

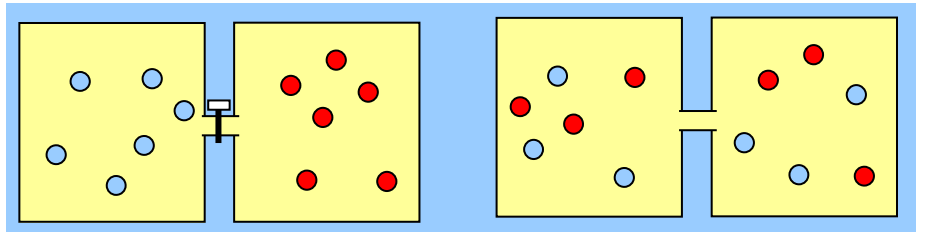
## Εντροπία μέρος 1<sup>ο</sup>.

Το μέγεθος «Εντροπία» εκφράζει την «αταξία» ενός συστήματος. Όταν η Εντροπία αυξάνεται, αυξάνεται η αταξία.

Για παράδειγμα το αριστερό δοχείο περιέχει μόρια οξυγόνου και το δεξί αζώτου.

Η τάξη είναι μεγάλη και η Εντροπία του συστήματος μικρή.

Ανοίγουμε την στρόφιγγα και τα μόρια ισοκατανέμονται. Η αύξηση της αταξίας συνεπάγεται αύξηση της Εντροπίας. Σε κάθε μεταβολή που γίνεται αυθόρμητα η συνολική Εντροπία αυξάνεται.



Η Εντροπία προσεγγίζεται και θερμοδυναμικά και μέσω πιθανοτήτων, από την Στατιστική Φυσική. Πριν την θερμοδυναμική προσέγγιση, ας δούμε το.....

### Θεώρημα του Clausius.

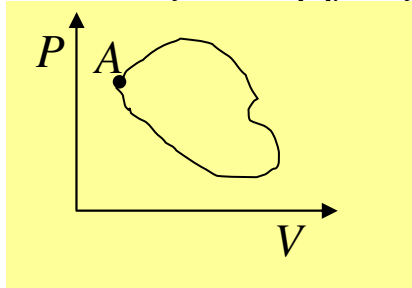
(Αλεξοπουλικώς).

«Εις πάσαν αντιστρεπτήν κυκλικήν μεταβολήν το αλγεβρικών άθροισμα των πηλίκων των προσφερομένων ή απαγομένων θερμοτήτων διά των αντιστοίχων θερμοκρασιών, υπό τας οποίας γίνεται η προσφορά ή η απαγωγή αυτών, είναι ίσον προς μηδέν.»

Μαθηματικότερα:  $\oint_{\text{αντ}} \frac{dQ}{T} = 0$

Το «αντ» σημαίνει πως η κυκλική μεταβολή πρέπει να γίνει με αντιστρεπτό τρόπο. Η απόδειξη υπάρχει στην σελίδα 162 του βιβλίου του Αλεξόπουλου «Θερμότης».

### Οι συνέπειες του θεωρήματος και ο ορισμός.



Πηγαίνοντας από την κατάσταση A στην A με αντιστρεπτό τρόπο, το

$\oint_{\text{αντ}} \frac{dQ}{T}$  είναι μηδενικό. Μπορούμε να ορίσουμε ένα νέο μέγεθος  $S$  του

οποίου η στοιχειώδης μεταβολή θα είναι  $dS = \frac{dQ_{\text{αντ}}}{T}$ .

Εδώ  $dQ_{\text{αντ}}$  είναι το ποσόν θερμότητας που προσλαμβάνει το αέριο κατά μία στοιχειώδη αντιστρεπτή μεταβολή από μία κατάσταση A σε μία γειτονική της

και  $T$  η θερμοκρασία της κατάστασης.

Σύμφωνα με το θεώρημα του Clausius κατά την κυκλική μεταβολή το άθροισμα των  $dS$  είναι μηδέν.

Το μέγεθος  $S$  επομένως δεν μεταβάλλεται πηγαίνοντας από την A στον εαυτό της.

