Ε.Μ.Π.

ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ
ΣΧΟΛΗ ΜΗΧΑΝΟΛΟΓΩΝ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ
ΤΟΜΕΑΣ ΘΕΡΜΟΤΗΤΑΣ

ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

«Η ιστορική εξέλιξη του Δεύτερου Θερμοδυναμικού Νόμου.»

ΠΑΡΑΣΚΑΚΗΣ ΓΙΩΡΓΟΣ

ΕΠΙΒΛΕΠΩΝ: Δρ. ΕΜΜ. ΡΟΓΔΑΚΗΣ Καθηγητής Ε.Μ.Π.

ΑΘΗΝΑ, Νοέμβριος 2007

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ Σελ.

Πρόλογος.....3

1. ΣΚΟΠΟΣ ΤΗΣ ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗΣ ΕΡΓΑΣΙΑΣ.....4

2. ΟΡΙΣΜΟΣ ΘΕΡΜΟΔΥΝΑΜΙΚΗΣ.....6

3. ΙΣΤΟΡΙΚΗ ΕΞΕΛΙΞΗ ΤΗΣ ΘΕΡΜΟΔΥΝΑΜΙΚΗΣ.....8

4. ΣΥΝΟΠΤΙΚΗ ΠΑΡΟΥΣΙΑΣΗ ΜΗΔΕΝΙΚΟΥ, ΠΡΩΤΟΥ, ΤΡΙΤΟΥ ΚΑΙ ΣΥΝΔΥΑΣΜΕΝΟΥ ΝΟΜΟΥ ΤΗΣ ΘΕΡΜΟΔΥΝΑΜΙΚΗΣ.....27

4.1 Ο ΜΗΔΕΝΙΚΟΣ ΝΟΜΟΣ ΤΗΣ ΘΕΡΜΟΔΥΝΑΜΙΚΗΣ.....27

4.2 Ο ΠΡΩΤΟΣ ΝΟΜΟΣ ΤΗΣ ΘΕΡΜΟΔΥΝΑΜΙΚΗΣ.....32

4.3 Ο ΤΡΙΤΟΣ ΝΟΜΟΣ ΤΗΣ ΘΕΡΜΟΔΥΝΑΜΙΚΗΣ.....37

4.4 Ο ΣΥΝΔΥΑΣΜΕΝΟΣ ΝΟΜΟΣ ΤΗΣ ΘΕΡΜΟΔΥΝΑΜΙΚΗΣ.....41

5. Ο ΔΕΥΤΕΡΟΣ ΝΟΜΟΣ ΤΗΣ ΘΕΡΜΟΔΥΝΑΜΙΚΗΣ.....44

5.1 ΕΙΣΑΓΩΓΗ ΣΤΟ ΔΕΥΤΕΡΟ ΝΟΜΟ ΤΗΣ ΘΕΡΜΟΔΥΝΑΜΙΚΗΣ.....44

5.1.1 ΜΑΘΗΜΑΤΙΚΗ ΠΕΡΙΓΡΑΦΗ ΤΟΥ ΔΕΥΤΕΡΟΥ ΝΟΜΟΥ ΤΗΣ ΘΕΡΜΟΔΥΝΑΜΙΚΗΣ.....45

5.2 Η ΙΣΤΟΡΙΑ ΤΟΥ ΔΕΥΤΕΡΟΥ ΝΟΜΟΥ ΤΗΣ ΘΕΡΜΟΔΥΝΑΜΙΚΗΣ.....47

5.3 ΑΝΑΛΥΣΗ ΤΟΥ ΔΕΥΤΕΡΟΥ ΘΕΡΜΟΔΥΝΑΜΙΚΟΥ ΝΟΜΟΥ ΜΕΣΑ ΑΠΟ ΑΝΑΦΟΡΕΣ ΔΙΑΦΟΡΩΝ ΣΗΜΑΝΤΙΚΩΝ ΕΠΙΣΤΗΜΟΝΩΝ.....49

5.3.1 ΚΑΡΝΟ.....49

5.3.2 ΚΛΑΟΥΣΙΟΥΣ-ΚΕΛΒΙΝ.....53

5.3.3 ΠΛΑΝΚ.....57

5.3.4 ΓΚΙΜΠΣ.....71

5.3.5 ΚΑΡΑΘΟΔΩΡΗΣ.....74

5.3.6 ΛΙΕΜΠ-ΙΝΓΚΒΑΝΣΟΝ.....80

5.4 ΔΙΑΤΥΠΩΣΕΙΣ ΤΟΥ ΔΕΥΤΕΡΟΥ ΘΕΡΜΟΔΥΝΑΜΙΚΟΥ ΝΟΜΟΥ.....85

5.4.1 ΑΝΤΟΥΑΝ ΛΑΒΟΥΑΖΙΕΡ.....85

5.4.2 ΕΝΡΙΚΟ ΦΕΡΜΙ.....86

5.4.3 ΓΟΥΙΛΙΑΜΣ ΜΠΡΙΝΤΓΚΜΑΝ.....87

5.4.4 ΤΖΟΖΕΦ Χ. ΚΗΝΑΝ.....88

5.4.5 ΦΡΑΝΣΙΣ Γ. ΣΙΑΡΣ.....89

5.4.6 ΓΙΩΡΓΟΣ ΧΑΤΣΟΠΟΥΛΟΣ, ΤΖΟΖΕΦ Χ. ΚΗΝΑΝ, ΤΖΟΣΕΦ ΚΕΣΤΙΝ.....90

5.4.7 ΤΖΕΙΚΟΜΠ Ν. ΜΠΕΚΕΝΣΤΑΪΝ.....92

5.4.8 ΑΛΜΠΕΡΤ Λ. ΛΕΧΝΙΓΚΕΡ....93
5.4.9 ΙΛΙΑ ΠΡΙΓΚΟΓΚΙΝ....94
5.4.10 ΠΗΤΕΡ Γ. ΑΤΚΙΝΣ....95
5.4.11 ΡΟΜΠΕΡΤ ΡΕΣΝΙΚ....98
5.4.12 ΤΖΕΙΜΣ ΚΕΪ....99
5.4.13 ΝΤΟΝ Τ. ΧΑΪΝΙ....100
5.4.14 ΤΖΟΝ Σ. ΑΒΕΡΙ....102
5.4.15 ΓΚΕΟΡΓΚΙ Π. ΓΚΛΑΝΤΙΣΕΦ....104
6. ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ....105

Πρόλογος

Η παρούσα Διπλωματική Εργασία εκπονήθηκε κατά τη διάρκεια του ακαδημαϊκού έτους 2006 – 2007.Οφείλω να ευχαριστήσω τον Δρ. Εμμ. Ρογδάκη, Καθηγητή Ε.Μ.Π., ο οποίος μου ανέθεσε την εκπόνηση αυτής της διπλωματικής εργασίας, παρέχοντας μου, έτσι, την ευκαιρία να αποκτήσω μια πιο εμπεριστατωμένη άποψη και γνώση πάνω στην Θερμοδυναμική, και πιο συγκεκριμένα πάνω στο Δεύτερο Νόμο της Θερμοδυναμικής. Επίσης οφείλω να του εκφράσω ιδιαίτερες ευχαριστίες για τη συνεχή παρακολούθηση της εργασίας μου, καθώς και για την καθοδήγηση που μου παρείχε καθ' όλη τη διάρκεια του σχεδιασμού και της συγγραφής της. Επέδειξε αμέριστο ενδιαφέρον και κατανόηση, έτσι ώστε να καταφέρω επιτυχώς να ολοκληρώσω τη Διπλωματική μου Εργασία ξεπερνώντας τις όποιες δυσκολίες ανέκυψαν.

Γιώργος Παρασκάκης

Αθήνα, Νοέμβριος 2007

1. ΣΚΟΠΟΣ ΤΗΣ ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗΣ ΕΡΓΑΣΙΑΣ

Η διπλωματική εργασία έχει σκοπό την παρουσίαση του Δεύτερου Θερμοδυναμικού Νόμου. Αρχικά γίνεται μια αναφορά γενικά στον όρο θερμοδυναμική και στην εξέλιξη της ξεκινώντας από το 490 π.χ. έως τη σημερινή εποχή. Στη συνέχεια έχουμε μια σύντομη παράθεση του Μηδενικού, του Πρώτου, του Τρίτου και του Συνδυασμένου νόμου της θερμοδυναμικής. Το κύριο μέρος αυτής της διπλωματικής εργασίας αφιερώνεται στον Δεύτερο Θερμοδυναμικό Νόμο.

2. ΟΡΙΣΜΟΣ ΘΕΡΜΟΔΥΝΑΜΙΚΗΣ

Ο όρος "Θερμοδυναμική" προέρχεται από τη "θέρμη", που σημαίνει θερμότητα και "δύναμις", που σημαίνει δύναμη και είναι ένας κλάδος της φυσικής που μελετά τα αποτελέσματα των αλλαγών θερμοκρασίας, πίεσης και όγκου επάνω σε φυσικά συστήματα από μακροσκοπική κλίμακα με την ανάλυση της συλλογικής κίνησης των μορίων τους χρησιμοποιώντας στατιστικές. Κατά προσέγγιση, η θερμότητα σημαίνει "ενέργεια κατά τη μεταφορά" και η δυναμική αφορά "τη μετακίνηση" κατά συνέπεια, στην ουσία η θερμοδυναμική μελετά τη μετακίνηση της ενέργειας και πώς η ενέργεια μεταδίδει τη μετακίνηση. Ιστορικά, η θερμοδυναμική αναπτύχθηκε από την ανάγκη να αυξηθεί η αποδοτικότητα πρώιμων μηχανών ατμού.

Η επιστήμη της θερμοδυναμικής περιέλαβε αρχικά αυτό που υπονοεί στην ετυμολογία της: σχέσεις μεταξύ της θερμότητας και του μηχανικού έργου. Η κλασσική θερμοδυναμική μπορεί να περιγραφεί ως μελέτη των φαινομένων που εμπλέκονται στην παραγωγή έργου με τη βοήθεια της θερμότητας, ή, πιο επίσημα, η αλληλεπίδραση των μετασχηματισμών θερμικής και μηχανικής ενέργειας. Η θεωρία είναι χαρακτηρισμένη από μια καθαρώς εμπειρική προσέγγιση. Αποφεύγει τις θεωρητικές υποθέσεις για τη μικροσκοπική φυσική κατάσταση ή τη δυναμική των εξεταζόμενων συστημάτων. Ο στόχος είναι έπειτα να παρουσιασθούν όλες οι συγκεκριμένες θερμοδυναμικές ποσότητες και οι γενικές ιδιότητές τους με τη βοήθεια θεμελιωδών νόμων, δηλαδή γενικά διατυπωμένων εμπειρικών αρχών που αρνούνται τη δυνατότητα ορισμένων κατανοητών φαινομένων. Αυτή είναι η προσέγγιση στη θεωρία από τους

Καρνό, Κλαούσιους, Κέλβιν και Πλάνκ και με μερικές διαφορές επίσης από τους Γκίμπς και Καραθοδωρή.

Καθένας που μελετά την κλασσική θερμοδυναμική σήμερα θα αντιμετωπίσει έναν ευρύ φάσμα απόψεων σχετικά με τη θέση της. Στα μάτια πολλών σύγχρονων φυσικών, η θεωρία έχει αποκτήσει μια κάπως αμφίβολη θέση. Θεωρούν την κλασσική θερμοδυναμική ως λείψανο από μια παρελθούσα εποχή. Ειδικότερα η άρνηση να υιοθετηθεί η ατομική υπόθεση θεωρείται χαρακτηριστικά ως ισχυρή αμφιβολία του δέκατου ενάτου αιώνα. Επίσης, συχνά κανείς διαβάζει ότι η θερμοδυναμική είναι πραγματικά ένα θέμα για τους μηχανικούς και επομένως όχι ένα κατάλληλο όχημα για θεμελιώδη γνώση για τη φύση. Περαιτέρω, ο "αρνητικός" χαρακτήρας των νόμων της, δηλ. το γεγονός ότι δηλώνουν αυτό που είναι αδύνατο παρά αυτό που είναι δυνατό, φαίνεται δυσάρεστο σε πολλούς συγγραφείς.

3. ΙΣΤΟΡΙΚΗ ΕΞΕΛΙΞΗ ΤΗΣ ΘΕΡΜΟΔΥΝΑΜΙΚΗΣ

Το 490 Π.Χ., ο Έλληνας φιλόσοφος Λείσιπος δημιούργησε τη θεωρία του ατόμου στην οποία διατύπωσε ότι όλα στον κόσμο ήταν είτε άτομα είτε κενά. Η θεωρία του δήλωνε ότι η ύλη είναι ομοιογενής αλλά αποτελείται από έναν άπειρο αριθμό μικρών αδιαίρετων μορίων τα αποκαλούμενων άτομα. Η θέση του ήταν ότι αυτά τα άτομα είναι συνεχώς σε κίνηση και μέσω συγκρούσεών και ανασυγκροτήσεων από διάφορες ενώσεις όπως αέρας, άτομα, γη, ήλιος, κ.λπ.. Αυτές οι έννοιες διαμορφώνουν τις αρχές της σύγχρονης χημείας.

Προερχόμενος από αυτές τις ιδέες, το 1808, ο Άγγλος σχολικός δάσκαλος Τζον Ντάλτον (εικόνα 1) διατύπωσε τον πρώτο ακριβή καθορισμό του ατόμου όπου:

Εικόνα 1 **Τζον Ντάλτον**

1. Τα στοιχεία αποτελούνται από εξαιρετικά μικρά μόρια, τα αποκαλούμενα άτομα.

2. Τα άτομα ενός δεδομένου στοιχείου είναι ίδια στο μέγεθος, τη μάζα, και τις χημικές ιδιότητες.
3. Οι ενώσεις αποτελούνται από άτομα περισσότερων του ενός στοιχείου.
4. Οι χημικές αντιδράσεις περιλαμβάνουν τις αναδιοργανώσεις των ατόμων.

Από αυτήν την βάση έχουμε την επιστήμη της χημείας. Παρόμοιες με αυτές τις προσπάθειες στο καθαρώς θερμοδυναμικό μέτωπο, έκανε μερικά χρόνια προγενέστερα, το 1645, ο Βρετανός φυσικός και φαρμακοποιός Ρόμπερτ Μπόιλ (εικόνα 2) ενώ ήταν στο πανεπιστήμιο της Οξφόρδης, όπου άρχισε να αναλύει την αμοιβαία σχέση μεταξύ της θερμοκρασίας, της πίεση και του όγκου που σχετίζονται με ένα σώμα αεριωδών μορίων.

Εικόνα 2 **Ρόμπερτ Μπόιλ**

Από αυτές τις αρχές, το 1680 ένας Βρετανός φυσικός συνεταίρος του Μπόιλ που ονομάζεται Ντένις Πάπιν (εικόνα 3), κατασκεύασε ένα σκεύος μαγειρικής (κάτι σαν τη σημερινή χύτρα ταχύτητας), το οποίο ήταν ένα κλειστό σκεύος με ένα στενά προσαρμοσμένο καπάκι που περιορίζει τον ατμό έως ότου παραχθεί μια υψηλή πίεση. Τα πρώτα διάφορα πρότυπα εξερράγησαν,

έτσι ο Πάπιν εφάρμοσε μια βαλβίδα απελευθέρωσης για να εξάγει τον υπερβολικό ατμό. Παρακολουθώντας τη βαλβίδα να κινείται πάνω κάτω, ο Πάπιν συνέλαβε τη χρήσης της ενέργειας για να οδηγήσει ένα έμβολο μέσα σε έναν κύλινδρο, δηλ. μια μηχανή ατμού.

Εικόνα 3 **Ντένις Πάπιν**

Χρησιμοποιώντας αυτά τα σχέδια, το 1698, ο Άγγλος στρατιωτικός μηχανικός Τόμας Σάβερι (εικόνα 4) κατασκεύασε μια μηχανή που αποτελούταν από ένα κλειστό σκεύος γεμάτο με νερό στο οποίο παραγόταν ατμός υπό πίεση. Αυτή η μηχανή χρησιμοποιήθηκε αρχικά για την άντληση νερού από ορυχεία άλατος στην Αγγλία, μια εργασία που προηγουμένως γινόταν απλώς από άλογα συνδεδεμένα σε ένα σύστημα τροχαλιών και κάδων. Κατά συνέπεια, κάθε μηχανή συνδέθηκε με ένα ορισμένο ποσό "ιπποδύναμης" ανάλογα με πόσα άλογα είχε αντικαταστήσει Το κύριο πρόβλημα με αυτήν την πρώτη μηχανή ήταν ότι ήταν αργή και κακοφτιαγμένη

καθώς λιγότερο από 2% του καυσίμου ή του άνθρακα μετατρέπονταν σε χρήσιμη εργασία.

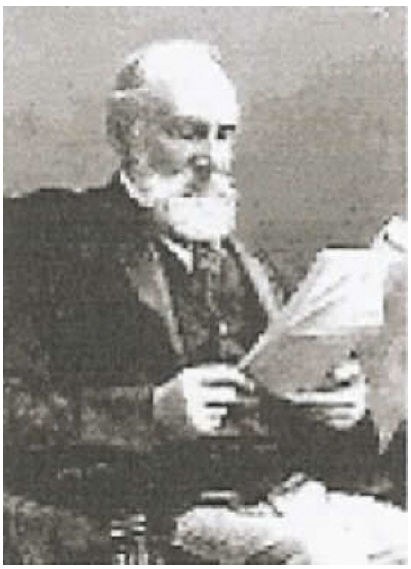
Εικόνα 4 **Τόμας Σάβερι**

Η Θερμοδυναμική, ένας από τους θεμελιώδεις τομείς της κλασικής Φυσικής, ξεκινάει ουσιαστικά με τις μελέτες του Σάντι Καρνό (εικόνα 5), ο οποίος διερεύνησε την απόδοση των ατμομηχανών και κατέληξε το έτος 1824 στο συμπέρασμα ότι σημασία για υψηλό βαθμό αποδόσεως σε μια ατμομηχανή έχει η διαφορά μεταξύ της μέγιστης θερμοκρασίας του ατμού και της ελάχιστης θερμοκρασίας του νερού που χρησιμοποιείται για την ατμοποίηση. Αν και αυτό το επιστημονικό αντικείμενο φαίνεται να περιορίζεται σε θέματα θερμότητας και θερμοκρασιών, στην πραγματικότητα αφορά όλη τη Φυσική, τη Χημεία και τη Βιολογία. Για παράδειγμα, με τη γνώση των θερμοδυναμικών φαινομένων εξηγείται, γιατί κάποιες χημικές αντιδράσεις εξελίσσονται αυθόρμητα και άλλες όχι. Γενικότερα, η Θερμοδυναμική

περιγράφει την ενέργεια και τις μορφές της, καθώς επίσης την ικανότητά της να παράγει έργο.

Εικόνα 5 **Σάντι Καρνό**

Υπάρχουν βέβαια διάφορες μελέτες και προεργασίες που είχαν προηγηθεί και τις γνώριζε ο Καρνό, όπως αυτή του Γουίλιαμ Τόμσον (Λόρδος Κέλβιν) (εικόνα 6), ο οποίος το έτος 1798 πραγματοποιεί εκτεταμένα πειράματα παραγωγής θερμότητας από άλλες μορφές ενέργειας, και διατυπώνει την αρχή για το "μηχανικό ισοδύναμο της θερμότητας", δηλαδή ότι η θερμότητα και το μηχανικό έργο μπορούν να μετασχηματιστούν αμοιβαία, υπό ιδανικές συνθήκες χωρίς απώλειες. Ένα χρόνο αργότερα ο Σερ Χάμφρι Ντέιβι (εικόνα 7) δημοσίευσε επίσης όμοιες μελέτες.



Εικόνα 6 **Γουίλιαμ Τόμσον (Λόρδος Κέλβιν)**

Εικόνα 7 **Σερ Χάμφρι Ντέιβι**

Δύο χρόνια πριν από τον Καρνό, δημοσίευσε το 1822 ο Τζόζεφ Φουριέ (εικόνα 8) ένα σύγγραμμα με τίτλο «Αναλυτική θεωρία της θερμότητας», το οποίο αποτελούσε μια εισαγωγή στην επιστήμη της Θερμότητας. Αυτές ήταν σε γενικές γραμμές οι γνώσεις από την περιοχή της Θερμοδυναμικής, όταν το 1840 ανακοινώθηκε ο "νόμος του Ες". Ο Χένρι Ες (εικόνα 9) μελετούσε χημικές αντιδράσεις και διαπίστωσε στην πορεία των μελετών του ότι, η θερμότητα που απορροφάται ή εκλύεται στη μονάδα βάρους παραγόμενης ουσίας κατά την εξέλιξη μιας χημικής αντίδρασης, είναι πάντα σταθερή και εξαρτάται από τη διαφορά μεταξύ θερμοκρασίας εκκίνησης και θερμοκρασίας κατάληξης αυτής της αντίδρασης και όχι από την ενδιάμεση διαδρομή της. Ανάλογες διαπιστώσεις είχε κάνει περί τα 15 χρόνια προηγουμένως ο Καρνό για τη λειτουργία της ατμομηχανής.

Εικόνα 8 **Τζόζεφ Φουριέ**

Εικόνα 9 **Χένρι Ες**

Η σκέψη του Τόμσον για το "μηχανικό ισοδύναμο της θερμότητας" ολοκληρώθηκε σαράντα χρόνια μετά, από τους Φυσικούς, το Γερμανό Τζούλιους Ρόμπερτ Μάγερ (εικόνα 10) , και τον Άγγλο Τζέιμς Πρέσκοτ Τζάουλ (εικόνα 11) οι οποίοι υπολόγισαν την ακριβή τιμή του. Ο Τζάουλ πραγματοποίησε πλήθος πειραμάτων, μετατρέποντας προκαθορισμένες ενεργειακές ποσότητες σε θερμότητα και κατέληξε το 1843 στο συμπέρασμα ότι 1 kcal = $4{,}18 \times 10^3$ J. Ο Μάγερ είχε παρουσιάσει ήδη το 1842 μια τιμή για τον ίδιο συντελεστή αναλογίας, αλλά ήταν λιγότερο ακριβής. Σημαντικότερο είναι ότι αυτός ο ερευνητής αντιμετώπιζε τη θερμότητα ως μορφή ενέργειας που αφορά την "κίνηση των ελάχιστων σωματιδίων της ύλης". Έτσι κατέληξε ότι η θερμότητα που "χάνεται" στις μελέτες του Καρνό, στην πραγματικότητα μετατρέπεται σε ενέργεια άλλης μορφής, κινητική και δυναμική. Στη συνέχεια διατύπωσε το νόμο για τη διατήρησή της.

Εικόνα 10

Τζούλιους Ρόμπερτ Μάγερ

Εικόνα 11

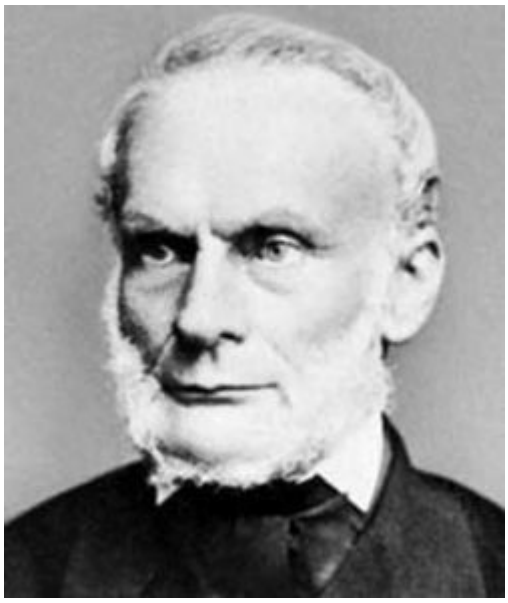
Τζέιμς Πρέσκοτ Τζάουλ

Αρχικά δεν δόθηκε σημασία σ' αυτά τα πορίσματα του Μάγερ και η επιστημονική κοινότητα δεν αντιμετώπιζε ενιαία τα θέματα διατήρησης της ενέργειας, μέχρι το 1847 που ανακοίνωσε ο Γερμανός πολυεπιστήμων Χέρμαν φον Χέλμχολτς (εικόνα 12) ότι η αρχή αυτή αποτελεί σημαντικό φυσικό νόμο. Ο Χέλμχολτς είχε σπουδάσει Ιατρική, ασχολήθηκε και παρουσίασε όμως μελέτες από διάφορους επιστημονικούς τομείς, από τα Μαθηματικά και τη Φυσική, τη Φυσιολογία και την Ψυχολογία, μέχρι τη Μουσική και τη Φιλοσοφία.

