

## الباب الثالث

### القانون الثاني للديناميكا الحرارية – الأنتروبي The Second Law of Thermodynamics - Entropy

- 1.3. مقدمة
- 2.3 . الماكنة الحرارية والثلاجات
- 3.3 الكفاءة الحرارية
- 4.3 . القانون الثاني للديناميكا الحرارية
- 5.3 . نصوص القانون الثاني اللفظية والرياضية
- 6.3 . المقياس الثرموديناميكي المطلق لدرجة الحرارة ومقياس كلفن
- 7.3 . دورة كارنو العكسية
- 8.3 . الأنتروبييا
- 1.8.3 . عدم المساواة لكلاوزيس
- 2.8.3 . الأنتروبييا
- 3.8.3 . حساب التغير في الأنتروبييا
- 3.8.4 . الحرارة النوعية بثبوت الضغط والحجم
- 9.3 . التغير في الأنتروبييا خلال العملية الغير عكسية
- 10.3 . مبدأ ازدياد الأنتروبييا
- 1.10.3 . تغير الأنتروبييا للغاز المثالي
- 2.10.3 . الأنتروبييا و اللانتظام
- 3.10.3 . منحنى درجة الحرارة – الأنتروبييا
- 11.3 . دالة هلمهونز للخواص ودالة جيبس
- 12.3 . علاقة ماكسويل للخواص الثرموديناميكية
- 13.3 . تأثير جول وجول كلفن

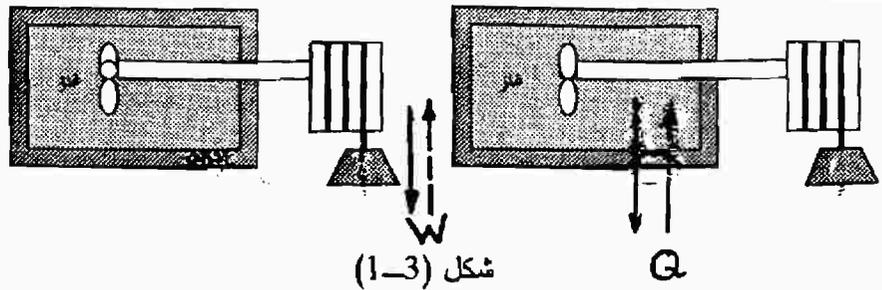
ينص القانون الأول للديناميكا الحرارية على أن خلال أية دورة لنظام يتساوى تكامل دورة كمية الحرارة ( Heat ) مع تكامل دورة الشغل . ولا بد إن نؤكد هنا ، إن القانون الأول للديناميكا الحرارية لا يضع محددات على اتجاه سريان ( Flow ) الحرارة والشغل .

وتمثل هذه الحالة في أن يستخلص من النظام كمية معينة من الحرارة تساوي الشغل المنجز على (الشغل الداخل) ، حيث يمثل ذلك تحقيماً للقانون الأول ويعني ضمناً أن الحرارة عكس الشغل ( Reversed ) . على كل حال ، يعلم الجميع من الخبرة اليومية ، أن الدورات التي لا تتأق والقانون الأول ، ليست بالضرورة أن تحدث بالفعل . وهذه الشواهد التجريبية هي التي أدت إلى صياغة القانون الثاني للديناميكا الحرارية لذلك نقول ، أن الدورة (Cycle) تحدث عندما يتحقق القانون الأول والثاني في أن واحد .

ومن ذلك نستنتج أن القانون الثاني للديناميكا الحرارية يعني في الحقيقة بان العملية (Process) تسير في اتجاه معين وليس في الاتجاه المعاكس . ولتوضيح ذلك نقول أن قدح الشاي الساخن يبرد بواسطة انتقال الحرارة إلى محيطه البارد ، وليس ممكناً أن يسخن القدح بانتقال الحرارة إليه من محيطه البارد ، ومن الأمثلة الأخرى ، تصرف السيارة البنزين لصعود مرتفع معين ، ولا يمكن أن يسترجع خزان البنزين فيها لما صرف من البنزين عند عملية نزول ذلك المرتفع . وفي ذلك من الأمثلة والشواهد ، هي الدليل على صحة القانون الثاني للديناميكا الحرارية .

### 2.3 الماكنة الحرارية والثلاجات ( Heat Engine and Refrigerators )

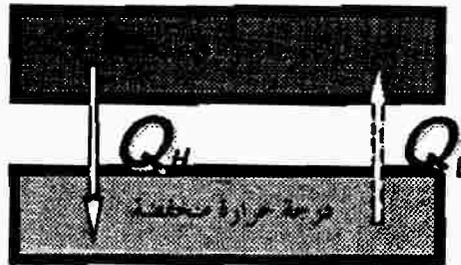
بنفس الطريقة التي بها يمكن تطوير مفهوم القانون الأول للديناميكا الحرارية دعنا نعتبر نظامه ومحيطه كما في الشكل (1.3) حيث يمثل النظام بالغاز ولتكن الدورة عبارة عن الشغل المنجز على النظام بواسطة سقوط الوزن المثبت بالعجلة كما في الشكل (1.3) ولنفرض أن الدورة تتكامل بنقل الحرارة إلى محيط النظام فيكون واضحاً من الخبرة أنه ليس بالإمكان عكس هذه الدورة بعبارة أخرى إذا تم نقل حرارة إلى النظام فان ذلك لا يؤدي إلى ارتفاع الوزن ، بينما يؤدي قطعاً إلى ارتفاع درجة حرارة النظام ، وقد مثل ذلك في الشكل بهيئة الداخل والخارج إلى ومن النظام بواسطة الأسهم .



دورة الشغل المنجز

وليس من الصعب ان نستنتج ان بإمكان مثل هذا الكيان ومحيطه (الاناء ، الوزن ، الكتلة ) ان يعمل في دورة يكون فيها نقل الحرارة والشغل سلبيان (Nagative) وليس بإمكانها ان تعمل بدورة تكون نقل الحرارة والشغل موجبان (Bositive) ، وبالرغم من ان ذلك لا يتعارض والقانون الأول للديناميكا الحرارية ولنعتبر مثلاً آخر لدورة لا يمكن ان تحدث كما سيتضح ذلك .

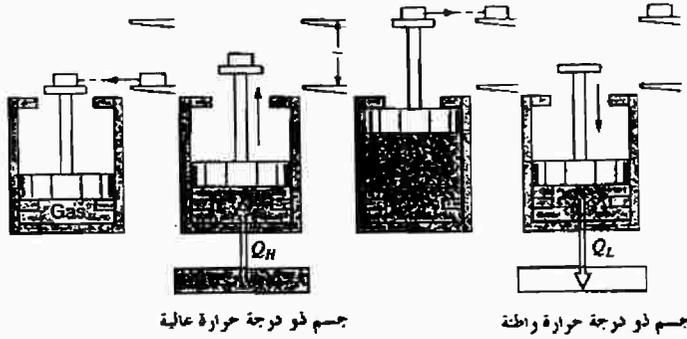
وليكن ذلك المثال ، كيانين ، أحدهما في درجة حرارة عالية والآخر عند درجة حرارة اوطأ ولتكن العملية الجارية ، هي نقل الحرارة من الكيان ذو درجة الحرارة الاوطأ ان حدوث مثل هذه العملية ممكنا حيث نعلمها من الخبرة والتجربة . ونتيجة لنفس هذه الخبرة والتجربة ، لا يمكن حدوث هذه العملية على هيئة معكوسة . بعبارة أخرى ، لا تتم عملية نقل الحرارة من الكيان ذو درجة الحرارة الاوطأ الى الكيان ذو درجة الحرارة الاعلى ، وعليه فان الدورة لا تتم اطلاقاً في مثل هذه الحالة بنقل الحرارة لوحدها . وقد وضع ذلك في الشكل (2-3) .



شكل ( 2 - 3 )

دورة الشغل المنجز

نقودنا هذه الامثلة التوضيحية لتعني بدراسة الماكنة الحرارية والثلاجة ، والتي تعرف  
 ايضا بالمضخة الحرارية ( Heat Pump ) .  
 بالنسبة للماكنة الحرارية ( Heat Engine ) يعني وجود نظام يعمل في دورة مجمل الشغل  
 فيها موجب ومجمل عملية نقل حرارة موجبة ايضا . واما بالنسبة للمضخة الحرارية ، يعني  
 وجود كيان يعمل بدوره نقلت اليه حرارة من جسم ذو درجة حرارة اوطأ ونقلت منه حرارة  
 الى جسم ذو درجة حرارة أعلى ، وبالطبع يجب ان يكون هناك شغل لانجاز ذلك .  
 يبين الشكل ( 3-3 ) الماكنة الحرارية الاولى والتي تتكون من اسطوانة مركبة بموقفات  
 (Stops) مناسبة مع المكابس .



شكل ( 3 - 3 )

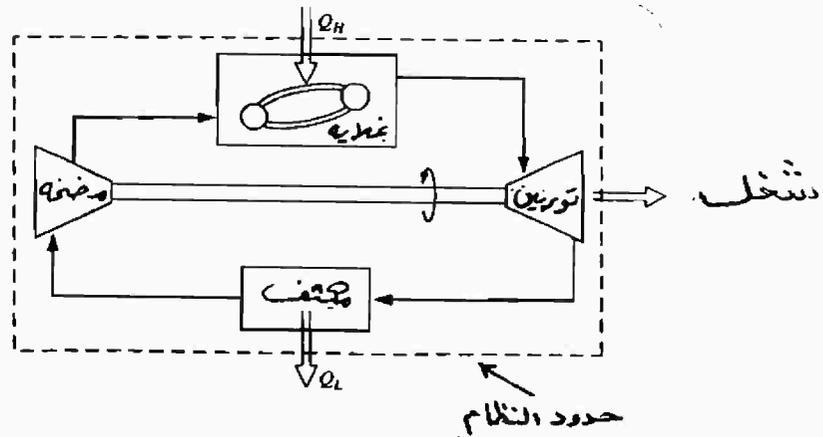
### الماكنة الحرارية

افرض ان الكيان يتكون من الغاز في الاسطوانة . يكون وضع المكبس ابتداء كما في  
 الشكل منطبقا على الموقوفات الاننى وهناك وزن ضاغط على قرص المكبس العلوي .  
 ولنفرض حدوث عملية في هذا النظام تنتقل فيها حرارة جسم ما ذو درجة حرارة اعلى الى  
 الغاز . وكننتيجة لذلك يمتد الغاز مؤنفا الى حركة المكبس الى الاعلى ولحد الموقوفات العلوية  
 ازيل الوزن عند هذه النقطة ولنجعل ان يعود المكبس الى حالته الاولى ، وذلك بنقل حرارة  
 من الغاز الى جسم ذو درجة حرارة اوطأ وبذلك تكتمل الدورة . من المعلوم ان الوزن قد  
 رفع الى الاعلى أثناء الدورة ، وبذلك يكون واضحا ان شغلا قد انجز بواسطة الغاز خلال  
 الدورة . وفقا للقانون الاول للديناميكا الحرارية، نستنتج من ذلك ان مجمل نقل الحرارة موجبا  
 ومساويا للشغل المنجز خلال الدورة .

تدعى مثل هذه الماكنة بالماكنة الحرارية . والمادة ( Substance ) تنتقل الحرارة منها واليها وتدعى بمادة الشغل او سائل الشغل .

يمكن تعريف الماكنة الحرارية على النحو التالي : آلة تعمل خلال دورة ترموديناميكية وتنجز مجمل شغل موجب كنتيجة لنقل الحرارة من جسم له درجة عالية الى آخر ذو درجة حرارة اوطأ يستعمل مصطلح الماكنة الحرارية بمفهومه الاوسع يشمل جميع الآلات المنتجة للشغل سواء من خلال نقل الحرارة او الاحتراق حتى وان كانت الآلة لاتعمل في دورة ترموديناميكية فماكنة الاحتراق الداخلي وتربينة الغاز امثلة على ذلك ، وتدعى هذه بالمكانن الحرارية كاصطلاح مقبول فقط . فمحطة القدرة البخارية البسيطة مثال على الماكنة الحرارية بالمفهوم المحدد فكل مركبة في هذه المحطة يمكن تحليلها وفق قوانين الحالة الثابتة ( Steady - State ) او عملية السريان الثابت ( Steady Flow Process ) . وعند اعتبارها ككل يمكن النظر اليها كماكنة حرارية ، كما في الشكل (3-4) او الذي يكون الماء ( البخار ) فيها سائل الشغل .

كمية من الحرارة مقدارها (  $Q_H$  ) انتقلت من جسم ذو درجة حرارة عالية ، قد يكون ذلك نتيجة للاحتراق في فرن ، او المفاعل او سائل ثانوي سخن في المفاعل . تبين التريانة بشكل تخطيطي في الشكل (3-4) كمحرك للمضخة ، والذي يظهر ان المهم في الامر هو مجمل الشغل الناتج في الدورة وكمية الماء المبرد في المكثفة ، لذلك يمكن القول ان محطة القدرة البخارية البسيطة ، هي ماكنة حرارية بالمفهوم المحدد . حيث لها سائل الشغل الذي تنقل الحرارة منه واليه ، والتي تنجز كمية معينة من الشغل خلال الدورة .



