الفصل الخامس

الإنْتروبي والقانون الثاني في

الديناميكا الحراريَّة

Entropy and the second law of

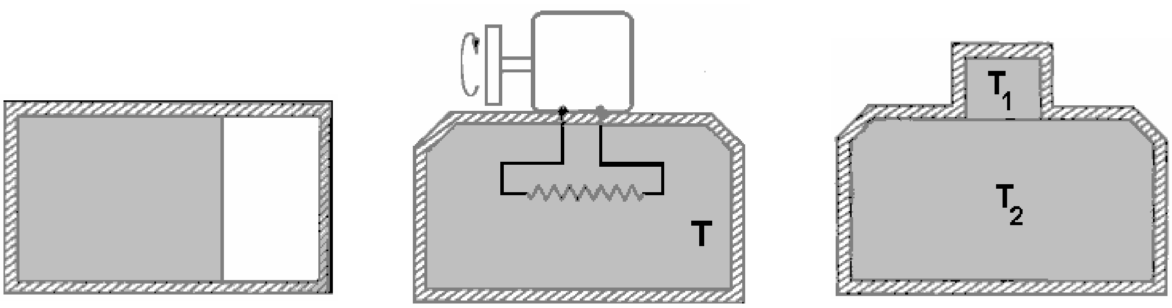
Thermodynamics

1-5 القانون الثا الديناميكا ا رارية The 2nd law of Thermodynamics

1-1-5 مقدمة - القانون الثا الث موديناميكا

لنعتـ الأنظمة الثلاثة التالية واُحاطة يعها د أديابا محكم.

- جسم درجة حرارته T_1 اس حراري مع خزان حراري درجة حرارته T_2 - الشكل 5-1-1-أ.
- عجلة دائرية تدور لُتشغل مولداً كهربائياً يرسل تياراً مقاومة R مغمورة خزان حراري - الشكل 5-1-1-ب.
- غاز صور جانب من وعاء معزول اجز عن ا انب الآخر اُفرغ – الشكل 5-1-1-ج.



(ج) (ب) (أ)

الشكل 5-1: ثلاثة أنظمة تلفة ضع لعمليات، تبقى الطاقة فيها فوظة

ن نعلم أن:

- سرياناً حرارياً من ا زان النظام أ سيتم إ سم وأن درجة حرارة ا سم سوف ترتفع حتى تصل إ T_2، درجة حرارة ا زان. (لا تتغير درجة حرارة ا زان بسبب سعته ا رارية الكبـ ة جداً).
- العجلة سوف تتوقف وأن شغلاً مبدداً سوف يبذل على اُقاومة وسوف يكون هناك سريان حراري من اُقاومة إ ا زان مساوٍ للشغل أي للطاقة ا ركية ال ولدته وال "صرفتها" العجلة.
- الغاز جرد أنْ يثقب ا اجز الرقيق بين جزئي الوعاء سوف ينتشر دٍ حر و تل حجماً، حجم

الوعاء الكُلي، أكـ من حجمه الابتدائي ويصبح ضغطه أقل من ضغطه ا الة الابتدائية.

من الواضح أن الطاقة تبقى فوظة ا الات الثلاث وهذا يتوافق مع قانون حفظ الطاقة للأنظمة ا عزولة.

لنعتـ الآن العمليات الثلاث ولكن ا اه معاكس، ولتسهيل فهم ذلك اعتـ أن الفيلم الذي صورناه كُل من ا الات الثلاث قد أُعيد عرضه بالعكس، أي أن:

- ا سم موجود أصلاً عند درجة ا رارة T_2، مثل ا زان، سوف يـ د تلقائياً حتى تصبح درجة حرارته T_1،
- هناك سريان حراري من ا زان ا الة الثانية إ ا ُقاومة R والـ ترسل بدورها تياراً ا ولد الكهربائي (والذي يعمل كمحرك أو ماتور) و عل العجلة تدور بنفس الطاقة ا ركية الابتدائية،
- و ا ثال الثالث يضغط الغاز نفسه إ ا جم الأول، وينغلق الثقب ا اجز الرقيق عفوياً.

من الواضح أن هذه العمليات الا اه ا ُعاكس لا دث، والسؤال هو اذا؟ خاصة وأن الطاقة تبقى فوظة حالة عكس الفيلم الأمثلة الثلاثة، وهو ما لا رق قانون حفظ الطاقة للأنظمة ا عزولة. ا واب هو أنه لا بد من وجود مبدأ آخر طبيعي، بالإضافة للقانون الأول وليس مشتقاً منه، يحدد الا اه الذي تأخذه عملية طبيعية. وي القانون الثا الثـ موديناميكا هذا ا بدأ.

2-1-5 الإنترو Entropy

القانون الثا ، كما القانون الأول، هو تعميم مستقى من التجربة ويقول أن بعض العمليات، مثل العمليات الثلاث السابقة هي عمليات ا اه واحد. لقد اختـ ت الأمثلة الثلاثة السابقة لأنها ولأول وهلة تبدو تلفة اماً الواحد عن الآخر. هل يوجد هناك خاصية ما مشتركة بينها؟ إذا اعتـ نا حالتين لنظام ثـ موديناميكي معزول ما، طاقتهما واحدة فهل بإمكاننا أنْ د "شرطاً" يحدد أي ا التين هي ا الة الابتدائية وأيهما هي

ا الة النهائية؟ وما هي الشروط الـ عل عملية ما مستحيلة ا دوث والـ يكون فيها النظام وضع اتزان؟ إن الإجابة على كُل هذه التساؤلات كنة إذا افترضنا وجود خاصية جديدة، هي حتماً ليست الطاقة الـ تبقى فوظة، تتغ قيمتها بداية و اية عملية ما. اقترح رودولف كلاوسيوس Clausius وجود هذه ا اصية و اها إنترو entropy النظام. هذه ا اصية، الإنترو ، مثلها مثل الطاقة دالة حالة تعتمد فقط على ا الة الـ يتواجد فيها النظام، وسوف نثبت لاحقاً أن الإنترو إما تبقى ثابتة وإما تزداد أية عملية كنة ضع ا نظام معزول.

3-1-5 نص القانون الثا الث موديناميكا

باستخدام الإنترو يصاغ القانون الثا الث موديناميكا كما يلي: "لا يمكن أنْ دث العمليات الـ قد تنقص فيها الإنترو لنظام معزول" أو " كُل عملية ضع ا نظام معزول فإن الإنترو إما تزداد وإما تبقى ثابتة"

4-1-5 الإنترو والاتزان الث موديناميكي

إذا كانت إنترو نظام معزول ما أكـ ما يمكن فإن أي تغيـ حالته يعـ تناقصاً الإنترو وهذا غـ كن أي أنه لا يمكن أنْ دث أي تغيـ حالة النظام. إن هذا يقودنا إ تعريف جديد للاتزان الث موديناميكي وهو أن النظام يكون حالة اتزان إذا كانت قيمة الإنترو له قيمة قُصوى.

5-1-5 الإنترو والأنظمة غـ ا عزولة

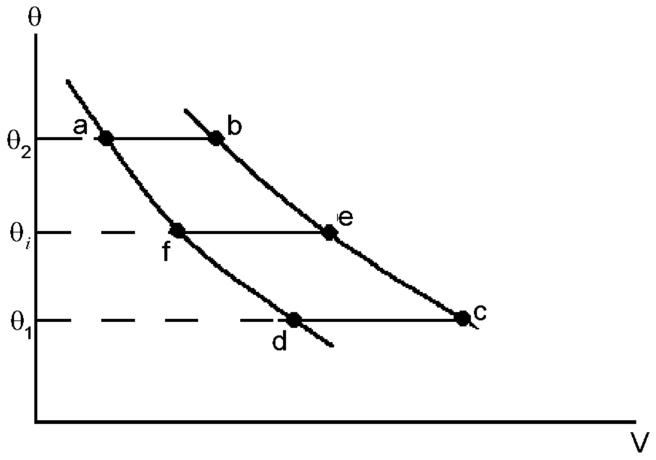
إن كُل ما سبق صا فقط حالة الأنظمة ا عزولة، إذْ أن الإنترو قد تتناقص نظام غ معزول ولكننا سوف د لاحقاً أن التناقص إنترو نظام غ معزول يرافقها دوماً زيادة مكافئة إنترو الأنظمة ا كونة يط النظام ال تتفاعل معه. لقد صغنا القانون الثا الث موديناميكا دون تعريف ا اصية ا ديدة، الإنترو . الفقرة التالية سوف نوضح مفهوم الإنترو باستخدام مبدأ دورة كارنو وبعمل حسابات لتغ الإنترو عمليات منعكسة وغ منعكسة الفقرة ال تليها. وأخ اً وبعد أنْ نناقش ا ع الفيزيائي ذه ا اصية ا ديدة سوف نقدم صياغات أخرى مكافئة للقانون الثا الث موديناميكا.

