

القانون الثاني: الزيادة في الإنتروبي

The Second Law: The Increase in Entropy

حينما كنت أ حاضر في الشيرموديناميك لطلاب الكيمياء لمرحلة البكالوريوس ، كنت أبدأ بالقول إنه ليس ثمة قانون علمي أسهم في تحرير روح الإنسان أكثر من القانون الثاني للشيرموديناميك. ولدي أمل أن تروا من خلال هذا الفصل لماذا كانت هذه هي رؤيتي ، بل أمل أكبر في أن توافقوني على ذلك.

يحظى القانون الثاني بسمعة أنه مبهم ، وكذلك بسمعة رديئة من حيث إنه صعب جداً ، وبأنه كاشف دقيق لمدى المعرفة العلمية. وقد اشتهر الروائي والكيميائي السابق سي بي سنو C. P. Snow دون ريب ، من تأكيده في روايته "*The Two Cultures*"* ، إن عدم معرفة القانون الثاني للشيرموديناميك يعد مكافئاً لعدم قراءة ولو رواية واحدة من روايات شكسبير. ومع أنه توجد لدي في الحقيقة شكوك جادة حول ما إذا كان سنو نفسه قد فهم القانون الثاني ، فإنني أتفق وإياه في هذه العاطفة الجياشة إزاء هذا القانون. فللقانون الثاني أهمية مركزية لكافة العلوم ، ومن ثم لفهمنا للكون ، فهذا القانون هو الذي يضع الأسس لفهم سبب حدوث *أي* تغيير. وتبعاً لذلك ، فليس هو فقط الذي

يجعلنا نفهم لماذا تتحرك آلة، أو لماذا يحدث تفاعل كيميائي، ولكنه هو أيضاً أساس فهمنا لكل تلك التفاعلات الأخاذة للتفاعلات الكيميائية، وللنشاطات المعرفية والفنية والموسيقية التي عززت حضارتنا.

وكما قد رأينا في القانونين الصفري والأول، فإن صياغة وتفسير القانون التيرموديناميكي، يفضيان بنا إلى تقديم خاصية تيرموديناميكية للنظام: **درجة الحرارة، T** ، **نبعت من القانون الصفري؛ والطاقة الداخلية، U** ، من القانون الأول. وبالمثل فالقانون الثاني يتضمن خاصية تيرموديناميكية أخرى هي الإنتروبي (رمزها S). ولكي نجعل أفكارنا على دعائم ثابتة منذ البداية، فسيكون مسانداً لنا طوال هذا الفصل أن نأخذ في حسابنا أنه في الوقت الذي كانت فيه U مقياساً لكمية الطاقة التي يحوزها النظام، فإن S هي مقياس **لجودة كفاءة** هذه الطاقة؛ فالإنتروبي المنخفض يعني جودة مرتفعة للطاقة، والإنتروبي المرتفع يعني جودة منخفضة لها. وستوسع في هذا التفسير حتى نرى تداعياته في ثنايا هذا الفصل. أما في نهايته - ولكون الخواص T ، و U ، و S قد غدت واضحة - فسنكون قد استكملنا التعرف على مبادئ التيرموديناميك، فالموضوع برمته يعتمد على هذه الخواص الثلاث.

النقطة الأخيرة في مجال حديثنا هذا، والتي ستتخلل كل هذا الفصل، هي أن قوة العلم تتجلى بالتجريد (الاستخلاص). لذلك، ومع أن أي ظاهرة طبيعية يمكن إدراكها من خلال المشاهدة القريبة لنظام محدد ومتماسك، فإن مجالات تطبيقاتها تتسع عبر التعبير عنها بكلمات مجردة. وبالتأكيد، سنرى في فصلنا هذا أنه مع أن القانون الثاني كان قد بُني من خلال الملاحظات على حقيقة عمليات سبك حديد الآلات البخارية بما هب ودب، فإنه حينما يعبر عنه بشكل تجريدي، يكون صالحاً لكل أنواع التغيرات. ويمكن التعبير عن ذلك بطريقة أخرى من خلال القول: **إن الآلة البخارية تتأبط طبيعة أيّ تغيير بغض النظر عن ماهية الأساس المتماسك (أو سبك الحديد) الذي**

يقوم عليه هذا التغيير. إن كل نشاطاتنا، من هضمٍ للطعام إلى إبداعٍ في فن من الفنون، هي في لبها مأسورة بروح العملية التي تجري في الآلة البخارية. فما هي هذه الآلة؟

ما الآلة البخارية، في شكلها الواقعي وليس المجرد، إلا واحدة من المشغولات الحديدية، فهي تتضمن غلاية وصمامات ومواسير (أنابيب) ومكابس. إلا أن روح الآلة البخارية، إلى حدٍ ما، أبسط من ذلك: حيث إنها تتكون من مصدر طاقة حار (أي أن درجة الحرارة مرتفعة)، ومن تصميم يحوّل الحرارة إلى شغل (مكبس أو تربينه)، ومُصرّف بارد (بالوعة باردة) يتم فيه التخلص من أي حرارة فائضة. وهذا المتطلب الأخير، أي المُصرّف البارد، لا يمكن عادةً إدراك المقصود به بصورة مباشرة، فهو قد لا يكون سوى ما هو محيطٌ مباشرةً بالآلة، وليس تصميمياً خاصاً لهذا الغرض.

كان الفرنسيون في بدايات القرن التاسع عشر الميلادي، يشاهدون عبر القنال ما تقوم به إنجلترا من صناعة، وغدوا حاسدين لما تتمتع به من كفاءة متزايدة في استخدامها لمواردها الوفيرة من الفحم، لضخ المياه التي تغمر مناجمها، ولتسيير مصانعها الناشئة. وفي تلك الأثناء طمح مهندس فرنسي شاب أن يقدم خدمة لاقتصاد وجيش بلاده، وذلك من خلال وضع الحلول لمشكلة محدودية كفاءة الآلة البخارية.

هذا الشاب يدعى سادي كارنوت Sadi Carnot الذي ولد عام 1796م وتوفي عام 1832م. كانت المعرفة الرائجة آنئذٍ تبحث عن كفاءة أعلى من خلال اختيار مادة أخرى غير البخار، كالهواء مثلاً، تؤدي الشغل، وإلا الاستمرار في مخاطر العمل عند ظروف الضغوط العالية. وقد اعتمد كارنوت على الفكرة السائدة في ذلك الحين التي ترى أن الحرارة هي مائع غير قابل للوزن، ينجز شغلاً من خلال جريانه من المكان الساخن إلى البارد، تماماً كما يدير الماء أثناء هبوطه النواعير (الطواحين المائية). ومع أن نموذجها كان خاطئاً، إلا أنه نجح في الوصول إلى نتيجة مذهلة مفادها أن الشغل المنجز من الآلة البخارية لا يعتمد البتة على نوعية المادة المستخدمة، وإنما فقط على درجتي

حرارة المصدر الساخن الذي يمدنا بالحرارة، وبالوعدة الباردة التي يتم عندها تصريف الحرارة الزائدة.

تُعرّف "كفاءة" efficiency الآلة البخارية - وعموماً الآلة الحرارية - على أنها نسبة الشغل المنجز إلى الحرارة الممتصة. ولذلك، فلو تم تحويل كل الحرارة إلى شغل فإن الكفاءة ستساوي 1 (100%)، ولو لم يتم تحويل إلا نصف الطاقة المعطاة إلى شغل، بحيث يتم طرح النصف الباقي في المحيط، فإن الكفاءة ستساوي 0.5 (50%). ولقد تمكن كارنوت من اشتقاق المعادلة الآتية للكفاءة القصوى لمحرك يعمل بين درجتي حرارة المصدر الساخن T_{source} والمصرف البارد T_{sink} :

الكفاءة = 1 - درجة الحرارة المطلقة للمصرف / درجة الحرارة المطلقة للمصدر

$$\text{Efficiency} = 1 - T_{\text{sink}}/T_{\text{source}}$$

تنطبق هذه المعادلة ذات البساطة الواضحة على أي آلة ثيرموديناميكية حرارية كاملة بغض النظر عن كيفية تصميمها. وتحسب لنا الكفاءة النظرية القصوى، ولن تؤدي أي أعمال إصلاحية في التصميم المعقد للآلة، إلى إحداث أي زيادة في كفاءتها الحقيقية فوق هذه الحد.

لنفترض، على سبيل المثال، أن أحد محطات الطاقة تمد تريناتها ببخار فائق التسخين عند 300°C (573 K)، وتسمح للحرارة الفائضة بالتسرب إلى المحيط عند درجة حرارة 20°C (293 K)، ستكون الكفاءة القصوى 0.46، بمعنى أن 46% فقط من الحرارة التي تم الحصول عليها من حرق الوقود، هي التي يمكن أن تتحول إلى كهرباء، وأنه ليس ثمة إمكانية لأن يؤدي أي تطوير هندسي للتصاميم إلى تجاوز هذه النسبة طالما بقيت درجتا الحرارة عند هذه القيم. إن الطريقة الوحيدة لرفع نسبة التحويل تتأتى إما من خفض درجة حرارة المحيط الذي تتم فيه عملية التصريف للحرارة المهذرة، وهو الأمر الذي لا يمكن تحقيقه من وجهة النظر الاقتصادية، وإما برفع درجة حرارة البخار.

