

ΕΝΤΡΟΠΙΑ ΚΑΙ ΤΟ 2ο ΘΕΡΜΟΔΥΝΑΜΙΚΟ ΑΞΙΩΜΑ

Μη αντιστρεπτά φαινόμενα

Η ενέργεια διατηρείται και στη χρονικά αντίστροφη μεταβολή, όμως αυτή ποτέ δεν συμβαίνει ...

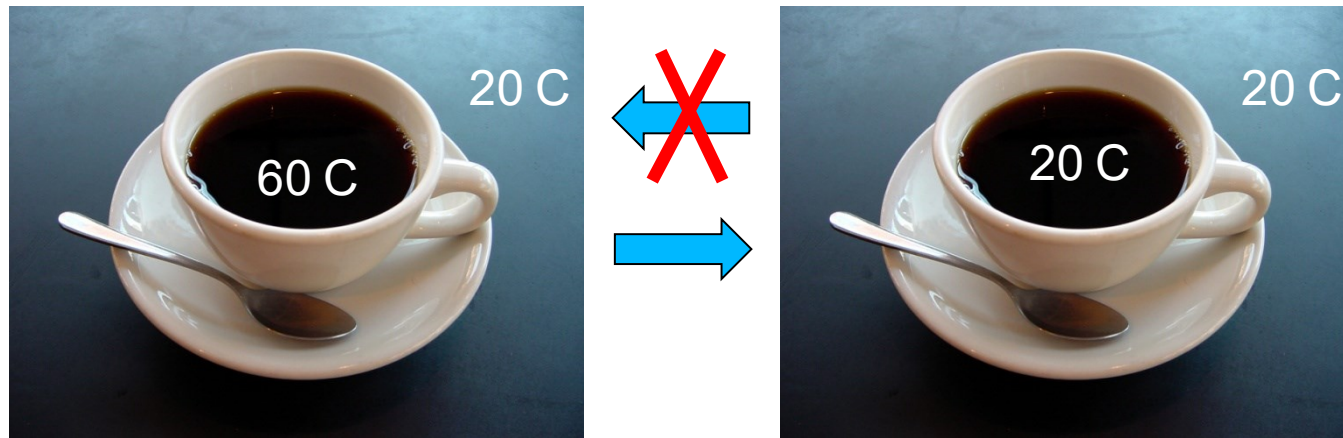
π.χ. – Δεν μπορούμε να κατασκευάσουμε το αεικίνητο.

- Ζεστό ρόφημα σε ένα φλιτζάνι. Κρυώνει παίρνοντας τη θερμοκρασία του περιβάλλοντος και όχι αντίστροφα.



Αεικίνητο είναι μια (υποθετική) μηχανή που βρίσκεται για πάντα σε κίνηση χωρίς να δαπανάται ενέργεια για να συνεχιστεί η κίνηση του.

ΒΑΣΙΚΟ ΕΡΩΤΗΜΑ

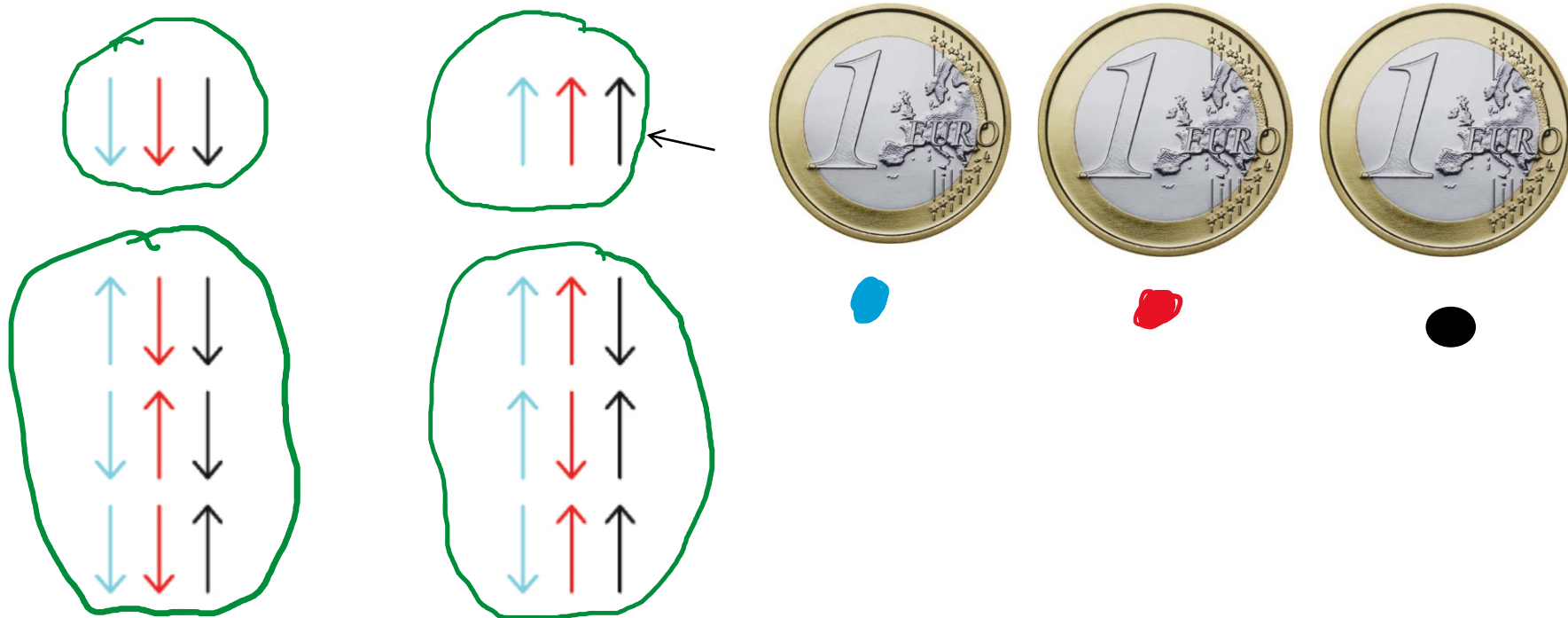


Μη αντιστρεπτή διεργασία

Γιατί κάποιες διεργασίες, που ικανοποιούν
την διατήρηση της ενέργειας
ΔΕΝ συμβαίνουν;

ΕΝΤΡΟΠΙΑ ΚΑΙ ΤΟ 2ο ΘΕΡΜΟΔΥΝΑΜΙΚΟ ΑΞΙΩΜΑ

Ρίχνουμε 3 νομίσματα Κορώνα- Γράμματα:



Οι πιθανές καταστάσεις στο πείραμα ρίψης τριών νομισμάτων όπου με βέλη προς τα πάνω και προς τα κάτω σημειώνονται η κορώνα και τα γράμματα αντίστοιχα.

Πιθανά αποτελέσματα (4 Μακροκαταστάσεις)	Πιθανές καταστάσεις (8 Μικροκαταστάσεις= 2^3)
3 κορώνα 0 γράμματα	1 (ΚΚΚ)
2 κορώνα 1 γράμματα	3 (ΚΚΓ, ΚΓΚ, ΓΚΚ)
1 κορώνα 2 γράμματα	3 (ΚΓΓ, ΓΚΓ, ΓΓΚ)
0 κορώνα 3 γράμματα	1 (ΓΓΓ)

ΕΝΤΡΟΠΙΑ ΚΑΙ ΤΟ 2ο ΘΕΡΜΟΔΥΝΑΜΙΚΟ ΑΞΙΩΜΑ

Για N νομίσματα

Πλήθος πιθανών αποτελεσμάτων (μακροκαταστάσεις) = $N + 1$

Πλήθος μικροκαταστάσεων = 2^N (Αν $N = 100$, ο αριθμός αυτός είναι περίπου ίσος με 10^{30} , αριθμός που ξεπερνά το πλήθος των πρωτονίων στο σώμα μας!)

Όσα, όμως, νομίσματα και να στρίψουμε, ο αριθμός που αντιστοιχεί στις μακροκαταστάσεις με την υψηλότερη τάξη (όλα κορώνα ή όλα γράμματα) παραμένει πάντα ίσος με 1.

Επομένως, για 100 νομίσματα, το γεγονός να συμβεί ένα τέτοιο γεγονός υψηλής τάξης, δηλαδή όλα τα νομίσματα να έρθουν κορώνα ή όλα γράμματα, είναι ουσιαστικά αδύνατο.

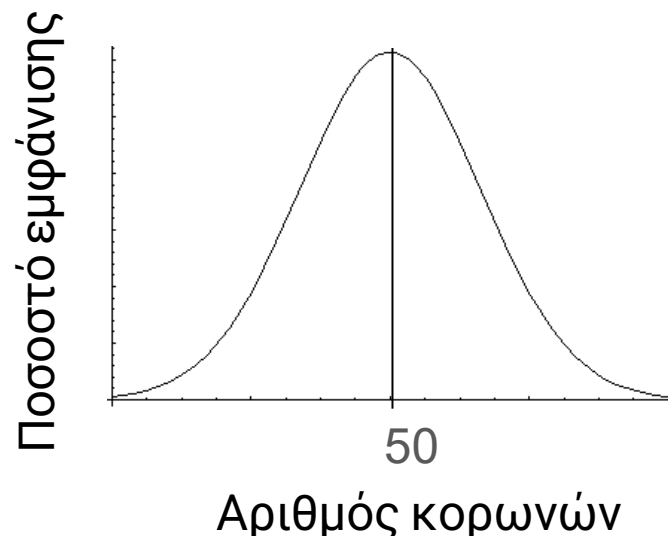
Το να στρίψουμε 100 νομίσματα και να έρθουν 100 κορώνες είναι ισοδύναμο με το να ξαναζεσταθεί αυθόρμητα ένα φλυτζάνι καφέ που έχει κρυώσει, απορροφώντας θερμότητα από τον περιβάλλοντα αέρα του δωματίου!

