



جلسه هفتم
اصل دوم ترم دینامیک



اصل دوم ترمودینامیک :

قانون دوم ترمودینامیک درخصوص شدن یا نشدن تحولات صحبت می کند یا به عبارت دیگر جهت انجام تحولات را به ما نشان می دهد .

در این مبحث به بررسی موارد زیر خواهیم پرداخت :

1- طبیعت یا ذات تحولات مورد بررسی قرار می گیرد و تحولات خودبخودی یا طبیعی معرفی می شوند.

2- تابع جدیدی بعنوان انتروپی (S) معرفی می شود که محاسبه تغییرات آن انجام پذیر بودن تحولات را پیش بینی می نماید .

3- ماشین های حرارتی .

4- اعلام اولیه اصل دوم .



طبیعت تحولاتها :

بطور کلی طبیعت تحولاتها به دو صورت زیر می باشد :

1- به همان صورتی که بوده باقی می ماند و هیچ تغییری نمی کند .

2- در حال تحول بصورت خود بخود ، طبیعی یا غیر رور سیبل است .

تحول خود بخود همواره از یک حالت اولیه به سمت یک حالت نهایی (حالت تعادل) پیش میرود.

هرچقدر اختلاف سطح بین حالت اولیه و حالت نهایی بیشتر شود تحول خودبخودی تر است. تحولاتی

که در جهان وجود دارند همواره در یک جهت و بصورت خودبخودی انجام میشوند.

اگر اختلاف سطح بین حالت اولیه و نهایی (درجه خودبخودی) کم باشد تحول رور سیبل خواهد بود.



معرفی تابع انتروپی بعنوان معیاری از خود بخودی بودن تحولها (S) Entropy

انتروپی از دو جنبه بررسی می شود .

1- جنبه آماری :

از دید آماری انتروپی را معیاری از بی نظمی و پراکندگی سیستم در مقیاس اتمی توصیف می کنند و آنرا با تعداد وضعیتهای میکروسکوپی سیستم در ارتباط میدانند.

2- جنبه ترمودینامیکی :

از جنبه ترمودینامیک کلاسیک انتروپی را با خارج قسمت گرمای مبادله شده بر دمایی که در

آن گرما مبادله شده است در ارتباط می دانند.

$$S \equiv \frac{q}{T}$$



مفهوم آنتروپی

- به تعریف دانشنامه بریتانیکا، آنتروپی اندازه یک انرژی گرمایی سامانه بر حسب دمای واحد است که برای انجام کار مفید در دسترس نیست از آنجایی که کار از حرکت مولکولی اجباری به دست می‌آید، مقدار آنتروپی نیز یک اندازه اختلال تصادفیدگی یک سامانه است



نتیجه ای از اصل دوم ترمودینامیک :

1- در تحولات رور سیبل تغییر انروپی در جهان تحول صفر است .

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

$$\Delta S_{\text{univ}}=\Delta S_{\text{sys}} \text{ سیستم} + \Delta S_{\text{sur}} \text{ محیط} =0$$

2- در تحولات خودبخود تغییر انروپی در جهان تحول همواره مثبت است .

$$\Delta S_{\text{univ}} = \Delta S_{\text{sys}} + \Delta S_{\text{sur}} >0$$

تحول همراه با تولید انروپی است .



بررسی دو حالت رورسیبل و غیر رورسیبل:

توجه : حالت ابتدایی و انتهایی در هر دو حالت یکی می باشد .

الف (رورسیبل

ب) غیر رورسیبل

قابل ذکر است که کار انجام شده در تحول رورسیبل بیشتر است .

$$\Delta U = q_{\text{rev}} - w_{\text{rev}} \text{ رورسیبل}$$

$$\Delta U = q_{\text{irev}} - w_{\text{irev}} \text{ غیر رورسیبل}$$

چون ΔU تابع حالت می باشد :

$$\Delta U = \Delta U \text{ غیر رورسیبل} = \Delta U \text{ رورسیبل}$$

$$q_{\text{rev}} - w_{\text{rev}} = q_{\text{irev}} - w_{\text{irev}}$$

$$q_{\text{rev}} - q_{\text{irev}} = w_{\text{rev}} - w_{\text{irev}}$$



$$\Delta S_{\text{محیط}} = -\Delta S_{\text{سیستم}} = \frac{q_{rev}}{T} \quad (\text{سیستم}) \quad \text{در حالت رورسیبل}$$

$$\Delta S_{\text{محیط}} = \frac{q_{irev}}{T} \quad (\text{سیستم}) \quad \text{در حالت غیر رورسیبل} :$$

$$\Delta S_{\text{سیستم}} = \frac{q_{rev}}{T} \quad (\text{سیستم}) \quad (\text{همان مقدار قبلی})$$