Εικόνα 12 **Χέρμαν φον Χέλμχολτς**

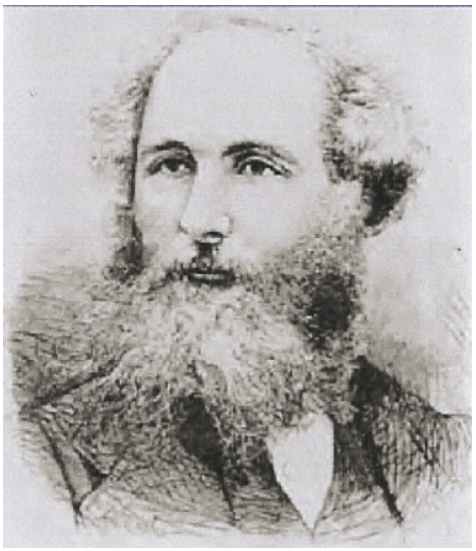
Το όνομα θερμοδυναμική χρησιμοποιήθηκε, εντούτοις, περίπου είκοσι πέντε χρόνια αργότερα όταν είναι το 1849, ο Άγγλος μαθηματικός και φυσικός Γουίλιαμ Τόμσον επινόησε τον όρο "θερμοδυναμική" σε ένα έγγραφο του για την αποδοτικότητα των μηχανών ατμού.

Το 1850, ο φημισμένος μαθηματικός φυσικός Ρούντολφ Κλαούσιους (εικόνα 13) δημιούργησε και καθόρισε τον όρο ενθαλπία [H] ως το συνολικό περιεχόμενο θερμότητας του συστήματος, που προέρχεται από ελληνική λέξη "ενθαλπία" που σημαίνει να θερμάνει, και καθόρισε τον όρο εντροπία [S] ως η θερμότητα που χάνεται ή ελαττώνεται, και προέρχεται από την ελληνική λέξη "εντροπία" που σημαίνει γυρίζει.



Εικόνα 13 **Ρούντολφ Κλαούσιους**

Το 1871 σε συνδυασμό με τον Κλαούσιους ο Σκοτσέζος μαθηματικός και φυσικός Τζέιμς Μάξγουελ (εικόνα 14) διατύπωσε έναν νέο κλάδο της θερμοδυναμική την αποκαλούμενη στατιστική της θερμοδυναμικής, που λειτουργεί αναλύοντας μεγάλους αριθμούς μορίων σε ισορροπία δηλ. συστήματα όπου καμία αλλαγή δεν εμφανίζεται, έτσι ώστε μόνο οι μέσες ιδιότητές τους όπως η θερμοκρασία [T], η πίεση [P], και ο όγκος [V] είναι σημαντικές.



Εικόνα 14 **Τζέιμς Μάξγουελ**

Ο αυστριακός φυσικός Λούντβιχ Μπόλτζμαν (εικόνα 15) διατύπωσε το 1875 μια σχέση μεταξύ της εντροπίας [S] και της μοριακής κίνησης η οποία καθορίζεται από τον αριθμό των πιθανών καταστάσεων [W] (k σταθερά Μπόλτζμαν):

$$S = k \log W$$

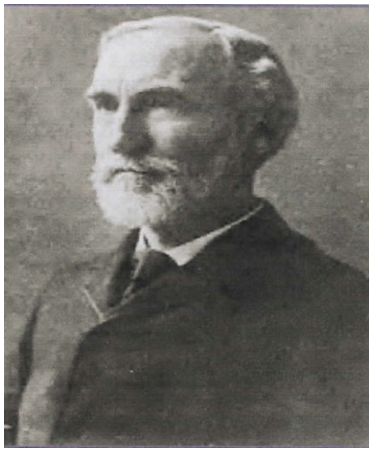
Εικόνα 15 **Λούντβιχ Μπόλτζμαν**

Η σημασία αυτής της μικρής εξίσωσης, είναι η σύνδεση μεταξύ της εντροπίας και της τάξης. Στην ανθρώπινη ζωή, "η τάξη" καθορίζεται μέσω του κεντρικού νευρικού συστήματός κάποιου. Ως εκ τούτου, από αυτήν την εξίσωση οι άνθρωποι διαισθάνονται τον καθορισμό της εντροπίας ως μέτρο της γνωστικής δυνατότητας. Όπως αναφέρει ο Μπόλτζμαν:

"Η γενική προσπάθεια για την ύπαρξη των ζωντανών οργανισμών δεν είναι μια προσπάθεια για τις πρώτες ύλες –που για τους οργανισμούς, είναι ο αέρας, το νερό και το χώμα, όλα άφθονα διαθέσιμα –ούτε για την ενέργεια που υπάρχει σε αφθονία σε οποιοδήποτε σώμα υπό μορφή θερμότητας, αλλά μια προσπάθεια για εντροπία, η οποία διατίθεται μέσω της μετάβασης της ενέργειας από τον καυτό ήλιο στην κρύα γη."

Το 1876 ο χημικός μηχανικός Γουίλαρντ Γκίμπς (εικόνα 16) δημοσίευσε μια διατριβή με τίτλο: «Στην Ισορροπία των Ετερογενών Ουσιών» όπου διατύπωσε μια μεγάλη εξίσωση:

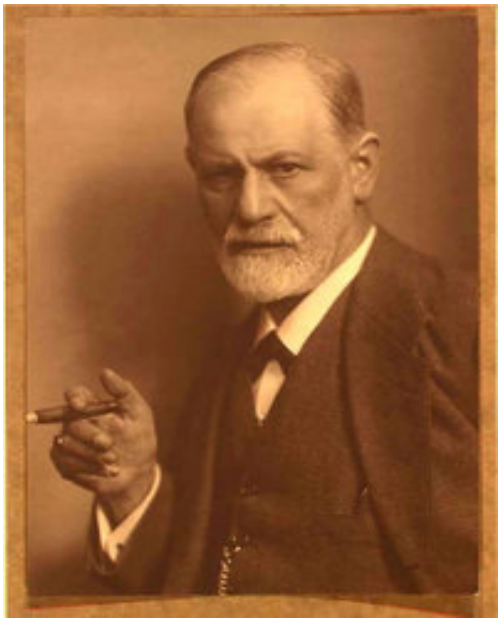
$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$$



Εικόνα 16 **Γουίλαρντ Γκίμπς**

Ο Γκίμπς ενοποίησε τις επιστήμες της χημείας και της θερμοδυναμικής σε έναν νέο κλάδο για μελέτη, την αποκαλούμενη φυσική χημεία. Ένα κεντρικό χαρακτηριστικό γνώρισμα της διατριβής του Γκίμπς ήταν ότι εισήγαγε μια νέα ποσότητα, το χημικό δυναμικό [G], το οποίο μπορεί να θεωρηθεί ως η ενέργεια που είναι διαθέσιμη για να παράγει έργο. Από μαθηματική άποψη, με την ενσωμάτωση της εργασίας του Κλαούσιους, ο Γκίμπς καθόρισε το χημικό δυναμικό να είναι ίσο με τη θερμότητα που περιέχεται στο σύστημα μείον τη θερμότητα που χάνεται ή ελαττώνεται. Με μορφή εξίσωσης, αυτό μεταφράζεται: $G = H – T[S]$ όπου το T είναι η περιβαλλοντική θερμοκρασία του συστήματος. Με τη μέτρηση της αλλαγής Δ στο χημικό δυναμικό του συστήματος, ο Γκίμπς έδειξε πώς αυτή η ποσότητα δίνει έναν δείκτη ως προς ποια κατεύθυνση ήταν πιθανό να προχωρήσει οποιαδήποτε αντίδραση.

Το 1923 ο αυστριακός ψυχαναλυτής Ζίγκμουντ Φρόιντ (εικόνα 17), στηρίχθηκε στις αρχές ενεργειακής διατήρησης του Χέρμαν Φον Χέλμχοτζ και τις ενδιαφέρουσες θεωρίες του Τζον Λόκε (εικόνα 18) και βασίστηκε στην αρχή ότι ο ανθρώπινος οργανισμός είναι σαν ένα ενεργειακό σύστημα με αποτέλεσμα να χωρίσει τη θεωρία του Λόκε σε τρία ενεργητικά μέρη. Το ονόμασε "δομική θεωρία" του μυαλού.



Εικόνα 17 **Ζίγκμουντ Φρόιντ**

Εικόνα 18 **Τζον Λόκε**

Το 1925 ο Νορβηγός φαρμακοποιός Λάρς Όνσαγκερ (εικόνα 19) εισήγαγε τις κλασσικές "στατιστικές" ιδέες της θερμοδυναμικής στην ανάλυση των συστημάτων που δεν βρίσκονται σε ισορροπία. Συγκεκριμένα, ανέπτυξε αυτό που είναι γνωστό ως αμοιβαίες σχέσεις του Όνσαγκερ, που εκφράζουν την ισότητα ορισμένων σχέσεων μεταξύ ροών και δυνάμεων στα θερμοδυναμικά συστήματα εκτός ισορροπίας, αλλά όπου μια έννοια τοπικής ισορροπίας υπάρχει.

Εικόνα 19 **Λάρς Όνσαγκερ**

Ο Βέλγος φυσικός, χημικός μηχανικός και νομπελίστας Ιλία Πριγκόγκιν (εικόνα 20) το 1977 δημοσίευσε ένα βιβλίο με τίτλο: «Αυτοοργάνωση σε Συστήματα Μη Ισορροπίας: Από τις Διαλυτικές Δομές στη Τάξη Μέσω των Διακυμάνσεων». Στο βιβλίο αυτό έδειξε ότι όταν διοχετεύετε θερμότητα μέσω παχύρρευστου μέσου, συναφείς δομές αυθόρμητα αναφαίνονται. Το γενικό συμπέρασμα ήταν ότι η θερμότητα από τον ήλιο διαλύεται σε σχηματισμούς μοριακών δομών.

Εικόνα 20 **Ίλια Πριγκόγκιν**

Σε αντίθεση με τον Πριγκόγκιν είναι ο ρωσικός φυσικός φαρμακοποιός Γκεόργκι Γκλαντίσεφ (εικόνα 21) που το 1978 στο άρθρου του «Σχετικά με τη Θερμοδυναμική της Βιολογικής Εξέλιξης» υποστηρίζει μια θεωρία θερμοδυναμικής εξέλιξης του Γκίμπς, δηλαδή θερμοχημικής εξέλιξης, που καλείται "Νόμος των Προσωρινών Ιεραρχιών" και ο οποίος δικαιολογεί την εφαρμογή των ελεύθερων ενεργειακών λειτουργιών της θερμοδυναμικής κατάστασης, δηλαδή καταστάσεις σταθερής πίεσης και θερμοκρασίας, σε βιοσφαιρικές διαδικασίες. Ο Γκλαντίσεφ εκφράζει τη θεωρία ότι οι ζωντανές οντότητες είναι μεγάλες υπερμοριακές δομές που προσδιορίζονται από την

αρχή ότι η λειτουργία του σχηματισμού του Γκίμπς θα τείνει σε ένα ελάχιστο κατά τη διάρκεια και της οντογένεσης και της φυλογένεσης. . Από το 1978 και μετά ο Γκλαντίσεφ βασιζόμενος στην άποψη της σχεδόν ισορροπίας ή την κατά διαστήματα διακοπτόμενη ισορροπία, από την πλευρά της θερμοδυναμικής, κάνει τη μεγάλη πρόοδο προς την ενοποίηση της θερμοδυναμικής θεωρίας με αυτήν της εξελικτικής διαδικασίας της ζωής.

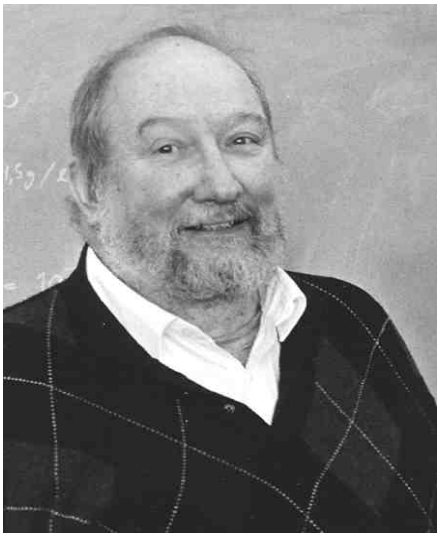
Εικόνα 21 **Γκεόργκι Γκλαντίσεφ**

Το 2001 ο βιοφυσικός Ντον Χάινι (εικόνα 22) δημοσίευσε ένα προπτυχιακό εγχειρίδιο με τίτλο: «Βιολογική Θερμοδυναμική» για τη θερμοδυναμική των ζωντανών οργανισμών. Το κείμενο αυτό καλύπτει τους ενεργειακούς μετασχηματισμούς που σχετίζονται με τον σχηματισμό και την αποσύνθεση των πρωτεϊνών, των ενζύμων, του DNA, και άλλων μικρών εσωτερικών σωματικών μορίων, δηλαδή αυτών που αποτελούνται από επτά

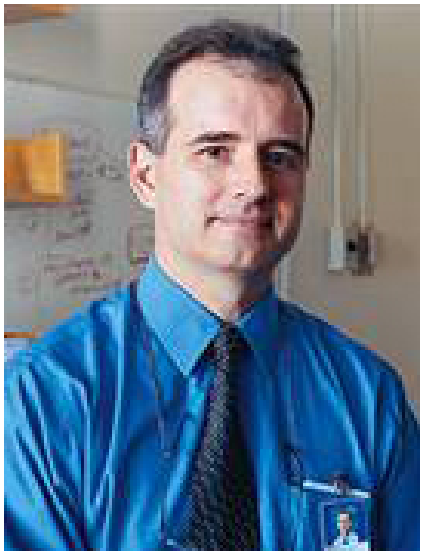
Ράτομα ή λιγότερα όπως: το Συνένζυμο Α: *C21H3P7O16P3S* , ένα μόριο πέντε στοιχείων.

Εικόνα 22 **Ντον Χάινι**

Ο φυσικός, θεωρητικός χημικός και νομπελίστας Τζον Άβερι (εικόνα 23) το 2003 παρουσίασε το βιβλίο «Θεωρία και Εξέλιξη των Πληροφοριών». Σε αυτό ο Άβερι προβάλλει μια σύνδεση του δαρβινικού αυθορμητισμού με την εντροπία, την ενθαλπία, την ελεύθερη ενέργεια, την εξέλιξη, τη μοριακή βιολογία και τη ανθρώπινη ζωή. Μια πιο βαθιά γνώση στη θερμοδυναμική της ανθρώπινης ζωής από την άποψη της σχεδόν ισορροπίας, έδωσε ο αμερικανικός οικολόγος και ο θερμοδυναμικός ερευνητής Έρικ Σνάιντερ (εικόνα 24) το 2005 στο βιβλίο του «Ψύχος-Ενεργειακή Ροή, Θερμοδυναμική και Ζωή» όπου υποστηρίζει ότι οι ζωντανοί οργανισμοί είναι θερμοδυναμικά διαλυτικές δομές μη ισορροπίας που σχηματίζονται λόγω της βαθμωτής υποβάθμισης.



Εικόνα 23 **Τζον Άβερι**



Εικόνα 24 **Έρικ Σνάιντερ**

Επιστρέφοντας πίσω στο 1995 συναντάμε τον χημικό-ηλεκτρολόγο μηχανικό Λίμπ Θίμς (εικόνα 25) ο οποίος εισάγει έναν ακόμα κλάδο της θερμοδυναμικής, την ανθρώπινη θερμοδυναμική. Αυτός ο νέος κλάδος αντί να μελετά τα μικρά εσωτερικά σωματικά μόρια και τις αντιδράσεις τους μελετά αντ' αυτού το ανθρώπινο μόριο και επίσης καθόρισε ένα εικοστό έκτο στοιχείο, το βιομόριο, το οποίο έχει ποσοτικά μετρήσιμες χημικές αντιδράσεις. Σύμφωνα με την ανθρώπινη θερμοδυναμική, της οποίας η χημεία αποτελεί ένα μέρος της, οι άνθρωποι είναι περιορισμένες καταστάσεις βιομορίων ημισυνδεδεμένες με το υπόστρωμα της επιφάνειας της γης που αντιδρούν μεταξύ τους μέσω αμφίδρομων σχηματιζόμενων δεσμών και αποδεσμών των σχέσεων, της φιλίας, των κοινωνιών, κτλ. Μέσα σε δέκα χρόνια ο Θίμς έγραψε πολλά βιβλία και έκανε πολλές μελέτες πάνω σε αυτό το αντικείμενο, ενώ

παράλληλα συνεργάστηκε με μια σειρά από επιστήμονες δημιουργώντας μια διαδυκτιακή κοινότητα ερευνητών.

Εικόνα 25 **Λίμπ Θίμς**

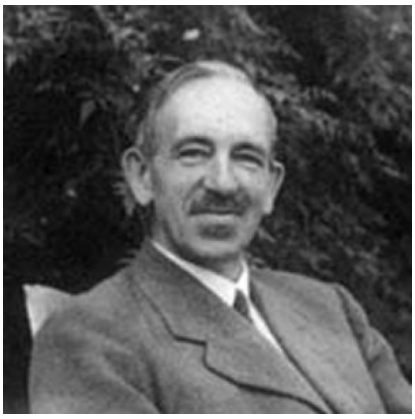
4. ΣΥΝΟΠΤΙΚΗ ΠΑΡΟΥΣΙΑΣΗ ΜΗΔΕΝΙΚΟΥ, ΠΡΩΤΟΥ, ΤΡΙΤΟΥ ΚΑΙ ΣΥΝΔΥΑΣΜΕΝΟΥ ΝΟΜΟΥ ΤΗΣ ΘΕΡΜΟΔΥΝΑΜΙΚΗΣ

4.1 Ο ΜΗΔΕΝΙΚΟΣ ΝΟΜΟΣ ΤΗΣ ΘΕΡΜΟΔΥΝΑΜΙΚΗΣ

Ο **Μηδενικός νόμος της θερμοδυναμικής** είναι μια γενικευμένη αναφορά για σώματα σε επαφή σε θερμική ισορροπία και είναι η βάση για την έννοια της θερμοκρασία. Η πιο κοινή έκφραση για τον μηδενικό νόμο της θερμοδυναμικής είναι:

Εάν δύο θερμοδυναμικά συστήματα είναι σε θερμική ισορροπία με ένα τρίτο, είναι επίσης σε θερμική ισορροπία και μεταξύ τους.

Ο όρος "μηδενικός νόμος" πρωτοχρησιμοποιήθηκε από τον Ράλφ Φάουλερ (εικόνα 26). Από πολλές απόψεις, ο νόμος αυτός είναι πιο θεμελιώδης από τους άλλους θερμοδυναμικούς νόμους. Εντούτοις, η ανάγκη να δηλωθεί ρητά ως νόμος δεν είχε γίνει αντιληπτή μέχρι το πρώτο τρίτο του 20ου αιώνα, ενώ ήδη οι τρεις πρώτοι νόμοι της θερμοδυναμικής ήταν ευρέως σε χρήση και ως εκ τούτου ο νέος νόμος πήρε αυτήν την ονομασία.



Εικόνα 26 **Ράλφ Φάουλερ**

Δύο συστήματα θεωρούνται σε θερμική ισορροπία όταν:

1) και τα δύο συστήματα είναι σε μια κατάσταση ισορροπίας και

2) παραμένουν έτσι όταν έρχονται σε επαφή, όπου με τον όρο "επαφή" εννοούμε τη δυνατότητα ανταλλαγής θερμότητας, αλλά όχι έργου ή μορίων.

Και γενικότερα, δύο συστήματα μπορούν να είναι σε θερμική ισορροπία χωρίς θερμική επαφή εάν μπορεί να είμαστε σίγουροι ότι εάν συνδεθούν θερμικά, οι ιδιότητές τους δεν θα άλλαζαν με τον χρόνο.

Κατά συνέπεια, η θερμική ισορροπία είναι μια σχέση μεταξύ θερμοδυναμικών συστημάτων. Από μαθηματική άποψη, ο μηδενικός νόμος εκφράζει ότι αυτή η σχέση είναι σχέση ισοδυναμίας.

Ένα απλό παράδειγμα επεξηγεί γιατί ο μηδενικός νόμος είναι απαραίτητος για να ολοκληρωθεί η περιγραφή της ισορροπίας. Όπως αναφέραμε και παραπάνω, ένα ζευγάρι συστημάτων είναι σε ισορροπία εάν μικρές ανταλλαγές σε εκτενείς ποσότητες μεταξύ τους δεν οδηγούν σε μια καθαρή αλλαγή στη συνολική ενέργεια και των δύο συστημάτων. Πιο απλά, θεωρήστε N συστήματα σε αδιαβατική απομόνωση από τον υπόλοιπο κόσμο, και τα όποια έχουν σταθερό όγκο και σύνθεση, και μπορούν μόνο να ανταλλάξουν θερμότητα (εντροπία) το ένα με το άλλο.

Ο συνδυασμός του πρώτου και δεύτερου νόμου συσχετίζει τη διακύμανση στη συνολική ενέργεια δ*U,* με τη θερμοκρασία του i συστήματος T_i και τη διακύμανση της εντροπίας στο i σύστημα δS_i με τη σχέση:

$$\delta U = \sum_{i}^{N} T_i \delta S_i$$

Η αδιαβατική απομόνωση του συστήματος από τον υπόλοιπο κόσμο απαιτεί ότι η συνολική ποσότητα της διακύμανσης της εντροπίας μηδενίζεται,

$$\sum_{i}^{N} \delta S_i = 0$$

δηλαδή η εντροπία μπορεί μόνο να ανταλλαχθεί μεταξύ των N συστημάτων. Αυτός ο περιορισμός μπορεί να χρησιμοποιηθεί για να προσδιοριστεί εκ νέου η έκφραση για τη συνολική ενεργειακή διακύμανση δίνοντας,

$$\delta U = \sum_{i}^{N} (T_i - T_j) \delta S_i$$

όπου T_j είναι η θερμοκρασία οποιουδήποτε συστήματος j που μπορεί να επιλεγεί να ξεχωρίσουμε μεταξύ των N συστημάτων. Τέλος, η ισορροπία απαιτεί η συνολική διακύμανση στην ενέργεια να μηδενιστεί, οπότε καταλήγουμε,

$$\sum_{i}^{N} (T_i - T_j) \delta S_i = 0$$

όπου μπορεί να θεωρηθεί ως ο μηδενισμός του γινομένου ενός αντισυμμετρικού πίνακα $T_i - T_j$ και ενός διανύσματος των διακυμάνσεων της εντροπίας δS_i . Για να υπάρχει μια μη τετριμμένη λύση,

$$\delta S_i \neq 0$$

η ορίζουσα του πίνακα που διαμορφώνεται από $T_i - T_j$ πρέπει να μηδενιστεί για όλες τις επιλογές του j. Εντούτοις, σύμφωνα με το θεώρημα του Γιάκομπς η ορίζουσα ενός NxN αντισυμμετρικού πίνακα είναι πάντα μηδέν εάν το N

είναι μονός αριθμός, μολονότι για N ζυγό αριθμό διαπιστώνουμε ότι όλες οι καταχωρήσεις πρέπει να εξαφανιστούν, $T_i - T_j = 0$, προκειμένου να ληφθεί μια μηδενική ορίζουσα, και ως εκ τούτου $T_i = T_j$ στην ισορροπία. Αυτό το μη διαισθητικό αποτέλεσμα σημαίνει ότι ένας ζυγός αριθμός συστημάτων είναι πάντα σε ισορροπία ανεξάρτητα από τις θερμοκρασιακές και εντροπικές διακυμάνσεις, ενώ η ισότητα των θερμοκρασιών απαιτείται μόνο μεταξύ μονού αριθμού συστημάτων για να επιτευχθεί ισορροπία παρουσία των διακυμάνσεων εντροπίας.

