محاسبات تغییرات آنتروپی سیستم و محیط:

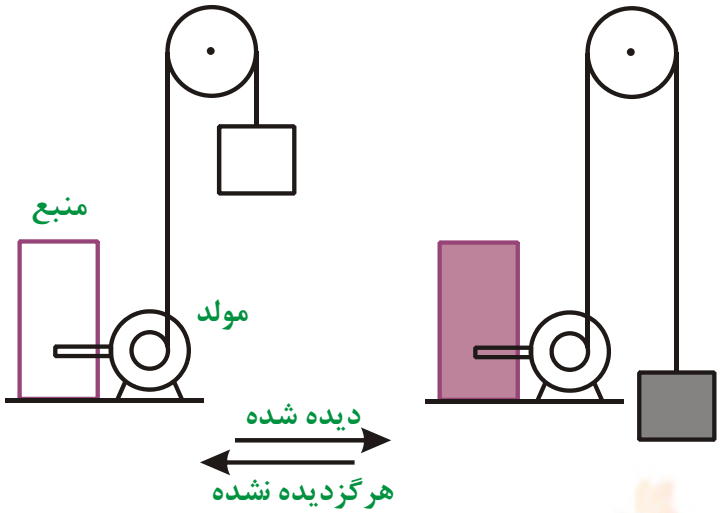
دیدید که فرایندهای خود به خود که به آنها فرایندهای برگشت‌ناپذیر هم می‌گویند باعث تنزل کیفیت انرژی می‌شوند که پیآمد آن همان افزایش آنتروپی جهان است. در واقع فرایندهای برگشت‌ناپذیر منجر به افزایش آنتروپی کل می‌شوند، در حالی که فرایندهای برگشت‌پذیر چنین نیستند. فرایندهای برگشت‌پذیر تغییرهائی کاملاً متوازن هستند. سیستم در آنها در هر مرحله با دنیای اطراف خود نسبتاً در حال تعادل است. کیفیت انرژی در جریان فرایندهای برگشت‌پذیر در مجموع دچار کاهش نمی‌شود و از آنجا آنتروپی جهان هم بدون تغییر می‌ماند، با وجود این، انرژی ممکن است از بخشی از جهان به بخش دیگری از آن انتقال یابد.

در اینجا لازم است یادآور شویم که منظور از کاهش کیفیت انرژی، پایین آمدن میزان توانایی آن برای انجام کار مفید است. انرژی هر اندازه متمرکزتر باشد کیفیتش برای انجام کار مفید بیشتر است. همان طور که قبلاً گفتیم تجربه‌های گوناگون نشان می‌دهند که، انرژی در جریان تغییرهای خود به خود از یک حالت فشرده و متمرکز به یک حالت پراکنده و تا حدودی بی‌نظم در می‌آید و از این راه با کاهش کیفیت همراه می‌شود. سوختی که برای پرتاب یک موشک به کار می‌رود، سرشار از انرژی فشرده و منظمی است که در مولکول‌های آن به صورت ذخیره‌اند. در جریان سوختن این سوخت، انرژی ذخیره در آن آزاد می‌شود و به طور عمده صرف بالا بردن انرژی گرمایی مولکول‌های حاصل از واکنش سوختن می‌شود. این مولکول‌های پر انرژی ضمن به هوا بردن موشک، انرژی گرمایی خود را از راه برخورد با مولکول‌های سردتر به تدریج از دست می‌دهند و سرد می‌شوند. در واقع این است داستان پراکنده شدن انرژی و کاهش کیفیت آن در جریان تغییرهای خود به خود و افزایش آنتروپی جهان.