$\Delta S_{\text{محیط}}$ در حالت رورسیبل بیشتر از حالت غیر رورسیبل است .

$$\begin{aligned} \Delta S_{\text{univers}} &= \Delta S_{\text{irev}} = \Delta S_{\text{سیستم}} + \Delta S_{\text{محیط}} = \frac{q_{rev}}{T} - \frac{q_{irev}}{T} \\ &= \frac{q_{rev} - q_{irev}}{T} = \frac{w_{rev} - w_{irev}}{T} \end{aligned}$$



نکته: $\Delta S_{\text{univers}}$ همواره بزرگتر از صفر است بنابراین $W_{\text{rev}} > W_{\text{irev}}$, $q_{\text{rev}} > q_{\text{irev}}$

بنابراین در یک سیستم هیچ گاه نمی توان کاری بیشتر از W_{rev} انجام داد.

نکته: هر چه تحول خودبخودی تر باشد کار کمتری انجام شده ، گرمای کمتری مبادله شده و انتروپی

بیشتری تولید می گردد .

یادآوری : کار رورسیبل و غیر رورسیبل عبارتند از

$W_{\text{rev}} = \int p dv$ در تحول $A \rightarrow B$ ثابت است

$W_{\text{irev}} = \int P_{\text{ext}} dv$



انرژی موجود در سیستم بر 2 نوع می باشد .

انرژی از نوع عالی \equiv قابل تبدیل به کار مفید می باشد .

انرژی از نوع پست \equiv قابل تبدیل به کار مفید نمی باشد .

تبدیل انرژی از نوع عالی به نوع پست را اصطلاحاً **degradation of Energy** گویند که در فارسی

فساد انرژی یا تحلیل رفتن انرژی ترجمه می شود.



مقدار انرژی تحلیل رفته در اثر انجام تحول غیر رورسیبل برابر $W_{rev}-W_{irev}$ میباشد . یعنی اگر تحول

کاملاً رورسیبل باشد تمام انرژی به کار تبدیل می شود .

بنابراین تولید انتروپی در اثر تحلیل رفتن (فاسد شدن) انرژی می باشد .



جنبه آماری ارزیابی آنتروپی

2 - گنبدن آنتروپی را به یاری از بی نظمی یا به هم ریختگی در

4 مقیاس هوآکولی، اتی، و دایره ای توصیف می کند

6 - مثلاً آنتروپی یک سیستم در حالت جامد کمتر از سیستم در حالت

8 طایع و آن هم کمتر از آنتروپی سیستم در حالت گازی است.

10 - دردهای ذوب آنتروپی فازه ذاب از جامد بیشتر است و این

12 بعد آن هفنا است که گرمای داده شده به ماده صرف به هم ریختگی

14 فاز جامد شده است.



1 - بولتره ن بیان هی کنفرک برای هر حالت ماکروسکوپی تعداد

2
3 - زیادی حالت میکروسکوپی وجود دارد.

4
5 - این تعداد حالت های میکروسکوپی ناشی از توزیع انرژی سیستم

در بین ذرات و توزیع خود ذرات هی باشد.

6 - آنتروپی سیستم به صورت زیر بیان هی شود

$$\Delta S = k \ln W$$

تعداد حالت
میکروسکوپی

ثابت بولتزمن

$$k = 1.38 \times 10^{-23} \frac{\text{جول}}{\text{ک}}$$



فرض کنید که N_A ذره از جزء A و N_B ذره از جزء B را با هم مخلوط می‌کنیم، تغییرات آنتروپی وضعیتی بعد از مخلوط شدن به صورت زیر است:

$$W = \frac{(N_A + N_B)!}{N_A! N_B!}$$

و با استفاده از تقریب ریاضی استرلینگ در نهایت می‌توان نوشت:

$$\Delta S_{\text{conf}} = -k \left[N_A \ln \frac{N_A}{N_A + N_B} + N_B \ln \frac{N_B}{N_A + N_B} \right]$$

