

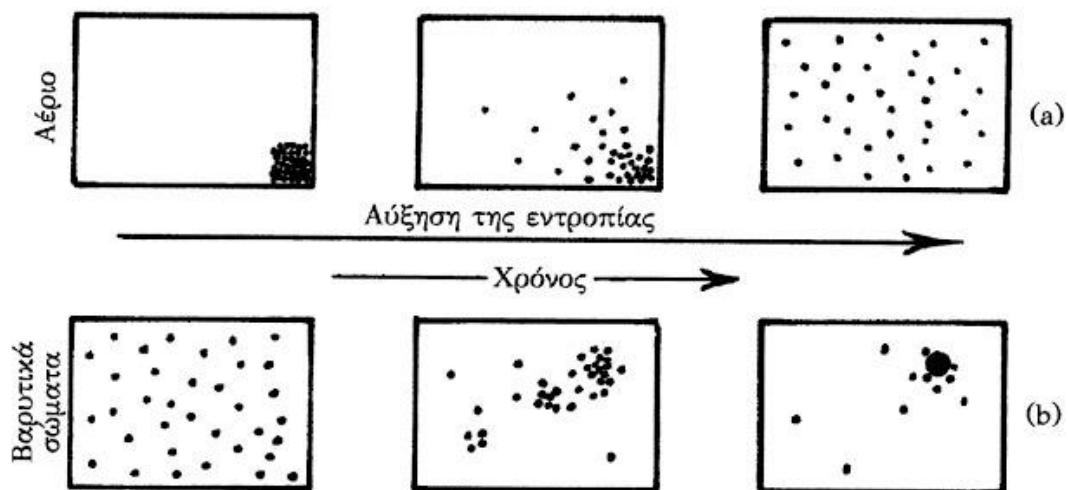
ΣΕΜΦΕ

Εργασία Θερμοδυναμικής πάνω στην

ΕΝΤΡΟΠΙΑ

Του φοιτητή Λάμπρα Αθανάσιου, χειμερινό εξάμηνο, τελική γραπτή εργασία τον 2^ο του 2016

Επιβλέπων καθηγητής: Κος Παπαντωνόπουλος Ελευθέριος



Εισαγωγικά

Η Εντροπία, ως έννοια, συναντάται σε μια πληθώρα τομέων της επιστήμης καθώς αφορά πλήθος θεωρητικών και πρακτικών εφαρμογών, σε καθαρά επιστημονικό αλλά και τεχνολογικό επίπεδο. Ας πάρουμε όμως τα πράγματα με τη σειρά αρχίζοντας και επεκτείνοντας την θερμοδυναμική σκοπιά της...

Ο Δεύτερος νόμος της θερμοδυναμικής

Η εντροπία, για τον τυπικό σπουδαστή σήμερα, πρωτοσυναντάται ως έννοια στα εισαγωγικά μαθήματα θερμοδυναμικής, όταν μάλιστα γίνεται αναφορά στον 2^ο αεροδυναμικό νόμο. Ο Δεύτερος Νόμος εκφράζει το γεγονός ότι υπάρχουν σημαντικοί περιορισμοί που διέπουν τη μεταφορά θερμότητας από ένα σώμα σ' ένα άλλο. Πιο συγκεκριμένα: Αν φέρουμε σ' επαφή ένα σώμα «θερμό» μ' ένα «ψυχρό», η θερμότητα μεταφέρεται από το «θερμό» στο «ψυχρό» και **όχι** αντίστροφα. Ένα ακόμα οικείο παράδειγμα είναι αυτό της σβούρας λόγω τριβών. Οι τριβές – δηλαδή οι άτακτες συγκρούσεις των μορίων της σβούρας με τα μόρια του δαπέδου στο σημείο επαφής και με τα μόρια του αέρα που την περιβάλλει (σε μικρότερο βαθμό)- παράγουν θερμότητα που μεταφέρεται στη σβούρα και στο δάπεδο και στον αέρα. Φυσικά η θερμότητα αυτή δεν παράγεται από το μηδέν (η ενέργεια διατηρείται!). Παράγεται σε βάρος της περιστροφικής κινητικής ενέργειας της σβούρας. Κατά συνέπεια η μακροσκοπική κινητική ενέργεια μειώνεται συνεχώς. Δεν σταματάει βέβαια η άτακτη κίνηση κάθε μορίου της σβούρας, ή του αέρα, ή του δαπέδου. Τουναντίον η κίνηση αυτή έχει αυξηθεί λόγω της θερμότητας που απορροφήθηκε. Η αντίστροφη

διαδικασία όμως **δεν** πραγματοποιείται! Τα μόρια του αέρα και του δαπέδου και της σβούρας δεν δίνουν πίσω τη θερμότητα που απορρόφησαν ώστε η σβούρα να αρχίσει να περιστρέφεται από μόνη της. Μ' άλλα λόγια ενώ η μακροσκοπική κινητική ενέργεια μετατρέπεται σε θερμότητα που απορροφάται, η θερμότητα δεν μπορεί να μετατραπεί (τουλάχιστον εξ ολοκλήρου) πίσω σε μακροσκοπική κινητική ενέργεια.

