

The Second Law of Thermodynamics

در قانون اول مشخص شد که قانون بقای انرژی در سیستم های ترمودینامیکی به چه صورت عمل می کنند و به علاوه تغییرات کار و حرارت در یک سیستم چگونه به تعییر یک تابع حالت سیستم یعنی انرژی داخلی مربوط می شود اما برای پاسخ به برخی سوالات در مورد سیستم های ترمودینامیکی نیاز به قانون جدیدی است که در قالب قانون دوم بیان می شود

- در یک سیستم مقادیر کار و انرژی حرارتی تحت تاثیر چه عواملی هستند و مقادیر کار و حرارت به چه صورت در یک سیستم تغییر می کنند
- به عنوان مثال ماکزیمم کار قابل انجام توسط سیستم در حالتی که انتقال حرارت هم وجود دارد چقدر است
- یا
- چرا حرارت از جای گرم به جای سرد منتقل می شود

• دو حالت حدی

- $w = 0$ and $q = \Delta U'$
- $q = 0$ and $w = -\Delta U'$

• اما اگر

if $q \neq 0$ and $w \neq 0$,

• پرسش دیگری مطرح می شود

• آیا حدی برای میزان کاری که توسط سیستم انجام می شود وجود دارد

- برای پاسخ به این پرسش نیاز است تابع یا متغیری تعریف شود که طبیعت حاکم بر رفتار انرژی حرارتی و کار را مشخص کند.

- این تابع با معرفی مفهوم تابع حالت انتروپی و مفاهیم واکنش های بازگشت پذیر و بازگشت ناپذیر بیان می شود

Entropy •

- مفهوم انتروپی در این فصل از دو دیدگاه تعریف می شود

- 1- معیار بازگشت ناپذیری پروسه ترمودینامیکی

- 2- در حین بررسی بررسی خصوصیات یک سیستم بازگشت پذیر موتور حرارتی به صورت طبیعی کمیتی معرفی می شود که تمام خصوصیات یک تابع حالت ترمودینامیکی را دارد که این تابع انتروپی نامیده می شود.

- در انتهای فصل با معرفی انتروپی قانون دوم ترمودینامیک معرفی می شود که با تلفیق با قانون اول اساس توصیف رفتار ماده را تعیین می کند.

SPONTANEOUS OR NATURAL PROCESSES

- اگر سیستمی به حال خود رها شود دو عمل ممکن است انجام دهد
- 1- در حالت موجود باقی بماند
- 2- از وضعیت موجود به صورت خودبخودی به وضعیت جدید برود
- در حالت اول گفته می شود سیستم با محیط خود در تعادل است
- اگر سیستم در حالت تعادل نباشد به صورت خودبخود Spontaneous به سمت حالت تعادل پیش می رود

Spontaneous = without any external influence •

• حالت تعادل حالت سکون است حداقل در حالت ماکروسکوپی
و تنها در صورتی سیستم از حالت تعادل خارج می‌شود که
عاملی خارجی روی آن اثر کند

- حتی در سیستم های ترکیبی شامل سیستم اولیه و عامل خارجی، به صورت ساده به سمت تعادل جدید پیش می رود
- عملیاتی که شامل تغییر خودبخودی سیستم از حالت غیرتعادلی به حالت تعادلی است
- Natural or spontaneous process
- نامیده می شود

- از آنجایی که چنین پروسه ای نمی تواند بدون دخالت عامل خارجی و (بدون تغییر دائمی در عامل خارجی) به صورت معکوس انجام شود این عملیات بازگشت ناپذیر نامیده می شود

- Irreversible process

- Natural process

- Spontaneous

• مخلوط شدن گازها و انتقال حرارت در فرایند تفاوت

• مخلوط شدن دو گاز در محفظه متفاوت

● انتقال حرارت در تفاوت دمایی

- در این مثالها تجربیات مشترکی است که اجازه می دهد حالت تعادل بدون دانستن شرایط تعادل پیشگویی شود

- اما در سیستم های پیچیده پیشگویی حالت تعادل از تجربیات معمول ممکن نیست و شرایط حاکم بر تعادل برای محاسبه شرایط باید مشخص شود

- تعیین تعادل در ترمودینامیک اهمیت اساسی دارد زیرا با مشخص شدن حالت تعادل برای هر سیستم اجازه می دهد جهت تغییرات از حالت اولیه سیستم معلوم می شود
- مثال



- در ترمودینامیک تغییرات خودبخودی هیچ اطلاعاتی در مورد سرعت تغییرات نمی دهد مگر اینکه مانعی در برابر فرایند وجود نداشته باشد

- مثلاً هنگام واکنش فرایند به چه سمتی می رود یا اثر فرایندهای خارجی چیست ولی سرعت واکنش مشخص نیست

- هنگامی که یک سیستم دچار فرایند خودبخودی می شود که شامل انجام کار و انتقال حرارت می شود هنگامی که حمایت پیش می رود سیستم به حالت تعادلی می رسد و توانایی سیستم برای انجام عملیات خودبخودی یا انجام کار بیشتر کاهش می یابد
- وقتی سیستم به حالت تعادلی می رسد ظرفیت انجام کار سیستم تمام می شود

- در یک سیستم بسته (با انرژی ثابت داخلی) ظرفیت سیستم برای انجام کار بعد از رسیدن به تعادل تمام می شود.
- بنابراین بعد از رسیدن به حالت تعادل در یک عملیات خودبخودی انرژی در دسترس برای انجام کار به پایان می رسد

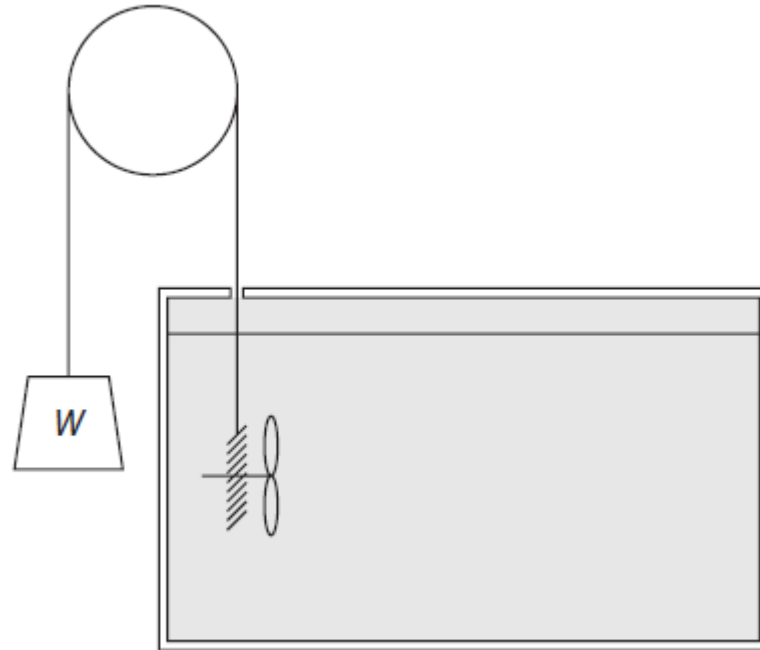
- خلاصه : بعد از رسیدن به تعادل در یک عملیات خودبخودی انرژی در دسترس سیستم برای انجام کار مفید به پایان می رسد = dissipation of energy

ENTROPY AND THE QUANTIFICATION OF IRREVERSIBILITY

- دو عملیات زیر را در نظر بگیرید
- ۱- تبدیل انرژی مکانیکی به حرارتی
- ۲- انتقال انرژی حرارتی از دمای بالا به دمای پایین

- در یک عملیات خود بخود که انرژی سیستم مصرف می شود درجه اتلاف انرژی در بین پرپسه های مختلف متفاوت است و می توان
- معیاری کمی برای درجه اتلاف یا درجه بازگشت ناپذیری ارائه داد

