεωρώντας τις αρχικές συγκεντρώσεις

$$\begin{aligned} [\text{S}] &= 0.5 \\ [\text{T}] &= [\text{S}] \\ [\text{P}] &= 0 \\ [\text{X}_D]_0 &= 0.0 \\ [\text{X}_L]_0 &= [\text{X}_D]_0 + \alpha \end{aligned} \quad (\text{H'.69})$$

τότε βρίσκουμε

Σχήμα Η.1: Η χρονική εξέλιξη των συγκεντρώσεων της δεξιόστροφης και αριστερόστροφης χημικής ένωσης σύμφωνα με το κινητικό μοντέλο [Η'.47 - Η'.51], και διάφορες τιμές των παραμέτρων  $\alpha$  και  $\lambda$ . Οι καμπύλες [2-6] αντιστοιχούν στην παραγώμενη εντροπία κατά τις χημικές αντιδράσεις [Η'.47 - Η'.51].



# Βιβλιογραφία

- [1] L. D. Landau and E. M. Lifshitz, *Statistical Physics, Chapter II*, Pergamon Press, 1970. [1](#)
- [2] David Chandler, *Introduction to Modern Statistical Mechanics*, Oxford Univ. Press, 1987. [1](#)
- [3] N.M. Hugenholtz, *C\*-algebras and statistical mechanics Operator Algebras and Applications*, (Proc. Symp. Pure Math. **38**) part2, ed. R.V. Kadison (Providence, RI: American Mathematical Society) pp. 407-465, 1982. [44](#)
- [4] D. Ruelle, *Statistical Mechanics, Rigorous Results*, London: W.A. Benjamin, 1969. [44](#)
- [5] Herbert B. Callen, *Thermodynamics and Introduction to Thermostatistics*, Second Edition, John Wiley and Sons, Inc., 1985. [75](#), [79](#)
- [6] L. Galgani and A. Scotti, *On Subadditivity and Convexity Properties of Thermodynamics Functions*, Pure and Appl. Chem. **22**, 229, 1970. [75](#), [79](#)
- [7] Robert A. Alberty, *Legendre Transforms in Chemical Thermodynamics*, Pure and Appl. Chem. **69**, 2221-2230, 1997. [75](#)
- [8] Stephen Boyd and Lieven Vandenberghe, *Convex Optimization*, Cambridge University Press, 2004. [79](#)
- [9] P. W. Atkins, *Physical Chemistry, Part I*, Crete University Press, 2000. [101](#)
- [10] Thomas Simonson, “Free Energy Calculations”, in *Computational Biochemistry and Biophysics*, edited by Oren M. Becker, Alexander D. MacKerell, Jr., Benoit Roux, and Masakatsu Watanabe Marcel Dekker, Inc., pp. 169-197, 2001. [164](#)
- [11] Daan Frenkel and Berend Smit, “Understanding Molecular Simulations: From Algorithms to Applications”, Academic Press, San Diego, CA USA, 1996. [164](#)
- [12] Christophe Chipot and Adrew Pohorille (Eds), “Free Enegy Calculations: Theory and Applications in Chemistry and Biology”, Springer - Verlag, Berlin Heidelberg, 2007. [164](#)

- [13] Dilip Kondepudi, *“Introduction to Modern Thermodynamics”*, John Wiley & Sons, Chichester, England, 2008. [171](#)

# Ευρετήριο

- έργο, 4
- Χαμιλτονιανή, 158
- Δεύτερο θερμοδυναμικό αξίωμα, 28, 48
- Γενίκευση του Δεύτερου θερμοδυναμικού αξιώματος, 29
- Πρώτο θερμοδυναμικό αξίωμα, 27, 47
- Στατιστική Μηχανική, 1
- αδιαβατική, 26, 39, 48, 117
- ακρότατο, 31, 34–36, 147
- ανύψωση του σημείου ζέσεως, 134
- αναπαράσταση, 26, 27
- ανισότητα, 30, 63, 162
- ανοικτό, 24, 47, 151
- αντιστρεπτή, 4, 26, 39, 117
- απειροστές μεταβολές, 21
- αθροιστικές ιδιότητες, 134
- βαθμίδα, 21
- βαθμοί ελευθερίας, 40
- χειρομορφικές αντιδράσεις, 176
- χημική ισορροπία, 60
- χημικό δυναμικό, 26, 53, 54, 120
- διακυμάνσεις, 32, 173
- διαλυτότητα, 134, 135
- διαμέριση, 3, 45
- εκτόνωση, 116, 117
- εκτατικές, 2, 25
- ελάχιστο, 31, 34–36, 64
- ελεύθερη ενέργεια, 34–36, 83, 119
- εντατικές, 2, 25
- εντροπία, 6, 25, 48, 114
- ενθαλπία, 33, 80
- εργο, 27, 47, 112
- εργοδική υπόθεση, 3
- εσωτερική ενέργεια, 24, 46
- ευσταθής κατάσταση, 33, 74
- εξίσωση, 136
- γενίκευση, 37
- γραμμικές, 25
- γραμμομοριακά κλάσματα, 40, 122
- γραμμομοριακές ποσότητες, 96, 120
- ιχνος, 158
- ιδανικά διαλύματα, 133
- ιδανικό αέριο, 7, 111
- ισόχωρες μεταβολές, 81
- ισόθερμη, 116
- ισοβαρής συντελεστής θερμικής διαστολής, 32
- ισορροπία μαζών, 30, 60
- ισορροπία μηχανική, 30, 60
- ισορροπία θερμική, 30, 60
- κανόνας του μοχλού, 137
- κατάσταση ισορροπίας, 1
- κβαντική μηχανική, 158
- κλασική μηχανική, 159
- κλειστό, 24, 47, 151
- κοίλη συνάρτηση, 49, 162
- κυρτή συνάρτηση, 88, 97
- μέγιστο, 28
- μέθοδος πολλαπλασιαστών, 30
- μέθοδος της Θερμοδυναμικής Ολοκλήρωσης, 162
- μερικές γραμμομοριακές ποσότητες, 40
- μερική πίεση, 123
- μερικός γραμμομοριακός όγκος, 90
- μετασηματισμοί, 33, 75
- μη-αντιστρεπτή, 4, 26, 117
- μη-τέλειο διαφορικό, 4
- μη-περιορισμούς, 59

