

Επικαιροποίηση: 30.10.2025

# ΧΗΜΙΚΗ ΘΕΡΜΟΔΥΝΑΜΙΚΗ

## Ο ΔΕΥΤΕΡΟΣ ΝΟΜΟΣ ΤΗΣ ΘΕΡΜΟΔΥΝΑΜΙΚΗΣ. Η ΕΝΤΡΟΠΙΑ

5<sup>η</sup> Διάλεξη: Δευτέρα 27.10, 11.15 – 12.00

6<sup>η</sup> Διάλεξη: Τετάρτη 29.10, 11.15 – 13.00

7<sup>η</sup> Διάλεξη: Πέμπτη 30.10, 11.15 – 13.00

# ΒΑΣΙΚΗ ΘΕΡΜΟΔΥΝΑΜΙΚΗ ΕΞΙΣΩΣΗ σε ΑΝΑΠΑΡΑΣΤΑΣΗ $U$

Μετά την εισαγωγή της  $U$  ως θερμοδυναμικής καταστατικής συνάρτησης μπορούμε να γράψουμε:

$$U = U(E_1, E_2, \dots, n_1, n_2, \dots)$$

Φυσικά, μία από τις εκτατικές ιδιότητες,  $E_i$ , είναι π.χ. ο όγκος,  $V$ . Στο βαθμό που δεν εξετάζουμε παρά μόνο έργο είδους  $(p, V)$  θα μπορούσαμε να γράψουμε:

$$U = U(V, n_1, n_2, \dots)$$

Η εμπειρία μας όμως από τις παρατηρήσεις μας στη φύση, οδηγούν στην ανάγκη εισαγωγής μιας νέας εκτατικής θερμοδυναμικής ιδιότητας

$$U = U(V, X, n_1, n_2, \dots)$$

# ΒΑΣΙΚΗ ΘΕΡΜΟΔΥΝΑΜΙΚΗ ΕΞΙΣΩΣΗ σε ΑΝΑΠΑΡΑΣΤΑΣΗ $U$

Μετά την εισαγωγή της  $U$  ως θερμοδυναμικής καταστατικής συνάρτησης μπορούμε να γράψουμε:

$$U = U(E_1, E_2, \dots, n_1, n_2, \dots)$$

Περιγράφει την Κατάσταση του Συστήματος –  
Ομογενής 1<sup>ου</sup> Βαθμού

Φυσικά, μία από τις εκτατικές ιδιότητες,  $E_i$ , είναι π.χ. ο όγκος,  $V$ . Στο βαθμό που δεν εξετάζουμε παρά μόνο έργο είδους  $(p, V)$  θα μπορούσαμε να γράψουμε:

$$U = U(V, n_1, n_2, \dots)$$

Η εμπειρία μας όμως από τις παρατηρήσεις μας στη φύση, οδηγούν στην ανάγκη εισαγωγής μιας νέας εκτατικής θερμοδυναμικής ιδιότητας

$$U = U(V, X, n_1, n_2, \dots)$$

# ΒΑΣΙΚΗ ΘΕΡΜΟΔΥΝΑΜΙΚΗ ΕΞΙΣΩΣΗ σε ΑΝΑΠΑΡΑΣΤΑΣΗ $U$

Μετά την εισαγωγή της  $U$  ως θερμοδυναμικής καταστατικής συνάρτησης μπορούμε να γράψουμε:

$$U = U(E_1, E_2, \dots, n_1, n_2, \dots)$$

Περιγράφει την Κατάσταση του Συστήματος –  
Ομογενής 1<sup>ου</sup> Βαθμού

Φυσικά, μία από τις εκτατικές ιδιότητες,  $E_i$ , είναι π.χ. ο όγκος,  $V$ . Στο βαθμό που δεν εξετάζουμε παρά μόνο έργο είδους  $(p, V)$  θα μπορούσαμε να γράψουμε:

$$U = U(V, n_1, n_2, \dots)$$

Η εμπειρία μας όμως από τις παρατηρήσεις μας στη φύση, οδηγούν στην ανάγκη εισαγωγής μιας νέας εκτατικής θερμοδυναμικής ιδιότητας

$$U = U(V, X, n_1, n_2, \dots)$$

## Αυθόρμητες και μη αυθόρμητες διεργασίες. Η εντροπία

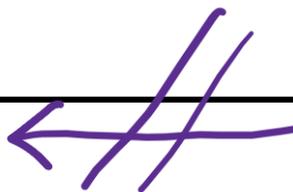
Θεωρούμε τις παρακάτω διεργασίες  $\mathbf{A} \rightarrow \mathbf{B}$ . Οι καταστάσεις  $A$  και  $B$  χαρακτηρίζονται από διαφορετικές τιμές στη θερμοκρασία, στον όγκο ή στη σύσταση. Η εμπειρία δείχνει ότι είναι αδύνατο να διεξαχθούν οι διεργασίες  $\mathbf{B} \rightarrow \mathbf{A}$  χωρίς να μεταφερθεί ενέργεια από κάποιο άλλο σώμα. Για να προσεγγίσουμε συστηματικά το θέμα, θα θεωρήσουμε ότι έχουμε αδιαβατικές συνθήκες για τις μεταβολές που μελετάμε.

