

## **ΕΝΤΡΟΠΙΑ-2ος ΘΕΡΜΟΔΥΝΑΜΙΚΟΣ ΝΟΜΟΣ-ΚΥΚΛΟΣ CARNOT**

Η **εντροπία** είναι το φυσικό μέγεθος το οποίο **εκφράζει ποσοτικά το βαθμό αταξίας** μιας κατάστασης ενός θερμοδυναμικού συστήματος.

### **ΣΤΑΤΙΣΤΙΚΟΣ ΟΡΙΣΜΟΣ**

Η εντροπία είναι εκτατική ιδιότητα, δηλαδή η τιμή της εξαρτάται από το μέγεθος του θερμοδυναμικού συστήματος. Ο Boltzmann ορίζει την **εντροπία**  $S$  μιας κατάστασης ενός θερμοδυναμικού συστήματος από τη σχέση:  $S = k \ln p$  όπου  $k = R/N_A$  η σταθερά του Boltzmann και  $p$  η **θερμοδυναμική πιθανότητα** της κατάστασης του συστήματος.

Ως **θερμοδυναμική πιθανότητα** ( $p$ ) μιας μακροκατάστασης ενός απομονωμένου συστήματος πολλών σωματιδίων, ονομάζεται το **πλήθος των μικροκαταστάσεων με τις οποίες μπορεί να εμφανιστεί η δοσμένη μακροκατάσταση**. Η μακροκατάσταση ενός αέριου θερμοδυναμικού συστήματος, είναι η κατάσταση ισορροπίας που περιγράφεται μακροσκοπικά, δηλαδή μέσω του γινομένου πίεσης-όγκου, της θερμοκρασίας και της πυκνότητας του αερίου. Μικροκατάσταση ενός αέριου θερμοδυναμικού συστήματος, είναι η κατάσταση ισορροπίας που περιγράφεται μικροσκοπικά δηλαδή με τις ταχύτητες των μορίων του αερίου. **Κάθε μακροκατάσταση επιτυγχάνεται από περισσότερους από ένα συνδυασμούς τιμών ταχυτήτων των μορίων**. Υπάρχει δηλαδή ένα πλήθος διαφορετικών συνόλων τιμών για τις ταχύτητες των μορίων, οι οποίες μας δίνουν την ίδια μακροσκοπικά κατάσταση. Το πλήθος των συνόλων αυτών, είναι η θερμοδυναμική πιθανότητα.

Την απόλυτη τιμή της εντροπίας **δεν μπορούμε να την υπολογίσουμε** επειδή η κατάσταση μηδενικής εντροπίας ( $S=0$ ) ορίζεται μόνο από την κβαντική στατιστική μηχανική. Μπορούμε μόνο, να υπολογίσουμε τις **μεταβολές της εντροπίας** οι οποίες μας ενδιαφέρουν στην πράξη.

Ένα απομονωμένο σύστημα βρίσκεται σε **κατάσταση ισορροπίας**, όταν όλες οι **μικροσκοπικές καταστάσεις** που είναι συμβατές με τους περιορισμούς που επιβάλλονται στο σύστημα είναι **εξίσου πιθανές**.

Με άλλα λόγια, η **εντροπία** ενός συστήματος αποτελεί ένα **λογαριθμικό μέτρο του πλήθους των μικροσκοπικών καταστάσεων που είναι συμβατές με τους περιορισμούς που επιβάλλονται στο σύστημα**.

Με δεδομένο ότι:

- A) Η κατάσταση ισορροπίας ενός συστήματος είναι η **κατάσταση μέγιστης πιθανότητας**
- B) Η κατάσταση ισορροπίας ενός συστήματος είναι η **κατάσταση μέγιστου βαθμού αταξίας**

συμπεραίνουμε ότι:

**Η εντροπία παρέχει ένα ποσοτικό μέτρο του βαθμού αταξίας του συστήματος.**

Η εντροπία, όπως και η εσωτερική ενέργεια, είναι **καταστατικό μέγεθος** αφού χαρακτηρίζει την κατάσταση ισορροπίας του συστήματος. Η **μεταβολή της εντροπίας** ενός συστήματος κατά τη μετάβασή του από μια καθορισμένη αρχική σε μια καθορισμένη τελική κατάσταση, **δεν εξαρτάται από τον τρόπο μετάβασης** από την αρχική στην τελική κατάσταση, **παρά μόνο από την αρχική και την τελική κατάσταση ισορροπίας**.

