

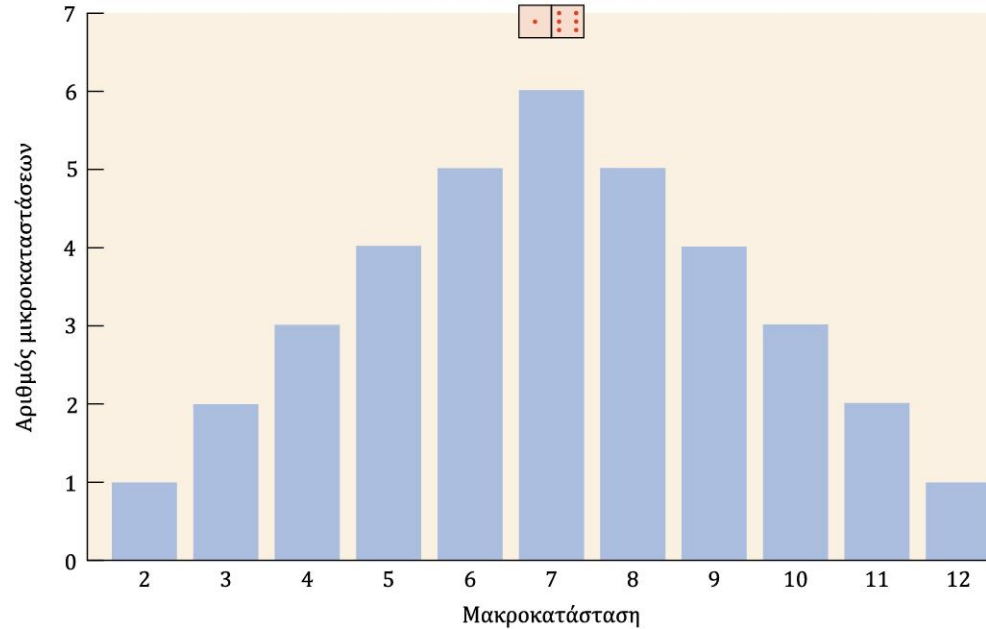
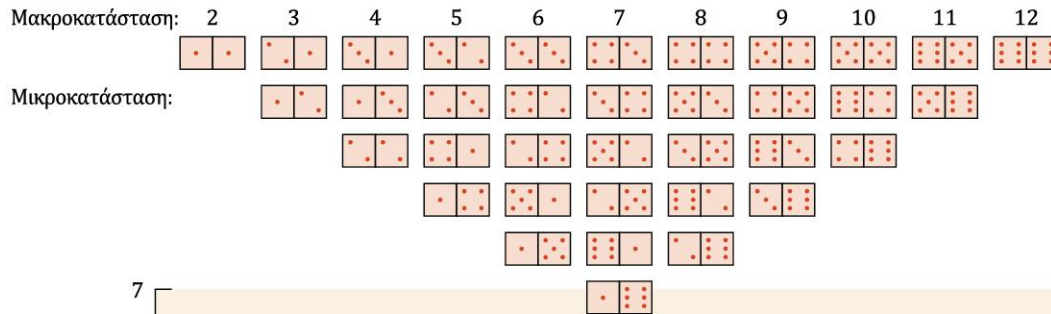
# Η Έννοια της Εντροπίας

Όσο υψηλότερη είναι η αταξία, τόσο μεγαλύτερη είναι η εντροπία του συστήματος (υποκειμενικό)

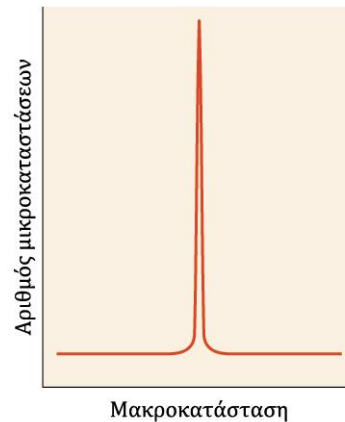
Σε μια αυθόρμητη διεργασία, ένα σύστημα πηγαίνει από μια λιγότερο πιθανή κατάσταση σε μια πιο πιθανή.

Στη θερμοδυναμική, η κατάσταση ενός μακροσκοπικού συστήματος ή *μακροκατάσταση*, περιγράφεται από ιδιότητες όπως  $P$ ,  $V$ ,  $T$ ,  $n$ ,  $U$  και  $H$ . Ένα μικροσκοπικό σύστημα ή *μικροκατάσταση*, από την άλλη πλευρά, είναι μια κατάσταση στην οποία έχουμε καθορίσει ορισμένες ή όλες τις μεταβλητές που σχετίζονται με τα μεμονωμένα σωματίδια - τα άτομα και τα μόρια - του συστήματος.

