

أساسيات الكيمياء الفيزيائية

الديناميكا الحرارية الكيميائية

الجدارة: تعيين و استعمال الدوال الترموديناميكية لبيان اتجاه التفاعل و العوامل المؤثرة عليه.

الأهداف :

- أن يحسب الطالب الشغل الميكانيكي لتمدد الغازات في العمليات المختلفة.
- أن يحسب الطالب طاقة تكوين المركبات التي لا يمكن تعيينها مباشرة و ذلك من الحساب الكيميائي.
- أن يحسب الطالب التغير في الأنثروبي في العمليات المختلفة.
- أن يستنتج الطالب إمكانية حدوث التفاعل من تطبيق قواعد الديناميكا الحرارية.
- أن يحسب الطالب التغير في الطاقة الحرة و الإنثالبي للتفاعلات.

الوقت المتوقع للدراسة: ١٠ ساعات.

متطلبات الجدارة: إتقان مبادئ الحساب الكيميائي و كتابة المعادلات و الاتزان الكيميائي في مقرر الكيمياء العامة.

الديناميكا الحرارية الكيميائية

علم الديناميكا الحرارية :

يدرس علم الديناميكا الحرارية في الأساس تحويل الحرارة إلى شغل ميكانيكي و كذلك تحويل الطاقة الميكانيكية إلى شغل ميكانيكي. و لما كانت الطاقة الكيميائية صورة من صور الطاقة و التي ترتبط بالصور الأخرى و خاصة الحرارة فإن تطبيق قواعد الديناميكا الحرارية على التفاعلات الكيميائية كنظم محددة مفيد كثيرا لفهم التفاعلات الكيميائية و تعيين كميات هامة في الكيمياء. باختصار تقدم الديناميكا الحرارية الكيميائية دوال Functions يمكن من خلال تقديرها استنتاج احتمالية حدوث التفاعل الكيميائي تحت ظروف محددة. و يستلزم الوصول إلى تلك الدوال دراسة القوانين و الدوال الأساسية للديناميكا الحرارية كما سيأتي.

علم الكيمياء الحرارية :

هو فرع الكيمياء الذي يتعامل من حيث القياس و الحساب مع التغيرات الحرارية التي تحدث أثناء التفاعلات الكيميائية و كذلك تأثير العوامل الخارجية مثل الضغط و درجة الحرارة. و هنا نوعان من التفاعلات: تفاعلات ماصة للحرارة Endothermic و أخرى طاردة للحرارة Exothermic . و نادرا ما تصادف تفاعلات لا حرارية Athermal حيث لا تمتص أو تترد حرارة. كون النظام: يمكن تقسيم الكون Universe (معمل أو مختبر مثلا) إلى نظام System (مثل كأس به سائل) و وسط محيط Surroundings (كل ما في المختبر باستثناء الكأس سالف الذكر).

النظم:

النظام هو أي جزء من الكون نريد أن نخضعه للدراسة و يمكن معاملته كوحدة و له صفات محددة مثل أسطوانة غاز أو كأس يحتوي محلول معين. و يمكن تقسيم النظم حسب الظروف إلى ثلاثة أنواع:

- أ- نظام مفتوح: هو النظام الذي يمكنه تبادل المادة و الطاقة مع الوسط المحيط. مثل كأس غير مغطى يحتوي على سائل يغلي، حيث يمتص السائل الطاقة من الوسط المحيط و ينطلق بخار السائل من الكأس إلى الوسط المحيط.
- ب- نظام مغلق: هو النظام الذي يمكنه تبادل الطاقة فقط مع الوسط المحيط. مثلا عند وضع غطاء محكم على كأس السائل الذي يغلي.
- ج- نظام معزول: هو النظام الذي لا يمكنه تبادل المادة أو الطاقة مع الوسط المحيط. مثلا ترمس مثالي يحتوي على قهوة، حيث تظل القهوة ساخنة بدون فقد في الكمية أو الطاقة.

العمليات:

هي الأحداث التي تشمل مواد النظام و مكوناته و تبادلها للمادة و الطاقة مع الوسط المحيط. وقد تكون العمليات كيميائية أو فيزيائية أو مختلطة.

