

ΔΙΑΛΕΞΗ 11  
18/12/2020

# ΕΝΤΡΟΠΙΑ

# ΕΝΤΡΟΠΙΑ: ΕΝΑ ΜΕΤΡΟ ΤΗΣ ΑΤΑΞΙΑΣ

## ΚΕΦΑΛΑΙΟ

# 6

Στο κεφάλαιο 5 έγινε η εισαγωγή στο δεύτερο νόμο της θερμοδυναμικής και η εφαρμογή του σε κύκλους και σε κυκλικές διατάξεις. Στο κεφάλαιο αυτό θα γίνει η εφαρμογή του δεύτερου νόμου σε διάφορες διεργασίες. Ο πρώτος νόμος της θερμοδυναμικής ασχολείται ως γνωστόν με μια ιδιότητα που ονομάζεται *ενέργεια*, καθώς επίσης και με την αρχή της διατήρησής της. Ο δεύτερος νόμος οδηγεί στον ορισμό μιας νέας ιδιότητας που ονομάζεται *εντροπία*. Η εντροπία είναι, κατά κάποιο τρόπο, μια αφηρημένη ιδιότητα και η φυσική της σημασία είναι δύσκολο να περιγραφεί. Η έννοια της εντροπίας γίνεται κατανοητή από τη μελέτη των εφαρμογών της στις διάφορες διεργασίες της μηχανικής.

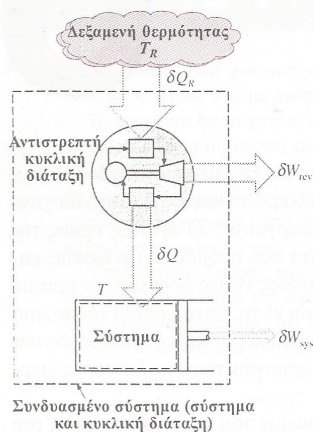
Το κεφάλαιο αυτό αρχίζει με την ανισότητα του Clausius που αποτελεί τη βάση του ορισμού της εντροπίας και συνεχίζει με την αρχή της αύξησης της εντροπίας. Σε αντίθεση με την ενέργεια, η εντροπία είναι μια ιδιότητα που δε διατηρείται, δηλαδή δεν υπάρχει *αρχή διατήρησης της εντροπίας*. Στη συνέχεια, εξετάζονται οι μεταβολές της εντροπίας κατά τη διάρκεια των διαφόρων διεργασιών των καθαρών ουσιών, των ασυμπίεστων ρευστών και των ιδανικών αερίων και οι ιδανικές διεργασίες που ονομάζονται *ισεντροπικές διεργασίες*. Επίσης, εξετάζονται το αντιστρεπτό έργο σταθεροποιημένης ροής και οι ισεντροπικές αποδόσεις των διαφόρων μηχανικών διατάξεων, όπως οι στρόβιλοι και οι συμπιεστές. Τέλος, παρουσιάζεται το ισοζύγιο εντροπίας και οι εφαρμογές του σε διάφορα συστήματα.

## 6-1 ENTROPIA

Ο δεύτερος νόμος της θερμοδυναμικής, οδηγεί συχνά σε εκφράσεις οι οποίες περιλαμβάνουν ανισότητες. Για παράδειγμα, μία μη-αντιστρεπτή (δηλαδή πραγματική) θερμική μηχανή έχει μικρότερη απόδοση από μία αντιστρεπτή η οποία λειτουργεί μεταξύ των ίδιων δεξαμενών θερμικής ενέργειας. Με τον ίδιο τρόπο, ένα μη αναντιστρεπτό ψυγείο ή μια μη-αναντιστρεπτή αντλία θερμότητας έχει χαμηλότερο συντελεστή λειτουργίας (coefficient of performance, COP) από ένα αντιστρεπτό, το οποίο λειτουργεί μεταξύ των ίδιων θερμοκρασιακών ορίων. Μια άλλη σημαντική ανισότητα με πολλές και σημαντικές συνέπειες στη θερμοδυναμική είναι η **ανισότητα του Clausius**. Αυτή διατυπώθηκε για πρώτη φορά από το γερμανό φυσικό R. J. E. Clausius (1822-1888), έναν από τους θεμελιωτές της θερμοδυναμικής. Η ανισότητα του Clausius γράφεται ως εξής:

$$\oint \frac{\delta Q}{T} \leq 0$$

Δηλαδή, το κυκλικό ολοκλήρωμα της ποσότητας  $\delta Q/T$  είναι πάντα μικρότερο ή ίσο με το μηδέν. Η παραπάνω ανισότητα ισχύει για όλους τους κύκλους, αντιστρεπτούς ή μη-αντιστρεπτούς. Το σύμβολο  $\oint$  δηλώνει ότι η ολοκλήρωση γίνεται σ'ολόκληρο τον κύκλο. Οποιαδήποτε ποσότητα μεταφερόμενης θερμότητας προς ή από το σύστημα μπορεί να θεωρηθεί ότι αποτελείται από μικρά διαφορικά ποσά θερμότητας. Έτσι, το κυκλικό ολοκλήρωμα της  $\delta Q/T$  μπορεί να θεωρηθεί σαν το άθροισμα όλων των διαφορικών ποσοτήτων θερμότητας, διαιρεμένο με την απόλυτη θερμοκρασία που επικρατεί στη διεπιφάνεια.



**Σχήμα 6-1** Το σύστημα που χρησιμοποιείται για την περιγραφή της ανισότητας του Clausius.

Προκειμένου να γίνει κατανοητή η ισχύς της ανισότητας του Clausius, θεωρείται ένα σύστημα που βρίσκεται συνδεδεμένο μ'ένα θερμοδοχείο θερμοκρασίας  $T_R$  διαμέσου μιας *αντιστρεπτής* κυκλικής διάταξης (Σχήμα 6-1). Η κυκλική διάταξη λαμβάνει θερμότητα  $\delta Q_R$  από τη δεξαμενή και τροφοδοτεί το σύστημα με θερμότητα  $\delta Q$ . Η απόλυτη θερμοκρασία στις οριακές επιφάνειες του συστήματος είναι  $T$  (μεταβλητή). Κατά τη διάρκεια της διεργασίας παράγεται έργο  $\delta W_{rev}$ . Εξαιτίας της παραπάνω μεταφοράς θερμότητας, το σύστημα παράγει έργο  $\delta W_{sys}$ . Η εφαρμογή της αρχής διατήρησης της ενέργειας στο συνδυασμένο (σύνθετο) σύστημα, που σημειώνεται στο σχήμα 6-1 με διακεκομμένες γραμμές, οδηγεί στην ακόλουθη σχέση:

$$\delta W_C = \delta Q_R - \delta E_C$$

όπου με  $\delta W_C$  παριστάνεται το ολικό έργο του συνδυασμένου συστήματος ( $\delta W_{rev} + \delta W_{sys}$ )

και με  $\delta E_C$  η μεταβολή της ενέργειας του συστήματος είναι αντιστρεπτό

όπου το πρόσθετο έργο  $\delta W_{rev}$  γίνεται προς το σύστημα. Το πρόσθετο έργο  $\delta W_{sys}$  ληφθή του  $\delta Q_R$  τ

Στη συνέχεια, η ανισότητα του Clausius ματοποιεί έναν

γιατί το κυκλικό ολοκλήρωμα της  $\delta Q/T$  είναι μια ιδιότητα εξίσωση, το  $W_C$  του συνδυασμένου

Είναι φανερό ότι η ανισότητα του Clausius μπορεί να παραφραστεί ως: Η απόλυτη θερμοκρασία  $T$  είναι η απόλυτη

Η σχέση αυτή ισχύει για όλους τους θερμοδυναμικούς κύκλους λαμβανομένων υπόψη

Εφόσον δεν είναι αντιστρεπτή κυκλική διεργασία, ο συντελεστής απόδοσης  $W_C$ , το οποίο δεν είναι δυνατό να είναι μεγαλύτερο από  $W_{C, int rev}$  δεν είναι μηδέν. Συνεπώς



και με  $dE_C$  η μεταβολή της ολικής ενέργειας του. Θεωρώντας ότι η κυκλική διάταξη είναι αντιστρεπτή, τότε από την εξίσωση 5-18 προκύπτει:

$$\frac{\delta Q_R}{T_R} = \frac{\delta Q}{T}$$

όπου το πρόσημο της  $\delta Q$  υπολογίζεται ως προς το σύστημα (θετικό, εάν η μεταφορά γίνεται προς το σύστημα και αρνητικό, εάν η μεταφορά γίνεται από το σύστημα), ενώ το πρόσημο της  $\delta Q_R$  υπολογίζεται ως προς την αντιστρεπτή κυκλική διάταξη. Με απλοϊφή του  $\delta Q_R$  στις δύο παραπάνω εξισώσεις προκύπτει η ακόλουθη σχέση:

$$\delta W_C = T_R \frac{\delta Q}{T} - dE_C$$

Στη συνέχεια, το σύστημα πραγματοποιεί έναν κύκλο, ενώ η κυκλική διάταξη πραγματοποιεί έναν ακέραιο αριθμό κύκλων. Οπότε, η παραπάνω σχέση γίνεται:

$$W_C = T_R \oint \frac{\delta Q}{T}$$

γιατί το κυκλικό ολοκλήρωμα της ενέργειας (η καθαρή μεταβολή της ενέργειας που είναι μια ιδιότητα, κατά τη διάρκεια του κύκλου) ισούται με μηδέν. Στην παραπάνω εξίσωση, το  $W_C$  είναι το κυκλικό ολοκλήρωμα του  $\delta W_C$  και παριστάνει το καθαρό έργο του συνδυασμένου κύκλου.

Είναι φανερό ότι κατά τη διάρκεια του κύκλου το συνδυασμένο σύστημα εναλλάσσει θερμότητα με μια δεξαμενή θερμότητας, ενώ παράλληλα παράγει ή καταναλώνει έργο. Από τη διατύπωση του δεύτερου νόμου των Kelvin-Planck, σύμφωνα με την οποία κανένα σύστημα δε μπορεί να παράγει καθαρό έργο, ενώ λειτουργεί σε κύκλο εναλλάσσοντας θερμότητα με μια μόνο δεξαμενή θερμότητας, συμπεραίνεται ότι το έργο  $W_C$  δε μπορεί να παράγεται, δηλαδή δε μπορεί να είναι μια θετική ποσότητα. Εφόσον η  $T_R$  είναι η απόλυτη θερμοκρασία, δηλαδή μια θετική ποσότητα, τότε θα πρέπει να ισχύει:

$$\oint \frac{\delta Q}{T} \leq 0 \quad (6-1)$$

Η σχέση αυτή αποτελεί την ανισότητα του Clausius. Η ανισότητα αυτή ισχύει για όλους τους θερμοδυναμικούς κύκλους, αντιστρεπτούς και μη-αντιστρεπτούς, συμπεριλαμβανομένων και των κύκλων ψύξης.