Ο μηδενικός νόμος επιλύει αυτό το παράδοξο μεταξύ ζυγών και μονών, επειδή μπορεί εύκολα να χρησιμοποιηθεί για να μετατρέψει ένα μονό αριθμημένο σύστημα σε ζυγό θεωρώντας οποιαδήποτε τριάδα από τα N συστήματα και απολοίφωντας ένα εφαρμόζοντας την αρχή, και ως εκ τούτου να περιοριστεί το πρόβλημα σε μονά N που οδηγεί στη συνέχεια στις ίδιες συνθήκες ισορροπίας που αναμένουμε σε κάθε περίπτωση, δηλαδή $T_i = T_j$. Το ίδιο αποτέλεσμα ισχύει για διακυμάνσεις σε οποιαδήποτε εκτενή ποσότητα, όπως ο όγκος, ή διακυμάνσεις στη μάζα. Γενικά, βλέπουμε ότι ο μηδενικός νόμος σπάει ένα ορισμένο είδος αντισυμμετρίας που παραμένει σταθερό ακόμα στον πρώτο και δεύτερο νόμο.

Συχνά υπάρχουν ισχυρισμοί, όπως παραδείγματος χάριν από τον Μάξ Πλάνκ στο σημαντικό εγχειρίδιό του για τη θερμοδυναμική, ότι αυτός ο νόμος αποδεικνύει ότι μπορούμε να καθορίσουμε μια θερμοκρασιακή συνάρτηση ή πιο ανεπίσημα, ότι μπορούμε "να κατασκευάσουμε ένα θερμόμετρο ".

Στο χώρο των θερμοδυναμικών παραμέτρων, οι ζώνες σταθερής θερμοκρασίας διαμορφώνουν μια επιφάνεια, η οποία παρέχει μια φυσική τάξη στις κοντινές επιφάνειες. Επομένως είναι απλό να κατασκευάσουμε μια

συνολική θερμοκρασιακή συνάρτηση που να παρέχει μια συνεχή ρύθμιση των καταστάσεων. Σημειώστε ότι η διαστάσεις μιας επιφάνειας σταθερής θερμοκρασίας είναι κατά μια λιγότερες από τον αριθμό των θερμοδυναμικών παραμέτρων, έτσι για ένα ιδανικό αέριο που περιγράφεται από τρεις θερμοδυναμικές παραμέτρους P, V και n, είναι 2D επιφάνειες. Η θερμοκρασία που καθορίζεται έτσι μπορεί πράγματι να μην μοιάζει με την θερμοκρασιακή κλίμακα του Κελσίου, αλλά είναι μια θερμοκρασιακή συνάρτηση.

Παραδείγματος χάριν, εάν δύο συστήματα ιδανικού αερίου είναι σε ισορροπία, τότε $P_1V_1/N_1 = P_2V_2/N_2$ όπου P_i είναι η πίεση στο i το σύστημα, V_i είναι ο όγκος και το N_i είναι η ποσότητα, γραμμομόρια ή απλά ο αριθμός ατόμων, του αερίου.

Η επιφάνεια PV/N = σταθ. καθορίζει επιφάνειες ίσης θερμοκρασίας, και ο προφανής, αλλά όχι μόνος, τρόπος να προσδιοριστούν είναι να καθοριστεί η θερμοκρασία T έτσι ώστε PV/N =RT όπου το R είναι σταθερά. Αυτά τα συστήματα μπορούν τώρα να χρησιμοποιηθούν ως θερμόμετρο για να βαθμολογήσουν άλλα συστήματα.

4.2 Ο ΠΡΩΤΟΣ ΝΟΜΟΣ ΤΗΣ ΘΕΡΜΟΔΥΝΑΜΙΚΗΣ

Στην θερμοδυναμική ο **Πρώτος Νόμος της Θερμοδυναμικής** είναι μια έκφραση του πιο καθολικού φυσικού νόμου, της διατήρησης της ενέργειας. Περιληπτικά, ο πρώτος νόμος της θερμοδυναμικής αναφέρει:

Η αύξηση στην εσωτερική ενέργεια ενός συστήματος είναι ίση με το ποσό ενέργειας που προστίθεται με τη θέρμανση του συστήματος, μείον το ποσό που χάνεται ως αποτέλεσμα του έργου που παράγεται από το σύστημα στο περιβάλλον.

Ο πρώτος νόμος της θερμοδυναμικής βασικά δηλώνει ότι ένα θερμοδυναμικό σύστημα μπορεί να αποθηκεύσει ή να κρατήσει ενέργεια και ότι αυτή η εσωτερική ενέργεια διατηρείται. Η θερμότητα είναι μια διαδικασία κατά την οποία ενέργεια προστίθεται σε ένα σύστημα από μια υψηλής θερμοκρασίας πηγή, ή χάνεται σε μια πηγή χαμηλής θερμοκρασίας. Επιπλέον, η ενέργεια μπορεί να χάνεται από το σύστημα όταν παράγει μηχανικό έργο για το περιβάλλον του, ή αντιθέτως, το σύστημα μπορεί να κερδίσει ενέργεια ως αποτέλεσμα του έργου που γίνεται σε αυτό από το περιβάλλον. Ο πρώτος νόμος δηλώνει ότι αυτή η ενέργεια διατηρείται. Η αλλαγή στην εσωτερική ενέργεια είναι ίση με το ποσό που προστίθεται με τη θέρμανση μείον το ποσό που χάνεται με το έργο στο περιβάλλον. Ο πρώτος νόμος μπορεί να διατυπωθεί μαθηματικά ως εξής:

$$dU = \delta Q - \delta w$$

όπου dU είναι μια μικρή αύξηση στην εσωτερική ενέργεια του συστήματος, το δQ είναι ένα μικρό ποσό θερμότητας που προστίθεται στο σύστημα, και το δW είναι ένα μικρό ποσό έργου που παράγεται από το σύστημα.

Το δ πριν από τους όρους της θερμότητας και του έργου χρησιμοποιείται για να δείξει ότι περιγράφουν μια αύξηση της ενέργειας που πρόκειται να ερμηνευθεί κάπως διαφορετικά από τη *dU* αύξηση της εσωτερικής ενέργειας. Το έργο και η θερμότητα είναι διαδικασίες που προσθέτουν ή αφαιρούν ενέργεια, ενώ η εσωτερική ενέργεια *U* είναι μια ιδιαίτερη μορφή ενέργειας που συνδέεται με το σύστημα. Κατά συνέπεια ο όρος "θερμική ενέργεια" δ*Q* είναι το ποσό της ενέργειας που προστίθεται ως αποτέλεσμα της θέρμανσης. Επιπλέον, ο όρος "ενέργεια έργου" δ*w* είναι το ποσό ενέργειας που χάθηκε ως αποτέλεσμα του έργου. Το σημαντικότερο αποτέλεσμα αυτής της διάκρισης είναι το γεγονός ότι μπορούμε σαφώς να αναφέρουμε ότι το ποσό εσωτερικής ενέργειας ενός θερμοδυναμικού συστήματος, αλλά δεν μπορούμε να πούμε πόση ενέργεια έχει εισρεύσει ή εξέλθει από το σύστημα ως αποτέλεσμα της θέρμανσης ή της ψύξης, ούτε ως αποτέλεσμα του έργου που εκτελείται στο ή από το σύστημα.

Η απειροελάχιστη θερμότητα και έργο δηλώνονται από το δ παρά από το d, επειδή με μαθηματικούς όρους, δεν είναι ακριβή διαφορικά. Με άλλα λόγια, δεν περιγράφουν την κατάσταση οποιουδήποτε συστήματος. Το ολοκλήρωμα ενός ανακριβούς διαφορικού εξαρτάται από την ιδιαίτερη πορεία που ακολουθείται μέσα στο χώρο των θερμοδυναμικών παραμέτρων ενώ το ολοκλήρωμα ενός ακριβούς διαφορικού εξαρτάται μόνο από την αρχική και τελική κατάσταση. Εάν η αρχική και τελική κατάσταση είναι ίδια, τότε το

ολοκλήρωμα ενός ανακριβούς διαφορικού μπορεί ή δεν να είναι μηδέν, αλλά το ολοκλήρωμα ενός ακριβούς διαφορικού θα είναι πάντα μηδέν. Η πορεία που ακολουθείται από ένα θερμοδυναμικό σύστημα μέσω του καταστατικού χώρου είναι γνωστή ως θερμοδυναμική διαδικασία.

Μια έκφραση του πρώτου νόμου μπορεί να δοθεί με τη χρήση ακριβών διαφορικών συνειδητοποιώντας ότι το έργο σε ένα σύστημα είναι ίσο με την πίεση του επί την απειροελάχιστη αλλαγή στον όγκο του. Δηλαδή δw = PdV όπου P είναι η πίεση και *V* είναι ο όγκος. Για μια αντιστρέψιμη διαδικασία, το συνολικό ποσό θερμότητας που προστίθεται σε ένα σύστημα μπορεί να εκφραστεί ως δQ = TdS όπου T είναι η θερμοκρασία και S είναι η εντροπία. Για μια αντιστρέψιμη διαδικασία, ο πρώτος νόμος μπορεί τώρα να επαναδιατυπωθεί:

$$dU = TdS - PdV$$

Στην περίπτωση όπου ο αριθμός των μορίων στο σύστημα δεν είναι σταθερός και μπορεί να είναι και διαφορετικών τύπων μόρια, ο πρώτος νόμος γράφεται:

$$dU = \delta Q - \delta W + \sum_i \mu_i dN_i$$

όπου dN_i είναι ο (μικρός) αριθμός μορίων τύπου i που προστίθενται στο σύστημα, και μ_i είναι το ποσό ενέργειας που προστίθεται στο σύστημα όταν ένας τύπος μορίου i προστίθεται, όπου η ενέργεια αυτού του μορίου είναι τέτοια που ο όγκος και η εντροπία του συστήματος παραμένουν αμετάβλητα.

Το μ_i είναι γνωστός ως χημικό δυναμικό των μορίων τύπου i στο σύστημα. Η διατύπωση του πρώτου νόμου για τις αντιστρέψιμες διαδικασίες, χρησιμοποιώντας ακριβή διαφορικά είναι τώρα:

$$dU = TdS - PdV + \sum_i \mu_i dN_i$$

Μια χρήσιμη ιδέα από τους μηχανικούς είναι ότι η ενέργεια που κερδίζεται από ένα μόριο είναι ίση με τη δύναμη που εφαρμόζεται στο μόριο πολλαπλασιασμένη με τη μετατόπιση του μορίου ενώ ασκείται η δύναμη. Αφαιρώντας από τον πρώτο νόμο το ποσό θερμότητας δQ = TdS έχουμε: dU = PdV. Η πίεση P μπορεί να θεωρηθεί ως δύναμη (και στην πραγματικότητα είναι μονάδες δύναμης προς εμβαδόν), ενώ το dV είναι η μετατόπιση (με μονάδες μετατόπισης επί εμβαδού). Μπορούμε έτσι να πούμε ότι μια διαφορά πίεσης επιβάλλει τη μεταφορά όγκου, και το προϊόν αυτού είναι το ποσό ενέργειας που μεταφέρεται ως αποτέλεσμα της διαδικασίας.

Είναι χρήσιμο να εξετάσουμε και τον όρος TdS υπό την ίδια άποψη. Δηλαδή μια διαφορά θερμοκρασίας επιβάλλει τη μεταφορά εντροπίας, και το προϊόν αυτής είναι το ποσό ενέργειας που μεταφέρεται ως αποτέλεσμα της διαδικασίας. Εδώ, η θερμοκρασία είναι γνωστή ως γενικευμένη δύναμη, παρά μια πραγματική μηχανική δύναμη, και η εντροπία είναι μια γενικευμένη μετατόπιση.

Ομοίως, μια διαφορά στο χημικό δυναμικό μεταξύ ομάδων μορίων στο σύστημα επιβάλλει τη μεταφορά μορίων, και το αντίστοιχο προϊόν είναι το ποσό ενέργειας που μεταφέρεται ως αποτέλεσμα της διαδικασίας.

Παραδείγματος χάριν, εξετάστε ένα σύστημα που αποτελείται από δύο φάσεις: υγρό νερό και υδρατμός. Υπάρχει μια γενικευμένη δύναμη εξάτμισης που διώχνει τα μόρια του νερού από το υγρό και μια γενικευμένη δύναμη συμπύκνωσης που διώχνει τα μόρια ατμού από τον ατμό. Μόνο όταν αυτές οι δύο δυνάμεις είναι ίσες θα υπάρξει ισορροπία, και η καθαρή μεταφορά θα είναι μηδέν.

Οι δύο θερμοδυναμικές παράμετροι που διαμορφώνουν ένα γενικευμένο ζευγάρι δύναμης μετατόπισης ονομάζονται συζευγμένες μεταβλητές. Τα δύο πιο γνωστά ζευγάρια είναι, πίεση όγκος και θερμοκρασία εντροπία.

Η πρώτη αναφορά στον πρώτο νόμο της θερμοδυναμικής δόθηκε από τον Ρούντολφ Κλαούσιους μέσα στο 1850:

"Υπάρχει μια καταστατική συνάρτηση Ε, που αποκαλείται ενέργεια, της οποίας το διαφορικό ισούται με το έργο που ανταλλάσσεται με το περιβάλλον κατά τη διάρκεια μιας αδιαβατικής διαδικασίας."

Σημειώστε ότι η ανωτέρω διατύπωση προτιμάται από τους μηχανικούς και τους φυσικούς. Οι χημικοί προτιμούν μια δεύτερη μορφή, στην οποία ο όρος δ*w* ορίζεται ως το έργο που γίνεται στο σύστημα, και επομένως παρεμβάλλουν ένα συν στην παραπάνω εξίσωση πριν από τον όρο έργο.

4.3 Ο ΤΡΙΤΟΣ ΝΟΜΟΣ ΤΗΣ ΘΕΡΜΟΔΥΝΑΜΙΚΗΣ

Ο **τρίτος νόμος της θερμοδυναμική** είναι ένα αξίωμα της φύσης σχετικό με την εντροπία και την αδυναμία προσέγγισης του απόλυτου μηδέν της θερμοκρασία. Η πιο κοινή έκφραση του τρίτου νόμου της θερμοδυναμικής είναι:

Όταν ένα σύστημα προσεγγίζει το απόλυτο μηδέν της θερμοκρασία, όλες οι διαδικασίες σταματούν και η εντροπία του συστήματος πλησιάζει μια ελάχιστη τιμή.

Ο τρίτος νόμος αναπτύχθηκε από τον Γουόλτερ Νέρστ (εικόνα 27), μεταξύ 1906-1912, και έτσι μερικές φορές αναφέρεται ως θεώρημα του Νέρστ ή αξίωμα του Νέρστ. Ο τρίτος νόμος της θερμοδυναμικής δηλώνει ότι η εντροπία ενός συστήματος στο απόλυτο μηδέν είναι μια καλά καθορισμένη σταθερά. Αυτό συμβαίνει επειδή ένα σύστημα σε μηδέν θερμοκρασία βρίσκεται σε θεμελιώδη κατάσταση, έτσι ώστε η εντροπία του να καθορίζεται μόνο από τον εκφυλισμό της θεμελιώδης κατάστασης ή διαφορετικά, είναι αδύνατο από οποιαδήποτε διαδικασία, ανεξάρτητα από το πόσο εξιδανικεύεται, να περιορίσει οποιοδήποτε σύστημα, στο απόλυτο μηδέν της θερμοκρασίας, σε έναν πεπερασμένο αριθμό λειτουργιών.

Εικόνα 27 **Γουόλτερ Νέρστ**

Μια εναλλακτική έκδοση του τρίτου νόμου της θερμοδυναμικής διατυπώθηκε από τους Γκίλμπερτ Λιουίς (εικόνα 28) και Μέρλε Ράνταλ_το 1923:

Εάν η εντροπία κάθε στοιχείου σε κάποια (τέλεια) κρυσταλλική κατάσταση λαμβάνεται ως μηδέν στο απόλυτο μηδέν της θερμοκρασία. Κάθε ουσία έχει μια πεπερασμένη θετική εντροπία, αλλά στο απόλυτο μηδέν της θερμοκρασίας η εντροπία μπορεί να γίνει μηδέν, και έτσι γίνονται στην περίπτωση των τέλειων κρυσταλλικών ουσιών.

Εικόνα 28 **Γκίλμπερτ Λιουίς**

Με απλούς όρους, ο τρίτος νόμος δηλώνει ότι η εντροπία μιας καθαρής ουσίας πλησιάζει το μηδέν όταν η απόλυτη θερμοκρασία πλησιάζει το μηδέν. Αυτός ο νόμος παρέχει ένα απόλυτο σημείο αναφοράς για τον προσδιορισμό της εντροπίας. Η εντροπία που καθορίζεται σε σχέση με αυτό το σημείο είναι η απόλυτη εντροπία.

Μια ειδική περίπτωση αυτού είναι συστήματα με μια μοναδική θεμελιώδη κατάσταση, όπως τα περισσότερα κρυσταλλικά δικτυωτά πλέγματα. Η εντροπία ενός τέλειου κρυσταλλικού δικτυωτού πλέγματος όπως καθορίζεται από το θεώρημα του Νέρνστ είναι μηδέν. Ένα παράδειγμα ενός συστήματος που δεν έχει μια μοναδική θεμελιώδη κατάσταση είναι ένα σύστημα που περιλαμβάνει ημιακέραιους στροβιλισμούς, για τους οποίους η συμμετρία του χρόνου αντιστροφής δίνει δύο εκφυλισμένες θεμελιώδης καταστάσεις. Φυσικά, αυτή η εντροπία θεωρείται γενικά αμελητέα σε μια μακροσκοπική κλίμακα. Επιπροσθέτως, άλλα εξωτικά συστήματα είναι γνωστά διότι παρουσιάζουν γεωμετρική ανατροπή, εκεί όπου η δομή του κρυσταλλικού

δικτυωτού πλέγματος αποτρέπει την εμφάνιση μιας μοναδικά θεμελιώδης κατάστασης.

Αληθινοί κρύσταλλοι με παγωμένες ατέλειες υπακούνε στον ίδιο νόμο, αρκεί αυτές να θεωρούνται ιδιαίτερες ατέλειες σχηματισμού που θα διορθωθούν. Οι ατέλειες δεν θα παρουσιάζονται στη θερμική ισορροπία, έτσι εάν εξετάσουμε μια συλλογή διαφορετικών πιθανών ατελειών, η συλλογή θα είχε κάποια εντροπία, αλλά δεν θα έχει πραγματικά μια θερμοκρασία. Τέτοιες μελέτες γίνονται πιο ενδιαφέρουσες και προβληματικές λαμβάνοντας υπ' όψιν διάφορες μορφές γυαλιού, δεδομένου ότι τα γυαλιά έχουν μεγάλες συλλογές σχεδόν εκφυλισμένων καταστάσεων, στις οποίες αναπτύσσονται όταν παγιδεύονται εκτός ισορροπίας.

Μια άλλη εφαρμογή του τρίτου νόμου είναι όσον αφορά τις μαγνητικές ροπές ενός υλικού. Τα παραμαγνητικά υλικά (τυχαίες ροπές) θα τακτοποιηθούν καθώς η θερμοκρασία T προσεγγίζει 0 K. Μπορούν να τακτοποιηθούν υπό μια σιδηρομαγνητική έννοια, με όλες τις ροπές παράλληλες η μια στην άλλη, ή μπορούν να τακτοποιηθούν υπό μια αντισιδηρομαγνητική έννοια, με όλες τις ροπές αντιπαράλληλες η μια στην άλλη.

Τέλος μια ακόμα εφαρμογή του τρίτου νόμου είναι το γεγονός ότι σε θερμοκρασία 0 K κανένα στερεό διάλυμα δεν πρέπει να υπάρξει. Οι φάσεις στην ισορροπία σε θερμοκρασία 0 K πρέπει να είναι είτε καθαρά στοιχεία είτε ατομικά διαταγμένες φάσεις.

4.4 Ο ΣΥΝΔΥΑΣΜΕΝΟΣ ΝΟΜΟΣ ΤΗΣ ΘΕΡΜΟΔΥΝΑΜΙΚΗΣ

Στη θερμοδυναμική, ο **συνδυασμένος νόμος της θερμοδυναμικής** είναι απλά ένα μαθηματικό άθροισμα του πρώτου νόμου της θερμοδυναμικής και του δεύτερου νόμου της θερμοδυναμικής που εντάσσονται σε μια ενιαία συνοπτική μαθηματική δήλωση όπως παρουσιάζεται παρακάτω:

$$dU - TdS + pdV \leq 0$$

Εδώ, U είναι η εσωτερική ενέργεια, T είναι η θερμοκρασία, S είναι η εντροπία, p είναι η πίεση, και το V είναι όγκος. Στη θεωρητική δομή εκτός από τον προφανή συνυπολογισμό των πρώτων δύο νόμων, ο συνδυασμένος νόμος ενσωματώνει τις επιπτώσεις του μηδενικού νόμου, μέσω της θερμοκρασίας T, και του τρίτου νόμου, χρησιμοποιώντας την ελεύθερη ενέργεια σε σχέση με τον υπολογισμό χημικών σχέσεων κοντά στο απόλυτο μηδέν.

Ξεκινώντας από τον πρώτο νόμο, και παραμελώντας διαφορικές λεπτομέρειες:

$$dU = dQ - dW$$

Από το δεύτερο νόμο έχουμε:

$$dS = dQ / T$$

Ως εκ τούτου:

$$dQ = TdS$$

Με την αντικατάσταση αυτού στον πρώτο νόμο, έχουμε:

$$dU = TdS - dW$$

Όπου προκύπτει:

$$dU - TdS + dW = 0$$

Αντικαθιστώντας το dW με πίεση και όγκο έχουμε:

$$dU - TdS + pdV = 0$$

Θέτοντας ως *G*, την ποσότητα αριστερά του ίσον, όπως έκανε ο Γκίμπς το 1876, έχουμε τα εξής στη θερμοδυναμική ισορροπία:

$$dG = 0$$

ή σε μια αυθαίρετη διαδικασία:

$$dG \leq 0$$

Κατά συνέπεια, αυτή η έκφραση αναφέρεται από πολλούς ως ο συνδυασμένος νόμος της θερμοδυναμικής. Ο Γκίμπς έδειξε ότι οι αποκλίσεις αυτής της ποσότητας θα μπορούσαν να χρησιμοποιηθούν για να προβλέψουν την κατεύθυνση διάφορων φυσικών χημικών διαδικασιών.

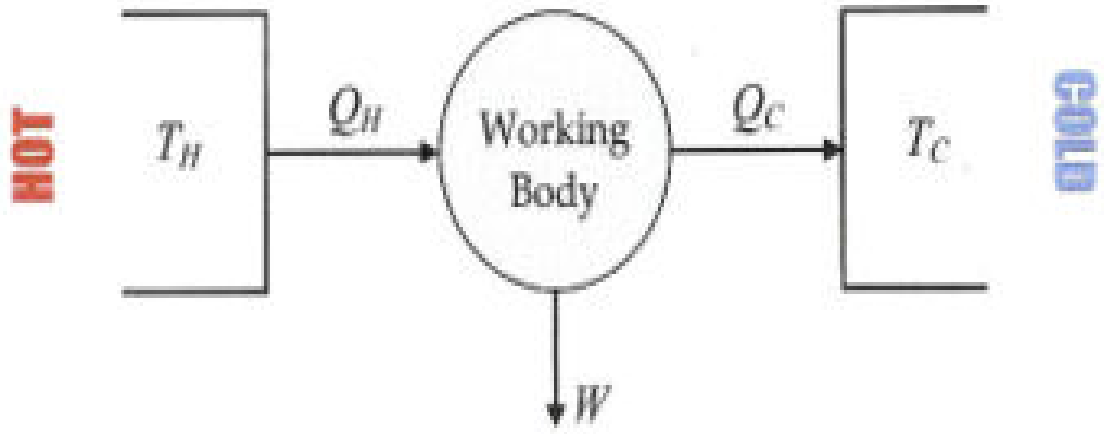
5. Ο ΔΕΥΤΕΡΟΣ ΝΟΜΟΣ ΤΗΣ ΘΕΡΜΟΔΥΝΑΜΙΚΗΣ

5.1 ΕΙΣΑΓΩΓΗ ΣΤΟ ΔΕΥΤΕΡΟ ΝΟΜΟ ΤΗΣ ΘΕΡΜΟΔΥΝΑΜΙΚΗΣ

Ο **Δεύτερος Νόμος της Θερμοδυναμικής** είναι μια έκφραση του καθολικού νόμου της αύξησης της εντροπίας, που δηλώνει ότι:

Η εντροπία ενός απομονωμένου συστήματος που δεν είναι στην ισορροπία θα τείνει να αυξηθεί κατά τη διάρκεια του χρόνου, πλησιάζοντας μια μέγιστη τιμή στην ισορροπία.

