

Ενότητα 3

Το 1ο Θερμοδυναμικό Αξίωμα

Οι όροι έργο, θερμότητα και ενέργεια, θα πρέπει να κατανοηθούν πολύ καλά από το φοιτητή, προτού εισαχθεί το 1ο Θερμοδυναμικό Αξίωμα.

3.1. Έργο

Εάν ένα σύστημα υφίσταται μετατόπιση κάποιου ορίου του με την επενέργεια κάποιας δύναμης, τότε λέμε ότι παράγεται έργο, που είναι ίσο με το γινόμενο της δύναμης επί τη συνιστώσα της μετατόπισης στην κατεύθυνση του ανύσματος της δύναμης. Εάν ένα σύστημα σαν σύνολο εξασκεί μία δύναμη στο περιβάλλον του, και συμβεί μία μετατόπιση των ορίων του συστήματος, το έργο που γίνεται από ή προς το σύστημα λέγεται εξωτερικό έργο. Υπάρχει βέβαια και το εσωτερικό έργο, που μπορεί να γίνεται από ένα τμήμα του συστήματος σε ένα άλλο τμήμα, αλλά αυτό το είδος έργου δεν απασχολεί καθόλου τη Θερμοδυναμική. Μόνο το έργο που περιλαμβάνει αλληλεπίδραση μεταξύ του συστήματος και του περιβάλλοντός του είναι σημαντικό.

Ας δούμε μερικά παραδείγματα:

Εάν ένα ηλεκτρικό στοιχείο είναι σε ανοικτό κύκλωμα, οποιεσδήποτε μεταβολές συμβαίνουν μέσα στο στοιχείο (πχ διάχυση), δεν συνοδεύονται από παραγωγή έργου. Εάν όμως το στοιχείο συνδεθεί σε εξωτερικό κύκλωμα και δώσει ηλεκτρικό ρεύμα, τότε μπορεί πχ να περιστρέψει ένα ρότορα ενός κινητήρα, και να σηκώσει ένα βάρος ή να συσπειρώσει ένα ελατήριο.

Έργο σε υδροστατικό σύστημα

Ας θεωρήσουμε ένα αέριο που περιέχεται σε ένα κύλινδρο, με ένα έμβολο πάνω στο οποίο μπορεί να επιδράσει και το σύστημα, και το περιβάλλον του.

Εάν ο κύλινδρος έχει διατομή A , τότε η δύναμη που ασκεί το αέριο στο έμβολο είναι $p \cdot A$. Το περιβάλλον ασκεί επίσης μία αντίθετης φοράς δύναμη στο έμβολο (πχ που μπορεί να οφείλεται σε τριβές, ή συνδυασμό τριβών και ενός ελατηρίου συμπίεσης). Το σύστημα φυσικά δε χρειάζεται να γνωρίζει την προέλευση της αντίδρασης αυτής.

Αυτό που πρέπει οπωσδήποτε να ισχύει, είναι ότι η αντίδραση αυτή θα πρέπει να είναι λίγο μικρότερη από τη δύναμη $p \cdot A$ (οιονει-στατική μεταβολή).

Εάν λοιπόν το έμβολο κινηθεί κατά dx , τότε το σύστημα παράγει έργο:

$$dW = -p A dx \quad (1)$$

ή

$$dW = -p dV \quad (2)$$

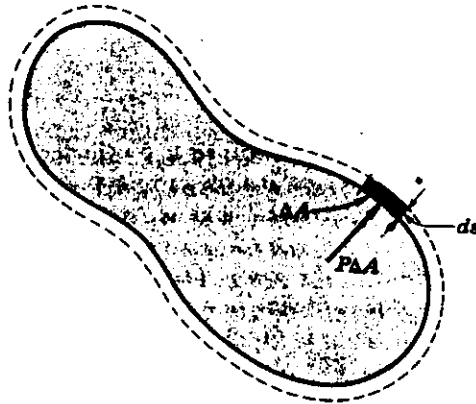
Φυσικά, όπως φαίνεται από το Σχ.3.1, η σχέση αυτή είναι γενική, και δεν εξαρτάται από το

συγκεκριμένο σχήμα του δοχείου.

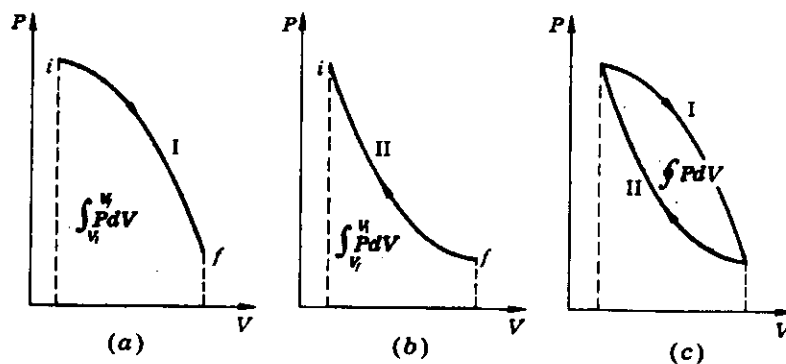
Εδώ αξίζει να τονιστεί ότι από το παραγόμενο έργο, ένα μέρος μόνο μπορεί να αξιοποιηθεί από το περιβάλλον του συστήματος:

$$W_{12}^n = -\int_1^2 p \, dV + p_0(V_2 - V_1) = -\int_1^2 (p - p_0) \, dV \quad (3)$$

Το έργο φαίνεται καλά στο διάγραμμα p - V (Σχ.3.2). Στο Σχήμα αυτό η καμπύλη I παριστάνει την εκτόνωση ενός αερίου. Η καμπύλη II παριστάνει τη συμπίεση που ακολουθεί, μ'εχρι να επιστρέψει το σύστημα στην ίδια πίεση και όγκο.



Σχήμα 3.1. Το έργο που παράγεται από την υδροστατική δύναμη $p \cdot \Delta A$ είναι $p \cdot \Delta A \cdot ds$. Το έργο σε όλη την εξωτερική επιφάνεια είναι $p \cdot \Sigma \Delta A \cdot ds = p \cdot dV$



Σχήμα 3.2 Διάγραμμα p - V . I: εκτόνωση, II: συμπίεση.

Όπως φαίνεται στο Σχ. 3.2c, πρόκειται για ένα κύκλο, και η επιφάνεια που περικλείεται μέσα στις δύο καμπύλες (διεργασίες) του κύκλου, είναι η διαφορά των επιφανειών κάτω από τις καμπύλες I και II, και παριστάνει ακριβώς το καθαρό έργο που παράγεται στον κύκλο αυτό (προσοχή στη φορά περιγραφής του μονοπατιού! αν ήταν η αντίθετη, τότε θα είχαμε κατανάλωση έργου).

Βλέπουμε λοιπόν ότι το έργο που γίνεται από ένα σύστημα, δεν εξαρτάται μόνο από την αρχική και τελική κατάσταση, αλλά και από την πορεία των διεργασιών στο διάγραμμα p-V (πρόκειται δηλαδή για επικαμπύλιο ολοκλήρωμα).

Μιά στοιχειώδης λοιπόν ποσότητα έργου, δεν είναι ακριβές διαφορικό (εξού και η γραμμή που πολλές φορές τοποθετείται στο dW.

Το έργο σε μία οιονεί-στατική διεργασία ιδανικού αερίου, μπορεί να υπολογιστεί πολύ απλά με λήψη υπόψη της καταστατικής εξίσωσης. Πχ για ισόθερμη εκτόνωση ή συμπίεση ιδανικού αερίου,

$$W = \int_{V_i}^{V_f} P dV,$$

$$PV = nR\theta$$

$$W = \int_{V_i}^{V_f} \frac{nR\theta}{V} dV$$

$$\begin{aligned} W &= nR\theta \int_{V_i}^{V_f} \frac{dV}{V} \\ &= nR\theta \ln \frac{V_f}{V_i}, \end{aligned}$$

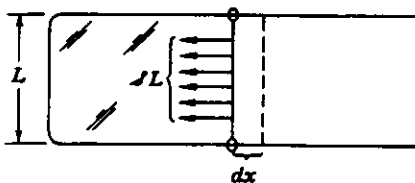
Αντίστοιχος είναι και ο τρόπος υπολογισμού του έργου στα υπόλοιπα απλά θερμοδυναμικά συστήματα που εξετάσαμε στην 2η Ενότητα.

πχ στο σύρμα υπό τάση:

$$dW = -\mathcal{F} dL.$$

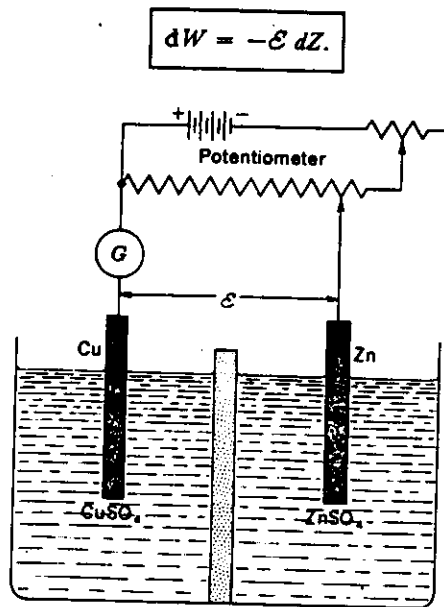
στον υμένα:

$$dW = -\mathcal{J} dA.$$



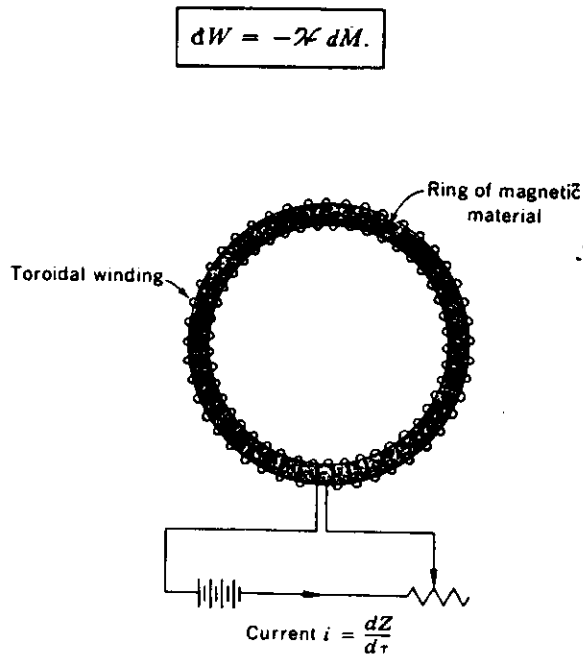
Σχήμα 3.3 Επιφανειακός υμένας σε πλαίσιο

στην αντιστρεπτή κυψέλη:



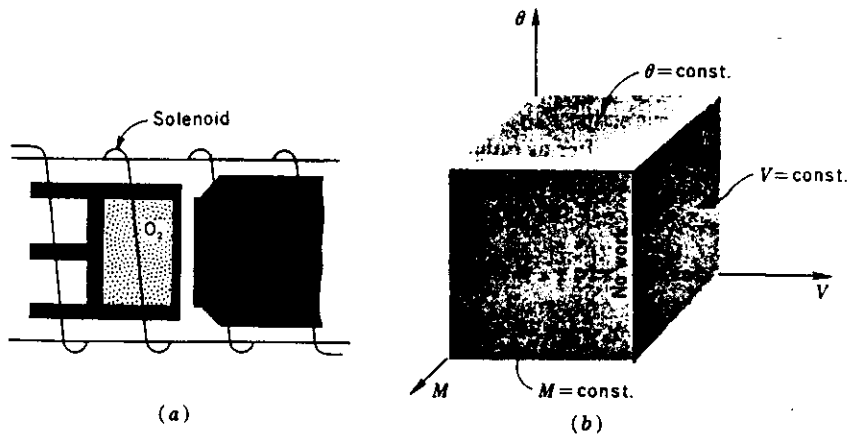
Σχήμα 3.4 Οιονει-στατική μεταφορά ηλεκτρισμού στο αντιστρεπτό στοιχείο.

και στο παραμαγνητικό στερεό:



Σχήμα 3.5 Μεταβολή της μαγνήτισης ενός παραμαγνητικού στερεού.

