Ανακοίνωση 5: 20η Οκτωβρίου 2013

ΣΥΝΟΨΗ ΜΙΑΣ ΕΠΑΓΩΓΙΚΗΣ ΠΑΡΟΥΣΙΑΣΗΣ ΤΗΣ ΘΕΡΜΟΔΥΝΑΜΙΚΗΣ

Ε.Ν. Οικονόμου

Κλειστό σύστημα: $H = H_\Sigma(q, p.\lambda) \Rightarrow d\bar{H}/dt = \partial \bar{H}/\partial t = 0 \Rightarrow d\bar{H} \equiv dU_\Sigma = 0$

Θερμικά μονωμένο: $H = H_\Sigma(q, p.\lambda(t)) \Rightarrow d\bar{H}/dt = \partial \bar{H}/\partial t = (\partial \bar{H}/\partial\lambda)(d\lambda/dt)$

$$\Rightarrow dU_\Sigma = -\bar{d}W, \quad \bar{d}W = -(\partial \bar{H}/\partial\lambda)d\lambda \qquad (1)$$

Ανοικτό σύστημα: $H = H_\Sigma(q, p.\lambda(t)) + H_{\Sigma,\Pi} + H_\Pi$, όπου το Π αναφέρεται στο περιβάλλον. Παραγωγίζοντας ως προς το χρόνο και παίρνοντας τη μέση τιμή βρίσκουμε τον **Πρώτο Νόμο** της θερμοδυναμικής:

$$dU_\Sigma = \bar{d}Q - \bar{d}W \qquad (2)$$

όπου το $\bar{d}Q$ είναι το ποσό ενέργειας που μεταφέρθηκε στα σωμάτια του συστήματος (Σ) από τα σωμάτια του περιβάλλοντος (Π). Αν υπάρχει και μεταφορά ύλης, τότε στο δεξιό σκέλος της (2) θα πρέπει να προστεθεί το $\bar{d}E_m$, που είναι το ποσό ενέργειας που συνοδεύει τη μεταφορά υλης από το Π στο Σ.
Το *λ* μπορεί να είναι ο όγκος ή να είναι ένα ακόμη εξωτερικό πεδίο.

Εντροπία: Εμφανίζεται όταν υπάρχει μια διπλή περιγραφή της κατάστασης του Σ, μία μακροσκοπική που απαιτεί για την πλήρη περιγραφή της ένα μικρό αριθμό ανεξάρτητων μεταβλητών (π.χ. για ένα *κλειστό* Σ μπορεί να είναι η εσωτερική ενέργεια *U*, ο όγκος *V* και ο αριθμός *N* όμοιων σωματίων που αποτελούν το Σ) και μία μικροσκοπική που απαιτεί για την πλήρη περιγραφή της ένα τεράστιο αριθμό, ΔΓ ($\propto \exp(aN),\ a > 0$) ανεξάρτητων μεταβλητών (π.χ. τις θέσεις και τις ορμές όλων των *N* σωματίων, αν η κλασική περιγραφή είναι επαρκής). Έτσι η εντροπία *S* για ένα *κλειστό* Σ ορίζεται ως εξής:

$$S \equiv k_B \ln\Delta\Gamma \equiv N s \equiv N k_B\sigma, \ \sigma > 0 \qquad (3)$$

Η πιθανότητα p_M εμφάνισης μιας μακροκατάστασης Μ είναι ανάλογη των ευνοϊκών περιπτώσεων, δηλαδή του αριθμού ΔΓ που της αντιστοιχούν:

$$p_M \propto \Delta\Gamma_M = \exp(S_M / k_B) = \exp(N\sigma_M), \ \sigma_M > 0 \ .$$