وللحصول على كفاءة تامة، أي 100% فلا بد من أن تكون درجة حرارة المحيط عند الصفر المطلق ($T_{\text{sink}} = 0$) أو أن تكون درجة حرارة البخار ما لا نهاية ($T_{\text{source}} = \infty$)، وهو الأمر غير الوارد من الناحية العملية.

أسس هذا التحليل الذي قدمه كارنوت لخاصية عميقة للآلات الحرارية، ولكن نتيجتها كانت غريبة، بل ودخيلة على التعصبات الهندسية مما جعل تأثيراتها طفيفة في ذلك الوقت، كما هو عادة مصير الأفكار المنطقية التي تنشأ داخل المجتمع، حيث يتم إرسالها إلى ما يشبه منطقة الأعراف لتبقى منتظرة ما يؤول إليه مصيرها. ولكن في وقت متأخر من نفس القرن، وفي وقت كان عمل كارنوت قد لفته النسيان، أضرت النيران من جديد في الاهتمام بمسألة الحرارة، وتسيّد المسرح عملاقان نظرا إلى قضية التغير، وبالذات تحويل الحرارة إلى شغل، من منظور جديد.

العملاق الأول هو ويليام طومسون William Thomson، والذي صار اسمه في الأخير لورد كالفن Lord Kelvin، وقد ولد عام 1824م وتوفي عام 1907م، وهو الذي فكر ملياً في التركيب الجوهري للآلات الحرارية. ففي حين أن العقول الأصغر قد تنظر إلى أن المصدر الحراري هو مربط الفرس في الموضوع، أو ربما المكبس الذي يتحرك صعوداً وهبوطاً بشكل قوي، فإن كالفن - كما سنسميه مع وجود قليل من المفارقة التاريخية - رأى الأمر بشكل مغاير: فقد عرف ما هو خفي عن الأعين على أنه الشيء الذي لا غنى عنه، عادداً أن المصرف البارد - وهو عادة المحيط وليس شيئاً مصمماً - هو مربط الفرس. لقد أدرك كالفن أن إزالة المحيط ستوقف الآلة الحرارية في مساراتها. وحتى نكون دقيقين أكثر، فإن صياغة كالفن Kelvin statement للقانون الثاني للثيرموديناميك الكيميائي هي كالتالي (الشكل رقم 3.1):

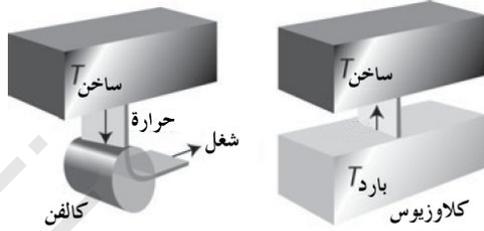
ليس ثمة عملية دائرية يمكن بواسطتها الحصول على حرارة من

مصدر حر وتحويلها بكاملها إلى شغل.

بمعنى آخر، تفرض الطبيعة ضريبة على تحويل الحرارة إلى شغل، فلا بد أن يُدفع للمحيط جزء من الحرارة المأخوذة من مصدرها الساخن. ولا بد من وجود مُصَرَّف بارد حتى ولو وجدنا صعوبة في تحديد المقصود بذلك، وحتى لو لم يكن دائماً جزءاً هندسياً من تصميم الآلة. وحسب هذا المنظور، فإن أبراج التبريد في محطات توليد الطاقة لأكثر أهمية في عمل هذه المحطات من تلك المكونات التي تبدو وكأنها هي التي تسيّر هذه المحطات سواء كانت تلك هي تربيناتها المعقدة أو المفاعل النووي غالي الثمن.

أما العملاق الثاني فهو رودولف كلازيوس Rudolph Clausius، ولد عام ١٨٢٢م وتوفي عام ١٨٨٨م، وكان يعمل في برلين، فقد فكر ملياً في عملية أبسط، وهي تدفق الحرارة بين جسمين مختلفين في درجة الحرارة. فهو يدرك الظاهرة المألوفة في أن الحرارة تنساب بصورة تلقائية من الجسم الأعلى درجة حرارة إلى الجسم الأقل درجة حرارة. إن كلمة "تلقائي spontaneous" هي واحدة من الكلمات الشائعة التي سطا عليها العلم وأضفى عليها معنى أكثر تحديداً ودقة. تعني كلمة **تلقائي spontaneous**، في علم التيرموديناميك، أن حدوث انتقال، أو مسيرة، أو تغير، لا يتطلب إنجاز أي شكل من أشكال الشغل. وبشكل عام، فكلما **تلقائي spontaneous** تعني "طبيعي". وخلافاً للغة اليومية، فإن كلمة تلقائي لا تتضمن معنى يدل على السرعة: **إنها لا تعني "سريع"**. كلمة "تلقائي في التيرموديناميك توحى بوجود ميل أو **قابلية tendency** لدى التغير لأن يحدث ويأخذ مجراه. ومع أن بعض التغيرات التلقائية سريعة الحدوث (تمدد الغاز على سبيل المثال)، فإن البعض الآخر بطيء إلى حد تكاد تكون سرعة حدوثه غير قابلة للقياس (تحول الألماس إلى جرافيت على سبيل المثال). والتلقائية عبارة عن مصطلح تيرموديناميكي يدل على ميل وقابلية العملية للحدوث، وليس بالضرورة على جعلها واقعة فعلياً. وتجدر الإشارة إلى أن علم التيرموديناميك لا يظل صامتاً إزاء السرعة بل أبكماً. عند كلازيوس، ثمة ميل لدى الطاقة لأن تنساب

كحرارة من حيث تكون درجة الحرارة مرتفعة إلى حيث تكون منخفضة، غير أنه يمكن اعتراض هذه التلقائية أو كبحها إذا ما وضع في مسارها عازل.



() () (,)

ثم إن كلازيوس مضى قدماً ليدرك أن العملية المعاكسة، أي انتقال الحرارة من نظام بارد إلى نظام ساخن - أي من نظام درجة حرارته منخفضة إلى نظام درجة حرارته مرتفعة - هذا الانتقال غير تلقائي. وبهذا أدرك وجود عدم تماثل في الطبيعة: مع أن لدى الحرارة ميل للانتقال من الساخن إلى البارد فإن العكس غير تلقائي. وبهذا صاغ العبارة البديهية الآتية والتي تعرف بصياغة كلازيوس للقانون الثاني للثيرموديناميك (الشكل رقم ٣.١):

لا تنتقل الحرارة من جسم منخفض في درجة الحرارة إلى جسم مرتفع في درجة الحرارة دون أن يصاحب ذلك تغييراً ما في مكان ما.

وبكلمات أخرى، يمكن نقل الحرارة في الاتجاه "الخطأ"، أي غير التلقائي، غير أن ذلك يتطلب شغلاً. وهذا في الواقع ما نعاينه يومياً: فتبريد الثلاجة refrigerator لمحتوياتها، هو في الحقيقة نقل للحرارة من مكان بارد هو الثلاجة إلى مكان ساخن هو المحيط الخارجي، ولكن لم يكن لهذه العملية أن تحدث لو لم يتم إنجاز شغل، هذا

الشغل يتحقق من خلال وصل الثلاجة بمصدر للطاقة، والتغير النهائي هو حرق الوقود الذي يحدث عادة في مكان قصي عن الثلاجة، وهذا المكان هو الذي توجد فيه محطات توليد الطاقة الكهربائية*.

كلتا الصياغتين للقانون الثاني من قبل كالفن وكلازيوس ليستا إلا تلخيصاً لملاحظات حيّة. لم يسبق وأن بنى أحد آلة حرارية دون وجود مصرف بارد، حتى ولو أنه لم يتم إدراك أن المصرف موجود أصلاً، وهو الجو المحيط بالآلة. كما أنه لم يلحظ أبداً جسم بارد يغدو تلقائياً أسخن من محيطه. وبهذا فإن صياغتهما ليستا في الحقيقة إلا قوانين طبيعية بالمعنى الذي يجعلني استخدم المصطلح كتلخيص لملاحظات عديدة. ولكن هل القانون الثاني واحد أم اثنان؟ لماذا مثلاً لا نقول إن صياغة كالفن هي القانون الثاني، وصياغة كلازيوس هي القانون الثالث؟

الجواب هو أن الصياغتين متكافئتان منطقياً. بمعنى أن صياغة كالفن تتضمن صياغة كلازيوس، وصياغة كلازيوس تتضمن هي الأخرى صياغة كالفن. وسأفصل الآن جانبي هذا التكافؤ بين الصياغتين.

