الباب التاسع

الإنتروبـــــي

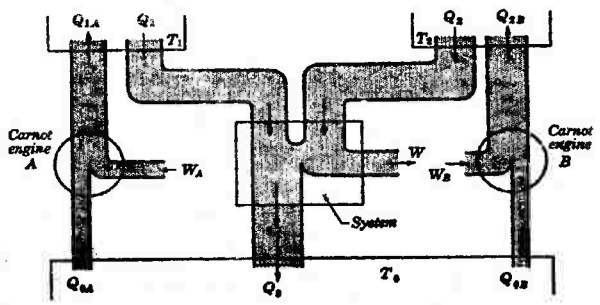
١ – تباين كلاسيوس:

إن العلاقة بين درجات الحرارة لأي عدد من المستقبلات الحراريـة وكميـات الحرارة المفقودة أو المكتسبة منها، وذلك عندما تعمل مادة التشغيل خـلال عمليـة دورية يحدث خلالها تبادل حراري بين المستقبلات فذلك هو تباين كلاسيوس .

وللسهولة سوف نعتبر ثلاثة مستقبلات فقط عند درجات حـرارة T_o و T_1 و T_2 كما في الشكل التالي . ويمكن استعمال الطريقة نفسها لأي عدد من المستقبلات والمستطيل الموضح بالشكل يشير لأي وسيلة مثل أسطوانة بها غاز مـثلا قـادرة على اكتساب أو فقد حرارة مصحوبة أو فقد حرارة مصحوبة بتغير في الحجم .

وليس من الضروري أن تكون العمليات الحادثة فـي المجموعـة عكـسية ، والخطوط الأنبوبية في الشكل للتوضيح فقط . نعتبر أي عملية اختياريـة تتحـرك خلالها المجموعة في دائرة مغلقة ، بمعنى أن حالتها لا نهائية هي نفـسها حالتهـا الابتدائية .

نفرض أن Q_0،Q_1، Q_2 تمثل كميات الحـرارة المتبادلـة بـين المجموعـة والمستقبلات الحرارية على الترتيب . والـشغل النهـائي W المبـذول بواسـطة المجموعة . من الرسم يتبين أن المجموعة تمتص حرارة مـن المـستقبلين عنـد درجتي حرارة T_1, T_2 وتقذف حرارة إلى المستقبل عنـد درجـة الحـرارة T_o ، وتنجز شغلا ميكانيكيا .



وللتأكد مما إذا كانت هذه التغيرات خاضعة للقانون الثاني أم لا ، يكـ.ون مـ.ن الضروري تحويل المشكلة العامة إلى عملية يمكن مقارنتها، إما بتوضيح كلفـ.ن، أو كلاسيوس للقانون الثاني .

والآن نعتبر آلتين لكارنوت كأجهزة مساعدة ، تعملان بين مستقبلين حـ.راريين كالمبين بالشكل السابق . الآلة A تمد المستقبل عند درجة الحرارة T_1 بكمية حرارة Q_{1A} مساوية للكمية المعطاة بواسطة هذا المستقبل للعملية الدورية الأصلية .

كما أن الآلة A تسحب كمية حرارة Q_{oA} من المستقبل عند درجة الحرارة T_o وتزويده بشغل W_A . بهذه الطريقة نكون قد منعنا أي تغير فـ.ي درجـ.ة حـ.رارة المستقبل T_1 .

وآلة كارنوت B تزود المستقبل ذا درجة الحرارة T_2 بكمية حرارة Q_{2B} تكـ.اد تكون مساوية للتي أعطيت للمجموعة . وأيضا تسحب كميـ.ة حـ.رارة Q_{oB} مـ.ن المستقبل ذي درجة الحرارة T_o وتزوده بشغل W_B . لذلك لا يوجد تغير واضـ.ح في حرارة المستقبل ذي الحرارة T_2 .

وحيث إن العملية الأصلية كانت دورية ، فإن كل شيء يبدو كمـ.ا كـ.ان عنـ.د البداية إلا المستقبل ذي درجة حرارة T_o والشغل الميكانيكي الذي يزود أو يمـ.تص بالمجموعة ما لم تكن Q_o مساوية لمجموع Q_{oB} ، Q_{oA} .

فالمستقبل ذو الحرارة T_o سيكتسب أو يفقد بعض الحرارة ، وما لم يكـ.ن W يساوي $(W_A + W_B)$ تكون المجموعة اكتسبت أو فقدت شغلاً ميكانيكيا . ونحـ.ن نعلم من القانون الأول أن الانسياب النهائي للحرارة من أو إلى المستقبل الحـ.راري يجب أن يكون مساويا للشغل الميكـ.انيكي النهـ.ائي المبـ.ذول علـ.ى أو بواسـ.طة المجموعة.

ولما كان القانون الأول لا يهتم عما إذا كان المستقبل الحراري يكتسب أو يفقد حرارة ما دامت المجموعة تكتسب أو تفقد كمية من الشغل الميكانيكي . وأيضا نفس الشيء من وجهة نظر القانون الثاني سوف ينتهك إذا فقد المستقبل الحراري كميـ.ة حرارة واكتسبت المجموعة كمية مساوية من الشغل .

لذلك يجب أن يكتسب المستقبل الحراري كمية من الحرارة والمجموعة تعطـ.ي كمية مساوية من الشغل فيما عدا الحالة الخاصة التي فيهـ.ا كلاهمـ.ا لا يفقـ.د ولا

يكتسب . بمعنى أن كمية الحرارة Q_o لابد وأن تكون أكبر من كمية الحرارة Q_{oA} + Q_{oB} أو في الحالة الممدودة يكونان متساويين .