Επομένως η πιθανότητα να εμφανισθεί στο μέλλον μια μακροκατάσταση M' με $S_{M'} = k_B N\sigma_{M'}$ με μικρότερη εντροπία κατά $\delta S_{M'} = k_B N\sigma_{M'} - k_B N\sigma_M = k_B N\delta\sigma,\ \delta\sigma < 0$ είναι ίση με τον φανταστικά μικρό αριθμό $\exp(-N|\delta\sigma|),\ N \approx N_A \approx 6\times10^{23}$, δηλαδή πρακτικά μηδέν. Άρα η πορεία προς την ισορροπία ενός κλειστού Σ συνοδεύεται από μια συνεχή αύξηση της εντροπίας του η οποία γίνεται μέγιστη όταν επιτευχθεί η ισορροπία. Αυτός είναι ο περίφημος Δεύτερος Νόμος της θερμοδυναμικής. Ο νόμος αυτός ισχύει και για θερμικά μονωμένα συστήματα, αφού το χρονοεξαρτημένο δυναμικό $\lambda(t)$, όντας μια γνωστή συνάρτηση των θέσεων και των ορμών των σωματίων του Σ έχει μηδενική εντροπία και αποτελεί μαζί με το υπόψη Σ ένα κλειστό σύστημα. Η αναπόφευκτη αύξηση της εντροπίας δεν ισχύει εν γένει για ένα ανοικτό σύστημα (βλ. παρακάτω).

Αν χωρίσουμε ένα κλειστό σύστημα σε υποσυστήματα (ΥΣ) Σ_j είναι εύκολο να δείξουμε, με βάση το 2ο Νόμο, ότι η ποσότητα $T_j \equiv (\partial U_j / \partial S_j)_{V_j,N_j}$ είναι η ίδια για όλα τα υποσυστήματα, όταν έχουμε κατάσταση ισορροπίας, και ότι για κατάσταση μη ισορροπίας θα εμφανισθεί ροή θερμότητας από ΥΣ υψηλής T_j προς ΥΣ χαμηλής T_j μέχρι να εξισωθούν όλα τα T_j. Άρα το T_j έχει όλες τις βασικές ιδιότητες της θερμοκρασίας και ορίζεται ως η απόλυτη θερμοκρασία. Με παρόμοιο σκεπτικό ορίζουμε την ποσότητα $\mu_j \equiv (\partial U_j / \partial N_j)_{U_j,V_j}$ ως το λεγόμενο χημικό δυναμικό που έχει τις εξής βασικές ιδιότητες: Είναι το ίδιο για όλα τα υποσυστήματα, όταν έχουμε κατάσταση ισορροπίας, και για κατάσταση μη ισορροπίας θα εμφανισθεί ροή σωματίων από ΥΣ υψηλού μ_j προς ΥΣ χαμηλού μ_j μέχρι να εξισωθούν όλα τα μ_j. Απουσία μεταβαλλόμενου με τη θέση εξωτερικού πεδίου μπορούμε να ορίσουμε την πίεση $P_j \equiv -(\partial U_j / \partial V_j)_{U_j,N_j}$ και να δείξουμε ότι είναι η ίδια για όλα τα υποσυστήματα, όταν έχουμε κατάσταση ισορροπίας, και ότι για κατάσταση μη ισορροπίας θα εμφανισθεί αύξηση του όγκου των ΥΣ υψηλής P_j εις βάρος του όγκου των ΥΣ χαμηλής P_j μέχρι να εξισωθούν όλες οι P_j.

Μπορούμε επίσης να δείξουμε ότι ένα θερμικά μονωμένο σύστημα σε ισορροπία παραμένει σε ισορροπία (και επομένως η εντροπία του δεν αλλάζει) στο όριο που η αλλαγή τού εξωτερικού πεδίου $\lambda(t)$ είναι τόσο αργή, $d\lambda / dt \to 0$, είναι δηλαδή:

$$dS / d\lambda = a d\lambda / dt, \quad a > 0, \, d\lambda / dt \to 0$$

Φυσικά, αν η αλλαγή στο λ δεν είναι επαρκώς αργή, θα υπάρξει αύξηση της εντροπίας βάσει του 2ου Νόμου λόγω μη αντιστρεπτών μεταβολών που θα λάβουν χώρα στο εσωτερικό του Σ.

