الباب السابع

القانون الثاني للديناميكا الحرارية

أولاً : القانون الثاني للديناميكا الحرارية :

قبل أن نصيغ القانون الثاني للديناميكا الحرارية ننظر إلى العمليات الثلاث الآتية :

(أ) عندما تكون كتلتان مختلفتان في درجة الحرارة ، تلامستا في جو معزول حراريا ، وبعد فترة أصبحت الكتلتين في درجة حرارة واحدة؛ فتكون الحرارة المفقودة من الكتلة الساخنة مساوية للحرارة التي اكتسبتها الكتلة الباردة .

(ب) يمكن إيقاد دولاب طائر flywheel بواسطة احتكاك حامليه، نتيجة للاحتكاك ترتفع درجة حرارة الدولاب والحاملين والزيادة في طاقتهم الداخلية تكون مساوية لطاقة حركة الدولاب الطائر .

(ج) عندما يتمدد غاز مثالى تمددا حرا خلال فتحة ضيقة إلى وعاء مفرغ؛ نتيجة للتمدد يقل ضغطه النهائي ويزداد حجمه عند ثبوت درجة حرارته . فإذا عرفت الحالة الابتدائية للعمليات الثلاث، وحدثت كما وصفت أعلاه تظل الطاقة الكلية للمجموعة ثابتة، وهذا هو قانون حفظ الطاقة .

ولنفرض أننا بدأنا بالمجاميع الثلاثة السابقة بالحالات النهائية للعمليات المذكورة أعلاه ونتخيل أن العمليات تحدث في الاتجاه العكسي في مثل الأول تنخفض درجة حرارة إحدى الكتلتين تلقائيا والأخرتين ترتفع درجة حرارتهما حتى يصلا إلى حالتهما الابتدائية .

وفي المثل الثاني تنخفض درجة حرارة الدولاب وحامليه، ويبدأ الدولاب الطائر في الدوران بطاقة حركته الأصلية ، أما في المثال الثالث فيندفع الغاز خلال الفتحة الضيقة ويضغط نفسه في وعاءه الأصلي، وهذا محال حدوثه .

ولابد أن نعرف لماذا يحدث ذلك؟ فالطـاقة الكلية لكل مجموعة تظل ثابتة في العملية العكسية كما حدث في العملية الأصلية ، ولا انتهاك علـى القـانون الأول ؛ ولذلك يجب وجود بعض الأساسيات الأخرى بالإضافة إلى القانون الأول وليـست مشتقة منه ، لتحديد اتجاه حدوث العملية لمجموعة معزولة.

هذه الأساسيات هي القانون الثاني للديناميكا الحرارية ، الذي هو خلاصة خبرة عامة، ويعبر عن عمليات معينة مثل: العمليات السابقة والتي ترتبط ارتباطاً وثيقـاً بالقانون الأول ومع ذلك لا يمكن حدوثها .

وهذه العمليات العكسية الثلاث المستحيلة الحدوث اختيرت للتوضيح ؛ لأنه يظهر لأول وهلة كأن كل عملية تختلف عن الأخرى . الأولى تتميز باندساب الحرارة تلقائيا من جسم لآخر عند نفس درجة الحرارة .

وفي الثانية تفقد حرارة من مجموعة وتظهر كمية مساوية من طاقة الحركـة ، وفي الثالثة يتناقص حجم عينة معزولة من الغاز، بينما يزداد ضغطه عـند ثبوت درجة حرارته ، كما يوجد العديد من الأمثلة التي توضح ذلك .

فمثلا إذا وضعت النسب الصحيحة لغاز الهيدروجين والأكسجين (١:٢) فـي وعاء ، فإن التفاعل الكيميائي يتم محدثًا شرارة كهربية ، فإذا كانت جـدران الوعاء غير موصلة للحرارة فستظل الطاقة الداخلية للمجموعة ثابتة .

بعد حدوث التفاعل يتكون بخار الماء عند درجة حرارة وضغط مرتفعين، ولكن بخار الماء المتكون لا يتحلل تلقائيا إلى الهدروجين والأوكسجين عند درجات الحرارة والضغط المنخفضة .

ولنحاول إيجاد صورة عامة تعبر عن كل هذه العلميات المختلفة المستحيلة الحدوث . فإذا أعطينا حالتين لمجموعة معزولة والطاقة الداخلية هي نفسها للحالتين، هل يمكننا إيجاد طريقة لتعيين أيهما حالة ابتدائية وأيهما حالة نهائية لعملية يمكن حدوثها في المجموعة ؟

وبعد ذلك نحاول إيجاد أي شروط لا يمكن حدوث عملية عندما تكون المجموعة في حالة اتزان . هذه الأسئلة يمكن الإجابة عليها إذا وجدت بعض خواص للمجموعة لها قيم مختلفة عند بداية ونهاية العملية الممكنة .

وهذه الخواص لا يمكن أن تكون الطاقة الداخلية، لأنها ثابتة لمجموعة معزولة. ومع ذلك يمكن الحصول على الخواص المطلوبة ، وهذه الخواص سميت بالإنتروبي للمجموعة .

والإنتروبي مثل الطاقة الداخلية لأنه دالة لحالة المجموعة فقط ، وسنبرهن على

أنه إما يزداد أو يظل ثابتا لأي عملية يمكـ.ـن حـ.ـدوثها فـ.ـي مجموعـ.ـة معزولـ.ـة، وبمعلومية الإنتروبي يمكننا صياغة القانون الثاني للديناميكا الحرارية .