**ΕΙΚΟΝΑ 4.11.** Οι μικροκαταστάσεις που προκύπτουν από το συνδυασμό δύο ζαριών και οι αντίστοιχες μακροκαταστάσεις.

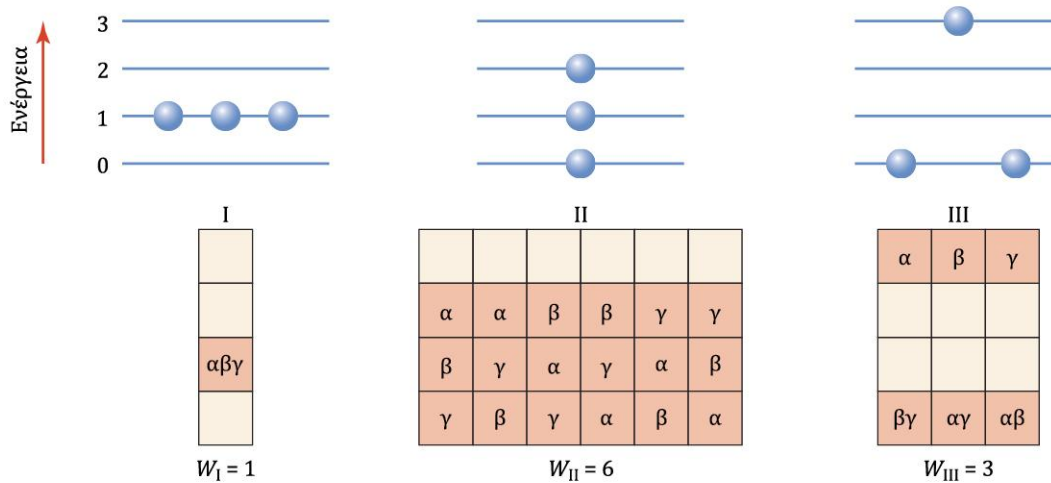


Εάν έχουμε μόνο ένα ζάρι, υπάρχουν έξι μικροκαταστάσεις που δίνονται από τα 1, 2, 3, 4, 5 και 6. Και αυτές είναι ίδιες με τις μακροκαταστάσεις. Η κατάσταση είναι διαφορετική για δύο ζάρια. Το δείχνει ότι οι 36 ( $6 \times 6$ ) μικροκαταστάσεις μπορούν να ομαδοποιηθούν σε 11 μακροκαταστάσεις. Η πιο πιθανή μακροκατάσταση είναι ο αριθμός 7 επειδή μπορεί να αποτελείται από έξι διαφορετικές μικροκαταστάσεις. Με άλλα λόγια, η πιθανότητα να πάρουμε 7 ρίχνοντας ένα ζάρι είναι  $6/36$ .



**ΕΙΚΟΝΑ 4.12.** Για ένα αριθμό ζαριών ίσο με τη σταθερά του Avogadro, η πιο πιθανή μακροκατάσταση έχει έναν εξαιρετικά μεγαλύτερο αριθμό μικροκαταστάσεων σε σύγκριση με άλλες μακροκαταστάσεις.

Όταν ο αριθμός των ζαριών πλησιάζει την τιμή της σταθεράς Avogadro, η πιο πιθανή μακροκατάσταση θα έχει τόσο μεγάλο αριθμό μικροκαταστάσεων σε σύγκριση με όλες τις άλλες μακροκαταστάσεις που θα πετυχαίνουμε πάντα αυτόν τον αριθμό όποτε ρίχνουμε τόσα πολλά ζάρια



ΕΙΚΟΝΑ 4.13. Διάταξη τριών μορίων μεταξύ ενεργειακών επιπέδων με συνολική ενέργεια τριών μονάδων.

Ας υποθέσουμε ότι έχουμε τρία ίδια, μη αλληλεπιδρώντα μόρια που κατανέμονται σε ενεργειακά επίπεδα με τη συνολική ενέργεια του συστήματος να περιορίζεται σε τρεις μονάδες. Με πόσους τρόπους μπορεί να επιτευχθεί αυτό; Αν και τα μόρια είναι πανομοιότυπα, μπορούν να διακριθούν μεταξύ τους από τις θέσεις τους (π.χ., εάν καταλαμβάνουν διαφορετικές πλεγματικές θέσεις σε ένα κρύσταλλο).