Τα παραπάνω απλά συστήματα βέβαια, θα μπορούσαν να συνδυαστούν σε πιά σύνθετα, όπως αυτό του Σχ.3.6



Σχήμα 3.6 (a) Σύνθετο σύστημα με θερμοδυναμικές συντεταγμένες, p , V , H , M , και T .
 (b) Γραφική παράσταση των ανεξάρτητων συντεταγμένων T, V, M .

Εδώ το έργο εκφράζεται σαν:

$$dW = P dV - \mathcal{K} dM,$$

και η μελέτη ενός τέτοιου συστήματος χρησιμοποιεί τρεις αντί για δύο ανεξάρτητες θερμοδυναμικές συντεταγμένες.

Έργο σε οιονει-στατική διεργασία

Εδώ θα πρέπει να σταθούμε λίγο, και να ξαναπούμε κάτι πολύ σημαντικό:

Ας θεωρήσουμε ένα κατακόρυφο ελατήριο έλξης, το ένα άκρο του οποίου κρεμάμε ένα κομμάτι χάλυβα μάζας m .

Το κάτω άκρο του ελατηρίου, θα μετατοπιστεί προς τα κάτω κατά Δx , όπου

$$\Delta x = \frac{m \cdot g}{k} \quad (4)$$

Ετσι, το κομμάτι χάλυβα θα έχει παράγει έργο:

$$W = m \cdot g \cdot \Delta x = \frac{(m \cdot g)^2}{k} \quad (5)$$

Εάν όμως η διεργασία γινόταν οιονει-στατικά, δηλαδή η δύναμη που ασκούσαμε στο ελατήριο ήταν κάθε φορά ελάχιστα μεγαλύτερη από την αντίδραση του ελατηρίου:

$$F = k \cdot \Delta x \quad (6)$$

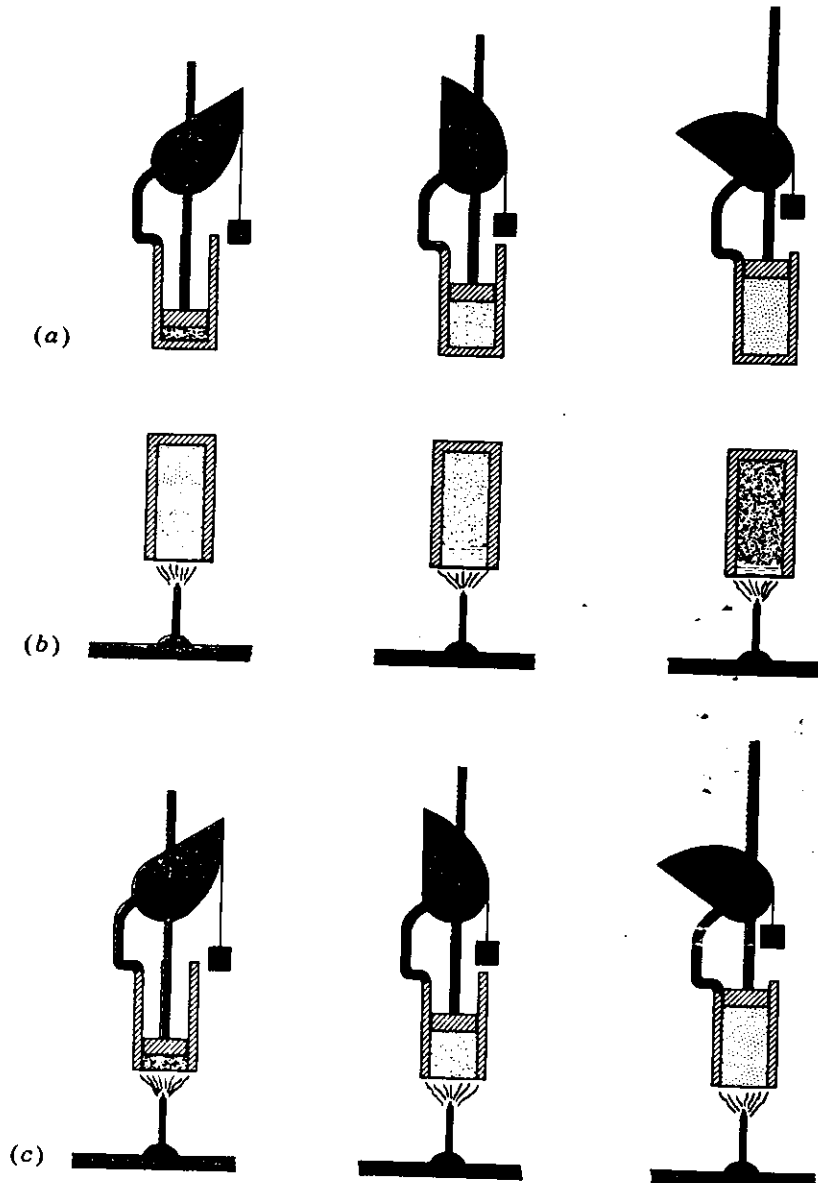
τότε το συνολικό έργο που θα δαπανούσαμε θα ήταν το μισό:

$$W = \int F \cdot dx = \int k \cdot x \cdot dx = \frac{k \cdot x^2}{2} = \frac{(m \cdot g)^2}{2 \cdot k} \quad (7)$$

Ακριβώς αυτό το τμήμα του δαπανώμενου έργου (δηλ. το αντιστρεπτό, όπως θα δούμε αργότερα), αποταμιεύεται στο ελατήριο σαν δυναμική ενέργεια. Το άλλο μισό, προφανώς σκεδάζεται σε τριβές (ταλάντωση ελατηρίου).

3.2 Το 1ο Θερμοδυναμικό Αξίωμα στα κλειστά συστήματα

Στις προηγούμενες παραγράφους, είδαμε πώς ένα σύστημα μεταφέρεται από μία αρχική σε μία τελική κατάσταση μέσω μίας οιονεί-στατικής διεργασίας, και πώς υπολογίζεται το έργο που δαπανάται στην περίπτωση αυτή. Υπάρχουν όμως και άλλοι τρόποι για να αλλάξει κανείς την κατάσταση του συστήματος, οι οποίοι δεν απαιτούν οπωσδήποτε να δαπανηθεί έργο. Ας θεωρήσουμε πχ τις τρεις διεργασίες που φαίνονται σχηματικά στο Σχ. 3.6.



Σχήμα 3.6 Διαχωρισμός των εννοιών: έργο και θερμότητα
 (a) αδιαβατικό έργο
 (b) ροή θερμότητας χωρίς έργο
 (c) έργο και θερμότητα

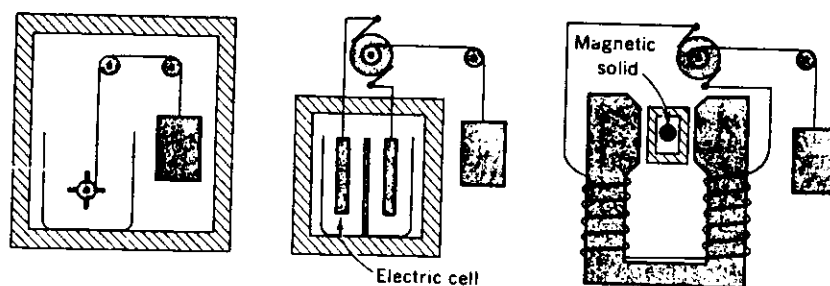
Στο (a) ένα ρευστό υφίσταται αδιαβατική εκτόνωση σε ένα συνδυασμό κυλίνδρου-εμβόλου, που αλληλεπιδρά με το περιβάλλον του μέσω ενός κρεμασμένου σώματος, έτσι ώστε, καθώς λαμβάνει χώρα η εκτόνωση, το σώμα να ανυψώνεται ενώ το ρευστό να παραμένει πάντα πολύ κοντά στην ισορροπία.

Στο (b) ένα υγρό σε ισορροπία με τον ατμό του, είναι σε επαφή μέσω ενός θερμοαγωγίμου τοιχώματος με τα καυσαέρια ενός λύχνου bunsen, και εξατμίζεται, με σύγχρονη αύξηση της θερμοκρασίας και πίεσης, χωρίς να παράγει έργο.

Στο (c) ένα ρευστό εκτονώνεται ενώ είναι σε θερμική επαφή με τη φλόγα του λύχνου bunsen.

Αδιαβατικό έργο

Όπως είδαμε στο Σχ.3.6a, ένα σύστημα που περικλείεται από αδιαβατικές επιφάνειες, μπορεί να αλληλεπιδρά με το περιβάλλον του, παράγοντας ή δαπανώντας έργο. Αλλά τρία παραδείγματα γι' αυτό, φαίνονται στο Σχ.3.7



Σχήμα 3.7 Αδιαβατικό έργο.

Ας θεωρήσουμε τώρα το σύνθετο σύστημα που φαίνεται στο Σχ.3.8a, που αποτελείται από ένα υδροστατικό ρευστό και μία εμβαπτισμένη σ' αυτό ηλεκτρική αντίσταση, από κάθε πλευρά ενός αγωγίμου (διαθερμικού) τοιχώματος.

Το σύστημα αυτό μπορεί να αλληλεπιδράσει αδιαβατικά με το περιβάλλον του με δύο τρόπους:

είτε μετακινώντας το ένα ή και τα δύο έμβολα προς τα μέσα ή προς τα έξω,

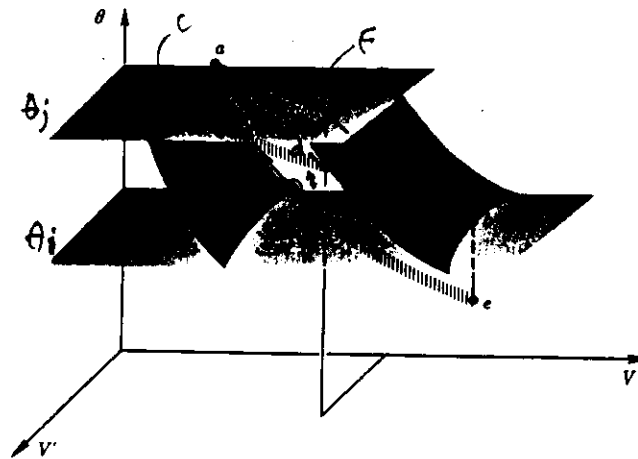
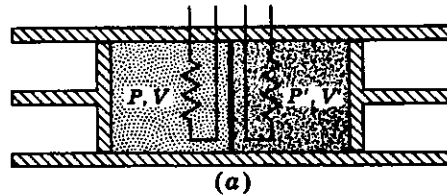
είτε αργά (οιονεί-στατική διεργασία), έτσι ώστε

$$W = \int p \cdot dV$$

όπου p θα είναι ίση με την εκάστοτε τιμή ισορροπίας,

είτε πολύ γρήγορα (μη στατική διεργασία), έτσι ώστε η πίεση στο έμβολο να είναι μικρότερη από την τιμή ισορροπίας. Εάν το έμβολο τραβηχτεί προς τα έξω ταχύτερα απ' όσο τρέχουν

τα μόρια του ρευστού, τότε το ρευστό δεν θα κάνει καθόλου έργο στο έμβολο. Μιά τέτοια διεργασία λέγεται ελεύθερη εκτόνωση, και θα συζητηθεί αργότερα με κάποια λεπτομέρεια.



Σχήμα 3.8 (a) Σύνθετο σύστημα στο οποίο μπορεί να γίνει αδιαβατικό έργο με δύο τρόπους.
(b) Σύνδεση δύο καταστάσεων i και f με διάφορα αδιαβατικά μονοπάτια.

Για το σύστημα του Σχ. 3.8a, επιλέγουμε τις συντεταγμένες V, V', T σαν ανεξάρτητες θερμοδυναμικές συντεταγμένες. Οι καταστάσεις i και f του συστήματος, που φαίνονται στο διάγραμμα TVV' του Σχ.3.8b, επιλέγονται αυθαίρετα, και είναι καθαρή σύμπτωση το ότι η f αντιστοιχεί σε υψηλότερη θερμοκρασία από την i . Στο μονοπάτι iaf , η διακεκομμένη καμπύλη ia , αντιπροσωπεύει μία χωρίς τριβές, οιονει-στατική, αδιαβατική συμπίεση, που υλοποιείται με το ένα από τα έμβολα. Αυτή σχεδιάζεται σε μία επιφάνεια που τέμνει τα δύο ισοθερμοκρασιακά επίπεδα.