وإذا اعتبرنا كمية الحرارة Q موجبة إذا اكتسبتها المجموعة وتعتبر سالبة إذا فقدتها المجموعة . فمثلا Q_2 هي كمية الحرارة التي اكتسبتها المجموعة وهي نفسها الكمية التي فقدها المستقبل ، ينتج من ذلك أن الحرارة التي تفقد من المستقبل تكون موجبة ، والحرارة التي يكتسبها المستقبل تكون سالبة. والآن نستطيع كتابة المعادلات الآتية :

$$\frac{Q_{1A}}{T_1} + \frac{Q_{oA}}{T_o} = 0, \quad Q_{1A} + Q_1 = 0 \qquad (1)$$

$$\frac{Q_{2B}}{T_2} + \frac{Q_{oB}}{T_o} = 0, \quad Q_{2B} + Q_2 = 0 \qquad (2)$$

وفي الشكل السابق نجد أن Q_1, Q_2 موجبتان ، بينما Q_o سالبة و Q_{1A} سالبة و Q_{oA} موجبة و Q_{2B} سالبة و Q_{oB} موجبة. ولوضع المعادلة في صورة عامة سوف نكتب جميع الكميات موجبة مثلما نكتب $\Sigma F_z = 0$ و $\Sigma F_y = 0$ للقوى في حالة اتزان عند نقطة أو $\Sigma_i = 0$ من قانون كرشوف .

ومن المعادلة (١) نحصل على : $Q_{oA} = T_o \left(\frac{Q_1}{T_1} \right)$

ومن المعادلة (٢) نحصل على : $Q_{oB} = T_o \left(\frac{Q_2}{T_2} \right)$

ونجد أن كمية الحرارة النهائية المفقودة من المستقبل عند درجة حرارة T_o تكون $Q_o + Q_{oA} + Q_{oB}$ ولكن القانون الثاني يتطلب كون المستقبل يستقبل فقط الحرارة ولا يعطيها؛ لذلك يجب أن يكون المجموع $Q_o + Q_{oA} + Q_{oB}$ كمية سالبة، أو في الحالة المحدودة يكون صفرا كما يلي :

$$Q_o + Q_{oA} + Q_{oB} \quad 0$$

وبالتعويض عن Q_{oA} ، Q_{oB} من المعادلتين السابقتين ، نحصل على المعادلة التالية :

$$Q_o + T_o\left(\frac{Q_1}{T_1}\right) + T_o\left(\frac{Q_2}{T_2}\right) \quad 0$$

وبعد قسمة طرفي المتباينة على T_o ، فإننا نحصل على متباينة متماثلة الـ شكل كما يلي :

$$\frac{Q_o}{T_o} + \frac{Q_1}{T_1} + \frac{Q_2}{T_2} \quad 0$$

ومن الواضح إذا استخدمنا عددا كبيرا وكافيا لالآت كارنوت في عملية كالممثلة في الشكل السابق لمجموعة تتبادل الحرارة مع أي عدد من المستقبلات، يمكـ ـن أن تختزل إلى تبادل طاقي بين مستقبل حراري واحد ومستقبل شغل فإننا نحصل على المعادلة التالية :

$$\sum \frac{Q}{T} \leqq 0. \qquad (5)$$

أما إذا كان عدد المستقبلات لا نهائي والمجموعة تتبادل كميات صغيرة جـ ـدا من الحرارة مع كل مستقبل، فإن المجموع يتحول إلى تكامل في الصورة التالية :

$$\int \frac{d'Q}{T} \leqq 0. \qquad (٦)$$

والمعادلتان (٥) و (٦) تعبران عن تباين كلاسيوس . وكل منهما تعبـ ـر عـ ـن علاقة بين كميات الحرارة المكتسبة أو المفقودة لعدد مـ ـن المـ ـستقبلات الحراريـ ـة ودرجة حرارة هذه المستقبلات عندما تحمل مادة التشغيل خلال أي عملية عكـ ـسية أو لا عكسية .

ونعتبر الكميات Q أو d'Q موجبة عندما تفقد من المستقبلات وفـ ـي معادلـ ـة التباين نعتبر درجة حرارة المستقبلات فقط . وفيما يلي سنعطي ثلاثة أمثلة لتبـ ـاين كلاسيوس :

أولا : اعتبر تسرب الحرارة بالتوصيل من مستقبل عند درجة حرارة T_2 إلى آخر عند درجة حرارة أقل ولتكن T_1 . هذه حالة بسيطة جـ ـدا لا تـ ـستلزم وجـ ـود مجموعة غير المادة الناقلة للحرارة من مستقبل لآخر .

ومن الضروري أن تكون كميات الحرارة Q_1, Q_2 متساوية ، ولكن Q_2 موجبة بينما Q_1 سالبة . ولكمثل عدد اعتبر $T_1 = 200°K$ و$T_2 = 400°K$ و $Q_1 = 800$ جول و $Q_2 = 800$ فإن:

$$\sum \frac{Q}{T} = \frac{800}{400} + \frac{-800}{200} = 2 - 4 = -2 \text{ درجة/جول}$$

يتضح أن قيمة التباين $\Sigma(Q/T)$ أقل من الصفر .

ثانيا: إذا كان لدينا آلة حرارية تعمل بين مستقبلين عند درجتي حرارة $400°K$ و $200°K$ وكفاءة آلة كارنوت العاملة بين هاتين الدرجتين هي ٥٠% . وسنعتبر آلتنا أقل كفاءة من آلة كارنوت أي بكفاءة ٢٥% فقط .

واعتبر أن الآلة تكتسب ٨٠٠ جول من المستقبل ذي الحرارة المرتفعة. وتحول ٢٥% فقط من هذه الكمية إلى شغل أي ٢٠٠ جول وتقذف ٦٠٠ جول إلى المستقبل ذي الحرارة المنخفضة ، وعليه فالآلة تصبح المجموعة موضع الدراسة ، وتكون :

$$\sum \frac{Q}{T} = \frac{800}{400} + \frac{-600}{200} = 2\text{-}3 = -1 \text{ درجة/جول}$$

وهنا أيضا التباين $\Sigma(Q/T)$ أقل من الصفر .

ثالثًا: اعتبر آلة كارنوت العاملة بين المستقبلين عند درجتي حرارة $400°K$ و$200°K$ كفاءتهما ٥٠% وتكتسب ٨٠٠ جول وتفقد $400°$ جول .

$$\sum \frac{Q}{T} = \frac{800}{400} + \frac{400}{200} = 2 - ٢ = ٠$$

وفي هذه الحالة يوجد تساوٍ وليس تباين .