حال به یک فرایند ساده خود به خود، یعنی سقوط یک وزنه از یک ارتفاع نگاه کنید. سقوط این وزنه مطابق شکل زیر می‌تواند یک موتور الکتریکی را به راه اندازد. کار حاصل از آن، کاری است مفید و متمرکز که ممکن است

شبکه رشد – شبکه ملی مدارس ایران
Olympiad.roshd.ir
www.ShimiPedia.ir

تمامی آن به موتور الکتریکی داده شود و از آنجا به صورت گرما به یک منبع گرمایی راه یابد. این مشاهده ساده به ما می‌آموزد که تبدیل تمامی یک مقدار کار مفید به گرما امکان‌پذیر است. اینک با این پرسش روبرو هستیم که آیا فرایند معکوس آن نیز خود به خود امکان‌پذیر است یا نه؟ یعنی، آیا ممکن است که موتور الکتریکی نشان داده شده در شکل، به هزینه انرژی گرمایی منبع به طور معکوس خود به خود شروع به کار کند و با گرفتن همان مقدار انرژی گرمایی از منبع که در جریان سقوط وزنه بدان سرازیر نمود، وزنه را از نو به ارتفاع اولیه‌اش برگرداند. تجربه‌های گوناگون نشان داده‌اند که انجام فرایند معکوسی با این مشخصات ناممکن است. یک بیان کلی از این تجربه ساده که می‌تواند به عنوان بیان دیگری از قانون دوم ترمودینامیک نیز باشد، آن است که: "هیچ فرایند دوری را نمی‌توان یافت که ماحصل آن صرفاً گرفتن گرما از یک منبع و تبدیل تمامی آن به کار مفید باشد."



فرایند خود به خود بنیادی با یک وزنه در حال سقوط و یک منبع گرمایی نشان داده می‌شود. انرژی پتانسیل وزنه به حرکت گرمایی منبع تبدیل می‌شود و عکس آن هرگز به طور خود به خود رخ نمی‌دهد. توجه کنید که یک منبع به صورت مخزنی است که وسعت آن نامحدود می‌باشد و دمای آن علی‌رغم هر مقدار انرژی انتقال یافته ثابت می‌ماند.

در خصوص مفهوم این بیان، بایستی بیشتر دقت کنیم. هر سیستمی که برای انجام چنین فرایند ناممکنی

شبکه رشد – شبکه ملی مدارس ایران
Olympiad.roshd.ir
www.ShimiPedia.ir

تصور شود بایستی پس از پیمودن یک چرخه کامل درست به شرایط آغازی خود بازگشته باشد.

با در نظر گرفتن تعریف بالا از قانون دوم، آن دسته از فرایندهای ترمودینامیکی مجاز شمرده می‌شوند که ماحصل آنها، صرفاً تبدیل مقداری کار به گرما باشد. معنای روشن‌تر این بیان آن است که اگر سیستمی واقعی از یک شرایط آغازی شروع به تحول نماید و پس از پیمودن یک چرخه کامل دوباره به همان شرایط آغازی خود برگردد، ماحصل آن، صرفاً تبدیل مقداری کار به گرما خواهد بود و نه چیز دیگری.

یک بار دیگر به شکل توجه کنید. کار حاصل از سقوط وزنه را، ممکن است، در جائی ذخیره کرد. اکنون برای برگرداندن وزنه به موقعیت اولیه‌اش بایستی مقداری کار را از جای دیگر تأمین کرد. لازمه این تأمین آن است که به طور همزمان مقداری کار اضافی به گرما تبدیل شود. بدین ترتیب، ماحصل یک بار سقوط وزنه و برگرداندن آن به همان موقعیت اولیه‌اش، همان تبدیل کار مفید به گرما است.

پیش از این گفتیم، تبدیل کار به گرما به معنای تنزل کیفیت انرژی و افزایش آنتروپی جهان است. حال باید دید چگونه می‌توان این افزایش آنتروپی را به اندازه‌گیری درآورد. تجربه‌های گوناگون نشان داده‌اند که میزان تنزل کیفیت انرژی و از آنجا میزان افزایش آنتروپی جهان، هم به مقدار گرمای سرازیر شده به یک منبع و هم به دمای آن بستگی دارد. هر اندازه گرمای سرازیر شده به منبع بیشتر باشد و از سوی دیگر دمای آن هم پایین‌تر باشد، افزایش آنتروپی بیشتر است. بدین ترتیب، یک راه ساده آن است که تغییر آنتروپی، ΔS، وابسته به منبع را با نسبت $\frac{q^*}{T^*}$ مساوی بگیریم، در حالی که q^* گرمای سرازیر شده به منبع را می‌رساند و T^* دمای آن را نشان می‌دهد