Στην πράξη μας ενδιαφέρει η μεταβολή της εντροπίας του συστήματος κατά τη μετάβασή του από μια αρχική σε μια τελική κατάσταση ισορροπίας και όχι η τιμή της εντροπίας στην αρχική και την τελική κατάσταση ισορροπίας.

### ΘΕΡΜΟΔΥΝΑΜΙΚΟΣ ΟΡΙΣΜΟΣ

Για οποιαδήποτε **στοιχειώδη μεταβολή** ενός αέριου θερμοδυναμικού συστήματος, ορίζεται ως **στοιχειώδης μεταβολή της εντροπίας** του συστήματος το πηλίκο:

$$dS = \frac{dQ}{T}$$

Θεωρώντας το ποσό θερμότητας  $dQ$  ικανά μικρό ώστε **να μην αλλάζει η θερμοκρασία  $T$**  του συστήματος.

Για οποιαδήποτε **ανοικτή αντιστρεπτή μεταβολή**, η μεταβολή της εντροπίας του συστήματος υπολογίζεται ως εξής:

$$\Delta S = S_2 - S_1 = \int_1^2 dS = \int_1^2 \frac{dQ}{T}$$

όπου :  $dS$  η στοιχειώδης μεταβολή εντροπίας και  $dQ$  το στοιχειώδες ποσό θερμότητας που ανταλλάσσεται μεταξύ συστήματος και περιβάλλοντος υπό σταθερή θερμοκρασία  $T$ .

Με βάση τον παραπάνω ορισμό εύκολα προκύπτει ότι:

1) Σε οποιαδήποτε **κυκλική αντιστρεπτή μεταβολή**:  $\Delta S = S_2 - S_1 = 0$  αφού  $S_2 = S_1$ .

2) Για **ισόθερμη αντιστρεπτή μεταβολή**:

$$\Delta S = S_2 - S_1 = \int_1^2 \frac{dQ}{T} = \frac{\int_1^2 dQ}{T} = \frac{Q_{1 \rightarrow 2}}{T} = \frac{nRT \ln \frac{V_2}{V_1}}{T} \Leftrightarrow \Delta S = S_2 - S_1 = nR \ln \frac{V_2}{V_1}$$

3) Για **αδιαβατική** αντιστρεπτή μεταβολή:

$$\Delta S = S_2 - S_1 = \int_1^2 \frac{dQ}{T} = 0 \quad \text{αφού σε κάθε στοιχειώδη μεταβολή } dQ=0$$

Η αδιαβατική αντιστρεπτή μεταβολή είναι **ισεντροπική** μεταβολή.

4) Για **ισόχωρη** αντιστρεπτή μεταβολή:

$$\Delta S = S_2 - S_1 = \int_1^2 dS = \int_1^2 \frac{dQ}{T} = \int_1^2 \frac{nC_V dT}{T} = nC_V \int_1^2 \frac{dT}{T} \Leftrightarrow \Delta S = S_2 - S_1 = nC_V \ln \frac{T_2}{T_1}$$

5) Για **ισοβαρή** αντιστρεπτή μεταβολή:

$$\Delta S = S_2 - S_1 = \int_1^2 dS = \int_1^2 \frac{dQ}{T} = \int_1^2 \frac{nC_p dT}{T} = nC_p \int_1^2 \frac{dT}{T} \Leftrightarrow \Delta S = S_2 - S_1 = nC_p \ln \frac{T_2}{T_1}$$

6) **Μη αντιστρεπτές** μεταβολές

Για να υπολογίσουμε τη μεταβολή της εντροπίας ενός συστήματος το οποίο μεταβαίνει από μια αρχική σε μια τελική κατάσταση με μη αντιστρεπτή μεταβολή, **θα βρούμε μια αντιστρεπτή μεταβολή η οποία οδηγεί το σύστημα από την ίδια αρχική στην ίδια τελική κατάσταση και θα υπολογίσουμε τη  $\Delta S = S_2 - S_1 = \int_1^2 dS = \int_1^2 \frac{dQ}{T}$  κατά μήκος αυτής της διαδρομής.** Αυτό ισχύει αφού η εντροπία είναι καταστατικό μέγεθος και η μεταβολή της δεν εξαρτάται από τον τρόπο μετάβασης από την αρχική στην τελική κατάσταση, παρά μόνο από την αρχική και την τελική κατάσταση ισορροπίας.