تخيل أولاً أنه تم وصل آلتين ببعضهما (الشكل رقم ٣.٢)، والآلتان تشتركان بمصدر ساخن واحد. وليس للآلة A مصرف بارد، بينما تمتلك الآلة B مصرفاً بارداً. نستخدم الآلة A لتسيير الآلة B. نشغل الآن الآلة A، وسنفترض للحظة، وخلافاً لصياغة كالفن، أن الحرارة التي يأخذها A من المصدر الساخن تتحول بكاملها إلى شغل. هذا الشغل يستهلك لنقل الحرارة من المصرف البارد للآلة B إلى المصرف الساخن الذي تشترك به الآلتان. النتيجة هي استعادة المصرف الساخن لطاقته التي

"refrigerator"

" "

*

"freezer"

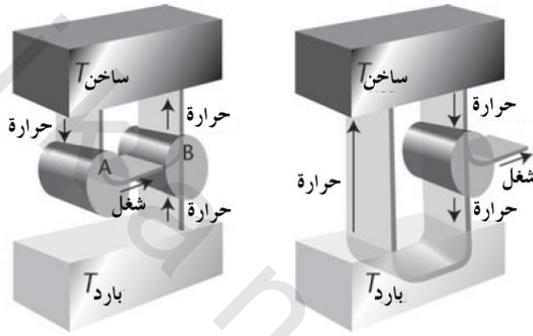
" "

" "

" "

() .

أخذت منه ، إضافة إلى أي مقدار من الطاقة قد تكون الآلة B قد قدمته من مصرفها البارد. أي أن محصلة ما حدث ، هو انتقال الحرارة من البارد إلى الساخن دونما حدوث تغيير ما في مكان آخر ، وهو ما يخالف صياغة كلازيوس. وبهذا نجد أنه متى ما وجد أن صياغة كالفن خاطئة فإن صياغة كلازيوس ستكون هي الأخرى كذلك.



(,) .

لننظر الآن إلى تداعيات إخفاق أو سقوط صياغة كلازيوس. نبني آلة بمصدر ساخن ومصرف بارد ، ونشغل الآلة للحصول على شغل منها. في العملية سنتخلص من مقداراً من الحرارة ونضعها في المصرف البارد. وكجزء من التصميم ، فثمة ترتيب معين يتم عبره ، إعادة الحرارة التي تم التخلص منها في المصرف البارد إلى المصدر الحار ، وذلك بالطبع خلافاً لما تقتضيه صياغة كلازيوس. وبهذه تكون محصلة ما جرى هو تحويل الحرارة إلى شغل دونما حدوث تغيير ما في مكان آخر ، إذ ليس ثمة محصلة تغيير في المصرف البارد ، وهذا بالطبع يخالف ما تقتضيه صياغة كالفن. وبهذا نجد أنه متى ما وجد أن صياغة كلازيوس خاطئة فإن صياغة كالفن ستكون هي الأخرى كذلك.

مما سبق يتبين لنا أن دحض أي من الصياغتين يتضمن دحض الأخرى، ومن ثم فمنطقياً تكون الصياغتان متكافئتين، وتعامل مع أيٍّ منهما على أنها صياغة فينومولوجية phenomenological (ظاهراتية تعتمد على المشاهدة) مكافئة للقانون الثاني للثيرموديناميك.

ثمة موضوع جانبي مثير وهو أن النقاش حتى الآن يمكننا من وضع تدرّج حراري يستند بشكل أساسي على المشاهدات الميكانيكية، أي على فكرة ثيرموترينبي من مجرد أثقال وحبال وبكرات. لعلك تتذكر أن القانون الصفري تضمن وجود خاصية أسمينها درجة الحرارة، ولكنها بمعزل عن التدرّجات الافتراضية لكل من سيلزيوس وفهرنهايت، كما أنه تضمن إشارة إلى وجود تدرّج أساسه علم الثيرموديناميك، ومع هذا فقد ظل التعريف معلقاً. لقد أدرك كالفن أن بإمكانه تعريف تدرّج لدرجة الحرارة بدلالة الشغل وباستخدام معادلة كارنوت لكفاءة الآلة الحرارية.

سنرمز بالرمز ε (الحرف اليوناني إبسلون) لكفاءة آلة حرارية كاملة، وهي حاصل قسمة الشغل المنجز على الحرارة الممتصة. ويمكن قياس الشغل المنجز من الآلة بمعرفة المسافة التي ارتفعها ثقل مرفوع إلى الأعلى، تماماً كما قد رأينا أثناء مناقشة القانون الأول. كما يمكن قياس الحرارة الممتصة، على الأقل من الناحية المبدئية، من قياس سقوط الثقل. ولذلك، وكما رأينا في الفصل الثاني، فإنه يمكن قياس انتقال الطاقة كحرارة من ملاحظة مقدار الشغل الذي يجب إنجازه لتحقيق تغيير محدد في حالة النظام في إناء غير منفذ للحرارة، أي إناء مكظوم (أديباتي)، ومن ثم قياس الشغل الذي ينبغي إنجازه لنفس الغرض، ولكن في إناء منفذ للحرارة (دياثيرمي)، ويمثل الفرق بينهما الحرارة المنتقلة في العملية الثانية. ولذلك، ومن الناحية المبدئية، يمكن قياس كفاءة الآلة الحرارية من مجرد ملاحظة ارتفاع الثقل وسقوطه في سلسلة من التجارب.

نستطيع إعادة كتابة معادلة كارنوت لحساب كفاءة الآلة مرة ثانية مستخدمين الرمز ε الدال على الكفاءة لتكون:

الكفاءة = $1 - (درجة الحرارة المطلقة للمصرف / درجة الحرارة المطلقة للمصدر)$

$$\varepsilon = 1 - T_{\text{sink}}/T_{\text{source}}$$

ومنها فإن:

درجة الحرارة المطلقة للمصرف = $(1 - \text{الكفاءة}) \times$ درجة الحرارة المطلقة للمصدر

$$T_{\text{sink}} = (1 - \varepsilon) T_{\text{source}}$$

أي أن قياس درجة حرارة المصرف البارد، لا يتطلب منا سوى استعمال أنقالنا لقياس كفاءة الآلة (ε). فلو وجدنا مثلاً أن:

$$= 0.240\varepsilon$$

فهذا يعني أن درجة حرارة المصرف البارد لا بد وأن تساوي:

$$T_{\text{sink}} = 0.760 \times T_{\text{source}}$$

ما زالت درجة الحرارة المطلقة للمصدر T_{source} حتى الآن متروكة دون تحديد لماهيتها. ولحل هذه الإشكالية فإنه يمكننا اختيار نظام معين، شريطة أن يكون هذا النظام قابلاً لأن نختاره، ونعيد تكوينه مرات ومرات دون حدوث أي تغيير في أي من خواصه في كل مرة من هذه المرات، (يطلق على النظام الذي من هذا النوع، اسم "النظام عالي القابلية للاستعادة highly reproducible system"). أي أنه نظام مضمون في عدم تغيير خواصه، وموثوق به، لا أن يكون إبط فنهزهايت!! (لعلك تتذكر من الفصل الأول أننا قلنا إن فنهزهايت اختار الدرجة 100° لثيرمومتره لتمثل درجة حرارة جسمه هو شخصياً). بعد أن نختار هذا النظام نقرر أن درجة حرارته ذات قيمة معينة، ثم نستعمل هذا النظام على أنه هو المصدر الحراري للآلة. إن النظام المكوّن من الماء السائل النقي الموجود، وبشكل متزامن، في حالة توازن مع كلٍ من بخاره وجليده هو

مثال ممتاز للنظام المنشود. وهذا ما يعرف باسم **النقطة الثلاثية triple point** وهي التي توجد عندها المادة، وفي الوقت نفسه، صلبةً وسائلةً وغازيةً، بحالة توازن. يُعرّف هذا النظام (الماء الموجود بحالاته الثلاث) بأن درجة حرارته تساوي بالتمام 273.16 K. إن النقطة الثلاثية للماء هي خاصية ثابتة له: لا تتأثر المقطة الثلاثية بأي تغير يحدث في المحيط الخارجي، كالضغط، ولذلك فهي قابلة لأن تقاس مرات ومرات وتكون النتيجة هي نفسها دائماً، أي أنها عالية القابلية للاستعادة **highly reproducible**. الآن نعود إلى مثالنا. إذا ما نحن قسنا، وعبر سلسلة من المشاهدات للأثقال الساقطة، إذا ما قسنا كفاءة الآلة الحرارية، التي درجة حرارة مصدرها الساخن هي النقطة الثلاثية للماء، ووجدنا إثر هذه القياسات أن $\epsilon = 0.240$ فنسكون قادرين على أن نستنتج أن درجة حرارة المصرف البارد لا بد وأنها كانت:

$$0.760 \times 273.16 \text{ K} = 208 \text{ K}$$

أي 65°C -. إن خيار النقطة الثلاثية للماء لتحديد تدرّج كالفن هو برتمته خيار افتراضي، ولكنه يتميز بإمكانية تكراره من قبل كائن من كانن وفي أي مكان في هذه المجرة. دون أيّ غموض أو التباس، وذلك بسبب أن خواص الماء تبقى هي نفسها في كل مكان، دونما الحاجة لعمل ضبط لأي عامل من العوامل.