Μια πρώτη παρατήρηση είναι ότι οι διεργασίες  $\mathbf{B} \rightarrow \mathbf{A}$  που δεν είναι δυνατό να συμβούν αυθόρμητα, **δεν έρχονται σε αντίφαση με τον Πρώτο Νόμο**

**Αρα**, θα πρέπει να πληρείται **κάποια προϋπόθεση ακόμα** για να μπορούν να συμβούν αυθόρμητα οι διεργασίες

Κατάσταση A	Τρόπος μετάβασης από A σε B	Κατάσταση B
Δύο πλάκες χαλκού ίσες σε βάρος. Η μία στους 20°C, η άλλη στους 30°C	Οι δύο πλάκες έρχονται σε επαφή	Οι δύο πλάκες χαλκού στους 25°C
Δοχείο με αδιαβατικά τοιχώματα είναι χωρισμένο σε δύο υποθαλάμους με ένα χώρισμα, ο ένας περιέχει N <sub>2</sub> , ο άλλος O <sub>2</sub> . Η θερμοκρασία είναι $\theta$ .	Αφαιρείται το χώρισμα	Τα δύο αέρια, N <sub>2</sub> και O <sub>2</sub> είναι ομοιόμορφα αναμιγμένα μέσα στο δοχείο σε θερμοκρασία $\theta$ .
Αέριο θερμοκρασίας $\theta$ καταλαμβάνει το μισό ενός δοχείου με αδιαβατικά τοιχώματα και χωρίζεται από το άλλο μισό (που είναι κενό) με ένα διάφραγμα	Αφαιρείται το διάφραγμα	Το αέριο, στην ίδια θερμοκρασία $\theta$ , καταλαμβάνει όλο το δοχείο

A



B

## Εισαγωγή της εντροπίας

Παρατηρώντας τα παραδείγματα του Πίνακα, οδηγούμαστε στο συμπέρασμα ότι **οι αυθόρμητες μεταβολές πρέπει να είναι συνέπεια κάποιας φυσικής τάσης που έχει το σύμπαν να οδεύει προς καταστάσεις που χαρακτηρίζονται από μεγαλύτερη αταξία**

Έτσι, οδηγούμαστε στην εισαγωγή μιας καινούργιας ιδιότητας, μιας θερμοδυναμικής καταστατικής συνάρτησης, με βάση την οποία θα είμαστε σε θέση να εξηγήσουμε μια σειρά από φαινόμενα που δεν ερμηνεύει ο Πρώτος Νόμος, π.χ. κατά πόσο μια διεργασία μπορεί να πραγματοποιηθεί αυθόρμητα ή όχι.

Η νέα συνάρτηση ονομάζεται **εντροπία**,  $S$

Έτσι, θα έχουμε:  $U = U(V, S, n_i)$

1. Πότε όμως συμβαίνει **αυθόρμητα** μια διεργασία;
2. Ποιες συνθήκες φέρνουν τα συστήματα σε ισορροπία;

## Εισαγωγή της εντροπίας

Παρατηρώντας τα παραδείγματα του Πίνακα, οδηγούμαστε στο συμπέρασμα ότι **οι αυθόρμητες μεταβολές πρέπει να είναι συνέπεια κάποιας φυσικής τάσης που έχει το σύμπαν να οδεύει προς καταστάσεις που χαρακτηρίζονται από μεγαλύτερη αταξία**

Έτσι, οδηγούμαστε στην εισαγωγή μιας καινούργιας ιδιότητας, μιας θερμοδυναμικής καταστατικής συνάρτησης, με βάση την οποία θα είμαστε σε θέση να εξηγήσουμε μια σειρά από φαινόμενα που δεν ερμηνεύει ο Πρώτος Νόμος, π.χ. κατά πόσο μια διεργασία μπορεί να πραγματοποιηθεί αυθόρμητα ή όχι.

Η νέα συνάρτηση ονομάζεται **εντροπία**,  $S$

Έτσι, θα έχουμε:

$$U = U(V, S, n_i)$$

**Βασική Θερμοδυναμική Εξίσωση  
σε Αναπαράσταση  $U$**

1. Πότε όμως συμβαίνει **αυθόρμητα** μια διεργασία;
2. Ποιες συνθήκες φέρνουν τα συστήματα σε ισορροπία;

Μετά την εισαγωγή της  $S$ :

$$U = U(V, S, n_i) \quad \text{Βασική θερμοδυναμική Εξίσωση (ΒΘΕ)}$$

$$dU = \left( \frac{\partial U}{\partial V} \right)_{S, n_i} dV + \left( \frac{\partial U}{\partial S} \right)_{V, n_i} dS + \sum_{j \neq i} \left( \frac{\partial U}{\partial n_j} \right)_{V, S, n_i} dn_j$$

χημικό  
δυναμικό  
του  $i$

Εξ ορισμού:

$$\left( \frac{\partial U}{\partial V} \right)_{S, n_i} \equiv -P, \quad \left( \frac{\partial U}{\partial S} \right)_{V, n_i} \equiv T, \quad \left( \frac{\partial U}{\partial n_i} \right)_{V, S, n_j} \equiv \mu_i$$

Άρα:

$$dU = -pdV + TdS + \sum \mu_i dn_i$$

ΒΘΕ σε  
διαφορική  
μορφή

# Βασική Θερμοδυναμική Εξίσωση (ΒΑΘ)

$$U = U(V, S, n_i)$$

και

$$dU = -p dV + T dS + \sum_i \mu_i dn_i$$

$p$ : πίεση του συστήματος

$$T = \left( \frac{\partial U}{\partial S} \right)_{V, n_i}, \quad p = - \left( \frac{\partial U}{\partial V} \right)_{S, n_i}$$

$$\mu_i = \left( \frac{\partial U}{\partial n_i} \right)_{V, S, n_j, j \neq i}$$

Μετά την εισαγωγή της **S**:

$$dU = \left( \frac{\partial U}{\partial V} \right)_{n_i, S} dV + \left( \frac{\partial U}{\partial S} \right)_{V, n_i} dS + \sum_i \left( \frac{\partial U}{\partial n_i} \right)_{V, S, n_k} dn_i$$

Ωστόσο, οι πρώτες παράγωγοι της  $U$  θα είναι **εντατικές** ιδιότητες:

$$dU = \underbrace{\left( \frac{\partial U}{\partial V} \right)_{S, n_i}}_{-p} dV + \underbrace{\left( \frac{\partial U}{\partial S} \right)_{V, n_i}}_T dS + \sum_i \underbrace{\left( \frac{\partial U}{\partial n_i} \right)_{V, S, n_k}}_{\mu_i} dn_i$$

