

Εντροπία

Εισαγωγή

Κάθε σύστημα έχει μια ιδιότητα, την εντροπία (*entropy*, S), η οποία συνδέεται με τις μετρήσιμες ιδιότητες του συστήματος.

Η εντροπία είναι μέτρο της τάξης ή της αταξίας ενός συστήματος.

Είναι δύσκολο να δώσουμε μια φυσική περιγραφή της εντροπίας, χωρίς να λάβουμε υπόψη μας τη μικροσκοπική κατάσταση του συστήματος.



Η εντροπία μπορεί να κατανοηθεί και να αξιολογηθεί καλύτερα μελετώντας τις χρήσεις της σε διεργασίες της μηχανικής.

Εντροπία

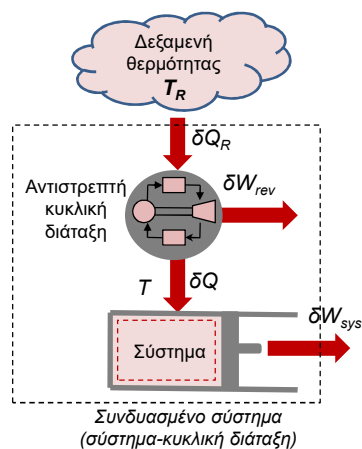
Ανισότητα του Clausius

Το κυκλικό ολοκλήρωμα της ποσότητας $\delta Q/T$ είναι πάντα μικρότερο ή ίσο με το μηδέν. Ισχύει για όλους τους κύκλους (αντιστρεπτούς και μη αντιστρεπτούς).

$$\oint \frac{\delta Q}{T} \leq 0$$

όπου: δQ : είναι το διαφορικό ποσό θερμότητας που μεταφέρεται προς ή από το σύστημα

T : η θερμοκρασία στην οριακή επιφάνεια του συστήματος (διαμέσου της οποίας γίνεται η μεταφορά θερμότητας)



Η **ισότητα** ισχύει για τους **αντιστρεπτούς** κύκλους

Η **ανισότητα** ισχύει για τους **μη αντιστρεπτούς** κύκλους

Εντροπία

Ορισμός της Εντροπίας

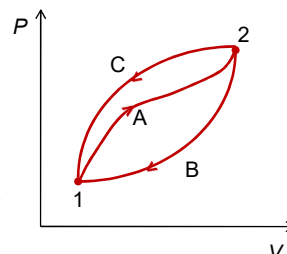
Ο κύκλος 1-A-2-B-1 είναι αντιστρεπτός => εφαρμόζουμε την ανισότητα Clausius, με το σύμβολο της ισότητας:

$$\oint \frac{\delta Q}{T} = \int_1^2 \left(\frac{\delta Q}{T} \right)_A + \int_2^1 \left(\frac{\delta Q}{T} \right)_B = 0$$

Ο κύκλος 1-A-2-C-1 είναι αντιστρεπτός => εφαρμόζουμε την ανισότητα Clausius, με το σημείο της ισότητας:

$$\oint \frac{\delta Q}{T} = \int_1^2 \left(\frac{\delta Q}{T} \right)_A + \int_2^1 \left(\frac{\delta Q}{T} \right)_C = 0$$

Αφαιρώντας τη δεύτερη εξίσωση από τη πρώτη :

$$\int_2^1 \left(\frac{\delta Q}{T} \right)_B = \int_2^1 \left(\frac{\delta Q}{T} \right)_C$$


Δύο αντιστρεπτοί κύκλοι κλειστού συστήματος

Η τιμή του ολοκληρώματος του $\delta Q/T$ δεν εξαρτάται από το είδος της διεργασίας, αλλά μόνο από τις ακραίες καταστάσεις του συστήματος.

Εντροπία

Ορισμός της Εντροπίας

Ο λόγος $\delta Q/T$ ισούται με το διαφορικό μιας ιδιότητας του συστήματος, η οποία ονομάστηκε από το Clausius **εντροπία, S**:

$$dS = \left(\frac{\delta Q}{T} \right)_{\text{int rev}} \quad [kJ / K]$$

int rev : Η εξίσωση ισχύει όχι μόνο για ολικά αντιστρεπτές διεργασίες, αλλά και για εσωτερικά αντιστρεπτές διεργασίες

Η εντροπία αναφέρεται συχνά και ως ολική εντροπία του συστήματος και είναι εκτατική ιδιότητα.

$s = S/m$: **ειδική εντροπία** [kJ/kg·K]

$\bar{s} = S/n$: **γραμμομοριακή εντροπία** [kJ/mol·K]

Εντροπία

Μεταβολή της Εντροπίας

$$\Delta S = S_2 - S_1 = \int_1^2 \left(\frac{\delta Q}{T} \right)_{\text{int rev}} \quad [kJ / K]$$

Παρατηρούμε ότι αυτό που ορίσαμε τελικά είναι η μεταβολή της εντροπίας και όχι η εντροπία αυτή κάθε αυτή.

Οι μηχανικοί ενδιαφέρονται κυρίως για τις μεταβολές της εντροπίας

Για την επίλυση του ολοκληρώματος $\int_1^2 \left(\frac{\delta Q}{T} \right)_{\text{int rev}}$ και τον προσδιορισμό του ΔS χρειάζεται να γνωρίζουμε τη σχέση μεταξύ του Q και του T κατά τη διάρκεια της διεργασίας.

