



ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ
ΠΑΤΡΩΝ
UNIVERSITY OF PATRAS

ΑΝΟΙΚΤΑ ακαδημαϊκά
μαθήματα ΠΠ

ΘΕΡΜΟΔΥΝΑΜΙΚΗ Ι

Ενότητα 5: Δεύτερος Θερμοδυναμικός Νόμος

Σογομών Μπογοσιάν
Πολυτεχνική Σχολή
Τμήμα Χημικών Μηχανικών

Σκοποί ενότητας

- Σκοπός της ενότητας αυτής είναι η περιγραφή των ορισμών και των θεμελιωδών εννοιών και η ανάπτυξη των βασικών νόμων της Θερμοδυναμικής:
του δεύτερου νόμου, ο οποίος εισάγει την εντροπία



Περιεχόμενα ενότητας

- Βασική θερμοδυναμική εξίσωση (και σε διαφορική μορφή)
- Εισαγωγή της εντροπίας
- Θερμοδυναμικοί ορισμοί p , T , μ
- Δεύτερος Νόμος
- Κριτήρια αυθόρμητων μεταβολών
- Μεταβολή εντροπίας περιβάλλοντος



Ενδεικτική βιβλιογραφία

Χημική Θερμοδυναμική

Σ. Μπογοσιάν

Ελληνικό Ανοικτό Πανεπιστήμιο, Πάτρα, 2008.



5

Δεύτερος Θερμοδυναμικός Νόμος

ΘΕΡΜΟΔΥΝΑΜΙΚΗ ΕΞΙΣΩΣΗ με ΒΑΣΗ την 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

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



Βασική θερμοδυναμική εξίσωση - 1

1^{ος} Νόμος για κλειστό σύστημα: $dU = \delta q + \delta w$

$$\delta q = TdS \quad \delta w = -pdV$$

Για αντιστρεπτή δράση:

$$dU = TdS - pdV$$

πίεση συστήματος

Βασική θερμοδυναμική εξίσωση για κλειστό σύστημα

Ισχύει και για μη αντιστρεπτές μεταβολές, διότι οι μεταβολές των U , V , S έχουν συγκεκριμένες τιμές που εξαρτώνται μόνο από την αρχική και τη τελική κατάσταση

Βασική θερμοδυναμική εξίσωση - 2

$$\delta q + \delta w = dU = TdS - pdV \quad \text{Για αντιστρεπτές και μη αντιστρεπτές διεργασίες}$$

Θα αντιστοιχούμε το δq στο TdS και το δw στο $-pdV$ μόνο για αντιστρεπτές διεργασίες ($p = p_{εξ}$)

Εισαγωγή της εντροπίας - 1

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.

Εισαγωγή της εντροπίας - 2

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 - 3

Μετά την εισαγωγή της S :

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

Οι πρώτες παράγωγοι της U θα είναι **εντατικές** ιδιότητες:

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

Εξ ορισμού: $-p$

μ_i

T

{ χημικό δυναμικό }

Εισαγωγή της εντροπίας - 4

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

p : ιδιότητα (πίεση) του συστήματος

Για κλειστό σύστημα:

$$dU = -pdV + TdS$$

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

$$\left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V = T$$

ΔΕΥΤΕΡΟΣ ΝΟΜΟΣ ΤΗΣ ΘΕΡΜΟΔΥΝΑΜΙΚΗΣ - 1

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

$$\Delta S_{ολ} \geq 0$$

$S_{ολ}$ είναι η συνολική εντροπία του
Απομονωμένου συστήματος που περιέχει
και το εξεταζόμενο σύστημα