**Εξ ορισμού:**

$-p$

$T$

$\mu_i$

{χημικό δυναμικό}

$$U = U(V, S, n_i)$$

ή  $S = S(V, U, n_i)$  : Β.Θ.Ε.Σε αναπαράσταση  $\rightarrow$

$$dS = \underbrace{\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_{U, n_i}}_{?} dV + \underbrace{\left(\frac{\partial S}{\partial U}\right)_{V, n_i}}_{\frac{1}{T}} dU + \sum \underbrace{\left(\frac{\partial S}{\partial n_i}\right)_{V, U, n_j}}_{?} dn_i \quad (1)$$

Υπολογισμοί των  $\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_{U, n_i}$  &  $\left(\frac{\partial S}{\partial n_i}\right)_{V, U, n_j}$

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_{U, n_i}$$

$$\underbrace{\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_{U, n_i}}_{-\frac{1}{P}} \underbrace{\left(\frac{\partial V}{\partial U}\right)_{S, n_i}}_{T} \underbrace{\left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_{V, n_i}}_{T} = -1$$

$$\Rightarrow \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_{U, n_i} = \frac{P}{T}$$

2/3

$$\left(\frac{\partial S}{\partial n_i}\right)_{U, V, n_j}$$

$$\underbrace{\left(\frac{\partial S}{\partial n_i}\right)_{U, V, n_j}}_{\mu_i} \underbrace{\left(\frac{\partial n_i}{\partial U}\right)_{S, V, n_j}}_{T} \underbrace{\left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_{n_i, V, n_j}}_{T} = -1$$

$$\Rightarrow \left(\frac{\partial S}{\partial n_i}\right)_{U, V, n_j} = -\frac{\mu_i}{T}$$

3/3

$$\text{Clp } \alpha: (1) \Rightarrow dS = \frac{P}{T} dV + \frac{1}{T} dU - \sum \frac{\mu_i}{T} dn_i$$

$$dU = -pdV + TdS + \sum_i \mu_i dn_i$$

$$p = - \left( \frac{\partial U}{\partial V} \right)_{S, n_i}$$

$p$ : ιδιότητα (πίεση) του συστήματος

Για κλειστό σύστημα:

$$dU = -pdV + TdS$$
$$\left( \frac{\partial U}{\partial V} \right)_S = -p \qquad \left( \frac{\partial U}{\partial S} \right)_V = T$$

$$\text{Θυμίζουμε: } dw = - p_{\text{εξ}} dV$$

2<sup>ος</sup> Νόμος:

Για ένα απομονωμένο Σύστημα,  
η Εντροπία δεν μειώνεται

$$\Delta S_{\text{απομ.}} \geq 0$$

2<sup>ος</sup> Νόμος:

Για ένα απομονωμένο Σύστημα,  
η Εντροπία δεν μειώνεται

$$\Delta S_{\text{απομ.}} \geq 0$$

Π.χ. για το Σύμπαν, το οποίο είναι απομονωμένο:

$$\Delta S_{\text{συμπ}} \geq 0$$

Διευκρίνιση: Το " = " στην ανίσωση ισχύει  
για αντιστρεπτές μεταβολές

# ΔΕΥΤΕΡΟΣ ΝΟΜΟΣ ΤΗΣ ΘΕΡΜΟΔΥΝΑΜΙΚΗΣ

Η εντροπία ενός απομονωμένου συστήματος δεν μειώνεται κατά τη διάρκεια μιας αυθόρμητης μεταβολής:

$$\Delta S_{\text{απομ}} \geq 0$$

$S_{\text{απομ}}$  είναι η συνολική εντροπία του απομονωμένου συστήματος

**1<sup>ος</sup> Νόμος:** εισήγαγε  $U$  για εκτίμηση εφικτότητας δράσης από ενεργειακή άποψη  
**2<sup>ος</sup> Νόμος:** εισήγαγε  $S$  για να διατυπώσουμε ένα κριτήριο με βάση το οποίο θα κρίνουμε εάν η δράση μπορεί να γίνει αυθόρμητα

Σε αντιστρεπτές μεταβολές:  $\Delta S_{\text{απομ}} = 0$

Δηλ., το «=» ισχύει για τις Αντιστρεπτές μεταβολές απομονωμένων Συστημάτων

Ένα τυπικό παράδειγμα απομονωμένου Συστήματος είναι το Σύμπαν!

$$\Rightarrow \Delta S_{\text{συμπ}} \geq 0$$



Σε αντιστρεπτές μεταβολές:

$$\Delta S_{\text{συμπ}} = 0 \Rightarrow \Delta S_{\text{συσ}} + \Delta S_{\text{περ}} = 0$$

$$\Delta S = -\Delta S_{\text{π}}$$

ΑΝΤΙΣΤΡΕΠΤΕΣ ΜΕΤΑΒΟΛΕΣ

$$1) \quad I_i = I_{i, \text{περ}}, \quad n \times : \quad P = P_{\text{εξ}}$$

$$2) \quad \Delta S_{\text{συμπ}} = 0 \Rightarrow \Delta S = -\Delta S_{\text{π}}$$

Ένα τυπικό παράδειγμα απομονωμένου Συστήματος είναι το Σύμπαν!  $\Rightarrow \Delta S_{\text{συμπ}} \geq 0$



Σε αντιστρεπτές μεταβολές:  $\Delta S_{\text{συμπ}} = 0 \Rightarrow \Delta S_{\text{Συσ}} + \Delta S_{\text{Περ}} = 0$   $\Delta S = -\Delta S_{\text{Π}}$

