Επικαιροποίηση: 19.10.2023

ΧΗΜΙΚΗ ΘΕΡΜΟΔΥΝΑΜΙΚΗ

Ο ΔΕΥΤΕΡΟΣ ΝΟΜΟΣ ΤΗΣ ΘΕΡΜΟΔΥΝΑΜΙΚΗΣ.
Η ΕΝΤΡΟΠΙΑ

5η Διάλεξη: Πέμπτη 12.10, 11.15 – 13.00
6η Διάλεξη: Τετάρτη 18.10, 11.15 – 13.00
7η Διάλεξη: Πέμπτη 19.10, 11.15 – 13.00

ΒΑΣΙΚΗ ΘΕΡΜΟΔΥΝΑΜΙΚΗ ΕΞΙΣΩΣΗ σε ΑΝΑΠΑΡΑΣΤΑΣΗ *U*

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

$$U = U(E_1, E_2, \ldots, n_1, n_2, ..)$$

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:

$$U = U(V, n_1, n_2, ..)$$

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

$$U = U(V, X, n_1, n_2, ..)$$

ΒΑΣΙΚΗ ΘΕΡΜΟΔΥΝΑΜΙΚΗ ΕΞΙΣΩΣΗ σε ΑΝΑΠΑΡΑΣΤΑΣΗ *U*

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

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

Περιγράφει την Κατάσταση του Συστήματος – Ομογενής 1ου 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:

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

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

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

ΒΑΣΙΚΗ ΘΕΡΜΟΔΥΝΑΜΙΚΗ ΕΞΙΣΩΣΗ σε ΑΝΑΠΑΡΑΣΤΑΣΗ *U*

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

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

Περιγράφει την Κατάσταση του Συστήματος – Ομογενής 1ου 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:

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

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

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

Αυθόρμητες και μη αυθόρμητες διεργασίες. Η εντροπία

Θεωρούμε τις παρακάτω διεργασίες $\boldsymbol{A} \rightarrow \boldsymbol{B}$. 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 $\boldsymbol{B} \rightarrow \boldsymbol{A}$ 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 $\boldsymbol{B} \rightarrow \boldsymbol{A}$ που δεν είναι δυνατό να συμβούν <u>αυθόρμητα</u>, 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 Α	**Τρόπος μετάβασης από Α σε Β**	**Κατάσταση Β**
Δύο πλάκες χαλκού ίσες σε βάρος. Η μία στους 20^oC, η άλλη στους 30^oC	Οι δύο πλάκες έρχονται σε επαφή	Οι δύο πλάκες χαλκού στους 25^oC
Δοχείο με αδιαβατικά τοιχώματα είναι χωρισμένο σε δύο υποθαλάμους με ένα χώρισμα, ο ένας περιέχει N_2, ο άλλος O_2. Η θερμοκρασία είναι θ.	Αφαιρείται το χώρισμα	Τα δύο αέρια, N_2 και O_2 είναι ομοιόμορφα αναμιγμένα μέσα στο δοχείο σε θερμοκρασία θ.
Αέριο θερμοκρασίας θ 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 θ, καταλαμβάνει όλο το δοχείο

$A \not\leftarrow B$

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: $\boxed{U = U(V, S, n_i)}$

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:

$U = U(V, S, n_i)$ Βασική Θερμοδυναμική Εξίσωση (ΒΘΕ)

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

Εξ ορισμού:

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

χημικό δυναμικό του i

Άρα: $$dU = -p\,dV + T\,dS + \sum \mu_i\, dn_i$$

ΒΘΕ σε διαφορική μορφή

Βασική Θερμοδυναμική Εξίσωση (ΒΑΘ)

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

p : πίεση του Συστήματος

και

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

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

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

Μετά την εισαγωγή της S:

$$\mathrm{d}U = \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_{n_i,S} \mathrm{d}V + \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_{V,n_i} \mathrm{d}S + \sum_i \left(\frac{\partial U}{\partial n_i}\right)_{V,S,n_k} \mathrm{d}n_i$$

