

ΧΗΜ 201-ΦΥΣΙΚΟΧΗΜΕΙΑ Ι

2^ο Εξάμηνο - 4^ο Εξάμηνο

Εντροπία - Δεύτερος και τρίτος νόμος

Δρ. Πέτρος Γκίκας, Καθηγητής

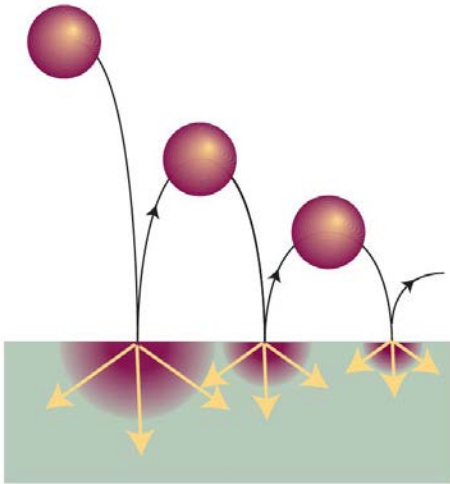
Σχολή Χημικών Μηχανικών και Μηχανικών Περιβάλλοντος,

Πολυτεχνείο Κρήτης

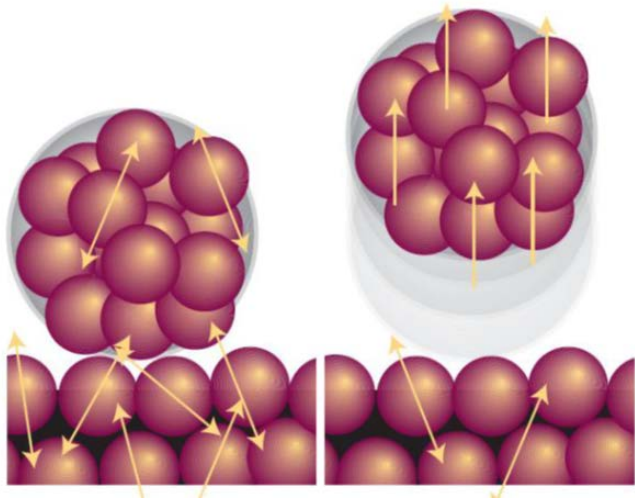
Δεύτερος νόμος της θερμοδυναμικής (1/3)

- Κάποια φαινόμενα στη φύση συμβαίνουν αυθόρμητα, ενώ κάποια άλλα όχι.
- **Παραδείγματα αυθόρμητων φαινομένων:**
 - α) Ένα αέριο εκτονώνεται για να καταλάβει όλο το διαθέσιμο όγκο
 - β) Ένα θερμό σώμα ψύχεται στο περιβάλλον
 - γ) Μια χημική αντίδραση συμβαίνει προς μία κατεύθυνση και όχι προς την άλλη (σε συγκεκριμένες συνθήκες)
- **Παραδείγματα μη αυθόρμητων φαινομένων** (για να συμβούν αυτές οι διεργασίες απαιτείται η εκτέλεση κάποιου έργου):
 - α) Περιορισμός αερίου σε μικρότερο όγκο
 - β) Ηλεκτρόλυση του νερού
- **Δεύτερος θερμοδυναμικός νόμος:**
 - «Ουδεμία διεργασία της οποίας μοναδικό αποτέλεσμα είναι η απορρόφηση θερμότητας από μια δεξαμενή και η πλήρης μετατροπή της σε έργο, είναι δυνατή» (διατύπωση Kelvin).
 - «Η θερμότητα δεν ρέει αυθόρμητα από ένα ψυχρό σώμα προς ένα θερμότερο σώμα» (διατύπωση Rudolf Clausius)

Δεύτερος νόμος της θερμοδυναμικής (2/3)



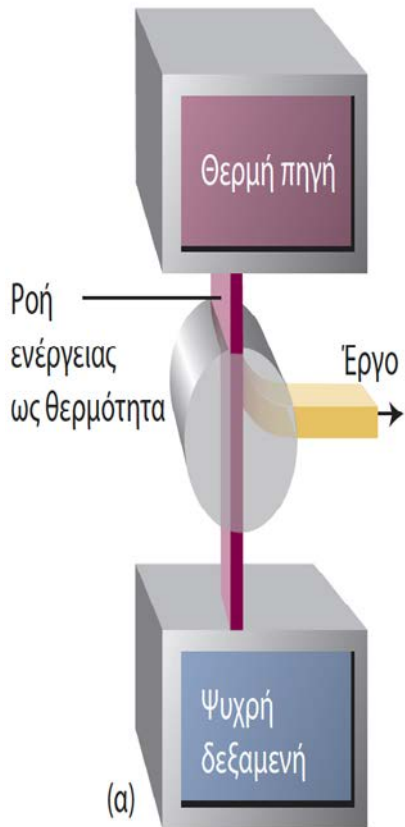
- Η σφαίρα δεν ανυψώνεται το ίδιο μετά από κάθε αναπήδηση, γιατί μέρος της ενέργειας της σφαίρας υποβαθμίζεται σε θερμική κίνηση των ατόμων της σφαίρας και του δαπέδου.
- Η κατεύθυνση της αυθόρμητης μεταβολής είναι η κατάσταση ηρεμίας της σφαίρας, με όλη την ενέργειά της διασκορπισμένη σε τυχαία θερμική κίνηση των μορίων του δαπέδου.



- Μια σφαίρα ηρεμεί σε θερμή επιφάνεια: Τα άτομα εκτελούν θερμική (δονητική) κίνηση.
- Για να κινηθεί η σφαίρα προς τα πάνω, μέρος της τυχαίας δονητικής κίνησης θα έπρεπε να μετατραπεί σε συντονισμένη κατευθυνόμενη κίνηση.
- Μια τέτοια μετατροπή είναι εξαιρετικά απίθανη.

Έτσι, οι αυθόρμητες μεταβολές που παρατηρούνται στη φύση συμβαίνουν προς την κατεύθυνση που οδηγεί σε διασπορά της ολικής ενέργειας του απομονωμένου συστήματος

Δεύτερος νόμος της θερμοδυναμικής (3/3)



α) Μία θερμική μηχανή είναι μια συσκευή στην οποία η ενέργεια απορροφάται από μία θερμική δεξαμενή (τη θερμή πηγή) ως θερμότητα και έπειτα μέρος εκείνης της ενέργειας μετατρέπεται σε έργο ενώ η υπόλοιπη απορρίπτεται σε μία ψυχρή δεξαμενή ως θερμότητα.



β) Η διατύπωση του Kelvin αποκλείει τη δυνατότητα της διεργασίας που έχει σχεδιαστεί εδώ, όπου θερμότητα μετατρέπεται πλήρως σε έργο, χωρίς άλλη μεταβολή.

Η εντροπία ενός απομονωμένου συστήματος αυξάνεται κατά τη διάρκεια μιας αυθόρμητης μεταβολής: $\Delta s_{ολ} > 0$

Ορισμός της εντροπίας

- Ο **πρώτος θερμοδυναμικός νόμος** δηλώνει πως σε ένα απομονωμένο σύστημα δύναται μόνο να συμβούν μεταβολές κατά τις οποίες η εσωτερική ενέργεια U παραμένει σταθερή ($\Delta U = 0$)
- Ο **δεύτερος θερμοδυναμικός νόμος** προσδιορίζει την κατεύθυνση των αυθόρμητων μεταβολών σε ένα απομονωμένο σύστημα, ανάμεσα στις δυνητικά επιτρεπόμενες μεταβολές.