ΕΝΤΡΟΠΙΑ ΚΑΙ ΤΟ 2ο ΘΕΡΜΟΔΥΝΑΜΙΚΟ ΑΞΙΩΜΑ

Ποιά από τα 101 αποτελέσματα είναι όμως τα πιο πιθανά στο πείραμα της ρίψης των 100 νομισμάτων;

Περισσότερες πιθανότητες το αποτέλεσμα 50 κορώνες και 50 γράμματα.

Η θεωρία πιθανοτήτων μάς λέει ότι εάν το πείραμα επαναληφθεί πολλές φορές, **περίπου στο 90% αυτών των επαναλήψεων θα εμφανίζονται οι κορώνες στα 45 έως 55 από τα 100 νομίσματα**. Η κατανομή των πιθανών αποτελεσμάτων θα εκτείνεται συμμετρικά γύρω από μια αρκετά οξεία κορυφή στο 50.



ΣΤΑΤΙΣΤΙΚΗ ΦΥΣΙΚΗ ΚΑΙ ΘΕΡΜΟΔΥΝΑΜΙΚΗ

Μακροκατάσταση ενός συστήματος είναι η θερμοδυναμική του κατάσταση, που καθορίζεται από τον αριθμό σωματιδίων, τον όγκο, την θερμοκρασία και την πίεση.

Μικροκατάσταση ενός συστήματος ονομάζουμε καθεμία από τις τεράστιες σε πλήθος καταστάσεις που μπορεί να βρεθεί το σύστημα και περιγράφεται από το σύνολο των διεγερμένων καταστάσεων των ατόμων του.

Κάθε μακροκατάσταση μπορεί να επιτευχθεί με πολύ μεγάλο αριθμό συνδυασμών μικροκαταστάσεων.

Θεμελιώδες αξίωμα της στατιστικής μηχανικής: Όλες οι επιτρεπτές μικροκαταστάσεις (δηλαδή εκείνες που ικανοποιούν τη διατήρηση της ενέργειας) ενός συστήματος σε ισορροπία είναι ισοπίθανες.

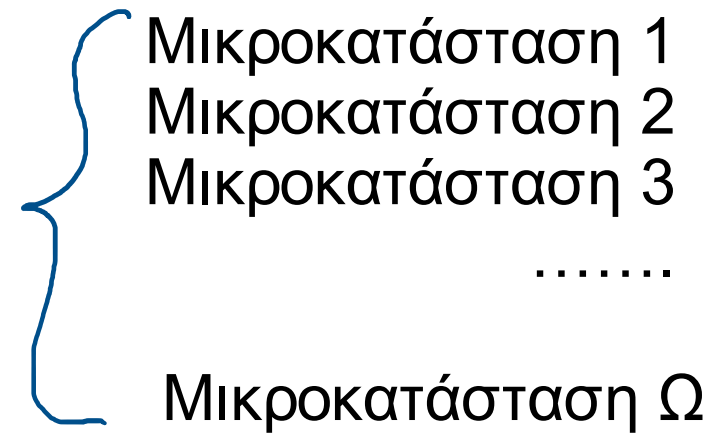
Οι μικροκαταστάσεις ενός φυσικού συστήματος είναι το ανάλογο των 2^N διαφορετικών πιθανών «καταστάσεων» στο πείραμα ρίψης νομισμάτων.

ΕΝΤΡΟΠΙΑ ΚΑΙ ΤΟ 2ο ΘΕΡΜΟΔΥΝΑΜΙΚΟ ΑΞΙΩΜΑ

Ωστόσο, όπως ακριβώς και στο πείραμα ρίψης νομισμάτων, αυτό που είναι πιο σημαντικό είναι τα «αποτελέσματα»: πόσες κορώνες θα πάρουμε και με ποια πιθανότητα από τη ρίψη N νομισμάτων. Η λεπτομέρεια, ποιο συγκεκριμένο νόμισμα ήρθε κορώνα ή γράμματα, δεν είναι σημαντική.

Στο φυσικό σύστημα που εξετάζουμε και αποτελείται από τεράστιο πλήθος ατόμων, το ανάλογο του αποτελέσματος, όπως ορίστηκε για τη ρίψη νομισμάτων είναι η **μακροκατάσταση**. Αυτή καθορίζεται από το πλήθος των ατόμων σε κάθε επιτρεπτή διεγερμένη στάθμη, γνωστό και ως αριθμός *κατάληψης*.

Μακροκατάσταση \rightarrow



Ω = πλήθος μικροκαταστασεων
που αντιστοιχουν σε μια μακροκατασταση (= Στατιστικό Βάρος)

ΕΝΤΡΟΠΙΑ ΚΑΙ ΤΟ 2ο ΘΕΡΜΟΔΥΝΑΜΙΚΟ ΑΞΙΩΜΑ

Σε μια συγκεκριμένη μακροκατάσταση αντιστοιχούν, γενικά, πολλές μικροκαταστάσεις.

Επειδή, όλες οι μικροκατάστάσεις είναι ισοπίθανες, η πιθανότητα μιας συγκεκριμένης μακροκατάστασης θα εξαρτάται μόνο από το πλήθος των μικροκαταστάσεων που αντιστοιχούν σε αυτή.

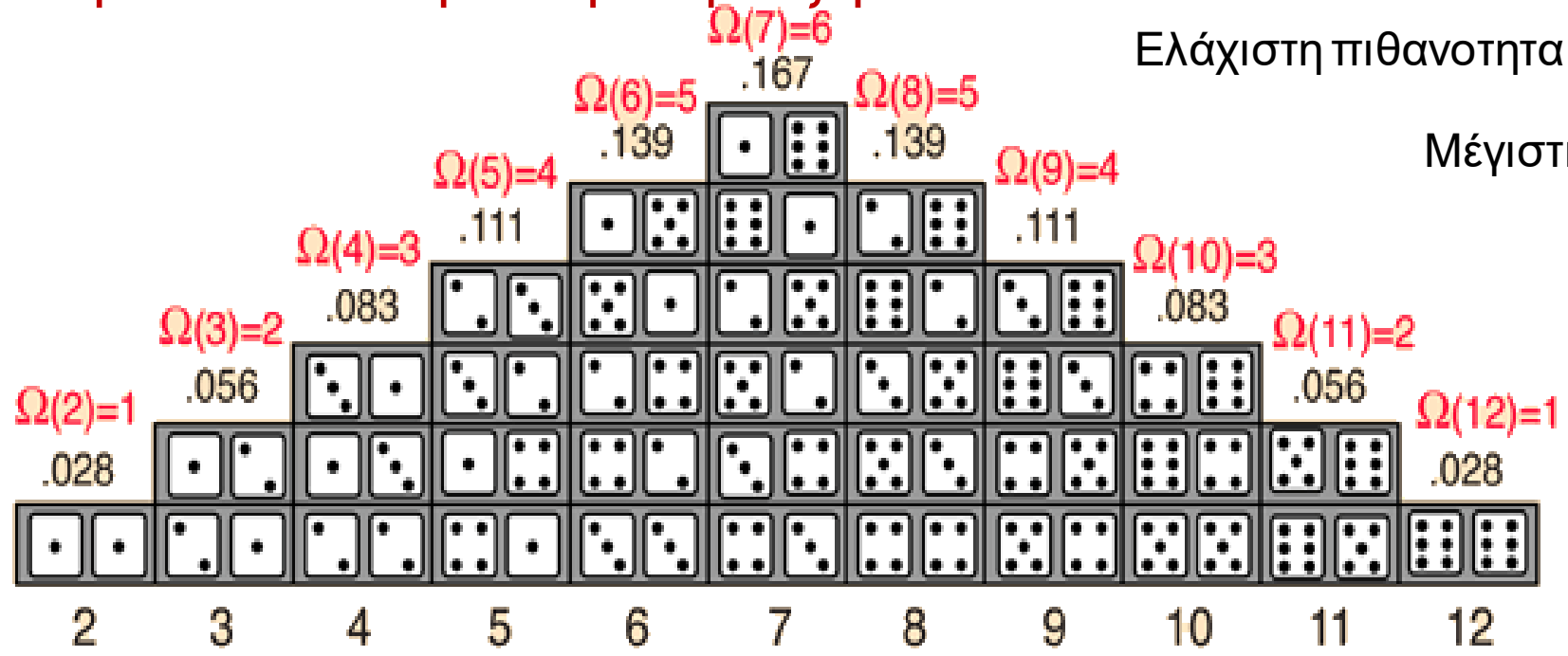
Έτσι, όπως και στο πείραμα της ρίψης νομισμάτων, κάποιες μακροκαταστάσεις προκύπτουν από μικρό πλήθος μικροκαταστάσεων και επομένως η πιθανότητά τους είναι πολύ μικρή, ενώ άλλες από πολύ μεγάλο πλήθος μικροκαταστάσεων και επομένως έχουν και μεγάλη πιθανότητα να συμβούν.