Υπό μια γενική έννοια, ο δεύτερος νόμος λέει ότι οι θερμοκρασιακές διαφορές συστημάτων που βρίσκονται σε επαφή μεταξύ τους τείνουν να ομαλοποιηθούν, και επίσης έργο μπορεί να ληφθεί από αυτές τις διαφορές μη ισορροπίας, αλλά και ότι η απώλεια θερμότητας εμφανίζεται, υπό τη μορφή της εντροπίας, όταν παράγεται έργο. Οι διαφορές πίεσης, οι διαφορές πυκνότητας, και ιδιαίτερα οι διαφορές θερμοκρασίας, τείνουν να εξισωθούν εάν τους δοθεί η ευκαιρία. Αυτό σημαίνει ότι ένα απομονωμένο σύστημα θα αποκτήσει τελικά μια ομοιόμορφη θερμοκρασία. Μια μηχανή θερμότητας είναι μια μηχανική συσκευή που παράγει έργο από τη διαφορά στη θερμοκρασία δύο σωμάτων:



Κατά τη διάρκεια του 19^{ου} αιώνα, ο δεύτερος νόμος δημιουργήθηκε ουσιαστικά, με τη μελέτη της δυναμικής της μηχανής θερμότητας του Καρνό σε συντονισμό με το μηχανικό ισοδύναμο των πειραμάτων θερμότητας του Τζέιμς Τζάουλ. Δεδομένου ότι οποιαδήποτε θερμοδυναμική μηχανή απαιτεί μια τέτοια διαφορά θερμοκρασίας για να παράγει έργο, συνεπάγεται ότι έργο δεν μπορεί να προέλθει από ένα απομονωμένο σύστημα στην ισορροπία.

5.1.1 ΜΑΘΗΜΑΤΙΚΗ ΠΕΡΙΓΡΑΦΗ ΤΟΥ ΔΕΥΤΕΡΟΥ ΝΟΜΟΥ ΤΗΣ ΘΕΡΜΟΔΥΝΑΜΙΚΗΣ

Το 1856, ο Γερμανός φυσικός Ρούντολφ Κλαούσιους παρουσίασε το δεύτερο θεμελιώδες θεώρημα στη μηχανική θεωρία της θερμότητας στην ακόλουθη μορφή:

$$\int \frac{\delta Q}{T} = -N$$

Όπου το N είναι η ισοδύναμη τιμή όλων των μη εξουδετερωμένων μετασχηματισμών που περιλαμβάνονται σε μια κυκλική διαδικασία. Αργότερα, μέσα στο 1865, ο Κλαούσιους θα ονομάσει αυτήν την ισοδύναμη τιμή ως εντροπία.

Από την άποψη της χρονικής μεταβολής, η μαθηματική διατύπωση του δεύτερου νόμου για ένα κλειστό σύστημα που υποβάλλεται σε έναν αδιαβατικό μετασχηματισμό είναι:

$$\frac{dS}{dt} \geq 0$$

όπου S είναι η εντροπία και t ο χρόνος.

Πρέπει να σημειωθεί ότι η στατιστική μηχανική δίνει μια εξήγηση για το δεύτερο νόμο αξιώνοντας ότι ένα υλικό αποτελείται από άτομα και μόρια που είναι σε συνεχή κίνηση. Ένα ιδιαίτερο σύνολο θέσεων και ταχυτήτων για κάθε μόριο στο σύστημα καλείται μικροκατάσταση του συστήματος και λόγω της

συνεχής κίνησης, το σύστημα αλλάζει συνεχώς τη μικροκατάσταση του. Η στατιστική μηχανική απαιτεί, στην ισορροπία, κάθε μικροκατάσταση στην οποία μπορεί να βρεθεί το σύστημα να είναι εξίσου πιθανό να εμφανιστεί, και όταν γίνεται αυτή η υπόθεση, οδηγούμαστε άμεσα στο συμπέρασμα ότι ο δεύτερος νόμος μπορεί να ισχύσει υπό μια στατιστική έννοια. Δηλαδή ο δεύτερος νόμος θα ισχύσει κατά μέσον όρο, με μια στατιστική απόκλιση της τάξεως του $1\sqrt{N}$ όπου N είναι ο αριθμός των μορίων στο σύστημα. Για μακροσκοπικές καταστάσεις, η πιθανότητα ότι ο δεύτερος νόμος θα παραβιαστεί είναι ουσιαστικά μηδέν. Εντούτοις, για τα συστήματα με μικρό αριθμό μορίων, οι θερμοδυναμικές παράμετροι, συμπεριλαμβανομένης της εντροπίας, μπορούν να παρουσιάσουν σημαντικές στατιστικές αποκλίσεις από αυτά που προβλέπονται από το δεύτερο νόμο. Η κλασσική θερμοδυναμική θεωρία δεν εξετάζει αυτές τις στατιστικές παραλλαγές.

5.2 Η ΙΣΤΟΡΙΑ ΤΟΥ ΔΕΥΤΕΡΟΥ ΝΟΜΟΥ ΤΗΣ ΘΕΡΜΟΔΥΝΑΜΙΚΗΣ

Η πρώτη θεωρία πάνω στη μετατροπή της θερμότητας σε μηχανικό έργο οφείλεται στον Σαντί Καρνό το 1824. Ήταν ο πρώτος που συνειδητοποίησε σωστά ότι η αποδοτικότητα αυτής της μετατροπής εξαρτάται από τη διαφορά θερμοκρασίας μεταξύ μιας μηχανής και του περιβάλλοντός της.

Αναγνωρίζοντας τη σημασία της εργασίας του Τζέιμς Τζάουλ για τη διατήρηση της ενέργειας, ο Ρούντολφ Κλαούσιους το 1850 ήταν ο πρώτος που διατύπωσε το δεύτερο νόμο, με αυτήν την μορφή:

η θερμότητα δεν ρέει αυθόρμητα από ψυχρά σε θερμά σώματα.

Ενώ τώρα θεωρείται αυτονόητο, τότε ήταν αντίθετο προς τη, δημοφιλή εκείνη την εποχή, θερμιδική θεωρία της θερμότητας, η οποία θεωρούσε τη θερμότητα ως υγρό. Από αυτό ήταν σε θέση να συμπεράνει το νόμο του Καρνό και τον καθορισμό της εντροπίας (1865).

Το 19^{ο} αιώνα οι Κέλβιν και Πλάνκ διατύπωσαν την παρακάτω έκφραση για τον δεύτερο νόμο που αναφέρει:

Είναι αδύνατο για οποιαδήποτε συσκευή που λειτουργεί σε έναν κύκλο να λάβει θερμότητα από μια ενιαία δεξαμενή και να παραγάγει ένα καθαρό ποσό έργου.

Η παραπάνω διατύπωση αποδείχθηκε ότι ήταν ισοδύναμη με τη δήλωση του Κλαούσιους.

Ο Μπόλτζμαν προσέγγισε τον δεύτερο νόμο με τη βοήθεια της στατιστικής ανάλυσης. Δηλαδή είπε ότι, κατά τη διάρκεια μεγάλων χρονικών περιόδων, ο χρόνος που ξοδεύεται σε κάποια περιοχή του διαστήματος φάσης των μικροκαταστάσεων με την ίδια ενέργεια είναι ανάλογος προς τον όγκο αυτής της περιοχής, δηλαδή ότι όλες οι προσιτές μικροκατασάσεις είναι εξίσου πιθανές κατά τη διάρκεια της μακριάς χρονικής περιόδου. Ισοδύναμα, λέει ότι ο μέσος χρόνος και το μέσο στατιστικό σύνολο είναι τα ίδια.

Χρησιμοποιώντας την κβαντική μηχανική ο Τζον Φον Νόιμαν (εικόνα 29) επέκτεινε την έννοια της εντροπίας. Η Φον Νόιμαν εντροπία έχει στη μέγιστη τιμή της με μια εξαιρετικά υψηλή πιθανότητα, και κατά συνέπεια αποδεικνύει το δεύτερο νόμο. Το αυτό αποτέλεσμα ισχύει για μια μεγάλη κατηγορία απομονωμένων κβαντικών συστημάτων (π.χ. ένα αέριο σε ένα δοχείο). Ενώ το πλήρες σύστημα είναι καθαρό και δεν έχει επομένως καμία εντροπία, η εμπλοκή μεταξύ του αερίου και του δοχείου προκαλεί μια αύξηση της τοπικής εντροπίας του αερίου. Αυτό το αποτέλεσμα είναι ένα από τα σημαντικότερα επιτεύγματα της κβαντικής θερμοδυναμικής.

Εικόνα 29 **Τζον Φον Νόιμαν**

5.3 ΑΝΑΛΥΣΗ ΤΟΥ ΔΕΥΤΕΡΟΥ ΘΕΡΜΟΔΥΝΑΜΙΚΟΥ ΝΟΜΟΥ ΜΕΣΑ ΑΠΟ ΑΝΑΦΟΡΕΣ ΔΙΑΦΟΡΩΝ ΣΗΜΑΝΤΙΚΩΝ ΕΠΙΣΤΗΜΟΝΩΝ.

5.3.1 ΚΑΡΝΟ

Ο Σαντί Καρνό το 1824 παρουσίασε την εργασία του «Σκέψεις πάνω στην κινητήρια ισχύ της φωτιάς». Η εργασία αυτή έδωσε το έναυσμα για την εντέλει γέννηση της θερμοδυναμικής.

Ο Καρνό έδειξε ενδιαφέρον για τις μηχανές θερμότητας: συσκευές που λειτουργούν σε έναν κύκλο και παράγουν έργο με το να απορροφούν θερμότητα από μια δεξαμενή θερμότητας ("κλίβανος") με υψηλή θερμοκρασία θ_1 και διοχετεύουν θερμότητα σε μια άλλη δεξαμενή θερμότητας ("ψυγείο") με χαμηλή θερμοκρασία θ_2. Οι διαστάσεις των δυο δεξαμενών θεωρούνται τόσο μεγάλες έτσι ώστε η κατάσταση τους να παραμένει αμετάβλητη από την ανταλλαγή θερμότητάς με τη μηχανή. Η μηχανή στη συνέχεια επαναλαμβάνει τον κύκλο ξανά και ξανά.

Ο τρόπος λειτουργίας μιας τέτοιας μηχανής είναι απολύτως συγκρίσιμος με τον τρόπο λειτουργίας ενός υδρόμυλου: όπως ο μύλος μεταφέρει νερό από έναν υψηλότερο σε ένα χαμηλότερο επίπεδο, χωρίς να καταναλώνει νερό, έτσι και η

δύναμη για να παραχθεί έργο είναι αποτέλεσμα της μεταφοράς θερμότητας από υψηλή σε χαμηλή θερμοκρασία, χωρίς η μηχανή θερμότητας να μειώνει το ποσό των θερμίδων.

Ο Καρνό διατύπωσε το παρακάτω θεώρημα, όπου μια σύγχρονη διατύπωση του είναι η εξής:

ΘΕΩΡΗΜΑ ΚΑΡΝΟ: Οι θερμοκρασίες κλιβάνων και ψυγείων θ_1 και θ_2 είναι δεδομένες (με $\theta_1 > \theta_2$). Έτσι:

(ι) όλες οι μηχανές θερμότητας που λειτουργούν σε έναν αντιστρέψιμο κύκλο έχουν την ίδια αποδοτικότητα. Η αποδοτικότητα τους είναι επομένως μια καθολική έκφραση που εξαρτάται μόνο από τις θερμοκρασίες θ_1 και θ_2.

(ΙΙ) όλες οι άλλες μηχανές θερμότητας έχουν μια αποδοτικότητα που είναι λιγότερη ή ίση με την αποκτηθήσα από τους αντιστρέψιμους κύκλους.

Για τη διατύπωση του παραπάνω θεωρήματος ο Καρνό βασίστηκε στην αρχή που δηλώνει το αδύνατο της αέναης κίνησης, η οποία εξηγεί πως δεν είναι δυνατή η κατασκευή μιας μηχανής που θα παράγει απεριόριστο έργο χωρίς την κατανάλωση θερμίδων ή άλλων πόρων.

Για την εξήγηση του επιχειρήματος του βασίστηκε στην εις άτοπον απαγωγή. Έτσι εάν υπήρχε μια μηχανή θερμότητας Α, που εκτελεί μια αντιστρέψιμη κυκλική διαδικασία μεταξύ των δεξαμενών με θερμοκρασίες θ_1 και θ_2, έχοντας λιγότερη αποδοτικότητα από κάποια άλλη μηχανή Β, που εκτελεί επίσης έναν κύκλο μεταξύ αυτών των δύο δεξαμενών, τότε πρέπει να είμαστε σε θέση να τις συνδυάσουμε σε έναν σύνθετο κύκλο στον οποίο η αντιστρέψιμη μηχανή Α λειτουργεί προς τα πίσω, αντλώντας το ίδιο ποσό θερμότητας από το ψυγείο πίσω στον κλίβανο, όσο η Β είχε χρησιμοποιήσει στην παραγωγή του έργου. Αλλά δεδομένου ότι η Α υποτίθεται ότι είχε μια χαμηλότερη αποδοτικότητα, χρειάζεται λιγότερο έργο για να αποκαταστήσει τη θερμότητα στον κλίβανο που παράχθηκε από τη Β. Δηλαδή, θα λαμβάναμε ένα

πλεόνασμα του έργου, το οποίο μπορεί να χρησιμοποιηθεί για οποιοδήποτε σκοπό θέλουμε. Επιπλέον, αυτή η σύνθετη διαδικασία είναι κυκλική, επειδή και οι μηχανές και οι δεξαμενές θερμότητας επιστρέφουν στην αρχική τους κατάσταση. Μπορεί έτσι να επαναληφθεί όσο συχνά κι εάν θέλουμε και θα έχουμε έτσι κατασκευάσει μια αέναη κίνηση.

Ακόμα μέσα από τη διατύπωση του θεωρήματος του Καρνό φαίνεται ότι η αποδοτικότητα που λαμβάνεται από τον αντιστρέψιμο κύκλο είναι μια καθολική συνάρτηση, συχνά καλουμένη ως συνάρτηση Καρνό: $C(\theta_1, \theta_2)$. Για να καθορίσει αυτή τη συνάρτηση ο Καρνό ειδίκευσε την μελέτη του στους κύκλους Καρνό σε δεξαμενές θερμότητας που έχουν απειροελάχιστα διαφορετικές θερμοκρασίες θ και θ+dθ και προσπάθησε να υπολογίσει την αποδοτικότητα μιας αντιστρέψιμης κυκλικής διαδικασίας. Η αποδοτικότητα ενός τέτοιου κύκλου θα είναι μ(θ)dθ, όπου

$$\mu(\theta) := \frac{\partial C(\theta, \theta_2)}{\partial \theta_2} \Big|_{\theta_2 = \theta}$$

και στην περίπτωση που ο κύκλος εκτελείται από ιδανικό αέριο, έχουμε

$$\mu(\theta) = \frac{R}{Q} \log \frac{V_2}{V_1}$$

πού Q είναι το ποσό θερμότητας που απορροφάται από το αέριο όταν ο όγκος του εκτονώνεται από V_1 σε V_2 σε σταθερή θερμοκρασία θ και R η σταθερά του αερίου. Αυτή η παραπάνω πειραματική προσέγγιση αποτέλεσε το κοντινότερο που έφτασε ο Καρνό στον πραγματικό προσδιορισμό της συνάρτηση Καρνό $C(\theta_1, \theta_2)$.

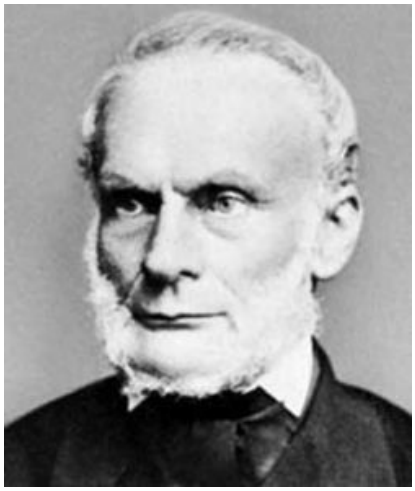
Ο Καρνό επανήρθε στο θεώρημα του υποστηρίζοντας ότι "το μέγιστο της κινητήριας δύναμης ως αποτέλεσμα της χρήσης ατμού είναι επίσης το μέγιστο της κινητήριας δύναμης με οποιαδήποτε μέσο". Θέλοντας να δώσει μια εξήγηση γι' αυτό χρησιμοποίησε το εξής κριτήριο: σώματα διαφορετικής θερμοκρασίας δεν πρέπει να έρθουν σε άμεση θερμική επαφή, επειδή αυτό θα προκαλούσε αυθόρμητη ροή της

θερμότητας. Τονίζει βεβαία ότι στην πραγματικότητα δεν μπορεί να ισχύσει το παραπάνω κριτήριο αλλά λαμβάνοντας πολύ μικρές θερμοκρασιακές διαφορές μπορούμε εντέλει να τις θεωρήσουμε αμελητέες. Προκύπτει έτσι μια διαδικασία που είναι φαινομενικά-στατική καθόλα τα στάδια που περιλαμβάνονται στην ανταλλαγή θερμότητας.

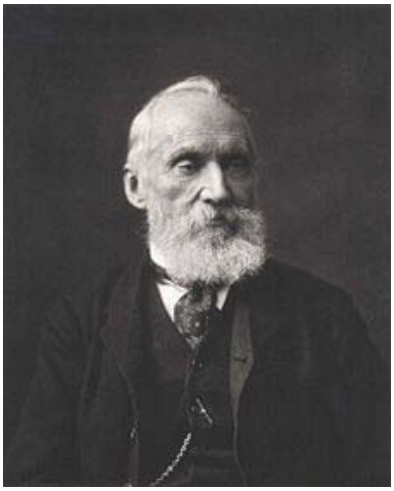
Μελετώντας την αρχή του Καρνό για το αδύνατο αυτού που σήμερα καλείται "αέναη κίνηση του πρώτου είδους", καταλήγουμε στο συμπέρασμα ότι δεν υπάρχουν συσκευές που παράγουν έργο χωρίς κατανάλωση κάποιων πόρων. Βασιζόμενοι σε αυτό παρατηρούμε ότι το θεώρημα είναι μη σταθερής χρονικής αντιστροφής.

Σε μια περαιτέρω ανάγνωση του θεωρήματος του Καρνό παρατηρούμε ότι δεν υπονοεί την ύπαρξη αμετάκλητων διαδικασιών, αλλά θεωρεί ότι η αρχή και το θεώρημά του ισχύουν μέσα σε ένα κόσμο όπου όλες οι κυκλικές διαδικασίες έχουν τη μέγιστη αποδοτικότητα, ένα κόσμο που σίγουρα δεν είναι αυτός που ζούμε. Ακόμα ο Καρνό αναγνώρισε την ύπαρξη αμετάκλητων κύκλων και προσδιόρισε τους αναστρέψιμους κύκλους ως ιδανικούς που δεν μπορούν να κατασκευαστούν στην πραγματικότητα.

5.3.2 ΚΛΑΟΥΣΙΟΥΣ-ΚΕΛΒΙΝ



Ρούντολφ Κλαούσιους



Γουίλιαμ Τόμσον (Λόρδος Κέλβιν)

Ο Κλαούσιους το 1850 σε μια εργασία ξεκίνησε να εξετάζει τον δεύτερο θερμοδναμικό νόμο. Μελετώντας την εργασία του παρατηρούμε ότι κάνει μια απόρριψη της διατήρησης της θερμότητας ενώ παράλληλα διατηρεί την ισχύ του θεωρήματος του Καρνό.

Προκειμένου να ισχύσει το θεώρημα του Καρνό, το επιχείρημα που υιοθετεί την αέναη κίνηση έπρεπε να προσαρμοστεί. Η λογική του Κλαούσιους υπέθετε την αδυναμία αυτού που καλούμε σήμερα αέναη κίνηση του δεύτερου είδους: μια περιοδικά λειτουργούσα μηχανή που δεν παράγει καμία άλλη ενεργεία αλλά τη μεταφορά της θερμότητας από μια χαμηλότερη σε μια υψηλότερη θερμοκρασία. Για να στηρίξει αυτό το επιχείρημα ο Κλαούσιους, όπως και ο Καρνό, χρησιμοποίησε την εις άτοπων απαγωγή. Δηλαδή υποστήριξε ότι εάν δεν ίσχυε το θεώρημα του Καρνό τότε θα μπορούσαμε να κατασκευάσουμε μια συνδυασμένη μηχανή που λειτουργεί σε έναν κύκλο και της οποίας η μόνη ενέργεια θα ήταν η θερμότητα να μεταφέρεται από μια κρύα σε μια θερμή δεξαμενή, κάτι που όμως θα ήταν παράλογο καθώς:

[...] αυτό έρχεται σε αντίθεση με την άλλη συμπεριφορά της θερμότητας, δεδομένου ότι παρουσιάζει παντού μια τάση να απαλύνει οποιεσδήποτε εμφανιζόμενες διαφορές θερμοκρασίας και επομένως να περνά από θερμότερα σε ψυχρότερα σώματα (Κλαούσιους 1864α).

Μια παράφραση του παραπάνω επιχειρήματος του Κλαούσιους έδωσε ο Κέλβιν στο άρθρο του για τη Δυναμική Θεωρία της Θερμότητας διατυπώνοντας το παρακάτω αξίωμα:

Είναι αδύνατο για μια αυτό-ενεργούσα μηχανή, αβοήθητη από οποιαδήποτε εξωτερική ενεργεία, να μεταβιβάσει θερμότητα από ένα σώμα σε ένα άλλο σε υψηλότερη θερμοκρασία (Κέλβιν, 1882).

Ακόμα ο Κέλβιν έδωσε και μια νέα διατύπωση για το πρώτο μέρος του θεωρήματος του Καρνό, αναφερόμενος σχετικά στο κομμάτι με τους αντιστρέψιμους κύκλους:

ΠΡΟΤΑΣΗ: Εάν μια μηχανή είναι τέτοια που, όταν εργάζεται προς τα πίσω, οι φυσικές και μηχανικές ενέργειες σε κάθε μέρος των κινήσεών της έχουν όλες αντιστραφεί, αυτή παράγει τόση πολλή μηχανική ενέργεια όση μπορεί να παραχθεί από οποιαδήποτε θερμοδυναμική μηχανή, με τις ίδιες θερμοκρασίες πηγής και ψυγείου, από μια δεδομένη ποσότητα θερμότητας.

Η πρόταση αυτή βρίσκει εφαρμογή από τον Κέλβιν σε έναν απειροελάχιστο κύκλο Καρνό όπου εκτελείται από ένα οποιοδήποτε ρευστό με θερμοκρασία που ποικίλλει μεταξύ θ και θ + dθ και όγκος μεταξύ του V και V + dV. Έτσι η συνάρτηση της αποδοτικότητας του κύκλου αυτού είναι:

$$\mu(\theta) = \frac{1}{M(V,\theta)} \frac{\partial p(V,\theta)}{\partial \theta}$$

όπου το M είναι η λανθάνουσα ικανότητα θερμότητας, δηλαδή M(V,θ)dV είναι το ποσό θερμότητας που το σύστημα κερδίζει όταν ο όγκος του αλλάζει από V σε V + dV υπό σταθερή θερμοκρασία θ

Η παραπάνω σχέση θεωρείται από τον Κέλβιν ως μια "πλήρης έκφραση για τη δεύτερη θεμελιώδης πρόταση" και επισημαίνει το γεγονός ότι το δεξιό μέρος της είναι ίδιο για όλες τις ουσίες στην ίδια θερμοκρασία.