شكل (3-4)  
محطة القدرة

والمثال الآخر على الماكينة الحرارية هو جهاز توليد القدرة الكهرو - حراري .  
وهكذا بواسطة الماكينة الحرارية ، يمكن ان يكون عدد كيان يعمل في دورة ونحصل على  
مجممل شغل ومجممل انتقال حرارة موجبان ، والذي لم يكن بالامكان الحصول على مثل هذا  
الكيان في الشكل (3-1) يكون من المفيد جدا ان نعتبر في هذا الفصل (  $Q_H$  ) ممثلة لكمية  
الحرارة المنتقلة من اوالي الجسم ذو درجة الحرارة الاوطأ . وسيكون اتجاه انتقال الحرارة  
واضحا في كل حالة من المضمون.

### 3.3. الكفاءة الحرارية

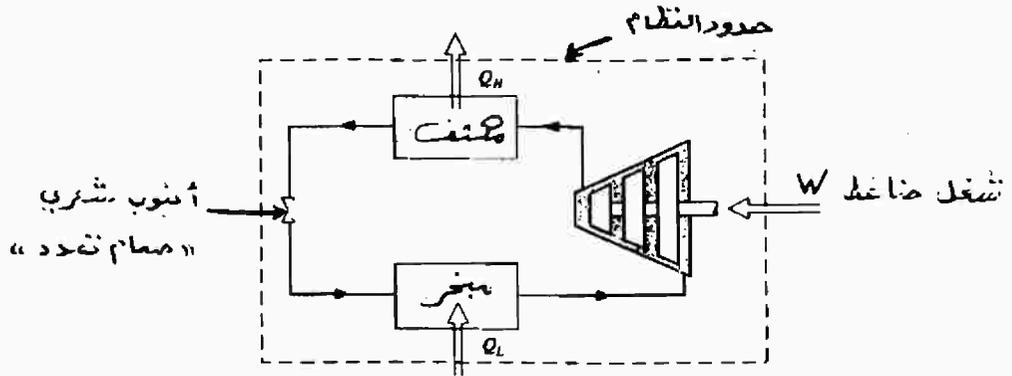
يكون من الافضل في هذه المرحلة ، ان تطور مفهوم الكفاءة الحرارية للماكينة  
الحرارية . نقول بصورة عامة ان الكفاءة في هذه الحالة يمكن تعريفها بانها النسبة بين  
الخارج ( Out Put ) الطاقة المطلوبة ، والداخل ( In Put ) ، الطاقة المكلفة ، على كل  
حال يجب ان يعرف ذلك بشكل واضح . ولنجازف لاجل التيسيط فنقول ان في حالة الماكينة  
الحرارية يمكن اعتبار الشغل كطاقة مطلوبة وان الطاقة المكلفة هي الحرارة من جسم ذو  
درجة حرارة عالية وبذلك تكون الكفاءة الحرارية على الهيئة التالية :

$$\text{الكفاءة} = \eta = \frac{W \text{ ( الطاقة المطلوبة )}}{Q \text{ ( الطاقة المكلفة )}} = \frac{Q_H - Q_2}{Q_H}$$

$$( 1.3 ) \dots\dots\dots 1 - \frac{Q_L}{Q_H}$$

لو تذكرنا قليلا بصدد الدورة الثانية التي لم يكن في الامكان تكملتها ، حيث من المستحيل  
انتقال الحرارة بشكل مباشر من جسم ذو درجة حرارة اوطأ الى جسم ذو درجة حرارة اعلى  
ولكن ذلك يمكن ان يحدث بالطبع في حالة التلاجة او المضخة الحرارية . الشكل (3-5)  
يبين تخطيطاً دورة تلاجية الغاز المضغوط وسائل الشغل هنا هو المبرد مثل ، فريون او  
الامونيا الذي ينجز الدورة الترموديناميكية ، تنتقل الحرارة الى المبرد في المبخر ، حيث  
الضغط الواطىء وكذلك درجة الحرارة واطنة ، ينجز شغل على المبرد في المضغوط حيث  
تنتقل الحرارة منه ( من المبرد ) في المكثفة حيث الضغط عالي وكذلك درجة الحرارة عالية .  
يحدث هبوط في ضغط المبرد عند انسيابه في خلال الانبوب ( Capillary Tube )  
وهكذا لدينا في حالة التلاجية جهاز يعمل في دورة تحتاج الى شغل

وينجز هدف نقل الحرارة من جسم ذو حرارة واطنة الى جسم ذو درجة حرارة اعلى ،  
 وجهاز الكهرو - حراري مثال اخر في مجال تعريفنا للتلاجة .



شكل ( 3 - 5 )

دورة التثليج البسيطة

يمكن التعبير عن كفاءة التلاجة بواسطة معامل الاداء والذي نرمز اليه بالحرف (B) تكون الطاقة المطلوبة في حالة التلاجة هي  $(Q_L)$  ، الحرارة المنقولة من حيز التبريد .  
 والشغل المكلف هو  $(W)$  وبذلك يكون معامل الاداء على الوجه التالي :

$$B = \frac{Q_L}{W} = \frac{\text{(الطاقة المطلوبة)}}{\text{(الطاقة المكلفة)}} = \frac{Q_L}{Q_H - Q_L} = \frac{1}{\frac{Q_H}{Q_L} - 1} \dots (2.3)$$

يجب ان يكون واضحا ان التبريد او دورة الضخ الحراري تستعمل لغرضين .  
 تستعمل للتبريد حيث الغرض الرئيسي  $(Q_L)$  أي انتقال الحرارة للمبرد من حيز التبريد .  
 كما تستعمل للتدفئة او التسخين والغرض في هذه الحالة هو  $(Q_H)$  حيث تنتقل الحرارة من

المبرد إلى الجسم ذو درجة الحرارة الأعلى، أي الحيز المطلوب تدفئته. تنتقل (  $Q_L$  ) إلى المبرد من الأرض أو الجو أو بئر الماء ويمكن بذلك كتابة معامل الأداء في هذه الحالة على الشكل التالي :

$$B = \frac{Q_L}{W} = \frac{\text{(الطاقة المطلوبة)}}{\text{(الطاقة المكلفة)}} = \frac{1}{1 - \frac{Q_L}{Q_H}} \quad \dots\dots\dots (3.3)$$

ومن ذلك نستنتج :

$$B - B = 1 \quad \dots\dots\dots (3.4)$$

قبل صياغة القانون الثاني للديناميكا الحرارية، لا بد أن نقدم مفهوم الخزان الحراري فيمكن أن يعرف الخزان الحراري بأنه الجسم الذي تنقل منه أو إليه الحرارة بكميات لانهائية دون أن يحدث أي تغير في درجة حرارته، لذلك يبقى الخزان الحراري بدرجة حرارة ثابتة على الدوام، واقرب الأمثلة على الخزان الحراري، هو المحيط والجو، ومن المفيد أن تفرق بين الخزان الحراري ذو درجة الحرارة العالية والخزان الحراري ذو درجة الحرارة الواطئة يسمى الخزان الذي تنقل منه الحرارة (بالمصدر) والخزان الذي تنقل إليه الحرارة (بالمستودع) وقبل أن نأتي بصياغات القانون الثاني للديناميكا الحرارية، يكون من المهم والمفيد جداً أن نوضح مفهومي العملية العكسية ( Reversible ) والعملية ألا عكسية ( Irreversible ) تحت عنوان :-

التغيرات العكسية : ( Reversible Changes )

ويمكن البدء بهذه المناقشة إذا ما استعرضنا بعض التطبيقات المهمة للقانون الأول للديناميكا الحرارية ولنبدء بالقانون :

$$U = Q - W \quad \dots\dots\dots (5.3)$$

وذلك لأي تغير .

قد تكون هذه المعادلة مقنعة للمرحلة الأولى كقانون فيزيائي، ولكنها تترك الكثير من المفاهيم بحاجة للتوضيح والنقاش. صحيح أن ( U ) دالة ذات حالة ذات سلوك ممتاز من ناحية اعتماد (du) على الحالة الابتدائية والنهائية للنظام وليس على المسار بينهما الذي يتضمن التغير والعوامل المؤثرة فيه. ولكن ذلك لا ينطبق على ( Q ) أو ( W ). حيث لا توجد دوال حالة (State) تكون فيها ( Q ) و ( W ) فروقات محددة . والذي يمكن توضيحه بالمثال الآتي:

يمكن رفع درجة قذح الماء بواسطة إنجاز شغل جولي أو تجهيز الحرارة لذلك . قيم ( Q ) و ( W ) تتغير بشكل متعمد ،بينما يبقى مجموعها ثابتاً. وهذه ليس صحيحاً فقط بالنسبة للتغيرات المحددة وإنما ينطبق على التغيرات التفاضلية أيضاً .

والذي يمكن أن يمثل بالمعادلة :

$$du = \delta Q - \delta W \quad \dots\dots\dots (6.3)$$

حيث من المستحيل كتابة ( Q ) و ( W ) بهيئة تفاضلية حيث يتطلب ذلك وجد دوال حالة معرفة ،ولكن ذلك يتناقض مع حقيقة عدم وجود جسم معين يمكن يقال انه يحتوي على كمية معينة من الحرارة وكمية محددة من الشغل . كل الذي يمكن أن يقال هو أن الدالة ( U ) معرفة بشكل جيد (مدى العشوائية في اختبار الطاقة الصفرية للمنظومة ) ، وكذلك إمكان تغير ( U ) بواسطة الشغل أو الحرارة . وعند فرض محددات على طريقة حدوث التغيرات يمكن اعتبار ( Q ) و ( W ) كدالتين تفاضليتين أو بعبارة أخرى يمكن كتابة ( dQ ) و ( dW ) .

وهذا بالطبع يتيح شرط ان التغير تفاضلي في ( Q ) و ( W ) يعتمد على الحالة الابتدائية والنهائية للنظام وليس حالات التغير وبما أن ( U ) لها نفس الخواص كما أشرنا سابقاً، فإنه يكون بالإمكان كتابة المعادلة :-

$$d u = dQ + d W$$

حيث يكون لكل حد قيمة منفردة لأي تغير تفاضلي ،كل ذلك يفسر العملية العكسية التي يجب ان تكون بشكل تدريجي وتفاضلي وعكس ذلك تكون عملية غير عكسية . فإذا أريد نقل الحرارة بعملية عكسية من جسم إلى آخر فيجب أن يكون أحد الجسمين أسخن بقليل بحيث يقترب الفرق من الصفر بحيث أن أي نقصان في سخونته يجعل الجسم أبرد فيعكس اتجاه انتقال الحرارة .

### 3 . 4 القانون الثاني للديناميكا الحرارية

ليس القانون الأول للديناميكا الحرارية إلا تعميم لقانون حفظ الطاقة المتضمنة للحرارة . وبذلك تفرض شروطا على التغيرات التي تحدث في الكيانات ، ولا تتنبأ ألا بتلك التي تحقق قانون حفظ الطاقة . ومع توفر هذا الشرط لا يحدث كثير من التغيرات علميا . حيث سبق وان أشرنا في بداية هذا الفصل إلى كثير من التغيرات التي تحدث باتجاه مفصل وليس هناك احتمال حدوث هذا التغير في الاتجاه المعاكس بالرغم من توفر شرط حفظ الطاقة . ولتوضيح ذلك بالأمثلة ، دعنا نعتبر ثلاثة عمليات تقليدية في موضوع الترموداينمكس :

- 1 — جسمين مختلفين بدرجة حرارتهما ، وضعا في تماس مع بعضهما وقد عزلا حراريا فمن محيطها من الطبيعي أن يصل الجسمان إلى نفس درجة الحرارة، وكمية الحرارة المنسابة من الجسم الساخن يساوي كمية الحرارة الداخلة إلى الجسم الأبرد .
- 2 — عجلة دوران خلدت الي السكون نتيجة للاحتكاك في مفصل دورانها. ارتفعت درجة حرارة العجلة والمفصل ، والزيادة في طاقتها الداخلية تساوي الطاقة الحركية للعجلة .
- 3 — امتداد غاز مثالي من خلال السداد إلى حيز مفرغ . تبقى درجة الحرارة ثابتة، ولكن ضغط الغاز اقل من السابق والحجم اكبر من الحجم الأصلي للغاز .

في كل من هذه الحالات تبقى الطاقة الكلية للمنظومة ثابتة وفقا للقانون الأول للديناميكا الحرارية . ولنفرض الآن أننا بدأنا مع كل نظام في حالته النهائية في العمليات أعلاه ، ولنخيل أن تتعكس كل منهما . وهذا يعني أن الجسمين في المثال الأول يسترجعان حالتها الأصلية أحدهما ساخن والآخر بارد . وفي المثال الثاني تبرد العجلة والمفصل وتبدأ العجلة بالدوران . وفي المثال السابق يتمدد الغاز في الاتجاه المعاكس ليسترجع حالته السابقة . لا اعتقد إن هناك من يعارض بان هذه العمليات العكسية لن تحدث علميا ، ولكن لماذا ؟ الطاقة الكلية لكل نظام ستبقى ثابتة في العملية المعكوسة كما كانت في العملية الأولى هذا يعني ليس هناك تناقض مع القانون الأول . لذلك يجب إن تكون هناك مبادئ أساسية بالإضافة إلى القانون الأول وليس مشتقا منه ، يحدد اتجاه حدوث العمليات في الأنظمة المنعزلة . وهذه المبادئ الأساسية أو الطبيعية في القانون الثاني للديناميكا الحرارية . وما القانون الثاني هذا إلا تعميم لملاحظات عملية تنص على أنه مع إن بعض العمليات تحقق القانون الأول إلا أنها لا تحدث عمليا . وعدم حدوث هذه العمليات يجب أن لا يبقى سائبا إذ يجب أن تكون هناك

معايير تحدد اتجاه حدوث هذه العمليات وتحدد الحالات الأصلية والنهائية لكيانات المعينة في حالة الاستقرار .ويمكن تطوير أو إدخال هذه المعايير قطعاً بواسطة مفهوم دالة الحالات . والتي لها قيم معينة في بداية العمليات الممكنة قيم أخرى في نهايتها . وفعلاً توجد مثل هذه الدالة ولها الخاصة المطلوبة وقد دخل المفهوم أول مرة العالم كلاوزيس وأطلق عليه الانتروبي ( Entropy ) .