مثال



Lewis and Randall* considered the following three processes:

- Lewis and Randall سه عملیات زیر را در نظر گرفتند
- ۱- مخزن حرارتی در دمای T_2 است. وزنه پایین می آید و کار W انجام می دهد و انرژی حرارتی q تولید شده وارد مخزن حرارتی می شود
- ۲- مخزن حرارتی در دمای T_2 در تماس حرارتی با یک مخزن با دمای T_1 قرار می گیرد و اجازه انتقال حرارت از دمای T_2 به دمای T_1 داده می شود.
- ۳- مخزن حرارتی در سیستم در دمای T_1 قرار داده می شود. وزنه پایین می آید و کار W انجام می شود و انرژی حرارتی q تولید می شود

- هر یک از این سه پروسه بازگشت ناپذیر است و بنابراین اتلاف در سیستم رخ می دهد ولی چون عملیات در حالت ۳ برابر جمع عملیات ۱ و ۲ است و بنابراین می توان گفت که عملیات ۳ درجه بازگشت ناپذیری بالاتری دارد
- بررسی این عملیات ها نشان می دهد که حرارت جابجا شده و تفاوت دما وابسته است

- در مقایسه بین عملیات ۱ و ۳ مقدار کمیت q/T_2 کوچک تر از q/T_1 است بنابراین کمیت q/T می تواند به عنوان معیار بازگشت ناپذیری عملیات در نظر گرفته شود
- این کمیت افزایش میزان انتروپی است .
- بنابراین: در سیستم ارائه شده که عملیات بازگشت ناپذیر انجام می شود که باعث انتقال انرژی حرارتی q در دمای ثابت T شود در اینصورت انتروپی تولید شده بوسیله سیستم

$$\Delta S' = \frac{q}{T} > 0 \quad (3.1)$$

- این مقدار در حالتی که دمای مخزن پایین تر است بزرگتر است.
- بنابراین افزایش انتروپی در واقع میزان درجه بازگشت ناپذیری عملیات است

REVERSIBLE PROCESSES

- چون درجه بازگشت ناپذیری به مسیر وابسته است می توان عملیات طوری انجام شود که درجه بازگشت ناپذیری به کمترین مقدار خود برسد
- کمترین حد این تغییر در حالتی است که عملیات به صورت بازگشت پذیر انجام شود و اتلاف انرژی صورت نمی گیرد
- اگر عملیات بازگشت پذیر باشد مفهوم خودبخودی قابل کاربرد نیست زیرا در عملیات خودبخوی سیستم بدون دخالت خارجی انجام می شود

ILLUSTRATION OF REVERSIBLE AND IRREVERSIBLE PROCESSES

- در این بخش دو عملیات ارائه شده است
- REVERSIBLE IDEABATIC EXPANSION OF IDEAL GAS

- FREE EXPANSION OF IDEAL GAS
- چون گاز ایده آل هست انرژی داخلی سیستم تغییر نمی کند
چون دما ثابت است ولی تفاوت دو حالت به بازگشت ناپذیری
دو عملیات مربوط می شود

- در عملیات اول کار انجام می شود و در عملیات دوم کار انجام نمی شود و

• خواهیم دید انتروپی هستی ثابت است $(\Delta S'_{\text{total}} = 0)$.

• و در عملیات دوم انتروپی افزایش می یابد.
 $(\Delta S'_{\text{total}} > 0)$.

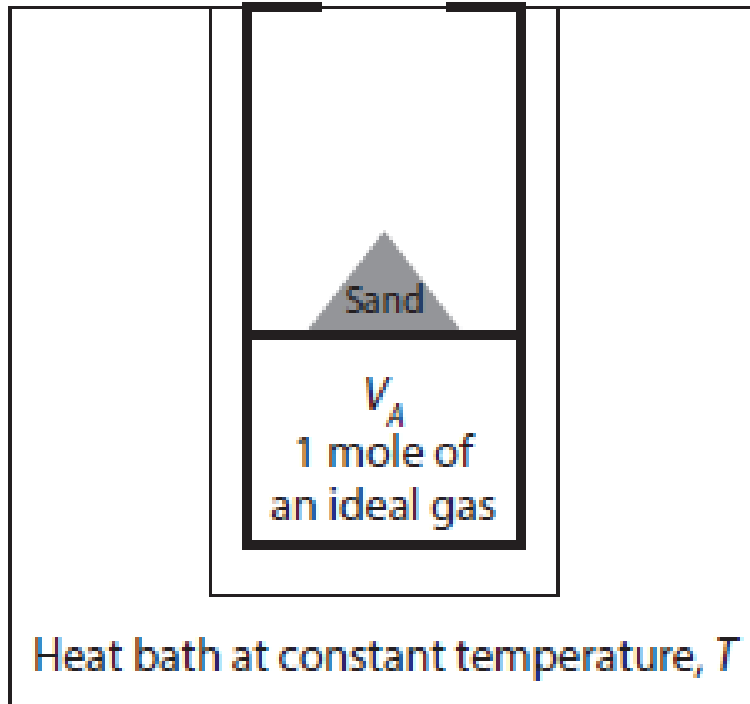
•

The Reversible Isothermal Expansion of an Ideal Gas

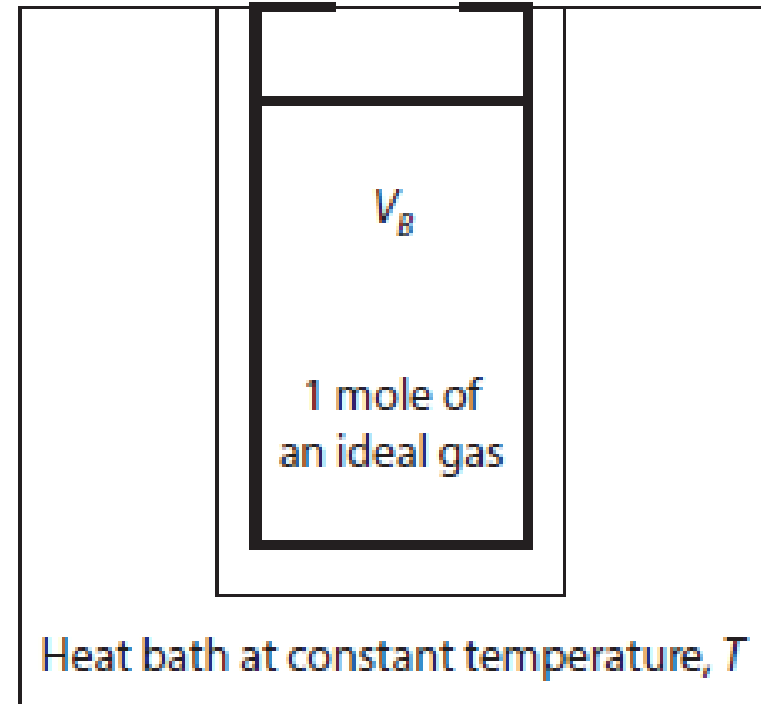
- با تغییرات کوچک در فشار سیستم حجم زیاد می شود ولی تغییرات حجم به گونه ای است که همواره تعادل برقرار است

$$\Delta U = q - w$$

$\Delta U = 0$, and thus, $q = \bar{w}$; †



(a)



(b)

$$w_{\text{rev}} = \int_{V_A}^{V_B} P dV = \int_{V_A}^{V_B} \frac{RT dV}{V} = RT \ln \frac{V_B}{V_A}$$

- انتقال انرژی حرارتی از مخزن حرارتی باعث تغییر انتروپی سیستم می شود

$$\Delta S_{\text{gas}} = S_B - S_A = \frac{q_{\text{rev}}}{T} = \frac{w_{\text{rev}}}{T} = R \ln \frac{V_B}{V_A}$$

which is also a positive quantity.