وفي الوقت الراهن صار تدرّج سيلزيوس يُعرّف بدلالة تدرّج ذي أساس ثيرموديناميكي أعمق وذلك بمجرد أن نطرح منه مقداراً محدداً بدقة، وهو 273.16 K من درجة كالفن. واعتماداً على هذا وجد أن الماء، عند الضغط الجوي، يتجمد عند 273 K (ولكي نكون دقيقين أكثر، نقول إنه يتجمد عند أدنى من النقطة الثلاثية بمقدار 0.01 K تقريباً)، وهذه تعادل 0°C ، وأنه يغلي عند 373 K، وهذه تعادل 100°C . ولكن هاتين الدرجتين لم تعودا "تعريفين" كما كان عهدهما حينما اقترح سيلزيوس تدرّجه سنة 1742م، بل صار من اللازم أن تقاسا تجريبياً. وما زالت القيم الدقيقة لهما مفتوحة

للتقاش والباب لقياسهما بدقة مفتوحاً على مصراعيه ، غير أن القيم التي يمكن الوثوق بها يبدو أنها :

$$\bullet \text{ K } 273.152518 (+0.002518^{\circ}\text{C}) \text{ لدرجة تجمد الماء القياسية.}$$

$$\bullet \text{ K } 373.124 (99.974^{\circ}\text{C}) \text{ لدرجة غليان الماء القياسية.}$$

وأخيراً يُحسن التنويه إلى أن درجة الحرارة التيرموديناميكية تُدعى بين آونة وأخرى باسم "درجة حرارة الغاز الكامل perfect gas temperature". هذا الاسم الأخير أتى من خلال التعبير عن درجة الحرارة بدلالة خواص الغاز الكامل ، وهو غاز افتراضي تنعدم بين جسيماته قوى التعامل أي قوى التجاذب والتنافر. ولقد انكشف أن درجة حرارة الغاز الكامل ، هي نفسها درجة الحرارة التيرموديناميكية*.

والآن نبحث عن صياغة بديلة للقانون الثاني ، وذلك بغية للفائدة ، لا سعياً وراء البهرجة الزائفة. إن التحدي الذي يواجهنا هنا هو إيجاد صياغة محكمة ، وجامعة مانعة ، تدمج لنا صياغتي كالفن وكلازيوس معاً. ولإجراء ذلك نسير على خطى كلازيوس ، لنقدم دالة تيرموديناميكية جديدة. هذه الخاصية هي **الإنتروبي entropy** ، ويرمز لها بالحرف S. بالنسبة لكلمة "الإنتروبي" نفسها ، فإننا لا نستفيد عملياً من معرفة أن أصلها وتاريخها ، (أي معرفة إتمولوجيتها) ، يعود إلى اليونانية ، وأنها تعني "بحالة انعطاف in turning" ؛ أما اختيار الحرف S ، والذي يوحي شكله ، مصادفةً ، بالانعطاف ، فقد اعتمد فقط لأنه حرف لم يستعمل في ذلك الوقت لخاصية تيرموديناميكية أخرى ، ولأنه مناسب لقربه من أحرف الهجاء الإنجليزية الأخيرة ، فهو جازاً للحروف P و Q و R و T و U و W التي كانت كلها قد أُنيطت بها مهام أخرى في مجال هذا العلم.

* () .ideal gas .

ولأسباب رياضية مقنعة، ولا نريد لها أن تعطلنا عما نحن فيه الآن، عرّف كلازيوس التغير في إنتروبي النظام على أنه ناتج قسمة الطاقة المنتقلة كحرارة على درجة الحرارة المطلقة، أو التيرموديناميكية التي تمت عندها عملية الانتقال:

$$\text{التغير في الإنتروبي} = \text{كمية الحرارة المكتسبة عكسياً/درجة الحرارة}$$
$$\text{Change in entropy} = \text{heat supplied reversibly/temperature}$$

لقد أغفلت في الوصف كلمة "بطريقة عكسية"، لأنه من المهم، كما سنرى، أن نتخيل أن انتقال الحرارة يتم في ظل فرق طفيف للغاية في درجة الحرارة بين النظام ومحيطه. وباختصار، فإنه لمن المهم عدم استحداث مناطق اضطراب ذات حركة حرارية. كنا قد أشرنا في بداية هذا الفصل إلى أنه سيتبين لنا أن الإنتروبي هو مقياس "لجودة أو كفاءة" الطاقة المخزونة. وسنرى ما تعنيه كلمة (جودة) رويداً رويداً في طيات هذا الفصل. ومن بداية لقائنا بهذا المفهوم سنعرف الإنتروبي بالعشوائية: إذا كانت المادة والطاقة موزعة بطريقة غير منتظمة، كما في غاز، فالإنتروبي سيكون مرتفعاً؛ وحينما تكون مخزونة بطريقة منتظمة، كما في بلورة، فالإنتروبي سيكون منخفضاً. واضعين عدم الانتظام نصب أعيننا، سنستكشف دلالات معادلة كلازيوس، وسنؤكد أنها تستحق الإشادة من حيث إنها تمكنت من اصطلياد حقيقة أن الإنتروبي هو المقياس لعدم انتظام النظام.

إن المقاربة التي سبق أن استخدمتها في مكان آخر للمساعدة في جعل تعريف كلازيوس للتغير في الإنتروبي يستحق الإشادة، هي العطس في مكتبة يسودها الهدوء، وفي شارع مكتظ يسوده الضجيج. المكتبة مجازاً، هي النظام المنخفضة درجة حرارته، حيث يكون عدم الانتظام في الحركة الحرارية متديناً، والعطسة تمثل انتقال الطاقة الحرارية. العطسة الفجائية في مكتبة هادئة ستمزق السكون شرمزق. أي ستكون هناك زيادة كبيرة في عدم الانتظام، ومن ثم زيادة كبيرة في الإنتروبي. أما الشارع الذي يسوده الضجيج فهو مجازاً، النظام المرتفعة درجة حرارته، حيث يوجد الكثير من الحركة الحرارية؛ ومن ثم فعطسة ماثلة لتلك التي حدثت في المكتبة لن تضفي على الشارع غير نزرٍ ضئيل جداً من

عدم الانتظام: لذا لن تكون هناك سوى زيادة طفيفة في الإنتروبي. وبهذا ففي كل حالة من هاتين الحالتين سيكون معقولاً أن أيّ تغيير في الإنتروبي لا بد وأن يتناسب تناسباً عكسياً مع أس ما لدرجة الحرارة (القوة الأولى، أي T بذاتها كما تبين وثبت، لا T^2 ولا أي شيء آخر أكثر تعقيداً)، بحيث يحدث أكبر تغيير في الإنتروبي كلما كانت درجة الحرارة متدنية. وكذلك فإنه وفي كل من الحالتين ستتناسب الزيادة في عدم الانتظام مع شدة العطسة (التي تمثل كمية الطاقة المنقولة كحرارة)، أو مع أس ما لتلك الكمية (تبيّن وثبت أنها القوة الأولى). وبهذا، فمعادلة كلازيوس تتوافق مع هذا التمثيل، وعلينا أن نُبقي هذه المماثلة نصب أعيننا بقية هذا الفصل حينما نتأمل ونبحث في كيفية تطبيق مفهوم الإنتروبي، وحينما نسعى لإثراء وتعميق تفسيرنا له.

إن أيّ تغيير في الإنتروبي هو نسبة الطاقة (بالجولات) التي نقلت من النظام أو إليه، إلى درجة الحرارة (بالكالفن) التي تم عندها هذا النقل، ولذلك فإن وحدته هي وحدة الجول لكل كالفن ($J K^{-1}$). فإذا غمسننا على سبيل المثال سخاناً قدرته⁽¹⁾ تساوي 1 kW أي كيلووات واحد، في خزان ماء درجة حرارته $20^\circ C$ (293 K)، وشُغّل لمدة عشر ثوانٍ (10 s)، فإننا نزيد إنتروبي الماء بمقدار يساوي $0.34 J K^{-1}$. إن إنتروبي كوب واحد (200 mL) من ماء يغلي - يمكن حسابه بطريقة أعمق من ذلك قليلاً - يفوق بمقدار $200 J K^{-1}$ ما له من إنتروبي لو كانت درجة حرارته هي درجة حرارة الغرفة.

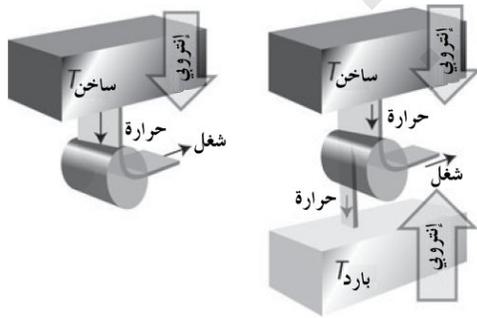
نحن جاهزون الآن للتعبير عن القانون الثاني بدلالة الإنتروبي، وسنبيّن أن صيغة واحدة فقط ستكون قادرة على أن تحتوي صياغتي كالفن وكلازيوس معاً. نبدأ باقتراح أن تكون العبارة الآتية هي نص القانون الثاني وسنسميها صياغة الإنتروبي:

يزداد إنتروبي الكون بحدوث أي تغيير تلقائي

$$\left(\begin{array}{l} 1W = 1 \text{ j s}^{-1} \\ (3600 \text{ s}) \end{array} \right) \quad (W) \quad (1) \\ \left(\begin{array}{l} 1 \text{ kW} \\ \end{array} \right) \quad .($$

الكلمة السحرية هنا هي كلمة **الكون universe**. فهذه الكلمة تعني، كما هو الأمر دوماً في علم الثيرموديناميك، النظام مع محيطه. ولا يوجد أي قيد في أن يحدث نقصان في الإنتروبي، سواء لدى النظام أو لدى محيطه، ما دام أنه يوجد تعويض لذلك النقص في مكان آخر.

