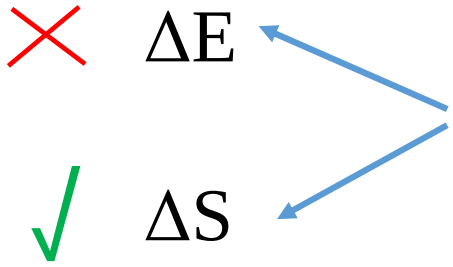
بسم الله الرحمن الرحيم
الله جل جلاله

فصل هفتم

آنتروپی و قانون دوم ترمودینامیک

$A \rightarrow B$ فرآیند برگشت ناپذیر

$A \leftrightarrow B$ فرآیند برگشت پذیر



اصل موضوعه آنتروپی:

اگر یک فرآیند برگشت ناپذیر در دستگاه بسته ای رخ دهد آنتروپی S آن دستگاه همواره افزایش می یابد و هیچ گاه کاهش نخواهد داشت

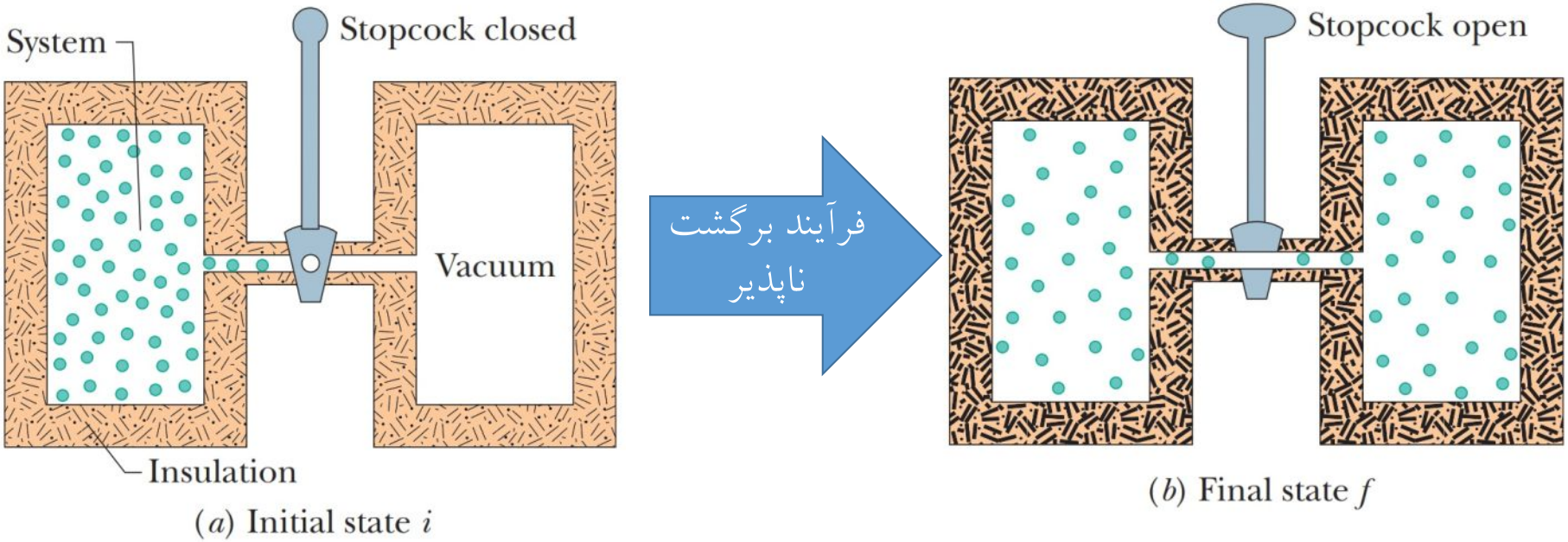
$$\Delta E = 0$$

$$\Delta S > 0$$

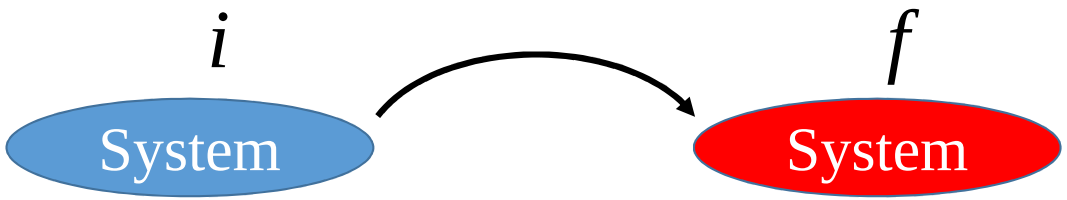
فرآیند برگشت ناپذیر فقط در جهت افزایش آنتروپی پیش می رود

