

Βασικές αρχές κλασικής φυσικής:

- 1) Η ύλη αποτελείται από άτομα και μόρια $\sim 10^{23}$ / mole
- 2) $\Delta x \cdot \Delta p > \hbar \Rightarrow$ μεγάλο $\Delta x \Rightarrow$ μικρό Δp και αντίστροφα
- 3) Η Θερμότητα είναι κίνηση ατόμων/μορίων.

ΤΙ ΔΕΝ ΕΙΝΑΙ Η ΘΕΡΜΟΤΗΤΑ! Δεν είναι πνεύμα όπως πίστευαν αρχικά. Πίστευαν δηλαδή ότι η Θερμότητα οφείλονται στην κίνηση των (Θερμικών) πνεύμων από το ένα σώμα στο άλλο.

1824 (Carnot): Κατανομάζει τους περιορισμούς κατά τη μετατροπή Θερμότητας σε έργο \Rightarrow Δεύτερος Θερμodynamικός Νόμος.

1842 (Mayer): Ισοδωμία Θερμότητας μηχανικού έργου \Rightarrow Πρώτος Θερμodynamικός Νόμος.

ΤΙ ΕΙΝΑΙ ΘΕΡΜΟΤΗΤΑ ; ΕΝΕΡΓΕΙΑ ΣΕ ΜΕΤΑΦΟΡΑ

Πάνω μεταφέρεται όπως η Θερμότητα; από μία κατάσταση αρχική σε μία κατάσταση τελική. Η μεταβολή αυτή από μία αρχική σε μία τελική κατάσταση ονομάζεται Θερμodynamική μεταβολή ή Θερμodynamική διεργασία.

Η μεταβολή αυτή μπορεί να είναι αντιστρεπτή ή όχι.

Μια μεταβολή ονομάζεται αντιστρεπτή όταν οι εστίδια της διαδοχικές καταστάσεις διαφέρουν απαροξείχιστα από καταστάσεις ισορροπίας.

Τι συμβαίνει κατά τη διάρκεια μιας μεταβολής? υπό κατάλληλης συνθήκης είναι δυνατό να παραχθεί έργο W (θετικό ή αρνητικό).

ΠΩΣ ΣΧΕΤΙΖΟΝΤΑΙ ΟΜΟΣ ΤΑ Q ΚΑΙ W ?

ΠΡΩΤΟΣ ΘΕΡΜΟΔΥΝΑΜΙΚΟΣ ΝΟΜΟΣ: $\Delta U + W = Q$,

όπου U η εσωτερική ενέργεια. Πώς τίνυ ορίζουμε?

i) Μακροσκοπικά: $U = \sum_{\text{molecules}} (KE + PE) \sim 10^{23}$ όροι

ii) Μικροσκοπικά: ΘΕΡΜΟΔΥΝΑΜΙΚΗ \rightarrow βάρπτη βερικών παρατηρήσιμων ποσοτήτων.

Τι είναι το Q ; ΘΕΡΜΟΤΗΤΑ. Ποιο είναι το φυσικό της περιεχόμενο; Ουσιαστικά εκφράζει το ποσό της ενέργειας που μεταφέρεται στο σύστημα με μορφή διαφορετική από το έργο.

Τι σημαίνει όπως θερμοδυναμική ισορροπία? Ένα σύστημα βρίσκεται σε θερμοδυναμική ισορροπία αν πληρούνται τα παρακάτω αυστηρά κριτήρια:

- 1) Μηχανική ισορροπία: Δεν υπάρχουν μη ισορροπιζόμενες δυνάμεις ή πιέσεις σε οποιοδήποτε μέρος του συστήματος ή στο σύστημα ολολικά.
- 2) Θερμική ισορροπία: Δεν υπάρχουν θερμοκρασιακές διαφορές μεταξύ μερών του συστήματος ή μεταξύ του συστήματος και του περιβάλλοντος.
- 3) Χημική ισορροπία: Δεν υπάρχουν χημικές αντιδράσεις στο σύστημα και

Κίνηση χημικών συστατικών από ένα μέρος του συστήματος σε κάποιο άλλο.

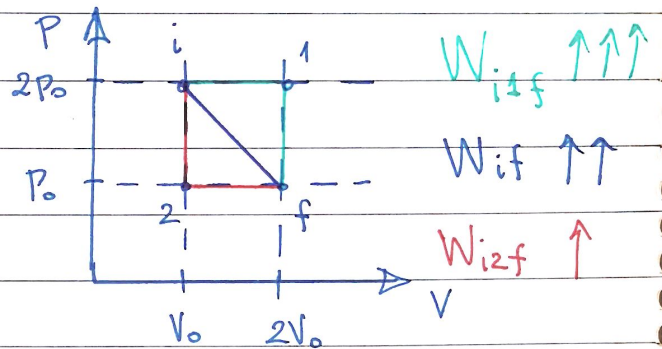
Μηχανική + Θερμική + Χημική Ισορροπία = Θερμодωμική Ισορροπία.

Όπως αναφέραμε πριν, όλη οι ενδιαφέρουσες καταστάσεις θεωρούμε ότι βρίσκονται πολύ κοντά σε θερμοδωμική ισορροπία. Μία τέτοια κατάσταση ονομάζεται quasi-static και είναι θεμελιώδους σημασίας αφού στην ουσία μας επιτρέπει να κάνουμε υπολογισμούς χωρίς την εισαγωγή φαινομένων που δυσκολεύουν την μελέτη ενός συστήματος, όπως για παράδειγμα η τριβή. Παίξη συνάδει τον ίδιο ρόλο όπως τα αβαρή ελατήρια στη Μηχανική, οι αγωγοί χωρίς αντίσταση στον Ηλεκτρισμό κ.ά.

ΣΗΜΑΝΤΙΚΟ: Το έργο W εξαρτάται από την κατεύθυνση αλλαγής.

$$dW = -P dV$$

3 διαδρομές με ίδια i και f αλλά



$$W_{1if} > W_{2if} > W_{3if}$$

Το έργο συνάδει είναι inexact differential (για αυτό και ο σύμβολός d) που σημαίνει ότι το έργο δεν μπορεί να εκφραστεί σαν το διαφορικό μιας πραγματικής συνάρτησης θερμοδωμικών μεγεθών.

Η φυσική ερμηνεία σημασία των θερμοδωμικών έργων είναι ότι το έργο αποτελεί για εξωτερική διαδικασία που οδηγεί ένα σύστημα σε αλλαγή της κατάστασής του, συνάδει σε αύξηση ή μείωση της ενέργειας

του. Γιατί όπως δε μιλάτε για exact differentials στη Μηχανική; αν ο υπολογισμός του έργου γίνεται σε μία διάσταση τότε η ολοκλήρωση είναι υποχρεωτικά σωστή τόσο των αρχικών και τελικών θέσεων. Αν είναι η ολοκλήρωση γίνεται σε περισσότερες διαστάσεις αλλά στο βαρυτικό πεδίο της Γης, τότε η ολοκλήρωση είναι μάλλον ανεξάρτητη της διαδρομής κατά την βαρυτική δύναμη είναι συντηρητική δύναμη κινδύνος σταθροβιολογία.

Στη μηχανική εντός η δύναμη εξαρτάται μόνο από τη συντεταγμένη της θέσης ενώ στη θερμοδυναμική η πίεση P εξαρτάται μόνο από τη συντεταγμένη του όγκου αλλά και από τη συντεταγμένη της θερμοκρασίας.

ΠΑΡΑΔΕΙΓΜΑΤΑ ΥΠΟΛΟΓΙΣΜΟΥ ΕΡΓΟΥ.

i) Ισοθερμοκρατική (Ισόθερμη) μεταβολή

$$W = - \int_{V_i}^{V_f} P dV \quad PV = nRT \quad \rightarrow \quad W = - \int_{V_i}^{V_f} \frac{nRT}{V} dV \Rightarrow$$

$$\Rightarrow W = - nRT \int_{V_i}^{V_f} \frac{dV}{V} \Rightarrow W = - nRT \ln(V_f/V_i)$$

ii) Ισόθερμη αύξηση πίεσης σε στερεό.

$$dV = \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T dP + \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P dT$$

Ορίζοντας όπως του Ισόθερμη συμπιεστότητα $\kappa = - \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T \Rightarrow$

$$\Rightarrow dV = - \kappa V dP$$

$T = \text{σταθ.}$

Επομένως,
$$W = - \int_{V_i}^{V_f} P dV = - \int_{V_i, P_i}^{V_f, P_f} P (-kV dP)$$

Εστω ότι $k = \text{σταθερό}$ και ότι η συνθήκη έχει σταθερό V σταθερό

$$\Rightarrow W = \int_{P_i}^{P_f} kVP dP \Rightarrow W = \frac{kV}{2} (P_f^2 - P_i^2)$$

□

ΠΡΩΤΟΣ ΘΕΡΜΟΔΥΝΑΜΙΚΟΣ ΝΟΜΟΣ

Πιο προσεκτικός ορισμός της θερμότητας: Θερμότητα είναι "αυτό" που μεταφέρεται στο εσωτερικό ενός συστήματος ή μεταξύ συστημάτων και περιβάλλοντος ως αποτέλεσμα διαφοράς θερμοκρασίας μόνο.

Παράδειγμα: Αν σε ένα σύστημα (κλειστό) του οποίου το περιβάλλον βρίσκεται σε διαφορετική θερμοκρασία, τότε η ενέργεια που μεταφέρεται με μηχανικά μέσα τείνει με τη διαφορά μεταξύ της μεταβολής της εσωτερικής ενέργειας και του έργου. Η διαφορά αυτή ονομάζεται θερμότητα.

$$Q = (U_f - U_i) - W$$

Τρία πράγματα βγαίνουν απ'εξής:

- 1) Την ύπαρξη της εσωτερικής ενέργειας
- 2) Την αρχή διατήρησης της ενέργειας
- 3) Τον ορισμό της θερμότητας σαν ενέργεια σε μεταφορά λόγω διαφοράς θερμοκρασίας.

$$dU = dQ + dW$$

ΠΑΡΑΤΗΡΗΣΗ: Το ολικό διαφορικό dU εξαρτάται από δύο ή η ίδια διαφορικά (dQ, dW).

Σημειώνεται ότι η ποσότητα dU αναφέρεται σε μία ποσότητα στο εσωτερικό του συστήματος, ενώ τα dQ και dW δίνονται αναφέροντας ή σχετίζονται με ποσότητα του συστήματος. Αναφέρονται στο περιβάλλον και να αυτό αλληλεπιδρά με το σύστημα μεταφέροντας από αυτό ή σε αυτό ενέργεια και έργο.

ΧΡΗΣΙΜΕΣ ΕΞΙΣΩΣΕΙΣ ΓΙΑ ΥΔΡΟΣΤΑΤΙΚΟ ΣΥΣΤΗΜΑ

Εάν U είναι η εσωτερική ενέργεια U είναι συνάρτηση οποιαδήποτε δύο μεγεθών μεταξύ των P, V και T έχουμε

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T dV$$

Τότε,

$$dQ = dU - dW = dU + P dV$$

$$\Rightarrow dQ = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T dV + P dV \Rightarrow \frac{dQ}{dT} = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V + \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T + P\right] \frac{dV}{dT}$$

ΠΕΡΙΠΤΩΣΕΙΣ:

i) $V = \text{σταθερό} \Rightarrow \left(\frac{dQ}{dT}\right)_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V \quad \omega = \left(\frac{dQ}{dT}\right)_V \quad \omega = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V$

ii) $P = \text{σταθερό} \Rightarrow \left(\frac{dQ}{dT}\right)_P = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V + \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T + P\right] \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P$

$$C_p = \left(\frac{dq}{dT} \right)_p$$

$$\xrightarrow{\beta V = \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p} C_p = \omega + \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T + P \right] \beta V$$

ΑΣΚΗΣΕΙΣ

1) Για ιδανικά αέρια ισχύει ότι $PV = nRT$. Αξίστε ότι:

$$\beta = 1/T \quad \text{και} \quad \kappa = 1/P.$$

$$\text{Από τον ορισμό: } \beta = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p \quad \text{και} \quad \frac{1}{V} = \frac{P}{nRT} \quad (1)$$

$$\text{Επίσης } V = \frac{nRT}{P} \Rightarrow \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p = \frac{nR}{P} \quad (2)$$

$$\left. \begin{array}{l} (1) \\ (2) \end{array} \right\} \Rightarrow \beta = \frac{P}{nRT} \cdot \frac{nR}{P} \Rightarrow \boxed{\beta = 1/T}$$

$$\kappa = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T$$

$$\text{και } V = \frac{nRT}{P} \Rightarrow \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T = -\frac{nRT}{P^2} \quad \left. \begin{array}{l} (1) \\ (2) \end{array} \right\} \Rightarrow \kappa = -\frac{P}{nRT} \cdot \left(-\frac{nRT}{P^2} \right) \Rightarrow$$

$$\Rightarrow \boxed{\kappa = 1/P}$$

2) Αν $PV^\kappa = \text{σταθερό}$ δείξτε ότι $W = -(P_i V_i - P_f V_f) / (\gamma - 1)$.