Στην **ελεύθερη εκτόνωση** αερίου μέσα σε δοχείο με ανένδοτα και αδιαβατικά τοιχώματα, όπου το αέριο από αρχικό όγκο  $V_1$  εκτονώνεται σε τελικό όγκο  $(V_1 + V_2)$  ισχύει:

$$\Delta S = S_2 - S_1 = \int_1^2 \frac{dQ}{T} = \frac{\int_1^2 dQ}{T} = \frac{Q_{1 \rightarrow 2}}{T} = \frac{nRT \ln \frac{V_2 + V_1}{V_1}}{T} \Leftrightarrow \Delta S = S_2 - S_1 = nR \ln \frac{V_2 + V_1}{V_1} > 0$$

αφού το αέριο **μπορεί να οδηγηθεί από την ίδια αρχική στην ίδια τελική κατάσταση με μια ισοδύναμη ισόθερμη αντιστρεπτή εκτόνωση.**

## ΕΝΤΡΟΠΙΑ ΚΑΙ 2ος ΘΕΡΜΟΔΥΝΑΜΙΚΟΣ ΝΟΜΟΣ

Σε οποιαδήποτε μεταβολή συμβαίνει αυθόρμητα στη φύση η ολική εντροπία συστήματος και περιβάλλοντος παραμένει σταθερή ή αυξάνει.

Στο σύμπαν  $\Delta S \geq 0$  για οποιαδήποτε αυθόρμητη μεταβολή.

Η μεταβολή της εντροπίας για ένα σύστημα και το περιβάλλον του, τα οποία θεωρούνται σε σύνολο, είναι θετική και τείνει στο μηδέν όταν η διαδικασία μπορεί να θεωρηθεί αντιστρεπτή:

$$\Delta S_{ολ} \geq 0 \Leftrightarrow \Delta S_{συστηματος} + \Delta S_{περιβαλλοντος} \geq 0$$

Η ανισότητα ισχύει για μη αντιστρεπτές διαδικασίες ενώ η ισότητα για αντιστρεπτές

## ΕΝΤΡΟΠΙΑ ΚΑΙ ΙΚΑΝΟΤΗΤΑ ΠΑΡΑΓΩΓΗΣ ΕΡΓΟΥ

Μια μηχανή Carnot λειτουργεί μεταξύ των θερμοκρασιών  $T_h$  και  $T_c$ . Ο συντελεστής απόδοσης της μηχανής είναι:  $e = \frac{W}{Q_h} = 1 - \frac{T_c}{T_h}$ . Το ωφέλιμο έργο που παράγεται από ένα ποσό θερμότητας  $Q_h$  είναι ίσο με:  $W = e \cdot Q_h$ .

Μια αυθόρμητη μεταβολή (θερμικές απώλειες της θερμής δεξαμενής) προκαλεί ελάττωση της θερμοκρασίας της θερμής δεξαμενής:  $T_h' < T_h$ . Αυτό συνεπάγεται ελάττωση του νέου συντελεστή απόδοσης της μηχανής και ταυτόχρονη ελάττωση του ωφέλιμου έργου από το ίδιο ποσό θερμότητας  $Q_h$ :  $e' < e \Leftrightarrow e' \cdot Q_h < e \cdot Q_h \Leftrightarrow W' < W$

**Δύο ίσα ποσά θερμότητας σε διαφορετικές θερμοκρασίες έχουν διαφορετική ικανότητα παραγωγής έργου.** ( Δείτε την ανάρτηση: «[Η ενέργεια διατηρείται, αλλά και υποβαθμίζεται](#)» του Διονύση Μάργαρη) .

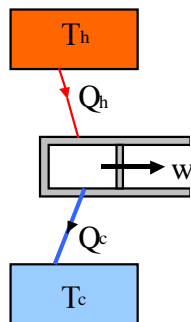
Η γνώση της ενέργειας ενός συστήματος δεν είναι αρκετή για να γνωρίζουμε το έργο που μπορούμε να πάρουμε από το σύστημα. Η εντροπία μετράει την «ποιότητα» της ενέργειας. Όσο μεγαλώνει με αυθόρμητες μεταβολές η εντροπία ενός συστήματος, τόσο μειώνεται η ικανότητα παραγωγής έργου από το σύστημα αυτό, για το ίδιο δαπανούμενο ποσό θερμότητας.