Η ύπαρξη μιάς τέτοιας επιφάνειας θα αποδειχθεί αργότερα, αλλά θα πρέπει να τονιστεί εδώ ότι αφού η ia επιτυγχάνεται μόνο με βάση την αργή, χωρίς τριβές, κίνηση του εμβόλου, μπορεί να εκτελεστεί και στην ανάποδη κατεύθυνση (ia ή ai). Η καμπύλη af αντιπροσωπεύει την αδιαβατική σκέδαση ηλεκτρικής ενέργειας που συνδυάζεται με τις κινήσεις των εμβόλων και διατηρεί το σύστημα σε σταθερή θερμοκρασία. Μ'άλλα λόγια, η γραμμή af αντιπροσωπεύει μία διεργασία που είναι συγχρόνως αδιαβατική και ισόθερμη!

Υπάρχει όμως μία βασική διαφορά: η διεργασία af μπορεί να γίνει μόνο σε μία κατεύθυνση (μπορούμε να προσδώσουμε ενέργεια στο σύστημα με την αντίσταση, αλλά δεν μπορούμε να του αφαιρέσουμε ενέργεια).

Το μονοπάτι ibf αντιπροσωπεύει ένα άλλο αδιαβατικό τρόπο αλλαγής της κατάστασης του συστήματος από i σε f . Η καμπύλη ib αντιπροσωπεύει τη διεργασία σκέδασης ενέργειας από τις αντιστάσεις, και η καμπύλη bf την οιονεί-στατική διεργασία που πραγματοποιούν τα έμβολα χωρίς τριβές. Όπως και με τα προηγούμενα, η bf μπορεί να εξελιχθεί σε δύο κατευθύνσεις, ενώ η ib μόνο σε μία.

Υπάρχουν φυσικά και πολλά άλλα αδιαβατικά μονοπάτια που συνδέουν το i με το f , όπως πχ το $icdf$, στο οποίο η διεργασία cd είναι μία μη-στατική εκτόνωση που υλοποιείται με μία γρήγορη κίνηση προς τα έξω του ενός από τα έμβολα, και η διεργασία df επιτυγχάνεται κρατώντας ακίνητα τα δύο έμβολα, και σκεδάζοντας ηλεκτρική ενέργεια σε οποιαδήποτε από τις αντιστάσεις.

Ένα άλλο πιθανό αδιαβατικό μονοπάτι, αποτελείται από ταχεία κίνηση των εμβόλων προς τα έξω, που δημιουργούν μία μη-στατική εκτόνωση ie , που ακολουθείται από ισόχωρη σκέδαση ηλεκτρικής ενέργειας eb , και στη συνέχεια μία οιονεί-στατική συμπίεση bf .

Παρόλο που δεν έχουν γίνει ποτέ ακριβείς μετρήσεις αδιαβατικού έργου κατά μήκος διαφορετικών μονοπατιών μεταξύ δύο καταστάσεων, έμμεσα πειράματα δείχνουν ότι το αδιαβατικό έργο είναι το ίδιο κατά μήκος οποιουδήποτε τέτοιου μονοπατιού. Η γενίκευση του αποτελέσματος αυτού, είναι γνωστό σαν το **1ο Θερμοδυναμικό Αξίωμα**:

Εάν ένα σύστημα υποχρεωθεί να αλλάξει από μία αρχική σε μία τελική κατάσταση με αδιαβατικά και μόνο μέσα, τότε το έργο που γίνεται είναι το ίδιο για όλα τα αδιαβατικά μονοπάτια που συνδέουν τις δύο καταστάσεις.

Αφού λοιπόν το έργο είναι ανεξάρτητο του μονοπατιού, θα πρέπει να υπάρχει μία συνάρτηση των θερμοδυναμικών συντεταγμένων του συστήματος, της οποίας η τιμή στην τελική κατάσταση μείον την τιμή στην αρχική κατάσταση, να μας δίνει το αδιαβατικό έργο. Αυτή η συνάρτηση λέγεται εσωτερική ενέργεια U . Έτσι έχουμε:

$$W_{i-f} (\text{αδιαβατικό}) = U_f - U_i \quad (9)$$

Συνάρτηση εσωτερικής ενέργειας

Η φυσική σημασία της διαφοράς $U_f - U_i$, είναι η μεταβολή της ενέργειας του συστήματος. Η παραπάνω εξίσωση επομένως, εκφράζει απλά τη διατήρηση της ενέργειας. Εκφράζει όμως και το γεγονός ότι υπάρχει μία συνάρτηση ενέργειας, που η διαφορά μεταξύ δύο τιμών της είναι η ενεργειακή μεταβολή του συστήματος.

Η εσωτερική ενέργεια στα απλά συστήματα είναι συνάρτηση των δύο ανεξάρτητων θερμοδυναμικών συντεταγμένων. Η μορφή της όμως δεν είναι γενικά απλή, και πολύ συχνά είναι άγνωστη (συνήθως την έχουμε σε μορφή πινάκων, όπως θα δούμε αργότερα).

Γενική μαθηματική διατύπωση του 1ου Θ. Α.

Στα προηγούμενα μελετήσαμε το 1ο Θ.Α. σε αδιαβατικά συστήματα. Αυτό έγινε μόνο για διδακτικούς λόγους: ο κανόνας είναι ότι οι διεργασίες συμβαίνουν μη-αδιαβατικά. Σε

τέτοιου είδους διεργασίες, έχουμε συγχρόνως και μεταφορά θερμότητας:

Όταν ένα σύστημα του οποίου το περιβάλλον είναι σε διαφορετική θερμοκρασία, και επι του οποίου μπορεί να γίνει έργο, υφίσταται μια διεργασία, η ενέργεια που μεταφέρεται με μη μηχανικά μέσα, και είναι ίση με τη διαφορά μεταξύ της μεταβολής της εσωτερικής ενέργειας και του έργου που έχει δαπανηθεί, λέγεται θερμότητα:

$$Q + W = U_f - U_i \quad (10)$$

(Προσοχή στη σύμβαση για το πρόσημο του έργου: στην αγγλοσαξωνική βιβλιογραφία, συνήθίζεται να θεωρείται θετικό το έργο που παράγεται από το σύστημα, οπότε στην παραπάνω εξίσωση εμφανίζεται το έργο με αρνητικό πρόσημο).

Η διαφορική μορφή του 1ου Θ.Α. για τα κλειστά συστήματα, γίνεται:

$$dQ = dU - dW$$

Αυτή η εξίσωση παίρνει τις παρακάτω μορφές στα διάφορα απλά συστήματα που έχουμε εξετάσει (Πιν.3.1):

Πίνακας 3.1
Το 1ο Θ.Α. σε απλά συστήματα

| System | First law | <i>U</i> is a function of any two of |
|--------------------|----------------------------|--------------------------------------|
| Hydrostatic system | $dQ = dU + P dV$ | P, V, θ |
| Wire | $dQ = dU - \mathcal{F} dL$ | \mathcal{F}, L, θ |
| Surface film | $dQ = dU - \mathcal{L} dA$ | \mathcal{L}, A, θ |
| Electric cell | $dQ = dU - \mathcal{E} dZ$ | \mathcal{E}, Z, θ |
| Paramagnetic solid | $dQ = dU - \mathcal{K} dM$ | \mathcal{K}, M, θ |

Εξισώσεις ενός υδροστατικού συστήματος

Το 1ο Θ.Α. σε ένα κλειστό υδροστατικό σύστημα, μας δίνει:

$$dQ = dU + P dV,$$

όπου U μια συνάρτηση οποιωνδήποτε δύο από τα p, V, T . Επιλέγοντας τα T και V :

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial \theta} \right)_V d\theta + \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_\theta dV.$$

οπότε:

$$dQ = \left(\frac{\partial U}{\partial \theta} \right)_V d\theta + \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_\theta + P \right] dV.$$

διαίρωντας με dT :

$$\frac{dQ}{dT} = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V + \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T + P\right] \frac{dV}{dT}$$

Η εξίσωση αυτή ισχύει για κάθε διεργασία που περιλαμβάνει μεταβολή θερμοκρασίας dT και όγκου dV .

(a) Εάν $V=ct$, τότε $dV=0$ και

$$\left(\frac{dQ}{dT}\right)_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V$$

Η παράγωγος στα αριστερά ονομάζεται εξ ορισμού θερμοχωρητικότητα υπό σταθερό όγκο C_V . Άρα ισχύει επίσης:

$$C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V$$

(b) Εάν $p=ct$,

$$\left(\frac{dQ}{dT}\right)_P = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V + \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T + P\right] \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P$$

αλλά εξ ορισμού ο πρώτος όρος είναι η θερμοχωρητικότητα υπό σταθερή πίεση C_P , και

$$C_P = C_V + \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T + P\right] V\beta$$

άρα

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = \frac{C_P - C_V}{V\beta} - P$$

Η εξίσωση αυτή είναι ένα καλό παράδειγμα μίας εξίσωσης που συσχετίζει μία ποσότητα που δεν μπορεί να μετρηθεί, με άλλες ποσότητες, που μπορούν να προσδιοριστούν πειραματικά.

Τελικά προκύπτει:

$$dW^W = 2\pi \cdot n_d(\tau) \cdot M_d(\tau) \cdot d\tau.$$

$$W_{12}^W = 2\pi \int_{\tau_1}^{\tau_2} n_d(\tau) \cdot M_d(\tau) d\tau.$$

Τεχνικό έργο

Στις τεχνικές εφαρμογές της Θερμοδυναμικής, συναντάμε συχνά μηχανές οι οποίες διαρρέονται από σταθερή ροή μάζας κάποιων ουσιών. Για τις περιπτώσεις αυτές, το 1ο Θ.Α. παίρνει μιά ιδιαίτερη μορφή, στην οποία υπεισέρχονται μόνο τιμές μεγεθών στα όρια του συστήματος (είσοδος-εξόδος).

Ετσι μπορούμε να μελετήσουμε ένα σύστημα με βάση τις ροές εισόδου και εξόδου του, χωρίς να ξέρουμε τι συμβαίνει στο εσωτερικό του.

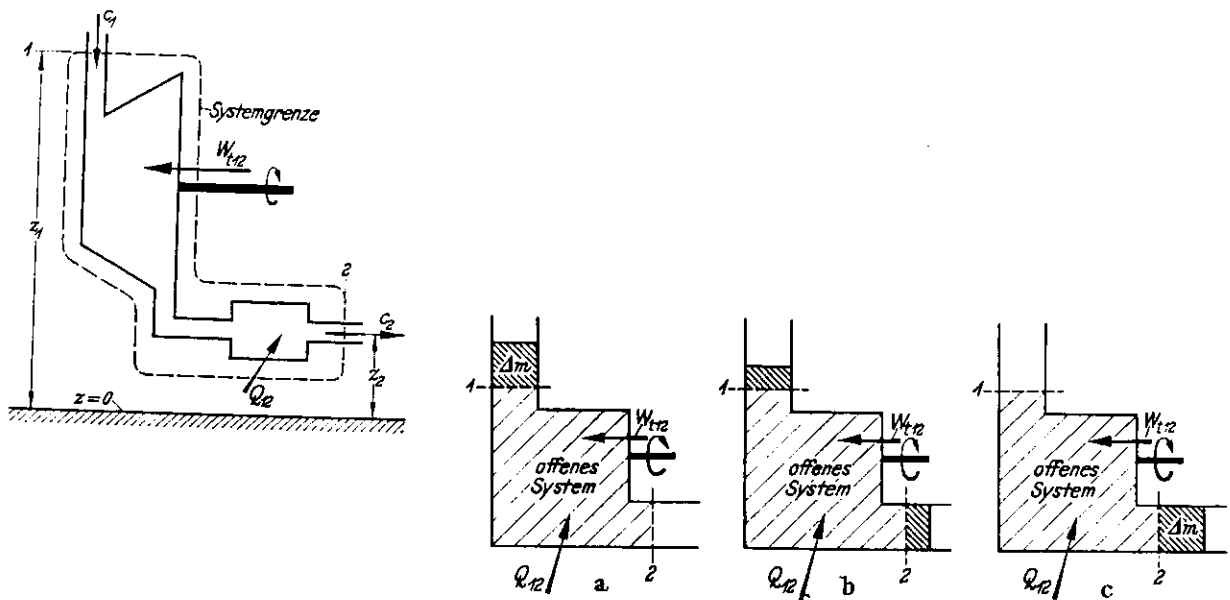
Εδώ είναι χρήσιμη η έννοια του τεχνικού έργου: πρόκειται για το έργο που παράγεται συνεχώς από ένα ανοικτό σύστημα (πχ μηχανή), που διαρρέεται μόνιμα από ροές κάποιων ουσιών.

