القانون الثاني في الثرموداينمك :

بعض العمليات تحصل بشكل تلقائي وقسم منها بشكل غير تلقائي فمثلاً يبرد الجسم الساخن تلقائياً ولكن لا يسخن الجسم البارد مطلقاً .

الغاز يتمدد من المكان المملوء الى الفارغ ولا يحصل العكس .

التفاعلات الكيميائية تسير نحو التوازن ويحصل العكس كذلك .

وبشكل عام تسير جميع النظم الى حالة التوازن وان عكس هذه العمليات تحتاج الى قوة خارجية اي يجب ان ننجز شغل .

ولاتعتبر التغيرات في الطاقة الداخلية او الانثالبي مؤشرات يعول عليها للدلالة على قابلية سير التفاعل اي انها لا تدلنا على موضع الاتزان اي اننا نحتاج الى صيغة او قانون وسناخذ بالقانون الثاني ليعطينا تفسيراً لذلك وللقانو الثاني صيغتان :

الصيغة الاولى (كلفن) :

((من المستحيل اجراء عملية دورية تؤخذ فيها حرارة من مستودع وتحول الى شغل دون نقل حرارة في الوقت نفسه من مستودع ساخن الى مستودع بارد)) .

فمثلاً الالة البخارية لايمكن ان تعمل شغلاً اذا لم يتوفر الضغط العالي ودرجة الحرارة العالية للبخار بالنسبة للوسط المحيط بها .

وترتبط هذه الصيغة للقانون الثاني بحالات الاتزان اذا ماادركنا انه يمكن الحصول على شغل فقط من النظام عندما لايكون قد وصل فعلاً الى حالة الاتزان وذلك لانه في حالات الاتزان لا توجد عملية تحدث تلقائياً ولايوجد مايمكن تسخيره للحصول على شغل .

الصيغة الثانية (كلازيوس) :

((من المستحيل ان تنتقل حرارة من مستودع بارد الى مستودع ساخن دون ان تحول في نفس الوقت كمية معلومة من شغل الى حرارة)) . ويمكن توضيح ذلك بعمل الثلاجة الكهربائية .

الانتروبي وصيغة اخرى للقانون الثاني للديناميكا الحرارية :

وهي من متغيرات الحالة للمجموعة للعمليات العكسية في الكون

$$\Delta S_{rev} = 0$$

تزداد في العملية اللاعكسية

$$\Delta S_{irrev} = +$$

وان الانتروبية لاتقل اي

$$\Delta S \neq -$$

ومن خلال هذه الدالة نستطيع التعرف على ان التفاعل يحصل تلقائياً او لا يحصل

تلقائي (غير عكسي) $\Delta S = +$

في حالة توازن (عكسي) $\Delta S = 0$

لايحصل التفاعل $\Delta S = -$

ان دالة الانتروبي كما ذكرنا دالة حالة فهي تعتمد على حالة النظام الابتدائية ، والنهائية لذلك يكون التغير فيها مساوي

$$\Delta S = S_2 - S_1$$

ونعبر عنها رياضياً بالقانون :

$$\Delta S = \partial q_{rev} / T$$

T لعملية عكسية

ولتغير محسوس في الانتروبي فان :

$$S = q_{rev} / T$$

اما وحدات الانتروبي هي وحدات الحرارة مقسومة على درجة الحرارة وهي $Cal \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$

