

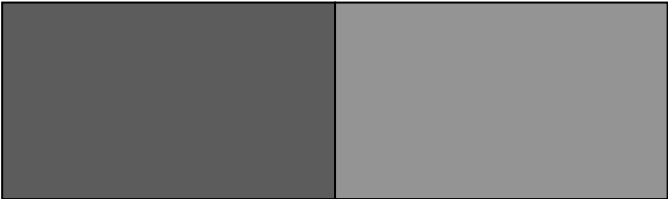
Ο δεύτερος νόμος της θερμοδυναμικής

Ο δεύτερος νόμος της θερμοδυναμικής

Γιατί χρειαζόμαστε ένα δεύτερο νόμο ;

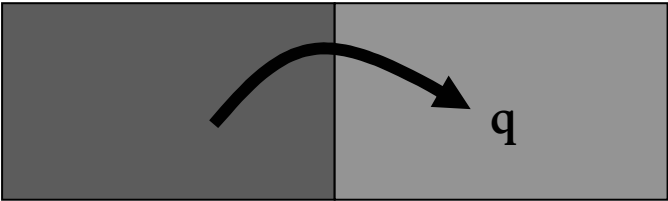
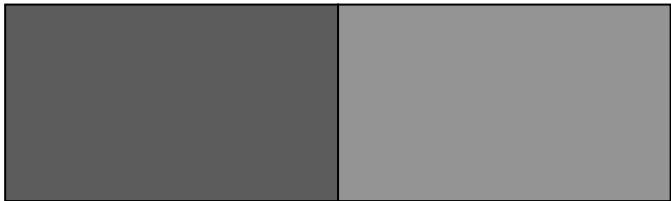
Ζεστό, Τζ

Κρύο, Τι



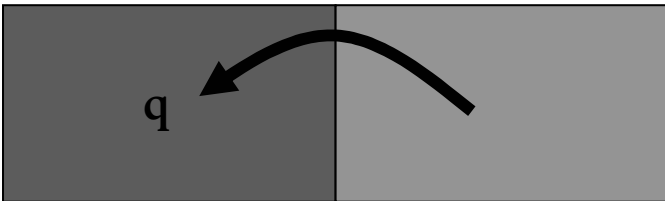
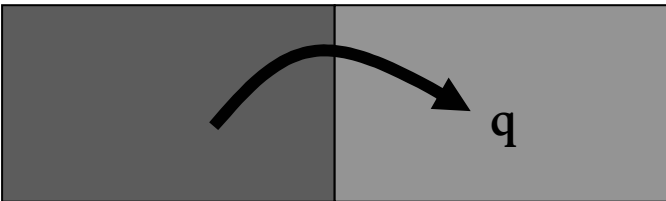
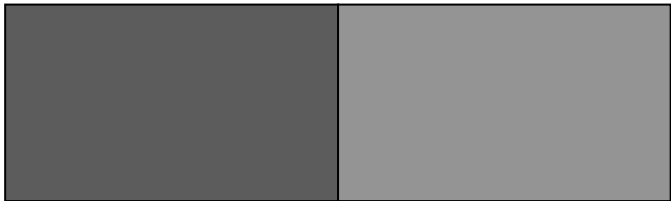
Ζεστό, T_{ζ}

Κρύο, T_{χ}



Ζεστό, $T_ζ$

Κρύο, $T_κ$



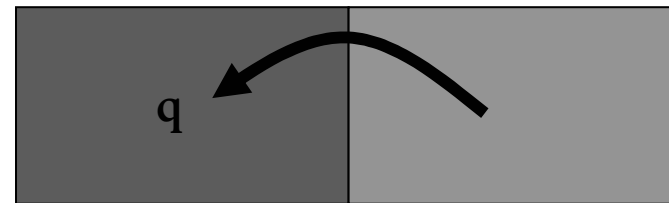
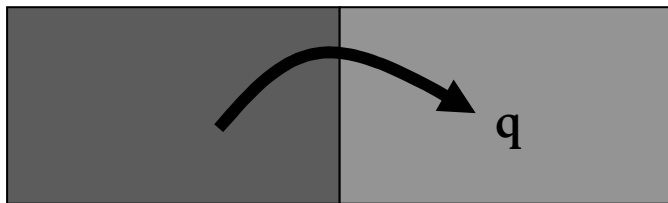
$T_ε$ $T_ε$

Πιο ζεστό Πιο κρύο

Σύμφωνα με τον πρώτο νόμο της
θερμοδυναμικής και οι δύο μεταβολές είναι
εφικτές.

Ζεστό, $T_ζ$

Κρύο, $T_κ$



$T_ε$ $T_ε$

Πιο ζεστό Πιο κρύο

Ο δεύτερος νόμος της θερμοδυναμικής

Γιατί χρειαζόμαστε ένα δεύτερο νόμο ;

Ο πρώτος νόμος καθορίζει αν μια μεταβολή είναι εφικτή ΑΛΛΑ δεν μας δίνει καμιά πληροφορία για το εάν αυτή η μεταβολή θα παρατηρηθεί.

Ο δεύτερος νόμος της θερμοδυναμικής

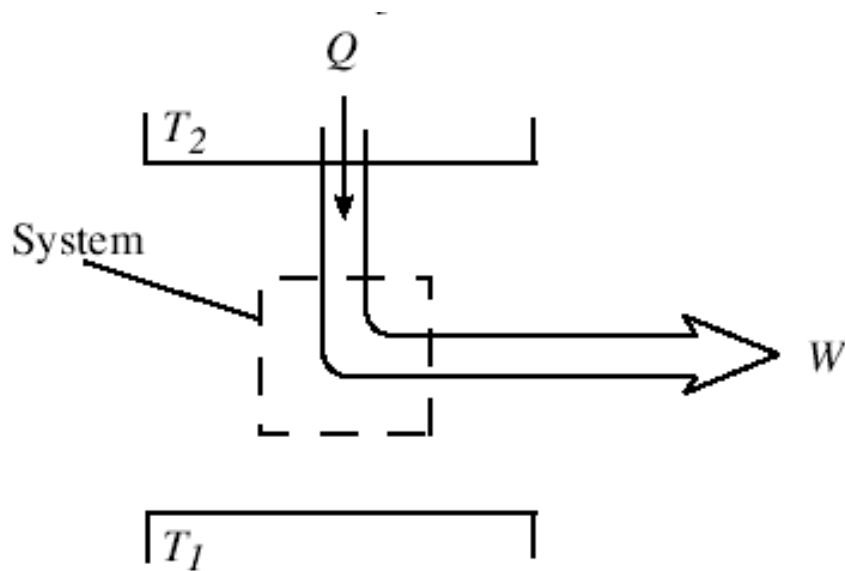
Γιατί χρειαζόμαστε ένα δεύτερο νόμο ;

Ο πρώτος νόμος καθορίζει αν μια μεταβολή είναι εφικτή ΑΛΛΑ δεν μας δίνει καμιά πληροφορία για το εάν αυτή η μεταβολή θα παρατηρηθεί.