القانون الثاني للديناميكا الحرارية :

وينص على أن العمليات التي تتناقص فيها الإنتروبي لمجموعـ.ـة معزولـ.ـة لا يمكن حدوثها أو يمكن حدوث أي علمية لمجموعة معزولة إذا زاد الإنتروبي أو ظل ثابتاً .

وبالإضافة إلى ذلك ، إذا كانت قيمة الإنتروبي أكبر ما يمكن لمجموعة معزولة فأي تغير في حالة المجموعة يستلزم خفض الإنتروبي، وهذا لا يمكن حدوثه . إذن الشرط الضروري لاتزان مجموعة معزولة أن يكون الإنتروبي لها أكبر ما يمكن .

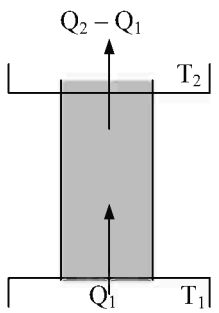
ويلاحظ باهتمام أن الكلام السابق خاص للمجموعة المعزولة فقـ.ـط . ويمكـ.ـن حدوث عمليات يتناقص فيها الإنتروبي لمجموعة غيـ.ـر معزولـ.ـة ، ويكـ.ـون هـ.ـذا التناقص مساويا للزيادة في الإنتروبي للمجموعة المتفاعلة مـ.ـع المجموعـ.ـة غيـ.ـر المعزولة .

ولكي نفهم لماذا توجد خاصية الإنتروبي وما هي خواصه ؟ نـ.ـصيغ القـ.ـانون الثاني بطرق مبسطة ، وكلها يقصد بها استحالة حدوث بعـ.ـض عمليـ.ـات معينـ.ـة، وهاتان صيغتان للقانون الثاني :

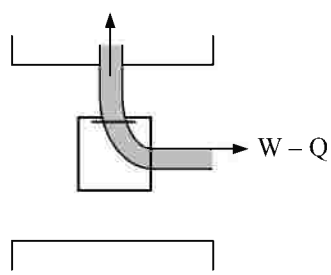
الأولى: لا يمكن حدوث علمية تكون نتيجتها الوحيدة فقد حرارة من مستقبل عند درجة حرارة معينة وامتصاص كمية مساوية من الحرارة بواسطة مستقبل آخر عند درجة حرارة أعلى (كلاسيوس) .

الثانية: لا يمكن حدوث عملية تكون نتيجتها الوحيدة فقد حرارة من مستقبل وعمـ.ـل كمية مساوية من الشغل بنفس المستقبل (كلفن) .

والعمليات المستحيل حدوثها موضحة بالشكلين التاليين :



كلاسيوس (a)



كلفن (b)

ولإثبات أن قولي كلاسيوس وكلفن للقانون الثاني لهما نفس المعنى . نفـ.رض أنه لدينا آلة حرارية دورية، وهذا يعني الهجوم على قول كلفن ، بمعنى أنها تأخـ.ذ حرارة من مستقبل عند درجة حرارة ثابتة وتحولها كلية لأي شغل ميكانيكي .

ويمكننا استخدام الشغل الناتج من الآلة والممثل بالمربع في الشكل (a) لتشغيل ثلاجة (ليس من الضروري أن تكون ثلاجة كارنوت كما هو مبين في الشكل) فنجد أن الثلاجة تأخذ حرارة من مستقبلها ذي الدرجة الحرارية المنخفضة أقل مما تقذفه إلى المستقبل الحراري ذي الدرجة الحرارية المرتفعة .

ويمكن تحويل جزء من الحرارة المقذوفة لتزويد الحرارة الداخلة إلى الآلة، كما هو موضح بالرسم ، بينما يستمر انسياب الحـ.رارة مـ.ن المـ.ستقبل ذي الحـ.رارة المنخفضة إلى المستقبل ذي الحرارة المرتفعة ، وتعمل الثلاجـ.ة باسـ.تمرار علـ.ى فرض أن الآلة تمدها بالشغل الكافي لتـ.شغيلها، ولكنهـ.ا بـ.ذلك تعـ.ارض صـ.يغة كلاسيوس للقانون الثاني .

ومن جهة أخرى نفرض أنه لدينا انسياب مستمر للحـ.رارة مـ.ن مـ.ستقبل ذي درجة حرارة منخفضة لأي مستقبل ذي درجة حرارة مرتفعة معارضين بذلك مـ.ع صيغة كلاسـ.يوس، كما يوضحه الخط الأنبوبي الشمالي في الشكل (b) .

لذا يمكن تشغيل أي آلة حرارية بين مستقبلين لهما درجتي حـ.رارة مختلفـ.ة . مهما كانت كفاءة الآلة فإنها تأخذ حرارة أكثر مما تفقد . وعندما ندعها تفقد الحرارة بنفس المعدل الذي تنساب به الحرارة إلى أعلى من المستقبل ذي الحرارة المنخفضة إلى الآخر ذي الحرارة المرتفعة ، وتأخذ حرارة إضافية كافية مـ.ن المـ.ستقبل ذي الحرارة المرتفعة ليزداد الشغل الميكانيكي للخارج .