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

$$\mathrm{d}U = \underbrace{\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_{S,n_i}}_{-p} \mathrm{d}V + \underbrace{\left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_{V,n_i}}_{T} \mathrm{d}S + \sum_i \underbrace{\left(\frac{\partial U}{\partial n_i}\right)_{V,S,n_k}}_{\mu_i} \mathrm{d}n_i$$

Εξ ορισμού: $-p$ $\quad T \quad \mu_i$

$\left\{\text{χημικό δυναμικό}\right\}$

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

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

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

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

2/3

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

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

3/3

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

$$\boxed{dU = -pdV + TdS + \sum_i \mu_i dn_i}$$

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

p: ιδιότητα (πίεση) του συστήματος

Για κλειστό σύστημα:

$$dU = -pdV + TdS$$

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

Θυμίζουμε: $dw = -p_{εξ}dV$

2ος Νόμος: Για ένα απομονωμένο Σύστημα, η Εντροπία <u>δεν μειώνεται</u>

$$\Delta S_{απομ.} \geq 0$$

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

$$\Delta S_{συμπ} \geq 0$$

<u>Διευκρίνιση</u>: Το "=" στην ανίσωση ισχύει για αντιστρεπτές μεταβολές

ΔΕΥΤΕΡΟΣ ΝΟΜΟΣ ΤΗΣ ΘΕΡΜΟΔΥΝΑΜΙΚΗΣ

Η εντροπία ενός απομονωμένου συστήματος αυξάνει (πιο συγκεκριμένα: <u>δεν μειώνεται</u>) κατά τη διάρκεια μιας αυθόρμητης μεταβολής:

$$\Delta S_{\alpha\pi o\mu} \geq 0$$

$S_{\alpha\pi o\mu}$ είναι η συνολική εντροπία του απομονωμένου συστήματος

1^ος^ Νόμος: εισήγαγε *U* για εκτίμηση εφικτότητας δράσης από ενεργειακή άποψη
2^ος^ Νόμος: εισήγαγε *S* για εκτίμηση εάν η δράση μπορεί να γίνει αυθόρμητα

Σε αντιστρεπτές μεταβολές: $\Delta S_{\alpha\pi o\mu} = 0$

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

Ένα τυπικό παράδειγμα <u>απομονωμένου</u> Συστήματος είναι το Σύμπαν! $\Longrightarrow \Delta S_{\sigma\upsilon\mu\pi} \geq 0$

Σε αντιστρεπτές μεταβολές: $\Delta S_{\Sigma\upsilon\mu\pi} = 0 \Rightarrow \Delta S_{\Sigma\upsilon\sigma} + \Delta S_{\Pi\varepsilon\rho} = 0$ $\quad \Delta S = -\Delta S_{\pi}$

ΑΝΤΙΣΤΡΕΠΤΕΣ ΜΕΤΑΒΟΛΕΣ

1) $I_i = I_{i,\pi\varepsilon\rho}$, πχ: $P = P_{\varepsilon\xi}$

2) $\Delta S_{\sigma\upsilon\mu\pi} = 0 \Longrightarrow \Delta S = -\Delta S_{\pi}$