### 3. 5 نصوص القانون الثاني اللفظية والرياضية.

نص كلاوزيسيس : -

من المستحيل أن تبتر ماكينة تعمل في دورة ، لا تنتج أية تأثيرات عدى انتقال الحرارة من جسم بارد إلى آخر ساخن .

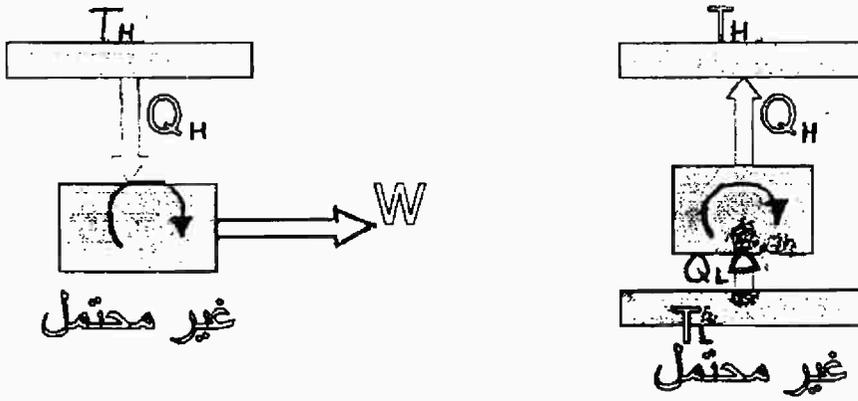
نص كلفن - بلاتك :

من المستحيل إيجاد عملية ناتجها الوحيد هو امتصاص حرارة من مستودع وتحويلها بأكملها إلى شغل مكافئ .

وليس من الصعب أن نستببط أن النصين متكافئين وهناك تأكيد في النص الثاني على الجانب العملي للماكينة الحرارية . وللبرهنة على تكافئ النصين يجب ان نبين نجاح الصيغتين او فشلها في تفسير ظاهرة معينة . ولنفرض ان لدينا دورة ماكينة حرارية لا تتفق ونص كلفن ، بعبارة أخرى ، ان هذه الماكينة تستخلص الحرارة من خزان حراري منفرد وتحويلها بأكملها الي شغل ميكانيكي . ولنمثل الشغل الخارج في هذه الحالة بالمستطيل في الشكل (a.6.3) والذي يستعمل لتشغيل ثلاجة ( ليس من المهم أن تكون ثلاجة كارنو ) كما هو موضح في الشكل لو تكن الأخيرة ثلاجة فعلاً فإنها تستخلص كمية حرارة من خزائنها الحراري البارد اقل مما تلفظ الي خزائنها الحراري الساخن .

يمكن استعمال جزء من الحرارة المفقودة الي الخزان الحراري الساخن كحرارة داخلية للماكينة ومع ذلك ستبقى كمية الحرارة تنساب من الخزان البارد الي الخزان الساخن . وبهذا يستمر الجهاز عاملاً بصورة مستمرة حيث تجهز الماكينة الشغل الكافي لتشغيل الثلاجة ، ولكن ذلك بالتأكيد يخالف صيغة كلاوزيسيس للقانون الثاني للديناميكا الحرارية ولنفرض من

أن ذلك يناقض نص كلاوزيوس ، كما مبين في الشكل (3. 6 . b ) ، فإذا صح ذلك يمكننا أن نشغل ماكينة حرارية ( آية ماكينة ) بين هذين الخزانين . وبغض النظر عن كفاءة هذه الماكينة ، فإنها تأخذ كمية الحرارة أكثر مما تُلْفِظ . ولنفرض أنها تُلْفِظ بنفس الكمية والسرعة التي تسيل الحرارة من الخزان الحراري البارد نحو الخزان الحراري الساخن . وتسلم الماكينة كمية من الحرارة الإضافية من الخزان الحراري الساخن لتوفر لشغلها الميكانيكي الخارج . فيتضح من ذلك ، أن هذا الكيان سيعمل بشكل مستمر وعرضه الرئيسي هو استخلاص الحرارة من خزان منفرد وتحويلها إلى شغل ميكانيكي وهذا يتناقض ونص كلفن للقانون الثاني للديناميكا الحرارية .



شكل ( 3 - 6 )

مفاهيم في كيفية عمل الماكينة الحرارية

لهذا يمكننا ان نقول ان النصين متكافئين .

الجهاز الذي يعمل في دورة والذي يستخلص الحرارة من خزان حراري منفرد ويحولها بكاملها الى شغل مكافئ يدعى بالماكينة ذات الحركة الذاتية من النوع الثاني وطبعاً مثل هذه الماكينة لا تتناقض مع نص القانون الأول للديناميكا الحرارية ، حيث أنها لا تخلق الطاقة وإنما تستخلصها من خزان منفرد ، ولنقل من المحيط او الجو وبدون كلفة . كذلك يمكن كتابة القانون الثاني للترمودينامكس كما يلي :

من المستحيل وجود ماكينة ذات الحركة الذاتية من النوع الثاني .

### 3. 6 المقياس الترموديناميكي المطلق لدرجة الحرارة ومقياس كلفن .

لقد سبق وان بينا ان الكفاءة لماكينة تعمل في عملية معكوسة تعتمد على الطاقة في المخازن الحرارية او في الحقيقة تعتمد على درجة الحرارة فإذا كان الأمر كذلك فان عمل الماكينة الحرارية في عملية عكسية توفر طريقة جيدة لاشتقاق مقياس ترموديناميكي لدرجة الحرارة والتي لا تعتمد على المادة الترموديناميكية ( نقصد بالمادة الترموديناميكية ،الغاز ، المائع وغير ذلك ) وطبعا العلاقة بمقياس درجة الحرارة تكون اختيارية ولا يجاد مثل هذا القياس نتبع الطريقة التالية :

لنفرض ثلاثة مكانن حرارية تعمل في دورة عكسية بين الخزانين الحراريين كما في الشكل ( 3 - 7 ) ولنفرض ان درجة حرارة الخزانين الحراريين هي  $(\theta_1)$  و  $(\theta_3)$  بدلا من  $(T_1)$  و  $(T_3)$  لان خواص المقياس غير معروفة. تعمل الماكنتين  $(A)$  و  $(B)$  على التوالي لذلك تجهز الحرارة المفلوطة من  $(A)$  الى  $(B)$  ونفس الكمية من الحرارة  $(Q_1)$  تجهز للماكينة  $(C)$  لابد ان تتساوى الحرارة المفلوطة من  $(B)$  و  $(C)$  لان المنظومة المركبة  $(A + B)$  لها نفس كفاءة  $(C)$  وسوف نبيين فيما بعد (قاعدة كارنو ) ان لجميع المكانن العاملة بين مستويين حراريين نفس الكفاءة الحرارية والشغل الخارج ( Out put ) للماكنتين  $(A)$  و  $(B)$  يساوي الشغل الخارج للماكينة  $(C)$  . يمكن القول من الناحية النظرية ان هناك خزان حراري ثالث ذو درجة حرارة  $(\theta_2)$  بين الماكنتين  $(A)$  و  $(B)$  والذي يستلم ويلفظ كمية من الحرارة قدرها  $(Q_2)$  وعند هذا الحد يمكن كتابة كفاءة المكانن الثلاثة كدالة لدرجات الحرارة عنيه بالشكل التالي :

$$\begin{aligned}\eta_A &= f(\theta_1, \theta_2) \\ \eta_B &= f(\theta_2, \theta_3) \\ \eta_C &= f(\theta_1, \theta_3)\end{aligned}$$

ولابد ان نذكر العلاقة الرياضية المضبوطة مجهولة لحد الآن وان الكفاءة لهذه المكانن بدلالة كميات الحرارة هي :

$$\eta = 1 - \frac{Q_L}{Q_H} \dots \dots \dots (7.3)$$

وبذلك نحصل على :

$$1 - \frac{Q_2}{Q_1} = f(\theta_1, \theta_2)$$

$$1 - \frac{Q_3}{Q_2} = f(\theta_1, \theta_3)$$

$$1 - \frac{Q_3}{Q_1} = f(\theta_1, \theta_3)$$

ولنعوض عن الصيغة  $\frac{1}{1 - f(GH, GL)}$  بالدالة  $g(GH, GL)$

فيمكن إعادة كتابة المعادلات السابقة بالهيئة التالية :

$$\frac{Q_1}{Q_2} = g(\theta_1, \theta_2)$$

$$\frac{Q_2}{Q_3} = g(\theta_2, \theta_3)$$

$$\frac{Q_1}{Q_3} = g(\theta_1, \theta_3)$$

وبالتعويض نحصل على :

$$g(\theta_1, \theta_2) = \frac{g(\theta_1, \theta_3)}{g(\theta_2, \theta_3)}$$

ومن الواضح ان الجهة اليسرى من المعادلة هي دالة للكميات  $(\theta_1)$  و  $(\theta_2)$  فقط بينما الجهة اليمنى هي دالة للكميات  $(Q_1)$  و  $(Q_2)$  و  $(Q_3)$  وهذا يعني بالمنطق الرياضي انه مهما تكون طبيعة الدالة  $g(\theta)$  فانها يجب ان تكون بحالة تسمح باختصار  $(\theta_3)$  من البسط والمقام في المعادلة السابقة بعبارة اخرى:

$$\frac{Q_1}{Q_2} = \frac{h(\theta_1)}{h(\theta_2)}$$

نظرا لان الدالة  $h(\theta)$  اختيارية فيكون هناك عدد لامتناهي من الاختيارات فلا بد إذا من اختبار للدالة  $h(\theta)$  في هذه المرحلة . لاحظ ان النتيجة التي توصلنا إليها هي : أن النسبة بين دالتي درجة الحرارة لخزانين حراريين تتعینان بواسطة ماكينة تعمل في دورة عكسية بين الخزانين وبقياس كميات الحرارة المجهزة الي والملفوظة من الماكينة ويجب أن نلاحظ أيضا ان مثل هذه التجربة لا تؤدي الى تعيين درجات الحرارة للخزانين وانما النسبة بينهما فقط . لا بد من اختيار قيمة مرجع ( Reference ) أو أساس بالإضافة لدالة درجة الحرارة الاختيارية . لقد اقترح اللورد كلفن أن تمثل الدالة  $h(\theta)$  بالكمية  $(\theta)$  فقط وبذلك يكون :

$$\frac{Q_H}{Q_L} = \frac{G_H}{G_L} \dots\dots\dots ( 9.3 )$$

وهذه العلاقة تتحقق عندما تكون درجة حرارة المقصودة هي درجة حرارة الغاز المثالي وهكذا إذا عوضنا عن  $h(\theta)$  بالمقدار  $(\theta)$  فان المقياس الترموديناميكي يكون مكافئ لمقياس درجة حرارة الغاز المثالي وهذا يعني :  $T = Q$  على كل حال فان مقياس درجة حرارة الغاز المثالي أداة عملية تحت ظروف مختلفة كما ان هذا المقياس يمكننا من المقارنة مع مقياس جهة أخرى وتؤكد هنا مرة أخرى أن مقياس الغاز المثالي والترموديناميكي متكافئان وسوف نستعمل أي منهما للدلالة على الآخر .

يدعى مقياس درجة الحرارة الترموديناميكي المطلق في كثير من الحالات بمقياس كلفن . لقد أوجدت القيم على هذا المقياس بواسطة تحديد قيمة للحالة الثلاثية للماء ( يكون السائل والمصلي والبخار في حالة توازن ) ويمكن تعيين درجات حرارة الحالات الأخرى من المعادلة :

$$T_1 = 273.16 \frac{Q_1}{Q_{T_3}}$$

حيث  $(Q_1)$  تمثل الحرارة المجهزة لماكينة تعمل بدورة عكسية من خزان حراري مجهول درجة الحرارة  $(T_1)$  و  $(Q_{T_3})$  تمثل الحرارة الملفوظة الى خزان حراري مادام في درجة حرارة 273.16 يمكن ان يبرهن على ان مقياس الحرارة الترموديناميكي المطلق مكافئ لمقياس الحرارة للغاز المثالي .

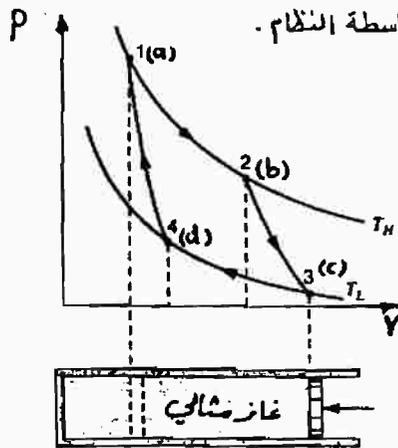
### 7.3 دورة كارنوت العكسية ( Carnot Cycle )

بدأ المهندس الفرنسي (( كارنوت )) يفكر بالاساسيات الفيزيائية لعمل الماكينة البخارية بهدف تحسين كفاءتها كان ذلك في عام (1824) ميلادية وقد أدخل هذا المهندس مفهوم عملية دورة دعيت باسمه ( دورة كارنوت ) ويدعى البعض عمل كارنو هذا قد ارمى حجر الزاوية في علم الديناميكا الحرارية وسنبداً في هذا البند في وصف دورة كارنوت ومن ثم بيان علاقتها لحساب كفاءة ماكينة ما يمكن تطبيق دورة كارنو على أي نظام ومهما كانت طبيعته .

