

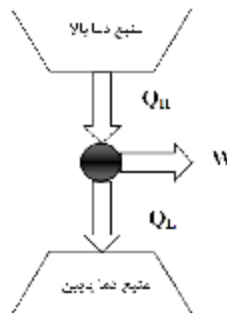
4-1- قانون دوم ترمودینامیک

محدودیت در فرآیند های خود به خودی در طبیعت، موضوع قانون دوم ترمودینامیک است. به عنوان مثال گر چه شارش خود به خود گرما از جسم سرد به جسم گرم، با قانون اول ترمودینامیک ناسازگار نیست، ولی در طبیعت رخ نمی دهد. در حالی که می توان مقدار معینی کار را تماما به انرژی گرمایی تبدیل کرد، هرگز نمی توان ماشینی ساخت که مقدار معینی گرما را تماما به کار تبدیل کند. قانون دوم ترمودینامیک در واقع به بررسی جهت فرآیند های خودبه خودی می پردازد و بیانگر این موضوع است که فرآیند های ترمودینامیکی در جهتی خاص قابل وقوع هستند و در خلاف جهت آن به طور خود به خودی رخ نمی دهند.

قانون دوم ترمودینامیک به دو صورت زیر تعریف می شوند:

4-1-1- بیان کلون پلانک

بیان کلون پلانک بر اساس عملکرد یک موتور حرارتی می باشد. براساس این تعریف، هرگز ممکن نیست وسیله ای بسازیم که ضمن عمل در یک سیکل فقط با یک منبع حرارتی در تماس باشد و به عبارت دیگر بازده هیچ ماشین حرارتی هرگز 100 در صد نیست. در واقع اگر در شکل زیر Q_L بازده برابر با صفر می شود.



4-1-2- بیان کلوزیوس یا بیان یخچالی

طبق این بیان غیرممکن است که وسیله ای بسازیم که ضمن عمل در یک سیکل، تنها اثر آن انتقال حرارت از یک منبع سرد به منبع گرم باشد و به عبارت دیگر هیچ کاری مصرف نشود. یعنی در شکل بالا مقدار W برابر با صفر شود.

4-2- فرآیند های بازگشت پذیر

فرآیندی که در جهت رفت کاملا برگشت پذیر بوده و پس از برگشت به حالت اولیه هیچ تأثیر و تغییری در محیط و سیستم نسبت به حالت اولیه به جای نگذارد را فرآیند بازگشت پذیر می نامند. در این میان عواملی وجود دارند که موجب می وشدن تا یک فرآیند بازگشت ناپذیر شوند این عوامل عبارت اند از:

1. اصطکاک: این عامل موجب اتلاف انرژی می شود.
2. انبساط آزاد

3. اختلاط دو گاز

4. انتقال حرارت: انتقال حرارت در اختلاف دمای کم و یا سطح وسیع انتقال حرارت را می توان تقریبا بازگشت پذیر فرض کرد.

5. احتراق

3-4- نامساوی کلازیوس

نامساوی مقابل را نامساوی کلازیوس می گویند که در فرآیندی قابل اعمال است.

$$\oint \frac{\delta Q}{T} \leq 0$$

رابطه فوق برای فرآیند ترمودینامیکی است که در یک سیکل بسته انجام می گیرد. حالت تساوی در این رابطه برای فرآیند بازگشت پذیر بوده و حالت نامساوی در این رابطه برای فرآیند بازگشت نا پذیر می باشد.

حال اگر به جای یک سیکل بسته یک فرآیند را بین دو حالت 1 و 2 در نظر بگیریم رابطه فوق به شکل مقابل در می آید:

$$\int_1^2 \left(\frac{dQ}{T} \right) = \text{مقداری مستقل از مسیر}$$

این عبارت تعریف جدیدی را با نام آنتروپی ارائه می کند.

4-4- آنتروپی

طبق گفته بالا، آنتروپی، یک خاصیت سیستم می باشد که همانند انرژی داخلی به مسیر بستگی نداشته و تنها به نقطه ابتدا و انتها بستگی دارد. این خاصیت را با S نشان می دهند.

$$\int_1^2 \left(\frac{dQ}{T} \right) = \Delta S = S_2 - S_1$$

☑ نکته 1: می توان رابطه اخیر را به کشل زیر نیز بیان نمود:

$$\int_1^2 T dS = Q$$

در صورتی که فرآیندی با یک دمای متوسط T در نظر بگیریم و Q معرف انتقال حرارت در طی این فرآیند باشد، آنتروپی از رابطه زیر بدست می آید.

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

☑ نکته 2: اگر در فرآیندی S کاهش یابد، ΔS منفی بوده و Q نیز منفی است یعنی سیستم حرارت از دست می دهد.