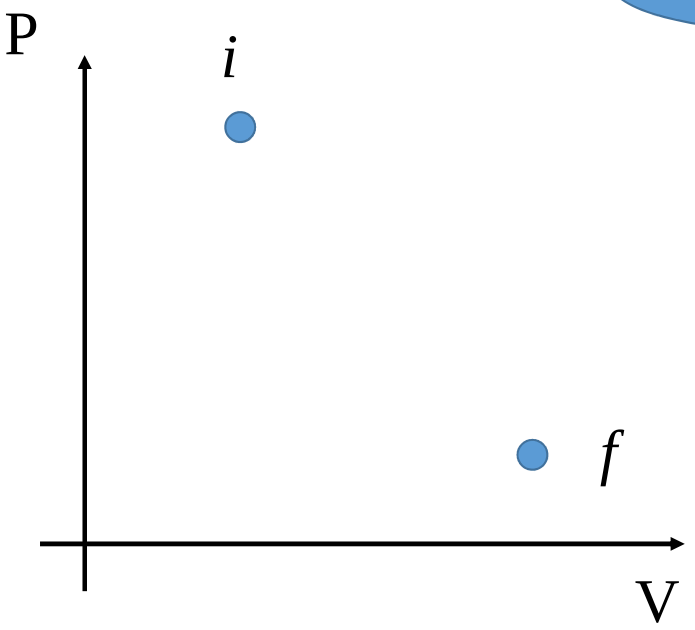
اصل موضوعه آنتروپی:

هیچ وقت سیستم به سمتی برنمی گردد که همه مولکولها به سمت ظرف اول بازگشته و ظرف سمت راست خالی گردد (فرآیند برگشت ناپذیر).



تعریف تغییر آنتروپی:





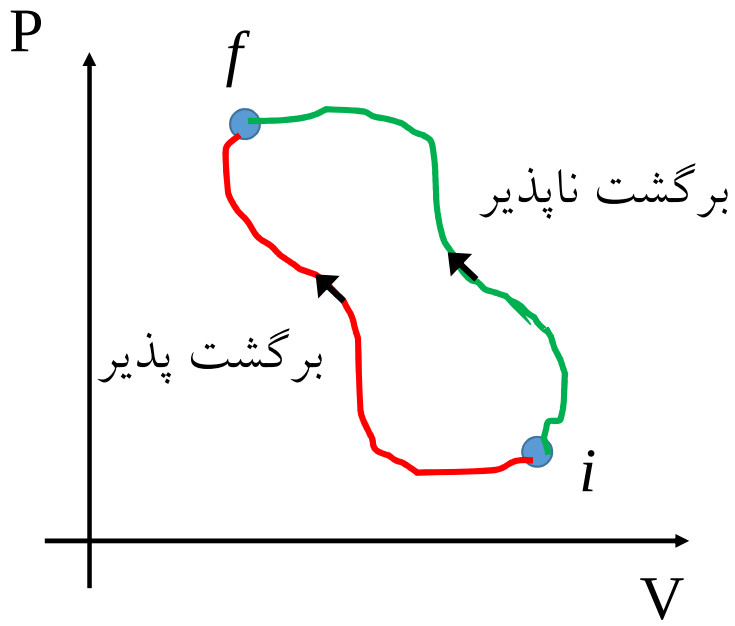
$$\Delta S = S_f - S_i = \int_i^f \frac{dQ}{T}$$

dQ = گرمای لحظه ای رد و بدل شده بین سیستم و محیط

T = دمای سیستم در هر لحظه

آنتروپی مشخصه حالت سیستم است

تغییر آنتروپی ΔS مستقل از مسیر تغییر حالت سیستم بوده و فقط تابعی از حالت نقاط اولیه و نهایی است



$$\Delta S_{\text{برگشت ناپذیر}} = \Delta S_{\text{برگشت پذیر}}$$

نحوه محاسبه تغییر آنتروپی یک فرآیند برگشت ناپذیر در یک دستگاه بسته

جایگزین کردن فرآیند برگشت ناپذیر با یک فرآیند برگشت پذیر که همان حالت اولیه ونهایی را به هم وصل می نماید

تغییر آنتروپی فرآیند برگشت ناپذیر= تغییر آنتروپی فرآیند برگشت پذیر «همدما»

$$\Delta S = S_f - S_i = \int_i^f \frac{dQ}{T} = \frac{1}{T}\int_i^f dQ = \frac{Q_t}{T}$$