Υπάρχουν 10 τρόποι (10 μικροκαταστάσεις) για τη κατανομή των μορίων που αποτελούν τρεις διακριτές κατανομές (τρεις μακροκαταστάσεις). Η μακροκατάσταση II είναι έξι φορές πιο πιθανή από την I και δύο φορές πιο πιθανή από την III.

$$W = \frac{N!}{n_1!n_2!\dots}$$

$$W_{\text{I}} = \frac{3!}{3!} = \frac{3 \times 2 \times 1}{3 \times 2 \times 1} = 1$$

$$W_{\text{II}} = \frac{3!}{1!1!1!} = \frac{3 \times 2 \times 1}{1 \times 1 \times 1} = 6$$

$$W_{\text{III}} = \frac{3!}{2!1!} = \frac{3 \times 2 \times 1}{2 \times 1 \times 1} = 3$$

Ένα κενό επίπεδο συνεισφέρει κατά  $0!$  και επομένως δεν επηρεάζει την τιμή του  $W$ .

Στη θερμική ισορροπία βρίσκουμε πάντα το σύστημα στην πιο πιθανή μακροκατάσταση, η οποία έχει τον μεγαλύτερο αριθμό μικροκαταστάσεων και την πιο πιθανή κατανομή ενέργειας. Λάβετε υπόψη ότι όσο μεγαλύτερος είναι ο αριθμός των ενεργειακών επιπέδων που έχουν σημαντική κάλυψη, τόσο μεγαλύτερη είναι η εντροπία. Συνεπώς, προκύπτει ότι η εντροπία ενός συστήματος είναι μέγιστη στην ισορροπία, επειδή το ίδιο το  $W$  είναι μέγιστο.

Επειδή η πιθανότητα μιας συγκεκριμένης μακροκατάστασης ενός συστήματος είναι ανάλογη με τον αριθμό των μικροκαταστάσεων που συνθέτουν αυτήν την κατάσταση, είναι πιο σωστό να εκφράζεται η εντροπία σε όρους  $W$

$$S = k_B \ln W$$

η εξίσωση Boltzmann που ορίζει στατιστικά την εντροπία. Δεν χρησιμοποιείται γενικά για τον υπολογισμό της εντροπίας, επειδή δεν γνωρίζουμε τι είναι το  $W$  για τα μακροσκοπικά συστήματα.

Σημειώστε ότι η Εξίσωση Boltzmann μπορεί επίσης να χρησιμοποιηθεί για την διατύπωση του τρίτου νόμου της θερμοδυναμικής. Εάν έχουμε μια τέλεια κρυσταλλική ουσία στο απόλυτο μηδέν, τότε μπορεί να υπάρχει μόνο μια συγκεκριμένη διάταξη ατόμων ή μορίων και επομένως μόνο μία μικροκατάσταση. Κατά συνέπεια,  $W=1$

- **Ισόθερμη Εκτόνωση Αερίου**

Σε μια εκτόνωση, τα μόρια αερίου κινούνται προς ένα μεγαλύτερο όγκο. Η μεταφορική κινητική ενέργεια ενός μορίου είναι κβαντωμένες και η ενέργεια οποιουδήποτε συγκεκριμένου επιπέδου είναι αντιστρόφως ανάλογη με τη διάσταση του δοχείου. Συνεπώς, στο μεγαλύτερο όγκο τα επίπεδα έρχονται πιο κοντά και επομένως είναι πιο προσιτά για τη κατανομή ενέργειας. Κατά συνέπεια, θα καταληφθούν περισσότερα ενεργειακά επίπεδα, με αποτέλεσμα αυξημένο αριθμό μικροκαταστάσεων που αντιστοιχούν στην πιο πιθανή μακροκατάσταση και συνεπώς θα έχουμε αύξηση της εντροπίας.

- **Ισοθερμική Ανάμειξη Αερίων**

Η ανάμειξη δύο αερίων σε σταθερή θερμοκρασία μπορεί να αντιμετωπιστεί ως δύο ξεχωριστές εκτονώσεις αερίου. Και πάλι, προβλέπουμε αύξηση της εντροπίας.