Ο Κέλβιν χρησιμοποιώντας την συνάρτηση Καρνό $C(\theta_1,\theta_2)$ αναλύει κύκλους Καρνό, με πεπερασμένη σειρά για διάφορες θερμοκρασίες και όγκους, σε έναν άπειρο αριθμό κύκλων που λειτουργούν σε μια απειροελάχιστη κλίμακα θερμοκρασίας. Συγκεντρώνοντας τα αποτελέσματα αυτής της ανάλυσης καταλήγει στην ακόλουθη έκφραση για την αναλογία του παραχθέντος έργου από τη μηχανή και τη θερμότητα που παρέχεται από την πηγή:

$$C(\theta_1,\theta_2) = \frac{W}{Q} = J\left(1 - \exp\left(-\frac{1}{J}\int_{\theta_1}^{\theta_2} \mu(\theta)\, d\theta\right)\right).$$

Επιλέγοντας την κλίμακας απόλυτης θερμοκρασίας T(θ) τέτοια ώστε

$$T(\theta) = \exp \frac{1}{J}\int_{\theta_0}^{\theta} \mu(\theta')\, d\theta'$$

(ένα βήμα που λαμβάνεται μόνο από τον Κέλβιν 1854) και μονάδες τέτοιες ώστε J = 1, το αποτέλεσμα λαμβάνει την απλούστερη και πιο γνωστή μορφή:

$$\frac{W}{Q} = 1 - \frac{T(\theta_2)}{T(\theta_1)} = 1 - \frac{T_2}{T_1}$$

Διατυπώνοντας τώρα τις αρχές των Κλαούσιους και Κέλβιν :

ΑΡΧΗ ΤΟΥ ΚΛΑΟΥΣΙΟΥΣ : Είναι αδύνατο να εκτελεστεί μια κυκλική διαδικασία που έχει ως αποτέλεσμα την απορρόφηση θερμότητας από μια δεξαμενή με χαμηλή θερμοκρασία και διοχέτευση της σε μια δεξαμενή με υψηλότερη θερμοκρασία:

ΑΡΧΗ ΤΟΥ ΚΕΛΒΙΝ: Είναι αδύνατο να εκτελεστεί μια κυκλική διαδικασία που έχει ως αποτέλεσμα την απορρόφηση θερμότητας από μια δεξαμενή και την παραγωγή έργου

παρατηρούμε τις εξής διαπιστώσεις. Και οι δυο διατυπώσεις αναφέρονται σε κυκλικές διαδικασίες και παρόλο που στην αρχή θεωρούνταν ισοδύναμες αργότερα φάνηκε ότι δεν ήταν. Δεν είναι ισοδύναμες καθώς η αρχή του Κλαούσιους καταφεύγει στη διάκριση μεταξύ της χαμηλής και υψηλής θερμοκρασίας. Δηλαδή, η διατύπωσή του χρησιμοποιεί την ιδέα ότι οι θερμοκρασίες είναι διατεταγμένες και επομένως γι΄αυτο το λόγο είναι ευαίσθητη στις συμβάσεις μας αυτή η τακτοποίηση. Εάν, παραδείγματος χάριν, αντικαθιστάμε το T με - T η διατύπωση δεν είναι πλέον αληθινή. Η σύγχρονη διατύπωση της αρχής του Κέλβιν απ' την άλλη αναφέρει μόνο την απόσυρση της θερμότητας από μια δεξαμενή και δεν στηρίζεται στην ομαλοποίηση των θερμοκρασιών. Αυτή η αρχή είναι έτσι αμετάβλητη κάτω από μια αλλαγή στις συμβάσεις σχετικά με αυτό το θέμα.

5.3.3 ΠΛΑΝΚ

Μαρξ Πλάνκ

Ο Μαρξ Πλάνκ ήταν αυτός που κωδικοποίησε το δεύτερο νόμο και του έδωσε την οριστική του κλασσική διατύπωση. Στην εργασία του "Διαλέξεις πάνω στην Θερμοδυναμική" όπου από το 1897 έως και το 1966 παρουσιάστηκε σε έντεκα εκδόσεις αντιπροσωπεύει την επίσημη κατ΄ εξοχήν έκθεση της θερμοδυναμικής για το πρώτο μισό αυτού του αιώνα.

Ο Πλάνκ εισάγει στο δεύτερο νόμο, τις έννοιες της εντροπίας και της αναστρεψιμότητας στο κέντρο της θερμοδυναμικής. Για τον Πλάνκ, ο δεύτερος νόμος λέει ότι για όλες τις διαδικασίες που πραγματοποιούνται στη φύση η συνολική εντροπία όλων των εμπλεκόμενων συστημάτων αυξάνεται, ή σε μια περιορισμένη περίπτωση, παραμένει σταθερή. Στην πρώτη περίπτωση αυτές οι διαδικασίες είναι αμετάκλητες, στη δεύτερη περίπτωση αντιστρέψιμες. Η αύξηση της εντροπίας είναι επομένως ένα απαραίτητο και ικανοποιητικό κριτήριο για την αναστρεψιμότητα. Με

την εργασία του ο Πλάνκ εξαφάνισε απόψεις όπως του Κέλβιν, που απέδωσε την αναστρεψιμότητα σε διαδικασίες που περιλαμβάνουν ειδικές μορφές ενεργειακής μετατροπής, με την επισήμανση ότι οι αναμιγνυόμενες διαδικασίες είναι αμετάκλητες ακόμα κι αν δεν υπάρχει καμία ενέργεια που μετατρέπεται ή που υποβιβάζεται.

Στην εργασία του ο Πλάνκ όρισε την αντιστρεψιμότητα με έναν τρόπο παρόμοιο με τον Κλαούσιους:

Ιδιαίτερης θεωρητικής σπουδαιότητας είναι εκείνες οι θερμοδυναμικές διαδικασίες που, όπως κάποιος λέει, προχωρούν απείρως αργά και που, επομένως, αποτελούνται καθαρά από καταστάσεις ισορροπίας. Αυστηρά μιλώντας, αυτή η ορολογία είναι ασαφής, επειδή μια διαδικασία προϋποθέτει αλλαγές, δηλ. διαταραχές της ισορροπίας. Αλλά μόνο όταν το αποτέλεσμα των αλλαγών πειράζει και όχι η ταχύτητά τους, κάποιος μπορεί να κάνει αυτές τις διαταραχές όσο μικρές επιθυμεί, δηλαδή, αυθαίρετα μικρές σε σχέση με άλλες ποσότητες που διαδραματίζουν έναν ρόλο στην κατάσταση του εξεταζόμενου συστήματος. [...] Η υψηλή σημασία αυτής της άποψης είναι ότι κάποιος μπορεί να θεωρήσει κάθε "απείρως αργή" διαδικασία σαν να πραγματοποιείται στην αντίθετη κατεύθυνση. Πράγματι, εάν μια διαδικασία αποτελείται καθαρά από καταστάσεις ισορροπίας, τότε, προφανώς, μια ελάχιστη αλλαγή, που εφαρμόζεται κατάλληλα, θα αρκεί να την κάνει να προχωρήσει στην αντίθετη κατεύθυνση και αυτή η ελάχιστη αλλαγή μπορεί επίσης να γίνει για να εξαφανιστεί από μια περιοριστική διαδικασία.

Ενώ για την αντιστρεπτότητα αναφέρει:

Μια διαδικασία που δεν μπορεί σε καμία περίπτωση να ανατραπεί εντελώς καλείται "αμετάκλητη", όλες οι άλλες διαδικασίες "αντιστρεπτές". Για να είναι μια διαδικασία αμετάκλητη, δεν είναι ικανοποιητικό ότι δεν αντιστρέφει από

μόνη της,-αυτό είναι επίσης η περίπτωση για πολλές μηχανικές διαδικασίες, που δεν είναι αμετάκλητες-αντιθέτως, απαιτείται ότι, μόλις πραγματοποιηθεί η διαδικασία, να μην υπάρξει κανένας τρόπος, ακόμη και με την εφαρμογή όλων των διαθέσιμων ενεργειών στη φύση, να αποκατασταθεί ακριβώς η πλήρης αρχική κατάσταση, δηλαδή για να επιστρέψει το σύνολο της φύσης στην κατάσταση που είχε στην έναρξη της διαδικασίας.

Ένα παράδειγμα αντιστρεπτής διαδικασίας είναι η κίνηση ενός αρμονικού ταλαντωτή. Αυτό το σύστημα επιστρέφει μετά από κάθε περίοδο στην αρχική του κατάσταση χωρίς να απαιτείται οποιαδήποτε αλλαγή να εμφανιστεί οπουδήποτε αλλού στη φύση. Η κίνηση είναι επομένως αντιστρεπτή, δεν είναι απείρως αργή, επειδή η απόκλιση από την ισορροπία (ηρεμία) δεν είναι αμελητέα.

Σε ένα άλλο σημείο της εργασίας του ο Πλάνκ θέτει το στόχο ότι ο δεύτερος νόμος υπό την μορφή της αρχής της αύξησης της εντροπίας προκύπτει από την αρχή του Κέλβιν. Για να φτάσει σε αυτό το στόχο θέτει μια σειρά από λήμματα.

Θεωρεί n γραμμομόρια ενός ιδανικού αερίου σε μια κατάσταση ισορροπίας, που χαρακτηρίζεται από τη θερμοκρασία T και τον όγκο V. Ο Πλάνκ καθορίζει την εντροπία του αερίου άμεσα ως συνάρτηση αυτής της κατάστασης ισορροπίας :

$$S(V,T) := n\left(c_V \log T + R \log V + K\right),$$

όπου το R είναι η σταθερά αερίου και το c_v είναι η συγκεκριμένη χωρητικότητα θερμότητας υπό σταθερό όγκο. Η επιλογή της σταθεράς K είναι αυθαίρετη, εφόσον δεν εξαρτάται από τον V και την T, ενώ μπορεί να εξαρτηθεί από το n και τις μονάδες που χρησιμοποιούνται για το V και το T.

Έτσι ο πλάνκ δείχνει ότι :

Λήμμα 1. Σε κάθε αδιαβατικά αντιστρέψιμη διαδικασία που πραγματοποιείται από ένα ιδανικό αέριο η εντροπία του S παραμένει σταθερή.

Μια τέτοια διαδικασία μπορεί να προσεγγιστεί από μια διαδοχή των καταστάσεων ισορροπίας και μπορεί έτσι να αντιπροσωπευθεί ως καμπύλη στο καταστατικό διάγραμμα (δηλ. ένα (T, V)-Διάγραμμα). Για κάθε απειροελάχιστο στοιχείο μιας τέτοιας καμπύλης κάποιος μπορεί να γράψει đQ = pdV + dU = 0. Για ένα ιδανικό αέριο κάποιος έχει, εξ ορισμού, pV = nRT και U = nc_vT. Αντικαθιστώντας έχουμε: $đQ = n\left(RT\frac{dV}{v} + c_V dT\right) = TdS = 0$, το οποίο αποδεικνύει το λήμμα.

Έπειτα, ο Πλάνκ εξετάζει ένα σύστημα που αποτελείται από N ιδανικά αέρια σε χωριστά δοχεία. Η κατάσταση τους χαρακτηρίζεται από τις 2N μεταβλητές: s = (V_1 ,T_1,... ,V_N ,T_N). Η συνολική εντροπία ενός τέτοιου συστήματος ορίζεται ως

$$S_{tot}(s) := \sum_i n_i \left(c_{Vi} \log T_i + R \log V_i + K_i\right)$$

Το δεύτερο λήμμα που παρουσιάζεται από τον Πλάνκ είναι:

Λήμμα 2. Σε κάθε αδιαβατική αντιστρέψιμη διαδικασία που εκτελείται σε ένα σύστημα αποτελούμενο από N ιδανικά αέρια, τα οποία συνδέονται με διάθερμα τοιχώματα και παραμένουν σε θερμική ισορροπία, η συνολική εντροπία S_{tot} παραμένει σταθερή.

Η απόδειξη του παραπάνω λήμματος γίνεται ως εξής: όταν τα αέρια συνδέονται με διάθερμα τοιχώματα, η υπόθεση για θερμική ισορροπία υπονοεί ότι οι θερμοκρασίες τους είναι ίσες σε κάθε στάδιο της διαδικασίας: T_i = T_j =: T. Σε μια αδιαβατική διαδικασία τα αέρια μπορούν να ανταλλάξουν θερμότητα μόνο το ένα με

το άλλο. Εάν το ποσό θερμότητας που απορροφάται από το αέριο i είναι $đQ_i$, τότε ισχύει

$$T\sum_i dSi = \sum_i đQi = 0,$$

το οποίο υπονοεί ότι S_{tot} είναι σταθερό.

Κάνοντας ένα συνδυασμό των δυο παραπάνω λημμάτων υποστηρίζει στη συνέχεια ο Πλάνκ ότι:

Λήμμα 3. Κάθε ζευγάρι καταστάσεων s, s΄ ενός συστήματος που αποτελείται από N ιδανικά αέρια στο οποίο η συνολική εντροπία είναι ίδια μπορεί να μετασχηματιστεί το ένα στο άλλο μέσω μιας αδιαβατικής αντιστρέψιμης διαδικασίας.

Δίνοντας την παρακάτω απόδειξη. Έστω s = (V_1, T_1. .. ,V_N ,T_N) και s΄ = (V'_1, T'_1... V'_N, T'_N) είναι δύο αυθαίρετες καταστάσεις τέτοιες ώστε S_{tot} (s) = S_{tot} (s΄). Αρχικά θεωρούμε ότι κάθε αέριο είναι αδιαβατικά απομονωμένο από τα άλλα. Από την αντιστρέψιμη εκτόνωση ή συμπίεση, μπορούμε να αλλάξουμε τους όγκους V_1...,V_N σε οποιοδήποτε επιθυμητό σύνολο τιμών. Δεδομένου ότι οι Si εντροπίες παραμένουν σταθερές σε μια τέτοια εκτόνωση ή συμπίεση, οι θερμοκρασίες αλλάζουν και μπορούν επίσης να επιτύχουν οποιοδήποτε επιθυμητό σύνολο (θετικών) τιμών. Ειδικότερα, μπορούμε να εκτελέσουμε μια σειρά αδιαβατικών αντιστρέψιμων εκτονώσεων ή συμπιέσεων έως ότου όλες οι θερμοκρασίες είναι ίσες.

Έπειτα, κάποιος εισάγει μια διαθερμική σύνδεση μεταξύ των αερίων, ενώ ολόκληρο το σύστημα παραμένει αδιαβατικά απομονωμένο. Συνεχίζοντας με αντιστρέψιμες αλλαγές του όγκου, τα αέρια θα ανταλλάξουν τώρα θερμότητα και

εντροπία, ενώ, σύμφωνα με το Λήμμα 2 η συνολική εντροπία παραμένει σταθερή. Εκτελούμε τέτοιες αλλαγές του όγκου μέχρι οι Si εντροπίες να έχουν επιτύχει τις τιμές $S'_i = S(V'_i, T'_i)$. Σε εκείνο το σημείο, αφαιρούμε τις διαθερμικές επαφές, έτσι ώστε κάθε αέριο να γίνεται αδιαβατικά απομονωμένο όπως πριν. Τελικά αλλάζουμε τους όγκους πάλι (αδιαβατικά και αντιστρέψιμα) έως ότου επιτύχουμε τις τιμές V'_i. Εφόσον οι εντροπίες S'_i συντηρούνται σε αυτό το στάδιο επίσης (σύμφωνα με το Λήμμα 1) και οι όγκοι και οι εντροπίες όλων των αερίων είναι ίδιες όπως στην κατάσταση s΄. Αλλά έπειτα αυτό ισχύει επίσης για τις θερμοκρασίες τους και η τελική κατάσταση είναι ίδια με την s΄. Κατά συνέπεια έχουμε κατασκευάσει μια σειρά αδιαβατικών αντιστρέψιμων διαδικασιών που αρχίζουν από την s και καταλήγουν στην s΄.

Στη συνέχεια και αφού πέρασε από διάφορα στάδια επεξεργασίας παρουσίασε ένα τέταρτο λήμμα:

Λήμμα 4. Όλες οι διαδικασίες που εξετάζονται στα λήμματα 1, 2 και 3 και δεν αφήνουν οποιεσδήποτε αλλαγές σε άλλα σώματα εκτός από τη μετατόπιση ενός βάρους, είναι αντιστρεπτές.

Αυτό το λήμμα προκύπτει από την υπόθεση ότι αυτές οι διαδικασίες δεν αφήνουν οποιεσδήποτε αλλαγές σε άλλα σώματα εκτός από τη μετατόπιση ενός βάρους, δηλ. είναι της μορφής

$$\langle s, Z, h\rangle \xrightarrow{\mathscr{P}} \langle s', Z', h'\rangle,$$

όπου το s είναι η θερμοδυναμική κατάσταση του συστήματος, Z η επίσημη κατάσταση του (σχετικού τμήματος) περιβάλλοντος, h το ύψος του βάρους στη συνολική κατάσταση και $\mathscr{P}$ η διαδικασία. Και όπως παρουσιάζεται από τα λήμματα 1 και 2, ισχύει

$$S_{(s)}=S_{(s')}$$

Η ύπαρξη μιας διαδικασίας αποκατάστασης $\mathscr{P}'$ παράγει τον μετασχηματισμό

$$\langle s', Z', h' \rangle \xrightarrow{\mathscr{P}} \langle s, Z, h \rangle.$$

Ο Πλάνκ ολοκληρώνει αυτό το στάδιο του επιχειρήματός του με:

Λήμμα 5. Κάθε ζευγάρι των καταστάσεων ενός συστήματος που αποτελείται από N ιδανικά αέρια στα οποία η συνολική εντροπία είναι η ίδια μπορεί να μετασχηματιστεί από μια αντιστρεπτή διαδικασία χωρίς να αφήσει οποιασδήποτε αλλαγή στο περιβάλλον εκτός από τη μετατόπιση ενός βάρους.

Αυτό το συμπέρασμα ακολουθείται από την εφαρμογή του Λήμματος 3. Πράγματι, εκείνο το λήμμα έδειξε ότι κάθε δύο καταστάσεις ίσης εντροπίας μπορούν να μετασχηματιστούν με τη βοήθεια μιας αντιστρέψιμης αδιαβατικής διαδικασίας. Όταν αυτή η διαδικασία υποτίθεται ότι ήταν της μορφής

$$\langle s, Z, h \rangle \xrightarrow{\mathscr{P}} \langle s', Z', h' \rangle,$$

το Λήμμα 4 δείχνει ότι είναι αντιστρεπτή.

Ο Πλάνκ τώρα απευθύνεται στην αρχή του Κέλβιν για το επόμενο βήμα του στο επιχείρημα:

Λήμμα 6. Η αδιαβατική εκτόνωση ενός ιδανικού αερίου χωρίς απόδοση έργου είναι μια διαδικασία μη αντιστρεπτή.

Η αδιαβατική εκτόνωση χωρίς απόδοση έργου είναι μια διαδικασία στην οποία η θερμοκρασία T είναι σταθερή και ο όγκος V αυξάνει. Κάποιος μπορεί να σκεφτεί ένα αέριο που επεκτείνεται σε ένα κενό αφότου έχει αφαιρεθεί ένα χώρισμα σε ένα δοχείο με δύο θαλάμους. Η διαδικασία προχωρεί χωρίς την απαίτηση οποιασδήποτε αλλαγής στο περιβάλλον.

Το λήμμα έχει προσεγγιστεί από μια εις άτοπων απαγωγή. Υποθέστε ότι η διαδικασία ήταν αντιστρεπτή. Κατόπιν υπάρχει μια διαδικασία στην οποία το επεκταθέν αέριο οδηγείται πίσω στον αρχικό όγκο του, ο οποίος προχωρά ομοίως χωρίς παραγωγή οποιωνδήποτε αλλαγών στο περιβάλλον. Ο Πλάνκ υποστηρίζει ότι με τη βοήθεια αυτής της διαδικασίας κάποιος θα μπορούσε να κατασκευάσει μια αέναη κίνηση του δεύτερου είδους.

Αντιπροσωπεύστε την αδιαβατική διαδικασία εκτόνωσης χωρίς την απόδοση έργου

$$\langle s_i, Z, h\rangle \xrightarrow{\mathscr{P}} \langle s_f, Z, h\rangle$$

όπου $s_i = (T_0, V_0)$, $s_f = (T_0, V_1)$ και $V_1 > V_0$, και έχουμε υποθέσει ότι $\langle Z_i, h_i\rangle = \langle Z_f, h_f\rangle = \langle Z, h\rangle$, δηλ. η εκτόνωση εμφανίζεται χωρίς οποιεσδήποτε αλλαγές στο περιβάλλον. Αφήστε την υπόθεση να είναι ότι αυτή η διαδικασία είναι αντιστρεπτή. Κατόπιν υπάρχει μια άλλη διαδικασία $\mathscr{P}'$ που παράγει τη μετάβαση:

$$\langle s_f, Z, h\rangle \xrightarrow{\mathscr{P}} \langle s_i, Z, h\rangle$$

Ο συνδυασμός αυτών των δύο προκαλεί έναν κύκλο:

$$\langle s_i, Z, h\rangle \xrightarrow{\mathscr{P}} \langle s_f, Z, h\rangle \xrightarrow{\mathscr{P}'} \langle s_{i,} Z, h\rangle$$

όποιος καθιερώνει την πλήρη αποκατάσταση. Για να κατασκευάσει την αέναη κίνηση ο Πλάνκ υποθέτει ότι η ίδια υποθετική διαδικασία ανάκαμψης μπορεί επίσης να συνδυαστεί με μια άλλη διαδικασία, $\hat{\mathscr{P}}$ στην οποία το αέριο εκτονώνεται ισοθερμικά με απόδοση έργου και ταυτόχρονη μεταφορά θερμότητας. Αυτό είναι μια διαδικασία σε ένα άλλο περιβάλλον, στο οποίο το αέριο δεν είναι αδιαβατικά απομονωμένο αλλά μάλλον σε θερμική επαφή με μια δεξαμενή θερμότητας. Θεωρήστε τη μετάβαση σε αυτήν την διαδικασία να είναι:

$$\langle s_i, \hat{Z}_i, \hat{h}_i\rangle \xrightarrow{\hat{\mathscr{P}}} \langle s_f, \hat{Z}_f, \hat{h}_f\rangle.$$

Η τελική κατάσταση του περιβάλλοντος $\langle \hat{Z}_f, \hat{h}_f\rangle$ διαφέρει από την $\langle \hat{Z}_i, \hat{h}_i\rangle$ επειδή το σύστημα έχει απορροφήσει θερμότητα από μια δεξαμενή θερμότητας και έχει παράγει έργο με την αύξηση του βάρους. Προκειμένου να συνδυαστεί η διαδικασία

$$\langle s_i, \hat{Z}_i, \hat{h}_i\rangle \xrightarrow{\hat{\mathscr{P}}} \langle s_f, \hat{Z}_f, \hat{h}_f\rangle.$$

με την υποθετική διαδικασία

$$\langle s_f, Z, h\rangle \xrightarrow{\mathscr{P}} \langle s_i, Z, h\rangle$$

σε έναν κύκλο, η τελική κατάσταση της διαδικασίας

$$\langle s_i, \hat{Z}_i, \hat{h}_i \rangle \xrightarrow{\hat{\mathscr{P}}} \langle s_f, \hat{Z}_f, \hat{h}_f \rangle .$$

πρέπει να είναι ίση με την αρχική κατάσταση της

$$\langle s_f, Z, h \rangle \xrightarrow{\mathscr{P}} \langle s_i, Z, h \rangle .$$

Πρέπει επομένως να υποθέσουμε ότι $\hat{Z}_f = Z$ και $\hat{h}_f = h$. Σε εκείνη την περίπτωση, εκτελώντας τις διαδικασίες τη μια μετά την άλλη έχουμε

$$\langle s_i, \hat{Z}_i, \hat{h}_i \rangle \xrightarrow{\hat{\mathscr{P}}} \langle s_f, \hat{Z}_f, \hat{h}_f \rangle = \langle s_f, Z, h \rangle \xrightarrow{\mathscr{P}'} \langle s_i, Z, h_f \rangle = \langle s_i, \hat{Z}_f, \hat{h}_f \rangle$$

και έχουμε κατασκευάσει πράγματι μια αέναη κίνηση του δεύτερου είδους: το σύστημα υποβάλλεται σε έναν κύκλο και η μόνη επίδραση στο περιβάλλον είναι μετατροπή της θερμότητας σε έργο.

Ο Πλάνκ υποστηρίζει μετά ότι:

Λήμμα 7. Κάθε διαδικασία σε ένα σύστημα αερίων στο οποίο η εντροπία αυξάνεται και που δεν αφήνει οποιεσδήποτε αλλαγές στο περιβάλλον εκτός από τη μετατόπιση ενός βάρους, είναι μη αντιστρεπτή. Με άλλα λόγια υπάρχει διαδικασία στην οποία η εντροπία ενός συστήματος ιδανικών αερίων μειώνεται χωρίς να αφήσει οποιεσδήποτε αλλαγές στο περιβάλλον εκτός από τη μετατόπιση ενός βάρους.