وحتى نرى أن "صياغة كالفن" مضمولة في "صياغة الإنتروبي"، سنأخذ بحسابنا التغير في الإنتروبي الذي يحدث في قسيمي آلة حرارية ليس لديها مصرف بارد (الشكل رقم ٣.٣). فحينما تغادر الحرارة المصدر الساخن سيحدث نقص في إنتروبي النظام. وحينما يتم نقل الطاقة إلى المحيط كـشغل، فلن يوجد تغير في الإنتروبي، وذلك لأن التغيرات في الإنتروبي قد حددت بدلالة الحرارة المنقولة، وليس الشغل المعمول. وسنفهم لاحقاً هذه النقطة أكثر حينما نلنتفت إلى الطبيعة الجزيئية للإنتروبي. ولا بد من الانتباه هنا إلى أنه لا توجد أي تغيرات أخرى. ولذلك فالتغير الإجمالي هو نقص في إنتروبي الكون، وهذا مخالف للقانون الثاني. ونتيجة لذلك فإن أي آلة دون مصرف بارد لن تستطيع أن تنجز شغلاً.



(. ()

()

()

(. ()

وحتى نرى أن الآلة التي لديها مصرف بارد تستطيع أن تنجز شغلاً، علينا التفكير بآلة حرارية حقيقية. وكما ذكرنا سابقاً، فإنه كلما غادرت الطاقة المصدر الساخن سيحدث انخفاض في الإنتروبي، في حين أن تحويل جزء من الحرارة إلى شغل لا يحدث تغييراً في الإنتروبي. ولكن إذا لم نحول كل الطاقة إلى شغل، فبإمكاننا التخلص من جزء منها كحرارة في المصرف البارد. وفي هذه الحالة ستحدث زيادة في إنتروبي المصرف البارد، فإذا ما كانت درجة حرارته منخفضة بقدر كافٍ - بمعنى أنها مكتبة هادئة بالقدر المطلوب -، فإنه حتى القدر الطفيف من الحرارة الملقاة في المصرف ستؤدي إلى زيادة في إنتروبي المصرف كافيةً لإلغاء النقص الذي حصل في إنتروبي المصدر الحراري. ولذلك فإنه على وجه الإجمال، يمكن أن تكون ثمة زيادة في إنتروبي الكون، ولكن بشرط وجود مصرفٍ بارد يحدث داخله ما يؤدي إلى إنتاج مساهمة إيجابية. هذا هو السبب الكامن وراء اعتبارنا أن المصرف البارد يُعدّ جزءاً حيوياً من الآلة الحرارية: لا يمكن زيادة الإنتروبي إلا بوجود المصرف البارد، ولا يمكن للآلة أن تنجز شغلاً، ما لم تكن العملية إجمالاً عكسية. إنه ليس غير مُجدٍ وحسب بل أسوأ من ذلك، أن تكون أنت من يحرك الآلة حتى تنجز لك شغلاً!

وهكذا يتبين لنا، مما أوضحناه سابقاً كما نأمل، أن الجزء من الطاقة المسحوب من المصدر الساخن، والذي يجب التخلص منه بإلقائه في المصرف البارد، والذي لا يكون من ثم متاحاً لأن يتحول إلى شغل، هذا الجزء لا يعتمد إلا على درجتي حرارة المصدر والمصرف. بل تبين ما هو أكثر من ذلك، وهو أن أدنى قدر من الطاقة ينبغي

الممكن تخيل حدوثها، فإن التغيير الممكن حدوثه فعلياً *feasible change*، يحدده لنا القانون الأول والطاقة الداخلية. إن العملية الممكن حدوثها فعلياً هي فقط تلك التي تحافظ على ثبات طاقة الكون. ومن بين هذه التغيرات الممكن حدوثها فعلياً، التغيير التلقائي *spontaneous change* الذي يحدده لنا القانون الثاني والإنتروبي: إن العملية الممكن حدوثها فعلياً لا تكون تلقائية إلا إذا كان حدوثها يزيد من إنتروبي الكون.

إنه لمن المثير أن مفهوم الإنتروبي قد أقلق الفيكتوريين* كثيراً. فبإمكانهم فهم حفظ الطاقة، كونهم يستطيعون أن يسلموا أن الله عندما خلق الخليقة قد وهب العالم ما قدره له بطريقة معصومة عن الزلل، أي بالضبط بالقدر الكافي، أي القدر المناسب لكل الأزمان. فماذا عساهم إذن فاعلون مع الإنتروبي الذي يبدو أنه بصورة أو بأخرى يزداد بطريقة يتعذر تجنبها؟ سيقولون: من أين طلع علينا هذا الإنتروبي؟ لماذا ثمة شيء من هبات الله كميته ليست مضبوطة ولا مقدرة بشكل كامل وخالد؟

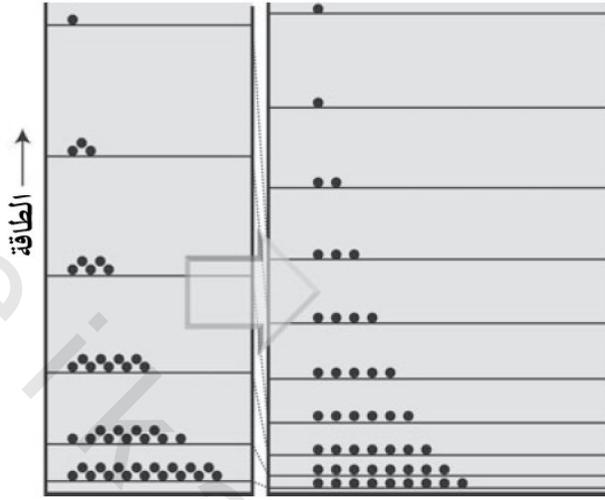
لحل هذه الأمور ولتعميق إدراكنا لمفهوم الإنتروبي يتطلب الأمر منا العودة إلى التفسير الجزئي للإنتروبي، وإلى تفسير الإنتروبي كقياس لعدم الانتظام بصورة من الصور.

آخذين في البال أن الإنتروبي مقياسٌ لعدم الانتظام، حيث يمكن التنبؤ، وإلى حدٍ ما بسهولة، بالتغيّر الذي يحدث له نتيجةً حدوثٍ عددٍ من العمليات، على الرغم

*

من أن حساب القيمة العددية الفعلية، يأخذ من الجهد أكثر مما يحتاجه عرضنا للموضوع هنا. فعلى سبيل المثال، سيؤدي التمدد الأيزوثيرمي (ثابت الدرجة الحرارية) للغاز، إلى توزيع جزيئات هذا الغاز، والطاقة الثابتة لهذه الجزيئات، في حيز أكبر حجماً مما كان قبل التمدد. وتبعاً لذلك سيصبح النظام أقل انتظاماً وترتيباً، ونقصد بذلك تدني إمكانياتنا وفُرصنا لأن نتنبأ تنبؤاً ناجحاً عن مكان وطاقة جزيء بذاته في لحظة معينة، الأمر الذي يترتب عليه زيادة في الإنتروبي.

ويمكن الوصول إلى النتيجة نفسها بطريقة أخرى أكثر تعقيداً، وهي طريقة تعطينا وصفاً أو تصويراً أكثر دقة لما يعنيه، في حقيقة الأمر، "عدم الانتظام أو عدم الترتيب disorder". يتم ذلك من خلال النظر إلى الجزيئات على أنها موزعة على مستويات طاقة تكون مميزةً لجسيمات موجودة في حيز شبيه بصندوق. ويمكن اللجوء إلى ميكانيكا الكم لإجراء الحسابات الخاصة بهذه المستويات المسموح بها. (يُختزل هذا الأمر في نهاية المطاف بحساب أطوال الموجات القائمة standing waves التي يمكن حشرها بين جدارين صلبين، ومن ثم تفسر هذه الأطوال الموجية على أنها الطاقات). ومن ثم فالنتيجة المركزية هنا هي أنه كلما تباعدت الجدران فإن مستويات الطاقة تنهار، وتغدو أقلّ تباعداً (الشكل رقم ٣.٤). وتكون بلايين من مستويات الطاقة هذه مشغولة (مسكونة) بالجزيئات عند درجة حرارة الغرفة، وتوزيع السكان يقدمه لنا توزيع بولتزمان الخاص بدرجة الحرارة تلك. وكلما اتسع الصندوق فإن توزيع بولتزمان ينتشر أو يتناثر على عدد أكبر من المستويات، وستدني احتمالية قدرتنا على تحديد من أيّ مستوى من المستويات أتى جزيء تم اختياره بطريقة عمياء. هذه الرية (الشك أو عدم التأكد) المتزايدة في التحديد الدقيق للمستوى الذي يشغله جزيء ما، هي في حقيقة الأمر، ما نعنيه بقولنا إنه حدث "عدم انتظام disorder" للنظام، وهي أيضاً عبارة عن انعكاس واستجابة لإنتروبي متزايد.