Είναι καταστατικό μέγεθος. Ας ονομαστεί Εντροπία.

Δεν ορίσαμε αυστηρά την Εντροπία αλλά την μεταβολή της.

Η μονάδα της είναι το  $1 \text{Clausius} \equiv 1 \frac{\text{J}}{\text{grad}}$ .

### Υπολογισμός κάποιων μεταβολών Εντροπίας.

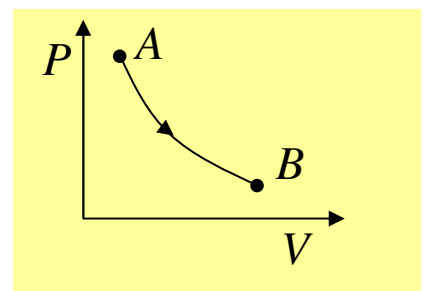
#### 1. Αντιστρεπτή αδιαβατική μεταβολή.

$$\Delta S_{AB} = \frac{dQ_1}{T_1} + \frac{dQ_2}{T_2} + \dots + \frac{dQ_i}{T_i} + \dots = \frac{0}{T_1} + \frac{0}{T_2} + \dots + \frac{0}{T_i} + \dots = 0$$

Διότι όλα τα στοιχειώδη ποσά θερμότητας είναι μηδενικά.

Η αδιαβατική μεταβολή είναι ισηντροπική.

Οι καταστάσεις της έχουν την ίδια αταξία.

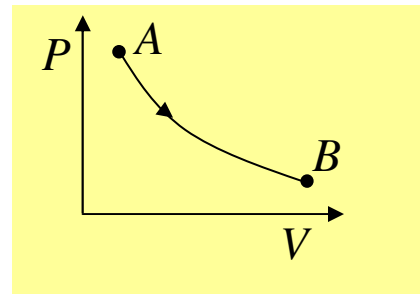


## 2. Αντιστρεπτή ισόθερμη μεταβολή.

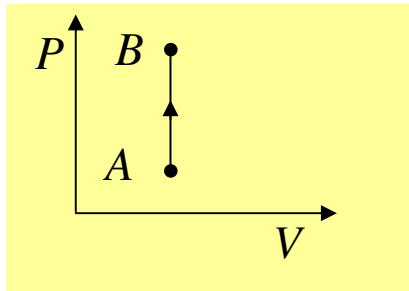
$$\Delta S_{AB} = \frac{dQ_1}{T} + \frac{dQ_2}{T} + \dots + \frac{dQ_i}{T} + \dots = \frac{Q_{AB}}{T} = \frac{n \cdot R \cdot T \cdot \ln \frac{V_B}{V_A}}{T} = n \cdot R \cdot \ln \frac{V_B}{V_A}$$

$$\text{Επειδή } \frac{V_B}{V_A} > 1 \Rightarrow \Delta S_{AB} > 0$$

Δηλαδή η Εντροπία (αταξία) αυξάνεται κατά την ισόθερμη εκτόνωση.  
Μειώνεται κατά την ισόθερμη συμπίεση.



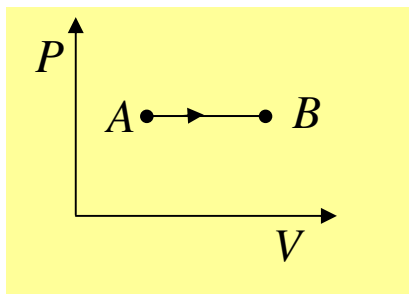
## 3. Ισόχωρη αντιστρεπτή μεταβολή.



$$\Delta S_{AB} = \int_{T_A}^{T_B} \frac{dQ}{T} = \int_{T_A}^{T_B} \frac{n \cdot C_v \cdot dT}{T} = n \cdot C_v \int_{T_A}^{T_B} \frac{dT}{T} = n \cdot C_v \ln \frac{T_B}{T_A} = n \cdot C_v \ln \frac{P_B}{P_A}$$

Δηλαδή η Εντροπία (αταξία) αυξάνεται κατά την ισόχωρη θέρμανση και μειώνεται κατά την ισόχωρη ψύξη.