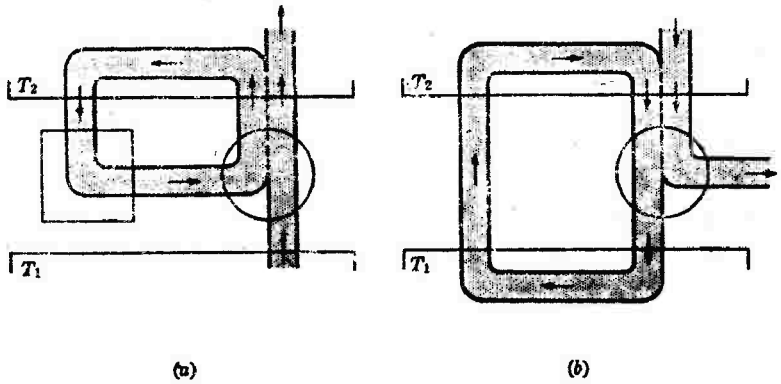
فنجد أن هذه المجموعة ستظل تعمل باستمرار أيضا، والنتيجة الوحيدة لعملهـ.ا هي أنها تأخذ حرارة من مستقبل واحد وتحولها كليا إلى شغل ميكانيكي معارضـ.ةً قول كلفن، لذلك فالقولين لهما نفس المعنى . والآلة الدورية التـ.ي تأخـ.ذ حـ.رارة باستمرار من مستقبل واحد وتحولها كلية إلى شغل ميكانيكي تـ.سمى آلـ.ة دائمـ.ة الحركة من النوع الثاني .

ومثل هذه الآلة لا تتعارض مع القانون الأول (قانون حفظ الطاقـ.ة) لأنهـ.ا لا تستحدث طاقة ، ولكنها تكون نافعة اقتصاديا بعملها هذا، وذلك لوجـ.ود المـ.ستقبل الحراري مثل: المحيطات، والغلاف الأرضي الذي تأخذ منه الحرارة باستمرار بلا مقابل، لذا يمكن صياغة القانون الثاني أحيانا كما يأتي:

" آلة دائمة الحركة من النوع الثاني مستحيلة "

ثانيا : كفاءات الآلات العكسية :

ونجد في الشكل التالي عدم تعارض صيغتي كلاسيوس وكلفن للقانون الثاني :

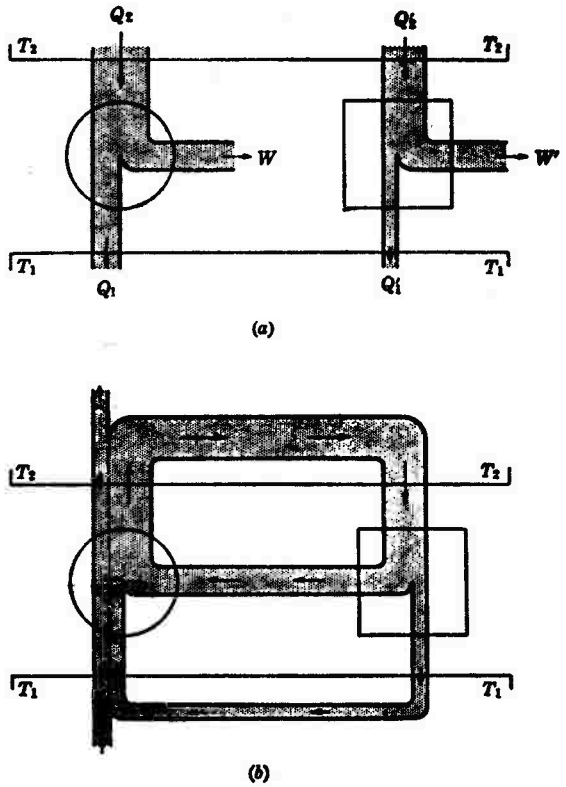


وسوف نشتق نتيجتين للقانون الثاني وهما :

الأولـى : آلة حرارية تعمل في دورات بين مستقبلين عند درجات حرارة ثابتـة لا يمكن أن تكون كفاءتها أكبر من كفاءة أي آلة عكسية تعمـل بـين نفـس المستقبلين .

الثاني : جميع الالآت العكسية العاملة بين مستقبلين عند درجات حرارة ثابتة تكون لهما نفس الكفاءة . مع ملاحظة أن الآلة العكسية التي تمتص حرارة مـن مستقبل ذي درجة حرارة معينة ، وتقذف حرارة إلى مستقبل ذي حـرارة مختلفة هي آلة كارنوت .

ودورتها تتحدد بواسطة منحنيين حراريين ومنحنيين أديبـاتيكيين ولإثبـات صحة النتيجتين السابقتين نثبت أنهما لا يتعارضا مع صيغة كلفـن، أو كلاسـيوس للقانون الثاني . ففي الشكل التالي (a) الدائرة تمثل آلة عكسية تعمل بين مـستقبلين عند درجتي T_1،T_2 لا توجد آلة لها كفاءة أكبر من كفاءة آلة عكسية تعمل بين نفس درجتي الحرارة .



ونأخذ كمية حرارة Q_2 من المستقبل ذوي درجـة الحـ ـرارة T_2 ، وتقـذف كمية حرارة Q_1 إلى المستقبل ذو درجة الحـرارة T_1 ، ونعمل شغل $W = Q_2 - Q_1$ (حيث Q_1, Q_2 كميات موجبة) . كفاءة هذه الآلة حوالي ٥٠% . المستطيل على يمين الشكل يمثل آلة ذات كفاءة أكبر من كفاءة الآلة العكسية (حوالي ٧٥%).

ونفترض الآلتين تعملان بحيث يكون الشغل الميكانيكي الناتج متساويا للآلتين، أي أن الشغل لكل دورة أو لعدد صحيح من الدورات ، ومن المفـروض أن الآلـة جهة اليمين لها كفاءة أكبر من كفاءة الآلة العكسية ، وتأخذ حرارة أقل من المستقبل ذي الحرارة العالية . وتقذف حرارة أقل للمستقبل ذي الحرارة المنخفضة.