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

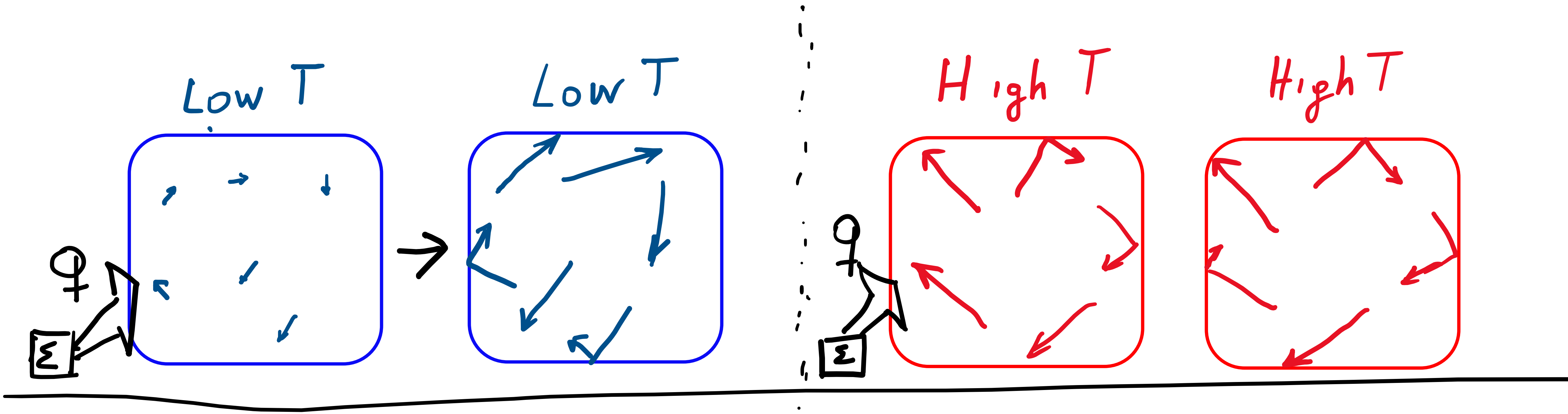
2ος Ν

"Καθ' οδόν" προς Ισορροπία: $\Delta S_{\alpha\pi o\mu} > 0$

Στην Ισορροπία θα έχω S: σταθερή ($S = S_{max}$)

$dS = 0, \; d^2S < 0$

Μεταβολή της Εντροπίας του Περιβάλλοντος, ΔS_π



άρα: $\Delta S_\pi \sim q_\pi$

$\sim \dfrac{1}{T_\pi}$

$$\left.\begin{array}{l} \Delta S_\pi \sim q_\pi \\ \sim \dfrac{1}{T_\pi} \end{array}\right\} \Rightarrow \Delta S_\pi = \frac{q_\pi}{T_\pi}$$

Για το περιβάλλον:

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

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

- T_π: σταθερή (Δεξαμενή θερμότητας)
- $q_\pi = -q$
- Για το περιβάλλον: όλες οι διεργασίες είναι αντιστρεπτές

Για αδιαβατική μεταβολή Συστήματος : $q = 0$

$$\Longrightarrow \Delta S_\pi = 0$$

· Μεταβολή Εντροπίας για το Σύστημα. Ανισότητα Clausius

$\boxed{T = T_{\pi}}$

· Πηγαίνω $A \xrightarrow{1} B$ μη αντιστρεπτά

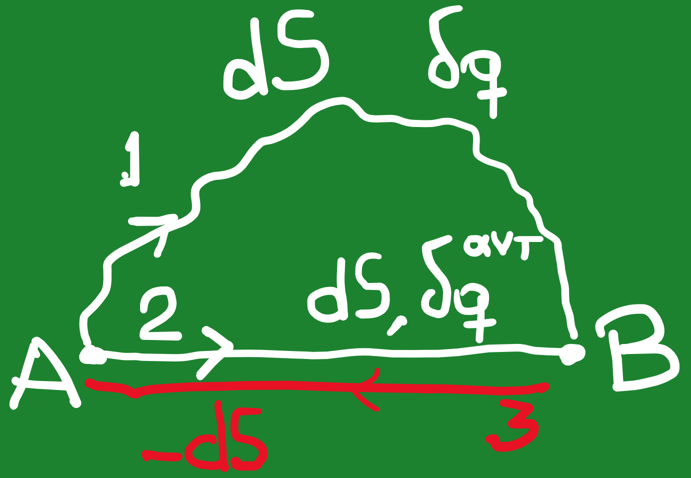
· Υπάρχει η αντιστρεπτή $A \xrightarrow{2} B$ (με dS ίδιο με τη διαδρομή 1)