وتتكون دورة كارنو من أربع عمليات تتصف بالعكسية ( Reversible Processes ) وهي:

- 1- اضافة حرارة بعملية عكسية ايزوثرمية .
- 2- عملية عكسية اديباتية تجري خلالها انجاز شغل بواسطة النظام .
- 3- عملية عكسية ايزوثرمية للفظ الحرارة .
- 4- عملية عكسية اديباتية تجري خلالها انجاز شغل على النظام .

وليس هناك أي شرط على طبيعة مادة الشغل ، قد ( تكون صلبة ، سائلة ، غشاء سطحي ، او مادة برامغناطيسية ) على شرط ان تجرى هذه العمليات الاربعة بنمط متعاقب بشكل تجعل النظام يرجع الى حالته الاصلية ولنمىل دورة كارنوت للغاز المثالي في مستوى ( P-v ) في الشكل ( 8-3 ) ولنبدأ عند الحالة ( a ) حيث النظام عند درجة الحرارة ( T<sub>2</sub> ) جعلت بتماس مع خزان حراري في نفس درجة الحرارة ، فتتجز عملية عكسية ايزوثرمية تنقلها الى الحالة ( b ) وتمثل هذه العملية تمدد الغاز المثالي . وتعني زيادة في العزم المغناطيسي بالنسبة للمادة البرامغناطيسية . فهناك انسياب حرارة في هذه العملية الى النظام قدرها ( Q<sub>2</sub> ) وانجاز شغل ( W<sub>2</sub> ) بواسطة النظام .



شكل ( 8 - 3 ) مخطط P.V لدورة كارنوت

عند الحالة (b) يكون النظام معزول حرارياً وينجز عملية عكسية اديباتية (adiabatic) نحو الحالة (c) . تنخفض درجة الحرارة في هذه العملية الى قيمة ادنى ( $T_1$ ) ، لا يكون هناك انسياب حرارة الى النظام وينجز عمل اضافي مقداره ( $W$ ) بواسطة النظام . وبعد ذلك تجعل النظام في تماس مع خزان حراري عند درجة الحرارة ( $T_1$ ) وتجرى عملية عكسية ايزوثرمية نحو الحالة (d) تضمنت العملية انسياب حرارة قدرها ( $Q_2$ ) من النظام الى خارجه وانجز شغل ( $W_1$ ) على النظام.

يجب اختيار الحالة (d) بحيث بعملية عكسية اديباتية تؤدي بالنظام الى حالته الاصلية (a) . لا يوجد انسياب للحرارة في هذه العملية والشغل الذي انجز على النظام هو ( $W$ ) واهم الخصائص لدورة كارنوت هي :

1. جميع الحرارة المناسبة الى النظام تكون من خزان حراري منفرد عند درجة حرارة عالية ( $T_2$ ) .

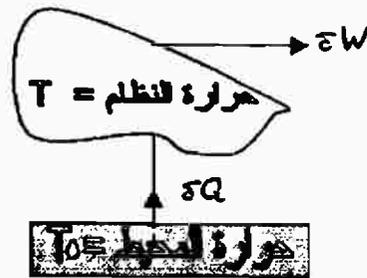
2. جميع الحرارة المناسبة الى خارج النظام تكون عند خزان حراري منفرد عند درجة حرارة اوطأ ( $T_1$ ) .

3. النظام او كما يدعى مادة الشغل ، يعاني من عمليات دورية .

4. جميع العمليات كانت عكسية.

ويمكن تعميم ما تقدم ، لنقول ، ان اية عملية دورية محددة بانتقالين ايزوثرميين وانتقالين اديباتيين تكون دورة كارنوت .

ليس من الصعب ان نستنتج من الشكل (5-9) ان الشغل المنجز بواسطة النظام من الحالة (a) الى (b) ثم (c) أكبر من الشغل المنجز على النظام من الحالة (c) في (d) ثم (a) ولنفرض ان ( $w$ ) يمثل مجمل الشغل المنجز بواسطة النظام .



شكل ( 3 - 9 )

يستخلص النظام حرارة قدرها ( Q2 ) من الخزان الحراري عند درجة الحرارة (T2) وتلفظ (Q1) الى الخزان الحراري عند درجة الحرارة (T1) . ومجمل الحرارة الممتصة بواسطة النظام هي ( Q2-Q1 ) كتبت هكذا وليس ( Q2 + Q1 ) لان علامة (Q1) سالبة ( - Q1 ) وفق العرض الذي مرنا عليه بالنسبة للإشارات . وبما ان النظام اكمل عملية دورية ، فلا يوجد تغير في الطاقة الداخلية .

من القانون الأول :

$$Q_2 - Q_1 - W = 0$$

$$W = Q_2 - Q_1$$

### 8.3 الانتروبيا Entropy

لقد سبق وان عينا بالقانون الثاني للديناميكا الحرارية من زاوية الدورات ومع ان لهذه الطريقة بعض الحسنات في تبسيط المفاهيم ، ولكن في اكثر الحالات التي نلاقيها في حياتنا اليومية ، مثل عملية الاحتراق في مكنة السيارة ، او عملية تبريد قذح الشاي وحتى العمليات الكيميائية التي تحدث في اجسامنا وبالإضافة الى ذلك ، يكون من المفيد جدا ان نحلل بالقانون الثاني للديناميكا الحرارية بطريقة كمية الى جانب ما قمنا به بالطريقة النوعية او الوصفية . لا بد ان نتذكر ، عند معالجتنا للقانون الاول ، بدانا بذكر صيغة او لا بدلالة الدورة وبعد ذلك عرفنا خاصية الطاقة الداخلية التي مكنتنا من استعمال القانون بطريقة كمية لتحليل العمليات . وعلى نفس القياس ، بدأنا في ذكر نصوص القانون الثاني للترموديناميكس بالنسبة للدورة ، ونرى الآن ان هذا القانون يقود الى تعريف خاصية غاية في الاهمية وهي الانتروبي ، والتي ستمكنا من تحليل للقانون الثاني كميًا للعمليات ، وبدأنا نذكرنا مفهوم الطاقة وكذلك الانتروبي مفاهيم مجردة ادخلها الانسان ليتمكن من وصف ملاحظات معينة ، ويمكن وصف علمي الترموديناميكس بأنه علم الطاقة والانتروبي ، وسيتبين اهمية ذلك فيما بعد .

3 . 8 . 1 عدم المساواة لكلاوزيس .

لنبدأ بتعين قانون عدم المساواة لكلاوزيس كخطوة اولي في اعتبار خاصية لانتروبي . وتتص عدم المساواة هذه على ان :

$$\oint \frac{\delta Q}{T} \leq 0 \quad \dots\dots\dots ( 11 . 3 )$$

وهذه المعادلة نتيجة للقانون الثاني للديناميكا الحرارية وسوف نبين صحتها لجميع الدورات الممكنة . ويتضمن ذلك الدورات العكسية وغير العكسية للماكينة الحرارية وفي تحليلنا هذا نحتاج الى اعتبار دورة كارنوت التي تؤدي معادلة عدم المساواة اكلاوزيس .

لننظر الى دورة الماكينة الحرارية في دورة كارنو تعمل بين خزانين حراريين عند درجة الحرارة (TH) و (TL) كما في الشكل ( 3 - 10 ) في هذه الدورة تكامل الحرارة المنتقلة (∮dSQ) الدورية اكبر من الصفر بعبارة اخرى :

$$\oint dSQ = Q_H - Q_L > 0 \quad \dots\dots\dots ( 12 . 3 )$$

وبما ان (TH) و (TL) ثابتان وكذلك استناد الى تعريف المقياس المطلق لدرجة الحرارة اضافة الى ان العملية عكسية فيمكننا كتابة المعادلة التالية وذلك بالقسمة على درجات الحرارة ذات العلاقة :

$$\oint \frac{dSQ}{T} = \frac{Q_H}{T_H} - \frac{Q_L}{T_L} = 0 \quad \dots\dots\dots ( 13 . 3 )$$

اذا امكن جعل (∮dSQ) ان تقترب من الصفر وذلك بجعل (TH) تقترب من (TL) على ان تبقى العملية عكسية فان التكامل الدوري للكمية (∮dSQ/T) يبقى صفرا .  
وبذلك نستنتج ان لجميع المكين الحرارية في الدورات العكسية :

$$\oint dSQ \geq 0 \quad \dots\dots\dots ( 14 . 3 )$$

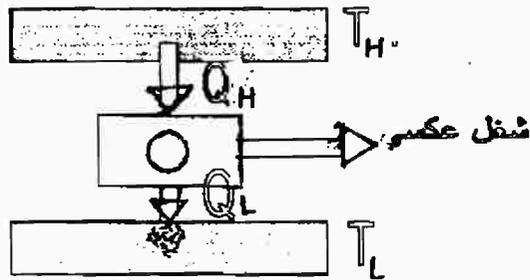
وكذلك :

$$\oint \frac{dSQ}{T} = 0 \quad \dots\dots\dots ( 15 . 3 )$$

دعنا نعتبر الآن ماكينة حرارية تعمل في غير عكسية بين درجات الحرارة نفسها ، (TH) و (TL) كمعكوس الماكينة في الشكل ( 3 - 10 ) ونستلم نفس كمية الحرارة (QH) .

وبمقارنة الدورة العكسية بالدورة غير العكسية نستنتج من القانون الثاني ان :

$$W_{irr} < W_{rev}$$



شكل ( 3 - 10 )

ماكينة حرارية تعمل في دورة كارنو

وبما ان  $(Q_H - Q_L = W)$  لكنا الحالتين ، الدورة العكسية وغير العكسية ، فان :

$$Q_H - Q_{Lirr} < Q_H - Q_{Lrev}$$

لذلك :

$$Q_{Lirr} > Q_{Lrev}$$

وكنتيجة لذلك ، تكون الحالة للماكينة الدورية غير العكسية :

$$\oint dSQ = Q_H - Q_{Lirr} > 0 \quad \dots\dots\dots ( 16 . 3 )$$

$$\oint \frac{dSQ}{T} = \frac{Q_H}{T_H} - \frac{Q_{Lirr}}{T_L} < 0 \quad \dots\dots\dots ( 17 . 3 )$$

لنفرض انك تتسبب في ان تصبح الماكينة غير عكسية اكثر بينما تضمن ثبوت  $(T_L)$  و  $(T_H)$  فالذي يحدث ، اقتراب التكامل الدوري للكمية  $(SQ)$  من الصفر . وفي نفس الوقت تزداد سلبية الكمية  $(\frac{dSQ}{T})$  .

وعند الغاية حيث يتلاشى الشغل الخارج ويقترّب من الصفر ، فيمكن كتابة :

$$\oint dS_Q = 0 \quad \dots\dots\dots ( 18 . 3 )$$

$$\oint \frac{dS_Q}{T} < 0 \quad \dots\dots\dots ( 19 . 3 )$$

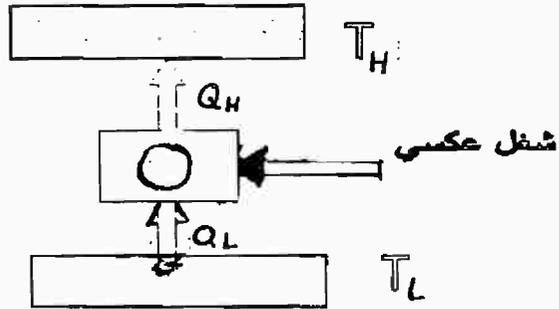
وبذلك يمكننا ان نستنتج بالنسبة للماكنة الحرارية الدورية غير العكسية ان :

$$\oint dS_Q \geq 0$$

$$\oint \frac{dS_Q}{T} < 0$$

ولتكميل نقاشنا لعدم المساواة لكلاسيوس ، لابد ان نحلل الدورات العكسية وغير العكسية للتتليج . بالنسبة لدورة التتليج العكسية كما في الشكل ( 3 - 11 )

$$\oint dS_Q + - Q_H + Q_L < 0$$



شكل ( 3 - 11 )