Επειδή η σχέση αυτή δεν είναι πάντα γνωστή, συχνά καταφεύγουμε σε Πίνακες δεδομένων για τον προσδιορισμό της εντροπίας στην αρχική και την τελική κατάσταση.

Εντροπία

Εσωτερικά αντιστρεπτές διεργασίες ισόθερμης μεταφοράς θερμότητας

$$\Delta S = S_2 - S_1 = \int_1^2 \left(\frac{\delta Q}{T} \right)_{\text{int rev}} = \int_1^2 \left(\frac{\delta Q}{T_0} \right)_{\text{int rev}} = \frac{1}{T_0} \int_1^2 (\delta Q)_{\text{int rev}}$$

$$\Delta S = \frac{Q}{T_0} \quad [kJ / K]$$

Όπου: T_0 είναι η σταθερή θερμοκρασία του συστήματος

Q η μεταφορά θερμότητας για την εσωτερικά αντιστρεπτή διεργασία.

Η μεταβολή της εντροπίας μπορεί να είναι θετική ή αρνητική ανάλογα με την κατεύθυνση της μεταφοράς θερμότητας:

- $\Delta S > 0$ όταν κατά τη διάρκεια της διεργασίας μεταφέρεται θερμότητα προς το σύστημα.
- $\Delta S < 0$ όταν κατά τη διάρκεια της διεργασίας μεταφέρεται θερμότητα από το σύστημα.

Εντροπία

Η αρχή της αύξησης της εντροπίας

Διεργασία 1-2: αντιστρεπτή ή μη αντιστρεπτή

Διεργασία 2-1: εσωτερικά αντιστρεπτή

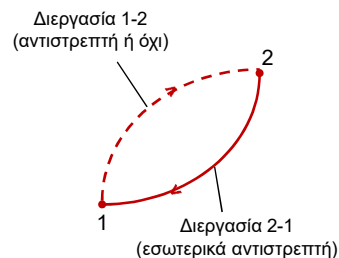
$$\oint \frac{\delta Q}{T} \leq 0$$

$$\int_1^2 \frac{\delta Q}{T} + \underbrace{\int_2^1 \left(\frac{\delta Q}{T} \right)_{\text{int rev}}}_{S_1 - S_2} \leq 0 \Rightarrow \int_1^2 \frac{\delta Q}{T} + S_1 - S_2 \leq 0$$

$$\Rightarrow S_2 - S_1 \geq \int_1^2 \frac{\delta Q}{T} \Rightarrow \Delta S \geq \int_1^2 \frac{\delta Q}{T} \Rightarrow dS \geq \frac{\delta Q}{T}$$

Η θερμοκρασία T είναι η θερμοδυναμική θερμοκρασία που επικρατεί στην οριακή επιφάνεια όπου το διαφορικό ποσό θερμότητας δQ μεταφέρεται μεταξύ του συστήματος και του περιβάλλοντος

- > **Ισότητα:** για εσωτερικά αντιστρεπτή διεργασία
- > **Ανισότητα:** για μη αντιστρεπτή διεργασία



Εντροπία

Η αρχή της αύξησης της εντροπίας

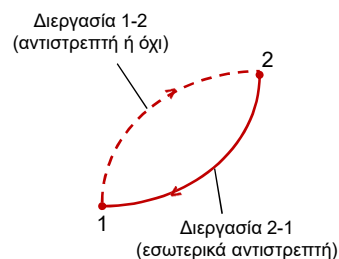
$$\Delta S \geq \int_1^2 \frac{\delta Q}{T}$$

Το σύμβολο της ανισότητας μας επισημαίνει ότι η μεταβολή της εντροπίας ενός κλειστού συστήματος, κατά τη διάρκεια μιας μη αντιστρεπτής διεργασίας είναι πάντα μεγαλύτερη από τη μεταφορά εντροπίας μέσω θερμότητας.



Κατά τη διάρκεια μιας μη αντιστρεπτής διεργασίας δημιουργείται ή παράγεται ένα ποσό εντροπίας και η παραγωγή αυτή οφείλεται εξ ολοκλήρου στη παρουσία των μη αντιστρεπτοτήτων.

Η εντροπία που δημιουργείται κατά τη διάρκεια μιας διεργασίας λόγω μη αντιστρεπτοτήτων ονομάζεται **παραγόμενη εντροπία, S_{gen}** .



Εντροπία

Η αρχή της αύξησης της εντροπίας

Η μεταβολή της εντροπίας ενός συστήματος είναι ίση με το άθροισμα της εντροπίας που μεταφέρεται μέσω θερμότητας και της παραγόμενης εντροπίας:

$$\Delta S_{syst} = S_2 - S_1 = \underbrace{\int_1^2 \frac{\delta Q}{T}}_{\text{Εντροπία που μεταφέρεται μέσω θερμότητας}} + \underbrace{S_{gen}}_{\text{Η εντροπία που παράγεται λόγω της παρουσίας μη αντιστρεπτοτήτων}}$$

Σημειώσεις:

- $S_{gen} \geq 0$, εξαρτάται από την διεργασία που επιτελείται => δεν αποτελεί ιδιότητα του συστήματος
- Σε μία αντιστρεπτή διεργασία όπου δεν υπάρχουν μη αντιστρεπτότητες το $S_{gen}=0$. Για αυτόν τον λόγο, η ανισότητα του Clausius ισχύει με το σύμβολο της ισότητας για τις αντιστρεπτές διεργασίες.
- Απουσία οποιασδήποτε μεταφοράς εντροπίας μέσω θερμότητας: $\Delta S_{syst}=S_{gen}$

Εντροπία

Η αρχή της αύξησης της εντροπίας

Για ένα μονωμένο σύστημα (κλειστό αδιαβατικό) → μηδενική μεταφορά θερμότητας:

$$S_2 - S_1 \geq \int_1^2 \frac{\delta Q}{T} \Rightarrow \Delta S_{isolated} \geq 0$$

Η εντροπία ενός μονωμένου συστήματος κατά τη διάρκεια μιας διεργασίας αυξάνεται πάντοτε, ενώ στην οριακή περίπτωση μιας αντιστρεπτής διεργασίας η εντροπία παραμένει σταθερή.

Αρχή αύξησης της εντροπίας

Η εντροπία δεν ελαττώνεται ποτέ.

Προσοχή:

Η αρχή αύξησης της εντροπίας δεν υπονοεί ότι η εντροπία ενός συστήματος δεν μπορεί να μειωθεί.

Η μεταβολή της εντροπίας ενός συστήματος κατά τη διάρκεια μιας διεργασίας μπορεί να είναι αρνητική, όχι όμως και η παραγόμενη εντροπία.

Εντροπία

Η αρχή της αύξησης της εντροπίας

Η εντροπία είναι εκτατική ιδιότητα => Η ολική εντροπία ενός συστήματος ισούται με το άθροισμα των εντροπιών των διαφόρων τμημάτων του.

Ένα μονωμένο σύστημα πιθανόν να αποτελείται από ένα πλήθος υποσυστημάτων, π.χ. το σύστημα και το περιβάλλον του μπορούν να θεωρηθούν ως υποσυστήματα ενός μονωμένου συστήματος.



Η μεταβολή της εντροπίας ενός μονωμένου συστήματος, κατά τη διάρκεια μιας διεργασίας, ισούται με το άθροισμα των μεταβολών της εντροπίας του συστήματος και του περιβάλλοντος του:

$$S_{gen} = \underbrace{\Delta S_{total}} = \Delta S_{syst} + \Delta S_{surr} \geq 0$$

Αφού σε ένα μονωμένο σύστημα δεν μεταφέρεται εντροπία (μέσω θερμότητας)

Ισότητα: αντιστρεπτές διεργασίες

Ανισότητα: Μη αντιστρεπτές διεργασίες

Εντροπία

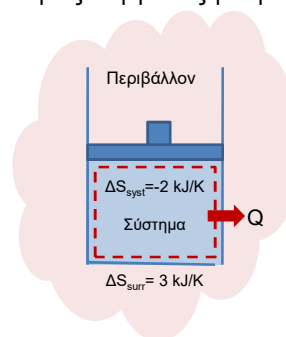
Η αρχή της αύξησης της εντροπίας

Η μεταβολή της εντροπίας ενός συστήματος κατά τη διάρκεια μιας διεργασίας μπορεί να είναι αρνητική, όχι όμως και η παραγόμενη εντροπία.

$$S_{gen} = \begin{cases} > 0 \text{ για μη αντιστρεπτές διεργασίες} \\ = 0 \text{ για αντιστρεπτές διεργασίες} \\ < 0 \text{ για μη εφικτές διεργασίες} \end{cases}$$



Μπορεί να λειτουργήσει ως κριτήριο για να προσδιορίσουμε εάν μια διεργασία είναι αντιστρεπτή, μη αντιστρεπτή ή ανέφικτη.



$$S_{gen} = \Delta S_{total} = \Delta S_{syst} + \Delta S_{surr} = 1 \text{ kJ} / \text{K}$$

Εντροπία

Η αρχή της αύξησης της εντροπίας- Συμπεράσματα

1. Οι διεργασίες μπορούν να συμβαίνουν προς μια μόνο **ορισμένη** κατεύθυνση, όχι προς οποιαδήποτε κατεύθυνση. Μια διεργασία πρέπει να πραγματοποιείται προς τη κατεύθυνση εκείνη, η οποία συμφωνεί με την αρχή αύξησης της εντροπίας, δηλαδή $S_{gen} \geq 0$. Μια διεργασία που παραβιάζει την αρχή αυτή, είναι αδύνατον να πραγματοποιηθεί.
2. Η εντροπία είναι μια **μη συντηρητική ιδιότητα**, και δεν υπάρχει κάποια αρχή διατήρησης της εντροπίας. Η εντροπία διατηρείται μόνο κατά τη διάρκεια μιας εξιδανικευμένης αντιστρεπτής διεργασίας και αυξάνεται κατά τη διάρκεια όλων των πραγματικών διεργασιών.
3. Η απόδοση των μηχανικών συστημάτων υποβαθμίζεται από την παρουσία μη αντιστρεπτοτήτων, και η παραγωγή εντροπίας κατά τη διάρκεια μιας διεργασίας, είναι ένα μέτρο του μεγέθους αυτών των μη αντιστρεπτοτήτων. Όσο περισσότερες είναι οι μη αντιστρεπτότητες τόσο μεγαλύτερη είναι και η παραγόμενη εντροπία.
4. Η εντροπία μιας ορισμένης μάζας μπορεί να μεταβάλλεται (α) μέσω **μεταφοράς θερμότητας** και (β) μέσω **μη αντιστρεπτοτήτων**.