Παράδειγμα: τάβλι
 Πιο πιθανό είναι το άθροισμα
 μιας ζαριάς να είναι 7,
 επειδή έχει το μεγαλύτερο Ω.



Μικροκατάσταση = τί δείχνει το κάθε ζάρι

Μακροκατάσταση = άθροισμα ζαριών



Ελάχιστη πιθανότητα (άσσοι – εξάρεις)

Μέγιστη πιθανότητα (7)

Total number of microstates: 36

Total number of macrostates: 11

ΕΝΤΡΟΠΙΑ ΚΑΙ ΤΟ 2ο ΘΕΡΜΟΔΥΝΑΜΙΚΟ ΑΞΙΩΜΑ

Το πλήθος των μικροκαταστάσεων που αντιστοιχούν σε μια δεδομένη μακροκατάσταση συμβολίζεται ως Ω , γνωστό και ως **στατιστικό βάρος** του συστήματος

Ορίζεται ως **εντροπία του συστήματος** το μέγεθος:

$$S = k_B \cdot \ln \Omega$$

Αυτός είναι ο στατιστικός ορισμός της εντροπίας
Που εισήχθη από τον Boltzmann (1872-1875)
και γράφτηκε στην μορφή αυτή από τον Planck το 1900

όπου k_B είναι η σταθερά Boltzmann.

Μονάδες εντροπίας = ενέργεια/θερμοκρασία (μονάδες θερμοχωρητικότητας)

Η εντροπία ορίζεται έτσι ως στατιστική συνάρτηση των αριθμών κατάληψης και των κβαντικών αριθμών ενός συστήματος, έμμεσα όμως, εξαρτάται από τα μακροσκοπικά καταστατικά μεγέθη του, όπως η πίεση, η θερμοκρασία και ο όγκος. **Εντροπία: ΚΑΤΑΣΤΑΤΙΚΟ ΜΕΓΕΘΟΣ**

Η εντροπία δίνει την πιθανότητα κατάληψης μια συγκεκριμένης μακροκατάστασης, δεδομένης της ολικής ενέργειας και άλλων διατηρήσιμων μεγεθών του συστήματος.

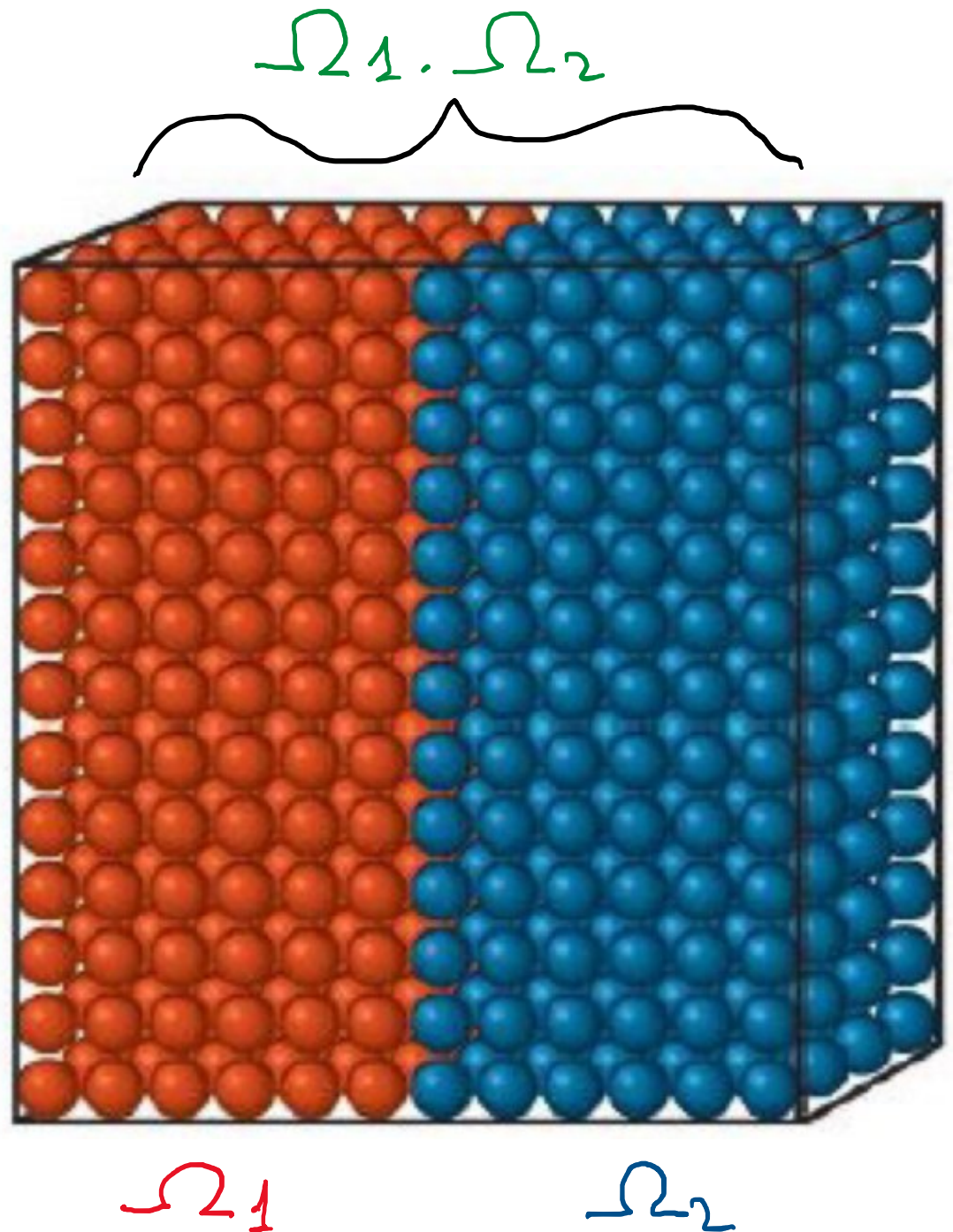
$$\Omega_{\text{total}} = \Omega_1 \cdot \Omega_2$$

$$S_{\text{total}} = k \cdot \ln \Omega_{\text{total}} =$$

$$k \ln(\Omega_1 \cdot \Omega_2) =$$

$$k \cdot \ln \Omega_1 + k \ln \Omega_2 =$$

$$= \underline{S_1 + S_2}$$



ΕΝΤΡΟΠΙΑ ΚΑΙ ΤΟ 2ο ΘΕΡΜΟΔΥΝΑΜΙΚΟ ΑΞΙΩΜΑ

$$S = k_B \cdot \ln \Omega$$

Το δεύτερο θερμοδυναμικό αξίωμα δηλώνει ότι η συνολική εντροπία στις μεταβολές ενός απομονωμένου συστήματος πάντα θα αυξάνεται,

$$\Delta S \geq 0$$

$\Delta S = 0$ ισχύει μόνο στην ειδική περίπτωση των **αντιστρεπτών μεταβολών***.

Με άλλα λόγια, η συνολική εντροπία ενός απομονωμένου συστήματος ποτέ δεν ελαττώνεται.

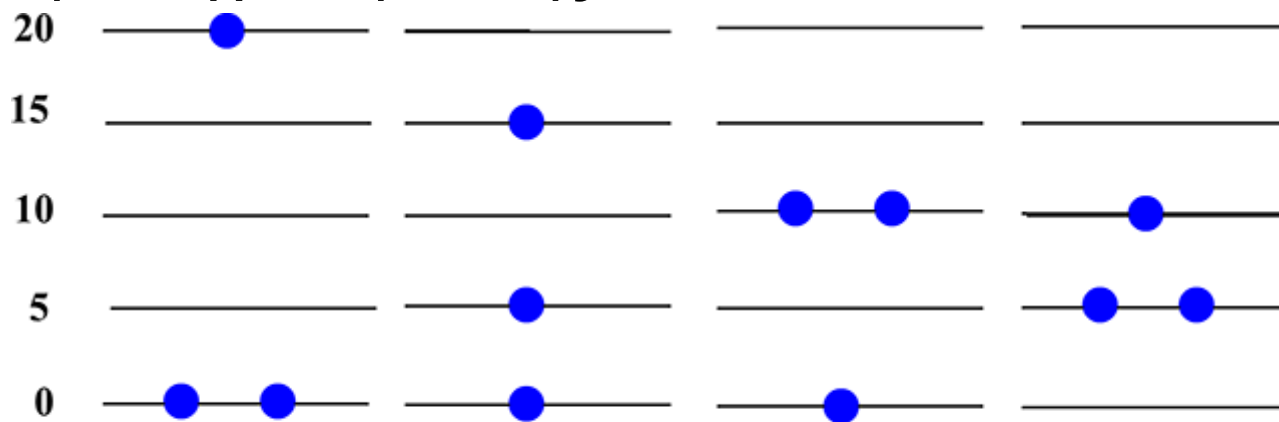
*Αντιστρεπτή μεταβολή: μία θερμοδυναμική διεργασία που γίνεται τόσο αργά, ώστε το σύστημα περνά από διαδοχικές καταστάσεις θερμικής ισορροπίας με το περιβάλλον. Μία αντιστρεπτή μεταβολή μπορεί να συμβεί και προς τις δύο κατευθύνσεις και το σύστημα να επανέλθει στην αρχική κατάσταση. Είναι μία ιδεατή κατάσταση, ανέφικτη στην πράξη, εφικτή μόνο προσεγγιστικά.