دورة التتليج العكسية

وكذلك :

$$\oint \frac{dSQ}{T} = -\frac{Q_H}{T_H} + \frac{Q_L}{T_L} = 0$$

عند جعل التكامل الدوري للكمية (SQ) الاقتراب من الصفر عكسيا (TH) تقترب من (TL) يكون التكامل الدوري للكمية (dSQ) قد بقي عند قيمة الصفر . وكفاية :

$$\oint dSQ = 0$$

وكذلك :

$$\oint \frac{dSQ}{T} = 0$$

ويمكن القول ان لجميع دورات التثليج العكسية :

$$\oint dSQ \leq 0$$

$$\oint \frac{dSQ}{T} = 0$$

ولنعبر اخيرا دورة ثلاجة غير عكسية تعمل بين درجتى (TH) و (TL) ولتسلم نفس كمية الحرارة (QL) التي تسلمها الثلاجة العكسية في الشكل (3-11) فنستنتج من القانون الثاني للديناميكا الحرارية ان الشغل الداخلى للثلاجة غير العكسية يكون اكبر أي ان :

$$W_{irr} > W_{rev}$$

وبما ان (  $Q_H - Q_L = W$  ) لكل دورة ،فأذن :

$$Q_{Hirr} - Q_L > Q_{Hrev} - Q_L$$

ولهذا :

$$Q_{Hirr} > Q_{Hrev}$$

وهذا يعني ان الحرارة المفقودة من الثلجة غير العكسية الى الخزان الحراري الساكن اكثر من تلك التي تلفظها الثلجة العكسية . فالثلجة غير العكسية تكون :

$$\oint dSQ = -Q_{Hirr} + Q_L < 0$$

$$\oint \frac{dSQ}{T} = - \frac{Q_{Hirr}}{T_H} + \frac{Q_L}{T_L} < 0$$

وكلما زادت عدم العكسية لهذه الماكنة بينما تبقى الكميات (QL) و (TH) و (TL) ثابتة فقيمة التكامل الدورى للكميات (dSQ) و (dSQ) تكبر في الاتجاه السالب . والحالة الخاصة ، التي يقترب تكامل (dSQ) من الصفر غير ممكنة بالنسبة للثلجة غير العكسية ، وبذلك لجميع دورات النتائج غير العكسية يكون :

$$\oint dSQ < 0$$

$$\oint \frac{dSQ}{T} < 0$$

ولنختصر ما تقدم : بالنسبة للدورات العكسية :

$$\oint \frac{dSQ}{T} = 0$$

وبالنسبة للدورات غير العكسية :

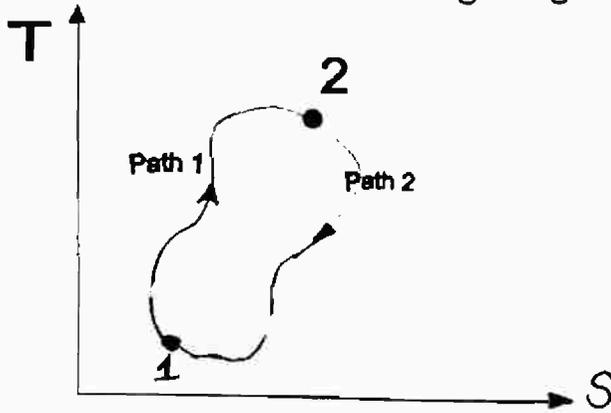
$$\oint \frac{dSQ}{T} < 0$$

وبالنسبة لجميع الدورات :

$$\oint \frac{dSQ}{T} \leq 0$$

ومن الواضح ان معادلة التساوي تصلح للدورات العكسية وعدم التساوي لغير العكسية والمعادلة الاخيرة تدعى بمعادلة عدم التساوي لكلاوزيس ويمكن بيان اهمية قاعدة عدم التساوي لكلاوزيس اذا تم تحليل محطة قدرة بخارية دورية . ولكن ذلك خارج اطار هذا الكتاب .

لنبدأ بمناقشة دورة عكسية اختيارية ممثلة في المنحني المغلق في الشكل ( 3-12 ) .  
والنقطة (1) و (2) نقاط عامة على المنحني .



الشكل ( 3 - 12 )

المسار المغلق

من الممكن كتابة تكاملين لهذا المنحني .الاول من (1) الى (2) بالنسبة للمنحني — (1) .  
والثاني من (2) رجوعا الى (1) بالنسبة للمنحني (II) اي ان :

$$\oint \frac{dQ}{T} = \int_1^2 \frac{dQ}{T} + \int_2^1 \frac{dQ}{T} = 0 \quad \dots\dots\dots ( 20 . 3 )$$

وإذا تم عكس اتجاه المسلك (II) من (2) الى (1) في الاتجاه المعاكس وتذكر ان العملية عكسية فنحصل على :

$$\int_1^2 \frac{dQ}{T} = - \int_1^2 \frac{dQ}{T} \quad \dots\dots\dots ( 21 . 3 )$$

فاذا ربطت هذه المعادلة مع المعادلة ( 20 . 3 ) فنحصل على :

$$\int_1^2 \frac{dQ}{T} = \int_1^2 \frac{dQ}{T} \quad \dots\dots\dots ( 22 . 3 )$$

فيعني ذلك ان التكامل هو نفسه بالنسبة للمسارين العكسيين . وبما ان الدورة كانت اختيارية ( عشوائية ) فيمكن القول ان التكامل هو نفسه لجميع المسالك العكسية من (1) الى (2) .

وللتعبير عن ذلك رياضيا ، يمكن القول ان  $\left(\frac{dQ}{T}\right)$  تمثل تفاضل تام لدالة حالة النظام

(S) كالاتي :

$$\int_1^2 \frac{dQ}{T} = \int_1^2 dS = S_2 - S_1 \quad \dots\dots\dots (22.3)$$

بما ان التكامل لتفاضل تام بالنسبة لاي مسلك يساوى الفرق بين قيم الدالة في نهايتي المسلك فتدعى الكمية (S) انتروبي النظام.

تنص المعادلة (22.3) على انه يمكن ايجاد التغير بالانتروبيا بين اية حالتين مستقرتين بواسطة اتمام العملية بين أي مسلكين عكسيين يربطان بينهما . وذلك بتقسيم الحرارة الداخلية الى النظام تفاضليا في كل نقطة على درجة الحرارة للنظام وباجراء التكامل بعد ذلك .

وبذلك تكون المعادلة :

$$\frac{dQ}{T} = dS$$

صيغة للقانون الثاني للديناميكا الحرارية حيث يتصف الحد  $\left(\frac{dQ}{T}\right)$  بأنه تفاضل تام للدالة (S).

وحدات الانتروبيا بالنظام الدولي هي : KJ .

ويعبر عنها في بعض الاحيان KCQL . ويجب ملاحظة مايلي :

- 1 – تعرف انتروبي النظام لحالة الاستقرار فقط .
- 2 – يمكن حساب التغير او الفرق في الانتروبي من المعادلة السابقة .

الفرق او التغير في الانتروبي يكون مهما في امور التصميم والحسابات الهندسية ، لذلك تفترض قيمة الصفر كمرجع عند ظروف معينة وعلى ضوءها يتم جدولة القيم الاخرى . وكمثال على ذلك يعتبر الانتروبي صفرا للماء في الحالة الثلاثية تحت الضغط الجوي الاعتيادي . وبعدها تجداول القيم للحالة السائلة والغازية وتحت الظروف المختلفة منها وضغط درجة حرارة.

3 - الانتروبي لنظام في حالة الاستقرار هي دالة النظام فقط ولا تعتمد على تاريخ النظام.

### 3 . 8 . 3 حساب التغير في الانتروبيا

سوف نأتي بعدة امثلة على كيفية حساب التغير في الانتروبي . من المعلوم انه لا يحدث تغير في الانتروبي للنظام الذي ينجز دورة عكسية اديباتيه ، وذلك لان قيمة الحرارة الممتصة في مثل هذه العملية تساوى صفرا ، وفق التعريف الذي اعتمدناه . وبهذا نقول ان العملية العكسية الاديباتية تنجز بثبوت الانتروبي ويعبر عن هذه العملية بالمصطلح ايزنتروبيك ( Isentropic ) . على كل حال ، لا يكون الانتروبي ثابتا في عملية اديباتيه غير عكسية ولنا عودة الى ذلك فيما بعد .

من ابسط العمليات التي تحدث خلالها تغير في الانتروبي هي العملية العكسية بثبوت درجة الحرارة . بعبارة اخرى:

$$S_2 - S_1 = \oint \frac{dQ}{T}$$

ولان درجة الحرارة ثابتة ، فيمكن اخراجها من التكامل :

$$(S_2 - S_1) = \frac{1}{T} \oint dQ_T = \frac{Q}{T} \dots\dots\dots(23.3)$$

وتخبرنا هذه المعادلة ، ان التغير في الانتروبي خلال عملية عكسية بثبوت درجة الحرارة تساوي كمية الحرارة الممتصة مقسومة على درجة حرارة النظام . وتدعى العمليات التي تحدث او تنجز بثبوت درجة الحرارة بالعمليات الايزوثرمية (Isothermal Brocess) .

ومن العمليات الايزوثرمية المشهورة ، هي تغير الطور تحت ضغط ثابت وبثبوت درجة الحرارة ايضا . ولاتجاز مثل هذه العملية عكسيا ، يجب ان يجعل النظام في تماس مع خزان حرارى اسخن بكمية غاية في القلة من درجة حرارة في حالته المستقرة عند الضغط المعين . فيحدث التغير في الطور بشكل تدريجي بحيث يبقى النظام عمليا في درجة حرارة الاستقرار (T) . وكمية الحرارة الممتصة من قبل النظام لوحد الكتل او الوزن الجزيئي تساوي الحرارة الكامنة لتغيير الطور (L) .

وبذلك يكون التغير في الانتروبي :

$$S_2 - S_1 = \frac{L}{T} \quad \dots\dots\dots (24.3)$$

تصطحب امتصاص الحرارة في العمليات العكسية وفي كثير من الاحيان تغير في درجة الحرارة . ولحساب التغير في الانتروبي لهذه الحالات يتطلب اجراء تكامل  $\left(\frac{dQ}{T}\right)$  فيكون من الضروري التعبير عن  $(dQ)$  بدلالة درجة الحرارة  $(T)$  او العكس . او التعبير عن كليهما بدلالة متغير واحد .

### 3 . 8 . 4 الحرارة النوعية بثبوت الضغط والحجم

اذا كانت العملية تحدث في ظروف بثبوت الحجم وعدم التغير في الطور فيكون عندئذ لدينا :

$$(S_2 - S_1) = C_v dT \quad \dots\dots\dots (25.3)$$

$$(S_2 - S_1) = \int_{T_1}^{T_2} C_v \frac{dT_r}{T}$$

حيث  $C_v$  هي الحرارة النوعية عند الحجم الثابت .

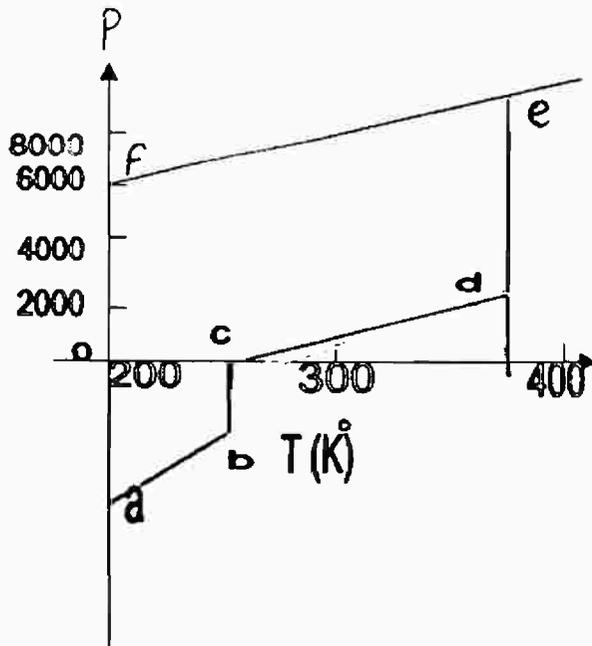
وعند ظروف ثبوت الضغط يكون لدينا :

$$S_2 - S_1 = \int_{T_1}^{T_2} C_p \frac{dT_r}{T} \quad \dots\dots\dots (26.3)$$

ولرفع درجة الحرارة الكيان من  $(T_1)$  الى  $(T_2)$  يجب ان يوضع في تماس مع مستودع حراري درجة حرارته  $(T_2)$  . ومثل هذه العملية تكون غير عكسية تماما . حيث تكون هناك فروق بدرجة الحرارة لاجزاء النظام من جهة وبين النظام والخزان الحراري من جهة اخرى . ومن المعلوم انه يمكن انجاز هذه العملية عكسيا اذا توفرت اعداد كبيرة من الخزانات الحرارية تتدرج باختلاف درجة حرارتها عن النظام بكميات غاية في الصغر  $(dT)$  نحو الخزان الاخير نو درجة الحرارة  $(T_2)$  بحيث تنجز العملية بين النظام والخزانات المتعاقبة بهيئة عكسية . وهكذا تصل الى درجة  $(T_2)$  بعملية عكسية ايضا .

ولابد ان نؤكد هنا ان الزيادة في الانتروبي هي نفسها سواء كانت العملية عكسية او غير عكسية ، لانه كما ذكرنا التغير في الانتروبي يعتمد على نقطة البداية والنهاية فقط ولا يعتمد على التاريخ بين هاتين النقطتين . وهناك سؤال غاية في الاهمية ، هل هناك فرق بين العملية العكسية وغير العكسية ؟ وسنجيب على هذا السؤال في البند القادم .