Εντροπία

Μεταβολή εντροπίας καθαρών ουσιών

Η εντροπία είναι μια ιδιότητα, και επομένως η τιμή της εξαρτάται από δύο ανεξάρτητες μεταξύ τους εντατικές ιδιότητες.

Υπολογισμός της εντροπίας:

(α) Συναρτήσει άλλων ιδιοτήτων (πολύπλοκες σχέσεις-δεν ενδείκνυνται για υπολογισμούς με το χέρι)

(β) Πίνακες (χρησιμοποιώντας μια αυθαίρετη κατάσταση αναφοράς)

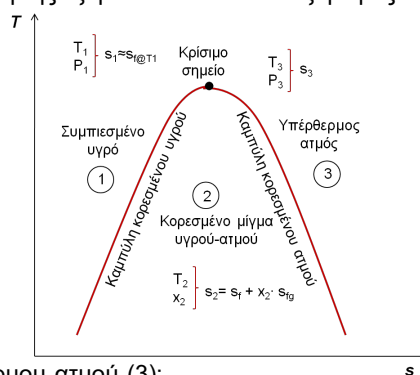


Υπολογισμός εντροπίας από Πίνακες:

➤ Περιοχές συμπιεσμένου υγρού (1) ή υπέρθερμου ατμού (3):
Οι τιμές λαμβάνονται άμεσα από πίνακες.

➤ Περιοχή κορεσμένου μίγματος υγρού-ατμού (2): όπου:

$$s = s_f + x \cdot s_{fg} \quad [kJ / kg \cdot K]$$



x η ποιότητα
 s_f η εντροπία συμπιεσμένου υγρού
 s_{fg} η διαφορά τιμών της εντροπίας μεταξύ κορεσμένου υγρού και κορεσμένου ατμού

Εντροπία

Μεταβολή εντροπίας καθαρών ουσιών

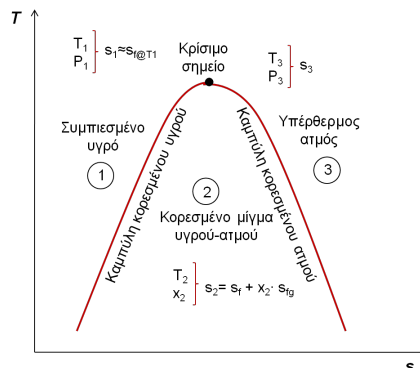
Απουσία δεδομένων συμπιεσμένου υγρού, η εντροπία του συμπιεσμένου υγρού μπορεί να είναι κατά προσέγγιση ίση με την εντροπία του κορεσμένου υγρού στη συγκεκριμένη θερμοκρασία:

$$s_{@T,P} \cong s_{f@T} \quad [kJ/kg \cdot K]$$

Η μεταβολή της εντροπίας ΔS μιας συγκεκριμένης m (κλειστό σύστημα) κατά τη διάρκεια μιας διεργασίας:

$$\Delta S = m \cdot \Delta s = m \cdot (s_2 - s_1) \quad [kJ/kg \cdot K]$$

Όπου: s_1 , s_2 οι τιμές της ειδικής εντροπίας στην αρχική και τελική κατάσταση



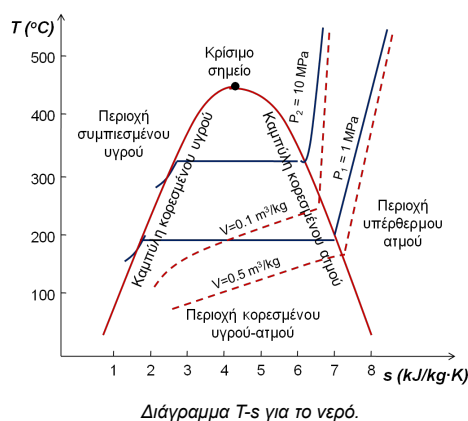
Εντροπία

Μεταβολή εντροπίας καθαρών ουσιών

Υπαρξη διαγραμμάτων T - s και h - s

Διαγράμματα T - s :

- Οι γραμμές σταθερού όγκου έχουν μεγαλύτερη κλίση από τις γραμμές σταθερής πίεσης.
- Οι γραμμές σταθερής πίεσης είναι παράλληλες με τις γραμμές σταθερής θερμοκρασίας στη περιοχή του κορεσμένου μίγματος υγρού-ατμού.
- Οι γραμμές σταθερής πίεσης συμπίπτουν σχεδόν με τη γραμμή κορεσμένου υγρού, στη περιοχή του συμπιεσμένου υγρού.



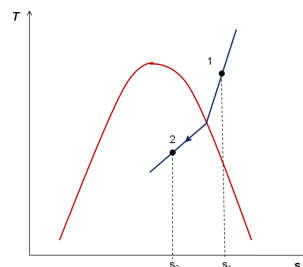
Διάγραμμα T - s για το νερό.