ΕΝΤΡΟΠΙΑ ΚΑΙ ΤΟ 2ο ΘΕΡΜΟΔΥΝΑΜΙΚΟ ΑΞΙΩΜΑ

Το 2^ο θερμοδυναμικό αξίωμα αποτελεί ένα αξίωμα της στατιστικής, σχετικά με τις πιθανότητες των αριθμών κατάληψης ενεργειακών σταθμών.

Η εσωτερική ενέργεια ενός συστήματος μεταβάλλεται με προσφορά έργου από ή προς το σύστημα ή/και με εισροή ή εκροή θερμότητας.

Για εφικτά γεγονότα, **είναι πιθανότερο να συμβεί εκείνο που έχει τις περισσότερες μικροκαταστάσεις**. Το πλήθος των διαφορετικών μικροκαταστάσεων μιας συγκεκριμένης μακροκατάστασης συνδέεται εγγενώς με την «τυχειότητα» της.



Π.χ έχουμε 3 μορια που το καθένα μπορεί να βρισκεται σε μια από τις παραπάνω 5 ενεργειακές σταθμες. Υπάρχουν 4 δυνατές μικροκαταστάσεις που δίνουν ολική ενέργεια $E=20 \text{ eV}$

ΕΝΤΡΟΠΙΑ ΚΑΙ ΤΟ 2ο ΘΕΡΜΟΔΥΝΑΜΙΚΟ ΑΞΙΩΜΑ

Η φύση της μηχανικής ενέργειας είναι περισσότερο «οργανωμένη» και λιγότερο «τυχαία», συγκριτικά με τη θερμική ενέργεια.

Σύμφωνα με το 2ο θερμοδυναμικό αξίωμα, αν και μπορεί σε κάποια περίπτωση οι ποσότητες των δύο μορφών ενέργειας να είναι αρχικά ίσες, **η στατιστική κατευθύνει αντιδράσεις ή άλλα γεγονότα προς τη μετατροπή μηχανικής σε θερμική ενέργεια, έτσι ώστε να μεγιστοποιήσει την εντροπία.**

Ένα γενικό συμπέρασμα είναι ότι, **όποτε η εντροπία ενός απομονωμένου συστήματος αυξάνεται, η ποσότητα της ενέργειας του που μπορεί να αποδώσει έργο, μειώνεται.**

Η αύξηση της εντροπίας υποβαθμίζει την ωφελιμότητα της ενέργειας

ΕΝΤΡΟΠΙΑ ΚΑΙ ΤΟ 2ο ΘΕΡΜΟΔΥΝΑΜΙΚΟ ΑΞΙΩΜΑ



Κλασική Θερμοδυναμική

Εντροπία (Entropy) = «εν + τροπή»

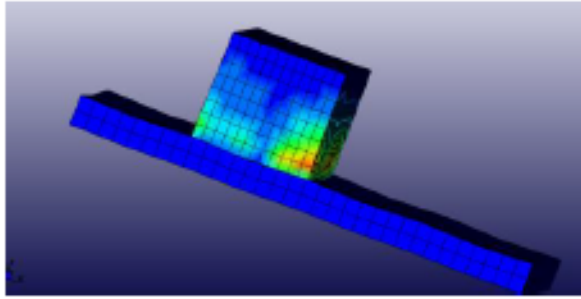
Την εισήγαγε το 1865 ο Γερμανός Φυσικός Rudolf Clausius για να εκφράσει ποσοτικά την ικανότητα αλλαγής (τροπής) ενός συστήματος (όπως η θερμότητα που ρέει από περιοχές υψηλής θερμοκρασίας σε περιοχές χαμηλότερης θερμοκρασίας) και να προσδιορίσει κατά πόσο μια θερμοδυναμική διαδικασία μπορεί να συμβεί αυθόρμητα.

2ο ΘΕΡΜΟΔΥΝΑΜΙΚΟ ΑΞΙΩΜΑ

Καμιά φυσική μεταβολή δεν είναι δυνατή στην οποία η ολική εντροπία μειώνεται, όταν συμπεριληφθούν όλα τα συστήματα που λαμβάνουν μέρος στη μεταβολή.

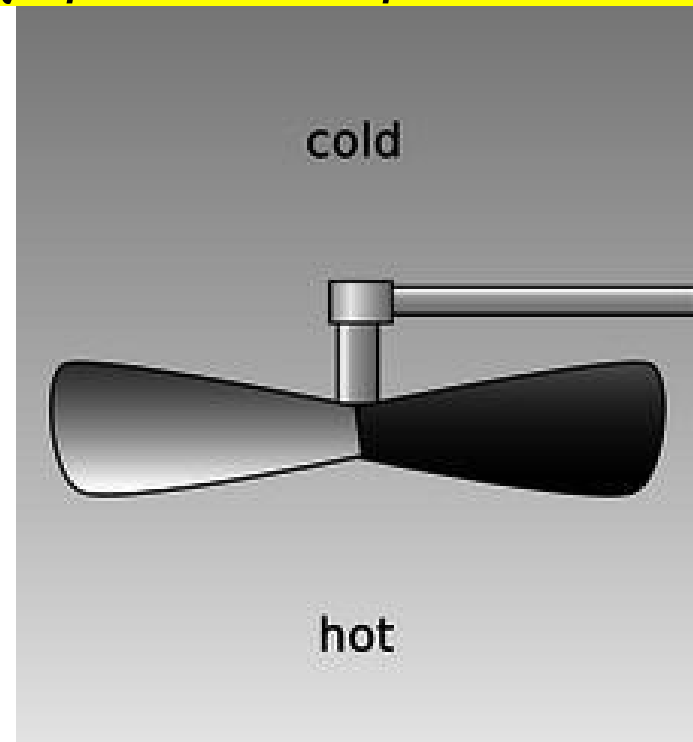
ΜΗ ΑΝΤΙΣΤΡΕΠΤΕΣ ΜΕΤΑΒΟΛΕΣ

Παράδειγμα Ι.

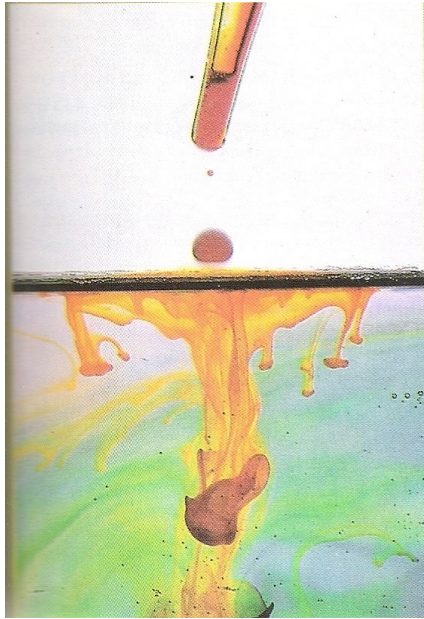


Όλα τα σώματα που ολισθαίνουν στο τέλος ηρεμούν, αφού η κινητική τους ενέργεια χάνεται εντελώς εξαιτίας αυτού που καλούμε τριβή, της διαδικασίας δηλαδή, κατά την οποία η μηχανική ενέργεια μετατρέπεται σε θερμότητα. **Η ενέργεια δεν χάνεται.** ΌΜΩΣ, από τη στιγμή που ένα ολισθαίνον σώμα έλθει σε ηρεμία, **ποτέ δεν έχει συμβεί η εσωτερική ενέργεια του σώματος καθώς και του περιβάλλοντός του να μεταφερθεί αυθόρμητα πίσω στο σώμα με τη μορφή μηχανικής ενέργειας η οποία θα το κάνει να κινηθεί ξανά.** Παρόλο που η ενέργεια θα διατηρείτο στην περίπτωση που θα συνέβαινε αυτή η αντίστροφη διαδικασία, δεν είναι ποτέ δυνατόν τυχαίες θερμικές κινήσεις των μορίων του σώματος να μετατραπούν σε «οργανωμένη» ενέργεια όπως είναι η κινητική ενέργεια ενός κινούμενου σώματος, στην οποία όλα τα μόρια του μεταφέρονται μαζί προς συγκεκριμένη κατεύθυνση. **Η διαδικασία αυτή είναι μη αντιστρεπτή.** Είναι αδύνατο, όλα τα μόρια του σώματος αυθόρμητα να συντονίσουν την κίνησή τους ώστε να οδηγήσουν σε κίνηση όλο το σώμα ξανά.

Παράδειγμα ανάμειξης ζεστού και κρύου νερού: Θα μπορούσαμε να χρησιμοποιήσουμε το ζεστό και το κρύο νερό ως δεξαμενές υψηλής και χαμηλής θερμοκρασίας αντίστοιχα μιας θερμικής μηχανής και να κερδίσουμε κάποιο μηχανικό έργο. Αλλά από τη στιγμή που το ζεστό και το κρύο έχουν αναμειχθεί και έχει αποκατασταθεί ομοιόμορφη θερμοκρασία, η ευκαιρία της μετατροπής θερμότητας σε μηχανικό έργο έχει χαθεί ανεπιστρεπτί. Το χλιαρό νερό δεν πρόκειται να διαχωριστεί από μόνο του σε θερμότερα και ψυχρότερα μέρη.