ولناخذ مثلا رقميا على العملية التي وصفت اعلاه ، لحساب الزيادة في الانتروبي النوعي للماء عندما يسخن تحت ضغط ثابت ( الضغط الجوي ) من درجة حرارة  $(200K^{\circ})$  الثلج ، الى درجة حرارة  $(400K^{\circ})$  ، البخار فائق التسخين . وقد مثلت هذه العملية على مخطط ( P - V - T ) في الشكل ( 3 . 13 ) بالخط ( bcdef ) وسوف نهمل تغير الحرارة النوعية مع درجة الحرارة لغرض التبسيط ونكتب :



شكل ( 3 - 13 )  
حساب الانتروبيا

$$C_p (\text{ الثلج } ) = 2.09 * 10^3 \text{ Joules / kgm - deg}$$

$$C_r (\text{ الماء } ) = 4.18 * 10^3 \text{ Joules / kgm - deg}$$

$$L_{12}(273K) = 3.34 * 10^5 \text{ Jolues/kgm .}$$

$$L_{23}(373k) = 22.6 * 10^5 \text{ Jolues/kgm .}$$

الخطوة الاولى في العملية بالطبع هي لتسخين الثلج من (200k<sup>0</sup>) الى درجة حرارة الانصهار (273k) . وخلال هذه العملية ، تكون الزيادة في الانتروبي :

$$S_b - S_a = \int_{T_a}^{T_b} C_p \frac{dT}{T}$$

$$= C_p \ln \frac{T_b}{T_a}$$

$$= 2.09 * 10^3 \ln \frac{273}{200}$$

$$= 651 \text{ Joules / kgm - deg .}$$

الزيادة في الانتروبي عند انصهار الثلج :

$$S_c - S_b = \frac{L_{12}}{T} = \frac{3.34 * 10^5}{273}$$

$$= 1230 \text{ Joules / kgm - deg .}$$

للزيادة في انتروبي الماء السائل عندما يسخن من (273K) الى (373k) هي :

$$S_d - S_c = C_p \ln \frac{T_d}{T_c}$$

$$= 4.18 * 10^3 \ln \frac{373}{273} = 1310 \text{ Joules / kgm - deg .}$$

وفي عملية تبخير الماء عند درجة الحرارة (373K) تكون الزيادة في الانتروبي :

$$S_a - S_d = \frac{L_{23}}{T}$$

$$= \frac{22.6 * 10^5}{373} = 6060 \text{ Joules / kgm - deg}$$

وعند تسخين البخار الى درجة حرارة (400k) تكون الزيادة في الانتروبي :

$$S_f - S_c = C_p \ln \frac{T_f}{T_c} = 2.09 * 10^3 \ln \frac{400}{373}$$

$$= 146 \text{ Joules / kgm - deg}$$

وقد سبق ان ذكرنا ان الانتروبي للماء عند درجة الحرارة (273K) يساوي صفرا كاتفاق اختياري : وبالنسبة لهذا المرجع يكون :

1. الانتروبي لسائل الماء المشبع عند درجة حرارة (373K) وتحت ضغط جوي واحد يساوي ؛

$$1310 \text{ Joules / kgm - deg}$$

2. الانتروبي للبخار المشبع عند نفس درجة الحرارة والضغط اعلاه يساوي :

$$1310 + 6060 = 7370 \text{ Joules / kgm - deg .}$$

3. الانتروبي للبخار فائق التسخين عند درجة حرارة (400k) وضغط جوي واحد يساوي :

$$7370 + 146 = 7520 \text{ Joules / kgm - deg}$$

4. الانتروبي للحالة الصلبة المشبعة عند درجة حرارة (273k) وضغط جوي واحد :

$$(- 1230 \text{ Joules / kgm - deg})$$

وللحالة الصلبة عند درجة حرارة (200K) وضغط جوي واحد يساوي :

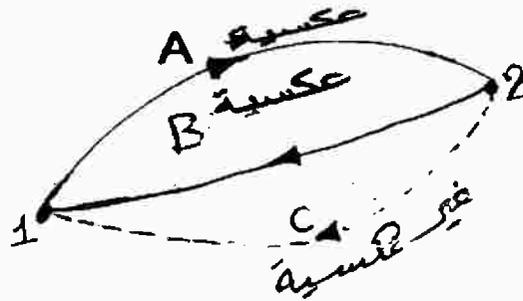
$$- 1230 - 651 = 1880 \text{ Joules / kgm - deg .}$$

ويجب ان نتذكر ان الارقام في المثال اعلاه تقريبية لاننا اهملنا تغير الحرارة النوعية مع

درجة الحرارة . وقد اجزت هذه الارقام في الشكل ( 3 - 13 ) .

9.3 التغير في الانتروپيا خلال عملية غير عكسية .

لننظر الى إنجاز الدورات المبينة في الشكل ( 3 - 14 ) لدينا الدورتين العكسيتين في الشكل ( 3 - 14 ) (A) و (B) والتي تكون دورة عكسية . وتمثل :



شكل ( 3 - 14 )

المسالك العكسية وغير العكسية

$$\oint \frac{dq}{T} = \oint_{A_i}^{2A} \frac{dq}{T} + \oint_{2B}^{1B} \frac{dq}{T} = 0$$

والدورة المتكوبة من العملية العكسية (A) والعملية غير العكسية (C) هي دورة غير عكسية .  
ويتطبيق معادلة المساواة لكلاوزيس في هذه الحالة ينتج :

$$\oint \frac{dq}{T} = \oint_{1A}^{1B} \frac{dq}{T} + \oint_{2C}^{1C} \frac{dq}{T} = 0$$

ويطرح المعادلة الثانية من الاولى واعادة تنظيمها ينتج :

$$\oint_{2B}^{1B} \frac{dq}{T} > \oint_{2C}^{1C} \frac{dq}{T}$$

وبما ان المسلك (B) عكسي وان الانتروبي خاصية فيكون لدينا :

$$\oint_{2B}^{1B} \frac{dq}{T} = \oint_{2B}^{1B} ds = \oint_{2C}^{1C} ds$$

لذلك :

$$\int_{2c}^{1c} ds > \int_{2c}^{1c} \frac{dq}{dT}$$

وبالنسبة للحالة العامة :

$$ds \geq \frac{dq}{T}$$

$$S_2 - S_1 \geq \int_1^2 \frac{dq}{T} \dots\dots\dots (27.3)$$

وتطبق حالة التسوي في هذه المعادلة في حالة عملية عكسية وعدم التساوي للعملية غير العكسية . هذه النتيجة هي واحدة من اهم النتائج في الترموداينمكس حيث عليها كثير من المفاهيم والتعاريف .

ويمكن تطبيق المعادلة ( 27 . 3 ) في حالات :

$$dq = 0$$

$$dq < 0$$

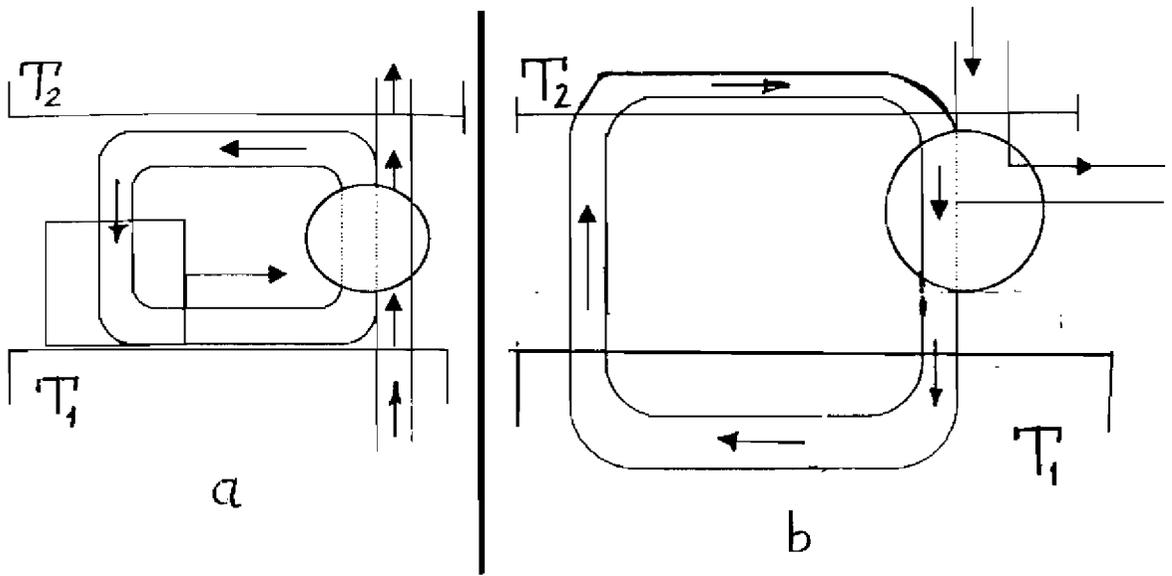
$$dq > 0$$

اذا كانت (dq) سالبة تقل الانتروبي كنتيجة لنقل الحرارة . على كل حال تأثير غير العكسية يؤثر على الانتروبي للكيان في زيادته وبالنسبة  $dq < 0$  يمكن كتابة :

$$ds \geq \frac{dq}{T}$$

3 . 10 مبدأ ازدياد الانتروبيا (Briciple Of The Increase Of Entropy)

سنناقش في هذا البند التغير الكلي في الانتروبي لكيان ومحيطه عندما يجتاز تغير في الحالة . وهذا يؤدي الى مبدأ ازدياد الانتروبي . ولنلقي نظرة على الشكل ( 3 - 15 ) والذي تتنقل فيه كمية الحرارة (dq) من المحيط عند درجة الحرارة (T<sub>0</sub>) الى الكيان عند درجة حرارة (T<sub>0</sub>) . ولنفرض ان الشغل المنجز بواسطة الكيان خلال هذه العملية هو (dw) .



شكل ( 3--15 )

مبدأ أزدیاد الانتروبیا

عند كتابة المعادلة :

$$ds_{\text{system}} \geq \frac{dq}{T}$$

وبما ان (dq) للمحيط سالبة :

$$D_{\text{Scurr}} = - \frac{dq}{T}$$

فالتغير الكلي في الانتروبي هو :

$$ds_{\text{system}} + ds_{\text{surr}} \geq \frac{dq}{T} - \frac{dq}{T_0} \geq dq \left( \frac{1}{T} - \frac{1}{T_0} \right)$$

وبما ان  $T > T_0$  فالكمية  $\left( \frac{1}{T} - \frac{1}{T_0} \right)$  تكون موجبة .

نستنتج من ذلك :

$$ds_{\text{system}} + ds_{\text{surr}} \geq 0$$

وإذا كانت  $(T > T_0)$  فانتقال الحرارة تكون من الكيان الى المحيط وكلا (dq) والكمية  $\left( \frac{1}{T} - \frac{1}{T_0} \right)$  سالبة . وبهذا تحصل على نفس النتيجة .

لذلك يمكن القول بان لجميع العمليات الممكنة في محيط معين والتي يجتازها الكيان يكون :

$$ds_{system} + ds_{source} > 0 \quad \dots\dots\dots ( 28 . 3 )$$

ومرة اخرى : تطبق حالة التساوي للعمليات العكسية وغير التساوي للعمليات غير العكسية .  
ولهذه المعادلة اهمية كبيرة ليس من ناحية الترموداينمكس وانما من الناحية الفلسفية ايضا  
يطلق عليها ( قاعدة او مبدأ ازدياد الانتروبي ) . ومن الاستنتاجات المهمة للمعادلة ان العملية  
الوحيدة التي تحدث هي التي تصطحب بزيادة مجمل تغير في الانتروبي للكيان ومحيطه او  
تبقى ثابتة ويمكن ان يقال زيادة الانتروبي هي نص كمي للقانون الثاني للديناميكا الحرارية  
ولها تطبيقات في احتراق الوقود في مكائن السيارة مثلا .

### 3 . 10 . 1 تغير الانتروبي للغاز المثالي ( Entropy Change Of Ldeal Gas )

ومن الممكن الحصول على معادلتين لحساب التغير في الانتروبي للغاز المثالي وذلك  
بتطبيق المعادلة التالية :

$$Tds = du + pdv$$

بالنسبة للغاز المثالي :

$$du = C_v dT$$

$$\frac{p}{T} = \frac{R}{V}$$

لذلك :

$$ds = C_v \frac{dT}{T} + \frac{Rdv}{V}$$

$$S_2 - S_1 = \int_1^2 C_v \frac{dT}{T} + R \ln \frac{V_2}{V_1} \quad \dots\dots\dots ( 29 . 3 )$$

ويمكن ان نثبت بنفس الطريقة ان للغاز المثالي :

$$S_2 - S_1 = \int_1^2 C_p \frac{dT}{T} - R \ln \frac{p_2}{p_1} \quad \dots\dots\dots (30.3)$$

ونترك ذلك كتمرين للطالب :

ولاتجاز التكامل للمعادلتين ( 29 . 3 ) و ( 30 . 3 ) يجب ان تكون العلاقة بين الحرارة النوعية ودرجة الحرارة معروفة . وعلى كل حال ، اذا فرضنا انها ثابتة مع درجة الحرارة فيمكن ان نحصل على :

$$S_2 - S_1 = C_p \ln \left( \frac{T_2}{T_1} \right) - R \ln \left( \frac{p_2}{p_1} \right) \quad \dots\dots\dots (31.3)$$

وكذلك :

$$S_2 - S_1 = C_v \ln \left( \frac{T_2}{T_1} \right) - R \ln \left( \frac{V_2}{V_1} \right) \quad \dots\dots\dots (32.3)$$

### 3 . 10 . 2 الانتروبيا و اللانتظام (Entropy And Disorder)

ليس من الصعب ان يصاغ القانون الثاني للديناميكا الحرارية على الوجه التالي :  
يجتاز الكيان المعزول والحر من جميع التأثيرات الخارجية من حالة منتظمة نسبيا الى حالة اقل انتظاما الى تصل حالة عدم الانتظام التام ( البناء العشوائي ) .