2-5 درجة ا رارة الث موديناميكية Thermodynamic Temperature

1-2-5 تعريف درجة ا رارة الث موديناميكية باستخدام دورة كارنو

لنعت أن θ هي درجة ا رارة التجريبية ا رادفة اصية ث مومترية ما X، مثل مقاومة سلك من البلات أو ضغط ميزان غازي هيدروجي حجم ثابت. يمثل الشكل 5-2 دورات كارنو لنظام P-V-θ ا ستوى θ-V (مسقط السطح P-V-θ). (العملية الدورية abcda، والعملية الدورية abefa، والعملية الدورية fecdf)

الدورة الكارنوية abcda: العملية الأيزوحرارية a-b هناك سريان حراري إ النظام Q_2 من خزان درجة حرارته θ_2 و العملية الأيزوحرارية c-d هناك سريان حراري من النظام Q_1 $(Q_1 < Q_2)$ إ خزان درجة حرارته θ_1، ولا يوجد سريان حراري العمليتين b-c و d-a. لأن العملية دورية ويعود النظام إ نقطة البداية فإن الطاقة الداخلية للنظام ثابتة لا تتغ وعليه فإن الشغل الكُلي الدورة هو



الشكل 2-5: دورات كارنوية ا ستوى θ-V. يمثل ا نحـ a-f-d وا نحـ b-e-c عملية أدياباتية منعكسة

$$W = |Q_2| - |Q_1|$$

وهو الشرط الوحيد الذي يوفره القانون الأول الث موديناميكا. ° نعرف بعد الإنترو مع أننا صغنا القانون الثا الث موديناميكا باستخدام هذه ا اصية ومع ذلك فإننا سوف نستخدم إحدى نتائج القانون الثا وا لا تدخل الإنترو مباشرة وهي أن النسبة بين قيم Q_2 و Q_1 دورة كارنو لأي زوج من درجات ا رارة θ_2، θ_1 هي نفسها ميع الأنظمة أياً كانت طبيعتها أو، وبعبارة مكافئة، أياً كانت مادة الدورة العاملة. إن هذا يع أن:

$$\frac{|Q_2|}{|Q_1|} = f(\theta_2, \theta_1) \qquad (1\text{-}5)$$

يعتمد شكل الدالة f على مقياس درجة ا رارة التجريبية اُستخدم ولا يعتمد ائياً على طبيعة النظام. وكما قلنا حالة القانون الأول الث موديناميكا بأننا لا نستطيع الادعاء بأن بالإمكان قياس الشغل يع العمليات الأدياباتية ا ضع ا نظام ما فإننا لا نستطيع القول بأن بالإمكان قياس السريانات ا رارية دورة كارنو لكُل الأنظمة و ميع أزواج درجات ا رارة (θ_1 و θ_2) اُمكنة. ويكمن ت ير ما قلناه أعلاه صحة كُل الاستنتاجات ا يمكن استخلاصها.

تأخذ الدالة $f(\theta_2, \theta_1)$ شكلاً خاصاً. لنفرض أننا أخضعنا النظام لدورة كارنوية a-b-e-f-a الشكل. لِنسم Q_2 و Q_i السريان ا راري إ النظام العملية الأيزوحرارية a-b عند T_2 والسريان ا راري ا لمفوظ من النظام العملية الأيزوحرارية e-f عند T_1 على الترتيب. عندها فإن

$$\frac{|Q_2|}{|Q_i|} = f(\theta_2, \theta_i) \qquad (2\text{-}5)$$

وإذا أخضعنا النظام للدورة الكارنوية f-e-c-d-f الشكل، تصبح Q_i هنا السريان ا راري إ النظام العملية الأيزوحرارية f-e عند θ_i و Q_1 السريان ا راري ا لمفوظ من النظام العملية الأيزوحرارية c-d عند θ_1. عندها فإن:

$$\frac{|Q_i|}{|Q_1|} = f(\theta_i, \theta_1) \qquad (3\text{-}5)$$

وبضرب ا عادلة 5-2 ا عادلة 5-3 د أن:

$$\frac{|Q_2|}{|Q_i|} \times \frac{|Q_i|}{|Q_1|} = \frac{|Q_2|}{|Q_1|} = f(\theta_2, \theta_i) \times f(\theta_i, \theta_1) \qquad (4\text{-}5)$$

وهذا يع أن:

$$\boldsymbol{f(\theta_2, \theta_1) = f(\theta_2, \theta_i) \times f(\theta_i, \theta_1)} \qquad (5\text{-}5)$$

و ا أن الطرف الأيسر لا يعتمد إلا على ا تغ ين θ_2 و θ_1 فإن الطرف الأ ن ب أنْ يحقق ذلك، أي أن حاصل الضرب الطرف الأ ن ب أنْ لا وي θ_i بشكل مباشر وا ل الوحيد لذلك هو أنْ تحقق الدالتان $f(\theta_2, \theta_i)$ و $f(\theta_i, \theta_1)$ الشرط التا :

$$\begin{cases} f(\theta_2, \theta_i) = \dfrac{\phi(\theta_2)}{\phi(\theta_i)} \\[2ex] f(\theta_i, \theta_1) = \dfrac{\phi(\theta_i)}{\phi(\theta_1)} \end{cases} \qquad (6\text{-}5)$$

$$f(\theta_2, \theta_1) = \frac{\phi(\theta_2)}{\phi(\theta_1)} \qquad (7\text{-}5)$$

أي أن شكل الدالة f ب أنْ يكون مساوياً للنسبة بين دالتين $\phi(\theta_2)$ و $\phi(\theta_1)$، واللتان تعتمد كُل منهما فقط على درجة حرارة ريبية واحدة هي θ_2 بالنسبة للدالة الأو و θ_1 للدالة الثانية - الدالة $\phi(\theta_i)$ تعتمد فقط أيضاً على درجة ا رارة التجريبية θ_i. وبدورها فإن الدالة ϕ تعتمد على ا قياس ا ستخدم ولا تعتمد إطلاقاً على طبيعة النظام ا اضع لدورة كارنو، وبالتا فلأي دورة بين درج ا رارة θ_2 و θ_1 لدينا العلاقة التالية:

$$\frac{|Q_2|}{|Q_1|} = \frac{\phi(\theta_2)}{\phi(\theta_1)} \qquad (8\text{-}5)$$

اقترح كلفن أنه ا أن النسبة $\frac{\phi(\theta_2)}{\phi(\theta_1)}$ مستقلة عن خواص مادة بعينها فإنه يمكن تعريف درجة ا رارة الث موديناميكية T ا ُرادفة لدرجة ا رارة التجريبية θ با عادلة:

$$T = A\,\phi(\theta) \qquad (9\text{-}5)$$

حيثُ A ثابت، وبالتا فإن:

$$\frac{|Q_2|}{|Q_1|} = \frac{T_2}{T_1} \qquad (10\text{-}5)$$

وتكون النسبة بين درج ا رارة الث موديناميكية T_2 و T_1 هي النسبة بين السريان ا راري الذي يمتص أو يحرر عند إخضاع أي نظام لدورة كارنوية بين خزانين حراريين عند درج ا رارة الث موديناميكية هاتين. وهذا هو تعريف آخر مستقى من القانون الثا الث موديناميكا لدرجة ا رارة الث موديناميكية.

تبقى ا شكلة، كما رأينا الفصل الأول، ديد نقطة مرجع لتعريف مقياس درجة ا رارة مناسب. لنختر درجة حرارة النقطة الثلاثية.

إن كُل ما سبق صا بالتحديد إذا كان أحد ا زانين عند درجة حرارة النقطة الثلاثية للماء T_3 والآخر عند أية درجة حرارة أُخرى T. إذا اعت نا أن Q_3 و Q ا السريانان ا راريان ا ُرادفان فإن:

$$\frac{|Q|}{|Q_3|} = \frac{T}{T_3} \qquad (11\text{-}5)$$

وبالتا فإن درجة ا رارة الث موديناميكية T تعطى بالعلاقة:

$$T = T_3 \frac{|Q|}{|Q_3|} \qquad (12\text{-}5)$$

وإذا أُعطيت T_3 القيمة 273.16 فإن وحدة T هي الكلفن.

- ملاحظات واستنتاجات

- نستخلص من كُل هذا أن بالإمكان إ اد درجة حرارة ث موديناميكية بعمل دورة كارنو، باستخدام أي نظام وقياس السريانين ا راريين Q_1 و Q_2 كطريقة بديلة لقياس خاصية ث ومترية، ال رأيناها الفصل الأول.
- لسنا اجة، من حيثُ ا بدأ، عرفة شكل الدالة ϕ لإ اد قيمة T يأ، ولكن سوف نرى كيف د هذه الدالة بدلالة خصائص ا ادة الث ومترية ا ستخدمة لتعريف درجة ا رارة التجريبية.
- لأننا نستخدم القيم ا طلقة للسريانات ا رارية وهي موجبة بالضرورة فإن درجة ا رارة الث موديناميكية (درجة حرارة كلفن) موجبة حتماً، وهذا يع وجود "صفر مطلق" وأنه ليس هناك درجات حرارة سالبة.

