المركز البحثي	مركز بحوث المواد النانوية
القسم	قسم التطبيقات النانوية
المادة باللغة الانجليزية	Thermodynamics
المادة باللغة العربية	الثرموديناميك
المرحلة الدراسية	الثانية
اسم التدريسي	عمر صلاح الدين شوقي
عنوان المحاضرة باللغة الانجليزية	The second and third laws of thermodynamics
عنوان المحاضرة باللغة العربية	القانون الثاني والثالث في الثرموديناميك
رقم المحاضرة	السادسة
المصادر والمراجع	OpenStax. *Chemistry 2e*. OpenStax, 2019. "The Second and Third Laws of Thermodynamics."

القانون الثاني للثرموداينمك The Second Law of Thermodynamics:

بعض العمليات تحدث بشكل تلقائي وقسم منها بشكل غير تلقائي فمثلاً يبرد الجسم الساخن ولكن لا يسخن الجسم البارد مطلقاً اي ان الحرارة تنساب من الاجسام ذات درجات الحرارة العالية الى تلك الاجسام التي لها درجات حرارة منخفضة، وكذلك الغازات تتمدد من الحالة ذات الضغط العالي الى الحالة ذات الضغط المنخفض ولا يحصل العكس، كما ان التفاعلات الكيميائية تسير نحو التوازن. ان هذه الظواهر والعمليات لا يمكن ان تعكس اتجاهها بدون استخدام تأثير خارجي، لذلك دعت الحاجة الى استخدام مضخة لضخ الماء من الخزانات في اسفل المنازل الى تلك الخزانات في اسطح المنازل والى ضواغط لضغط الغازات من ضغوط منخفضة الى ضغوط عالية، ونحتاج ايضاً الى مجموعة من العناصر لنقل الحرارة من المنطقة ذات درجات الحرارة المنخفضة الى المنطقة ذات درجات الحرارة العالية، اي ان جميع النظم تسير الى حالة التوازن وان عكس هذه العمليات تحتاج الى قوة خارجية اي يجب انجاز شغل.

ينص القانون الثاني للثرموداينمك في معناه الواسع على ان الاجراءات تسير دائماً في اتجاه محدد وليس في الاتجاه العكسي، فمثلاً كأس من الشاي الساخن يبرد بانتقال الحرارة منه الى البيئة الباردة حوله ولكن الحرارة لن تنتقل من البيئة الباردة الى كأس الشاي الساخن. وهناك صيغتان للقانون الثاني للثرموداينمك:

الصيغة الاولى كلفن:

من المستحيل اجراء عملية دورية تؤخذ فيها حرارة من مستودع وتحول الى شغل دون نقل حرارة في الوقت نفسه من مستودع ساخن الى مستودع بارد(او بمعنى آخر لا يمكن بناء محرك حراري يعمل تبعاً لدورة كاملة ينتج شغلاً ويتعامل مع مصدر حراري واحد.

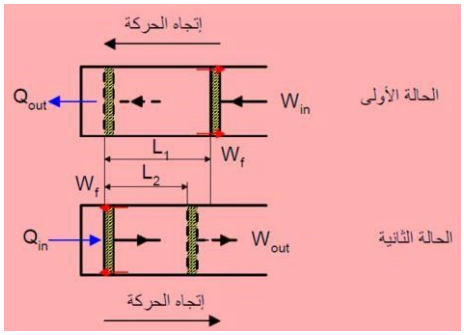
فمثلاً الآلة البخارية لا يمكن ان تعمل شغلاً اذا لم يتوفر الضغط العالي ودرجة الحرارة العالية للبخار بالنسبة للوسط المحيط بها. لا يمكن ان تسري الحرارة من جسم ذي درجة حرارة منخفضة الى آخر ذي درجة مرتفعة بدون مساعدة خارجية. وترتبط هذه الصيغة للقانون الثاني بحالات الاتزان اذا ما ادركنا انه يمكن الحصول على شغل فقط من النظام عندما لا يكون قد وصل فعلاً الى حالة الاتزان وذلك لأنه في حالات الاتزان لا توجد عملية تحدث تلقائياً ولا يوجد ما يمكن تسخيره للحصول على شغل.