$$W = - \int_i^f P dV = - \int_i^f \frac{\kappa}{V^\gamma} dV = -\kappa \int_i^f V^{-\gamma} dV = -\frac{\kappa}{-\gamma+1} \int_i^f (V^{-\gamma+1})' dV =$$

$$= \frac{k}{\gamma-1} (V_f^{-\gamma+1} - V_i^{-\gamma+1}) = \frac{1}{\gamma-1} (kV_f^{-\gamma} V_f - kV_i^{-\gamma} V_i) =$$

$$= \frac{1}{\gamma-1} (P_f V_f - P_i V_i) \Rightarrow \boxed{W = - \frac{P_i V_i - P_f V_f}{\gamma-1}}$$

⊗

iii) Για ένα ιδανικό αέριο η εσωτερική ενέργεια εξαρτάται μόνο από τη θερμοκρασία. Είναι ενδιαφέρον να κερμάσουμε την εξίσωση του αέρα (ο οποίος παραμένει σταθερός) δύναμης

$$C_v = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_v = \frac{dU}{dT} \quad (\text{βλέπε παρακάτω βήματα})$$

$$\text{Energy of } n=1 \text{ mole} \Rightarrow PV = RT \Rightarrow P dV + V dP = R dT \Rightarrow \\ \Rightarrow -P dV = V dP - R dT.$$

$$\text{Όπως } dU = dQ + dW \Rightarrow dU = dQ - P dV \Rightarrow C_v dT = dQ + V dP - R dT \Rightarrow$$

$$\Rightarrow (C_v + R) dT - V dP = dQ \Rightarrow \left(\frac{\partial Q}{\partial T} \right)_P = C_v + R - V \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_P \Rightarrow$$

$$\Rightarrow C_p = C_v + R$$

Εισάγοντας το σύμβολο $\gamma \equiv \frac{C_p}{C_v}$ προκύπτει:

$$\gamma = \frac{C_v + R}{C_v} \Rightarrow \gamma = 1 + \frac{R}{C_v} \quad \text{και διακρίνουμε τις παρακάτω περιπτώσεις}$$

$$\alpha) \text{ μονοατομικό αέριο: } C_v = \frac{3}{2} R \Rightarrow \gamma = 1 + \frac{R}{\frac{3}{2} R} \Rightarrow \gamma = \frac{5}{3}$$

$$\beta) \text{ διαατομικό αέριο: } C_v = \frac{5}{2} R \Rightarrow \gamma = 1 + \frac{R}{\frac{5}{2} R} \Rightarrow \gamma = \frac{7}{5}$$

ΑΔΙΑΒΑΤΙΚΗ ΜΕΤΑΒΟΛΗ ΑΕΡΙΟΥ

$$\equiv \text{ΕΚΦΩΝΗΣΗ} \text{ ότι } \delta Q = 0 \Rightarrow dU = \delta W \Rightarrow dU = -P dV \Rightarrow$$

$$\Rightarrow C_v dT + P dV = 0$$

$$\left. \begin{array}{l} \text{Όπως } P = \frac{RT}{V} \\ \Rightarrow C_v dT + \frac{RT}{V} dV = 0 \Rightarrow \\ \Rightarrow \frac{dT}{T} + \frac{R}{C_v} \frac{dV}{V} = 0 \Rightarrow \end{array} \right\}$$

$$\Rightarrow \ln T + \frac{R}{C_v} \ln V = \text{σταθερό} \Rightarrow \ln T + \ln V^{R/C_v} = \text{σταθερό} \Rightarrow$$

$$\Rightarrow \ln (T V^{R/C_v}) = \text{σταθερό} \Rightarrow T V^{R/C_v} = e^{\text{σταθερό}}$$

$$\text{όπου } \frac{R}{C_v} = \frac{C_p - C_v}{C_v} = \gamma - 1 \text{ συνολικά}$$

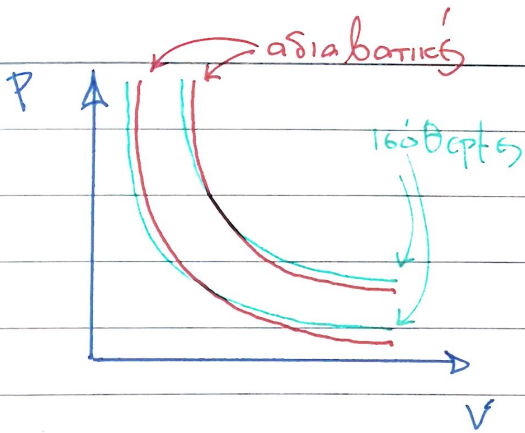
$$T \cdot V^{\gamma-1} = \text{σταθερό}$$

Για να βρούμε,

$$T = \frac{PV}{R} \Rightarrow \frac{PV}{R} \cdot V^{\gamma-1} = \text{σταθερό} \Rightarrow P V^{\gamma} = \text{σταθερό}$$

$$\text{και } \frac{T}{P^{\frac{\gamma-1}{\gamma}}} = \text{σταθερό}$$

ΣΥΚΡΙΣΗ ΜΕ ΙΣΟΘΕΡΜΗ: $PV = \text{σταθερό}$



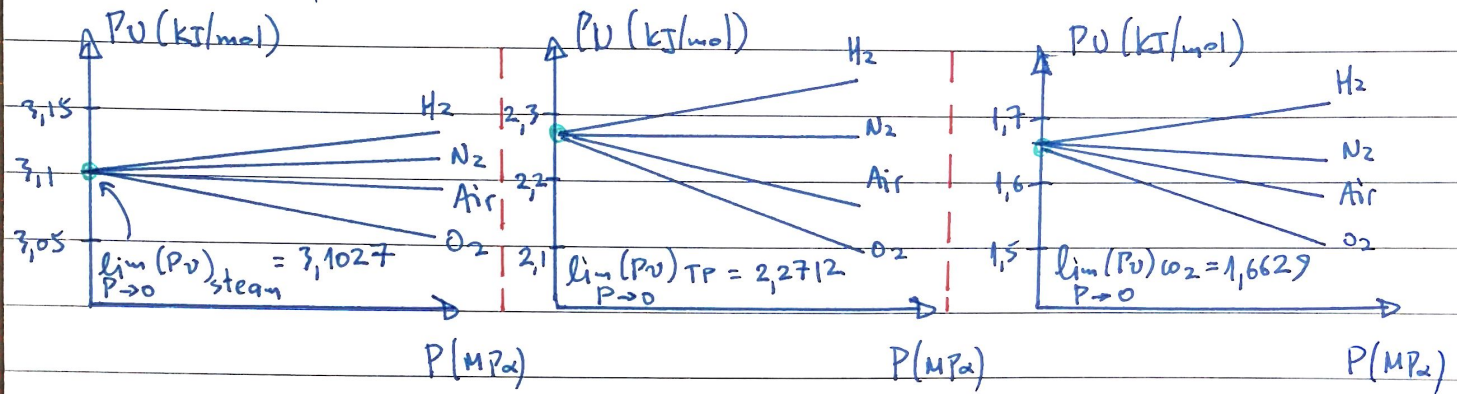
Οι αδιαβατικές είναι πιο απότομες (αλλά ποιοτικά όμοιες) αφού $\gamma > 1$.

ΙΔΑΝΙΚΑ ΑΕΡΙΑ

Έστω ότι έχουμε n moles αερίου, υπό σταθερή θερμοκρασία. Στα τέλη του 19^{ου} αιώνα πραγματοποιήθηκαν πειράματα από τους Amagat, Holborn και άλλους αναφορικά με την εξάρτηση του γινώμενου $P \cdot V \rightarrow$ προς την πίεση P ($v = V/n$, ο μοριακός όγκος). Η εξάρτηση του $P \cdot v \rightarrow$ προς το P θα περιγράφεται από τις δυναμοσειρές της μορφής

$$P \cdot v = A (1 + B \cdot P + C P^2 + \dots) \quad (1)$$

Η δυναμοσειρά αυτή ονομάζεται virial expansion και οι συντελεστές A, B, C, \dots συντελεστές virial. Μια ειρωνωσιακή ιδιότητα των αερίων φαίνεται στο παρακάτω σχήματα.



Προκρίνεται επομένως ότι καθώς η πίεση πλησιάζει την τιμή του μηδέν, το

πρώτου $P \cdot V$ δέχεται την ίδια τιμή για όλα τα αέρια στην ίδια θερμοκρασία. Δηλαδή

$\lim_{P \rightarrow 0} (P \cdot V) = A$ και η τιμή του πρώτου virial συντελεστή εξαρτάται μόνο από τη θερμοκρασία και είναι ανεξάρτητη του αερίου.

Ορίζεται στη συνέχεια η θερμοκρασία ενός ιδανικού αερίου T ως

$$T = 273,16 \text{ K} \lim_{P_{TP} \rightarrow 0} \left(\frac{P}{P_{TP}} \right)$$

δηλαδή,

$$T = 273,16 \text{ K} \lim_{P_{TP} \rightarrow 0} \left[\frac{PV/n}{P_{TP}V/n} \right] = 273,16 \text{ K} \lim_{P_{TP} \rightarrow 0} \left(\frac{P \cdot V}{P_{TP} \cdot V} \right) \Rightarrow$$

$$\Rightarrow T = 273,16 \text{ K} \frac{\lim_{P \rightarrow 0} (P \cdot V)}{\lim_{P \rightarrow 0} (P \cdot V)_{TP}} \Rightarrow \lim_{P \rightarrow 0} (P \cdot V) = \underbrace{\left[\frac{\lim_{P \rightarrow 0} (P \cdot V)_{TP}}{273,16 \text{ K}} \right]}_{A} \cdot T$$

Η ποσότητα στην αγκύλη ονομάζεται ΜΟΡΙΑΚΗ ΣΤΑΘΕΡΑ

ΑΕΡΙΩΝ και συμβολίζεται με R .

$$\Rightarrow \lim_{P \rightarrow 0} (P \cdot V) = R \cdot T \quad (2)$$

Από τις (1) και (2) προκύπτει ότι $A = R \cdot T$ δηλαδή:

$$\frac{P \cdot V}{R \cdot T} = 1 + B \cdot P + C \cdot P^2 + \dots$$

Από αυτές τις μονοίμενες virial συντελεστές (B, C, \dots) βρίσκουμε τη

$$v = \frac{V}{n}$$

$$\frac{P \cdot v}{RT} = 1 \Rightarrow P \cdot v = RT \Rightarrow \underline{\underline{P \cdot V = nRT}}$$

$$\hookrightarrow R = 8,31441 \frac{\text{J}}{\text{K} \cdot \text{mol}}$$

Όλα ενδέχεται τα πραγματικά αέρια πλησιάζουν τη συμπεριφορά των ιδανικών αερίων όταν η πίεση πλησιάζει το μηδέν.

ΤΙ ΕΙΝΑΙ ΕΠΟΜΕΝΟΣ ΤΟ ΙΔΑΝΙΚΟ ΑΕΡΙΟ?

ΙΔΑΝΙΚΟ ΑΕΡΙΟ ΟΝΟΜΑΖΟΥΜΕ ΕΝΑ ΥΠΟΘΕΤΙΚΟ ΑΕΡΙΟ (ΤΟ ΟΠΟΙΟ ΠΡΟΦΑΝΟΣ ΔΕΝ ΥΠΑΡΧΕΙ) ΤΟ ΟΠΟΙΟ ΕΧΕΙ ΤΙΣ ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ ΕΝΟΣ ΠΡΑΓΜΑΤΙΚΟΥ ΑΕΡΙΟΥ ΣΕ ΧΑΜΗΛΕΣ ΠΙΕΣΕΙΣ.

ΕΞ' ορισμού τότε: $PV = nRT$ και $\left(\frac{\partial U}{\partial P}\right)_T = 0$.

Τι σημαίνει όμως ότι $\left(\frac{\partial U}{\partial P}\right)_T = 0$?

$$\left. \begin{aligned} \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T &= \left(\frac{\partial U}{\partial P}\right)_T \left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T \\ \text{όπου } \left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T &= -\frac{nRT}{V^2} = -\frac{P}{V} \neq 0 \end{aligned} \right\} \Rightarrow \text{αν } \left(\frac{\partial U}{\partial P}\right)_T = 0, \text{ τότε } \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = 0$$

$$\Delta u \approx \delta u \quad \left(\frac{\partial U}{\partial P}\right)_T = \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = 0 \Rightarrow U = U(T) \text{ ΜΟΝΟ !!!}$$

Για το ίδιο αυτό $C_u = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V = \frac{dU}{dT}$ για ιδανικά αέρια.