• تغییر در انتروپی مخزن

$$\Delta S_{\text{heat reservoir}} = -\frac{q}{T} = -\Delta S_{\text{gas}} = R \ln \frac{V_A}{V_B} < 0$$

$$\Delta S_{\text{total}} = \Delta S_{\text{gas}} + \Delta S_{\text{reservoir}} = 0 \quad (3.2)$$

- برای عملیات بازگشت پذیر تغییر انتروپی هستی صفر است و انتروپی تولید نمی شود

The Free Expansion of an Ideal Gas

- انبساط آزاد در برابر فشار صفر خارجی است و حجم افزایش می یابد. شرایط نهایی یکسان و دما ثابت است.

- در این حالت کار صفر است.

- چون انتروپی تابع حالت است تغییر در انتروپی برای گاز برای افزایش حجم آزاد مانند انبساط همدم است

$\Delta U = 0$ and $w = 0$, which by the First Law means that $q = 0$:

$$\Delta S_{\text{gas}} = S_B - S_A = R \ln \frac{V_B}{V_A}$$

• چون انرژی حرارتی مخزن را ترک نمی کند

$$\Delta S_{\text{reservoir}} = 0$$

$$\Delta S_{\text{total}} = \Delta S_{\text{gas}} + \Delta S_{\text{reservoir}} = \Delta S_{\text{gas}} = R \ln \frac{V_B}{V_A}$$

• در حالت انبساط آزاد انتروپی هستی افزایش می یابد

$$(\Delta S_{\text{total}} > 0).$$

FURTHER DIFFERENCES BETWEEN REVERSIBLE AND IRREVERSIBLE EXPANSION

- در حالت عملیات بازگشت پذیر اشاره شده ماکزیمم مقدار کار تولید می شود و تغییر انرژی سیستم صفر است

- For the reversible isothermal expansion case, $q_{rev} = w_{max}$.

- در اینحالت کار ماکزیمم است و ماکزیمم مقدار انتقال حرارت به سیستم از گاز به مخزن صورت می گیرد ولی تغییرات انرژی کل صفر است

- در حالت بازگشت ناپذیر کار برابر صفر است بنابراین در حالات واقعی

$$0 \leq w \leq w_{\max}$$

$$0 \leq w \leq w_{\max}$$

$$0 \leq q \leq q_{\text{rev}}$$

$$0 \leq \Delta S_{\text{total}} \leq \frac{q_{\text{rev}}}{T}$$

$\Delta S_{\text{total}} = 0$ when the process is reversible.

$\Delta S_{\text{total}} > 0$ when the process is irreversible

- ماکزیم مقدار تولید انتروپی در شرایط ایجاد می شود که پروسه کاملاً بازگشت ناپذیر باشد.

- باید توجه کرد که تفاوت انتروپی بین حالت اولیه و نهایی به مسیر بستگی ندارد
- پس هنگامی سیستم از حالت A به B می رود

$$\Delta S = S_B - S_A = \frac{q}{T} + \Delta S_{\text{irr}} \quad (3.4a)$$

$$= \frac{q_{\text{rev}}}{T} \quad (3.4b)$$

- از انجایی که تغییر در انتروپی تنها بوسیله تغییر در حرارت منتقل شده در دمای T در پروسه قابل اندازه گیری است بنابراین اندازه گیری تغییرات انتروپی تنها برای سیستم های بازگشت پذیر امکان دارد

COMPRESSION OF AN IDEAL GAS

Reversible Isothermal Compression

- در اینحالت انتروپی ایجاد نمی شود بلکه از گاز به منبع منتقل می شود

• در اینحالت تغییرات انرژی داخلی صفر است

$$w_{\max} = q_{\text{rev}}$$

$$w_{\max} = \int_{V_B}^{V_A} PdV = \int_{V_B}^{V_A} \frac{RTdV}{V} = RT \ln \frac{V_A}{V_B}$$

- چون حجم کم شده کار منفی است و کار روی گاز انجام شده است و تغییرات انتروپی گاز برابر است با

$$\Delta S_{\text{gas}} = \frac{q_{\text{rev}}}{T} = \frac{w_{\text{max}}}{T} = R \ln \frac{V_A}{V_B}$$

- چون عملیات بازگشت پذیر است و تغییر در انتروپی کل صفر است

$$\Delta S_{\text{heat reservoir}} = -\Delta S_{\text{gas}} = R \ln \frac{V_B}{V_A} > 0$$

THE ADIABATIC EXPANSION OF AN IDEAL GAS

$$q = 0 \bullet$$

$$PV^\gamma = \text{constant}$$

$$P_A/T_A = P_B/T_B \bullet$$

$$P_B < P_A \bullet$$

- عملیات بازگشت پذیر است اتلاف انرژی نداریم و چون انتقال انرژی حرارتی وجود ندارد پس تغییر در انرژی داخلی گاز صفر است بنابراین

- تمامی تغییرات رخ داده در این فرایند آدیاباتیکی در گاز ایده آل صفر است و این پروسه اصطلاحاً عملیات
- Isentropic است و در تمامی حالات در سیستم سیستم از یک سری وضعیت های تعادلی با انتروپی یکسان عبور می کند و برای عملیات reversible adiabatic expansion کار ماکزیمم بوده و

$$\Delta U = -W_{\max}$$

$$w = \int_{V_A}^{V_B} PdV \text{ and } PV^\gamma = \text{constant (call it K)}$$

$$w = K \int_{V_A}^{V_B} V^{-\gamma} dV = \frac{KV^{-\gamma+1}}{(-\gamma+1)} \Bigg|_{V_A}^{V_B} = \frac{PV}{(-\gamma+1)} \Bigg|_{P_A V_A}^{P_B V_B} = \frac{R(T_B - T_A)}{1 - \gamma}$$

$$w = \frac{3}{2} R(T_A - T_B)$$

- چون کار بوسیله گاز انجام شده پس گاز سرد می شود و تغییر در انرژی داخلی سیستم و

$$\Delta U = \int_{T_A}^{T_B} c_v dT = \frac{3}{2} R(T_B - T_A) = -w$$

• یعنی انرژی داخلی گاز به اندازه کار انجام شده کاهش می یابد

which is negative. The internal energy of the gas decreased by the amount of work that the gas performed.

- اگر گاز به حالت تعادلی اولیه برگردانده شود PA-TA و سپس فشار به صورت ناگهانی به PB کاهش یابد عملیات به صورت تعادلی نیست و خارج از سطح تعادلی P-V-T انجام می شود. در اینحالت انبساط گاز به صورت بازگشت ناپذیر انجام می شود

- چون انبساط بازگشت ناپذیر است اتلاف انرژی صورت می گیرد و چون سیستم آدیاباتیک است انرژی حرارتی تولیدی به علت اتلاف انرژی داخلی در سیستم باقی مانده و باعث افزایش دمای نهایی سیستم می شود
- بنابراین TB از TA بزرگتر است.
- بنابراین حالت نهایی سیستم بعد از فرایند باگشت پذیر و بازگشت ناپذیر متفاوت است

- فرایند آدیباتیک مسیر PV را دنبال نمی کند و انتروپی تولیدی در این پروسه تفاوت انتروپی بین انتروپی حالت اولیه و نهایی است و البته حالت نهایی تابع درجه بازگشت پذیری پروسه است

- برای یک کاهش فشار مشخص در سیستم، هر چه درجه بازگشت ناپذیری سیستم بالاتر باشد دمای نهایی و انرژی داخلی سیستم بالاتر است و افزایش انتروپی بیشتر است.