- حالة الغاز ا ثا

كُنا قد حللنا دورة كارنو لغاز مثا الفصل الرابع باستخدام درجة ا رارة ا طلقة T دون تعريفها مسبقاً. هذه الفقرة سوف نرى ت ير ذلك بناءً على الفقرات السابقة.

كان الواجب مبدئياً استخدام درجة ا رارة التجريبية θ وا عرفة بالعلاقة (4-1) - أنظر الفصل الأول-:

$$\theta_g = \theta_3 \times \lim_{P_3 \to 0} \left(\frac{P_g}{P_3} \right)_V \qquad (4\text{-}1)$$

ومن ثُم إذا عرفنا الغاز ا ثا بأنه الغاز الذي معادلة ا الة له هي:

$$P\,v = R\,\theta$$

والذي معامل جول له يساوي صفراً:

$$\left(\frac{\partial u}{\partial \boldsymbol{v}} \right)_\theta = 0$$

فإن النسبة $\frac{|Q_2|}{|Q_1|}$ ال وجدناها الفقرة 4-7 تعطى بالعلاقة:

$$\frac{\theta_2}{\theta_1} = \frac{|Q_2|}{|Q_1|} \qquad (13\text{-}5)$$

وال تع أن النسبة بين درج حرارة مقاسة باستخدام غاز مثا تساوي النسبة بين درج ا رارة الث موديناميكيتين ا ُرادفتين. وهذا هو ما ي ر استخدامنا لـ T درجة ا رارة الث موديناميكية بدلاً من θ درجة ا رارة التجريبية.

مثال 1-5

أفترض ميزان حرارة معرفاً با ادة A يث أن كفاءة آلة كارنو تعمل ب نقطة الغليان ونقطة الانصهار للمادة A (عند ضغط P = 1 atm) تساوي بالضبط 50%. اعت أن كل درجة على هذا التدريج تساوي درجتين على تدريج فهر ايت وأن الفرق ب قراء التدريج عند نقطة الغليان ونقطة الانصهار تساوي 75 A°، أحسب درجة حرارة الغليان ودرجة حرارة الانصهار للمادة على مقياس كلفن.

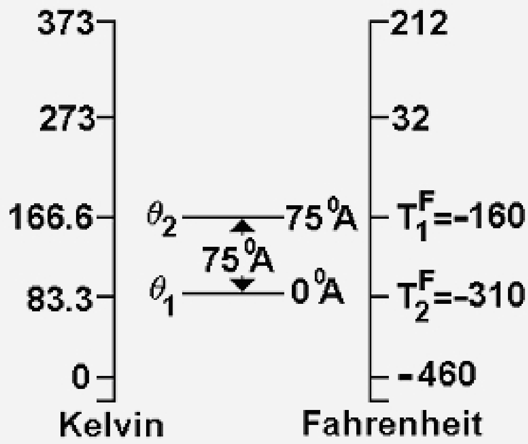
ا ل:

$$\eta = 1 - \frac{T_1}{T_2} = 1 - \frac{\theta_1}{\theta_2} = 0.5 \;\Rightarrow\; \theta_2 = 2\,\theta_1$$

$$\Delta\theta = \theta_1 - \theta_2 = 75\ °A = 150\ F$$

$$\Delta T_K = T_2 - T_1 = (T_C)_2 - (T_C)_1 = [(T_F)_2 - (T_F)_1] \times \frac{5}{9} = 150 \times \frac{5}{9} = 83.3\,K$$

$T_1 = 83.3\ K$ و $T_2 = 2\ T_1 = 166.6\ K$



مقارنة بين مقياس ا سألة ومقياسي كلفن وفهر ايت

رين: كم يكون التدريج θ لو قِسنا درجة غليان ا اء باستخدام ا يزان A ؟ (261.85 °A)

3-5 الإنترو Entropy

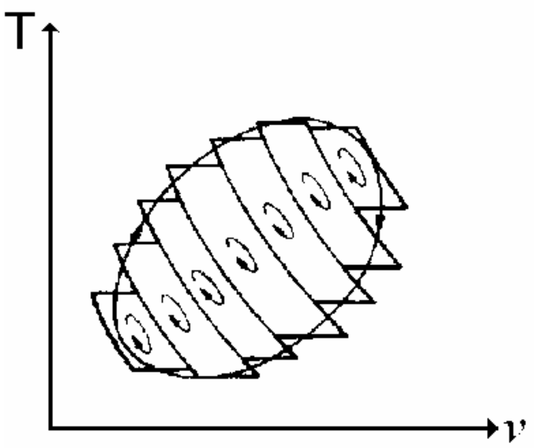
1-3-5 تعريف الإنترو

الفقرة السابقة تعاملنا مع القيم ا طلقة للسريان ا راري إ ومن النظام. إذا كتبنا العلاقة السابقة بأخذ إشارة السريانين ا راريين $Q_2 > 0$ و $Q_1 < 0$ فإنه لدورة كارنو:

$$\frac{T_2}{T_1} = -\frac{Q_2}{Q_1} \Rightarrow \frac{Q_1}{T_1} + \frac{Q_2}{T_2} = 0 \qquad (14\text{-}5)$$

لنعتـ عملية دورية منعكسة اعتباطية واُمثلة با ط ا تصل ا غلق الشكل 5-3. يمكن تقريب النتائج "الصافية" ذه العملية ا نتهية بعمل عدد كبـ جداً من دورات كارنو صغـ ة و يعها ا اه واحد)

الشكل ا اه هذه الدورات هو مع عقارب الساعة- ا اه الأسهم).



الشكل 5-3: يمكن ثيل أية عملية دورية منعكسة بعدد كب جداً من دورات كارنو الصغ ة

بالتدقيق الشكل د أن الأجزاء الأدياباتية من الدورات الكارنوية تلغي تأث ها بعضها الآخر، فالنظام ضع لعملية أدياباتية ا اه ما ر بنفس العملية الا اه ا عاكس، وتكون ا ُحصلة هي ا ط ا تعرج ا تصل الشكل. كُلما ك عدد الدورات كُلما أصبح تأث إلغاء العمليات الأدياباتية أك ، وتبقى مع ذلك العمليات الأيزوحرارية ال دث خلا ا السريان ا راري من وإ النظام.

إذا نقلتنا النظام بين درج ا رارة T_2 و T_1 وكان السريانان ا راريان ا رادفان ا ΔQ_2 و ΔQ_1 فإن:

$$\frac{\Delta Q_1}{T_1} + \frac{\Delta Q_2}{T_2} = 0$$

وعند ع ا دود ا رادف لعدد كب من الدورات فإن:

$$\sum \frac{\Delta Q_r}{T} = 0$$

حيثُ يدل الرمز السفلي r على أن العلاقة السابقة صا ة لدورات منعكسة فقط. وعندما عل عدد الدورات كب اً جداً فإن ا ط ا تعرج يقترب أكثر فأكثر من الدورة ا نعكسة الأصلية ويصبح بالإمكان ويل ا مع ا نفصل (Σ) العلاقة السابقة إ تكامل أي:

$$\oint \frac{d'Q_r}{T} = 0 \qquad (15-5)$$

مع أن الكمية $d'Q_r$ ليست تفاضلاً تاماً إلا أن النسبة $\frac{d'Q_r}{T}$ تفاضلٌ تام، اماً مثلها مثل dU و dV لأن تكاملها ء مسار مغلق يساوي صفراً. يمكن إذاً أن نعرف خاصية S للنظام تعتمد قيمتها على حالة النظام وتفاضلها هو:

$$dS \equiv \frac{d'Q_r}{T} \qquad (16-5)$$

وبالتا عملية دورية:

$$\oint dS = 0 \qquad (17-5)$$

لا يعتمد تكامل التفاضل التام على ا سار ا تبع وبالتا فإن تكامل التفاضل dS بين حال اتزان للنظام يعتمد فقط على نقط البداية والنهاية، أو:

$$\int_a^b dS = S_b - S_a \qquad (18-5)$$

تسمى ا اصية S إنترو النظام ووحد ا نظام MKS هي $J\ K^{-1}$. الإنترو مثل ا جم خاصية تدة، أي تعتمد على الكتلة ونعرف الإنترو النوعية $s = \frac{S}{m}$ ووحد ا $J\ K^{-1}\ kg^{-1}$ والإنترو النوعية ا ولية $s = \frac{S}{n}$ ووحد ا $J\ K^{-1}\ kilomole^{-1}$.

تعرف العلاقتان 5-16 و 5-18 الفرق الإنترو بين حالتين وليس الإنترو نقطة وال تاج لتعريفها إ نقطة مرجع حسب هاتين العلاقتين أي أنه لا يمكن تعريف الإنترو نقطة إلا إ ثابت ما. سوف نرى أنه بالإمكان تعريف قيمة مطلقة لإنترو بعض الأنظمة.