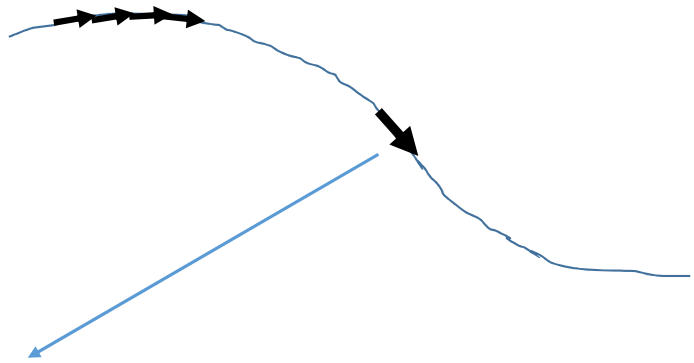
در فرآیند انبساط همدمای گاز، گرما از محیط یا چشمه به گاز منتقل می شود

$$Q > 0 \quad \rightarrow \quad \Delta S > 0$$

محاسبه تغییر آنتروپی یک سیستم شامل گاز کامل در یک فرآیند برگشت پذیر

شرط برگشت پذیری فرآیند = انجام فرآیند در یک رشته متوالی از فرآیندهای کوچک برای حفظ تعادل

در پایان هر مرحله



$$dE_{\text{int}} = dQ - dW$$

$$dW = PdV$$

$$dE_{\text{int}} = nc_V dT$$

$$dQ = dE_{\text{int}} + dW = PdV + nc_V dT$$

$$\frac{dQ}{T} = \frac{P}{T}dV + nc_V \frac{dT}{T}$$

$$\frac{dQ}{T} = \frac{P}{T} dV + nc_V \frac{dT}{T}$$

$$PV = nRT \quad \Rightarrow \quad \frac{P}{T} = \frac{nR}{V}$$

$$\frac{dQ}{T} = nR \frac{dV}{V} + nc_V \frac{dT}{T}$$

$$\int_i^f \frac{dQ}{T} = nR \int_i^f \frac{dV}{V} + nc_V \int_i^f \frac{dT}{T}$$

$$\Delta S = nRLn \frac{V_f}{V_i} + nc_V Ln \frac{T_f}{T_i}$$

قانون دوم ترمودینامیک

اگر فرآیندی در یک دستگاه بسته رخ دهد :

برای فرآیند برگشت ناپذیر، آنتروپی افزایش می یابد

برای فرآیند برگشت پذیر، آنتروپی ثابت می ماند

$$\Delta S \geq 0$$

۱– ماشین گرمایی

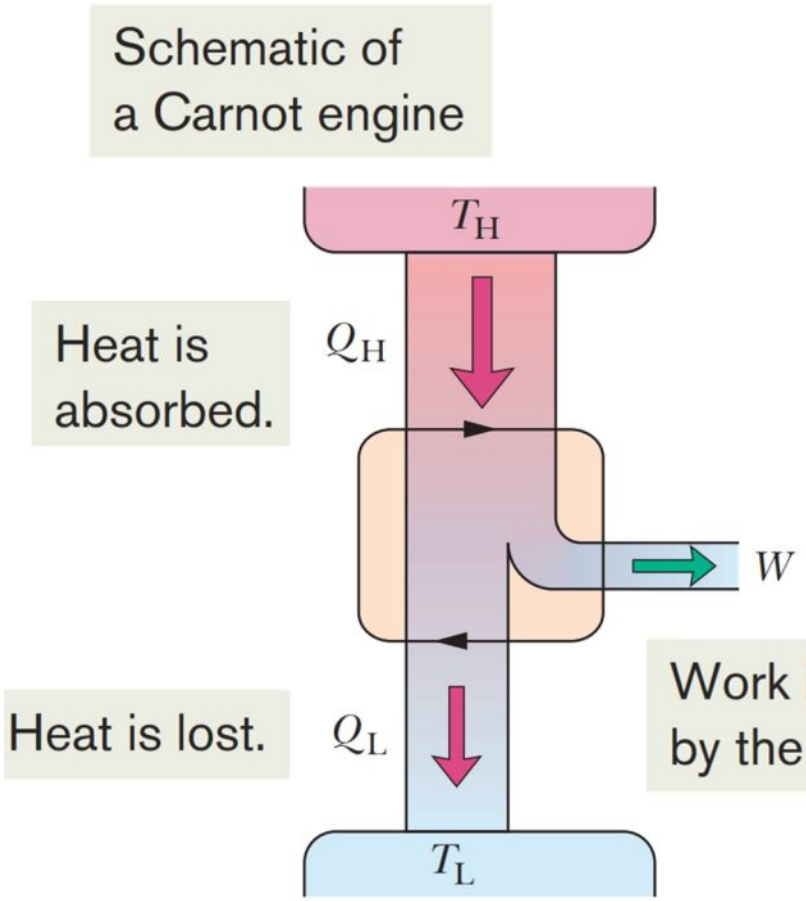
این نوع ماشین؛ انرژی را از محیط به صورت گرما می گیرد و کار مفید انجام می دهد