Χρησιμοποιώντας την εις άτοπων απαγωγή υποθέτουμε ότι υπήρξαν δύο καταστάσεις s και s΄ του συστήματος που θα μπορούσαν να ενωθούν με μια διαδικασία υπακούοντας στους αναφερθέντες όρους. Κατά συνέπεια, υποθέστε ότι υπάρχει μια διαδικασία

$$\langle s, Z, h\rangle \xrightarrow{\mathscr{P}'} \langle s', Z, h'\rangle \text{ με } S_{(S')} < S_{(S)}.$$

Θεωρούμε τώρα ότι η s΄΄ να είναι μια τρίτη κατάσταση του συστήματος που διαφέρει από την s μόνο υπό την έννοια ότι ένα ενιαίο αέριο έχει έναν μικρότερο όγκο, και που έχει την ίδια συνολική εντροπία με την s΄. Δηλαδή εάν η κατάσταση s του συστήματος είναι:

$$s=(V_1,T_1,V_2,T_2,\ldots V_N,T_N),$$

όπου

$$V_1'' = V_1 \exp^{Stot(s')-Stot(s)\div(n_1 R)}$$

έτσι ώστε $S_{tot}(s'') = S_{tot}(s)$. Σύμφωνα με το Λήμμα 3, υπάρχει μια αδιαβατικά αντιστρέψιμη διαδικασία που συνδέει τα s και s":

$$\langle s', Z, h'\rangle \xrightarrow{\mathscr{L}} \langle s'', Z, h''\rangle$$

Η απόδοση $\mathscr{P}'$ και $\mathscr{L}$ στη διαδοχή παράγει μια διαδικασία

$$\langle s, Z, h\rangle \rightarrow \langle s'', Z, h''\rangle,$$

στην οποία οι μόνες αλλαγές είναι ότι ένα ανεξάρτητο ιδανικό αέριο έχει μειώσει τον όγκο του και ένα βάρος έχει μετατοπιστεί. Δεδομένου ότι η ενέργεια ενός ιδανικού αερίου είναι ανεξάρτητη από τον όγκο της, συμπεραίνουμε ότι U(s) = U(s") έτσι ώστε από την ενεργειακή διατήρηση να ισχύει επίσης το h =h". Αυτό θα ήταν μια διαδικασία που επιφέρει την πλήρη αποκατάσταση της διαβατικής εκτόνωσης ενός ιδανικού αερίου χωρίς την απόδοση έργου. Το αδύνατο αυτής της διαδικασίας έχει καταδειχθεί ήδη από το Λήμμα 6.

Ο Πλάνκ θέλοντας να δώσει μια διατύπωση για την αρχή της εντροπίας όχι μόνο για τα ιδανικά αέρια αλλά και για άλλα συστήματα εξετάζει ένα αυθαίρετο ομοιογενές σύστημα για το οποίο η θερμοδυναμική κατάσταση καθορίζεται από δύο μεταβλητές, έστω τη θερμοκρασία και τον όγκο. Ένα τέτοιο σύστημα καλείται συχνά ρευστό. Από την ανταλλαγή έργου και θερμότητας, το σύστημα μπορεί να υποβληθεί στις κυκλικές διαδικασίες, είτε αντιστρεπτά είτε αμετάκλητα. Ο Πλάνκ υποθέτει ότι η ανταλλαγή θερμότητας λαμβάνεται με τη βοήθεια των ιδανικών αερίων, τα οποία ενεργούν ως δεξαμενές θερμότητας. Το σχετικό περιβάλλον αποτελείται έπειτα, εκτός από το βάρος, μόνο από ιδανικά αέρια και αυτό επιτρέπει σε μας, με τη βοήθεια του καθορισμού

$$S(V,T) := n\left(c_V \log T + R \log V + K\right),$$

να μιλήσουμε για την εντροπία του περιβάλλοντος.

Στο τέλος της κυκλικής διαδικασίας το ρευστό έχει επιστρέψει στην αρχική του κατάσταση. Αλλά οι καταστάσεις των δεξαμενών θερμότητας έχουν αλλάξει: τουλάχιστον μια από αυτές έχει απορροφήσει θερμότητα και μια άλλη έχει χάσει θερμότητα. Εάν đQ είναι το ποσό της απορροφούμενης θερμότητας από το σύστημα

κατά τη διάρκεια ενός απειροελάχιστου στοιχείου του κύκλου από τη δεξαμενή θερμότητας με τη θερμοκρασία T κάποιος έχει:

$$\oint \frac{dQ}{T} \leq 0$$

Ειδικότερα, εάν υπάρχουν μόνο δύο δεξαμενές θερμότητας σχετικές, η θερμότητα πρέπει να έχει φύγει από το θερμότερο στο ψυχρότερο αέριο.

Εάν ο κύκλος είναι αντιστρέψιμος η ειδική περίπτωση

$$\oint \frac{dQ}{T} = 0$$

λαμβάνεται. Αυτό υπονοεί ότι đQ/T είναι ένα ακριβές διαφορικό, το οποίο μπορούμε να καλέσουμε dS. Μπορούμε να εκφράσουμε αυτό το διαφορικό στις καταστατικές μεταβλητές του ρευστού. Εφόσον η αντιστρέψιμη διαδικασία υπακούει στο đQ = dU + pdV, κάποιος λαμβάνει:

$$dS=(dU+pdV)/T$$

Η συνάρτηση S (T, V) δεν μπορεί να γραφτεί ρητά, εάν η εξίσωση της κατάστασης για το ρευστό είναι άγνωστη. Αλλά όπως τονίζει ο Πλάνκ κάποιος μπορεί ακόμα να καταλήξει στο συμπέρασμα ότι για τα αυθαίρετα ρευστά υπάρχει κάποια συνάρτηση S με ιδιότητες ανάλογες με την

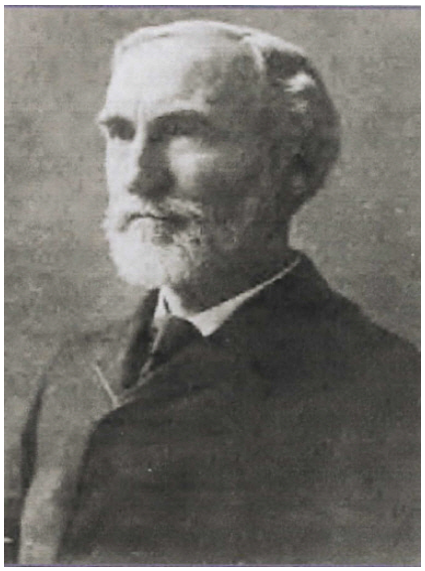
$$S(V,T) := n\left(c_V \log T + R \log V + K\right),$$

για το ιδανικό αέριο.

Άρα συμπερασματικά προκύπτει:

Η ΑΡΧΗ ΤΗΣ ΕΝΤΡΟΠΙΑΣ (ΕΚΔΟΧΗ ΤΟΥ ΠΛΑΝΚ) Κάθε φυσική ή χημική διαδικασία που εμφανίζεται στη φύση προχωράει κατά τέτοιο τρόπο ώστε το ποσό όλων των εντροπιών των σωμάτων που συμμετέχουν υπό οποιονδήποτε τρόπο στη διαδικασία αυξάνεται. Στην περιοριστική περίπτωση, για αντιστρεπτές διαδικασίες, αυτό το ποσό παραμένει αμετάβλητο. Αυτή είναι η γενικότερη έκφραση του δεύτερου νόμος της θερμοδυναμικής. [...] Πρέπει ρητά να υπογραμμιστεί ότι η διατύπωση [του δεύτερου νόμου] που δίνεται εδώ είναι η μοναδική από όλες που μπορούν να δηλωθούν χωρίς οποιονδήποτε περιορισμό και για αυτό, επομένως, δεν υπάρχει κανένα άλλο γενικό μέτρο για τη μη αντιστρεπτότητα μιας διαδικασίας από το ποσό αύξηση της εντροπίας .

5.3.4 ΓΚΙΜΠΣ



Ο Γκίμπς στην εργασία του για τη θερμοδυναμική κάνει μια διαφορετική προσέγγιση σε σχέση με τους άλλους συναδέλφους του. Εκεί που οι Κλαούσιους, Κέλβιν και Πλάνκ ενδιαφέρθηκαν πρώτιστα για τις διαδικασίες, ο Γκίμπς συγκέντρωσε τις δικές του προσπάθειες σε μια περιγραφή των καταστάσεων ισορροπίας. Θεωρεί ότι αυτές οι καταστάσεις χαρακτηρίζονται από έναν πεπερασμένο αριθμό καταστατικών μεταβλητών όπως η θερμοκρασία, η ενέργεια, η πίεση, ο όγκος, η εντροπία, οι χημικές δυνατότητες κ.λπ., χωρίς παράλληλα να προσπαθήσει να αποδείξει την ύπαρξη ή τη μοναδικότητα αυτών των ποσοτήτων από τις εμπειρικές αρχές.

Διατύπωσε την παρακάτω αρχή:

Η ΑΡΧΗ ΤΟΥ ΓΚΙΜΠΣ: Για την ισορροπία οποιουδήποτε απομονωμένου συστήματος είναι απαραίτητο και επαρκές ότι σε όλες τις πιθανές παραλλαγές της κατάστασης του συστήματος στις ποιες δεν αλλάζει την ενέργειά του, η

παραλλαγή της εντροπίας του είτε θα εξαφανιστεί είτε θα είναι αρνητική (Γκίμπς 1906).

Δηλαδή θεωρεί

$$\left(\delta S\right)_U \leq 0$$

Ο Γκίμπς με αυτή του τη διατύπωση δεν ισχυρίστηκε ότι παρουσίασε μια διατύπωση για τον δεύτερο θερμοδυναμικό νόμο αλλά συχνά η αρχή του Γκίμπς αναφέρεται ως "αρχή της μέγιστης εντροπίας". Βέβαια πολλοί μεταγενέστεροι συγγραφείς θεωρούν την αρχή του Γκίμπς ως διατύπωση του δεύτερου νόμου.

Ο Γκίμπς υποστηρίζει ότι η αρχή του μπορεί να θεωρηθεί ως "ένα συμπέρασμα φυσικά εμπνεόμενο από τη γενική αύξηση της εντροπίας που συνοδεύει τις αλλαγές που εμφανίζονται σε οποιοδήποτε απομονωμένο υλικό σύστημα". Το επιχείρημά του ότι η αρχή είναι ένας ικανοποιητικός όρος για την ισορροπία περιέχει την ακόλουθη μετάβαση:

Ας υποθέσουμε [...] ότι ένα σύστημα μπορεί να έχει τη μέγιστη εντροπία σύμφωνα με την ενέργειά του χωρίς να είναι σε ισορροπία. Σε αυτή την περίπτωση, αλλαγές στην κατάσταση του συστήματος πρέπει να γίνουν, αλλά αυτές θα είναι απαραιτήτος τέτοιες ώστε η ενέργεια και η εντροπία θα παραμείνουν αμετάβλητες και το σύστημα θα συνεχίσει να ικανοποιεί την ίδια συνθήκη, όπως αρχικά, της κατοχής της μέγιστης εντροπίας σύμφωνα με την ενέργειά του. Ας θεωρήσουμε την αλλαγή που πραγματοποιείται οποιαδήποτε στιγμή τόσο απότομα ώστε η αλλαγή μπορεί να θεωρηθεί ως ομοιόμορφη στη φύση σε όλο εκείνο το διάστημα.[...]Τώρα καμία αλλαγή σε οποιασδήποτε κατάσταση του συστήματος, το οποίο δεν αλλάζει την τιμή της ενέργεια και

που αρχίζει με την ίδια κατάσταση στην οποία το σύστημα θεωρήθηκε στο ξεκίνημα του σύντομου εξεταζόμενου χρόνου, θα προκαλέσει μια αύξηση στην εντροπία. Ως εκ τούτου, θα είναι γενικά δυνατό με μια μικρή παραλλαγή στις συνθήκες της περίπτωσης να γίνονται όλες οι αλλαγές στην κατάσταση του συστήματος όπως ή σχεδόν όπως υποτίθεται ότι θα εμφανιστούν πραγματικά και μην περιλαμβάνοντας μια αλλαγή της ενέργειας, για να περιλάβει μια απαραίτητη μείωση της εντροπίας, η οποία θα καθιστούσε την αλλαγή αδύνατη.

Το επιχείρημά του ότι η συνθήκη (ή πραγματικά ο ισοδύναμος όρος $(\delta U)_s \geq 0$) είναι απαραίτητη σημειώνει ότι:

όποτε ένα απομονωμένο σύστημα παραμένει χωρίς αλλαγή, εάν υπάρχει οποιαδήποτε απειροελάχιστη παραλλαγή μέσα στην κατάσταση του που θα μίκραινε την ενέργειά του [...] χωρίς αλλαγή της εντροπίας [...] αυτή η παραλλαγή περιλαμβάνει αλλαγές στο σύστημα που αποτρέπονται από τις παθητικές δυνάμεις του ή ανάλογες αντιστάσεις στην αλλαγή. Τώρα καθώς η περιγραφόμενη παραλλαγή στην κατάσταση του συστήματος μικραίνει την ενέργεια του χωρίς αλλαγή της εντροπίας του, πρέπει να θεωρηθεί ως θεωρητικά πιθανό να παραγάγει αυτήν την παραλλαγή με κάποια διαδικασία, ίσως πολύ έμμεση, ώστε να ευνοηθεί η παραλλαγή σε αμφισβήτηση και η ισορροπία δεν μπορεί να υπάρχει εκτός αν η παραλλαγή αποτρέπεται από παθητικές δυνάμεις (Γκίμπς 1906).

5.3.5 ΚΑΡΑΘΟΔΩΡΗΣ

Ο Κωνσταντίνος Καραθοδωρής ήταν ο πρώτος μαθηματικός που εργάστηκε πάνω στην θερμοδυναμική και επεδίωξε την αυστηρή διαμόρφωσή της. Για αυτόν το λόγο ανέπτυξε μια νέα έκδοση του δεύτερου νόμου το 1909. Σκοπός του Καραθοδωρή ήταν να διευκρινίσει μερικώς τη μαθηματική δομή της θεωρίας.

Ήταν ο πρώτος που εισήγαγε την έννοια της "εμπειρικής θερμοκρασίας", πριν από την επεξεργασία του πρώτου και δεύτερου νόμου. Η εμπειρική αρχή που πρότεινε για αυτόν το λόγο βαφτίστηκε αργότερα από τον Φάουλερ ως μηδενικός νόμος της θερμοδυναμικής.

Ο Καραθοδωρής ακολουθεί την ιδέα του Γκίμπς ότι η θερμοδυναμική πρέπει να ερμηνευτεί ως θεωρία της ισορροπίας καταστάσεων παρά των (κυκλικών) διαδικασιών. Ένα θερμοδυναμικό σύστημα περιγράφεται από ένα διάστημα *Γ* αποτελούμενο από τις πιθανές καταστάσεις του, οι οποίες αντιπροσωπεύονται από *n* καταστατικές μεταβλητές. Υποτίθεται ότι αυτό το καταστατικό διάστημα μπορεί να αντιπροσωπευθεί ως (υποσύνολο) *n*- διάστατη πολλαπλή στην οποία αυτές οι θερμοδυναμικές καταστατικές μεταβλητές χρησιμεύουν σαν συντεταγμένες. Ο

Καραθοδωρής υπέθεσε ότι το καταστατικό διάστημα είναι εξοπλισμένο με την τυποποιημένη Ευκλείδεια τοπολογία. Εντούτοις, οι μετρικές ιδιότητες του διαστήματος δεν διαδραματίζουν κανέναν ρόλο θεωρητικά, δηλαδή δεν έχει σημασία εάν οι συντεταγμένοι άξονες είναι ορθογώνιοι.

Η επιλογή των συντεταγμένων δεν είναι εντελώς αυθαίρετη. Ο Καραθοδωρής κάνει διάκριση διακρίνει μεταξύ των "θερμικών συντεταγμένων" και των "συντεταγμένων παραμόρφωσης". Στις χαρακτηριστικές εφαρμογές, η θερμοκρασία ή η ενέργεια είναι θερμικές συντεταγμένες, δεδομένου ότι οι όγκοι των συστατικών του συστήματος είναι συντεταγμένες παραμόρφωσης. Η κατάσταση ενός θερμοδυναμικού συστήματος καθορίζεται και από τους δύο τύπους συντεταγμένων, ενώ η μορφή του συστήματος από συντεταγμένες παραμόρφωσης μόνο.

Στόχος είναι τώρα να αναπτυχθεί η θεωρία κατά τέτοιο τρόπο ώστε ο δεύτερος νόμος να παρέχει μια χαρακτηριστική μαθηματική δομή του καταστατικού διαστήματος. Η θεμελιώδης έννοια είναι μια σχέση μεταξύ των καταστατικών ζευγαριών (s, t) που αντιπροσωπεύουν εάν το t μπορεί να επιτευχθεί από το s σε μια αδιαβατική διαδικασία. Μια χαρακτηριστική πτυχή της προσέγγισης αυτής είναι ότι ο Καραθοδωρής επιθυμεί να αποφύγει την έννοια της "θερμότητας" ως στοιχειώδη όρο. Επομένως δίνει έναν περισσότερο δυσκίνητο καθορισμός του όρου "αδιαβατική διαδικασία". Καλεί ένα δοχείο αδιαβατικό εάν το σύστημα που περιέχεται σε αυτό παραμένει στην ισορροπία, ανεξάρτητα από το τι εμφανίζεται στο περιβάλλον, αρκεί το δοχείο να μην κινείται ούτε να αλλάζει τη μορφή του. Κατά συνέπεια, ο μόνος τρόπος για να επηρεάσουμε μια διαδικασία σε ένα σύστημα που περιέχεται σε ένα αδιαβατικό δοχείο είναι να παραμορφώσουμε τα τοιχώματα του δοχείου. Παραδείγματα τέτοιων παραμορφώσεων είναι η συμπίεση ή εκτόνωση και επίσης το ανακάτωμα (ο αναδευτήρας είναι επίσης μέρος των τοιχωμάτων). Έπειτα, μια διαδικασία καλείται αδιαβατική εάν πραγματοποιείται ενώ το σύστημα είναι αδιαβατικά απομονωμένο, δηλ. περιέχεται σε ένα αδιαβατικό δοχείο.

Προκειμένου να εισάγει τον δεύτερο νόμο, ο Καραθοδωρής αρχίζει από μια εμπειρική αξίωση: από μια αυθαίρετη δεδομένη αρχική κατάσταση δεν είναι δυνατό να επιτευχθεί κάθε τελική κατάσταση με τη βοήθεια των αδιαβατικών διαδικασιών. Επιπλέον, οι εν λόγω απρόσιτες τελικές καταστάσεις μπορούν να βρεθούν σε κάθε γειτονιά της αρχικής κατάστασης. Εντούτοις, απορρίπτει αμέσως αυτήν την προκαταρκτική διατύπωση, επειδή αποτυγχάνει να λάβει υπόψη την πεπερασμένη ακρίβεια των φυσικών πειραμάτων. Επομένως, ενισχύει την αξίωση από την ιδέα ότι πρέπει να υπάρξει μια μικρή περιοχή που περιβάλλει την απρόσιτη κατάσταση, που αποτελείται από σημεία που είναι επίσης απρόσιτα.

Ο δεύτερος νόμος λαμβάνει έτσι την ακόλουθη διατύπωση:

Η ΑΡΧΗ ΤΟΥ ΚΑΡΑΘΟΔΩΡΗ: Σε κάθε ανοικτή γειτονιά $U_S \subset \Gamma$ μιας αυθαίρετα επιλεγμένης κατάστασης *s* υπάρχουν καταστάσεις *t* έτσι ώστε για κάποια ανοικτή γειτονιά U_t του *t*: όλες οι καταστάσεις *r* μέσα σε U_t δεν μπορούν να προσεγγιστούν αδιαβατικά από το *s*. Τυπικά:

$$\forall s \in \Gamma \forall U_S \exists t \in U_S \exists U_t \subset U_S \forall r \in U_t : s \not\prec r$$

όπου U_s και U_t δείχνουμε τις ανοικτές γειτονιές του *s* και του *t*.

Ειδικεύει έπειτα τη συζήτησή του στα αποκαλούμενα "απλά συστήματα", υπακούοντας τέσσερις πρόσθετους όρους. Αρχικά, απαιτείται να έχει το σύστημα μόνο μια ενιαία ανεξάρτητη θερμική συντεταγμένη. Δηλαδή το σύστημα δεν έχει κανένα εσωτερικό αδιαβατικά χωρισμένο υποσύστημα δεδομένου ότι σε εκείνη την περίπτωση θα είχε μέρη με δύο ή περισσότερες ανεξάρτητες θερμοκρασίες. Για ένα απλό σύστημα η κατάσταση μπορεί να αντιπροσωπευθεί με τις συντεταγμένες $s = (x_0 \ldots, x_{n-1})$, όπου x_0 είναι, από σύμβαση, η θερμική συντεταγμένη.

Ακόμα απαιτείται ότι για οποιοδήποτε δεδομένο ζευγάρι μιας αρχικής κατάστασης και τελικής μορφής του συστήματος υπάρχουν περισσότερες από μια αδιαβατικές διαδικασίες $\mathscr{P}$ που τις συνδέουν, που διαφέρουν στο ποσό του έργου που παράγεται στο σύστημα κατά τη διάρκεια της διαδικασίας. Παραδείγματος χάριν, για ένα αέριο αρχικά σε οποιαδήποτε δεδομένη κατάσταση κάποιος μπορεί να λάβει μια αυθαίρετη τελική αξία για τον όγκο του από την αδιαβατική εκτόνωση ή συμπίεση. Αυτή η αλλαγή του όγκου μπορεί να προχωρήσει πολύ αργά ή πολύ γρήγορα, και αυτές οι δύο διαδικασίες διαφέρουν πράγματι στο ποσό του έργου που παράγεται.

Η τρίτη απαίτηση είναι ότι τα ποσά έργου που παράγονται στις διαδικασίες που μόλις αναφέρθησαν σχηματίζουν ένα συνδεδεμένο διάστημα. Με άλλα λόγια, εάν για μια δεδομένη αρχική κατάσταση και τελική μορφή υπάρχουν αδιαβατικές διαδικασίες $\mathscr{P}_1$, $\mathscr{P}_2$ που τις συνδέουν, οι οποίες αποδίδουν την εργασία $W(\mathscr{P}_1)$ και $W(\mathscr{P}_2)$ αντίστοιχα, κατόπιν υπάρχουν επίσης αδιαβατικές διαδικασίες $\mathscr{P}$ με οποιαδήποτε αξία $W(\mathscr{P})$, για $W(\mathscr{P}_1) \leq W(\mathscr{P}) \leq W(\mathscr{P}_2)$.

Προκειμένου να διατυπωθεί η τέταρτη απαίτηση ο Καραθοδωρής θεωρεί ένα περισσότερο ειδικό είδος αδιαβατικής διαδικασίας. Υποστηρίζει ότι κάποιος μπορεί να εκτελέσει μια διαδικασία αρχίζοντας με οποιαδήποτε δεδομένη αρχική κατάσταση και τελειώνοντας με οποιαδήποτε δεδομένη τελική μορφή, όπου οι αλλαγές των συντεταγμένων παραμόρφωσης ακολουθούν μερικές ορισμένες συνεχείς λειτουργίες του χρόνου:

$$x_1(t), \ldots x_{n-1}(t)$$

Το σύστημα γενικά δεν θα παραμείνει στην ισορροπία σε μια τέτοια διαδικασία και επομένως η συμπεριφορά της θερμικής συντεταγμένης x_0 παραμένει απροσδιόριστη.

Θεωρούμε μια σειρά τέτοιων διαδικασιών στις οποίες η ταχύτητα της παραμόρφωσης γίνεται απείρως μικρή, δηλ. μια σειρά στην οποία τα παράγωγα

$$\dot{x}_1(t),\ldots,\dot{x}_{n-1}(t)$$

συγκλίνουν ομοιόμορφα προς το μηδέν. Ένα τέτοιο όριο καλείται φαινομενική-στατική αλλαγή της κατάστασης.