ΑΝΤΙΣΤΡΕΠΤΕΣ ΜΕΤΑΒΟΛΕΣ

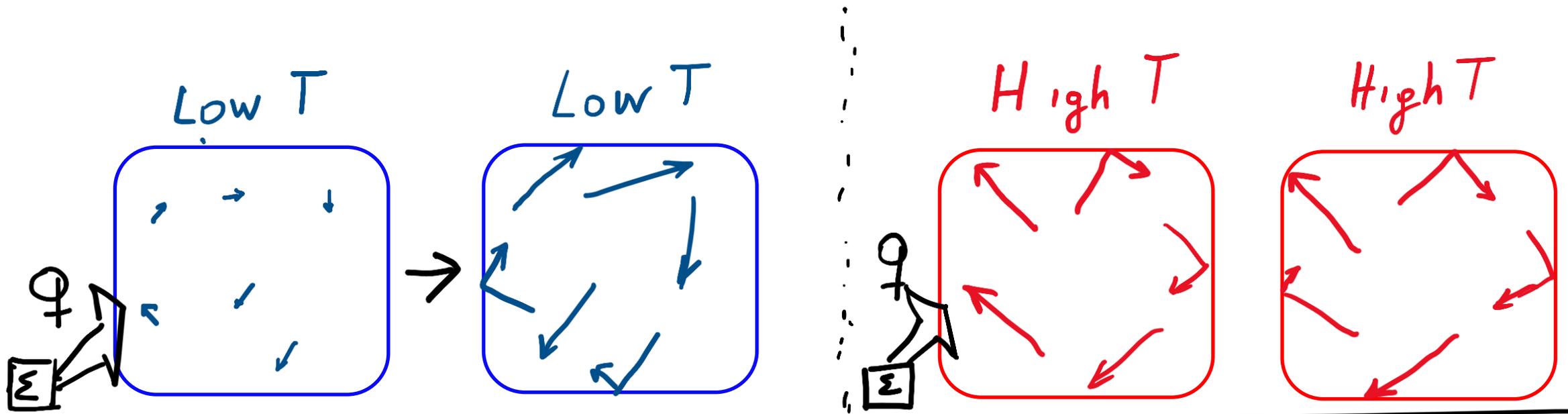
1)  $T_i = T_{i,\text{Περ}}$  ,  $n \times$  :  $P = P_{\text{εξ}}$

2)  $\Delta S_{\text{συμπ}} = 0 \Rightarrow \Delta S = -\Delta S_{\text{Π}}$

Λόγω της ισχύος της παραδοχής περί ύπαρξης καταστάσεων ισορροπίας, προκύπτει ότι στην κατάσταση ισορροπίας η εντροπία ενός απομονωμένου συστήματος θα έχει γίνει μέγιστη

"Καθ' οδόν" προς ισορροπία:  $\Delta S_{\text{απομ}} > 0$   $2^{nd}$   
 Στην ισορροπία θα έχω  $S$ : σταθερή ( $S = S_{\text{max}}$ )  
 $\downarrow$   
 $dS = 0, d^2S < 0$

# Μεταβολή της Εντροπίας του Περιβάλλοντος, $\Delta S_{\text{env}}$



Άρα:  $\Delta S_{\text{env}} \sim q_{\text{env}} \sim \frac{q_{\text{env}}}{T_{\text{env}}} \Rightarrow \Delta S_{\text{env}} = \frac{q_{\text{env}}}{T_{\text{env}}}$

Για το περιβάλλον:

$$\Delta S_{\pi} = \frac{q_{\pi}}{T_{\pi}}$$

$$S, \Delta S [=] \text{J} \cdot \text{K}^{-1}$$

•  $T_{\pi}$ : σταθερή (Δεξαμενή θερμότητας)

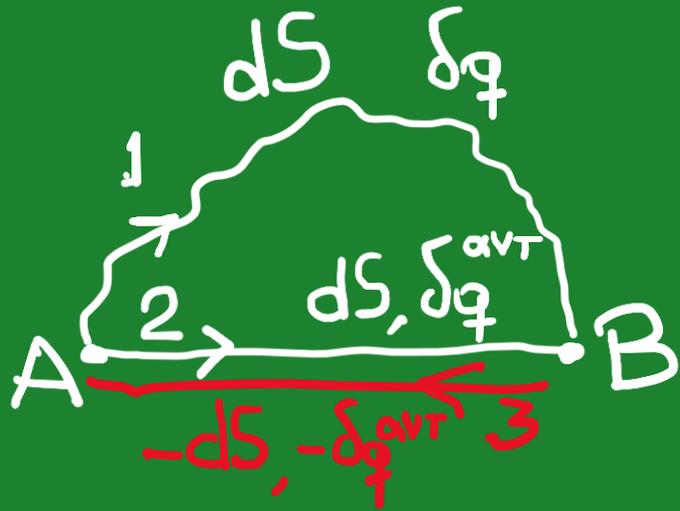
•  $q_{\pi} = -q$

• Για το περιβάλλον:  
αλεί οι διεργασίες  
είναι αντιστρέψιμες

Για αδιαβατική μεταβολή συστήματος:  $q=0$

$$\Rightarrow \Delta S_{\pi} = 0$$

# Μεταβολή Εντροπίας για το Σύστημα. Ανισότητα Clausius



$$T = T_{\pi}$$

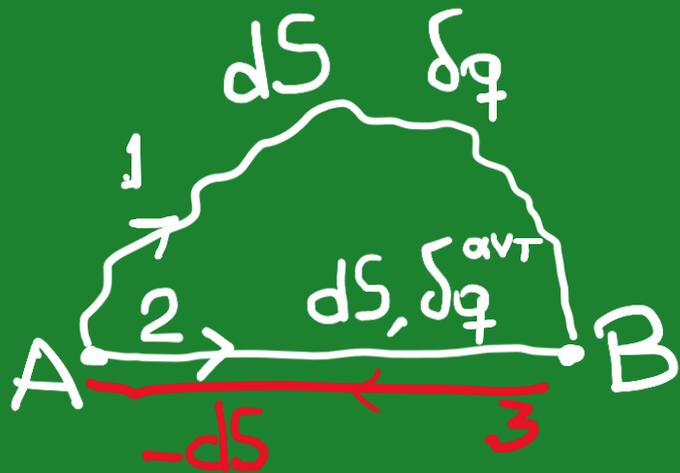
- Πηγαίνω  $A \xrightarrow{1} B$  μη αντιστρέψιμα
- Υπάρχει η αντιστρέψιμη  $A \xrightarrow{2} B$   
(με  $dS$  ίδιο με τη διαδρομή 1)

