كلية العلوم

القسم : **الكيمياء**

السنة : **الثانية**

المادة : كيمياء فيزيائية١

المحاضرة : **السابعة** /نظري/د.سمير معروف

{{ مكتبة A to Z }}

Facebook Group : مكتبة A to Z

2026

يمكنكم طلب المحاضرات برسالة نصية (SMS) أو عبر(What's app-Telegram)على الرقم 0931497960

الفصل الثالث

القانون الثاني في الترموديناميك

The second law of thermodynamics

1-3: مقدمة: introduction

علمنا أن القانون الأول في الترموديناميك يعتمدعلى مبدأ انخفاظ الطاقة، وعلى استحالة خلق طاقة من لا شيء أي استحالة بناء المحرك الدائم من النوع الأول. يستخدم القانون الأول في الترموديناميك لإيجاد حرارة التفاعلات الكيميائية والتحولات الفيزيائية، واعتمادا عليه يمكن إيجاد قيم تغيرات الطاقة الداخلية والإنتالبة المرافقة للتحولات الكيميائية والفيزيائية يهتم القانون الأول بالحالتين الابتدائية والنهائية للجملة والطاقة المرافقة، لا يكون القانونان الصفري والأول مجتمعين مناسبين لوصف السلوك الترموديناميك لجملة بصورة كامله. تحدث بعض التحولات تلقائيا وبعضها لا يحدث، فمثلا يتمدد الغاز بشكل تلقائي ليشغل كامل الحجم الموجود فيه، إلا أنه لا يمكن أن ينضغط بشكل تلقائي في حجم أصغر، والماء الجاري يتحرك بصورة تلقائية من الأماكن المرتفعة إلى الأمكنة المنخفضة لكنه لا يمكن له أن يتحرك بالاتجاه المعاكس بصورة تلقائية، والجسم الساخن يبرد بصورة تلقائية إلى درجة حرارة الوسط المحيط إلا أن هذا الجسم لا يستطيع أن يسخن إلى درجة أعلى من درجة الوسط المحيط. يحدث التفاعل الكيميائي في اتجاه واحد أكثر من الاتجاه المعاكس، فمثلا احتراق الماس يعطي ثاني أكسيد الكربون الساخن، إلا أن تسخين ثاني أكسيد الكربون لا يعطي أبدا الماس، تدل الأمثلة السابقة على أن العمليات التلقائية تتم دائما باتجاه واحد.

لا يشير القانون الأول إلى القيود التي تتحكم بتحول الطاقة من شكل إلى آخر، ونعلم أن للعديد من العمليات اتجاها طبيعيا، تكون مسألة الاتجاه هذه، هي التي

يوليها القانون الثاني جل اهتمامه، ومن هنا كان لابد من وضع قانون جديد في الترموديناميك لكي نفهم منه أسباب التلقائية والاتجاه لمختلف العمليات الكيميائية والفيزيائية، وكذلك عن لا تلقائية التحولات المعاكسة في الشروط النظامية، كما أننا نحتاج إلى معرفة الطاقة الإضافية الخارجية اللازمة لحدوث بعض التحولات، وهذا كله يمكن معرفته من القانون الثاني في الترموديناميك.

اقترح بلانك *(Blank)* شكلا من أشكال القانون الثاني والذي يؤكد على لا عكوسية التحولات الطبيعية التالي نصه **(من المستحيل عكس أي تحول طبيعي بصورة كاملة بدون حدوث تغير تعويضي في جمله أخرى)**. هذا يعني أن أي تحول أشير إليه سابقا لا يمكن عكسه بدون صرف طاقة خارجية على هذا التحول.

يعد القانون الثاني في الترموديناميك واحدا من أكثر التعميمات أهمية في العلوم. تكمن أهميته في الكيمياء في مقدرته على التقرير فيما إذا كان التفاعل أو أية عملية ما، سيحصل في الاتجاه الأمامي (المباشر) أو بالاتجاه العكسي. تدعى الكمية التي يناط بها التدليل على أن التفاعل الكيميائي أو التحول الفيزيائي يمكن أن يحصل تلقائيا في جملة مغلقة هي تابع حالة تدعى بالإنتروبية.