Οι διαδικασίες που μπορούν να γίνουν αυθόρμητα σε ένα απομονωμένο σύστημα, είναι εκείνες οι οποίες οδηγούν προς μια κατάσταση μεγαλύτερης αταξίας και άρα

μεγαλύτερης εντροπίας. Η αύξηση της εντροπίας του συστήματος έχει σαν συνέπεια την υποβάθμιση της ενέργειάς του.

## 2ος ΘΕΡΜΟΔΥΝΑΜΙΚΟΣ ΝΟΜΟΣ- ΔΙΑΤΥΠΩΣΗ KELVIN-PLANCK

Είναι αδύνατο να κατασκευαστεί θερμική μηχανή, η οποία να μετατρέπει όλη την προσφερόμενη θερμότητα  $Q_h$  σε ωφέλιμο μηχανικό έργο  $W$ .



Έστω ότι ήταν δυνατή η πλήρης μετατροπή της προσφερόμενης θερμότητας σε ωφέλιμο μηχανικό έργο:  $W = Q_h$ . Τότε δε θα υπήρχε ψυχρή δεξαμενή,  $Q_c = 0$ , και το σύστημα θα περιελάμβανε μόνο τη θερμή δεξαμενή και το αέριο της μηχανής.

Η ολική μεταβολή της εντροπίας του συστήματος τότε, εκφράζεται:  $\Delta S_{ολ} = \Delta S_1 + \Delta S_{αερ}$

όπου:  $\Delta S_1 = -\frac{Q_h}{T_h}$  η μεταβολή εντροπίας της δεξαμενής υψηλής θερμοκρασίας ( $Q_h > 0$ )

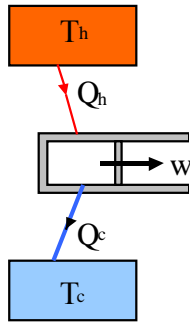
και  $\Delta S_{αερ} = 0$  αφού κατά τη διάρκεια της κυκλικής μεταβολής οι ιδιότητες του αερίου της μηχανής μένουν αμετάβλητες.

Άρα:  $\Delta S_{ολ} = \Delta S_1 + \Delta S_{αερ} = -\frac{Q_h}{T_h} + 0 = -\frac{Q_h}{T_h} < 0$  πράγμα αδύνατο.

Βλέπουμε λοιπόν ότι η διατύπωση των Kelvin-Planck για το 2ο θερμοδυναμικό νόμο είναι άμεση συνέπεια του ότι πρέπει στο σύμπαν  $\Delta S \geq 0$  για οποιαδήποτε μεταβολή.

## ΚΥΚΛΟΣ CARNOT ΚΑΙ 2ος ΘΕΡΜΟΔΥΝΑΜΙΚΟΣ ΝΟΜΟΣ

Να δείξετε ότι ο μέγιστος θεωρητικός συντελεστής απόδοσης μιας μηχανής που λειτουργεί αντιστρεπτά μεταξύ των θερμοκρασιών  $T_h$ ,  $T_c$  όπου  $T_h > T_c$ , είναι ο συντελεστής απόδοσης της μηχανής Carnot που λειτουργεί μεταξύ των ίδιων θερμοκρασιών:  $e = 1 - (T_c / T_h)$



Το σύστημα αποτελείται από τη θερμή δεξαμενή σταθερής θερμοκρασίας  $T_h$ , τη ψυχρή δεξαμενή σταθερής θερμοκρασίας  $T_c$  και το αέριο της μηχανής. Για την ολική μεταβολή της εντροπίας του συστήματος ισχύει:

$$\Delta S_{ολ} = \Delta S_1 + \Delta S_2 + \Delta S_{αερ} \geq 0 \quad (1)$$

Όμως:

$$\Delta S_1 = -\frac{Q_h}{T_h} \quad \text{όπου } Q_h > 0, \text{ η μεταβολή εντροπίας της θερμής δεξαμενής}$$

$$\Delta S_2 = \frac{|Q_c|}{T_c} \quad \text{όπου } Q_c < 0, \text{ η μεταβολή εντροπίας της ψυχρής δεξαμενής}$$

$\Delta S_{αερ} = 0$  αφού κατά τη διάρκεια της κυκλικής μεταβολής οι ιδιότητες του αερίου της μηχανής μένουν αμετάβλητες.