٢ – الإنتروبي (الطاقة المتاحة):

نجد أنه في حالة اشتقاق تباين كلاسيوس ، لم نضع قيودا على الدورة العكسية أو اللا عكسية التي نقلت خلالها المجموعة ، نعتبر الدورة عكسية والمجموعة تجتازها أولا في اتجاه معين ثم في الاتجاه المضاد .

اعتبر $d'Q_1$ تمثل الحرارة المتسربة إلى المجموعة عند أي نقطة من الدورة الأولى ، $d'Q_2$ الحرارة المتسربة إليها عند نفس النقطة في الدورة الثانية . وحيث إن جميع العمليات في الدورة الثانية تكون عكس العملية الأولى فإن:

$$d'Q_1 = -d'Q_2 \qquad (7)$$

ولو كانت الدورة عكسية ، تكون درجة حرارة المجموعة عندما تتبادل الحرارة مع أي مستقبل هي نفسها درجة حرارة هذا المستقبل ، ولذلك يمكننا كتابة تباين كلاسيوس للدورتين كما يلي :

$$\oint \frac{(d'Q)_1}{T} \quad 0, \qquad \oint \frac{(d'Q)_2}{T} \quad 0, \qquad (٨)$$

والرمز $\oint$ يعني إجراء التكامل حول مسار دائري مغلق . لا يمكننا استعمال هذا الرمز في المعادلة (٦)؛ لأن هذه المعادلة تستخدم للمستقبلات التي لا تحمل خلال عمليات دورية . بربط المعادلتين (٧) و (٨) نحصل على المعادلة التالية :

$$\oint \frac{(d'Q)_1}{T} \quad 0, \quad - \oint \frac{(d'Q)_1}{T} \quad 0,$$

ولكن الطريقة الوحيدة التي تكون فيها هاتان العلاقتان حقيقة هي أن يكون هناك تساوي وليس تباين ، ولذلك يكون لدينا نتيجة مهمة جدا وهي عندما تحمل مجموعة في عملية دورية عكسية وتكتسب حرارة d'Q عند كل نقطة مقسومة على درجة حرارتها عند هذه النقطة .

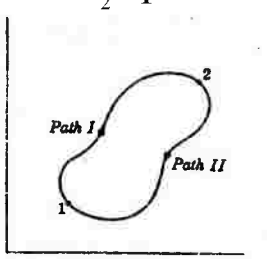
ومجموع جميع هذه الكميات مساويا للصفر :

$$\oint_{Rev} \frac{d'Q}{T} = 0, \qquad (٩)$$

والآن اعتبر دورة عكسية اختيارية كالممثلة بالمنحنى المغلق في الشكل التالي: النقطة ١ و ٢ هما أي نقطتين على المنحنى .

والتكامل حول المنحنى المغلق يمكن كتابته كمجموعة تكاملين، أحدهما على طول المسار الأول I من ١ إلى ٢ والثاني على المسار الثاني II من ٢ إلى ١ حيث:

$$\oint \frac{d'Q}{T} = (I) \int_1^2 \frac{d'Q}{T} + (II) \int_2^1 \frac{d'Q}{T} = 0 \qquad (10)$$



وإذا عكس اتجاه المسار الثاني II من ٢ إلى ١ فإننا نحصل على المعادلة التالية :

$$(II)\int_{2}^{1}\frac{d'Q}{T} = -(II)\int_{1}^{2}\frac{d'Q}{T}. \qquad (11)$$

وبربط هذه النتيجة بالمعادلة (١٠) نحصل على المعادلة الثانية :

$$(I)\int_{1}^{2}\frac{d'Q}{T} = (II)\int_{2}^{1}\frac{d'Q}{T}. \qquad (12)$$

وهذا يعني أن التكامل هو نفسه على طول المسارين العكسيين . أيضا حيث إن الدورة الأصلية كانت اختيارية ، ينتج أن التكامل هو نفسه على طول جميع المسارات العكسية من ١ إلى ٢ . وفي التعبير الرياضي فإن الكمية d'Q/T تكون تفاضلا مضبوط لدالة S لحالة المجموعة ويمكن تمثيلها بالرمز dS . حيث إن :

$$\int_{1}^{2}\frac{d'Q}{T} = \int_{1}^{2}dS = S_2 - S_1 \qquad (13)$$

ووجد أن التكامل للتفاضل المضبوط على طول أي مسار يكون مساويا للفرق بين قيمتي الدالة عند النقط النهائية للمسار . الكمية S تسمى الإنتروبي أو الطاقة المتاحة للمجموعة والمعادلة (١٣) تنص على أن التغير في الإنتروبي لمجموعة بين أي حالتي اتزان نحصل عليه بأخذ المجموعة على طول أي مسار عكسي يصل بين الحالتين .

وبقسمة الحرارة المكتسبة بواسطة المجموعة عند كل نقطة على المسار على درجة حرارة المجموعة، ثم جمع خارج قسمة هذه الكميات بينما نجد d'Q تكون تفاضلاً غير مضبوط ، وتبين أن هناك طريقتان للحصول على قيمة d'Q المضبوطة.

الطريقة الأولى :

بطرح التفاضل غير المضبوط d'W من d'Q . المجموع هو التفاضل المضبوط dU ونص هذه الحقيقة هو القانون الأول للديناميكا الحرارية، كما بالمعادلة التالية :

$$d'Q - d'W = dU \qquad (14)$$

الطريقة الثانية :

وتكون بقسمة d'Q على درجة الحرارة T . خ.ارج القـ.سمة هـ.و التفاضـ.ل المضبوط dS ونص هذه الحقيقة هو القانون الثـ.اني للـ.ديناميكا الحراريـ.ة، كمـ.ا بالمعادلة التالية:

$$\frac{d'Q}{T} = dS \qquad (15)$$

ووحدات الإنتروبي يعبر عنها جول/درجة كلفن في النظام متر – كيلو جـ.رام ثانية في النظام الهندسي ووحدات أخرى عامة هي سعر / درجـ.ة كلفـ.ن ويجـ.ب مراعاة النقط الآتية :

(١) الإنتروبي لمجموعة يعرف لحالات الاتزان فقط .