الصيغة الثانية كلازيوس:

من المستحيل ان تنتقل حرارة من مستودع بارد الى مستودع ساخن دون ان تحول في نفس الوقت كمية معلومة من شغل الى حرارة(يتوضح هذا بعمل الثلاجة الكهربائية.

الانعكاسية Reversibility

يسمى الاجراء انعكاسياً اذا امكن عكسه تماماً بدون ان يحدث تغير في الجوار، ولتوضيح هذاالمفهوم نأخذ حالة نظام يجري عليه اجراء انضغاط بثبوت درجة الحرارة ثم تمدد بثبوت درجة الحرارة عن طريق مكبس يتحرك داخل اسطوانة كما مبين في الشكل الآتي:



الانعكاسية

في الحالة الاولى: لكي يتحرك المكبس الى اليسار ليصل الى نهاية مساره يجب ان تدفعه قوة معينة مما يحتاج الى بذل شغل قدره W_{in}. ولكي تحتفظ محتويات الاسطوانة بدرجة حرارتها ثابتة اثناء هذا الاجراء يجب ان تزال منها كمية من الحرارة قدرها Q_{out}، وحيث ان المكبس اثناء حركته للداخل يعاني من احتكاك يبدد من طاقة المجموعة لذا فإن الشغل المبذول على النظام تبعاً للقانون الاول للديناميكا الحرارية يساوي مجموع الحرارة المزالة وشغل الاحتكاك W_f أي أن:

$$W_f + Q_{out} = W_{in}$$

في الحالة الثانية: لعكس الاجراء السابق يجب اضافة كمية من الحرارة Q_{in} لمحتويات الاسطوانة

مساوية لتلك التي ازيلت لكي يعكس المكبس حركته، وبتطبيق القانون الاول على الحالة الثانية مع العلم ان الاحتكاك يعاكس الحركة دائماً:

$$_{f}W + {}_{out}W = {}_{in}Q$$

وحيث ان $_{in}Q$ مساوية لـ $_{out}Q$ نجد ان:

$$_{f}W^{2} + {}_{out}W = {}_{in}W$$

بما انه لا يمكن الاستفادة من شغل الاحتكاك لذا فإنه لا يمكن الحصول على نفس الشغل الذي تم بذله وبالتالي لن يصل المكبس الى وضعه الاول، فيقال لمثل هذا الاجراء بأنه اجراء غير انعكاسي Irreversible. وللإجراء الانعكاسي يجب البحث عن اجراء لا يصاحبه احتكاك اثناء حركة المكبس وذلك غير ممكن عملي اً، لذلك يمكن القول ان الاجراء الانعكاسي هو اجراء غير حقيقي تصوري فقط ويستفاد منه عندما تنسب اليه الاجراءات الحقيقية المماثلة فنعرف مدى قرب او حيود هذه الاجراءات من الحالة التصورية وبالتالي يمكن تقدير فقدان الطاقة نتيجة لهذا الاجراء الحقيقي. ان الاحتكاك يمثل احد العوامل التي تحد من تحول كل الحرارة الى شغل مفيد وبالتالي تحيد الاجراءات التي يصاحبها احتكاك عن الاجراءات الانعكاسية. هناك عامل اخر من عوامل حيود الاجراءات عن مثالية الاجراء الانعكاسي وهو انتقال الحرارة بسبب وجود فرق في درجات الحرارة وهذان العاملان هما السببان الرئيسيان لحيود كافة الاجراءات الحقيقية عن الاجراءات الانعكاسية، ويمكن تحديد مدى حيود اي اجراء انعكاسي بخاصية جديدة تسمى الانتروبي.

