

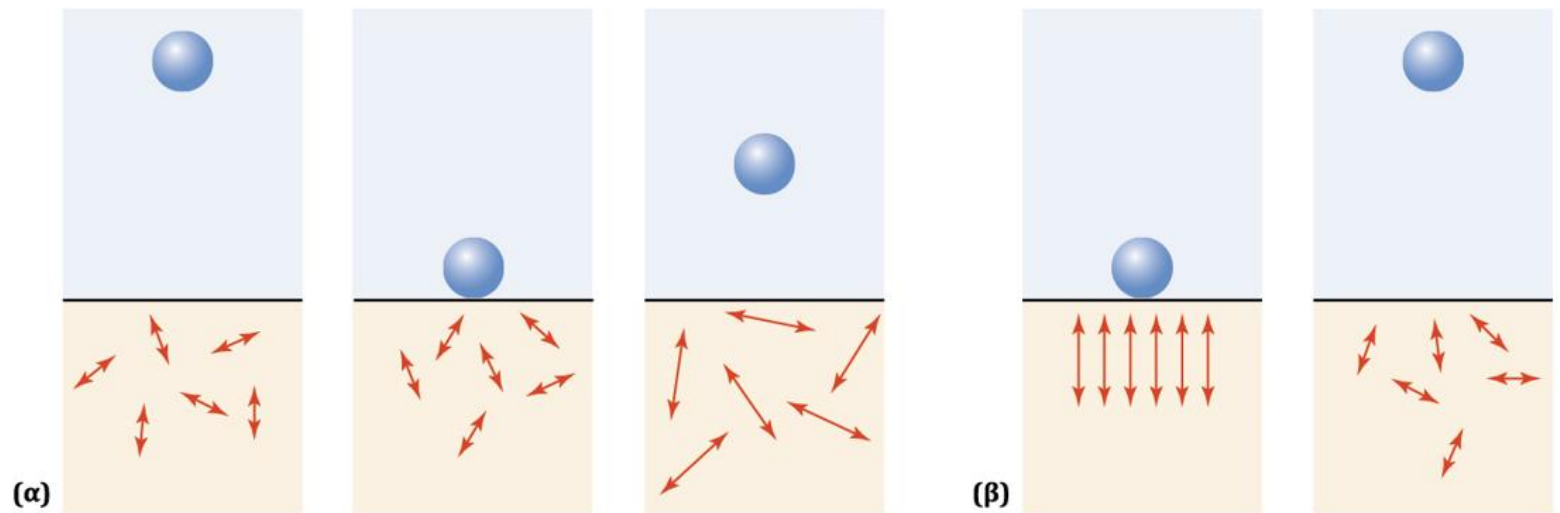
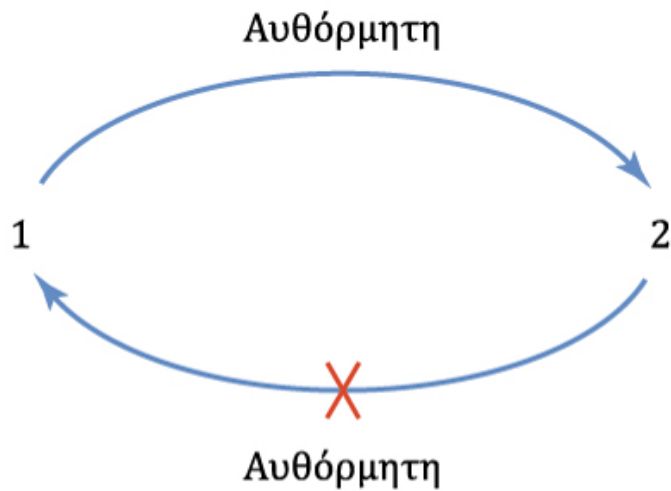
# Ο Δεύτερος Νόμος της Θερμοδυναμικής

# Αυθόρμητες Διεργασίες

Οι διεργασίες είναι αυθόρμητες στην φύση ως προς μια κατεύθυνση

Με βάση την θερμοδυναμική κάθε διεργασία μπορεί να λάβει χώρα προς κάθε κατεύθυνση

Στην πραγματικότητα οι διεργασίες είναι αυθόρμητες μόνο σε μια κατεύθυνση, δεν μπορούν να πραγματοποιηθούν αυθόρμητα προς την αντίθετη κατεύθυνση



Ανελαστική κρούση, απώλεια ενέργειας, μετατροπή της δυναμικής ενέργειας σε κινητική και υποβάθμιση της σε θερμότητα

# Εντροπία (1)

Στην προσπάθεια κατανόησης αυθόρμητων διεργασιών πρέπει να εστιάσουμε στην στατιστική συμπεριφορά ενός πολύ μεγάλου αριθμού μορίων

Στατιστικός ορισμός της εντροπίας:

Πιθανότητα εύρεσης ενός ατόμου He σε όλο τον κύλινδρο είναι 1

Πιθανότητα εύρεσης ενός ατόμου He στον μισό κύλινδρο είναι  $\frac{1}{2}$

Πιθανότητα εύρεσης δύο ατόμων He σε όλο τον κύλινδρο είναι 1

Πιθανότητα εύρεσης δύο ατόμων He στον μισό κύλινδρο είναι  $\frac{1}{2} \times \frac{1}{2} = \frac{1}{4}$

Όσο αυξάνει ο αριθμός ατόμων του He που πρέπει να βρεθούν στον μισό κύλινδρο, η πιθανότητα μειώνεται

Για N-άτομα He, η πιθανότητα να βρεθούν όλα στον μισό κύλινδρο είναι  $p = (1/2)(1/2)\dots = (1/2)^N$

Εάν το N είναι της τάξης των  $6 \times 10^{23}$  τότε η πιθανότητα είναι τόσο μικρή, πρακτικά μηδενική

Εάν περιορίσουμε τα μόρια του He στον μισό κύλινδρο και αφήσουμε το αέριο να εκτονωθεί, τότε τα άτομα κατανέμονται ομοιόμορφα σε όλον τον όγκο (η περισσότερο πιθανή κατάσταση)

Έτσι η κατεύθυνση της αυθόρμητης μεταβολής είναι από μικρότερο σε μεγαλύτερο όγκο ή από μια κατάσταση με μικρή πιθανότητα σε μια κατάσταση με μέγιστη πιθανότητα

## Εντροπία (2)

Η εντροπία είναι ευθέως ανάλογη της πιθανότητας,  $S = k_B \ln p$  (ισχύει?)

Όμως η εντροπία είναι εκτατική ιδιότητα όπως η  $U$  και η  $H$

Συνεπώς ο διπλασιασμός των μορίων θα οδηγούσε σε διπλασιασμό της εντροπίας

Όμως η πιθανότητα να συμβούν ταυτόχρονα δύο ανεξάρτητα γεγονότα ισούται με το γινόμενο των επιμέρους πιθανοτήτων – η μεταβολή από ένα σε δύο μόρια δίνει  $p^2$

Όμως η αύξηση της εντροπίας από  $S$  σε  $2S$  και η μείωση της πιθανότητας από  $p$  σε  $p^2$  δεν συνδέονται μεταξύ τους

Μια λύση είναι να εκφρασθεί η εντροπία ως συνάρτηση του φυσικού λογαρίθμου της πιθανότητας

$$S = k_B \ln p + \alpha$$

$k_B$ : σταθερά Boltzmann και  $\alpha$ : σταθερά

Δεν είναι δυνατόν να προσδιορίσουμε τις απόλυτες εντροπίες διότι δεν είναι δυνατός ο προσδιορισμός της παραμέτρου  $\alpha$

Μπορούμε όμως να υπολογίσουμε τις μεταβολές της εντροπίας όταν ένα σύστημα μεταβάλλεται από μια αρχική κατάσταση 1 σε μια τελική κατάσταση 2