Με βάση το τεχνικό έργο, υπολογίζεται και η ισχύς που αποδίδει η μηχανή:

$$P_{12} = \frac{W_{t12}}{\Delta\tau} = \frac{\Delta m \cdot w_{t12}}{\Delta\tau} = \dot{m} w_{t12} \quad (12)$$

όπου w_{t12} το ειδικό τεχνικό έργο.

Ο υπολογισμός του τεχνικού έργου ξεκινά από την επιλογή των ορίων του όγκου ελέγχου (Σχ.3.10)



Σχήμα 3.10 Ανοικτό σύστημα, και τρόπος προσέγγισής του με κλειστό σύστημα, στο οποίο ενσωματώνεται η μάζα ρευστού Δm που διαρρέει το σύστημα στο χρονικό διάστημα ΔT .

Με την προσέγγιση κλειστού συστήματος του Σχ.3.10, μπορούμε να εφαρμόσουμε τη μορφή του 1ου Θ.Α. για κλειστά συστήματα:

$$Q_{12} + W_{12} = E_2 - E_1.$$

όπου το ενεργειακό περιεχόμενο E του κλειστού συστήματος, αποτελείται από το σταθερό ενεργειακό περιεχόμενο E' του κλειστού συστήματος, σύν την ενέργεια που είναι αποθηκευμένη στη μάζα Δm του ρευστού:

$$E = E' + \Delta m \left(u + \frac{c^2}{2} + gz \right).$$

(Εδώ, γενικεύοντας από το υδροστατικό σύστημα, συμπεριλαμβάνουμε και την κινητική και δυναμική ενέργεια του συστήματος: όλα τα μεγέθη είναι ανηγμένα στη μονάδα μάζας)

Αυτή η εξίσωση, για τις δύο χρονικές στιγμές του Σχ.3.10 α και β, γίνεται:

$$E_1 = E' + \Delta m \left(u_1 + \frac{c_1^2}{2} + gz_1 \right).$$

$$E_2 = E' + \Delta m \left(u_2 + \frac{c_2^2}{2} + gz_2 \right).$$

επομένως:

$$Q_{12} + W_{12} = \Delta m \left(u_2 + \frac{c_2^2}{2} + gz_2 \right) - \Delta m \left(u_1 + \frac{c_1^2}{2} + gz_1 \right).$$

Εδώ όμως, το έργο W_{12} αποτελείται από το τεχνικό έργο W_{t12} και από το έργο μεταβολής όγκου του συστήματος. Αυτό το τελευταίο, στην είσοδο του συστήματος είναι ίσο με

$$p_1 v_1 \Delta m.$$

και στην έξοδο αντίστοιχα με

$$-p_2 v_2 \Delta m.$$

Έτσι το 1ο Θ.Α. παίρνει την παρακάτω μορφή:

$$\begin{aligned} Q_{12} + W_{t12} - \Delta m(p_2 v_2 - p_1 v_1) \\ = \Delta m \left(u_2 + \frac{c_2^2}{2} + gz_2 \right) - \Delta m \left(u_1 + \frac{c_1^2}{2} + gz_1 \right). \end{aligned}$$

Αυτή η εξίσωση ισχύει για το χρονικό διάστημα Δt , στο οποίο η μάζα Δm εισέρχεται στο ανοικτό σύστημα και εκτοπίζει μία ίση μάζα στην έξοδο.

Επειδή μιλάμε για μόνιμη διεργασία (διεργασία μόνιμης ροής), για οποιοδήποτε χρονικό διάστημα Δt , τα μεγέθη:

$$\text{ροή μάζας} \quad \dot{m} = \Delta m / \Delta t,$$

$$\text{ροή θερμότητας} \quad \dot{Q}_{12} = Q_{12} / \Delta t$$

$$\text{ισχύς} \quad P_{12} = W_{t12} / \Delta t$$

είναι σταθερά

Διαιρώντας λοιπόν με Δt , έχουμε:

$$\dot{Q}_{12} + P_{12} = \dot{m} \left(u_2 + p_2 v_2 + \frac{c_2^2}{2} + gz_2 \right) - \dot{m} \left(u_1 + p_1 v_1 + \frac{c_1^2}{2} + gz_1 \right)$$

Τώρα το άθροισμα $u + p \cdot v$ είναι κι αυτό ένα θερμικό καταστατικό μέγεθος, που το ονομάζουμε ενθαλπία:

$$H = U + pV$$

και αντίστοιχα ειδική ενθαλπία:

$$h = \frac{H}{m} = u + pv.$$

Ετσι, αφού κάναμε όλα τα μεγέθη ειδικά, διαιρώντας με τη (σταθερή) ροή μάζας, το 1ο Θ.Α. παίρνει τη μορφή:

$$q_{12} + w_{112} = h_2 - h_1 + \frac{1}{2}(c_2^2 - c_1^2) + g(z_2 - z_1).$$

Δηλαδή:

Το άθροισμα της θερμότητας και του τεχνικού έργου που προσδίδεται στο σύστημα, είναι ίσο με το άθροισμα των μεταβολών της ενθαλπίας, της κινητικής και της δυναμικής ενέργειας του μέσου που ρέει μέσα από έναν όγκο ελέγχου σε μία διεργασία μόνιμης ροής.

Αυτή η εξίσωση ισχύει για κάθε διεργασία μόνιμης ροής, ακόμη και για μη αντιστρεπτές διεργασίες με μη-στατικές μεταβολές κατάστασης μεταξύ 1 και 2.

Κατι άλλο που θα πρέπει να τονίσουμε εδώ (θα μας χρειαστεί αργότερα στις εφαρμογές), είναι το γεγονός ότι ένα μέρος του έργου που παράγεται σε μία διεργασία μόνιμης ροής, το λεγόμενο έργο ροής, εμπεριέχεται στη μεταβολή της ενθαλπίας:

$$h_2 - h_1 = u_2 - u_1 + p_2 v_2 - p_1 v_1 \quad (13)$$

Η μεταβολή $u_2 - u_1$ της εσωτερικής ενέργειας του ρευστού μεταξύ διατομής εισόδου και εξόδου, είναι η μεταβολή που υφίσταται η εσωτερική ενέργεια μίας στοιχειώδους μάζας του ρευστού κατά τη διαδρομή της μεταξύ εισόδου και εξόδου:

$$u_2 - u_1 = q_{12} + w_{12} \quad (14)$$

Εάν τώρα η διεργασία είναι αντιστρεπτή, το έργο w_{12} είναι αποκλειστικά έργο μεταβολής όγκου, οπότε:

$$u_2 - u_1 = (q_{12})_{rev} - \int_1^2 p \cdot dv \quad (15)$$

και

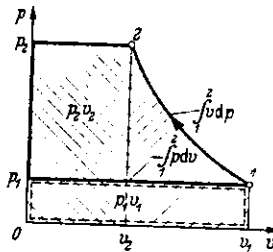
$$h_2 - h_1 = (q_{12})_{rev} - \int_1^2 p \cdot dv + p_2 v_2 - p_1 v_1 \quad (16)$$

οπότε (Σχ. 3.11)

οπότε το ειδικό τεχνικό έργο κατά τη διάρκεια μίας αντιστρεπτής διεργασίας μόνιμης ροής, είναι:

$$h_2 - h_1 = (q_{12})_{rev} + \int_1^2 v \cdot dp \quad (17)$$

$$(w_{12})_{rev} = \int_1^2 v \cdot dp + \frac{1}{2}(c_2^2 - c_1^2) + g(z_2 - z_1) \quad (18)$$



Σχήμα 3.11 Επεξήγηση του ολοκληρώματος $\int_1^2 v dp$

Ενότητα 4

Το 2ο Θερμοδυναμικό Αξίωμα

Όπως είδαμε και στην προηγούμενη ενότητα, το έργο μπορεί να μετατραπεί σε θερμότητα με 100% βαθμό απόδοσης. Δεν ισχύει όμως το αντίστροφο. Το πώς και το γιατί, μας το λέει το 2ο Θερμοδυναμικό Αξίωμα.

Για να μελετήσουμε μία διεργασία που μετατρέπει θερμότητα σε έργο, θα πρέπει να βρούμε μία που να το κάνει συνεχώς, χωρίς να αλλάζει την κατάσταση του θερμοδυναμικού συστήματος (μόνιμο φαινόμενο). Έτσι, πχ δεν μπορούμε να χρησιμοποιήσουμε για το σκοπό αυτό την ισόθερμη εκτόνωση ενός ιδανικού αερίου, αφού αυτή μεταβάλλει συνεχώς την κατάσταση του αερίου, αυξάνοντας τον όγκο και μειώνοντας την πίεση, μέχρι να φτάσει στην πίεση περιβάλλοντος και να σταματήσει.

Αυτό που μας χρειάζεται, είναι ένας θερμοδυναμικός κύκλος: μία σειρά δηλ. από διεργασίες, που σε κάθε κύκλο τους το σύστημα επανέρχεται στην αρχική του κατάσταση. Κάθε μία από τις επί μέρους διεργασίες του κύκλου, μπορεί να περιλαμβάνει ροή θερμότητας από ή προς το σύστημα, καθώς και παραγωγή ή κατανάλωση έργου απ'αυτό.

Για ένα πλήρη κύκλο, άς συμβολίσουμε:

Q_H θερμότητα που απορροφά το σύστημα
 Q_C θερμότητα που απορρίπτει το σύστημα
 W έργο που παράγει το σύστημα

Και το Q_H και το Q_C έχουν οριστεί σαν θετικοί αριθμοί. Εάν το Q_H είναι μεγαλύτερο από το Q_C , (και άρα το έργο W παράγεται από το σύστημα), τότε η μηχανική συσκευή που προκαλεί τον κύκλο αυτό, λέγεται θερμική μηχανή. Ο σκοπός της μηχανής, είναι να παράγει συνεχώς έργο, εκτελώντας συνεχώς τον ίδιο κύκλο. Το καθαρό έργο που παράγει ο κύκλος, διαιρούμενο με τη θερμότητα που απορροφά, λέγεται **θερμικός βαθμός απόδοσης**

$$\eta = \frac{W}{Q_H} \quad (1)$$

επειδή όμως από το 1ο Θ.Α.

$$Q_H - Q_C = W$$

ισχύει:

$$\eta = \frac{Q_H - Q_C}{Q_H} = 1 - \frac{Q_C}{Q_H} \quad (3)$$

Όπως φαίνεται από την παραπάνω σχέση, για να γίνει το $\eta = 1$, θα πρέπει να μηδενιστεί η θερμότητα που απορρίπτει η μηχανή. Θα δούμε αργότερα γιατί αυτό είναι αδύνατο στην πράξη, καθώς και τότε θα ήταν θεωρητικά δυνατό.

Ο μετασχηματισμός της θερμότητας σε έργο, γίνεται συνήθως στην πράξη με δύο τύπους μηχανών: τις μηχανές εξωτερικής καύσης (πχ ατμομηχανή, κινητήρας Stirling), και τις μηχανές εσωτερικής καύσης (πχ βενζινοκινητήρας, κινητήρας diesel).

Και στους δύο τύπους μηχανών, ένα αέριο ή ένα μίγμα αερίων, που περιέχεται σε ένα κύλινδρο, υφίσταται ένα κύκλο διεργασιών, με τις οποίες προκαλεί την κίνηση ενός εμβόλου, που με τη σειρά του μπορεί να περιστρέψει κάποια άτρακτο ενάντια σε κάποια ροπή

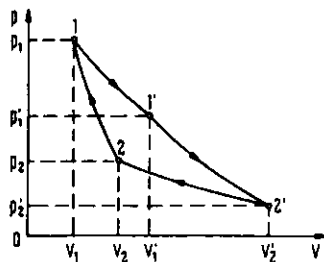
(φορτίο). Και στους δύο τύπους μηχανών, είναι απαραίτητο, σε κάποια φάση του κύκλου, να ανυψωθεί η θερμοκρασία και η πίεση του αερίου στον κύλινδρο σε πολύ ψηλές τιμές.