الانتروبي Entropy

مقياس لمدى حيود الاجراءات الحقيقية عن مسارات الاجراءات الانعكاسية، كما تمكن الانتروبيبناءً على بعض الحسابات من تحديد الاتجاهات الممكنة لإجراءات تحول الطاقة كي تحدث في الواقع العملي، فالانتروبي من متغيرات الحالة للمجموعة للمعطيات العكسية في الكون. وترتبط خاصية الانتروبي بالحرارة المضافة او المزالة خلال اجراء معين كما يأتي:

$$\Delta S \geq \frac{\Delta Q}{T}$$

اي ان التغير في الانتروبي اكبر او يساوي التغير في الحرارة المضافة الى اجراء معين مقسوماً على درجة الحرارة خلال هذا الاجراء. ومن خلال دالة الانتروبي يمكن معرفة ان كان التفاعل تلقائياً او انه لا يحصل

يعد الفرق او التغير في الانتروبي مهم اً في امور التصميم والحسابات الهندسية، لذلك تفترض قيمة الصفر كمرجع عند ظروف معينة وعلى ضوئها يتم جدولة القيم الاخرى، فمثلاً يعتبر الانتروبي صفراً للماء في الحالة الثلاثية تحت الضغط الجوي الاعتيادي، وبعدها تجدول القيم للحالة السائلة والغازية وتحت الظروف المختلفة من ضغط ودرجة حرارة. يمكن القول ان

الانتروبي خاصية للمواد لا تعتمد على المسار الذي يسلكه الاجراء للوصول من حالة الى اخرى بل تعتمد فقط على الحالة التي وصلت اليها.

Entropy and Disorder الانتروبي واللاانتظام

ينتقل الكيان المعزول والحر من جميع تأثيرات الخارجية من حالة منتظمة نسبي اً الى حالة اقل انتظام اً الى ان تصل الى حالة عدم الانتظام التام)البناء العشوائي(، والقانون الذي يقيس درجة العشوائية هو:

$$S = K \ln$$

M حيث K ثابت وM متغير يعبر عن درجة العشوائية في المنظومة المعينة، ومن الواضح انه كلما زادت درجة العشوائية في المنظومة زاد الانتروبي، وبذلك فإنه من المستحيل ان يقل الانتروبي لكيان معزول، ومن الضروري جداً ان يكون الكيان معزول والا انسابت الحرارة اليه وادت الى زيادة الانتروبي.

Helmholtz and Gibbs Functions دالتي هيلمهولتز وكبس

هي علاقات بين المتغيرات في الثرموداينمك تتكرر كثيراً فيكون من الاجدر ان تسمى بأسماءخاصة كما هي الحال في الانثالبي. يرمز لدالة هيلهولتز بالحرف F وتعطى بـ:

$$F \quad TS - U =$$

حيث U تمثل الطاقة الداخلية للنظام. ويرمز لدالة كبس بالرمز G وتعطى بـ:

$$G \quad TS + PV - U =$$

$$G = F + PV$$

$$TS - G = H$$

وفي العمليات التفاضلية تكون:

$$-SdT \; dG = dU \; -TdS \; -dF = dU$$

$$SdT + PdV + VdP - TdS$$

ومن القانون الاول والثاني يمكن كتابة المعادلة الآتية للعملية العكسية:

$$dU - dW = TdS$$

فنحصل على:

$$-SdT \quad dW = dG \quad -dW = dF$$
$$SdT + PdV + VdP$$

اطلق هيلمهولتز على الدالة F اسم الطاقة الحرة للكيان لأن التغير في هذه الدالة خلال عملية عكسية ايزوثيرمية تساوي الطاقة المحررة في هذه العملية والتي يمكن تحويلها الى شغل ميكانيكي. ويجب ملاحظة انه ليس بالضرورة ان تحرر الطاقة الداخلية للكيان، فالتغير في الطاقة الداخلية للغاز المثالي عند تمدده في عملية عكسية ايزوثيرمية يساوي صفراً على سبيل المثال، ومصدر الطاقة هو الخزان الحراري الذي يديم الغاز عند درجة حرارة ثابتة.

يستعمل نفس مصطلح)الطاقة الحرة(لدالة كبس G لتشابه خواص الدالتين، ولإزالة الالتباس في هذا الخصوص من المفضل ان يدعى F و G هيلمهولتز وكبس على التوالي.