والآن الآلة العكسية يمكن تشغيلها كثلاجة دون التغير في قـيم Q_1،Q_2 و W، وإذا اعتبرنا الآلة ذات الكفاءة العالية والآلة العكسية (الثلاجة) يعملان بازدواج كما في الشكل (b) الذي يوضح عمل الجهاز تلقائيا، ونتيجة لذلك تقـل الحـرارة مـن المستقبل ذي الحرارة المنخفضة إلى المستقبل ذي الحرارة المرتفعة معارضا بذلك

صيغة كلاسيوس للقانون الثاني، لذا لا يمكن أن تكون كفاءة الآلة أكبر من كفاءة الآلة العكسية .

كما أن الشكل يبين عمل آلتين ، متعاكستين ومختلفتين في الكفاءة ، عند تشغيلهما بين درجتين معينتين ؛ فإحداهما: ذات الكفاءة العالية وتعمل كآلة. والثانية: ذات الكفاءة الأقل وتعمل كثلاجة ، وهذا يتعارض مع القانون الثاني أي أن الآلتين لهما نفس الكفاءة .

ونحن هنا لم نبرهن على أن الكفاءة للآلة اللاعكسية تكون أقل من الآلة العكسية . لكن أثبتنا أنه لا توجد آلة عكسية أو لا عكسية لها كفاءة أكبر من الأخرى . ومع ذلك سوف نوضح أن كفاءة الآلة اللاعكسية تكون فعلا أقل من مثيلتها العكسية والتي تعمل بين نفس درجتي الحرارة .

ثالثًا : مقياس كلفن لدرجة الحرارة :

الخلاصة المستنتجة مما سبق فيما يتعلق بكفاءة الآلات العكسية استخدمت بواسطة كلفن لتعريف مقياس درجة الحرارة الذي لا يعتمد على خواص أي مادة ترمومترية .

ولقد أوضحنا من قبل أن آلة كارنوت التي استخدم فيها الغاز المثالي كمادة تشغيل والتي تعمل بين مستقبلين عند درجتي حرارة مختلفة ، وعند قياس درجتي حرارة المستقبلين بواسطة ترمومتر غاز (ذو الغاز المثالي) تكون النسبة بين الحرارة المكتسبة إلى الحرارة المفقودة مساوية للنسبة بين درجتي حرارة المستقبلين، أي أن :

$$Q_2/Q_1 = T_2/T_1$$

ولقد أوضحنا من قبل أن كفاءة جميع الآت كارنوت التي تعمل بين نفس درجتي الحرارة تكون مساوية حتى إذا كانت مادة التشغيل ليست غاز مثالي، بمعنى أنه مهما كانت طبيعة السائل في الأسطوانة فإن كمية الحرارة Q_2 المكتسبة عند درجة الحرارة المرتفعة تكون مساوية لكمية الحرارة Q_1 المفقودة عند درجة الحرارة المنخفضة ، لذلك تكون النسبة Q_2/Q_1 غير معتمدة على طبيعة مادة التشغيل .

ونجد أن ما ذكر ليس صحيحا لهذه النسبة T_2/T_1 ، فإذا قيست درجات الحرارة بواسطة ترمومترات ذات مواد مختلفة ؛ فالنسبة T_2/T_1 المقاسة بواسطة ترمومتر الهليوم ذي الحجم الثابت لا تساوي النسبة T_2/T_1 المقاسة بواسطة الترمومتر الهيدروجيني ذي الحجم الثابت ، وكلاهما لا يساوي نسبة الحرارة المكتسبة إلى الحرارة المفقودة بواسطة آلة كارنوت .

وقد اقترح كلفن إمكانية استخدام آلة كارنوت كترمومتر ، وعرف النسبة بين درجتي الحرارة كالنسبة بين الحرارة المكتسبة والحرارة المفقودة عند تشغيل آلة بين مستقبلين عند هاتين الدرجتين فإن :

$$Q_2/Q_1 = T_2/T_1$$

وأن المشاكل الأساسية للترمومترات التي تعين مقياس درجة الحرارة تتحول إلى مشاكل لقياس كمية الحرارة . بمعنى أن الكميات المقاسة تجريبيا لتعيين درجة الحرارة المجهولة هي كميات حرارة ضغوط أو حجوم أو أطوال.

ودرجات الحرارة المعرفة بهذه الطريقة تسمى بدرجات حرارة كلفن . وبما أننا أوضحنا صحة المعادلة إذا كانت درجات الحرارة مقاسة بواسطة ترمومتر الغاز المثالي ، ينتج أن مقياس ترمومتر الغاز المثالي لدرجات الحرارة ومقياس كلفن متطابقان .

وتعريف النسبة بين درجتي حرارة لا يعني تعريف درجات الحرارة تماما ، ويمكن تعريفها بتحديد قيمة اختيارية للفرق بين أي درجتي حرارة . لذلك نقول: اختيارية؛ لأن الفرق بين درجة حرارة البخار والجليد لكلفن هي ١٠٠ درجة بالضبط، ومقياس كلفن يمكن استخدامه بدقة ويسمى المقياس المئوي لكلفن .

وفي النظام الهندسي يكون الفرق بين درجة حرارة البخار والجليد $180°$ ، بنفس تعريف النسبة بين درجتي الحرارة، والمقياس يسمى مقياس رانكين، وحجم درجة رانكين هي نفسها للمقياس الفهرنهيت .

وكمثال ، نفرض أننا نرغب في تعيين درجة حرارة مستودع مائي مستخدمين آلة كارنوت كترمومتر . وهذا يتطلب مستقبلاً حراريا عند درجة حرارة البخار ومستقبلاً حراريا عند درجة حرارة الجليد ، ومسعرا لقياس الحرارة المكتسبة والمفقودة بواسطة آلة كارنوت، حتى المسعر لا يتطلب استخدام ترمومتر ومثل ذلك.