Παραδείγματος χάριν, εάν οι συντεταγμένες παραμόρφωσης

$$x_1(t),\ \ldots\ x_{n-1}(t)$$

ορίζονται στο διάστημα $0 \le t \le 1$, κάποιος μπορεί να θεωρήσει τη σειρά διαδικασιών $\mathscr{P}_\lambda$, που καθορίζεται από το χρονικό διάστημα [0,λ], όπου η παραμόρφωση συντονίζει την αλλαγή σύμφωνα με την συνάρτηση:

$$x_1\left(\frac{t}{\lambda}\right),\ldots,x_{n-1}\left(\frac{t}{\lambda}\right)$$

με $\lambda \to \infty$

Η τέταρτη απαίτηση είναι τώρα ότι σε μια τέτοια σειρά διαδικασιών το έργο που γίνεται στο σύστημα συγκλίνει σε μια μεμονωμένα καθορισμένη αξία, που εξαρτάται μόνο από τη δεδομένη αρχική κατάσταση και την τελική μορφή, το οποίο μπορεί να εκφραστεί ως χρονικό ολοκλήρωμα:

$$W = \lim_{\lambda\to\infty} W\left(\mathscr{P}_\lambda\right) = \int_{t_i}^{t_f} đW,$$

όπου *đW* δείχνει μια διαφορική μορφή των συντεταγμένων παραμόρφωσης:

$$đW = p_1\, dx_1 + \ldots + p_n\, dx_n,$$

και $p_1 \ldots p_n$, δείχνει μερικές δεδομένες συναρτήσεις στο *Γ*, δηλ. μπορούν να εξαρτηθούν από το $x_0 \ldots, x_{n-1}$. Η τιμή *W* είναι το έργο που παράγεται στο σύστημα σε μια φαινομενικά στατική αδιαβατική αλλαγή της κατάστασης. Φυσικά, αυτή η απαίτηση λέει ότι για αδιαβατικές διαδικασίες, στο φαινομενικά στατικό όριο, δεν υπάρχει καμία εσωτερική τριβή ή υστέρηση.

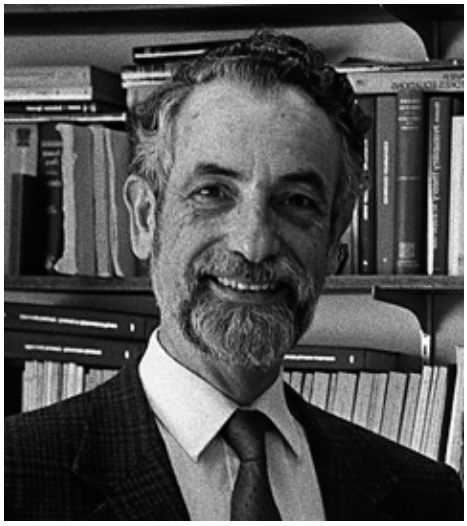
Ο Καραθοδωρής συνοψίζοντας για τα απλά συστήματα διατύπωσε το παρακάτω θεώρημα:

ΘΕΩΡΗΜΑ ΚΑΡΑΘΟΔΩΡΗ: Για τα απλά συστήματα, η αρχή του Καραθοδωρή είναι ισοδύναμη με την πρόταση ότι η διαφορική μορφή *đQ: = dU - đW* κατέχει έναν ολοκληρώσιμο διαιρέτη, δηλ. υπάρχουν οι συναρτήσεις *S* και *T* στο καταστατικό διάστημα *Γ* τέτοιες ώστε

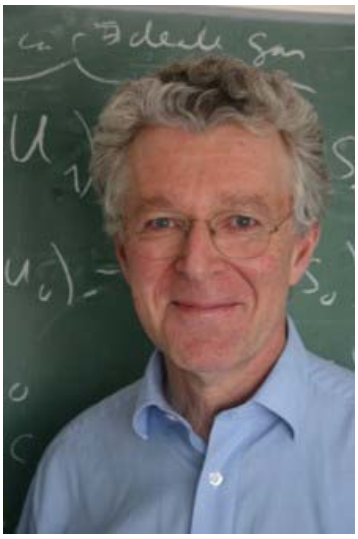
$$đQ = TdS$$

Κατά συνέπεια, για τα απλά συστήματα, σε κάθε κατάσταση ισορροπίας μπορούν να οριστούν οι τιμές για εντροπία και απόλυτη θερμοκρασία.

5.3.6 ΛΙΕΜΠ-ΙΝΓΚΒΑΝΣΟΝ



ΕΛΙΟΤ ΛΙΕΜΠ



ΤΖΕΙΚΟΜΠ ΙΝΓΚΒΑΝΣΟΝ

Οι Λίεμπ και Ίνγκβανσον το 1999 έκανα μια προσπάθεια να διευκρινίσουν τη μαθηματική διατύπωση και το φυσικό περιεχόμενο του δεύτερου νόμου. Οι δύο συγγραφείς επιθυμούν να εκλάβουν τον δεύτερο νόμο στη μορφή μιας αρχής εντροπίας αλλά επίσης ως αποτέλεσμα ότι η εντροπία είναι μια πρόσθετη και εκτενής συνάρτηση και μοναδική.

Ένα σύστημα αντιπροσωπεύεται από ένα καταστατικό διάστημα *Γ* στο οποίο μια σχέση $\prec$ της αδιαβατικής δυνατότητας πρόσβασης καθορίζεται. Όλα τα αξιώματα που αναφέρονται παρακάτω αφορούν αυτήν την σχέση. Περαιτέρω, οι Λίεμπ και Ίνγκβανσον εισάγουν μια επίσημη λειτουργία της εξέτασης δύο συστημάτων σε καταστάσεις *s* και *t* ως σύνθετο σύστημα σε κατάσταση *(s,t)*, και την λειτουργία της "διαβάθμισης" ενός συστήματος, δηλ. η κατασκευή ενός αντιγράφου στο οποίο όλες οι εκτενείς ποσότητές του πολλαπλασιάζονται με έναν θετικό παράγοντα *α*. Αυτό δηλώνεται από έναν πολλαπλασιασμό της κατάστασης με *α*. Αυτές οι διαβαθμισμένες καταστάσεις *αs* ανήκουν σε ένα διαβαθμισμένο καταστατικό διάστημα $\Gamma_{(\alpha)}$.

Τα κύρια αξιώματα των Λίεμπ και Ίνγκβανσον ισχύουν για όλες τις καταστάσεις $s \in \cup_{\alpha} \Gamma_{\alpha}$ (και τις συνθέσεις των εν λόγω καταστάσεων), και είναι τα έξης:

Α1. ΑΝΤΑΝΑΚΛΑΣΤΙΚΟΤΗΤΑ:

$$s \prec s.$$

Α2. ΜΕΤΑΒΑΤΙΚΟΤΗΤΑ:

$s \prec t$ **και** $t \prec r$ **υπονοούν** $s \prec r.$

Α3. ΣΥΝΕΠΕΙΑ:

$s \prec s'$ **και** $t \prec t'$ **υπονοεί** $(s,t) \prec (s',t').$

Α4. ΣΤΑΘΕΡΟΤΗΤΑ ΚΛΙΜΑΚΑΣ:

Εάν $s \prec t$ **τότε** $as \prec at$ **για όλα τα** $\alpha > 0$**.**

Α5. ΧΩΡΙΣΜΟΣ ΚΑΙ ΕΠΑΝΑΣΥΝΔΥΑΣΜΟΣ:

Για όλο 0<α<1: $s \prec (as,(1-a)s)$ **και** $(as,(1-a)s) \prec s$ **.**

Α6. ΣΤΑΘΕΡΟΤΗΤΑ: Εάν υπάρχουν καταστάσεις t_0 **και** t_1 **έτσι ώστε** $(s,\varepsilon t_0) \prec (r,\varepsilon t_1)$ **να ισχύει για μια ακολουθία** ε**'s που συγκλίνει στο μηδέν, τότε** $s \prec r.$

Η έννοια αυτών των αξιωμάτων είναι, ενδεχομένως, κατά ένα μεγάλο μέρος αυτονόητη. Τα αξιώματα Α1 και Α2 απαιτούν ότι η αδιαβατική δυνατότητα πρόσβασης είναι προδιάταξη. Το αξίωμα Α3 λέει ότι εάν τα υποσυστήματα ενός σύνθετου συστήματος μπορούν το κάθε ένα να περάσουν από ορισμένες αδιαβατικές αλλαγές της κατάστασης, είναι επίσης δυνατό να επιτευχθούν αυτές οι αλλαγές των καταστάσεων αδιαβατικά στο σύνθετο σύστημα. Το αξίωμα Α4 εκφράζει μια ανάλογη δήλωση για τα διογκωμένα ή στενευμένα αντίγραφα του συστήματος. Το αξίωμα Α5 λέει ότι ο χωρισμός και ο επανασυνδιασμός των υποσυστημάτων είναι αδιαβατικές διαδικασίες. Κάποιος μπορεί να σκεφτεί την εισαγωγή ή την αφαίρεση ενός χωρίσματος σε ένα ρευστό. Το αξίωμα σταθερότητας Α6 εκφράζει, χοντρικά, την ιδέα ότι εάν δύο καταστάσεις *s* και *r* ενός συστήματος είναι αδιαβατικά προσιτές όποτε το σύστημα διαστέλλεται από ένα αμελητέα μικρό δεύτερο σύστημα, π.χ. ένα μόριο σκόνης, αυτές οι ίδιες οι καταστάσεις πρέπει επίσης να είναι αδιαβατικά προσιτές.

Μετά από την διατύπωση των ανώτερων αξιωμάτων, οι Λίεμπ και Ίνγκβανσον δηλώνουν το παρακάτω.

ΥΠΟΘΕΣΗ ΣΥΓΚΡΙΣΙΜΟΤΗΤΑΣ:

Για όλες τις καταστάσεις *s,t* στο ίδιο διάστημα $\Gamma : s \prec t$ **ή** $t \prec s$**.**

Η υπόθεση συγκρισιμότητας έχει, όπως το όνομά της ήδη δείχνει, μια χαμηλότερη θέση από τα αξιώματα. Προορίζεται ως χαρακτηρισμός ενός ιδιαίτερου τύπου θερμοδυναμικών συστημάτων, δηλαδή, των "απλών" συστημάτων και των συστημάτων που αποτελούνται από τέτοια "απλά" συστήματα. Ένα ουσιαστικό μέρος της προσπάθειας από τους Λίεμπ και Ίνγκβανσον αφιερώνεται σε μια

προσπάθεια να αντληθεί αυτή η υπόθεση από περαιτέρω αξιώματα για αυτά τα "απλά" συστήματα και τις συνθέσεις τους.

Ο στόχος της εργασίας είναι να παραχθεί το ακόλουθο αποτέλεσμα, το οποίο οι Λίεμπ και Ίνγκβανσον καλούν

Η ΑΡΧΗ ΤΗΣ ΕΝΤΡΟΠΙΑΣ (ΛΙΕΜΠ ΚΑΙ ΙΝΓΚΒΑΣΟΝ ΕΚΔΟΣΗ): Υπάρχει μια συνάρτηση *S* που καθορίζεται σε όλες τις καταστάσεις όλων των συστημάτων έτσι ώστε

α. όταν το *s* και το *t* είναι συγκρίσιμα τότε

$s \prec t$ **εάν και μόνο εάν** $S(s) \leq S(t)$.

β. Όταν το *s* και το *t* είναι καταστάσεις (ενδεχομένως διαφορετικών) συστημάτων

$$S((s,t)) = S(s) + S(t),$$

$$S(\alpha s) = \alpha S(s)$$

Υπάρχει ένα πρόσθετο αξίωμα στην προσέγγιση των Λίεμπ και Ίνγκβανσον το οποίο κάνει μια πιο στενή επαφή με την αρχή του Καραθοδωρή. Ένα από τα ειδικά αξιώματα που επικαλούνται για να παραγάγουν την υπόθεση συγκρισιμότητας λέει:

S1: ΑΜΕΤΑΚΛΗΤΗ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑ: Για όλες τις $s \in \Gamma$ υπάρχει ένα $t \in \Gamma$ έτσι ώστε $s \prec t$ **και** $t \not\prec s$

.

Εδώ το πρόθεμα "S" δείχνει ότι είναι το πρώτο μιας σειράς αξιωμάτων που προορίζονται να ισχύουν για τα απλά συστήματα μόνο. Αυτό το αξίωμα έχει την πιο στενή ομοιότητα με την αρχή του Καραθοδωρή που βρίσκεται σε αυτήν την προσέγγιση: λέει ότι για κάθε κατάσταση υπάρχει μια άλλη αδιαβατικά απρόσιτη κατάσταση. Στην πραγματικότητα, οι συγγραφείς αποδεικνύουν ότι, από κοινού με άλλα αξιώματα, υπονοεί αυτό που αποκαλούν "αρχή του Καραθοδωρή". Οι Λίεμπ και Ίνγκβασον υιοθετούν μια διατύπωση της αρχής του Καραθοδωρή που παρεκκλίνει και από τη δήλωση του Καραθοδωρή. Αυτή λέει: $\forall s \in \Gamma, \forall U_s \exists t \in U_s$ έτσι ώστε $s \not\prec t$ ή $t \not\prec s$.

5.4 ΔΙΑΤΥΠΩΣΕΙΣ ΤΟΥ ΔΕΥΤΕΡΟΥ ΘΕΡΜΟΔΥΝΑΜΙΚΟΥ ΝΟΜΟΥ

Στο κεφάλαιο αυτό θα αναφερθούμε σε διάφορες εκφράσεις του δεύτερου θερμοδυναμικού νόμου όπως έχουν κατά καιρούς διατυπωθεί από τους ίδιους τους μελετητές του. Για να αποφύγουμε επαναλήψεις δεν θα αναφερθούμε ξανά στις διατυπώσεις των Καρνό, Κλαούσιους, Κέλβιν, Πλάνκ, Γκίμπς, Καραθοδωρή, Λίεμπ και Ίνγκβανσον.

5.4.1 ΑΝΤΟΥΑΝ ΛΑΒΟΥΑΖΙΕΡ

… γενικά, η αναπνοή δεν είναι τίποτα άλλο από μια αργή καύση άνθρακα και υδρογόνου, που είναι εντελώς παρόμοια με αυτήν που εμφανίζεται σε έναν αναμμένο λαμπτήρα ή ένα κερί, και ότι, από αυτήν την άποψη, ζώα που αναπνέουν είναι αληθινοί καύσιμοι οργανισμοί που καίνε και καταναλώνουν οι ίδιοι... /... , αυτός ο πυρσός του Προμηθέα, όχι μόνο αντιπροσωπεύει μια έξυπνη και ποιητική ιδέα, είναι μια πιστή εικόνα των διαδικασιών της φύσης, τουλάχιστον για τα ζώα που αναπνέουν. Κάποιος μπορεί επομένως να πει, για τους αρχαίους, ότι ο πυρσός της ζωής ανάβει τη στιγμή που το βρέφος αναπνέει για πρώτη φορά, και δεν σβήνει μέχρι το θάνατο του. (*Λαβουαζιέρ 1789*)

Ο Αντουάν Λαβουαζιέρ (26 Αυγούστου, 1743 –Μαΐου 8, 1794), ο πατέρας της σύγχρονης χημείας, ήταν ένας Γάλλος ευγενής προεξέχων στις επιστήμες της χημείας, της βιολογίας και των οικονομικών. Καθόρισε την πρώτη έκδοση του νόμου της διατήρησης της μάζας, αναγνώρισε και ονόμασε το οξυγόνο (1778) και το υδρογόνο (1783), εισήγαγε το μετρικό σύστημα, έγραψε τον πρώτο εκτενή κατάλογο στοιχείων, και βοήθησε στην αναδιάρθρωση της χημικής ονοματολογίας. Ήταν επίσης επενδυτής και διοικητής της "Ferme Générale" μιας ιδιωτικής επιχείρησης είσπραξης φόρων, πρόεδρος του συμβουλίου της Discount Bank (αργότερα Τράπεζα της Γαλλίας), και ισχυρό μέλος των διάφορων άλλων αριστοκρατικών διοικητικών συμβουλίων. Όλες αυτές οι πολιτικές και οικονομικές δραστηριότητες του επέτρεψαν να χρηματοδοτεί την επιστημονική έρευνά του. Αλλά λόγω της εξέχουσας θέσης του στην προεπαναστατική κυβέρνηση της Γαλλίας, αποκεφαλίστηκε στο όνομα της Γαλλικής Επανάστασης.

5.4.2 ΕΝΡΙΚΟ ΦΕΡΜΙ

Ένας μετασχηματισμός του οποίου το μόνο τελικό αποτέλεσμα είναι να μετασχηματίσει σε έργο τη θερμότητα που εξάγεται από μια πηγή που είναι στην ίδια θερμοκρασία παντού είναι αδύνατος. (*Φέρμι 1936*)

Εάν θερμότητα ρέει από τη μετάδοση από ένα σώμα Α σε ένα άλλο σώμα Β, τότε ένας μετασχηματισμός του οποίου το μόνο τελικό αποτέλεσμα είναι να μεταφερθεί θερμότητα από το Β στο Α είναι αδύνατος. (*Φέρμι 1936*)

Ο Ενρίκο Φέρμι (Σεπτέμβριος 29, 1901 –Νοέμβριος 28, 1954) ήταν ένας Ιταλός φυσικός γνωστός για την εργασία του για την ανάπτυξη του πρώτου πυρηνικού αντιδραστήρα, και για την συνεισφορά του στην ανάπτυξη της κβαντικής θεωρίας, της πυρηνικής και μοριακής φυσικής, και της στατιστικής μηχανικής. Στον Φέρμι απονεμήθηκε το βραβείο Νόμπελ στη φυσική το 1938 για την εργασία του για την επαγωγική ραδιενέργεια και θεωρείται σήμερα ως ένας από τους κορυφαίους επιστήμονες του 20ού αιώνα.

5.4.3 ΓΟΥΙΛΙΑΜΣ ΜΠΡΙΝΤΓΚΜΑΝ

Τα απομονωμένα συστήματα επιδιώκουν ένα νεκρό επίπεδο. (*Μπρίντγκμαν 1941*)

Ο Γουίλιαμ Μπρίντγκμαν (21 Απριλίου,1882– 20 Αυγούστου, 1961) ήταν Αμερικανός φυσικός που κέρδισε το βραβείο Νόμπελ του 1946 στη φυσική για την εργασία του για τη φυσική των υψηλών πιέσεων. Το 1905, άρχισε να ερευνά τις ιδιότητες της ύλης κάτω από υψηλή πίεση. Μια μηχανική δυσλειτουργία τον οδήγησε στο να τροποποιήσει την συσκευή πίεσής του. Αποτέλεσμα αυτού ήταν μια νέα συσκευή που του επέτρεπε να δημιουργήσει πιέσεις που υπερέβαιναν τελικά τα 100.000 kgf/cm² (10 GPa). Αυτό ήταν μια τεράστια βελτίωση σε σχέση με τα προηγούμενα μηχανήματα, τα οποία μπορούσαν να επιτύχουν πιέσεις μόνο 3000 kgf/cm² (0,3 GPa). Αυτή η νέα συσκευή οδήγησε σε μια πληθώρα νέων ανακαλύψεων πάνω στην επίδραση της πίεσης στην ηλεκτρική αντίσταση, και στις υγρές και στερεές καταστάσεις. Ο Μπρίντγκμαν είναι επίσης γνωστός για τις μελέτες του για την ηλεκτρική αγωγιμότητα στα μέταλλα και τις ιδιότητες των κρυστάλλων.

5.4.4 ΤΖΟΖΕΦ Χ. ΚΗΝΑΝ

Μια μηχανή αέναης κίνησης του δεύτερου είδους είναι αδύνατη.
(Κήναν 1941)

Είναι αδύνατο να κατασκευαστεί μια μηχανή που θα λειτουργήσει σε έναν πλήρη κύκλο και δεν θα παραγάγει καμία επίδραση εκτός από το να σηκώσει ένα βάρος και να ανταλλάξει θερμότητα με μια απλή δεξαμενή (διατύπωση Πλάνκ). (Κήναν 1941)

Ο Τζόζεφ Χένρι Κήναν (1900-1977) ήταν μια Αμερικανός θερμοδυναμιστής γνωστός για την έρευνα στην προώθηση αεριωθούμενων πυραύλων, και για την εργασία του για την προώθηση, ανάπτυξη και κατανόηση των νόμων της θερμοδυναμικής στα μέσα του 20ου αιώνα. Το βιβλίο του «Θερμοδυναμική» του 1941 χρησίμευσε ως ένα θεμελιώδες εργαλείο διδασκαλίας στα διάφορα προγράμματα σπουδών εφαρμοσμένης μηχανικής κατά τη διάρκεια της δεκαετίας του '40 και της δεκαετίας του '50. Ένα σημαντικό κομμάτι της σταδιοδρομίας του Κήναν αφιερώθηκε στην ανάπτυξη των ακριβών πινάκων των ιδιοτήτων του ατμού, οι οποίοι είναι ζωτικής σημασίας στη βιομηχανία ηλεκτρικής ενέργειας. Το 1929, διορίστηκε ως εκπρόσωπος των Η.Π.Α. στην πρώτη Διεθνή Διάσκεψη σχετικά με τις ιδιότητες του ατμού.

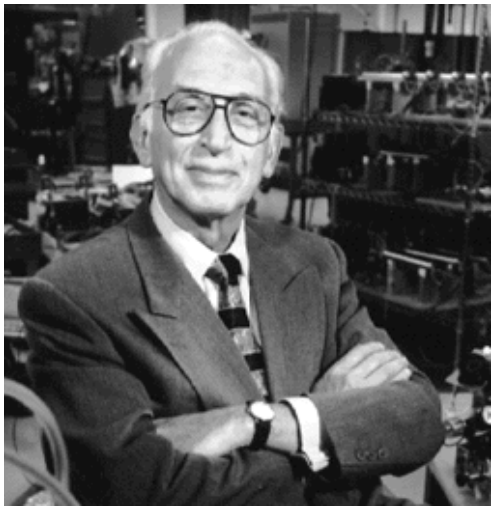
5.4.5 ΦΡΑΝΣΙΣ Γ. ΣΙΑΡΣ

Καμία κυκλική διαδικασία δεν είναι δυνατή, της οποίας το αποτέλεσμα είναι η ροή της θερμότητας από μια απλή δεξαμενή θερμότητας και η απόδοση ενός ισοδύναμου ποσού έργου σε μια δεξαμενή εργασίας [αναφορά από Κέλβιν-Πλάνκ]. (*Σίαρς 1963*)

Καμία κυκλική διαδικασία δεν είναι δυνατή της οποίας το αποτέλεσμα είναι η ροή θερμότητας από μια δεξαμενή θερμότητας σε μια θερμοκρασία και η ροή μιας ίσης ποσότητας θερμότητας σε μια δεύτερη δεξαμενή σε μια υψηλότερη θερμοκρασία [αναφορά από Κλαούσιους]. (*Σίαρς 1963*)

Ο Φράνσις Γουέστον Σίαρς (1898—1975) ήταν Αμερικανός φυσικός. Ήταν καθηγητής της φυσικής στο MIT και είναι ιδιαίτερα γνωστός για τη συγγραφή ενός ευρέως χρησιμοποιούμενου εισαγωγικού εγχειριδίου φυσικής.

5.4.6 ΓΙΩΡΓΟΣ ΧΑΤΣΟΠΟΥΛΟΣ, ΤΖΟΖΕΦ Χ. ΚΗΝΑΝ, ΤΖΟΣΕΦ ΚΕΣΤΙΝ



Γιώργος Χατσόπουλος **Τζόζεφ Κέστιν**

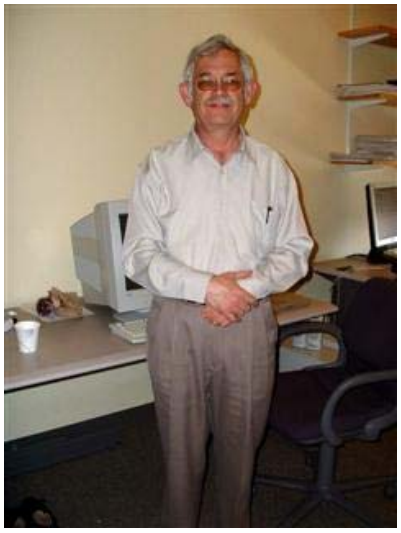
Όταν ένα απομονωμένο σύστημα εκτελεί μια διαδικασία μετά από την αφαίρεση μιας σειράς εσωτερικών περιορισμών, θα φθάσει σε μια μοναδική κατάσταση ισορροπίας: αυτή η κατάσταση ισορροπίας είναι ανεξάρτητη από τη σειρά με την οποία οι περιορισμοί αίρονται. (*Χατσόπουλος, Κήναν& Κέστιν 1968*)

Για τον Κήναν έγινε αναφορά παραπάνω.