- **Θέρμανση**

Όταν αυξάνεται η θερμοκρασία μιας ουσίας, η πρόσληψη ενέργειας χρησιμοποιείται για την διέγερση των μοριακών κινήσεων (μεταφορική, περιστροφική, και δονητική) από τα χαμηλά επίπεδα σε υψηλότερα επίπεδα. Το αποτέλεσμα είναι μια αύξηση της πληρότητας των μοριακών ενεργειακών επιπέδων και επομένως του αριθμού των μικροκαταστάσεων. Κατά συνέπεια, θα υπάρξει αύξηση της εντροπίας. Αυτό συμβαίνει για τη θέρμανση υπό σταθερό όγκο. Εάν η θέρμανση πραγματοποιείται υπό σταθερή πίεση, θα υπάρξει πρόσθετη συνεισφορά στην εντροπία λόγω εκτόνωσης. Η διαφορά μεταξύ συνθηκών σταθερού όγκου και σταθερής πίεσης είναι σημαντική μόνο εάν η ουσία είναι αέριο.

- **Μεταπτώσεις Φάσης**

Σε ένα στερεό, τα μόρια μπορούν συνήθως να δονούνται μόνο γύρω από τις πλεγματικές θέσεις τους με περιορισμένη περιστροφική κίνηση και χωρίς δυνατότητα μεταφορικής κίνησης. Στο σημείο τήξης, τα μόρια εισέρχονται στην υγρή φάση και θα έχουν μεγαλύτερη ελευθερία σε περιστροφικές και μεταφορικές κινήσεις. Αυτή η μετάπτωση φάσης οδηγεί σε αύξηση των μικροκαταστάσεων και επομένως και της εντροπίας του συστήματος. Στο σημείο βρασμού θα υπάρξει μια πιο έντονη αύξηση των μοριακών κινήσεων από τη συμπυκνωμένη φάση έως τις απεριόριστες κινήσεις στον ελεύθερο χώρο. Η αντίστοιχη αύξηση των μικροκαταστάσεων θα είναι σημαντικά μεγαλύτερη και ομοίως θα είναι και η αύξηση της εντροπίας.



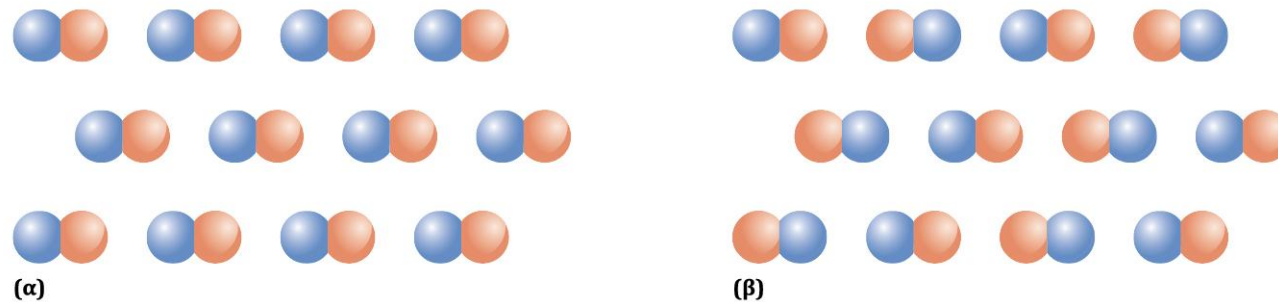
- **Χημικές Αντιδράσεις**

Η σύνθεση αμμωνίας από άζωτο και υδρογόνο οδηγεί σε καθαρή απώλεια δύο γραμμομορίων αερίων ανά μονάδα αντίδρασης. Η μείωση του αριθμού των μοριακών κινήσεων αντανακλάται σε λιγότερες μικροκαταστάσεις, οπότε θα περιμέναμε να δούμε μείωση στην εντροπία του συστήματος. Επειδή η αντίδραση είναι εξώθερμη, η θερμότητα που απελευθερώνεται ενεργοποιεί τις κινήσεις των μορίων του περιβάλλοντος αέρα. Η αύξηση των μικροκαταστάσεων των μορίων του αέρα οδηγεί σε αύξηση της εντροπίας του περιβάλλοντος, η οποία υπερτερεί της μείωσης της εντροπίας του συστήματος, οπότε η αντίδραση είναι αυθόρμητη. Λάβετε υπόψη ότι η πρόβλεψη των μεταβολών της εντροπίας καθίσταται λιγότερο ασφαλής για αντιδράσεις που περιλαμβάνουν συμπυκνωμένες φάσεις ή σε περιπτώσεις όπου δεν υπάρχουν αλλαγές στον αριθμό των αερίων συστατικών.

