Άσκηση:
Ένα σώμα θερμοχωρητικότητας υπό σταθερή πίεση C_P και θερμοκρασίας T_1 έρχεται σε διαθερμική επαφή με δεξαμενή θερμότητας θερμοκρασίας T_2 υπό σταθερή εξωτερική πίεση. α) Να υπολογίσετε την μεταβολή της εντροπίας του σώματος, της δεξαμενής και του συνολικού συστήματος. β) Αν το σώμα έρθει πρώτα σε επαφή με άλλη δεξαμενή θερμότητας θερμοκρασίας T_3 που είναι μεταξύ των T_1 και T_2 , να υπολογίσετε την συνολική μεταβολή της εντροπίας και να την συγκρίνετε με την αντίστοιχη του ερωτήματος α).

Λύση:
α) Εφόσον το σώμα έρχεται σε επαφή με δεξαμενή, η τελική θερμοκρασία είναι αυτή της δεξαμενής. Η συνθήκη που καθορίζει τις μεταβολές ενθαλπίας και εντροπίας είναι ότι η συνολική ενθαλπία παραμένει σταθερή. Αν θεωρήσουμε ότι η ενθαλπία και η εντροπία του σώματος και της δεξαμενής είναι συναρτήσεις της θερμοκρασίας και της πιέσεως, γράφουμε:

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

Επειδή η πίεση διατηρείται σταθερή, έχουμε $dP = 0$ και ο δεύτερος όρος εκπίπτει. Δεν εξετάζουμε το ενδεχόμενο αλλαγής φάσεως του σώματος, αφού δεν έχουμε τέτοια δεδομένα. Για την δεξαμενή δεν τίθεται τέτοιο θέμα, αφού δεν μπορεί να αλλάξει η θερμοκρασία της.
Ασχολούμαστε με υπολογισμό ενθαλπίας, παρόλο που δεν ζητείται, διότι θα χρειαστεί για τον υπολογισμό της μεταβολής της εντροπίας, όπως θα φανεί.
Για το σώμα:

$$\Delta H_\Sigma = \int_{T_1}^{T_2} dH = \int_{T_1}^{T_2} \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_P dT = \int_{T_1}^{T_2} C_P dT = C_P (T_2 - T_1)$$

$$\Delta S_\Sigma = \int_{T_1}^{T_2} dS = \int_{T_1}^{T_2} \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_P dT = \int_{T_1}^{T_2} \frac{C_P}{T} dT = C_P (\ln T_2 - \ln T_1) = C_P \ln \frac{T_2}{T_1}$$

Για την δεξαμενή:

$$\Delta H = 0 \Rightarrow \Delta H_\Sigma + \Delta H_\Delta = 0 \Rightarrow \Delta H_\Delta = -\Delta H_\Sigma = -C_P (T_2 - T_1)$$

$$\Delta S_\Delta = \frac{\Delta H_\Sigma}{T_2} = -\frac{C_P (T_2 - T_1)}{T_2}$$

Για το συνολικό σύστημα:

$$\Delta H = 0$$

$$\Delta S = \Delta S_\Sigma + \Delta S_\Delta = C_P \ln \frac{T_2}{T_1} - C_P \frac{T_2 - T_1}{T_2} = C_P \left(\ln \frac{T_2}{T_1} - \frac{T_2 - T_1}{T_2} \right)$$

Έχει ενδιαφέρον να αποδείξουμε ότι το τελικό αποτέλεσμα είναι πάντα θετικό, ανεξάρτητα από το αν $T_1 > T_2$ ή $T_1 < T_2$. Για να απλοποιήσουμε τις παραστάσεις, θέτουμε

$$a = \frac{T_2 - T_1}{T_2}, |a| < 1 \Rightarrow a = 1 - \frac{T_1}{T_2} \Rightarrow \frac{T_1}{T_2} = 1 - a \text{ οπότε:}$$

$$\Delta S = C_P \left(\ln \frac{T_2}{T_1} - \frac{T_2 - T_1}{T_2} \right) = C_P \left(-\ln \frac{T_1}{T_2} - \frac{T_2 - T_1}{T_2} \right) = C_P [-\ln(1-a) - a]$$