(,)

()

وثمة صورة مماثلة لذلك حينما يتغير الإنتروبي بفعل ارتفاع درجة حرارة الغاز. فالحسابات التيرموديناميكية الكلاسيكية السهلة المعتمدة على تعريف كلازيوس تفضي بنا إلى توقع حدوث زيادة في الإنتروبي بارتفاع درجة الحرارة. ويمكن تفهم هذه الزيادة من المنظور الجزيئي، فارتفاع درجة الحرارة مع ثبات الحجم، يجعل لتوزيع بولتزمان ذيلاً أطول، عاكساً بذلك احتلال الجزيئات لمدىً أوسع من مستويات الطاقة. ومرة أخرى، فإن تدني احتمالية قدرتنا على تحديد من أيّ مستوى من المستويات أتى جزيء تم اختياره بطريقة عمياء، هي انعكاس واستجابة لحدوث زيادة في عدم الانتظام، ومن ثم الإنتروبي مرتفع.

هذه النقطة الأخيرة تجعل الباب مشرعاً للسؤال عن مقدار الإنتروبي عند درجة حرارة الصفر المطلق ($T = 0$). فحسب توزيع بولتزمان فإنه عندما $T = 0$ فلا يحدث احتلال (شغل) إلا للحالة الأدنى (حالة الخمود) للنظام. يعني ذلك أننا قادرون على أن نكون متأكدين تأكيداً قطعياً أن اختيارنا الأعمى سيكون حتماً من حالة الخمود الوحيدة تلك: ومن ثم فلن يتبنا مقدار خردلٍ من ريبة (شك أو عدم تأكيد) في توزيع الطاقة أو في الجزم بأن الإنتروبي يساوي صفراً.

أما التساؤلات الكمية لهذه المسائل (أي كم هو مقدار الإنتروبي؟ وبكم ازداد أو نقص؟) فقد تصدى لها لادويغ بولتزمان Ludwig Boltzmann الذي افترض أنه يمكن حساب ما يسمى *الإنتروبي المطلق absolute entropy* لأي نظام بمعادلة بسيطة للغاية هي:

$$S = k \log W$$

حيث k هو ثابت بولتزمان، ذلك الذي واجهناه سابقاً في الفصل الأول عند الحديث عن العلاقة بين T و β ، وبالتحديد نقصد المعادلة: $\beta = 1/kT$ ، ليظهر لنا هذا الثابت مرة أخرى مؤكداً ببساطة أن التغيرات في الإنتروبي، حينما تحسب بهذه المعادلة، ستكون قيمها العددية هي نفس تلك القيم المحسوبة بواسطة معادلة كلازيوس⁽³⁾. أما الكمية W فذات أهمية أعظم، فهي التي تقيس عدد الطرق التي يمكن أن تترتب بها جزيئات النظام، وتكون طاقتها هي نفسها فيها جميعاً (W)، وهو الحرف الأول من كلمة Weight، ويعني وزن أو ثقل الترتيب). إن تطبيق هذه المعادلة أصعب بكثير من تطبيق معادلة التيرموديناميك الكلاسيكي، وتنتمي حقيقةً إلى حقل التيرموديناميك الإحصائي

()

β

$$\text{change in entropy} = \beta q_{\text{rev}}$$

$$S = \log k$$

الذي هو ليس من بين موضوعات هذا الكتاب. ولكن يغنينا عن ذلك أن نقول إنه يمكن استعمال معادلة بولتزمان لحساب كل من الإنتروبيات المطلقة للمواد، خاصةً تلك البسيطة التركيب كالغازات، ولحساب التغيرات في الإنتروبي المصاحبة لعدة تغيرات، مثل التمدد والتسخين. وفي جميع الأحوال نقول واثقين: إن المعادلات التي تحسب التغيرات في الإنتروبي ما هي إلا صوراً مطابقة، بالتمام والكمال وبالضبط، لتلك المستتجة من تعريف كلازيوس، وإنما لقادرين على أن نثق بأن الإنتروبي الكلاسيكي والإنتروبي الإحصائي هما شيء واحد.

وإنها للملاحظة هامشيّة وذات تاريخ شخصي، أن المعادلة $S = k \log W$ منقوشة على شاهد ضريح بولتزمان، باعتبار أنها أروع ما يمكن نقشه على ضريحه، ومع أنه لم يتم كتابة هذه المعادلة أبداً على نحوٍ بَيِّن (ففضل هذا الأمر يعود إلى ماكس بلانك (Max Plank)، إلا أنه يستحق ثابته حتى وإن لم نستحق نحن ذلك.

ثمّة نقائص عديدة فيما سبق علينا الإقرار بها. فيما أن معادلة كلازيوس لا تفيدنا إلا بمعرفة التغير في الإنتروبي، فإنها تتيح لنا فرصة قياس إنتروبي المادة عند درجة حرارة الغرفة مقارنةً بقيمتها عند الصفر المطلق ($T = 0$). وفي كثير من الحالات تعكس القيمة التي تم حسابها عند درجة حرارة الغرفة، ضمن حدود الخطأ التجريبي، تلك القيمة التي تم حسابها بواسطة معادلة بولتزمان، وذلك باستخدام المعلومات التي تم الحصول عليها عن الجزيئات من الدراسات الطيفية، من مثل أطوال الروابط وزواياها. ولكن يوجد في بعض الحالات تناقض أو تعارض يجعل الإنتروبي التيرموديناميكي الكلاسيكي مختلفاً عن الإحصائي.

سبق لنا أن افترضنا، دون تعليق، أن الحالة الأدنى طاقةً ليست سوى حالة واحدة لاغير؛ حالة خمود واحدة تكون فيها $W = 1$ عند $T = 0$ ، وأن الإنتروبي عند هذه الدرجة يساوي صفرًا. وهذا يعني، حسب اللغة (طريقة التعبير) العملية لميكانيكا

الكم، أننا افترضنا أن الحالة الخاملة كانت "غير متعددة (متكررة) non-degenerate"^(٤).
 إلا أن الحقيقة في بعض الأوضاع ليست هكذا، حيث قد توجد فيه عدة حالات للنظام
 تمثل الحالة الخاملة. وبإمكاننا القول إن الحالات الخاملة لمثل هذه الأنظمة تكون **عالية**
التعدد (التكرار) highly degenerate للحالة الخاملة، وسنرمز للحالات المقابلة لتلك
 الأدنى طاقة بالرمز D. (سأعطي عمّا قليل مثالاً تخيلياً). إذا ما كان هناك عدد من مثل
 هذه الحالات قدره D، فإنه حتى عند الصفر المطلق لن تكون لدينا سوى فرصة واحدة
 في D للتنبؤ عن جواب لسؤال يقول: من أيّ من هذه الحالات المتساوية الطاقة
 degenerate states أتى جزيءٌ تم اختياره بطريقة عمياء؟ ولذلك فثمة عدم انتظام في النظام
 حتى عند الصفر المطلق ($T=0$)، أي أن إنتروبي النظام ليس صفراً. وهذا الإنتروبي، الذي
 هو ليس صفراً، لنظام ذي حالات عديدة متساوية في الطاقة، وذلك عند الصفر المطلق
 ($T=0$)، هذا الإنتروبي يسمى **فضلة (باقي) إنتروبي residual entropy** النظام.

يوفر لنا أول أكسيد الكربون مثالاً سهلاً لفضلة الإنتروبي. فلجزيء أول أكسيد
 الكربون، CO، توزيعٌ للشحنات الكهربائية متجانس بقدر كبير، (باختصار نقول إن
 قطبيته لا تستحق الذكر)، كما يتميز بضالة الفروقات في الطاقة حينما يكون ترتيب
 جزيئاته، وهو بحالته الصلبة بهذا الشكل:



أو بهذا الشكل:



() "degeneracy"

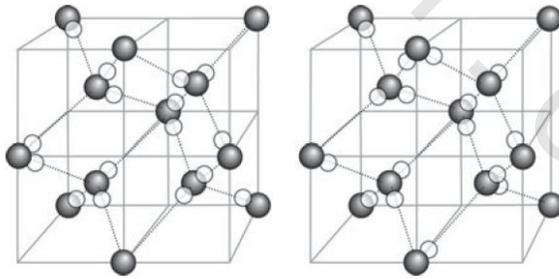
()

أو بأيّ ترتيبٍ آخر عشوائيّ الاتجاه. وبكلمات أخرى نقول إن حالة الخمود لأول أكسيد الكربون الصلب لها من الحالات التي تساويها في الطاقة الشيء الكثير. ولو تمكن كل جزيء من أن يتخذ واحداً من اتجاهين، وكان عدد الجزئيات يساوي N ، فإن $D = 2^N$. ولذلك فإنه حتى ولو لم يكن لدينا سوى غرام واحد فقط من أول أكسيد الكربون الصلب، حيث يكون عدد الجزئيات 2×10^{22} ، فإن هذا التعدد في الحالات المتساوية الطاقة أبعد بكثير من أن يكون قابلاً للتجاهل أو الإهمال! (حاول أن تحسب قيمة D من المعادلة السابقة وسترى). قيمة فضلة الإنتروبي (أي قيمة الإنتروبي المتبقي) لهذا الغرام الواحد، والتي تساوي $k \log D$ ، ستكون 0.21 J K^{-1} ، وهذه القيمة متوافقة، وبشكل جيد، مع القيمة المستنتجة عملياً.