ماشین گرمایی شامل یک ماده کاری است که یک چرخه ترمودینامیکی را طی می نماید. مثلا:

- آب و بخار آب
- بنزین و هوا

این نوع ماشین گرما Q_H را چشمه گرم می گیرد و ضمن دادن گرمای Q_L به چشمه سرد، کار W را انجام می دهد

۱–۱– ماشین گرمایی کارنو



این ماشین یک ماشین آرمانی است که در آن:

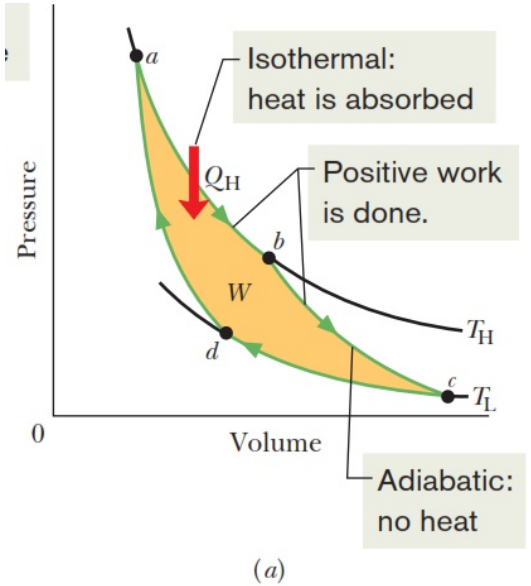
- تمام فرآیندها برگشت پذیر است
- و هیچ اتلافی ناشی از اصطکاک و تلاطم در آن نداریم
- بین دو چشمه گرم با دمای T_H و چسمه سرد با دمای T_L
- گرمای Q_H از چشمه گرم در دمای ثابت T_H گرفته می شود
- گرمای Q_L به چشمه سرد در دمای ثابت T_L داده می شود
- انجام کار

ماشین گرمایی کارنو (فرآیندها)