Στη μηχανή Stirling και στην ατμομηχανή, αυτό επιτυγχάνεται με μία εξωτερική εστία θέρμανσης. Οι υψηλές θερμοκρασίες και πιέσεις που επιτυγχάνονται στις μηχανές εσωτερικής καύσης, δημιουργούνται από μία χημική αντίδραση μεταξύ ενός καυσίμου και του αέρα, η οποία συμβαίνει στον ίδιο τον κύλινδρο. Στο βενζινοκινητήρα, η καύση της βενζίνης και του αέρα γίνεται σαν έκρηξη που ξεκινά από ηλεκτρικό σπινθήρα.

Η μηχανή diesel, αντίθετα, χρησιμοποιεί πετρέλαιο σαν καύσιμο, η καύση του οποίου γίνεται κάπως πιο αργά, ψεκάζοντάς το μέσα στον κύλινδρο.

Η ιδανική μηχανή του Carnot

Ο κύκλος του Carnot, έχει μεγάλη ιστορική σημασία για την κατανόηση των θεμελιωδών αρχών της Θερμοδυναμικής. Ο κύκλος αυτός αποτελείται από τις παραπάνω 4 φάσεις (Σχ.4.1):



Σχήμα 4.1. Ο κύκλος του Carnot (ιδανική μηχανή).

- 1→1' Αντιστρεπτή ισόθερμη εκτόνωση σε θερμοκρασία T_1 , στη διάρκεια της οποίας μεταφέρεται στο εργαζόμενο μέσο, θερμότητα από μία εξωτερική αποθήκη θερμότητας.
- 1'→2' Αντιστρεπτή αδιαβατική εκτόνωση, όπου η θερμοκρασία πέφτει στην τιμή T_2 , η οποία είναι τουλάχιστον ίση με τη θερμοκρασία περιβάλλοντος.
- 2'→2 Αντιστρεπτή ισόθερμη συμπίεση στη θερμοκρασία T_2 , στη διάρκεια της οποίας αποδίδεται θερμότητα στο περιβάλλον.
- 2→1 Αντιστρεπτή αδιαβατική συμπίεση, μέχρι την αρχική θερμοκρασία T_1 .

Το σημείο 2 θα πρέπει να επιλεγεί με τέτοιο τρόπο, ώστε στο τέλος της συμπίεσης 2,85 1, να επιτυγχάνεται και πάλι η κατάσταση εκκίνησης.

Ας δούμε όμως πώς συνδέεται η πίεση με τον όγκο στις αντιστρεπτές αδιαβατικές μεταβολές.

ισχύει (1ο Θ.Α.):

$$dq_{rev} = dq = du + pdv = 0,$$

για ιδανικό αέριο

$$du = c_v dT$$

$$c_v dT + pdv = 0.$$

άρα

δρπδς

$$C_p = \frac{dh}{dT} = \frac{du}{dT} + \frac{d(pv)}{dT} = c_v + R$$

αλλά

$$c_p - c_v = R$$

άρα

$$c_v dT = \frac{R}{c_p - c_v} c_v dT = \frac{R}{\frac{c_p}{c_v} - 1} dT = \frac{d(RT)}{\frac{c_p}{c_v} - 1} = \frac{d(pv)}{\frac{c_p}{c_v} - 1}$$

οπότε το 1ο Θ.Α. γίνεται:

$$\frac{pdv + vdp}{\frac{c_p}{c_v} - 1} + pdv = 0$$

ή

$$\therefore pdv + vdp + \left(\frac{c_p}{c_v} - 1\right) pdv = 0$$

ή

$$\frac{dp}{p} + \frac{c_p}{c_v} \frac{dv}{v} = 0.$$

και ονομάζοντας $c_p/c_v = \gamma$, ολοκληρώνουμε:

$$\ln p + \gamma \ln v = \ln C, \quad pv^\gamma = C.$$

Επομένως ισχύει για το λόγο των θερμοκρασιών ιδανικού αερίου:

$$\frac{T_2}{T_1} = \left(\frac{p_2}{p_1}\right)^{\frac{\gamma-1}{\gamma}},$$

Σύμφωνα με τις παραπάνω σχέσεις, ισχύει για τον κύκλο του Carnot:

$$\frac{T_1}{T_2} = \left(\frac{v_2}{v_1}\right)^{\gamma-1},$$

και

$$\frac{T_1'}{T_2'} = \left(\frac{v_2'}{v_1'}\right)^{\gamma-1}.$$

αλλά $T_1' = T_1$ και $T_2' = T_2$, άρα:

$$\left(\frac{v_2'}{v_1'}\right)^{\gamma-1} = \left(\frac{v_2}{v_1}\right)^{\gamma-1} \therefore \frac{v_2'}{v_1'} = \frac{v_2}{v_1}.$$

Η ανά μονάδα μάζας θερμότητα που προσδίδεται από την πηγή, υπολογίζεται ως εξής:

$$q + w = u_2 - u_1 = 0$$

$$q = -w$$

$$q = - \int_1^2 p dv = \int_1^2 RT \frac{dv}{v} = RT \ln \frac{v_2}{v_1}$$

Αρα

$$q^{\leftarrow} = RT_1 \ln \left(\frac{v_1}{v_1'} \right)$$

και η θερμότητα που απορρίπτεται στο περιβάλλον

$$q^{\rightarrow} = RT_2 \ln \left(\frac{v_2}{v_2'} \right)$$

Επειδή το σύστημα επενέρχεται στην αρχική του κατάσταση, η εσωτερική του ενέργεια έχει στο τέλος του κύκλου, την ίδια τιμή όπως και στην αρχή. Σύμφωνα με το 1ο Θ.Α.:

$$q + w = 0$$

ή

$$-w = q^{\leftarrow} - q^{\rightarrow}$$

$$A^{\rightarrow} = q^{\leftarrow} - q^{\rightarrow} = R(T_1 - T_2) \ln \left(\frac{v_1}{v_1'} \right)$$

το παραγόμενο έργο.

Ετσι, προκύπτει για το θερμικό βαθμό απόδοσης του κύκλου του Carnot:

$$\eta_c = \frac{T_1 - T_2}{T_1} = 1 - \frac{T_2}{T_1}$$

Εδώ θα πρέπει να τονιστεί ότι τα ποσά θερμότητας που εναλλάσσονται με τη θερμική πηγή και με το περιβάλλον, προκύπτουν ανάλογα των θερμοκρασιών ιδανικού αερίου:

$$\frac{q^{\leftarrow}}{q^{\rightarrow}} = \frac{T_1}{T_2}$$

ανεξάρτητα δηλαδή από το εργαζόμενο μέσο.

Από εδώ προκύπτει και ο ορισμός της απόλυτης κλίμακας θερμοκρασιών **Kelvin**: δύο θερμοκρασίες στην κλίμακα Kelvin, έχουν πηλίκιο ίσο με τις θερμότητες που μεταφέρονται μεταξύ των ίδιων δύο αντιστρεπτών αδιαβατικών επιφανειών σ' αυτές τις δύο θερμοκρασίες. Ετσι, εάν η θερμοκρασία T_3 ληφθεί αυθαίρετα σαν η θερμοκρασία του τριπλού σημείου του νερού, και της δοθεί η τιμή 273.16 K, τότε η θερμοκρασία Kelvin ορίζεται σαν

$$T = 273.16^\circ \text{K} \frac{Q}{Q_3} \quad (4)$$

(μεταξύ των ίδιων δύο αντιστρεπτών αδιαβατικών επιφανειών).

Τέλος, σημειώνεται ότι η μηχανή του Carnot, εφόσον αποτελείται από αντιστρεπτές διεργασίες, μπορεί να λειτουργήσει και σαν ψυκτική μηχανή, αν αντιστρέψουμε τη φορά περιγραφής των διεργασιών της (αριστερόστροφα στο Σχ. 4.1).

Το 2ο Θερμοδυναμικό Αξίωμα: διατύπωση Kelvin-Planck

Η ιδανική μηχανή του Carnot, στην οποία όλες οι διεργασίες εξελίσσονται αντιστρεπτά, δεν είναι φυσικά δυνατόν να υλοποιηθεί στην πράξη. Εκτός αυτού, οι μηχανές που συνήθως χρησιμοποιούμε στην πράξη έχουν πολλούς και διάφορους κύκλους λειτουργίας, που θα μελετηθούν σε επόμενα κεφάλαια, καμμία όμως δεν προσεγγίζει τις συγκεκριμένες

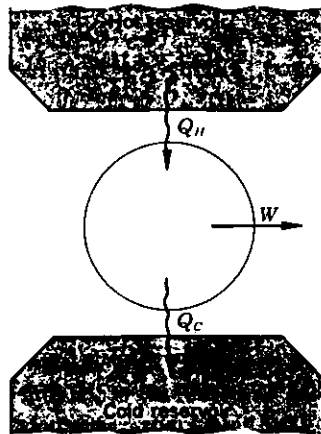
διεργασίες του κύκλου του Carnot, γιατί είναι ακατάλληλος για πρακτική εφαρμογή.

Με τον κύκλο αυτό όμως, επιτυγχάνεται ο μέγιστος θεωρητικά βαθμός απόδοσης της μηχανής που εργάζεται μεταξύ δύο αποθηκών θερμότητας σε δοσμένα θερμοκρασιακά επίπεδα (κι αυτή είναι ήδη μία διατύπωση του 2ου Θ.Α.).

Θα μπορούσε να πει κανείς ότι γενικά ο κύκλος μίας θερμικής μηχανής έχει τα παρακάτω ουσιώδη χαρακτηριστικά:

1. Υπάρχει κάποια διεργασία (ή σειρά από διεργασίες) στη διάρκεια των οποίων παρατηρείται απορρόφηση θερμότητας από μία εξωτερική αποθήκη θερμότητας σε υψηλή θερμοκρασία (που συνήθως ονομάζεται απλά η *θερμή αποθήκη*).
2. Υπάρχει κάποια διεργασία ή σειρά διεργασιών, κατά τη διάρκεια των οποίων απορρίπτεται θερμότητα σε μία εξωτερική αποθήκη χαμηλής θερμοκρασίας (που ονομάζεται ψυχρή αποθήκη).

Αυτό φαίνεται σχηματικά στο Σχ. 4.2.



Σχήμα 4.2 Συμβολική παράσταση μίας θερμικής μηχανής

Καμμία μηχανή δεν έχει κατασκευαστεί ποτέ, που να μετατρέπει σε έργο, θερμότητα που παίρνει από κάποια αποθήκη θερμότητας, χωρίς να απορρίπτει ένα μέρος της σε μία αποθήκη χαμηλής θερμοκρασίας. Αυτή η αρνητική δήλωση, είναι επίσης μία διατύπωση του 2ου Θ.Α.

Ας δούμε όμως τώρα την αρχική διατύπωση του Kelvin:

Είναι αδύνατον να παράγουμε έργο από ένα σύστημα, κρυώνοντάς το κάτω από τη θερμοκρασία του πιο κρύου από τα συστατικά του περιβάλλοντός του.

Η διατύπωση αυτή τροποποιήθηκε όπως παρακάτω από τον Planck:

Δεν είναι δυνατή η υλοποίηση μιάς διεργασίας, της οποίας τα μοναδικά αποτελέσματα θα είναι η απορρόφηση θερμότητας από μιά αποθήκη θερμότητας, και η μετατροπή της σε έργο: Αυτό είναι το 2ο Θερμοδυναμικό Αξίωμα.

Η αέναη λειτουργία μιάς μηχανής που να παράγει ενέργεια εκ του μηδενός και να παραβιάζει έτσι το 1ο Θερμοδυναμικό Αξίωμα, λέγεται αεικίνητο 1ου είδους.

Η αέναη λειτουργία μιάς μηχανής που να χρησιμοποιεί την εσωτερική ενέργεια μιάς μόνο αποθήκης θερμότητας και να τη μετατρέπει σε έργο παραβιάζοντας έτσι το 2ο Θερμοδυναμικό Αξίωμα, λέγεται αεικίνητο 2ου είδους.

Αντιστρεπτότητα

Όλες οι διεργασίες που συμβαίνουν στη φύση, συμπεριλαμβανομένων και των διεργασιών που συμβαίνουν στους ζωντανούς οργανισμούς (διαίρεση-ανάπτυξη κυττάρων κτλ), είναι μη-αντιστρεπτές. Αυτό είναι μιά απ'ευθείας συνέπεια του 2ου Θ.Α.