لا يهتم الترموديناميك بدراسة السرعة التي تتم بها الجملة حالة التوازن بل يقصر اهتمامه على حالة التوازن ذاتها. أما القانون الثالث في الترموديناميك فيمكن من الحصول على القيمة المطلقة لإنتروبية مادة ما.

3-2: التحولات التلقائية و اللاتلقائية.

Spontaneous and non Spontaneous changes

هناك العديد من التحولات المألوفة التي تحدث تلقائيا، أي عندما تترك الجملة ببساطة دون تدخل خارجي كما في الأمثلة التي ذكرناها في المقدمة، وتتقدم التحولات باتجاهات التوازن، ونعلم من خبرتنا أن التحولات التلقائية لا تعكس اتجاهها بنفسها، كالحرارة مثلا لا تنتقل تلقائيا من الجسم البارد إلى الجسم الساخن، كما أن التفاعل

الكيميائي لا يعطي تلقائيا المواد المتفاعلة الأصلية بعد بلوغ التوازن، ويقال عن مثل هذه التحولات بأنها تحولات لا تلقائية، أو تحولات غير طبيعية.

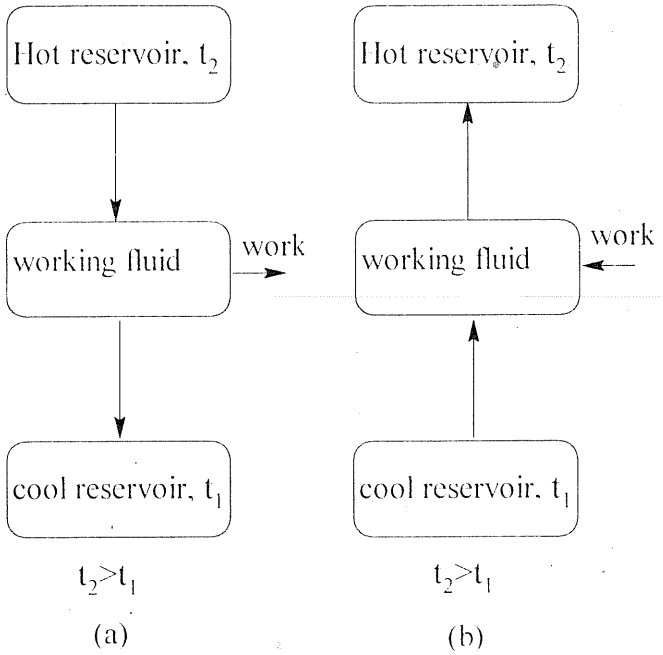
عندما نشاهد شريطا سينمائيا يدور للخلف ينتابنا الضحك لعلمنا بأن الحادثة لا تحدث على ذلك النحو. لا يطلعنا القانون الأول في الترموديناميك على الاتجاه الذي يمكن أن تجري وفقه عملية ما بشكل تلقائي. كذلك لا تتنبأ قوانين الميكانيك التقليدي وميكانيك الكم بالاتجاه الذي يحدث وفقه التحول مع الزمن، فعندما نشاهد شريطا سينمائيا يعرض باتجاه عكسي اصطدام جسمين فإننا لا نضحك، لأن ما نشاهده يبدو معقولا مثله مثل المشهد في الاتجاه الأمامي، وبالفعل لا تتغير المعادلات الميكانيكية للحركة عند عكس الزمن. لا يمكن تجاهل فائدة التنبؤ بأن تحولا فيزيائيا أو كيميائيا سيسير في الاتجاه المباشر أو في الاتجاه العكسي، ومن هنا تأتي أهمية القانون الثاني في الترموديناميك. لقد بقي الجواب على مثل هذا السؤال غير ممكن إلى أن جاء الوقت الذي قام فيه كارنو *(Carnot)* بتحرياته بشأن المحرك الحراري، لذلك لا بد أن نبدأ من هذه النقطة في دراستنا لننتهي فيها إلى التطبيقات الكيميائية.