4-5 حساب تغ الإنترو العمليات ا نعكسة

Entropy changes in reversible processes

- العمليات الأدياباتية ا نعكسة:

يكون السريان ا راري هنا يساوي صفراً $d'Q = 0$ وبالتا فإنه لعملية أدياباتية منعكسة

$$d'Q_r = 0 \quad \text{و} \quad dS = 0$$

تع هذه العلاقة أن إنترو نظام ما ثابتة عملية أدياباتية منعكسة وال يمكن أنْ نسميها أيضاً عمليةً أيزوإنتروبية (isentropic process). وهذا هو التفس للرمز السفلي s الذي استعملناه الفصلين السابقين عندما كنا نتحدث عن عمليات أدياباتية منعكسة.

- العمليات الأيزوحرارية ا نعكسة:

تكون درجة ا رارة هنا ثابتة وبإمكاننا إخراج T من التكامل تعريف الإنترو و د أن:

$$S_b - S_a = \int_a^b \frac{d'Q_r}{T} = \frac{1}{T}\int_a^b d'Q_r = \frac{Q_r}{T} \qquad (19\text{-}5)$$

لإ از هذه العملية يوضع النظام اس مع خزان درجة حرارته أعلى (أو أقل)بقيمة لامتناهية الصغر من درجة حرارة النظام. هناك سريان حراري إ النظام (من النظام) $Q_r > 0$ ($Q_r < 0$) وتكون $S_b > S_a$ ($S_b < S_a$)، أي أن الإنترو تزداد (تتناقص).

إن أفضل مثال هو عملية تغ طور عند ضغط ثابت وتبقى خلا ا درجة ا رارة ثابتة. يكون السريان ا راري، لكُل مول أو لكُل وحدة كتلة، إ النظام مساوياً رارة التحول l ويكون التغ الإنترو النوعية هو:

$$s_2 - s_1 = l / T \qquad (20\text{-}5)$$

مثال 5-2

أحسب التغ الإنترو الناتج عن ول ا اء السائل إ ار عند الضغط ا وي وعند درجة ا رارة ا رادفة وال تساوي تقريباً 373.15 K، إذا علمت أن حرارة التحول هذه الظروف $l_{23} = l_{lv} = 2.26$ $MJ\,kg^{-1}$

ا ل:

$$s''' - s'' = \frac{l_{lv}}{T} = \frac{2.26\,MJkg^{-1}}{373.15K} = 6056.5\,Jkg^{-1}\,K^{-1} \qquad (21\text{-}5)$$

أي أن إنترو البخار تزيد عن إنترو السائل.

مثال 5-3

أحسب التغ الإنترو العمليتين التاليتين:

أ- ذوبان 1 kg من ا ليد عند درجة حرارة 100 °C وعند ضغط P = 1 atm عند نفس الظروف. (أي بثبوت P و T)

ب- تكثيف 1 kg من ار ا اء عند درجة حرارة 100 °C وعند ضغط P = 1 atm عند نفس الظروف.

ا رارة الكامنة للانصهار تساوي $3.34x10^5$ $J.kg^{-1}$ وا رارة الكامنة للتبخ تساوي $2.26x10^6$ $J.kg^{-1}$

ا ل:

أ) العمليتان أيزوحراريتان (وعند ضغط ثابت)

$$\Delta s = s_2 - s_1 = \frac{l}{T}$$

$$\Delta s = s_2 - s_1 = \frac{l_{12}}{T} = \frac{3.34\times10^5}{273.15} = 1.223\times10^3\ JKg^{-1}\,K^{-1}$$

ب)

$$\Delta s = s_2 - s_3 = -\frac{l_{23}}{T} = \frac{2.26\,10^6}{373.15} = -6.057\times 10^3 \ \mathrm{J\,Kg^{-1}\,K^{-1}}$$

∴ لِكل كيلوغرام ا التين على التوا :

(أ) ΔS = 1.22 kJ K-1 و (ب) ΔS = -6.06 kJ K-1

- العمليات الأيزوحجمية والأيزوبارية ا نعكسة:

يصاحب السريان ا راري ا نعكس من أو إ النظام تغ درجة ا رارة و ساب التغ الإنترو مثل هذه العمليات ب حساب التكامل $\int \frac{d'Q}{T}$.

عملية أيزوحجمية منعكسة لا يصاحبها تغ الطور يكون السريان ا راري مساوياً لـ $c_v\, dT$ ويعطى التغ الإنترو بالعلاقة:

$$s_f - s_i = \int_i^f c_v \frac{dT}{T} \qquad (22\text{-}5)$$

و عملية أيزوبارية منعكسة لا يصاحبها تغ الطور يكون السريان ا راري مساوياً لـ $c_P\, dT$ ويعطى التغ الإنترو بالعلاقة:

$$s_f - s_i = \int_i^f c_P \frac{dT}{T} \qquad (23\text{-}5)$$

ساب التكاملين السابقين ب معرفة السعة ا رارية النوعية بتثبيت ا جم و السعة ا رارية النوعية بتثبيت الضغط بدلالة درجة ا رارة. دى محدد من درجات ا رارة حيثُ يمكن اعتبار c_v و c_P ثابتتين فإن التكاملين السابقين يصبحان:

$$(s_f - s_i)_v = c_v \ln \frac{T_f}{T_i}$$
$$(s_f - s_i)_P = c_P \ln \frac{T_f}{T_i} \qquad (24\text{-}5)$$

مثال 5-4

حساب الفرق الإنترو بين ا اء السائل عند درجة حرارة T = 0 °C وعند درجة حرارة T = 100 °C باعتبار أن c_P = 4.18 kJ kg^{-1} K^{-1} هذا ا دى لدرجات ا رارة وتبقى ثابتة.

ا ل:

$$(s_f - s_i)_P = c_P \ln \frac{T_f}{T_i} = 4.18 \times \ln \frac{373.15}{273.15} = 1.304\,kJkg^{-1}\,K^{-1}$$

عند إخضاع نظام ما إ عملية فيها سريان حراري قابل للعكس (منعكس) بين النظام و يطه فإن درجة حرارة النظام وا يط تكونان متساويتين، ويكون السريان ا راري إ ا يط مساوياً ا قدار ومعاكساً الإشارة للسريان ا راري إ النظام، وبالتا فإن تغ الإنترو الصا للنظام و يطه يساوي صفراً.

كُنا قد عرفنا الكون بأنه موع النظام وا يط ولذا فإننا نستطيع القول أن إنترو الكون لا تتغ أي تبقى ثابتة كُل تغ الة النظام ناتج عن سريان حراري منعكس من النظام أو إليه.

وإذا افترضنا أن حدود النظام الأصلي قد وسعت لتتضمن ا زانات ا رارية ال تزوده با رارة فإن كُل السريانات ا رارية سوف دث "داخل" النظام ا ركب (ا ديد). إن هذا يع عدم وجود سريان حراري ء ا د ا ديد إ ا يط ويعمل هذا ا د عمل حد أديابا ولذا فإننا نستطيع القول أيضاً أن أية سريانات حرارية داخل نظام مركب محاط د أديابا لا تنتج تغ اً صافياً إنترو النظام ا ركب.

5-5 ـططات الإنترو - درجة ا ـرارة

Temperature-Entropy Diagrams

ا أن الإنترو خاصية من خواص النظام، فبإمكاننا التعب عن الإنترو بدلالة أي زوج من ا تغ ات الث موديناميكية الأخرى مثل الزوج (P,V) أو الزوج (P,T) أو الزوج (T,V). وبطريقة مشا ة اماً لِما عملناه حالة الطاقة الداخلية والإنثال نستطيع التعب عن حالة النظام باستخدام الإنترو وواحد من الأزواج السابقة.

إذا كان خيارنا وي T فإنه بالإمكان ثيل أية حالة من حالات النظام ا ستوى T-S بنقطة ويسمى كُل منحـ يصل بين حالات النظام ا مكنة عملية ما " ـطط الإنترو -درجة ا ـرارة" أو ـطط T-S.

تمثل ا ساحة ا صورة ـت ا نحـ T-S، ا مثل لعملية ما بين حالتين i و f، السريان ا ـراري هذه العملية أي

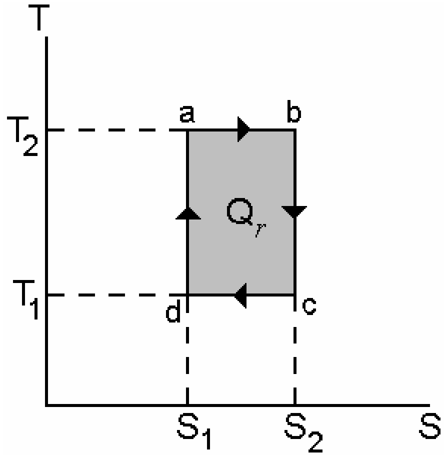
$$\int_i^f T\, dS = \int_i^f d'Q_r = Q_r \qquad (25\text{-}5)$$

اماً كما تمثل ا ساحة ا صورة ـت ا نحـ P-V لعملية ما بين حالتين i و f الشغل ا بذول هذه العملية. و ثل ا ساحة ا صورة با نحـ ا مثل لعملية دورية السريان ا ـراري الصا إ النظام هذه العملية الدورية.