Μιά προσεκτική εκζέταση των διαφόρων τύπων φυσικών και χημικών διεργασιών, δείχνει ότι όλες περιλαμβάνουν το ένα ή και τα δύο παρακάτω χαρακτηριστικά:

1. Οι συνθήκες μηχανικής, θερμικής ή χημικής ισορροπίας, δηλαδή θερμοδυναμικής ισορροπίας, δεν ικανοποιούνται.
2. Φαινόμενα σκέδασης, όπως ιξώδες, τριβές, πλαστικές παραμορφώσεις, ηλεκτρική αντίσταση, μαγνητική υστέρηση, είναι παρόντα.

Η, για να το πούμε αντίθετα, μιά διεργασία τείνει προς την αντιστρεπτότητα, όταν:

- γίνεται οιοσδήποτε στατικά, και
- δεν συνοδεύεται από φαινόμενα σκέδασης

Μέχρι το σημείο αυτό, η μοναδική συνέπεια του 2ου Θ.Α. είναι η μη-αντιστρεπτότητα των διεργασιών που συμβαίνουν στη φύση.

Για να εξαγάγουμε και άλλες συνέπειες του 2ου Θ.Α., μπορούμε να ακολουθήσουμε δύο οδούς:

- την οδό της μηχανολογίας, που οφείλεται στον Carnot, τον Kelvin και τον Clausius, και
- την αξιωματική οδό, που οφείλεται στον Ελληνικής καταγωγής μαθηματικό-φυσικό Κ. Καραθεοδωρή.

Η οδός της μηχανολογίας βασίζεται στη διατύπωση Kelvin-Planck, ή αυτή του Clausius. Ξεκινά κανείς με τον ορισμό του κύκλου του Carnot, που όπως είδαμε είναι ιδιαίτερα απλός και αντιστρεπτός.

Στη συνέχεια, μπορεί να αποδειχθεί ότι η μηχανή του Carnot έχει το μέγιστο θεωρητικά βαθμό απόδοσης από όλες τις μηχανές που μπορούν να εργαστούν μεταξύ δύο δεδομένων αποθηκών θερμοκρασίας (θερμή και ψυχρή).

Αφού αποδειχθεί ότι όλες οι μηχανές Carnot που εργάζονται μεταξύ των ίδιων θερμοκρασιών, έχουν τον ίδιο βαθμό απόδοσης ανεξάρτητα από το εργαζόμενο μέσο, μπορεί να οριστεί η κλίμακα θερμοκρασιών Kelvin, έτσι ώστε να είναι ανεξάρτητη από τις ιδιότητες οποιουδήποτε είδους θερμομέτρου.

Στη συνέχεια αποδεικνύεται το λεγόμενο θεώρημα του Clausius, και απ'αυτό προκύπτει η ύπαρξη της **εντροπίας**.

Η παραπάνω μεθοδολογία είναι και αυτή που ενδιαφέρει κατ'εξοχήν το μηχανικό, ο οποίος ασχολείται κυρίως με θερμικές ή ψυκτικές μηχανές.

Εάν, απ'την άλλη μεριά, κάποιος ενδιαφέρεται γενικά για τη συμπεριφορά θερμοδυναμικών συστημάτων, τις συντεταγμένες τους, τις καταστατικές εξισώσεις τους, τις ιδιότητες και τις διεργασίες που συμβαίνουν σ'αυτά, τότε η αξιωματική οδός παρουσιάζει ιδιαίτερο ενδιαφέρον.

Την 1η δεκαετία του 20ού αιώνα, ο Καραθεοδωρής αντικατέστησε τη διατύπωση Kelvin-Planck του 2ου Θ.Α., με την παρακάτω:

Στη γειτονιά (οσοδήποτε κοντά) μιάς κατάστασης ισορροπίας ενός συστήματος με οποιονδήποτε αριθμό θερμοδυναμικών συντεταγμένων, υπάρχουν καταστάσεις που δεν μπορούν να προσεγγιστούν με αντιστρεπτές αδιαβατικές διεργασίες.

Ο Καραθεοδωρής απέδειξε την ύπαρξη της κλίμακας Kelvin, όπως και όλης της υπόλοιπης θεωρίας της Θερμοδυναμικής, ξεκινώντας από αυτό το αξίωμα.

Κατά τα μεταπολεμικά χρόνια, με τις εργασίες των Pippard, Turner, Landsberg και Sears, απλοποιήθηκε σημαντικά η πολύπλοκη μαθηματική επεξεργασία στα συγγράμματα του Καραθεοδωρή (βασισμένα κυρίως στη μαθηματική θεωρία του Λογισμού των Μεταβολών), ώστε να γίνονται ευκολώτερα κατανοητά, και συγχρόνως αποδείχτηκε ότι το αξίωμα του Καραθεοδωρή, μπορεί κι αυτό να εξαχθεί από τη διατύπωση Kelvin-Planck.

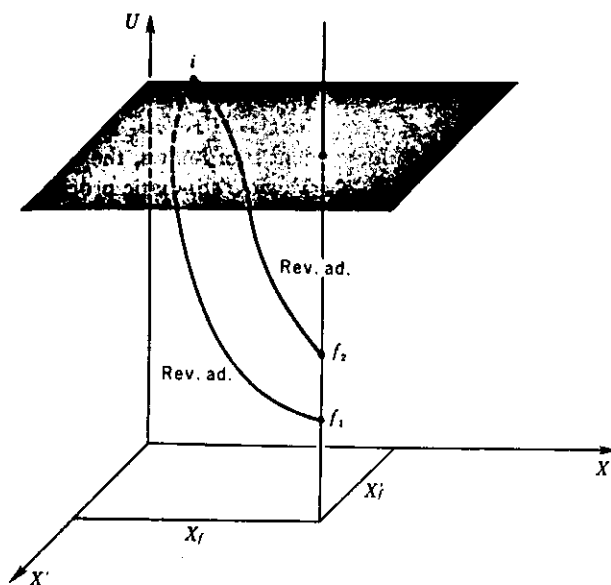
Ας θεωρήσουμε ένα σύστημα που περιγράφεται με τη βοήθεια 5 θερμοδυναμικών συντεταγμένων:

- + της εμπειρικής θερμοκρασίας (μετρημένης σε οποιαδήποτε κλίμακα)
- + δύο γενικευμένων δυνάμεων, Y , Y' και
- + δύο γενικευμένων μετατοπίσεων X , X' .

Για ένα τέτοιο σύστημα, το 1ο Θ. Α. γίνεται:

$$dQ = dU + Y dX + Y' dX',$$

και εξαιτίας της ύπαρξης δύο καταστατικών εξισώσεων, μόνο τρεις από τις συντεταγμένες είναι ανεξαρτητές.



Σχήμα 4.3 Τα f_1 και f_2 , που βρίσκονται σε μία γραμμή με σταθερά X , X' , δεν μπορούν να προσεγγιστούν από το i με αντιστρεπτές αδιαβατικές διεργασίες.

Ας επιλέξουμε αυτές να είναι οι U, X, X' .

Στο Σχ.4.3, φαίνεται μία τυχαία επιλεγμένη κατάσταση ισορροπίας σε ένα τέτοιο σύστημα.

Εστω f_1 μία κατάσταση ισορροπίας στην οποία μπορεί να φτάσει το σύστημα με μία αντιστρεπτή αδιαβατική διεργασία. Αν τραβήξουμε μία κατακόρυφη γραμμή από το f_1 , και πάρουμε ένα σημείο f_2 πάνω σ'αυτήν, θα αποδείξουμε ότι δεν μπορούμε να προσεγγίσουμε και τις δύο καταστάσεις με αντιστρεπτές αδιαβατικές μεταβολές, ξεκινώντας από την i .

Ας υποθέσουμε ότι είναι δυνατόν για το σύστημα, να ακολουθήσει οποιοδήποτε από τα δύο αδιαβατικά μονοπάτια $i \rightarrow f_1, i \rightarrow f_2$.

Τότε, εάν ξεκινήσουμε από το i , προχωρήσουμε στο f_1 , μετά στο f_2 και μετά στο i , τότε έχουμε ένα αντιστρεπτό αδιαβατικό μονοπάτι, το οποίο μπορεί να διαγραφεί με οποιαδήποτε φορά.

Αλλά αφού η κατάσταση f_2 κείται πάνω από την f_1 , το σύστημα υφίσταται αύξηση της εσωτερικής ενέργειας με σταθερά X, X' (δηλαδή χωρίς να γίνεται έργο).

Προκύπτει από το 1ο Θ.Α. ότι θα πρέπει να απορροφηθεί θερμότητα Q κατά τη διεργασία $f_1 \rightarrow f_2$.

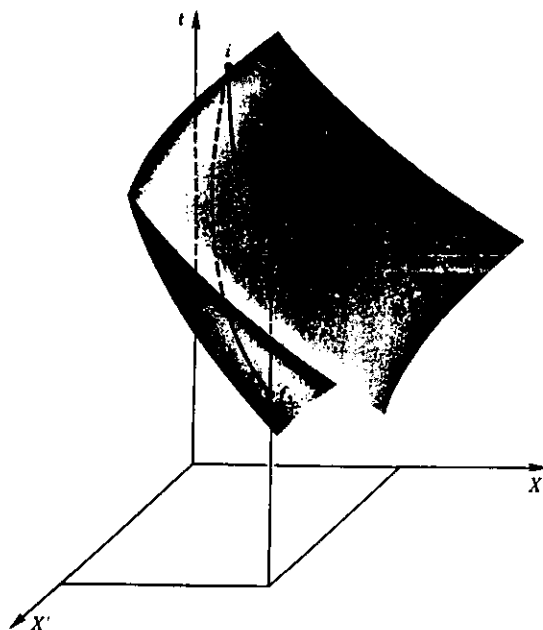
Όμως σε μία αντιστρεπτή αδιαβατική διεργασία, δεν μεταφέρεται θερμότητα, αλλά απλώς μπορεί να γίνει έργο. Στο συνολικό κύκλο if_1f_2i , δεν υπάρχει μεταβολή της εσωτερικής ενέργειας, άρα $Q+W=0$.

Το σύστημα λοιπόν έχει διαγράψει ένα κύκλο, στον οποίο το μοναδικό αποτέλεσμα είναι η απορρόφηση θερμότητας και η μετατροπή της σε έργο.

Παραβιάζεται δηλ. η διατύπωση Kelvin-Planck του 2ου Θ.Α.

Αρα μόνο ένα σημείο στη γραμμή σταθερών X, X' μπορεί να προσεγγιστεί ξεκινώντας από το i με αντιστρεπτές αδιαβατικές διεργασίες.

Για τον ίδιο λόγο που εξηγήθηκε εδώ, δύο αντιστρεπτές αδιαβατικές επιφάνειες δεν μπορεί να τέμνονται (Σχ.4.4).



Σχήμα 4.4 Εάν δύο αντιστρεπτές αδιαβατικές επιφάνειες ετέμνοντο, θα ήταν δυνατόν να παραβιάσουμε το 2ο Θ.Α. με τον κύκλο if_1f_2i .

Η εντροπία ως παράγοντας ολοκλήρωσης του dQ

Όπως είδαμε στην παρουσίαση του κύκλου του Carnot, όταν η θερμότητα μεταφέρεται αντιστρεπτά, τότε το ποσό θερμότητας που μεταφέρεται είναι ανάλογο με την απόλυτη θερμοκρασία της αποθήκης θερμότητας.

Η παρατήρηση αυτή είναι ιδιαίτερα σημαντική, γιατί οδηγεί στο συμπέρασμα, ότι το $1/T$ είναι ολοκληρωτικός παράγων (integrating factor) για το dQ_R (δηλ. το στοιχειώδες ποσό θερμότητας που μεταφέρεται αντιστρεπτά).

Πολλαπλασιαζόμενο λοιπόν το dQ_R επί το $1/T$, γίνεται ακριβές διαφορικό μίας συνάρτησης που ονομάζουμε εντροπία (S):

$$dS = \frac{dQ_R}{T},$$

Η ποσότητα S είναι μία ακόμη από τις θερμοδυναμικές συντεταγμένες, και λέγεται εντροπία του συστήματος, και το dS είναι μία στοιχειώδης μεταβολή εντροπίας του συστήματος. Σε μία πεπερασμένη μεταβολή κατάστασης από την i στην f, ισχύει

$$S_f - S_i = \int_R^f \frac{dQ}{T}.$$

Η εντροπία ενός συστήματος είναι μία συνάρτηση των θερμοδυναμικών του συντεταγμένων, που η μεταβολή της είναι ίση με το ολοκλήρωμα του dQ_R/T , μεταξύ των δύο οριακών καταστάσεων, όπου η ολοκλήρωση γίνεται κατά μήκος οποιουδήποτε αντιστρεπτού μονοπατιού που συνδέει τις δύο καταστάσεις.