3-3: محرك كارنو الحراري

Thermal Carnot's engine

المحرك الحراري هو المحرك الذي يستعمل الحرارة لتوليد العمل الميكانيكي بنقله مادة عاملة ضمن عملية دورية. استطاع العالم الفرنسي سادي كارنو *(1824)* أن يوجد نظريه الآلة الحرارية العكوسية المثالية والتي تعمل بمردود أعظمي. تتبادل الآلة عملا مع وسطها من خلال تمدد وانضغاط مادة عاملة (مثل البخار) ويمكن أن تكون جدران الآلة كظومة أو ناقلة حراريا وهي على تماس مع منبعين حراريين عند درجتين مختلفتين. إذا كانت الآلة حرارية فإنها تأخذ حرارة من المنبع الساخن ويتحول قسم من هذه الحرارة إلى عمل ويعطى الباقي إلى المنبع البارد. أما في المضخات الحرارية أو البرادات (عكس الآلة الحرارية) فتنتقل الحرارة من المنبع البارد إلى المنبع الساخن ويتم خلالها عمل على الآلة من قبل الوسط الخارجي. تعود

في كلتا الحالتين المادة العاملة إلى حالتها الابتدائية في نهاية دورة العملية. اهتم كارنو بمعرفة ما إذا كانا مردود الآلة محدودا وكيف يتعلق بطبيعة المادة العاملة. يبين الشكل الآتي تمثيلا تخطيطيا لآلتي كارنو.



الشكل *(3-1)*: تمثيل تخطيطي لآلتي كارنو

a **آلة حرارية.** ***b*** **مضخة حرارية أو براد.**

إذا أخذنا دورة الآلة الحرارية فإن كمية من الحرارة تؤخذ من المنبع الساخن $q_2>0$ (المادة العاملة تمتص كمية من الحرارة) عند الدرجة t_2 وتقوم الآلة بعمل $W>0$ (تقوم المادة العاملة بعمل على الوسط فهو موجب حسب ماصطلحناه في الفصل الأول) وتعطي المادة العاملة الحرارة الباقية وقدرها q_1 (حرارة منتشرة من المادة العاملة إلى المنبع البارد) عند الدرجة t_1، وعلى اعتبار أن المادة العاملة في الدورة تعود إلى حالتها الابتدائية فيكون تغير الطاقة الداخلية حسب القانون الأول في الترموديناميك مساويا الصفر أي:

$$\Delta U = q - W = 0 \qquad (1\text{-}3)$$

يكون المنبع البارد عمليا هو الجو الخارجي، لذلك تنحصر كلفة إنتاج عمل على الوسط في كلفة تقديم الحرارة q_2. تعرف كفاءة المحرك الحراري (مردود الدورة) بأنها نسبة العمل الناتج عن الدورة والمبذول على الوسط الخارجي إلى كمية الحرارة الممتصة، ويعبر عن ذلك بالعلاقة:

$$\varepsilon = \frac{W}{q_2} \qquad (2\text{-}3)$$

وباستخدام العلاقة *(1-3)* وحيث $W = q = |q_2 + q_1|$ نجد:

$$\varepsilon = \frac{|q_2 + q_1|}{|q_2|}$$

أخذنا القيم المطلقة للدلالة على أن مردود الدورة هو قيمة موجبة

وبما أن q_1 و q_2 متعاكستان بالاشارة حيث q_2 موجبة و q_1 سالبة يكون:

$$\varepsilon = \frac{|q_2| - |q_1|}{|q_2|} = 1 - \frac{|q_1|}{|q_2|} \qquad (3\text{-}3)$$