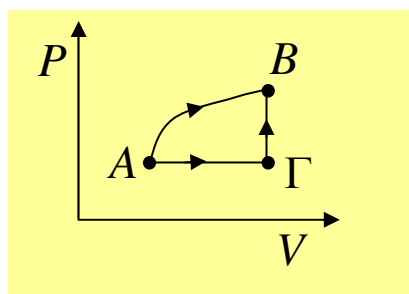
## 4. Ισοβαρής αντιστρεπτή μεταβολή.



$$\Delta S_{AB} = \int_{T_A}^{T_B} \frac{dQ}{T} = \int_{T_A}^{T_B} \frac{n \cdot C_p \cdot dT}{T} = n \cdot C_p \int_{T_A}^{T_B} \frac{dT}{T} = n \cdot C_p \ln \frac{T_B}{T_A} = n \cdot C_p \ln \frac{V_B}{V_A}$$

Δηλαδή η Εντροπία (αταξία) αυξάνεται κατά την ισοβαρή θέρμανση και μειώνεται κατά την ισοβαρή ψύξη.

## 5. Τυχαία αντιστρεπτή μεταβολή.



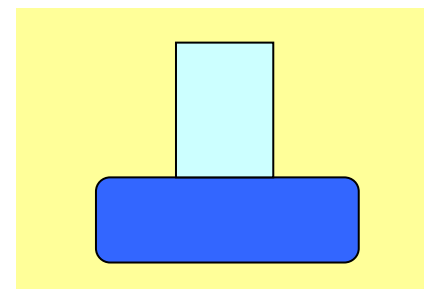
Η Εντροπία είναι καταστατικό μέγεθος, έτσι η μεταβολή της εξαρτάται μόνο από την αρχική και την τελική κατάσταση. Οπότε:

$$\Delta S_{AB} = \Delta S_{A\Gamma} + \Delta S_{\Gamma B} = n \cdot C_p \ln \frac{V_\Gamma}{V_A} + n \cdot C_v \ln \frac{P_B}{P_\Gamma} = n \cdot C_p \ln \frac{V_B}{V_A} + n \cdot C_v \ln \frac{P_B}{P_A}$$

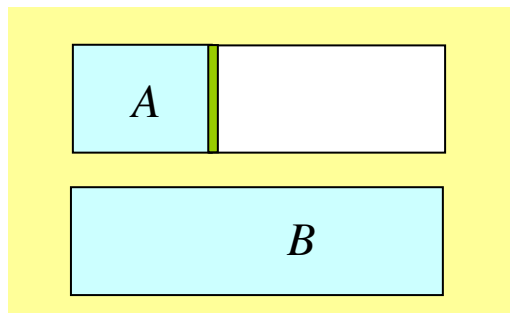
Σε μία αντιστρεπτή μεταβολή μπορεί να έχουμε θετική, αρνητική ή μηδενική μεταβολή της Εντροπίας του αερίου. Είναι λάθος το να θεωρούμε ότι η εντροπία αυξάνεται συνεχώς.

Για παράδειγμα ας βάλλουμε ένα δοχείο κλειστό σε επαφή με μια ψυχρή δεξαμενή. Η μεταβολή μπορεί να θεωρηθεί αντιστρεπτή αν γίνεται αργά. Θα ακολουθήσει ισόχωρη ψύξη και η εντροπία θα μειωθεί.

**Φυσικά μιλάμε για την Εντροπία του αερίου. Τι συμβαίνει με την Εντροπία όλου του συστήματος;**



## Ελεύθερη εκτόνωση.



Το δοχείο έχει ένα διάφραγμα που κρατάει το αέριο αριστερά. Τα τοιχώματα είναι θερμομονωτικά.

