به نام خدا

ترمودینامیک مهندسی شیمی

جلسه بیست و یکم

داودبیگی

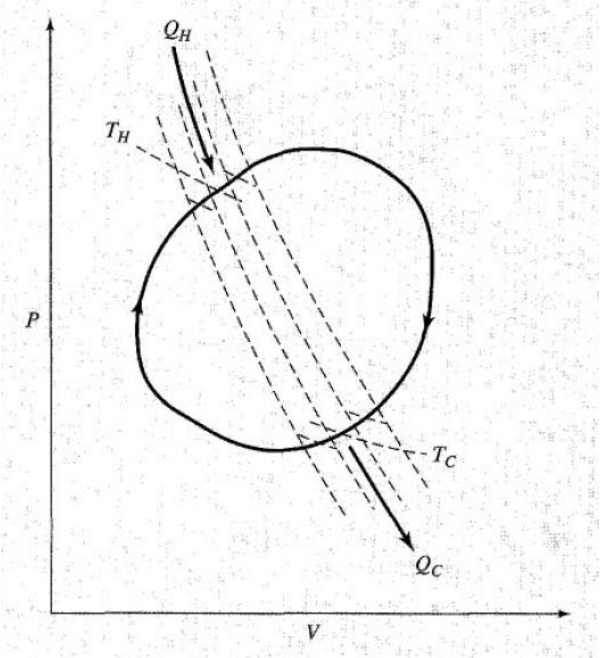
آنتروپی

در موتور کارنو $\boxed{\frac{|Q_H|}{|Q_C|} = \frac{T_H}{T_C}}$ $\rightarrow$ $\frac{|Q_H|}{T_H} = \frac{|Q_C|}{T_C}$ $\xrightarrow{\text{با در نظر گرفتن علامت ها}}$ $\frac{Q_H}{T_H} = \frac{-Q_C}{T_C}$ $\rightarrow$ $\frac{Q_H}{T_H} + \frac{Q_C}{T_C} = 0$

Q/T عبارتی است که مجموع تغییرات آن در چرخه برابر صفر است و می‌تواند دلیل بر وجود خاصیتی باشد که تغییراتش برابر Q/T می‌باشد.

بصورت دیفرانسلی:

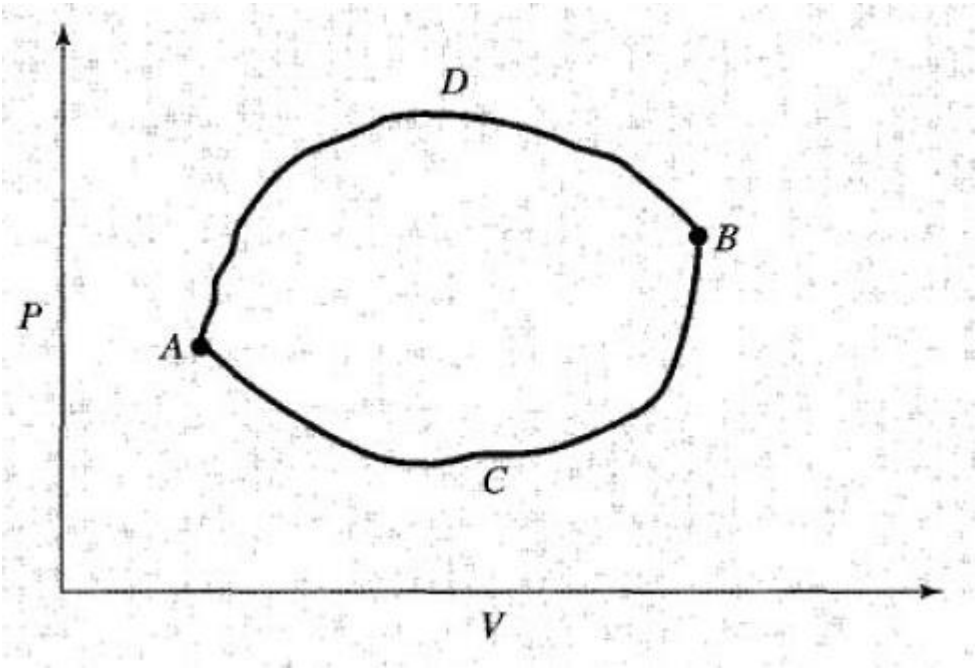
* هر قسمت دیفرانسیلی بین دو خط تکدما نشان دهنده یک موتور کارنو میباشد



