الباب التاسع

الإنتروبـــــي

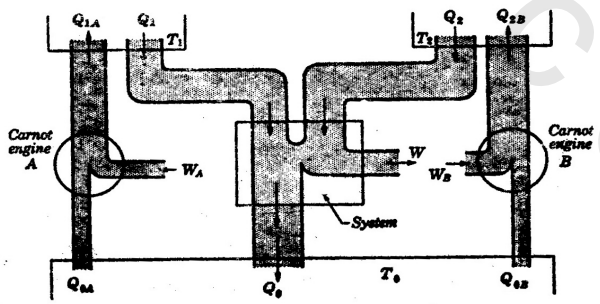
١ - تباين كلاسيوس:

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 ، يكـون مـن الضروري تحويل المشكلة العامة إلى عملية يمكن مقارنتها، إما بتوضيح كلفـن، أو كلاسيوس للقانون الثاني .

والآن نعتبر آلتين لكارنوت كأجهزة مساعدة ، تعملان بين مستقبلين حـراريين 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 فـي درجـة حـرارة المستقبل T_1 .

وآلة كارنوت B تزود المستقبل ذا درجة الحرارة T_2 بكمية حرارة Q_{2B} تكـاد تكون مساوية للتي أعطيت للمجموعة . وأيضا تسحب كميـة حـرارة Q_{oB} مـن المستقبل ذي درجة الحرارة T_o وتزوده بشغل W_B . لذلك لا يوجد تغير واضـح في حرارة المستقبل ذي الحرارة T_2 .

وحيث إن العملية الأصلية كانت دورية ، فإن كل شيء يبدو كمـا كـان عنـد البداية إلا المستقبل ذي درجة حرارة T_o والشغل الميكانيكي الذي يزود أو يمـتص بالمجموعة ما لم تكن Q_o مساوية لمجموع Q_{oB} ، Q_{oA} .

فالمستقبل ذو الحرارة T_o سيكتسب أو يفقد بعض الحرارة ، وما لم يكـن W يساوي $(W_A + W_B)$ تكون المجموعة اكتسبت أو فقدت شغلاً ميكانيكيا . ونحـن نعلم من القانون الأول أن الانسياب النهائي للحرارة من أو إلى المستقبل الحـراري يجب أن يكون مساويا للشغل الميكـانيكي النهـائي المبـذول علـى أو بواسـطة 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 كميـة حرارة واكتسبت المجموعة كمية مساوية من الشغل .

لذلك يجب أن يكتسب المستقبل الحراري كمية من الحرارة والمجموعة تعطـي كمية مساوية من الشغل فيما عدا الحالة الخاصة التي فيهـا كلاهمـا لا يفقـد 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 سـالبة 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 تكـون سـالبة. والآن نـستطيع كتابـة 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} سـالبة وQ_{oA} موجبة و Q_{2B} سالبة و Q_{oB} موجبة. ولوضع المعادلة في صـورة عامـة سوف نكتب جميع الكميات موجبة مثلما نكتب $\Sigma F_z = 0$ و $\Sigma F_y = 0$ للقوى فـي 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 درجـة حـرارة T_o تكون $Q_o + Q_{oA} + Q_{oB}$ ولكن القانون الثاني يتطلب كون المستقبل يـستقبل فقـط الحرارة ولا يعطيها؛ لذلك يجب أن يكون المجموع $Q_o + Q_{oA} + Q_{oB}$ كمية سالبة، أو في الحالة المحدودة يكون صفرا كما يلي :

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

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

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

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

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

ومن الواضح إذا استخدمنا عددا كبيرا وكافيا لالآت كارنوت في عملية كالممثلة في الشكل السابق لمجموعة تتبادل الحرارة مع أي عدد من المستقبلات، يمكـن 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 جـدا 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 تعبـر عـن علاقة بين كميات الحرارة المكتسبة أو المفقودة لعدد مـن المـستقبلات الحراريـة ودرجة حرارة هذه المستقبلات عندما تحمل مادة التشغيل خلال أي عملية عكـسية أو لا عكسية .