Το παράδειγμα της σβούρας επισημαίνει μια άλλη όψη του Δεύτερου Νόμου της Θερμοδυναμικής. Οι διάφορες μορφές ενέργειας δεν είναι το ίδιο εύκολα διαθέσιμες, ή πιο σωστά, το ίδιο εύκολα μετατρέψιμες. Η κατάσταση είναι κάπως ανάλογη με το σε τι νόμισμά έχει κανείς τα χρήματά του. Αν είναι σε δολάρια μπορεί χωρίς κόπο να τα κάνει δραχμές (για να χρησιμοποιήσουμε ένα οικείο παράδειγμα του παρελθόντος). Αν είναι σε δραχμές και αν ισχύουν συναλλαγματικοί περιορισμοί, έπειτα από πολύ κόπο καταφέρνει κανείς να μετατρέψει ένα μέρος μόνο των χρημάτων του σε δολάρια. Κάτι τέτοιο συμβαίνει και με την ενέργεια. Η ενέργεια που προέρχεται από μακροσκοπικές κινήσεις ή παραμορφώσεις κ.λπ. είναι σχεδόν 100% μετατρέψιμη σε οποιαδήποτε άλλη μορφή (συνήθως κατά τη μετατροπή κάποιο μικρό ποσοστό ξοδεύεται για την παραγωγή θερμότητας, γεγονός που είναι αντίστοιχο με την προμήθεια της τράπεζας που κάνει τη μετατροπή των νομισμάτων). Αντίθετα, η ενέργεια που προέρχεται από την άτακτη κίνηση κάθε ενός μορίου χωριστά, μόνο εν μέρει μπορεί να μετατραπεί π.χ. σε μακροσκοπική κίνηση.

Είναι σαν να γίνεται, με άλλα λόγια, ένας κύκλος μεταξύ των ενεργειών – των μορφών ενέργειας για να είμαστε ακριβέστεροι. Οι προσβάσιμες από εμάς εντοπίζονται σαν «έργο», οι υπόλοιπες είναι βουτηγμένες σε μια δεξαμενή «θερμότητας». Είναι τόσες πολλές οι μορφές των ενεργειών που σε εμάς δεν φαίνεται να ξεχωρίζουν, δεν μπορούμε να διακρίνουμε την μια απ την άλλη, δεν έχουμε την φυσική-πρακτική-δυνατότητα. Όσο η επιστήμη εξελίσσεται βέβαια, και τα τεχνολογικά προσβάσιμα σε εμάς μέσα πληθαίνουν, τόσο όλο και περισσότερες μορφές ενέργειας γίνονται για εμάς **εργάσιμες** – διαθέσιμες για μελέτη, επεξεργασία και εκμετάλλευση, παρ' όλα 'υτά, μέσα στο πλήθος των

φυσικών μορφών ενέργειας πάλι χάνονται και έχουμε πάντα έτσι την θερμότητα και το έργο – από θερμοδυναμικής πάντα σκοπιάς – παλιάς μεν, σαν μορφή αντίληψης, πάντα επίκαιρης και εφαρμόσιμης δε.

Οι πρακτικές συνέπειες των περιορισμών αυτών όσον αφορά τη μετατροπή ενέργειας είναι τεράστιες (για να επιστρέψουμε στα πιο πάνω). Σκεφτείτε ότι η ενέργεια λόγω της άτακτης κινήσεως των μορίων της Γής είναι ουσιαστικά μη μετατρέψιμη. Πρόκειται για ένα τεράστιο ποσό ενέργειας υποβαθμισμένης σε τέτοιο σημείο ώστε να είναι σχεδόν αδύνατο να χρησιμοποιηθεί (μέχρι στιγμής...). Για να πάρουμε μια ιδέα του τι «μας κοστίζει» ο δεύτερος νόμος αρκεί να αναφέρουμε ότι ένα μικρό ποσοστό μόνο της ενέργειας κάθε μορίου της Γής (Τέτοιο που να αντιστοιχεί στη μείωση της μέσης θερμοκρασίας της Γης κατά ένα μόνο βαθμό) να είχαμε στη διάθεσή μας, θα είχαμε λύσει τις ανθρώπινες ενεργειακές ανάγκες για 10.000.000 χρόνια (μαζί με άλλα οφέλη...).

Κάπως γενικά και αόριστα θα μπορούσαμε, πάλι, να πούμε ότι ο Δεύτερος Νόμος της Θερμοδυναμικής εκφράζει μια γενική οικουμενική τάση για υποβάθμιση της ενέργειας. Ο Kelvin παρουσίασε για πρώτη φορά (1852) μια γενική διατύπωση του Δεύτερου Νόμου σε μια εργασία του με τίτλο «Επί της οικουμενικής τάσεως στη φύση για υποβάθμιση της Μηχανικής Ενέργειας». Η διατύπωση του **Kelvin** είναι η εξής: *Δεν υπάρχει κυκλική διαδικασία που το μόνο της αποτέλεσμα να είναι η απορρόφηση θερμότητας από ένα σώμα ομοιόμορφης θερμοκρασίας και η μετατροπή αυτής της θερμότητας εξ ολοκλήρου σε έργο.* Ο **Clausius** διατύπωσε το Δεύτερο Νόμο ως εξής: *Δεν υπάρχει κυκλική διαδικασία που το μόνο της αποτέλεσμα να είναι η μεταφορά θερμότητας από ένα ψυχρότερο σε ένα θερμότερο σώμα.* Οι δύο διατυπώσεις είναι ισοδύναμες (σελ. 133-135 βιβλίου Zemansky).