Εφόσον δεν εμφανίζονται αναντιστρεπτότητες στο εσωτερικό του συστήματος ή στην αντιστρεπτή κυκλική διάταξη, τότε ο κύκλος του συνδυασμένου συστήματος θα είναι εσωτερικά αντιστρεπτός. Δηλαδή, μπορεί να αντιστραφεί. Στον αντίστροφο κύκλο, όλες οι ποσότητες θα έχουν το ίδιο μέγεθος, αλλά αντίθετο πρόσημο. Επομένως, το έργο  $W_C$ , το οποίο δε είναι δυνατό να είναι μια θετική ποσότητα στον κανονικό κύκλο, δε θα είναι δυνατό να είναι μια αρνητική ποσότητα στον αντίστροφο κύκλο. Ετσι, εφόσον το  $W_{C, \text{int rev}}$  δεν είναι δυνατό να είναι ούτε θετικό ούτε αρνητικό, θα πρέπει να είναι ίσο με μηδέν. Συνεπώς, για τους εσωτερικά αντιστρεπτούς κύκλους ισχύει:



$$\oint \left( \frac{\delta Q}{T} \right)_{\text{int rev}} = 0 \quad (6-2)$$

Συμπεραίνεται λοιπόν ότι στη διατύπωση του Clausius η ισότητα ισχύει για κύκλους που είναι ολικά ή εσωτερικά αντιστρεπτοί και η ανισότητα για κύκλους που δεν είναι αντιστρεπτοί.

Για την ανάπτυξη μιας σχέσης για τον ορισμό της εντροπίας θεωρείται η εξίσωση 6-2. Στην εξίσωση αυτή υπάρχει μια ποσότητα της οποίας το κυκλικό ολοκλήρωμα ισούται με μηδέν. Αξίζει να εξεταστεί το είδος των ποσοτήτων των οποίων το κυκλικό ολοκλήρωμα είναι ίσο με μηδέν. Είναι γνωστό ότι το κυκλικό ολοκλήρωμα του έργου δεν ισούται με μηδέν (ευτυχώς, γιατί στην περίπτωση αυτή οι θερμικές μηχανές θα παρήγαγαν μηδενικό καθαρό έργο). Ούτε το κυκλικό ολοκλήρωμα της θερμότητας ισούται με μηδέν.

Θεωρείται τώρα ο όγκος ενός αερίου σε μια διάταξη εμβόλου-κυλίνδρου η οποία υπόκειται σ' ένα κύκλο, όπως απεικονίζεται στο σχήμα 6-2. Όταν, στο έμβολο επανέρχεται στην αρχική του θέση, ο όγκος του αερίου επανέρχεται στην αρχική του τιμή. Έτσι, η καθαρή μεταβολή όγκου κατά τη διάρκεια ενός κύκλου ισούται με μηδέν. Αυτό μπορεί να εκφραστεί ως εξής:

$$\oint dV = 0 \quad (6-3)$$

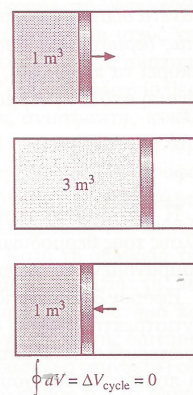
Δηλαδή, το κυκλικό ολοκλήρωμα του όγκου (ή οποιασδήποτε άλλης ιδιότητας) ισούται με μηδέν. Αντίστροφα, μια ποσότητα της οποίας το κυκλικό ολοκλήρωμα ισούται με μηδέν εξαρτάται μόνο από την αρχική και την τελική κατάσταση και όχι από τη διαδρομή της διεργασίας. Για το λόγο αυτό, μια τέτοια ποσότητα είναι ιδιότητα. Επομένως, η ποσότητα  $(\delta Q/T)_{\text{int rev}}$  πρέπει να παριστάνει μια ιδιότητα σε διαφορική μορφή.

Το 1865 ο Clausius ανακάλυψε μια νέα θερμοδυναμική ιδιότητα την οποία ονόμασε **εντροπία**. Η εντροπία συμβολίζεται με το γράμμα  $S$  και ορίζεται ως εξής:

$$dS = \left( \frac{\delta Q}{T} \right)_{\text{int rev}} \quad (\text{kJ/K}) \quad (6-4)$$

Η εντροπία είναι μια εκτατική ιδιότητα του συστήματος και αναφέρεται συχνά σαν *ολική εντροπία*. Η εντροπία ανά μονάδα μάζας συμβολίζεται με  $s$  (μικρό γράμμα) και είναι μια εντατική ιδιότητα με μονάδες  $\text{kJ}/(\text{kg} \cdot \text{K})$ . Ο όρος *εντροπία* μπορεί να αναφέρεται είτε στην ολική εντροπία, είτε στην εντροπία ανά μονάδα μάζας και η διάκριση γίνεται από τα συμφραζόμενα.

Η μεταβολή της εντροπίας ενός συστήματος κατά τη διάρκεια μιας διεργασίας μπορεί να υπολογιστεί με ολοκλήρωση της εξίσωσης 6-4 μεταξύ της αρχικής και της



**Σχήμα 6-2** Η καθαρή μεταβολή του όγκου (ιδιότητα) κατά τη διάρκεια ενός κύκλου είναι πάντα μηδέν.

τελικής κατάστασης.

Σημειώνεται η εντροπίας και ότι η μεταβολή της πρώτου θερμοδυναμίας υπολογίζονται τέλος του κεφαλαίου. Συνεπώς, η κάποια αυθαίρετη δήποτε κατάσταση σταση 1 σαν κατάσταση 2.

Για την πραγματική η σχέση που διεργασίας. Η ποσότητας 6-5 μπορείς, η εντροπία.

Επίσης, αξίζει όπως όλες οι άλλες κατάστασης. Εμμή που ακολουθεί σταση. Αυτό ισχύει στρεπτή (Σχήμα 6-2).

Επίσης σημαίνει ποσότητας  $\delta Q/T$  λής της εντροπίας γίνεται κατά μήκος διαδρομής. Το ολοκλήρωμα αντιστρεπτής διαδρομής οι τιμές της εντροπίας την ολοκλήρωση μη-αντιστρεπτικής περίπτωσης μη και σε μεταβολή της εντροπίας από το υποθετικής εσωτερικής μής μεταξύ των

τελικής κατάστασης:

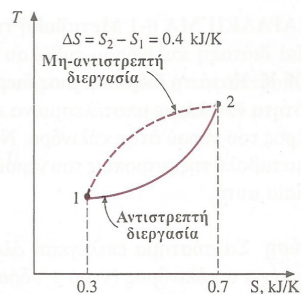
$$\Delta S = S_2 - S_1 = \int_1^2 \left( \frac{\delta Q}{T} \right)_{\text{int rev}} \quad (\text{kJ/K}) \quad (6-5)$$

Σημειώνεται ότι στην πραγματικότητα η παραπάνω σχέση ορίζει τη μεταβολή της εντροπίας και όχι την εντροπία αυτή καθ'αυτή, όπως ακριβώς ορίστηκε στο κεφάλαιο 3 η μεταβολή της ενέργειας και όχι η ίδια η ενέργεια, όταν αναπτύχθηκε η σχέση του πρώτου θερμοδυναμικού νόμου για κλειστά συστήματα. Οι απόλυτες τιμές της εντροπίας υπολογίζονται με βάση τον τρίτο νόμο της θερμοδυναμικής που εξετάζεται στο τέλος του κεφαλαίου. Οι μηχανικοί ενδιαφέρονται κυρίως για τις μεταβολές της εντροπίας. Συνεπώς, η εντροπία μιας ουσίας μπορεί να θεωρηθεί ότι έχει μηδενική τιμή σε κάποια αυθαίρετα επιλεγμένη κατάσταση αναφοράς, ενώ η τιμή της εντροπίας σε οποιαδήποτε κατάσταση μπορεί να υπολογιστεί από την εξίσωση 6-5, επιλέγοντας την κατάσταση 1 σαν κατάσταση αναφοράς ( $S = 0$ ) και υπολογίζοντας την εντροπία της κατάστασης 2.

Για την πραγματοποίηση του ολοκληρώματος της εξίσωσης 6-5, πρέπει να είναι γνωστή η σχέση που συνδέει τη θερμότητα  $Q$  με τη θερμοκρασία  $T$  κατά τη διάρκεια της διεργασίας. Η παραπάνω σχέση δεν είναι πάντοτε γνωστή και το ολοκλήρωμα της εξίσωσης 6-5 μπορεί να λυθεί μόνο σε ειδικές περιπτώσεις. Στις περισσότερες περιπτώσεις, η εντροπία βρίσκεται από πίνακες δεδομένων.

Επίσης, αξίζει να σημειωθεί ότι η εντροπία είναι μια θερμοδυναμική ιδιότητα και, όπως όλες οι άλλες θερμοδυναμικές ιδιότητες, έχει συγκεκριμένη τιμή σε συγκεκριμένη κατάσταση. Επομένως, η μεταβολή της εντροπίας  $\Delta S$  δεν εξαρτάται από τη διαδρομή που ακολουθεί η διεργασία, αλλά μόνον από την αρχική και την τελική της κατάσταση. Αυτό ισχύει ανεξάρτητα από το εάν η διεργασία είναι αντιστρεπτή ή μη-αντιστρεπτή (Σχήμα 6-3).

Επίσης σημειώνεται ότι το ολοκλήρωμα της ποσότητας  $\delta Q/T$  δίνει την τιμή της μεταβολής της εντροπίας μόνο εάν η ολοκλήρωση γίνεται κατά μήκος μιας εσωτερικά αντιστρεπτής διαδρομής μεταξύ των δύο καταστάσεων. Το ολοκλήρωμα της  $\delta Q/T$  κατά μήκος μιας μη-αντιστρεπτής διαδρομής δεν είναι ιδιότητα και οι τιμές της εντροπίας που προκύπτουν από την ολοκλήρωση κατά μήκος διαφορετικών μη-αντιστρεπτών διαδρομών θα είναι στη γενική περίπτωση διαφορετικές. Επομένως, ακόμη και σε μη-αντιστρεπτές διεργασίες, η μεταβολή της εντροπίας θα πρέπει να υπολογίζεται από το ολοκλήρωμα κατά μήκος μιας υποθετικής εσωτερικά αντιστρεπτής διαδρομής μεταξύ των δύο καταστάσεων.