## Εντροπία (3)

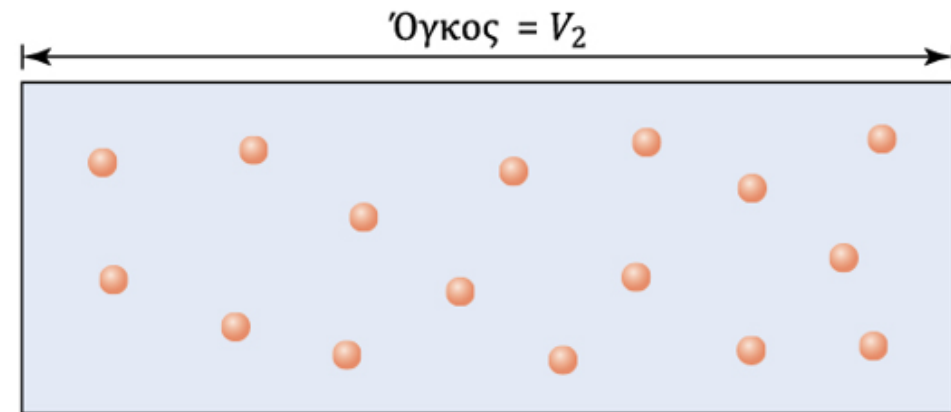
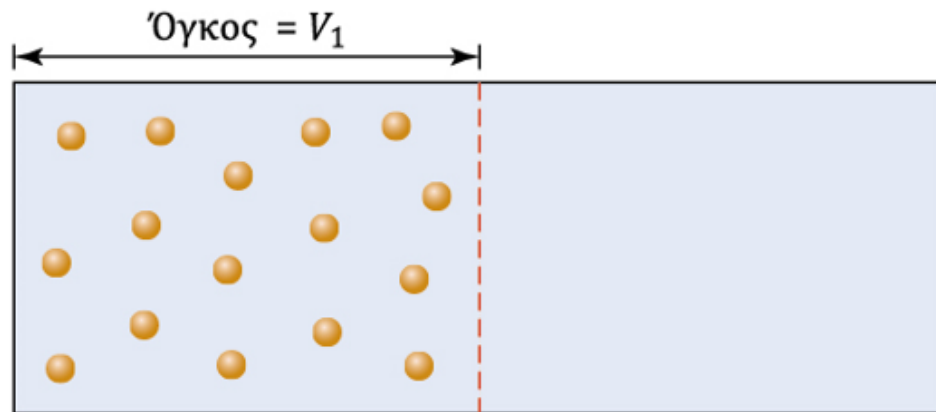
Εντροπία: καταστατική συνάρτηση

Η μεταβολή της εντροπίας από την κατάσταση 1 στην κατάσταση 2 είναι

$$\Delta S = S_2 - S_1 = (k_B p_2 + a) - (k_B p_1 + a) = k_B \ln \frac{p_2}{p_1}$$

Εφαρμόζοντας την εξίσωση για το απεικονιζόμενο σύστημα, βλέπουμε ότι  $p_2 = 1$  και  $p_1 = (1/2)^N$

$$\Delta S = k_B \ln \left[ \frac{1}{\left(\frac{1}{2}\right)^N} \right] = k_B \ln 2^N = N k_B \ln 2$$



## Εντροπία (4)

Χρησιμοποιώντας την σχέση  $N = nN_A$ , έχουμε

$$\Delta S = nN_A k_B \ln 2^N = nR \ln 2$$

όπου  $k_B = 1.381 \times 10^{-23} \text{ J.K}^{-1}$

Έχουμε  $V_2/V_1 = 2$ , επομένως όταν ένα αέριο εκτονώνεται από όγκο  $V_1$  σε όγκο  $V_2$ , η μεταβολή της εντροπίας δίνεται από την σχέση:

$$\Delta S = nR \ln \frac{V_2}{V_1}$$

Η εξίσωση αυτή ισχύει μόνο για ισόθερμη εκτόνωση, επειδή η εντροπία ενός συστήματος επηρεάζεται από την θερμοκρασία

Δεν είναι απαραίτητο να είναι γνωστός ο τρόπος της εκτόνωσης διότι η εντροπία είναι καταστατική συνάρτηση

# Εντροπία – Θερμοδυναμικός ορισμός (1)

Ο ορισμός της εντροπίας με όρους πιθανότητας μας παρέχει μια μοριακή ερμηνεία

Δεν μπορεί να χρησιμοποιηθεί για τον υπολογισμό μεταβολών εντροπίας

Υπολογισμός  $p$  σε σύνθετα συστήματα (και με χημικές αντιδράσεις): πολύ δύσκολος

Υπολογισμός των μεταβολών της εντροπίας από άλλες θερμοδυναμικές παραμέτρους (π.χ.  $\Delta H$ )

Η θερμότητα που απορροφάτε από ένα ιδανικό αέριο σε ισόθερμη, αντιστρεπτή εκτόνωση:

$$q_{rev} = nRT \ln \frac{V_2}{V_1}$$

$$\frac{q_{rev}}{T} = nR \ln \frac{V_2}{V_1}$$

Το αριστερό μέρος της εξίσωσης είναι ίσο με  $\Delta S$

$$\Delta S = \frac{q_{rev}}{T}$$

## Εντροπία – Θερμοδυναμικός ορισμός (2)

Η μεταβολή της εντροπίας ενός συστήματος σε μια αντιστρεπτή διεργασία δίνεται από την θερμότητα που απορροφάτε διαιρούμενη με την θερμοκρασία στην οποία λαμβάνει χώρα η διεργασία

Για μια απειροστή διεργασία:

$$dS = \frac{dq_{rev}}{T}$$

Θερμοδυναμικός ορισμός της εντροπίας

Παρότι προέκυψαν από την εκτόνωση των αερίων, ισχύουν για κάθε τύπο διεργασίας υπό σταθερή θερμοκρασία

Ο ορισμός ισχύει μόνο για αντιστρεπτή διεργασία

S: καταστατική συνάρτηση – q: δεν είναι καταστατική συνάρτηση, απαραίτητος ο καθορισμός της αντιστρεπτής διαδρομής για τον ορισμό της εντροπίας

Για μη-αντιστρεπτή εκτόνωση: το παραγόμενο έργο από το αέριο που προσφέρεται στο περιβάλλον θα είναι μικρότερο και μικρότερη θα είναι η θερμότητα που απορροφά το αέριο από το περιβάλλον

$$q_{irev} < q_{rev} \text{ για την ίδια μεταβολή της εντροπίας άρα } \Delta S > \frac{q_{irev}}{T}$$



# Θερμική Μηχανή του Carnot (1)

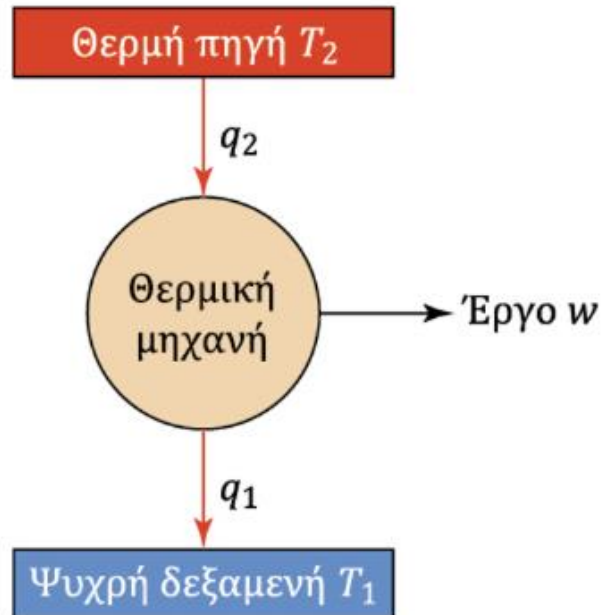
**Θερμική μηχανή:** μετατρέπει την θερμότητα σε μηχανικό έργο

Θερμικές μηχανές: ατμομηχανές ατμού, ατμοστρόβιλοι, κινητήρες εσωτερικής καύσης

Θερμική μηχανή Carnot: ιδανικό πρότυπο για την λειτουργία οποιασδήποτε θερμικής μηχανής