Η Εντροπία: βασική έννοια για την ερμηνεία του Κόσμου

Μέχρι στιγμής η παρουσίαση του δεύτερου θερμοδυναμικού νόμου έχει παραμείνει στο περιγραφικό επίπεδο. Για να πετύχουμε μια ποσοτική διατύπωση του δευτέρου νόμου θα πρέπει να εισάγουμε μια νέα έννοια: την **εντροπία**. Θεωρούμε ένα σώμα ομοιόμορφης θερμοκρασίας T °K που δέχεται από το περιβάλλον του ένα μικρό ποσό θερμότητας Q (τέτοιο ώστε να μην αλλάζει αισθητά η θερμοκρασία του). Μέσα στο σώμα δεν συμβαίνει καμία μεταβολή που να μην είναι αντιστρεπτή. Υπό τις συνθήκες αυτές ορίζουμε την μεταβολή ΔS της εντροπίας του σώματος ως εξής:

$$\Delta S := \frac{Q}{T}$$

Ως αναφορά τον ορισμό αυτό, μπορούμε να κάνουμε μερικά σχόλια.

Πρώτον, ο ορισμός αυτός μας επιτρέπει να υπολογίζουμε διαφορές Εντροπίας και όχι απόλυτες τιμές αυτής. Ακόμα, για να είναι ο ορισμός αυτός λογικά αποδεκτός θα πρέπει να οδηγεί στο ότι το ΔS εξαρτάται από την αρχική και την τελική κατάσταση του σώματος και όχι από τον τρόπο που μεταβήκαμε από την αρχική στην τελική. Πράγματι αυτό μπορεί να αποδειχτεί ότι είναι έτσι και θα το κάνουμε αυτό παρακάτω.

Έχοντας ορίσει το ΔS για ένα σώμα (που μέσα του δεν συμβαίνουν μη αντιστρεπτές μεταβολές) μπορούμε να επεκτείνουμε τον ορισμό και σε πιο γενικές περιπτώσεις, όπως όταν το σύστημά μας αποτελείται από σώματα διαφορετικής θερμοκρασίας που ανταλλάσσουν θερμότητα (μη αντιστρεπτές μεταβολές). Θεωρούμε ένα τέτοιο σύστημα που αποτελείται από δύο σώματα το A και το B θερμοκρασίας T_A και T_B αντίστοιχα. Στην αρχή θεωρούμε ότι τα δύο σώματα είναι απομονωμένα από το περιβάλλον τους. Αν $T_A > T_B$ τότε, λόγω του Δεύτερου Νόμου, ένα ποσό θερμότητας Q θα μεταφερθεί από το A στο B και όχι αντίστροφα. Επομένως η Εντροπία του B θα αυξηθεί κατά $\Delta S_B = Q/T_B$ και η Εντροπία του A θα μειωθεί (επειδή έδωσε, δεν πήρε θερμότητα) κατά $\Delta S_A = -Q/T_A$. Η Εντροπία του όλου συστήματος, που είναι το άθροισμα των Εντροπιών των μερών του, θα μεταβληθεί κατά

$$\Delta S = \frac{Q}{T_B} - \frac{Q}{T_A}$$

Που είναι πραγματικός αριθμός (επειδή $T_A > T_B$ και $Q > 0$). Λόγω λοιπόν του τρόπου που ορίσαμε την Εντροπία, βλέπουμε ότι ο Δεύτερος Νόμος συνεπάγεται την αύξηση της Εντροπίας ενός απομονωμένου συστήματος. Αντίστροφα η αύξηση της Εντροπίας, δηλ. η ανισότητα $\Delta S > 0$ συνεπάγεται ότι η θερμότητα θα μεταφερθεί από το θερμό στο ψυχρό και όχι αντίστροφα. Επομένως η έννοια της Εντροπίας μας επιτρέπει να διατυπώσουμε τον Δεύτερο Νόμο της Θερμοδυναμικής ως εξής:

Η συνολική Εντροπία ενός συστήματος, που δεν ανταλλάσει θερμότητα (ούτε σωμάτια) με το περιβάλλον του, αυξάνει με την πάροδο του χρόνου μέχρι να επέλθει ισορροπία, οπότε η Εντροπία αποκτάει τη μέγιστη τιμή της.

Θα μπορούσαμε να παρατηρήσουμε ότι η ανισότητα $\Delta S > 0$ θα ικανοποιείτο κ αν ακόμα είχε οριστεί η μεταβολή της Εντροπίας αλλιώς, π.χ. σαν Q / T^2 . Τέτοιοι όμως διαφορετικοί ορισμοί δεν θα ικανοποιούσαν την απαίτηση ότι η μεταβολή της εντροπίας πρέπει να εξαρτάται μόνο από την αρχική και την τελική κατάσταση του συστήματος και όχι από τις ενδιάμεσες καταστάσεις. Ο Καραθεοδωρής απέδειξε με ένα γενικό και κομψό τρόπο ότι ο μόνος ορισμός της μεταβολής της Εντροπίας, που δεν εξαρτάται από τις ενδιάμεσες καταστάσεις είναι ο $\Delta S = Q / T$.