در این رابطه $N_A = N_a \cdot n_A$, $N_B = N_a \cdot n_B$ (N_a عدد آووگادرو و برابر است با 6.023×10^{23}) و n_B و n_A به ترتیب تعداد مول‌های (B,A) می‌باشند. همچنین داریم:

$$R = kN_a \text{ (ثابت گازها)}$$

و از طرفی کسر مولی B برابر است با $X_B = \frac{n_B}{n_A + n_B}$ و کسر مولی A برابر است با $X_A = \frac{n_A}{n_A + n_B}$ که با جایگزینی در رابطه بالا رابطه زیر حاصل می‌شود:

$$\Delta S = -R [n_A \ln X_A + n_B \ln X_B]$$

نتیجه: رابطه بولتزمن بیان می‌کند که هر چه سیستم به سمت بی‌نظمی پیش برود، آنتروپی آن زیادتر شده و تحول خودبخود انجام می‌شود. زیرا هرچه سیستم بی‌نظم‌تر شود انرژی داخلی سیستم کاهش یافته و سیستم پایدارتر شده و در نتیجه فرآیند خودبخود انجام می‌شود.



در صورتی که در یک آلیاژ طلا و نقره، اتم‌های طلا و نقره به صورت تصادفی با یکدیگر مخلوط شوند، تغییر آنتروپی آلیاژ در اثر اختلاط ۱۰

گرم طلا با ۲۰ گرم نقره و تولید یک آلیاژ ایده آل و هموزن چقدر است؟ ($M_{Au} = 197 \text{ gr}$, $M_{Ag} = 107/88 \text{ gr}$) ؟

۳/۰۵ (۴)

۱/۰۲ (۳)

۲/۴ (۲)

۱) صفر

پاسخ:

A (خالص) + B (خالص) \rightarrow A-B (مخلوط شده)

حالت ۱ \rightarrow حالت ۲

$$\Delta S = \Delta S_{(2)} - \Delta S_{(1)}$$

تغییر آنتروپی با توجه به جنبه آماری ارزیابی آنتروپی برابر است با:

$$\Delta S = k \ln W_2 - k \ln W_1$$

تعداد وضعیت‌ها را در حالت ۱ و ۲ محاسبه می‌کنیم:



در حالت ۱ مواد خالص هستند و فقط یک وضعیت وجود دارد، $W_1 = 1$ ، برای محاسبه حالت ۲، اگر تعداد مولکول‌های Au برابر n_a و تعداد مولکول‌های

$$\Delta S = k \ln \frac{(n_a + n_b)!}{(n_a)!(n_b)!} \quad W_2 = \frac{(n_a + n_b)!}{(n_a)!(n_b)!}$$

برای Ag برابر n_b در نظر گرفته شود، می‌توان نوشت: بنابراین تغییر آنتروپی برابر است با:

$$n_{Au} = \frac{10}{197} = 0.05 \text{ mole} \Rightarrow n_a = 3.06 \times 10^{22}$$

برای محاسبه مقادیر n_b و n_a به صورت روبرو عمل می‌کنیم:

$$n_{Ag} = \frac{20}{107/88} = 0.19 \text{ mole} \Rightarrow n_b = 1.12 \times 10^{23}$$

در نتیجه با جایگذاری تعداد مول‌های طلا (n_a) و نقره (n_b) در رابطه‌ی فاکتوریل عبارت $\ln \frac{W_2}{W_1}$ محاسبه می‌شود:

$$\ln \frac{W_2}{W_1} = \ln \frac{(n_a + n_b)!}{(n_a)!(n_b)!} = 7.4 \times 10^{22}$$

بنابراین با ضرب مقدار ثابت بولتزمن (k) در مقدار بدست آمده، مقدار تغییر آنتروپی عبارتست از:

$$\Delta S = 1.38 \times 10^{-23} \times 7.4 \times 10^{22} = 1.02 \frac{\text{J}}{\text{degree}}$$



در حالت ۱ مواد خالص هستند و فقط یک وضعیت وجود دارد، $W_1 = 1$ ، برای محاسبه حالت ۲، اگر تعداد مولکول‌های Au برابر n_a و تعداد مولکول‌های

$$\Delta S = k \ln \frac{(n_a + n_b)!}{(n_a)!(n_b)!} \quad \text{برابر Ag در نظر گرفته شود، می‌توان نوشت:} \quad W_2 = \frac{(n_a + n_b)!}{(n_a)!(n_b)!}$$

بنابراین تغییر آنتروپی برابر است با:

$$n_{Au} = \frac{10}{197} = 0.05 \text{ mole} \Rightarrow n_a = 3.06 \times 10^{22}$$