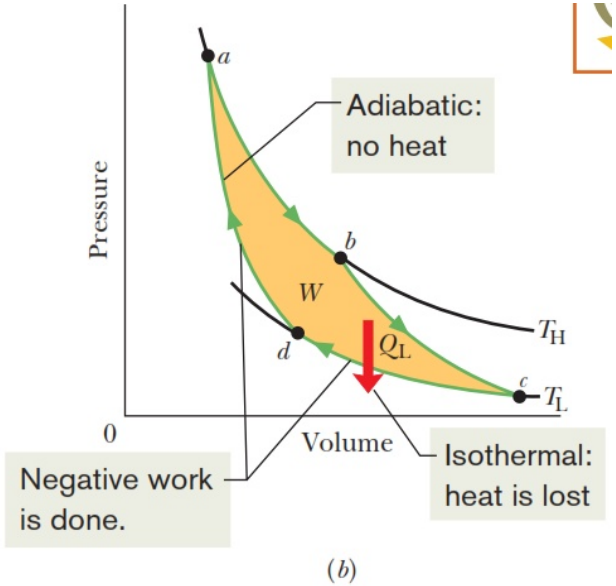
نمودار P-V ماشین کارنو

چرخه ساعتگرد شامل ترکیب فرآیندهای همدما و بی درو

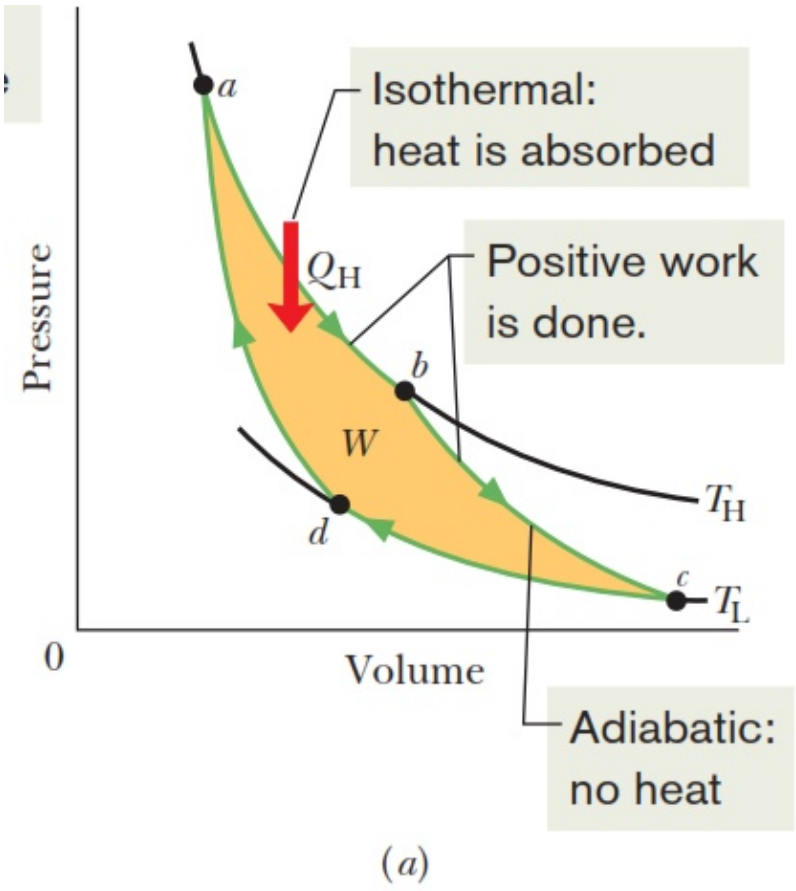
کار کل = مساحت داخل چرخه



(a)



(b)



(a)

: ab

انبساط همدما در دمای ثابت T_H

ماده کاری از چشمه گرم گرما می گیرد

$Q_H > 0$

در انبساط گاز سیستم کار مثبت انجام می دهد

$W > 0$

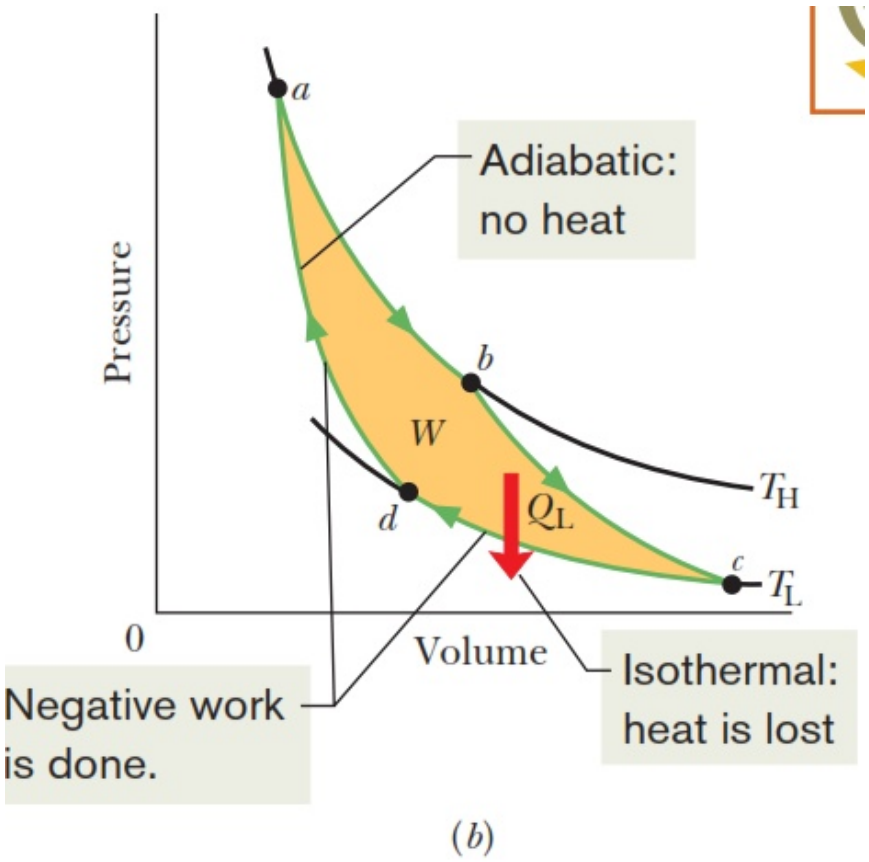
:bc

انبساط بی درو

$Q = 0$

در انبساط گاز سیستم کار مثبت انجام می دهد

$W > 0$



(b)