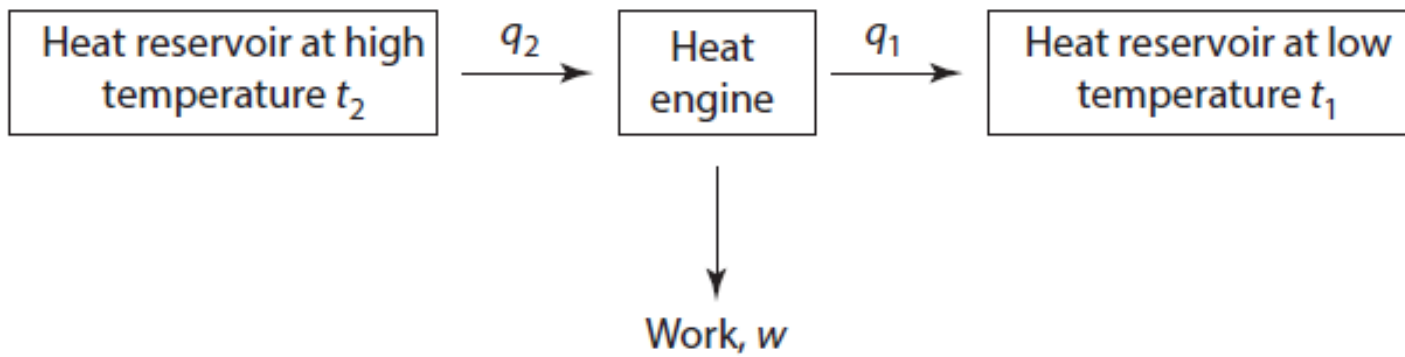
- بنابراین در فرایند انبساط آدیاباتیکی بازگشت ناپذیر، کار انجام شده بوسیله گاز هنوز برابر کاهش انرژی داخلی است (قانون اول) اما کاهش در انرژی داخلی کمتر از حالت افزایش حجم بازگشت پذیر است که به علت ایجاد انرژی حرارتی در گاز در اثر اتلاف است

- اصول زیر تا کنون مورد ارائه شد
- 1- انتروپی تابع حالت است
- 2- در یک سیستم بازگشت پذیر انتروپی تولید نمی شود و انتروپی از یک قسمت به قسمت دیگر منتقل می شود.
- 3- انتروپی کل هستی با انجام عملیات بازگشت ناپذیر افزایش می یابد.
- 4- برای تمام عملیتهای انجام شده انتروپی هستی زیاد می شود یا ثابت می ماند. انتروپی کل هستی هرگز کاهش نمی یابد
- 5- برای تمام عملیات های توان نوشت

$$\Delta S'_{\text{system}} = q/T + \Delta S'_{\text{irr}} \text{ and } q \leq q_{\text{rev}}$$

THE PROPERTIES OF HEAT ENGINES

- مفهوم انتروپی به عنوان یک تابع حالت حین بررسی رفتار موتورهای حرارتی ارائه شد
- موتور حرارتی : وسیله ای که انرژی حرارتی را به کار تبدیل می کند
- در سال 1798 رامفورد متوجه شد که در حین کار یک موتور حرارتی مقداری انرژی باید از منبع با دمای بالا به دمای پایین منتقل شود شکل



• قانون اول

First Law gives

$$\Delta U' = q_2 - q_1 - w$$

- موتور بخار در واقع نوعی موتور حرارتی است. در موتور بخار، یک بخار فوق گرم به سیلندر وارد می شود و بوسیله انبساط بر ضد پیستون موجود کار انجام می دهد. در نتیجه انبساط دمای بخار کاهش می یابد و در پایان عملیات بخار سرد شده به اتمسفر (منبع سرد تخلیه می شود).

- یک چرخ طیار پیستون مکان اولیه باز می گرداند و بنابراین سیکل عملیات را پایان می دهد و برای سیکل بعدی آماده می شود

The efficiency of a heat engine is given by

$$\text{Efficiency} = \eta = \frac{\text{work obtained}}{\text{energy input}} = \frac{w}{q_2}$$

- فاکتورهای موثر بر بازده این عملیات در سال 1824
بوسیله کارنو بررسی شد و از یک عملیات سیکلی برای
این منظور استفاده کرد

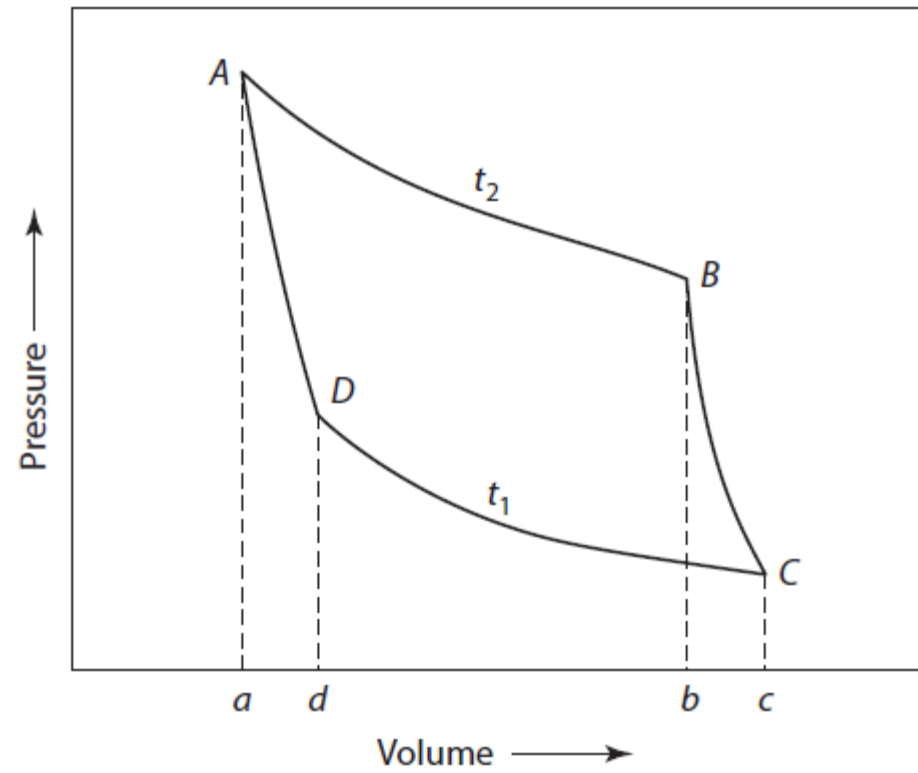


(Nicolas Léonard Sadi Carnot, 1796–1832),

- A-B: حرارت q_2 به صورت همدمما و بازگشت پذیر از منبع حرارتی در دمای T_2 به ماده ترمودینامیکی منتقل می شود و باعث افزایش حجم می شود

- Reversible adiabatic expansion

- در اینحالت کار انجام شده برابر مساحت $Abba$ است



A pressure vs. volume depiction of a Carnot cycle.

- reversible adiabatic expansion :B-C
- در این حالت گاز منبسط می شود از B به C و در نتیجه دمای آن به t_1 کاهش می یابد و کار انجام شده BC_{cb}

- Reversible isothermal compression:C-D
- انرژی حرارتی q_1 به صورت ایزوترمال و بازگشت پذیر از ماده ترمودینامیکی به منبع حرارتی در دمای t_1 منتقل می شود و کار انجام شده روی ماده ترمودینامیکی برابر DC_{cd}

- در مرحله D-A Reversible adiabatic compression
- ماده ترمودینامیک به صورت بازگشت پذیر از دمای t_1 به دمای t_2 منقبض می شود
- $W_4 = ADda$

• د رحین عملیات سیکلی

• کار کل : $w = w_1 + w_2 + w_3 + w_4 = ABCD$

• انرژی حرارتی $q = q_2 - q_1$:

$$q = q_2 - q_1$$

$$w = w_1 + w_2 - w_3 - w_4$$

$$\Delta U' = 0,$$

$$\sum q_i = \sum w_i$$

$$q_2 - q_1 = \sum w_i \equiv w$$

The efficiency of this cyclic process (which is known as a *Carnot cycle*) is given by

$$\text{Efficiency} = \eta = \frac{w}{q_2} = \frac{q_2 - q_1}{q_2} = 1 - \frac{q_1}{q_2}$$

- این معادله نشان می دهد که در یک سیکل کارنو ایده آل تمام عملیات ها بازگشت پذیر است و بازده کمتر از یک است زیرا انرژی q_1 تلف می شود

- در ادامه بررسی می شود که این سیکل بالاترین بازده را دارد .
- به عنوان مثال موتور حرارتی را در نظر بگیرید که بین دمای t_1 و t_2 کار می کند و فرض کنیم این موتور بازده بالاتری داشته باشد.
- بازده بالاتر به دو صورت ممکن است ایجاد شود

1- حرارت q_2 یکسانی از منبع حرارتی در دمای t_2 گرفته شود و کار بیشتری انجام شود: $w' > w$ که در اینحالت $W' > W$ بنابراین موتور دوم انرژی حرارتی پایین تری به منبع حرارتی سرد در دمای t_1 منتقل می شود $q_1' < q_1$

$$w' > w \quad q' < q.$$

2- کار یکسانی توسط سیستم انجام شود ولی حرارت کمتری از منبع گرم دریافت شود و بنابراین باز هم حرارت کمتری به منبع سرد منتقل ، $q_1' < q_1$. $q_2' < q_2$.