(٢) التغير أو الفرق في الإنتروبي يمكن حسابه من المعادلة (١٣)

ونجد في كثير من المشاكل العملية ، كتصميم آلة بخار مثلا ، تتطلـ.ب فقـ.ط الفرق في الإنتروبي ومن الملائم أن نعتبر الإنتروبي لبعض المواد مساويا للـ.صفر لبعض الحالات التي يمكن الرجوع إليها . وله قيمة عددية لأي حالة أخرى .

وعند إعداد جداول البخار نعتبر الإنتروبي للماء مساويا صفرا عنـ.دما يكـ.ون سائل في درجة الصفر المئوي عند ضغط جوي واحد . وقيم الإنتروبـ.ي للبخـ.ار والسائل مجدولة في قوائم لمدى واسع من درجات الحرارة والضغط .

(٣) الإنتروبي لمجموعة في حالة اتزان هي دالة لحالة المجموعة فقط ولا تعتمـ.د على تاريخ المجموعة ؛ ذلك يمكن التعبير عن الإنتروبي كدالـ.ة لاحـ.داثيات الديناميكا الحرارية للمجموعة مثل:الضغط ودرجـ.ة الحـ.رارة،أو الـ.ضغط والحجم .

(٤) يمكن حساب التغير في الإنتروبي (١٣) للعمليات العكسية فقط ، ومع ذلـ.ك أي عملية عكسين بين نفس حالتي النهاية يمكن استعمالها ، لأن التغيير فـ.ي الإنتروبي هو نفسه لجميع العمليات العكسية بين نفس حالتي النهاية .

(٥) يمكن حساب التغير في الإنتروبي لمجموعة عند ما تنتقل من حالة اتزان إلى حالة اتزان أخرى بواسطة عملية لا عكسية باستخدام العديد من الطرق :

(أ) يمكننا أن نستنبط عملية عكسية تصل بين نفس حالتي النهاية ونستخدم المعادلة (١٣) .

(ب) إذا كان لدينا جدول به قيم الإنتروبي لعدد كبير من الحالات مثل جدول البخار ، يمكننا قراءة الإنتروبي عند نهاية الحالات من الجدول ونطرح واحدة من الأخرى .

(ج) لو عرفت معادلة الإنتروبي كدالة لإحداثيات الديناميكا الحرارية لمجموعة يمكن حساب الإنتروبي للحالات النهائية من هذه المعادلة ونطرح واحدة من الأخرى ، ويمكن استخدام الطريقتين (ب) ، (ج) للعمليات العكسية .

والإنتروبي هو خاصية شاملة لمجموعة تتناسب مع كتلة المجموعة أو مع عدد جزيئاتها . وسنرمز للإنتروبي النوعي بالرمز s ويعرف :

$$s = \frac{S}{m}, \quad s = \frac{S}{n}$$

٣ – حساب التغير في الإنتروبي:

كما نعرف أنه عند خضوع المجموعة لعملية أديباتيكية عكسية لا يوجد تغير في الإنتروبي ؛ لأن الحرارة الممتصة في مثل هذه العمليات تكون مساوية للصفر ، لذلك تسير العلمية الأديباتيكية العكسية بإنتروبي ثابت وتعرف بثبوت الإنتروبي .

ويكون الإنتروبي غير ثابت في العمليات الأديباتيكية اللاعكسية . وأبسط عملية تستلزم تغيرا في الإنتروبي هي عملية عكسية عند ثبوت درجة الحرارة، لمثل هذه العملية تكون درجة الحرارة T الثابتة خارج علامة التكامل . والمعادلة العامة هي: $S_2 - S_1 = \int \frac{d'Q}{T}$, وتصبح :

$$(S_2 - S_1)_T = \frac{1}{T}\int d'q_T \frac{qT}{T} \qquad (16)$$

بمعنى أن التغير في الإنتروبي (النوعي) لمجموعة في عملية حرارية عكسية يكون مساويا للحرارة الممتصة بواسطة المجموعة لوحدة الكتل أو لكل مول مقسوما على درجة الحرارة بالكلفن للمجموعة .

وكمثل عام للعملية الحرارية العكسية هو التغير في الحالة عند ثبوت الـ.ضغط ودرجة الحرارة . لإجراء التغير عكسيا ، نضع المجموعة على مـ.ستقبل حـ.راري عند درجة حرارة أكبر بقليل من درجة حرارة الاتزان عند الضغط المعطى .

لذلك يحدث التغير في الحالة ببطء وفي جميع مراحل العملية تكون المجموعـ.ة عند درجة حرارة الاتزان T . الحرارة الممتصة q_T بواسطة المجموعة لكل مـ.ول أو لوحدة الكتل تكون مساوية لحرارة التحول l ، والتغير في الإنتروبـ.ي الذ.وعي يكون كما يلي :

$$s_2 - s_1 = \frac{l}{T} \qquad (17)$$

وفي معظم العمليات ، امتصاص الحرارة العكسي يكون مصحوبا بتغيـ.ر فـ.ي درجة الحرارة ، وحساب التغير المناظر في الإنتروبي يتطلب إيجاد قيمة التكامـ.ل $d'q/T$.

لذلك يجب التعبير عن $d'q$ بدلالة T أو العكس ، أو التعبير عن كلاهما بدلالة متغير واحد إذا أجريت العملية عند ثبوت الحجم مثلاً واستبعد التغير في الحالـ.ة ، يكون لدينا $d'q = c_v dT_v$

$$(s_2 - s_1)_v = \int_{T_2}^{T_1} c_v \frac{dT_p}{T} \qquad (18)$$

إذا كانت العملية عند ضغط ثابت ، فإن: $d'q = c_p dTp,$

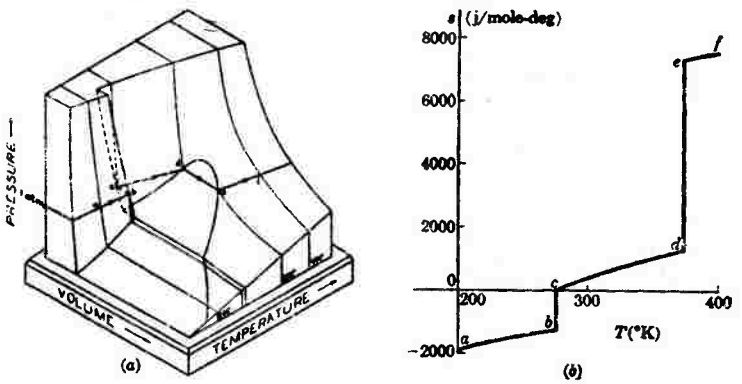
$$(s_2 - s_1)_v = \int_{T_2}^{T_1} c_p \frac{dT_p}{T} \qquad (19)$$

وإذا كانت المجموعة أصلاً عند درجة حرارة T_1 ، يمكن رفع درجة حرارتها إلىT_2 بوضعها على مستقبل حراري ذي درجة حرارة T_2 ، مثل هـ.ذه العمليـ.ة تكون لا عكسية ، حيث يوجد فرق كبير في درجة الحرارة بين أجزاء المجموعـ.ة وبين المجموعة والمستقبل .