Ο Γεώργιος Χατσόπουλος είναι ένας ελληνοαμερικάνος μηχανολόγος μηχανικός γνωστός για την μελέτη του στη θερμοδυναμική. Το 1965, αυτός και ο Τζόζεφ Κήναν δημοσίευσαν το διάσημο εγχειρίδιο "Αρχές Γενικής Θερμοδυναμικής", το οποίο επαναδιατυπώνει το δεύτερο νόμο της θερμοδυναμικής από την άποψη της ύπαρξης των σταθερών καταστάσεων ισορροπίας.

Ο Τζόζεφ Κέστιν (1913-1993) έχει πάνω από 250 δημοσιεύσεις, συμπεριλαμβανομένων πέντε βιβλίων για τη θερμοδυναμική. Τα βιβλία του περιλαμβάνουν σημαντικές δημιουργικές συνεισφορές στη θερμοδυναμική των ανελαστικών στερεών καθώς επίσης και των ρευστών. Ο καθηγητής Κέστιν υπηρέτησε την εφαρμοσμένη μηχανική με ποικίλους τρόπους. Σε συνεργασία με πολλούς συναδέλφους ανέπτυξε το ταλαντευόμενο ροόμετρο σωμάτων, ένα εντυπωσιακά ακριβές εργαλείο που χρησιμοποιήθηκε για την ακριβή μέτρηση των ιδιοτήτων του ατμού και άλλων ρευστών μεγάλης βιομηχανικής σπουδαιότητας. Αυτό τον οδήγησε στη θέση του κύριου αμερικανικού εκπροσώπου και έπειτα στη θέση του προέδρου της Διεθνούς Ένωσης για τις Ιδιότητες του Ατμού. Ήταν επίσης ένας από τους δύο συνεκδότες του «ASME Περιοδικό της Εφαρμοσμένης Μηχανικής» για δεκαπέντε χρόνια, μέλος της Εκτελεστικής Επιτροπής και Πρόεδρος του Εφαρμοσμένου Τμήματος Μηχανικής του ASME.

5.4.7 ΤΖΕΙΚΟΜΠ Ν. ΜΠΕΚΕΝΣΤΑΪΝ



Το συνολικό άθροισμα της εντροπίας μαύρων τρυπών συν το συνολικό άθροισμα της συνηθισμένης εντροπίας δεν μειώνεται ποτέ. (*Μπέκενσταϊν 1971*)

Ο Τζέικομπ Ντέιβιντ Μπέκενσταϊν είναι φυσικός και έχει συμβάλει στη θεμελίωση της θερμοδυναμικής των μαύρων τρυπών και σε άλλες πτυχές της σύνδεσης μεταξύ των πληροφορικής και της βαρύτητας. Γεννήθηκε στην Πόλη του Μεξικού, στο Μεξικό. Είναι καθηγητής της θεωρητικής φυσικής στο πανεπιστήμιο της Ιερουσαλήμ, μέλος της Ακαδημίας Επιστημών και Κλασσικών Σπουδών του Ισραήλ και της Παγκόσμιας Εβραϊκής Ακαδημίας Επιστημών.

5.4.8 ΑΛΜΠΕΡΤ Λ. ΛΕΧΝΙΓΚΕΡ

Όλες οι αυθόρμητες φυσικές και χημικές αλλαγές έχουν μια προτιμώμενη κατεύθυνση που μπορεί να προβλεφθεί χρησιμοποιώντας το κριτήριο ισορροπίας για τη δεδομένη διαδικασία. (*Λέχνινγκερ 1971*)

Όλες οι φυσικές και χημικές διαδικασίες προχωρούν κατά μια τέτοια κατεύθυνση που το τυχαίο ή η εντροπία του κόσμου (το σύστημα συν το περιβάλλον του) αυξάνει στο μέγιστο δυνατό στο οποίο σημείο υπάρχει ισορροπία. (*Λέχνινγκερ 1971*)

Ο Άλμπερτ Λέστερ Λέχνιγκερ (Φεβρουάριος 17, 1917 –Μάρτιος 4, 1986) ήταν Αμερικανός βιοχημικός, και θεωρείται πρωτοπόρος στον τομέα της βιοενεργητικής. Είχε θεμελιώδεις συνεισφορές στην τρέχουσα κατανόηση του μεταβολισμού σε μοριακό επίπεδο. Το 1950 ανακάλυψε μαζί με τον Γιουτζίν Κένεντι ότι τα μιτοχόνδρια είναι η περιοχή οξειδωτικής φωσφοριοποίησης των ευκαρυωτικών οργανισμών, τα οποία ήταν προπομπός της σύγχρονης μελέτης της ενεργειακής μετατροπής. Είναι ο

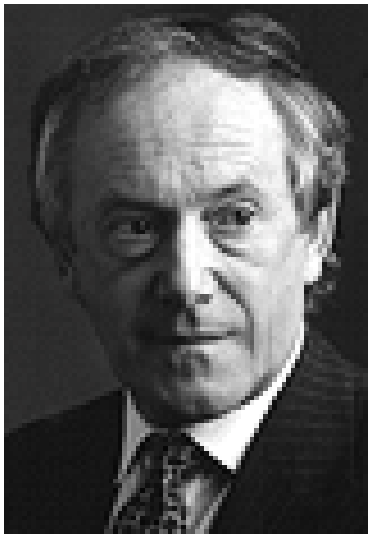
συντάκτης διάφορων κλασικών κειμένων, όπως: Βιοχημεία, Το μιτοχόνδριο, Βιοενεργητική και, ειδικότερα της σειράς «Αρχές της Βιοχημείας». Το τελευταίο αυτό είναι ένα ευρέως χρησιμοποιημένο κείμενο για τις εισαγωγικές σειρές μαθημάτων βιοχημείας στο κολεγιακό και τα πανεπιστημιακό επίπεδο.

5.4.9 ΙΛΙΑ ΠΡΙΓΚΟΓΚΙΝ

Στα απομονωμένα συστήματα που δεν ανταλλάσσουν ούτε ενέργεια ούτε ύλη με τον εξωτερικό κόσμο, υπάρχει μια ανισότητα, dS/dT≥0, που διαπιστώνει την ύπαρξη μιας συνάρτησης, της εντροπίας S, η οποία αυξάνεται μονοτονικά έως ότου φθάσει στο μέγιστό της στην κατάσταση της θερμοδυναμικής ισορροπίας. (Πριγκόγκιν 1977)

Ο Ιλία Πριγκόγκιν (25 Ιανουαρίου, 1917 – Μαΐου 28, 2003) ήταν Βέλγος φυσικός και είχε τιμηθεί με το Νόμπελ χημείας που για την εργασία του για τις διαλυτικές δομές, τα σύνθετα συστήματα, και την αναστρεψιμότητα. Ο Πριγκόγκιν γεννήθηκε στη Μόσχα, και σπούδασε χημεία στο Πανεπιστήμιο στις Βρυξέλλες. Το 1959, διορίστηκε διευθυντής του διεθνούς Ιδρύματος Solvay στις Βρυξέλλες. Αργότερα διορίζεται καθηγητής φυσικής και χημικής εφαρμοσμένης μηχανικής στο Πανεπιστήμιο του Τέξας στο Ώστιν των Ηνωμένων Πολιτειών, όπου το 1967 συμμετέχει στην ίδρυση του Κέντρου για Σύνθετα Κβαντικά Συστήματα.

5.4.10 ΠΗΤΕΡ Γ. ΑΤΚΙΝΣ



Καμία διαδικασία δεν είναι δυνατή της οποίας το μόνο αποτέλεσμα είναι η μεταφορά θερμότητας από ένα ψυχρότερο σε ένα θερμότερο σώμα [αναφορά Κλαούσιους]. (*Άντκινς 1983*)

Καμία διαδικασία δεν είναι δυνατή της οποίας το μόνο αποτέλεσμα είναι η πλήρης μετατροπή της θερμότητας σε έργο [αναφορά Κέλβιν]. (*Άντκινς 1983*)

Καμία διαδικασία δεν είναι δυνατή της οποίας το μόνο αποτέλεσμα είναι η μεταφορά ενέργειας από ένα ψυχρό σε ένα θερμό σώμα [αναφορά Κλαούσιους]. (*Άντκινς 1984*)

Καμία διαδικασία δεν είναι δυνατή της οποίας το μόνο αποτέλεσμα είναι η απορρόφηση θερμότητας από μια δεξαμενή και η πλήρης μετατροπή της σε έργο [αναφορά Κέλβιν]. (*Άντκινς 1984*)

Οι φυσικές διαδικασίες συνοδεύονται από μια αύξηση στην εντροπία του κόσμου [αναφορά Κλαούσιους-Κέλβιν]. (*Άντκινς 1984*)

Η ενέργεια τείνει να διασκορπίσει. (*Άντκινς 1984*)

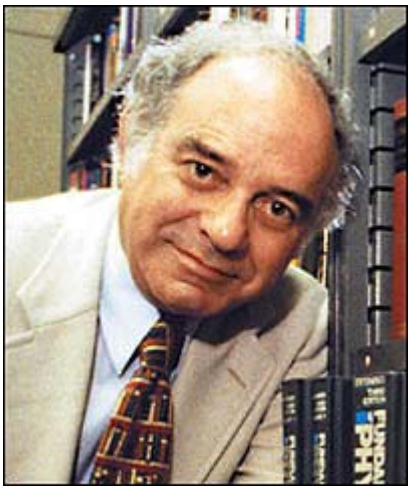
Η συνοχή τείνει να καταρρεύσει στην ασυναρτησία. (*Άντκινς 1984*)

Η κινητική κίνηση τείνει να υποβιβαστεί ή να διασκορπιστεί σε θερμική κίνηση. (*Άντκινς 1984*)

Αν και η συνολική ποσότητα ενέργειας πρέπει να συντηρηθεί σε οποιαδήποτε διαδικασία, η διανομή αυτής της ενέργειας αλλάζει κατά τρόπο αμετάκλητο. Ο δεύτερος νόμος ενδιαφέρεται για τη φυσική κατεύθυνση της αλλαγής της διανομής της ενέργειας. (*Άντκινς 1984*)

Ο Πήτερ Γουίλιαμ Άτκινς (Αύγουστος 10, 1940-) είναι συνεργάτης και καθηγητής χημείας στο κολλέγιο του Λίνκολν στο Πανεπιστήμιο της Οξφόρδης. Είναι συγγραφέας δημοφιλών εγχειριδίων χημείας, συμπεριλαμβανομένων «Της Φυσικής Χημείας», «Ανόργανη Χημεία» και «Μοριακή Κβαντική Μηχανική», τρία από τα παγκοσμίως δημοφιλέστερα εγχειρίδια χημείας. Το «Φυσική Χημεία» του Άτκινς που συγγράφει μαζί με τον Τζούλιο Ντε Πάουλα, είναι τώρα στην 8η έκδοσή του. Επιπλέον, το «Μοριακή Κβαντική Μηχανική» του Άτκινς, είναι στην 4η έκδοσή του.

5.4.11 ΡΟΜΠΕΡΤ ΡΕΣΝΙΚ



Σε οποιαδήποτε θερμοδυναμική διαδικασία που προχωρά από μια κατάσταση ισορροπίας σε μια άλλη, η εντροπία του συστήματος και του περιβάλλοντος είτε παραμένει αμετάβλητη είτε αυξάνεται. (*Ρέσνικ 1988*)

Ο Νόμος ότι η ενέργεια πάντα κινείται από το ζεστό προς το ψυχρό που ελέγχει την κατεύθυνση στην οποία τα φυσικά γεγονότα συμβαίνουν αυθόρμητα. (*Ρέσνικ 1988*)

Ο Ρόμπερτ Ρέσνικ (1923 -) είναι εκπαιδευτικός φυσικής και συντάκτης εγχειριδίων φυσικής. Έγινε καθηγητής στο Πολυτεχνικό Ίδρυμα Rensselaer και ήταν επικεφαλής του διεπιστημονικού προγράμματος σπουδών για 15 χρόνια. Επί των ημερών του στο Πολυτεχνικό Ίδρυμα Rensselaer συνυπογράφει επτά εγχειρίδια σχετικά με την κβαντική φυσική και τη γενική

φυσική, τα οποία έχουν μεταφραστεί σε περισσότερες από 47 γλώσσες. Υπολογίζεται ότι πάνω από επτά εκατομμύριο σπουδαστές έχουν μελετήσει από τα βιβλία του. Είναι γνωστός για τα σαφή τυποποιημένα διαγράμματά του, για την πολύ λεπτομερή αλλά ιδιαίτερα αναγνώσιμη παιδαγωγική του, με το βλέμμα στη σύγχρονη φυσική. Το 2002 η αμερικανική Ένωση Φυσικής ονόμασε την εργασία το σημαντικότερο εισαγωγικό κείμενο φυσικής του 20ού αιώνα.

5.4.12 ΤΖΕΙΜΣ ΚΕΙ

Καθώς τα συστήματα απομακρύνονται από την ισορροπία, θα χρησιμοποιήσουν όλους τους διαθέσιμους τρόπους για να αντιμετωπίσουν τις εφαρμοσμένες βαθμωτές μεταβολές. Καθώς οι εφαρμοσμένες βαθμωτές μεταβολές αυξάνονται, έτσι το σύστημα έχει τη δυνατότητα να αντιταχθεί στην περαιτέρω μετακίνηση από την ισορροπία. (*Κέι 1995*)

Ο Τζέιμς Κέι είναι φυσικός. Η έρευνά του, κατά τη διάρκεια των τελευταίων είκοσι πέντε ετών, έχει εστιαστεί στη πολυπλοκότητα και τις θεωρίες συστημάτων και στην εφαρμογή τους στην ανάπτυξη μιας προσέγγισης οικοσυστήματος ως τρόπου κατανόησης του ρόλο μας στη βιόσφαιρα. Οι ερευνητικές δραστηριότητές του εκτείνονται από τη θεωρητική και επιστημολογική βάση για μια προσέγγιση οικοσυστήματος, στη διαμόρφωση οικοσυστήματος βασισμένο στη περιβαλλοντική πολιτική, την ανάπτυξη προγραμμάτων ελέγχου οικοσυστήματος.

5.4.13 ΝΤΟΝ Τ. ΧΑΪΝΙ

Η θερμότητα από μόνη της δεν μπορεί να περάσει από ένα ψυχρό σώμα σε ένα θερμότερο, αλλά απαιτείται έργο. (*Χάινι 2001*)

Τα κύτταρα δεν μπορούν να παράγουν έργο από τη μεταφορά θερμότητας επειδή είναι ισόθερμα συστήματα. (*Χάινι 2001*)

Καμία φυσική διαδικασία δεν μπορεί να συμβεί εκτός αν συνοδεύεται από μια αύξηση στην εντροπία του κόσμου. (*Χάινι 2001*)

Καμία διαδικασία δεν θα συμβεί αυθόρμητα εκτός αν συνοδεύεται από μια αύξηση στην εντροπία του κόσμου. (*Χάινι 2001*)

Όλες οι φυσικές διαδικασίες είναι αμετάκλητες και μονοκατευθυντικές. (*Χάινι 2001*)

Οποιοδήποτε σύστημα εκτός του απόλυτου μηδέν έχει κάποιο ελάχιστο ποσό ενέργειας που είναι απαραίτητη ιδιότητα αυτού του συστήματος σε αυτή την θερμοκρασία. Αυτή η ενέργεια, που έχει ένα μέγεθος TS, είναι ισοθερμικά μη διαθέσιμη. (*Χάινι 2001*)

Ο Ντόν Χάινι είναι φυσικός. Η διδακτορική του μελέτη, που έγινε στο τμήμα βιοφυσικής του πανεπιστημίου Τζόν Χόπκινς, υποστηρίχθηκε από μια προ-διδακτορική υποτροφία από το Εθνικό Ίδρυμα Υγείας. Η έρευνα της διατριβής του ήταν πάνω στη θερμοδυναμική της πρωτεϊνικής πτυχής. Κατόπιν πήγε στο πανεπιστήμιο της Οξφόρδης για τη μεταδιδακτορική έρευνα του και του απονεμήθει μια εθνική μεταδιδακτορική υποτροφία του Ιδρύματος Επιστημών για να ερευνήσει τη δομική βάση της σταθερότητας των εν μέρει διαταγμένων δομών των πρωτεϊνών. Πρωτοδίδαξε στην Αγγλία, στο τμήμα βιομοριακών επιστημών του πανεπιστημίου του Μάντσεστερ. Εκεί ανέπτυξε υπολογιστικές και πειραματικές μεθόδους για τη γενετική εφαρμοσμένη μηχανική και την πρωτεϊνική εφαρμοσμένη μηχανική, τις οποίες χρησιμοποιεί για να δημιουργήσει τεχνητά κύτταρα.

5.4.14 ΤΖΟΝ Σ. ΑΒΕΡΙ

Σε ένα κλειστό σύστημα, χωρίς ελεύθερη ενεργειακή εισαγωγή, δηλ. εισαγωγή φωτονίων, η εντροπία ή η αναταραχή πάντα αυξάνεται. Σε ένα ανοικτό σύστημα, με μια συνεχή εισαγωγή ελεύθερης ενέργειας, η εντροπία πάντα μειώνεται. (*Άβερι 2003*)

Η αναλογία της θερμότητας που περιέχεται σε ένα κλειστό σύστημα προς την απόλυτη θερμοκρασία της πάντα αυξάνεται σε οποιαδήποτε διαδικασία ["έκδοση" Κλαούσιους]. (*Άβερι 2003*)

Ο Τζόν Άβερι γεννήθηκε το 1933 στο Λίβανο από αμερικανικούς γονείς, και είναι ένας θεωρητικός χημικός γνωστός για τις ερευνητικές δημοσιεύσεις του για την εξέλιξη, τη θερμοδυναμική, και την κβαντική χημεία. Από την αρχή της δεκαετίας του '90, ο Άβερι είναι ενεργό στέλεχος και ακτιβιστής για την παγκόσμια ειρήνη. Κατά τη διάρκεια αυτών των ετών, ήταν μέρος ενός

διεθνούς οργανισμού που συγκεντρώνει λόγιους και δημόσιες προσωπικότητες για να εργαστούν προς τη μείωση του κινδύνου από την ένοπλη σύγκρουση και για να αναζητήσουν λύσεις για τις απειλές κατά της παγκόσμιας ασφάλειας. Το 1995, αυτή η ομάδα έλαβε το Νόμπελ Ειρήνης για τις προσπάθειές της. Προς το παρόν, είναι καθηγητής στην κβαντική χημεία στο πανεπιστήμιο της Κοπεγχάγης. Στο βιβλίο του «Θεωρία και Εξέλιξη των Πληροφοριών» του 2003 εκθέτει την άποψη ότι το φαινόμενο της ζωής, συμπεριλαμβανομένου της προέλευσης και της εξέλιξής της, έχει υπόβαθρο που τοποθετείται πέρα από τη θερμοδυναμική, τη στατιστική μηχανική και τη θεωρία των πληροφοριών.

5.4.15 ΓΚΕΟΡΓΚΙ Π. ΓΚΛΑΝΤΙΣΕΦ

Η διαδικασία κατά τη διάρκεια της οποίας έργο μετασχηματίζεται σε θερμότητα, χωρίς άλλες αλλαγές στην κατάσταση του συστήματος είναι αμετάκλητη [αρχή του Τόμσον]. (*Γκλαντίσεφ 2004*)

Ο Γκεόργκι Γκλαντίσεφ είναι χημικός. Είναι ο συντάκτης περισσότερων από πεντακοσίων επιστημονικών άρθρων και κάτοχος διπλωμάτων ευρεσιτεχνίας στους τομείς της φυσικής χημείας, της βιολογίας και της πολυμερούς χημείας. Έχει πραγματοποιήσει έρευνα στους τομείς της πολυμερούς χημείας, φυσικής χημείας, βιολογίας (χημική κινηματική, φυσικό-χημικός μηχανισμός σχηματισμού πλανητικού συστήματος, βιολογική εξέλιξη, γήρανση και μακροθερμοδυναμική).

6 ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

Boltzmann, L. (1872) 'Weitere Studien über das Wärmegleichgewicht unter Gasmolekülen', in F. Hasenöhrl (ed.), Wissenschaftliche Abhandlungen (New York: Chelsea Publishing Company, 1968).

Bridgman, P. (1941) The Nature of Thermodynamics (Cambridge, MA: Harvard University Press). Reprinted (Gloucester, MA: Peter Smith, 1969).

Carath!eodory, C. (1909) A'Untersuchungen über die Grundlagen der Thermodynamik', Mathematische Annalen 67, 355–386. English translation by J. Kestin, in Kestin (ed.) (1976),

Carath!eodory, C. (1925) ' .Über die Bestimmung der Energie und der absoluten Temperatur mit Hilfe von reversiblen Prozessen', Sitzungsberichte der Preussischen Akademie der Wissenschaften,

Clausius, R. (1850) 'Ueber die bewegende Kraftder Wärme und die Gesetze die sich daraus für die Wärmelehre selbstableit en lassen', in Clausius (1864a),

Clausius, R. (1862) 'Ueber die Anwendung des Satzes von der Aequivalenz der Verwandlungen auf die innere Arbeit', in Clausius (1864a),

Clausius, R. (1864a) Abhandlungungen über die mechanische Wärmetheorie, Vol. 1 (Braunschweig: F. Vieweg).

Clausius, R. (1864b) 'Ueber die Concentration von W.arme- und Lichtstrahlen und die Gränzen ihrer Wirkung', in Clausius (1864a),

Clausius, R. (1865) 'Ueber verschiedene für die Anwendung bequeme Formen der Hauptgleichungen der mechanischen Wärmetheorie', in Clausius (1867).

Clausius, R. (1867) Abhandlungungen über die mechanische Wärmetheorie, Vol. 2 (Braunschweig: F. Vieweg).

Clausius, R. (1876) Die mechanische Wärmetheorie (Braunschweig: F. Vieweg).

Gibbs, J. (1906) The Scientific Papers of J. Willard Gibbs. Vol. 1: Thermodynamics (London: Longmans).

Hatsopoulos, J. and Keenan, G. (1965) Principles of General Thermodynamics (New York: John Wiley).

Helmholtz, H. von (1847) .Über die Erhaltung der Kraft (Berlin: G. Reimer).

Kelvin (1851a) 'Manuscript Notes for ''On the Dynamical Theory of Heat'' ', reprinted in Archives of the History of the Exact Sciences 16

Kelvin (1851b) 'On the Dynamical Theory of Heat. Parts I–III', in Kelvin (1882),

Kelvin (1852) ‘On a Universal Tendency in Nature to the Dissipation of Mechanical Energy’, in Kelvin (1882),

Kelvin (1854) ‘On the Dynamical Theory of Heat. Part VI’, in Kelvin (1882),

Kelvin (1882) Mathematical and Physical Papers, Vol. I (Cambridge: Cambridge University Press).

Kestin J. (ed.) (1976) The Second Law of Thermodynamics (Stroudsburg, PA: Dowden,Hutchinson and Ross).

Lieb, E., and Yngvason, J. (1999) ‘The Physics and Mathematics of the Second Law of Thermodynamics’, Physics Reports 310,

Planck, M. (1897) Vorlesungen über Thermodynamik (Leipzig: Veit& Comp.).

Planck, M. (1905a) ‘On Clausius’ Theorem for Irreversible Cycles and on the Increase of Entropy’, in Physikalische Abhandlungen und Vorträge, Vol. 2 (Braunschweig: F. Vieweg, 1958).

Planck, M. (1905b) Vorlesungen über Thermodynamik, 2nd edn (Leipzig: Veit& Comp.).

Planck, M. (1926) ‘Über die Begründung des zweiten Hauptsatzes der Thermodynamik’, Sitzungsberichte der Preussischen Akademie der Wissenschaften,

Planck, M. (1945) Treatise on Thermodynamics (New York: Dover). Translated by A. Ogg from the 7th German edition.

Planck, M. (1948) Wissenschaftliche Selbstbiographie (Leipzig: J. A. Barth).

Prigogine, I. (1955) Introduction to the Thermodynamics of Irreversible Processes (New York: Interscience).

Prigogine, I. (1980) From Being to Becoming (San Francisco: W. H. Freeman).

Uffink J. (2001) Bluff Your Way in the Second Law of Thermodynamics

Πηγές από τις παρακάτω ιστοσελίδες:

http://www.humanthermodynamics.com

http://en.wikipedia.org