$$\frac{dQ_H}{T_H} + \frac{dQ_C}{T_C} = 0 \xrightarrow{\text{انتگرال گیری برای کل چرخه}} \oint \frac{dQ_{rev}}{T} = 0$$

تغییرات جزئی آنتروپی $\boxed{dS^t = \frac{d_{Qrev}}{T}}$ $\rightarrow$ $\boxed{dQ_{rev} = T\,dS^t}$

دو مسیر برگشت‌پذیر ADB و ACB را بین حالات تعادلی A و B در نظر بگیرید.



$$\Delta S^t = \int_{ACB} \frac{dQ_{rev}}{T} \qquad \Delta S^t = \int_{ADB} \frac{dQ_{rev}}{T}$$

با توجه به برابری دو انتگرال نتیجه می‌شود که ΔS^t مستقل از مسیر است و تغییر خاصیتی است که با $S_B^t - S_A^t$ محاسبه می‌شود.

در فرآیندهای آدیاباتیک برگشت‌پذیر $dQ_{rev} = 0 \longrightarrow dS^t = 0$

پس در فرآیندهای آدیاباتیک برگشت‌پذیر، آنتروپی سیستم ثابت است و چنین فرآیندی را فرآیند تک آنتروپی گوییم.

تغییرات آنتروپی یک گاز ایده آل:

قانون اول ترمودینامیک برای یک فرآیند برگشت پذیر

$$dU = dQ_{rev} - P\,dV \quad \bigstar$$

H=U+PV

$$dH = dU + P\,dV + V\,dP$$

$$\bigstar \longrightarrow dH = dQ_{rev} - P\,dV + P\,dV + V\,dP \longrightarrow dQ_{rev} = dH - V\,dP$$

برای گاز ایده آل

$$\frac{d_{Qrev}}{T} = C_P^{ig}\frac{dT}{T} - R\frac{dP}{P} \longrightarrow dS = C_P^{ig}\frac{dT}{T} - R\frac{dP}{P} \longrightarrow \frac{dS}{R} = \frac{C_P^{ig}}{R}\frac{dT}{T} - d\ln P$$

انتگرال گیری از شرایط T_0 و P_0 تا T و P

$$\boxed{\frac{\Delta S}{R} = \int_{T_0}^{T}\frac{C_P^{ig}}{R}\frac{dT}{T} - \ln\frac{P}{P_0}}$$

از قبل داشتیم

$$\int_{T_0}^{T} \frac{C_P^{ig}}{R}\frac{dT}{T} = A\ln\tau + \left[BT_0 + \left(CT_0^2 + \frac{D}{\tau^2 T_0^2}\right)\left(\frac{\tau+1}{2}\right)\right](\tau - 1) \qquad \tau \equiv \frac{T}{T_0}$$

اگر ظرفیت گرمایی میانگین را به این صورت تعریف کنیم

$$\langle C_P^{ig}\rangle_S = \frac{\int_{T_0}^{T} C_P^{ig}\, dT/T}{\ln(T/T_0)} \quad ★$$

$$\frac{\langle C_P^{ig}\rangle_S}{R} = A + \left[BT_0 + \left(CT_0^2 + \frac{D}{\tau^2 T_0^2}\right)\left(\frac{\tau+1}{2}\right)\right]\left(\frac{\tau-1}{\ln\tau}\right)$$

$$★ \longrightarrow \int_{T_0}^{T} C_P^{ig}\frac{dT}{T} = \langle C_P^{ig}\rangle_S \ln\frac{T}{T_0}$$

$$\boxed{\frac{\Delta S}{R} = \int_{T_0}^{T} \frac{C_P^{ig}}{R}\frac{dT}{T} - \ln\frac{P}{P_0}} \longrightarrow \boxed{\frac{\Delta S}{R} = \frac{\langle C_P^{ig}\rangle_S}{R}\ln\frac{T}{T_0} - \ln\frac{P}{P_0}}$$