**Σχήμα 6-3** Η μεταβολή της εντροπίας μεταξύ δύο ορισμένων καταστάσεων είναι η ίδια ανεξάρτητα από το εάν η διεργασία είναι αντιστρεπτή ή μη-αντιστρεπτή.



### Μια Ειδική Περίπτωση: Εσωτερικά Αντιστρεπτές και Ισόθερμοκρασιακές Διεργασίες Μεταφοράς Θερμότητας

Στο κεφάλαιο 5 αναφέρθηκε ότι οι ισόθερμες διεργασίες μεταφοράς θερμότητας είναι εσωτερικά αντιστρεπτές. Επομένως, η μεταβολή της εντροπίας ενός συστήματος κατά τη διάρκεια μιας εσωτερικά αντιστρεπτής και ισόθερμης διεργασίας μεταφοράς θερμότητας μπορεί να υπολογιστεί από το ολοκλήρωμα της εξίσωσης 6-5:

$$\Delta S = \int_1^2 \left( \frac{\delta Q}{T} \right)_{\text{int rev}} = \int_1^2 \left( \frac{\delta Q}{T_0} \right)_{\text{int rev}} = \frac{1}{T_0} \int_1^2 (\delta Q)_{\text{int rev}}$$

το οποίο ανάγεται στην ακόλουθη μορφή:

$$\Delta S = \frac{Q}{T_0} \quad (\text{kJ/K}) \quad (6-6)$$

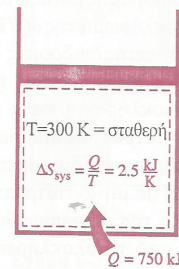
όπου με  $T_0$  παριστάνεται η σταθερή απόλυτη θερμοκρασία του συστήματος και με  $Q$  η μεταφορά θερμότητας για την εσωτερικά αντιστρεπτή διεργασία. Η εξίσωση 6-6 είναι ιδιαίτερα χρήσιμη για τον υπολογισμό της μεταβολής της εντροπίας σε δεξαμενές θερμικής ενέργειας, οι οποίες μπορούν να απορροφούν ή να παρέχουν απεριόριστα ποσά θερμότητας σε σταθερή θερμοκρασία.

Σημειώνεται ότι η μεταβολή της εντροπίας ενός συστήματος κατά τη διάρκεια μιας εσωτερικά αντιστρεπτής διεργασίας μπορεί να είναι θετική ή αρνητική ανάλογα με την κατεύθυνση της μεταφοράς θερμότητας. Η μεταφορά θερμότητας προς το σύστημα ( $Q$  θετικό) αυξάνει την εντροπία του συστήματος, ενώ η μεταφορά θερμότητας από το σύστημα ( $Q$  αρνητικό) την ελαττώνει. Στην πράξη, ο μόνος τρόπος μείωσης της εντροπίας ενός συστήματος είναι η απομάκρυνση θερμότητας από αυτό.

#### ΠΑΡΑΔΕΙΓΜΑ 6-1 Μεταβολή της Εντροπίας σε μια Ισόθερμη Διεργασία

Μια διάταξη κυλίνδρου-εμβόλου περιέχει ένα μίγμα νερού-υδρατμού θερμοκρασίας 300 K. Κατά τη διάρκεια μιας διεργασίας σταθερής πίεσης μεταφέρεται στο νερό θερμότητα 750 kJ, με αποτέλεσμα να εξατμιστεί ένα μέρος του νερού στον κύλινδρο. Να υπολογιστεί η μεταβολή της εντροπίας του νερού κατά τη διεργασία αυτή.

**Λύση** Σα σύστημα επιλέγεται *όλο το νερό* που περιέχει ο κύλινδρος (νερό + υδρατμός) (Σχήμα 6-4). Πρόκειται για ένα *κλειστό σύστημα*, αφού δε λαμβάνει χώρα μεταφορά μάζας μέσω των οριακών επιφανειών του κατά τη διάρκεια της διεργασίας. Η θερμοκρασία του συστήματος παραμένει σταθερή και ίση με 300 K, επειδή κατά τη διάρκεια της μετάβασης μιας καθαρής ουσίας



Σχήμα 6-4 Σχηματική παράσταση του Παραδείγματος 6-1.

από τη μία φάση και ίση με τη θερμότητα που μεταφέρεται από τη δεύτερη φάση.

**Παραδοχές** Κατά τη διάρκεια της διεργασίας, η θερμοκρασία του νερού και του υδρατμού παραμένει σταθερή.

**Ανάλυση** Το σύστημα είναι κλειστό. Άρα η μεταβολή της εντροπίας του νερού είναι:

**Σχόλια** Η μεταβολή της εντροπίας του νερού είναι θετική, αφού η θερμότητα μεταφέρεται προς το νερό.

## 6-2 Η ΑΡΧΗ ΤΗΣ ΕΝΤΡΟΠΙΑΣ

Έστω ένας κύκλος από δύο διεργασίες, η πρώτη από τις οποίες μπορεί να είναι αντιστρεπτή και η δεύτερη μη-αντιστρεπτή. Η μεταβολή της εντροπίας του νερού είναι εσωτερικά αντιστρεπτή και φαίνεται στο σχήμα 6-5. Η αρχή του Clausius

ή

Το δεύτερο μέλος της εξίσωσης 6-6 είναι  $S_1 - S_2$ . Οπότε:

η οποία με ανακατατάξη γίνεται:

Η εξίσωση 6-6 είναι η εξίσωση του νόμου της θερμότητας που να εκφραστεί



από τη μία φάση στην άλλη υπό σταθερή πίεση η θερμοκρασία της παραμένει σταθερή και ίση με τη θερμοκρασία κορεσμού.

**Παραδοχές** Κατά τη διάρκεια της διεργασίας δεν εμφανίζονται αντιστρεπτότητες μέσα στα όρια του συστήματος.

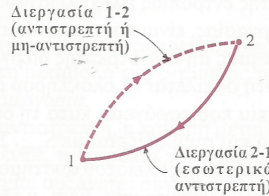
**Ανάλυση** Το σύστημα υφίσταται μια εσωτερικά αντιστρεπτή και ισόθερμη διεργασία. Άρα η μεταβολή της εντροπίας του μπορεί να υπολογιστεί άμεσα από την εξίσωση 6-6

$$\Delta S_{\text{sys, isothermal}} = \frac{Q}{T_{\text{sys}}} = \frac{750 \text{ kJ}}{300 \text{ K}} = 2.5 \text{ kJ/K}$$

**Σχόλια** Η μεταβολή της εντροπίας του συστήματος είναι θετική, όπως άλλωστε αναμενόταν, αφού η θερμότητα μεταφέρεται προς το σύστημα.

**6-2 Η ΑΡΧΗ ΤΗΣ ΑΥΞΗΣΗΣ ΤΗΣ ΕΝΤΡΟΠΙΑΣ**

Έστω ένας κύκλος, ο οποίος αποτελείται από δύο διεργασίες: τη διεργασία 1-2, η οποία μπορεί να είναι είτε αντιστρεπτή είτε μη-αντιστρεπτή και τη διεργασία 2-1, η οποία είναι εσωτερικά αντιστρεπτή, όπως φαίνεται στο σχήμα 6-5. Από την ανισότητα του Clausius προκύπτει:



**Σχήμα 6-5** Ένας κύκλος που αποτελείται από μια αντιστρεπτή και μια μη-αντιστρεπτή διεργασία.

$$\oint \frac{\delta Q}{T} \leq 0$$

ή

$$\int_1^2 \frac{\delta Q}{T} + \int_2^1 \left( \frac{\delta Q}{T} \right)_{\text{int rev}} \leq 0$$

Το δεύτερο ολοκλήρωμα της παραπάνω σχέσης είναι η μεταβολή της εντροπίας  $S_1 - S_2$ . Οπότε:

$$\int_1^2 \frac{\delta Q}{T} + S_1 - S_2 \leq 0$$

η οποία με ανακατάταξη γίνεται:

$$S_2 - S_1 \geq \int_1^2 \frac{\delta Q}{T} \tag{6-7}$$

Η εξίσωση 6-7 μπορεί να θεωρηθεί σα μια μαθηματική διατύπωση του δεύτερου νόμου της θερμοδυναμικής για συστήματα με σταθερή μάζα. Η ίδια σχέση μπορεί επίσης να εκφραστεί και σε διαφορική μορφή ως εξής:

$$dS \geq \frac{\delta Q}{T} \tag{6-8}$$

όπου η ισότητα ισχύει για τις εσωτερικά αντιστρεπτές διεργασίες και η ανισότητα για τις μη-αντιστρεπτές διεργασίες. Από τις παραπάνω εξισώσεις συμπεραίνεται ότι η μεταβολή της εντροπίας ενός κλειστού συστήματος κατά τη διάρκεια μιας μη-αντιστρεπτής διεργασίας είναι μεγαλύτερη από το ολοκλήρωμα του  $\delta Q/T$ . Στην οριακή περίπτωση της αντιστρεπτής διεργασίας οι δύο αυτές ποσότητες γίνονται ίσες. Τονίζεται ότι η θερμοκρασία  $T$  στις παραπάνω σχέσεις είναι η απόλυτη θερμοκρασία που επικρατεί στην οριακή επιφάνεια την οποία διαπερνά το διαφορικό ποσό θερμότητας  $\delta Q$ , όταν μεταφέρεται μεταξύ του συστήματος και του περιβάλλοντος.

Η ποσότητα  $\Delta S = S_2 - S_1$  παριστάνει τη μεταβολή εντροπίας του συστήματος. Για μια αντιστρεπτή διεργασία, η ποσότητα αυτή γίνεται ίση με το ολοκλήρωμα  $\int_1^2 \delta Q/T$ , το οποίο παριστάνει την εντροπία που μεταφέρεται με τη θερμότητα.