Θερμοδυναμική απόδοση (εφαρμογή σε βιομηχανικές, χημικές, βιολογικές διεργασίες)

Η θερμική μηχανή Carnot μπορεί να αντικατασταθεί από 1 mol ιδανικού αερίου σε κύλινδρο με κινητό έμβολο χωρίς τριβές που επιτρέπει την παραγωγή έργου P-V από και προς το αέριο



Μια θερμική μηχανή απορροφάει θερμότητα από μια θερμή πηγή για να παράγει έργο στο περιβάλλον και απορρίπτει μέρος της θερμότητας σε μια ψυχρή δεξαμενή

## Θερμική Μηχανή του Carnot (2)

Ένας πλήρης κύκλος της μηχανής περιλαμβάνει τέσσερα στάδια

ΣΤΑΔΙΟ 1: το αέριο σε θερμοκρασία  $T_2$  απορροφάει θερμότητα  $q_2$  από την θερμή πηγή και εκτονώνεται ισόθερμα και αντιστρεπτά από  $V_1$  σε  $V_2$ . Οι μεταβολές είναι:

Ισόθερμη διεργασία σε ιδανικό αέριο	$\Delta U = 0$
Παραγόμενο έργο	$w_2 = -RT \ln \frac{V_2}{V_1}$
Απορροφούμενη θερμότητα	$q_2 = RT \ln \frac{V_2}{V_1}$

ΣΤΑΔΙΟ 2: το αέριο εκτονώνεται αδιαβατικά και αντιστρεπτά από  $V_2$  σε  $V_3$ . Η θερμοκρασία του αερίου μειώνεται από  $T_2$  σε  $T_1$ . Οι μεταβολές είναι:

Αδιαβατική διεργασία	$q = 0$
Παραγόμενο έργο	$\Delta U = \bar{C}_V(T_1 - T_2)$

Η  $\bar{C}_V$  θεωρείται ότι είναι ανεξάρτητη της θερμοκρασίας

## Θερμική Μηχανή του Carnot (3)

ΣΤΑΔΙΟ 3: το αέριο συμπιέζεται ισόθερμα και αντιστρεπτά από  $V_3$  σε  $V_4$ . Η θερμότητα που απελευθερώνεται μεταφέρεται στην ψυχρή δεξαμενή με θερμοκρασία  $T_1$ . Οι μεταβολές είναι:

Αδιαβατική διεργασία	$\Delta U = 0$
Παραγόμενο έργο	$w_1 = -RT \ln \frac{V_4}{V_3}$
Απορροφούμενη θερμότητα	$q_1 = RT \ln \frac{V_4}{V_3}$

ΣΤΑΔΙΟ 4: το αέριο συμπιέζεται αδιαβατικά και αντιστρεπτά από  $V_4$  σε  $V_1$ . Ως αποτέλεσμα αυτής της μεταβολής το αέριο θερμαίνεται από  $T_1$  σε  $T_2$ . Οι μεταβολές είναι:

Αδιαβατική διεργασία	$q = 0$
Παραγόμενο έργο	$\Delta U = \bar{C}_V(T_2 - T_1)$

Η  $\bar{C}_V$  θεωρείται ότι είναι ανεξάρτητη της θερμοκρασίας

## Θερμική Μηχανή του Carnot (4)

Για ολόκληρο τον κύκλο Carnot ισχύει:

$\Delta U(\text{κύκλου}) = 0$  διότι  $U$ : καταστατική συνάρτηση

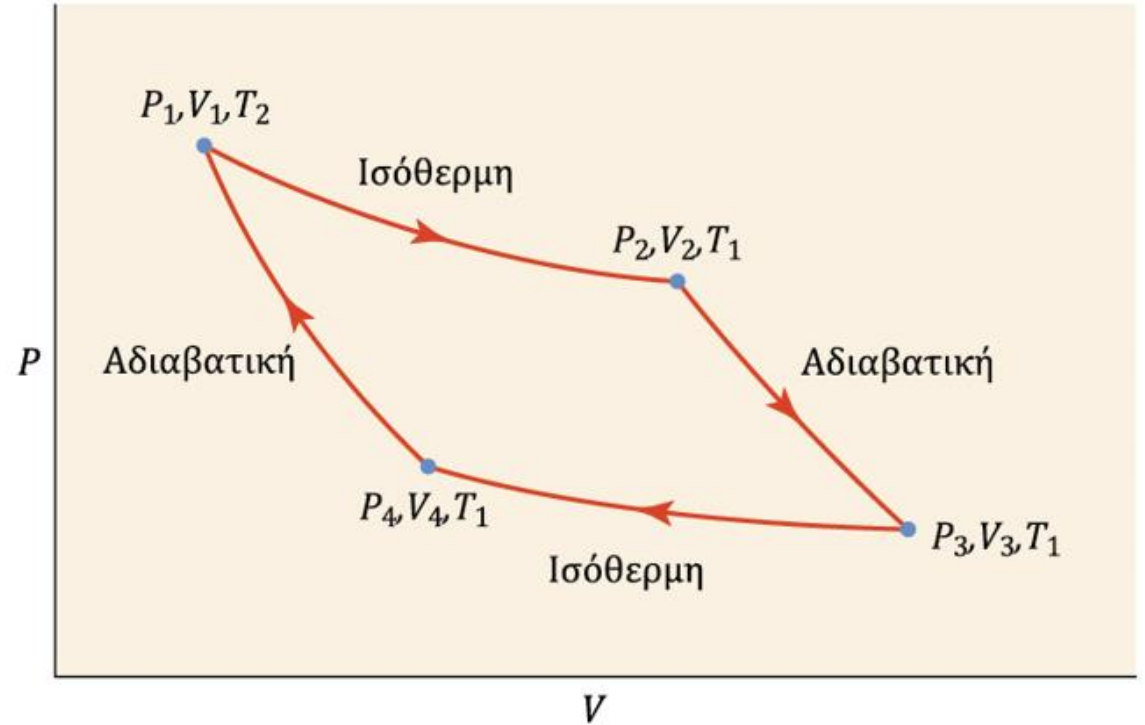
$q(\text{κύκλου}) = q_2 + q_1$ ,  $q_2 > 0$  &  $q_1 < 0$

$$\begin{aligned} w(\text{κύκλου}) &= -RT \ln \frac{V_2}{V_1} + \bar{C}_V(T_1 - T_2) - RT \ln \frac{V_4}{V_3} + \bar{C}_V(T_2 - T_1) \\ &= -RT \ln \frac{V_2}{V_1} - RT \ln \frac{V_4}{V_3} \end{aligned}$$

Η σχέση ανάμεσα στους όγκους είναι  $\frac{V_2}{V_1} = \frac{V_4}{V_3}$

Συνεπώς το ωφέλιμο έργο που παράγεται κατά την διάρκεια του κύκλου είναι:

$$w(\text{κύκλου}) = -R(T_2 - T_1) \ln \frac{V_2}{V_1}$$



Η περιοχή που περικλείεται από τις καμπύλες αντιστοιχεί στο έργο που αποδίδει η θερμική μηχανή στο περιβάλλον  $T_2 > T_1$

## Θερμική Μηχανή του Carnot (5)

Η θερμότητα που απορροφάται από την θερμή πηγή και αποβάλλεται στην ψυχρή δεξαμενή είναι αντίστοιχα:

$$q_2 = RT_2 \ln \frac{V_2}{V_1}$$
$$q_1 = RT_1 \ln \frac{V_4}{V_3} = -RT_1 \ln \frac{V_2}{V_1}$$