العمليات حسب سرعة التغيير:

- أ- عمليات غير عكسية: يكون التغيير كبيراً و ملحوظاً بالنسبة للدارس. مثل عقرب الثواني لمستطلع الوقت، أو تفريغ أسطوانة من الغاز المضغوط، أو تفاعل حمض و قلوي.
- ب- عمليات عكسية: يكون التغيير متناهي في الصغر بحيث يبدو الحدث كما لو كان لا يتغير. مثل تحرك عقرب الساعات لمستطلع الوقت.
- ج- عمليات الاتزان: هنا تكون العملية متوقفة تماما و لا يحدث التغيير بغض النظر عن فترة الرصد. وعمليا لا يمكن التفرقة بين عمليات عكسية و عمليات الاتزان، و تعامل التفاعلات العكسية على أنها في حالة اتزان.

التعبير الرياضي عن سرعة العملية:

نفرض أن المتغير مع الزمن هو x .

في العملية غير العكسية يكون التغيير هو $\Delta x = x_f - x_i$

في العملية العكسية يكون التغيير هو $dx = (\Delta x)_{\rightarrow 0}$

في عملية الاتزان يكون التغيير هو $\Delta x = dx = 0$

العمليات حسب تلقائية الحدوث:

أ- عمليات تلقائية: هي العمليات التي تحدث ذاتيا دون الحاجة لتغيير خواص المواد المكونة للنظام أو تغيير الظروف مثل الضغط أو درجة الحرارة. مثلا سقوط حجر نحو الأرض تحت تأثير الجاذبية أو تفاعل قطعة صوديوم مع الماء لتكوين هيدروكسيد الصوديوم و تصاعد غاز الهيدروجين. و يرجع السبب في حدوث العملية تلقائيا إلى أن النظام سيكون أقل في الطاقة (الطاقة الحرة تحديدا كما سنتعلم) بعد تمام العملية. و قد تكون العملية التلقائية مصحوبة بشغل نافع يمكن الاستفادة منه.

ب- عمليات غير تلقائية: هي محاولة عكس اتجاه العملية التلقائية و في هذه الحالة لابد من التدخل الخارجي لتغيير الظروف أو خواص النظام، و عادة يلزم بذل شغل لإتمام تلك العمليات. مثلا يلزم بذل شغل لرفع حجر ضد الجاذبية أو مد النظام بشغل كهربائي للحصول على فلز الصوديوم من هيدروكسيد الصوديوم.

العمليات حسب ظروف إجرائها:

أ- عمليات درجة الحرارة الثابتة (إيزوثرمية) Isothermal : هي العمليات التي تحدث عند ثبوت درجة الحرارة. و نتيجة لذلك لا يحدث تغيير في الطاقة الداخلية للنظام، $\Delta E = 0$.

ب- عمليات الضغط الثابت (إيزوبارية) Isobaric : هي العمليات التي تحدث عند ثبوت الضغط و غالبا ما يكون الضغط الجوي العادي. نتيجة لذلك يمكن أن يحدث تمدد أو انكماش لغازات النظام و بالتالي تغيير حجم النظام.

ج- عمليات أديباتيكية Adiabatic : هي العمليات التي تحدث في نظام معزول، أي لا يحدث انتقال للحرارة (q) من أو إلى النظام، أي $q = 0$.

د- عمليات الحجم الثابت (إيزوكورية) Isochoric : هي العمليات التي تحدث في نظام مغلق ذو حجم ثابت. نتيجة لذلك لا يمكن أن يحدث شغل من أو على النظام، أي $W = 0$.