Στις προηγούμενες εγγραφές δείξαμε ότι για ένα mole

$$C_p = C_u + R.$$

Για n moles: $dU = dQ + dW = dQ - PdV \Rightarrow$

$$\Rightarrow dQ = C_v dT + PdV$$

$$\left. \begin{array}{l} \Rightarrow dQ = C_v dT + PdV \\ \text{But } PdV = nRdT - VdP \end{array} \right\} \Rightarrow dQ = C_v dT + nRdT - VdP \Rightarrow$$

$$\Rightarrow \frac{dQ}{dT} = C_v + nR - V \frac{dP}{dT} \quad \begin{array}{l} T = \text{σταθ. γρά} \\ \Rightarrow \end{array}$$

$$\Rightarrow C_p = C_v + nR$$

ΔΕΥΤΕΡΟΣ ΘΕΡΜΟΔΥΝΑΜΙΚΟΣ ΝΟΜΟΣ

Διατύπωση του Lord Kelvin: Δεν υπάρχει διεργασία με μοναδικό αποτέλεσμα την εξαγωγή θερμότητας από μια πηγή σταθερής πλωτής θερμοκρασίας και την μετατροπή της σε έργο.

Διατύπωση του Clausius: Δεν υπάρχει διεργασία με μοναδικό τελικό αποτέλεσμα την μεταφορά θερμότητας από ένα σώμα υψηλότερης θερμοκρασίας σε ένα άλλο υψηλότερης θερμοκρασίας.

Συνοπτικά ενδείξεις προορίζεται να πωίτε ότι ο πρώτος νόμος αναφέρει την διατήρηση ή μετατροπή ενέργειας από το ναυθρία, ενώ ο δεύτερος νόμος αναφέρει την διατήρηση μετασχηματισμού της ενέργειας με συγκεκριμένο τρόπο.

ΟΡΙΣΜΟΣ: Θερμodynamικός κύκλος = μια διαδοχική σειρά θερμοδυναμικών διεργασιών στις οποίες το σύστημα επιστρέφει στην αρχική του κατάσταση.

Για ένα τέτοιο σύστημα και το περιβάλλον του ορίζεται:

$|Q_H|$: τη θερμότητα που ανταλλάσσεται μεταξύ του περιβάλλοντος υψηλής θερμοκρασίας και του συστήματος

$|Q_L|$: τη θερμότητα που ανταλλάσσεται μεταξύ του περιβάλλοντος χαμηλής θερμοκρασίας και του συστήματος

$|W|$: το έργο που ανταλλάσσεται μεταξύ συστήματος και περιβάλλοντος.

Τότε:

- i) αν $|Q_H| > |Q_L|$ και αν το $|W|$ παράγεται από το σύστημα, τότε η μηχανή που εκτελεί αυτό το κύκλο οφείλεται θερμική μηχανή.
- ii) αν $|Q_H| > |Q_L|$ και αν το $|W|$ δίνεται στο σύστημα, τότε η μηχανή που εκτελεί αυτό το κύκλο οφείλεται ψυκτική μηχανή.

Ο στόχος εφεύρης της ψυκτικής μηχανής είναι να εξάγει όλη περιεσπότερη θερμότητα μόρια από το περιβάλλον χαμηλής θερμοκρασίας $|Q_L|$ με την καταστροφή ορισμένης έργο $|W|$. Το έργο αυτό είναι απαραίτητο για τη μεταφορά θερμότητας από το περιβάλλον χαμηλής θερμοκρασίας στο περιβάλλον υψηλής θερμοκρασίας, καθώς τότε στη φύση δεν πεί η θερμότητα αυθόρμητα κατά αυτή τη διεύθυνση. Ακριβώς αυτό αποτελεί και την έκφραση του δεύτερου θερμοδυναμικού νόμου κατά Clausius που αναφέρθηκε στην προηγούμενη σελίδα.

Όλα τα παραπάνω μας βοηθάει να ορίσουμε κλειστά για αντιστρεπτή διαδικασία \rightarrow εξής: για αντιστρεπτή διαδικασία εκτελείται με τέτοιο τρόπο έτσι ώστε κατά το τέλος της, τόσο το σύστημα όσο και το περιβάλλον του μπορούν να επανέλθουν στην αρχική κατάσταση ΧΩΡΙΣ ΝΑ ΠΑΡΑΧΘΕΙ ΚΑΜΙΑ ΑΛΛΑΓΗ ΣΤΟ ΥΠΟΛΟΙΠΟ ΣΥΜΠΛΗΝ.

Μια άλλη έννοια των δεύτερου είδους είναι ότι οι φυσικές διεργασίες είναι μη αντιστρεπτές. Αυτό ισχύει διότι για τις διεργασίες αυτές ισχύουν:

- 1) οι συνθήκες για μηχανική, θερμική και χημική ισορροπία δε ισχύουν καθ
- 2) ανώλετες όπως τριβή, βρωμετικότητα, ηλεκτρική αντίσταση και φαινόμενα υστερήσης βυοδεύων πάντα τις διεργασίες.

Για να είναι λοιπόν μια διεργασία αντιστρεπτή θα πρέπει:

- 1) να είναι quasi-static (για να υπάρχει θερμοδυναμική ισορροπία)
- 2) να μην υπάρχουν ανώλετες.

Αυτοί απροσβλητως να είναι quasi-static η διεργασία για να είναι αντιστρεπτή αλλά και να είναι χωρίς ανώλετες. Για το λόγο αυτό θεωρούμε τα λεγόμενα περλεβουάρ. Αυτά είναι σωστά όχι μόνο γιατί είναι ικανά να δέχονται ή να απορρίπτουν τεράστια ποσότητες θερμότητας χωρίς εμφανική μεταβολή των θερμοδυναμικών τους συντεταγμένων. Οι αμελητέες δηλαδή μεταβολές λαβαίνονται χιουρα ανωλετες ανωλετες καιροποιώντας με τον τρόπο αυτό τη συνθήκη 2.

ΑΣΚΗΣΕΙΣ

- 1) Ένα mole αερίου ακολουθεί των εξισώσεων van der Waals

$$\left(P + \frac{a}{v^2}\right)(v-b) = RT \quad \text{και} \quad u = cT - \frac{a}{v}$$

(μοριακή εβ. ενέργεια)

όπου τα a, b, c και R σταθερές. Υπολογίστε τις μοριακές θερμοχωρητικότητες u και c_p .

Γνωρίζουμε ότι: $\left(\frac{dQ}{dT}\right) = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V + \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T + P\right] \frac{dV}{dT}$ ①

Όπως, $u = cT - \frac{a}{V} \Rightarrow \frac{U}{n} = cT - \frac{a}{\frac{V}{n}} = cT - \frac{na}{V} \Rightarrow U = ncT - \frac{n^2 a}{V}$ ②

i) Αν $V = \text{σταθερό} \rightarrow \frac{dV}{dT} = 0$ ① $\Rightarrow \left(\frac{dQ}{dT}\right)_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V + 0$ ②

$\Rightarrow \left(\frac{dQ}{dT}\right)_V = nc \Rightarrow C_V = nc \Rightarrow \boxed{C_V = c}$

ii) Αν $P = \text{σταθερό} \Rightarrow \left(\frac{dQ}{dT}\right)_P = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V + \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T + P\right] \left(\frac{dV}{dT}\right)_P$ ③

Από Van der Waals $\rightarrow T = \frac{PV}{nR} - \frac{Pnb}{Rn} + \frac{n^2 a}{nRV} - \frac{n^3 ab}{RnV^2}$,

Συντάσσοντας: $\left(\frac{dV}{dT}\right)_P = \frac{nRV^3}{PV^3 - n^2 aV + 2n^3 ab}$ ④

Επίσης $\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = \frac{n^2 a}{V^2}$ ⑤ και $\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V = nc$ ⑥

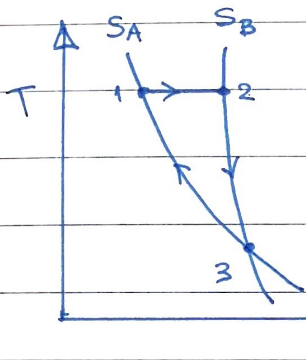
Τελικά βρίσκουμε ότι: $\left(\frac{dQ}{dT}\right)_P = nc + \left[\frac{n^2 a}{V^2} + P\right] \left[\frac{nRV^3}{PV^3 - n^2 aV + 2n^3 ab}\right] \rightarrow$

$\Rightarrow C_P = \left(\frac{dQ}{dT}\right)_P = nc_P \Rightarrow$

$\Rightarrow \boxed{C_P = c + \frac{n^2 a R V^3 + P R V^5}{P V^5 - n^2 a V^3 + 2 n^3 a b V^2}}$

2) Αποδείξτε ότι δύο αντίστροφες αδιαβατικές μεταβολές που είναι δυνατόν να τελεστούν.

Έστω ότι ניתן δυνατόν να τελεστούν. Τότε θα μπορούσαμε να σχεδιάσουμε τον παρακάτω κύκλο



Για τον κύκλο αυτό $\Delta U = 0$ διότι

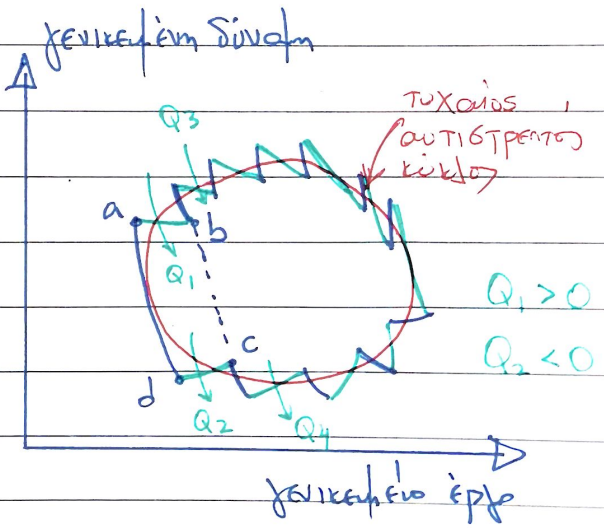
$$\Delta Q + \Delta W = 0 \Rightarrow \Delta Q = -\Delta W.$$

Το αντίθετο της αυτού παραβιάζει τη διατύπωση κατά Kelvin-Planck του δεύτερου νόμου κύκλωμα με την οποία δεν είναι δυνατόν να κατασκευάσει μηχανή που θα λειτουργεί σε κύκλο και μεταχρησιάζει την ενέργεια από μια πηγή θερμότητας αποκλειστικά σε έργο.

Επομένως δύο αντίστροφες αδιαβατικές μεταβολές που είναι δυνατόν να τελεστούν.

ΕΝΤΡΟΠΙΑ

Ας υποθέσουμε στο διηλεκτικό έχουμε μια τυχαία αντίστροφη κυκλική μεταβολή (κόκκινη κλειστή καμπύλη). Είναι τότε δυνατόν να βρούμε ένα αυθαίρετο αριθμό διαδοχικών ισοθερμών και αδιαβατικών μεταβολών έτσι ώστε η θερμότητα που συλλέγεται στις ισοθερμές μεταβολές να



Καίτοι με τη θερμότητα που σωμαλλέσεται κατά τη διάρκεια του αρχικού αντιστρεπτάς κύκλου.

Έστω λοιπόν η ισόθερμη μεταβολή ab (κατά την οποία απορροφάται θερμότητα Q_1 σε θερμοκρασία T_1) και η ισόθερμη μεταβολή cd (κατά την οποία απορρύνεται θερμότητα Q_2 σε θερμοκρασία T_2). Επειδή οι μεταβολές ab και cd ανήκουν στις ίδιες αδιαβατικές μεταβολές, ο κύκλος $abcd$ είναι ένας κύκλος Carnot για τον οποίο

$$\frac{|Q_1|}{T_1} = \frac{|Q_2|}{T_2} \Rightarrow \frac{Q_1}{T_1} = -\frac{Q_2}{T_2} \Rightarrow \frac{Q_1}{T_1} + \frac{Q_2}{T_2} = 0.$$

Με την ίδια λογική: $\frac{Q_3}{T_3} + \frac{Q_4}{T_4} = 0$. Τελικά, λαμβάνοντας όλο τον κύκλο,

$$\frac{Q_1}{T_1} + \frac{Q_2}{T_2} + \frac{Q_3}{T_3} + \frac{Q_4}{T_4} + \frac{Q_5}{T_5} + \frac{Q_6}{T_6} + \dots = 0 \Rightarrow \sum_j \frac{Q_j}{T_j} = 0.$$

Στο όριο που οι αδιαβατικές μεταβολές έχουν αντιποσέλιχα μεταξὺ τους το άθροισμα γίνεται εξοκλήρη δύναμις

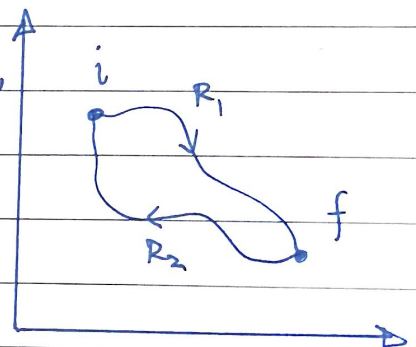
$$\oint \frac{\delta Q}{T} = 0 \quad : \quad \text{ΘΕΩΡΗΜΑ Clausius.}$$

$R_1 \leftarrow$ αντιστρεπτή διεργασία ΜΟΝΟ

Ας υποθέσουμε ότι έχουμε τις αντιστρεπτικές μεταβολές R_1 και R_2 και τις αρχικές και τελικές καταστάσεις i και f αντίστοιχα.