يأخذ مثل هذا ا نحـ (ا خطط) شكلاً بسيطاً عندما نمثل دورة كارنو، وال هي كما قلنا سابقاً عبارة عن عمليتين أيزوحراريتين (T = constant) ـدودتين بعمليتين أدياباتيتين (S = constant).

يبين الشكل 4-5 التا ـطط T-S لدورة كارنو a-b-c-d-a. تمثل العملية الأيزوحرارية ا نعكسة الأو a-b ـط مستقيم مواز للمحور T معادلته هي $T = T_2$ ويصل بين النقطتين a و b وتمثل العملية

الأدياباتية ا نعكسة الأو b-c (السريان ا راري يساوي صفراً والإنترو ثابتة) ط مستقيم مواز للمحور T معادلته هي $S = S_2$ وبين النقطتين b و c. وبطريقة مشا ة يمثل ا ط ا ستقيم $T = T_1$ بين النقطتين c و d وا ط ا ستقيم $S = S_1$، والواصل بين النقطتين d و a، العملية الأيزوحرارية ا نعكسة الثانية c-d والعملية الأدياباتية ا نعكسة الثانية $S = S_1$ على الترتيب.



الشكل 4-5: دورة كارنو ط T-S

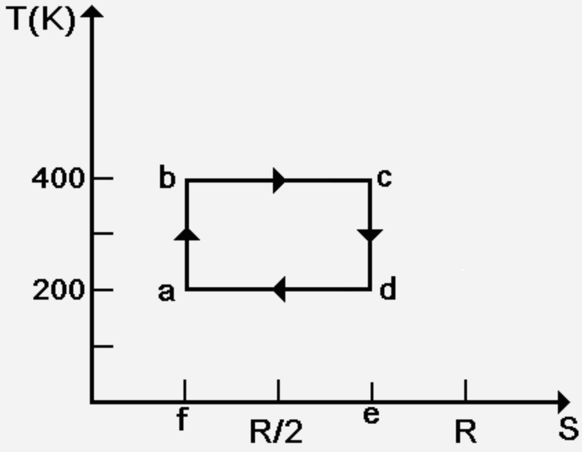
نستطيع أنْ نكتب السريان ا راري الصا إ النظام دورة كارنو كما يلي:

$$\oint_{abcda} T\,dS = \int_a^b d'Q_r + \int_b^c d'Q_r + \int_c^d d'Q_r + \int_d^a d'Q_r = Q_2 - Q_1 \qquad (26\text{-}5)$$

إن التكامل السابق هو ببساطة الفرق ب مساح ا ستطيلين aS_1bS_2 و dS_1S_2c.

مثال 4-5

ضع نظام لدورة abcda كما الشكل الذي يمثل منح T-S.



أ- هل تعمل الدورة abcda كمولد حراري أم كثلاجة ؟

ب- أُحسب سريان ا رارة كل عملية.

ج- جد كفاءة الآلة بالرسم ثُم أُحسبها

د- ما هو معامل الأداء إذا عملت هذه الدورة بعكس طبيعتها (أي كثلاجة إذا كانت مولداً حرارياً وبالعكس)؟

ا ل:

أ- تص النظام حرارة Q_2 العملية bc ويشِع العملية da حرارة Q_1 : امتصاص ا رارة دث عند درجة حرارة $T_2 = 500\ K$ أعلى من درجة ا رارة $T_1 = 200\ K$ ال يشِع عندها ا رارة

∴ ⇐ الدورة تعمل كمولـد حراري (engine).

ب- لأن ا زء ab وا زء cd أدياباتيان ($\Delta S = 0$) فإن:

$$Q_{ab} = Q_{cd} = 0$$

$$Q_{bc} = T_2 \times (S_c - S_b) = 500 \times (3R/4 - R/4) = 250\ R$$

$$Q_{da} = T_a \times (S_a - S_d) = 200 \times (R/4 - 3R/4) = -100\ R$$

ج-

$$\eta = \frac{Q_2 - Q_1}{Q_2} = \frac{\int_b^c T_2\, dS - \int_d^a T_1\, dS}{\int_b^c T_2\, dS}$$

من الرسم: η هي النسبة بين ا ساحة ا صورة ت ا نحـ ا ستطيل abcd وا ساحة ا صورة ت ا نحـ ا ستطيل bcef (أنظر الشكل)

$$\eta = \frac{\Delta S \times \Delta T}{\Delta S \times T_2} = \frac{\Delta S \times 300}{\Delta S \times 500} = 0.6$$

حسابياً:

$$\eta = 1 - \frac{T_1}{T_2} = 1 - \frac{200}{500} = 0.6$$

د- لو عملت الدورة كثلاجة فإن معامل الأداء أو الفاعلية هو:

$$c = \frac{Q_1}{Q_2 - Q_1} = \frac{T_1}{T_2 - T_1} = \frac{200}{300} = 0.667$$

6-5 تغ الإنترو عمليات غ منعكسة

1-6-5 تغ الإنترو لا يعتمد على ا سار ا تبع

مع أننا عرفنا تغ الإنترو لنظام ث موديناميكي عملية منعكسة إلا أننا نستطيع تعريف هذا التغ بين أي حال اتزان للنظام أياً كانت العملية (منعكسة أو غ منعكسة) الـ تنقله من حالة ابتدائية إ حالة ائية لأن الإنترو خاصية من خواص النظام، أي أن تغ ها لا يعتمد على ا سار ا تبع أي على نوع العملية.

يمكننا إذاً حساب ΔS لنظام ما عملية غ منعكسة باعتبار عملية منعكسة (أي عملية منعكسة) تأخذ

النظام من حالته الابتدائية إ حالته النهائية وتعيد النظام من ا الة النهائية إ حالته الابتدائية.

2-6-5 تسخ جسم اس حراري مع خزان حراري

لنعت النظام ا كون من ا سم ذي درجة ا رارة T_1 ا وجود اس حراري مع خزان درجة حرارته $T_2>T_1$ (الشكل 5-1-a). لقد أوضحنا أن العملية ال تصبح فيها درجة حرارة ا سم T_2 غ منعكسة وأن التغ درجة حرارة ا سم سوس ويساوي $\Delta T = T_2 - T_1$.

لكن يمكن أنْ نصل من ا الة الابتدائية للجسم عند T_1 إ ا الة النهائية عند T_2 سلسلة من العمليات ا نعكسة. كيف يمكن أنْ يتم ذلك؟

نفترض أن بالإمكان توف عدد كب N من ا زانات ا رارية ا تشا ة يث أن الزيادة درجة حرارة ا سم تزداد قدار بسيط δT عند وضع ا سم اس مع كُل واحد منها وعلى التوا أي أن $T_2 = T_1 + N\,\delta T$.

ما يهمنا هنا هو أن درجة حرارة ا سم الابتدائية ودرجة حرارته النهائية ا نفسهما العمليتين السابقتين. وبالتا عملية ت ضغط ثابت، مثلاً، فإن التغ الإنترو للجسم هو:

$$\Delta S_{body} = C_P \ln \frac{T_2}{T_1} \qquad (27\text{-}5)$$

و ا أن $T_2 > T_1$ فإن سرياناً حرارياً إ ا سم يتم هذه العملية واللوغاريتم موجب ويكون التغ الإنترو ΔS موجباً. كيف تتغ إنترو ا زان هذه ا الة؟

بالنسبة للخزان تكون العملية أيزوحرارية والسريان ا راري ا زان هو سالب السريان ا راري إ النظام أي:

$$Q = - C_P\,(T_2 - T_1)$$

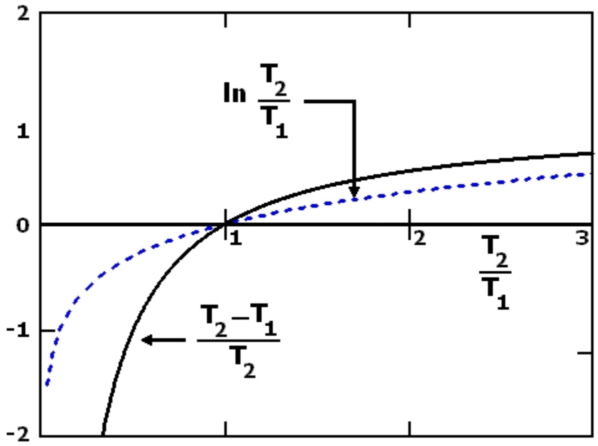
$$\Delta S_{reservoir} \;=\; - C_P\,\frac{T_2 - T_1}{T_2} \qquad (28\text{-}5)$$

و ا أن $T_2 > T_1$ فإن الكسر $\frac{T_2 - T_1}{T_2}$ موجب والتغ إنترو ا زان $\Delta S_{reservoir}$ سالب أي أن إنترو ا زان تتناقص. ويكون التغ الكُلي الإنترو للكون، أي للنظام ا كون من ا سم وا زان، هو:

$$\Delta S \;=\; \Delta S_{body} + \Delta S_{reservoir} \;=\; C_P \left| -\ln\frac{T_2}{T_1} + \frac{T_2 - T_1}{T_2} \right| \qquad (29\text{-}5)$$
$$= C_P\, f\,(T_2\,,T_1)$$

يبين الشكل 5-5 العلاقة بين الدالتين $\ln\frac{T_2}{T_1}$ و $\frac{T_2 - T_1}{T_2}$ بدلالة ا تغ $\frac{T_2}{T_1}$.