- حال در نظر بگیرید که موتور دوم در جهت روبه جلو و موتور اول در جهت عکس فعالیت کند یعنی به صورت heat pump

- بنابراین برای موتور اول که در جهت معکوس عمل می کند

$$w' = q_2 - q_1$$

- برای موتور اول که در جهت معکوس عمل می کند

$$-w = -q_2 + q_1$$

- جمع دو عملیات $(w' - w) = (q_1 - q'_1)$

$$(w' - w)$$

- می شود. این معادله بیان می کند که مقدار کار
- از مقدار انرژی حرارتی $(q_1 - q'_1)$ به دست آمده است بدون هیچ تعییردیگر در سیستم
- اگر چه این موضوع قانون اول ترمودینامیک را نقض نمی کند ولی در تضاد با تجربیات بشری است و
- Prepetual machine of second kind نامیده می شود یعنی
- حرارت بدون ایجاد تغییری در سایر اجزا به کار تبدیل می شود یعنی تولید انرژی از هیچ

- از پروسه 2 می توان نتیجه گرفت که

- موتور دوم در جهت مستقیم عمل می کند

$$w = q'_2 - q'_1.$$

- برای موتور اول که در جهت معکوس عمل می کند

$$-w = -q_2 + q_1$$

- مجموع دو عملیات :

$$q'_2 - q_2 = q_1 - q'_1 = q$$

- یعنی انرژی حرارتی از دمای پایین به دمای بالا منتقل شده است بدون هیچ تغییری در سیستم
- این معادل انتقال خودبخودی انرژی حرارتی از دمای پایین به دمای بالا است که در تضاد واضح با تجربیات بشری است

spontaneous transfer of thermal energy up a temperature gradient

- این دو بحث گذشته به دو جمله اولیه برای قانون دوم ترمودینامیک منجر شد

- در یک عملیات سیکلی غیر ممکن است که انرژی حرارتی از منبع گرم به منبع سرد منتقل شود و آن را به حرارت تبدیل کند بدون اینکه در حین عملیات حرارت به منبع سرد منتقل شود

Kelvin & plank statement •

1. It is impossible, by means of a cyclic process, to transfer thermal energy from a hot reservoir and convert it to work without, in the same process, transferring thermal energy to a cold reservoir. This is known as the *principle of Kelvin and Planck* (Lord Kelvin, aka William Thomson, 1824–1907, and Max Karl Ernst Ludwig Planck, 1858–1947).

- 2- غیر ممکن است انرژی حرارتی از منبع گرم به منبع سرد منتقل شود دون اینکه که در جین عملیات کاری انجام شود یا بدون اینکه مقداری انرژی حرارتی به کار تبدیل شود

Clausius statement •

2. It is impossible to transfer thermal energy from a cold to a hot reservoir without, in the same process, converting a certain amount of work to thermal energy. This is the *principle of Clausius* (Rudolf Julius Emanuel Clausius, 1822–1888).

- این دو جمله با هم معادل هستند اگر یکی نادرست باشد دیگری نیز نادرست است.

THE THERMODYNAMIC TEMPERATURE SCALE

- بحث گذشته نشان می دهد که تمام سیکل های کارنو بالاترین بازده ممکن را در شرایطی که دمای بالا و پایین یکسان هستند دارد

$$\text{Efficiency} = \eta = \frac{q_2 - q_1}{q_2} = f'(t_1, t_2) = 1 - \frac{q_1}{q_2}$$

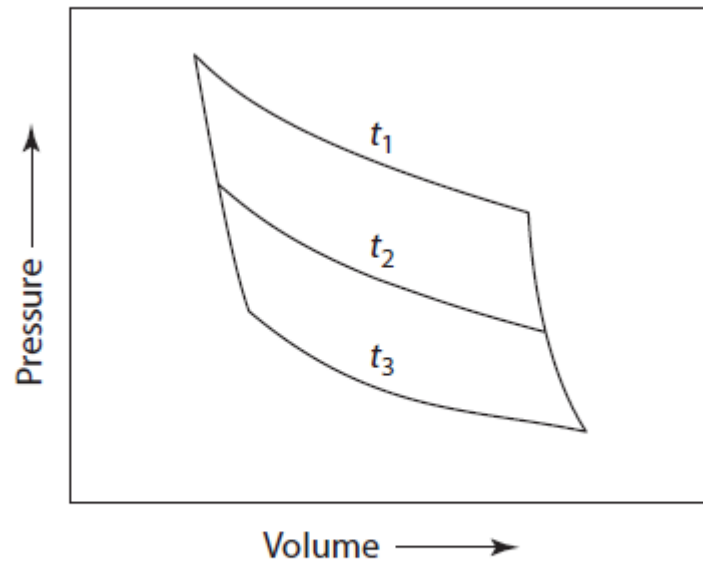
$$\frac{q_1}{q_2} = f(t_1, t_2)$$

- حالا شکل 3-5 را در نظر بگیرید که سیکل کارنو در بین دماهای مختلفی را نشان می دهد

$$\frac{q_1}{q_2} = f(t_1, t_2)$$

$$\frac{q_2}{q_3} = f(t_2, t_3)$$

$$\frac{q_1}{q_3} = f(t_1, t_3)$$



Carnot cycles operating between t_1 and t_2 , t_1 and t_3 , and t_2 and t_3 .

$$\left(\frac{q_1}{q_3}\right) \times \left(\frac{q_3}{q_2}\right) = \frac{f(t_1, t_3)}{f(t_2, t_3)} = \frac{q_1}{q_2} = f(t_1, t_2)$$

• چون $f(t_1, t_2)$ مستقل از t_3 است و

$$f(t_1, t_3) = \frac{F(t_1)}{F(t_3)}$$

$$f(t_2, t_3) = \frac{F(t_2)}{F(t_3)}$$

• یعنی $f(t_1, t_2)$ فقط تابع t_1 و t_2 است پس

$$\frac{q_1}{q_2} = \frac{F(t_1)}{F(t_2)}$$

• کلوین پیشنهاد داد که فرم احتمالی برای این توابع به صورت زیر باشد

$$\frac{q_1}{q_2} = \frac{T_1}{T_2}$$

• در اینحالت بازده سیکل کارنو برابر است با

$$\text{Efficiency} = \frac{q_2 - q_1}{q_2} = \frac{T_2 - T_1}{T_2} = 1 - \frac{T_1}{T_2} \quad (3.5)$$

- این موضوع به عنوان *absolute thermodynamic scale of temperature*
- تعریف شد به صورتی که از ماده کار (working substance) مستقل است
- می توان دید که صفر این مقیاس دمایی (دمای منبع سرد)، که بازده سیکل کارنو 100 درصد باشد.