:cd

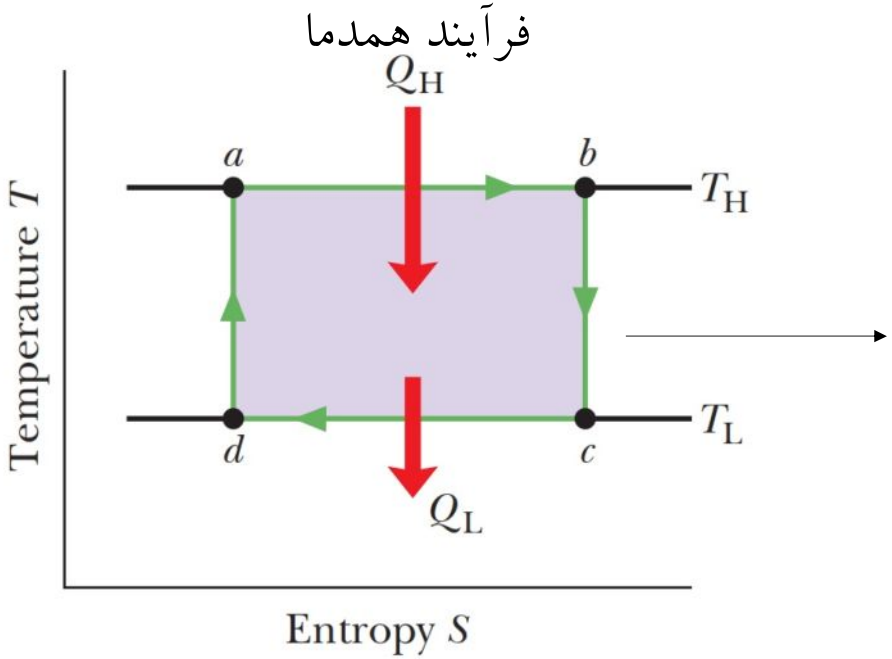
تراکم همدما در دمای ثابت T_L
ماده کاری به چشمه سرد گرما می دهد
$Q_L < 0$
در تراکم گاز سیستم کار منفی انجام می دهد
$W < 0$

:da

تراکم بی درو
$Q = 0$
در تراکم گاز سیستم کار منفی انجام می دهد
$W < 0$

ماشین گرمایی کارنو

نمودار T-S :



فرآیند بی درو

$Q = 0$

$\Delta S = 0$

محاسبه کار انجام شده توسط ماشین:

$$\Delta E = 0$$

$$\Delta E = Q - W = 0 \quad \Rightarrow \quad W = Q_t = |Q_H| - |Q_L|$$

$$W > 0 \quad \Rightarrow \quad |Q_H| - |Q_L| > 0 \quad \Rightarrow \quad |Q_H| > |Q_L|$$

ماشین گرمایی کارنو (محاسبه تغییر آنتروپی)

انتقال گرما در دو بخش از چرخه کارنو رخ می دهد:

فرآیند همدما در دمای T_H (ab) که در آن گرمای Q_H به سیستم داده می شود

فرآیند همدما در دمای T_L (cd) که در آن گرمای Q_L از سیستم گرفته می شود

$$\Delta S = \Delta S_H + \Delta S_L = \frac{|Q_H|}{T_H} - \frac{|Q_L|}{T_L}$$

$$\Delta S = 0$$

$$\frac{|Q_H|}{T_H} - \frac{|Q_L|}{T_L} > 0$$

$$T_H > T_L \qquad \rightarrow \qquad |Q_H| > |Q_L|$$

ماشین گرمایی کارنو (بازده ماشین)

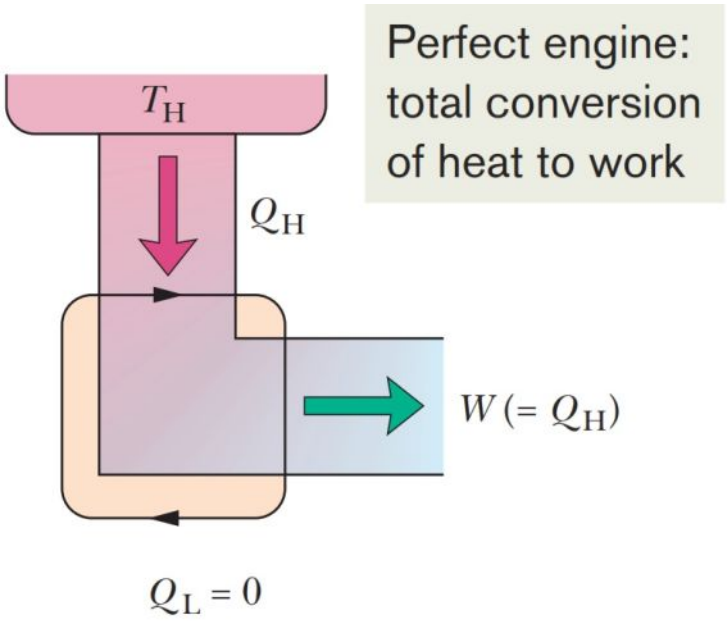
$$\text{بازده} = \frac{\text{انرژی خروجی از دستگاه به صورت کار}}{\text{انرژی داده شده به دستگاه به صورت گرما}}$$