Ο δεύτερος νόμος καθορίζει ποιά είναι η αυθόρμητη διεύθυνση μιας μεταβολής.

Ο δεύτερος νόμος της θερμοδυναμικής

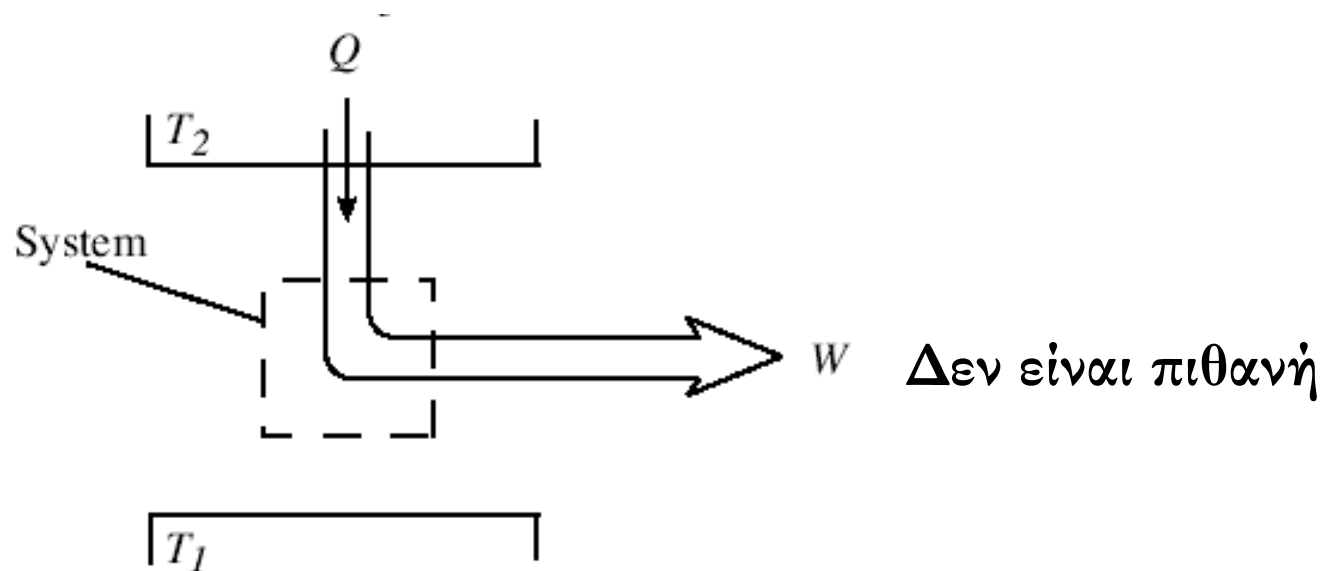
1. Έκφραση Kelvin-Planck



Ο δεύτερος νόμος της θερμοδυναμικής

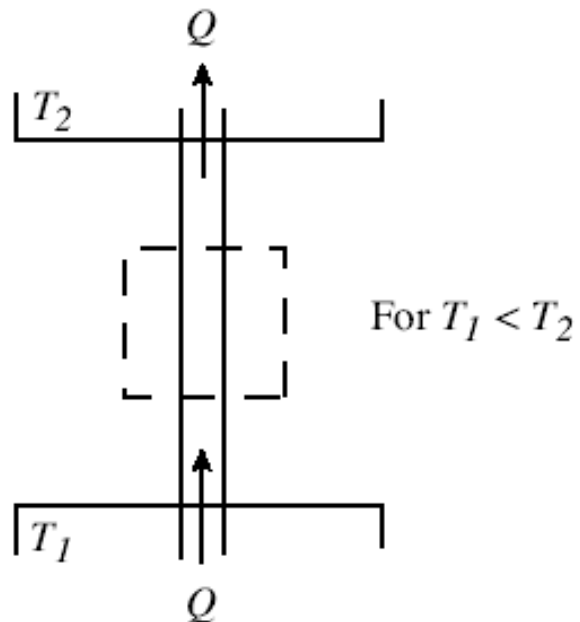
1. Έκφραση Kelvin-Planck

Δεν είναι πιθανή μια μεταβολή που το μόνο της αποτέλεσμα είναι απορρόφηση θερμότητας από μία δεξαμενή και η μετατροπή της σε έργο.