Εντροπία και τυχαιότητα – Μίξη δύο υγρών



Με την ανάμειξη των δύο υγρών (φυσική μη αντιστρεπτή μεταβολή) η συνολική εντροπία αυξάνεται γιατί **αυξάνεται η αταξία του συστήματος**. Ο αριθμός των πιθανών μικρο - καταστάσεων (πιθανών συνδυασμών της θέσης και της ταχύτητας των μορίων) αυξάνεται, επειδή έχουμε **δύο είδη μορίων σε ανάμειξη**. Το άθροισμα των πιθανών συνδυασμών των σχετικών θέσεων μεταξύ των μορίων του κάθε υγρού ξεχωριστά είναι μικρότερο από τον συνολικό αριθμό πιθανών συνδυασμών μετά την ανάμειξη, επειδή τώρα **κάθε μόριο μπορεί να περιβάλλεται και από διαφορετικά μόρια (του άλλου υγρού)**. Έτσι η επιστροφή στην αρχική κατάσταση είναι πολύ απίθανη (εως αδύνατη), όπως όταν ανακατεύουμε τα χαρτιά μιας τράπουλας που αρχικά ήταν 'τακτοποιημένα'.

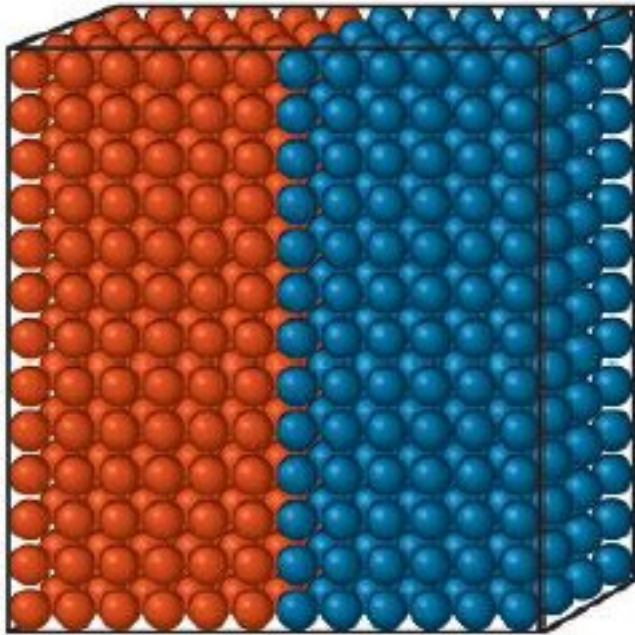
$$\Omega_{αρχ} = \Omega_1 \cdot \Omega_2$$

$$\Omega_{τελ} > \Omega_1 \cdot \Omega_2$$

$$S_{αρχική} = S_1 + S_2$$

$$S_{τελική} > S_{αρχική}$$

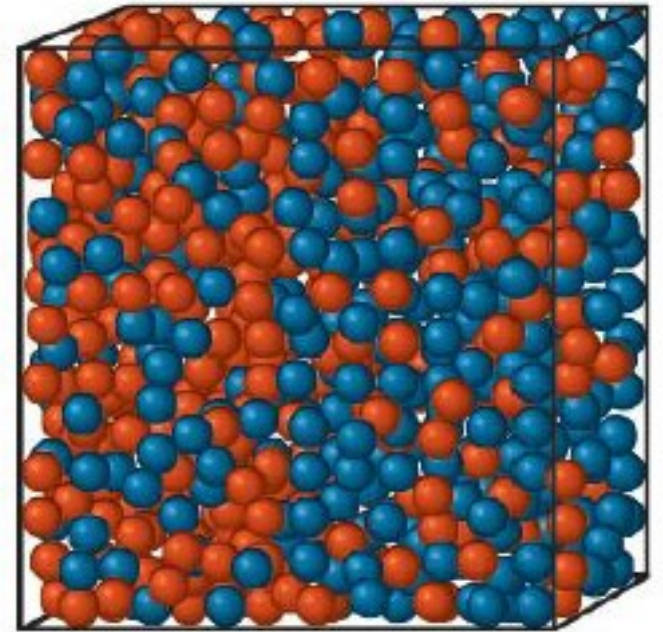
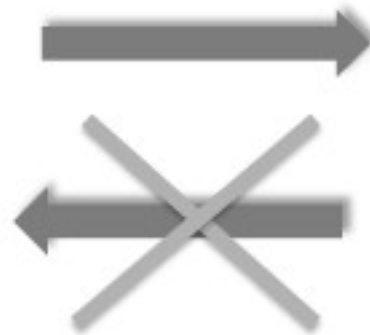
ΑΠΟΜΟΝΩΜΕΝΟ ΣΥΣΤΗΜΑ



ΖΕΣΤΟ

ΚΡΥΟ

Χρονική εξέλιξη
Το βέλος του χρόνου



ΣΕ ΘΕΡΜΙΚΗ ΙΣΟΡΡΟΠΙΑ

$U_{αρχική}$

=

$U_{τελική}$

$S_{αρχική}$

<

$S_{τελική}$

Οι περιπτώσεις ανάμιξης ουσιών σε διαφορετικές θερμοκρασίες ή η ροή θερμότητας από υψηλότερη σε χαμηλότερη θερμοκρασία είναι χαρακτηριστικά παραδείγματα **όλων των φυσικών (δηλ. μη αντιστρεπτών μεταβολών)**.

Ερώτηση: Εξηγήστε πώς οι έννοιες της εντροπίας και του 2ου θερμοδυναμικού αξιώματος μας διδάσκουν ότι είναι πολύ δύσκολο να αντιστρέψουμε την ρύπανση του φυσικού μας περιβάλλοντος, αφού αυτή έχει συμβεί.

ΕΝΤΡΟΠΙΑ ΚΑΙ ΤΟ 2ο ΘΕΡΜΟΔΥΝΑΜΙΚΟ ΑΞΙΩΜΑ

Κλασικός Θερμοδυναμικός Ορισμός της Εντροπίας

Ορίζουμε την **απειροστή μεταβολή της εντροπίας dS κατά την διάρκεια μιας αντιστρεπτής μεταβολής σε απόλυτη θερμοκρασία T**

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

Απειροστή (πολύ μικρή)
Αντιστρεπτή ισόθερμη μεταβολή

Μονάδες: 1 J/K ή 1 kcal/K .

Συχνά εκφράζεται και με γραμμομοριακές μονάδες $\text{kcal}/(\text{mol}\cdot\text{K})$.

Ο ορισμός αυτός της εντροπίας αναφέρεται σε **μεταβολές της και όχι σε απόλυτες τιμές της** (όπως αυτός της στατιστικής μηχανικής).

Εντροπία = Καταστατικό Μέγεθος (ας θυμηθούμε τον στατιστικό ορισμό, όπου σχετίζεται με τον αριθμό των μικροκαταστάσεων)

Όταν ένα σύστημα μεταβαίνει από μια αρχική κατάσταση με εντροπία S_1 σε μια τελική κατάσταση με εντροπία S_2 , **η μεταβολή $\Delta S = S_2 - S_1$, δεν εξαρτάται από τη διαδρομή αλλά μόνο από την αρχική και τελική κατάσταση.**

Οι δύο ορισμοί της εντροπίας είναι
ισοδύναμοι!
[Στατιστικός - Θερμοδυναμικός]

Μία απόδειξη για το ιδανικό αέριο μπορείτε να δείτε στο
βίντεο:

<https://www.khanacademy.org/science/physics/thermodynamics/laws-of-thermodynamics/v/reconciling-thermodynamic-and-state-definitions-of-entropy>

ΕΝΤΡΟΠΙΑ ΚΑΙ ΤΟ 2ο ΘΕΡΜΟΔΥΝΑΜΙΚΟ ΑΞΙΩΜΑ

Κλασική Θερμοδυναμική

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

Απειροστή Αντιστρεπτή Ισόθερμη μεταβολή (γι αυτό γράφουμε dQ)

ΓΕΝΙΚΗ ΠΕΡΙΠΤΩΣΗ: ΜΗ ΑΝΤΙΣΤΡΕΠΤΕΣ ΜΕΤΑΒΟΛΕΣ

$$\text{2ο Θερμοδυναμικό Αξίωμα: } dS \geq \frac{dQ}{T}$$

Σε ένα απομονωμένο σύστημα $dQ = 0$.

Συνέπεια: Σε ένα απομονωμένο σύστημα $dS \geq 0$

«η εντροπία του σύμπαντος αυξάνεται»

ΠΡΟΣΟΧΗ!!! T = ΑΠΟΛΥΤΗ ΘΕΡΜΟΚΡΑΣΙΑ

Το γεγονός ότι η εντροπία είναι μια συνάρτηση της κατάστασης του συστήματος μόνο, μας δείχνει πώς να υπολογίζουμε τις μεταβολές της εντροπίας σε μη αντιστρεπτές φυσικές μεταβολές (καταστάσεις μη ισορροπίας) για τις οποίες η $\Delta S = \Delta Q/T$ δεν ισχύει.

Απλά επινοούμε μια διαδρομή η οποία συνδέει την αρχική και την τελική κατάσταση που δίνονται και η οποία αποτελείται αποκλειστικά από αντιστρεπτές μεταβολές ισορροπίας.