- این مفهوم مشابه صفر مطلق است که در فصل اول تعریف شد
- این موضوع می تواند به این صورت ثابت شود که فرض کنیم ماده کار سیکل کارنو گاز ایده آل باشد در اینصورت

State A to state B. Reversible isothermal expansion at t_2 :

$$\Delta U = 0$$

$$q_2 = w_1 = Rt_2 \ln\left(\frac{V_B}{V_A}\right)$$

State B to state C. Reversible adiabatic expansion:

$$q = 0$$

$$w_2 = -\Delta U = -\int_{t_2}^{t_1} c_v dT$$

State C to state D. Reversible isothermal compression at t_1 :

$$q_1 = w_3 = Rt_1 \ln \left(\frac{V_D}{V_C} \right)$$

State D to state A. Reversible adiabatic compression:

$$q = 0$$

$$w_4 = - \int_{t_1}^{t_2} c_v dT$$

The total work done on the gas = $w = w_1 + w_2 + w_3 + w_4$

$$= Rt_2 \ln\left(\frac{V_B}{V_A}\right) - \int_{t_2}^{t_1} c_v dT + Rt_1 \ln\left(\frac{V_D}{V_C}\right) - \int_{t_1}^{t_2} c_v dT$$

The thermal energy transferred from the hot reservoir $= q_2 = Rt_2 \ln\left(\frac{V_B}{V_A}\right)$.

It can be shown

$$\frac{V_B}{V_A} = \frac{V_C}{V_D}$$

$$w = R(t_2 - t_1) \ln\left(\frac{V_B}{V_A}\right)$$

$$\text{Efficiency} = \eta = \frac{w}{q_2} = \frac{(t_2 - t_1)}{t_2} = 1 - \frac{T_1}{T_2}$$

Finally,

$$\text{Efficiency} = \eta = \frac{w}{q_2} = \frac{(t_2 - t_1)}{t_2} = 1 - \frac{T_1}{T_2}$$

- که مشابه معادله 3-5 است.
- یعنی absolute thermodynamic temperature همانند ideal gas temperature scale است.

THE SECOND LAW OF THERMODYNAMICS

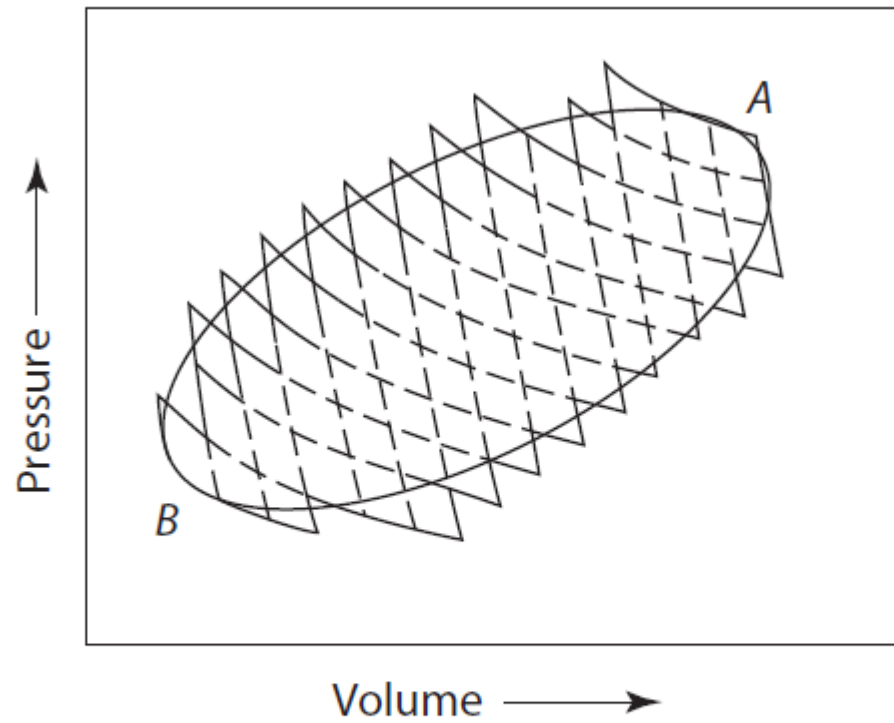
• معادله

$$\frac{q_2 - q_1}{q_2} = \frac{T_2 - T_1}{T_2}$$

• می تواند به صورت زیر نوشته شود

$$\frac{q_2}{T_2} - \frac{q_1}{T_1} = 0 \quad (3.6)$$

- هر عملیات سیکلی می تواند به چندین سیکل کارنو شکسته شود (شکل 3-6)
- در مسیر ABA در جهت عقربه ای ساعت، کار انجام شده بوسیله سیستم برابر مساحت محصور بوسیله مسیر لوپ است.
- این لوپ می تواند به صورت نسبتاً دقیق بوسیله تعدادی از شیکل های کارنو که در شکل نشان داده شده . بوسیله معادله 3-6 تخمین زده شود



A cyclic process broken down into a large number of Carnot cycles.

$$\sum \frac{q_i}{T_i} = 0$$

• در اینحالت

- حرارت ورودی به سیستم مثبت و حرارت خروجی از سیستم منفی است
- مسیر زیگ زاگ نشان داده شده در شکل می تواند طوری تنظیم شود که سیکل کارنو بر مسیر حلقه ABA منطبق شود
- به چه صورت؟
- اگر از سیکل‌های کارنو بسیار کوچکتر و کوچکتر استفاده شود در حالت حدی می تواند در مسیر حلقه منطبق شود و این از لحاظ ریاضی مجموع می تواند با انتگرال جایگزین شود

$$\oint \left(\frac{\delta q_i}{T} \right)_{\text{rev}} = 0$$

- صفر شدن انتگرال سیکلی نشان میدهد که انتگرال، در واقع مربوط به یک مشتق کامل است که یعنی مربوط به یک تابع حالت می باشد. این تابع انتروپی نامیده شد و

$$dS' = \frac{\delta q}{T} \quad (3.7)$$

- δq انرژی حرارتی بسیار کوچک که وارد سیستم شده یا از آن خارج می شود.
- اگر حرارت به سیستم منتقل شود انتروپی زیاد می شود و برعکس آن کاهش می یابد

• برای حلقه ABA:

For the loop ABA ,

$$\oint dS' = 0 = \int_A^B dS' + \int_B^A dS' = (S_B - S_A) + (S_A - S_B) = 0$$

- باید تاکید شود که q در معادله 3-7 انرژی حرارتی منتقل شده به صورت بازگشت پذیر است

$$dS' = \frac{\delta q_{\text{rev}}}{T} \quad (3.8)$$

- چون این معادله برای سیکل کارنو به دست آمد که عملیاتها به صورت بازگشت پذیر انجام شد

- در یک فرایند سیکلی تغییرات انتروپی صفر است زیرا
- کاهش در انتروپی منبع گرم q_2/T_2 ,
- افزایش در انتروپی منبع سرد q_1/T_1 ,
- و چون ایندو مساوی هستند پس در فرایند بازگشت پذیر

$$\Delta S'_{\text{total}} = 0.$$

The Second Law of Thermodynamics can thus be stated as follows:

- قانون دوم ترمودینامیک به صورت زیر بیان می شود
- 1- افزایش درانتروپی سیستم که حرارت به صورت از خارج یا اضافه می شود برابر است با بازگشت پذیر

$$dS' = \frac{\delta q_{\text{rev}}}{T} \quad (3.8)$$

- و S تابع حالت است.

- 2- انتروپی سیستم آدیاباتیکی هرگز کاهش نمی یابد
- - انتروپی در حین فرایند بازگشت ناپذیر افزایش می یابد
- - انتروپی در حین فرایند بازگشت پذیر ثابت باقی می ماند
- - اگر سیستم در حالت تعادل باشد انتروپی ثابت می ماند

• برای تغییرات کوچک حالت سیستم آدیاباتیکی

$$\sum dS'_i \geq 0$$

(3!)