برای محاسبه مقادیر n_b و n_a به صورت روبرو عمل می‌کنیم:

$$n_{Ag} = \frac{20}{107/88} = 0.19 \text{ mole} \Rightarrow n_b = 1.12 \times 10^{23}$$

در نتیجه با جایگذاری تعداد مول‌های طلا (n_a) و نقره (n_b) در رابطه‌ی فاکتوریل عبارت $\ln \frac{W_2}{W_1}$ محاسبه می‌شود:

$$\ln \frac{W_2}{W_1} = \ln \frac{(n_a + n_b)!}{(n_a)!(n_b)!} = 7.4 \times 10^{22}$$

بنابراین با ضرب مقدار ثابت بولتزمان (k) در مقدار بدست آمده، مقدار تغییر آنتروپی عبارتست از:

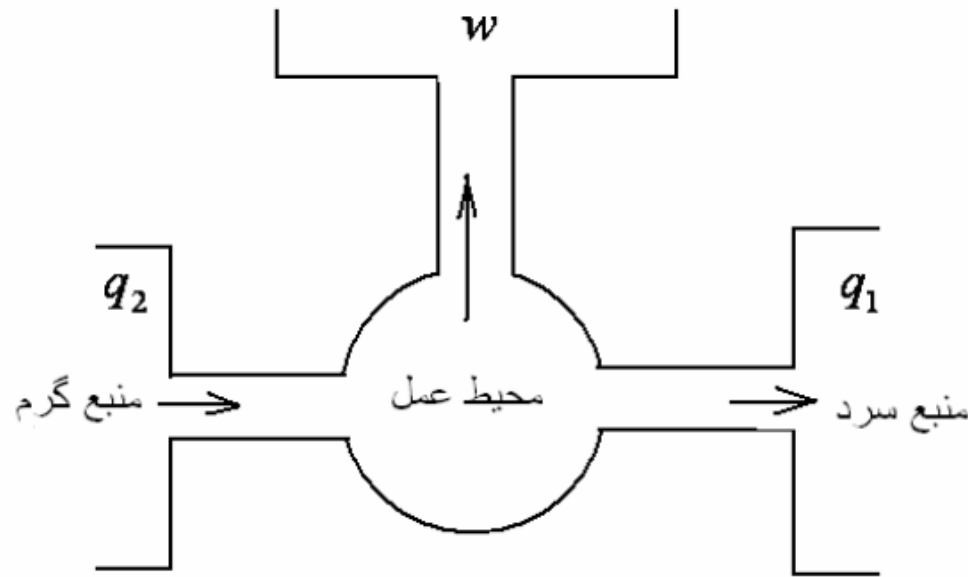
$$\Delta S = 1.38 \times 10^{-23} \times 7.4 \times 10^{22} = 1.02 \frac{\text{J}}{\text{degree}}$$



خصوصیات ماشینهای حرارتی :

دستگاهی که انرژی حرارتی را به کار مکانیکی تبدیل کند یک ماشین حرارتی است .

همه ماشینهای حرارتی شامل بخشهای زیر می باشد .

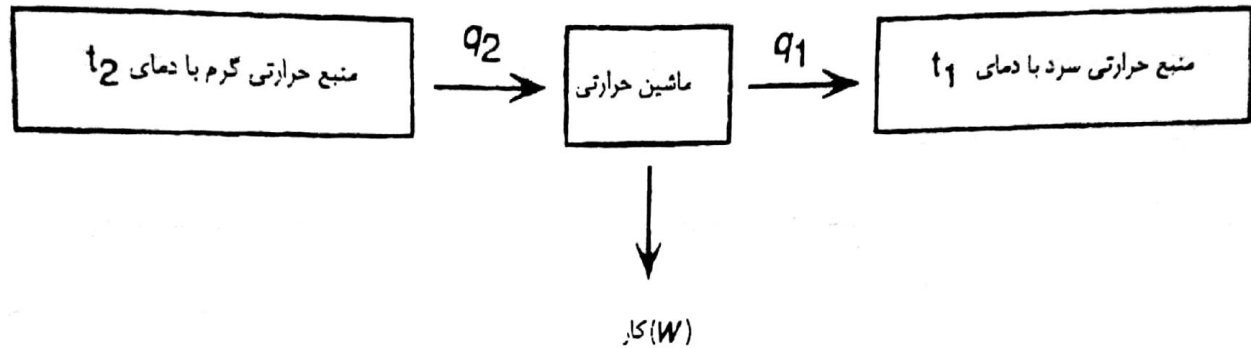


$$\text{راندمان} = \frac{\text{کار به دست می آید}}{\text{گرمای داده شده به ماشین}} = \frac{W}{q_r} = \frac{q_r - q_1}{q_r} \Rightarrow q_r = W + q_1 \Rightarrow \eta = \frac{q_r - q_1}{q_r} = 1 - \frac{q_1}{q_r}$$