Εντροπία

Μεταβολή εντροπίας καθαρών ουσιών

Παράδειγμα:

8.1 Ένα άκαμπτο δοχείο περιέχει 5 kg ψυκτικού R-134a αρχικά σε 20 °C και 140 kPa. Το ψυκτικό αρχίζει να ψύχεται, ενώ ταυτόχρονα αναδεύεται μέχρι η πίεση του να ελαττωθεί στα 100 kPa. (α) Να προσδιορίσετε τη μεταβολή της εντροπίας του ψυκτικού κατά τη διάρκεια αυτής της διεργασίας και (β) να σχεδιάσετε το διάγραμμα T-s της διεργασίας ως προς τις γραμμές κορεσμού.



Εντροπία

Ισεντροπικές διεργασίες

Η εντροπία μιας ορισμένης μάζας μπορεί να μεταβάλλεται (α) μέσω μεταφοράς θερμότητας και (β) μέσω μη αντιστρεπτοτήτων.

Η εντροπία μιας ορισμένης μάζας δεν μπορεί να μεταβάλλεται κατά τη διάρκεια μιας **εσωτερικά αντιστρεπτής και αδιαβατικής διεργασίας**.

Μια διεργασία κατά την οποία η εντροπία παραμένει σταθερή ονομάζεται **ισεντροπική διεργασία**:

$$\Delta s = 0 \quad \text{ή} \quad s_2 = s_1 \quad [kJ / kg \cdot K]$$

Χρησιμότητα ισεντροπικών διεργασιών:

- Ως ένα κατάλληλο μοντέλο για τις πραγματικές διεργασίες (π.χ. αντλίες, στρόβιλοι, ακροφύσια και διαχύτες)
- Ορισμός αποδόσεων για σύγκριση της πραγματικής λειτουργίας διατάξεων με τη λειτουργία τους υπό ιδανικές συνθήκες.

Μια αντιστρεπτή αδιαβατική διεργασία είναι αναγκαστικά ισεντροπική, αλλά μια ισεντροπική διεργασία δεν είναι αναγκαστικά αντιστρεπτή αδιαβατική διεργασία.

Εντροπία

Διαγράμματα ιδιοτήτων που περιλαμβάνουν εντροπία

Διάγραμμα T-s

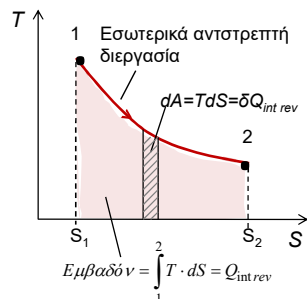
Σύμφωνα με τον ορισμό της εντροπίας:

$$\delta Q_{\text{int rev}} = T \cdot dS \quad [kJ]$$

Η ποσότητα $\delta Q_{\text{int rev}}$ αντιστοιχεί σε μια στοιχειώδη επιφάνεια dA κάτω από τη καμπύλη της διεργασίας.

Η ολική μεταφορά θερμότητας κατά τη διάρκεια μιας εσωτερικά αντιστρεπτής διεργασίας:

$$Q_{\text{int rev}} = \int_1^2 T \cdot dS \quad [kJ]$$



Το εμβαδόν κάτω από την καμπύλη της διεργασίας σε ένα διάγραμμα T-s αναπαριστά τη μεταφορά θερμότητας κατά τη διάρκεια μιας εσωτερικά αντιστρεπτής διεργασίας.

Σημείωση: Το εμβαδόν δεν έχει νόημα για μη αντιστρεπτές διεργασίες.

Εντροπία

Διαγράμματα ιδιοτήτων που περιλαμβάνουν εντροπία

Διάγραμμα T-s

ή ανά μονάδα μάζας:

$$\delta q_{\text{int rev}} = T \cdot ds \quad [kJ/kg]$$

$$q_{\text{int rev}} = \int_1^2 T \cdot ds \quad [kJ/kg]$$

$$Q_{\text{int rev}} = \int_1^2 T \cdot dS \quad [kJ]$$



Απαιτείται να γνωρίζουμε τη σχέση μεταξύ των T και s κατά τη διάρκεια της διεργασίας.

Εντροπία

Διαγράμματα ιδιοτήτων που περιλαμβάνουν εντροπία

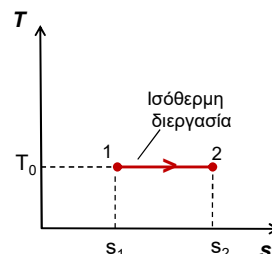
Διάγραμμα T-s

ΕΙΔΙΚΕΣ ΠΕΡΙΠΤΩΣΕΙΣ:

A. Εσωτερικά αντιστρεπτή ισόθερμη διεργασία (T=σταθ.)

$$Q_{\text{int rev}} = \int_1^2 T \cdot dS \Rightarrow Q_{\text{int rev}} = T_0 \cdot \Delta S \quad [kJ]$$

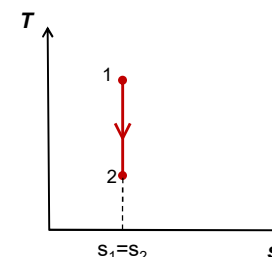
$$q_{\text{int rev}} = \int_1^2 T \cdot ds \Rightarrow q_{\text{int rev}} = T_0 \cdot \Delta s \quad [kJ/kg]$$



B. Ισεντροπική διεργασία

Σε ένα διάγραμμα T-s μια ισεντροπική διεργασία αναπαριστάται με ένα κάθετο ευθύγραμμο τμήμα.