في العملية الايزوثرمية العكسية

$$\Delta U = q + w$$

$$\Delta U = 0$$

$$- q = w$$

$$- q = - P\, dV$$

$$- q = -(n RT / V)\, dV$$

$$q = n RT \ln V_2 / V_1$$

$$\Delta S = q_{rev} / T = n R \cancel{T} \ln (V_2/V_1) / \cancel{T}$$

$$\Delta S = n R \ln V_2 / V_1$$

عند ثبوت الحجم سيتحول القانون اعلاه

$$S = n C_v \ln T_2 / T_1$$

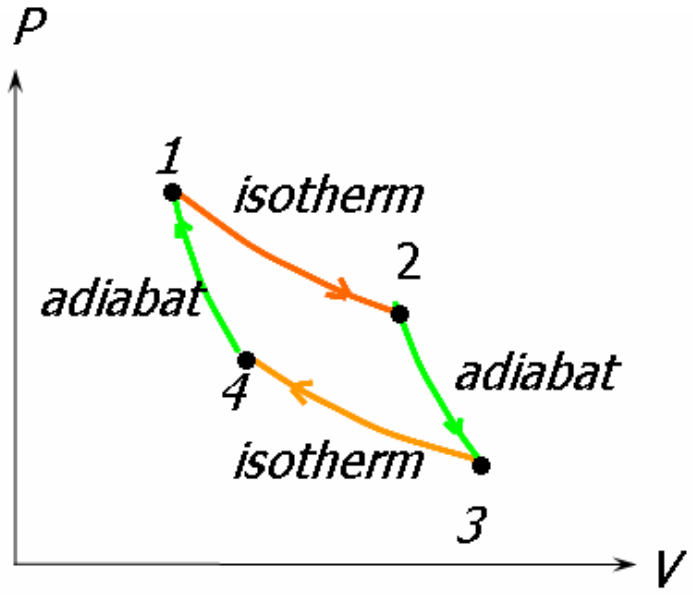
$$S = n C_p \ln T_2 / T_1$$

$$\Delta S_{vap} = \Delta H_{vap} / T = q_{rev} / T$$

تسامي $\Delta S_{sub} = \Delta H_{sub} / T$

$$\Delta S_{fus} = \Delta H_{fus} / T$$

دورة كارنوت Carnot cycle :



من خلال عمليات انعكاسية دورية (دورة كارنوت) يمكن تحويل الحرارة الى شغل لان مقدار التحول في دوال الحالة (الطاقة الداخلية – الانتروبي) يكون مساوياً للصفر .

تشمل هذه الدورة اربعة خطوات تجري انعكاسياً هي :-

1 - عملية تمدد بثبوت درجة الحرارة .
2 - عملية تمدد كظيم (اديباتيكي) .
3 - انضغاط بثبوت درجة الحرارة .
4 - عملية انضغاط كظيم .

عملية رقم (1) :-

يتمدد الغاز بثبوت درجة الحرارة عند درجة الحرارة العالية من حجم V_1 الى V_2 لذلك ينجز شغلاً عند تمدده وتنساب الحرارة من المستودع الحار الى الغاز .

عملية رقم (2) :-

تعزل الاسطوانة ويسمح للغاز بالتمدد الاديباتيكي ($q = 0$) من حجم V_2 الى V_3 فتنخفض درجة حرارته من T_2 الى T_1 وينجز الغاز شغلاً .

وبما ان الغاز معزول فلا يحصل بينه وبين الخزان اي تبادل حراري .

عملية رقم (3) :-

عند ثبوت درجة الحرارة يتقلص حجم الغاز من V_3 الى V_1 وبذلك ينجز المحيط شغلاً على حساب الغاز ولذا يتم نقل كمية من الحرارة من الغاز الى الخزان .

عملية رقم (4) :-

يضغط الغاز رجوعياً (عكسياً) في عملية كظيمة من V_4 الى V_1 ويقوم المكبس بانجاز شغل على الغاز خلال عملية الانضغاط .

بما ان الخطوتين 2 و 4 متساويتان عددياً ومختلفتان بالاشارة لذا فانهما يتعادلان وتلغيان بعضهما البعض وبذلك يكون الشغل المبذول في الدورة

$$W = W_1 + W_3$$

$$W_2 = - C_v \, dT$$

$$W_4 = C_v \, dT$$

$$W_2 + W_4 = - C_v \, dT + C_v \, dT = 0$$

$$\Delta U = q + W$$

$$- q = W$$

$$\nearrow q = \nearrow P \, dV$$

$$W_1 = n \, RT \ln V_2 / V_1$$

$$W_3 = n \, RT \ln V_2 / V_1$$