Ο δεύτερος νόμος της θερμοδυναμικής

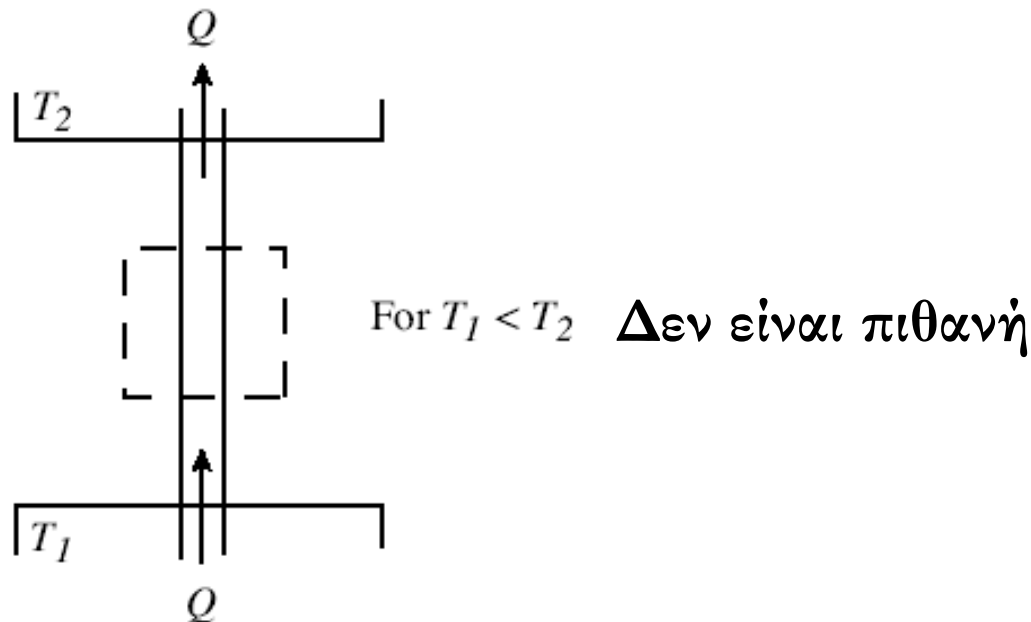
2. Έκφραση Clausius



Ο δεύτερος νόμος της θερμοδυναμικής

2. Έκφραση Clausius

Δεν είναι πιθανή μία μεταβολή που το μόνο της αποτέλεσμα είναι η μεταφορά θερμότητας από ένα κρύο σε ένα ζεστό σώμα.



Ο δεύτερος νόμος της θερμοδυναμικής

3. Μια ποσοτική έκφραση

Ορίζεται μια καινούρια θερμοδυναμική συνάρτηση του συστήματος που ονομάζεται εντροπία S .

Ο δεύτερος νόμος της θερμοδυναμικής

3. Μια ποσοτική έκφραση

Ορίζεται μια καινούρια θερμοδυναμική συνάρτηση του συστήματος που ονομάζεται εντροπία S .

Η εντροπία θεωρείται μέτρο της υποβάθμισης της ποιότητας της ενέργειας που προκαλείται από τις αυθόρμητες μεταβολές.

Ο δεύτερος νόμος της θερμοδυναμικής

3. Μια ποσοτική έκφραση

Ορίζεται μια καινούρια θερμοδυναμική συνάρτηση του συστήματος που ονομάζεται εντροπία S .

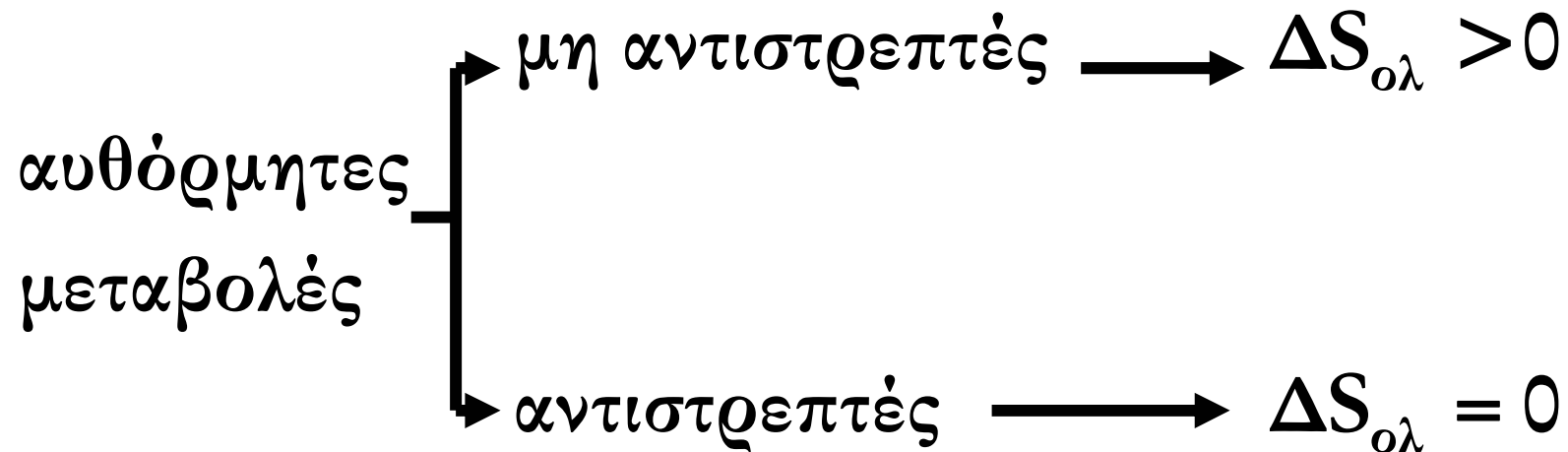
Η εντροπία θεωρείται μέτρο της υποβάθμισης της ποιότητας της ενέργειας που προκαλείται από τις αυθόρμητες μεταβολές.

Οι αυθόρμητες μεταβολές προκαλούν αύξηση της αταξίας που ποσοτικά περιγράφεται ως