$B \rightarrow A$  (αντιστρέψιμα)

$$dS_{\text{συστημ}} = dS_{BA} + dS_{\pi,BA} \stackrel{2^{\circ}N}{=} 0 \Rightarrow dS_{AB} = dS_{\pi,BA}$$

$$\text{Άρα: } dS_{\pi,BA} = \frac{\delta q^{\text{αντ}}}{T} \Rightarrow dS_{AB} = \frac{\delta q^{\text{αντ}}}{T}$$

$$\delta q_{\pi,BA} = -\delta q_{BA} = -(-\delta q_{\text{αντ}})$$



$$\Delta n \Delta \dots: dS_{AB} = \frac{\delta q^{ant}}{T} \neq \frac{\delta q}{T}$$

- 1: μη αντιστροφή  $A \rightarrow B$   
 2: αντιστροφή  $A \rightarrow B$

$$\Delta S_{AB, ant} = \Delta S_{AB, μη ant}$$

$$dS = \frac{\delta q}{T}$$

για αντιστροφή  
 Διέρχασια Συστήματος

$$\Delta S = \int \frac{\delta q}{T}$$

για Αντιστροφή  
 Συστήματος

Δηλ.: Για ΑΝΤΙΣΤΡΕΠΤΗ ΔΙΕΡΓΑΣΙΑ  
ΣΥΣΤΗΜΑΤΟΣ.

$$dS = \frac{\delta q}{T}$$

$$\Rightarrow \Delta S = \int \frac{\delta q}{T}$$

Εάν η T: σταθ  $\Rightarrow$

$$\Delta S = \frac{q}{T}$$

Αντιστρέψιμη και  
Ισοθερμη

Θυμόμαστε:  $\Delta S_{\alpha\chi\tau} = \Delta S_{\mu\eta\ \alpha\chi\tau}$

Για αντιστροφή:  $dS_n + dS = 0$

Γενικά (2<sup>ο</sup> Ν):  $dS_n + dS \geq 0$

$$\frac{\delta q_n}{T}$$

$$-\frac{\delta q}{T}$$

$$\Rightarrow dS \geq \frac{\delta q}{T}$$

Ανισότητα Clausius

# Ανισότητα του Clausius (... 2<sup>ος</sup> Ν)

ΤΟ  
"=" για  
αντίστροφα

$$2^{\text{ος}} \text{ Ν: } dS_{\text{κπομ}} \geq 0 \Rightarrow dS_{\text{συνπ}} \geq 0$$

$$\Rightarrow dS_{\pi} + dS \geq 0$$

[το συμπαν είναι απομονωμένο]

$$T = T_{\pi}$$

$$\frac{\delta q_{\pi}}{T} + dS \geq 0$$

$$\delta q = -\delta q_{\pi} \Rightarrow -\frac{\delta q}{T} + dS \geq 0$$

$$\Rightarrow dS \geq \frac{\delta q}{T}$$

Ανισότητα Clausius

Για αντιστρεπτή διεργασία

$$dS = \frac{\delta q}{T}$$

Αντιστρεψιμότητα:

$$dS = \frac{\delta q}{T} \Rightarrow \Delta S = \int \frac{\delta q}{T} \quad (1)$$

Ωστόσο, εάν επιπλέον:  $T = \text{σταθ}$

$$\Delta S = \frac{q}{T}$$

- Αντιστρεψιμότητα
- Ισόθερμη ( $T = \text{σταθ}$ )

Αντιστρεψιμότητα και Αδιαβατικότητα

$$(1) \rightarrow \Delta S = 0$$

Ισοεντροπική

## Μέγιστο Έργο ( $2^{\circ}$ N)

Ο  $2^{\circ}$  N βάζει ένα "ταβάνι" στο πόσο έργο μπορούμε να πάρουμε από ένα Σύστημα!!

Έστω ένα κλειστό Σύστημα:

- $1^{\circ}$  N:  $dU = \boxed{\delta q} + \delta w$
- B.Θ.Ε.:  $dU = \boxed{T dS} - p dV$

$$dS \geq \frac{\delta q}{T}$$

Ανισ. Clausius

Ολρα:  $\boxed{-p dV \leq \delta w}$

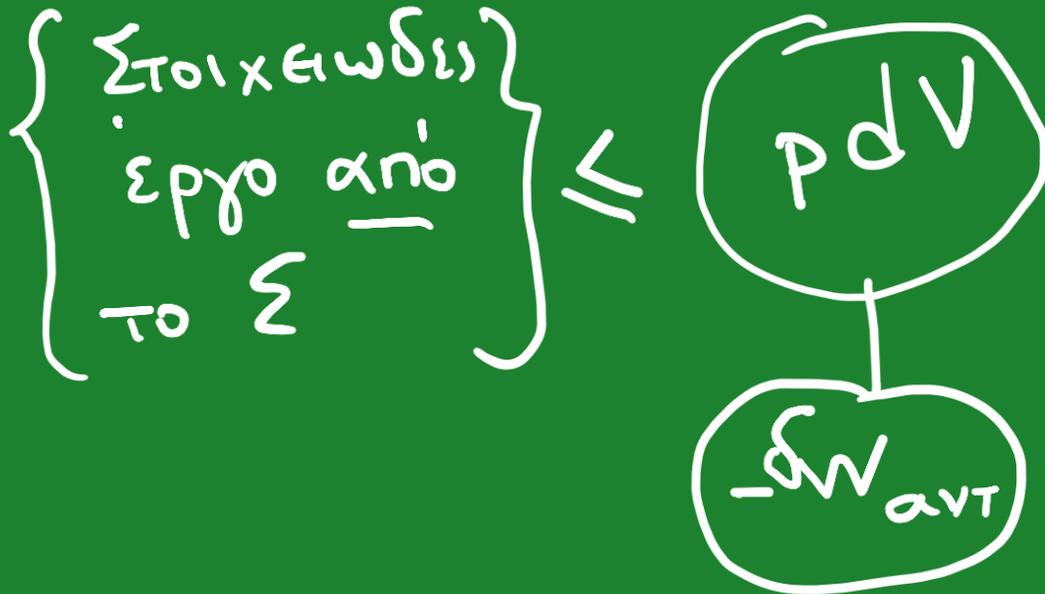
$$\delta w \geq -p dV$$

$\Delta n \rightarrow$

$$\delta w \geq -pdV$$

$\delta w$ : εργο προς  $\Sigma$   
 $-\delta w$ : εργο από  $\Sigma$

$$-\delta w \leq pdV$$



$$\delta w = -p_{εξ} dV$$

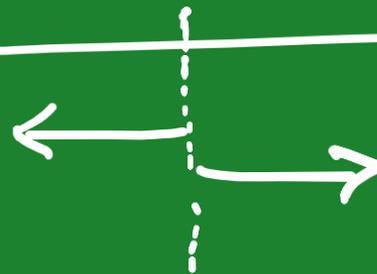
$$\delta w_{αντ} = -pdV$$

Το εργο που παίρνουμε από ένα σύστημα είναι μικρότερο, ή ίσο από το εργο που παίρνουμε αντίστροφα!!