$$\varepsilon = \frac{|W|}{|Q_H|} = \frac{|Q_H| - |Q_L|}{|Q_H|} = 1 - \frac{|Q_L|}{|Q_H|} \quad \Rightarrow \quad \varepsilon = 1 - \frac{T_L}{T_H}$$

$$\varepsilon = 1 \quad \rightarrow \quad \underbrace{T_L = 0 \qquad or \qquad T_H = \infty}_{\text{غیر ممکن}}$$

شکل دیگر قانون دوم ترمودینامیک

ممکن نیست هیچ رشته فرآیندی داشته باشیم که تنها نتیجه آن انتقال انرژی به صورت گرما از یک منبع گرمایی و تبدیل کامل آن به کار باشد



$$|Q_H| = |W|$$

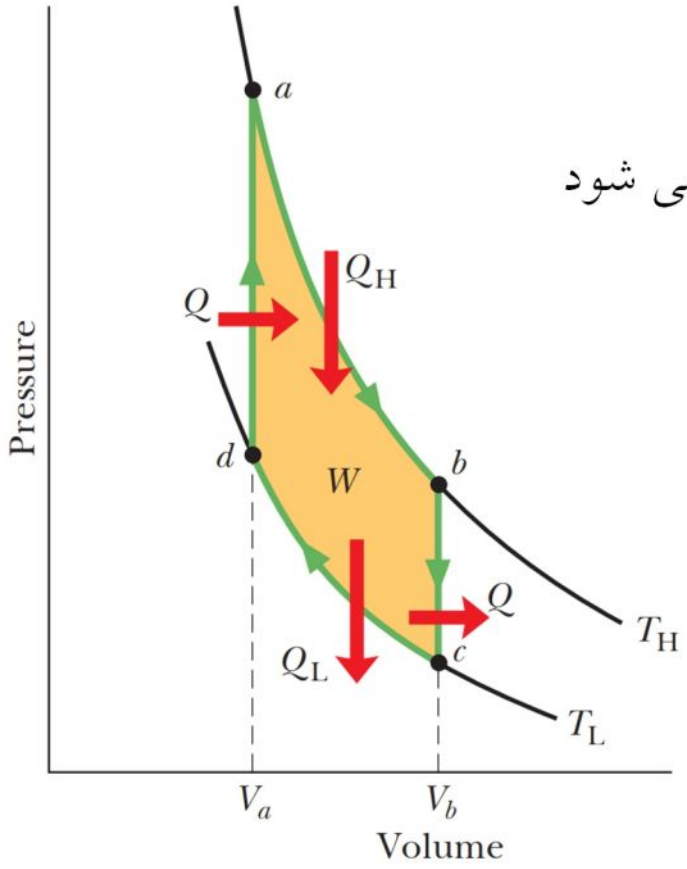
غیر ممکن

ماشین استرلینگ

ماشینی که بین دو چشمه گرم و سرد عمل می کند

این ماشین شامل فرآیندهای همدما و هم حجم می باشد

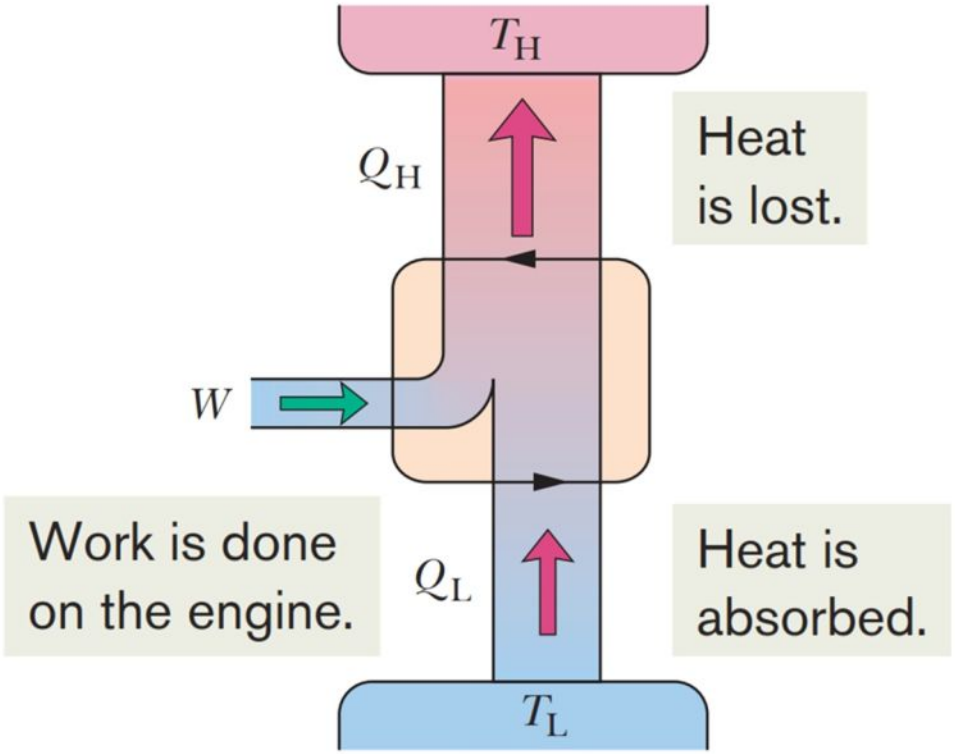
در فرآیندهای هم حجم هیچ کاری بین سیستم و محیط ردو بدل نمی شود



$$\varepsilon_{stirling} < \varepsilon_{carnot}$$