Γράφουμε το ανάπτυγμα Taylor για τον λογάριθμο. Ο γενικός τύπος είναι:

$$f(x_0 + \Delta x) = f(x_0) + \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n!} \left. \frac{\mathrm{d}^n f}{\mathrm{d}x^n} \right|_{x_0} (\Delta x)^n \text{ και τον εφαρμόζουμε για } f(x) = \ln x, x_0 = 1, \Delta x = -a$$

$$f(x) = \ln x,\ f(x_0) = \ln x_0 = \ln 1 = 0$$

$$\frac{df(x)}{dx} = \frac{1}{x} = x^{-1}, \frac{df(x_0)}{dx} = (x_0)^{-1} = 1^{-1} = 1, \Delta x = -a$$

$$\frac{d^2 f(x)}{dx^2} = -x^{-2}, \frac{df^2(x_0)}{dx^2} = -(x_0)^{-2} = -1^{-2} = -1, (\Delta x)^2 = a^2$$

$$\frac{d^3 f(x)}{dx^3} = 2x^{-3}, \frac{df^3(x_0)}{dx^3} = 2(x_0)^{-3} = 2\cdot 1^{-3} = 2, (\Delta x)^3 = -a^3$$
$$\frac{d^4 f(x)}{dx^4} = -2\cdot 3x^{-4}, \frac{df^4(x_0)}{dx^4} = -2\cdot 3(x_0)^{-4} = -2\cdot 3\cdot 1^{-4} = -2\cdot 3, (\Delta x)^4 = a^4$$
$$\frac{d^5 f(x)}{dx^5} = 2\cdot 3\cdot 4x^{-5}, \frac{df^5(x_0)}{dx^5} = 2\cdot 3\cdot 4(x_0)^{-5} = 2\cdot 3\cdot 4\cdot 1^{-5} = 2\cdot 3\cdot 4, (\Delta x)^5 = -a^5 \text{ κ.ο.κ.}$$
$$\ln(1-a) = 0 + \frac{1}{1}1(-a) + \frac{1}{1\cdot 2}(-1)a^2 + \frac{1}{1\cdot 2\cdot 3}2(-a^3) + \frac{1}{1\cdot 2\cdot 3\cdot 4}(-2\cdot 3)a^4 + \frac{1}{1\cdot 2\cdot 3\cdot 4\cdot 5}2\cdot 3\cdot 4(-a^5) + \ldots =$$

$$= -a - \frac{1}{2}a^2 - \frac{1}{3}a^3 - \frac{1}{4}a^4 - \frac{1}{5}a^5 - \ldots$$

Αντικαθιστούμε στην σχέση της ολικής μεταβολής της εντροπίας:

$$\Delta S = C_P[-\ln(1-a) - a] = C_P\left(a + \frac{a^2}{2} + \frac{a^3}{3} + \frac{a^4}{4} + \frac{a^5}{5} + \ldots - a\right) = a^2 C_P\left(\frac{1}{2} + \frac{a}{3} + \frac{a^2}{4} + \frac{a^3}{5} + \ldots\right) > 0$$

η οποία προφανώς ισχύει για $a > 0$. Για $a < 0$ θέτουμε $a = -b, 0 < b < 1$ και αντικαθιστούμε στην τελευταία σχέση:

$$\Delta S = b^2 C_P\left(\frac{1}{2} - \frac{b}{3} + \frac{b^2}{4} - \frac{b^3}{5} + \ldots\right) = b^2 C_P\left[\left(\frac{1}{2} - \frac{b}{3}\right) + b^2\left(\frac{1}{4} - \frac{b}{5}\right) + b^4\left(\frac{1}{6} - \frac{b}{7}\right) + \ldots\right] > 0 .$$