Το γεγονός ότι η μεταβολή της Εντροπίας δεν εξαρτάται από τις ενδιάμεσες καταστάσεις μας επιτρέπει να βρούμε το ΔS ακόμη και για διαδικασίες, όπου δεν εμφανίζεται καμία ανταλλαγή θερμότητας. Θεωρήστε π.χ. το Σχ.3. Το αέριο περιβάλλεται από τοίχωμα που δεν επιτρέπει καμία ανταλλαγή ενέργειας με το περιβάλλον. Στην αρχική κατάσταση το αέριο είναι συγκεντρωμένο στα αριστερά του επιπέδου που περνάει από το σημείο Α (π.χ. λόγω μιας μεμβράνης που μόλις έσπασε). Στην τελική κατάσταση το αέριο έχει καταλάβει όλο το διαθέσιμο όγκο. Προφανώς αφού πρόκειται για πλήρως απομονωμένο σύστημα, η ενέργεια της τελικής κατάστασης είναι ίση με την ενέργεια

της αρχικής: $U_{\text{τελ}} = U_{\text{αρχ}}$. Η διαδικασία της ελεύθερης εκτόνωσης που περιγράψαμε, είναι μη αντιστρεπτή και επομένως οδηγεί σε μια αύξηση της Εντροπίας. Πώς να προσδιορίσουμε όμως αυτή την αύξηση; Προσπαθούμε να βρούμε μια άλλη διαδικασία τέτοια ώστε να έχει την ίδια αφετηρία και κατάληξη με την ελεύθερη εκτόνωση και να επιτρέπει παράλληλα τον προσδιορισμό της μεταβολής της Εντροπίας βάσει του τύπου Q / T . Πράγματι αντί να αφήσουμε το αέριο να εκτονωθεί ελεύθερα τοποθετούμε ένα έμβολο ώστε το αέριο σιγά-σιγά να το σπρώξει από την αρχική στην τελική θέση. Στην περίπτωση όμως αυτή το αέριο έχασε ενέργεια γιατί έκανε έργο W μετακινώντας το έμβολο. Για να διατηρήσουμε την ενέργειά του σταθερή, όπως στην ελεύθερη εκτόνωση, θα πρέπει να του προσδώσουμε θερμότητα Q ίση με το έργο W . Επομένως η αύξηση της Εντροπίας κατά τη διαδικασία που περιγράψαμε - η οποία διαφέρει από την ελεύθερη εκτόνωση μόνο ως προς τις ενδιάμεσες καταστάσεις - **(άρα και κατά την ελεύθερη εκτόνωση)** θα είναι ίση με Q / T .

Το συμπέρασμα από τα μέχρι τώρα είναι ότι κάθε διαδικασία που οδηγεί στην αύξηση της Εντροπίας ενός θερμικά απομονωμένου συστήματος είναι μη αντιστρεπτή και αντιστρόφως κάθε μη αντιστρεπτή διαδικασία αυξάνει την Εντροπία κάποιου θερμικά μονωμένου συστήματος. Επί πλέον πέραν από την ανταλλαγή θερμότητας μεταξύ σωμάτων διαφορετικής θερμοκρασίας υπάρχουν και άλλες μη αντιστρεπτές διαδικασίες: π.χ. η ελεύθερη εκτόνωση (όπως είδαμε), η διάχυση και οι χημικές αντιδράσεις.

Θα πρέπει να τονιστεί ότι ο νόμος της αύξησης της Εντροπίας ισχύει μόνο για θερμικά απομονωμένα συστήματα, δηλ. για συστήματα που δεν ανταλλάσσουν ούτε θερμότητα αλλά ούτε και σωμάτια με το περιβάλλον τους. Αν ένα σύστημα ανταλλάξει θερμότητα Q με το περιβάλλον του (ενώ $dN_j = 0$) τότε η συνολική μεταβολή της Εντροπίας του, ΔS , οφείλεται αφενός μεν σε μη αντιστρεπτές διαδικασίες που ενδεχομένως γίνονται στο εσωτερικό του συστήματος και προκαλούν μια αύξηση της Εντροπίας $\delta S_{\text{εξ}}$, και αφετέρου στην ανταλλαγή της θερμότητας με το περιβάλλον που προκαλεί μια μεταβολή της εντροπίας $\delta S_{\text{εξ}} = Q / T$. Δηλαδή:

$$\Delta S_{\text{ολ}} = \Delta S_{\text{εσ}} + \Delta S_{\text{εξ}}.$$

(Ας σημειώσουμε εδώ ότι, ενώ το $\Delta S_{\text{ολ}}$ εξαρτάται μόνο από την τελική και την αρχική κατάσταση, τα $\Delta S_{\text{εσ}}$ και $\Delta S_{\text{εξ}}$ εξαρτώνται εν γένει και από τις ενδιάμεσες καταστάσεις)

Η εσωτερική μεταβολή της Εντροπίας $\Delta S_{\text{εσ}}$ είναι, βάσει του Δεύτερου Νόμου πάντα θετική ή μηδέν: $\Delta S_{\text{εσ}} \geq 0$. Η εξωτερική όμως μεταβολή της Εντροπίας, $\Delta S_{\text{εξ}}$, μπορεί να είναι είτε θετική, είτε αρνητική ανάλογα το αν το σύστημα δέχτηκε ($Q > 0$) ή έδωσε ($Q < 0$) θερμότητα στο περιβάλλον.