1^{ος} Νόμος: εισήγαγε U για εκτίμηση εφικτότητας δράσης

2^{ος} Νόμος: εισήγαγε S για εκτίμηση εάν η δράση μπορεί να
γίνει αυθόρμητα

ΔΕΥΤΕΡΟΣ ΝΟΜΟΣ ΤΗΣ ΘΕΡΜΟΔΥΝΑΜΙΚΗΣ - 2

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

Σε αντιστρεπτές μεταβολές: $\Delta S_{ολ} = \Delta S_{συσ} + \Delta S_{περ} = 0$

Αυθόρμητες και μη αυθόρμητες διεργασίες. Η εντροπία

Θεωρούμε τις παρακάτω διεργασίες $A \rightarrow B$. 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 $B \rightarrow A$ 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 $B \rightarrow A$ που δεν είναι δυνατό να συμβούν αυθόρμητα, δεν έρχονται σε αντίφαση με τον Πρώτο Νόμο

Άρα, 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 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

Μεταβολή της εντροπίας του περιβάλλοντος και του συστήματος

$$dS_{ολ} = dS + dS_{\pi}$$

$$dS_{\pi} = \frac{\delta q_{\pi}}{T_{\pi}}$$

και

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

Σχέση για αντιστρεπτές διεργασίες. Η μεταφορά θερμότητας γίνεται για το περιβάλλον αντιστρεπτά

q_{π} :θερμότητα που απορροφά το περιβάλλον [=] J

ΔS_{π} :[=] J K⁻¹

για αδιαβατική μεταβολή του περιβάλλοντος : $\Delta S_{\pi} = 0$

Τέλος Ενότητας

Χρηματοδότηση

- Το παρόν εκπαιδευτικό υλικό έχει αναπτυχθεί στο πλαίσιο του εκπαιδευτικού έργου του διδάσκοντα.
- Το έργο «**Ανοικτά Ακαδημαϊκά Μαθήματα στο Πανεπιστήμιο Πατρών**» έχει χρηματοδοτήσει μόνο την αναδιαμόρφωση του εκπαιδευτικού υλικού.
- Το έργο υλοποιείται στο πλαίσιο του Επιχειρησιακού Προγράμματος «Εκπαίδευση και Δια Βίου Μάθηση» και συγχρηματοδοτείται από την Ευρωπαϊκή Ένωση (Ευρωπαϊκό Κοινωνικό Ταμείο) και από εθνικούς πόρους.



Σημείωμα Ιστορικού Εκδόσεων Έργου

Το παρόν έργο αποτελεί την έκδοση 1.0.0.



Σημείωμα Αναφοράς

Copyright Πανεπιστήμιο Πατρών. Καθηγητής, Σογομών Μπογοσιάν.
«Θερμοδυναμική Ι». Έκδοση: 1.0. Πάτρα 2015.

Διαθέσιμο από τη δικτυακή διεύθυνση:

<https://eclass.upatras.gr/courses/CMNG2180/>



Σημείωμα Αδειοδότησης

Το παρόν υλικό διατίθεται με τους όρους της άδειας χρήσης Creative Commons Αναφορά, Μη Εμπορική Χρήση Παρόμοια Διανομή 4.0 [1] ή μεταγενέστερη, Διεθνής Έκδοση. Εξαιρούνται τα αυτοτελή έργα τρίτων π.χ. φωτογραφίες, διαγράμματα κ.λ.π., τα οποία εμπεριέχονται σε αυτό και τα οποία αναφέρονται μαζί με τους όρους χρήσης τους στο «Σημείωμα Χρήσης Έργων Τρίτων».



[1] <http://creativecommons.org/licenses/by-nc-sa/4.0/>

Ως **Μη Εμπορική** ορίζεται η χρήση:

- που δεν περιλαμβάνει άμεσο ή έμμεσο οικονομικό όφελος από την χρήση του έργου, για το διανομέα του έργου και αδειοδόχο
- που δεν περιλαμβάνει οικονομική συναλλαγή ως προϋπόθεση για τη χρήση ή πρόσβαση στο έργο
- που δεν προσπορίζει στο διανομέα του έργου και αδειοδόχο έμμεσο οικονομικό όφελος (π.χ. διαφημίσεις) από την προβολή του έργου σε διαδικτυακό τόπο

Ο δικαιούχος μπορεί να παρέχει στον αδειοδόχο ξεχωριστή άδεια να χρησιμοποιεί το έργο για εμπορική χρήση, εφόσον αυτό του ζητηθεί.