ونعتبر الكميات Q أو $d'Q$ موجبة عندما تفقد من المستقبلات وفـي معادلـة التباين نعتبر درجة حرارة المستقبلات فقط . وفيما يلي سنعطي ثلاثة أمثلة لتبـاين 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 جـدا لا تـستلزم وجـود 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 . وكمثل 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 درجتى 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 كتابـة تبـاين كلاسيوس للدورتين كما يلي :

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

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

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

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 درجـة حرارتها عند هذه النقطة .

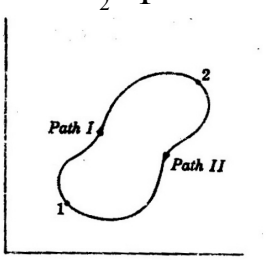
ومجموع جميع هذه الكميات مساويا للصفر :

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

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 علـى طول المسار الأولI 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 . خـارج القـسمة هـو التفاضـل المضبوط dS ونص هذه الحقيقة هو القانون الثـاني للـديناميكا الحراريـة، كمـا بالمعادلة التالية:

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

ووحدات الإنتروبي يعبر عنها جول/درجة كلفن في النظام متر – كيلو جـرام ثانية في النظام الهندسي ووحدات أخرى عامة هي سعر / درجـة كلفـن ويجـب 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 ، تتطلـب فقـط الفرق في الإنتروبي ومن الملائم أن نعتبر الإنتروبي لبعض المواد مساويا للـصفر لبعض الحالات التي يمكن الرجوع إليها . وله قيمة عددية لأي حالة أخرى .

وعند إعداد جداول البخار نعتبر الإنتروبي للماء مساويا صفرا عنـدما يكـون سائل في درجة الصفر المئوي عند ضغط جوي واحد . وقيم الإنتروبـي للبخـار والسائل مجدولة في قوائم لمدى واسع من درجات الحرارة والضغط .

(٣) الإنتروبي لمجموعة في حالة اتزان هي دالة لحالة المجموعة فقط ولا تعتمـد على تاريخ المجموعة ؛ ذلك يمكن التعبير عن الإنتروبي كدالـة لاحـداثيات الديناميكا الحرارية للمجموعة مثل:الضغط ودرجـة الحـرارة،أو الـضغط والحجم .

(٤) يمكن حساب التغير في الإنتروبي (١٣) للعمليات العكسية فقط ، ومع ذلـك أي عملية عكسين بين نفس حالتي النهاية يمكن استعمالها ، لأن التغيير فـي 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 اللا عكسية . 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 :

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

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 .

obeikandl.com

وكمثل عام للعملية الحرارية العكسية هو التغير في الحالة عند ثبوت الـضغط ودرجة الحرارة . لإجراء التغير عكسيا ، نضع المجموعة على مـستقبل حـراري عند درجة حرارة أكبر بقليل من درجة حرارة الاتزان عند الضغط المعطى .

لذلك يحدث التغير في الحالة ببطء وفي جميع مراحل العملية تكون المجموعـة عند درجة حرارة الاتزان T . الحرارة الممتصة q_T بواسطة المجموعة لكل مـول أو لوحدة الكتل تكون مساوية لحرارة التحول l ، والتغير في الإنتروبـي النـوعي يكون كما يلي :

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

وفي معظم العمليات ، امتصاص الحرارة العكسي يكون مصحوبا بتغيـر فـي درجة الحرارة ، وحساب التغير المناظر في الإنتروبي يتطلب إيجاد قيمة التكامـل $d'q/T$.