Αφαιρούμε το έμβολο και το αέριο εξαπλώνεται σε όλο τον χώρο. Θέλοντας να υπολογίσουμε την μεταβολή της Εντροπίας μπορεί να κάνουμε ένα λάθος. Να σκεφτούμε ότι είναι μηδενική λόγω μη ανταλλαγής θερμότητας. Η μεταβολή όμως δεν είναι αντιστρεπτή. Πρέπει να βρούμε μια αντιστρεπτή μεταβολή που θα μας οδηγήσει από την κατάσταση A στην B.

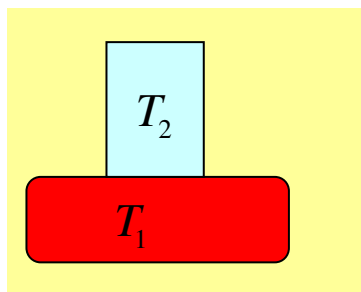
Η μέση κινητική ενέργεια των μορίων είναι ίδια στις δύο καταστάσεις. Έτσι η θερμοκρασία παραμένει η ίδια.

Η αντιστρεπτή μεταβολή που μας οδηγεί από την κατάσταση A στην B είναι μια ισόθερμη εκτόνωση και...

$$\Delta S_{AB} = n \cdot R \cdot \ln \frac{V_B}{V_A}$$

Εδώ αξίζει να προσέξουμε και κάτι άλλο. Το σύστημά μας είναι απομονωμένο και η μεταβολή οδήγησε σε αύξηση της Εντροπίας του. Δεν θα ήταν δυνατόν βάζοντας το διάφραγμα να αποφασίσει το αέριο να «στριμωχτεί» αριστερά ώστε να έχουμε μείωση της εντροπίας.

## Μεταβολή Εντροπίας συστήματος.



Φέρουμε ένα δοχείο με αέριο σε επαφή με θερμή δεξαμενή.

Το αέριο αποκτά τελικά την θερμοκρασία της δεξαμενής.

Η στοιχειώδης μεταβολή της Εντροπίας του συστήματος είναι:

$$dS = dS_{\alpha\epsilon\rho} + dS_{\delta\epsilon\xi} = \frac{dQ}{T_2} - \frac{dQ}{T_1}$$

Επειδή  $T_1 > T_2 \Rightarrow dS > 0$

Δηλαδή η Εντροπία αυξήθηκε. Η αύξηση αυτή θα γίνεται συνεχώς όσο μεταβάλλονται οι θερμοκρασίες.

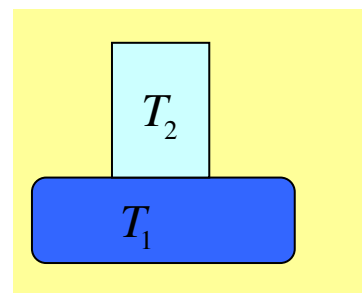
Ίσως υποθέσει κάποιος ότι αν η δεξαμενή είναι ψυχρή θα έχουμε μείωση της Εντροπίας του συστήματος.

Προφανώς η Εντροπία του αερίου θα μειωθεί αλλά αυτή του συστήματος;

$$dS = dS_{\alpha\epsilon\rho} + dS_{\delta\epsilon\xi} = -\frac{dQ}{T_2} + \frac{dQ}{T_1}$$

Επειδή τώρα  $T_1 < T_2 \Rightarrow dS > 0$

Πραγματοποιήθηκε μια «αυθόρμητη» μεταβολή και η Εντροπία αυξήθηκε.



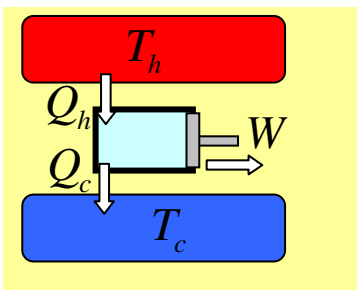
Οι δύο προηγούμενες διαδικασίες δεν ήταν αντιστρεπτές. Λέγοντας αντιστρεπτές δεν εννοώ μεταβολές που έγιναν αργά ή όχι. Που το αέριο πέρασε ή όχι από διαδοχικές καταστάσεις ισορροπίας.