والحرارة المكتسبة من المستقبل عند نقطة البخار يمكن قياسها بقياس الطاقة الكهربية المارة في ملف حراري الذي يحفظ حرارة المستقبل عند نقطة البخار على الرغم من سحب الحرارة من المستقبل، فإذا فرضنا أن T_s ,T_i ,T الممثلة على مقياس كلفن ، هم درجات حرارة البخار والجليد وحرارة المستودع المائي جميعها مجهولة عند بداية التجربة .

ولذلك لابد أن نجري دورة كارنوت بين مستقبلين عند نقطتي البخار والتجمد . ونفرض أن Q_s ,Q_i يمثلان كميات الحرارة المكتسبة والمفقودة، ثم نجري دورة ثانية بين مستقبل عند نقطة البخار ومستودع الماء، ثم نجري دورة ثالثة بين مستودع الماء ومستقبل عند نقطة التجمد .

وللسهولة دعنا نأخذ نفس كمية الحرارة Q_s عند نقطة البخار . واعتبر Q كمية الحرارة المفقودة عند درجة الحرارة المجهولة T ، فيكون لدينا العلاقات الآتية :

$$Q_s/Q_i = T_s/T_i$$

$$Q_s/Q = T_s/T$$

$$T_s - T_i = 100 \text{ درجة}$$

الكميات Q_s ، Q_i ، Q معلومة من التجربة، ولدينا ثلاث معادلات لتعيين المجاهيل الثلاثة T_s،T_i، T.

ولقد وضع مقياس كلفن لدرجة الحرارة لتصحيح قراءات الترمومتر لجعله ترمومترا قياسيا ، وذلك بإجراء تجارب مماثلة عند درجات حرارة أعلى وأقل لتعيين المدى الذي يمكن الوصول إليه بواسطة الترمومتر الغازي .

وذلك بمعنى أن يكون لدينا عدد كبير من درجات الحرارة الثابتة، مثل: نقطة البخار، ونقطة تجمد الجليد، ونقطة تجمد الذهب التي تقاس بكل دقة . هذا التصحيح يمكن تعيينه من معدلات معينة مشتقة من القانون الثاني .

وإذا عكس اتجاه آلة كارنوت تصبح ثلاجة كارنوت حيث إن جميع العمليات تكون عكسية فنسبة الحرارة المكتسبة Q_1 من المستقبل ذي الحرارة المنخفضة T_1 إلى الحرارة المفقودة Q_2 من المستقبل ذي الحرارة المرتفعة T_2 تكون مساوية للنسبة بين درجتي الحرارة $Q_1/T_1 = Q_2/T_2$.

ومن القانون الأول الشغل W اللازم لتشغيل ثلاجة يكون: $W = Q_2 - Q_1$

ومعامل الأداء يكون :

$$E = \frac{Q_1}{W} = \frac{Q_1}{Q_2 - Q_1} = \frac{T_1}{T_2 - T_1}$$

ونلاحظ من المعادلة السابقة أن معامل الأداء لا يعتمد على طبيعة مادة التشغيل.

رابعا : الصفر المطلق:

نجد أنه من تعريف درجة الحرارة على مقياس كلفن لا وجود لدرجة حرارة مساوية لصفر كلفن أو أقل منه . ونعتبر آلة كارنوت التي تعمل بين مستقبل عند درجة حرارة ثابتة T_2 وآخر عند درجة حرارة أقل ولتكن T_1.

كما نعتبر أن الآلة تكتسب حرارة Q_2 من المستقبل ذي الحرارة T_2 ، ويكون الشغل الميكانيكي W المبذول بواسطة الآلة من القانون الأول هو :

$$W = Q_2 - Q_1$$

ومن تعريف كلفن لدرجة الحرارة :

$$Q_1 = Q_2 \, (T_1/T_2)$$

فإن:

$$W = Q_2 - Q_2(T_1/T_2)$$

وإن:

$$T_1 = T_2 = [1 - (w/Q_2)]$$

وكلما يكون الشغل W أكبر كلما كانت درجة الحرارة T_1 أقل ما يمكن، لكن من القانون الثاني نجد أن $w < Q_2$. حيث إن الآلة لا تستطيع تحويل الحرارة المكتسبة كلها إلى شغل ؛ لذلك فالمقدار $[1 - (w/Q_2)]$ يكون دائما أكبر من الصفر، وبالتالي أقل درجة حرارة نحصل عليها تكون أكبر من الصفر. وبمعنى آخر درجة حرارة الصفر المطلق أو أقل منها لا وجود لها على المقياس .

خامسا : معادلة كلاسيوس – كالبيرون :

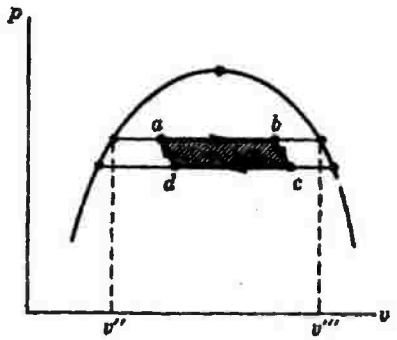
التعبير عن حقيقة أن جميع آلات كارنوت العاملة بين درجتي حرارة ثابتة يكون لها نفس الكفاءة هو أحد الطرق للتعبير عن القانون الثاني للديناميكا الحرارية.