Συμπεπώς

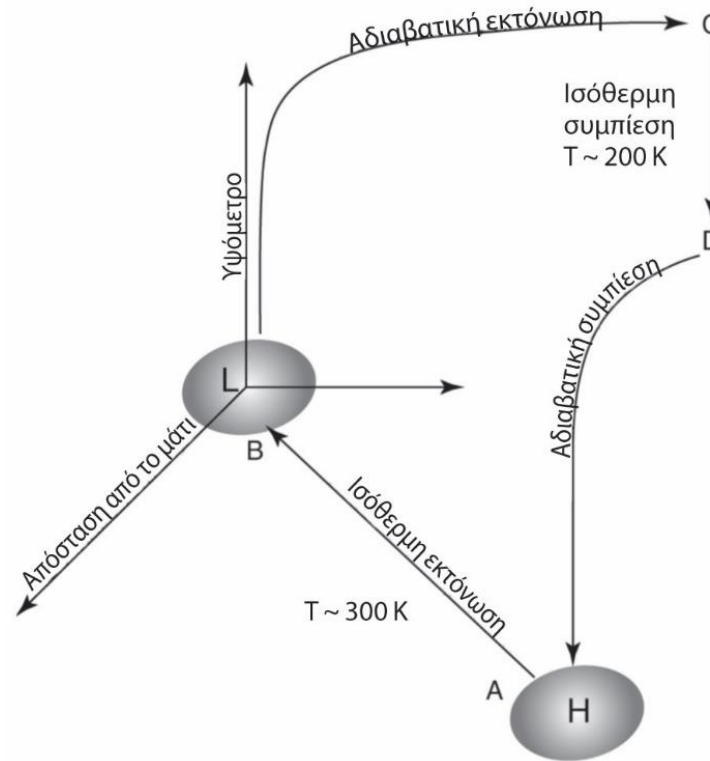
$$q(\text{κύκλου}) = R(T_2 - T_1) \ln \frac{V_4}{V_3} = -w(\text{κύκλου})$$

# Θερμοδυναμική του τυφώνα

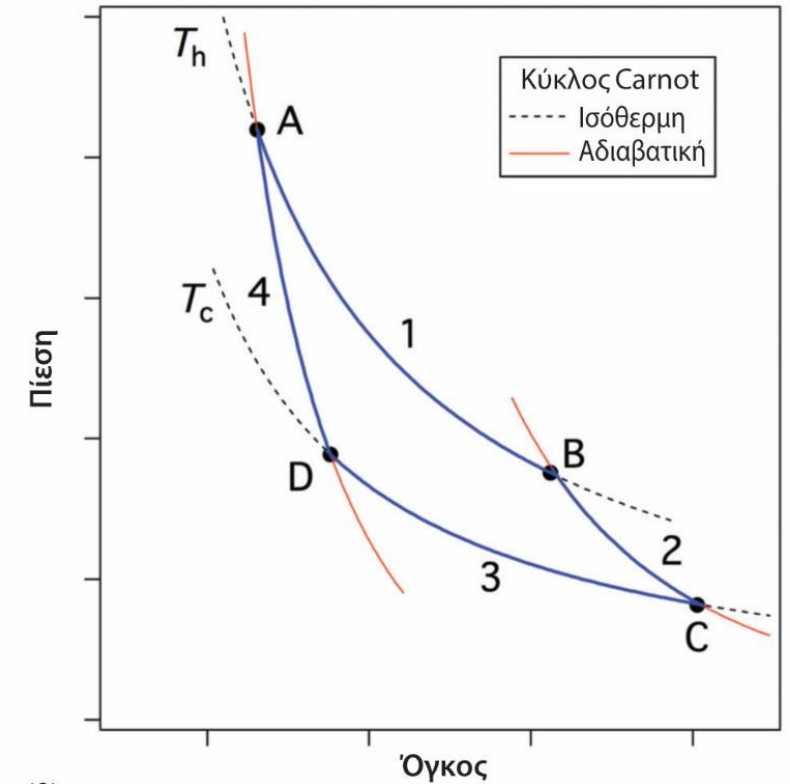
Το έργο παράγεται με την εκτόνωση και την συμπίεση των αερίων.

Διαδοχή δύο αδιαβατικών και δύο ισόθερμων μεταβολών

Συνθήκες κλειστού κυκλώματος στον τυφώνα



(α)



(β)

# Θερμοδυναμική Απόδοση

Γνωρίζοντας το ωφέλιμο παραγόμενο έργο και την απορροφούμενη θερμότητα, μπορούμε να προσδιορίσουμε την **απόδοση της θερμικής μηχανής,  $\eta$**

$\eta = (\text{ωφέλιμο έργο που παράχθηκε από την θερμική μηχανή}) / (\text{απορροφούμενη θερμότητα από την μηχανή})$

$$\eta = \frac{|w|}{q_2} = \frac{R(T_2 - T_1) \ln(V_2/V_1)}{RT_2 \ln(V_2/V_1)} = \frac{T_2 - T_1}{T_2} = 1 - \frac{T_1}{T_2}$$

Χρησιμοποιήθηκε το μέτρο και όχι το πρόσημο του  $w$ , επειδή είναι αρνητικό (κατά σύμβαση)

Το ωφέλιμο έργο είναι το έργο που αποδίδεται από το αέριο στο περιβάλλον

Η παραπάνω εξίσωση ορίζει την θερμοδυναμική απόδοση όλων των θερμικών μηχανών

Δίνεται από την διαφορά των θερμοκρασιών της πηγής θερμότητας και την ψυχρής δεξαμενής διαιρούμενη με την θερμοκρασία της πηγής θερμότητας

Πρακτικά: η θερμοδυναμική απόδοση δεν μπορεί ποτέ να γίνει ίση με 1 (ή 100%) επειδή η  $T_1$  δεν μπορεί να γίνει μηδέν και η  $T_2$  δεν μπορεί να είναι άπειρη

# Μεταβολή της εντροπίας στον κύκλο Carnot

Στην κυκλική διεργασία στον κύκλο Carnot, η συνολική μεταβολής της εσωτερικής ενέργειας  $\Delta U = 0$

Δεν ισχύει το ίδιο με την θερμότητα και το έργο (επειδή δεν είναι καταστατικές συναρτήσεις)

Για τον λόγο,  $q/T$  βρίσκουμε ότι:

$$\frac{q_2}{T_2} + \frac{q_1}{T_1} = \frac{RT_2 \ln(V_2/V_1)}{T_2} + \frac{-RT_1 \ln(V_2/V_1)}{T_1} = 0$$

Για μια θερμική μηχανή που εκτελεί κυκλική διεργασία, ισχύει ότι το άθροισμα των όρων ( $q/T$ ) είναι μηδέν

$$\sum_i \frac{q_i}{T_i} = 0$$

Είναι αξιοσημείωτο, διότι υπάρχει μια καταστατική συνάρτηση, η εντροπία, που ορίζεται από την σχέση:

$$\Delta S = \frac{q_{rev}}{T}$$

Έτσι για απειροστή διεργασία:

$$dS = \frac{dq_{rev}}{T}$$

Οπότε:

$$\sum_i \frac{q_i}{T_i} = \sum_i \Delta S_i = 0$$

Συνεπώς η μεταβολή της εντροπίας για όλον τον κύκλο είναι μηδενική



# Ο Δεύτερος Νόμος της Θερμοδυναμικής (1)

Μεταβολές της εντροπίας στο σύστημα

Μεταβολές της εντροπίας στο περιβάλλον

Περιβάλλον: απείρως μεγάλη δεξαμενή

Ελάχιστη μεταβολή των ιδιοτήτων του περιβάλλοντος κατά την ανταλλαγή θερμότητας με το σύστημα

Απειροστές μεταβολές – αντιστρεπτές διεργασίες

Μεταβολή θερμότητας στο περιβάλλον

$$(dq_{surr})_{rev} = (dq_{surr})_{irev} = dq_{surr}$$

Η μεταβολή της εντροπίας είναι

$$dS_{surr} = \frac{dq_{surr}}{T_{surr}}$$

και για μια πεπερασμένη ισόθερμη διεργασία (μπορεί να μελετηθεί εργαστηριακά)