# Εναπομένουσα Εντροπία

Σε  $T=0$ , οι κρύσταλλοι κάποιων ουσιών δεν είναι τέλειοι, δηλαδή υπάρχει κάποια αταξία στο στερεό ακόμη και σε  $T=0$ . Η εντροπία που έχει ο κρύσταλλος μιας ουσίας σε  $T=0$  ονομάζεται υπολειμματική εντροπία. Παράδειγμα το CO το οποίο έχει μια μικρή διπολική ροπή. Αν δεν υπάρχει προτιμώμενος προσανατολισμός τότε για 1 μόριο 2 επιλογές για  $n$  moles of CO there are  $2^{nN_A}$

$$\begin{aligned} S_0 &= k_B \ln W \\ &= k_B \ln 2^{nN_A} \\ &= nR \ln 2 \quad (k_B N_A = R) \\ &= (1 \text{ mol})(8.314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}) \ln 2 \\ &= 5.8 \text{ J K}^{-1} \end{aligned}$$



**ΕΙΚΟΝΑ 4.14.** (α) Τέλεια διάταξη μορίων μονοξειδίου του άνθρακα στον κρύσταλλο,  $S_0 = 0$  στους 0 K. (β) Ατελής διάταξη μορίων μονοξειδίου του άνθρακα στον κρύσταλλο,  $S_0 > 0$  στους 0 K. Χρώματα σχημάτων: το γκρι είναι C και το κόκκινο είναι O.

The molar entropy of CO at 298 K as calculated by statistical thermodynamics is  $4.2 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$  greater than the third-law entropy, a difference that suggests that there is a residual entropy at absolute zero. The fact that this discrepancy is smaller than  $5.8 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$  means that the orientation of the CO molecules in the crystal is not totally random.

# ΔΙΑΤΥΠΩΣΕΙΣ 2<sup>ΟΥ</sup> ΝΟΜΟΥ

- "Είναι αδύνατο για μια μηχανή που λειτουργεί μόνη της, χωρίς τη βοήθεια οποιουδήποτε εξωτερικού παράγοντα να μεταφέρει θερμότητα από ένα σώμα σε ένα άλλο σε υψηλότερη θερμοκρασία, ή θερμότητα δεν μπορεί από μόνη της να περάσει από ένα ψυχρότερο σώμα σε ένα θερμότερο". Rudolf Julius Clausius, 1822-1888, Γερμανός φυσικός.
- 2. "Η ενέργεια του σύμπαντος είναι σταθερή, η εντροπία αυξάνεται προς ένα μέγιστο." Clausius
- 3. "Η εντροπία είναι το βέλος του χρόνου". Sir Arthur Stanley Eddington, 1882-1944- Άγγλος Μαθηματικός και αστροφυσικός.
- 4. "Η κατάσταση μέγιστης εντροπίας είναι η πιο σταθερή κατάσταση για ένα απομονωμένο σύστημα". Enrico Fermi, 1901-1954- Ιταλός φυσικός.
- 5. "Κάθε σύστημα που αφήνεται στον εαυτό του θα μεταβληθεί, κατά μέσο όρο, προς μια κατάσταση μέγιστης πιθανότητας". Gilbert Newton Lewis, 1875-1946, Αμερικανός χημικός.

- 6. "Σε κάθε μη αναστρέψιμη διαδικασία η συνολική εντροπία όλων των εμπλεκόμενων σωμάτων αυξάνεται". Lewis
- 7. "Όταν λαμβάνει χώρα οποιαδήποτε πραγματική διαδικασία είναι αδύνατο να εφευρεθεί ένα μέσο να επαναφέρει κάθε σύστημα στην αρχική του κατάσταση". Lewis
- 8. "Ο δεύτερος νόμος της θερμοδυναμικής έχει τόση αλήθεια όση και το να λέμε ότι, αν ρίξετε ένα ποτήρι νερό στον ωκεανό, δεν θα ήταν δυνατόν να πάρετε το ίδιο ποτήρι νερό πίσω". James Clerk Maxwell
- 9. "Είναι αδύνατο με οποιονδήποτε τρόπο να μειωθεί η εντροπία ενός συστήματος σωμάτων χωρίς να αφήσουμε έτσι πίσω μας αλλαγές σε άλλα σώματα". Max Planck, 1858-1947- Γερμανός φυσικός.
- 10. "Η μετατροπή του μηχανικού έργου σε θερμότητα μπορεί να είναι πλήρης, αλλά αντίθετα εκείνη της θερμότητας σε έργο δεν μπορεί ποτέ να είναι πλήρης, αφού κάθε φορά που μια ορισμένη ποσότητα θερμότητας μετατρέπεται σε έργο, μια άλλη ποσότητα θερμότητας πρέπει να υποστεί μια αντίστοιχη και αντισταθμιστική μεταβολή". Planck