- μηδενικού βαθμού, 25  
 μονότονος συνάρτηση, 49  
 μονωμένο, 45, 47, 48  
 μονωμένο σύστημα, 24, 45  
 νόμος των φάσεων, 40  
 ολικό διαφορικό, 21  
 ολοκλήρωμα των Διαμορφώσεων, 161  
 ομαλή συνάρτηση, 24  
 ομογενείς συναρτήσεις, 2, 25, 143  
 ορισμοί, 24  
 φάσεις, 96  
 πίεση, 26, 53, 54  
 παράδειγμα, 66, 67, 69  
 πεπερασμένες μεταβολές, 21  
 περιβάλλον, 24  
 περιορισμούς, 59  
 πραγματικά διαλύματα, 133  
 προσθετικές, 25  
 σύστημα, 24  
 σωματιδιακή συγκέντρωση, 24  
 συλλογή ισόθερμη-ισοβαρής, 156  
 συλλογή κανονική, 154  
 συλλογή μεγαλοκανονική, 155  
 συλλογή μικροκανονική, 151  
 συνάρτηση επιμερισμού, 154  
 συναρτήσεις καταστάσεων, 3, 28  
 συντελεστής, 66  
 συντελεστής ισόθερμης συμπίεσότητας, 32  
 συντελεστής ισοεντροπικής συμπίεσότητας, 32  
 συνθήκες ισορροπίας και ευστάθειας, 29  
 συζυγείς, 54  
 συζυγείς μεταβλητές, 26, 141  
 τέλει διαφορικό, 4, 21, 141  
 τρίτο θερμοδυναμικό αξίωμα, 29, 58  
 τυπική απόκλιση, 152  
 θεώρημα, 143  
 θεώρημα μεταβολών, 163  
 θεμελιώδης εξίσωση, 26  
 θερμότητα, 4, 27, 47  
 θερμοχωρητικότητα, 65, 112  
 θερμοχωρητικότητα υπό σταθερά πίεση, 32  
 θερμοχωρητικότητα υπό σταθερό όγκο, 31  
 θερμοδυναμικές σχέσεις, 38  
 θερμοκρασία, 26, 53, 54  
 Avogadro, 1  
 Bogoliubov, 162  
 Boltzmann, 25, 167  
 Bose-Einstein, 159  
 Clausius-Clapeyron, 100, 120  
 Clausius, 30, 63  
 Duhem-Jougeut, 73  
 Duhem, 41, 107  
 Euler, 2, 53, 143  
 Fermi-Dirac, 159  
 Gibbs-Duhem, 38, 89  
 Gibbs-Helmholtz, 129  
 Gibbs, 25, 35, 40, 84, 96, 104, 132  
 Gradient, 21, 28, 31  
 Helmholtz, 34, 83, 104, 154, 160, 162  
 Hessian, 21, 28, 31, 43, 147  
 Hess, 131  
 Jacobians, 148  
 Joule-Thomson, 82  
 Kirchhoff, 131  
 Lagrange, 30, 59, 145, 152  
 Legendre, 33, 75, 141, 157  
 Lyapunov, 33, 74  
 Maxwell, 36, 37, 88, 93, 141  
 Planck, 159  
 Raoult, 133  
 Schrödinger, 158  
 Taylor, 5, 21, 43, 153  
 concave, 37, 49, 88  
 convex, 37, 49, 88  
 fluctuations, 58  
 unconstrained, 28, 34-36, 64  
 van der Waals, 129  
 van't Hoff, 136