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

## Ο Δεύτερος Νόμος της Θερμοδυναμικής (2)

Ισόθερμη εκτόνωση ιδανικού αερίου – η θερμότητα απορροφάται από το περιβάλλον κατά την αντιστρεπτή διεργασία είναι

$$nRT_{sys} \ln \frac{V_2}{V_1}$$

Το σύστημα είναι σε θερμική ισορροπία με το περιβάλλον:  $T_{sys} = T_{surr} = T$

Η θερμότητα που χάνεται από το περιβάλλον προς το σύστημα είναι  $-nRT \ln \frac{V_2}{V_1}$

και η αντίστοιχη μεταβολή της εντροπίας είναι

$$\Delta S_{surr} = \frac{q_{surr}}{T}$$

Η συνολική μεταβολή της εντροπίας του σύμπαντος (σύστημα & περιβάλλον) είναι

$$\begin{aligned} \Delta S_{univ} &= \Delta S_{sys} + \Delta S_{surr} = \frac{q_{sys}}{T} + \frac{q_{surr}}{T} \\ &= \frac{nRT \ln(V_2/V_1)}{T} + \frac{[-nRT \ln(V_2/V_1)]}{T} = 0 \end{aligned}$$

Για μια αντιστρεπτή διεργασία η συνολική μεταβολή της εντροπίας του σύμπαντος είναι μηδενική

## Ο Δεύτερος Νόμος της Θερμοδυναμικής (3)

Για μη-αντιστρεπτή εκτόνωση

Εκτόνωση σε κενό: ακραία περίπτωση

Η μεταβολή της εντροπίας του συστήματος,  $\Delta S_{sys} = nRT_{sys} \ln \frac{V_2}{V_1}$  (S: καταστατική συνάρτηση)

Στην περίπτωση αυτή δεν παράγεται έργο και δεν ανταλλάσσεται θερμότητα μεταξύ συστήματος και περιβάλλοντος

Επομένως  $q_{surr} = 0$  &  $\Delta S_{surr} = 0$

Η μεταβολή της εντροπίας του σύμπαντος δίνεται από την

$$\Delta S_{surr} = \Delta S_{sys} + \Delta S_{surr} = nR \ln \left( \frac{V_2}{V_1} \right) > 0$$

Συνδυάζοντας τις εκφράσεις για την  $\Delta S_{univ}$  λαμβάνουμε

$$\Delta S_{univ} = \Delta S_{sys} + \Delta S_{surr} \geq 0$$

Το σύμβολο της ισότητας ισχύει για μια αντιστρεπτή διεργασία

Το σύμβολο της ανισότητας (μεγαλύτερο από) ισχύει για μια μη-αντιστρεπτή διεργασία

# Ο Δεύτερος Νόμος της Θερμοδυναμικής (4)

Μαθηματική διατύπωση του **Δεύτερου Νόμου της Θερμοδυναμικής**

$$\Delta S_{univ} = \Delta S_{sys} + \Delta S_{surr} \geq 0$$

*Η εντροπία ενός απομονωμένου συστήματος αυξάνεται σε μια μη-αντιστρεπτή διεργασία και παραμένει αμετάβλητη σε μια αντιστρεπτή διεργασία*

ΔΕΝ μπορεί ΠΟΤΕ να μειωθεί

Συνεπώς, είτε η  $\Delta S_{sys}$ , είτε η  $\Delta S_{surr}$  μπορεί να έχει αρνητική τιμή σε μια συγκεκριμένη διεργασία

Το άθροισμα της δεν μπορεί ποτέ να είναι μικρότερο του μηδενός

Παραδείγματα αρνητικών μεταβολών της εντροπίας σε συστήματα

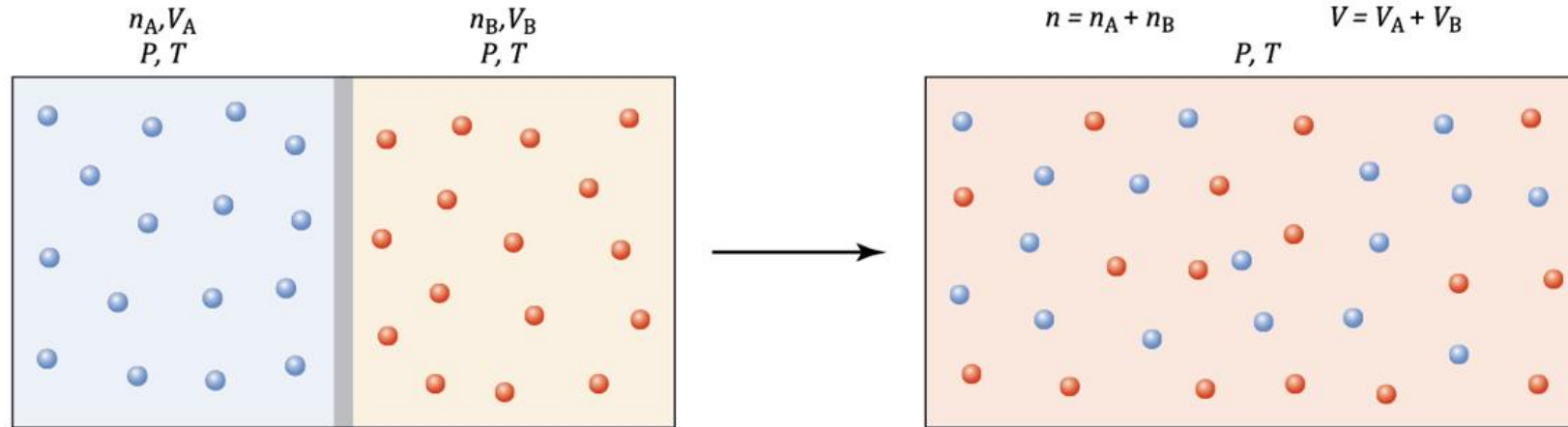
Κρυστάλλωση από διάλυμα

Προσρόφηση μορίων αερίου από την αέριο φάση σε στερεή επιφάνεια

Μικυλλιοποίηση

# Μεταβολές της εντροπίας (1)

Μεταβολή της εντροπίας λόγω ανάμειξης Ιδανικών αερίων



Δοχείο περιέχει  $n_A$  μόρια αερίου A, σε T, P

Δοχείο περιέχει  $n_B$  μόρια αερίου B, σε T, P

Τα δοχεία αρχικά διαχωρίζονται, κατόπιν αφαιρείται το χώρισμα και τα αέρια αναμιγνύονται αυθόρμητα και η εντροπία του συστήματος αυξάνει

## Μεταβολές της εντροπίας (2)

Για τον υπολογισμό της εντροπίας ανάμειξης μπορούμε να θεωρήσουμε την διεργασία ως δύο ξεχωριστές ισόθερμες εκτονώσεις αερίων

Για το αέριο A 
$$\Delta S_A = n_A R \ln \frac{V_A + V_B}{V_A}$$

Για το αέριο B 
$$\Delta S_B = n_B R \ln \frac{V_A + V_B}{V_B}$$

Η ολική μεταβολή της εντροπίας ανάμειξης είναι:

$$\Delta_{mix} S = \Delta S_A + \Delta S_B = n_A R \ln \frac{V_A + V_B}{V_A} + n_B R \ln \frac{V_A + V_B}{V_B}$$

Σύμφωνα με την υπόθεση Avogadro: ο όγκος είναι ευθέως ανάλογος με τον αριθμό moles του αερίου σε συνθήκες T και P