Η παραπάνω διευκρίνιση είναι απαραίτητη για να καταλάβει κανείς γιατί το φαινόμενο της ζωής δεν είναι ασυμβίβαστο με το νόμο της αύξησης της Εντροπίας. Είναι αλήθεια ότι η εμφάνιση ζωής σ' ένα σύστημα οδηγεί σε μείωση της Εντροπίας του συστήματος. Επομένως θα υπήρχε, ίσως, αντίφαση αν η ζωή εμφανιζόταν σε ένα θερμικά απομονωμένο σύστημα, όπου σύμφωνα με το Δεύτερο Νόμο η Εντροπία πρέπει να αυξάνει (αν και τίθεται εδώ το ζήτημα του κατά πόσο ο Δεύτερος Νόμος λαμβάνει υπ όψιν του και κατηγοριοποιεί την ύπαρξη ζωής στο σύστημα και του τι αυτό συνεπάγεται...). Το φαινόμενο όμως της ζωής εμφανίζεται με μια πρώτη προσέγγιση σε συστήματα που ανταλλάσσουν συνεχώς θερμότητα με το περιβάλλον. Για τέτοια συστήματα ο Δεύτερος Νόμος δεν θέτει κανένα περιορισμό στη μεταβολή της συνολικής Εντροπίας και επομένως δεν είναι σ' αντίφαση με το φαινόμενο της ζωής. Αντίθετα ο Δεύτερος Νόμος παίζει ένα δημιουργικό, μάλλον, ρόλο για την εμφάνιση υπερμοριακής τάξης και πιθανόν και της ζωής σε συστήματα που υπόκεινται σε έντονη και συνεχή ανταλλαγή θερμότητας (και Εντροπίας) με το περιβάλλον. Ίσως και αυτός να είναι ένας πρώιμος ρόλος της ύπαρξης της ζωής σε αυτά (τα φυσικά) συστήματα, η εξομάλυνση δηλαδή της εντροπίας μέσω της διαχείρισης των διαφόρων φυσικών φαινομένων και μεταβολών και η διατήρηση των συστημάτων σε υπαρκτή κατάσταση και η ανταποδιδόμενη συνέχεια της υποστήριξης της ζωής από αυτά και για αυτά.

Ας εξετάσουμε, τώρα, με ένα υπεραπλουστευμένο τρόπο την περίπτωση της Γης, που είναι το μόνο γνωστό σύστημα, όπου εμφανίστηκε και υπάρχει το φαινόμενο της ζωής. Η Γη είναι ένα

Θερμικά ανοικτό σύστημα, μια και ανταλλάσσει συνεχώς θερμότητα και εντροπία με το περιβάλλον (τον ήλιο βασικά και τα υπόλοιπα ουράνια σώματα κατ επέκταση). Ένα σύστημα με ορισμένες ποιοτικές ομοιότητες με τη Γη αποτελείται μπορούμε να πούμε από ένα υγρό που περιορίζεται από δύο οριζόντιες επιφάνειες. Η κάτω επιφάνεια διατηρείται σε θερμοκρασία T_2 και δέχεται μια συνεχή ροή θερμότητας \dot{Q}_2 (\dot{Q}_2 είναι η θερμότητα που δέχεται ανά μονάδα χρόνου). Η πάνω επιφάνεια διατηρείται σε θερμοκρασία T_1 (που είναι μικρότερη από την T_2) και δίνει μια συνεχή ροή θερμότητας \dot{Q}_1 (το \dot{Q}_1 είναι η θερμότητα που δίδει ανά μονάδα χρόνου). Για την περίπτωση της Γης το T_1 είναι μια μέση θερμοκρασία της ατμόσφαιρας και της θερμοκρασίας της επιφάνειας του Ηλίου. Ο **ρυθμός μεταβολής** \dot{U} της ολικής ενέργειας του συστήματος ισούται προφανώς με τη διαφορά της ενεργειακής ροής που εισέρχεται μείον την ενεργειακή ροή που εξέρχεται

$$\dot{U} = \dot{Q}_2 - \dot{Q}_1.$$

Ο **ρυθμός μεταβολής** \dot{S} της ολικής Εντροπίας του συστήματος ισούται με την διαφορά εισαγόμενης-εξαγόμενης εντροπιακής ροής, $\dot{S}_2 - \dot{S}_1$, συν την εντροπία ανά μονάδα χρόνου $\dot{S}_{\varepsilon\sigma}$, που παράγεται (εκ του μηδενός) στο εσωτερικό του συστήματος

$$\dot{S} = \dot{S}_2 - \dot{S}_1 + \dot{S}_{\varepsilon\sigma}.$$

Αν περιμένει κανείς αρκετό χρόνο το σύστημα θα φτάσει κάποτε σε μια μόνιμη κατάσταση, όπου το ενεργειακό και εντροπιακό ισοζύγιο θα εξισορροπήσει και δεν θα υπάρχει πια μεταβολή της ολικής ενέργειας και της ολικής εντροπίας του συστήματος, δηλ. $\dot{U} = \dot{S} = 0$. Θέλουμε τώρα να δούμε ποια θα είναι τα γενικά χαρακτηριστικά της μόνιμης αυτής κατάστασης. Για να απαντήσει κανείς αυτό το ερώτημα θα πρέπει να διακρίνει της εξείς τρεις περιπτώσεις:

1^η Περίπτωση: $T_2 = T_1$ (Θερμοδυναμική Ισορροπία).

Αυτή είναι η απλούστερη και πιο μελετημένη περιοχή της Θερμοδυναμικής και της Στατιστικής Μηχανικής. Στην περίπτωση αυτή όχι μόνο το \dot{Q}_2 ισούται με το \dot{Q}_1 (λόγω του ότι το $\dot{U} = 0$) αλλά και το \dot{S}_2 ισούται με το \dot{S}_1 (λόγω του ότι $\dot{S}_2 = \dot{Q}_2/T_2 = \dot{Q}_1/T_1 = \dot{S}_1$). Επομένως

αυτή είναι η περίπτωση όπου δεν υπάρχει συνολικά ούτε ενεργειακή ούτε εντροπιακή ροή από η προς το περιβάλλον. Έχουμε δηλαδή στην ουσία ένα ενεργειακά και θερμικά απομονωμένο σύστημα. Η ολική Εντροπία ενός τέτοιου συστήματος αυξάνεται συνεχώς μέχρι να φτάσει τη μέγιστη δυνατή τιμή, όταν αποκατασταθεί η πλήρης Θερμοδυναμική Ισορροπία. Στην κατάσταση Θερμοδυναμικής Ισορροπίας η παραγωγή εντροπίας $\dot{S}_{\text{εσ}}$ είναι μηδέν. Η Θερμοκρασία είναι παντού η ίδια. Η πίεση και η σύνθεση του συστήματος είναι παντού οι ίδιες (Εκτός από ανομοιογένειες που οφείλονται στην ύπαρξη εξωτερικών στατικών πεδίων όπως π.χ. πεδίο βαρύτητας). Τέλος δεν υπάρχει σχετική μακροσκοπική κίνηση μεταξύ των διαφόρων μερών του συστήματος. Στην περίπτωση αυτή δεν μπορεί να εμφανιστεί το φαινόμενο της ζωής.

2^η Περίπτωση: $T_2 - T_1$ μικρό (κοντά στη Θερμοδυναμική Ισορροπία).

Η μόνιμη κατάσταση στην περίπτωση αυτή είναι ποιοτικά παρόμοια με την κατάσταση Θερμοδυναμικής Ισορροπίας. Εμφανίζονται μόνο μικρές ποσοτικές αλλαγές, που μπορούν να υπολογισθούν αν ξέρει κανείς την κατάσταση Θερμοδυναμικής Ισορροπίας. Η παραγωγή εντροπίας $\dot{S}_{\text{εσ}}$ δεν είναι πια μηδέν (όπως στην 1^η περίπτωση) αλλά έχει την ελάχιστη δυνατή τιμή. Αυτή η ελάχιστη παραγωγή εντροπίας ισοφαρίζει τη θετική ροή εντροπίας $\dot{S}_1 - \dot{S}_2$ από το σύστημα προς το περιβάλλον. Υποθέτουμε ότι ούτε στην περίπτωση αυτή μπορεί να εμφανιστεί ζωή.

3^η Περίπτωση: $T_2 - T_1$ μεγάλο (μακριά από την Θερμοδυναμική Ισορροπία).

Η περίπτωση αυτή είναι ασφαλώς η περισσότερο ενδιαφέρουσα και η λιγότερο μελετημένη. Είναι ακριβώς η περίπτωση που πιστεύουμε ότι εξασφαλίζει τις αναγκαίες (αλλά όχι απαραίτητως και τις ικανές)

προϋποθέσεις για την εμφάνιση ζωής (Παρ όλα αυτά, η διατήρηση της μεγάλης διαφοράς $T_2 - T_1$ δεν είναι απολύτως απαραίτητη για την συνέχιση της ύπαρξης της ζωής, μετά την εμφάνιση αυτής, καθώς μπορεί αυτή η ίδια η ζωή να εξασφαλίζει τις απαραίτητες γ αυτή συνθήκες για την διατήρησή της).