☑ نکته 3: اگر در فرآیندی S افزایش یابد، ΔS مثبت بوده و Q نیز مثبت است یعنی سیستم حرارت می گیرد.

- ☑ نکته 3: اگر در دیاگرام $T-S$ سیکل ساعتگرد باشد، Q مثبت است یعنی سیستم حرارت می گیرد و طبق قانون اول ترمودینامیک $\Delta U = Q - W = 0$ و $Q = W$ و W نیز مثبت خواهد بود.
- ☑ نکته 4: اگر در دیاگرام $T-S$ سیکل پادساعتگرد باشد، Q منفی است یعنی سیستم حرارت از دست می دهد و طبق قانون اول ترمودینامیک $\Delta U = Q - W = 0$ و $Q = W$ و W نیز منفی خواهد بود.

4-4-1- تغییر آنتروپی در فرآیند فشار ثابت بازگشت پذیر

در فرآیند فشار ثابت از قانون اول ترمودینامیک و خاصیت آنتالپی داریم:

$$Q = \Delta H$$

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

$$\Delta S = \frac{\Delta H}{T}$$

در ناحیه دو فازی می توان نوشت:

$$\Delta S = \frac{H_g - H_f}{T} = \frac{mh_g - mh_f}{T} = \frac{mh_{fg}}{T}$$

4-4-2- تغییر آنتروپی در فرآیند حجم ثابت بازگشت پذیر

در فرآیند حجم ثابت از قانون اول ترمودینامیک و خاصیت آنتالپی داریم:

$$Q = \Delta U$$

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

$$\Delta S = \frac{\Delta U}{T}$$

4-4-3- ارتباط آنتالپی و آنتروپی و انرژی داخلی در فرآیند بازگشت پذیر

دو رابطه مهم زیر در حل مسائل و تعیین مجهولات بسیار کاربرد دارند:

$$Tds = du + Pdv \quad \text{or} \quad TdS = dU + PdV$$

$$Tds = dh - Vdp \quad \text{or} \quad TdS = dH - HdP$$

4-5- فرآیندهای بازگشت پذیر گاز ایده آل

با توجه به روابط اخیر برای یک گاز ایده آل می توان روابط زیر را در فرآیندهای بازگشت پذیر استخراج نمود:

$$Tds = du + Pdv$$

$$ds = \frac{1}{T} du + \frac{P}{T} dv$$

$$\Delta s = \int_{T_1}^{T_2} \frac{1}{T} du + \int_{T_1}^{T_2} \frac{P}{T} dv$$

$$\Delta s = \int_{T_1}^{T_2} \frac{c_v}{T} dT + \int_{T_1}^{T_2} \frac{R}{v} dv$$

$$TdS = dU - VdP$$

$$dS = \frac{1}{T} dU - \frac{V}{T} dP$$

$$\Delta S = \int_{T_1}^{T_2} \frac{1}{T} dU - \int_{T_1}^{T_2} \frac{V}{T} dP$$

$$\Delta S = \int_{T_1}^{T_2} \frac{c_p}{T} dT - \int_{T_1}^{T_2} \frac{R}{P} dP$$

$$\Delta s = c_v \ln\left(\frac{T_2}{T_1}\right) + R \ln\left(\frac{v_2}{v_1}\right) \quad \Delta S = c_p \ln\left(\frac{T_2}{T_1}\right) - R \ln\left(\frac{P_2}{P_1}\right)$$

در حالت خاص برای هر کدام از فرآیندهای حجم ثابت، فشار ثابت و دما ثابت به شکل زیر روابط فوق را ساده نمود:

1. فرآیند فشار ثابت

$$P_2 = P_1 \rightarrow \ln(1) = 0$$

$$\Delta S = c_p \ln\left(\frac{T_2}{T_1}\right)$$

2. فرآیند حجم ثابت

$$v_2 = v_1 \rightarrow \ln(1) = 0$$

$$\Delta S = c_v \ln\left(\frac{T_2}{T_1}\right)$$

3. فرآیند دما ثابت

$$T_2 = T_1 \rightarrow \ln(1) = 0$$

$$\Delta S = R \ln\left(\frac{v_2}{v_1}\right) = -R \ln\left(\frac{P_2}{P_1}\right)$$

در فرآیند هم دما با توجه به اینکه تغییرات انرژی درونی صفر است می توان مستقیماً از تعریف آنتروپی برای تعیین تغییرات آنتروپی استفاده کنیم:

$$\Delta S = \frac{Q}{T} \rightarrow C = Q - W \rightarrow \Delta U = 0 \rightarrow Q = W \rightarrow \Delta S = \frac{W}{T}$$

