المبدأ الثاني في الترموديناميك (Second law of thermodynamics)

مقدمة

وجدنا أنّ المبدأ الأول في الترموديناميك يعبر عن قانون انحفاظ الطاقة، فهو يعبّر عن العلاقة بين كمية الحرارة وتغيّر الطاقة الداخلية والعمل. ولكنّه لايميز بين تحول الطاقة الميكانيكية إلى حرارية، أو تحول الطاقة الحرارية إلى ميكانيكية. بينما يسمح المبدأ الثاني في الترموديناميك بتحديد اتجاه العمليات التلقائية في الطبيعة وشروط تحول الطاقة الحرارية إلى عمل. **و يبيّن أنّه من أجل تحقيق محرك حراري فأنّه يجب توفر مصدري حرارة.**

.

العمليات العكوسة، اللاعكوسة (Reversible-Irreversible process)

تكون العملية عكوسة عندما يكون بالإمكان عكس جهتها مع المرور بنفس الحالات التي مرت بها عند حدوثها بالاتجاه المباشر دون أن يبقى في الوسط الخارجي أي تغيرات.

مثال عن العملية اللاعكوسة: انزلاق قطعة جليد فوق سطح صلب.

بعض صيغ المبدأ الثاني في الترموديناميك (Different Statements of Second Law)

صيغة كيلفن . بلانك (Kelvin-Planck statement)

تنص الصيغة التي وضعها العالمان كيلفن (1824–1907)، وبلانك (Max Planck, 1858–1947) على أنّه:

لايمكن تحويل كامل الحرارة التي يأخذها المحرك من المصدر الحراري الساخن إلى عمل حيث يطرح جزء منها إلى المصدر الحراري البارد.

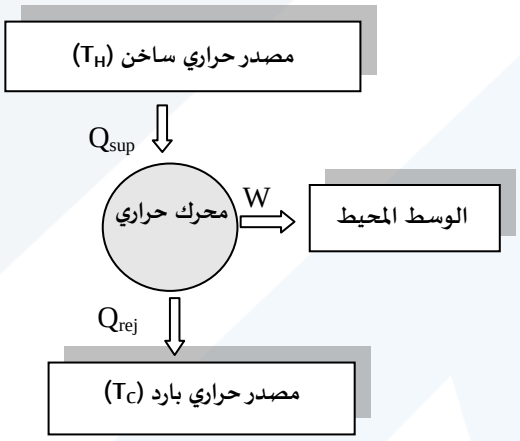
صيغة كلاوزيوس (Clausius statement)

تنص الصيغة التي وضعها العالمان كلاوزيوس (فيزيائي ألماني Rudolf Clausius, 1822- 1888)، وتومسون (William Thomson) على أنّه:

لا يمكن للحرارة أن تنتقل لوحدها بشكل تلقائي من الجسم البارد إلى الجسم الساخن دون دفع ثمن وهو العمل.

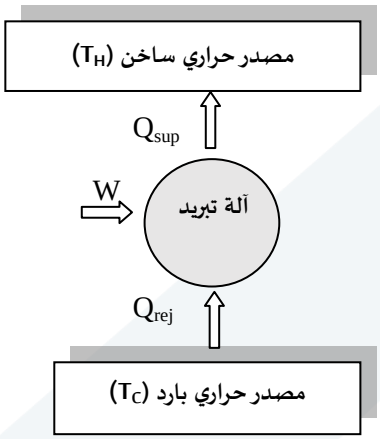
إذاً:

حتى ينجز المحرك عمل يجب أن يكون على تماس مع مصدري حرارة ساخن وبارد.



آلة حرارية (محرك حراري).

$$Q_{sup} = W + Q_{rej}$$



آلة حرارية (آلة تبريد).

$$Q_{rej} + W = Q_{sup}$$

المردود الحراري (Thermal efficiency)

إنّ المردود الحراري هو عبارة عن نسبة العمل المفيد إلى الطاقة المكتسبة:

$$\eta_{th} = \frac{|W|}{Q_{sup}} = \frac{Q_{sup} - |Q_{rej}|}{Q_{sup}} = 1 - \frac{|Q_{rej}|}{Q_{sup}}$$

حيث: η_{th} : المردود الحراري ، W: العمل المفيد.

دارة كارنو (Carnot cycle)

يبيّن المبدأ الثاني في الترموديناميك أنّ هناك حدّاً أعلى لإمكانية تحويل الطاقة الحرارية إلى طاقة ميكانيكية في المحرك الحراري. ولقد بين الفيزيائي الفرنسي كارنو (Sadi Carnot 1796 – 1832) أنّه يمكن الحصول على آلة مثالية، عكوسة، مردودها الحراري أعظمي، تعمل بواسطة غاز مثالي، لايتعلق أداؤها سوى بدرجتي حرارة مصدري الحرارة الساخن، والبارد. وندعوها بـ: دارة كارنو.