$$\Delta S_{ολ} \geq 0$$

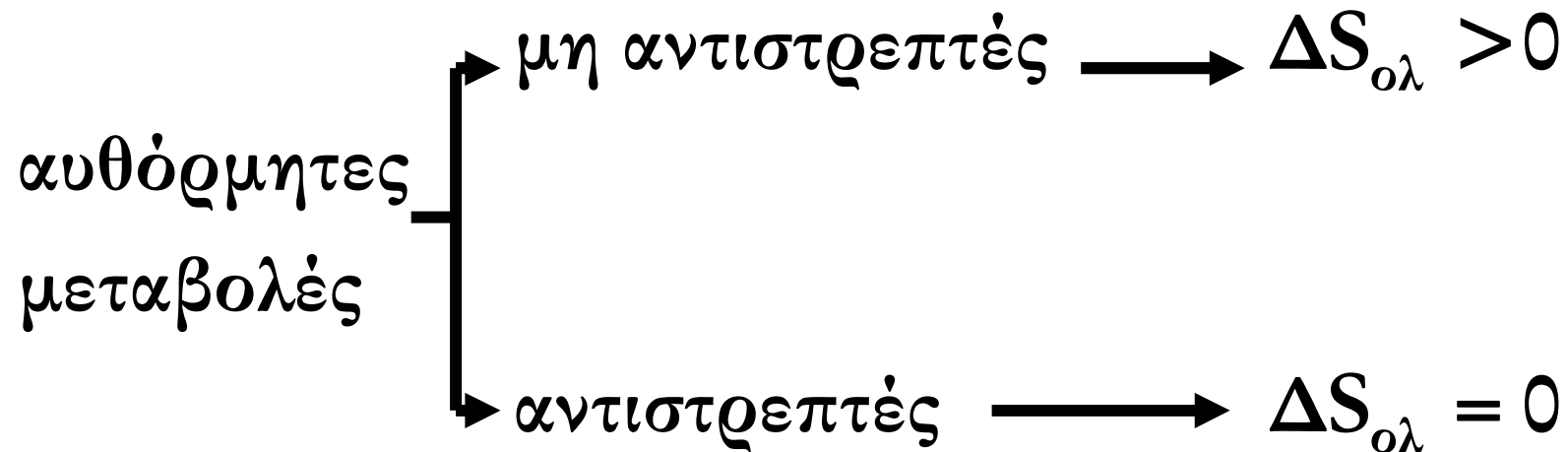
Ο δεύτερος νόμος της θερμοδυναμικής

3. Μια ποσοτική έκφραση



Ο δεύτερος νόμος της θερμοδυναμικής

3. Μια ποσοτική έκφραση



Μια μεταβολή είναι αυθόρμητη όταν η **ΟΛΙΚΗ** μεταβολή της εντροπίας είναι θετική ή μηδέν :

$$\Delta S_{univ} \geq 0$$

Ο δεύτερος νόμος της θερμοδυναμικής

3. Μια ποσοτική έκφραση

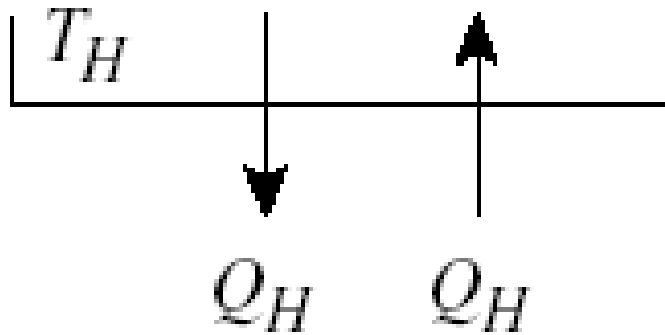
Ορίζεται μια καινούρια θερμοδυναμική συνάρτηση του συστήματος που ονομάζεται εντροπία S .

Η μεταβολή της εντροπίας κλειστού συστήματος ορίζεται ως :

$$dS = dq_{\text{rev}}/T$$

Υπολογισμός των μεταβολών της εντροπίας

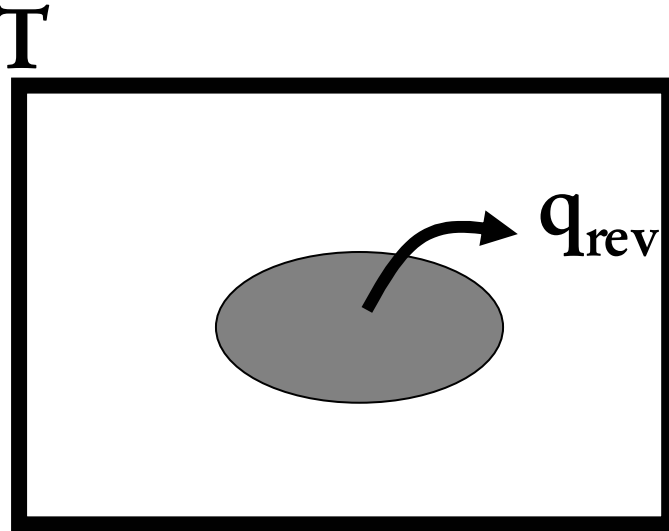
Ροή θερμότητας από ή προς δεξαμενή θερμότητας.



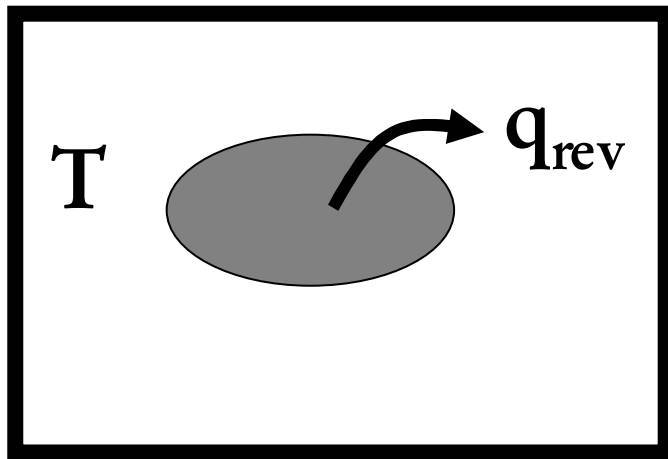
$$dS = dq_H / T_H$$

Ολική μεταβολή εντροπίας αντιστρεπτής μεταβολής

Χρησιμοποιώντας τον ποσοτικό ορισμό της εντροπίας μπορείτε να δείξετε ότι σε ένα σύστημα που υφίσταται μια αντιστρεπτή μεταβολή είναι $dS_{ολ} = 0$;