Στην συνέχεια υπολογίζουμε την ολική μεταβολή της εντροπίας για τη διαδρομή αυτή.

Όπως και με την εσωτερική ενέργεια, στη θερμοδυναμική ορίζεται **μόνο η μεταβολή της εντροπίας σε μια δεδομένη φυσική μεταβολή.**

Μπορούμε αυθαίρετα να αποδώσουμε μια τιμή στην εντροπία ενός συστήματος σε μια συγκεκριμένη κατάσταση αναφοράς και στη συνέχεια να υπολογίσουμε την εντροπία οποιασδήποτε άλλης κατάστασης ως προς την κατάσταση αναφοράς.

ΠΑΡΑΔΕΙΓΜΑ

Το λιώσιμο του πάγου στο ποτήρι της εικόνας αποτελεί ένα παράδειγμα της αύξησης της εντροπίας σε ένα μικρό σύστημα. Το θερμοδυναμικό αυτό σύστημα αποτελείται από το περιβάλλον (το δωμάτιο σε συνήθη θερμοκρασία) και το ποτήρι που περιέχει αρχικά 10 παγάκια και καθόλου νερό σε υγρή φάση.



Σε αυτό το σύστημα θερμότητα από το περιβάλλον που βρίσκεται σε $T = 298 \text{ K}$ μεταφέρεται στο ψυχρότερο σύστημα του πάγου που τήκεται σε υγρό νερό και βρίσκεται στη σταθερή θερμοκρασία τήξης πάγου $T = 273 \text{ K}$.

Η αύξηση της εντροπίας του συστήματος νερού πάγου είναι $Q/273 \text{ K}$. Η θερμότητα Q είναι εκείνη που απαιτείται για την τήξη του πάγου: $Q = m_{\pi} L_f$. Η θερμότητα τήξης του πάγου είναι $L_f = 3,34 \times 10^5 \text{ J/kg}$.

Έτσι, π.χ για 10 παγάκια 10 g το καθένα η αύξηση της εντροπίας του συστήματος νερού-πάγου είναι:

$$\Delta S = S_2 - S_1 = \frac{Q}{T} = \frac{10 \cdot 10 \cdot 10^{-3} \cdot 3,34 \cdot 10^5 \text{ J}}{273 \text{ K}} = 122,34 \text{ J / K}$$

Αυτή η αύξηση αντιστοιχεί σε αύξηση της αταξίας όταν τα μόρια του νερού μεταβαίνουν από μία διατεταγμένη κατάσταση κρυσταλλικού στερεού στην κατά πολύ πιο άτακτη κατάσταση του υγρού.

ή καλύτερα στο «άπλωμα» και την τελική κατανομή της ενέργειας ευρύτερα σε όλη την περιοχή που καταλαμβάνει το υγρό νερό μέσα στο ποτήρι συγκριτικά με την αρχική περισσότερο τοπικά εντοπισμένη ενέργεια στη διάταξη του πάγου.

Σε οποιαδήποτε ισόθερμη αντιστρεπτή μεταβολή η μεταβολή της εντροπίας είναι ίση προς το πηλίκιο της θερμότητας που διαδίδεται προς την απόλυτη θερμοκρασία. Εάν πάγωνε αντίστοιχη μάζα νερού (100 g), η μεταβολή στην εντροπία θα ήταν πάλι η ίδια: $\Delta S = - 122,34 \text{ J/K}$

Θα πρέπει να τονιστεί ότι η εντροπία του περιβάλλοντος (δωματίου) μειώνεται λιγότερο από την αύξηση της εντροπίας του συστήματος νερού-πάγου. Η θερμοκρασία δωματίου των 298 K είναι υψηλότερη από αυτή των 273 K και επομένως:

$$\Delta S_{\text{περιβάλλοντος}} = Q/298 \text{ K} < \Delta S_{\text{σύστημα νερού-πάγου}} = Q/273 \text{ K}$$

(μείωση)

(αύξηση)

η ολική τελική εντροπία μετά από ένα αυθόρμητο γεγονός είναι πάντα μεγαλύτερη από την αρχική της τιμή.

Ένα σύστημα αποτελείται από δυο άτομα, καθένα από τα οποία μπορεί να κατέχει οποιαδήποτε από δυο ενεργειακές στάθμες:

$$E_1 = -2 \text{ eV} \text{ και } E_2 = -1 \text{ eV}. (1 \text{ eV} = 1,6 \cdot 10^{-19} \text{ J})$$

α) Τι ονομάζουμε εσωτερική ενέργεια του συστήματος; Ποιες είναι οι δυνατές τιμές της συνολικής εσωτερικής ενέργειας (μακροκαταστάσεις) του συγκεκριμένου συστήματος (σε Joule);

β) Για κάθε μια από τις παραπάνω μακροκαταστάσεις ενέργειας αναφέρετε (η σχεδιάστε) τις δυνατές μικροκαταστάσεις του συστήματος και υπολογίστε το στατιστικό βάρος Ω για την κάθε περίπτωση.

γ) Ποιες είναι οι δυνατές τιμές της συνολικής εντροπίας του συστήματος (σε Joule /K);

Λύση:

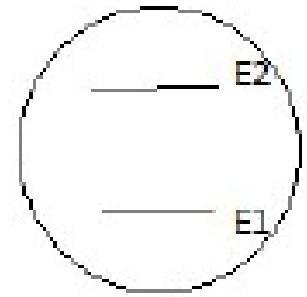
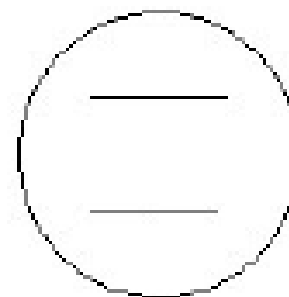
1 μακροκατάσταση με ενέργεια -4 eV $\Omega = 1$

1 μακροκατάσταση με ενέργεια -3 eV $\Omega = 2$

1 μακροκατάσταση με ενέργεια -2 eV $\Omega = 1$

Δυνατές τιμές εντροπίας $S = k \cdot \ln \Omega$

$$S_1 = S_3 = k \cdot \ln 1 = 0, S_2 = k \cdot \ln 2 = 0,96 \cdot 10^{-23} \text{ J/K}$$



Θέμα εξετάσεων

Ένα στρώμα πάγου εμβαδού 1 m^2 και πάχους 10 cm , σε αρχική θερμοκρασία $T_0 = 0^\circ \text{ C}$, λιώνει σε 48 ώρες. Η θερμοκρασία του περιβάλλοντος είναι επίσης 0° C . Να υπολογιστεί η μέση ισχύς P_π της ηλιακής ακτινοβολίας που απορροφάται από τον πάγο (ανά m^2) για να λιώσει (σε W , όπου $1 \text{ W} = 1 \text{ J/s}$). Ποια η μεταβολή της εντροπίας κατά την μεταβολή πάγος – νερό; Πάρτε προσεγγιστικά $\rho_{\text{πάγου}} = 1000 \text{ Kg/m}^3$. $L_f = 3,34 \cdot 10^5 \text{ J/Kg}$.

Λύση: Θέλουμε την μάζα του πάγου. Μπορούμε να βρούμε τον όγκο.

$$V = 1 \text{ m}^2 \cdot 0,1 \text{ m} = 0,1 \text{ m}^3 .$$

Η μάζα του πάγου θα είναι $m_{\text{πάγου}} = \rho_{\text{πάγου}} \cdot V = 100 \text{ Kg}$.

$$\begin{aligned} \text{Θερμότητα για το λιώσιμο } 1 \text{ m}^2 \text{ πάγου } \Delta Q &= m_{\text{πάγου}} \cdot L_f = \\ &= 100 \cdot 3,34 \cdot 10^5 = 3,34 \cdot 10^7 \text{ J}. \end{aligned}$$

$$\text{Ισχύς/m}^2 = \Delta Q / \Delta t = 3,34 \cdot 10^7 / (48 \cdot 3600) = 3,34 \cdot 10^7 / 1,73 \cdot 10^5 \sim 200 \text{ W/m}^2.$$

$$\Delta S = \Delta Q / T = 3,34 \cdot 10^7 / 273 = 1,22 \cdot 10^5 \text{ J/K}$$

Υπολογισμός εντροπίας όταν η θερμοκρασία μεταβάλλεται

Υπολογίστε την μεταβολή της εντροπίας μάζας νερού 1 Kg που θερμαίνεται από τους 27 °C στους 87 °C. $c_{\text{νερού}} = 4200 \text{ J/Kg.K}$

Λύση: Ξέρουμε ότι η εντροπία είναι καταστατικό μέγεθος, άρα δεν εξαρτάται από την διαδρομή.

Υποθέτουμε λοιπόν μία διαδρομή όπου η θέρμανση γίνεται τόσο αργά, ώστε το νερό να περνά από διαδοχικές καταστάσεις ισορροπίας, που σε κάθε μια η θερμοκρασία αυξάνει κατά πολύ μικρή ποσότητα dT . Σε κάθε τέτοια μικρή μεταβολή, το νερό απορροφά θερμότητα $dQ = m.c.dT$.

Σε κάθε τέτοια μεταβολή, από θερμοκρασία T σε θερμοκρασία $T+dT$, η αύξηση της εντροπίας είναι $dS = m.c.dT/T$. Μπορούμε να γράψουμε αυτή την σχέση με την υπόθεση ότι το $dT \ll T$.

