

۲-۲۳- بخش سوم: قانون دوم ترمودینامیک و کاربردهای آن

۲-۲۳-۱- مفاهیم اولیه

آنتروپی تابع حالت دیگری است که در قانون دوم ترمودینامیک مورد بررسی واقع می شود. برخلاف قانون اول ترمودینامیک که به معرفی بقای انرژی می پردازد، در قانون دوم به جهت خودبه خودی انجام رویدادها پرداخته می شود. قانون اول فاقد این توانایی است؛ یعنی حتی اگر گرما به طور خودبه خود از جسم سردتر به گرمتر منتقل شود، منافاتی با قانون اول ندارد؛ زیرا بقای انرژی به هم نمی خورد. آنچه مانع آن می شود قانون دوم ترمودینامیک است؛ از این رو:

نکته: قانون اول ترمودینامیک ناظر بر بقای انرژی است، در حالی که قانون دوم ناظر بر جهت خود به خودی پیشرفت رویدادهاست.

۲-۲۳-۲- آنتروپی (S)

آنتروپی، میزان پراکندگی یا بی نظمی در یک فرایند یا واکنش را نشان میدهد. تمایل خود به خودی انجام رویدادها طوری است که با افزایش آنتروپی همراه باشد. به مثال های زیر توجه کنید. در همه آنها میزان پراکندگی (عدم تمرکز) افزایش می یابد. گاز به طور خودبه خود از فشار بالا به پایین منبسط می شود (آزمایش ژول)، در حالی که در این فرایند خودبه خود، لزوما هیچ تغییری در انرژی ایجاد نمی شود (گاز ایده آل، زیرا طبق آزمایش اول $\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = 0$ یک قطعه زغال خود به خود سوخته و CO_2 و H_2O و .. را در اطراف پراکنده می کند. در حالی که معکوس آن خودبه خود نیست. مجددا پراکندگی افزایش یافته است. حتی در برخی فرایندها نظیر تبخیر خود به خودی، به جای کاهش انرژی، (قانون اول)، افزایش انرژی داریم (تبخیر فرایندی گرماگیر است؛ بنابراین $(\Delta H_{vap} > 0)$)

آنتروپی یک جسم به چه عواملی بستگی دارد؟

به طور کلی آنتروپی یک جسم تابع عوامل زیر است:

۱- مقدار جسم (N): هر چه N بیشتر باشد، آنتروپی نیز بیشتر است (به شرط آنکه بقیه عوامل ثابت باشد).

۲- دما (T): با افزایش دما، آنتروپی نیز به دلیل افزایش جنبش های مولکولی، بیشتر می شود.

۳- حجم (V): ضمن ازدیاد حجم، فضای در دسترس سیستم بیشتر می‌شود؛ در نتیجه بی‌نظمی افزایش می‌یابد.

۴- فشار (P): فشار اثری معکوس حجم بر روی آنتروپی دارد.

۵- انرژی گرمایی (Q): هرچه بیشتر باشد، باز هم آنتروپی بیشتر می‌شود.

۶- حالت فیزیکی: در حالت کلی، ترتیب بزرگی آنتروپی یک جسم در سه حالت گاز (g)، مایع (l) و جامد (s) عبارت است از: $S(g) > S(l) > S(s)$

مثال: آنتروپی یک جسم را در هر یک از حالات زیر مقایسه کنید، در هر حالت بقیه شرایط ثابت است.

الف) آنتروپی یک مول آب و دو مول آب.

ب) آنتروپی اتانول مایع در $20^\circ C$ و $40^\circ C$

ج) آنتروپی 30 ml گاز کربن دی‌اکسید با 300 ml از آن.

د) آنتروپی اکسیژن در 0.5 atm و 2.1 atm

ه) آنتروپی آب در $100^\circ C$ با بخار آب در $100^\circ C$.

و آنتروپی یک مول آب در سه حالت بخار، مایع و جامد.