ونلاحظ من هذه العلاقة أن $0 < \varepsilon < 1$، ويبدو واضحا أن تحسين كفاءة (مردود) محرك كارنو الحراري يتطلب إنقاص كمية الحرارة المطروحة في المنبع البارد $|q_1|$، ولكن تبين أنه من المستحيل إنقاص هذه الكمية إلى الصفر، وبالمثل لتحسين كفاءة براد كارنو الذي يتحقق بإجراء دورة كارنو في الاتجاه العكسي، كما هو مبين في الشكل *(1-3)* نحتاج إلى إنقاص العمل اللازم للدورة التي تنقل مقدارا من الحرارة من المنبع البارد، وقد تبين أيضا إنه من المستحيل إنقاص هذا العمل إلى الصفر، لقد قام كلفن وكلاوزيوس بتقديم ملخص مكثف لفائض ما لديهما من خبرة على شكل نص للقانون الثاني في الترموديناميك على النحو الآتي:

نص كلفن *(1851)*: من المستحيل إنتاج عمل على الوسط الخارجي باستعمال عملية (دورية) موصولة بمنبع حراري وحيد.

نص كلاوزيوس *(1854)*: من المستحيل إجراء عملية دورية تستخدم محرك متصل بمنبعين للحرارة ويقتصر مفعوله على نقل كمية من الحرارة من المنبع البارد إلى المنبع الساخن، (المحرك الدائم الحركة من النوع الثاني).

يتفق النصان آنفا الذكر الواحد مع الأخر، بمعنى أنه إذا كان أحدهما صحيحا فلا بد أن يكون الثاني كذلك، ومن جهة أخرى فكلاهما افتراضات، وكي نصل إلى التطبيقات الكيميائية يجب القيام بخطوات عدة تعتمد في أساسها على نظريه كارنو وعلي نتيجتها:

نظرية كارنو: لا يمكن لأي محرك يعمل بين منبعين حراريين أن يكون أكثر كفاءة من محرك كارنو يعمل بين المنبعين نفسيهما.

نتيجة: جميع المحركات العكوسة التي تعمل بين خزانات الحرارة نفسها متساوية في كفاءتها.

يعتبر نص كلفن وكلاوزيوس أمثلة لاستحالة إنشاء الآلة دائمة الحركة من النوع الثاني.

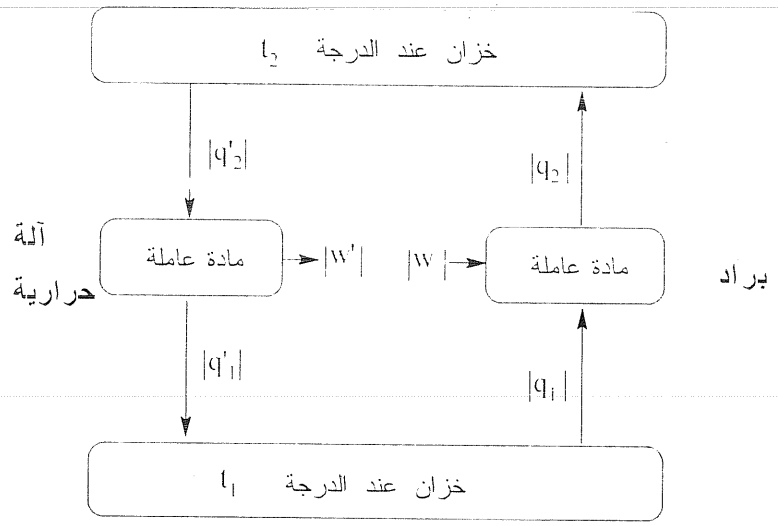
فرض كارنو آلتين عكوستين والمواد العاملة فيهما مختلفتان، إلا أنهما موصولتان مع المنبعين ذاتهما وبحيث تعمل إحداهما كآلة حرارية والأخرى كبراد، كما في الشكل *(3-2)*.