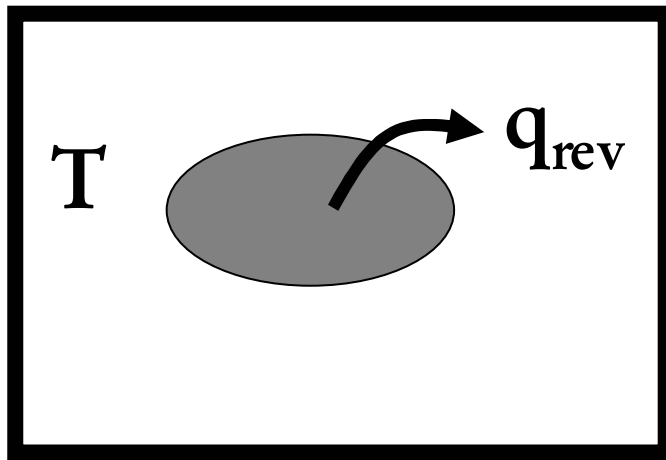


Ολική μεταβολή εντροπίας αντιστρεπτής μεταβολής



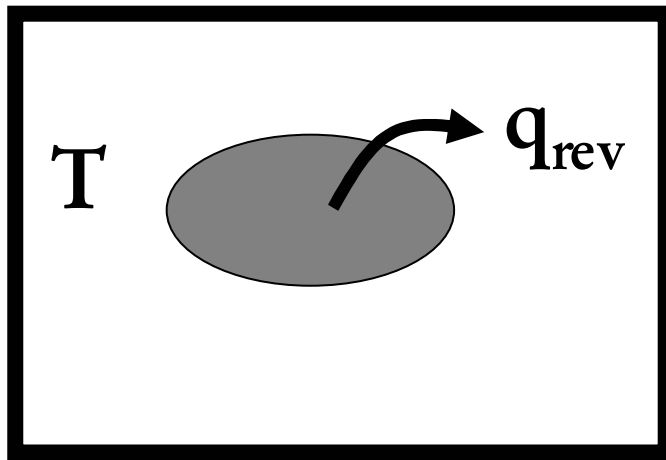
$$dS_{\text{ολ}} = dS_{\text{sys}} + dS_{\text{env}}$$

Ολική μεταβολή εντροπίας αντιστρεπτής μεταβολής



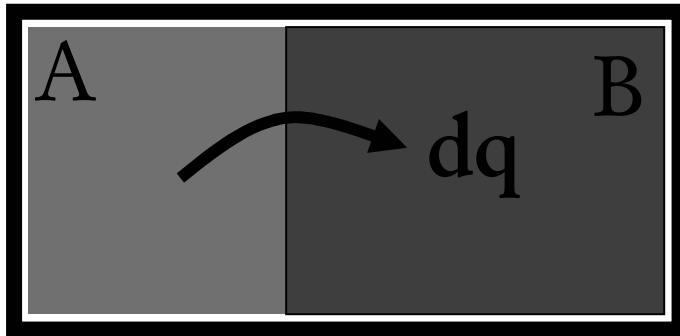
$$dS_{ολ} = dS_{sys} + dS_{env} = (-dq_{rev}/T) + (dq_{rev}/T)$$

Ολική μεταβολή εντροπίας αντιστρεπτής μεταβολής



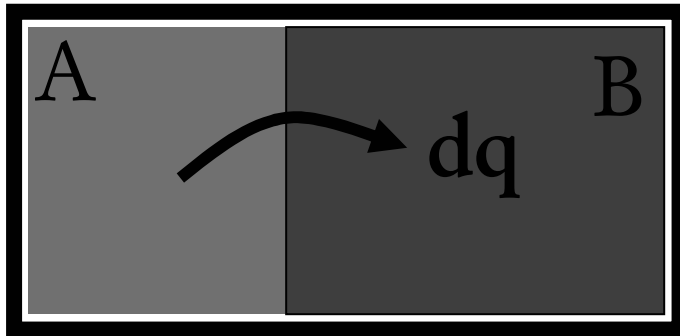
$$dS_{ολ} = dS_{sys} + dS_{env} = (-dq_{rev}/T) + (dq_{rev}/T) = 0$$

Μεταβολή εντροπίας σύνθετου απομονωμένου συστήματος



Θεωρούμε κάθε σώμα ως δεξαμενή θερμότητας θερμοκρασίας T_A , T_B αντίστοιχα ($T_A > T_B$).

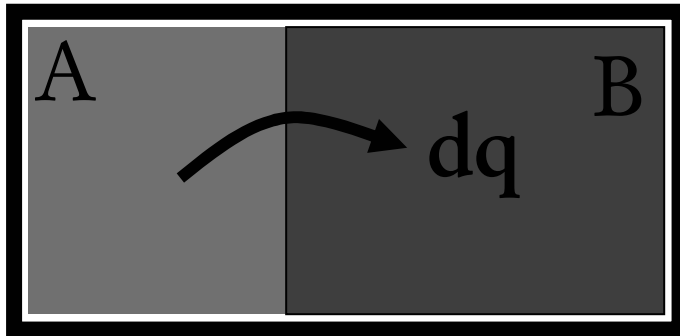
Μεταβολή εντροπίας σύνθετου απομονωμένου συστήματος



Θεωρούμε κάθε σώμα ως δεξαμενή θερμότητας θερμοκρασίας T_A , T_B αντίστοιχα ($T_A > T_B$).

$$dS_{AB} = dS_A + dS_B$$

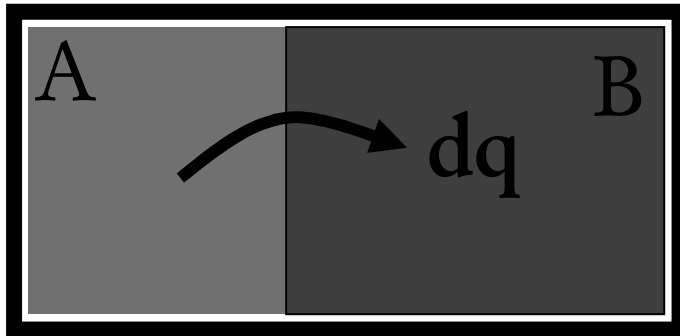
Μεταβολή εντροπίας σύνθετου απομονωμένου συστήματος



Θεωρούμε κάθε σώμα ως δεξαμενή θερμότητας θερμοκρασίας T_A , T_B αντίστοιχα ($T_A > T_B$).