عدا الاستفادة من بساطته لتوضيح وعرض الفكرة المذكورة، فإن أول أكسيد الكربون الصلب يبدو وكأنه مجرد مثال عالي النقاوة ولا يحظى بولع واهتمام فعليين. ولكن ثمة مادة أخرى معروفة وبالغة الأهمية وذات تعددية عالية في مستويات الخمود المتساوية الطاقة highly degenerate: **هذه المادة هي الثلج ice**. ربما لم يخطر على بالنا قط أن نفكر بأن الثلج هو مادة صلبة ذات عدة مستويات متساوية في الطاقة، غير أنه في الحقيقة ذو عدة مستويات متساوية في الطاقة، وهذه التعددية ناجمة عن مواقع ذرات الهيدروجين حول كل ذرة أوكسجين.

يبين الشكل رقم (٣.٥) الأصل الذي نشأت منه هذه التعددية للثلج. كل جزيء ماء هو H_2O ، وفيه رابطتان بين H و O ($\text{O}-\text{H}$)، قصيرتان، وقويتان، ومكونتان لزواوية بينهما تساوي نحو 104° . وجزيء الماء متعادل كهربائياً، ولكن الإلكترونات ليست متوزعة بشكل متجانس، فلكل ذرة أوكسجين ثمة محصلة لشحنة سالبة على أي من جانبيّ الجزيء، وبالمقابل فإن كل ذرة هيدوجين تكون ذات محصلة شحنة موجبة، وسبب ذلك أن ذرة الأوكسجين، تعاني من جوع للإلكترونات، فتجذب نحوها الإلكترونات الخاصة

بالهيدروجين، حيث إنها ذات سالبية كهربائية أعلى. وفي الثلج يحاط كل جزيء بجزيئات أخرى عبر تنظيم رباعي الأوجه (السطوح) tetrahedral arrangement، ولكن ذرات الهيدروجين، المشحونة جزئياً بشحنات موجبة طفيفة، والخاصة بجزيء محدد، تكون منجذبة نحو أحد الجانبين السالبيين جزئياً لذرة أو كسجين جزيء آخر من الجزيئات المجاورة لهذا الجزيء المحدد. هذا الربط يسمى *الرابطة الهيدروجينية hydrogen bond*، التي تكتب بالشكل: $O-H \cdots O$. وهذا الربط هو المسؤول عن فضلة إنتروبي الثلج، لأنه توجد عشوائية في أن يكون هذا الربط بشكل $O-H \cdots O$ أو أن يكون بشكل $H-O \cdots O$. لكل جزيء ماء توجد رابطتي $O-H$ (ولذا فهو معروف على أنه جزيء H_2O)، ولكن لديه أيضاً رابطتي $H \cdots O$ تصله بجزيئين جارين، ولكن أي اثنتين هما القصيرتان وأي اثنتين هما الطويلتان فهذا أمره عشوائي تقريباً. وحينما يتم التحليل الإحصائي لهذه التفاوتية، أو لهذا العامل المتغير، يظهر لنا أن فضلة الإنتروبي لغرام واحد من الماء لا بد وأن تكون 0.19 J K^{-1} ، وهذه القيمة متوافقة، وبشكل جيد، مع القيمة المستنتجة عملياً.



$T = 0$

"its degeneracy"

"

(,)

)

(

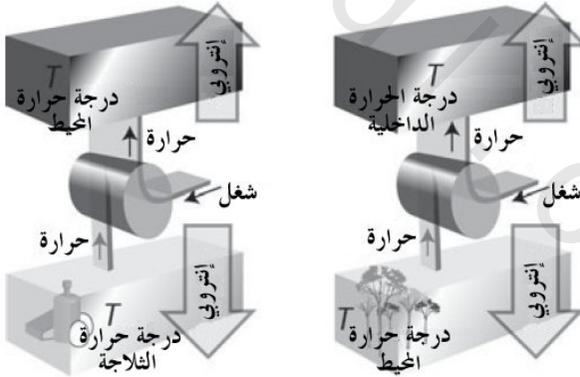
)

(

نشأ مفهوم الإنتروبي من خلال ما يحدث من عمليات في الآلات الحرارية heat engines ، والمضخات الحرارية heat pumps ، والثلاجات refrigerators. وكنا قد رأينا للتو أن عمل الآلة الحرارية ناشئ عن الحرارة المعطاة للمصرف البارد، والتي تؤدي إلى فوضى تعمل على التعويض، بل عموماً بأكثر من ذلك، عن أي نقص في الإنتروبي يتسبب به أخذ الطاقة بهيئة حرارة من المصدر الحار. ونرى من معادلة كارنوت التي بينت لنا كيفية حساب الكفاءة، أنه يمكن إحراز أقصى كفاءة متى ما كان المصدر الحار بأسخن ما يمكن، والمصرف البارد بأبرد ما يمكن. ولذلك، فإنه يتحقق في الآلة الحرارية، ونقصد بها، إضافة إلى الآلات التقليدية ذات المكابس، التريينات البخارية أيضاً، إحراز أقصى كفاءة باستخدام بخار فوق مُسخّن superheated steam. والغاية الأساسية وراء أن يكون التصميم هكذا هي أن يقلل ارتفاع درجة حرارة المصدر من الانخفاض في الإنتروبي الناجم عن سحب الحرارة منه (فمن أجل أن تمضي عطستك دون أن يشعر بها أحد فيحسن بك ألا تفعلها إلا في شارع شديد الاكتظاظ يسوده أقصى ما يمكن من الضجيج)، بحيث إن ما ينبغي إنتاجه من الإنتروبي في المصرف البارد ليعوض عن ذلك النقص، يكون بأقل ما يمكن، وذلك ليتاح استعمال قدر أكبر من الطاقة لإنجاز الشغل الذي صنّع المحرك من أجله.

إن **الثلاجة refrigerator**، ليست سوى جهاز أو تصميم لنزع الحرارة من جسم ونقلها إلى المحيط الخارجي لهذا الجسم. هذه العملية لا تحدث من تلقاء نفسها (أي أنها غير تلقائية)، لأنها تؤدي إلى إنقاص الإنتروبي. ولذلك فإننا حينما نسحب (نزع) حرارة من جسم بارد (هذا الجسم هو المكتبة الهادئة في مثالنا للعطس)، سيحدث نقص كبير في الإنتروبي. وحينما نعطي هذه الحرارة للمحيط الساخن فستحدث في الإنتروبي زيادة أقل من النقص الذي حدث بفعل نزع الحرارة من الجسم البارد، والسبب هو أن درجة حرارة المحيط أعلى (هذا المحيط هو الشارع المكتظ والضاح في مثالنا للعطس). وبهذا فمحصلة ما يحدث للإنتروبي هو نقص فيه. وكنا قد لجأنا إلى هذا الجدل نفسه عندما ناقشنا صياغة كلازيوس للقانون الثاني، تلك الصياغة التي تنطبق انطباقاً مباشراً على هذه المنظومة. وقد يكون مفيداً أن نعيد صياغة عبارة كلازيوس بطريقة أخرى، وإن كانت فجّة: **الثلاجات لا تعمل ما لم نشغلها.**

يتطلب تحقيق زيادة في الإنتروبي منح المحيط طاقة تفوق تلك المأخوذة من الجسم البارد (كما لو أنه توجب عليك أن تجعل عطستك مسموعة في الشارع المكتظ الذي يسوده الضجيج!). وإنجاز هذا الأمر يتطلب منا أن نضيف المزيد والمزيد إلى الطاقة المتدفقة. وهذا يمكننا تحقيقه من خلال إنجاز شغل على النظام، إذ إن هذا الفعل سيمنح النظام مزيداً من الطاقة (الشكل رقم ٣.٦). فحينما نجز شغلاً على النظام فإن طاقته ترتفع إلى حرارة، مضافاً إليها شغل، بمعنى $heat + work$ ، ومجموع الطاقة هذا يتم إطلاقه نحو المحيط الدافئ. وإذا ما أنجزنا على النظام قدرًا كافيًا من الشغل، فإنه سينجم عن إمداد المحيط بقدرٍ كبيرٍ من الطاقة، ازديادٌ كبيرٌ في الإنتروبي، والمحصلة النهائية ستكون ازدياد الإنتروبي، وهذا ما يجعل العملية قابلة للحدوث (تلقائية). وبالتأكيد فإن إنجاز شغل يُمكن الثلاجة من أن تعمل يتطلب حدوث عملية تلقائية في مكان ما، كتلك التي تحدث بعيداً في محطة توليد الكهرباء.