ونفس النتيجة يمكن الحصول عليها عكسيا بمساعدة عدد كبير من المـ.ستقبلات الحرارية كما ذكرنا من قبل . خلال إجراء كل مرحلة من العملية بهذه الطريقـ.ة ، تزداد درجة حرارة المجموعة بـ. dT وتلك مرحلة تكون عكسية وحرارية .

والزيادة في الإنتروبي للمجموعة هي نفسها سواء أكانت العملية عكسية أو لا عكسية ؛ لأن التغير في الإنتروبي يعتمد فقط على نقطة النهاية . وكمثال عددي للعمليات السابقة ، دعنا نحسب الزيادة في الإنتروبي النوعي للماء عند ثبوت الضغط الجوي بتسخينه من 200°K (ثلج ice) إلى درجة 400°K . (بخار فوق المسخن) .

والعملية ممثلة بالخط abcdef في الشكل التالي، وللسهولة ، سنهمل التغير في السعة الحرارية النوعية بارتفاع درجة الحرارة ونعتبر أن :



c_p(ثلج) = 2.09 x 10^3 جول/جرام درجة كيلو (= 0.50 cal/gm–deg)

c_p(ماء) = 4.18 x 10^3 جول/جرام درجة كيلو (= 1.00 cal/gm–deg)

c_p(بخار) = 2.09 x 10^3 جول/جرام درجة كيلو (= 0.50 cal/gm–deg)

l_{12}(273°K)= 3.34 x 10^5 جول/جرام درجة كيلو (= 80 cal/gm)

l_{23}(273°K)= 22.6 x 10^5 جول/جرام درجة كيلو (= 540 cal/gm)

لحل هذا المثال نتبع المراحل الآتية :

(١) المرحلة الأولى للعملية هي تحويل الجليد من 200°K إلى درجة الاصهار 273°K أثناء هذه العملية تكون الزيادة في الإنتروبي .

$$s_b - s_a = \int_{T_a}^{T_b} c_v \frac{dT}{T} = c_p \ln \frac{T^b}{T_a}$$

$$= 2.09 \times 10^3 \times \ln \frac{273}{200} = 651 \text{ جول/كيلو درجة}$$

(٢)الزيادة في الإنتروبي أثناء ذوبان الجليد.

$$s_b - s_a = \frac{l_{12}}{T_a} = \frac{3.34\times10^5}{273} = 1220 \text{ درجة كيلو/جول}$$

(٣)الزيادة في الإنتروبي للماء السائل عند تسخينه من 273°K إلى373°K .

$$s_b - s_a = c_p \ln\frac{T^b}{T_a} = 4.18 \text{ x } 10^3 \text{ x}\frac{373}{273} = 1310 \text{ درجة كيلو/جول}$$

(٤)الزيادة في الإنتروبي أثناء تبخر الماء عند 373°K .

$$s_c - s_d = \frac{l_{12}}{T_a} = \frac{22.6\times10^5}{373} = 651 \text{ درجة كيلو/جول}$$

(٥)أخيرا الزيادة في الإنتروبي بتسخين البخار إلى 400°K .

$$s_f - s_e = c_p \ln\frac{T^f}{T_e} = 2.09\text{x}10^5\text{x} \ln\frac{400}{373} = 146 \text{ درجة –كيلو جرام/جول}$$

ومن وجهة النظر الهندسية ، يكون الإنتروبي للماء اختياريا ومساويا للـ.صفر في الحالة السائلة عند درجة 273°K وتحت ضغط جوي واحد . وبالنسبة إلى هذه الحالة فالإنتروبي النوعي للسائل المشبع عند 373°K وواحد ضـ.غط جـ.وي هـ.و ١٣١٠ جول / كجم – درجة وللبخار المشبع عند نفس الحـ.رارة والـ.ضغط هـ.و ١٣١٠ + ٦٠٦٠ = ٧٣٧٠ جول كجم/درجة .

وللبخار المحمض عند 400°K وواحد ضغط جـ.وي هـ.و ٧٣٧٠ + ١٤٦ = ٧٥٢٠ جول/كجم/درجة والإنتروبي لحالة الجليد المشبع عند 273°K وواحد ضغط جوي هو –١٢٣٠ جول/كجم/ درجة .

وللجليد عند 200°K وواحد ضغط جـ.وي هـ.و –١٢٣٠ – ٦٥١ = – ١٨٣ جول/كجم/درجة وهذه الأرقام تقريبية ، لأننا أهملنا التغير فـ.ي الـ.سعة الحراريـ.ة النوعية بارتفاع درجة الحرارة .

٤ – تغيرات الإنتروبي في العمليات اللا عكسية:

والآن سنحسب التغير في الإنتروبي لمجموعة خلال عملية لا عكـ.سية . لـ.ذا نفرض أنه لدينا جسمين عند درجتي حرارة مختلفة ، وضعا متلامسين داخل وعاء

صلب معزول حراريا حتى يصلا إلى حالة اتزان حراري . حالة الاتزان تتم تلقائيا دون مساعدة مستقبل حراري .

فإذا اعتبرنا أن الجسمين يكونا مجموعة ، فلا يوجد اكتساب أو فقد للحرارة بواسطة المجموعة ، ويكون التكامل $\int(d'Q/T)$ مساويا لصفر . وهذا لا يعني أن التغير في الإنتروبي للمجموعة يكون صفرا .