$$dS_{AB} = dS_A + dS_B = (-dq/T_A) + (dq/T_B)$$

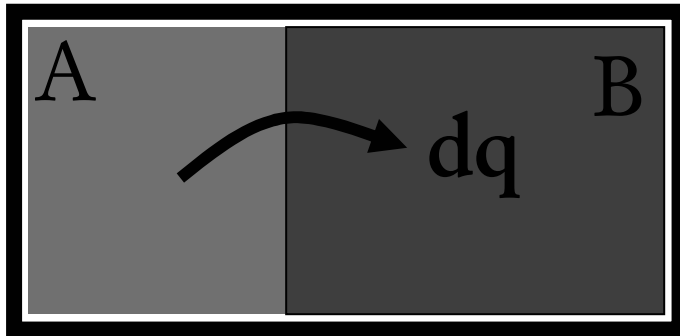
Μεταβολή εντροπίας σύνθετου απομονωμένου συστήματος



Θεωρούμε κάθε σώμα ως δεξαμενή θερμότητας θερμοκρασίας T_A , T_B αντίστοιχα ($T_A > T_B$).

$$dS_{AB} = dS_A + dS_B = (-dq/T_A) + (dq/T_B) =$$
$$(-dq T_B/T_A T_B) + (dq T_A/T_A T_B) =$$

Μεταβολή εντροπίας σύνθετου απομονωμένου συστήματος



Θεωρούμε κάθε σώμα ως δεξαμενή θερμότητας θερμοκρασίας T_A , T_B αντίστοιχα ($T_A > T_B$).

$$\begin{aligned}dS_{AB} &= dS_A + dS_B = (-dq/T_A) + (dq/T_B) = \\ &(-dq T_B/T_A T_B) + (dq T_A/T_A T_B) = \\ &dq (T_A - T_B) / T_A T_B > 0\end{aligned}$$

Απαντήστε στις ερωτήσεις

1. Ποια είναι η διαφορά ανάμεσα στις έννοιες ισοεντροπικός και αδιαβατικός ;

Απαντήστε στις ερωτήσεις

1. Ποια είναι η διαφορά ανάμεσα στις έννοιες ισοεντροπικός και αδιαβατικός ;
2. Θα μπορούσε σε μια αυθόρμητη μεταβολή η μεταβολή της εντροπίας ενός συστήματος να είναι αρνητική ;

Απαντήστε στις ερωτήσεις

1. Ποια είναι η διαφορά ανάμεσα στις έννοιες ισοεντροπικός και αδιαβατικός ;
2. Θα μπορούσε σε μια αυθόρμητη μεταβολή η μεταβολή της εντροπίας ενός συστήματος να ήταν αρνητική ;
3. Ποιά είναι η μεταβολή της εντροπίας ενός συστήματος που υφίσταται κυκλική μεταβολή ;

Εντροπία

Έστω ότι η θερμότητα τήξης του πάγου σε πίεση 1 atm και θερμοκρασία 0 °C είναι 1500 cal/mol και η θερμότητα εξάτμισης του νερού σε πίεση 1 atm και θερμοκρασία 100 °C είναι 10000 cal/mol. Θεωρείστε μια μέση θερμοχωρητικότητα για το νερό ίση με 20 cal/K mol σε πίεση 1 atm μεταξύ 0 °C και 100 °C.

Υπολογίστε τη μεταβολή της εντροπίας κατά τη μετατροπή 1 mol πάγου από 1 atm, 0 °C σε αέριο σε 1 atm, 100 °C.

Κριτήρια αυθόρμητης μεταβολής

$$dS_{ολ} \geq 0 \Leftrightarrow dS_{sys} + dS_{env} \geq 0$$

Κριτήρια αυθόρμητης μεταβολής
σε ένα σύστημα που βρίσκεται σε θερμική ισορροπία
με το περιβάλλον

$T dS \geq dq$ (1) Ανισότητα Clausius

Για μεταβολή που γίνεται υπό σταθερή πίεση :

$$dH = dq \quad (5)$$

Κριτήρια αυθόρμητης μεταβολής
σε ένα σύστημα που βρίσκεται σε θερμοκή ισορροπία
με το περιβάλλον

$$T dS \geq dq \quad (1) \text{ Ανισότητα Clausius}$$

Για μεταβολή που γίνεται υπό σταθερή πίεση :

$$dH = dq \quad (5)$$

$$(1), (5) \Rightarrow \boxed{T dS \geq dH} \quad (6)$$

Κριτήρια αυθόρμητης μεταβολής
σε ένα σύστημα που βρίσκεται σε θερμοκή ισορροπία
με το περιβάλλον

$G = H - TS$ συνάρτηση Gibbs

Κριτήρια αυθόρμητης μεταβολής
σε ένα σύστημα που βρίσκεται σε θερμοκή ισορροπία
με το περιβάλλον

$G = H - TS$ συνάρτηση Gibbs

$$dG = (\partial G / \partial H) dH + (\partial G / \partial T) dT + (\partial G / \partial S) dS$$

Για ισόθερμη μεταβολή :

Κριτήρια αυθόρμητης μεταβολής
σε ένα σύστημα που βρίσκεται σε θερμοκή ισορροπία
με το περιβάλλον

$G = H - TS$ συνάρτηση Gibbs

$$dG = (\partial G / \partial H) dH + (\partial G / \partial T) dT + (\partial G / \partial S) dS$$

Για ισόθερμη μεταβολή :

$$dG = (\partial G / \partial H) dH + (\partial G / \partial S) dS \Leftrightarrow$$

Κριτήρια αυθόρμητης μεταβολής
σε ένα σύστημα που βρίσκεται σε θερμοκή ισορροπία
με το περιβάλλον

$G = H - TS$ συνάρτηση Gibbs

$$dG = (\partial G / \partial H) dH + (\partial G / \partial T) dT + (\partial G / \partial S) dS$$

Για ισόθερμη μεταβολή :

$$dG = (\partial G / \partial H) dH + (\partial G / \partial S) dS \Leftrightarrow$$

$$dG = dH - TdS \quad (7)$$

Κριτήρια αυθόρμητης μεταβολής

σε ένα σύστημα που βρίσκεται σε θερμοκή ισορροπία
με το περιβάλλον

$$G = H - TS \quad \text{συνάρτηση Gibbs}$$

$$dG = (\partial G / \partial H) dH + (\partial G / \partial T) dT + (\partial G / \partial S) dS$$