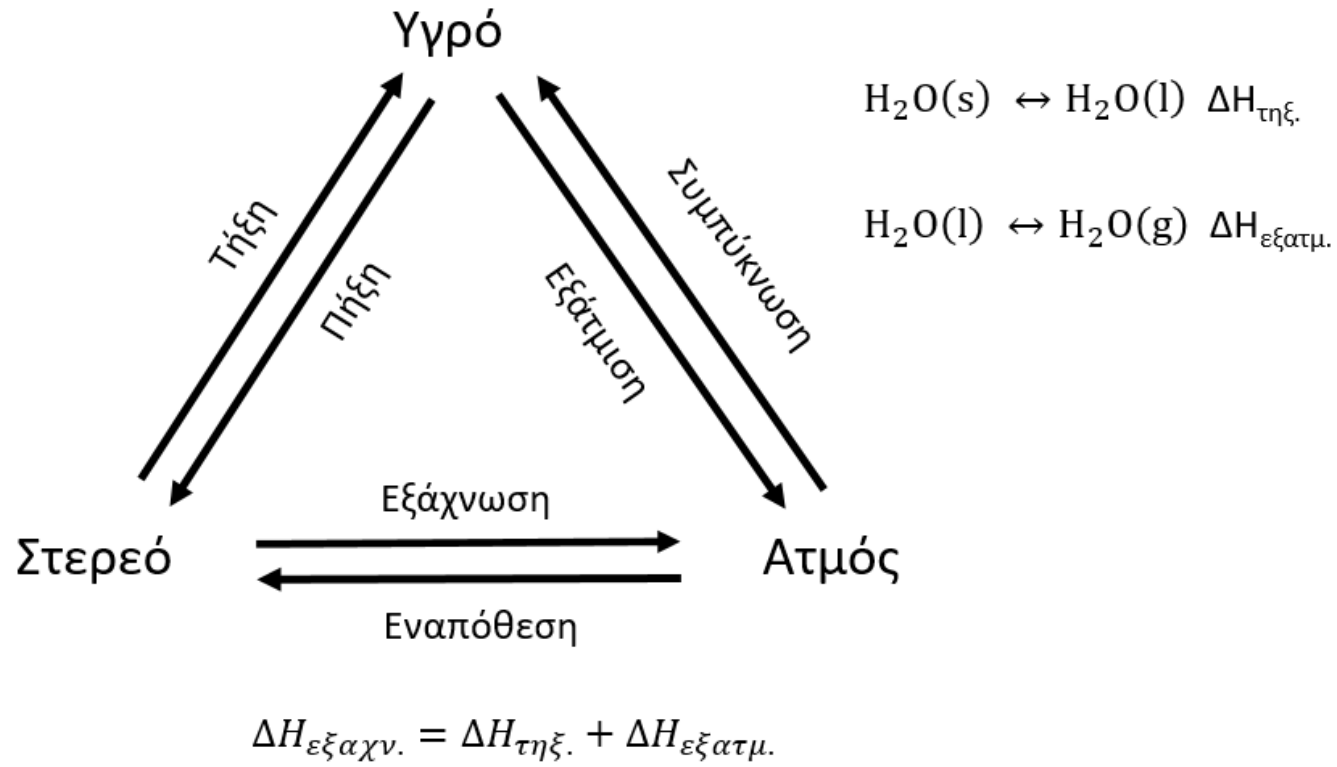
$$\begin{aligned} \Delta_{mix} S &= n_A R \ln \frac{n_A + n_B}{n_A} + n_B R \ln \frac{n_A + n_B}{n_B} \\ &= -n_A R \ln \frac{n_A}{n_A + n_B} - n_B R \ln \frac{n_B}{n_A + n_B} \end{aligned}$$

$$= -n_A R \ln x_A - n_B R \ln x_B = -R(n_A \ln x_A + n_B \ln x_B) > 0 \quad (x < 1 \rightarrow \ln x < 0)$$

$x_A$  &  $x_B$ : γραμμομοριακά κλάσματα για τα αέρια A και B

# Μεταβολές της εντροπίας (3)

Μεταβολή της εντροπίας λόγω μεταπτώσεων (αλλαγών) φάσης



## Μεταβολές της εντροπίας (4)

Στους 0°C και 1 atm, ο πάγος είναι σε ισορροπία με το υγρό νερό

Σε αυτές τις συνθήκες θερμότητα απορροφάτε αντιστρεπτά από τον πάγο κατά την διάρκεια της τήξης του

Επειδή η πίεση είναι σταθερή, η απορροφούμενη θερμότητα είναι ίση με την μεταβολή της ενθαλπίας του συστήματος

$$q_{rev} = \Delta_{fus}H$$

$\Delta_{fus}H$ : ενθαλπία τήξης &  $H$ : καταστατική συνάρτηση

Εντροπία Τήξης:  $\Delta_{fus}S = \frac{\Delta_{fus}H}{T_f}$  όπου  $T_f$  είναι η θερμοκρασία στο σημείο τήξης

Εντροπία Εξάτμισης:  $\Delta_{vap}S = \frac{\Delta_{vap}H}{T_b}$  όπου  $T_b$  είναι η θερμοκρασία στο σημείο βρασμού

Επειδή οι τιμές των μεταβολών της εντροπίας είναι πολύ μικρές, τις εκφράζουμε ως  $J.K^{-1}.mol^{-1}$

Και στις δύο παραπάνω μεταβολές (τήξη & εξάτμιση) έχουμε αύξηση της εντροπίας

Η αύξηση της εντροπίας στην εξάτμιση είναι σημαντικά μεγαλύτερη από την αύξηση της εντροπίας στην τήξη (υπάρχει μεγαλύτερη αταξία στην αέριο φάση, ενώ η στερεή και η υγρή φάση είναι συμπυκνωμένες φάσεις)



## Μεταβολές της εντροπίας (5)

Όταν η θερμοκρασία ενός συστήματος αυξάνει από  $T_1$  σε  $T_2$  χωρίς μεταβολή φάσης, η εντροπία του συστήματος αυξάνεται

Αυτό συμβαίνει διότι το σύστημα προσλαμβάνει ενέργεια και τα μόρια διεγείρονται σε υψηλότερα επίπεδα μεταφορικής, περιστροφικής και δονητικής ενέργειας και αυξάνει η αταξία σε μοριακό επίπεδο

Υπολογισμός αύξησης της εντροπίας:

Θεωρούμε ότι η εντροπία σε θερμοκρασία  $T_1$  ισούται με  $S_1$  και σε θερμοκρασία  $T_2$  ισούται με  $S_2$

Εφόσον η θερμότητα μεταφέρεται αντιστρεπτά στο σύστημα τότε η αύξηση της εντροπίας που προκαλείται από απειροστή μεταφορά θερμότητας δίνεται από την σχέση :

$$dS = \frac{dq_{rev}}{T}$$

Έτσι η εντροπία σε θερμοκρασία  $T_2$  δίνεται από την σχέση :

$$S_2 = S_1 + \int_{T_1}^{T_2} \frac{dq_{rev}}{T}$$

## Μεταβολές της εντροπίας (6)

Εφόσον οι μεταβολές γίνονται σε *σταθερή πίεση* τότε το ποσό θερμότητας που προσφέρεται ισούται με την μεταβολή της ενθαλπίας του συστήματος, οπότε η προηγούμενη εξίσωση λαμβάνει την μορφή :

$$S_2 = S_1 + \int_{T_1}^{T_2} \frac{dH}{T}$$

Η μεταβολή της ενθαλπίας ισούται με το γινόμενο της θερμοχωρητικότητας του συστήματος σε σταθερή πίεση και της αντίστοιχης μεταβολής της θερμοκρασίας ( $dH = C_P dT$ )

Η παραπάνω εξίσωση λαμβάνει την μορφή :

$$S_2 = S_1 + \int_{T_1}^{T_2} \frac{C_P}{T} dT = S_1 + \int_{T_1}^{T_2} C_P d \ln T$$

## Μεταβολές της εντροπίας (7)

Θεωρούμε ότι για μικρή περιοχή θερμοκρασιών, η θερμοχωρητικότητα του συστήματος σε σταθερή πίεση είναι ανεξάρτητη της θερμοκρασίας και παραμένει πρακτικά σταθερή