()

(,)

()

()

يتم تسجيل كفاءة الثلاجة على أنها "معامل الأداء" coefficient of performance للمنظومة. وتعرف هذه الكمية بنسبة الحرارة المنزوعة من الجسم البارد إلى الشغل الذي ينبغي بذله لتحقيق هذا النزاع. فكلما ارتفعت قيمة هذا المعامل كلما قلت قيمة هذا الشغل المطلوب، ومن ثم كلما قلت الطاقة التي علينا سحبها من محطة انتاجها، وهذا يعني أن الثلاجة أكثر كفاءة. وبعملية حسابية مماثلة لتلك في ثاني هوامش هذا الفصل،⁽⁵⁾ فيإمكاننا أن نخلص إلى أنه لأي منظومة تكون فيها درجة حرارة الجسم (الطعام) تساوي T_{cold} ودرجة حرارة المحيط (المطبخ) هي $T_{\text{surroundings}}$ فإن أفضل معامل أداء يمكن لهذه المنظومة تحقيقه هو:

معامل الأداء (الثلاجة) = $1 \div (\text{درجة الحرارة المطلقة للمحيط} / \text{درجة الحرارة المطلقة للبارد} - 1)$

$$\text{Coefficient of performance (refrigerator)} = 1 \div (T_{\text{surroundings}}/T_{\text{cold}} - 1)$$

فعلى سبيل المثال، إذا ما كان الجسم البارد هو ماء درجة حرارته 0°C (273 K)، والثلاجة في مكان درجة حرارته 20°C (293 K)، فإن معامل الأداء سيساوي 14، ومن

$$\begin{aligned} & \frac{q}{T_{\text{cold}}} : & \frac{q}{T_{\text{surroundings}}} & \quad \quad \quad () \\ & & : & \\ & \frac{q}{T_{\text{surroundings}}} & : & \\ & & w & \\ & : & q + w & \\ & \frac{(q + w)}{T_{\text{surroundings}}} & : & \\ & & : & \\ & \frac{(q + w)}{T_{\text{surroundings}}} = \frac{q}{T_{\text{cold}}} & : & \\ & w = (T_{\text{surroundings}}/T_{\text{cold}} - 1)q & & \\ & c = q/w : & c & \\ & & : & \\ & w = q/c & & \end{aligned}$$

أجل نزع طاقة قدرها 10 kJ من الماء، وهو القدر الكافي لتجميد نحو 30 g منه عند الظروف المثالية، فسنحتاج إلى بذل شغل يقدر بنحو 0.71 kJ. إن الواقع الفعلي للثلاجات أنها أقل كفاءة من ذلك، وما هذا، على الأقل، ناتج عن تسرب الحرارة من الخارج إلى داخل الثلاجة، ومن عدم مصاحبة كل الطاقة المعطاة لإنجاز شغل لمسار الطاقة. إن التكييف الهوائي لا يعدو عن أن يكون تليجاً، وهذا الحساب يبين لماذا تشغيله باهظ الثمن، وضار بيئياً. وهكذا، حينما تبرع الطبيعة Nature في استخدامها للقانون الثاني، فإن الأمر يتطلب قدرًا كبيراً من الطاقة لمواجهة الطبيعة.

حينما تشتغل الثلاجة فإن الطاقة المعطاة للمحيط، هي مجموع تلك المنزوعة من الجسم البارد، مع تلك المستخدمة لتشغيلها. وهذه الملحوظة هي الأساس الذي تعمل *المضخة الحرارية heat pump* اعتماداً عليه، ذلك الجهاز الذي يدفئ مكان ما (كوسط المنزل) من خلال ضخ حرارة من الخارج إلى الداخل. المضخة الحرارية هي، من الناحية المبدئية، ثلاجة يكون فيها المحيط الخارجي هو الجسم الذي يُبرَّد، ونقل الحرارة يتم بحيث يكون نحو الداخل، وكأن ما يهمنا هنا هو الجزء الخلفي من الثلاجة وليس داخلها. ويُعرف معامل أداء المضخة الحرارية على أنه نسبة مجمل الطاقة المنتجة كحرارة مضخوخة نحو الحيز المراد تدفئته (عند درجة حرارة تساوي $T_{interior}$)، إلى الشغل الذي عُمل لتحقيق هذا الضخ. وعلى نفس منوال الحسابات التي أجريت في ثاني وخامس هوامش هذا الفصل، (والتي سبترك أمر إجراءها هنا للقارئ)، يتبين أن أفضل معامل أداء، حينما تكون $T_{surroundings}$ هي درجة حرارة الحيز الذي انتزعت منه الحرارة، هو:

معامل الأداء (المضخة الحرارية) = $1 \div (1 - \text{الدرجة المطلقة للمحيط} / \text{درجة الحرارة للداخل})$

$$\text{Coefficient of performance (heat pump)} = 1 \div (1 - T_{surroundings}/T_{interior})$$

ولذلك فإنه إذا كانت درجة حرارة المكان المراد تدفئته تساوي 20°C (293 K) والمحيط عند درجة حرارة تساوي 0°C (273 K)، فإن معامل الأداء يكون 15. ولذلك فحتى

نتمكن من إدخال 1000 J نحو الداخل لن نحتاج لإنجازه سوى 67 J من الشغل، إن المضخة الحرارية ذات المقاس 1 kW تسلك سلوك مدفئة ذات مقاس 15 kW. كنا قد بدأنا هذا الفصل زاعمين أننا جميعاً لسنا سوى آلات بخارية. مع تفسير "لآلة البخارية" مجرداً تجريبياً كافياً ومؤكدة صحته. وأينما استحضر تركيب من عدم انتظام (فوضى)، فإنه لا بد وأن يكون قد سبق بواسطة إنتاج عدم انتظام أكبر في مكان آخر، بحيث تتحقق محصلة زيادة في عدم انتظام الكون، شريطة فهم عدم الانتظام حسب الطريقة المعقدة التي وضعناها. وهذا الأمر هو حقيقة جلية لآلة الحرارية الفعلية كما كنا قد رأينا. ولكنها في الواقع حقيقة كونية.

فعلى سبيل المثال يؤدي احتراق الوقود الهيدروكربوني في آلة الاحتراق الداخلي إلى إنتاج غازات تشغل حجماً يفوق بألفي مرة الحجم الذي كان يشغله الوقود السائل المتماusk قبل احتراقه، (بل وبستمائة مرة إضافية إذا ما نحن أخذنا بالاعتبار الأوكسجين الذي تم استهلاكه). وإضافة إلى ذلك سنتج طاقة حرارية يتم تبديدها (تشتيتها) في المحيط الخارجي. وتصميم الآلة يستغل هذا التبريد (التشتيت) كعدم انتظام ويستفيد منه، على سبيل المثال، لتشييد مبنى من كومة ذات تنظيم أو ترتيب متدني من الطوب (باللهجة الدارجة الطابوق) bricks، أو لتسيير تيار كهربائي (إلكترونات تتحرك بشكل منظم) عبر دائرة كهربائية.

يمكن أن يكون الغذاء وقوداً، وعندئذ يكون التبريد (التشتيت) الناجم عن ازدياد في الإنتروبي هو تبيض الطعام metabolism of food، وتبريد (تشتيت) الطاقة الناتجة عن الأيض، والتصميم الذي أفضى إلى هذا التبريد (التشتيت)، ليست رصة من المكابس bions والتروس الناقلة للحركة gears، ولكنها المسارات والطرق الكيميائية الحيوية في الجسم. إن البناء الذي تسببت هذه المسارات بانبثاقه أو نشوئه قد يكون بروتيناً تم تشييده من حموض أمينية، ولذلك فنحن ننمو حينما نأكل. وقد تكون

التركيبات من نوع مختلف: فقد تكون أعمالاً فنيّة. باعتبار أن البناء الآخر، الذي يمكن إيجاده من الاندماج مع الطاقة الناتجة عن البلع ingestion والهضم digestion، يتألف من نشاط كهربائي منظم في المخ تم الحصول عليه من نشاط كهربائي وعصبي عشوائي. ولذلك فحينما نأكل نغدو خلاقين، فنبدع أعمالاً في الفن والأدب والفهم.

إن الآلة البخارية بمعناها الصرف كتصميم يولد حركة مُنظمة (شغلاً)، وذلك عبر السحب (الجر) للطاقة المبددة أو المتشّته، إنما هي المفسر لكل ما يجري في أجسامنا من عمليات. وفوق ذلك، فإن الآلة البخارية العظيمة في سمائنا، أي الشمس، لمي أحد أعظم ينابيع البناء. نحن كلنا نقتات على ما تقوم به من تبديد (تشتيت) تلقائي للطاقة، ووجودنا أحياء يجعلنا ننشر في محيطنا عدم الانتظام: أي ليست ثمة إمكانية لنا أن نعيش بغير وجود محيطنا. وقد عبّر جون دون John Donne في تأمله الفكري السابع عشر، دون أن يدري، عن نسخة من نسخ القانون الثاني وذلك حينما كتب، قبل كارنوت وجول وكالفن وكلازيوس بقرنين من الزمان، بأنه ليس ثمة إنسان يمكن أن يكون كجزيرة (يقصد أن يكون منفرداً لوحده دون محيط).*

*

)

.)

" "

.() .