Μια σύνοψη  
(για κλειστό  
σύστημα)

$$TdS - pdV = dU = \delta q + \delta w$$

Β.Θ.Ε.



1<sup>ος</sup> Ν

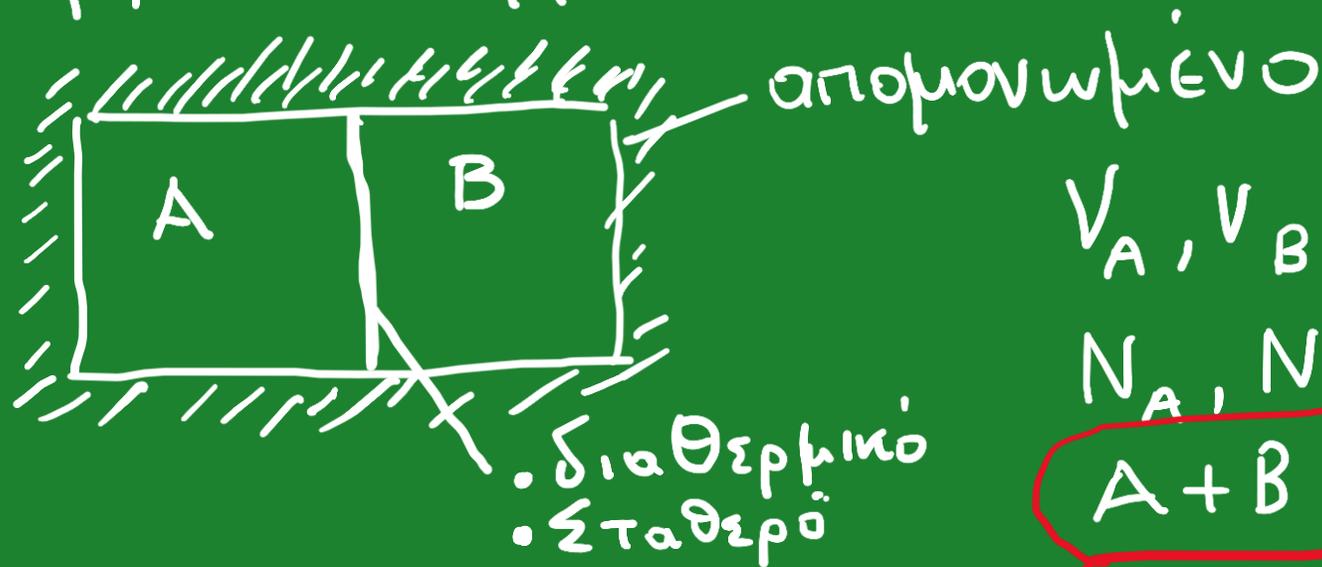
$$\delta w = -P_{\text{εξ}} dV.$$

Για αντιστροφή  $\delta w = -pdV$

Επίσης: Γενικά:  $TdS \geq \delta q$  (ανισ. Clausius)  
Για αντιστροφή:  $TdS = \delta q$

# ΣΥΝΘΗΚΕΣ ΙΣΟΡΡΟΠΙΑΣ

## 1. Θερμική Ισορροπία



$$V_A, V_B : \text{σταθ}$$

$$N_A, N_B : \text{σταθ}$$

$$A+B : \text{απομ.}$$

$$dV_A = dV_B = 0$$

$$dN_A = dN_B = 0$$

$$U_A + U_B = \text{σταθ}$$

$$dU_A = -dU_B$$

1<sup>ος</sup> N

$$S = S(V, U, N_i) \Rightarrow$$

$$dS = \frac{P}{T} dV + \frac{1}{T} dU - \sum \frac{\mu_i}{T} dN_i \Rightarrow \text{Για το A:}$$

$$dS_A = \frac{1}{T_A} dU_A$$

Για το συνολικό Σύστημα:  $dS = dS_A + dS_B = \frac{1}{T_A} dU_A + \frac{1}{T_B} dU_B$  (1)

2<sup>ο</sup> Ν:  $dS_{\text{συσμ}} \geq 0$

Στην ισορροπία η κάθε ιδιοτητα παίρνει σταθερή τιμή

Άρα, στην ισορροπία:  $S: \max \Rightarrow dS = 0$

Άρα,  $dS_A + dS_B = 0 \stackrel{(1)}{=} \left( \frac{1}{T_A} - \frac{1}{T_B} \right) dU_A$  (2)

$\Rightarrow \left. \begin{array}{l} T_A = T_B \\ \text{Συνθήκη ισορροπίας} \end{array} \right\}$