$$\Delta S_{\text{منبع گرما}} = \frac{q^*}{T^*}$$

یک تغییر بی‌نهایت کوچک در آنتروپی منبع، dS ، برابر است با

$$dS_{\text{منبع گرما}} = \frac{\delta q^*}{T^*}$$

Olympiad.roshd.ir
www.ShimiPedia.ir
شبکه رشد – شبکه ملی مدارس ایران

لازم است همواره به یاد داشته باشید، ظرفیت گرمایی یک منبع گرما چنان زیاد در نظر گرفته می‌شود که با مبادله هر مقدار گرما، باز هم دمای آن تغییر محسوسی نمی‌کند.

اکنون لازم است برای حساب کردن تغییر آنتروپی سیستم را هم رابطه‌ای به دست آوریم. فرض کنید سیستم گرمایی برابر با δq_{rev} به طور برگشت‌پذیر به منبع سرازیر کند. بنا به قانون دوم، کل آنتروپی در هر تغییر برگشت‌پذیری ثابت است بنابراین بایستی داشته باشیم

$$dS_{\text{منبع}} + dS_{\text{سیستم}} = 0$$

و از آنجا

$$dS_{\text{سیستم}} = -dS_{\text{منبع}} = \frac{-\delta q^*}{T^*}$$

نظر به این که سیستم هر مقدار گرما که از دست بدهد، منبع آن را دریافت می‌کند، می‌توان نوشت

$$\delta q^* = -\delta q_{rev}$$

و از آنجا

$$dS_{\text{سیستم}} = \frac{\delta q_{rev}}{T^*}$$

برای آن‌که انتقال گرما از سیستم به منبع و به عکس برگشت‌پذیر باشد، لازم است دمای سیستم و منبع بی‌نهایت به هم نزدیک باشد، یعنی داشته باشیم $T \cong T^*$. بر اساس این فرض می‌توانیم بنویسیم

$$dS_{\text{سیستم}} = \frac{\delta q_{rev}}{T} \qquad (۱)$$

که در آن δq_{rev} گرمای بی‌نهایت کمی را می‌رساند که سیستم به طور برگشت‌پذیر با منبع گرما مبادله می‌کند و T دمای آن است.

چون آنتروپی سیستم یک تابع حالت است و تغییر آن تابع مسیر نیست، پس dS سیستم در یک تغییر

شبکه رشد – شبکه ملی مدارس ایران
Olympiad.roshd.ir
www.ShimiPedia.ir

بی‌نهایت کوچک برگشت‌ناپذیر، باز هم از همان معادله (۱) حساب خواهد شد. در واقع ΔS یک تغییر برگشت‌ناپذیر همان است که در یک تغییر برگشت‌پذیر حاصل می‌شود به شرطی که آن دو تغییر از نظر شرایط آغازی و انتهایی درست مثل هم باشند.

بدین‌سان معادله (۱) همان معادله دلخواهی است که به کمک آن می‌توانیم تغییر آنتروپی یک سیستم را در تغییرهای مختلف، خواه برگشت‌پذیر و خواه برگشت‌ناپذیر، حساب کنیم. از این به بعد، زیرنویس سیستم را حذف می‌کنیم و در هر جا که S ، dS و یا ΔS را به کار ببریم به سیستم تعلق خواهد داشت.