β) Αν το σώμα έρθει πρώτα σε επαφή με δεξαμενή θερμοκρασία T_3 ενδιάμεση μεταξύ T_1 και T_2, δηλ. με $T_1 < T_3 < T_2$ ή $T_1 > T_3 > T_2$, και μετά με δεξαμενή θερμοκρασία T_2, οι σχέσεις γίνονται:

Στο πρώτο στάδιο, για το σώμα: $\Delta H_\Sigma = C_P(T_3 - T_1)$ και $\Delta S_\Sigma = C_P \ln\frac{T_3}{T_1}$

ενώ για την δεξαμενή: $\Delta H_{\Delta 3} = -C_P(T_3 - T_1)$ και $\Delta S_{\Delta 3} = -\frac{C_P(T_3 - T_1)}{T_3}$

Στο δεύτερο στάδιο, για το σώμα: $\Delta H_\Sigma = C_P(T_2 - T_3)$ και $\Delta S_\Sigma = C_P \ln\frac{T_2}{T_3}$

και για την δεξαμενή: $\Delta H_{\Delta 2} = -C_P(T_2 - T_3)$ και $\Delta S_{\Delta 2} = -\frac{C_P(T_2 - T_3)}{T_2}$

Για το συνολικό σύστημα:

$\Delta H = 0$

$$\Delta S_{1\to 3\to 2} = \Delta S_\Sigma + \Delta S_{\Delta 3} + \Delta S_{\Delta 2} = C_P \ln\frac{T_2}{T_1} - C_P\frac{T_3 - T_1}{T_3} - C_P\frac{T_2 - T_3}{T_2} = C_P\left(\ln\frac{T_2}{T_1} - \frac{T_3 - T_1}{T_3} - \frac{T_2 - T_3}{T_2}\right)$$

Το ερώτημα είναι αν η ολική μεταβολή της εντροπίας είναι μεγαλύτερη, ίση ή μικρότερη όταν η αλλαγή θερμοκρασίας το σώματος γίνεται σε ένα στάδιο (όπου το σώμα έρχεται σε επαφή με δεξαμενή που έχει την τελική θερμοκρασία) ή σε περισσότερα (με επαφές σε ενδιάμεσες θερμοκρασίες). Όσο περισσότερες ενδιάμεσες θερμοκρασίες μεσολαβούν, τόσο πλησιάζει η συνολική διεργασία να γίνει αντιστρεπτή οπότε αναμένουμε να ισχύει $\Delta S_{1\to 2} > \Delta S_{1\to 3\to 2}$ ή $\Delta S_{1\to 2} - \Delta S_{1\to 3\to 2} > 0$

$$\Delta S_{1\to 2} - \Delta S_{1\to 3\to 2} = C_P\left(\ln\frac{T_2}{T_1} - \frac{T_2 - T_1}{T_2}\right) - C_P\left(\ln\frac{T_2}{T_1} - \frac{T_3 - T_1}{T_3} - \frac{T_2 - T_3}{T_2}\right) = C_P\left(-\frac{T_2 - T_1}{T_2} + \frac{T_3 - T_1}{T_3} + \frac{T_2 - T_3}{T_2}\right)$$
$$= C_P\left(-1 + \frac{T_1}{T_2} + 1 - \frac{T_1}{T_3} + 1 - \frac{T_3}{T_2}\right) = C_P\left(1 + \frac{T_1 - T_3}{T_2} - \frac{T_1}{T_3}\right) = C_P\left(\frac{T_2 T_3 + T_1 T_3 - T_3^2 - T_1 T_2}{T_2 T_3}\right) = C_P(T_2 - T_3)(T_3 - T_1)$$

Εφόσον η T_3 είναι μεταξύ των T_1 και T_2, οι δύο παρενθέσεις είναι ομόσημες, άρα η παράσταση είναι πάντα θετική. Επομένως, όντως $\Delta S_{1\to 2} > \Delta S_{1\to 3\to 2}$.

18/3/2020