سوف نضع هذا القانون في صورة تحليلية أكثر نفعا، ولكن معظم نتائجه تم استنتاجها مباشرة من التعبيرات السابقة .

وآلة كارنوت هي أي دورة عكسية محدودة بعمليتين حراريتين وعمليتين أديباتيكيتين . وليس من الضروري أن تكون مادة التشغيل غازا مثاليا. ويمكن أن تكون غازا حقيقيا ، سائلا أو صلبا أو يحدث تغير في الحالة خلال الدورة .

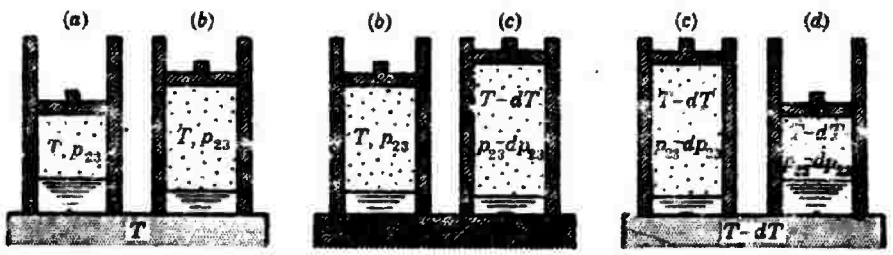
وباعتبار آلة كارنوت العاملة بين مستقبلين الفرق بين درجتي حرارتهما متناهي في الصغر . ومادة التشغيل يحدث لها تغير في الحالة أثناء التشغيل ، ويمكن اشتقاق علاقة عامة تعرف بمعادلة كلاسيوس – كالبيرون تعطي ميل خط وط الاتزان في الرسم بين الضغط ودرجة الحرارة .

وفيما يلي نوضح دورة تكون فيها مادة التشغيل سائل وبخاره في حالة الاتزان. الدورة مبينة في الشكل التالي (a) :



(a)

وآلة كارنوت موضحة في الشكل التالي (c) . الحالة الابتدائية للمجموعة ممثلة بالنقطة (*a*) في شكل (a) وبالجزء a شكل (c) . الأسطوانة في آلة كارنوت تحتوي على سائل وبخار في حالة اتزان عند درجة حرارة T وضغط p_{23} .



(c)

والحجم النوعي للسائل وبخاره هما "v، "'v على الترتيب . سنجري أولاً عملية تمدد حراري عند درجة الحرارة T إلى أن تتحول كتلة اختيارية m إلى بخار، وتتمثل حالة المجموعة بالنقطة b في الشكل (a) . وبالجزء b في الشكل (c) .

حيث يظل الضغط ثابتًا في هذا الجزء من الدورة . الكتلة m عندما تكون في الحالة السائل تشغل الحجم "mv وعندما تكون في حالة البخار تشغل الحجم "'mv. الزيادة في حجم المجموعة يكون مساويا ("'v – "v)m.

والحرارة المكتسبة Q بواسطة المجموعة في هذا الجزء من الدورة هي حاصل ضرب الكتلة في الحرارة الكامنة للتصعيد وفي المرحلة التالية من الدورة تكون الأسطوانة عند درجة حرارة T وضغط p_{23} وتنقل إلى حامل معزول ، وتجرى عملية تعدد أديباتيكية صغرى .

ونجد أن الشغل المبذول مهمل وبالطبع لا تكتسب حرارة، ولكن تنخفض درجة الحرارة إلى T – dT والضغط إلى P23-dP23 . وحالة المجموعة تتمثل الآن بالنقطة c في شكل (a) ، بعد ذلك نضع الأسطوانة على مستقبل حراري عند درجة حرارة T – dT ، وتجرى عمليتين حراريتين وانضغاطية آخذين المجموعة إلى النقطة d المبينة في الشكل (a). أخيراً نجري علميةة ضغط أديباتيكية تعود بالمجموعة إلى النقطة a .

ولقد أوضحنا أن الكفاءة لأي من آلات كارنوت هي :

$$\frac{W}{Q_2} = \frac{Q_2 - Q_1}{Q_2} = \frac{T_2 - T_1}{T_2}$$

ولهذه الدورة المتناهية الصغر تكون الكفاءة :

$$\frac{d'W}{Q_2} = \frac{dT}{T}$$

حيث Q كمية الحرارة المكتسبة عند درجة الحرارة المرتفعة وتكون $Q = ml_{23}$.

وإذا أهمل التغير الصغير في الحجم أثناء العملية الأديباتيكية يكون الشغل النهائي d'W المبذول في الدورة هي المساحة المستطيلة المظللة في الشكل

(a) وقاعدة ... ها هـ ... ي $m(v''' - v'')$ وارتفاعها ... ∂pn . حيث :
$\partial' w = m(v''' - v'')\ \partial pn$ وبالتعويض نحصل على:

$$\frac{d'W}{Q_2} = \frac{m(v'''-v'')dp_{23}}{ml_{23}}$$

ومنها:
$$\frac{dp_{23}}{dT} = \frac{l_{23}}{(T(v'''-v'')}$$

وهذه إحدى صور معادلة كلاسيوس – كالبيرون . وهي تعبر عن ميل منحنى ضغط البخار عند أي درجة حرارة، وذلك بمعلومية درجة الحرارة والحرارة الكامنة للتصعيد عند هذه الدرجة ، والحجوم النوعية للبخار والسائل .