Στις παραπάνω σχέσεις, το σύμβολο της ανισότητας υπενθυμίζει διαρκώς ότι η μεταβολή της εντροπίας ενός κλειστού συστήματος, κατά τη διάρκεια μιας μη-αντιστρεπτής διεργασίας, είναι πάντα μεγαλύτερη από τη μεταφορά εντροπίας. Δηλαδή, κατά τη διάρκεια μιας μη-αντιστρεπτής διεργασίας παράγεται ένα ποσό εντροπίας και η παραγωγή αυτή οφείλεται εξ ολοκλήρου στην εμφάνιση παραγόντων αναντιστρεπτότητας. Η εντροπία που παράγεται κατά τη διάρκεια μιας διεργασίας ονομάζεται **παραγόμενη εντροπία** και συμβολίζεται με  $S_{\text{gen}}$ . Σημειώνεται ότι η διαφορά μεταξύ της μετάβολης της εντροπίας ενός κλειστού συστήματος και της μεταφερόμενης εντροπίας είναι ίση με την παραγόμενη εντροπία. Έτσι, η εξίσωση 6-8 μπορεί να ξαναγραφεί ως εξής:

$$\Delta S_{\text{sys}} = S_2 - S_1 = \int_1^2 \frac{\delta Q}{T} + S_{\text{gen}} \quad (6-9)$$

Τονίζεται ότι η παραγωγή εντροπίας  $S_{\text{gen}}$  είναι πάντοτε θετική ή μηδέν. Η τιμή της εξαρτάται από τη διεργασία και γι' αυτό δεν είναι ιδιότητα του συστήματος.

Η παραγωγή της εντροπίας  $S_{\text{gen}}$  είναι πάντα θετική ή ίση με το μηδέν. Η τιμή της εξαρτάται από τη διεργασία, άρα δεν είναι ιδιότητα του συστήματος. Όταν δεν υπάρχει μεταφορά εντροπίας, η μεταβολή της εντροπίας ενός συστήματος είναι ίση με την παραγόμενη εντροπία.

Η εξίσωση 6-7 έχει πολλές προεκτάσεις στη θερμοδυναμική. Σ' ένα μονωμένο σύστημα (ή απλά σ' ένα κλειστό αδιαβατικό σύστημα) η μεταφορά θερμότητας ισούται με μηδέν και η εξίσωση 6-7 γίνεται:

$$\Delta S_{\text{isolated}} \geq 0 \quad (6-10)$$

Η παραπάνω εξίσωση υποδηλώνει ότι κατά τη διάρκεια μιας πραγματικής διεργασίας η εντροπία ενός μονωμένου συστήματος πάντα αυξάνεται, ενώ στην οριακή περίπτωση της αντιστρεπτής διεργασίας η εντροπία παραμένει σταθερή. Μ' άλλα λόγια, η εντροπία δεν ελαττώνεται ποτέ. Αυτό αποτελεί μια από τις διατυπώσεις της αρχής αύξησης της εντροπίας. Σημειώνεται ότι, απουσία οποιασδήποτε μεταφοράς θερμότητας, η μεταβολή της εντροπίας οφείλεται μόνο στους παράγοντες αναντιστρεπτότητας που πάντοτε έχουν σαν αποτέλεσμα την αύξηση της.

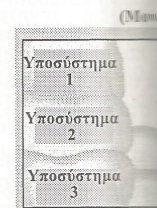
Η εντροπία είναι με το άθροισμα των

Ένα μονωμένο σύστημα (Σχήμα 6-6) αποτελείται από ένα μονωμένο δοχείο με μεγάλη οριακή επιφάνεια, έργου ή μάζας που μπορούν να θεωρηθούν ως μεταβολή της εντροπίας είναι το άθροισμα των μεταφερόμενων εντροπίας

Η ισότητα ισχύει για τις εσωτερικά αντιστρεπτές διεργασίες και η ανισότητα για τις μη-αντιστρεπτές διεργασίες. Σημειώνεται ότι η μεταβολή της εντροπίας είναι πάντοτε θετική ή μηδέν.

Εφόσον καμιά εντροπία δεν μεταφέρεται για καμία διεργασία, το οποίο μπορεί να θεωρηθεί ως αντιστρεπτή διεργασία.

Κατά τη διάρκεια της αύξησης της εντροπίας και τους φιλοσόφους της αταξίας (ή της



Σχήμα 6-6 Η μεταβολή της εντροπίας ενός μονωμένου συστήματος είναι το άθροισμα των μεταφερόμενων εντροπίας και της παραγόμενης εντροπίας. Η μεταβολή της εντροπίας είναι πάντοτε θετική ή μηδέν.



Η εντροπία είναι εκτατική ιδιότητα, άρα η ολική εντροπία ενός συστήματος είναι ίση με το άθροισμα των εντροπιών των διαφόρων τμημάτων του.

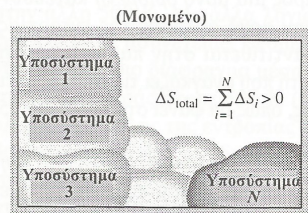
Ένα μονωμένο σύστημα είναι πιθανό να αποτελείται από έναν αριθμό πολλών υποσυστημάτων (Σχήμα 6-6). Για παράδειγμα, ένα σύστημα με το περιβάλλον του αποτελεί ένα μονωμένο σύστημα, γιατί και τα δύο μπορεί να περιέχονται σε μια αυθαίρετα μεγάλη οριακή επιφάνεια διαμέσου της οποίας δε λαμβάνει χώρα μεταφορά θερμότητας, έργου ή μάζας (Σχήμα 6-7). Κατά συνέπεια το σύστημα και το περιβάλλον του μπορούν να θεωρηθούν σα δύο υποσυστήματα ενός μονωμένου συστήματος. Η μεταβολή της εντροπίας του μονωμένου αυτού συστήματος κατά τη διάρκεια μιας διεργασίας είναι το άθροισμα των μεταβολών της εντροπίας του συστήματος και του περιβάλλοντος και είναι ίση με την παραγόμενη εντροπία, αφού σ' ένα κλειστό σύστημα δε μεταφέρεται εντροπία. Δηλαδή:

$$S_{gen} = \Delta S_{total} = \Delta S_{sys} + \Delta S_{surr} \geq 0 \quad \text{-(kJ/K)} \quad (6-11)$$

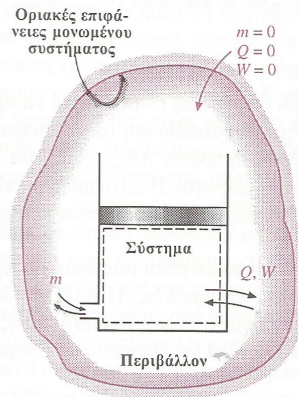
Η ισότητα ισχύει για αντιστρεπτές και η ανισότητα για μη-αντιστρεπτές διεργασίες. Σημειώνεται ότι η μεταβολή  $\Delta S_{surr}$  αναφέρεται στη μεταβολή της εντροπίας του περιβάλλοντος που προκαλείται από τη συγκεκριμένη διεργασία.

Εφόσον καμιά πραγματική διεργασία δεν είναι αντιστρεπτή, η καθαρή μεταβολή της εντροπίας για κάθε διεργασία είναι θετική. Επομένως, η εντροπία του σύμπαντος, το οποίο μπορεί να θεωρηθεί ως ένα μονωμένο σύστημα, αυξάνεται συνεχώς. Όσο λιγότερο αντιστρεπτή είναι μια διεργασία, τόσο μεγαλύτερη είναι και η εντροπία που παράγει. Κατά τη διάρκεια των αντιστρεπτών διεργασιών δεν παράγεται εντροπία ( $S_{gen} = 0$ ).

Η αύξηση της εντροπίας του σύμπαντος δεν απασχολεί μόνο τους μηχανικούς, αλλά και τους φιλοσόφους και τους θεολόγους, εφόσον η εντροπία θεωρείται ως το μέτρο της αταξίας (ή της ακαταστασίας) του.



**Σχήμα 6-6** Η μεταβολή της εντροπίας ενός μονωμένου συστήματος είναι το άθροισμα των μεταβολών της εντροπίας των στοιχείων που το αποτελούν και δεν είναι ποτέ μικρότερο από το μηδέν.

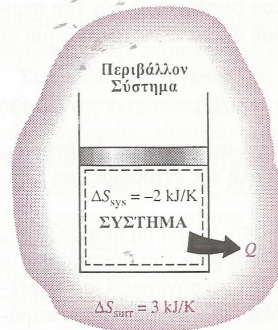


**Σχήμα 6-7** Ένα σύστημα με το περιβάλλον του αποτελούν ένα μονωμένο σύστημα.



Η αρχή της αύξησης της εντροπίας δεν υπονοεί ότι η εντροπία ενός συστήματος ή του περιβάλλοντος δεν είναι δυνατό να μειωθεί. Κατά τη διάρκεια μιας διεργασίας, η μεταβολή της εντροπίας ενός συστήματος ή του περιβάλλοντος του *μπορεί* να είναι και αρνητική (Σχήμα 6-8), όχι όμως και το άθροισμά τους. Η αρχή της αύξησης της εντροπίας μπορεί να συνοψιστεί ως εξής:

$$S_{\text{gen}} = \Delta S_{\text{total}} \begin{cases} > 0 & \text{μη-αντιστρεπτές διεργασίες} \\ = 0 & \text{αντιστρεπτές διεργασίες} \\ < 0 & \text{αδύνατες διεργασίες} \end{cases}$$



**Σχήμα 6-8** Η μεταβολή της εντροπίας ενός συστήματος μπορεί να είναι αρνητική, όχι όμως και το άθροισμα  $\Delta S_{\text{sys}} + \Delta S_{\text{surr}}$ .

Η παραπάνω σχέση αποτελεί κριτήριο για το εάν μια διεργασία είναι αντιστρεπτή, μη-αντιστρεπτή ή αδύνατη.

Τα πάντα στη φύση έχουν την τάση να αλλάζουν μέχρι να φτάσουν σε μια κατάσταση ισορροπίας. Η αρχή της αύξησης της εντροπίας υπαγορεύει ότι η εντροπία ενός απομονωμένου συστήματος θα αυξάνεται μέχρι να φτάσει σε μια *μέγιστη* τιμή. Στο σημείο αυτό το σύστημα βρίσκεται σε μια κατάσταση ισορροπίας, αφού η αρχή αύξησης της εντροπίας εμποδίζει οποιαδήποτε μεταβολή της κατάστασής του, η οποία θα οδηγούσε σε μείωση της εντροπίας.