وذلك لأن التغير في الإنتروبي للمجموعة يكون $\int(d'Q/T)$ مساويا للتكامل للعمليات العكسية فقط ، إلا أن انسياب الحرارة خلال فرق صغير في درجة الحرارة هو عملية لا عكسية .

ولإيجاد التغير في الإنتروبي . بمعنى أننا نجهز عملية عكسية توصل من نفس الحالة الابتدائية إلى نفس الحالة النهائية وللدقة نعتبر عملية خلط واحد كيلو جرام من الماء عند 373°K (100°C) بكيلو جرام من الماء عند 273°K (صفر مئوي).

وإذا أهمل التغير الصغير في السعة الحرارية النوعية ، فالمبادئ السعرية توضح أن درجة الاتزان النهائي هي 323°K (50°C) . سنصل إلى نفس الحالة النهائية لاثنين كيلو جرام من الماء عند 323°K إذا سمح بتبادل الحرارة بين الماء الساخن والبارد بالتوصيل أو بالإشعاع .

وللوصول إلى هذه الحالة النهائية عكسيا ، يمكننا استخدام عدد لانهائي من المستقبلات الحرارية بين درجتي حرارة 273°K و 373°K . نُسخن الماء ذو درجة الحرارة 273°K عكسيا ، مستخدمين المستقبلات التي بين 323°K, 273°K .

ونبرد الماء ذا الحرارة 373°K بنفس الطريقة ؛ لذلك يكون لدينا ٢ كجم من الماء عند درجة حرارة 323°K وجميع العمليات المستخدمة عكسية . والزيادة في الإنتروبي عند تسخين واحد كيلو جرام من الماء عند 273°K إلى 323°K تكون كما يلي :

$$S_2 - S_1 = 1 \times 4.18 \times 10^2 \times \ln \frac{373}{273} = 704 \text{ جول/كيلو درجة}$$

والزيادة في الإنتروبي عند تبريد واحد كيلو جرام ماء من 373°K إلى 323°K تكون كما يلي :

$$S'_2 - S'_1 = 1 \times 4.18 \times 10^3 \times \ln \frac{323}{373} = -603$$ درجة كيلو/جول

والإشارة السالبة تعني تناقص الإنتروبي . والتغير النهائي في الإنتروبي للماء يكون :

$$704 - 603 = 101$$ درجة/جول

وتكون الزيادة في الإنتروبي للماء هي ١٠١ جول/درجة في العملية العكسية . لكن التغير في الإنتروبي للماء هو نفسه للعملية اللا عكسية للخلط ؛ لأن الحالة النهائية هي نفسها في كلتا العمليتين وبهذه الطريقة حلت المشكلة .

ويجب أن نلاحظ بعناية الاختلاف المهم بين العملية التي خلط فيها الماء الساخن والبارد مباشرة، وتلك التي فيها وصلاً إلى درجة الحرارة النهائية بالتبادل الحراري العكسي مع عدد من المستقبلات .

وفي العملية الأولى لم نستخدم سوى الكتلتين من الماء والزيادة النهائية في الإنتروبي للماء هي أيضا الزيادة النهائية في الإنتروبي للمجموع. وفي العملية الثانية استخدمنا عدد من المستقبلات، وكذلك الماء .

والتغير في الإنتروبي للمستقبلات عند كل مرحلة يكون مساويا ومضادا للزيادة في الإنتروبي للماء . بينما يزداد الإنتروبي للماء في العملية العكسية، ويتناقص الإنتروبي للمستقبلات بنفس الكمية بالضبط ويكون التغير النهائي في الإنتروبي العام هو صفر .

ويمكننا الآن أن نتفهم بصورة أكثر اللفظين عكسي واللا عكسي . تبعا للتعريفات السابقة أن العملية العكسية هي: عبارة عن حالات اتزان متتالية؛ لذلك يكون مزج الماء الساخن والبارد عملية لا عكسية .

وحقيقة اللا عكسي في مفهوم الديناميكا الحرارية لا يعني استحالة إرجاعهم إلى حالتهم الأصلية وهي واحد كيلو جرام عند 373°K إلى واحد كيلو جرام عند 273°K ، ولكن دعنا نرى ماذا يحدث عندما نرجعهم إلى حالتهم الأصلية ؟

دعنا نسخن واحد كيلو جرام ماء من 323°K إلى 373°K ، مستخدمين مستقبلات حرارية بين 323°K و 373°K ، ونبرد واحد كيلو جرام ماء من 323°K إلى 373°K مستخدمين مستقبلات بين 323°K و 273°K .

نجد أن الزيادة في الإنتروبي للماء المسخن من 323°K إلـى 373°K هـي ٦٠٣ جول/درجة ، بينما المستقبلات التي تمتص منها الحرارة يتناقص الإنتروبـي لها بنفس الكمية .

والتناقص في الإنتروبي للماء المبرد مـن 323°K إلـى 273°K هـو ٧٠٤ جول/درجة والزيادة في الإنتروبي للمستقبلات هو ٧٠٤ جول/درجة . لذلك يكـون التناقص النهائي في الإنتروبي للماء هو ١٠١ جول/درجة والزيادة النهائيـة فـي الإنتروبي للمستقبلات هي ١٠١ جول/ درجة .

والتناقص في الإنتروبي هو نفس الزيادة في عملية الخلط ، أي أن الإنتروبـي للماء هو نفسه كما كان أصلا . وأن الإنتروبي للمستقبلات يزداد بكميـة مـساوية للزيادة في الإنتروبي للماء في عملية الخلط .

ونستطيع القول بأن جميع التغيرات في الإنتروبي للماء قد درسـت ، زيـادة الإنتروبي في عملية الخلط اللاعكسية الأصلية نقلت إلى المستقبلات ؛ ولذلك يمكن القول بأن أي عملية تجريها لإرجاع المستقبلات إلى حالتها الابتدائية نجد أنها تنتهي بزيادة في الإنتروبي لمجموعات أخرى ، علـى الأقـل كالزيـادة فـي العمليـات اللا عكسية الأصلية .

بينما يمكن إرجاع مجموعة محدودة إلى حالتها الأصلية بعد عملية لا عكـسية يمكن إزالة الزيادة في الإنتروبي المصاحبة للعلمية . فـي الغالـب يمكـن نقـل الإنتروبي من مجموعة لأخرى . وهذا هو المعنى الحقيقي للفظ اللا عكسي .