Για ισόθερμη μεταβολή :

$$dG = (\partial G / \partial H) dH + (\partial G / \partial S) dS \Leftrightarrow$$

$$dG = dH - TdS \quad (7)$$

$$(6),(7) \Rightarrow T dS - dH \geq 0 \Leftrightarrow dH - TdS \leq 0 \Leftrightarrow$$

$$(dG)_{T,p} \leq 0$$

Κριτήρια αυθόρμητης μεταβολής

σε ένα σύστημα που βρίσκεται σε θερμική ισορροπία
με το περιβάλλον

$$G = H - TS \quad \text{συνάρτηση Gibbs}$$

$$dG = (\partial G / \partial H) dH + (\partial G / \partial T) dT + (\partial G / \partial S) dS$$

Για ισόθερμη μεταβολή :

$$dG = (\partial G / \partial H) dH + (\partial G / \partial S) dS \Leftrightarrow$$

$$dG = dH - TdS \quad (7)$$

$$(6),(7) \Rightarrow T dS - dH \geq 0 \Leftrightarrow dH - TdS \leq 0 \Leftrightarrow$$

$$(dG)_{T,p} \leq 0$$

κριτήριο για το αυθόρμητο μιας μεταβολής που
γίνεται υπό σταθερή θερμοκρασία και πίεση.

Φυσική σημασία της συνάρτησης Gibbs

$$G = H - TS$$

Για να είναι μια ισόθερμη, ισοβαρής μεταβολή αυθόρμητη πρέπει :

$$\Delta G \leq 0 \Leftrightarrow \Delta H - T\Delta S \leq 0$$

Η τάση για μικρότερες τιμές της ελεύθερης ενέργειας του συστήματος οφείλεται αποκλειστικά στη τάση για μεγαλύτερες τιμές της συνολικής εντροπίας.

Φυσική σημασία της συνάρτησης Gibbs : χημικές αντιδράσεις

$$G = H - TS$$

Για να είναι μια χημική αντίδραση αυθόρμητη υπό σταθερή θερμοκρασία και πίεση πρέπει :

$$\Delta G \leq 0 \Leftrightarrow \Delta H - T\Delta S \leq 0$$

$$\text{Όπου } \Delta G = G_{\text{προϊόντων}} - G_{\text{αντιδρώντων}}$$

$$\text{Ενδόθερμη αντίδραση : } \Delta H - T \Delta S \leq 0 \Leftrightarrow$$

Φυσική σημασία της συνάρτησης Gibbs : χημικές αντιδράσεις

$$G = H - TS$$

Για να είναι μια χημική αντίδραση αυθόρμητη υπό σταθερή θερμοκρασία και πίεση πρέπει :

$$\Delta G \leq 0 \Leftrightarrow \Delta H - T\Delta S \leq 0$$

$$\text{Όπου } \Delta G = G_{\text{προϊόντων}} - G_{\text{αντιδρώντων}}$$

$$\text{Ενδόθερμη αντίδραση : } \Delta H - T \Delta S \leq 0 \Leftrightarrow$$

Φυσική σημασία της συνάρτησης Gibbs : χημικές αντιδράσεις

$$G = H - TS$$

Για να είναι μια χημική αντίδραση αυθόρμητη υπό σταθερή θερμοκρασία και πίεση πρέπει :

$$\Delta G \leq 0 \Leftrightarrow \Delta H - T \Delta S \leq 0$$

$$\text{Όπου } \Delta G = G_{\text{προϊόντων}} - G_{\text{αντιδρώντων}}$$

$$\text{Ενδόθερμη αντίδραση : } \Delta H - T \Delta S \leq 0 \Leftrightarrow$$

$$\Leftrightarrow \begin{cases} \Delta S \geq 0 \\ T \Delta S \geq \Delta H \Leftrightarrow \Delta S \geq \Delta H/T \end{cases}$$

Φυσική σημασία της συνάρτησης Gibbs : χημικές αντιδράσεις

$$G = H - TS$$

Για να είναι μια χημική αντίδραση αυθόρμητη υπό σταθερή θερμοκρασία και πίεση πρέπει :

$$\Delta G \leq 0 \Leftrightarrow \Delta H - T \Delta S \leq 0$$

$$\text{Όπου } \Delta G = G_{\text{προϊόντων}} - G_{\text{αντιδρώντων}}$$

$$\text{Εξώθερμη αντίδραση : } \Delta H - T \Delta S \leq 0 \Leftrightarrow$$

Φυσική σημασία της συνάρτησης Gibbs : χημικές αντιδράσεις

$$G = H - TS$$

Για να είναι μια χημική αντίδραση αυθόρμητη υπό σταθερή θερμοκρασία και πίεση πρέπει :

$$\Delta G \leq 0 \Leftrightarrow \Delta H - T \Delta S \leq 0$$

$$\text{Όπου } \Delta G = G_{\text{προϊόντων}} - G_{\text{αντιδρώντων}}$$

$$\text{Εξώθερμη αντίδραση : } \Delta H - T \Delta S \leq 0 \Leftrightarrow$$

Φυσική σημασία της συνάρτησης Gibbs : χημικές αντιδράσεις

$$G = H - TS$$

Για να είναι μια χημική αντίδραση αυθόρμητη υπό σταθερή θερμοκρασία και πίεση πρέπει :

$$\Delta G \leq 0 \Leftrightarrow \Delta H - T \Delta S \leq 0$$

$$\text{Όπου } \Delta G = G_{\text{προϊόντων}} - G_{\text{αντιδρώντων}}$$

Εξώθερμη αντίδραση : $\Delta H - T \Delta S \leq 0 \Leftrightarrow$

$$\Delta S \geq 0 \quad \text{ή} \quad \begin{cases} \Delta S \leq 0 \\ T \Delta S \leq \Delta H \Leftrightarrow \Delta S \leq \Delta H/T \end{cases}$$

Φυσική σημασία της συνάρτησης Gibbs

$$G = H - TS$$

Η μεταβολή της συνάρτησης Gibbs (ΔG) σε μιά ισόθερμη, ισοβαρή διεργασία ισούται με το μέγιστο μη- p , V έργο που μπορεί να προσφερθεί στο ή μπορεί να παραχθεί από το σύστημα.