والقانون الذي يقيس درجة العشوائية هو :

$$S = K \ln M$$

حيث (K) ثابت و (M) متغير يقيس درجة العشوائية في المنظومة المعينة و (S) الانتروبي فمن الواضح ، ان كلما زادت درجة العشوائية في المنظومة ، كل ما ازداد الانتروبي .  
وبهذا يكون التالي : من المستحيل ان يقل الانتروبي لكيان معزول . من الضروري جدا ، ان يكون الكيان معزول والانسالت الحرارة اليه وادت الى الانتروبي انه من المفيد ان يطبق الدراس هذه المفاهيم على الغازات مثلا :

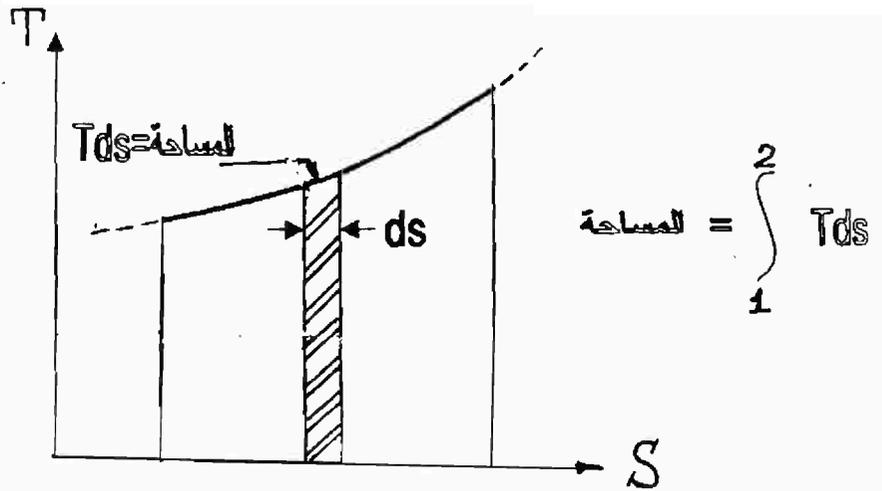
لقد ذكرنا في عدة مناسبات ان علم الديناميكا الحرارية هو علم الظواهر الطبيعية . وللاستفادة من مفاهيمه وقوانينه ، من الاجدر ان تمثل المتغيرات المهمة فية على هيئة دوال المنحنيات ومن هذه المنحنيات المهمة هو منحنى درجة حرارة – انتروبي والذي يبرز كنتيجة رئيسية للقانون الثاني للترمودينميكس .  
التغير في الانتروبي لكتلة ثابتة :

$$ds = \frac{dq}{T}$$

$$dq = Tds \quad \dots\dots\dots ( 33 . 3 )$$

$$q = \int Tds \quad \dots\dots\dots ( 34 . 3 )$$

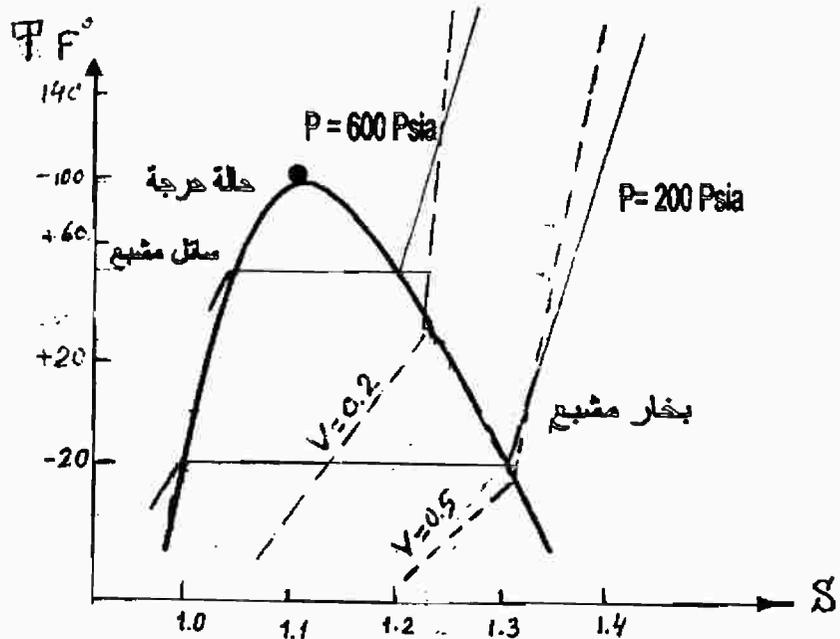
تمثل الحرارة المنتقلة في عملية داخليا بمساحة تحت منحنى درجة الحرارة – انتروبي . ويجب ان نذكر ، ان درجة الحرارة ، يجب ان تكون بالمقياس المطلق . الشكل ( 3 . 16 ) يبين ذلك لنظام لاعلى التعين يجتاز عملية عكسية داخلية . فيمكن تعيين (q) بواسطة قياس المساحة تحت المنحنى فعلا ، او من معادلة ( S – T ) اذا كانت العلاقة بينهما معروفة ، ان شكل مخطط درجة الحرارة – انتروبي اهمية كبيرة بالنسبة للعمليات سواء في ظروف ثبوت درجة الحرارة او الانتروبي ، لان هذه المسالك تمثل بالخطوط المستقيمة وفي كثير من الاحيان لا تكون الحاجة الى المعلومات الكمية ، فمخطط ( S – T ) يوفر معلومات مهمة للاغراض العملية .



شكل ( 3 - 16 )

منحنى درجة الحرارة - الانتروپيا

الشكل ( 3 . 16 ) يتضمن الخواص العامة لمنحنى درجة الحرارة - انتروپي ولكن تظهر المنطقة الخاصة بالطور الغازي والمانع للمادة النقية فقط . والشكل ( 3 . 17 ) يبين بتفصيل اكثر منحنى ( S - T ) لثاني اكسيد الكربون متضمنا الاطوار الثلاثة . ولا بد ان يستوعب الطالب ، منحنى ( S - T ) هو اسقاط لسطح ذو ثلاثة ابعاد في حالة مستقرة على مستوي ( S - T ) . وقد يكون البعد الثالث ممثلا للحجم او الضغط او اية خاصية ذاتية اخرى



شكل ( 3 - 17 ) منحنى درجة الحرارة - الانتروپيا متضمنا اطوار المادة

### 3 . 11 دالة هيلمهولتز دالة جيبس

دالة هيلمهولتز وجيبس ما هي الا علاقات بين المتغيرات في الديناميكا الحرارية تتكرر كثيرا ، فيكون من الاجدر ان تسمى باسماء خاصة كما الحال في الانتالبي .

يرمز لدالة هيلمهولتز بالحرف F وتعرف :

$$F = U - TS$$

ويشار الى دالة جيبس بالحرف G وتعرف :

$$G = U - TS + PV$$

$$G = F + PV$$

$$G = H - TS$$

وفي العمليات التفاضلية تكون :

$$dF = du - Tds - sdT$$

$$dG = du - Tds - sdT + pds + vdp$$

ومن القانون الاول والثاني يمكن كتابة المعادلة التالية للعملية العكسية :

$$dw = Tds - du$$

فنحصل على :

$$dw = dF - sdT \quad \dots\dots\dots ( 34 . 3 )$$

$$dw = dG - sdT + pdv + vdp$$

من الامور التي يجب معرفتها هي الشغل المنجز في عملية ما اضافة الى الشغل

( pdv ) . ولنعرف ( d`A ) بانها الشغل المنجز غير متضمنا للشغل ( Pdv ) في العملية :

اي ان :

$$d`A = dw - pdv$$

فتصبح المعادلة ( 25 . 3 )

$$dA = dG - SdT + Vdp \quad \dots\dots\dots (35 . 3)$$

وإذا كانت درجة الحرارة ثابتة ، فمن المعادلة ( 34 . 3 ) نحصل على :

$$dw_{T,p} = - dF_p$$

ولعملية محددة ايزوثرمية :

$$W_T = ( F_1 - F_2 ) \quad \dots\dots\dots (36 . 3)$$

وإذا كانت درجة الحرارة ثابتة وكذلك الضغط ثابتا نحصل على :

$$dG_{T,p} = - dG_{T,p}$$

وبذلك :

$$A_{T,p} = ( G_1 - G_2 )_{T,p} \quad \dots\dots\dots (37 . 3)$$

وهكذا يمكن القول ان : الشغل المنجز بواسطة عملية عكسية ايزوثرمية تساوي النقص في دالة هيلمهولتز للنظام. والشغل المنجز في عملية عكسية ايزوثرمية وضغط ثابت عدى الشغل ( PdV ) يساوي النقص في دالة جيبس للنظام. وكمثال تكون دالة هيلمهولتز للغاز المثالي ذو (C<sub>v</sub>) الثابت :

$$F = U - TS$$

$$F = U_0 + nC_v ( T - T_0 ) - TS_0 - nC_v \ln \frac{T}{T_0} - nRT \ln \frac{V}{V_0}$$

لحالتين مترنبتين في نفس درجة الحرارة وفيها الحجمين V<sub>1</sub> و V<sub>2</sub> يكون :

$$F_1 - F_2 = nRT \ln \frac{V_2}{V_1}$$

والعلاقة الاخيرة هي المعادلة المؤلفة للشغل المنجز في عملية عكسية ايزوثرمية لتمدد الغاز المثالي . لا يمكن للغاز المثالي ان يجتاز عملية يكون فيها الضغط والحرارة ثابتين . على كل

حال يمكن ان تجري عملية الانتقال في الطور مثل من الغاز الى السائل بثبوت الضغط والحرارة .

ولنفرض ان  $\bar{g}$  و  $\bar{g}$  تمثلان دالتي جيبس النوعية للسائل والبخار في حالة متوازية بدرجة حرارة T وضغط P ونشير بنفس الطريقة للمتغيرات النوعية الاخرى . فيمكن كتابة :

$$\bar{g} - \bar{g} = (\bar{u} - T\bar{s} + p\bar{v}) = (u^* - Ts^* + pv^*) \\ = - (u^{\ddot{}} - u^{\dot{}}) + Tg (S^{\dot{}} - S^{\ddot{}}) - P (v^{\dot{}} - v^{\ddot{}})$$

الحد  $(S^{\dot{}} - S^{\ddot{}})$  + هو الحرارة الكامنة لتغير الطور L23 ، والحد  $P (V^{\dot{}} - V^{\ddot{}})$  هو الشغل المنجز لوحدة المول للتغير من طور السائل الى البخار .

تكون الجهة اليمنى للمعادلة اعلاه مساوية استناد الى القانون الاول للثرموداينمكس وبذلك نحصل على :

$$\bar{g} = \bar{g}$$

والاستنتاج المهم من ذلك ، هو ان دالة جيبس النوعية لها نفس القيمة لطورى السائل والبخار في حالة توازن . ويمكن في الحقيقة تطبيق الاستنتاج على أي طورين وحتى للحالة الثلاثية الموازنة ونضيف على ذلك : لا يحدث تغير في دالة جيبس في عملية الانتقال الطور في ظروف ثبوت درجة الحرارة والضغط . بعبارة اخرى ، ان الشغل المنجز عدل  $(Pdv)$  يساوي صفرا . واضح ان جميع الشغل في الحالة هو  $(pdv)$  .

سمي هيلمهولتز الدالة (F) بالطاقة الحرة للنظام . لان التغير في هذه الدالة خلال عملية عكسية ايزوثرمية تساوي الطاقة المحرارة في هذه العملية والتي يمكن تحويلها الى شغل ميكانيكي . ويجب ان يلاحظ هنا ، انه ليس بالضرورة ان تحرر الطاقة الداخلية للنظام . فالتغير في الطاقة الداخلية للغاز المثالي عند تمدده في عملية عكسية ايزوثرمية يساوي صفرا على سبيل المثال ، ومصدر الطاقة هو الخزان الحرارى الذى يديم الغاز عند درجة حرارة ثابتة .

يستعمل نفس المصطلح ، الطاقة الحرة ، لدالة جيبس (G) نظرا للتشابه في خواص الدالتين . ولازلة الالتباس في هذا الخصوص ، من المفضل ان يدعى (F) و (G) هيلمهولتز وجيبس على التوالي .

وفيما يلي نشتق بعض العلاقات المهمة التي تتضمن هذين الدالتين . في عملية عكسية لكيان تعرف حالتها بصورة تامة بالمتغيرات (P V T) .

$$d'w = pdv$$

$$d'a = 0$$

ومما سبق :

$$df = sdT - Pd'w$$

$$dg = -sdT + vdp$$

ومن تعريف الانثالبي :

$$dh = Tds + vdp$$

وكذلك من ربط القانون الاول والثاني للديناميكا الحرارية : -

$$du = Tds - pdv$$

ولدينا :

$$du = \left( \frac{\partial u}{\partial s} \right)_v ds + \left( \frac{\partial u}{\partial v} \right)_s = -p$$

ويمكن كتابة نفس الخواص من المعادلات للمتغيرات  $dh$  ,  $dg$  ,  $df$  وبمقارنة المعاملات في هذه المعادلات نحصل على :

$$\left( \frac{\partial u}{\partial s} \right)_v = T, \left( \frac{\partial u}{\partial v} \right)_s = -p \quad \dots\dots\dots (38 . 3)$$

$$\left( \frac{\partial f}{\partial v} \right)_T = -p, \left( \frac{\partial f}{\partial T} \right)_v = -S \quad \dots\dots\dots (39 . 3)$$

$$\left( \frac{\partial g}{\partial T} \right)_p = -s, \left( \frac{\partial g}{\partial P} \right)_T = V \quad \dots\dots\dots (40 . 3)$$

$$\left(\frac{\partial h}{\partial s}\right)_p = T, \left(\frac{\partial h}{\partial p}\right)_s = v \quad \dots\dots\dots (41.3)$$

يمثل الجزء الاول من المعادلة (38.3) تعريفا لدرجة الحرارة ، فيمكن القول ان التغير في الطاقة الداخلية للنظام مع الانتروبي بثبوت الحجم يساوي درجة الحرارة ، وقس بنفس الطريقة على المتغيرات الاخرى . وباستعمال الميكانيك الاحصائي يمكن معادلة الحالة لاي منظومة .