ولابد هنا من الإشارة إلى كيف يمكن معرفة إذا كانت العملية عكـسية أم لا ؟ بفرض زيادة الإنتروبي العام لا عكسيا أثناء العملية اللا عكسية ؟ ماذا يكـون ؟ لا يوجد فقد للطاقة أثناء العملية، وما هي الطرق التي توضح هذه الظاهرة ؟

فإذا كانت نتيجة التفاعل نقص في الإنتروبي لا يمكن حدوث التفاعل . بينمـا يتناقص الإنتروبي بحدوث تفاعل عند درجة حرارة وضغط معينـين ، يمكـن أن يزداد الإنتروبي عند قيم أخرى من الضغط ودرجة الحرارة ، لذا معرفة الإنتروبي للمواد كدوال لدرجة الحرارة والضغط مهمة جدا لتعيين إمكانية حدوث التفاعل .

ولابد من الاهتمام بالعلميات العكسية والتغير في الإنتروبي لأسـباب كثيـرة ؛ حيث إن هناك وجهة نظر أنه يوجد فقد شيء عند حدوث عملية لا عكسية في الآلة

البخارية أو التربين والمفقودة ليست طاقة، ولكن هي إمكانية تحول الطاقة الداخلية إلى طاقة ميكانيكية .

حيث الطاقة الداخلية لمادة التشغيل في الآلة الحرارية تجدد بانسياب الحرارة إليها، وغالبا نقول: أن المفقود هو إمكانية تحول الحرارة إلى شغل ميكانيكي ، دعنا نوضح خلط الماء البارد بالساخن . الطاقة الداخلية للمجموعة هي نفسها قبل وبعد المزج .

ولكن عند نهاية العملية يكون لدينا مستقبل واحد عند درجة حرارة واحدة ، بينما في البداية كان لدينا مستقبلين عند درجتي حرارة مختلفتين . من المستحيل سحب حرارة من مستقبل واحد وتشغيل آلة دورية .

بينما يمكننا تشغيل آلة بين المستقبلين الأصلين ، الماء البارد والساخن آخذين حرارة من إحداهما وقاذفين حرارة للآخر، ومحولين جزءا من الحرارة إلى شغل ميكانيكية، عندما يعود المستقبل إلى نفس درجة الحرارة يتعذر استرداد الشيء المفقود .

لذا تقل كفاءة الآلة الحرارية في أي عملية لا عكسية ، وهذا يعني نقص كمية الشغل الميكانيكي الذي يمكن الحصول عليه من كمية حرارة ممتصة بواسطة مادة التشغيل .

٥ – مبدأ الزيادة في الإنتروبي:

جميع العمليات الفعلية هي عمليات لا عكسية . تحدث بين أجزاء المجموعة أو بين المجموعة وما يحيط بها بمعدل صغير وفروق محدودة في الضغط ودرجة الحرارة . ولقد بينا أن الزيادة في الإنتروبي لمجموعة معزولة في أي عملية طبيعية هي نتيجة ضرورية من القانون الثاني للديناميكا الحرارية .

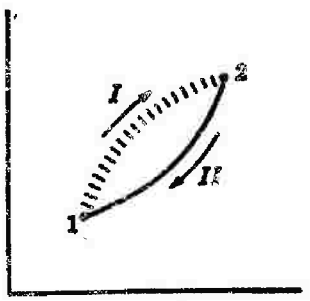
ونعلم من الميكانيكا أن الطاقة والعزم الزاوي كلها تخضع لقانون حفظ الطاقة . بينما الإنتروبي لا يحفظ إلا في العمليات العكسية، وهذه الخاصية غير المألوفة لدالة الإنتروبي هي أحد أسباب الغموض الذي يحيط بمبدأ الإنتروبي .

فعند مزج كأس من الماء الساخن بآخر من الماء البارد ، تكون الحرارة المفقودة من الماء الساخن مساوية للحرارة المكتسبة من قبل الماء البارد . والحرارة

المحفوظة في هذه العملية ، أو عموما تكون الطاقة محفوظة من جهة أخرى، وبينما يتناقص الإنتروبي للماء الساخن أثناء عملية المزج ، يزداد الإنتروبي للماء البارد .

والنقص في الإنتروبي لا يساوي الزيادة فالإنتروبي الكلي للمجموعة عند نهاية العملية أكبر منه عند البداية . من أين جاءت هذه الزيادة ؟ الإجابة هي أن الزيادة في الإنتروبي استحدثت أثناء عملية مزج الماء الساخن بالماء البارد. وأكثر من ذلك طالما يستحدث الإنتروبي لا يمكن أن يفنى .

ويجب على الكون أن يتحمل إلى الأبد عبأ الزيادة في الإنتروبي . والقانون الأول للديناميكا الحرارية ينص على أن الطاقة لا تفنى ولكنها تستحدث . بينما القانون الثاني ينص على أن الإنتروبي لا يفنى ولكنه يستحدث.



وكما في الشكل – يمثل حدوث عملية طبيعية لا عكسية لمجموعة معزولة . كنتيجة لهذه العملية تتحرك المجموعة من حالة اتزان ممثلة بالنقطة (١) إلى حالة اتزان أخرى ممثلة بالنقطة (٢) والخط المستمر يمثل عملية عكسية ، تتطلب تبادل الطاقة بحرارة ومستقبلات شغل والتي بواسطتها تعود المجموعة من الحالة (٢) إلى الحالة (١) . والعمليتان (١) و (٢) يكوننا دورة . الدورة ككل تكون لا عكسية لأن الجزء I لا عكسي . ومن تباين كلاسيوس :

$$\oint \frac{d'Q}{T} < 0$$

بكتابة التكامل كمجموع تكاملين لمجموعة من الحالة (١) إلى الحالة (٢) وتعود بواسطة عملية عكسية من الحالة (٢) إلى الحالة (١) :

$$(I)\int_1^2 \frac{d'Q}{T} + (II)\int_2^1 \frac{d'Q}{T} < 0$$

ولكن التكامل الأول يساوي صفرا ، لأن المجموعة معزولة في العملية اللا عكسية، ولا يمكن أن تكتسب أو تفقد حرارة ، ومع ذلك هذا التكامل لا يساوي $S_2 - S_1$ لأن $dS = d'Q/T$ للعمليات العكسية فقط ، حيث إن المسار II عكسي فيكون التكامل الثاني يساوي: $S_1 - S_2$ ، أي أن: $S_1S_1 < 0$ أو $S_1 > S_1$.