- ا الة $T_2 > T_1$ أي $\frac{T_2}{T_1} > 1$



الشكل 5-5: $\ln\frac{T_2}{T_1}$ و $\frac{T_2 - T_1}{T_2}$ بدلالة ا تغ $\frac{T_2}{T_1}$

يبدو واضحاً من هذا الشكل أن الدالتين $\ln\frac{T_2}{T_1}$ و $\frac{T_2 - T_1}{T_2}$ موجبتان هذه ا الة وأن الدالة الأو أكـ دائماً من الثانية وهذا يعـ أن التغ إنترو ا سم أكـ دوماً من التغ الإنترو للخزان وبالتا أن التغ الإنترو للكون موجب أي أن إنترو الكون تزداد العملية غـ ا نعكسة.

- ا الة $T_2 < T_1$ أي $0<\frac{T_2}{T_1}<1$

هذه ا الة يكون ا سم على درجة حرارة أعلى من درجة حرارة ا زان ويكون السريان ا راري من ا سم إ ا زان. هنا تتناقص إنترو ا سم وتزداد إنترو ا زان ا راري.

$$\Delta S = \Delta S_{body} + \Delta S_{reservoir} = C_P \left| \ln\frac{T_1}{T_2} + \frac{T_1 - T_2}{T_1} \right|$$

$$= C_P\, \boldsymbol{f}(T_2 , T_1)$$

$$\Delta S_{universe} = C_P \left| -\ln\frac{T_2}{T_1} + \left(1 - \frac{T_2}{T_1}\right) \right| = C_P \left| 1 - \frac{T_2}{T_1} - \ln\frac{T_2}{T_1} \right|$$

الدالتان $\ln\frac{T_2}{T_1}$ و $\frac{T_2 - T_1}{T_2}$ سالبتان هذه ا الة ولكن سالبية الدالة الأو أقل دائماً من الثانية وهذا يع أن التغ إنترو الكون موجبة أي أن إنترو الكون تزداد أيضاً هذه ا الة العملية غ ا نعكسة.

مثلاً للقيمة $\frac{T_2}{T_1}=\frac{1}{2}$ فإن قيمة الدالة $f(T_2,T_1)$ تساوي $|1-0.5-\ln 0.5| = +1.693$

مثال 5-6

حساب التغ إنترو الكون ا ثال 5-4:

ا ل:

وجدنا ا ثال 5-4 أن التغ الإنترو بين ا اء السائل عند درجة حرارة $T = 0\ °C$ وعند درجة حرارة

$T = 100\ °C$ عملية أيزوبارية هو $1304\ J\ kg^{-1}\ K^{-1}$. وحسب العلاقة 5-28 السابقة فإن التغ إنترو ا زان ا راري ا ستخدم لرفع درجة حرارة ا اء من $T = 0\ °C$ حتى درجة حرارة $T = 100\ °C$ هو:

$$\Delta S_{reservoir} = - C_P \frac{T_2 - T_1}{T_2} = -4.18 \times \frac{373.15 - 273.15}{373.15} = -1120\,J kg^{-1} K^{-1}$$

أي أن الزيادة إنترو ا اء أك من النقص إنترو ا زان وهذا يع أن إنترو الكون تزداد.

إن كُل ما سبق علنا نقول أن إنترو الكون تزداد عملية فيها سريان حراري بين درج حرارة تلفتين بشكل سوس.

3-6-5 إنترو الكون تزداد - مثالان آخران

لنعد إ النظام ا كون من العجلة الدائرية وا قاومة ا غمورة خزان حراري، والذي رأيناه الفقرة 5-1، الشكل b-5-1. تبقى درجة حرارة ا قاومة هذه العملية غ ا نعكسة ثابتة.

إذا اعت نا أن ا قاومة لوحدها هي ال تشكل النظام الث موديناميكي فإن أياً من خصائص هذا النظام لا تتغ وتكون الإنترو هنا ثابتة.

لنفترض الآن أن هناك فرقاً صغ اً بين درجة حرارة ا قاومة ودرجة حرارة ا زان يث نستطيع اعتبار أن السريان ا راري بين ا قاومة وا زان منعكس. إذا كانت قيمة السريان ا راري هي Q فإن إنترو ا زان تزداد قدار $\frac{Q}{T}$ وهذه تساوي الزيادة إنترو النظام ا ركب، مقاومة + خزان، وبالتا فإن إنترو الكون تزداد

إذا اعت نا أن إنترو ا زان ازدادت نتيجة لسريان حراري منعكس إليه، فلماذا لا تتناقص إنترو ا قاومة وال يسري منها سريان حراري مكافئ، بنفس ا قدار؟ وا واب هنا هو أن عدم تغ إنترو ا قاومة ناتج عن أن الشغل ا بدد ا بذول على ا قاومة يزيد من إنترو ا قاومة، حتى ولو يكن هناك سريان حراري منها. تتناقص إنترو ا قاومة بنفس مقدار الزيادة السابقة عندما يتم السريان ا راري منها إ ا زان.

من وجهة نظر أُخرى فإن تأث الشغل ا بدد على ا قاومة يكافئ حسب القانون الأول الث موديناميكا السريان ا راري إ ا قاومة (الطاقة الداخلية لا تتغ) والذي يساوي بدوره السريان ا راري من ا قاومة و هذه ا الة يكون السريان ا راري الصا من ا قاومة يساوي صفراً والتغ إنترو ا قاومة كذلك. ولا يبقى إلا السريان ا راري إ ا زان وهو ا سؤول عن الزيادة إنترو النظام ا ركب وبالتا عن زيادة إنترو الكون ال ذكرناها. إذا اعت نا أن النظام الث موديناميكا هو النظام ا ركب فإن السريان ا راري الصا بينه وب يطه يساوي صفراً ويبقى الشغل ا بدد الذي يسبب الزيادة الإنترو .

مثال التمدد ا ر غ ا نعكس والذي رأيناه الفقرة 5-1، الشكل c-5-1، لا يوجد شغل مبدد ولا سريان حراري من النظام أو إليه. لكي سب التغ إنترو النظام ب أنْ نبحث عن عملية منعكسة تأخذ النظام من حالته الابتدائية إ حالته النهائية. إن مثل هذه العملية كن وذلك ببذل شغل خارجي يساوي مقدار السريان ا راري إ النظام، باعتبار أن الطاقة الداخلية لا تتغ عملية دد منعكسة. هذه العملية ا نعكسة تزداد إنترو الغاز وتكون هذه الزيادة مساويةً للزيادة الإنترو العملية غ ا نعكسة ال رأيناها الفقرة ا ذكورة، و هذه ا الة أيضاً تزداد إنترو الكون.

7-5 مبدأ زيادة الإنترو The Principle of Increase of Entropy

1-7-5 عودة إ نص القانون الثا الث موديناميكا

رأينا أن إنترو الكون تزداد العمليات غ ا نعكسة الثلاث ال اعت ناها بداية هذا الفصل. وقد ثبت أن هذا هو الوضع أية عملية غ منعكسة كن ليلها، وهنا نقول أن إنترو الكون تزداد كل غ عملية منعكسة. تعرف هذه النتيجة بـ "مبدأ زيادة الإنترو " والذي يعت جزءاً من القانون الثا الث موديناميكا.

لو أن يع الأنظمة ال تتفاعل عملية قد أحيطت بغلافٍ صلب عازل ا دود، فإنها تشكل نظاماً معزولاً عزلاً تاماً وتشكل كو ا ا اص.

ولذا فإننا نستطيع القول بأن إنترو النظام ا عزول عزلاً تاماً تزداد كل عملية غ منعكسة دث النظام. و ا أنه كما نوقش الفقرة 5-4 تبقى الإنترو ثابتة كل عملية منعكسة نظام معزول فإننا نكون قد بررنا نص القانون الثا الفقرة 5-1 والذي يقول بأنه " كل عملية دث نظام معزول فإن الإنترو إما أنْ تزداد أو أنْ تبقى ثابتة".

5-7-2 عودة إ مفهوم العمليات ا نعكسة وغ ا نعكسة

نستطيع الآن ا صول على نظرة أعمق مفهوم العمليات ا نعكسة وغ ا نعكسة. لنأخذَ مرةً أخرى ا ثال الأول الفقرة 5-1 والذي يصلُ فيه جسم درجة حرارته T_1 النهاية إ وضع اتزان حراري مع خزان حراري على درجة حرارة تلفة T_2. هذه عملية غ منعكسة با فهوم الذي عرف أصلاً وهو أن ا اه السريان ا راري بـ ا سم وا زان ا راري لا يمكن عكسه بتغ متناه الصغر لدرجة حرارة أي منهما. هذا لا يدعونا بالضرورة إ القول بأنه لا يمكن العودة إ ا الة الأصلية للنظام ا ركب. إننا نستطيع مثلاً أنْ نعيد ا سم إ درجة حرارته الأصلية (T_1) باستخدام سلسلة من ا زانات ا رارية ا ساعدة درجات حرار ا صورة بين T_1 و T_2؛ وإعادة ا زان ا راري إ حالته الأصلية بواسطة سريان حراري منعكس أليه أو منه إ خزان حراري مساعد على درجة حرارة تلف قدارٍ متناهٍ الصِغر.