$$Q_{\text{int rev}} = 0 \quad [kJ] \quad q_{\text{int rev}} = 0 \quad [kJ/kg]$$



Εντροπία

Διαγράμματα ιδιοτήτων που περιλαμβάνουν εντροπία

Διάγραμμα T-s του κύκλου Carnot

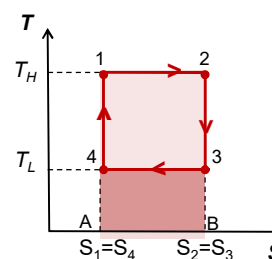
- 1→2: Αντιστρεπτή ισόθερμη εκτόνωση
- 2→3: Αντιστρεπτή αδιαβατική εκτόνωση
- 3→4: Αντιστρεπτή ισόθερμη συμπίεση
- 4→1: Αντιστρεπτή αδιαβατική συμπίεση

- Δύο αντιστρεπτές ισόθερμες διεργασίες (T=σταθ.)
- Δύο ισεντροπικές διεργασίες (s=σταθ.)

Σε ένα διάγραμμα T-S, η επιφάνεια κάτω από τη καμπύλη μιας διεργασίας αναπαριστά τη μεταφορά θερμότητας για αυτήν τη διεργασία.

- ✓ Εμβαδόν A12B = Q_H
- ✓ Εμβαδόν A43B = Q_L
- ✓ Εμβαδόν A12B - Εμβαδόν A43B = $Q_H - Q_L = W_{\text{net,out}}$

Στο διάγραμμα T-S, η περιοχή που περικλείεται από τη διαδρομή ενός θερμοδυναμικού κύκλου, αναπαριστά το ολικό έργο.



Εντροπία

Διαγράμματα ιδιοτήτων που περιλαμβάνουν εντροπία

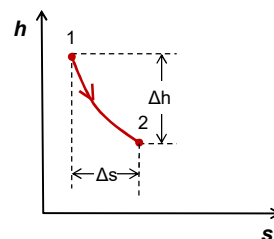
Διάγραμμα h-s (Διάγραμμα Mollier)

Χρήσιμο για διατάξεις σταθεροποιημένης ροής (π.χ. στρόβιλοι, συμπιεστές, ακροφύσια).

Οι συντεταγμένες σε ένα διάγραμμα h-s αναπαριστούν δύο ιδιότητες εξαιρετικού ενδιαφέροντος:

Ενθαλπία: αποτελεί κύρια ιδιότητα κατά την ανάλυση των διατάξεων σταθεροποιημένης ροής βάσει του πρώτου νόμου

Εντροπία: εξηγεί τις μη αντιστρεπτότητες κατά τη διάρκεια αδιαβατικών διεργασιών



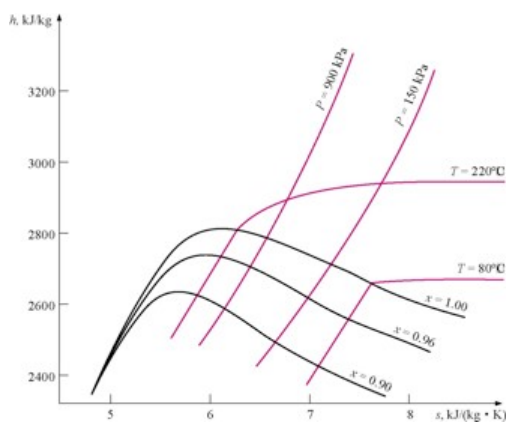
Παράδειγμα: Ανάλυση σταθεροποιημένης ροής διαμέσου ενός αδιαβατικού στρόβιλου.

- Δh : αποτελεί ένα μέτρο του έργου εξόδου του στρόβιλου ($W_{out} = m \cdot (h_1 - h_2)$).
- Δs : αποτελεί ένα μέτρο των μη αντιστρεπτοτήτων που σχετίζονται με τη διεργασία.

Εντροπία

Διαγράμματα ιδιοτήτων που περιλαμβάνουν εντροπία

Διάγραμμα h-s (Διάγραμμα Mollier)



Διάγραμμα Mollier για το νερό (Σχήμα A-10)

Εντροπία

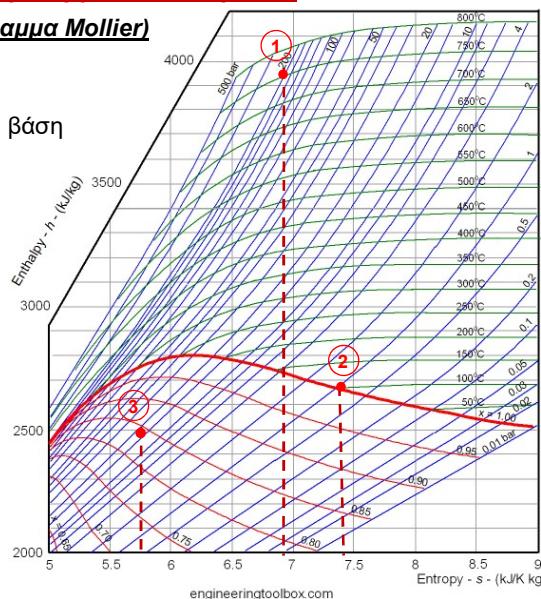
Διαγράμματα ιδιοτήτων που περιλαμβάνουν εντροπία

Διάγραμμα $h-s$ για το νερό (Διάγραμμα Mollier)

Παράδειγμα:

8.2 Βρείτε τις τιμές της εντροπίας με βάση τα δεδομένα

P (bar)	T(°C)	x	s (kJ/kg)
200	750	-	6.95
-	100	1	7.4
20		0.85	5.7



Εντροπία

Τι είναι η εντροπία;

Αν και δε μπορούμε να δώσουμε μία ικανοποιητική απάντηση στο ερώτημα “τι είναι εντροπία”, αυτό δεν αφαιρεί τίποτα από τη χρησιμότητα της.