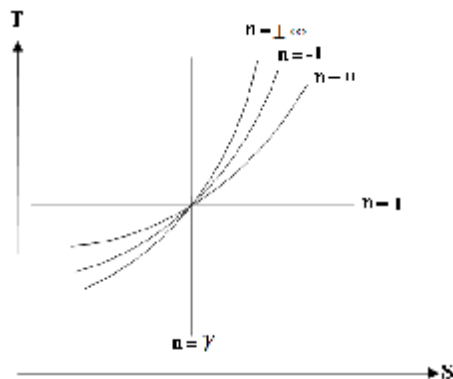
4-6- تغییر آنتروپی در جامدات و مایعات

در جامدات و مایعات با توجه به اینکه تغییرات حجم ناچیز است و از طرفی c_p و c_v تقریباً با هم برابر هستند، از اینرو برای تعیین تغییرات آنتروپی از رابطه زیر استفاده می کنیم:

$$\Delta S = C \ln\left(\frac{T_2}{T_1}\right)$$

4-7- فرآیند پلی تروپیک در نمودار T-S

با توجه به اینکه قبلاً فرآیند پلی تروپیک را با استفاده از رابطه $PV^n = \text{constant}$ تعریف کردیم، در نمودار T-S می توان این معادله را با مقادیر مختلف n که نشان دهنده فرآیندهای حجم ثابت، فشار ثابت، دما ثابت و آدیاباتیک است را به شکل زیر ترسیم نمود:



4-8- تغییر آنتروپی در فرآیند های بازگشت ناپذیر

در حالت کلی بازگشت ناپذیری در یک فرآیند مقدار مثبتی است. به عبارتی بازگشت ناپذیری در یک سیستم باعث افزایش آنتروپی می شود. یعنی داریم:

$$\Delta S > \int_1^2 \frac{\delta Q}{T}$$

در حالت کلی می توان تغییر آنتروپی را برای یک سیستم به شکل زیر محاسبه نمود که در آن باید بازگشت ناپذیری ناشی از کار تاف شده در دمای T یعنی W_f را نیز در نظر گرفت.

$$dS = \frac{\delta Q}{T} + \frac{\delta W_f}{T}$$

نکته 5: اگر در سیستم کار تلف شده داشته باشیم $\frac{\delta W_f}{T} \neq 0$ و به عبارتی افزایش آنتروپی داریم.

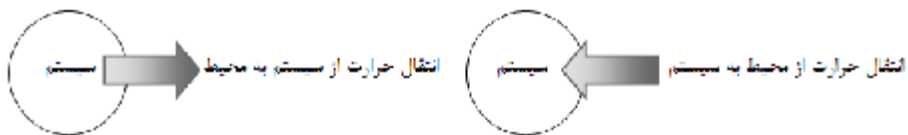
نکته 6: در رابطه های فوق همواره دما بر حسب کلون در معادلات جاگزینی می کنیم که اگر واحد دما غیر از آن باشد باید ابتدا آن را تبدیل کنیم.

نکته 7: در یک فرآیند بازگشت پذیر $\frac{\delta W_f}{T} = 0$ است ولی تا $\frac{\delta Q}{T}$ نشود نمی توان گفت که تغییر آنتروپی صفر است.

نکته 8: فرآیند بازگشت پذیر آدیاباتیکی معرف یک فرآیند آنتروپی ثابت است که در آن تغییر آنتروپی نداریم.

4-9- اصل افزایش آنتروپی

اگر تغییر آنتروپی در یک سیستم به واسطه انتقال حرارت از محیط به آن باشد، در این صورت آنتروپی محیط نیز در اثر این انتقال حرارت تغییر می کند و با توجه به جهت انتقال حرارت تغییر آنتروپی مثبت یا منفی است که با توجه به شکل و رابطه زیر داریم (در رابطه زیر T_0 دمای محیط می باشد و Q میزان حرارت تبادل یافته است).



نکته 9: اگر انتقال حرارت از محیط به سیستم باشد، یعنی دمای محیط بیشتر از دمای سیستم

باشد، آنتروپی محیط کاهش می یابد

نکته 10: اگر انتقال حرارت از سیستم به محیط باشد، یعنی دمای سیستم بیشتر از دمای محیط

باشد، آنتروپی محیط افزایش می یابد

نکته 11: در صورتی که سیستم عایق باشد، آنتروپی محیط ثابت مانده و تغییر نمی کند.

$$\Delta S_{\text{محیط}} = 0$$

نکته 12: در صورتی که سیستم عایق باشد، آنتروپی سیستم فقط به واسطه کارهای تلف شده تغییر

می کند که اگر کار تلاف شده نیز نداشته باشیم، تغییرات آنتروپی سیستم کلا صفر می شود.

$$\Delta S_{\text{سیستم}} \geq 0$$