ماشین حرارتی معمولاً مقداری گرما از یک منبع گرم (منبع حرارتی با دمای بالا) دریافت می‌شود، قسمتی از این گرما به کار تبدیل می‌شود و بقیه آن به یک منبع سرد (منبع حرارتی با دمای پایین) منتقل می‌گردد. این فرآیند در شکل (۳-۳) نشان داده شده است. ماشین بخار نمونه‌ای ساده و مثال آشنایی از ماشینهای حرارتی است. در این ماشین، بخار آب با دمای بالا از بویلر (منبع حرارتی با دمای بالا) وارد سیلندر می‌شود و در اثر انبساط در سیلندر باعث به حرکت درآمدن پیستون شده و لذا کار انجام می‌دهد. در اثر انبساط دمای بخار کاهش می‌یابد و پس از کامل شدن ضربه پیستون بخار مصرف شده وارد جو (منبع حرارتی با



دمای پائین) می‌شود. یک سیستم چرخ طیار (فلای ویل) پیستون را به حالت اولیه برمی‌گرداند و لذا ضمن کامل شدن دور موتور سیستم برای ضربه بعدی آماده می‌شود.



شکل (۳-۳) نمایش شماتیکی نحوه کار یک ماشین حرارتی

بهره یا راندمان یک ماشین حرارتی را می‌توان از رابطه زیر به دست آورد:

$$\text{راندمان} = \frac{a}{b} = \frac{w}{q_2}$$

a = کار به دست آمده

b = گرمای وارد شده به ماشین



یک ماشین حرارتی که بصورت برگشت پذیر کار می کند در یک دور کار خود منبع گرمای از یک منبع با دمای بالا جذب می کند (یعنی دمای منبع کاهش می یابد) و به اندازه W کار انجام می دهد و سپس به یک منبع حرارتی با دمای پایین گرما می دهد (یعنی دمای منبع سرد افزایش می یابد).
اگر دو منبع حرارتی در دمای T_1 و T_2 باشند و ظرفیت گرمایی هر دو مستقل از دما بوده و برابر C_1 و C_2 باشد، مطلوب چیست:

- ۱- دمای خنوبی سیستم؟
- ۲- حداکثر کاری که می توان از چنین سیستمی گرفت.



$T_{final} = ?$ $W_{max} = ?$

لا چون تحول برگشت پذیر است، لذا آنترپی تولید نمی شود در واقع:

$$\Delta S_{tot} = \int_{T_2}^{T_f} C_2 \frac{dT}{T} + \int_{T_1}^{T_f} C_1 \frac{dT}{T} = 0$$

$$\Rightarrow \int_{T_2}^{T_f} C_2 \frac{dT}{T} = - \int_{T_1}^{T_f} C_1 \frac{dT}{T}$$

$$C_2 \ln\left(\frac{T_f}{T_2}\right) = -C_1 \ln\left(\frac{T_f}{T_1}\right)$$

$$\left(\frac{T_f}{T_2}\right)^{C_2} = \left(\frac{T_1}{T_f}\right)^{C_1} \Rightarrow T_f = (T_1^{C_1} \cdot T_2^{C_2})^{\frac{1}{C_1 + C_2}}$$



(۲)

$$W = \text{گرمای خروجی به ماشین در} - \text{گرمای اعمالی به ماشین در} = \Phi_2 - \Phi_1$$

$$W = \left(\int_{T_F}^{T_1} c_2 dT \right) - \left(\int_{T_1}^{T_F} c_1 dT \right) = c_2 (T_1 - T_F) - c_1 (T_F - T_1)$$