Η εντροπία αποτελεί μέτρο της αταξίας των μορίων ενός συστήματος.

Καθώς η αταξία ενός συστήματος αυξάνεται, οι θέσεις των μορίων γίνονται λιγότερο προβλέψιμες οδηγώντας σε αύξηση της εντροπίας.

Στερεή φάση: Τα μόρια ταλαντώνονται συνεχώς γύρω από τη θέση ισορροπίας τους αλλά δε μπορούν να μετακινούνται το ένα σε σχέση με το άλλο.

Αέρια φάση: Τα μόρια κινούνται τυχαία και αποδιοργανωμένα, συγκρούονται μεταξύ τους και αλλάζουν συνεχώς κατεύθυνση => μοριακό χάος



Η εντροπία μιας ουσίας είναι χαμηλότερη στη στερεή φάση από ότι στην αέρια.

Εντροπία
kJ/kg·K

Αέριο

Υγρό

Στερεό

Το επίπεδο της μοριακής αταξίας (εντροπίας) μιας ουσίας αυξάνεται καθώς αυτή τήκεται ή εξατμίζεται.

Εντροπία

Τι είναι η εντροπία;

Σε κάθε κατάσταση μακροσκοπικής ισορροπίας αντιστοιχεί ένας ένα μεγάλο πλήθος πιθανών μικροσκοπικών καταστάσεων.

Ο ολικός αριθμός των πιθανών μικροσκοπικών καταστάσεων ονομάζεται θερμοδυναμική πιθανότητα, p .

Η εντροπία ενός συστήματος συνδέεται με τον ολικό αριθμό των πιθανών μικροσκοπικών καταστάσεων ενός συστήματος μέσω της εξίσωσης του Boltzmann:

$$S = k \cdot \ln p$$

όπου $k = 1.3806 \cdot 10^{23} \text{ kJ/(kmol} \cdot \text{K)}$ η σταθερά του Boltzmann, και p η πιθανότητα να βρεθεί το σύστημα στην κατάσταση που βρίσκεται σε σχέση με όλες τις δυνατές καταστάσεις που θα μπορούσε να βρίσκεται.

Ο Τρίτος Νόμος της Θερμοδυναμικής ορίζει ότι η εντροπία μιας αμιγώς κρυσταλλικής ουσίας στη θερμοκρασία του απόλυτου μηδενός ($T = 0 \text{ K}$) είναι μηδέν (δηλαδή $S = 0$).

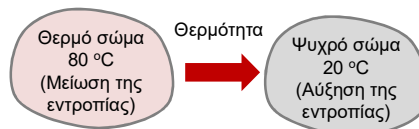
Η εντροπία που προσδιορίζεται σε σχέση με το απόλυτο σημείο αναφοράς ($T=0 \text{ K}$) ονομάζεται απόλυτη εντροπία.

Εντροπία

Τι είναι η εντροπία;

Κατά τη διάρκεια μιας πραγματικής διεργασίας, η ποσότητα της ενέργειας διατηρείται πάντοτε (1^{ος} νόμος), αλλά η ποιότητα είναι βέβαιο ότι μειώνεται (2^{ος} νόμος).

Η ελάττωση της ποιότητας συνοδεύεται πάντα από μια αύξηση της εντροπίας.



Ο 2^{ος} νόμος απαιτεί η αύξηση της εντροπίας του ψυχρού σώματος να είναι μεγαλύτερη από τη μείωση της εντροπίας του θερμού σώματος και έτσι η καθαρή εντροπία του συνδυασμένου συστήματος (ψυχρό και θερμό σώμα) αυξάνεται.

Οι διεργασίες μπορούν να συμβούν μόνο προς την κατεύθυνση αύξησης της ολικής εντροπίας ή της μοριακής αταξίας.

Εντροπία

Οι σχέσεις $T dS$

Σύμφωνα με τον ορισμό της εντροπίας:

$$\delta Q_{\text{int rev}} = T \cdot dS$$

Διαφορική μορφή της αρχής διατήρησης της ενέργειας για ένα κλειστό σταθεροποιημένο σύστημα ($m=\text{σταθ.}$), που περιέχει μια απλή, συμπίεστη ουσία και για μια εσωτερικά αντιστρεπτή διεργασία:

$$\delta Q_{\text{int rev}} - \delta W_{\text{int rev, out}} = dU$$

$$\delta Q_{\text{int rev}} = T \cdot dS$$

Όπου:

$$\delta W_{\text{int rev, out}} = P \cdot dV$$

Πρώτη εξίσωση $T \cdot dS$ (ή εξίσωση Gibbs)

$$T \cdot dS = dU + P \cdot dV$$

ή ανά μονάδα μάζας:

$$T \cdot ds = du + P \cdot dv$$

Εντροπία

Οι σχέσεις $T dS$

Δεύτερη εξίσωση $T \cdot dS$

$$T \cdot ds = du + P \cdot dv$$

$$h = u + P \cdot v \Rightarrow dh = \underbrace{du + P \cdot dv}_{T \cdot ds} + v \cdot dP$$

$$T \cdot ds = dh - v \cdot dP$$

Συνδυασμός των μεταβολών της εντροπίας ενός συστήματος με τις μεταβολές άλλων ιδιοτήτων.