Επειδή και οι δύο μεταβολές R_1, R_2 συνιστούν έναν αντιστρεπτικό κύκλο, από το θεώρημα Clausius

$$\oint_{R_1 R_2} \frac{\delta Q}{T} = 0 \quad \text{ή ισοδύναμα}$$



$$\int_{R_1}^f \frac{dQ}{T} + \int_{R_2}^i \frac{dQ}{T} = 0 \Rightarrow \int_{R_1}^f \frac{dQ}{T} = - \int_{R_2}^i \frac{dQ}{T} \Rightarrow \int_{R_1}^f \frac{dQ}{T} = \int_{R_2}^i \frac{dQ}{T}$$

Το ολοκλήρωμα ενόψει $\int \frac{dQ}{T}$ δεν εξαρτάται από την ακολουθία αντι-στρεφών μεταβολών, που συνδέει τις αρχικές και τελικές καταστάσεις. Υπάρχει ενόψει για θερμοδυναμική συντεταγμένη ενός συστήματος της οποίας η τιμή στην τελική κατάσταση είναι την ίδια στην αρχική κατάσταση λόγω με το ολοκλήρωμα $\int dQ/T$. Ο Clausius ονόμασε την συντεταγμένη αυτή ως **ΕΝΤΡΟΠΙΑ**, S.

$$S_f - S_i = \int_{R_1}^f \frac{dQ}{T} \quad \text{ή} \quad dS = \frac{dQ_R}{T}$$

ΕΝΤΡΟΠΙΑ ΙΔΑΝΙΚΩΝ ΑΕΡΙΩΝ

Συμπλέκτας ότι $dU = dQ + dW = dQ - PdV \Rightarrow dQ = C_V dT + PdV$

και $PV = nRT \Rightarrow PdV + VdP = nRdT$ έχουμε:

$$dQ = C_V dT + nRdT - VdP = (C_V + nR)dT - VdP \Rightarrow dQ = C_P dT - VdP$$

Αντικαθιστώντας: $dS = \frac{dQ}{T} = C_P \frac{dT}{T} - \frac{V}{T} dP = C_P \frac{dT}{T} - nR \frac{dP}{P}$

Ολοκλήρωμα: $\Delta S = S_f - S_i = n \int_i^f C_P \frac{dT}{T} + nR \ln \frac{P_f}{P_i}$

ή $\Delta S = S_f - S_i = n \int_i^f C_V \frac{dT}{T} + nR \ln \frac{V_f}{V_i}$

Μια άλλη συνέπεια των οποίων τις επιπτώσεις είναι ότι για αντιστρεπτός διαδικασίες, η μεταβολή της εντροπίας των συστημάτων ισούται με το $\int \frac{dQ}{T}$. Διακρίνουμε δύο περιπτώσεις:

i) Το σύστημα απορροφάει θερμότητα Q_R :

Τότε,

$$\left. \begin{aligned} dS \text{ του συστήματος} &= + \frac{dQ_R}{T} \\ dS \text{ του περιβάλλοντος} &= - \frac{dQ_R}{T} \end{aligned} \right\} \Rightarrow dS \text{ του συνόλου} = 0$$

ii) Το σύστημα απορροφάει θερμότητα Q_R :

Τότε,

$$\left. \begin{aligned} dS \text{ του συστήματος} &= - \frac{dQ_R}{T} \\ dS \text{ του περιβάλλοντος} &= + \frac{dQ_R}{T} \end{aligned} \right\} \Rightarrow dS \text{ του συνόλου} = 0$$

Για αντιστρεπτός ελλείον μεταβολής $dS = \frac{dQ}{T} = 0$.

Τι ισχύει όμως για μη αντιστρεπτός μεταβολής? α) πάντα $dS \geq \frac{dQ}{T}$.
Περίπτωσης:

$$\text{ΙΣΕΝΤΡΟΠΙΚΗ} \Rightarrow dS = 0 \Rightarrow \frac{dQ}{T} \leq 0 \Rightarrow \left\{ \begin{array}{l} \text{ΑΝΤΙΣΤΡΕΠΤΗ} \rightarrow dQ = 0, \\ \text{ΜΗ ΑΝΤΙΣΤΡΕΠΤΗ} \Rightarrow dQ < 0. \end{array} \right.$$

Μια ισοεντροπική ή αντιστρεπτή μεταβολή δW είναι αδιαβατική, αλλά για ισοεντροπική και αντιστρεπτή μεταβολή είναι αδιαβατική.

Είτε ως ισοεντροπική και αδιαβατική μεταβολή είτε ως αντιστρεπτή μεταβολή.

Τέλος, για αδιαβατική ή αντίστροφη μεταβολή είναι η Ισοτροπική.

ΑΣΚΗΣΗ

Αποδείξτε ότι η κλίση σε ένα διάγραμμα TS είναι:

i) Ισοχωρής μεταβολής είναι T/C_V και για

ii) Ισοβαρής μεταβολής είναι T/C_P .

i) Έχουμε δείξει ότι για αντίστροφη μεταβολή $\frac{dQ_R}{T} = C_V \frac{dT}{T} + \frac{P}{T} dV \Rightarrow$

$$\xrightarrow{dS = dQ_R/T} dS = C_V \frac{dT}{T} + \frac{P}{T} dV \xrightarrow{V=\text{σταθ.}} dS = C_V \frac{dT}{T} \Rightarrow$$

$$\Rightarrow \boxed{\frac{dT}{dS} = \frac{T}{C_V}}$$

ii) Έστω $PV = nRT \Rightarrow P dV = nR dT - V dP$ και τότε

$$dQ = dU + P dV \Rightarrow dQ = dU + nR dT - V dP \Rightarrow$$

$$\Rightarrow dQ = C_V dT + nR dT - V dP \Rightarrow dQ = (C_V + nR) dT - V dP \Rightarrow$$

$$\Rightarrow dQ = C_P dT - V dP \Rightarrow \frac{dQ}{T} = \frac{C_P}{T} dT - \frac{V}{T} dP.$$

Για σταθερή τέλως ημερ,

$$\frac{dQ}{T} = dS = \frac{C_P}{T} dT \Rightarrow \boxed{\frac{dT}{dS} = \frac{T}{C_P}}$$

ΜΑΘΗΜΑΤΙΚΕΣ ΜΕΘΟΔΟΙ

Ξεκινώντας από τον πρώτο νόμο έχουμε: $dU = -PdV + TdS$. Ορίζεται στην συνέχεια διαφορά μεγέθων όπως:

$$i) \text{ ΕΝΘΑΛΠΙΑ: } H = U + PV \Rightarrow dH = \underbrace{dU + PdV + VdP}_{= TdS} \Rightarrow dH = VdP + TdS.$$

Επειδή τα μεγέθη U , P και V είναι καταστατικά το ίδιο θα είναι και η ενθαλπία. Η ενθαλπία προτιμάται σε προβλήματα που αφορούν σωληνοειδή θερμότητα.

$$ii) \text{ ΣΥΝΑΡΤΗΣΗ HELMHOLTZ: } A = U - TS \Rightarrow dA = \underbrace{dU - TdS - SdT}_{=- PdV} \Rightarrow$$

$$\Rightarrow dA = -PdV - SdT.$$

Η συνάρτηση Helmholtz είναι και αυτή καταστατικό μέγεθος και συνήθως χρησιμοποιείται σε προβλήματα που απαιτείται ο όγκος ή η θερμοκρασία όπως στη Στατιστική Μηχανική.

$$iii) \text{ ΣΥΝΑΡΤΗΣΗ GIBBS: } G = H - TS \Rightarrow dG = \underbrace{dH - TdS - SdT}_{= VdP} \Rightarrow dG = VdP - SdT.$$

Η συνάρτηση Gibbs είναι καταστατικό μέγεθος και χρησιμοποιείται για προβλήματα που απαιτούνται η πίεση και η θερμοκρασία όπως για παράδειγμα στις χημικές αντιδράσεις. Συναρτήσεις:

$$dU = -PdV + TdS \Rightarrow U = U(V, S)$$

$$dH = VdP + TdS \Rightarrow H = H(P, S)$$

$$dA = -PdV - SdT \Rightarrow A = A(V, T)$$

$$dG = VdP - SdT \Rightarrow G = G(P, T)$$

Οι συναρτήσεις $U(V,S)$, $H(P,S)$, $A(V,T)$ και $G(P,T)$ ονομάζονται συναρτήσεις θερμοδυναμικών δυναμικών και έχουν την ιδιότητα ότι όλες οι θερμοδυναμικές μεταβιβάσεις ενός συστήματος μπορούν να υπολογιστούν με παραγώγους ήνω. Αν θεωρήσουμε την εσωτερική ενέργεια για παράδειγμα,

$$U = U(V,S) \rightarrow dU = \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S dV + \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V dS.$$

$$\text{Όπως, } \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S = -P \text{ και } \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V = T.$$

Αν αντίθετα έχουμε έκφραση των εσωτερικών ενέργειων ως συναρτήσεις των V και T , δε θα ήταν δυνατό να υπολογιστεί τις θερμοδυναμικές ιδιότητες ενός συστήματος χωρίς ορισμό των και των βιγαμίων της ταξινόμησης άγνωστων σταθερών ορισμών.

Ένα ηθικότερο για των επιλογών των U , H , A και G (σε αντίθεση για παράδειγμα με το να έχουμε επιλογή των άγνωστων σαν $S(V,U)$) είναι ότι και τα τέσσερα αυτά μεγέθη είναι αμετάβλητα και προφανώς το σωστό των ηθικών διατηρείται.

ΔΥΟ ΜΑΘΗΜΑΤΙΚΑ ΘΕΩΡΗΜΑΤΑ:

ΘΕΩΡΗΜΑ 1^ο) Αν υπάρχει μία εξάρτηση μεταξύ των x , y και z , τότε μπορούμε να εκφράσουμε το z σαν συνάρτηση των x και y συναρτήσεων

$$dz = \left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y dx + \left(\frac{\partial z}{\partial y}\right)_x dy.$$

Εάν επίσης θέσουμε: $M = \left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y$ και $N = \left(\frac{\partial z}{\partial y}\right)_x$, τότε

$$dz = M dx + N dy.$$

Παραγόμενες στη συνέχεια τα M και N παίρνουμε:

$$\left(\frac{\partial M}{\partial y}\right)_x = \frac{\partial^2 z}{\partial x \partial y} \quad \text{και} \quad \left(\frac{\partial N}{\partial x}\right)_y = \frac{\partial^2 z}{\partial y \partial x}.$$

Επειδή τα δεξιά μέλη είναι ίσα $\Rightarrow \left(\frac{\partial M}{\partial y}\right)_x = \left(\frac{\partial N}{\partial x}\right)_y$.

Η τελευταία ιδιότητα είναι πρώτη σαν γνωστή για ακριβή διαφορικό και ισχύει για όλα τις τέσσερις χαρακτηριστικές εσωτερικές που είδαμε παραπάνω (H, U, A και G).

ΘΕΩΡΗΜΑ 2^ο) Αν μια ποσότητα f είναι συνάρτηση των x, y και z και υπάρχει εξάρτηση μεταξύ των x, y και z , τότε η f μπορεί να θεωρηθεί συνάρτηση οποιαδήποτε δύο εκ των x, y και z . Τότε,

$$\left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_f \cdot \left(\frac{\partial y}{\partial z}\right)_f \cdot \left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_f = 1.$$

ΕΞΙΣΩΣΕΙΣ MAXWELL

Βρήκαμε ότι:

$$\left. \begin{aligned} dU &= -P dV + T dS \\ dH &= V dP + T dS \\ dA &= -P dV - S dT \\ dG &= V dP - S dT \end{aligned} \right\} \Rightarrow \left. \begin{aligned} \text{Όλα οι εξισώσεις έχουν τη μορφή} \\ dz &= M dx + N dy \end{aligned} \right.$$

Σύμφωνα λοιπόν με το πρώτο θεώρημα που παρουσιάστηκε προηγου-

ήμως ισχύει ότι: $\left(\frac{\partial M}{\partial y}\right)_x = \left(\frac{\partial N}{\partial x}\right)_y$. Έπομένως:

$$dU = TdS - PdV \Rightarrow M = T, N = -P, y = V \text{ και } x = S \text{ οπότε}$$

$$\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S = \left(\frac{\partial(-P)}{\partial S}\right)_V \Rightarrow \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S = -\left(\frac{\partial P}{\partial S}\right)_V \quad (1)$$

Ακολουθώντας αυτήν μεθοδολογία βρίσκουμε:

$$\left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_S = \left(\frac{\partial V}{\partial S}\right)_P \quad (2), \quad \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V \quad (3) \text{ και } \left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T = -\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P \quad (4)$$

Οι εξισώσεις (1), (2), (3) και (4) είναι μιστές των εξισώσεων Maxwell.