برای حساب کردن یک تغییر آنتروپی قابل اندازه‌گیری سیستم، بایستی از معادله (۱)، از یک حالت اولیه سیستم، i ، تا یک حالت نهایی آن، f ، انتگرال بگیریم. در واقع تغییر آنتروپی برای یک تغییر قابل اندازه‌گیری، مجموع (انتگرال) تغییر آنتروپی‌های بی‌نهایت کوچک است

$$\Delta S = S_f - S_i = \int_i^f \frac{\delta q_{rev}}{T}$$

به عنوان نخستین کاربرد این معادله، تغییر آنتروپی وابسته به یک انبساط هم دمای یک گاز کامل را مورد توجه قرار می‌دهیم. در این انبساط، یک نمونه گاز کامل از حالت (V_i, T) به حالت (V_f, T) انبساط پیدا می‌کند. بر این اساس برای حساب کردن تغییر آنتروپی، بایستی راه برگشت‌پذیری را پیدا کرد که سیستم را از حالت اولیه داده شده به حالت نهایی داده شده برساند. چون دما ثابت است به آسانی به دست می‌آید

$$\Delta S = \left(\frac{1}{T}\right)\int \delta q_{rev} = \frac{q_{rev}}{T}$$

در قانون اول دیدید که گرمای مبادله شده در یک انبساط برگشت‌پذیر همدمای یک نمونه گاز کامل برابر با

$$q_{rev} = nRT \ln(V_f / V_i)$$

است. بنابراین تغییر آنتروپی خواسته شده عبارت است از

شبکه رشد – شبکه ملی مدارس ایران
Olympiad.roshd.ir
www.ShimiPedia.ir

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

آنتروپی و رویدادهای طبیعی:

تغییرهای فیزیکی و شیمیایی که در طبیعت انجام می‌شوند، رویدادهای طبیعی نام دارند. بیشتر این رویدادها برگشت‌ناپذیر هستند، برخی از آنها هم ممکن است برگشت‌پذیر باشند. براساس قانون دوم، تغییر جزئی آنتروپی سیستم و منبع با هم، کل dS ، در جریان رویدادهای گوناگون که برابر است با

$$dS_{(\text{سیستم + منبع})} = (dS_{\text{سیستم}} + dS_{\text{منبع گرمایی}})$$

از رابطه زیر پیروی می‌کند

$$dS_{\text{کل}} = dS_{(\text{سیستم + منبع})} \geq 0$$

dS منبع گرما، خواه در تغییرهای برگشت‌پذیر و خواه در تغییرهای برگشت‌ناپذیر همواره از معادله

$$dS_{\text{منبع گرما}} = \frac{\delta q^*}{T^*}$$

به دست می‌آید، زیرا منبع گرما از چنان ظرفیت گرمایی عظیمی برخوردار است که با مبادله مقداری گرما، تغییر محسوسی در دمای آن حاصل نمی‌شود. بدین ترتیب، به جای "dS منبع گرما" مقدار مساوی با آن را، یعنی $\delta q^* / T^*$ قرار می‌دهیم تا به دست آید

$$(dS_{\text{سیستم}} + \frac{\delta q^*}{T^*}) \geq 0$$

پیش از این دیدید که داریم $\delta q^* = -\delta q$ (در حالی که δq^* و δq به ترتیب گرمای مبادله شده با منبع و سیستم را با رعایت علامت جبری آنها، می‌رساند). با توجه به آن

شبکه رشد – شبکه ملی مدارس ایران
Olympiad.roshd.ir
www.ShimiPedia.ir

$$dS_{\text{سیستم}} \geq \frac{\delta q}{T^*}$$

هرگاه سیستم و منبع را همدما بگیریم، در آن صورت خواهیم داشت $T = T^*$ و از آنجا برای هر نوع تغییر فیزیکی یا شیمیایی به دست خواهیم آورد

$$dS \geq \frac{\delta q}{T} \qquad (۲)$$

در حالی که dS ، δq و T در معادله بالا، هر سه به سیستم مورد مطالعه تعلق دارند.