Όσο η διαφορά $T_2 - T_1$ μεγαλώνει τόσο μεγαλώνει και η θετική εντροπιακή ροπή $\dot{S}_1 - \dot{S}_2$ από το σύστημα προς το περιβάλλον. Από κάποιο σημείο και πέρα η εντροπιακή παραγωγή, που δημιουργεί η κοντά στη Θερμοδυναμική Ισορροπία μακροΚατάσταση που περιγράψαμε στην 2^η περίπτωση, δεν επαρκεί πια για να ισοφαρίσει την προς το περιβάλλον εντροπιακή ροή. Έτσι η συνολική Εντροπία του συστήματος αρχίζει να μειώνεται. Η μείωση όμως της ολικής εντροπίας συνεπάγεται συνήθως (όπως θα δούμε αργότερα) αύξηση της οργάνωσης του συστήματος και επομένως την εμφάνιση νέων δομών. Οι δομές αυτές για να είναι βιώσιμες θα πρέπει να παράγουν περισσότερη Εντροπία απ ότι η προηγούμενη μακροΚατάσταση ώστε τελικά να μπορέσουν να ισοφαρίσουν την εντροπιακή ροή προς το περιβάλλον. Το κύριο λοιπόν και πιο ενδιαφέρον χαρακτηριστικό συστημάτων μακριά από τη Θερμοδυναμική Ισορροπία είναι η δυνατότητα εμφάνισης νέων δομών, υψηλού βαθμού οργάνωσης, λειτουργικής και όχι στατικής φύσεως και μεγάλης εντροπιακής παραγωγής (η οποία σημαίνει ταχύ ρυθμό υποβάθμισης της ενέργειας, δηλαδή, κατά κάποιον τρόπο, μεγάλο βαθμό καταναλωτισμού. Μ' άλλα λόγια θα μπορούσαμε να πούμε ότι η ζωή είναι σύμφυτη με τον καταναλωτισμό). Οι δομές αυτές δεν μπορεί να είναι στατικές γιατί τότε δεν θα παρήγαγαν Εντροπία και επομένως δεν θα ήταν δυνατόν να υπάρξουν. Επί πλέον μόνο εκείνες οι δομές που με τη λειτουργία τους εξασφαλίζουν την απαιτούμενη από τις συνοριακές συνθήκες μεγάλη εντροπιακή παραγωγή είναι δυνατόν να επιβιώσουν και να υπάρξουν.

Η ύπαρξη τέτοιων λειτουργικών δομών έχει αποδειχτεί πειραματικά σε πολλά σχετικώς απλά πειράματα, όπως πχ όταν αδειάζουμε ένα υγρό από ένα μπουκάλι, όπου εμφανίζονται δίαυλοι μεταφοράς του νερού υψηλής τάξεως, και σε πολλά χημικά συστήματα που έχουν μελετηθεί εντατικά τα τελευταία χρόνια. Το ενδιαφέρον των χημικών συστημάτων είναι προφανές αν αναλογισθούμε το βιοχημικό χαρακτήρα της λειτουργίας των ζώντων οργανισμών.

Παρατηρούμε ότι η εντροπία παράγεται εκ του μηδενός κάθε φορά που γίνεται μια μη αντιστρεπτή μεταβολή. Έτσι η Εντροπία, σε αντίθεση με την ενέργεια, δεν διατηρείται. Η Εντροπία ενός σώματος μπορεί να μεταβληθεί με δύο ξεχωριστούς τρόπους: α) λόγω παραγωγής Εντροπίας από διαδικασίες εντός του σώματος και β) λόγω ανταλλαγών θερμότητας με το περιβάλλον.

Το εννοιολογικό πλαίσιο της μακροσκοπικής περιγραφής που σκιαγραφήσαμε είναι ανεξάρτητο από τη Μηχανική, δηλαδή δεν πήγασε από τις κινήσεις των μικροσκοπικών ή –εν γένει- των επιμέρους συστατικών από τα οποία αποτελείται ένα μακροσκοπικό σώμα. Όχι μόνο δεν πήγασε από τη Μηχανική αλλά κάποιος θα μπορούσε να υποστηρίξει ότι βρίσκεται και σε αντίθεση με αυτή! Σε ένα πρώτο επίπεδο πάντα...

Για τη Μηχανική (σε απλό επίπεδο) ο χρόνος είναι διπλής κατεύθυνσης. Δεν υπάρχει ουσιαστική διάκριση παρελθόντος – μέλλοντος που οι πιο πολλοί από εμάς έχουμε αναπτύξει σαν αποτέλεσμα των άμεσων εμπειριών μας με μη αντιστρεπτές μεταβολές. Κάθε κίνηση είναι αντιστρεπτή. Αν σε οποιαδήποτε χρονική στιγμή αλλάξουμε τη φορά των ταχυτήτων το/τα κινητό/ά θα διασχίσει/ουν την τροχιά του(ς) όχι μόνο χρονικά αντιστρεπτός, αλλά σχεδόν επαναληψίμος, δηλαδή μπορεί να υπάρξει επαναφορά στην αρχική τους θέση. Ο συσχετισμός μεταξύ μικροσκοπικών και μακροσκοπικών διαδικασιών είναι το κύριο αντικείμενο της Στατιστικής Φυσικής, και λίγα λόγια γ αυτό θα πούμε παρακάτω.