Οι εξισώσεις αυτές θα αναφέρονταν σε κάποια συγκεκριμένη διεύθυνση αλλά ισχύουν για οποιαδήποτε κατάσταση ισορροπίας ή μη ομοστατικού συστήματος.

ΕΞΙΣΩΣΕΙΣ T · dS

Από τα προηγούμενα μαθηματικά θεωρήματα: $S = S(T, V)$ οπότε

$$dS = \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V dT + \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T dV$$

Όμως:

$$\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V = \frac{1}{T} \left(\frac{dQ}{dT}\right)_V = \frac{C_V}{T} \text{ και } \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V$$

Έπομένως,

$$T \cdot dS = C_V dT + T \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V dV$$

↑ πρώτη εξίσωση T · dS

Η δεύτερη εξίσωση T.dS είναι δυνατό να προκύψει θεωρώντας ότι

$$S = S(T, P) \Rightarrow dS = \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_P dT + \left(\frac{\partial S}{\partial P} \right)_T dP \Rightarrow$$

$$\Rightarrow T dS = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_P dT + T \left(\frac{\partial S}{\partial P} \right)_T dP$$

$$\text{Όμως } T dS = dQ \Rightarrow T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_P = \left(\frac{\partial Q}{\partial T} \right)_P = C_p \text{ και } \left(\frac{\partial S}{\partial P} \right)_T = - \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P \Rightarrow$$

$$\Rightarrow T \cdot dS = C_p dT - T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P dP$$

↑ Δεύτερη εξίσωση T.dS

Η τελευταία τρίτη εξίσωση (χωρίς ανόδοξην) T.dS φαίνεται:

$$T \cdot dS = C_v \left(\frac{\partial T}{\partial P} \right)_V dP + C_p \left(\frac{\partial T}{\partial V} \right)_P dV$$

↑ Τρίτη εξίσωση T.dS

ΕΞΙΣΩΣΕΙΣ ΕΣΩΤΕΡΙΚΗΣ ΕΝΕΡΓΕΙΑΣ

Αν για ουσία υσστή για συγκεκριμένη αυτιστρατη μεταβολή μεταβί στο κατάστασεν ισορροπίας, η μεταβολή της εσωτερικής ενέργειας ιβαίται με:

$$dU = T \cdot dS - P dV \Rightarrow \frac{dU}{dV} = T \frac{dS}{dV} - P$$

Θεωρώντας ότι T = σταθερή η παραπάνω εξίσωση φαίνεται με τη μορφή
θερικών παρατήσεων

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T = T \left(\frac{\partial P}{\partial V} \right)_T - P$$

Επιπλέον όπως και τις εξισώσεις Maxwell $\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V$ προκύπτει:

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = T \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V - P$$

↑
Πρώτη εξίσωση εσωτερικής ενέργειας

Για να εξαχθεί η δεύτερη εξίσωση γράφουμε:

$$dU = T dS - P dV \rightarrow \frac{dU}{dP} = T \frac{dS}{dP} - P \frac{dV}{dP}$$

Όπως και $T = \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V$ τότε $\left(\frac{\partial U}{\partial P}\right)_T = T \left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T - P \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T$,

και επιπλέον $\left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T = - \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P$ βρίσκουμε τελικά ότι:

$$\left(\frac{\partial U}{\partial P}\right)_T = -T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P - P \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T$$

↑
Δεύτερη εξίσωση εσωτερικής ενέργειας

ΕΞΙΣΩΣΕΙΣ ΘΕΡΜΟΧΩΡΗΤΙΚΟΤΗΤΑΣ

Εξισώνοντας τις δύο πρώτες εξισώσεις της παραπάνω $T \cdot dS$

$$C_V dT + T \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V dV = C_P dT - T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P dP \rightarrow$$

$$\Rightarrow (C_P - C_V) dT = T \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V dV + T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P dP \Rightarrow$$

$$\Rightarrow dT = \frac{T \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V dV}{C_P - C_V} + \frac{T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P dP}{C_P - C_V}$$

Όπως $dT = \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_P dV + \left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_V dP$, και εξισώνοντας τις συμμετρίες των διαφορικών dV και dP ,

$$\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_P = \frac{T \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V}{C_p - C_v} \quad \text{και} \quad \left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_V = T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P / (C_p - C_v)$$

Οι δύο τελευταίες εξισώσεις θα ισχύουν αν: $C_p - C_v = T \cdot \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V$.

Αυτό τέλος χρησιμοποιήσαμε ότι $\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V = - \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P \left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T$ παίρναμε,

$$C_p - C_v = -T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P^2 \left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T$$

↑
Εξίσωση θερμοχωρητικότητας.

ΠΑΡΑΤΗΡΗΣΕΙΣ: 1^η) Επειδή $\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T < 0$ και $\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P^2 > 0$ (λόγω τετραγώνου)

πρόκειται ότι $C_p - C_v > 0 \Rightarrow C_p > C_v$ ΠΑΝΤΑ.

2^η) Καθώς $T \rightarrow 0 \rightarrow C_p - C_v \rightarrow 0 \rightarrow C_p \rightarrow C_v$, δηλαδή οι θερμοχωρητικότητες είναι ίσες.

3^η) $C_p = C_v$ όταν $\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P = 0$ όπως συμβαίνει στα 4°C όπου η πυκνότητα του νερού μεγιστοποιείται.

ΑΣΚΗΣΕΙΣ

1) Χρησιμοποιώντας τις εξισώσεις της εσωτερικής ενέργειας, δείξτε ότι για ένα ιδανικό αέριο αυτή εξαρτάται μόνο από τη θερμοκρασία.

Για ιδανικό αέριο $P = \frac{nRT}{V} \rightarrow \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V = \frac{nR}{V}$ Σίμωτας

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = T \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V - P = T \cdot \frac{nR}{V} - P = P - P \Rightarrow \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = 0.$$

Επίσης,

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial U}{\partial P}\right)_T &= -T \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_P - P \left(\frac{\partial U}{\partial P}\right)_T = -T \cdot \frac{nR}{P} - P \left(-\frac{nRT}{P^2}\right) = \\ &= -\frac{nRT}{P} + \frac{nRT}{P} \Rightarrow \left(\frac{\partial U}{\partial P}\right)_T = 0. \end{aligned}$$

Επομένως $\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial U}{\partial P}\right)_T = 0 \Rightarrow U = U(T).$

2) Αποδείξτε την τρίτη σχέση $T \cdot dS$

Θέλουμε να αποδείξουμε ότι $T \cdot dS = C_V \left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_V dP + C_P \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_P dV.$

Θεωρούμε ότι $S = S(V, P) \Rightarrow dS = \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_P dV + \left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_V dP$ ①

Όμως: $dQ = T \cdot dS \Rightarrow \left(\frac{dQ}{dT}\right)_V = T \cdot \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V \Rightarrow C_V = T \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V \Rightarrow$

$$\Rightarrow C_V \left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_V = T \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V \cdot \left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_V \Rightarrow C_V \left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_V = T \cdot \left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_V$$
 ②

Όμως: $dQ = T \cdot dS \Rightarrow \left(\frac{dQ}{dT}\right)_P = T \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_P \Rightarrow C_P = T \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_P \Rightarrow$

$$\Rightarrow C_P \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_P = T \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_P \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_P \Rightarrow C_P \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_P = T \cdot \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_P$$
 ③

Συνδυάζοντας τις εξισώσεις ①, ② και ③ βλέπουμε ότι:

① $\Rightarrow T \cdot dS = C_p \left(\frac{\partial T}{\partial V} \right)_P dV + C_v \left(\frac{\partial T}{\partial P} \right)_V dP$, που είναι ακριβώς η
 ③ αντίστροφη εξίσωση.

3) Αποδείξτε ότι $\left(\frac{\partial C_p}{\partial P} \right)_T = -T \left(\frac{\partial^2 V}{\partial T^2} \right)_P$

Γνωρίζουμε ότι $dS = \frac{dQ}{T} \Rightarrow dQ = T \cdot dS \Rightarrow \frac{dQ}{dT} = T \frac{dS}{dT} \Rightarrow C_p = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_P$ ①

Επίσης: $S = S(T, P) \Rightarrow dS = \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_P dT + \left(\frac{\partial S}{\partial P} \right)_T dP$.

Από το πρώτο όλοσ θεώρημα που παρουσιάστηκε προηγουμένως

$$\frac{\partial}{\partial P} \left[\left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_P \right]_T = \frac{\partial}{\partial T} \left[\left(\frac{\partial S}{\partial P} \right)_T \right]_P \quad \text{②}$$

$$\text{①} \Rightarrow \left(\frac{\partial C_p}{\partial P} \right)_T = T \frac{\partial}{\partial P} \left[\left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_P \right]_T \xrightarrow{\text{②}} \left(\frac{\partial C_p}{\partial P} \right)_T = T \cdot \frac{\partial}{\partial T} \left[\left(\frac{\partial S}{\partial P} \right)_T \right]_P \Rightarrow$$

$$\left(\frac{\partial S}{\partial P} \right)_T = - \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P \Rightarrow \left(\frac{\partial C_p}{\partial P} \right)_T = T \cdot \frac{\partial}{\partial T} \left[- \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P \right]_P \Rightarrow \left(\frac{\partial C_p}{\partial P} \right)_T = -T \left(\frac{\partial^2 V}{\partial T^2} \right)_P$$

ΣΤΑΤΙΣΤΙΚΗ ΜΗΧΑΝΙΚΗ

Στην κινητική θεωρία τα σωματίδια ενός ιδανικού αερίου δέν μπορούν να θεωρηθούν απόλυτα ανεξάρτητα το ένα από το άλλο, διότι τότε δέν θα έφταναν ποτέ σε ισορροπία μεταξύ τους. Θεωρούμε λοιπόν ότι τα σωματίδια αλληλεδρούν μέσω συγκρούσεων μεταξύ τους αλλά και με τα τοιχώματα και τίνονται άλλο. Για το λόγο αυτό θεωρούμε τα σωματίδια ότι "αλληλεδρούν αδύναμα" και τα αναλύουμε quasi-ανεξάρτητα.

Στην περίπτωση των ιδανικών αερίων τα σωματίδια έχουν άλλη ήα ιδιότητα, δηλαδή είναι πανομοιότυπα και θα είμαστε σε θέση να διακρίνουμε το ένα από το άλλο.

Ας υποθέσουμε ένα κλειστό σύστημα πανομοιότυπων ιδανικών αερίων που αποτελείται από N σωματίδια αλληλεπιδρώντων ατόμων (με $N \sim 10^{20}$). Έστω εντός ότι το αέριο περιέχεται σε ένα αδιαβατικό κυβικό κουτί των οποίων η πλευρά έχει μήκος L . Αν θεωρήσουμε για χάρη απλότητας ότι όλα η σωματίδια των σωματίδιων είναι κινητικά, τότε κατά τον άξονα των x έχουμε:

$$E_x = \frac{1}{2} m \dot{x}^2 = \frac{(m\dot{x})^2}{2m} = \frac{p_x^2}{2m} \quad (1)$$

όπου p_x η ορμή κατά τον άξονα των x . Αν το σωματίδιο μπορεί να κινείται δεξιά-αριστερά του κουτιού (ανώτατη $2L$ διαστάση), από την πρόταση των Bohr-Sommerfeld μπορούμε ότι η σταθερή ορμή p_x ικανοποιεί:

$$p_x \cdot 2L = n_x h, \quad (2)$$

όπου n_x ένας κβαντικός αριθμός και h η σταθερά του Planck. Αντικαθιστώντας την (2) στην (1)

$$E_x = \frac{1}{2m} \left(\frac{n_x h}{2L} \right)^2 \Rightarrow E_x = n_x^2 \frac{h^2}{8mL^2} \quad \text{ή} \quad m_x = \frac{h}{2L} \sqrt{8mE_x}$$

ΠΟΛΥ ΣΗΜΑΝΤΙΚΟ ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑ: οι επιτρεπές τιμές της κινητικής ενέργειας είναι ΔΙΑΚΡΙΤΕΣ, αφού εξαρτώνται από τον ακεραίο αριθμό n_x .