$B \rightarrow A$ (αντιστρεπτά)

$$dS_{\sigma\upsilon\mu\pi} = dS_{BA} + dS_{\pi,BA} \overset{2^{o\varsigma} N}{=} 0 \Rightarrow dS_{AB} = dS_{\pi,BA}$$

$$\delta q_{\pi,BA} = -\delta q_{BA} = -(-\delta q_{\alpha\nu\tau})$$

Άρα: $dS_{AB} = \dfrac{\delta q^{\alpha\nu\tau}}{T} \Rightarrow dS_{AB} = \dfrac{\delta q^{\alpha\nu\tau}}{T}$



Δηλ.: $dS_{AB} = \frac{\delta q^{\alpha\nu\tau}}{T} \neq \frac{\delta q}{T}$

1: μη αντιστρεπτή $A \rightarrow B$

2: αντιστρεπτή $A \rightarrow B$

$$\Delta S_{AB,\alpha\nu\tau} = \Delta S_{AB,\ \mu\eta\ \alpha\nu\tau}$$

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

για αντιστρεπτή διεργασία συστήματος.

$\Longrightarrow$

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

για αντιστρεπτή συστήματος

Παρ.: Για ΑΝΤΙΣΤΡΕΠΤΗ ΔΙΕΡΓΑΣΙΑ ΣΥΣΤΗΜΑΤΟΣ.

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

Εαν η T: σταθ $\Rightarrow \boxed{\Delta S = \frac{q}{T}}$

Αντιστρεπτή και Ισόθερμη

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

Για αντιστρεπτή: $dS_{\pi} + dS = 0$

Γενικά ($2^{ος}$ Ν): $dS_{\pi} + dS \geq 0$

dS_{π}

$\dfrac{\delta q_{\pi}}{T}$

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

$\Rightarrow \boxed{dS \geq \dfrac{\delta q}{T}}$

Ανισότητα Clausius

Ανισότητα του Clausius (.... $2^{ος}$ N)

Το "=" για αντιστρ.

$2^{ος}$ N: $dS_{κποσμ} \geq 0 \Rightarrow dS_{συμπ} \geq 0$

(Το Σύμπαν είναι απομονωμένο)

$\Rightarrow dS_{π} + dS \geq 0$

$\xRightarrow{T = T_{π}} \dfrac{\delta q_{π}}{T} + dS \geq 0 \xRightarrow{\delta q = -\delta q_{π}} -\dfrac{\delta q}{T} + dS \geq 0$

$\Rightarrow \boxed{dS \geq \dfrac{\delta q}{T}}$

Ανισότητα Clausius

$\Rightarrow$ Για αντιστρεπτή διεργασία:

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

Αντιστρεπτή δράση:

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

Ωστόσο, εάν επιπλέον: $T = σταθ$

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

- Αντιστρεπτή
- Ισόθερμη ($T = σταθ$)

Αντιστρεπτή και Αδιαβατική

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

Ισεντροπική

Μέγιστο Έργο ($2^{ος}$ Ν)

Ο $2^{ος}$ Ν βάζει ένα "ταβάνι" στο πόσο έργο μπορούμε να πάρουμε από ένα Σύστημα!!

Έστω ένα κλειστό Σύστημα:

- $1^{ος}$ Ν: $dU = \boxed{\delta q} + \delta w$
- Β.Θ.Ε.: $dU = \boxed{TdS} - pdV$

$\delta q \leq TdS$, $\quad \delta w \geq -pdV$

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

Ανισ. Clausius

Άρα: $-pdV \leq \delta w$

$\delta w \geq -pdV$

Δηλ

$$\boxed{\delta w \geq -pdV}$$

δw: έργο προς Σ

$-\delta w$: έργο από Σ

$$\Downarrow$$

$$-\delta w \leq pdV$$

$\left\{ \text{Στοιχειώδες έργο από το } \Sigma \right\} \leq pdV$

$-\delta w_{αντ}$

$\delta w = -p_{εξ} dV$

$\delta w_{αντ} = -pdV$

Το έργο που παίρνουμε από ένα σύστημα είναι μικρότερο ή ίσο από το έργο που παίρνουμε αντιστρεπτά!!