Απαιτείται λοιπόν ο ορισμός μιας ποσότητας που να εκφράζει το μέτρο της διασποράς της ενέργειας σε μια διεργασία, ώστε να εκτιμηθεί αν η μετάβαση από μια κατάσταση σε μια άλλη μπορεί να συμβεί μέσω αυθόρμητης μεταβολής.

- Η **εντροπία** ορίζεται θερμοδυναμικά ως:

$$dS = \frac{dq_{αντ}}{T}$$

- όπου $q_{αντ}$ η ενέργεια που μεταφέρεται **αντιστρεπτά** στο σύστημα ως θερμότητα σε απόλυτη θερμοκρασία T .

Ολοκληρώνοντας την παραπάνω σχέση:

$$\Delta S = \int_i^f \frac{dq_{αντ}}{T}$$

- όπου ΔS η διαφορά εντροπίας μεταξύ αρχικής (i) και τελικής (f) κατάστασης του συστήματος, η οποία μετράται σε $J K^{-1}$.

Υπολογισμός της μεταβολής της εντροπίας για ισόθερμη εκτόνωση τέλειου αερίου

Παράδειγμα: Να υπολογίσετε τη μεταβολή της εντροπίας ενός δείγματος τέλειου αερίου όταν αυτό εκτονώνεται ισόθερμα από όγκο V_i σε όγκο V_f .

Λύση

- Η εσωτερική ενέργεια ενός τέλειου αερίου είναι ανεξάρτητη του όγκου, $\Delta U = 0$ για την εκτόνωση.
- Επειδή, $\Delta U = q + w$, έπεται ότι $q = -w$ και για αντιστρεπτή μεταβολή, $q_{αντ} = w_{αντ}$.

$$\text{Για ισόθερμη μεταβολή, ισχύει ότι: } \Delta S = \frac{1}{T} \int_i^f q_{αντ} = \frac{q_{αντ}}{T}$$

Το αντιστρεπτό έργο σε ισόθερμη εκτόνωση είναι: $w_{αντ} = nRT \ln \frac{V_f}{V_i}$

Οπότε, αφού $q_{αντ} = w_{αντ}$, προκύπτει: $\Delta S = nR \ln \frac{V_f}{V_i}$ και $\Delta S_m = RT \ln \frac{V_f}{V_i}$

Παράδειγμα

Να υπολογίσετε τη μεταβολή της εντροπίας όταν η πίεση ορισμένης ποσότητας αερίου μεταβάλλεται ισόθερμα από πίεση p_i σε όγκου p_f :

Λύση

Ισχύει ότι: $q_{αντ} = - w_{αντ}$

- Για αντιστρεπτή μεταβολή, $p_{εξ} = p$,
συνεπώς το έργο δίνεται από τη σχέση:

$$w_{αντ} = \int_{V_i}^{V_f} p dV$$

- Για τέλειο αέριο ισχύει:

$$V = \frac{nRT}{p} \rightarrow \frac{dV}{dp} = - \frac{nRT}{p^2} \rightarrow dV = - \frac{nRT}{p^2} dp$$

- Αντικαθιστώντας το dV στη σχέση για το αντιστρεπτό έργο βρίσκεται ότι:

$$w_{αντ} = - \int_{p_i}^{p_f} - p \frac{nRT}{p^2} dp = nRT \int_{p_i}^{p_f} \frac{dp}{p}$$

- Λύνοντας το ολοκλήρωμα (T =σταθερή) προκύπτει ότι: $q_{αντ} = nRT \ln\left(\frac{p_i}{p_f}\right)$

- Επομένως, η μεταβολή της εντροπίας ισούται με: $\Delta S = \frac{q_{αντ}}{T} = nR \ln\left(\frac{p_i}{p_f}\right)$

Μεταβολή της εντροπίας του περιβάλλοντος, $\Delta S_{\text{περ}}$

- Για τη μελέτη της μεταβολής της εντροπίας του περιβάλλοντος $\Delta S_{\text{περ}}$, θεωρούμε απειροστή μεταφορά θερμότητας προς το περιβάλλον $dq_{\text{περ}}$.
- Θεωρώντας ότι το περιβάλλον είναι μια δεξαμενή σταθερού όγκου, η ενέργεια που προσφέρεται σε αυτό μέσω θέρμανσης, μπορεί να ταυτιστεί με την μεταβολή της εσωτερικής ενέργειας του περιβάλλοντος, $dq_{\text{περ}}$.
- Η εσωτερική ενέργεια είναι καταστατική συνάρτηση, και το $dU_{\text{περ}}$, τέλειο διαφορικό, και είναι ανεξάρτητο του αν η διεργασία είναι αντιστρεπτή ή όχι.
- Επομένως για το περιβάλλον, η αρχική σχέση για τη μεταβολή της εντροπίας του συστήματος $dS = \frac{dq_{\text{αντ}}}{T}$, παίρνει τη μορφή $dS_{\text{περ}} = \frac{dq_{\text{περ}}}{T_{\text{περ}}}$, αφαιρώντας τον περιοριστικό προσδιορισμό «αντιστρεπτή».
- Επειδή η θερμοκρασία του ευρύτερου περιβάλλοντος είναι σταθερή ανεξάρτητα της μεταβολής, ισχύει ότι: $\Delta S_{\text{περ}} = \frac{\Delta q_{\text{περ}}}{T_{\text{περ}}}$
- Για αδιαβατική μεταβολή: $q_{\text{περ}} = 0$, $\rightarrow \Delta S_{\text{περ}} = 0$

Στατιστικός ορισμός της εντροπίας (1/2)

- Τα άτομα και τα μόρια είναι κατανεμημένα στις διαθέσιμες σε αυτά ενεργειακές καταστάσεις, σύμφωνα με την κατανομή Boltzmann.
- Ο **Boltzmann** πρότεινε τη σύνδεση της διασποράς των μορίων στις διαθέσιμες ενεργειακές καταστάσεις και της εντροπίας μέσω της σχέσης:

$$S = k \ln \mathcal{W}$$

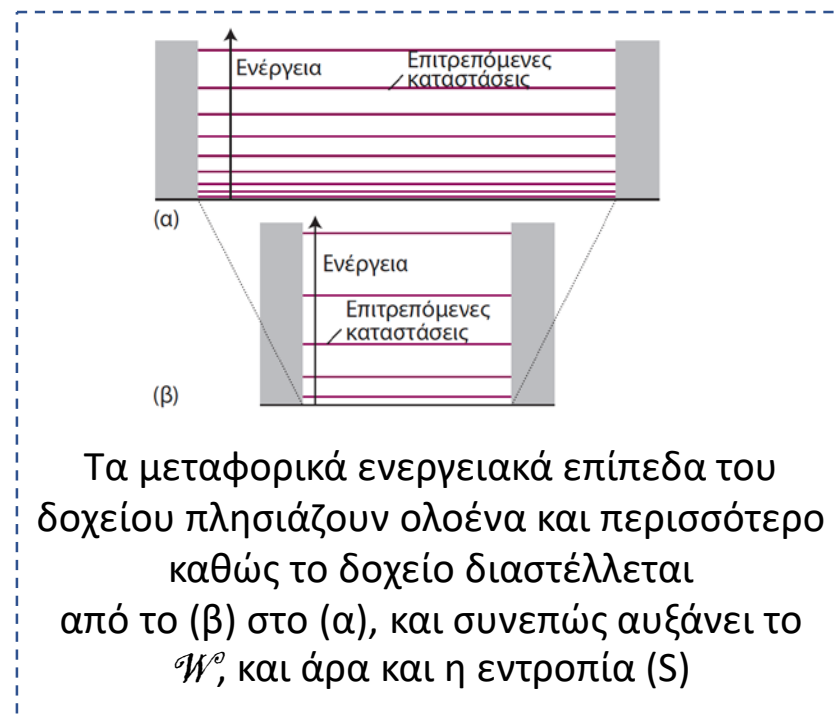
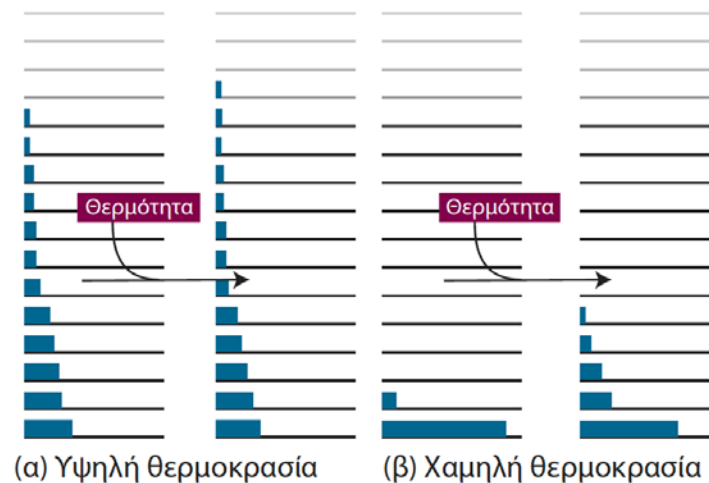
όπου **k** η σταθερά του Boltzmann ($k = 1,381 \times 10^{-23} \text{ J K}^{-1}$) και $\mathcal{W}$ ο αριθμός των μικροκαταστάσεων (δηλαδή το πλήθος των τρόπων με τους οποίους τα μόρια ενός συστήματος μπορούν να κατανεμηθούν στις ενεργειακές στάθμες, για δεδομένη ολική ενέργεια).

Ισχύει ότι:

- Για $\mathcal{W} = 1 \rightarrow S = 0$, διότι $\ln 1 = 0$.
- Για $\mathcal{W} > 1 \rightarrow S > 0$, αφού τα μόρια έχουν πρόσβαση σε περισσότερες μικροκαταστάσεις.
- Γενικά, μια κατανομή ενέργειας και ύλης με μεγαλύτερη «αταξία» αντιστοιχεί σε μεγαλύτερο αριθμό μικροκαταστάσεων για σύστημα με την ίδια ολική ενέργεια.

Στατιστικός ορισμός της εντροπίας (2/2)

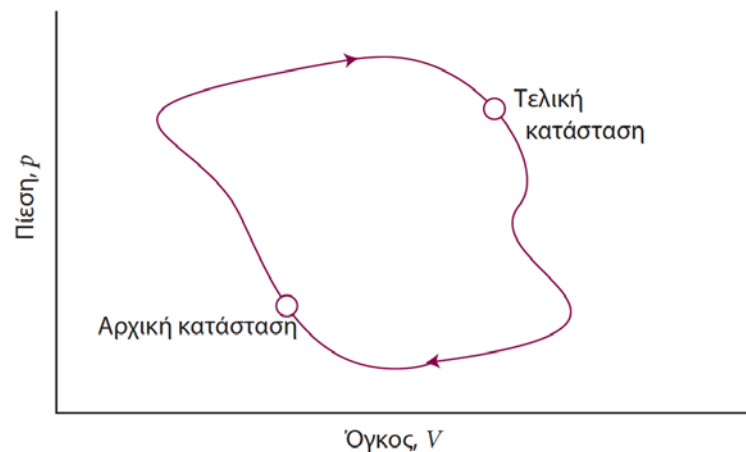
- Σε ένα σύστημα υψηλής θερμοκρασίας τα μόρια καταλαμβάνουν μεγάλο πλήθος ενεργειακών καταστάσεων. Η αύξηση της ενέργειας ως θερμότητα οδηγεί σε μικρή μεταβολή του αριθμού των διαθέσιμων επιπέδων.
- Σε ένα σύστημα χαμηλής θερμοκρασίας τα μόρια έχουν πρόσβαση σε πολύ λιγότερες ενεργειακές καταστάσεις, οπότε αύξηση της ενέργειας ως θερμότητα αυξάνει σημαντικά τον αριθμό των διαθέσιμων ενεργειακών επιπέδων και μικροκαταστάσεων.
- Η μεταβολή της εντροπίας για δεδομένη μεταφορά ενέργειας ως θερμότητας είναι μεγαλύτερη σε χαμηλότερες από ότι σε υψηλότερες θερμοκρασίες.



Η εντροπία ως καταστατική συνάρτηση (1/5)

- Η εντροπία είναι καταστατική συνάρτηση, δηλαδή δεν εξαρτάται από τη διαδρομή παρά μόνο από την τρέχουσα κατάσταση του συστήματος.
- Για να αποδειχθεί το πιο πάνω, πρέπει να δείξουμε ότι το σε ένα τυχαίο θερμοδυναμικό κύκλο, η ολική μεταβολή μιας καταστατικής συνάρτησης (από την αρχική και τελική κατάσταση και ξανά πίσω στην αρχική) είναι μηδέν. Έτσι, πρέπει να αποδειχθεί ότι:

$$\oint dS = \oint \frac{dq_{αντ}}{T} = 0$$

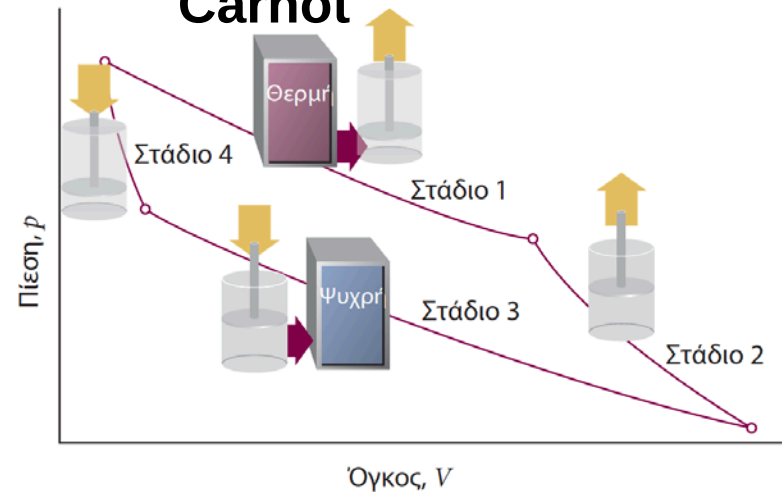


- Η απόδειξη χωρίζεται σε 3 βήματα :
 - i. Αποδεικνύεται ότι το παραπάνω ολοκλήρωμα είναι πάντα μηδέν για ένα ειδικό κύκλο (τον κύκλο Carnot) για την περίπτωση τέλει αερίου.
 - ii. Αποδεικνύεται ότι το αποτέλεσμα είναι το ίδιο, ανεξαρτήτως της ουσίας που χρησιμοποιείται.
 - iii. Αποδεικνύεται ότι το αποτέλεσμα ισχύει για οποιοδήποτε κύκλο.