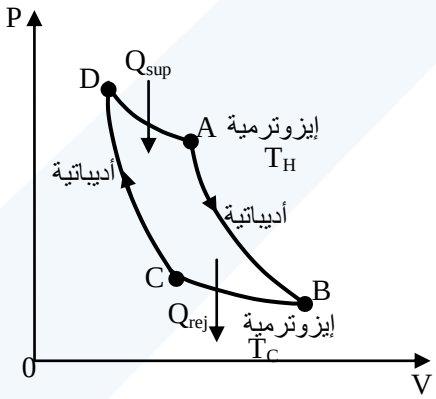
تتكون دارة كارنو من عمليتين إيزوترميتين (تمدد وانضغاط) عكوستين، وعمليتين أديباتيتين (تمدد وانضغاط) عكوستين.

محرك كارنو (Carno Engine)

لنتخيل محركاً حرارياً ($W<0$) يعمل بين مصدري حرارة (درجتا حرارتهما على الترتيب T_H و T_C حيث $T_H>T_C$) وفق الدارة ABCD الموافقة لأربع عمليات عكوسة هي:

- A ⟶ B: عملية إيزونتروبية تنقل الجملة من T_H إلى T_C.
- B ⟶ C: عملية أديباتية عكوسة ($T= T_C$)، تطرح فيها الجملة كمية الحرارة Q_{rej} إلى المصدر البارد.
- C ⟶ D: عملية أديباتية عكوسة تقود الجملة من T_C إلى T_H.
- D⟶ A: عملية إيزوترمية ($T= T_H$)، تتلقى خلالها الجملة كمية الحرارة Q_{sup} من المصدر الساخن.

يُدعى المحرك الذي يعمل وفق هذه العمليات بمحرك كارنو، و يبيّن الشكل التالي تمثيلاً لمحرك كارنو على مخطط كلابيرون، وعلى مخطط الأنتروبي.



التمثيل البياني لمحرك كارنو.

مردود دارة كارنو (Efficiency of a Carnot engine) η_{carnot}

يتلقى المحرك الحراري الحرارة من المصدر الساخن ($Q_{sup} > 0$) ويطرح إلى المصدر البارد الحرارة ($Q_{rej}<0$) ، كما أنّه يقدم عملاً إلى الوسط الخارجي ($W < 0$). وبالتالي فإنّ مردود المحرك η هو عبارة عن النسبة بين العمل الذي تنجزه الجملة وكمية الحرارة المستهلكة (Q_{sup}) ونجد بعد التعويض من العلاقات السابقة:

$$\boxed{\eta_{carnot} = 1 - \frac{T_C}{T_H}} < 1$$

حيث T_H هي درجة حرارة المصدر الساخن، T_C هي درجة حرارة المصدر البارد.

الأنتروبي (The Entropy)

الأنتروبي هو تابع حالة يقيس درجة العشوائية في الجملة وبالتالي فإنّ الطاقة الضائعة أكبر وفرصة الحصول على عمل أقل.

عدم انحفاظ الأنتروبي

يمكن للأنتروبي أن يُخلق ولكنّه لايفنى حيث يمكن أن يزداد تلقائياً في أثناء العمليات اللاعكوسة.

الأنتروبي عبارة عن مقدار شامل (extensive)، فمن أجل جملة مغلقة تنتقل من الحالة البدائية I إلى الحالة النهائية F يكون:

$$\Delta S = S_F - S_I$$

- S_F: أنتروبي الحالة النهائية (final state) للجملة.
- S_I: أنتروبي الحالة البدائية (initial state) للجملة.

الصيغة الرياضية للمبدأ الثاني في الترموديناميك (second law of thermodynamics)

نستطيع أن نكتب من أجل جميع العمليات العكوسة أو اللاعكوسة:

$$\boxed{\Delta S \geq \frac{Q}{T}}$$

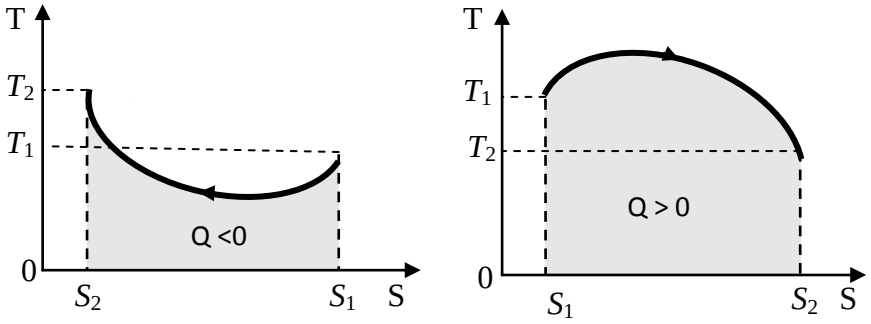
إشارة المساواة توافق العمليات العكوسة.