إن النقصان الإنترو هذه العمليات ا نعكسة للنظام ا ُركب الأصلي يساوي با قدار ويعاكس بالإشارة الزيادة العملية غ ا نعكسة الأصلية ؛ أي أنه لا يوجد تغ الإنترو النتيجة، ولكن الزيادة الإنترو ا زانات ا ساعدة هي نفس الزيادة ال حصلت للنظام العملية الأو . أي أن الزيادة الأصلية

الإنترو قد انتقلت إ ا زانات ا ساعدة. ولو استعيدت حالة النظام ا ُركب بواسطة عملية غ منعكسة فإن الزيادة إنترو ا زانات ا ساعدة تكون حتى أك من الزيادة الإنترو العملية الأصلية. ولذلك فإنه على الرغم من أنه يمكن إعادة النظام إ حالته الأصلية بعد عملية غ منعكسة فإنه لا يمكن إلغاءُ الزيادة الإنترو النا ة عن العملية. وبعبارة أخرى أن كل ما يمكن أنْ دث هو أن هذه الزيادة يمكن أنْ تنتقل من نظام إ نظام آخر. وهنا يكمن مع العبارة "*غ منعكس*" فحالة الكون لا يمكن استعاد ا كلياً.

3-7-5 الإنترو لا تف ولكن تستحدث!

ميكانيكا نيوتن تدخل مفاهيم الطاقة والزخم والزخم الزاوي لأنها فوظة. أما الإنترو فإنها ليست فوظة (باستثناء حالة العمليات ا نعكسة) وهي خاصية غ مألوفة، وبكلمات أُخرى "نقص ا اصية" لدالة الإنترو هو أحد أسباب "هالة الغموض" ال تحيط ا عادةً. عند خلط ماء ساخن مع ماء بارد تسري ا رارة من ا اء الساخن قدار يساوي ا رارة ال تسري إ ا اء البارد وتكون الطاقة فوظة. ولكن ازدياد الإنترو ا اء البارد أك من نقصان الإنترو للماء الساخن، ويكون موع الإنترو للنظام اية العملية أك منه بدايتها. من أين أتت هذه الإنترو الإضافية ؟ وا واب أنها أُوجدت عملية ا زج. وزيادة على ذلك فإن هذه الإنترو ما أنْ وجدت فلا يمكن تبديدها. *على الكون، إذاً، أن يتحمل إ الأبد عبء هذه الإنترو الإضافية*[1]. يقولُ القانون الأول الث موديناميكا أنه *لا يمكن إ اد الطاقة أو إفناؤها*. "لا يمكن إفناء الإنترو ولكن يمكن إ ادها" : هذا ما يقوله القانون الثا الث موديناميكا. ناقشنا هذه الفقرة تعريف الديناميكا ا رارية للإنترو وتعطي الفيزياء الإحصائية نظرة أعمق مفهوم الإنترو .

[1] هذا الاستنتاج يوحي بفرضية (غ أكيدة) هامة الفيزياء وهي أن الكون يؤلّف نظاماً مغلقاً معزولاً.

4-7-5 الإنترو والعمليات الأدياباتية

لقد عرف الفرق الطاقة الداخلية لنظام بـ حالت الفصل الثالث بالعلاقة: $du = d'q - d'w$ وبالتا عملية أدياباتية فإن $du = - d'w$. وقد قلنا آنئذٍ أن الوصول من حالة معينة للنظام إ كل حالات النظام ليس كناً باستخدام عملية أدياباتية، إلا أنه إذا الوصول إ ا الة النهائية b من ا الة الابتدائية a بواسطة عملية أدياباتية فإنه يمكن الرجوع من ا الة b إ ا الة a بعملية مشا ة دائماً. نستطيع الآن أنْ نفهم ذلك.

يمكن الوصول فقط إ ا الات ال ا نفس إنترو ا الة الابتدائية من تلك ا الة الابتدائية بواسطة عملية منعكسة أدياباتية تبقى خلا ا الإنترو ثابتة. وللوصول إ حالة اعتباطية فإنه لا بد من استخدام عملية أدياباتية غ منعكسة أيضاً، مثل التمدد ا ر أو التحريك كما الفقرة 5-1. ولكن الإنترو تزداد دائماً العمليات غ ا نعكسة ولا تنقص أبداً. وعليه فإن ا الات الوحيدة ال يمكن الوصول إليها بواسطة عمليات أدياباتية من حالة ابتدائية هي تلك ا الات ال تكونُ فيها الإنترو مساوية لـ أو أك من إنترو ا الة الابتدائية.

على يع الأحوال، إذا كانت الإنترو لنظام حالة اعتباطية (arbitrary) فإن هذا يع حتماً أن الإنترو للنظام ا الة الابتدائية أك أي : $S_i > S_f$ ويمكن الوصول إ ا الة الابتدائية من ا الة الاعتباطية بعملية أدياباتية. عندما يوضع جسمان تلف درجة حرار ما ويصلان إ حالة الاتزان ا راري فإن صلة تغ طاقة النظام صفر حيثُ أن السريان ا راري من أحد ا سمين يساوي السريان ا راري إ الآخر فبأي شكل تغ ت الأشياء ؟ وما هي الأ ية تغ الإنترو أولاً ؟

يهتم ا هندس ا يكانيكي فيما يهتم بالآلة ا رارية ال يكونُ مدخو ا سريان حراري من خزان حراري ومنتوجها ا فيد شغل ميكانيكي. اية مثل هذه العملية هناك نظام كله على درجة حرارة واحدة، بينما

بدايتها كان هناك نظامان على درج حرارة تلفت . يمكن استخدام هذين النظام كخزانين للآلة ا رارية "تأخذ" حرارة من أحد ا و"تلفظ" حرارة إ الآخر و ول جزءاً من ا رارة إ شغل ميكانيكي. الوقت الذي يصل فيه النظام الكلي إ نفس درجة ا رارة تنتهي فرصة حصول هذه العملية. ولذلك فإن أية عملية غ منعكسة الآلة ا رارية وا يرافقها زيادة الإنترو تقلل كمية الشغل ا يكانيكي ا مكن استخلاصه من السريان ا راري من ا زان ا وجود على درجة ا رارة العليا.

ما الذي ضاع العملية غ ا نعكسة؟ ليست الطاقة وإنما فرصة ويل جزء من الطاقة الداخلية لنظام درجة حرارته أعلى من درجة حرارة يطه إ شغل ميكانيكي.

وأخ اً ولاستكمال ا وضوع نقول أن أصل كلمة إنترو اليونا (entropê) يع "عودة"، وأن الإنترو خاصية تسمح بتقدير ا در الطاقة نظام ث موديناميكي ما و ن نقول أن الإنترو خاصية تمثل "إهدار الفرصة ا فاظ على الطاقة".

5-7-5 مبدأ زيادة الإنترو الكيمياء الفيزيائية

يهتم الكيميائي عند عمل تفاعل ما قيقة أن بالإمكان عمل تفاعل (إخضاع النظام لعملية ما) نظام معزول تزداد فيه (العملية) الإنترو . إذا كانت الإنترو تفاعل ما لا تزداد فإن التفاعل مستحيل ا دوث.

بعض التفاعلات قد تتناقص الإنترو ظروف ث موديناميكية محددة (قيم محددة للضغط P ودرجة ا رارة T) وتكون إذاً مستحيلة ا دوث ولكنها قد تزداد ويصبح التفاعل ممكن ا دوث إذا تغ ت قيمة P و T. لذا فإنه من ا هم جداً معرفة كيف تتغ الإنترو بدلالة الضغط ودرجة ا رارة لتحديد إمكانية عمل التفاعلات الكيماوية. ويعرف الكيميائيون الإنترو بأنها ا اصية ا تحدد مقدار أو درجة العشوائية نظام ث موديناميكي ما

8-5 صيغتا كلاوسيوس وكلفن- بلانك للقانون الثا

1-8-5 صيغة كلاوسيوس

كنا قد وضعنا صيغة للقانون الثا الث موديناميكا تتعلق بتغ الإنترو عملية ما وعرفنا الإنترو باستخدام السريان ا راري من وا نظام ث موديناميكي دورة كارنو. هناك صيغتان أُخريان تؤديان نفس الغرض وضع أحد ا كلاوسيوس، مبتدع فكرة الإنترو - ال لا تف ويمكن استحداثها والأُخرى اشترك وضعها كلفن وبلانك.