Η εντροπία ως καταστατική συνάρτηση (2/5)

$$\text{Απόδειξη της } \oint dS = \oint \frac{dq_{\text{αντ}}}{T} = 0$$

Κύκλος Carnot



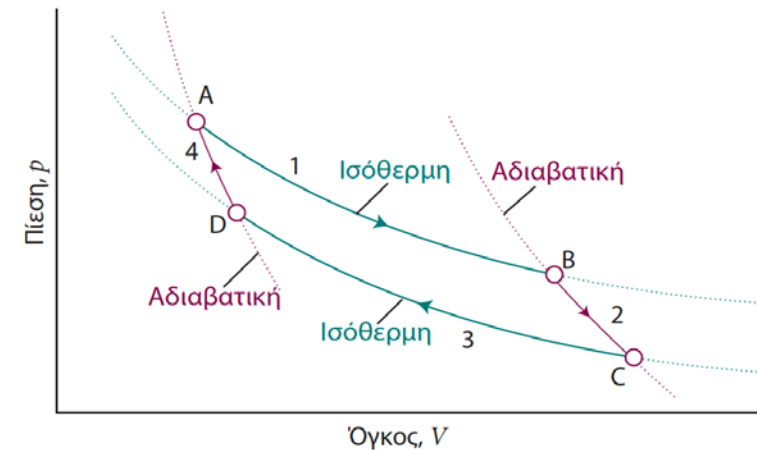
Αποτελείται από 4 αντιστρεπτά στάδια:

1. **A → B: ισόθερμη εκτόνωση** σε θερμοκρασία T_h . Η μεταβολή της εντροπίας είναι q_h/T_h όπου q_h η ενέργεια που προσφέρεται στο σύστημα ως θερμότητα.

2. **B → C: αδιαβατική εκτόνωση** (χωρίς αποβολή ενέργειας από το σύστημα ως θερμότητα) άρα η μεταβολή της εντροπίας είναι μηδέν. Η θερμοκρασία του συστήματος μεταπίπτει από T_h σε T_c .

3. **C → D: ισόθερμη συμπίεση** σε θερμοκρασία T_c . Η μεταβολή της εντροπίας είναι q_c/T_c όπου q_c η ενέργεια που απελευθερώνεται ως θερμότητα ($q_c < 0$).

4. **D → A: αδιαβατική συμπίεση** (χωρίς εισροή ενέργειας στο σύστημα ως θερμότητα) άρα η μεταβολή της εντροπίας είναι μηδέν. Η νέα



$$\oint dS = \oint = \frac{q_h}{T_h} + \frac{q_c}{T_c}$$

Η εντροπία ως καταστατική συνάρτηση (3/5)

Απόδειξη της $\oint dS = \oint \frac{dq_{αντ}}{T} = 0$

- Στα δύο ισόθερμα στάδια του κύκλου (διαδρομή 1 και 3) ισχύει ότι: $\Delta U = q + w = 0$, άρα $q = w$.
- Το έργο, w , όμως για μια αντιστρεπτή ισόθερμη εκτόνωση ισούται με: $w = -nRT \ln \frac{V_f}{V_i}$

- Με βάση τα παραπάνω ισχύει:

$$q_h = -nRT_h \ln \frac{V_B}{V_A} \quad \& \quad q_c = -nRT_c \ln \frac{V_D}{V_C}$$

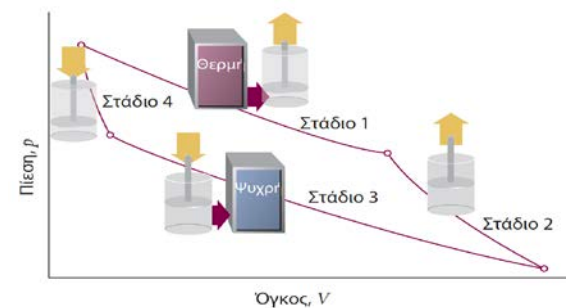
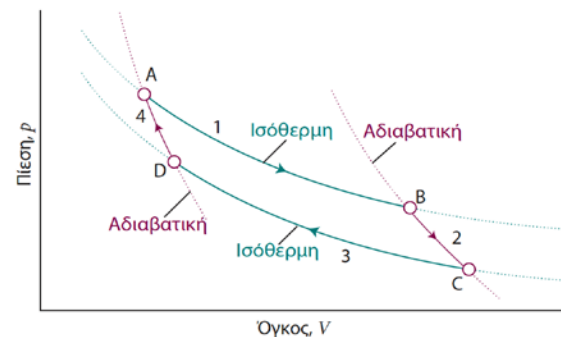
- Για αντιστρεπτή αδιαβατική διεργασία ισχύει:

$$V_i T_i^c = V_f T_f^c, \text{ έτσι } V_A T_h^c = V_D T_c^c, V_C T_c^c = V_B T_h^c$$

- Πολλαπλασιάζοντας κατά μέλη: $V_A V_C T_h^c T_c^c = V_D V_B T_h^c T_c^c \rightarrow \frac{V_D}{V_C} = \frac{V_A}{V_B}$

- Συνεπώς, $q_c = nRT_c \ln \frac{V_D}{V_C} = nRT_c \ln \frac{V_A}{V_B} = -nRT_c \ln \frac{V_B}{V_A}$ και άρα:

$$\frac{q_h}{q_c} = \frac{nRT_h \ln \frac{V_B}{V_A}}{-nRT_c \ln \frac{V_B}{V_A}} = -\frac{T_h}{T_c} \quad \Rightarrow \quad \frac{q_h}{T_h} + \frac{q_c}{T_c} = 0 \quad \Rightarrow \quad \oint dS = \oint \frac{dq_{αντ}}{T} = 0$$

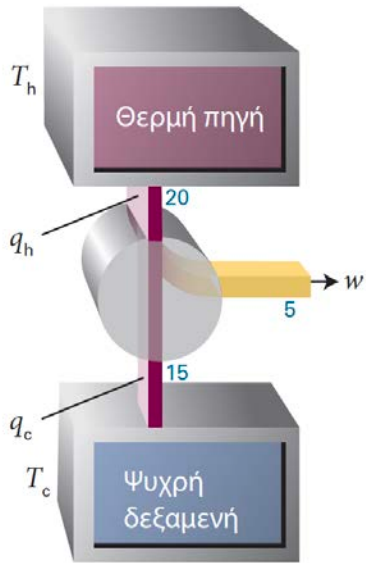


Η εντροπία ως καταστατική συνάρτηση (4/5)

- Η απόδοση μιας θερμικής μηχανής ορίζεται ως εξής:

$$\eta = \frac{|w|}{|q_h|}$$

(ωφέλιμο έργο προς απορροφούμενη θερμότητα από θερμή πηγή)