### Συμπεράσματα για την Εντροπία

Από τις προηγούμενες παραγράφους εξάγονται τα ακόλουθα συμπεράσματα:

1. Οι διεργασίες είναι δυνατό να πραγματοποιηθούν προς μια μόνο *ορισμένη* κατεύθυνση. Η κατεύθυνση αυτή πρέπει να συμφωνεί με την αρχή αύξησης της εντροπίας, δηλαδή πρέπει  $\Delta S_{\text{total}} \geq 0$ . Μια διεργασία η οποία αντιτίθεται στην παραπάνω αρχή είναι αδύνατη. Η αρχή αύξησης της εντροπίας είναι αυτή που αναγκάζει τις χημικές αντιδράσεις να σταματούν πριν πραγματοποιηθούν πλήρως, όπως θα φανεί στο κεφάλαιο 15.
2. Η εντροπία είναι μια ιδιότητα που *δε διατηρείται*. Δηλαδή *δεν* υπάρχει *αρχή διατήρησης της εντροπίας*. Η εντροπία διατηρείται μόνο κατά τη διάρκεια μιας εξιδανικευμένης (φανταστικής) αντιστρεπτής διεργασίας και αυξάνεται κατά τη διάρκεια *όλων* των πραγματικών διεργασιών. Επομένως, η εντροπία του σύμπαντος *συνεχώς* αυξάνεται.
3. Η απόδοση των μηχανικών συστημάτων υποβαθμίζεται από την παρουσία των *παραγόντων αναντιστρεπτότητας*. Κατά τη διάρκεια μιας διεργασίας, η *παραγωγή εντροπίας* είναι το μέτρο της παρουσίας αυτών των παραγόντων. Όσο μεγαλύτερη είναι η επίδραση των παραγόντων αναντιστρεπτότητας, τόσο μεγαλύτερη είναι και η παραγόμε-

νη εντροπία. Επ  
ποσοτικό μέτρο  
σία. Χρησιμοπο  
ξων. Το σημείο  
λουθεί.

### ΠΑΡΑΔΕΙΓΜΑ 6

Ένα θερμοδοχείο  
οποίο βρίσκεται  
διεργασίες είναι η

**Λύση** Οι δύο δεξ  
9. Και οι δύο περι  
θερμότητας κατα  
ράς θερμοκρασίας  
αντιστρεπτές. Η έν  
συνδέεται με την  
στεί για κάθε περι  
εντροπίας. Η ολικ  
διεργασία μεταφο  
δύο δεξαμενές (θε  
ται από το άθροισ  
της κάθε δεξαμενή  
αποτελούν ένα αδι

Όμως, αυτές απ  
σύστημα; Η διατύ  
μεταφοράς θερμότη  
Αυτό όμως δε μπο  
μια μόνο τιμή και  
στην άλλη 500 K.  
έχει ένα άλμα ασυν  
νται από κάποιο δε  
της μίας πλευράς  
ολικής μεταβολής  
βολή της εντροπία  
τητα και οι τιμές π  
σταση του συστήμ  
ισούται με μηδέν.  
του δε φαίνεται να  
στο γεγονός ότι, κ  
και κατά συνέπεια  
είναι λογική η παρ  
χεται στο διάφραγμα

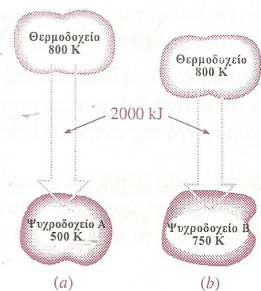
νη εντροπία. Επομένως, η παραγόμενη εντροπία μπορεί να χρησιμοποιηθεί σαν το ποσοτικό μέτρο των παραγόντων αναντιστρεπτότητας που συνδέονται με μια διεργασία. Χρησιμοποιείται επίσης και σαν κριτήριο της απόδοσης των μηχανικών διατάξεων. Το σημείο αυτό γίνεται περισσότερο κατανοητό από το παράδειγμα που ακολουθεί.

### ΠΑΡΑΔΕΙΓΜΑ 6-2 Παραγωγή Εντροπίας στις Διεργασίες Μεταφοράς Θερμότητας

Ένα θερμοδοχείο στους 800 K χάνει 2000 kJ θερμότητας προς ένα ψυχοδοχείο το οποίο βρίσκεται στους: (α) 500 K και (β) 750 K. Να υπολογιστεί ποια από τις δύο διεργασίες είναι η περισσότερο μη-αντιστρεπτή.

**Λύση** Οι δύο δεξαμενές παριστάνονται στο σχήμα 6-9. Και οι δύο περιπτώσεις περιλαμβάνουν μεταφορά θερμότητας κατά μήκος μιας πεπερασμένης διαφοράς θερμοκρασίας. Επομένως και οι δύο είναι μη-αντιστρεπτές. Η έκταση της αναντιστρεπτότητας που συνδέεται με την κάθε διεργασία μπορεί να υπολογιστεί για κάθε περίπτωση από την ολική μεταβολή της εντροπίας. Η ολική μεταβολή της εντροπίας σε μια διεργασία μεταφοράς θερμότητας που περιλαμβάνει δύο δεξαμενές (θερμοδοχείο και ψυχοδοχείο) δίνεται από το άθροισμα των μεταβολών της εντροπίας της κάθε δεξαμενής, αφού και οι δύο δεξαμενές μαζί αποτελούν ένα αδιαβατικό σύστημα.

Όμως, αυτές αποτελούν πράγματι ένα αδιαβατικό σύστημα; Η διατύπωση του προβλήματος δίνει την εντύπωση ότι κατά τη διεργασία μεταφοράς θερμότητας οι δύο δεξαμενές βρίσκονται σε άμεση επαφή μεταξύ τους. Αυτό όμως δε μπορεί να ισχύει, εφόσον η θερμοκρασία σε κάθε σημείο μπορεί να έχει μια μόνο τιμή και είναι αδύνατο στη μια πλευρά του σημείου επαφής να είναι 800 K και στην άλλη 500 K. Με άλλα λόγια, η συνάρτηση της θερμοκρασίας είναι αδύνατο να έχει ένα άλμα ασυνέχειας. Επομένως, πρέπει να θεωρηθεί ότι οι δύο δεξαμενές χωρίζονται από κάποιο διάφραγμα μέσα στο οποίο η θερμοκρασία μειώνεται από τους 800 K της μίας πλευράς στους 500 K (ή 750 K) της άλλης. Ετσι, κατά τον υπολογισμό της ολικής μεταβολής της εντροπίας του συστήματος πρέπει να ληφθεί υπόψη και η μεταβολή της εντροπίας του διαφράγματος. Εφόσον η εντροπία είναι θερμοδυναμική ιδιότητα και οι τιμές των ιδιοτήτων εξαρτώνται μόνο από την αρχική και την τελική κατάσταση του συστήματος, μπορεί να θεωρηθεί ότι η μεταβολή εντροπίας στο διάφραγμα ισούται με μηδέν, εφόσον υφίσταται μια σταθεροποιημένη διεργασία και η κατάσταση του δε φαίνεται να μεταβάλλεται σε κάποιο σημείο του. Ο ισχυρισμός αυτός βασίζεται στο γεγονός ότι, κατά τη διάρκεια της διεργασίας, στις δύο πλευρές του διαφράγματος και κατά συνέπεια και στο εσωτερικό του παραμένει σταθερή η θερμοκρασία. Επομένως, είναι λογική η παραδοχή ότι  $\Delta S_{\text{partition}} \cong 0$ , γιατί η εντροπία (και η ενέργεια) που περιέχεται στο διάφραγμα παραμένει ουσιαστικά σταθερή σε όλη τη διάρκεια της διεργασίας.



Σχήμα 6-9 Σχηματική παράσταση του παραδείγματος 6-2.



Η μεταβολή της εντροπίας για κάθε δεξαμενή υπολογίζεται από την εξίσωση 6-6, εφόσον κάθε δεξαμενή υπόκειται μια εσωτερικά αντιστρεπτή και ισόθερμη διεργασία.

(α) Για τη διεργασία μεταφοράς θερμότητας προς το ψυχοδοχείο θερμοκρασίας 500 K, ισχύει:

$$\Delta S_{\text{source}} = \frac{Q_{\text{source}}}{T_{\text{source}}} = \frac{-2000 \text{ kJ}}{800 \text{ K}} = -2.5 \text{ kJ/K}$$

$$\Delta S_{\text{sink}} = \frac{Q_{\text{sink}}}{T_{\text{sink}}} = \frac{+2000 \text{ kJ}}{500 \text{ K}} = +4.0 \text{ kJ/K}$$

και

$$S_{\text{gen}} = \Delta S_{\text{total}} = \Delta S_{\text{source}} + \Delta S_{\text{sink}} = (-2.5 + 4.0) \text{ kJ/K} = +1.5 \text{ kJ/K}$$

Δηλαδή, κατά τη διάρκεια της διεργασίας παράγονται 1.5 kJ/K εντροπίας. Σημειώνεται ότι και οι δύο δεξαμενές έχουν υποστεί εσωτερικά αντιστρεπτές διεργασίες και ότι όλη η παραγωγή της εντροπίας συνέβη στο διάφραγμα.

(β) Επαλαμβάνοντας τους υπολογισμούς του ερωτήματος (α) για το ψυχοδοχείο στους 750 K, προκύπτει:

$$\Delta S_{\text{source}} = -2.5 \text{ kJ/K}$$

$$\Delta S_{\text{sink}} = +2.7 \text{ kJ/K}$$

και

$$S_{\text{gen}} = \Delta S_{\text{total}} = (-2.5 + 2.7) \text{ kJ/K} = +0.2 \text{ kJ/K}$$

Η ολική μεταβολή της εντροπίας του ερωτήματος (β) είναι μικρότερη. Επομένως, η διεργασία είναι περισσότερο αντιστρεπτή. Αυτό ήταν αναμενόμενο, γιατί η διεργασία (β) πραγματοποιείται σε μικρότερη διαφορά θερμοκρασίας, δηλαδή εμφανίζει έναν ασθενέστερο παράγοντα αναντιστρεπτότητας.

**Σχόλια** Οι παράγοντες αναντιστρεπτότητας, που εμφανίζονται στις παραπάνω διεργασίες, θα μπορούσαν να απαλειφθούν με τη λειτουργία μιας θερμικής μηχανής Carnot μεταξύ του θερμοδοχείου και του ψυχοδοχείου. Στην περίπτωση αυτή, μπορεί εύκολα να δειχθεί ότι  $\Delta S_{\text{total}} = 0$ .