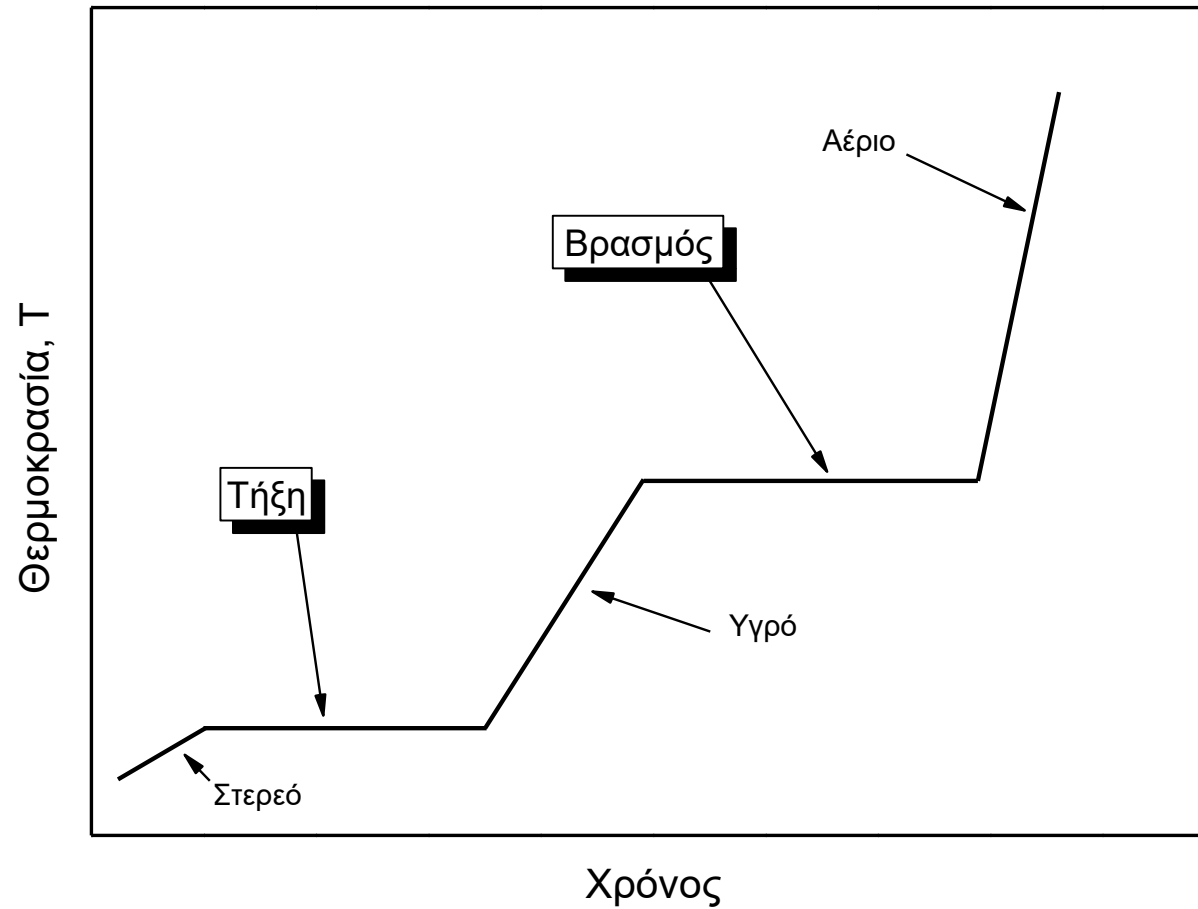
Η προηγούμενη εξίσωση λαμβάνει την μορφή:

$$S_2 = S_1 + C_p \ln \frac{T_2}{T_1}$$

Έτσι η αύξηση της εντροπίας,  $\Delta S$ , που προκαλείται από την θέρμανση του συστήματος δίνεται από την σχέση:

$$\Delta S = S_2 - S_1 = C_p \ln \frac{T_2}{T_1}$$

# Μεταβολή της θερμοκρασίας κατά την θέρμανση ενός υλικού



$$S_{m(g)} \gg S_{m(l)} > S_{m(s)}$$

$$V_{m(g)} \gg V_{m(l)} > V_{m(s)}$$

Για το νερό ισχύει

$$V_{m(l)} < V_{m(s)}$$

## Υπολογισμός ποσού θερμότητας σε μεταβολές

A) Θέρμανση ενός σώματος από θερμοκρασία  $T_1$  σε θερμοκρασία  $T_2$  **χωρίς αλλαγή φάσης**

$$Q = c_p * m * \Delta\theta$$

$c_p$  : θερμοχωρητικότητα του σώματος στην συγκεκριμένη φάση

$m$  : μάζα σώματος

$\Delta\theta$  : μεταβολή θερμοκρασίας

B) Ποσό θερμότητας κατά την **αλλαγή φάσης**

μετατροπή από φάση A (με θερμοκρασία T) σε φάση B στην ίδια θερμοκρασία

$$Q = n * \Delta H$$

$n$  : αριθμός mol

$\Delta H$  : λανθάνουσα θερμότητα αλλαγής φάσης (kJ/mol)

## Υπολογισμός εντροπίας σε μεταβολές

A) Μεταβολή εντροπίας από  $S_1$  σε  $S_2$  κατά την θέρμανση ενός σώματος από θερμοκρασία  $T_1$  σε θερμοκρασία  $T_2$  **χωρίς αλλαγή φάσης**

$$\Delta S = S_2 - S_1 = nC_p \ln \frac{T_2}{T_1}$$

B) Μεταβολή εντροπίας κατά την **αλλαγή φάσης**

μετατροπή από φάση A (με θερμοκρασία T) σε φάση B στην ίδια θερμοκρασία

$$\Delta S_m = n \frac{\Delta H_m}{T_m}$$

n : αριθμός mol

$T_m$  : θερμοκρασία μετατροπής φάσης

Να υπολογίσετε την συνολική μεταβολή της γραμμομοριακής εντροπίας, όταν πάγος νερού θερμαίνεται από τους  $-23^{\circ}\text{C}$  για να σχηματίσει νερό στους  $27^{\circ}\text{C}$ .

Δίνονται  $C_{p,m} = 75.3 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$  για το υγρό νερό και  $37.7 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$  και  $\Delta H_{\text{τηξ}, m}^{\circ} = 6.02 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$

Η θέρμανση αποτελείται από τρία στάδια:

A) θέρμανση του πάγου από τους  $-23^{\circ}\text{C}$  στους  $0^{\circ}\text{C}$ ,

B) τήξη του πάγου (πάγος από τους  $0^{\circ}\text{C}$  σε νερό  $0^{\circ}\text{C}$ )

Γ) θέρμανση του νερού από τους  $0^{\circ}\text{C}$  στους  $27^{\circ}\text{C}$

$$\Delta S_m = \Delta S_1 + \Delta S_2 + \Delta S_3$$

$$\Delta S_1 = \int_{250}^{273} \frac{C_{p,m}}{T} dT = 37.7 \ln \frac{273}{250} = 3.34 \text{ JK}^{-1}\text{mol}^{-1}$$

$$\Delta S_2 = \frac{\Delta H_{\text{τηξ}, m}^{\circ}}{273\text{K}} = 22.04 \text{ JK}^{-1}\text{mol}^{-1}$$

$$\Delta S_3 = \int_{273}^{300} \frac{C_{p,m}}{T} dT = 75.3 \ln \frac{300}{273} = 7.06 \text{ JK}^{-1}\text{mol}^{-1}$$

$$\Delta S_m = \Delta S_1 + \Delta S_2 + \Delta S_3 = 32.44 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$$

# Τρίτος Νόμος της Θερμοδυναμικής (1)

Θερμοδυναμική: αναφορά σε μεταβολές ιδιοτήτων,  $\Delta U$ ,  $\Delta H$

Δυνατός ο προσδιορισμός της απόλυτης τιμής για την εντροπία

$$\Delta S = S_2 - S_1 = \int_{T_1}^{T_2} \frac{C_P}{T} dT$$

Για  $T_1 = 0\text{K}$  και  $T_2 = T$

$$\Delta S = S_T - S_0 = \int_0^T \frac{C_P}{T} dT$$

Η εντροπία σε οποιαδήποτε θερμοκρασία είναι ίση με το άθροισμα όλων των συνεισφορών από τους 0K έως την καθορισμένη θερμοκρασία

Για τον υπολογισμό πρέπει να γνωρίζουμε την εξάρτηση της θερμοχωρητικότητας από την θερμοκρασία καθώς και τις μεταβολές της εντροπίας από τις αλλαγές φάσης

Ποια είναι η τιμή της εντροπίας,  $S_0$ , στο απόλυτο μηδέν?