Θερμότητα ρέει από ένα θερμό σώμα σε ένα ψυχρό. Στην πρώτη περίπτωση είναι αδύνατον, χωρίς ψυκτική μηχανή, να διοχετευθεί θερμότητα από το ψυχρό αέριο στην θερμή δεξαμενή.

Θα δούμε κάτι τέτοιο μόνο σε ταινία, αν «παίζουμε» την ταινία ανάποδα. Αν δηλαδή αναποδογυρίσουμε το βέλος του χρόνου.

Όταν λοιπόν πραγματοποιούνται μη αντιστρεπτές διαδικασίες η συνολική Εντροπία θα αυξάνεται.

## Θερμικές μηχανές και Εντροπία.



Πόσο μεταβλήθηκε συνολικά η Εντροπία;

Το αέριο εκτελεί κυκλική μεταβολή και η Εντροπία του δεν μεταβάλλεται σε έναν κύκλο. Έτσι η μεταβολή της Εντροπίας του συστήματος είναι:

$$\Delta S = \Delta S_h + \Delta S_c = -\frac{Q_h}{T_h} + \frac{Q_c}{T_c}$$

Αν η μηχανή είναι μηχανή Carnot τότε  $\frac{Q_h}{T_h} = \frac{Q_c}{T_c}$  και  $\Delta S = 0$

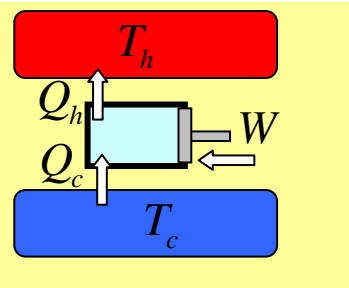
Η Εντροπία συνολικά παραμένει σταθερή.

Αν όμως έχουμε μια άλλη μηχανή, τότε αυτή θα έχει αναγκαστικά απόδοση μικρότερη ή ίση αυτής της Carnot.

$$\text{Έτσι } 1 - \frac{Q_c}{Q_h} \leq 1 - \frac{T_c}{T_h} \Rightarrow \frac{Q_c}{Q_h} \geq \frac{T_c}{T_h} \Rightarrow \frac{Q_c}{T_c} \geq \frac{Q_h}{T_h} \Rightarrow -\frac{Q_h}{T_h} + \frac{Q_c}{T_c} \geq 0 \Rightarrow \Delta S \geq 0$$

Δηλαδή η Εντροπία αποκλείεται να μειωθεί.

### Ψυκτικές μηχανές και Εντροπία.



Και πάλι το αέριο εκτελεί κυκλική μεταβολή και η Εντροπία του δεν μεταβάλλεται σε έναν κύκλο. Η μεταβολή της Εντροπίας του συστήματος είναι:

$$\Delta S = \Delta S_h + \Delta S_c = \frac{Q_h}{T_h} - \frac{Q_c}{T_c}$$

Πάλι αν έχουμε μηχανή Carnot  $\frac{Q_h}{T_h} = \frac{Q_c}{T_c}$  και  $\Delta S = 0$

Αν όμως έχουμε μια άλλη ψυκτική μηχανή; Μήπως τώρα η Εντροπία θα μειωθεί;

Η μηχανή αυτή μπορεί να είναι αντιστρεπτή ή όχι. Τι σημαίνει αυτό;

Αν είναι αντιστρεπτή θα δίνει στην θερμή όση θερμότητα της έπαιρνε και θα παίρνει από την ψυχρή τόση θερμότητα όση της έδινε. Τότε θα έχει ίδια απόδοση με την Carnot και η συνολική Εντροπία θα παραμένει σταθερή. **(Η απόδειξη στο τέλος)**

Αν η μηχανή είναι μη αντιστρεπτή, θα έχει απόδοση μικρότερη από αυτήν της Carnot.