### 6-3 ΜΕΤΑΒΟΛΗ ΤΗΣ ΕΝΤΡΟΠΙΑΣ ΤΩΝ ΚΑΘΑΡΩΝ ΟΥΣΙΩΝ

Η εντροπία είναι ιδιότητα, άρα η τιμή της εντροπίας ενός συστήματος καθορίζεται όταν καθοριστεί η κατάσταση του συστήματος. Αν προσδιοριστούν δύο ανεξάρτητες εντατικές ιδιότητες, τότε καθορίζεται η κατάσταση ενός απλού, συμπιεστού συστήματος και άρα η τιμή της εντροπίας καθώς και άλλων ιδιοτήτων στην κατάσταση αυτή. Η μεταβολή της εντροπίας μιας ουσίας μπορεί να εκφραστεί συναρτήσει άλλων ιδιοτήτων (βλ. Ενότητα 6-7) σύμφωνα με την εξίσωση ορισμού της (Εξίσωση 6-4). Όμως, οι σχέσεις αυτές είναι πολύπλοκες και δεν είναι εύκολο να χρησιμοποιηθούν σε υπολογισμούς που

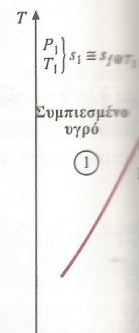
γίνονται με το γινόμενο μετρήσιμων ιδιοτήτων των υλικών, όπως οι ιδιότητες, όπως οι

Οι τιμές της εντροπίας ως προς μια αυθαίρετα κορεσμένου υγρού είναι 0 αντιστοίχως γίνονται αρνητικές στην τιμή αναφοράς.

Η τιμή της εντροπίας για κάθε άλλη κατάσταση ατμού οι τιμές μετράται. Στην περίπτωση

όπου με  $x$  παρατηρούνται πίνακες κορεσμού λαμβάνεται κατά την θερμοκρασία:

Η μεταβολή της εντροπίας καθαράς ουσίας στην κατάσταση των εντροπίας





γίνονται με το χέρι. Οι εντροπίες των ουσιών μπορούν να υπολογιστούν από δεδομένα μετρήσιμων ιδιοτήτων επιλέγοντας την κατάλληλη κατάσταση αναφοράς. Τα αποτελέσματα των υπολογισμών ταξινομούνται σε πίνακες με τον ίδιο τρόπο όπως και οι άλλες ιδιότητες, όπως οι  $v$ ,  $u$  και  $h$  (Σχήμα 6-10).

Οι τιμές της εντροπίας στους πίνακες ιδιοτήτων είναι σχετικές και έχουν υπολογιστεί ως προς μια αυθαίρετη κατάσταση αναφοράς. Στους πίνακες υδρατμού, η εντροπία του κορεσμένου υγρού  $s_f$  σε θερμοκρασία  $0.01^\circ\text{C}$  έχει την τιμή 0. Για το ψυκτικό -134a η τιμή 0 αντιστοιχεί στο κορεσμένο υγρό θερμοκρασίας  $-40^\circ\text{C}$ . Οι τιμές της εντροπίας γίνονται αρνητικές σε θερμοκρασίες χαμηλότερες από τη θερμοκρασία που αντιστοιχεί στην τιμή αναφοράς.

Η τιμή της εντροπίας σε μια ορισμένη κατάσταση υπολογίζεται, όπως ακριβώς και για κάθε άλλη ιδιότητα. Για τις περιοχές του συμπιεσμένου υγρού και του υπέρθερμου ατμού οι τιμές μπορούν, για τη συγκεκριμένη κατάσταση, να ληφθούν άμεσα από πίνακες. Στην περιοχή κορεσμένου μίγματος υπολογίζονται από τη σχέση:

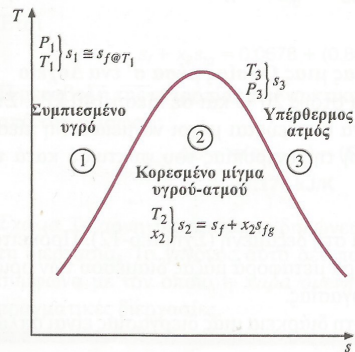
$$s = s_f + x s_{fg} \quad [\text{kJ}/(\text{kg} \cdot \text{K})]$$

όπου με  $x$  παριστάνεται η ποιότητα και τα  $s_f$  και  $s_{fg}$  παίρνουν τις τιμές τους από τους πίνακες κορεσμού. Όταν δεν υπάρχουν δεδομένα συμπιεσμένου υγρού, η εντροπία του λαμβάνεται κατά προσέγγιση ίση με την εντροπία του κορεσμένου υγρού στην ίδια θερμοκρασία:

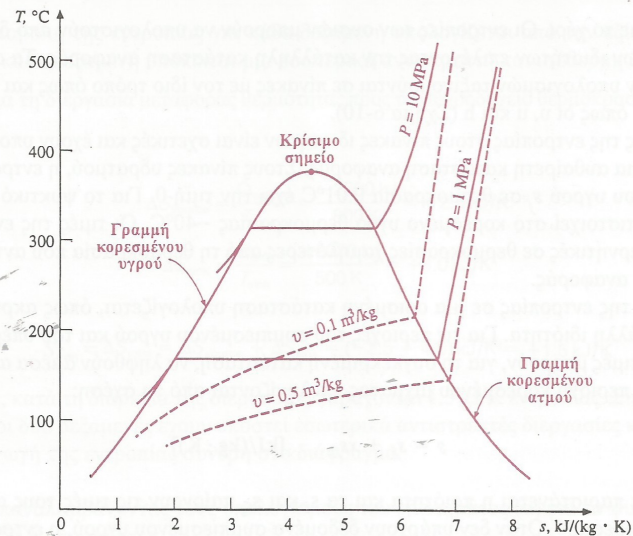
$$s_{@P,T} \cong s_f @ T$$

Η μεταβολή της εντροπίας μιας δεδομένης μάζας  $m$  (π.χ. σ' ένα κλειστό σύστημα) καθαρής ουσίας κατά τη διάρκεια μιας διεργασίας είναι απλώς η διαφορά μεταξύ των τιμών εντροπίας της αρχικής και της τελικής κατάστασης:

$$\Delta S = m \Delta s = m(s_2 - s_1) \quad (\text{kJ/K}) \quad (6-12)$$



Σχήμα 6-10 Η εντροπία μιας καθαρής ουσίας υπολογίζεται από τους πίνακες, όπως ακριβώς και οι άλλες ιδιότητες.

Σχήμα 6-11 Το διάγραμμα  $T$ - $s$  για το νερό.

Κατά τη μελέτη των διεργασιών σύμφωνα με το δεύτερο νόμο της θερμοδυναμικής η εντροπία συναντάται συχνά ως συντεταγμένη σε διαγράμματα, όπως λ.χ. διαγράμματα  $T$ - $s$  ή  $h$ - $s$ . Στο σχήμα 6-11 (το οποίο βασίζεται σε δεδομένα του νερού) παρουσιάζονται τα γενικά χαρακτηριστικά ενός διαγράμματος  $T$ - $s$  μιας καθαρής ουσίας. Όπως φαίνεται οι γραμμές σταθερού όγκου έχουν μεγαλύτερη κλίση από τις γραμμές σταθερής πίεσης, ενώ οι γραμμές σταθερής πίεσης είναι παράλληλες με τις γραμμές σταθερής θερμοκρασίας στην περιοχή του κορεσμένου μίγματος υγρού-ατμού. Επίσης, οι γραμμές σταθερής πίεσης συμπίπτουν σχεδόν με τις γραμμές σταθερής πίεσης στην περιοχή του συμπιεσμένου υγρού. Το διάγραμμα  $T$ - $s$  θα χρησιμοποιηθεί συχνά σε αυτό και στα επόμενα κεφάλαια.

#### ΠΑΡΑΔΕΙΓΜΑ 6-8 Μεταβολή της Εντροπίας μιας Ουσίας μέσα σ' ένα Δοχείο

Ένα δοχείο περιέχει αρχικά 5 kg ψυκτικό-134a στους 20°C και σε πίεση 140 kPa. Στη συνέχεια, το ψυκτικό ψύχεται, ενώ ταυτόχρονα αναδεύεται μέχρι να μειωθεί η πίεση του στα 100 kPa. Να υπολογιστεί η μεταβολή της εντροπίας του ψυκτικού κατά τη διάρκεια της διεργασίας.

**Λύση** Ως σύστημα επιλέγεται το ψυκτικό μέσα στη δεξαμενή (Σχήμα 6-12). Πρόκειται για ένα κλειστό σύστημα, αφού δε λαμβάνει χώρα μεταφορά μάζας διαμέσου των οριακών επιφανειών του κατά τη διάρκεια της διεργασίας.

Η μεταβολή της εντροπίας μιας ουσίας κατά τη διάρκεια μιας διεργασίας είναι απλώς

Σχήμα 6-12

η διαφορά ανάμεσα  
Η αρχική κατάσταση

Παράδοχες Ο έργο

Ανάλυση Κατά τη διάρκεια  
και η εντροπία του

Κατάσταση 1

Κατάσταση 2

Στην τελική κατάσταση  
σε πίεση ίση με

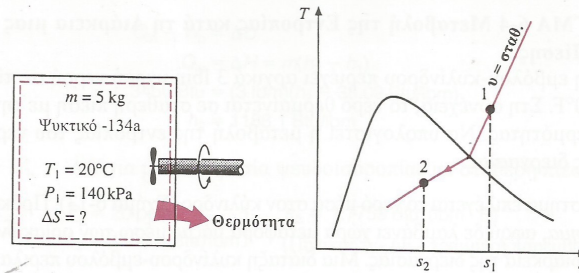
Έτσι

$$s_2 = s_1$$

Η μεταβολή της εντροπίας  
από την εξίσωση

**Σχόλιο** Το αρνητικό  
τη διεργασία. Τα αποτελέσματα  
σύμφωνα με τον δεύτερο νόμο  
πραγματικές διεργασίες





Σχήμα 6-12 Σχηματική παράσταση και διάγραμμα T-s του παραδείγματος 6-3

η διαφορά ανάμεσα στις τιμές της εντροπίας της τελικής και της αρχικής κατάστασης. Η αρχική κατάσταση του ψυκτικού είναι πλήρως καθορισμένη.