وباستخدام نفس الطريقة السابقة عندما تكون مادة التشغيل صلب – بخار، أو صلب – سائل نحصل على المعادلات الآتية :

ومنها :
$$\frac{dp_{23}}{dT} = \frac{l_{23}}{(T(v'''-v')}$$

ومنها :
$$\frac{dp_{12}}{dT} = \frac{l_{23}}{(T(v'''-v'')}$$

ومع أن الحرارة الكامنة لأي تغير تختلف باختلاف درجة الحرارة، لكنها تكون دائما موجبة ، وأيضا الحجم النوعي للبخار يكون دائما أكبر منه للسائل والصلب وتكون الكميات $(v''' - v'')$ ، و $(v''' - v')$ دائما موجبة . لذلك يكون ميل منحنى ضغط البخار وميل منحنى ضغط التسامي موجبا دائما . والحجم النوعي للحالة الصلبة ممكن أن يكون أكبر من أو أصغر من الحجم النوعي للسائل .

لذا فإن ميل خط الاتزان صلب وسائل ممكن أن يكون موجبا أو سالبا، والآن يمكننا فهم لماذا يوجد اختلاف في السطح $p - v - T$ لمادة تتمدد بالتجمع مثل الماء ومادة تنكمش بالتجمد مثل ثاني أكسيد الكربون .

وذلك لأن $(v'' - v')$ تكون سالبة في حالة المادة التي تتمدد بالتجمد وموجبة للمادة التي تنكمش بالتجمد ، **لذلك سمح الاتزان صلب** وسائل والذي مسقطه خط في المستوى $p - T$ ، يتجه لأعلى شمالا في حالة مادة تتمدد بالتجمد ، ويتجه لأعلى يميناً للمادة التي تنكمش بالتجمد . ونجد أن مساقط السطوح سائل وبخار، صلب وبخار، يكون ميلها موجبا دائما .

ويمكن اعتبار الحرارة الكامنة للتحول والحجوم النوعية ثابتة أثناء التغيرات الصغيرة في الضغط ودرجة الحرارة يمكن إيجادها من قياس الضغوط المتزنة عند درجتي حرارة متقاربة ومعرفة الحجوم النوعية المناظرة .

وبالعكس إذا علم ضغط الاتزان والحرارة الكامنة عند أي درجة حرارة يمكن حساب قيمة الضغط عند درجة حرارة مجاورة . في مثل هذه الحسابات نعتبر أن البخار يسلك كغاز مثالي .

ولإجراء عملية التكامل لمعادلة كلاسيوس – كالبيرون للحصول على تعبير للضغط كدالة لدرجة الحرارة يجب معرفة حرارة التحول والحجوم النوعية كدوال لدرجة الحرارة .

ولابد أن نعلم أنه إذا أهمل الاختلاف في الحرارة الكامنة، وكان أحد الحالتين هو بخار، وأن نعتبر هذا البخار كغاز مثالي، وأنه يمكن إهمال الحجم الذوعي للسائل أو الصلب بالنسبة إلى حجم البخار ، بذلك يمكن إجراء التكامل وتكون النتيجة كما يلي :

$$\frac{dp}{dT} = \frac{l}{T\frac{RT}{p}} \qquad \therefore \quad \frac{dp}{p} = \frac{l}{R}\frac{dT}{T^2}$$

$$\ln p = -\frac{l}{RT} + \ln C$$

$$p = Ce^{-\frac{1}{RT}}$$

سادسا : اشتقاق قانون استيفان :

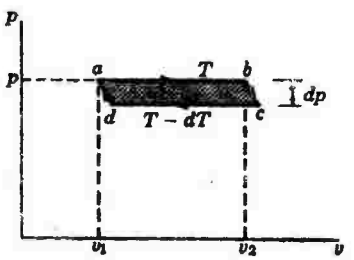
وبالنظر إلى تطبيق آخر للقانون الثاني هو اشتقاق قانون للإشعاع . هذا القانون كما ذكر في المبادئ الأولية ينص على أن: معدل الإشعاع الحراري من الجسم الأسود يتناسب مع الأس الرابع لدرجة حرارة كلفن .

ومن هذا يتضح أن كثافة الطاقة الإشعاعية أو الطاقة الإشعاعية لوحدة الحجم داخل وعاء جدرانه عند درجة حرارة واحدة تتناسب أيضا مع الأس الرابع لدرجة حرارة كلفن ، ويشترط وجود ولو جزء صغير من مادة ماصة تامة ؛ ليكون التوزيع الحراري خاضعا لقانون بلانك .

وتحت هذه الشروط تكون كثافة طاقة الإشعاع دالة لدرجة الحـ . رارة فقـ.ط ، ويمكن تعريف الطاقة الداخلية بدلالة طاقة الإشعاع . ونجد أن كلا مـ.ن النظريـ.ة الكلاسيكية، ونظرية الكم للإشعاع تتنبأ أنه عند سقوط طاقـ.ة إشـ.عاعية متجانـ.سة بضغط ثابت على سطح عاكس تماما فإنها تحدث ضغطًا على السطح يـ.ساوي $^1/_3$ كثافة الطاقة .

ولإثبات ذلك نتخيل وجود إسطوانة مفرغة جدرانها دائمـ.ة تمامـ.ا ومعزولـ.ة حراريا تحتوي على كمية من الطاقة الإشعاعية يمكن أن تتمدد أو تنـ.ضغط مثـ.ل الغاز . ونحطاط لأسباب الحرارة من أو إلى الأسطوانة وذلك بوضع جزء من مادة ماصة للحرارة بها .