Connection Between The 1st & 2nd Thermodynamic Law of:
الربط بين القانون الاول والثاني للثرموداينمك

اذا كان نظام معين في حالة توازن في درجة حرارة T وفي عملية ما امتص كمية من الحرارة dQ وانجز شغلاً مقداره dW وحصلت زيادة في الطاقة الداخلية مقدارها dU فإن القانون الاول يكون:

$$dQ = dU + dW$$

ومن القانون الثاني فإن التغير الكلي في خاصية الانتروبي للنظام ومحيطه يجب ان يكون اكثر من صفر اذا كانت العملية غير انعكاسية ويساوي صفر اذا كانت العملية انعكاسية اي ان:

$$dS_{sourr} + dS_{system} \geq ٠$$

ولتغير انعكاسي يحدث في الوسط فإن:

$$dS_{sourr} = -\frac{dQ}{T}$$

تدل الاشارة السالبة على ان الوسط يفقد كمية من الحرارة dQ، وبالتعويض نحصل على:

$$dS - \frac{dQ}{T} \geq 0$$

$$dS \geq \frac{dQ}{T}$$

$$TdS \geq dQ$$

ان الكمية TdS هي اكبر كمية من الحرارة يمكن ان يمتصها النظام في تغير انعكاسي، وان dQ هي كمية الحرارة المنتقلة فعلي اً، ومن خلال المعادلات السابقة نحصل على:

$$TdS \geq dU + dW$$
$$dW \leq TdS - dU$$

وهذه المعادلة تعطي الحد الاعلى لكمية الشغل التي يمكن الحصول عليها من النظام، وفي التغير الانعكاسي ($dW = PdV$) وبالتعويض نحصل على:

$$\mathbf{TdS = dU + PdV}$$

وهذه المعادلة تمثل الربط بين القانون الاول والثاني للثرموداينمك)توحيد القانون الاول والثاني(.

الآلات الحرارية Heat Engines:

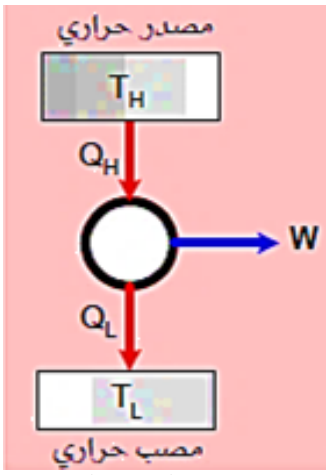
يرتبط القانون الثاني ارتباطاً وثيقاً بما يسمى بالآلة الحرارية التي من خلالها يتبين انه لا يمكن الحصول على شغل من مصدر حراري واحد خلال دورة حرارية، فالآلة الحرارية عبارة عن منظومة ثرموديناميكية تهدف الى انتاج شغل موجب وذلك بامتصاص حرارة من مصدر عند درجة حرارة عالية)مصدر حراري(لتحول جزء من هذه الحرارة الى شغل ثم تطرد الباقي الى مصب حراري Sink عند درجة حرارة منخفضة. ان القانون الثاني للثرموداينمك يوجب وجود مصدر او منبع حراري ووجود مصب حراري تطرد فيه جزء من الحرارة المضافة.

من خلال رسم تخطيطي للآلة الحرارية كما مبين في الشكل الآتي حيث Q_H هي الحرارة المضافة من المنبع وQ_L هي الحرارة المطرودة للمصب وW هو الشغل المستفاد من الآلة الحرارية، وبذلك تكون محصلة الحرارة المضافة والمزالة تساوي محصلة الشغل المعمول:

$$\Sigma = Q\Sigma W$$

وحيث ان محصلة الحرارة تساوي الحرارة المضافة Q_H مطروحاً منها الحرارة المطرودة Q_L:

$$W = {}_LQ - {}_HQ$$



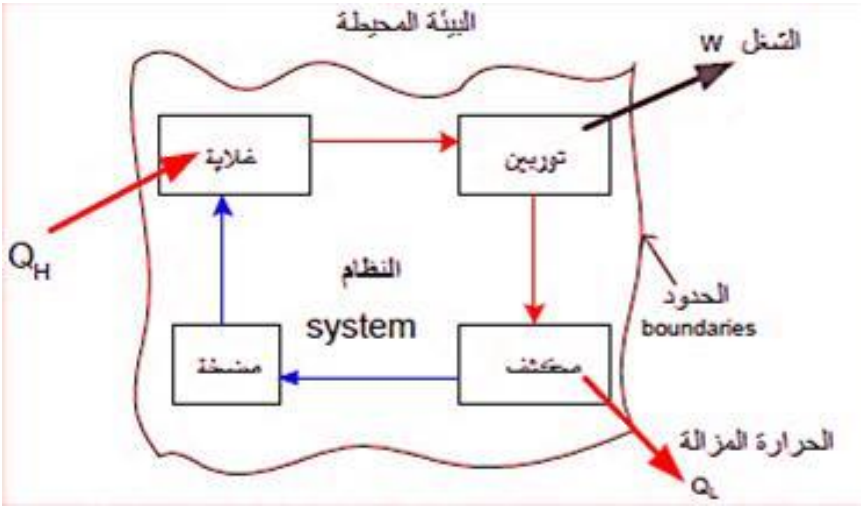
مخطط الآلة الحرارية

وبالتالي فإن الحرارة المضافة تكون اكبر من الشغل بمعنى انه لا يمكن تحويل كل الحرارة المضافة الى شغل، ويمكن معرفة قيمة الشغل المستفاد من كفاءة هذه الآلة η_{th} كما يأتي:

$$\eta_{th} = \frac{W}{Q_H}$$

$$\eta_{th} = \frac{Q_H - Q_L}{Q_H} \qquad = 1 - \frac{Q_L}{Q_H}$$

يتبين انه كلما قلت قيمة الحرارة المطرودة ادى ذلك الى زيادة كفاءة الآلة الحرارية. من امثلة الآلات الحرارية المعروفة محطة القدرة الحرارية Steam Power Plant والموضحة في الشكل الاتي والتي تتكون من غلاية وتوربين ومكثف ومضخة، تعتبر مكونات هذه المحطة في مجملها آلة حرارية. ويكون الماء)البخار(هو النظام او المادة الشغالة، فهناك حرارة Q_H تضاف في الغلاية وQ_L تطرد في المكثف بعد انتاج شغل W في التوربين. يعتبر شغل المضخة صغير جداً مقارنة مع الشغل المعمول بالتوربين لذلك يمكن اهماله.



مخطط محطة القدرة الحرارية كآلة حرارية

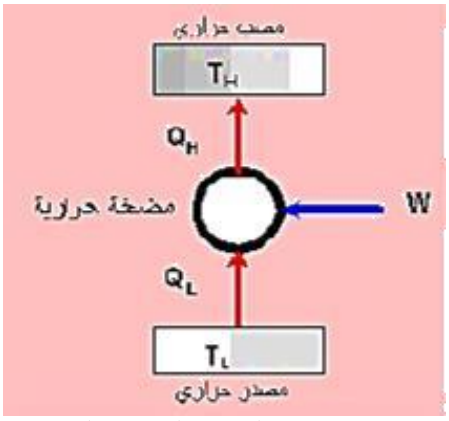
مثال:

آلة حرارية تطرد حرارة قيمتها) ١٠٠٠ KJ/Kg(وتنتج شغلاً قدره)٨٠٠ KJ/Kg(، احسب الحرارة المضافة للآلة وكفاءتها الحرارية.

$$W = {}_{L}Q - {}_{H}Q$$
$$(KJ / Kg)\ ٢٤٠٠ = \quad ٨٠٠ + ١٦٠٠ = {}_{H}Q$$
$$\eta_{th} = W / Q_H$$
$$\eta_{th} = 800 / 2400 \qquad = 0.3333 \ = 33.33\%$$

المضخة الحرارية والثلاجة The Heat Pump & The Refrigerator

تعمل المضخة الحرارية او الثلاجة طبقاً لدورة معكوسة بالنسبة للآلة الحرارية، فهي تمتص الحرارة بمعدل ${}_{L}Q$ من مصدر عند درجة حرارة منخفضة ${}_{L}T$ وتطرد حرارة بمعدل ${}_{H}Q$ الى مصب درجة حرارته عالية عند ${}_{H}T$ وتستهلك شغل بمعدل W كما في الشكل الآتي:



مخطط للمضخة الحرارية او الثلاجة

$${}_{L}Q - {}_{H}W = Q$$

نظراً لأن كفاءة الثلاجة تكون اكبر من الوحدة لذا يستعاض عنها بمعامل الاداء)${}_{ref}COP$(. الهدف من الثلاجة هو الحرارة الممتصة من المستودع ذي درجة الحرارة المنخفضة ${}_{L}Q$، اما الطاقة التي تعطى من خارج المنظومة فهي الشغل W وبالتالي فإن معامل الاداء للثلاجة يمكن ان يعطى بالمعادلة الاتية:

$$COP_{ref} = \frac{Q_L}{W} = \frac{Q_L}{Q_H - Q_L}$$

اما اذا كانت الحرارة Q_H هي الهدف فإن الآلة تسمى في هذه الحالة المضخة الحرارية ويكون معامل الاداء كالآتي:

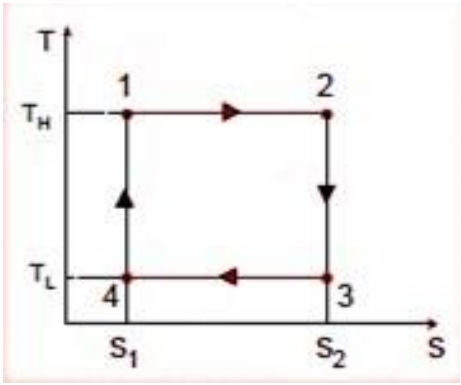
$$COP_{hp} = \frac{Q_H}{W} = \frac{Q_H}{Q_H - Q_L}$$

اما العلاقة بين معاملي اداء الثلاجة والمضخة الحرارية فهي:

$$COP_{ref} - COP_{hp} = ١$$

الآلة الحرارية المثالية دورة كارنوت(The Carnot Cycle:

ان السببين الرئيسيين الذين يجعلان الاجراءات الحقيقية تحيد عن المثالية هما الاحتكاك وانتقال الحرارة مع وجود فرق في درجات الحرارة، لذا اقترح كارنوت دورة حرارية مثالية خالية من هذين السببين تكون بمثابة دورة مرجعية لكافة الدورات الحقيقية وبالتالي تكون كفاءتها اعلى كفاءة. الشكل الآتي مخطط يوضح دورة كارنوت المثالية على خريطة (S-T) وهي تتكون من الاجراءات الآتية:



دورة كارنوت المثالية

- الاجراء ٢-١(: اضافة حرارة بثبوت درجة الحرارة.
- الاجراء ٣-٢(: تمدد اديباتي انعكاسي.
- الاجراء ٤-٣(: ازالة حرارة بثبوت درجة الحرارة.
- الاجراء ١-٤(: انضغاط اديباتي انعكاسي.

يمكن حساب الكفاءة الحرارية لدورة كارنوت كما يأتي:

$$\eta_{th} = 1 - \frac{Q_L}{Q_H}$$

القانون الثالث للثرموداينمك The Third Law of Thermodynamics

ان المبدأ الذي يعرف بالقانون الثالث يتحكم بسلوك الانظمة الثرموديناميكية في حالة توازن داخلي عندما تقترب درجة حرارتها من الصفر المطلق، ويمتد تاريخ هذا القانون الى اكثر من مئة

عام ويرجع اساساً الى محاولة ايجاد خاصية النظام التي تتحكم بالاتجاه الذي يؤدي اليه التفاعل الكيميائي الذي يحدث تلقائي اً، وبالإضافة الى ذلك يتوقف التفاعل الكيميائي ويصبح النظام في حالة توازن كيميائي بالإضافة الى التوازن الحراري والميكانيكي. لو فرضنا تفاعلاً كيميائياً حدث في وعاء معين يحتوي على نظام تحت ضغط ثابت وهذا الوعاء في تماس مع مستودع حراري في درجة حرارة T فعندما ترتفع درجة حرارة النظام نتيجة هذا التفاعل سوف تسري كمية من الحرارة من المستودع، وبما ان هذه العملية تحدث تحت ضغط ثابت فإن الحرارة المنتقلة الى المستودع تساوي التغير في انثالبي النظام، فإذا رمزنا للحالة الابتدائية بالرمز ١ والحالة النهائية بالرمز ٢ فإن التغير في الانثالبي يكون:

$$Q - = {}_{١}H - {}_{٢}H = H\Delta$$

حيث ان) Q -(هي كمية الحرارة المنتقلة الى خارج النظام وهي عبارة عن حرارة تفاعل. لقد وجد عملياً ان بعض العمليات التلقائية يتم خلالها امتصاص الحرارة بواسطة النظام من المستودع الحراري خلال التفاعل وبذلك لا يمكن القول ان حرارة التفاعل تعتبر معياراً لحساب الاتجاه الذي تسلكه عملية معينة.

لقد لاحظ العالم نيرنست تجريبياً الحقائق التي ادت الى المبدأ القائل انه كلما اقتربت درجة الحرارة من الصفر المطلق كلما اقتربت قيمة ΔG من قيمة ΔH وبالإضافة الى ذلك فإن معدل تغيرها مع درجة الحرارة يقترب من الصفر ايض اً، وقد تم الحصول على النتيجة الاتية:

$$\lim_{T \to 0} \Delta S = 0$$

وتعرف هذه المعادلة بنظرية نيرنست وتنص على انه كلما اقتربت درجة حرارة النظام في حالة توازن من درجة حرارة الصفر المطلق كلما اقترب الانتروبي له من قيمة ثابتة لا تعتمد على الحالة الابتدائية للنظام، وتعرف هذه الصيغة بالقانون الثالث للثرموداينمك.

قانون نيوتن للتبريد Newton's Cooling Law

اذا كانت درجة حرارة جسم T اعلى من درجة حرارة الجو المحيط T_o فإن معدل فقدان الطاقة من الجسم بالتوصيل والحمل والاشعاع يتناسب خطياً تقريباً مع)$T - T_o$(طالما بقي هذا الفرق صغير اً، وأول من اختبر هذه الفكرة عملياً هو نيوتن ولهذا سميت هذه الفكرة بقانون نيوتن للتبريد وينص على **[ان مجموع ما يفقده الجسم بدرجة حرارة T من حرارة في الثانية الواحدة وبكل الطرق الى المحيط بدرجة حرارة T_o تتناسب مع) $T - T_o$(]** ، ويصح هذا القانون ايضاً اذا كانت درجة حرارة الجسم اوطأ من محيطه، ويجب التأكيد على ان هذا القانون تقريبي فقط وبصورة عامة لا يكون صحيحاً تماماً حيث تزداد نسبة الخطأ كلما زاد الفرق بين درجات الحرارة، ويمكن كتابته بالصيغة الآتية:

$$\frac{dQ}{dT} = C\,(T - T_0)^{\frac{5}{4}}$$

التوصيل الفائق Superconductivity

التوصيل الفائق هو الفقدان الكلي)انعدام(للمقاومة الكهربائية في درجات الحرارة الواطئة التي تقع بين) K ٢٠(ودرجة الصفر المطلق، ونتيجة لهذه الظاهرة فإن التيار في حلقة معدنية ذات توصيل فائق يستمر بدون فقدان للابد. تم استغلال هذه الظاهرة في صنع مغناطيس التوصيل الفائق الذي يمتاز بإمكانية انتاج مجال مغناطيسي كبير لا يمكن توفيرها بالمغانط الكلاسيكية، اضافة الى صغر حجمه وقلة كلفته.

من اهم المؤثرات الخارجية التي تستطيع تحويل حالة المادة من فائقة التوصيل الى الحالة الطبيعية هو المجال المغناطيسي ذو القيمة المناسبة، وتعتمد قيمة المجال المغناطيسي اللازم لتحويل المادة على الشوائب الموجودة فيها والاجهاد وشكل المادة ودرجة الحرارة. عند انتقال المادة الى حالة التوصيل الفائق فإن بعض خواصها لا تتغير مثل الحجم والحرارة الكامنة، وهناك صفات تتغير بصورة فجائية عندما تكون المادة نقية او بصورة تدريجية في حالة السبائك مثل زيادة الحرارة النوعية وهبوط التوصيل الحراري والمقاومة الكهربائية والنفاذية المغناطيسية.