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 الحالـة ، 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: $d'q = c_p dTp,$

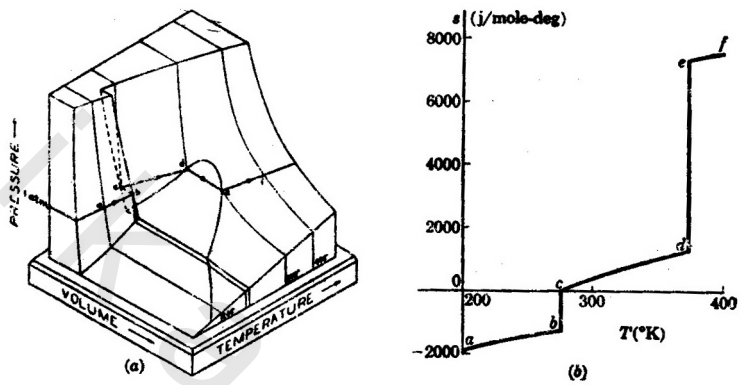
$$(s_2 - s_1)_v = \int_{T_2}^{T_1} c_p \frac{dT_p}{T} \qquad (19)$$

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 هـذه العمليـة تكون لا عكسية ، حيث يوجد فرق كبير في درجة الحرارة بين أجزاء المجموعـة وبين المجموعة والمستقبل .

ونفس النتيجة يمكن الحصول عليها عكسيا بمساعدة عدد كبير من المـستقبلات الحرارية كما ذكرنا من قبل . خلال إجراء كل مرحلة من العملية بهذه الطريقـة ، 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 الانصهار 273°K أثناء هذه العملية تكون الزيادة في الإنتروبي .

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

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

(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 للـصفر في الحالة السائلة عند درجة 273°K وتحت ضغط جوي واحد . وبالنسبة إلى هذه الحالة فالإنتروبي النوعي للسائل المشبع عند 373°K وواحد ضـغط جـوي هـو ١٣١٠ جول / كجم – درجة وللبخار المشبع عند نفس الحـرارة والـضغط هـو ١٣١٠ + ٦٠٦٠ = ٧٣٧٠ جول كجم/درجة .

وللبخار المحمض عند 400°K وواحد ضغط جـوي هـو 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 جـوي هـو –١٢٣٠ – ٦٥١ = – ١٨٣ جول/كجم/درجة وهذه الأرقام تقريبية ، لأننا أهملنا التغير فـي الـسعة الحراريـة النوعية بارتفاع درجة الحرارة .

٤ – تغيرات الإنتروبي في العمليات اللا عكسية:

والآن سنحسب التغير في الإنتروبي لمجموعة خلال عملية لا عكـسية . لـذا 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 فقـد للحـرارة بواسطة المجموعة ، ويكون التكامل $\int(d'Q/T)$ مساويا لصفر . وهذا لا يعنـي أن التغير في الإنتروبي للمجموعة يكون صفرا .

وذلك لأن التغير في الإنتروبي للمجموعة يكون $\int(d'Q/T)$ مـساويا للتكامـل للعمليات العكسية فقط ، إلا أن انسياب الحرارة خلال فـرق صـغير فـي درجـة 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 جـرام من الماء عند 373°K (100°C) بكيلو جرام من المـاء عنـد 273°K (صـفر مئوي).

وإذا أهمل التغير الصغير في السعة الحرارية النوعيـة ، فالمبـادئ الـسعرية توضح أن درجة الاتزان النهائي هي 323°K (50°C) . سنصل إلى نفس الحالـة 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 لانهـائي مـن المستقبلات الحرارية بين درجتي حرارة 273°K و 373°K . نُـسخن المـاء ذو درجة الحرارة 273°K عكسيا ، مستخدمين المـستقبلات التـي بـين 323°K, 273°K .

ونبرد الماء ذا الحرارة 373°K بنفس الطريقة ؛ لذلك يكون لدينا ٢ كجم مـن الماء عند درجة حرارة 323°K وجميع العمليات المستخدمة عكسية . والزيادة في الإنتروبي عند تسخين واحد كيلو جرام من الماء عند 273°K إلى323°K تكـون كما يلي :

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

والزيادة في الإنتروبي عند تبريد واحد كيلو جرام ماء مـن 373° إلـى323°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 الداخليـة إلى طاقة ميكانيكية .

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

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

بينما يمكننا تشغيل آلة بين المستقبلين الأصلين ، الماء البارد والساخن آخـذين حرارة من إحداهما وقاذفين حرارة للآخر، ومحولين جزءا من الحرارة إلى شـغل ميكانيكية، عندما يعود المستقبل إلى نفس درجة الحرارة يتعذر اسـترداد الـشيء المفقود .