إذا كان مردود الآلة الحرارية أكبر من مردود البراد فإن:

$$\varepsilon' = \frac{|W'|}{|q_2'|} > \varepsilon = \frac{|W|}{|q_2|}$$

وإذا كان $|W'| = |W|$ يكون:

$$\frac{1}{|q_2'|} > \frac{1}{|q_2|} \Rightarrow |q_2| > |q_2'|$$



الشكل (3-2): آلتا كارنو العكوستان.

وحيث أن $|W'| = |W|$ فينتج أن $|q'_1| > |q_1|$ وذلك لأن:

$$|q_2| - |q'_2| = |q'_1| - |q_1| > 0$$

وهذا يعني انتقال كمية من الحرارة $|q'_1| - |q_1| = |q_2| - |q'_2|$ من المنبع البارد إلى المنبع الساخن بدون أن يحدث أي تغير في الجملة أو الوسط الخارجي، وهذا يخالف التجربة حسب نص كلاوزيوس.

إذا فرضنا أن كمية الحرارة التي يأخذها المنبع البارد من الآلة الحرارية يأخذها البراد بالكامل أي $|q'_1| = |q_1|$ فإن:

$$|W| = |W'| = |q_2| - |q'_2|$$

ولكن فرضنا $\varepsilon' > \varepsilon$ أي أن:

$$\left(1 - \frac{|q_1|}{|q_2|}\right) > \left(1 - \frac{|q'_1|}{|q'_2|}\right)$$

$$1 - \frac{|q'_1|}{|q'_2|} > 1 - \frac{|q_1|}{|q_2|}$$

ويعني هذا أن $\frac{|q_1|}{|q_2|} < \frac{|\acute{q}_1|}{|\acute{q}_2|}$ وحيث إن $|q_1| = |\acute{q}_1|$ و $|q_2| = |\acute{q}_2|$ فإن $|W'| =$

$|W|$ أي أن هذا الزوج من الدورات سيأخذ حرارة من المنبع الساخن ويحول جزءا منها إلى كمية مكافئة من العمل بدون تغير آخر في الجملة أو في وسطها، وهذا مخالف لنص كلفن للقانون الثاني في الترموديناميك، ومن خلال ما تقدم استنتج كارنو نظريته التي تنص على أن (**المردود النظري لآلة عكوسة يعتمد فقط على درجتي حرارة المنبعين ومستقل عن طبيعة المادة العاملة**). علينا أن نبدأ بقياس سلم درجة الحرارة الذي يعتمد على القانون الثاني في الترموديناميك، قبل التوصل إلى نص القانون الثاني قابل للتطبيق مباشرة في مجال الكيمياء.

4-3: مقياس درجة الحرارة الترموديناميكية

The thermodynamics temperature scale

سنستخدم خلال هذه الفقرة قيم الحرارة المطلقة لتبسيط ما يرد من رموز، وما نبغيه هو تبيان أن نسبة q_1 الحرارة المطروحة في المنبع الباردة إلى q_2 الحرارة الممتصة من المنبع الساخن لمحرك كارنو عكوس، تساوي نسبة تابع لدرجة حرارة المنبع البارد إلى التابع نفسه في درجة حرارة المنبع الساخن. يعتمد هذا على نتيجة نظريه كارنو بأن جميع المحركات العكوسة التي تعمل بين خزانات الحرارة نفسها متساوية في كفائتها. نظرا لاعتماد كفاءة محرك كارنو العكوس على نسبة الحرارة q_1 إلى q_2 فلا بد أن تكون هذه النسبة تابعا ما لدرجة حرارة المنبعين، يعبر عن هذا بالعلاقة:

$$\frac{q_1}{q_2} = f(t_1 , t_2) \qquad (4\text{-}3)$$

حيث تمثل t سلم درجة الحرارة الاختباري المستخدم في اشتقاق كفاءة محرك كارنو العكوس.

مكتبة A to Z