Αν προσθέσουμε όλες τις συνεισφορές στην εντροπία από όλες αυτές τις πολύ μικρές μεταβολές, θα έχουμε την ολική μεταβολή της εντροπίας.

Δηλ. $\Delta S = \sum_i dS_i = \sum_i m.c.dT/T_i$ όπου ο δείκτης i αντιστοιχεί στα διαδοχικά βήματα της διαδικασίας της θέρμανσης.

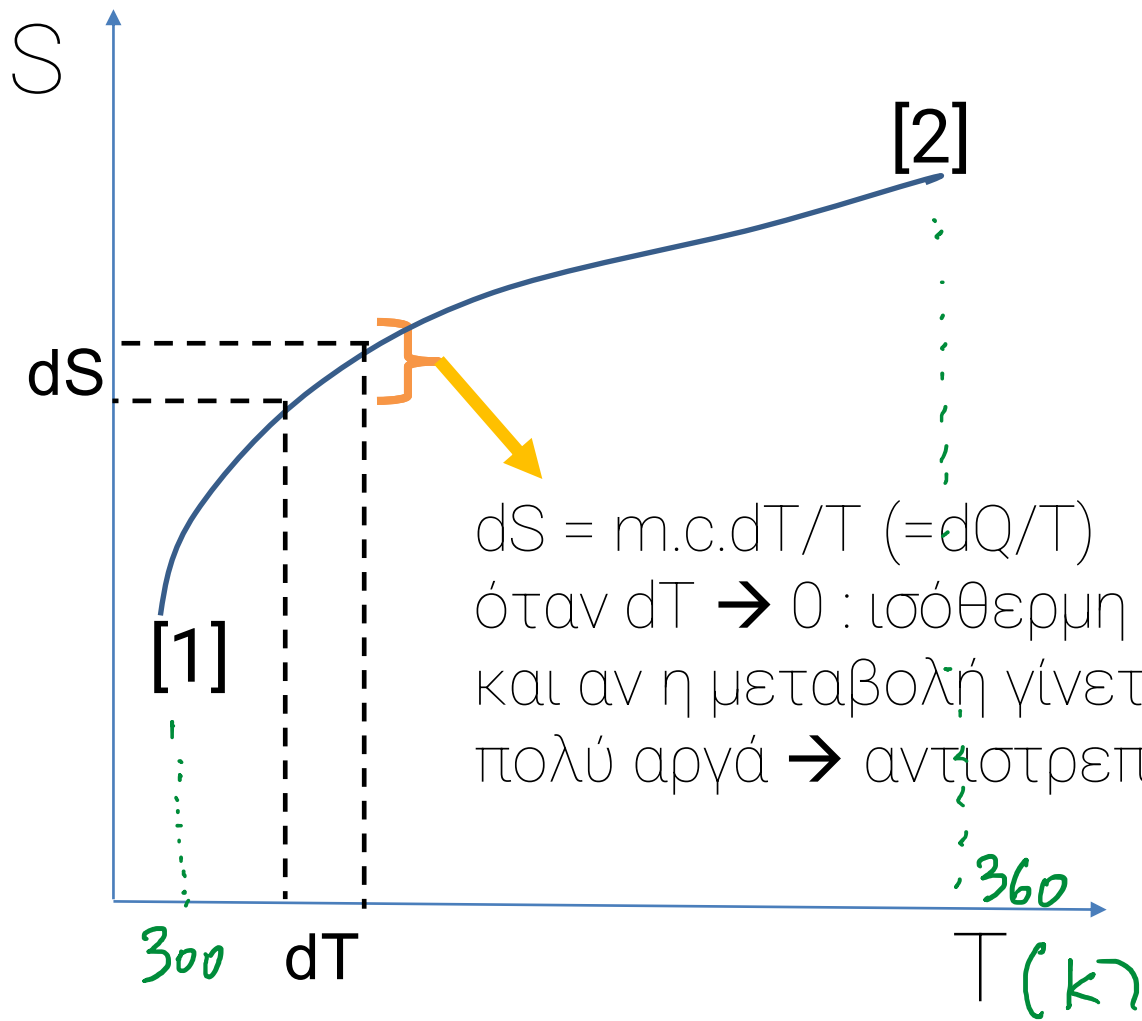
Όταν $dT \rightarrow 0$, το άθροισμα δίνεται μαθηματικά από ένα ολοκλήρωμα:

$$\Delta S = m.c. \int_{T_{\alpha\rho\chi}}^{T_{\tau\varepsilon\lambda}} \frac{dT}{T} = m.c. (\ln T_{\tau\varepsilon\lambda} - \ln T_{\alpha\rho\chi}) = 1.4200.(\ln 360 - \ln 300) =$$

$$1.4200.0,18 = 766 \text{ J/K}$$

$$27^{\circ}\text{C} = 300\text{K}$$

$$87^{\circ}\text{C} = 360\text{K}$$



$$dS = m \cdot c \cdot dT / T \quad (=dQ/T)$$

όταν $dT \rightarrow 0$: ισόθερμη

και αν η μεταβολή γίνεται

πολύ αργά \rightarrow αντιστρεπτή

$$\Delta S = m \cdot c \cdot \sum_i \frac{dT}{T_i}$$

Σε κάθε βήμα, όταν $dT \rightarrow 0$

$T \sim$ σταθερή και ισχύει η ισότητα στην σχέση ορισμού της εντροπίας

$$\Delta S = m \cdot c \cdot \sum_i \frac{dT}{T_i}$$

Στο όριο $dT \rightarrow 0$, το άθροισμα γίνεται «συνεχές» και αναπαρίσταται από το ολοκλήρωμα

$$\Delta S = m \cdot c \cdot \int_1^2 \frac{dT}{T}$$

$$\Delta S = S_2 - S_1 = m \cdot c \cdot (\ln T_2 - \ln T_1) = m \cdot c \cdot (\ln T_2 / T_1) = m \cdot c \cdot \ln(360/300) \sim 766 \text{ J/K}$$

Νερό → θέρμανση, αλλαγές φάσης

Αλλαγή φάσης:

Άλλα στην εντροπία =

$$= Q_b/T_b = m \cdot L_b/T_b$$

Q_b : Θερμότητα εξαέρωσης (βρασμού)

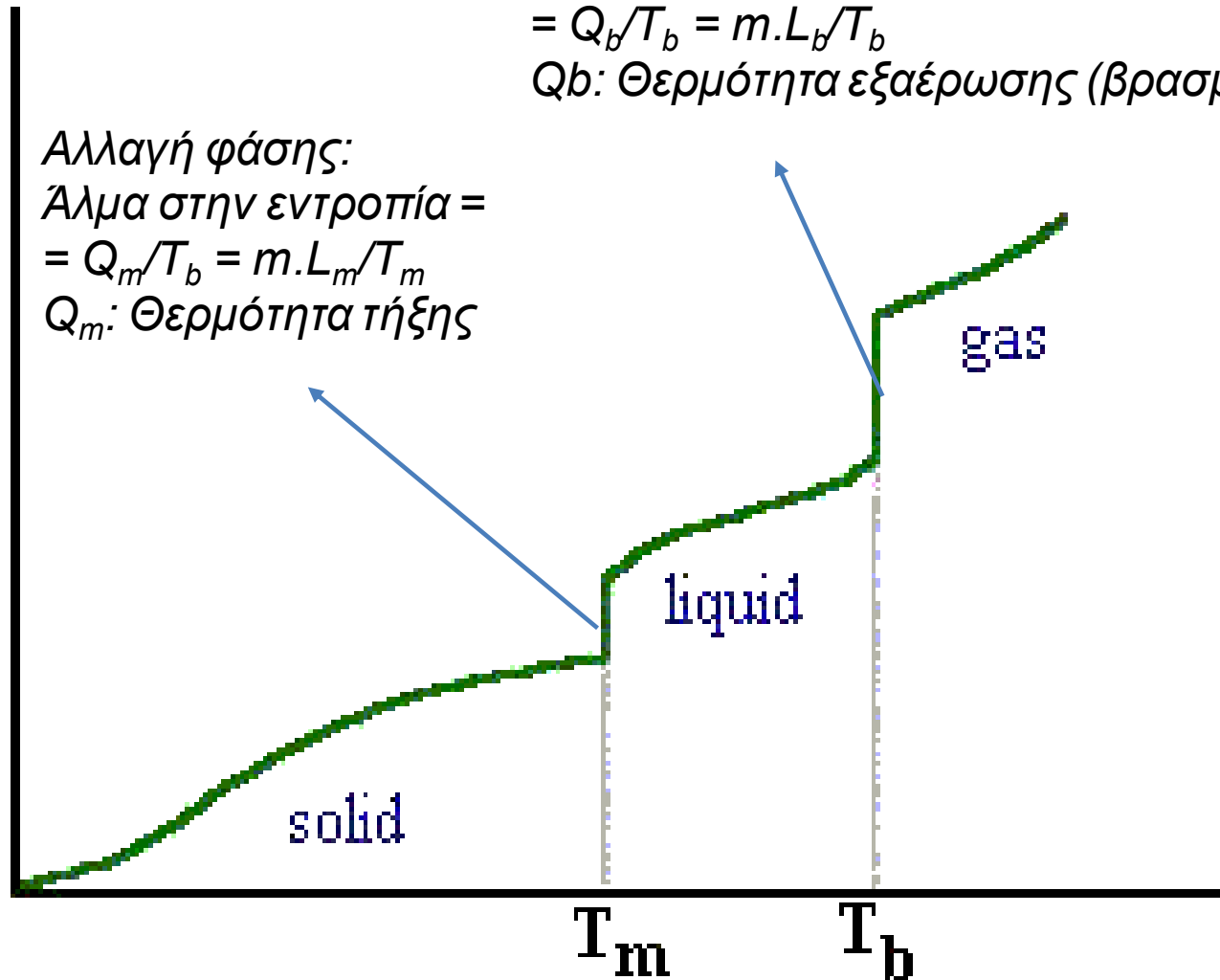
Αλλαγή φάσης:

Άλλα στην εντροπία =

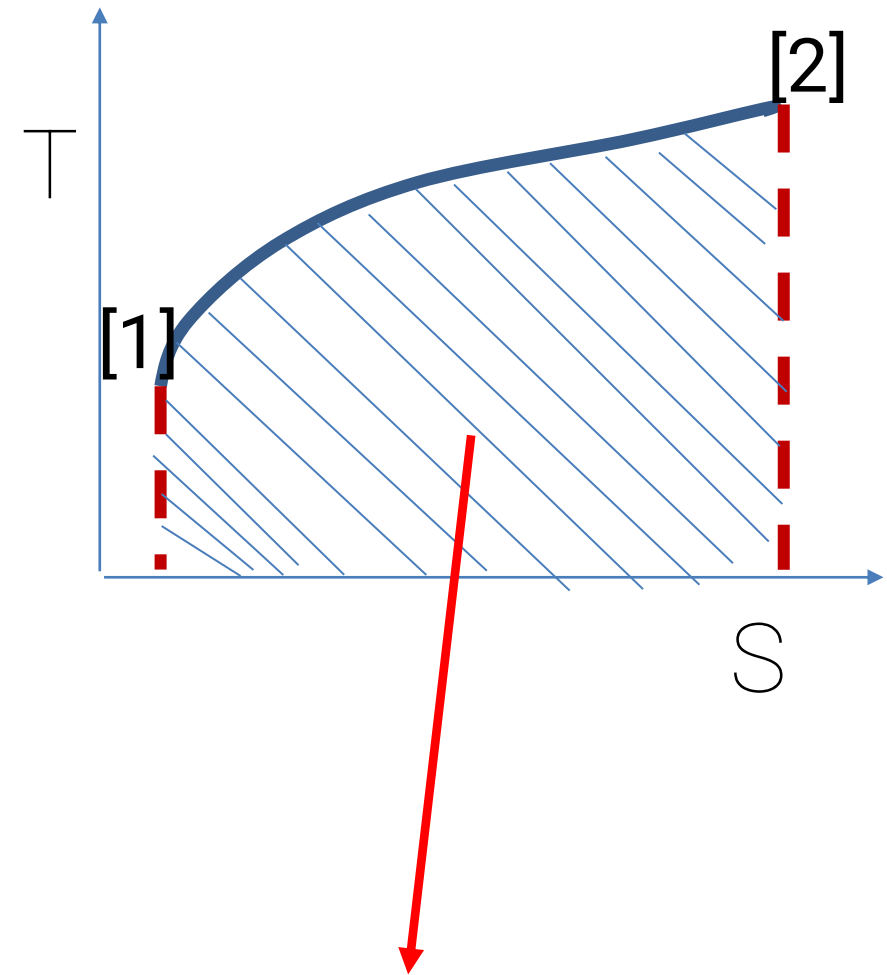
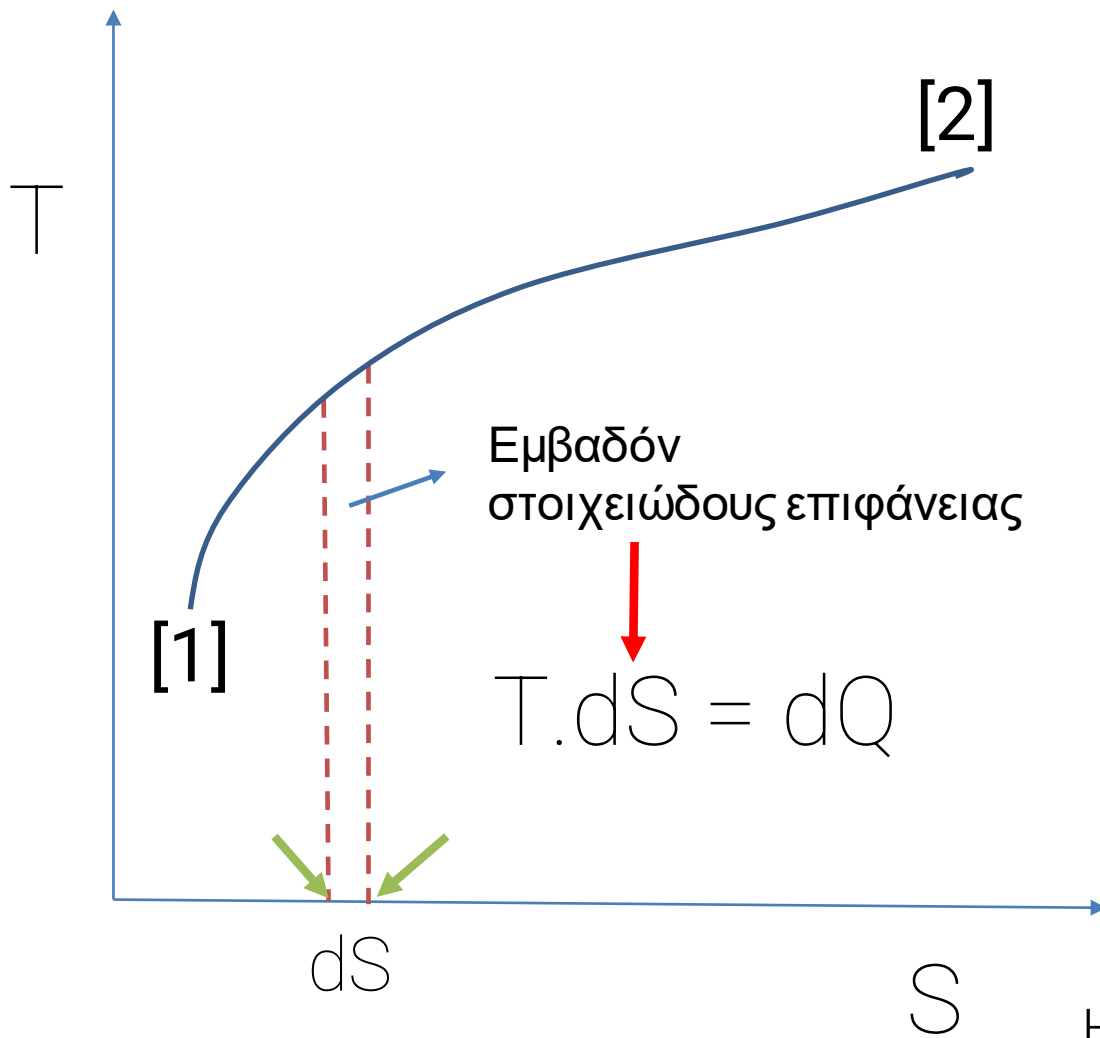
$$= Q_m/T_m = m \cdot L_m/T_m$$

Q_m : Θερμότητα τήξης

Entropy
(S)



Temperature (T)



Η επιφάνεια κάτω από την καμπύλη $T(S)$ μας δίνει την ολική θερμότητα που έρρευσε προς το σύστημά μας κατά την μεταβολή $[1] \rightarrow [2]$

...αν χαράξουμε την καμπύλη $T(S)$

3) Μια ατσάλενια ράβδος (ειδ. θερμότητας $c = 0,113 \text{ cal/g K}$), μάζας 5 Kg και θερμοκρασίας 300°C βυθίζεται στη θάλασσα (άπειρη θερμοχωρητικότητα) που έχει θερμοκρασία 27°C .

α. Ποια η μεταβολή ΔU της εσωτερικής ενέργειας ; (1)της ράβδου (2)της θάλασσας

β. Ποια η μεταβολή ΔS της εντροπίας της ράβδου; Ποια η φυσική σημασία του προσήμου του ΔS ;

γ. Ποια η μεταβολή ΔS της εντροπίας του σύμπαντος; Ποια η φυσική σημασία του προσήμου του ΔS ;

α. Δεν παράγεται έργο, άρα $\Delta U_p = \Delta Q_p = m_p \cdot c_p \cdot \Delta T = 5 \cdot 0,113 \cdot 4186 \cdot (27 - 300) = - 646 \text{ kJ}$

β. $\Delta S_p = m_p \cdot c_p \cdot \ln(300/573) = 5 \cdot 0,113 \cdot 4186 \cdot (-,65) = -1537,3 \text{ J/K}$

γ. $\Delta S_\theta = \Delta Q_\theta / T = - \Delta Q_p / T = 646.000 / 300 = 2150 \text{ J/K}$

$$\Delta s_{\text{σμπαν}} = \Delta S_p + \Delta S_\theta = + 613 \text{ J/K}$$