### 3. 12 علاقة ماكسويل للخواص الترموديناميكية (Maxwell Relation)

لنعني بنظام قابل للانضغاط وذو تركيب كيميائي ثابت ، ومعادلة ماكسويل لهذه الحالة هسي في الحقيقة العلاقة  $T, v, p, S$  . يمكن اشتقاق علاقة ماكسويل اذا ما كتبنا اربيع خواص من خصائص الديناميكا الحرارية . ولحسن الحظ عرفنا هذه الخواص في البند السابق وهي :

$$du = Tds - pdv \quad \dots\dots\dots (42.3)$$

$$dh = Tds + vdp \quad \dots\dots\dots (43.3)$$

$$F = u - Ts \quad \dots\dots\dots (35.3)$$

$$df = du - Ts - sdT \quad \dots\dots\dots (36.3)$$

وبتعويض المعادلة (42.3) في (45.3) نحصل على العلاقة التالية :

$$da = - pdv - sdT$$

وبنفس الطريقة :

$$g = h - Ts$$

$$dg = dh - Tds - sdT$$

وبتعويض المعادلة (43.3) في المعادلة الاخيرة نحصل على العلاقة الرابعة .

$$dg = vdp - sdT \quad \dots\dots\dots (46.3)$$

من الواضح ان العلاقات السابقة تتضمن خصائص الترموداينمكس وهي علاقات تفاضلية تامة ويمكن تمثيلها بالمعادلة العامة :

$$dz = Mdx + Ndy$$

وبما ان :

$$\left(\frac{\partial M}{\partial y}\right)_x = \left(\frac{\partial N}{\partial x}\right)_y \quad \dots\dots\dots (47.3)$$

فنحصل من المعادلة ( 42 . 3 ) مثلا على :

$$\left(\frac{\partial T}{\partial v}\right)_s = -\left(\frac{\partial p}{\partial s}\right)_v \quad \dots\dots\dots (48.3)$$

ويمكن الحصول من المعادلة ( 43 . 3 ) ، ( 44 . 3 ) ، ( 45 . 3 ) على :

$$\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_s = \left(\frac{\partial v}{\partial s}\right)_p \quad \dots\dots\dots (49.3)$$

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v = \left(\frac{\partial s}{\partial v}\right)_T \quad \dots\dots\dots (50.3)$$

$$\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p = -\left(\frac{\partial s}{\partial p}\right)_T \quad \dots\dots\dots (51.3)$$

تدعى المعادلات الاربعة الاخيرة علاقات ماكسويل لكيان بسيط قابل للانضغاط . ومن الامور الهامة في هذه العلاقات هي امكانية قياس خواص لايمكن تعيينها بالتجربة مثل الانتروبي بدلالة خواص يمكن قياسها تجريبيا مثل درجة الحرارة والضغط والحجم النوعي . لقد حددنا المثال فيما سبق لكيان بسيط قابل للانضغاط وهذا ليس بالشئ العام ، حيث يمكن كتابة علاقات ماكسويل لخواص اخرى ، مثل التأثيرات الكهربائية والمغناطيسية .

( 13 . 3 ) تأثير جول وجول كلفن — The Joule And Jolue — kelvin

نحن في موقع يمكننا ان نعبر عن خواص السوائل ( او المائع ) الحرارية بدلالة كميات يمكن قياسها . ولقد ناقشنا لحد الآن التغيرات العكسية بين حالتين مترنبتين وبالعكس من ذلك يبرز تأثير جول – كلفن نتيجة التغير بين حالتين مترنبتين بواسطة عملية غير عكسية في حالة جول ، يسمح للمائع (وخصوصا الغاز ) بالتمدد الى الفراغ بحيث يزداد حجمه بعملية غير عكسية دون انجاز أي شغل . بالاضافة الى ذلك يكون النظام منعزل حراريا ، حيث لا تدخل او تخرج الحرارة . ويكون واضحا في هذه الحالة ان التغير حدث بعملية غير عكسية من حالة توازن الى اخرى متوازنة لها نفس الطاقة الداخلية ( u ) . ومع ان التغير لا يحدث قطعا بالتدرج المتوازن للحالات الوسيطة ، ولكن لاجل حساب التأثير نفرض حدوث ذلك . توصف الحالة النهائية بدقة بدلالة قيم (v) و(u) ولا يهم مسلك الوصول الى الحالة حيث نهتم بشكل اساسي بالحالة النهائية وليس بتاريخ مسلك الوصول اليها .

ولهذا يمكن التعبير عن التغير في درجة الحرارة المصاحبة للتمدد التفاضلي لجولي

( معامل جول المائع ) بواسطة (  $\frac{\partial T}{\partial v}$  ) بدلالة كميات معروفة .

بالطريقة التالية لنتذكر اولا بعض المعادلات المهمة مثل :

$$du = Tds - pdv \quad \dots\dots\dots ( 52 . 3 )$$

$$\left( \frac{\partial z}{\partial x} \right)_y \left( \frac{\partial x}{\partial y} \right)_x \left( \frac{\partial y}{\partial z} \right)_x = - 1 \quad \dots\dots\dots ( 53 . 3 )$$

$$\left( \frac{\partial T}{\partial T} \right)_v = \left( \frac{\partial s}{\partial v} \right)_T \quad \dots\dots\dots ( 54 . 3 )$$

باستعمال المعادلة ( 52 . 3 ) نحصل على :

$$\left( \frac{\partial T}{\partial v} \right)_u = - \frac{(du / \partial v)_T}{(\partial u / \partial T)_v}$$

وباستعمال المعادلة ( 53 . 3 ) نحصل على :

$$\left( \frac{\partial T}{\partial v} \right)_u = - \left( \frac{1}{C_v} \right) [ T \left( \frac{\partial s}{\partial v} \right)_T - P_w ]$$

وبالتعويض باستعمال ( 3 . 52 ) نحصل على :

$$\left(\frac{\partial T}{\partial v}\right)_u = -\left(\frac{1}{C_v}\right)\left[T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v - p\right]$$

وهكذا يتم التغيير عن معامل جول بدلالة  $C_v$  والكميات التي يمكن تعيينها من معادلة الحالة . ويمكن ان نبرهن هنا ، ان معامل جول يتلاشى في حالة الغاز المثالي حيث تكون فيه الطاقة الداخلية (  $u$  ) دالة لدرجة الحرارة فقط . ومن الضروري ان يتحقق الطالب من ذلك بواسطة تقييم معامل جول لغاز فاندرويلز ويحاول ان يفهم الامر من وجهة نظر التركيب الذري .

عدم العكسية لتأثير جول يؤدي الى زيادة الانتروبي للمائع مع ان العملية كظمية ( لا تتسرب الحرارة من والى الكيان ) . ويمكن حساب التغيير بسهولة من المعادلة التي اليها سابقا ،  $\left(\frac{\partial s}{\partial T}\right)_u = p$  . نستنتج من ذلك ان التروبي يزداد في عملية التمدد .

$$\frac{P}{T} = \frac{R}{V}$$

وتغير الانتروبي في تمدد جول من حجم (  $V_1$  ) الى حجم (  $V_2$  ) يساوي (  $R \lim_{V_1} \frac{V_2}{V_1}$  ) .

ولنأتي لشرح تأثير جول – كلفن ذات العلاقة بتأثير جول . ولا بد ان نذكر ان الاهمية العملية لتأثير جول – كلفن اكثر من تأثير جول .

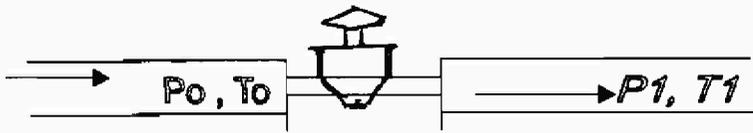
يوضح الشكل ( 3 . 18 ) تخطيطيا تنظيم التجربة . حيث يدخل الغاز بضغط  $P_0$  ودرجة حرارة  $T_0$  . ويخرج بضغط  $P_1$  ودرجة حرارة  $T_1$  ويكون الغاز في حالة حركة على جانبي الصمام بصورة عامة . ولكن في حالة توازن حراري . وفي الحالة المثالية للتجربة يفترض عدم تسرب الحرارة من خلال جدران الاناء . فاذا كان الامر كذلك فيمكن ان نبين ، باستعمال القانون الاول ، ان الانثاليبي (  $H$  ) لاي جزء من الغاز محفوظ خلال انسيابه . ولننظر الى انبوب الانسياب كما في الشكل ( 3 . 18 ) ولنفرض كتلتي حجمي الغاز في نهايتي الانبوب متساويتين (  $m$  ) تدخل المنطقة المضللة في بداية الانبوب وتخرج نفس كتلة مساوية من الغاز فب نهاية الانبوبة . وبما ان الانسياب مستقر فلا تغير في الطاقة الداخلية للغاز في المنطقة المضللة . واذا لم يكن هنا اسهام الحرارة في الطاقة الداخلية في المنطقة المضللة ، فيمكن ان نكتب :

$$U_0 - U_1 + P_0 V_0 - P_1 V_1 = 0$$

أي ان :

$$h_0 = h_1$$

حيث  $h$  هو الانتالبي لوحدة الكتل .



شكل ( 3 - 18 )

انبوبة الانسياب

وبما ان طول الانبوت اختياري ، فان قيمة  $h$  تكون ثابتة على طول مسار الانسياب وتكون القيمة محفوظة اذا لم يكن هناك تبادل بالحرارة بين الكيان ومحيطه واعتبرنا العملية عكسية من الناحية النظرية فقط لتحسن من حساب التغير في درجة الحرارة كالاتي :

$$T_2 - T_1 = \int_{P_0}^{P_1} \left( \frac{\partial T}{\partial P} \right)_h dp \quad \dots\dots\dots ( 3 . 55 )$$

وسوف نصف معامل جول - كلفن  $\left( \frac{\partial T}{\partial P} \right)_h$  . بدلالة كميات يمكن قياسها بالشكل التالي :

$$\begin{aligned} \left( \frac{\partial T}{\partial P} \right)_h &= - \frac{(\partial h / \partial p)_T}{(\partial h / \partial T)_P} \\ &= - \frac{1}{C_p} [ T \left( \frac{\partial S}{\partial p} \right)_T + V ] \end{aligned}$$

حيث  $V$  الحجم النوعي.

وباستعمال المعادلة :

$$\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p = - \left(\frac{\partial s}{\partial p}\right)_T$$

$$\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_h = \frac{1}{C_p} [ T \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p - v ] \dots\dots\dots ( 56 . 3 )$$

لاحظ هنا ، ان تأثير جول – كلفن يتلاشى بالنسبة للغازات المثالية ، لان الانتالبي (h) لهذه الغازات تكون دالة لدرجة الحرارة فقط . قارن ذلك مع تأثير جول بالنسبة للغازات المثالية .

### تمارين ( 3 )

س1 – الشغل المنجز في منظومة تجتاز عملية عكسية يساوي 5 جول والحرارة المفقودة 7 جول فكيف يكون التغير في الانتروبيا :  
1. موجب 2 . سالب 3. صفرا 4 . لا تقدر من الجواب .

س2 – احسب التغير في الانتروبيا لمنظومة تعمل في العمليات التالية :

- كيلوغرام واحد من الثلج عند درجة حرارة الصفر المئوي ينصهر في نفس درجة الحرارة وتحت ضغط جوي واحد . مع العلم ان الحرارة الكامنة للانصهار  $3.34 \times 10$  جول / كغم .
- كيلوغرام واحد من البخار عند درجة حرارة 100 م وضغط جوي واحد . يتكثف الى ماء في الدرجة الحرارية والضغط مع العلم ان الحرارة الكامنة للتبخر هي  $2.26 \times 10$  جول / كغم .

س3 – جسمان درجة حرارتهما  $T_1$  و  $T_2$  على التوالي ، ولهما نفس الحرارة النوعية ولا تتغير مع درجة الحرارة . ولنفرض هاذين الجسمين مستودعين حراريين تعمل بينهما ماكينة حرارية بدورة عكسية . مع العلم ان الضغط ثابت ولم يحدث تغير حالة .  
فبرهن على ان الدرجة الحرارية النهائية  $T_f$  ترتبط بالعلاقة التالية :

$$T_f = \sqrt{T_1 T_2}$$

وبرهن على ان الشغل المنجز هو :

$$W = C_p ( T_1 + T_2 - 2T_f )$$

س4 – سخن كيلوغرام واحد من الماء بدورة عكسية بواسطة ملف كهربائي من 20 م الى 30 م احسب التغير في الانتروبيا في :  
• الماء .  
• الكون .  
• اعتبر ان الحرارة النوعية للماء ثابتة .