Η Εντροπία υπό το πρίσμα της Στατιστικής Φυσικής

Στα πλαίσια της στατιστικής φυσικής, μια ποσότητα Γ που αναπαριστά τον αριθμό των ενδεχομένων ή εφικτών μικροΚαταστάσεων συμπεριφέρεται σαν συνάρτηση του χρόνου όπως η θερμοδυναμική Εντροπία. Θα μπορούσαμε επομένως να συμπεράνουμε ότι η Εντροπία δεν είναι τίποτα άλλο από το Γ ; Η απάντηση είναι όχι, γιατί όχι μόνο το Γ αλλά οποιαδήποτε άλλη αύξουσα συνάρτηση, $f(\Gamma)$ (π.χ. το Γ^2 ή το e^Γ) εξελίσσεται χρονικά όπως η Εντροπία. Χρειαζόμαστε επομένως κάποια άλλη ιδιότητα της θερμοδυναμικής Εντροπίας για να μπορέσουμε να αποφασίσουμε ποια είναι η κατάλληλη συνάρτηση $f(\Gamma)$. Η ιδιότητα αυτή είναι η αθροιστικότητα: η Εντροπία του συνόλου είναι το άθροισμα των Εντροπιών των μερών. Δηλαδή; Αν το σύστημά μας αποτελείται από δύο υποσυστήματα, το A και το B, τότε $S_{AB} = S_A + S_B$. Η ποσότητα όμως Γ δεν είναι αθροιστική, είναι πολλαπλασιαστική: ο ολικός αριθμός μικροΚαταστάσεων Γ_{AB} είναι ίσος με το γινόμενο του αριθμού των μικροΚαταστάσεων του A επί τον αριθμό των μικροΚαταστάσεων του B, μια και κάθε μικροΚατάσταση του A μπορεί να συνδυαστεί με οποιαδήποτε μικροΚατάσταση του B. Η συνάρτηση λοιπόν $f(\Gamma)$ πρέπει να είναι τέτοια ώστε $f(\Gamma_A \cdot \Gamma_B) = f(\Gamma_A) + f(\Gamma_B)$. Η μοναδική συνάρτηση που έχει αυτή την ιδιότητα είναι ο λογάριθμος. Επομένως εύκολα (και λίγο μπακαλίστικα..) καταλήγουμε στο ότι η Εντροπία πρέπει να ορισθεί σαν ο λογάριθμος του Γ :

$$S = k_B \ln \Gamma.$$

Η πολλαπλασιαστική σταθερά K_B (η γνωστή παγκόσμια σταθερά του Boltzmann) έχει μπει για να προσδώσει στην Εντροπία τις ίδιες μονάδες και την ίδια αριθμητική τιμή με το θερμοδυναμικό ορισμό της Εντροπίας.

Η σχέση αυτή στην οποία καταλήξαμε είναι απ τις σημαντικότερες, όχι μόνο για τη Φυσική, αλλά και για άλλες επιστήμες. Συνδέει μια καθαρά θερμοδυναμική ποσότητα, την Εντροπία S με μια μικροσκοπική ποσότητα, τον αριθμό Γ των εφικτών μικροΚαταστάσεων του συστήματος. Όσο μεγαλύτερο είναι το Γ τόσο πιο ελλιπής είναι η γνώση

μας για την μικροΚατάσταση του συστήματος. Επομένως η Εντροπία μπορεί να θεωρηθεί σαν ένα μέτρο της έλλειψης γνώσεως για την μικροΚατάσταση του συστήματος ή μ' άλλα λόγια σαν ελλείπουσα πληροφορία. Όταν το $\Gamma = 1$, ξέρουμε με βεβαιότητα σε ποια ακριβώς μικροΚατάσταση βρίσκεται το σύστημά μας. Επομένως η πληροφορία για το σύστημα είναι μέγιστη και η έλλειψή της, δηλαδή η Εντροπία, είναι μηδέν. Αντίθετα, όταν το Γ φτάσει τη μέγιστη δυνατή τιμή τότε έχουμε πλήρη έλλειψη πληροφορίας για το σύστημα, δηλ. η πληροφορία είναι μηδέν και η Εντροπία έχει τη μέγιστη δυνατή τιμή.

Η Εντροπία μπορεί επίσης να θεωρηθεί σαν μέτρο της αταξίας ενός συστήματος ή σαν μέτρο έλλειψης οργάνωσης. Πράγματι, η ύπαρξη οργανωμένων δομών σ' ένα σύστημα συνεπάγεται περιορισμούς για το ποιες είναι οι ενδεχόμενες μικροΚαταστάσεις του συστήματος (πολλές μικροΚαταστάσεις μπορεί να είναι ασυμβίβαστες με τη συγκεκριμένη οργανωμένη δομή και θα πρέπει να εξαιρεθούν). Άρα η οργάνωση συνεπάγεται εν γένει μείωση του Γ και επομένως μείωση της Εντροπίας.

Βιβλιογραφία

*E.N. ΟΙΚΟΝΟΜΟΥ – ΣΤΑΤΙΣΤΙΚΗ ΦΥΣΙΚΗ & ΘΕΡΜΟΔΥΝΑΜΙΚΗ, 2^η
ΕΚΔΟΣΗ (ΠΑΡΑΡΤΗΜΑΤΑ 2 & 3) ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΕΣ ΕΚΔΟΣΕΙΣ ΚΡΗΤΗΣ*

*M.W. ZEMANSKY and R.H. DITTMAN: HEAT AND THERMODYNAMICS
MCGRAW HILL, LONDON*

K.A. ...