Μια σύνοψη (για Κλειστό Σύστημα)

$$\boxed{TdS - pdV = dU = \delta q + \delta w}$$

Β.Θ.Ε. ← → 1^{os} Ν

$$\delta w = -p_{\varepsilon\xi}\, dV \, .$$

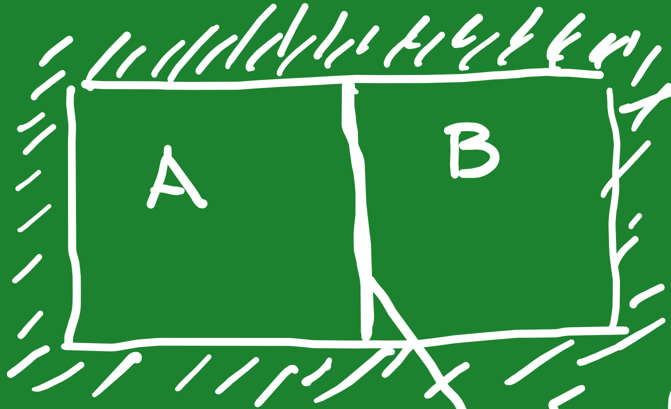
Για αντιστρεπτή $\delta w = -p dV$

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

Για αντιστρεπτή: $TdS = \delta q$

ΣΥΝΘΗΚΕΣ ΙΣΟΡΡΟΠΙΑΣ

1. Θερμική Ισορροπία



απομονωμένο

• διαθερμικό
• σταθερό

V_A, V_B : σταθ

N_A, N_B : σταθ

$A+B$: απομ.

$$dV_A = dV_B = 0$$

$$dN_A = dN_B = 0$$

$$\boxed{U_A + U_B = \text{σταθ}}$$

1ος Ν

$$\boxed{dU_A = -dU_B}$$

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

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

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

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

$2^{ος}$ Ν: $dS_{απομ} \geq 0$

Στην ισορροπία η κάθε ιδιότητα παίρνει σταθερή τιμή

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

Άρα, $\underbrace{dS_A + dS_B}_{dS} = \boxed{0 \overset{(1)}{=} \left(\frac{1}{T_A} - \frac{1}{T_B}\right) dU_A \; (2)}$

$\Rightarrow \boxed{T_A = T_B}$ Συνθήκη ισορροπίας

Εαν αρχικά $T_A \neq T_B$, πχ $T_A > T_B$

Απομονώνουμε $(A+B)$ κ το αφήνουμε να πάει σε ισορροπία

$2^{ος}$ N: $\Delta S > 0$

$$\hookrightarrow \underbrace{\left(\frac{1}{T_A} - \frac{1}{T_B}\right)}_{(-)} \Delta U_A > 0 \Longrightarrow \Delta U_A < 0$$

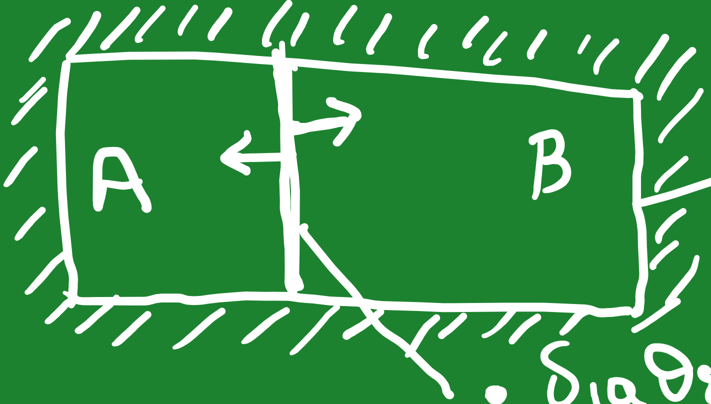
$$\Delta U_A = q_A + \underbrace{\cancel{w_A}}_{=0} \Longrightarrow q_A < 0$$