Εάν αρχικά  $T_A \neq T_B$ , ή  $T_A > T_B$

Απομονώνουμε  $(A+B)$   $\rightarrow$   $\rightarrow$  αφήνουμε να πάει σε ισορροπία

$$2^{\circ} \text{ Ν: } \Delta S > 0$$

$$\rightarrow \left[ \frac{1}{T_A} - \frac{1}{T_B} \right] \Delta U_A > 0$$

$$\underbrace{\left[ \frac{1}{T_A} - \frac{1}{T_B} \right]}_{(-)} \Rightarrow \Delta U_A < 0$$

$$\Delta U_A = \cancel{q_A} + \cancel{w_A} \\ \text{(Τριχωμά ακίνητο)}$$

$$\Rightarrow q_A < 0$$

Δηλ.: Εάν  $T_A > T_B$ , θα έχω ροή θερμότητας  $A \rightarrow B$

## 2. Μηχανική Ισορροπία



$N_A$ : moles συστατικού στο A

$$\left. \begin{aligned} d(V_A + V_B) &= 0 \Rightarrow \\ dV_A + dV_B &= 0 \Rightarrow \end{aligned} \right\}$$

$$\left. \begin{aligned} V_A + V_B &= \text{const} \\ N_A, N_B &= \text{const} \\ U_A + U_B &= \text{const} \end{aligned} \right\} \Rightarrow \begin{aligned} dV_A &= -dV_B \\ dN_A &= dN_B = 0 \\ dU_A &= -dU_B \end{aligned}$$

(A+B): απομ.  
 $\Rightarrow$  Η  $T$  είναι  
 βραδεία

Exw:  $dS = \frac{P}{T} dV + \frac{1}{T} dU - \sum \frac{\mu_i}{T} dN_i$

$= 0$   
 ( $dN_i = 0$ )

Ορα:

$$dS_A = \frac{P_A}{T_A} dV_A + \frac{1}{T_A} dU_A$$

$$dS_B = \frac{P_B}{T_B} dV_B + \frac{1}{T_B} dU_B$$

$$dS = dS_A + dS_B = \left[ \frac{P_A}{T_A} - \frac{P_B}{T_B} \right] dV_A + \left[ \frac{1}{T_A} - \frac{1}{T_B} \right] dU_A$$

↑  
Συνολικού  
Συντελεστής

Αλλά: Στην Ισορροπία:  $S : \max \Rightarrow$

$$\Leftrightarrow dS = 0 \Rightarrow \left[ \frac{P_A}{T_A} - \frac{P_B}{T_B} \right] dV_A + \left[ \frac{1}{T_A} - \frac{1}{T_B} \right] dU_A = 0$$

$$\Rightarrow \left\{ \begin{array}{l} P_A = P_B \\ T_A = T_B \end{array} \right\} \text{Συνθήκες Ισορροπίας}$$

Ας δούμε τώρα, ποι τα που θα κινηθεί  
το τοίχωμα εάν  $P_A \neq P_B$ .

Εστω  $P_A > P_B$

και αφήνω το απομονωμένο σύστημα να  
πάει σε ισορροπία !!  $T = T_A = T_B$

$$\Delta S > 0 \Rightarrow \left[ \frac{1}{T_A} - \frac{1}{T_B} \right] \Delta U_A + \left[ \frac{P_A}{T_A} - \frac{P_B}{T_B} \right] \Delta V_A > 0$$

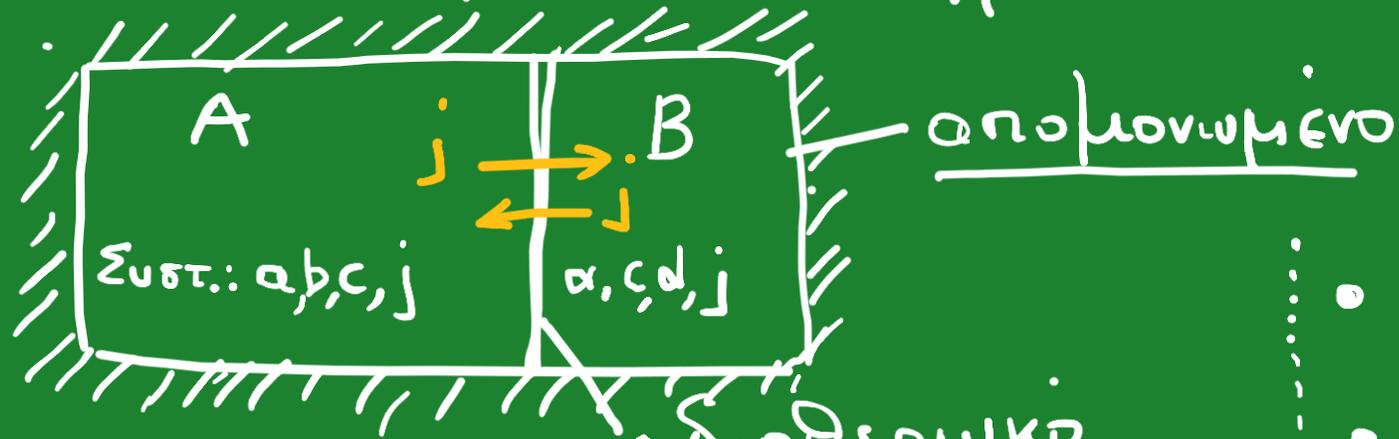
$= 0 \quad (T_A = T_B)$

(+)

$$\Rightarrow \left[ \frac{P_A - P_B}{T} \right] \Delta V_A > 0 \Rightarrow \Delta V_A > 0$$

[Δηλ]: Εάν  
 $P_A > P_B$ ,  
τότε αυτή θα  
κινηθεί  
προς τα δεξιά!

### 3. Φυσικοχημική Ισορροπία



- διαθερμικό
- σταθερό
- περατό στο συστηματικό j

•  $V_A, V_B : \sigma\tau \Rightarrow dV_A = dV_B = 0$

•  $N_{i,A}, N_{i,B} : \sigma\tau \Rightarrow dN_{i,A} = dN_{i,B} = 0$   
 $i \neq j$

•  $N_{j,A} + N_{j,B} = \sigma\tau \Rightarrow dN_{j,A} = -dN_{j,B}$

• 1<sup>ος</sup> N:  $U_{AB} : \sigma\tau \Rightarrow U_A + U_B = \sigma\tau \Rightarrow$

$dU_A = -dU_B$

$$S = S(V, U, N_i) \Rightarrow dS = \frac{P}{T} dV + \frac{1}{T} dU - \sum \frac{\mu_i}{T} dN_i$$

$$dS = dS_A + dS_B = \left( \frac{1}{T_A} dU_A - \frac{\mu_{j,A}}{T_A} dN_{j,A} \right) + \left( \frac{1}{T_B} dU_B - \frac{\mu_{j,B}}{T_B} dN_{j,B} \right)$$

Στην ισορροπία  $S = S_{\max}$  (Το AB είναι απομονωμένο.

$$\Rightarrow 2^{\circ} N: dS > 0$$

Στην ισορροπία  $S$ : σταθ.