Αντικαθιστώντας στην (1) έχουμε:

$$\Delta S_{ολ} = -\frac{Q_h}{T_h} + \frac{|Q_c|}{T_c} \geq 0 \quad (2)$$

Ο συντελεστής απόδοσης ορίζεται:

$$e = \frac{W}{Q_h} = \frac{Q_h - |Q_c|}{Q_h} = 1 - \frac{|Q_c|}{Q_h} \Leftrightarrow |Q_c| = (1-e)Q_h$$

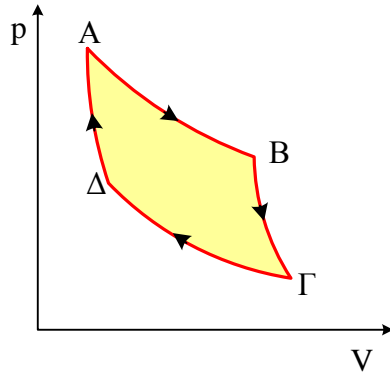
Αντικαθιστώντας στη (2) έχουμε:

$$\Delta S_{ολ} = -\frac{Q_h}{T_h} + \frac{(1-e)Q_h}{T_c} \geq 0 \Leftrightarrow -\frac{1}{T_h} + \frac{1}{T_c} - \frac{e}{T_c} \geq 0 \Leftrightarrow \frac{e}{T_c} \leq \frac{1}{T_c} - \frac{1}{T_h} \Leftrightarrow e \leq \frac{T_h - T_c}{T_h} \Leftrightarrow e \leq 1 - \frac{T_c}{T_h}$$

Άρα ο μέγιστος θεωρητικός συντελεστής απόδοσης μιας μηχανής που λειτουργεί αντιστρεπτά μεταξύ των θερμοκρασιών  $T_h$ ,  $T_c$  όπου  $T_h > T_c$ , δίνεται από τη σχέση:

$$e_{\max} = 1 - \frac{T_c}{T_h} \quad (3)$$

Ο κύκλος που εκτελεί το αέριο της μηχανής Carnot σε άξονες p-V δίνεται στο επόμενο σχήμα:



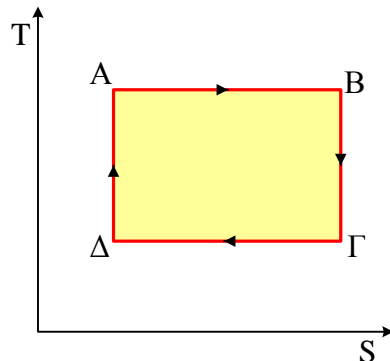
όπου: AB: **ισόθερμη εκτόνωση** στη θερμοκρασία  $T_h$  της θερμής δεξαμενής

BΓ: **αδιαβατική ψύξη** από  $T_h$  σε  $T_c$

ΓΔ: **ισόθερμη συμπίεση** στη θερμοκρασία  $T_c$  της ψυχρής δεξαμενής

ΔA: **αδιαβατική θέρμανση** από  $T_c$  σε  $T_h$

Ο ίδιος κύκλος σε άξονες T-S , θερμοκρασίας-εντροπίας παριστάνεται:



Θυμίζω ότι κατά τη διάρκεια της αδιαβατικής η εντροπία παραμένει σταθερή.

Το **εμβαδό** στο παραπάνω διάγραμμα ισούται με τη **θερμότητα που ανταλλάσσει** το αέριο με το περιβάλλον του κατά τη διάρκεια της κυκλικής μεταβολής, αφού  $T \cdot dS = dQ$

Άρα: 
$$Q_{ολ} = W = (T_h - T_c)(S_B - S_A)$$

Η **προσφερόμενη θερμότητα** στο αέριο κατά τη διάρκεια της κυκλικής μεταβολής από τη θερμή δεξαμενή είναι ίση με:

$$Q_h = T_h(S_B - S_A)$$

Ο συντελεστής απόδοσης της μηχανής Carnot υπολογίζεται από τη σχέση:

$$e_c = \frac{W}{Q_h} = \frac{(T_h - T_c)(S_B - S_A)}{T_h(S_B - S_A)} \Leftrightarrow e_c = \frac{T_h - T_c}{T_h} \Leftrightarrow e_c = 1 - \frac{T_c}{T_h} \quad (4)$$

Από (3) , (4) προκύπτει ότι:

$$e_c = e_{\max} = 1 - \frac{T_c}{T_h}$$

Θοδωρής Παπασγουρίδης

[parasgou@gmail.com](mailto:parasgou@gmail.com)