التمثيل البياني للحرارة على مخطط الأنتروبي (Representation of the heat on (T-s) diagram)

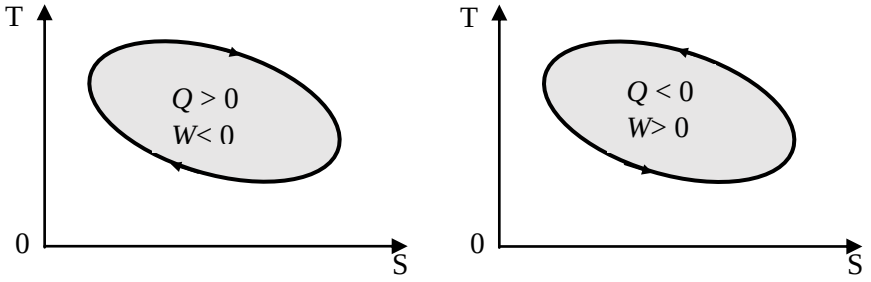
نعبّر عن كمية الحرارة التي تتلقاها الجملة في أثناء عملية عكوسة كتابع للأنتروبي من خلال التكامل:

$$dS = \int \frac{\delta Q}{T} \Rightarrow Q = \int_{1}^{2}{}_{\text{عكوسة}} T.dS$$

حيث قيمة التكامل السابق تساوي إلى المساحة الواقعة تحت المنحني الممثل للعملية على المخطط (T,S).



وفي حالة الدارة المغلقة تكون كمية الحرارة التي تتبادلها الدارة عبارة عن المساحة المحصورة ضمن هذا المنحني.



تغيّر أنتروبي العمليات الترموديناميكية العكوسة للغاز المثالي:

العملية الإيزخورية (Isochoric process)

من أجل عملية إيزوخورية 2←1 يقوم بها غاز مثالي، يكون تغيّر الأنتروبي:

$$ds = \frac{dq}{T} = \frac{du}{T} = c_v.\frac{dT}{T} \quad \Rightarrow \quad \boxed{S_2 - S_1 = m.c_v ln\frac{T_2}{T_1}}$$

العملية الإيزوبارية (Isobaric processes)

من أجل عملية إيزوبارية 2←1 يقوم بها غاز مثالي، يكون تغيّر الأنتروبي:

$$ds = \frac{q}{T} = \frac{dh}{T} = c_p.\frac{dT}{T} \Rightarrow s_2 - s_1 = \int_{T_1}^{T_2} c_p.\frac{dT}{T}$$

وعندما c_p = constant يكون للعملية الإيزوبارية:

$$S_2 - S_1 = m.c_p.ln\frac{T_2}{T_1} \quad \text{أو} \quad S_2 - S_1 = m.c_p.ln\frac{v_2}{v_1}$$

العملية التي تجري تحت درجة حرارة ثابتة (العملية الإيزوترمية) (Isothermal process)

من أجل عملية إيزوترمية 2←1 يقوم بها غاز مثالي، يكون تغيّر الأنتروبي:

$$ds = \frac{\delta q}{T} \Rightarrow \boxed{s_2 - s_1 = r.ln\frac{v_2}{v_1} = r.ln\frac{P_1}{P_2}}$$

العمليات التي تتم بدون تبادل حراري مع الوسط الخارجي (الأديباتية) (Adiabatic process)

بما أنّ $\delta q = T.\Delta s = 0$ وبما أنّ $T \neq 0$ فإنّ $\Delta s = 0$.

ملاحظة: نسمي العملية التي تكون أديباتية و عكوسة بنفس الوقت بالعملية الإيزونتروبية.

العملية البوليتروبية (Polytropic process)

يمكن حساب تغيّر الأنتروبي للعملية البوليتروبية من العلاقة:

$$\Rightarrow \boxed{s_2 - s_1 = c_v.ln\frac{T_2}{T_1} + r.ln\frac{v_2}{v_1}}$$

أو من العلاقة:

$$\boxed{s_2 - s_1 = C_p.ln\frac{T_2}{T_1} + r.ln\frac{P_1}{P_2}}$$

أي كأنّ العملية البوليتروبية تتكون من عملية إيزوترمية وعملية إيزوخورية.

أو من عملية إيزوترمية وعملية إيزوبارية .