Άρα: στην ισορ.:  $S = \max$ )



$$\text{Άρα } dS = dS_A + dS_B = 0 \Rightarrow \left( \frac{1}{T_A} - \frac{1}{T_B} \right) dU_A - \left( \frac{\mu_{j,A}}{T_A} - \frac{\mu_{j,B}}{T_B} \right) dN_{j,A} = 0$$

$$\left(\frac{1}{T_A} - \frac{1}{T_B}\right) dU_A - \left(\frac{\mu_{j,A}}{T_A} - \frac{\mu_{j,B}}{T_B}\right) dN_{j,A} = 0 \Rightarrow \begin{cases} T_A = T_B \\ \mu_{j,A} = \mu_{j,B} \end{cases}$$

Εστω ότι εφάαζε χωρίς ισορροπία.

και  $T_A = T_B = T$

↙ στην ισορροπία

Άρα:  $dS = -\frac{\mu_{j,A} - \mu_{j,B}}{T} \cdot dN_{j,A} = 0$  ⊕ ⊖

Καθ' οδόν προς ισορροπία:  $\Delta S > 0 \Rightarrow -\frac{\mu_{j,A} - \mu_{j,B}}{T} \cdot \Delta N_{j,A} > 0$

- Εάν  $\mu_{j,A} > \mu_{j,B} \Rightarrow \Delta N_{j,A} < 0 \Rightarrow \Delta n_j \text{ στο } j : A \rightarrow B$
- Εάν  $\mu_{j,A} < \mu_{j,B} \Rightarrow \Delta N_{j,A} > 0 \Rightarrow \Delta n_j \text{ στο } j : A \leftarrow B$

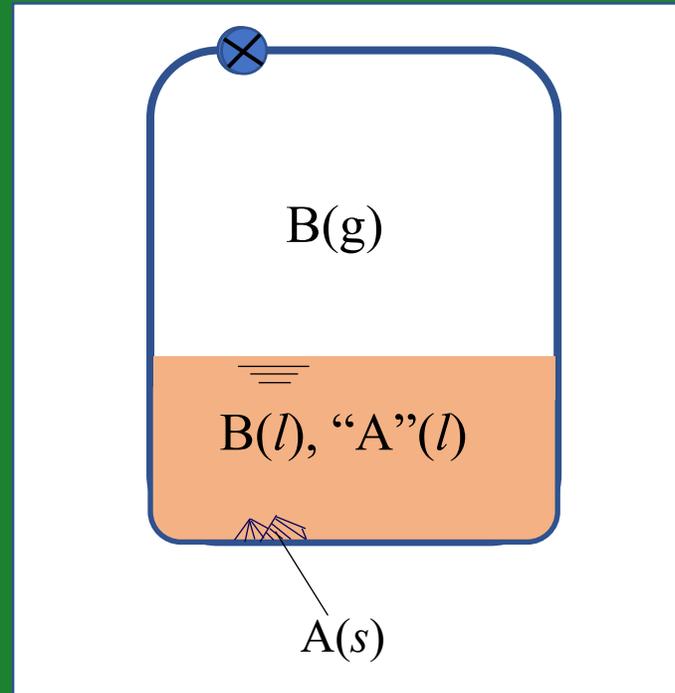
Άρα: ένα συβλατικό μπορεί να μεταναστεύει  
από περιοχή όπου έχει υψηλό χημικό  
δυναμικό προς περιοχή χαμηλού  
δυναμικού.

Μια πολύ σημαντική εφαρμογή με βάση τα  $\mu_i$

Στην ισορροπία:

$$\mu_{B(l)} = \mu_{B(g)}$$

και  $\mu_{A(s)} = \mu_{A(l)}$



# Υνευθυμίες - Έναν αδιψείς

1/3

α)

• Ανισότητα Clausius: 2<sup>ο</sup> N:  $dS_{\Sigma_{\mu\eta}} \geq 0 \Rightarrow dS_{\eta} + dS \geq 0$

$$\begin{aligned} T = T_{\eta} \\ \Rightarrow \frac{\delta q_{\eta}}{T} + dS \geq 0 \quad \delta q = -\delta q_{\eta} \quad \Rightarrow \quad dS \geq \frac{\delta q}{T} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \Delta S_{\eta} &\sim q_{\eta} \\ &\sim \frac{1}{T_{\eta}} \\ \Delta S_{\eta} &= \frac{q_{\eta}}{T_{\eta}} \end{aligned}$$

↳ για αντιβρεφονζές:

$$\begin{aligned} dS &= \frac{\delta q}{T} \quad \text{Εάν } T = \text{στ.} \\ \Rightarrow \Delta S &= \int \frac{\delta q}{T} = \frac{q}{T} \end{aligned}$$

β) Τα  $T, U, S$  είναι θερμοδυναμικές ιδιοτητες (...συναρτήσεις κατάστασης)

Θρα για μια διεργασία κύκλου



["Κυκλική", διότι  
Επτεβρετετε βπν  
Αρχική κατάσταση

$$\Delta U = 0$$

$$\Delta S = 0$$

γ) Για κλειστό σύστημα:

- Β.Θ.Ε.  $dU = T dS - p dV + \sum \mu_i dN_i$
- 1<sup>ο</sup> Ν  $dU = \delta q + \delta w$  ( $\mu_i = 0$ )

$$dS \geq \frac{\delta q}{T} \rightarrow T dS \geq \delta q$$

ανισ.  
Clausius

Άρα:  $\delta w \geq -p dV$

$\delta w_{αντ}$

Άρα  $\delta w \geq \delta w_{αντ}$

ή  $-\delta w \leq -\delta w_{αντ}$

Θα πάρουμε το μέγιστο έργο εάν η δράση είναι αντιθετική