- Η ενέργεια που προσφέρεται ως έργο από τη μηχανή είναι η διαφορά μεταξύ της ενέργειας που προσφέρεται ως θερμότητα από τη θερμή πηγή και εκείνης που επιστρέφει στην ψυχρή δεξαμενή:

$$\Delta U = q + w = 0 \\ \rightarrow q = -w$$

$$\eta = \frac{|q_h| - |q_c|}{|q_h|} = 1 - \frac{|q_c|}{|q_h|}$$

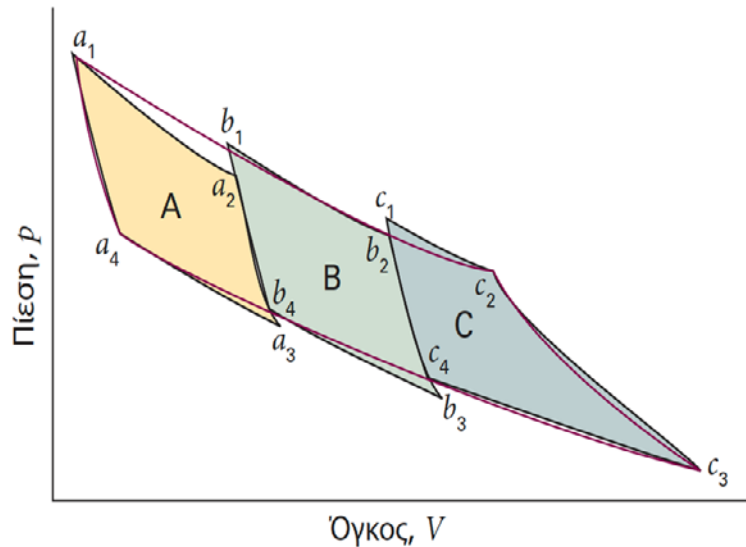
- Θεωρώντας αντιστρεπτές διεργασίες: $\Delta S_c = \frac{q_c}{T_c}$ και $\Delta S_h = \frac{q_h}{T_h}$

$$\Delta S_{ολ} = 0, \Delta S_c = -\Delta S_h$$

$$\eta = 1 - \frac{|\Delta S_c T_c|}{|\Delta S_h T_h|} \rightarrow \eta = 1 - \frac{T_c}{T_h}$$

Η απόδοση, η , μιας αντιστρεπτής μηχανής είναι ανεξάρτητη του υλικού λειτουργίας, συνεπώς η τελική εξίσωση ισχύει πάντοτε για κάθε ουσία που συμμετέχει στον κύκλο Carnot.

Η εντροπία ως καταστατική συνάρτηση (5/5)

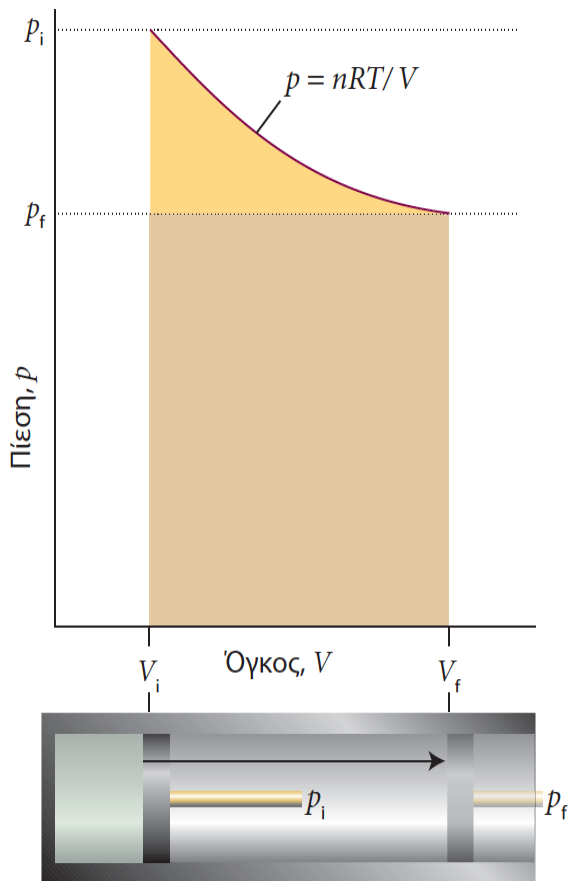


- Κάθε αντιστρεπτός κύκλος μπορεί να προσεγγιστεί από μια συλλογή κύκλων Carnot.
- Η μεταβολή της εντροπίας κάθε επιμέρους κύκλου είναι μηδέν, οπότε το άθροισμα των μεταβολών όλων των κύκλων είναι μηδέν.
- Η μεταβολή της εντροπίας κατά μήκος οποιασδήποτε διαδρομής αναιρείται από την αντίστοιχη μεταβολή που μοιράζεται με το γειτονικό κύκλο.
- Ως αποτέλεσμα, όλες οι μεταβολές εντροπίας αλληλοαναιρούνται εκτός από αυτές κατά μήκος της περιμέτρου του ολικού κύκλου.
- Σύμφωνα με τα παραπάνω, ισχύει:

$$\sum_{\text{ολ}} \frac{q_{\text{rev}}}{T} = \sum_{\text{περ}} \frac{q_{\text{rev}}}{T} = 0$$

Στο όριο των απειροστών κύκλων, τα μη αλληλοαναιρούμενα άκρα των κύκλων συμπίπτουν με τον ολικό κύκλο, οπότε το άθροισμα όλων των κύκλων αντιστοιχεί στο ολοκλήρωμα, και άρα: $\oint dS = 0$, οπότε η εντροπία δεν μπορεί παρά να είναι καταστατική συνάρτηση

Η ανισότητα Clausius



Κάθε αυθόρμητη διεργασία ($dS_{\text{ολ}} > 0$) είναι μη αντιστρεπτή

Η εντροπία ενός απομονωμένου συστήματος πάντα αυξάνεται.

Απόδειξη

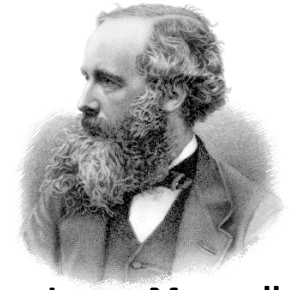
- Γνωρίζουμε ότι περισσότερο έργο εκτελείται όταν μια μεταβολή είναι αντιστρεπτή από ό,τι αν δεν είναι. Έτσι, $|dw_{\text{αντ}}| \geq |dw|$.
- Όταν η ενέργεια φεύγει από το σύστημα ως έργο, ισχύει ότι: $-dw_{\text{αντ}} \geq -dw$, οπότε $dw - dw_{\text{αντ}} \geq 0$.
- Αφού η εσωτερική ενέργεια, U , είναι καταστατική συνάρτηση, η μεταβολή της είναι ίδια για αντιστρεπτές και μη αντιστρεπτές διαδικασίες, δηλαδή ισχύει ότι:

$$dU = dq + dw = dq_{\text{αντ}} + dw_{\text{αντ}}$$

- Λύνοντας την παραπάνω σχέση ως προς dw και αντικαθιστώντας στην τελευταία έκφραση της ανισότητας προκύπτει: $dq_{\text{αντ}} \geq dq$
- Από τον ορισμό της εντροπίας ($dS = \frac{dq_{\text{αντ}}}{T}$), προκύπτει ότι:

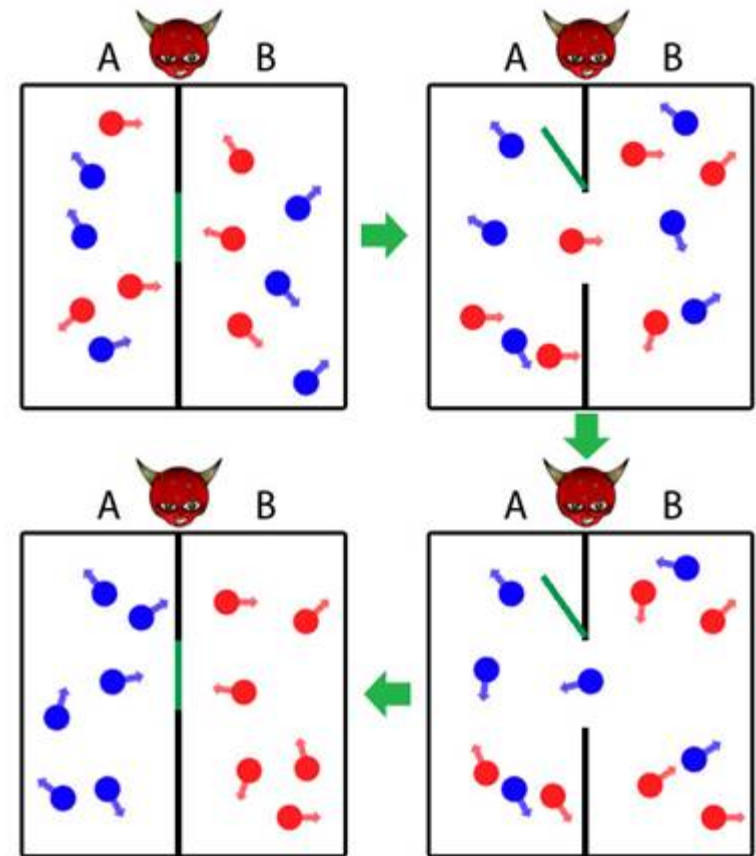
$$dS \geq \frac{dq}{T} \text{ (Ανισότητα Clausius)}$$

Ο Δαίμονας του Maxwell



James Maxwell
(1831 – 1879)

- Ο Δαίμονας του Maxwell είναι ένα νοητό πείραμα με σκοπό να προτείνει ένα τρόπο για παραβίαση του δεύτερου νόμου της θερμοδυναμικής.
- Σύμφωνα με τον Maxwell, ο Δαίμονας είναι ικανός να ανιχνεύει και να αντιδρά στις κινήσεις μεμονωμένων μορίων αερίου σε ένα δοχείο, το οποίο χωρίζεται σε δύο μέρη. Τραβά και ανοίγει μια πόρτα (χωρίς απώλειες λόγω τριβής) ώστε να περνούν κατά προτίμηση προς τη μία μεριά τα ψυχρά και προς την άλλη τα θερμά μόρια.
- Αυτό ισοδυναμεί με αύξηση της ενέργειας του συστήματος, αφού μπορούν να χρησιμοποιηθούν οι δύο δεξαμενές θερμότητας, αριστερή και δεξιά, που βρίσκονται σε διαφορετική θερμοκρασία, σε συνδυασμό με μια θερμική μηχανή για να παραχθεί έργο.



Ο Δαίμονας του Maxwell

- Έκτοτε πολλοί επιστήμονες έχουν ασχοληθεί, και ασχολούνται ακόμα με την απόρριψη ή την επαλήθευση ύπαρξης μια τέτοιας δυνατότητας.
- Ωστόσο δεν έχει κατασκευαστεί τέτοια μηχανή.

- Η απόρριψη της θεωρίας αυτής τελικά ανάγεται στο ότι ο Δαίμονας θα πρέπει να διαθέτει πολύ μεγάλη μνήμη για να συγκρατεί τεράστιο πλήθος πληροφοριών.
- Εναλλακτικά, θα πρέπει να διαγράφει πληροφορίες από τη μνήμη του.

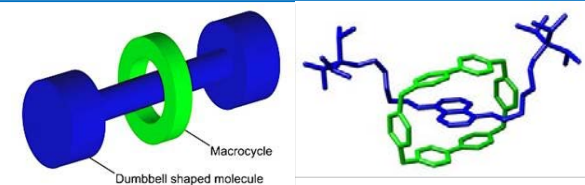
- Η διαγραφή όμως πληροφορίας μεγέθους 1 bit, αντιστοιχεί σε αύξηση της εντροπίας κατά $k \ln 2$ (όπου k η σταθερά Boltzmann = $1,380649 \times 10^{-23}$ J/K), γιατί πρόκειται για μη αντιστρεπτή ενέργεια.

- Τελευταία, ένας κλάδος της νανοτεχνολογίας προσπαθεί να αναπτύξει τεχνικές που θα μπορούσαν να καταρρίψουν τον 2^ο θερμοδυναμικό νόμο.

Εντολή NOT	
Input A	Output B
1	0
0	1

Εντολή AND:		
Inputs		Output
A	B	C
1	1	1
1	0	0
0	1	0
0	0	0

Παρατηρήστε ότι η δεύτερη εντολή είναι μη αναντίστροφη ενέργεια, αφού δεν είναι δυνατό να εκτιμηθούν τα αρχικά ζεύγη πληροφορίας εάν είναι γνωστό μόνο το αποτέλεσμα του υπολογισμού



Rotaxanes

Μεταβολή της εντροπίας κατά την ισόθερμη εκτόνωση τέλειου αερίου

- Όταν ένα τέλειο αέριο εκτονώνεται ισόθερμα από V_i σε V_f , η μεταβολή της εντροπίας είναι:

$$\Delta S = \frac{q_{\text{αντ}}}{T} = nR \ln\left(\frac{V_i}{V_f}\right)$$

- ΠΡΟΣΟΧΗ:** Η ολική μεταβολή της εντροπίας ($\Delta S_{\text{ολ}}$) εξαρτάται από τον τρόπο με τον οποίο συμβαίνει η εκτόνωση.
- Ισχύει: $dq_{\text{περ}} = -dq$.