Είναι πολύ σημαντικό να κατανοήσει κανείς, ότι ορίζεται μόνο μεταβολή εντροπίας, και όχι απόλυτη εντροπία- ακριβώς όπως συμβαίνει και με τη συνάρτηση της εσωτερικής ενέργειας, της οποίας η μεταβολή ορίζεται σαν αδιαβατικό έργο, αλλά η απόλυτη τιμή της δεν ορίζεται.

Μία τρίτη σχέση μπορεί να ληφθεί ολοκληρώνοντας σε ένα αντιστρεπτό κύκλο, έτσι ώστε η αρχική και τελική εντροπία να είναι οι ίδιες:

$$\int_R \frac{dQ}{T} = 0,$$

Η εξίσωση αυτή είναι γνωστή σαν θεώρημα του Clausius.

Εντροπία ιδανικού αερίου

Εάν ένα σύστημα απορροφά μία στοιχειώδη ποσότητα θερμότητας dQ_R κατά τη διάρκεια μίας αντιστρεπτής διεργασίας, η μεταβολή εντροπίας του συστήματος είναι ίση με:

$$dS = \frac{dQ_R}{T}.$$

Εάν το dQ_R εκφραστεί σαν άθροισμα διαφορικών που περιλαμβάνουν θερμοδυναμικές συντεταγμένες, τότε, διαιρώντας με την απόλυτη θερμοκρασία, η έκφραση μπορεί να ολοκληρωθεί και να λάβουμε τη μεταβολή εντροπίας του συστήματος. Σαν παράδειγμα της διαδικασίας αυτής, ας θεωρήσουμε μία από τις εκφράσεις για το dQ_R ενός ιδανικού αερίου:

Διαιρώντας με T , έχουμε:

$$\frac{dQ_R}{T} = C_P \frac{dT}{T} - \frac{V}{T} dP,$$

ή

$$dS = C_P \frac{dT}{T} - nR \frac{dP}{P}.$$

Άρα

$$\Delta S = \int_{T_r}^T C_P \frac{dT}{T} - nR \ln \frac{P}{P_r}.$$

όπου T_r μιά θερμοκρασία αναφοράς.

Εάν θεωρηθεί σταθερό C_P ,

$$S - S_r = C_P \ln \frac{T}{T_r} - nR \ln \frac{P}{P_r},$$

δηλαδή:

$$S = C_P \ln T - nR \ln P + (S_r - C_P \ln T_r + nR \ln P_r).$$

Ετσι, για ιδανικό αέριο, η εντροπία εκφράζεται ως εξής:

$$S = C_P \ln T - nR \ln P + S_0.$$

Η αλλιώς (με T , V σαν ανεξάρτητες θερμοδυναμικές συντεταγμένες),

$$S = C_V \ln T + nR \ln V + S_0.$$

Διάγραμμα T-S

Για κάθε στοιχειώδες ποσό θερμότητας που εισέρχεται στο σύστημα σ'ένα στοιχειώδες τμήμα μιάς αντιστρεπτής διεργασίας, ισχύει:

$$dQ_R = T dS.$$

Άρα η συνολική θερμότητα που μεταφέρεται στη διάρκεια μιάς αντιστρεπτής διεργασίας, δίνεται από τη σχέση:

$$Q_R = \int_i^f T dS.$$

Το ολοκλήρωμα αυτό παρίσταται γραφικά σε ένα διάγραμμα T-S, σαν επιφάνεια κάτω από την καμπύλη μεταβολής κατάστασης.

Για μιά αντιστρεπτή αδιαβατική διεργασία, έχουμε:

$$dS = \frac{dQ_R}{T},$$

και

$$dQ_R = 0;$$

άρα

$$dS = 0$$

και το S είναι σταθερό. Άρα κατά τη διάρκεια μιάς αντιστρεπτής αδιαβατικής διεργασίας, η εντροπία του συστήματος παραμένει σταθερή (ισεντροπική διεργασία).

Εάν δύο καταστάσεις ισορροπίας είναι πολύ κοντά:

$$dQ = T dS,$$

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

Υπό σταθερό όγκο

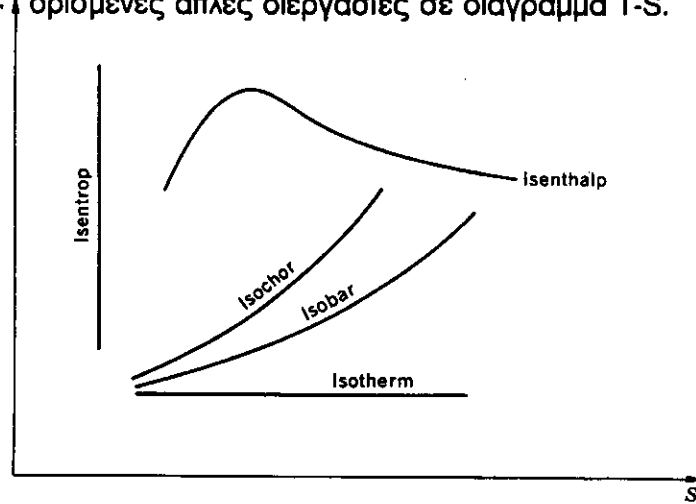
$$\left(\frac{dQ}{dT}\right)_V = C_V = T \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V;$$

και υπό σταθερή πίεση

$$\left(\frac{dQ}{dT}\right)_P = C_P = T \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_P.$$

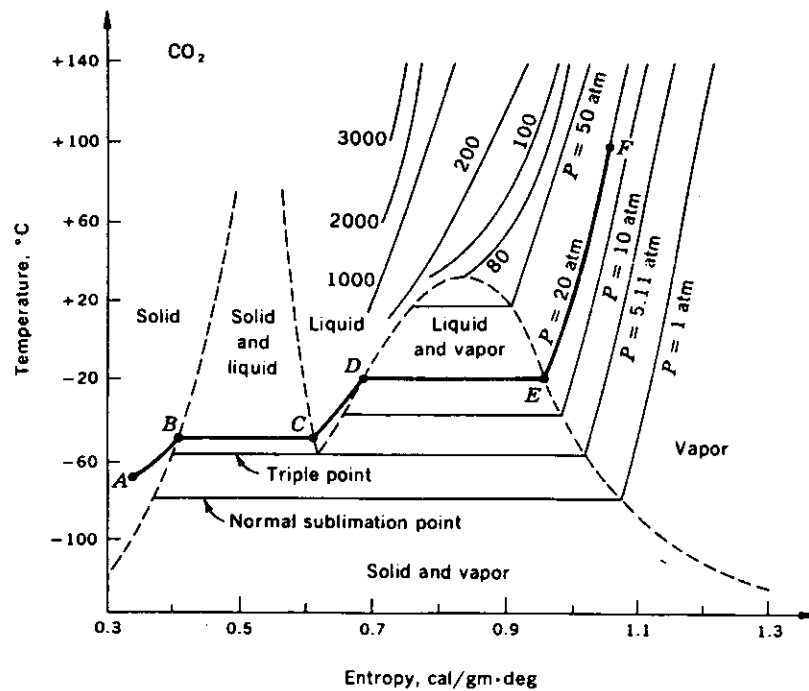
Ορισμένοι συγγραφείς, για το λόγο αυτό, προτιμούν να ορίζουν τα C_p και C_v σαν συντελεστές μεταβολής εντροπίας με τη θερμοκρασία.

Στο Σχ.4.5 παριστάνονται ορισμένες απλές διεργασίες σε διάγραμμα T-S.



Σχήμα 4.5 Καμπύλες που παριστάνουν αντιστρεπτές διεργασίες ενός υδροστατικού συστήματος σε διάγραμμα T-S.

Στο Σχ.4.6 φαίνεται το διάγραμμα T-S μίας καθαρής ουσίας (CO_2), με τις ισοβαρείς του.



Σχήμα 4.6 Διάγραμμα T-S για το CO_2 .

Η καμπύλη από το A στο F, είναι μία τυπική ισοβαρής που παριστάνει μία σειρά από αντιστρεπτές ισοβαρείς διεργασίες, με τις οποίες το στερεό μετατρέπεται τελικά σε ατμό. Έτσι έχουμε:

- AB ισοβαρής θέρμανσης του στερεού μέχρι το σημείο τήξης
- BC ισοβαρής ισόθερμης τήξης
- CD ισοβαρής θέρμανσης του υγρού μέχρι το σημείο βρασμού
- DE ισοβαρής ισόθερμη εξάτμιση
- EF ισοβαρής θέρμανση του ατμου (υπερθέρμανση)

Η επιφάνεια κάτω από τη γραμμή BC αντιπροσωπεύει την ενθαλπία τήξης (λανθάνουσα θερμότητα τήξης) στη συγκεκριμένη θερμοκρασία.

Η επιφάνεια κάτω από τη γραμμή DE αντιπροσωπεύει την ενθαλπία εξάτμισης.

Η επιφάνεια κάτω από τη γραμμή εξάχνωσης, αντιπροσωπεύει την ενθαλπία εξάχνωσης.

Είναι προφανές από το διάγραμμα, ότι η ενθαλπία εξάτμισης μειώνεται με την αύξηση της θερμοκρασίας, και μηδενίζεται στο κρίσιμο σημείο, καθώς και ότι η ενθαλπία εξάτμισης είναι ίση με το άθροισμα της ενθαλπίας τήξης και της ενθαλπίας εξάτμισης στο τριπλό σημείο.

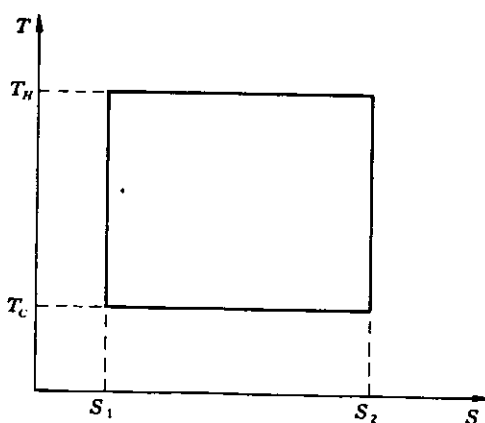
Κύκλος του Carnot

Όπως φαίνεται στο διάγραμμα T-S του Σχ. 4.7, ο κύκλος του Carnot λειτουργεί μεταξύ δύο αποθηκών θερμότητας με ένα ιδιαίτερα απλό τρόπο:

Όλη η θερμότητα που απορροφά το σύστημα, απορροφάται σε σταθερή υψηλή θερμοκρασία (από τη θερμή αποθήκη).

Και όλη η θερμότητα που απορρίπτεται, απορρίπτεται σε σταθερή (χαμηλή) θερμοκρασία (αυτή της ψυχρής αποθήκης).

Ο κύκλος του Carnot είναι ένας αντιστρεπτός κύκλος.



Σχήμα 4.7 Κύκλος του Carnot για οποιοδήποτε θερμοδυναμικό σύστημα, με οποιοδήποτε αριθμό ανεξάρτητων θερμοδυναμικών συντεταγμένων, σε διάγραμμα T-S.

Εντροπία και αντιστρεπτότητα

Για να αντιληφθούμε τη φυσική σημασία της εντροπίας και τη σπουδαιότητά της για τον κόσμο της επιστήμης, θα πρέπει να μελετήσουμε όλες τις μεταβολές εντροπίας που συμβαίνουν όταν ένα σύστημα υφίσταται μιά διεργασία.

Εάν υπολογίσουμε τη μεταβολή εντροπίας του συστήματος και την προσθέσουμε στη μεταβολή εντροπίας του κοντινού περιβάλλοντός του, τότε το άθροισμα όλων των μεταβολών εντροπίας, λέγεται μεταβολή της παγκόσμιας εντροπίας εξαιτίας της συγκεκριμένης διεργασίας.

Αλλά ισχύει πχ για την αντιστρεπτή μεταφορά θερμότητας από μιά αποθήκη προς το σύστημα:

$$dS \text{ of the system} = + \frac{dQ_R}{T},$$

$$dS \text{ of the reservoir} = - \frac{dQ_R}{T},$$

και άρα η μεταβολή της παγκόσμιας εντροπίας είναι $\Sigma dS = 0$

Εντροπία και μή-αντιστρεπτότητα

Όταν ένα σύστημα υφίσταται μιά μή-αντιστρεπτή διεργασία μεταξύ των καταστάσεων i και f , για να υπολογίσουμε τη μεταβολή εντροπίας μεταξύ των δύο καταστάσεων, δεν έχουμε παρά να υπολογίσουμε το ολοκλήρωμα

$$\Delta S (\text{system}) = S_f - S_i = \int_R^f \frac{dQ}{T},$$

όπου R συμβολίζει μιά αντιστρεπτή διεργασία με την οποία μπορούμε να φέρουμε το σύστημα από την i στην f .