Ένα βασικό χαρακτηριστικό είναι ότι όταν το n_x μεταβάλλεται κατά μία μονάδα, η αντίστοιχη μεταβολή στο E_x είναι ανεξαρτήτως μικρή. Για να το δείτε αυτό ας υποθέσουμε ένα κυβικό κουτί πλευράς 10cm στο οποίο υπάρχει

αέριο ήλιο σε θερμοκρασία 300K. Επειδή το ήλιο είναι μονοατομικό αέριο η μέση των ενέργειών θα κινείται με $3/2kT$ ή $1/2kT$ ανά διεύθυνση. Στον άξονα x δηλαδή:

$$E_x = \frac{1}{2}kT = \frac{1}{2} \cdot (1,4 \cdot 10^{-23} \frac{J}{K}) \cdot 300K \Rightarrow E_x = 2,1 \cdot 10^{-21} J.$$

Ο αντίστοιχος αριθμός κβαντικών καταστάσεων για την ενέργεια αυτή είναι

$$n_x = \frac{L}{h} \sqrt{8mE_x} = \frac{0,1m}{6,6 \cdot 10^{-34} J \cdot s} \sqrt{8 \cdot (6,6 \cdot 10^{-27} kg) \cdot (2,1 \cdot 10^{-21} J)} \Rightarrow n_x \approx 10^9$$

Υπάρχει δηλαδή περίπου ένα δισεπταβήσιο κβαντικές καταστάσεις για ένα άτομο ήλιου στην x-κατεύθυνση σε θερμοκρασία δωματίου. Επομένως, η μεταβολή στην ενέργεια E_x όταν το n_x αλλάξει κατά ένα ταξίδι είναι τόσο μικρή που θεωρείται ότι η ενέργεια μεταβάλλεται με συνεχή τρόπο.

Λαμβάνοντας στη γνώση και τις τρεις διαστάσεις

$$E = \frac{p_x^2 + p_y^2 + p_z^2}{2m} = \frac{h^2}{8mL^2} (n_x^2 + n_y^2 + n_z^2)$$

Όσο οι καταστάσεις που χαρακτηρίζονται από τέτοια n είναι ώστε το άθροισμα $n_x^2 + n_y^2 + n_z^2$ να είναι σταθερό, είναι καταστάσεις ίδιας ενέργειας. Για παράδειγμα στο παρακάτω πίνακα,

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
n_x	8	1	1	7	1	4	7	4	1	5	5	4
n_y	1	8	1	4	7	1	1	7	4	5	4	5
n_z	1	1	8	1	4	7	4	1	7	4	5	5

βλέπουμε ότι υπάρχουν διυδέκα διαφορετικές καταστάσεις για τις οποίες το

ἄθροισμα $n_x^2 + n_y^2 + n_z^2$ είναι σταθερό και ίσο με 66. Το αεργιακό τότε επίπεδο που αντιστοιχεί σε αυτή την κατάσταση έχει εκφυλισμό g_i ίσο με δώδεκα. Σε κάθε l ως πραγματική κατάσταση ο αριθμός εκφυλισμών g_i που αντιστοιχεί σε ένα αεργιακό επίπεδο E_i είναι πάντοτε μεγαλύτερος από τον αριθμό των σωματιδίων N_i που καταλαμβάνουν το επίπεδο αυτό σε θερμοκρασία Σηφάτιου,

$$g_i \gg N_i.$$

Είναι ακόμη σχεδόν αδύνατο σε θερμοκρασία Σηφάτιου περισσότερα από ένα σωματίδια να καταλάβουν την ίδια κβαντική κατάσταση για δεδομένη χρονική στιγμή.

ὡς υποθέσαμε στη συνέχεια τρία l μ-παυλοϊότυπα σωματίδια, ἔστω A, B και Γ. Υπάρχουν ἔξι τρόποι για αυτά τα τρία σωματίδια να καταλάβουν τρεις κβαντικές καταστάσεις

- 1) A B Γ
- 2) A Γ B
- 3) B A Γ
- 4) B Γ A
- 5) Γ A B
- 6) Γ B A

ἔξι διαφορετικοί τρόποι που μπορεί να πεταχθούν τρία l μ-παυλοϊότυπα σωματίδια A, B και Γ, για να καταλάβουν τις τρεις εκφυλισμένες κβαντικές καταστάσεις ενέργειας E_i .

Για N_i l μ-παυλοϊότυπα σωματίδια ακόμη σε οποιαδήποτε κβαντική κατάσταση g_i που αντιστοιχεί σε ενέργεια E_i , υπάρχουν βωοϊκά $g_i^{N_i}$ διαφορετικοί τρόποι. Αυτό συμβαίνει γιατί το κάθε σωματίδιο θα είχε τις ίδιες g_i επιλογές. Τα N_i σωματίδια τότε θα έχουν $g_i^{N_i}$ επιλογές βωοϊκά.

Τι θα γινόταν όπως αν τα τρία αυτά βυθιδια ήταν παυφοιοτόνα;
 Τότε θα υπήρχε μόνο ένας τρόπος να καταλάβουν τις κβαντικές αυτές
 καταστάσεις. Θα έπρεπε δηλαδή να διαπεράσει με το 6 (που είναι το 3!).
 Επειδή όμως μας ενδιαφέρουν παυφοιοτόνα βυθιδια βρίσκουμε τελικά ότι:

Ο αριθμός με τον οποίο N_i παυφοιοτόνα
 quasi-ανεξάρτητα βυθιδια μπορούν να κατα-
 νευθούν μεταξύ g_i κβαντικών καταστάσεων

$$= \frac{g_i^{N_i}}{N_i!}$$

ΚΑΤΑΝΟΜΗ ΙΣΟΡΡΟΠΙΑΣ

Είδαμε ότι στην περίπτωση ενός ιδανικού αερίου υπάρχουν πολλές κβαντικές κα-
 ταστάσεις που αντιστοιχούν στην ίδια ενέργεια και ότι ο εκκευλισμός g_i κάθε
 τέτοιας ενεργειακής κατάστασης είναι πολύ μεγαλύτερος από τον αριθμό των
 βυθιδια που θα συντελούσε σε κάποια από αυτές για δεδομένη χρονική στιγμή.
 Σε κάθε στιγμή τότε έχουμε:

$$\begin{array}{cccccccc} N_1 & \text{βυθιδια} & \text{ενεργειακής} & \text{κατάστασης} & E_1 & \text{και} & \text{εκκευλισμό} & g_1, \\ \vdots & & & & & & & \vdots \\ N_i & \text{"} & \text{"} & \text{"} & E_i & \text{"} & \text{"} & g_i, \end{array}$$

σε ένα δοχείο όγκου V με το αέριο να έχει συνολικά N βυθιδια και
 εσωτερική ενέργεια U . Η παραπάνω περιγραφή αποτελεί την μακροκατάσταση
 του αερίου. Ο συνολικός αριθμός Ω με τον οποίο η μακροκατάσταση αυτή προ-
 ρεί να επιτευχθεί δίνεται με:

$$\Omega = \frac{g_1^{N_1}}{N_1!} \cdot \frac{g_2^{N_2}}{N_2!} \cdot \dots$$

Η ποσότητα Ω ονομάζεται θερμοδυναμική πιθανότητα της συγκεκριμένης τακτοποίησης.

ΕΠΟΜΕΝΩΣ: αν τα V, N και \mathcal{V} είναι σταθερά η κατάσταση ισορροπίας του αβίου θα αντιστοιχεί σε εκείνη τη τακτοποίηση για την οποία Ω είναι μέγιστο.

Επειδή οι αριθμοί $N_i!$ είναι πολύ μεγάλοι συνήθως χρησιμοποιούμε την προσέγγιση του Stirling σύμφωνα με την οποία

$$\ln(x!) = \ln 2 + \ln 3 + \dots + \ln x.$$

Όταν όμως το x γίνεται πολύ μεγάλο ισχύει ότι: $\ln(x!) \approx \int_1^x \ln x \, dx$, από την ολοκλήρωσή τους κατά μέγιστο βρίσκουμε ότι

$$\ln(x!) \approx x \ln x - x + 1$$

και απλοποιώντας λίγο τη συνάρτηση (αρκεί $x \gg 1$): $\ln(x!) \approx x \ln x - x$.

$$\begin{aligned} \text{Τότε: } \Omega = \frac{g_1^{N_1}}{N_1!} \cdot \frac{g_2^{N_2}}{N_2!} \dots \Rightarrow \ln \Omega &= N_1 \ln g_1 - (N_1 \ln N_1 - N_1) \\ &+ N_2 \ln g_2 - (N_2 \ln N_2 - N_2) + \dots \Rightarrow \end{aligned}$$

$$\Rightarrow \ln \Omega = \sum_i N_i \ln g_i - \sum_i N_i \ln N_i + \sum_i N_i \Rightarrow$$

$$\Rightarrow \ln \Omega = \sum_i N_i \ln \frac{g_i}{N_i} + N$$

Παραμυλία,

$$dL_{\Omega} = \sum_i d \left(N_i \ln \frac{g_i}{N_i} \right) = \sum_i dN_i \ln \frac{g_i}{N_i} + \sum_i \frac{N_i}{g_i} \left(-\frac{g_i}{N_i^2} \right) dN_i$$

$$= \sum_i \ln \frac{g_i}{N_i} dN_i - d \sum_i N_i \Rightarrow dL_{\Omega} = \sum_i \ln \left(\frac{g_i}{N_i} \right) dN_i \quad (1)$$

Δύο επιπλέον συνθήκες που ισχύουν για το σύστημα που μελετάμε είναι οι εξής:

$$\sum N_i = N = \text{σταθερό}, \quad (2)$$

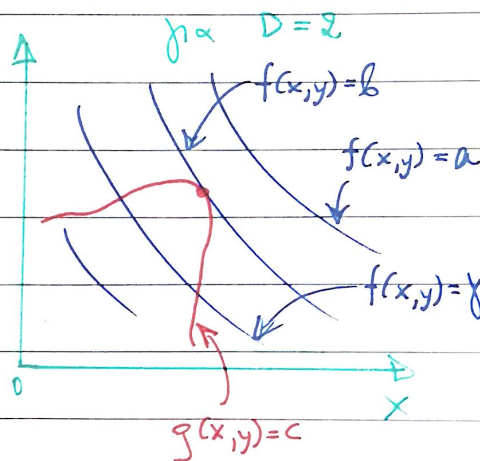
$$\sum N_i \epsilon_i = U = \text{σταθερό}. \quad (3)$$

Οι παραπάνω τρεις εξισώσεις δίνουν τη μέθοδο των πολλαπλασιαστών Lagrange. Στην συνέχεια παρουσιάζεται συνοπτικά η θεωρία της μεθόδου.

ΠΟΛΛΑΠΛΑΣΙΑΣΤΕΣ LAGRANGE.

As υποθέσουμε ότι θέλουμε να μεγιστοποιήσουμε (ή να ελαχιστοποιήσουμε) μία συνάρτηση πολλών μεταβλητών $f(x, y, \dots)$ που υπόκειται σε fix περιοριστική συνθήκη $g(x, y, \dots) = C$ όπως φαίνεται στο σχήμα

Για παράδειγμα στις δύο διαστάσεις η μεγιστοποίηση y της $f(x, y)$ που υπόκειται στη συνθήκη $g(x, y) = C$, σημαίνει να βρούμε την μεγαλύτερη τιμή k τέτοια ώστε η καμπή $f(x, y) = k$ τέφνη των κορυφών $g(x, y) = C$.



Συμπεραίνει με το σχήμα αυτό οφραίνεται ότι και οι δύο κορυφές ίσα που τέφνουν σημαίνει όταν και οι δύο έχουν κοινή εφαπτομένη. Αν σημαίνει οι $f(x, y)$ και η $g(x, y) = C$

έχονται στο (x_0, y_0) τότε οι εφαπτόμενες που διέρχονται από το σημείο αυτό θα είναι παράλληλες. Θα μπορούσε τότε να ορίσει ένα βαθμωτό πεδίο λ με τέτοιο τρόπο ώστε

$$\underbrace{\nabla f(x_0, y_0)}_{\text{εφαπτομένη της } f \text{ στο } (x_0, y_0)} = \lambda \underbrace{\nabla g(x_0, y_0)}_{\text{εφαπτομένη της } g \text{ στο } (x_0, y_0)}$$

Ισοδύναμα μπορούμε να ορίσουμε την Λαγκρανζιανή \mathcal{L} ως

$$\mathcal{L}(x, y, \dots, \lambda) = \mathcal{L} = f(x, y, \dots) - \lambda [g(x, y, \dots) - c]$$

και στη συνέχεια να λύσει το σύστημα των εξισώσεων $\nabla \mathcal{L}(x, y, \dots, \lambda) = 0$. Το βαθμωτό πεδίο ονομάζεται πολλαπλασιαστής Lagrange.