Δηλαδή:

$$\frac{Q_c}{W} < \frac{T_c}{T_h - T_c} \Rightarrow \frac{Q_c}{Q_h - Q_c} < \frac{T_c}{T_h - T_c} \Rightarrow \frac{Q_h - Q_c}{Q_c} > \frac{T_h - T_c}{T_c}$$

$$\Rightarrow \frac{Q_h}{Q_c} - 1 > \frac{T_h}{T_c} - 1 \Rightarrow \frac{Q_h}{T_h} > \frac{Q_c}{T_c} \Rightarrow \Delta S > 0$$

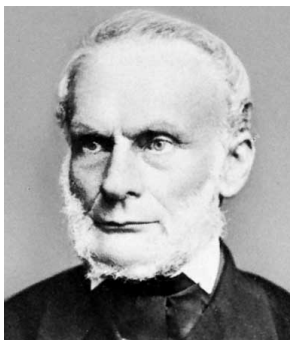
Πάλι δηλαδή έχουμε αύξηση της Εντροπίας. Μειώνουμε δηλαδή την Εντροπία της ψυχρής δεξαμενής αλλά αυξάνουμε περισσότερο αυτήν της θερμής.

**Αντιστρεπτές μηχανές δεν υπάρχουν εκτός «χάρτου».** Έτσι η Εντροπία απομονωμένου συστήματος είναι καταδικασμένη σε συνεχή αύξηση. Η αταξία αυξάνεται όπως σε ένα δωμάτιο που αφήνεις ασυγύριστο. Αν το συγυρίσεις του μειώνεις μεν την Εντροπία αλλά προσφέροντας ενέργεια αυξάνεις την Εντροπία του υπόλοιπου σύμπαντος περισσότερο απ' όσο μείωσες αυτήν του δωματίου.

### Η Εντροπία και το δεύτερο θερμοδυναμικό αξίωμα.

Ας δεχθούμε το ότι η Εντροπία απομονωμένου συστήματος δεν μπορεί να μειωθεί. Θα προσπαθήσουμε να δείξουμε πως ισχύουν και οι δύο διατυπώσεις του 2<sup>ου</sup> Θερμοδυναμικού Αξιώματος.

Η διατύπωση Clausius:

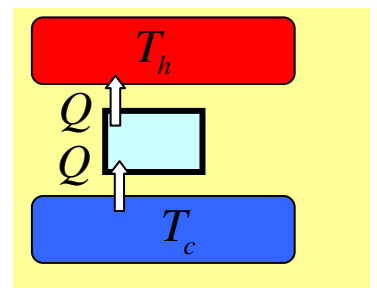


«Είναι αδύνατο να κατασκευαστεί μηχανή που να μεταφέρει θερμότητα από ένα σώμα σε άλλο θερμότερο χωρίς να δαπανάται ενέργεια για τη λειτουργία της.»

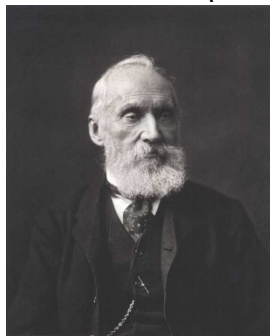
Έστω ότι υπήρχε μια μηχανή, όπως αυτή στο παρακάτω σχήμα, που χωρίς προσφορά έργου μεταφέρει θερμότητα από την ψυχρή δεξαμενή στην θερμή.

$$\text{Στην περίπτωση αυτήν } \Delta S = \Delta S_h + \Delta S_c = \frac{Q}{T_h} - \frac{Q}{T_c} < 0$$

Κάτι το άτοπον.



Η διατύπωση Kelvin-Planck:



«Είναι αδύνατο να κατασκευαστεί μηχανή που θα μετατρέπει την θερμότητα εξ ολοκλήρου σε ωφέλιμο έργο.»