مثال: گاز متان در 550 K و 5 bar انبساطی آدیاباتیک و برگشت‌پذیر تا 1 bar را طی می‌کند. اگر متان در این شرایط یک گاز ایده‌آل باشد، دمای نهایی آن چقدر است؟

$\Delta S = 0$ →

$$\frac{\langle C_P^{ig}\rangle_S}{R}\ln\frac{T_2}{T_1} = \ln\frac{P_2}{P_1} = \ln\frac{1}{5} = -1.6094$$

$$\ln\frac{T_2}{T_1} = \frac{-1.6094}{\langle C_P^{ig}\rangle_S/R}$$ →

$$T_2 = T_1\exp\left(\frac{-1.6094}{\langle C_P^{ig}\rangle_S/R}\right)$$

از آنجا که $\langle C_P^{ig}\rangle_S$ به T_2 وابسته است ابتدا مقداری برای T_2 حدس زده و با استفاده از معادله بدست آمده مقدار جدیدی برای T_2بدست آورده و محاسبات را تا همگرا شدن تا مقدار نهایی T_2=411.34 K ادامه می‌دهیم.

بیان ریاضی قانون دوم ترمودینامیک: در هر فرآیندی به سمت مثبت شدن تغییر آنتروپی کل پیش می‌رود. مقدار حدی صفر فقط برای فرآیندهای برگشت پذیر صادق است و در هیچ فرآیندی آنتروپی کل نمی‌تواند کاهش یابد.

$$\boxed{\Delta S_{\text{total}} \geq 0}$$

محاسبه کار تولید شده در موتور گرمایی که بین دو سطح دمایی کار می‌کند:

$$\Delta S_{\text{total}} = \frac{-|Q_H|}{T_H} + \frac{|Q_C|}{T_C}$$

$$|W| = |Q_H| - |Q_C|$$

$$\Rightarrow \quad |W| = -T_C\,\Delta S_{\text{total}} + |Q_H|\left(1 - \frac{T_C}{T_H}\right)$$

* بیشترین مقدار کار هنگامی بدست می آید که موتور برگشت پذیر باشد.

مثال: یک پوسته فولادی ($C_P = 0.5\ \frac{kJ}{kg.K}$) به وزن 40 kg و در دمای 450 °C با غوطه‌وری در 150 kg روغن ($C_P = 2.5\ \frac{kJ}{kg.K}$) در 25 °C ناگهان سرد می‌شود. اگر هیچ اتلاف گرمایی وجود نداشته باشد، تغییر آنتروپی الف) پوسته، ب) روغن و ج) هردو باهم چقدر است؟

$$(40)(0.5)(T - 723.15) + (150)(2.5)(T - 298.15) = 0$$

Solution yields $T = 319.67$ K or 46.52°C.

الف)

$$\Delta S^t = \int \frac{dQ}{T} = m\int \frac{C_P\,dT}{T} = mC_P \ln\frac{T_2}{T_1} = (40)(0.5)\ln\frac{319.67}{723.15} = -16.33\ \text{kJ K}^{-1}$$

ب)

$$\Delta S^t = (150)(2.5)\ln\frac{319.67}{298.15} = 26.13\ \text{kJ K}^{-1}$$

ج)

$$\Delta S_{\text{total}} = -16.33 + 26.13 = 9.80\ \text{kJ K}^{-1}$$