Μια πιο βαθμωτική προσέγγιση ακολουθεί στη συνέχεια.

Έστω συνάρτηση f τεσσάρων μεταβλητών y_1, y_2, y_3, y_4 των οποίων θέλουμε να βελτιστοποιήσουμε και η οποία υπόκειται έστω σε δύο περιοριστικές εξισώσεις:

$$\psi_1(y_1, y_2, y_3, y_4) = 0 \quad \text{και} \quad \psi_2(y_1, y_2, y_3, y_4) = 0.$$

Εάν υπάρχουν δύο περιοριστικές εξισώσεις, μόνο δύο από τις τέσσερις μεταβλητές y είναι ανεξάρτητες. Παίρνοντας $df = 0$ προκύπτει:

$$\frac{\partial f}{\partial y_1} dy_1 + \frac{\partial f}{\partial y_2} dy_2 + \frac{\partial f}{\partial y_3} dy_3 + \frac{\partial f}{\partial y_4} dy_4 = 0.$$

Κάνοντας το ίδιο και με τις περιοριστικές εξισώσεις και πολλαπλασιάζοντας

των πρώτων με λ_1 και των δεύτερων με λ_2 έχουμε:

$$\lambda_1 \frac{\partial \psi_1}{\partial y_1} dy_1 + \lambda_1 \frac{\partial \psi_1}{\partial y_2} dy_2 + \lambda_1 \frac{\partial \psi_1}{\partial y_3} dy_3 + \lambda_1 \frac{\partial \psi_1}{\partial y_4} dy_4 = 0,$$

$$\lambda_2 \frac{\partial \psi_2}{\partial y_1} dy_1 + \lambda_2 \frac{\partial \psi_2}{\partial y_2} dy_2 + \lambda_2 \frac{\partial \psi_2}{\partial y_3} dy_3 + \lambda_2 \frac{\partial \psi_2}{\partial y_4} dy_4 = 0.$$

Συλλέγοντας τους συντελεστές των ίδιων διαφορικών και προσθέτοντας και τις τρεις παραπάνω εξισώσεις:

$$\left(\frac{\partial f}{\partial y_1} + \lambda_1 \frac{\partial \psi_1}{\partial y_1} + \lambda_2 \frac{\partial \psi_2}{\partial y_1} \right) dy_1 + \left(\frac{\partial f}{\partial y_2} + \lambda_1 \frac{\partial \psi_1}{\partial y_2} + \lambda_2 \frac{\partial \psi_2}{\partial y_2} \right) dy_2 +$$
$$+ \left(\frac{\partial f}{\partial y_3} + \lambda_1 \frac{\partial \psi_1}{\partial y_3} + \lambda_2 \frac{\partial \psi_2}{\partial y_3} \right) dy_3 + \left(\frac{\partial f}{\partial y_4} + \lambda_1 \frac{\partial \psi_1}{\partial y_4} + \lambda_2 \frac{\partial \psi_2}{\partial y_4} \right) dy_4 = 0 \quad (1)$$

Επειδή έχουμε την ελευθερία να διαλέξουμε τις τιμές των λ_1 και λ_2 , ως υποθέσουμε ότι η επιλογή των τιμών οδηγεί σε μηδενισμό των συντελεστών των διαφορικών dy_1 και dy_2 . Δηλαδή έστω λ_1 και λ_2 τέτοια ώστε:

$$\frac{\partial f}{\partial y_1} + \lambda_1 \frac{\partial \psi_1}{\partial y_1} + \lambda_2 \frac{\partial \psi_2}{\partial y_1} = 0, \quad (2)$$

$$\frac{\partial f}{\partial y_2} + \lambda_1 \frac{\partial \psi_1}{\partial y_2} + \lambda_2 \frac{\partial \psi_2}{\partial y_2} = 0. \quad (3)$$

Οι δύο αυτές εξισώσεις οδηγούν στον υπολογισμό των συντελεστών λ_1 και λ_2 . Με την επιλογή αυτών των λ_1 και λ_2 η (1) γίνεται:

$$\textcircled{1} \Rightarrow \left(\frac{\partial f}{\partial y_3} + \lambda_1 \frac{\partial \psi_1}{\partial y_3} + \lambda_2 \frac{\partial \psi_2}{\partial y_3} \right) dy_3 + \left(\frac{\partial f}{\partial y_4} + \lambda_1 \frac{\partial \psi_1}{\partial y_4} + \lambda_2 \frac{\partial \psi_2}{\partial y_4} \right) dy_4 = 0. \quad (4)$$

Όπως αναφέραμε προηγουμένως, από τις τέσσερις μεταβλητές y_1, y_2, y_3 και y_4 , μόνο δύο είναι ανεξάρτητες καθώς έχουμε δύο περιοριστικές εξισώσεις. Έστω ότι αυτές οι δύο είναι οι μεταβλητές y_3 και y_4 . Αρα οι y_3, y_4 είναι ανεξάρτητες για να συνδέσονται η εξίσωση Φ για κάθε y_3 και y_4 θα πρέπει οι συντελεστές των dy_3 και dy_4 να είναι ίσοι με το μηδέν, δηλαδή

$$\frac{\partial f}{\partial y_3} + \lambda_1 \frac{\partial \psi_1}{\partial y_3} + \lambda_2 \frac{\partial \psi_2}{\partial y_3} = 0 \quad \text{και} \quad \frac{\partial f}{\partial y_4} + \lambda_1 \frac{\partial \psi_1}{\partial y_4} + \lambda_2 \frac{\partial \psi_2}{\partial y_4} = 0.$$

Οι δύο αυτές εξισώσεις μαζί με τις δύο περιοριστικές εξισώσεις (τέσσερις συνολικά) αποτελούν ένα σύστημα τεσσάρων εξισώσεων για τον υπολογισμό των y_1, y_2, y_3 και y_4 που μεγιστοποιεί τη συνάρτηση f .

Παράδειγμα, η μέθοδος των πολλαπλασιαστών Lagrange αποτελείται από τα παρακάτω βήματα:

- 1) Γράψετε το διαφορικό της συνάρτησης f και το εξισώσατε με μηδέν.
- 2) Γράψετε το διαφορικό για κάθε μία από τις περιοριστικές εξισώσεις και πολλαπλασιάστε την κάθε περιοριστική εξίσωση με ένα πολλαπλασιαστή Lagrange.
- 3) Προσθέστε όλες τις εξισώσεις που προκύπτουν και βρείτε κοινό παράγοντα το κάθε διαφορικό dy_i : έτσι ώστε αυτό να εμφανίζεται μόνο μία φορά.
- 4) Εξισώσατε όλους αυτούς τους συντελεστές των κάθε διαφορικών dy_i ίσο με το μηδέν. □

Εφαρμόζοντας λοιπόν όλα τα παραπάνω και γράφοντας ξανά τις τρεις εξισώσεις που βρήκατε πριν έχετε:

$$d\ln \Omega = \sum_i \ln \left(\frac{g_i}{N_i} \right) dN_i$$

$$\left. \begin{aligned} \sum N_i &= N \\ \sum N_i \epsilon_i &= U \end{aligned} \right\} \text{περιοριστικές εξισώσεις}$$

Πολλαπλασιάζοντας την πρώτη περιοριστική εξίσωση με $\ln \lambda$ και τη δεύτερη με το $-\beta$ (εδώ τα $\ln \lambda$ και $-\beta$ είναι οι πολλαπλασιαστές Lagrange) και συλλέγοντας τους συντελεστές του κάθε διαφορικού dN_i έχουμε:

$$\ln \frac{g_1}{N_1} dN_1 + \ln \frac{g_2}{N_2} dN_2 + \dots + \ln \frac{g_i}{N_i} dN_i + \dots = 0,$$

$$\ln \lambda dN_1 + \ln \lambda dN_2 + \dots + \ln \lambda dN_i + \dots = 0,$$

$$-\beta \epsilon_1 dN_1 - \beta \epsilon_2 dN_2 - \dots - \beta \epsilon_i dN_i - \dots = 0.$$



$$\ln \frac{g_i}{N_i} + \ln \lambda - \beta \epsilon_i = 0 \rightarrow \ln \frac{N_i}{g_i} - \ln \lambda = -\beta \epsilon_i \rightarrow N_i = \lambda g_i e^{-\beta \epsilon_i}$$

Σε κατάσταση θερμικής ισορροπίας (αφού η κατάσταση ισορροπίας αντιστοιχεί σε μέγιστη τιμή της θερμοδυναμικής πιθανότητας η οποία λαμβάνει χώρα για $d\ln \Omega = 0$) ο αριθμός N_i ανεξάρτητα ενεργειακού επιπέδου ϵ_i είναι ανάλογο του επιπέδου εκφυλισμού g_i και εξαρτάται εκθετικά από του ενέργεια ϵ_i .

Ας θεωρήσουμε ότι έχουμε ένα αντιστοιχικό σύστημα που αποτελείται από

Δύο θαλάσσιες οι οποίες χωρίζονται με ένα διαθερμικό τοίχισμα (το δια-
 θερμικό τοίχισμα επιτρέπει τη μεταφορά θερμότητας). Η νομότητα Ω , δηλαδή
 ο αριθμός των ενδεχόμενων ή επιτρεψών καταστάσεων, των συζυγικών συστημάτων
 θα ισούται με το γινόμενο των Ω για κάθε θαλάσσιο έστω Ω_A και Ω_B .
 Δηλαδή

$$\Omega = \Omega_A \cdot \Omega_B.$$

Η πρώτη ενόψει διακρίσεων είναι ότι η εντροπία S των συστημάτων δεν
 μπορεί να ισούται με το Ω καθώς η εντροπία είναι αθροιστική ιδιότητα,
 δίνοντας

$$S = S_A + S_B.$$

Θα πρέπει ενόψει η εντροπία να σχετίζεται με την θερμοδυναμική πιθανότητα
 σύμφωνα με τη συνάρτηση που θα οδηγεί όλα γινόμενα σε ένα αθροισμα, δηλαδή

$$S = f(\Omega_A \cdot \Omega_B) = f(\Omega_A) + f(\Omega_B).$$

Η φυσική συνάρτηση που έχει αυτή την ιδιότητα είναι η λογαριθμική συνάρ-
 τηση. Εισάγοντας λοιπόν την σταθερά αναλογίας k προκύπτει να προκύψει:

$$S = k_B \ln \Omega.$$

Η σταθερά k_B αναφέρεται σταθερά του Boltzmann και ισούται με R/N_A ,
 όπου N_A ο αριθμός Avogadro,

$$k_B \text{ ή } k = \frac{R}{N_A} = 1,3807 \cdot 10^{-23} \text{ J/K}.$$

Πώς σχετίζονται όμως ο νεφελολογιστής Lagrange β και η σταθερά k_B ;

Διο τα πρώτο info $dU = TdS - PdV \Rightarrow \frac{1}{T} = \left(\frac{\partial S}{\partial U} \right)_V$ ①

Επίσης $d \ln \Omega = \sum_i \ln \left(\frac{g_i}{N_i} \right) dN_i$

και $N_i = \lambda g_i e^{-\beta \epsilon_i} \Rightarrow \ln \left(\frac{g_i}{N_i} \right) = \beta \epsilon_i - \ln \lambda$ } \Rightarrow

$\Rightarrow d \ln \Omega = \sum_i \beta \epsilon_i dN_i - \sum_i \ln \lambda dN_i = \beta d \left(\sum_i \epsilon_i N_i \right) - \ln \lambda d \left(\sum_i N_i \right)$

Για ένα κλειστό σύστημα $d \left(\sum_i N_i \right) = dN = 0$ και $d \left(\sum_i \epsilon_i N_i \right) = dU$
 Διότι,

$$d \ln \Omega = \beta dU.$$

Για σταθερό τότε έγκο: $\beta = \left(\frac{d \ln \Omega}{dU} \right)_V = \frac{1}{k} \frac{d(k \ln \Omega)_V}{dU} = \frac{1}{k} \left(\frac{\partial S}{\partial U} \right)_V$ ②

Συγκρίνοντας τις εξισώσεις ① και ② φτάνουμε στο διάσημο αποτέλεσμα

$$\beta = \frac{1}{kT}$$

Πως μπορεί επίσης να φέρουμε τον πολλαπλασιαστή Lagrange ιδιότητα;
 Έχουμε δείξει ότι ο πολλαπλαστής N_i των ενεργειακών επιπέδων ϵ_i ισούται με

$$N_i = \lambda g_i e^{-\beta \epsilon_i},$$

όπου g_i ο παραγοντας ενεργειακών, δηλαδή ο αριθμός των κβαντικών καταστάσεων που αντιστοιχούν στο ίδιο ενεργειακό επίπεδο.