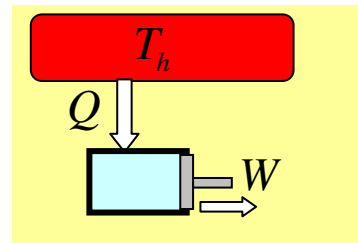
Μια τέτοια μηχανή δεν θα πρόσφερε ποσόν θερμότητας σε κάποια ψυχρή δεξαμενή. Θα έκλεβε μοναχά θερμότητα από την θερμή δεξαμενή. Θα είχαμε το σχήμα που φαίνεται παρακάτω. Τι θα συνέβαινε με την συνολική μεταβολή της Εντροπίας;



Η μεταβολή της Εντροπίας θα ήταν αρνητική, διότι θα απαγόταν θερμότητα από την θερμή δεξαμενή.

$$\Delta S = \Delta S_h = -\frac{Q}{T_h} < 0$$

Πάλι άτοπον.



Δεχόμενοι λοιπόν αξιωματικά την μη μείωση της Εντροπίας απομονωμένου συστήματος αποδεικνύουμε το δεύτερο θερμοδυναμικό αξίωμα.

Η θερμοδυναμική όψη της Εντροπίας διδασκόταν παλιότερα στις Δέσμες.

Θα ακολουθήσει το επόμενο πρόσωπό της, αυτό με τις πιθανότητες και την αταξία.

Διότι η αταξία είναι το πιθανότερο ενδεχόμενο. Γέμισε ένα τσουβάλι με ζάρια και άδειασέ το στο πάτωμα.

Δεν είναι αδύνατον και τα 5.000 ζάρια να έρθουν εξάρες (απόλυτη τάξη). Όμως το πιθανότερο είναι να δούμε όλα τα ενδεχόμενα ισοκαταναμημένα (απόλυτη αταξία).

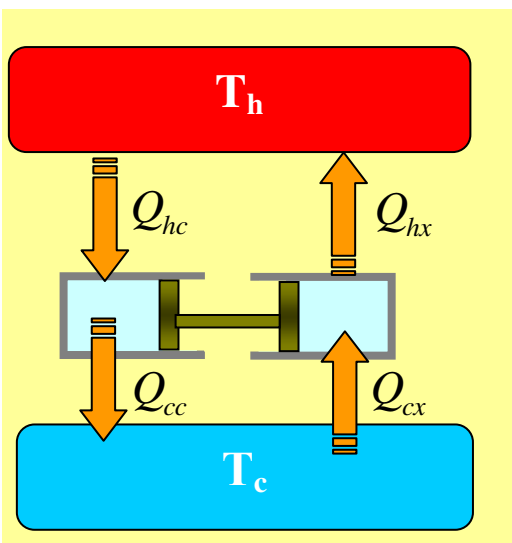
Η αταξία (αύξηση Εντροπίας) προκρίνεται.

## Παράρτημα:

Απόδειξη της υπεροχής της μηχανής Carnot.

Η μηχανή Carnot υπερέχει και ως μηχανή, και ως αντλία θερμότητας και ως ψυκτική μηχανή.

Θα μπορούσαμε το τελευταίο να το δείξουμε συνδέοντας μια μηχανή Carnot με μία άλλη που θα υποθέσουμε ότι έχει καλύτερη απόδοση ως ψυκτική μηχανή.



Έστω ότι η μηχανή x έχει ως ψυκτική μηχανή μεγαλύτερο συντελεστή απόδοσης απ' ότι η Carnot που δουλεύει μεταξύ ίδιων θερμοκρασιών.

$$\text{Τότε } \frac{Q_{cx}}{W} > \frac{Q_{cc}}{W} \Rightarrow Q_{cx} > Q_{cc}$$

Δηλαδή η ψυχρή δεξαμενή χάνει θερμότητα.

Αυτή πηγαίνει στην θερμή διότι το αέριο δεν μπορεί να την κρατήσει μια και εκτελεί κυκλική μεταβολή.

Έτσι και το 2<sup>ο</sup> θερμοδυναμικό αξίωμα παραβιάζεται και η εντροπία μειώνεται.

Οπότε η ύπαρξη τέτοιας μηχανής είναι λανθασμένη υπόθεση.

Αν η μηχανή είναι αντιστρεπτή θα έχει απόδοση τόση όση και η μηχανή Carnot.