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

5 – 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 الـضغط ودرجـة الحرارة . ولقد بينا أن الزيادة في الإنتروبي لمجموعة معزولة في أي عملية طبيعية هي نتيجة ضرورية من القانون الثاني للديناميكا الحرارية .

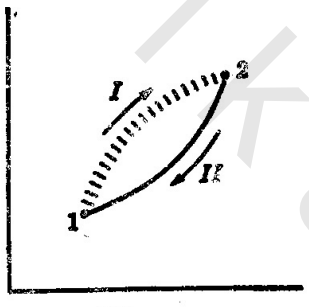
ونعلم من الميكانيكا أن الطاقة والعزم الزاوي كلها تخضع لقانون حفظ الطاقة . بينما الإنتروبي لا يحفظ إلا في العمليات العكسية، وهذه الخاصية غير المألوفة لدالة الإنتروبي هي أحد أسباب الغموض الذي يحيط بمبدأ الإنتروبي .

فعند مزج كأس من الماء الساخن بآخر من الماء البـارد ، تكـون الحـرارة 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 الزيـادة 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 الإنتروبـي . والقـانون الأول للديناميكا الحرارية ينص على أن الطاقة لا تفنى ولكنها تـستحدث . بينمـا القانون الثاني ينص على أن الإنتروبي لا يفنى ولكنه يستحدث.



وكما في الشكل – يمثل حدوث عملية طبيعيـة لا عكسية لمجموعة معزولة . كنتيجة لهذه العمليـة تتحرك المجموعة من حالة اتزان ممثلة بالنقطة (١) إلى حالة اتزان أخرى ممثلة بالنقطـة (٢) والخـط المستمر يمثل عملية عكسية ، تتطلب تبادل الطاقـة بحرارة ومستقبلات شغل والتي بواسـطتها تعـود المجموعة مـن الحالـة (٢) إلـى الحالـة (١) . والعمليتان (١) و (٢) يكوننا دورة . الدورة ككل تكون لا عكـسية لأن الجـزء 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 المجموعـة معزولـة فـي العمليـة 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 العكسـية فقط ، حيث إن المسار II عكسي فيكون التكامل الثاني يساوي: $S_1 - S_2$ ، أي أن: $S_1 S_1 < 0$ أو $S_1 > S_1$.

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

والزيادة دائما تكون أكبر من النقص . والإنتروبي لمجموعة غيـر معزولـة يمكن أن يزداد أو ينقص معتمدا عما إذا كانت الحرارة مكتسبة أو مفقودة منـه، 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 .

* * *

obeikandl.com

الأســـــــــئلة

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

٢ – مقاوم مقاومته ٢٠ أوم معزول حراريا مر به تيار ١٠ أمبيـر ، لمـدة ثانيـة واحدة، فإذا كانت درجة حرارته الابتدائية 10°C وكانت كتلته 5 جم وسـعته الحرارية النوعية ٨٥٠ درجة كيلو جرام / جول . أوجد كل مـن : (a) مـا التغير في إنتروبي المقاوم ؟ (b) ما التغير في الإنتروبي للجو المحيط ؟

٣ – سخن واحد كيلو جرام من الماء بواسطة ملـف كهربـائي مـن 20°C إلـى 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 المـاء 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 الـسائل عنـد درجة حرارة T_2 وكان الخليط معزول حراريا . برهن على أن التغيـر فـي الإنتروبي في الجو المحيط هو: $2mc_p \ln \frac{(T_1+T_2)/2}{\sqrt{T_1T_2}}$ ثم برهن علـى أن هذه الكمية تكون موجبة .

٦ – سخن واحد كيلو جرام من الماء عند درجة الصفر المئوي بواسـطة مـستقبل حراري عند 100°C . وعندما تصل حرارة الماء 100°C ماذا يكون التغيـر 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 مـاذا يكـون التغيـر فـي الإنتروبي للجو المحيط ؟

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

obeikandl.com

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 × 10^5 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_2،T_1 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 $C_p (T_1 + T_2 - 2T_f)$.

* * *