- یعنی اگر تغییرات جزئی حالت بازگشت پذیر باشد مجموع تغییرات انتروپی تمام اجزاء سیستم که در تماس حرارتی با هم هستند صفر است و در صورتی که تغییرات بازگشت ناپذیر بزرگتر از صفر است باشد

$$\sum_i dS'_i = dS'_{\text{irr}} \quad (3.10)$$

- انتروپی کل ایجاد شده به ازای عملیات جزئی بازگشت ناپذیر

$$dS'_{\text{irr}}$$

•

MAXIMUM WORK

- برای تغییرات حالت از A به B
- قانون اول بیان می کند که

$$U'_B - U'_A = q - w$$

- سوال این است که : آیا حد ماکزیمم برای مقدار کار انجام شده بوسیله سیستم در حین تغییر حالت وجود دارد؟
- همان طور که قبلا گفته شد قانون اول ترمودینامیک صحبتی در مورد میزان حرارت و کار در حین پروسه نمی دهد.
- در بخش قبل متوجه شدیم که مقادیر q و w به درجه بازگشت ناپذیری مسیر عملیات وابسته است.
- قانون دوم حدی برای ماکزیمم کار قابل انجام توسط سیستم و یا حرارت جذب شده بوسیله سیستم تعریف می کند

$$dS'_{\text{system}} = \frac{\delta q}{T} + dS'_{\text{irr}}$$

and, from the First Law,

$$\delta q = dU'_{\text{system}} + \delta w$$

Thus,

$$dS'_{\text{system}} = \frac{dU'_{\text{system}} + \delta w}{T} + dS'_{\text{irr}}$$

$$\delta w = TdS'_{\text{system}} - dU'_{\text{system}} - TdS'_{\text{irr}}$$

and finally,

$$\delta w \leq TdS'_{\text{system}} - dU'_{\text{system}}$$

- اگر در حین عملیات دما ثابت بماند (و برابر دمای منبع حرارتی گرم باشد) آنگاه با انتگرال گیری

$$w \leq T(S'_B - S'_A) - (U'_B - U'_A)$$

- چون U و S تابع های حالت هستند آنگاه کار ماکزیمم از مقداری خاص بزرگتر نمی تواند باشد
- ماکزیمم مقدار کار در فرایند بازگشت پذیر به دست می آید برابر است با

$$W_{\max} = T(S'_B - S'_A) - (U'_B - U'_A)$$

- این کار ماکزیمم معادل ماکزیمم حرارت جذب در طی فرایند بازگشت پذیر q_{rev} است و بیشترین مقدار کاری است در طی تغییر حالت انجام می شود
- از آنجایی که انتروپی تابع حالت است بنابراین در طی فرایند خاص تغییر حالت از A به B چه به صوت بازگشت پذیر یا به صورت بازگشت ناپذیر ، تغییرات انتروپی یکسان است.

- بنابراین مشخص می شود که این اثر حرارت است که در طی دو عملیات بازگشت پذیر یا بازگشت ناپذیر متفاوت است یعنی
- حرارت جذب شده طی یک فرایند بازگشت پذیر بیشتر است نسبت به هنگامی که فرایند بازگشت ناپذیر انجام می شود.
- به عنوان مثال در فرایند انبساط همدمای گاز ایده آل از حجم V_A به حجم V_B

$$q = RT \ln \frac{V_B}{V_A}$$

- q : حرارت منتقل شده به به صورت بازگشت پذیر از منبع حرارتی به گاز و افزایش انتروپی گاز $S_B - S_A$ برابر

$$R \ln V_B / V_A.$$

- می باشد. انتروپی مخزن حرارتی به مقدار مساوی کاهش می یابد یعنی انتروپی تولید نمی شود یا
- اگر در یک عملیات اجازه داده شود که گاز به صورت آزادانه منبسط شود P_A به P_B آنگاه چون گاز کاری انجام نمی دهد انرژی حرارتی به منبع به گاز منتقل نمی شود و انتروپی منبع تغییری نمی کند

- چون انتروپی تابع حالت است، مقدار $S_B - S_A$ به مسیر عملیات وابسته نیست و بنابراین انتروپی تولید می شود و ΔS_{irr} برابر $S_B - S_A$ است و برابر

$$R \ln V_B / V_B$$

- این انتروپی در اثر اتلاف کاری ایجاد می شود که به علت عدم وجود نیروی مقاوم خارجی هنگام انبساط صفر شده است. این کار اتلافی نیز برابر W_{max} و همچنین q_{rev} است

- بنابراین انبساط آزاد حد بازگشت ناپذیری کامل است که در طی آن تمام کار بالقوه در اثر انبساط تلف می شود

- اتلاف این کار در گاز باعث افزایش انتروپی گاز می شود.

- برای انبساط همدمای گاز ایده آل از حالت A به حالت B

مقدار ΔS_{irr}

$$0 \leq \Delta S_{\text{irr}} \leq R \ln \frac{V_B}{V_A}$$

• $\Delta S_{\text{irr}} = 0$:
• برای reversible isothermal expansion

$$\Delta S_{\text{irr}} = R \ln V_B / V_A$$

- برای عملیات Free expansion
- بنابراین مقدار ΔS_{irr} به درجه بازگشت ناپذیری عملیات وابسته است

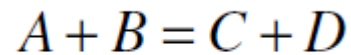
ENTROPY AND THE CRITERION FOR EQUILIBRIUM

- در ابتدای این فصل بیان شد که اگر یک سیستم به حال خود رها شود یا در حالت خود باقی می ماند یا به صورت خودبخودی (بدون دخالت عامل خارجی) به حالت دیگری تبدیل می شود

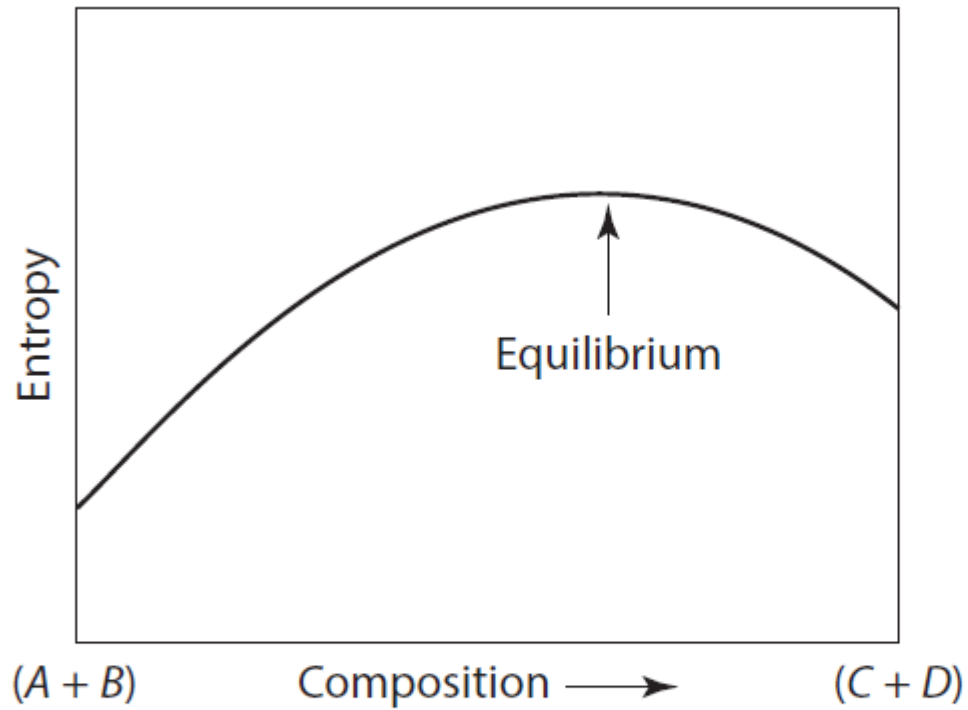
پس اگر سیستم در حال تعادل باشد در همان حالت باقی می ماند یا به صورت خودبخودی به سمت تعادل حرکت می کند این عملیات خودخود بازگشت ناپذیر است و حرکت سیستم از حالت اولیه به حالت نهایی با افزایش انترپی همراه است