Θεωρήστε ένα ανοικτό Σ που, όσο είναι σε κατάσταση ισορροπίας, η εσωτερική του ενέργεια U είναι συνάρτηση των S, V, N και ενός ακόμη εξωτερικού πεδίου $\lambda(t)$, $U = f(S,V,N.\,\lambda(t))$. Εάν η μεταβολή του $V(t)$ και του $\lambda(t)$ είναι πολύ αργή το σύστημα θα παραμείνει σε ισορροπία και η πιο γενική μεταβολή της εσωτερικής ενέργειας θα έχει τη μορφή

$$dU = (\partial U / \partial S)_{V,N,\lambda} dS + (\partial U / \partial V)_{S,N,\lambda} dV + (\partial U / \partial \lambda)_{S,V,N} d\lambda + \; + (\partial U / \partial N)_{V,N,\lambda} dN$$

ή

$$dU = TdS - PdV - P_\lambda d\lambda + \mu dN, \;\; P_\lambda \equiv (\partial U / \partial \lambda)_{S,V,N} \qquad (4)$$

Συγκρίνοντας την (4), που ισχύει μόνο για μεταβολές που δεν παράγουν εντροπία εκ του μηδενός (λόγω απουσίας μη αντιστρεπτών διαδικασιών στο εσωτερικό του Σ) με τον 1ο Νόμο, βρίσκουμε $\bar{d}Q = T\bar{d}S_{\iota\sigma o\rho}, \; \bar{d}W = PdV + P_\lambda d\lambda, \; \bar{d}E_m = \mu dN.$

Στη πιο γενική περίπτωση μεταβολών, που παράγουν θετική εντροπία εκ του μηδενός λόγω μη αντιστρεπτών διαδικασιών στο εσωτερικό του Σ, έχουμε ότι η μεταβολή της ολικής εντροπίας αποτελείται από δύο συνιστώσες: $dS = \bar{d}S_{\varepsilon\xi} + \bar{d}S_{\varepsilon\sigma}$, όπου $\bar{d}S_{\varepsilon\xi} \equiv \bar{d}S_{\iota\sigma o\rho} = \bar{d}Q / T$ και $\bar{d}S_{\varepsilon\sigma} \geq 0$ λόγω του δευτέρου νόμου. Σημειώστε ότι το $\bar{d}S_{\varepsilon\xi}$ είναι είτε θετικό είτε αρνητικό ανάλογα του αν το $\bar{d}Q$ είναι θετικό ή αρνητικό. Επομένως και το dS μπορεί να είναι αρνητικό αν $\bar{d}Q/T < 0$ και $\left|\bar{d}Q/T\right| > \bar{d}S_{\varepsilon s}$. Αφού $dS = \bar{d}S_{\varepsilon\xi} + \bar{d}S_{\varepsilon\sigma} \geq \bar{d}Q/T$, ο συνδυασμός του 1ου και του 2ου νόμου μας δίνει την εξής γενική σχέση:

$$dU \leq TdS - \bar{d}W + \bar{d}E_m \qquad (5)$$

όπου η ισότητα ισχύει μόνον όταν δεν υπάρχει παραγωγή εντροπίας στο εσωτερικό του Σ. Αλλιώς ισχύει η ανισότητα.

Με όμοιο σκεπτικό έχουμε τις ακόλουθες σχέσεις για τα διαφορικά των άλλων θερμοδυναμικών δυναμικών, δηλαδή των $H \equiv U + PV$, $F \equiv U - TS$, $G \equiv F + PV$, $\Omega \equiv F - \mu N$:

$$dH \leq TdS + VdP - P_\lambda d\lambda + \bar{d}E_m$$
$$dF \leq -SdT - \bar{d}W + \bar{d}E_m$$
$$dG \leq -SdT + PdV - P_\lambda d\lambda + \bar{d}E_m$$
$$d\Omega \leq -SdT - \bar{d}W - Nd\mu$$

Το μέγιστο έργο που μπορεί κανείς να αντλήσει εκμεταλλευόμενος τη μετάβαση από μια κατάσταση μη ισορροπίας στην ισορροπία δίνεται από τη σχέση $W_{\max} = \Theta_a - \Theta_\tau$, όπου $\Theta = F$ ή $\Theta = G$ ή $\Theta = A$, $A \equiv U + P_0V - T_0S$ ανάλογα τα ποια άλλα μεγέθη διατηρούνται σταθερά. Το $W < W_{\max}$ όταν $\Delta S_{\varepsilon\sigma} > 0$.