بایستی این نکته را در نظر گرفت که حداکثر کار، زمانی روی

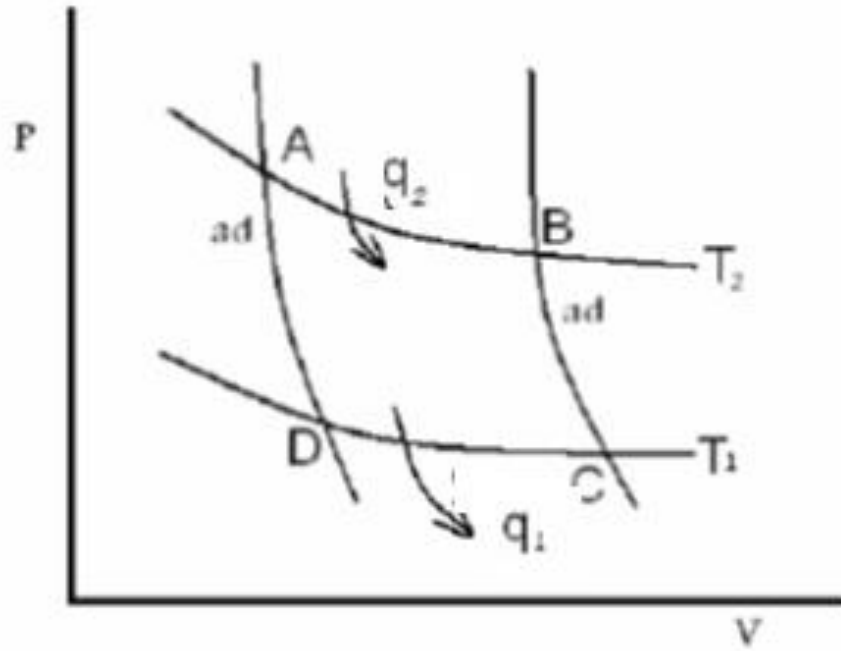
می دهد که گرمای کمتری به منبع سرد منتقل گردد یعنی اگر اختلاف

گرمای T_1 و T_F کمتر و اختلاف گرمای T_2 و T_F بیشتر باشد کار بیشتری

انجام می گیرد.

ماشین کارنو :

شخصی بنام کارنو ماشین را بصورت تئوری طراحی نمود با ماده عمل گاز و سیکلی بصورت زیر.



در چرخه کارنو دو تحول ایزو ترم و دو تحول آدیباتیک وجود دارد .

طبق نظر کارنو ماشین مذکور حداکثر راندمان را دارد.

مجموع کار انجام شده در ماشین کارنو برابر است با :

$$W = W_{AB} + W_{BC} + W_{CD} + W_{DA}$$

در عبارت فوق

$$W_{AB} = RT_2 \ln \frac{V_B}{V_A} \quad W_{BC} = C_V(T_1 - T_2)$$

$$W_{CD} = RT_1 \ln \frac{V_D}{V_C} \quad W_{DA} = C_V(T_2 - T_1)$$

همچنین

$$q_2 = W_{AB} = RT_2 \ln \frac{V_B}{V_A}$$

رابطه راندمان در ماشین کارنو :

$$\eta = \frac{W}{q_2} = \frac{q_2 - q_1}{q_2} = \frac{T_2 - T_1}{T_2} = 1 - \frac{T_1}{T_2}$$



بنابراین برای آنکه راندمان یک باشد یا باید دمای منبع گرم بی نهایت باشد، یا دمای منبع سرد صفر مطلق باشد که هیچ کدام امکان پذیر نیست. اما این مطلب روشن شد که برای افزایش راندمان باید دمای منبع گرم را افزایش و دمای منبع سرد را کاهش دهیم.

بنابراین کار نو را می توان بعنوان منشاء پیدایش اصل دوم ترمودینامیک دانست.

بیان اصل دوم ترمودینامیک :

دو تعریف برای اصل دوم ترمودینامیک :

1- بیان کلوین اصل دوم ترمودینامیک

ممکن نیست ماشین حرارتی ساخته شود که طی یک یا چند سیکل مقداری گرما از یک منبع گرم گرفته و به کار تبدیل کند بدون اینکه با یک منبع سرد تبادل گرما نماید.

2- بیان کلازیوس اصل دوم ترمودینامیک

ممکن نیست ماشینی ساخته شود که طی یک یا چند سیکل تنها مقداری گرما از یک منبع سرد بگیرد و به منبع گرم منتقل کند بدون آنکه مقداری کار به گرما تبدیل شود.



خیلی مهم

نکته: ΔS_{sys} همواره ثابت است و در واقع $\Delta S_{\text{محیط}}$ است که خودبخودی بودن یا نبودن واکنش را تعیین می کند.

توجه شود که محیط ΔS یا سیستم ΔS به تنهایی نمی تواند دلیل بر خودبخودی بودن یا نبودن تحول باشد بلکه ملاک مجموع آنها می باشد.



فیلمی از قانون دوم ترمودینامیک

- <https://youtu.be/MrwW4w2nAMc>