حل به ترتیب داریم:

الف) دو مول (الف) $40^\circ C$ (ب) 300 ml (ج)

د) 0.5 atm (د) بخار آب $100^\circ C$ (ه) بخار (و)

بیان دقیق قانون دوم ترمودینامیک و اندازه‌گیری تغییرات آنتروپی

طبق قانون دوم ترمودینامیک، در یک سیستم منزوی تنها آن دسته از فرایندها به طور خودبه‌خود انجام می‌شوند که با افزایش آنتروپی ($\Delta S > 0$) توأم باشند. به طور خلاصه می‌توان نوشت:

(۵-۱)

$$\left\{ \begin{array}{ll} \Delta S_{\text{سیستم منزوی}} > 0 & \text{فرایند خود به خود} \\ \Delta S_{\text{سیستم منزوی}} = 0 & \text{فرایند برگشت پذیر} \\ \Delta S_{\text{سیستم منزوی}} < 0 & \text{فرایند غیر خودبه خود} \end{array} \right.$$

منظور از یک فرایند غیر خود به خود، فرایندی است که معکوس آن به طور خودبه خود پیش رود.

نکته: همان طور که قبلاً نیز گفته شد، تنها سیستم منزوی، جهان است؛ پس شرط انجام شدن یک رویداد عبارت است از:

$$\Delta S = \Delta S_{\text{سیستم}} + \Delta S_{\text{محیط}} \geq 0 \quad (۵-۲)$$

محیط سیستم غیر منزوی جهان

توجه کنید که از این پس هر جا صحبت از سیستم شد، منظور سیستم غیر منزوی است مگر آنکه خلاف آن قید شود؛ از این رو برای تعیین جهت خود به خودی یک رویداد از روی ΔS باید دو سهم را در نظر گرفت، یکی سیستم و دیگری محیط پس کل خاصیت جهت نمایی $\Delta S_{\text{سیستم}}$ یا $\Delta S_{\text{محیط}}$ ، مگر آنکه سیستم منزوی باشد.

مثال: چنانچه یک شیشه عطر با در باز (سیستم) درون یک حمام آب (محیط) قرار گیرد، در کدام یک از حالات زیر، عطر تبخیر

می شود؟

$$\text{الف) } \Delta S_{\text{عطر}} > 0 \text{ و } \Delta S_{\text{حمام}} < 0 \text{ و } |\Delta S_{\text{عطر}}| > |\Delta S_{\text{حمام}}|$$

ب) $\Delta S_{\text{عطر}} > 0$ و $\Delta S_{\text{حمام}} < 0$ و $|\Delta S_{\text{عطر}}| < |\Delta S_{\text{حمام}}|$

ج) $\Delta S_{\text{عطر}} < 0$ و $\Delta S_{\text{حمام}} > 0$ و $|\Delta S_{\text{عطر}}| > |\Delta S_{\text{حمام}}|$

د) $\Delta S_{\text{عطر}} < 0$ و $\Delta S_{\text{حمام}} > 0$ و $|\Delta S_{\text{عطر}}| < |\Delta S_{\text{حمام}}|$

ه) $\Delta S_{\text{عطر}} > 0$ و $\Delta S_{\text{حمام}} > 0$

و) $\Delta S_{\text{عطر}} < 0$ و $\Delta S_{\text{حمام}} < 0$

حل

با توجه به شرط‌های (۱-۵) و (۲۵) داریم:

الف) $\Delta S_{\text{کل}} > 0$ خود به خود

ب) $\Delta S_{\text{کل}} < 0$ غیر خودبه خود

ج) $\Delta S_{\text{کل}} < 0$ غیر خود به خود

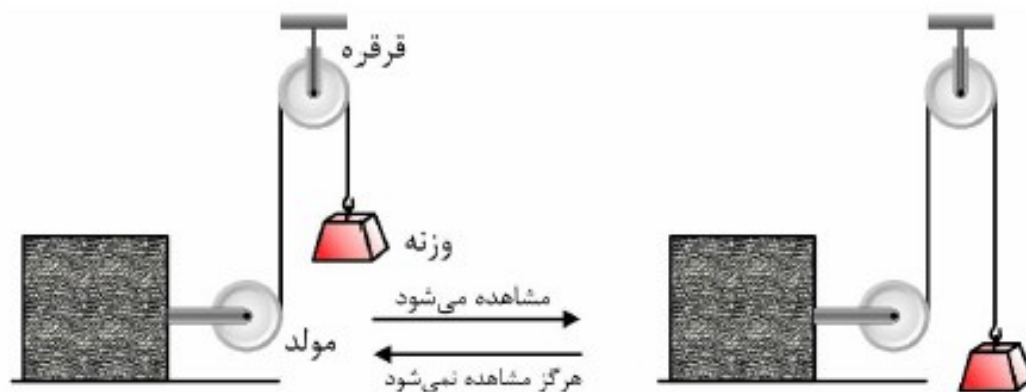
د) $\Delta S_{\text{کل}} > 0$ خودبه خود

ه) $\Delta S_{\text{کل}} > 0$ خودبه خود

و) $\Delta S_{\text{کل}} < 0$ خودبه خود

نکته: هیچ فرایند چرخه ای را نمی توان در نظر گرفت که نتیجه نهایی آن صرفاً گرفتن گرما از یک منبع و تبدیل تمام آن به کار مفید باشد. به بیان دیگر فقط آن دسته از فرایندهای ترمودینامیکی مجازند که نتیجه آن تبدیل مقداری کار به گرما باشد گرمای حاصل صرف تولید آنتروپی و از این رو $\Delta S_{\text{کل}} > 0$ می شود؛ زیرا در غیر این صورت فرایند انجام شدنی نیست. در شکل ۱-۵ این گفته ها خلاصه شده است. با سقوط وزنه، مولد الکتریکی تولید الکتریسیته می کند و تجربه نشان میدهد که می توان تمام انرژی الکتریکی را به یک منبع گرمایی داد و آن را به انرژی گرمایی تبدیل کرد؛ در حالی که اگر همین مقدار گرما را به وزنه بدهیم، سر جای

اولش نمی رسد. به این ترتیب نتیجه یک بار سقوط وزنه و برگشتن به موقعیت اولیه آن، تبدیل کار به گرما است؛ از این رو به دلیل تولید آنتروپی، نمی توان تمام گرما را به کار تبدیل کرد.



شکل ۵-۱ تبدیل انرژی گرمایی به مکانیکی و برعکس.

روابط سیستم ΔS و محیط ΔS

طبق قرارداد محیط (منبع گرمایی) را جایی می گیریم که ظرفیت گرمایی بالایی دارد، به طوری که با مبادله گرما بین سیستم و محیط، دمای محیط تغییر نکند. اگر ویژگی های محیط را با علامت * و خواص سیستم را بدون * نشان دهیم، در یک فرایند کلی داریم:

$$\Delta S^* = \quad (5-3)$$

$$dS^* = \frac{\delta q^*}{T^*} \quad \text{یا} \quad \frac{q^*}{T^*}$$

حال چنانچه فرایند مورد نظر را برگشت پذیر بگیریم:

$$(5-4)$$

$$dS_{\text{کل}} = dS + dS^* = 0$$

$$dS = -dS^* = \frac{-\delta q^*}{T^*} = \frac{\delta q_{\text{rev}}}{T}$$

زیرا گرمایی که محیط می‌گیرد ($\delta q^* > 0$)، سیستم از دست می‌دهد ($\delta q > 0$) و برعکس و چون فرایند برگشت پذیر است؛ بنابراین نباید دمای محیط (T^*) و سیستم (T) تفاوت محسوسی داشته باشند؛ یعنی $T = T^*$. شکل انتگرالی رابطه (۴-۵) عبارت است از:

$$\Delta S = \int \frac{\delta q_{rev}}{T} \quad (5-5)$$

و اگر دمای T ثابت باشد، خواهیم داشت:

$$\Delta S = \frac{q_{rev}}{T} \quad (5-6)$$

نکته: چون آنتروپی سیستم تابع حالت است؛ پس ds در یک تغییر دیفرانسیلی بی نهایت کوچک برگشت ناپذیر، باز هم از همان رابطه $ds = \frac{\delta q_{rev}}{T}$ پیروی می‌کند، مشروط بر آنکه دو فرایند برگشت پذیر (rev) و برگشت ناپذیر ($irev$) معادل باشند؛ یعنی از نقاط شروع مشابهی آغاز شده و به نقطه پایانی یکسانی ختم شوند. نکته: در فصل ۳ ملاحظه شد که ضمن انبساط یا تراکم همدمای n مول گاز ایده آل به طور برگشت پذیر از حجم V_i به V_f :

$$\Delta U = q + \omega = 0 \rightarrow q = -\omega = nRT \ln \left(\frac{V_f}{V_i} \right)$$

از این رو طبق رابطه (۶-۵)، تغییر آنتروپی فرایند مربوط عبارت است از:

$$\Delta S = nR \ln \left(\frac{V_f}{V_i} \right) \quad (5-7)$$

نکته: رابطه (۷-۵) برای فرایندهای برگشت ناپذیر نیز قابل استفاده است، اما باید توجه داشت که همواره برای محاسبه ΔS باید به دنبال مسیری برگشت پذیر بود؛ زیرا محاسبه ΔS فقط در این صورت امکان پذیر است.

هوشمند