تقول صيغة كلاوسيوس:

"العملية ال نتيجتها الوحيدة هي سريان حراري من نظام ما عند درجة حرارة ما وسريان حراري إ نظام ما مساو ا قدار عند درجة حرارة أعلى غ ممكنة"

مع أن العبارة السابقة تبدو بديهية إذْ أن ا رارة تسري بالتوصيل من درجة حرارة أعلى إ أقل. والتوصيل هو الآلية ال تستخدم لتفس ا قصود بأعلى وأقل ! وتعطى درجة ا رارة قيماً عددية للتوافق مع ا اه سريان ا رارة. ميزة صيغة كلاوسيوس أنها تتعدى هذا ولتقول أن أية عملية مناقضة للمفهوم السابق مستحيلة، أو بعبارة أخرى أن السريان ا راري من درجة حرارة أقل إ درجة حرارة أعلى مستحيل ا دوث.

2-8-5 صيغة كلاوسيوس نتيجة مباشرة بدأ الزيادة الإنترو

لنفرض أن النتيجة الوحيدة لعملية ما هي سريان حراري Q من النظام A عند درجة حرارة T_1 وسريان حراري مساو ا قدار Q إ النظام B عند درجة ا رارة T_2 أعلى من T_1. لا تتناقض هذه العملية مع القانون الأول الث موديناميكا لأن الشغل فيها يساوي صفراً والزيادة الطاقة الداخلية للنظام B تساوي

النقص طاقة النظام A الداخلية. بالنسبة للإنترو فإن التغ الإنترو للنظامين A و B هو على التوا :

$$\Delta S_A = -\frac{|Q|}{T_1} \quad و \quad \Delta S_B = \frac{|Q|}{T_2} \qquad (30\text{-}5)$$

وبالتا فإن التغ الكلي إنترو الكون يساوي $\Delta S_A = \frac{|Q|}{T_2} - \frac{|Q|}{T_1} = |Q|\left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}\right) < 0$، أي أن الإنترو تتناقص وهذا غ مسموح.

3-8-5 صيغة كلفن-بلانك

"العملية ا نتيجتها الوحيدة هي سريان حراري من خزان عند درجة حرارة وحيدة ما وأداء شغل W مكافئ ا قدار للسريان ا راري Q "

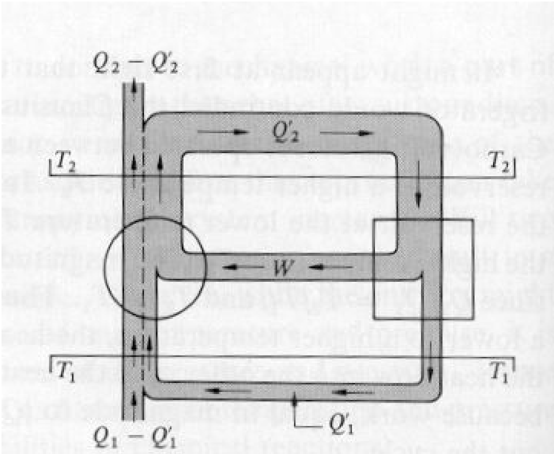
لا تتناقض مثل هذه العملية مع القانون الأول الث موديناميكا ولكنها تخالف مبدأ زيادة الإنترو إذْ أن إنترو ا زان سوف تتناقص قدار يساوي |Q|/T دون أية زيادة تعوضها أي نظام آخر.

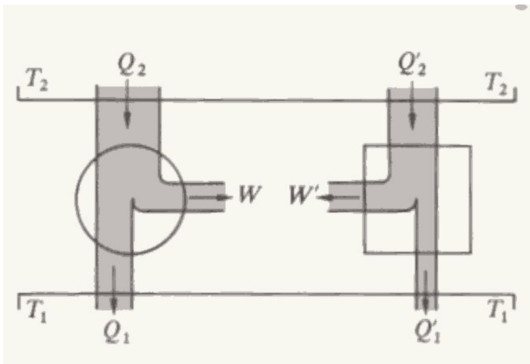
4-8-5 كفاءة مولد ا رارة، معامل الفاعلية للثلاجة وصيغتا كلاوسيوس وكلفن-بلانك

يمثل الشكل 5-6-أ طط لدورة كارنو، سبق وأنْ رأيناه، وفيه تمثل الدائرة نظاماً خاضعاً لدورة كارنوية تعمل بين خزانين حراريين T_2 و T_1. ا ولد يأخذ النظام حرارة $|Q_2|$ من ا زان الأول ذي درجة ا رارة الأك (T_2) ويلفظ حرارة $|Q_2|$ إ ا زان الثا ذي درجة ا رارة الأصغر (T_1)، ويؤدي شغلاً W مقداره يساوي $|Q_2| - |Q_1| = 0$ W الكفاءة ا رارية الشكل هي $\eta = W/|Q_2| = 50\%$.

يمثل ا ستطيل على الدائرة (ا ولد) السابقة مولداً حرارياً، يعمل بين خزانين حراريين T_2 و T_1ويؤدي شغلاً $\mathbf{W' = W}$ وكفاءته $\eta' = 75\%$ أعلى من كفاءة دورة كارنو السابقة. لنسم السريان $|Q_2'|$

ا راري إ ا ولد من ا زان T_2. إن افتراضنا أن كفاءة ا ستطيل أك من كفاءة الدورة الكارنوية يع أن ا ستطيل يؤدي نفس الشغل كما للدورة الأو بسريان حراري (دخل) أقل ويلفظ تبعاً لذلك أيضاً حرارة $|Q_1'|$ اقل من Q_1.





(أ): تمثل الدائرة مولداً كارنوياً ويمثل ا ستطيل مولداً كارنوياً ذا كفاءة أعلى.

(ب): تمثل الدائرة "جهازاً" مكوناً من ا ستطيل السابق ودائرة اثلة للسابقة ولكن تعمل كثلاجة.

الشكل 5-6

$$\eta' = \frac{W'}{|Q_2'|} = \frac{W}{|Q_2'|} > \eta \;\Rightarrow\; |Q_2'| < |Q_2|$$

$$\eta' = \frac{|Q_2'| - |Q_1'|}{|Q_2'|} > \frac{|Q_2| - |Q_1|}{|Q_2|} > \eta \;\Rightarrow\; |Q_1'| < |Q_1|$$

لأن دورة كارنو منعكسة فإنه يمكن أنْ علها تعمل كثلاجة دون تغي قيم الشغل والسريان ا راري الداخلة ا سابات.لنصل الآن بين الدائرة وا سنفترض أنها تعمل كثلاجة وا ستطيل، الذي سنفترض أنه لا يزال يعمل كمولد، كما الشكل 5-6-ب.

يشغل النظام ا ديد نفسه فالشغل الناتج ا ستطيل (ا ولد) يساوي الشغل اللازم لتشغيل الثلاجة.

- "يشفط" ا ولد (ا ستطيل) حرارة مقدارها $|Q_2'|$ ا زان ذي درجة ا رارة الأعلى T_2 (تلك ا

تلفظها الثلاجة-الدائرة) ح تص الثلاجة (الدائرة) حرارة مقدارها $|Q_2|$ ($|Q_2|>|Q_2'|$).

- "يلفظ" ا ولد (ا ستطيل) حرارة مقدارها $|Q_1'|$ ا زان ذي درجة ا رارة الأخفض T_1 ح
تشفط الثلاجة (الدائرة) حرارة مقدارها $|Q_1|$ ($|Q_1|>|Q_1'|$). يبدو واضحاً من الشكل أن جزءاً من ا رارة ال " تصها" ا زان ا راري T_2 يمكن أنْ يستخدم لتزويد ا ولد با رارة الدخل وأن جزءاً من ا رارة ال تصل إ ا زان ا راري T_1 ناتج عن ا رارة ال تصها الثلاجة من هذا ا زان.

النتيجة الوحيدة لعمل ا هاز ا ركب السابق هو ويل حرارة من ا زان الأد إ ا زان الأعلى والذي يمثله الأنبوب ا زء الأيسر من الشكل وهذا يناقض صيغة كلاوسيوس للقانون الثا . وبالتا فإن هذا ا هاز ا ُفترض مستحيل التحقيق أي أن لا يمكن أنْ يوجد مولد بين خزانين عند درج حرارة ما يمكن أنْ تكون كفاءته أعلى من كفاءة مولد "دورة" كارنو مكافئ تعمل بين نفس ا زانين.

نستطيع تطبيق نفس التحليل على دورة كارنو ثلاجة وأنْ نقول أنه لا يمكن أنْ يوجد ثلاجة تعمل بين خزانين عند درج حرارة ما يمكن أنْ يكون معامل فاعليتها أعلى من معامل فاعلية ثلاجة كارنو مكافئة تعمل بين نفس ا زانين.

أخ اً فإن بالإمكان استخدام صيغة كلفن-بلانك لتوضيح أن نسب السريانات ا رارية دورة كارنو تعتمد فقط على درج حرارة ا زانين ا راريين اللذين تعمل الدورة بينهما، وهي النتيجة ال استعملناها لتعريف الإنترو ودرجة ا رارة الث موديناميكية.