نامساوی (۲) همان نامساوی کلوزیوس است. این نامساوی در ارتباط با تغییرهائی که در سیستم‌های منزوی رخ می‌دهند، دارای نتیجه بسیار جالبی است زیرا در یک سیستم منزوی $\delta q = 0$ و از آنجا برای هر تغییری در آن می‌توان نوشت

$$dS_{\text{سیستم منزوی}} \geq 0 \qquad \text{(برای هر تغییری)}$$

چون هر تغییر قابل اندازه‌گیری مجموع تعداد زیادی تغییرهای بی‌نهایت کوچک است، پس

$$\Delta S_{\text{سیستم منزوی}} \geq 0 \qquad \text{(برای هر تغییر قابل اندازه‌گیری)}$$

پیش از این گفته شد که جهان از دید ترمودینامیکی همانند یک سیستم منزوی است، از این‌رو، برای هر تغییری که در آن اتفاق می‌افتد، داریم

$$\Delta S_{\text{جهان}} \geq 0$$

در حالی که S مجموع آنتروپی تمام قسمت‌های جهان را می‌رساند و ΔS مجموع جبری تغییر آنتروپی‌های تمام قسمت‌های آن را نشان می‌دهد. بدین ترتیب یک جهان ترمودینامیکی وقتی به حالت تعادل می‌رسد که هیچ تغییر برگشت‌ناپذیری در آن قابل انجام نباشد، و هر تغییری که در آن رخ دهد برگشت‌پذیر باشد و از آنجا برای آن خواهیم داشت

شبکه رشد – شبکه ملی مدارس ایران
Olympiad.roshd.ir
www.ShimiPedia.ir

$$\Delta S_{\text{جهان}} = 0$$ (برای هر تغییر برگشت‌پذیری)

نامساوی کلوزیوس یک پیآمد منطقی دیگری نیز به همراه دارد و آن این که انتگرال $\delta q / T$ برای سیستمی که چرخه کاملی را دور می‌زند، همواره کوچکتر یا مساوی با صفر است. برای رسیدن به این نتیجه کافی است که از (۲) در یک دور کامل (در یک چرخه) انتگرال بگیریم

$$\oint dS \geq \oint \frac{dq}{T} \qquad (۳)$$

نماد $\oint$ انتگرال در یک دور کامل یا در یک چرخه را می‌رساند. به یک چنین انتگرالی انتگرال بسته نیز می‌گویند. چون آنتروپی، S ، یک تابع حالت است، برای آن داریم

$$\oint dS = 0$$

بدین ترتیب، از رابطه (۳)، به دومین پیآمد نامساوی کلوزیوس می‌رسیم

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

لازم است به یاد داشته باشید که خود δq_{rev} دیفرانسیل کامل نیست و انتگرال آن در یک چرخه یا در یک دور کامل ممکن است صفر نباشد، برعکس نسبت $\delta q_{rev} / T$ از ویژگی‌های یک دیفرانسیل کامل برخوردار است و به همین دلیل، $\frac{1}{T}$ ضریب انتگرال‌گیر نام دارد.

بمانند قانول اول، قانون دوم را نیز به شیوه‌های مختلفی می‌توان بیان کرد. یکی از بیان‌های قانون اول آن است که " انرژی یک سیستم منزوی ثابت است " قانون دوم نیز به نوبه خود می‌گوید " آنتروپی یک سیستم منزوی در ضمن تغییرهای برگشت‌ناپذیر افزایش می‌یابد ". این نتیجه ما را به یاد این گفته مشهور کلوزیوس می‌اندازد که " انرژی جهان ثابت، اما آنتروپی آن در حال افزایش است ". در واقع جمله کلوزیوس، قانون اول و دوم ترمودینامیک را به گونه‌ای بسیار فشرده بیان می‌کند.

شبکه رشد – شبکه ملی مدارس ایران
Olympiad.roshd.ir
www.ShimiPedia.ir

اکنون جا دارد از این گفته آرتور ادینگتون فیلسوف مشهور انگلیسی که می‌گوید " آنتروپی پیکان زمان است " یادی کنیم. در واقع این گفته بدان معناست که با گذشتن زمان و کهنسال‌تر شدن جهان، آنتروپی آن مرتباً افزایش می‌یابد.

شبکه رشد – شبکه ملی مدارس ایران
Olympiad.roshd.ir
www.ShimiPedia.ir