- بنابراین رسیدن به تعادل منطبق بر رسیدن به ماکزیمم انتروپی است و بنابراین در چنین سیستمی انتروپی می تواند به عنوان معیار تعیین شرایط تعادل در نظر گرفته شود

- پس در یک سیستم ایزوله با انرژی داخلی ثابت و حجم ثابت تعادل هنگامی برقرار می شود که انتروپی سیستم ماکزیمم باشد
- U و V ثابت
- به عنوان مثال برای واکنش شیمیایی



- که در محفظه با حجم ثابت و ادیاباتیک انجام می شود
- اگر ماده اولیه A و B باشند واکنش از چپ به راست می رود تا هنگامی که انتروپی سیستم افزایش یابد یا بالعکس
- شکل 7-3 تغییرات ممکن انتروپی با پیشروی واکنش را نشان می دهد



Schematic representation of the entropy of a closed system containing $A + B + C + D$ as a function of the extent of the reaction $A + B = C + D$ at constant internal energy and volume.

● در اینحالت واکنش به سمتی می رود که انتروپی افزایش یابد

3.15 THE COMBINED STATEMENT OF THE FIRST AND SECOND LAWS OF THERMODYNAMICS

- برای تغییرات کوچک در سیستم ساده بسته قانون اول

$$dU' = \delta q - \delta w$$

- اگر عملیات به صورت بازگشت پذیر انجام شود

$$dS' = \frac{\delta q}{T} \text{ or } \delta q = TdS'$$

• برای سیستم ساده

For a simple system,

$$\delta w = PdV'$$

• تلفیق قانون اول و دوم نتیجه می دهد که

$$dU' = TdS' - PdV' \quad (3.12)$$

• محدودیتهای معادله 12-3

• 1- سیستم بسته است

• 2- تنها نوع کار انجام شده pV است

1. That the system is closed—that is, does not exchange matter with its surroundings during the process
2. That work due to change in volume is the only form of work performed by the system

- معادله 12-3 بیان می کند که تابع حالت U به متغیرهای مستقل S و V وابسته است و

$$U' = U'(S', V')$$

$$dU' = \left(\frac{\partial U'}{\partial S'} \right)_V dS' + \left(\frac{\partial U'}{\partial V'} \right)_S dV' \quad (3.1)$$

• مقایسه معادله 12-3 و 13-3

$$\text{Temperature} = T = \left(\frac{\partial U'}{\partial S'} \right)_V$$

$$\text{Pressure} = P = - \left(\frac{\partial U'}{\partial V'} \right)_S$$

- سادگی معادله 3-12 به این دلیل است که تغییرات U به عنوان متغیر وابسته و S و V به عنوان متغیرهای مستقل است
- از طرف دیگر اگر S به عنوان متغیر وابسته در نظر گرفته شود

$$S' = S'(U', V')$$

gives

$$dS' = \left(\frac{\partial S'}{\partial U'} \right)_V dU' + \left(\frac{\partial S'}{\partial V'} \right)_U dV' \quad (3.1)$$

$$dU' = TdS' - PdV' \quad (3.12)$$

Rearranging Equation 3.12 as

$$dS' = \frac{dU'}{T} + \frac{PdV'}{T}$$

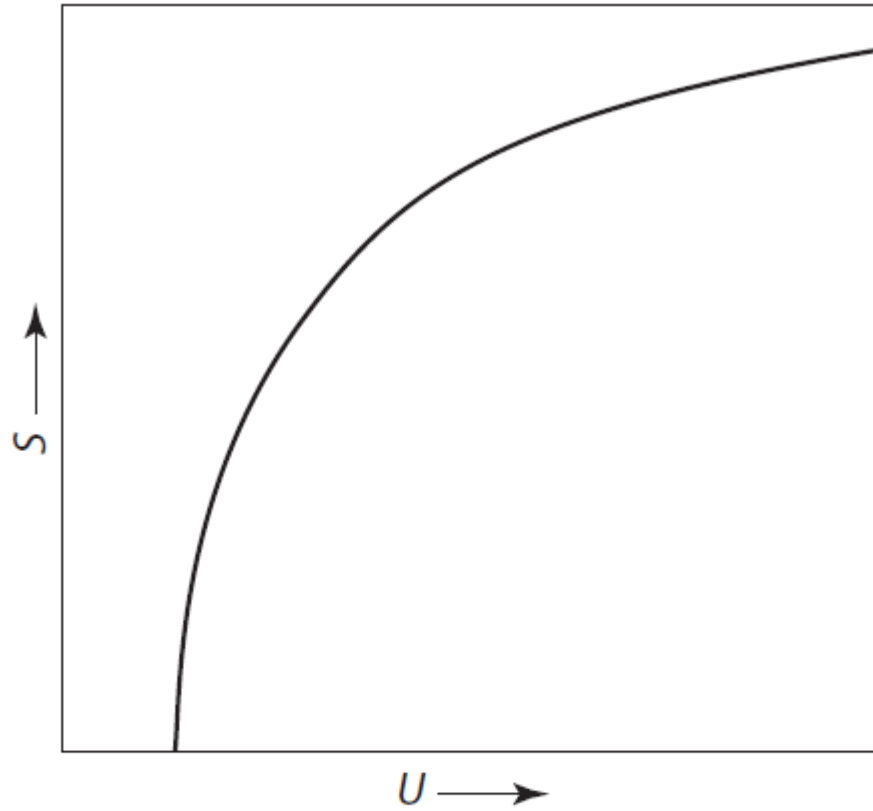
$$dS' = \left(\frac{\partial S'}{\partial U'} \right)_V dU' + \left(\frac{\partial S'}{\partial V'} \right)_U dV' \quad (3.14)$$

and comparing it with Equation 3.14 shows that

$$\left(\frac{\partial S'}{\partial U'} \right)_V = \frac{1}{T} \quad \text{and} \quad \left(\frac{\partial S'}{\partial V'} \right)_U = \frac{P}{T}$$

- از این معادله می توان مشاهده کرد افزایش انرژی داخلی سیستم در حجم ثابت، انتروپی سیستم را افزایش می دهد زیرا $1/T > 0$ است. انحنای رسم منحنی S بر حسب U منفی است

$$\left(\frac{\partial^2 S'}{\partial U'^2} \right)_V = -\frac{1}{T^2} \frac{\partial T}{\partial U'} < 0$$



Plot of entropy vs. internal energy. Note that as U approaches its minimum value, S also approaches its minimum value.

- به علاوه چون $P/T > 0$ است افزایش حجم باعث افزایش انتروپی سیستم در U ثابت می شود
- رسم S بر حسب V مشابه رسم S بر حسب U است یعنی یعنی انتروپی با افزایش حجم افزایش می شود و منحنی انحنای منفی دارد

- می توان دید که هنگامی که T به صفر نزدیک می شود U و S به مینیمم خود نزدیک می شود = قانون سوم ترمودینامیک

- برای افزایش انتروپی لزوماً نیاز به انتقال حرارت نیست بلکه انتروپی آرایشی هم وجود دارد که به افزایش فضای اشغالی توسط سیستم مربوط است

Thermal entropy •

Configurational entropy •

•

- انتخاب S و V به عنوان متغیر مستقل خیلی مطلوب نیست زیرا کنترل و بررسی آنها مشکل است
- در عوض متغیرهایی مانند دما و فشار جهت بررسی و توسعه ترمودینامیک در تعیین شرایط تعادل انتخاب بهتری هستند که این موضوع در فصل 5 بررسی شده است