Ας δούμε όμως τις κατηγορίες μή-αντιστρεπτότητας που συναντάμε:

1. Εξωτερική μηχανική μή-αντιστρεπτότητα

(a) Διεργασίες που περιλαμβάνουν ισόθερμη σκέδαση έργου μέσα από το σύστημα, προς εσωτερική ενέργεια της αποθήκης θερμότητας

(πχ ανάδευση ιξώδους υγρού σε επαφή με ψυχρή αποθήκη θερμότητας
πλαστική παραμόρφωση σώματος σε επαφή με ψυχρή αποθήκη θερμότητας
σκέδαση ηλεκτρικής ενέργειας στο σύστημα σε επαφή με ψυχρή αποθήκη θερμότητας)

Εδώ, η αύξηση εντροπίας της αποθήκης είναι $+W/T$ ($Q=W$). Την ίδια τιμή έχει και η αύξηση της παγκόσμιας εντροπίας.

(b) Διεργασίες που περιλαμβάνουν αδιαβατική σκέδαση έργου σε εσωτερική ενέργεια του ίδιου του συστήματος

(παραδείγματα όπως παραπάνω, αλλά με θερμομονωμένο σύστημα)

Εδώ η αύξηση εντροπίας του συστήματος θα είναι:

$$\Delta S (\text{system}) = \int_R^{T_f} \frac{dQ}{T}.$$

για ισοβαρή διεργασία,

$$dQ_R = C_P dT,$$

$$\Delta S (\text{system}) = \int_{T_i}^{T_f} C_P \frac{dT}{T}.$$

και αν υποθεθεί σταθερό C_p

$$\Delta S (\text{system}) = C_p \ln \frac{T_f}{T_i},$$

2. Διεργασίες που εμφανίζουν εσωτερική μηχανική μη-αντιστρεπτότητα

Αυτές δηλ. που περιλαμβάνουν το μετασχηματισμό εσωτερικής ενέργειας του συστήματος σε μηχανική ενέργεια, και μετά πάλι σε εσωτερική ενέργεια.

(πχ ελεύθερη εκτόνωση ιδανικού αερίου στο κενό
πέρασμα αερίου μέσα από πορώδες τοίχωμα (στραγγαλισμός)
κατάρρευση ενός υμένα από σαπουνάδα, αφού σπάσει
τίναγμα τεντωμένου σύρματος αφού το κόψουμε)

Στην περίπτωση της ελεύθερης εκτόνωσης, η μεταβολή εντροπίας του περιβάλλοντος είναι μηδενική.

Η μεταβολή εντροπίας του συστήματος είναι:

$$\Delta S (\text{system}) = \int_{V_i}^{V_f} \frac{dQ}{T}$$

για ισόθερμη εκτόνωση του ιδανικού αερίου

$$dQ_R = P dV,$$

$$\frac{dQ_R}{T} = nR \frac{dV}{V};$$

άρα

$$\Delta S (\text{system}) = nR \ln \frac{V_f}{V_i}$$

Την ίδια τιμή έχει και η αύξηση της παγκόσμιας εντροπίας.

3. Διεργασίες που εμφανίζουν εξωτερική θερμική μη-αντιστρεπτότητα

Αυτές που περιλαμβάνουν μεταφορά θερμότητας με τη βοήθεια πεπερασμένης θερμοκρασιακής διαφοράς, όπως:

αγωγή ή ακτινοβολία θερμότητας από το σύστημα στο κρύο περιβάλλον του
αγωγή ή ακτινοβολία θερμότητας δια μέσου του συστήματος, από μιά θερμή σε μιά ψυχρή αποθήκη.

Στη δεύτερη περίπτωση ισχύει:

$$\Delta S (\text{system}) = 0,$$

$$\Delta S (\text{hot reservoir}) = - \frac{Q}{T_1},$$

$$\Delta S (\text{cold reservoir}) = + \frac{Q}{T_2},$$

$$\Sigma \Delta S = \Delta S (\text{universe}) = \frac{Q}{T_2} - \frac{Q}{T_1}.$$

4. Διεργασίες που εμφανίζουν χημική μη-αντιστρεπτότητα

Αυτές που περιλαμβάνουν απότομη μεταβολή της εσωτερικής δομής, χημικής σύστασης, πυκνότητας κτλ

(πχ χημική αντίδραση
διάχυση δύο διαφορετικών αδρανών αερίων
ανάμιξη αλκοόλης με νερό
συμπύκνωση υπέρκορου ατμού
διάλυση στερεού στο νερό
ώσμωση)

Για τη διάχυση πχ μεταξύ των δύο αερίων, θεωρώντας την σαν ισοδύναμη με δύο ελεύθερες εκτονώσεις:

$$\Delta S = nR \ln \frac{V_f}{V_i},$$

και παίρνοντας ένα mole απο κάθε αέριο με $V_i = V$, $V_f = 2.V$

$$\Sigma \Delta S = 2R \ln 2,$$

Όλα τα αποτελέσματα της παραγράφου αυτής συνοψίζονται στον Πίνακα 4.1

Πίνακας 4.1
Μεταβολή παγκόσμιας εντροπίας εξαιτίας φυσικών διεργασιών

| Type of irreversibility | Irreversible process | Entropy change of the system ΔS (syst.) | Entropy change of the local surroundings ΔS (surr.) | Entropy change of the universe $\Sigma \Delta S$ |
|-------------------------------------|---|---|---|--|
| External mechanical irreversibility | Isothermal dissipation of work through a system into internal energy of a reservoir | 0 | $\frac{W}{T}$ | $\frac{W}{T}$ |
| | Adiabatic dissipation of work into internal energy of a system | $C_P \ln \frac{T_f}{T_i}$ | 0 | $C_P \ln \frac{T_f}{T_i}$ |
| Internal mechanical irreversibility | Free expansion of an ideal gas | $nR \ln \frac{V_f}{V_i}$ | 0 | $nR \ln \frac{V_f}{V_i}$ |
| External thermal irreversibility | Transfer of heat through a medium from a hot to a cooler reservoir | 0 | $\frac{Q}{T_2} - \frac{Q}{T_1}$ | $\frac{Q}{T_2} - \frac{Q}{T_1}$ |
| Chemical irreversibility | Diffusion of two dissimilar inert ideal gases | $2R \ln 2$ | 0 | $2R \ln 2$ |

Αρχή της αύξησης της παγκόσμιας εντροπίας

Από όσα είπαμε παραπάνω, μπορεί να αποδειχθεί ότι η παγκόσμια εντροπία αυξάνει με κάθε είδος διεργασίας που συμβαίνει

Εντροπία και αταξία

Υπάρχει μιά τάξη της φύσης να οδηγείται σε καταστάσεις όλο και μεγαλύτερης αταξίας. Στη *στατιστική θερμοδυναμική*, αποδεικνύεται η σχέση

$$S = \text{const.} \ln \Omega.$$

όπου Ω είναι η θερμοδυναμική πιθανότητα (όπως θα δούμε στο αντίστοιχο κεφάλαιο, εκφράζει την αταξία).

Εντροπία και κατεύθυνση - Απόλυτη εντροπία

Το 2ο Θ.Α. απαντά στο ερώτημα:

σε ποιά κατεύθυνση εξελίσσεται μιά διεργασία;

(Στην κατεύθυνση της αύξησης της παγκόσμιας εντροπίας)

Για να βρούμε λοιπόν την κατάσταση ισορροπίας ενός απομονωμένου συστήματος, αρκεί να εκφράσουμε την εντροπία του σαν συνάρτηση των θερμοδυναμικών του συντεταγμένων, και να χρησιμοποιήσουμε τη θεωρία της μεγιστοποίησης συναρτήσεων από το διαφορικό λογισμό. Όταν το σύστημα δεν είναι απομονωμένο, αλλά πχ διατηρείται σε σταθερή θερμοκρασία και πίεση, υπάρχουν άλλες μεταβολές εντροπίας που πρέπει να ληφθούν υπόψη (Εδώ χρησιμοποιείται η ελεύθερη ενέργεια Gibbs).

Όσον αφορά στην απόλυτη εντροπία, ο Planck πρώτος πρότεινε να θεωρηθεί μηδενική η εντροπία ενός μονοκρυσταλλού καθαρής ουσίας στο απόλυτο μηδέν.

Η μηδενική εντροπία όμως, για τη στατιστική φυσική σημαίνει ότι απουσιάζει οποιαδήποτε μοριακή, ατομική, ηλεκτρονική και πυρηνική αταξία. Τέτοιου είδους συζητήσεις, προϋποθέτουν την εισαγωγή της κβαντομηχανικής στη στατιστική φυσική.

Γενικά, η απόλυτη εντροπία ορίζεται μόνο για λόγους διευκόλυνσης των υπολογισμών, και δεν φαίνεται να έχει φυσική σημασία.

Μεταφορά εντροπίας και παραγωγή εντροπίας

Όπως είδαμε παραπάνω, η εντροπία που παράγεται στη διάρκεια μιάς διεργασίας, είναι ίση με το άθροισμα των μεταβολών εντροπίας του συστήματος και του περιβάλλοντός του

$$S_{\text{gen}} = \Delta S - \sum_i \frac{\delta Q_i}{T_i} \geq 0.$$

Αυτή η σχέση επεκτείνεται και στις περιπτώσεις ανοικτών συστημάτων σε διεργασίες μόνιμης ροής

$$S_{\text{gen}} = \underbrace{\Delta S}_{\text{entropy change}} - \underbrace{\sum_i \frac{\delta Q_i}{T_i} + \sum_{\text{out}} ms - \sum_{\text{in}} ms}_{\text{entropy transfer}} \geq 0.$$

Θερμοδυναμική της μή-ισορροπίας

Η θερμοδυναμική της μή-ισορροπίας έχει αναπτυχθεί για τη μελέτη θερμοδυναμικών καταστάσεων μή-ισορροπίας, που απέχουν όμως λίγο από την ισορροπία.

Έτσι πχ, για την περίπτωση του θερμοστοιχείου, όπου έχουμε ροή θερμότητας και ηλεκτρισμού μαζί, η παραγωγή εντροπίας μέσα στο σύρμα εκφράζεται έτσι:

$$\frac{dS}{dt} = I_s \frac{\Delta T}{T} + I \frac{\Delta \mathcal{E}}{T}.$$

όπου ο πρώτος προσθετέος οφείλεται στη ροή θερμότητας λόγω θερμοκρασιακής διαφοράς ΔT , και ο δεύτερος στη ροή θερμότητας λόγω διαφοράς δυναμικού.

Τα I_s και I μπορούν να θεωρηθούν γραμμικές συναρτήσεις της θερμοκρασιακής διαφοράς και της διαφοράς δυναμικού:

$$I_s = L_{11} \frac{\Delta T}{T} + L_{12} \frac{\Delta \mathcal{E}}{T}$$

$$I = L_{21} \frac{\Delta T}{T} + L_{22} \frac{\Delta \mathcal{E}}{T}$$

Αυτές είναι οι περίφημες εξισώσεις του Onsager, που εκφράζουν τη γραμμικότητα μεταξύ των ροών (ή ρευμάτων) και των γενικευμένων δυνάμεων $\Delta T/T$, $\Delta \mathcal{E}/T$.

Τα L είναι συντελεστές που σχετίζονται με την ηλεκτρική αντίσταση, τη θερμική αγωγιμότητα, και τις θερμοηλεκτρικές ιδιότητες του υλικού του σύρματος.

Μόνο τρία από τα τέσσερα L είναι ανεξάρτητα μεταξύ τους, γιατί μπορεί να αποδειχθεί με τη βοήθεια της Στατιστικής Μηχανικής, όταν η απόκλιση από την ισορροπία είναι μικρή, ότι:

$$L_{12} = L_{21},$$

που είναι γνωστή σαν αντίστροφη σχέση του Onsager.

Με την παραπάνω θεωρία μπορούν να εξαχθούν εύκολα οι εξισώσεις του θερμοστοιχείου.