Πως υπολογίζουμε την συνολική συνεισφορά της εντροπίας από το απόλυτο μηδέν μέχρι την ελάχιστη θερμοκρασία που μπορούν να γίνουν μετρήσεις?



## Τρίτος Νόμος της Θερμοδυναμικής (2)

Για το πρώτο ερώτημα: τρίτος νόμος της θερμοδυναμικής

‘κάθε ένωση έχει μια πεπερασμένη θετική εντροπία, αλλά στο απόλυτο μηδέν η εντροπία μπορεί να γίνει μηδέν και αυτό συμβαίνει στην περίπτωση μιας καθαρής τέλει κρυσταλλικής ένωσης’

Καθαρή, τέλεια, κρυσταλλική ένωση:  $\lim_{T \rightarrow 0K} S = 0$

Σε θερμοκρασίες πάνω από το απόλυτο μηδέν, θερμική κίνηση συμβάλει στην εντροπία της ένωσης ώστε αυτή να μην είναι μηδέν ακόμη και στην περίπτωση να είναι καθαρή και να παραμένει τέλεια κρυσταλλική

Ο τρίτος νόμος μας επιτρέπει τον υπολογισμό της εντροπίας μιας ένωσης σε θερμοκρασία, T

$$S_T = \int_0^T \frac{c_p}{T} dT = \int_0^T c_p d \ln T$$

Σχετικά με την θερμοχωρητικότητα

A) για πολύ χαμηλές θερμοκρασίες ( $T < 15K$ ) δεν μπορούν να γίνουν αξιόπιστες μετρήσεις, χρησιμοποιείτε η θεωρία θερμοχωρητικότητας Debye

$$c_p = \alpha T^3$$

όπου  $\alpha$  είναι χαρακτηριστική σταθερά για κάθε ένωση

## Τρίτος Νόμος της Θερμοδυναμικής (3)

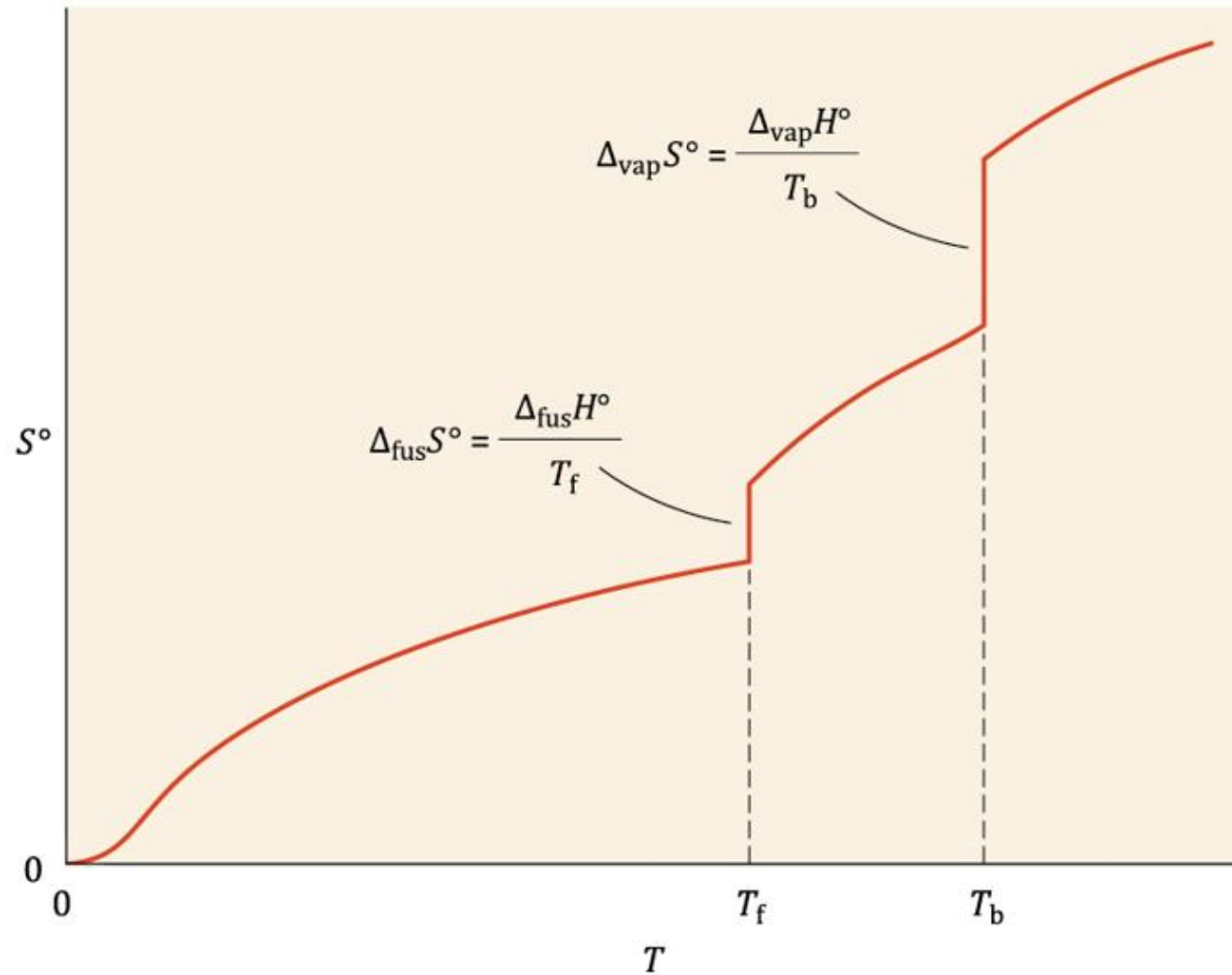
Μεταβολή της εντροπίας σε αυτήν την περιοχή θερμοκρασιών:

$$\Delta S = \int_0^T \frac{\alpha T^3}{T} dT = \int_0^T \alpha T^2 dT$$

Προσδιορισμός της γραμμομοριακής εντροπίας του HCl στους 298.15K

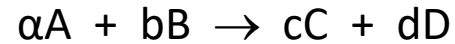
Συνεισφορά	$\overline{s}_T^0 / J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}$
Προέκταση από τους 0K στους 16K	1.3
Εντροπία για το στερεό I από 16K μέχρι 98.36K	29.5
Μετάπτωση φάσης από στερεό I σε στερεό II στους 98.36K	12.1
Εντροπία για το στερεό II από 98.36K μέχρι 158.91K	21.1
Τήξη στους 158.91K	12.6
Εντροπία για το υγρό από 158.91K μέχρι 188.07K	9.9
Εξάτμιση στους 188.07K	85.9
Εντροπία για το αέριο από 188.07K μέχρι 298.15K	13.5

Μεταβολή της εντροπίας μιας ένωσης από το απόλυτο μηδέν μέχρι την αέριο φάση



# Εντροπία χημικών αντιδράσεων

Μεταβολή της εντροπίας σε μια χημική αντίδραση:



$$\Delta_r S^\circ = c\overline{S^\circ}(C) + d\overline{S^\circ}(D) - \alpha\overline{S^\circ}(A) - b\overline{S^\circ}(B)$$

$\nu$ : στοιχειομετρικός συντελεστής

Σημαντική αύξηση της εντροπίας όταν αυξάνει ο αριθμός των μορίων των αερίων

Λιγότερο ασφαλής πρόβλεψη της εντροπίας στις αντιδράσεις όταν:

A) περιλαμβάνονται συμπυκνωμένες φάσεις

B) δεν υπάρχουν μεταβολές στον αριθμό των αέριων συστατικών