- Για αντιστρεπτή ισόθερμη εκτόνωση τέλειου αερίου:

$$q_{\text{αντ}} = nRT \ln\left(\frac{V_i}{V_f}\right)$$

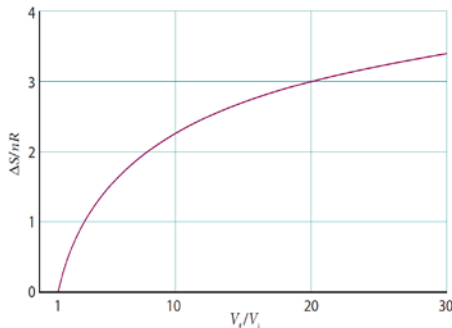
- Οπότε: $\Delta S_{\text{περ}} = -\Delta S = -nR \ln\left(\frac{V_i}{V_f}\right)$

- Δηλαδή, $\Delta S_{\text{ολ}} = 0$, για αντιστρεπτή μεταβολή

- Για ελεύθερη ισόθερμη εκτόνωση τέλειου αερίου (εκτόνωση στο κενό): $w=0$

- Επίσης, $\Delta U = 0$ (ισόθερμη διεργασία)
- Επειδή $\Delta U = q + w \Rightarrow q = 0 \Rightarrow \Delta S_{\text{περ}} = 0$

- Δηλαδή, $\Delta S_{\text{ολ}} = \Delta S = nR \ln\left(\frac{V_i}{V_f}\right) > 0$



Λογαριθμική αύξηση της εντροπίας τέλειου αερίου που εκτονώνεται ισόθερμα

Μεταβολή της εντροπίας κατά τη μετάπτωση φάσης

- Η **μετάπτωση φάσης συνοδεύεται από μεταβολή της εντροπίας**. Κατά την πήξη ή τον βρασμό μιας ουσίας, μεταβάλλεται η τάξη με την οποία είναι τοποθετημένα τα μόρια καθώς και ο βαθμός διασποράς της ενέργειας.
- Η εντροπία αυξάνει όταν ένα στερεό γίνεται υγρό και ομοίως όταν το υγρό γίνεται αέριο.
- Η **κανονική θερμοκρασία μετάπτωσης, T_{trs}** , είναι η θερμοκρασία στην οποία δύο φάσεις βρίσκονται σε ισορροπία υπό πίεση 1 atm. π.χ. για πάγο σε ισορροπία με νερό είναι $T_{\text{trs}} = 273 \text{ K}$, και για υγρό νερό σε ισορροπία με υδρατμούς είναι $T_{\text{trs}} = 373 \text{ K}$.
- Στη θερμοκρασία αυτή κάθε μεταφορά ενέργειας υπό μορφή θερμότητας μεταξύ συστήματος και περιβάλλοντος είναι **αντιστρεπτή λόγω ισορροπίας**.
- Η μεταβολή της ενθαλπίας ισούται με τη μεταφορά ενέργειας υπό μορφή θερμότητας ($\Delta H = q_p$) επειδή δεν μεταβάλλεται η πίεση. Έτσι, από τον ορισμό της ενθαλπίας ($dS = \frac{dq_{\text{αντ}}}{T}$), η μεταβολή της γραμμομοριακής εντροπίας του συστήματος είναι:

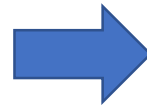
$$\Delta_{\text{trs}}S = \frac{\Delta_{\text{trs}}H}{T_{\text{trs}}}$$

- Αν η μετάπτωση είναι ενδόθερμη, τότε $\Delta_{\text{trs}}S > 0$.
- Αν η μετάπτωση είναι εξώθερμη, τότε $\Delta_{\text{trs}}S < 0$.

Μεταβολή εντροπίας με τη θερμοκρασία

- Ο θερμοδυναμικός ορισμός της εντροπίας ($\int_{T_f}^{T_i} \frac{dq_{αντ}}{T}$) χρησιμοποιείται για τον υπολογισμό εντροπίας ενός συστήματος σε θερμοκρασίας T_f , εάν είναι γνωστή η εντροπία σε θερμοκρασία T_i .

$$dS = \frac{dq_{αντ}}{T} \rightarrow \int_{T_f}^{T_i} dS = \int_{T_f}^{T_i} \frac{dq_{αντ}}{T} \rightarrow$$
$$S(T_f) - S(T_i) = \int_{T_f}^{T_i} \frac{dq_{αντ}}{T}$$



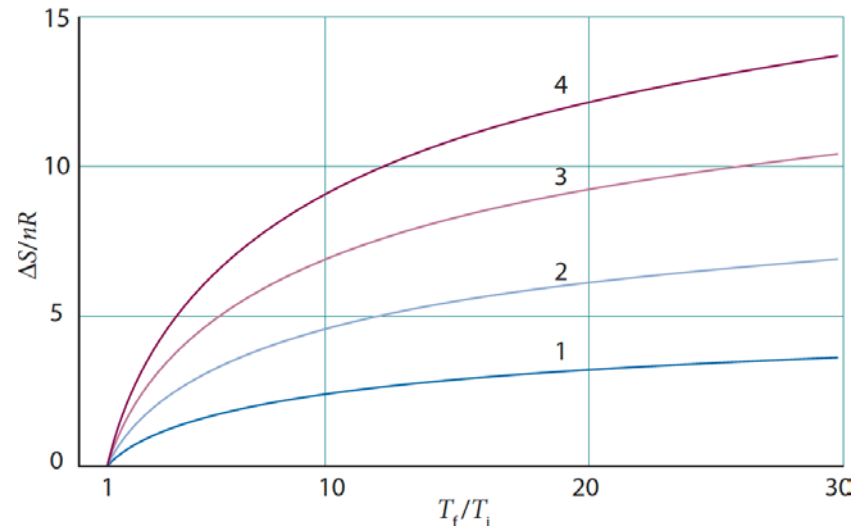
εφόσον η πίεση είναι σταθερή (π.χ. ατμοσφαιρική), από την έκφραση $q_p = C_p dT$ για προκύπτει:

$$S(T_f) = S(T_i) + \int_{T_f}^{T_i} \frac{C_p dT}{T}$$

- Εάν το C_p , είναι ανεξάρτητο της θερμοκρασίας (στην περιοχή θερμοκρασιών που μας ενδιαφέρει), τότε ισχύει:

$$S(T_f) = S(T_i) + C_p \int_{T_f}^{T_i} \frac{dT}{T} = S(T_i) + C_p \ln \frac{T_i}{T_f}$$

- Παρόμοια έκφραση ισχύει για μεταβολή υπό σταθερό όγκο, αλλάζοντας το C_p με το C_v .



Θερμιδομετρική μέτρηση της εντροπίας

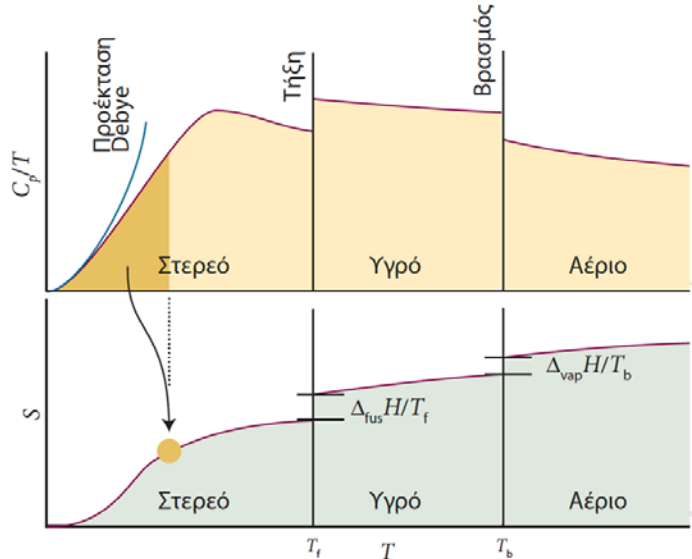
$$S(T_f) = S(T_i) + \int_{T_i}^{T_f} \frac{C_p dT}{T}$$