**Παραδοχές** Ο όγκος της δεξαμενής είναι σταθερός, δηλαδή  $v_2 = v_1$ .

**Ανάλυση** Κατά τη διάρκεια αυτής της διεργασίας, ο ειδικός όγκος παραμένει σταθερός και η εντροπία του ψυκτικού στις δύο καταστάσεις είναι:

Κατάσταση 1:  $\left. \begin{matrix} P_1 = 140 \text{ kPa} \\ T_1 = 20^\circ\text{C} \end{matrix} \right\} \begin{matrix} s_1 = 1.0532 \text{ kJ}/(\text{kg} \cdot \text{K}) \\ v_1 = 0.1652 \text{ m}^3/\text{kg} \end{matrix}$

*υπέρ. σταθ*  
 $P_1 = 140$   
 $P_2 = 100$

Κατάσταση 2:  $\left. \begin{matrix} P_2 = 100 \text{ kPa} \\ (v_2 = v_1) \end{matrix} \right\} \begin{matrix} v_f = 0.0007258 \text{ m}^3/\text{kg} \\ v_g = 0.1917 \text{ m}^3/\text{kg} \end{matrix}$

Στην τελική κατάσταση, το ψυκτικό είναι κορεσμένο μίγμα υγρού-ατμών, αφού  $v_f < v_2 < v_g$  σε πίεση ίση με 100 kPa. Άρα θα πρέπει να υπολογιστεί η ποιότητα του, ως εξής:

$$x_2 = \frac{v_2 - v_f}{v_g - v_f} = \frac{0.1652 - 0.0007258}{0.1917 - 0.0007258} = 0.861$$

*0.861*

Έτσι

$$s_2 = s_1 + x_2 s_{fg} = 0.0678 + (0.861)(0.9395 - 0.0678) = 0.8183 \text{ kJ}/(\text{kg} \cdot \text{K})$$

Η μεταβολή της εντροπίας του ψυκτικού κατά τη διάρκεια της διεργασίας υπολογίζεται από την εξίσωση:

$$\begin{aligned} \Delta S &= m(s_2 - s_1) = (5 \text{ kg})[(0.8183 - 1.0532 \text{ kJ}/(\text{kg} \cdot \text{K}))] \\ &= -1.174 \text{ kJ/K} \end{aligned}$$

**Σχόλια** Το αρνητικό πρόσημο δηλώνει ότι η εντροπία του συστήματος μειώνεται κατά τη διεργασία. Το γεγονός αυτό δεν παραβιάζει το δεύτερο νόμο τη θερμοδυναμικής, σύμφωνα με τον οποίο η παραγόμενη εντροπία  $S_{gen}$  δε μπορεί να είναι αρνητική για πραγματικές διεργασίες.



**ΠΑΡΑΔΕΙΓΜΑ 6-4 Μεταβολή της Εντροπίας κατά τη Διάρκεια μιας διεργασίας Σταθερής Πίεσης.**

Μια διάταξη εμβόλου-κυλίνδρου περιέχει αρχικά 3 lbm υγρού νερού σε πίεση 20 psia και στους 70°F. Στη συνέχεια, το νερό θερμαίνεται σε σταθερή πίεση με την προσθήκη 3450 Btu θερμότητας. Να υπολογιστεί η μεταβολή της εντροπίας του νερού κατά τη διάρκεια της διεργασίας.

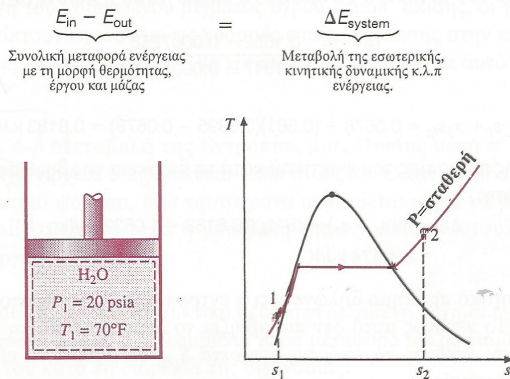
**Λύση** Ως σύστημα επιλέγεται το νερό μέσα στον κύλινδρο (Σχήμα 6-13). Πρόκειται για ένα κλειστό σύστημα, αφού δε λαμβάνει χώρα μεταφορά μάζας μέσω των οριακών επιφανειών του κατά τη διάρκεια της διεργασίας. Μια διάταξη κυλίνδρου-εμβόλου περιλαμβάνει τυπικά μια κινούμενη οριακή επιφάνεια, άρα υπάρχει έργο οριακών επιφανειών  $W_b$ . Επίσης, στο σύστημα μεταφέρεται θερμότητα και παρέχεται ηλεκτρικό έργο,  $W_e$ .

**Παραδοχές** 1 Η δεξαμενή είναι σταθερή, άρα οι μεταβολές της κινητικής και της δυναμικής ενέργειας είναι ίσες με μηδέν,  $\Delta KE = \Delta PE = 0$ . 2 Η διεργασία πραγματοποιείται σε συνθήκες ψευδοϊσορροπίας. 3 Η πίεση παραμένει σταθερή κατά τη διεργασία, άρα  $P_2 = P_1$ .

**Ανάλυση** Το νερό στην αρχική του κατάσταση βρίσκονται με τη μορφή του συμπιεσμένου υγρού, εφόσον η πίεση του είναι μεγαλύτερη από την πίεση κορεσμού (0.3632 psia) στους 70°F. Θεωρώντας το συμπιεσμένο υγρό σαν κορεσμένο υγρό στην ίδια θερμοκρασία, οι ιδιότητες στην αρχική κατάσταση είναι:

Κατάσταση 1: 
$$\left. \begin{aligned} P_1 &= 20 \text{ psia} \\ T_1 &= 70^\circ\text{F} \end{aligned} \right\} \begin{aligned} s_1 &\cong s_f @ 70^\circ\text{F} = 0.07463 \text{ Btu}/(\text{lbm} \cdot \text{R}) \\ h_1 &\cong h_f @ 70^\circ\text{F} = 38.09 \text{ Btu}/\text{lbm} \end{aligned}$$

Στην τελική κατάσταση, η πίεση συνεχίζει να είναι 20 psia και χρειάζεται άλλη μια ιδιότητα για να ορισθεί η κατάσταση. Η ιδιότητα αυτή υπολογίζεται από τη σχέση του πρώτου θερμοδυναμικού νόμου για κλειστά συστήματα:



Σχήμα 6-13 Σχηματική παράσταση και διάγραμμα T-s για το παράδειγμα 6-4.

όπου  $\Delta U + W_e$

Κατάσταση 2:

Τότε η μετα

**6-4 ΙΣΕΝΤΡΟ**

Στις προηγούμενες ενότητες, ορίστηκαν οι έννοιες της εντροπίας και της αδιαβατικής διεργασίας.

Άρα, εάν η διεργασία είναι αδιαβατική, τότε η εντροπία παραμένει σταθερή.

Πολλά μηχανήματα και οι διαδικασίες που πραγματοποιούνται σε αυτά είναι για παράδειγμα οι διεργασίες αποσυμπίεσης και οι βέλτιστες διεργασίες συμπύκνωσης. Επιπλέον, τον ορισμό της εντροπίας, το πέρας της διεργασίας και την ποσότητα της ενέργειας που παράγεται από ιδανικές συσκευές.

Πρέπει επίσης να σημειωθεί ότι η αδιαβατική διεργασία (s<sub>2</sub>=s<sub>1</sub>), ενώ μια αντιστρεπτή και η εντροπία μιας ο

$$Q_{in} - W_b = \Delta U$$

$$Q_{in} = \Delta H = m(h_2 - h_1)$$

$$3450 \text{ Btu} = (3 \text{ lbm})(h_2 - 38.09 \text{ Btu/lbm})$$

$$h_2 = 1188.1 \text{ Btu/lbm}$$

όπου  $\Delta U + W_b = \Delta H$  για μια διεργασία ψευδοισοροπίας με σταθερή πίεση ισχύει

Κατάσταση 2:  $\left. \begin{matrix} P_2 = 20 \text{ psia} \\ h_2 = 1188.1 \text{ Btu/lbm} \end{matrix} \right\} s_2 = 1.7759 \text{ Btu}/(\text{lbm} \cdot \text{R})$   
 (Πίνακας Α - 6Ε - γραμμική παρεμβολή)

Τότε η μεταβολή της εντροπίας του νερού κατά τη διάρκεια της διεργασίας είναι

$$\Delta S = m(s_2 - s_1) = (3 \text{ lbm})[(1.7759 - 0.07463) \text{ Btu}/(\text{lbm} \cdot \text{R})]$$

$$= 5.1038 \text{ Btu/R}$$

6-4 ΙΣΕΝΤΡΟΠΙΚΕΣ ΔΙΕΡΓΑΣΙΕΣ

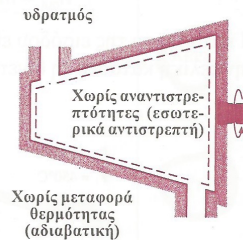
Στις προηγούμενες παραγράφους δείχθηκε ότι οι παράγοντες που μπορούν να μεταβάλλουν την εντροπία μιας ορισμένης μάζας είναι οι εξής: (1) η μεταφορά θερμότητας και (2) οι αιτίες αναντιστρεπτότητας. Συμπεραίνεται, επομένως, ότι η εντροπία μιας ορισμένης μάζας δε μπορεί να μεταβληθεί κατά τη διάρκεια μιας εσωτερικά αντιστρεπτής και αδιαβατικής διεργασίας, η οποία ονομάζεται **ισεντροπική** (σταθερής εντροπίας) **διεργασία**. Μια ισεντροπική διεργασία περιγράφεται από τη σχέση:

$$\text{Ισεντροπική διεργασία: } \Delta s = 0 \text{ ή } s_2 = s_1 \text{ [kJ}/(\text{kg} \cdot \text{K})] \tag{6.13}$$

Αρα, εάν η διεργασία είναι ισεντροπική, η εντροπία μιας ουσίας θα έχει την ίδια τιμή στην αρχή και στο τέλος της διεργασίας. Στις παραγράφους που ακολουθούν θα αναπτυχθούν ορισμένες χρήσιμες ισεντροπικές σχέσεις που ισχύουν για ιδανικά αέρια.

Πολλά μηχανικά συστήματα ή διατάξεις, όπως οι αντλίες, οι στρόβιλοι, τα ακροφύσια και οι διαχυτήρες, λειτουργούν ουσιαστικά αδιαβατικά και η βέλτιστη λειτουργία τους λαμβάνεται, όταν ελαχιστοποιούνται οι παράγοντες αναντιστρεπτότητας, όπως είναι για παράδειγμα η τριβή. Επομένως, μια ισεντροπική διεργασία αποτελεί ένα πολύ καλό πρότυπο για τις πραγματικές διεργασίες. Οι ισεντροπικές διεργασίες επιτρέπουν επιπλέον τον ορισμό αποδόσεων για διεργασίες, με αποτέλεσμα τη δυνατότητα σύγκρισης της πραγματικής λειτουργίας αυτών των διατάξεων με τη λειτουργία τους κάτω από ιδανικές συνθήκες.