Συνδυασμός του πρώτου και του δεύτερου νόμου

$$dU = dq + dw \quad (1)$$

Συνδυασμός του πρώτου και του δεύτερου νόμου

$$dU = dq + dw \quad (1)$$

$$\text{για αντιστρεπτή μεταβολή : } dw = - p dV \quad (2)$$

Συνδυασμός του πρώτου και του δεύτερου νόμου

$$dU = dq + dw \quad (1)$$

$$\text{για αντιστρεπτή μεταβολή : } dw = - p dV \quad (2)$$

$$(1), (2) \Rightarrow dU = dq_{\text{rev}} - p dV \quad (3)$$

Συνδυασμός του πρώτου και του δεύτερου νόμου

$$dU = dq + dw \quad (1)$$

$$\text{για αντιστρεπτή μεταβολή : } dw = - p dV \quad (2)$$

$$(1), (2) \Rightarrow dU = dq_{\text{rev}} - p dV \quad (3)$$

$$\text{αλλά } dS = dq_{\text{rev}}/T \Leftrightarrow dq_{\text{rev}} = T dS \quad (4)$$

Συνδυασμός του πρώτου και του δεύτερου νόμου

$$dU = dq + dw \quad (1)$$

$$\text{για αντιστρεπτή μεταβολή : } dw = - p dV \quad (2)$$

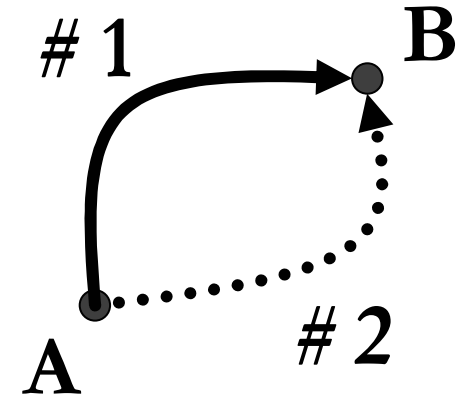
$$(1), (2) \Rightarrow dU = dq_{\text{rev}} - p dV \quad (3)$$

$$\text{αλλά } dS = dq_{\text{rev}}/T \Leftrightarrow dq_{\text{rev}} = T dS \quad (4)$$

$$(3), (4) \Rightarrow \boxed{dU = T dS - p dV}$$

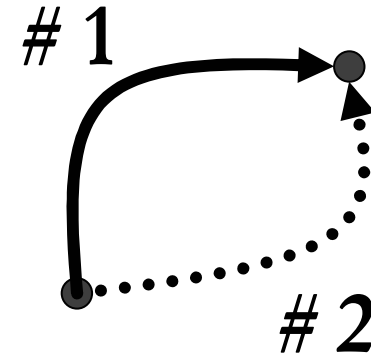
Απαντήστε στις ερωτήσεις

1. Είναι η μεταβολή της
(α) θερμοκρασίας, ΔT ,
(β) της εσωτερικής ενέργειας, ΔU
κατά την πορεία # 1
μικρότερη, ίση ή μεγαλύτερη
από ότι κατά την πορεία # 2 ;



Απαντήστε στις ερωτήσεις

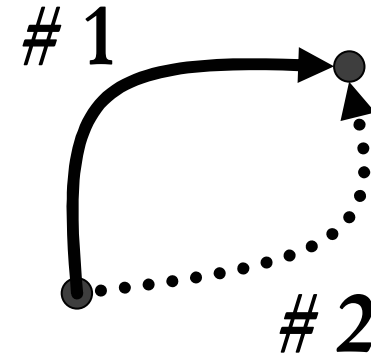
1. Είναι η μεταβολή της
(α) θερμοκρασίας, ΔT ,
(β) της εσωτερικής ενέργειας, ΔU
κατά την πορεία # 1
μικρότερη, ίση ή μεγαλύτερη
από ότι κατά την πορεία # 2 ;



2. Διατυπώστε το κριτήριο αυθόρμητης διεργασίας με τη βοήθεια της συνάρτησης Gibbs.

Απαντήστε στις ερωτήσεις

1. Είναι η μεταβολή της
 - (α) θερμοκρασίας, ΔT ,
 - (β) της εσωτερικής ενέργειας, ΔUκατά την πορεία # 1 μικρότερη, ίση ή μεγαλύτερη από ότι κατά την πορεία # 2 ;



2. Διατυπώστε το κριτήριο αυθόρμητης διεργασίας με τη βοήθεια της συνάρτησης Gibbs.

3. Σωστό ή λάθος :

- (α) σε μια αυθόρμητη διεργασία η G είναι αρνητική.

Απαντήστε στις ερωτήσεις

3. Σωστό ή λάθος :

(β) το έργο είναι συνάρτηση κατάστασης.

Απαντήστε στις ερωτήσεις

3. Σωστό ή λάθος :

(β) το έργο είναι συνάρτηση κατάστασης.

(γ) στην εξίσωση $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$ η ΔS είναι η μεταβολή της συνολικής εντροπίας.

Απαντήστε στις ερωτήσεις

3. Σωστό ή λάθος :

(β) το έργο είναι συνάρτηση κατάστασης.

(γ) στην εξίσωση $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$ η ΔS είναι η μεταβολή της συνολικής εντροπίας.

4. Σε ποιές μεταβολές η ΔH ισούται με τη θερμότητα;

Απαντήστε στις ερωτήσεις

3. Σωστό ή λάθος :

(β) το έργο είναι συνάρτηση κατάστασης.

(γ) στην εξίσωση $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$ η ΔS είναι η μεταβολή της συνολικής εντροπίας.

4. Σε ποιές μεταβολές η ΔH ισούται με τη θερμότητα;

5. Με ποιές προϋποθέσεις ισχύει το κριτήριο αυθόρμητης διεργασίας $\Delta G \leq 0$;