(εντροπία και θερμοκρασία)

$$\Delta S(T_{\text{trs}}) = \frac{\Delta_{\text{trs}} H(T_{\text{trs}})}{T_{\text{trs}}}$$

(εντροπία μετάπτωσης φάσης)

- Συνδυάζοντας τις παραπάνω σχέσεις, μπορούμε να καταλήξουμε σε μία σχέση που να συνδέει την εντροπία ενός συστήματος σε θερμοκρασίας T , ενσωματώνοντας και τη συνεισφορά της αλλαγής φάσης στην εντροπία.
- Αν μία ουσία λιώνει τότε σε T_f και βράζει σε T_b , τότε η γραμμομοριακή της εντροπία σε μια συγκεκριμένη T πάνω από τη θερμοκρασία βρασμού δίνεται από τη σχέση:



$$S_m(T) = S_m(0) + \int_0^{T_f} \frac{C_{p,m}(s, T')}{T'} dT' + \frac{\Delta_{\text{fus}} H}{T_f} + \int_{T_f}^{T_b} \frac{C_{p,m}(l, T')}{T'} dT' + \frac{\Delta_{\text{vap}} H}{T_b} + \int_{T_b}^T \frac{C_{p,m}(g, T')}{T'} dT'$$

Σε χαμηλές T , η θερμοχωρητικότητα ενός μη μεταλλικού στερεού είναι ανάλογη του T^3 (προέκταση Debye)

Παράδειγμα

Η γραμμομοριακή θερμοχωρητικότητα υπό σταθερή πίεση ενός ορισμένου μη μεταλλικού στερεού στους 4,2 K είναι $0,43 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$. Ποια είναι η γραμμομοριακή του εντροπία σε εκείνη τη θερμοκρασία;

Λύση

- Λόγω της χαμηλής θερμοκρασίας μπορούμε να υποθέσουμε ότι η θερμοχωρητικότητα εξαρτάται από τη θερμοκρασία σύμφωνα με τη σχέση:

$$C_{p,m}(T) = a T^3$$

- Η απαιτούμενη ολοκλήρωση είναι:

$$\begin{aligned} S_m(T) &= S_m(0) + \int_0^T \frac{a T'^3}{T'} dT' = S_m(0) + a \int_0^T T'^2 dT' \\ &= S_m(0) + \frac{1}{3} a T^3 = S_m(0) + \frac{1}{3} C_{p,m}(T) \end{aligned}$$

Από την οποία έπεται ότι:

$$S_m(4,2 \text{ K}) = S_m(0) + 0,14 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$

Θεώρημα Nernst

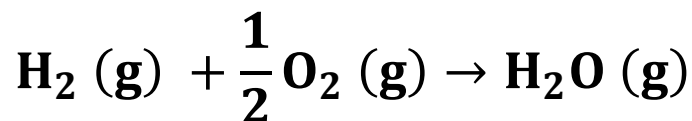
- Το θεώρημα **Nernst** δηλώνει πως «η μεταβολή της εντροπίας που συνοδεύει κάθε φυσικό ή χημικό μετασχηματισμό τείνει στο μηδέν καθώς η θερμοκρασία τείνει στο μηδέν, δηλαδή $\Delta S \rightarrow 0$, καθώς $T \rightarrow 0$, αρκεί όλες οι εμπλεκόμενες ουσίες να βρίσκονται σε τέλεια διάταξη».
- **3^{ος} θερμοδυναμικός νόμος:** Αν θεωρήσουμε ότι οι εντροπίες των στοιχείων στην τέλεια κρυσταλλική τους μορφή είναι μηδέν, σε $T = 0$, τότε όλες οι κρυσταλλικές ενώσεις έχουν μηδενική εντροπία σε $T = 0$.
- Ο **3^{ος} θερμοδυναμικός νόμος** ερμηνεύεται με βάση τη σχέση Boltzmann για την εντροπία $S = k \ln W$, αφού σε $T = 0$, ο αριθμός των μικροκαταστάσεων του συστήματος $W = 1$, άρα $\ln(1) = 0$ και άρα $S = 0$.
- Υπάρχουν ωστόσο ουσίες που για $T = 0$, $W > 1$ και άρα $S > 0$. Τότε λέμε ότι η ουσία έχει **εναπομένουσα εντροπία**, Παράδειγμα ο πάγος έχει εναπομένουσα εντροπία ίση με $3,4 \text{ JK}^{-1}\text{mol}^{-1}$, η οποία πηγάζει από τη διάταξη των δεσμών υδρογόνου μεταξύ γειτονικών μορίων νερού.
- Αυτό συμβαίνει αν δεν υπάρχει ενεργειακό κέρδος στο να υιοθετηθεί συγκεκριμένος προσανατολισμός ακόμα και στο απόλυτο μηδέν (π.χ. για ένα διατομικό μόριο μπορεί να μην υπάρχει καμία ενεργειακή διαφορά μεταξύ των διατάξεων AB AB AB... και BA BA BA... σε ένα στερεό).

Εντροπίες τρίτου νόμου

- Όταν μια ουσία βρίσκεται στην πρότυπη κατάσταση της σε ορισμένη θερμοκρασία T , ορίζουμε την πρότυπη εντροπία της με $S^\ominus(T)$.
- Η πρότυπη εντροπία αντίδρασης $\Delta_r S^\ominus$ εκφράζει διαφορά μεταξύ των γραμμομοριακών εντροπιών των καθαρών, διαχωρισμένων προϊόντων και των καθαρών διαχωρισμένων αντιδρώντων, με τις ουσίες να βρίσκονται στις πρότυπες καταστάσεις τους στη συγκεκριμένη θερμοκρασία σύμφωνα με τη σχέση:

$$\Delta_r S^\ominus = \sum_{\text{προϊόντα}} \nu S_m^\ominus - \sum_{\text{αντιδρώντα}} \nu S_m^\ominus$$

Παράδειγμα: Η πρότυπη εντροπία της αντίδρασης:



$$\Delta_r S^\ominus = S_m^\ominus(\text{H}_2\text{O}, \text{l}) - \left\{ S_m^\ominus(\text{H}_2, \text{g}) + \frac{1}{2} S_m^\ominus(\text{O}_2, \text{g}) \right\} = 69,9 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} - \left\{ 130,7 + \frac{1}{2} (205,1) \right\} \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} = -163,4 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$

Πρότυπες εντροπίες τρίτου νόμου στους 298 K.

	$S_m^\ominus / (\text{J K}^{-1} \text{ mol}^{-1})$
<i>Στερεά</i>	
Γραφίτης, C(s)	5,7
Διαμάντι, C(s)	2,4
Σακχαρόζη, C ₁₂ H ₂₂ O ₁₁ (s)	360,2
Ιώδιο, I ₂ (s)	116,1
<i>Υγρά</i>	
Βενζόλιο, C ₆ H ₆ (l)	173,3
Νερό, H ₂ O(l)	69,9
Υδράργυρος, Hg(l)	76,0
<i>Αέρια</i>	
Μεθάνιο, CH ₄ (g)	186,3
Διοξείδιο του άνθρακα, CO ₂ (g)	213,7
Υδρογόνο, H ₂ (g)	130,7
Ήλιο, He	126,2
Αμμωνία, NH ₃ (g)	192,4