یخچال

وسیله ای است که با استفاده از کار در یک رشته فرآیندهای ترمودینامیکی پی درپی، انرژی از منبع در دمای پایین به منبع در دمای بالا منتقل می شود



انواع یخچال

* یخچال کارنو وارون ماشین گرمایی کارنو است

* یخچال آرمانی شامل فقط فرآیندهای برگشت پذیر و بدون اتلاف

یخچال (بازده)

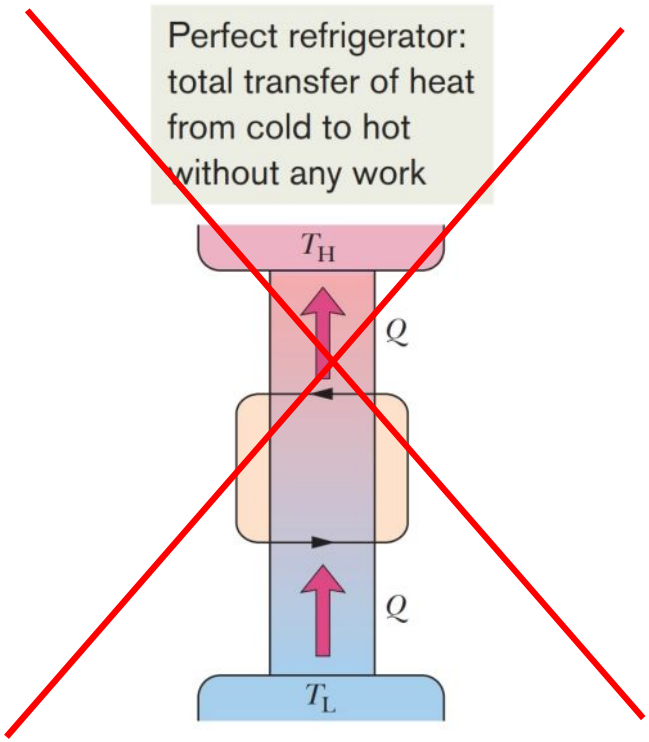
$$\text{بازده یا ضریب عملکرد} = \frac{\text{گرمای گرفته شده از چشمه سرد}}{\text{کار انجام شده}}$$

$$k = \frac{|Q_L|}{|W|} = \frac{|Q_L|}{|Q_H| - |Q_L|}$$

$$k = \frac{T_L}{T_H - T_L}$$

نکته

هیچ رشته فرآیندی نداریم که نتیجه آن انتقال کامل انرژی به صورت گرما از چشمه با دمای کمتر به چشمه با دمای بالاتر باشد



حتما باید توسط عامل خارجی کاری روی سیستم انجام شود

تا بتوان گرما را از چشمه سرد به گرم منتقل نمود