Τότε,

$$\sum N_i = N = \sum (\lambda g_i e^{-\beta \epsilon_i}) = \lambda \sum g_i e^{-\beta \epsilon_i} \Rightarrow \lambda = \frac{N}{\sum g_i e^{-\beta \epsilon_i}}$$

Το άθροισμα των παραπάνω συμβολίζεται με Z και ονομάζεται συνάρτηση κατανομής (partition function)

$$Z = \sum g_i e^{-\beta \epsilon_i}$$

Μπορούμε τελικά να γράψουμε ότι $\lambda = \frac{N}{Z}$.

ΣΗΜΕΙΩΣΗ: τόσο η κλίση που έχω παραδείξει μέχρι τώρα όσο και αυτή που θα ακολουθήσει έχω υποθέσει ότι το σύστημα είναι ορισμένο με κάποιο τρόπο ώστε να μην αλλάζει θερμοκρασία (ή ενέργεια μοριακή) και συνολικά με το περιβάλλον. Αυτό έγινε μέσω των εξισώσεων

$$\sum N_i = N = \text{σταθερό},$$

$$\sum N_i \epsilon_i = U = \text{σταθερό}.$$

Αν χαλαρώσει τις προϋποθέσεις αυτές η κλίση θα αλλάξει. \square

ΣΗΜΕΙΩΣΗ:

Αν στη συνέχεια ορίσουμε σαν πιθανότητα P_i , την πιθανότητα ένα στατιστικά ανεξάρτητο σύστημα να βρεθεί στην κατάσταση i , τότε

$$P_i = \frac{e^{-\beta \epsilon_i}}{\sum_j g_j e^{-\beta \epsilon_j}} \Rightarrow P_i = \frac{e^{-\beta \epsilon_i}}{Z}$$

Η εντροπία τότε μπορεί να πάρει την ισοδύναμη έκφραση

$$S = -k \sum_i P_i \ln P_i \quad \square$$

ΣΥΝΑΡΤΗΣΗ ΕΠΙΜΕΡΙΣΜΟΥ ΓΙΑ ΚΑΝΟΝΙΚΗ ΚΑΤΑΝΟΜΗ

Αποδείξτε ότι ο πιθανοφόρος των κερφακών ενεργειών i ισούται με:

$$N_i = \lambda g_i e^{-\beta \epsilon_i}$$

Θέτοντας $\beta = 1/kT$ και $\lambda = N/Z$ παίρνουμε

$$N_i = \frac{N}{Z} g_i e^{-\beta \epsilon_i}, \quad \text{όπου} \quad Z = \sum_i g_i e^{-\epsilon_i/kT}$$

Μπορούμε τότε να εκφράσουμε τα θερμοδυναμικά μεγέθη συναρτήσει της συνάρτησης επιμερισμού. Για παράδειγμα,

$$\left(\frac{\partial Z}{\partial T}\right)_V = \sum_i g_i \frac{\partial}{\partial T} \left(e^{-\epsilon_i/kT} \right)_V = \sum_i g_i e^{-\epsilon_i/kT} \cdot \frac{\epsilon_i}{kT^2} = \frac{1}{kT^2} \sum_i \epsilon_i g_i e^{-\epsilon_i/kT} =$$

$$= \frac{1}{kT^2} \sum_i \epsilon_i \frac{N_i}{\lambda} = \frac{1}{kT^2} \cdot \frac{Z}{N} \sum_i \epsilon_i N_i \stackrel{=U}{=} \frac{1}{Z} \left(\frac{\partial Z}{\partial T}\right)_V = \frac{U}{NkT^2} \Rightarrow$$

$$\Rightarrow U = NkT^2 \left(\frac{\partial \ln Z}{\partial T}\right)_V$$

Επίσης,

$$S = k \ln \Omega, \quad \text{όπου} \quad \ln \Omega = \sum_i N_i \ln \frac{g_i}{N_i} + N \quad \text{δυνάμεις}$$

$$S = -k \sum_i N_i \ln \frac{N_i}{g_i} + kN = -k \sum_i N_i \left(\ln \frac{N}{Z} - \frac{\epsilon_i}{kT} \right) + kN =$$

$$= -k \sum_i N_i \ln \frac{N}{Z} + k \sum_i N_i \frac{\epsilon_i}{kT} + kN \Rightarrow S = kN \ln \frac{Z}{N} + \frac{U}{T} + kN$$

Τέλος, μπορούμε να δειξουμε ότι $P = NkT \left(\frac{\partial \ln Z}{\partial V} \right)_T$.

ΑΣΚΗΣΕΙΣ

1) Έστω συνάρτηση f που ορίζεται από την σχέση

$$f(\Omega_A, \Omega_B) = f(\Omega_A) + f(\Omega_B).$$

Δείξτε ότι για την συνάρτηση αυτή: $f(\Omega) = \text{σταθ.} \cdot \ln \Omega + \text{σταθ.}$

Λύση: $\frac{\partial}{\partial \Omega_A} f(\Omega_A, \Omega_B) = \frac{\partial}{\partial \Omega_A} [f(\Omega_A) + f(\Omega_B)] \Rightarrow$

$$\Rightarrow \Omega_B f'(\Omega_A, \Omega_B) = f'(\Omega_A) \Rightarrow \frac{\partial}{\partial \Omega_B} [\Omega_B f'(\Omega_A, \Omega_B)] = \frac{\partial}{\partial \Omega_B} f'(\Omega_A) \Rightarrow$$

$$\Rightarrow f'(\Omega_A, \Omega_B) + \Omega_B \Omega_A f''(\Omega_A, \Omega_B) = 0 \Rightarrow f'(\Omega) + \Omega f''(\Omega) = 0 \quad (1)$$

$\Omega_A \Omega_B = \Omega$

Έστω, $\phi(\Omega) = f'(\Omega)$ και η εξίσωση (1) γράφεται:

$$\Omega \phi'(\Omega) + \phi(\Omega) = 0 \Rightarrow \frac{d\phi(\Omega)}{\phi(\Omega)} = -\frac{d\Omega}{\Omega} \Rightarrow \ln \phi(\Omega) = -\ln \Omega + c \Rightarrow$$

$$\Rightarrow \phi(\Omega) = \frac{c'}{\Omega} \quad (2)$$

Τότε, $\phi(\Omega) = f'(\Omega) \stackrel{(2)}{\Rightarrow} f'(\Omega) = \frac{c'}{\Omega} \Rightarrow \int f'(\Omega) d\Omega = \int \frac{c'}{\Omega} d\Omega \Rightarrow$

$$\Rightarrow f(\Omega) = c' \cdot \ln \Omega + c''.$$

2) Στην περίπτωση N διακριτών σωματιδίων ο αριθμός των μικροκαταστάσεων Ω δίνεται από την σχέση των Maxwell-Boltzmann

$$\Omega_{MB} = N! \frac{g_1^{N_1} g_2^{N_2} \dots}{N_1! N_2! \dots}, \quad g_i \gg N_i.$$

i) υπολογίστε την ποσότητα $\ln \Omega$.

ii) δείξτε ότι τα μεγέθη U και P δε αλλάζουν για διακριτά ή k_B -διακριτά σωματίδια, αλλά η απάντηση S αλλάζει, αν $\sum N_i = N = \text{σταθ.}$, $\sum N_i \epsilon_i = U = \text{σταθ.}$

$$i) \Omega_{MB} = N! \frac{g_1^{N_1} g_2^{N_2}}{N_1! N_2!} = N! \prod_i \frac{g_i}{N_i!} \stackrel{\Omega_{MB} = \Omega}{\Rightarrow} \ln \Omega = \ln(N!) + \ln\left(\prod_i \frac{g_i^{N_i}}{N_i!}\right) =$$

$$= \ln(N!) + \sum_i N_i \ln g_i - \sum_i \ln(N_i!) =$$

$$= N \ln N - N + \sum_i N_i \ln g_i - \sum_i (N_i \ln N_i - N_i) =$$

$$= N \ln N - \cancel{N} + \sum_i N_i \ln g_i - \sum_i N_i \ln N_i + \cancel{\sum_i N_i} = N \ln N + \sum_i N_i \ln\left(\frac{g_i}{N_i}\right) \Rightarrow$$

$$\Rightarrow \ln \Omega = - \sum_i N_i \ln\left(\frac{N_i}{g_i N}\right)$$

ii) Παραγώγιση της ποσότητας $\ln \Omega$ βρίσκουμε

$$d \ln \Omega = d(N \ln N) + \sum_i d(N_i \ln(g_i/N_i)) =$$

$$= \sum_i \ln\left(\frac{g_i}{N_i}\right) dN_i + \sum_i N_i \frac{1}{\frac{g_i}{N_i}} \left(-\frac{g_i}{N_i^2}\right) dN_i =$$

$$= \sum_0 \ln\left(\frac{g_i}{N_i}\right) \delta N_i + \sum_i \frac{N_i^2}{g_i} \left(-\frac{g_i}{N_i^2}\right) \delta N_i = \sum_i \ln\left(\frac{g_i}{N_i}\right) \delta N_i - \delta \sum_i N_i \rightarrow$$

$$\Rightarrow \delta \ln \Omega = \sum_i \ln\left(\frac{g_i}{N_i}\right) \delta N_i \quad (1)$$

Για να μεγιστοποιήσουμε το Ω θέτουμε $\delta \ln \Omega = 0$ και μαζί με τις εξισώσεις περιορισμών έχουμε:

$$\ln \lambda \delta N_1 + \ln \lambda \delta N_2 + \dots + \ln \lambda \delta N_i = 0$$

$$- \beta \epsilon_i \delta N_1 - \beta \epsilon_2 \delta N_2 - \dots - \beta \epsilon_i \delta N_i = 0$$

$$\textcircled{1} \Rightarrow \ln\left(\frac{g_1}{N_1}\right) \delta N_1 + \ln\left(\frac{g_2}{N_2}\right) \delta N_2 + \dots + \ln\left(\frac{g_i}{N_i}\right) \delta N_i = 0$$

$$\Rightarrow \ln\left(\frac{g_i}{N_i}\right) + \ln \lambda - \beta \epsilon_i = 0 \Rightarrow \ln\left(\frac{N_i}{g_i \lambda}\right) = -\beta \epsilon_i \Rightarrow N_i = \lambda g_i e^{-\beta \epsilon_i} \quad (2)$$

Βλέπουμε δηλαδή ότι τόσο οι περιοριστικές εξισώσεις $\sum N_i = N = \text{σταθ.}$ και $\sum N_i \epsilon_i = U = \text{σταθ.}$ όσο και η εξίσωση (2) είναι ίδιες τόσο για διακριτά όσο και για $h\nu$ -διακριτά σωματίδια. Επομένως,

$$U_{\text{διακρ.}} = U_{h\nu\text{-διακρ.}}$$

Όσο αφορά την πίεση P έχουμε:

$$\sum N_i = \lambda \sum_i g_i e^{-\beta \epsilon_i} \Rightarrow \lambda = N / \sum_i g_i e^{-\beta \epsilon_i} \Rightarrow Z = \sum_i g_i e^{-\beta \epsilon_i}$$

$$\text{δηλαδή } Z_{\text{διακρ.}} = Z_{h\nu\text{-διακρ.}}$$

Τότε, $P = NkT \left(\frac{\partial \ln Z}{\partial V} \right)_T$ αφού η βάρυνση επιπέδων είναι ίδια
 τότε για διακριτά όμο και για h -διακριτά
 σωματίδια. Τελικά,

$$P_{\text{διακρ.}} = P_{h\text{-διακρ.}}$$

Όσο αφορά την εντροπία, $S = k \ln \Omega$.

$$\text{Όπως } \Omega_{h\text{-διακρ.}} = \prod_i \frac{g_i^{N_i}}{N_i!} \Rightarrow S_{h\text{-διακρ.}} = k \ln \left(\prod_i \frac{g_i^{N_i}}{N_i!} \right) \quad (3)$$

Για τα διακριτά σωματίδια,

$$\Omega_{\text{διακρ.}} = N! \prod_i \frac{g_i^{N_i}}{N_i!} \Rightarrow S = k \ln \Omega = k \ln \left[N! \prod_i \frac{g_i^{N_i}}{N_i!} \right] \Rightarrow$$

$$S_{\text{διακρ.}} = k \ln N! + k \ln \left(\prod_i \frac{g_i^{N_i}}{N_i!} \right) \quad (4)$$

Συμπεριλαμβανόμενες τις εξισώσεις (3) και (4) είναι προφανές ότι οι εκφράσεις
 για την εντροπία διακριτών και h -διακριτών σωματιδίων δεν είναι
 οι ίδιες και αρκούν

$$S_{\text{διακρ.}} \neq S_{h\text{-διακρ.}}$$

Ομοιότητες:

ΙΔΙΑ

ΔΙΑΦΟΡΕΤΙΚΑ

Z, U, P

Ω, S