(τοίχωμα ακίνητο)

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

N_A: moles συστατικού στο A

2. Μηχανική Ισορροπία



απομονωμένο

- διαθερμικό
- κινητό

$$\left.\begin{array}{l} V_A + V_B = \sigma\tau\alpha\theta \\ N_A, N_B = \sigma\tau\alpha\theta \\ U_A + U_B = \sigma\tau. \end{array}\right\} \Rightarrow \begin{array}{l} \underline{dV_A = -dV_B} \\ dN_A = dN_B = 0 \\ \underline{dU_A = -dU_B} \end{array}$$

$\Rightarrow d(V_A + V_B) = 0 \Rightarrow$

$dV_A + dV_B = 0 \Rightarrow$

(A+B): απομ.

⇒ Η U είναι σταθερή

Έχω: $dS = \frac{P}{T}dV + \frac{1}{T}dU - \cancel{\sum \frac{\mu_i}{T} dN_i}$ $= 0$ $(dN_i = 0)$

Άρα:

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

&

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

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

↑ συνολικού συστήματος

Αλλά: Στην ισορροπία: S : max $\Longrightarrow$

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

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

Ας δούμε τώρα, προς τα που θα κινηθεί το τοίχωμα εάν $P_A \neq P_B$. Έστω $P_A > P_B$ $T = T_A = T_B$

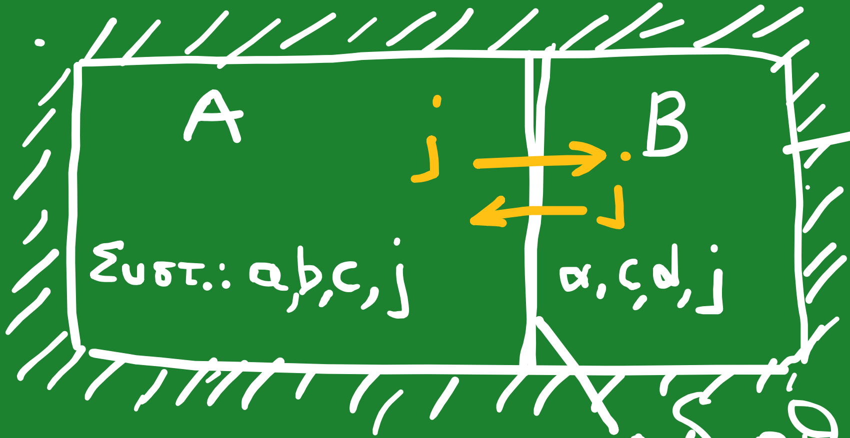
και αφήνω το απομονωμένο σύστημα να πάει σε ισορροπία!!

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

$$\Rightarrow \underbrace{\left(\frac{P_A - P_B}{T}\right)}_{+} \Delta V_A > 0 \Rightarrow \Delta V_A > 0$$

Δηλ: εάν $P_A > P_B$, θα αυξηθεί ο V_A!

3. Φυσικοχημική Ισορροπία



απομονωμένο

- διαθερμικό
- σταθερό
- περατό στο συστατικό j

- V_A, V_B : στ. $\Rightarrow dV_A = dV_B = 0$
- $N_{i,A}, N_{i,B}$: στ $\Rightarrow dN_{i,A} = dN_{i,B} = 0$

  $i \neq j$
- $N_{j,A} + N_{j,B} =$ στ $\Rightarrow dN_{j,A} = -dN_{j,B}$

- 1ος Ν: U_{AB} : σταθ $\Rightarrow U_A + U_B =$ στ $\Rightarrow$

$$dU_A = -dU_B$$

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

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

Στην ισορροπία $S=S_{max}$

(Το AB είναι απομονωμένο.
$\Rightarrow$ 2ος N: $dS>0$
Στην ισορροπία S: σταθ.
Άρα: στην ισορ.: $S=max$)

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

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

Έστω ότι είμαστε εντός ισορροπίας.