Πρέπει επίσης να γίνει κατανοητό ότι μια *αντιστρεπτή* και *αδιαβατική* διεργασία είναι απαραίτητα και ισεντροπική ( $s_2=s_1$ ), ενώ μια ισεντροπική διεργασία δεν είναι απαραίτητα *αντιστρεπτή* και *αδιαβατική*. (Για παράδειγμα η αύξηση της εντροπίας μιας ουσίας που προκαλείται από τους παράγο-



**Σχήμα 6-14** Εντροπία μιας ορισμένης μάζας δε μπορεί να μεταβληθεί κατά τη διάρκεια μιας εσωτερικά αντιστρεπτής και αδιαβατικής διεργασίας



ντες αναντιστρεπτότητας μιας διεργασίας μπορεί να εξουδετερωθεί από την ελάττωση της εντροπίας εξαιτίας κάποιων απωλειών θερμότητας). Παρόλα αυτά, ο όρος *ισεντροπική διεργασία* υπονοεί συνήθως μια *εσωτερικά αντιστρεπτή και αδιαβατική διεργασία*.

**✓ ΠΑΡΑΔΕΙΓΜΑ 6-5 Ισεντροπική Εκτόνωση Υδρατμού μέσα σ' ένα Στρόβιλο**  
 Σ' έναν αδιαβατικό στρόβιλο εισέρχεται υδρατμός με πίεση 5 MPa και θερμοκρασία 450°C και τον εγκαταλείπει με πίεση 1.4 MPa. Να υπολογιστεί το έργο που παράγεται από το στρόβιλο ανά μονάδα μάζας του υδρατμού, εάν η διεργασία θεωρηθεί αντιστρεπτή και οι μεταβολές της κινητικής και της δυναμικής ενέργειας είναι αμελητέες.

**Λύση** Επιλέγεται σα σύστημα ο στρόβιλος (Σχήμα 6-15). Πρόκειται για έναν όγκο ελέγχου, εφόσον κατά τη διάρκεια της διεργασίας, διαμέσου των οριακών επιφανειών, υπάρχει μεταφορά μάζας. Το εν λόγω σύστημα περιλαμβάνει μία μόνο είσοδο και μία έξοδο, επομένως

$$\dot{m}_1 = \dot{m}_2 = \dot{m}$$

**Παραδοχές 1** Πρόκειται για μια διεργασία σταθεροποιημένης ροής, εφόσον σε κανένα σημείο τίποτα δε μεταβάλλεται με το χρόνο, άρα  $\Delta m_{CV} = 0$ ,  $\Delta E_{CV} = 0$  και  $\Delta S_{CV} = 0$ . **2** Η διεργασία είναι αντιστρεπτή. **3** Η κινητική και η δυναμική ενέργεια είναι αμελητέες. **4** Ο στρόβιλος είναι αδιαβατικός, άρα δεν υπάρχει ροή θερμότητας.

**Ανάλυση** Η ισχύς του στρόβιλου υπολογίζεται από το ισοζύγιο ενέργειας με τη μορφή ρυθμών:

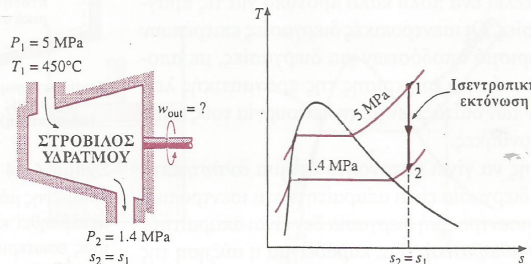
$$\underbrace{\dot{E}_{in} - \dot{E}_{out}}_{\text{Ρυθμός συνολικής μεταφοράς ενέργειας με τη μορφή θερμότητας, έργου και μάζας}} = \underbrace{\Delta \dot{E}_{system}}_{\text{Ρυθμός μεταβολής της εσωτερικής, κινητικής δυναμικής κ.λ.π. ενέργειας}} = 0 \quad (\text{σταθεροποιημένο})$$

$$\dot{E}_{in} = \dot{E}_{out}$$

$$\dot{m}h_1 = \dot{W}_{out} + \dot{m}h_2 \quad (\text{αφού } \dot{Q} = 0, ke \cong pe \cong 0)$$

$$\dot{W}_{out} = \dot{m}(h_1 - h_2)$$

Η κατάσταση της εισόδου είναι πλήρως καθορισμένη, αφού δίνονται δύο ιδιότητες. Για την τελική κατάσταση δίνεται μόνο μια ιδιότητα (η πίεση) που δεν αρκεί για τον πλήρη



Σχήμα 6-15 Σχηματική παράσταση και διάγραμμα T-s για το παράδειγμα 6-5.

ορισμό της κατάστασης (εντροπία), εφόσον

Κατάσταση 1:

Κατάσταση 2:

Το έργο που παράγεται

$$w = \frac{W}{m} = \frac{W'}{m'}$$

**6-5 ΤΙ ΕΙΝΑΙ Η**

Από τα προηγούμενα προκύπτει η δυναμική ιδιότητα της εντροπίας. Η εντροπία είναι μια τόσο σημαντική ιδιότητα των συστημάτων που ακολουθούν την αντιστρεπτή διεργασία. Η εντροπία είναι μια τόσο σημαντική ιδιότητα των συστημάτων που ακολουθούν την αντιστρεπτή διεργασία, εξετάζοντας την αντιστρεπτή διεργασία.

Η εντροπία είναι μια τόσο σημαντική ιδιότητα των συστημάτων που ακολουθούν την αντιστρεπτή διεργασία, εξετάζοντας την αντιστρεπτή διεργασία. Η εντροπία είναι μια τόσο σημαντική ιδιότητα των συστημάτων που ακολουθούν την αντιστρεπτή διεργασία, εξετάζοντας την αντιστρεπτή διεργασία.

ορισμό της κατάστασης. Η συγκεκριμένη όμως διεργασία είναι **ισεντροπική** (σταθερή εντροπία), εφόσον είναι αντιστρεπτή και αδιαβατική. Επομένως,  $s_2 = s_1$  και

Κατάσταση 1:

$$\left. \begin{aligned} P_1 &= 5 \text{ MPa} \\ T_1 &= 450^\circ\text{C} \end{aligned} \right\} \begin{aligned} h_1 &= 3316.2 \text{ kJ/kg} \\ s_1 &= 6.8186 \text{ kJ/(kg}\cdot\text{K)} \end{aligned}$$

Κατάσταση 2:

$$\left. \begin{aligned} P_2 &= 1.4 \text{ MPa} \\ s_2 &= s_1 \end{aligned} \right\} \begin{aligned} h_2 &= 2966.6 \text{ kJ/(kg}\cdot\text{K)} \end{aligned}$$

*Handwritten notes:*  
 $P_1 = 1247 + P_2 = 1250$   
 $P_1 = 1247 \rightarrow P_2, S_3 \rightarrow S_2 > S_3$   
 $P_1 = 1249$

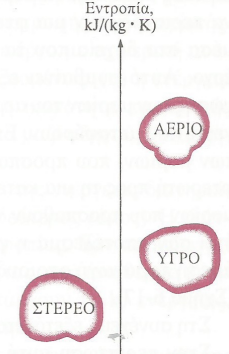
Το έργο που παράγεται στο στρόβιλο ανά μονάδα μάζας υδρατμού είναι.

$$W = \frac{W}{m} = \frac{W'}{m'} \rightarrow W_{out} = h_1 - h_2 = 3316.2 - 2966.6 = 349.6 \text{ kJ/kg}$$

**6-5 ΤΙ ΕΙΝΑΙ Η ΕΝΤΡΟΠΙΑ;**

Από τα προηγούμενα γίνεται φανερό ότι η εντροπία είναι μια πολύ χρήσιμη θερμοδυναμική ιδιότητα η οποία αποτελεί ένα πολύτιμο εργαλείο για την ανάλυση των διατάξεων της μηχανικής σύμφωνα με το δεύτερο νόμο. Δεν έγινε όμως κατανοητή η φυσική της σημασία. Πράγματι, δεν είναι δυνατό να δοθεί μια ικανοποιητική απάντηση στο ερώτημα τι είναι εντροπία. Όμως, η αδυναμία πλήρους περιγραφής της έννοιας της εντροπίας δεν αφαιρεί τίποτα από τη χρησιμότητα της. Η φυσική σημασία της ενέργειας δε δόθηκε στο κεφάλαιο 1, αυτό όμως δεν εμπόδισε την κατανόηση των διαφόρων μετασχηματισμών αυτής της ιδιότητας ή της αρχής διατήρησής της. Η εντροπία δεν είναι μια τόσο οικεία ιδιότητα, όπως η ενέργεια. Ωστόσο, με τη συνεχή της χρήση στο παρόν σύγγραμμα, η έννοιας της εντροπίας θα γίνεται όλο και πιο οικεία. Στις παραγράφους που ακολουθούν γίνεται μια προσπάθεια να διευκρινιστεί η φυσική σημασία της εντροπίας, εξετάζοντας την ύλη από τη μικροσκοπική της σκοπιά.

Η εντροπία μπορεί να θεωρηθεί σαν ένα μέτρο της αταξίας των μορίων. Καθώς η αταξία ενός συστήματος αυξάνεται, οι θέσεις των μορίων γίνονται όλο και πιο απρόβλεπτες και η εντροπία τους αυξάνεται. Έτσι δεν αποτελεί έκπληξη το γεγονός ότι, η εντροπία μιας ουσίας είναι χαμηλότερη στη στερεά κατάσταση και υψηλότερη στην αέρια (Σχήμα 6-16). Στη στερεά κατάσταση, τα μόρια μιας ουσίας ταλαντώνονται (παλινδρομούν) γύρω από μια θέση ισορροπίας, αλλά δε μπορούν να μετακινηθούν το ένα ως προς το άλλο, με αποτέλεσμα κάθε στιγμή η θέση τους να μπορεί να προβλεφθεί με αρκετή βεβαιότητα. Αντίθετα, στην αέρια κατάσταση, τα μόρια περιφέρονται εντελώς τυχαία, συγκρούονται μεταξύ τους και αλλάζουν διευθύνσεις, κάνοντας εξαιρετικά δύσκολο τον προσδιορισμό της στιγμιαίας μικροσκοπικής κατάστασης του συστήματος. Στο μοριακό αυτό χάος αντιστοιχεί και μια υψηλότερη τιμή της εντροπίας.



**Σχήμα 6-16** Το επίπεδο της μοριακής αταξίας μιας ουσίας (η εντροπίας της) αυξάνεται όταν η ουσία τήκεται ή στη συνέχεια εξατμίζεται.