Οι δύο εξισώσεις $T \cdot dS$ ισχύουν για:

- αντιστρεπτές και μη αντιστρεπτές διεργασίες.
- ανοικτά και κλειστά συστήματα.

Διαφορική μεταβολή της εντροπίας:

$$ds = \frac{du}{T} + \frac{P \cdot dv}{T}$$

$$ds = \frac{dh}{T} - \frac{v \cdot dP}{T}$$

Μεταβολή της εντροπίας:

$$\Delta s = \int_1^2 \frac{du}{T} + \int_1^2 \frac{P \cdot dv}{T}$$

$$\Delta s = \int_1^2 \frac{dh}{T} - \int_1^2 \frac{v \cdot dP}{T}$$

Εντροπία

Οι σχέσεις $T dS$

Μεταβολή της εντροπίας:

$$\Delta s = \int_1^2 \frac{du}{T} + \int_1^2 \frac{P \cdot dv}{T}$$

$$\Delta s = \int_1^2 \frac{dh}{T} - \int_1^2 \frac{v \cdot dP}{T}$$

Απαιτείται να γνωρίζουμε:

- τη σχέση μεταξύ του du και του dh με τη θερμοκρασία T κατά τη διάρκεια της διεργασίας.
- τη καταστατική εξίσωση της ουσίας

π.χ. για ιδανικά αέρια:

- $du = c_v \cdot dT$ και $dh = c_p \cdot dT$
- $P \cdot V = R \cdot T$

Για τις ουσίες που δεν υπάρχουν σχέσεις μεταξύ των du και dh με την T χρησιμοποιούνται δεδομένα πινάκων.

Εντροπία

Μεταβολή της εντροπίας στερεών και υγρών

Τα υγρά και τα στερεά μπορούν να θεωρηθούν ασυμπίεστες ουσίες, επειδή οι ειδικοί τους όγκοι παραμένουν ουσιαστικά σταθεροί κατά τη διάρκεια μιας διεργασίας, δηλ. $dv=0$.

$$ds = \frac{du}{T} + \frac{P \cdot \overset{0}{dv}}{T} \Rightarrow ds = \frac{du}{T}$$

Για ασυμπίεστες ουσίες: $c_v = c_p = c$ και $du = c \cdot dT \Rightarrow$ Η μεταβολή της εντροπίας:

$$\text{Στερεά και υγρά: } s_2 - s_1 = \int_1^2 c(T) \cdot \frac{dT}{T} \cong c_{avg} \cdot \ln \frac{T_2}{T_1} \quad [kJ / kg \cdot K]$$

όπου: c_{avg} η μέση ειδική θερμότητα της ουσίας στο συγκεκριμένο θερμοκρασιακό διάστημα.

Η μεταβολή της εντροπίας μιας πραγματικά ασυμπίεστης ουσίας εξαρτάται μόνο από τη θερμοκρασία και όχι από την πίεση.

Εντροπία

Μεταβολή της εντροπίας στερεών και υγρών

Ισεντροπική διεργασία:

$$s_2 - s_1 = c_{avg} \cdot \ln \frac{T_2}{T_1} = 0 \rightarrow T_2 = T_1$$

Η θερμοκρασία μιας πραγματικά ασυμπίεστης ουσίας, κατά τη διάρκεια μιας ισεντροπικής διεργασίας, παραμένει σταθερή => η ισεντροπική διεργασία μιας ασυμπίεστης ουσίας είναι ισόθερμη.

Εντροπία

Μεταβολή της εντροπίας

Παράδειγμα:

8.3 Ένα επαρκώς μονωμένο άκαμπτο δοχείο περιέχει 3 kg κορεσμένου μίγματος νερού, υγρού-ατμού, σε πίεση 200 kPa. Αρχικά, τα 3/4 της μάζας βρίσκονται στην υγρή φάση. Μία ηλεκτρική αντίσταση θέρμανσης τοποθετημένη στο εσωτερικό του δοχείου, τίθεται σε λειτουργία μέχρι όλο το υγρό του δοχείου να εξατμιστεί. Να υπολογίσετε (α) την τελική πίεση και (β) τη μεταβολή της εντροπίας του υδρατμού κατά τη διάρκεια αυτής της διεργασίας.

Εντροπία

Μεταβολή της εντροπίας

Παράδειγμα:

8.4 Μια διάταξη εμβόλου-κυλίνδρου περιέχει 1.2 kg κορεσμένου ατμού στους 200 °C. Θερμότητα αρχίζει να μεταφέρεται στον ατμό, και αυτός εκτονώνεται αντιστρεπτά και ισόθερμα σε τελική πίεση 800 kPa. Να υπολογίσετε (α) τη θερμότητα που μεταφέρεται και (β) το έργο που παράγεται κατά τη διάρκεια αυτής της διεργασίας.