και $T_A=T_B=T$

στην ισορροπία

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

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

- Εάν $\mu_{j,A}>\mu_{j,B} \Rightarrow \Delta N_{j,A}<0 \Rightarrow$ Δηλ. το j : $A \longrightarrow B$
- Εάν $\mu_{j,A}<\mu_{j,B} \Rightarrow \Delta N_{j,A}>0 \Rightarrow$ Δηλ. το j : $A \longleftarrow B$

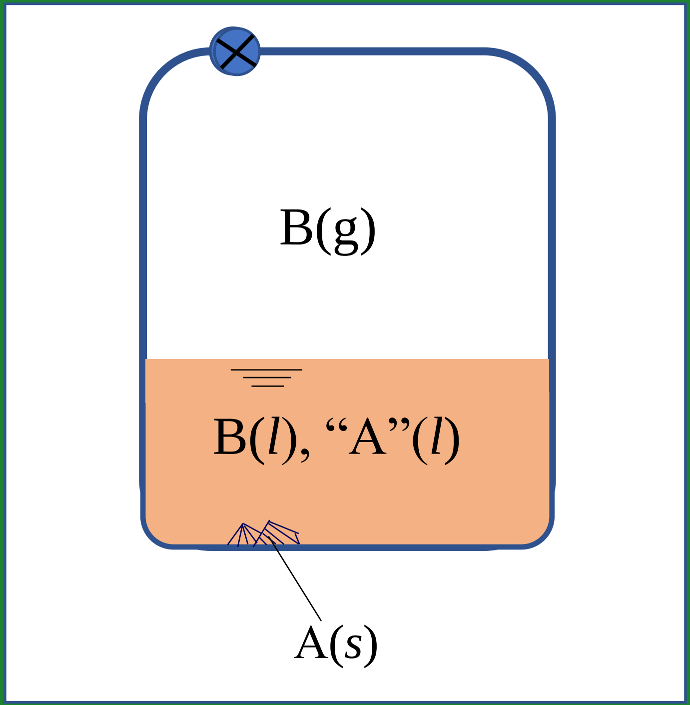
Άρα: Ένα συστατικό μπορεί να μεταναστεύσει
από περιοχή όπου έχει υψηλό χημικό
δυναμικό προς περιοχή χαμηλού
δυναμικού.

Μια πολύ σημαντική εφαρμογή με βάση τα μ_i

Στην ισορροπία:

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

και $$\mu_{A(s)} = \mu_{A(\ell)}$$



Υπενθυμίσεις – Επαναλήψεις

1/3

α)

• Ανισότητα Clausius: 2ος Ν: $dS_{\Sigma\upsilon\mu\pi} \geq 0 \Rightarrow dS_\pi + dS \geq 0$

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

$\Delta S_\pi \sim q_\pi$

$\sim \frac{1}{T_\pi}$

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

↳ για αντιστρεπτές!

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

Εάν T=στ.

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

2/3

β) Τα U, S είναι θερμοδυναμικές ιδιότητες (...συναρτήσεις καταστάσεως)

Άρα για μια διεργασία Συστήματος

$A \rightarrow B \rightarrow \Gamma \rightarrow \cdots \rightarrow A$ { "Κυκλική", διότι επιστρέφει στην Αρχική Κατάσταση

$\Delta U = 0$

$\Delta S = 0$

3/3

γ) Για Κλειστό Σύστημα:

- Β.Θ.Ε. $dU = TdS - pdV + \underbrace{\cancel{\sum_i \mu_i dN_i}}_{=0}$ (κλειστό)

- $1^{ος}$ Ν $dU = \delta q + \delta w$

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

ανισ. Clausius

άρα: $\delta w \geq -pdV$ — $\delta w_{αντ}$

άρα $\delta w \geq \delta w_{αντ}$

ή $-\delta w \leq -\delta w_{αντ}$

Θα <u>πάρουμε</u> το μέγιστο έργο εάν η δράση είναι αντιστρεπτή