نعتبر الطاقة الإشعاعية الموجودة في الأسطوانة تأخذ مسار دورة كارنوت كما في الشكل التالي :



ونجد أن العملية ab هي تمدد حراري عند درجة حرارة T ، bc يمثل عمليـ.ة تمدد أديباتيكي متناهية الصغر التي فيها تنخفض درجة الحـ.رارة إلـ.ى T − dT ،cd يمثـ.ل عملية ضغط حراري ، و da يمثل علمية ضـ.غط أديبـ.اتيكي ، ولـ.و اعتبرنا أن e هي كثافـ.ة الطـ.اقة الإشعاعـ.ية . لذا نجد أن $p = \frac{1}{2}e$.

أما الشغل W المبذول بواسطة المجموعة إثناء العملية الحرارية ab فيكون كما يلي :

$$W = p(V_2 - V_1) = \frac{1}{2}e(V_2 - V_1)$$

حيث إن كثافة الطاقة هي دالة لدرجة الحرارة فقط ، لذا تظل ثابتة أثناء هـ.ذه العملية ويكون التغير في الطاقة الداخلية هو :

$$U_2 - U_1 = e(V_2 - V_1)$$

ومن القانون الأول تكون الحرارة المنسابة Q إلى المجموعة كما يلي :

$$Q = (U_2 - U_1) + W = \tfrac{1}{2}e(V_2 - V_1)$$

والشغل النهائي d'w المبذول أثناء الدورة هي المساحة المظللة يكون كما يلي:

$$d'W = dp(V_2 - V_1)$$

ومن المعادلة $p = \tfrac{1}{2}e$ نحصل على المعادلة التالية:

$$dp = \tfrac{1}{2}de$$

لذا: $dw = \tfrac{1}{2}de\,(V_2 - V_1)$

ومن القانون الثاني لكفاءة الدورة d'w تساوي dT/T أو :

$$\frac{\frac{1}{2}de(V_2 - V_1)}{\frac{1}{2}e(V_2 - V_1)} = \frac{dT}{T}$$

ومنه: $\dfrac{de}{e} = 4\dfrac{dT}{T}$

$$\ln = 4 \ln t + \text{ثابت}$$

$$e = \text{ثابت} \times T^4$$

وعلى ذلك فإن كثافة الطاقة الإشعاعية تتناسب مع الأس الرابع لدرجة الحرارة المطلقة .

* * *

الأســـــــــــئلة

1 – آلة تأخذ 100.000 Btu من الوقود عند درجة حـ.رارة 400°K ، وتخ.رج 40.000 Btu عند درجة 200°K ، تعطي ١٥ كيلووات ساعة مـ.ن الـ.شغل الميكانيكي ، بين مدى صلاحيتها للعمل .

٢ – آلة كارنوت تمتص حرارة من مستقبل حراري عند درجة 100°C ، وتعطي حرارة لمستقبل عند ٠°C . فإذا كانت الآلة تمتص 100 جول من ذي الدرجة المرتفعة . أوجد الشغل المبذول والحرارة المفقودة والكفاءة الآلية .

٣ – ما هي الطريقة الفعالة لزيادة كفاءة آلة كارنوت ، هل ترفع درجة الحرارة T_2 مع بقاء T_1 ثابتة، أم تُخفض درجة الحرارة T_1 مع بقاء T_2 ثابتة ؟

٤ – برهن أنه لا يوجد ثلاجة تعمل دوريا بين مستقبلين عند درجة حـ.رارة ثابتـ.ة يمكن أن تكون لها كفاءة أداء عالية، عن ثلاجة عكـ.سية تعمـ.ل بـ.ين نفـ.س المستقبلين .

٥ – ثلاجة كفاءة أدائها نصف كفاءة ثلاجة كارنوت تعمل بين مستقبلين عند درجتي حرارة 200°K، 400°K وتمتص جـ.ول ٦٠٠ مـ.ن المـ.ستقبل ذي درجـ.ة الحرارة المنخفضة . ما هي كمية الحرارة التي تعطيها للمستقبل الحراري ذي الدرجة المرتفعة .

٦ – ثلاجة كارنوت أو مضخة حراريـ.ة تعمـ.ل بـ.ين مـ.ستقبلين عنـ.د درجتـ.ي 0°C، 100°C .

(a) فإذا كانت تمتص جول ١٠٠٠ من المستقبل ذي الدرجة المنخفـ.ضة، كـ.م جول تعطيها للمستقبل ذي الدرجة المرتفعة ؟

(b) ما هي كفاءة الأداء ؟

٧ – تطورت دورات التبريد لتعمل على تدفئة المباني . على أن تمتص الحـ.رارة من الأرض بواسطة سائل مار في أنابيب يشع حرارة عند درجات مرتفعة إلى داخل المباني . فإذا كانت ثلاجة كارنوت قادرة على الاستعمال بهذه الطريقة ، أي تعمل بين درجة حرارة خارجية 0°C ، ودرجة الحرارة الداخليـ.ة 25°C

كم كيلو وات ساعة تعطى للمباني لكل كيلو وات / ساعة من الطاقة الكهربية اللازمة لتشغيل الثلاجة ؟

٨ – إذا كانت درجة الحرارة داخل الثلاجة 0°C ، ودرجة حرارة الغرفة الموجود بها الثلاجة 25°C ، وأن الحرارة المتسربة إلى داخل الثلاجة من الغرفة الدافئة خلال ٢٤ ساعة هي جول ٨×١٠^{٦} (وهذه تكفي لاذصهار حوالي 50 lb ثلج)، وهذه الحرارة يجب أن تقذف خارجا إذا أريد للثلاجة أن تبقى باردة. فإذا أمكن إيجاد ثلاجة كارنوت تعمل بين درجة حرارة 25°C ، 0°C، فما هي القوة الميكانيكية بالوات اللازمة لتشغيلها ؟

* * *