بمعنى أن الإنتروبي للمجموعة في الحالة (٢) أكبر منه في الحالة (١) . وحيث إن العملية الأصلية كانت اختيارية ، نستنتج أن الإنتروبي لمجموعة معزولة يزداد لكل عملية طبيعية .

والزيادة دائما تكون أكبر من النقص . والإنتروبي لمجموعة غير معزولة يمكن أن يزداد أو ينقص معتمدا عما إذا كانت الحرارة مكتسبة أو مفقودة منه، أو عما إذا كانت العلميات الحادثة له لا عكسية . لذا عند مناقشة الزيادة أو النقص في الإنتروبي فمن المهم جدا تعريف المجموعة تحت الدراسة بوضوح .

* * *

الأســـــــــــئلة

1 – مقاوم مقاومته ٢٠ أوم يمر به تيار ثابت ١٠ أمبير ، ظل عند درجة حـ.رارة ثابتة 27°C وذلك بتبريده بتيار ماء بارد في فترة زمنية ١ ثانية. أوجـ.د: (a) ما التغير في إنتروبي المقاوم ؟ (b) ما التغير في الإنتروبي للجو المحيط ؟ .

٢ – مقاوم مقاومته ٢٠ أوم معزول حراريا مر به تيار ١٠ أمبيـ.ر ، لمـ.دة ثانيـ.ة واحدة، فإذا كانت درجة حرارته الابتدائية 10°C وكانت كتلته 5 جم وسـ.عته الحرارية النوعية ٨٥٠ درجة كيلو جرام / جول . أوجد كل مـ.ن : (a) مـ.ا التغير في إنتروبي المقاوم ؟ (b) ما التغير في الإنتروبي للجو المحيط ؟

٣ – سخن واحد كيلو جرام من الماء بواسطة ملـ.ف كهربـ.ائي مـ.ن 20°C إلـ.ى 80°C. احسب التغير في الإنتروبي لكل من (a) للماء ؟ (b) للجو المحيط ؟

٤ – خلط كيلو جرام من الماء عند درجة 280°C مع اثنين كيلو جرام من المـ.اء عند درجة 310°K في وعاء معزول حراريا . أوجد التغير في الإنتروبي في الجو المحيط ؟

٥ – خلط سائل كتلته m عند درجة حرارة T_1 بكتلة مساوية لنفس الـ.سائل عنـ.د درجة حرارة T_2 وكان الخليط معزول حراريا . برهن على أن التغيـ.ر فـ.ي الإنتروبي في الجو المحيط هو: $2mc_p \ln \frac{(T_1 + T_2)/2}{\sqrt{T_1 T_2}}$ ثم برهن علـ.ى أن هذه الكمية تكون موجبة .

٦ – سخن واحد كيلو جرام من الماء عند درجة الصفر المئوي بواسـ.طة مـ.ستقبل حراري عند 100°C . وعندما تصل حرارة الماء 100°C ماذا يكون التغيـ.ر في الإنتروبي للماء للمستقبل الحراري ؟ للجو المحيط ؟

٧ – إذا سخن الماء من 0°C إلى 100°C وذلك بوضعه أولاً على مستقبل حراري عند 50°C ثم وضعه على مستقبل عند 100°C مـ.اذا يكـ.ون التغيـ.ر فـ.ي الإنتروبي للجو المحيط ؟

٨ – اشرح كيف يسخن الماء من 0°C إلى 100°C دون تغير الإنتروبي في الجو المحيط ؟

٩ – قيمة c_p لمادة معينة يمكن تمثيلها بالمعادلة $c_p = a + bT$.

(a) أوجد كمية الحرارة المكتسبة والزيادة في الإنتروبي لكتلة m من هذه المادة عندما ترتفع درجة حرارتها تحت ضغط ثابت من T_1 إلى T_2 .

(b) أوجد الزيادة في الإنتروبي النوعي المولي للنحاس عندما ترتفع درجة حرارته تحت ضغط ثابت من 300°C إلى 1200°K .

١٠ – تحولت عشرة كيلو جرامات من الماء عند درجة حرارة 20°C إلى جليد عند 10°C– تحت ضغط جوي ثابت . بفرض أن السعات الحرارية النوعية للماء والجليد تحت ضغط ثبات ثابتة وتساوي ٤١٨٠ درجة كيلو جرام/جول ، ٢٠٩٠ درجة كيلو جرام/جول على الترتيب ، وأن حرارة انصهار الجليد عند الضغط الجوي هي ٣,٣٤ × ١٠^{5} درجة كيلو جرام/جول . أوجد التغير في الإنتروبي للمجموعة .

١١ – جسم ذو كتل محدودة ودرجة حرارته في الأصل تساوي T_2 ، حيث T_2 أكبر من درجة حرارة مستقبل حراري درجته T_1 . عملت آلة عددا غير محدود من الدورات بين الجسم والمستقبل إلى أن خفضت درجة حرارة الجسم من T_2 إلى T_1 . أثناء هذه العلمية فقد الجسم كمية حرارة Q . برهن على أن أكبر شغل يمكن الحصول عليه من هذه الآلة هو $Q - T_1(S_1 - S_2)$. حيث $(S_1 - S_2)$ النقص في الإنتروبي للجسم .

١٢– جسيمان متماثلان السعة الحرارية لكل منهما ثابتة عند درجتي حرارة T_1،T_2 على الترتيب ، استعملا كمستقبلين للحرارة لآلة تعمل في دورات عكسية غير محدودة . فإذا ظل الجسيمان تحت ضغط ثابت دون أي تغير . برهن على أن:

(a) درجة الحرارة النهائية T_f تكون: $T_1 = \sqrt{T_1 T_2}$, .

(b) الشغل الذي نحصل عليه هو $C_p (T_1 + T_2 - 2T_f)$.

* * *