صور الطاقة:

الطاقة هي إحدى صفات المادة التي تحدد حالتها و نشاطها و قدرتها على إحداث التغيير في النظام و الوسط المحيط. و أن الطاقة باختصار هي المقدرة على بذل الشغل. و لا يمكن حساب أو تقدير الطاقة المطلقة للمادة و لكن يمكن تقدير أو حساب التغيير في الطاقة عندما تدخل المادة في تفاعل أو عملية. وللطاقة صور عديدة مثل الطاقة الحرارية و الطاقة الميكانيكية و الطاقة الضوئية و الطاقة الكهربائية و الطاقة الكيميائية. و عموما يمكن تحويل إحدى صور الطاقة إلى صور أخرى، مثل تحويل الحرارة إلى شغل ميكانيكي أو تحويل الطاقة الكيميائية إلى كهرباء. و الشغل يعتبر من صور الطاقة أو مرادف لها في كثير من الحالات و يقاس بنفس الوحدات.

وحدات قياس الطاقة:

في البداية لابد من التذكير بالنظام الدولي SI و النظام المتري المعروف اختصارا cgs. و يلخص الجدول (5-1) الوحدات الأساسية للنظامين.

جدول (5-1): الوحدات الأساسية للنظامين الدولي و cgs.

الكمية	النظام الدولي	نظام cgs
الطول	المتر (m)	سم (cm) centimeter
الكتلة	كيلو جرام (kg)	جرام (g) gram
الزمن	الثانية (s)	الثانية (s) second
شدة الاستضاءة	القنديلة (cd)	
التيار الكهربائي	أمبير (A)	
كمية المادة	المول (mol)	

هناك وحدات عديدة لقياس الطاقة و الشغل حسب صورة الطاقة أو الشغل، و من الصور الهامة والتي تعيننا في هذه الحقبة ما يلي:

١. الطاقة الميكانيكية و الشغل الميكانيكي يقاس في النظام الدولي بالجول (J) و بالأرج erg في نظام cgs. الجول: هو الطاقة اللازمة لنقل كيلو جرام من المادة بتسارع (عجلة) مقدارها متر لكل ثانية مربعة و لمسافة متر واحد. الأرج: هو الطاقة اللازمة لنقل جرام من المادة بتسارع (عجلة) مقدارها سم لكل ثانية مربعة و لمسافة سم واحد.

$$1 \text{ J} = 10^7 \text{ erg}$$

٢. الطاقة الحرارية تقاس بالسعر أو الكالوري (cal) و هو كمية الحرارة اللازمة لرفع درجة حرارة جرام من الماء درجة مئوية واحدة، عند درجة حرارة 15°C .

٣. الطاقة الكيميائية وهي الطاقة المخزونة في الجزيئات و التي تنطلق غالبا في صورة حرارة في التفاعلات مثل احتراق وقود. تقاس هذه الطاقة بإحدى الوحدتين السابقتين.

العلاقة بين وحدة الشغل الميكانيكي و وحدة الحرارة:

من السهل تحويل الحرارة إلى شغل ميكانيكي و بالعكس و لهذا يلزم معرفة المكافئ

الميكانيكي الحراري. وقد وجد أن:

$$1 \text{ cal} = 4.184 \text{ J}$$

اصطلاحات الطاقة و الشغل و كمية الحرارة:

كل من الطاقة و الشغل و كمية الحرارة عبارة عن كمية قياسية (أي لا تعتمد على الاتجاه). وقد

اصطلح على إعطاء إشارة للتغيير في الكمية حسب طبيعة العملية (و هو اختياري بالاتفاق و قد يختلف من مرجع إلى آخر). و الاصطلاحات في هذا الحقبة على النحو الآتي:

أ- الطاقة E : إذا امتصت طاقة من النظام تكون الإشارة موجبة و التغيير في الطاقة $\Delta E = +ve$

إذا خرجت طاقة من النظام تكون الإشارة سالبة و التغيير في الطاقة $\Delta E = -ve$

ب- الشغل W : الشغل المفعول من النظام على الوسط المحيط يأخذ إشارة موجبة $W = +ve$

الشغل المفعول على النظام من الوسط المحيط يأخذ إشارة سالبة $W = -ve$

ج- الحرارة q : إذا امتصت حرارة من النظام تكون الإشارة موجبة و التغيير في الحرارة $q = +ve$

إذا خرجت حرارة من النظام تكون الإشارة سالبة و التغيير في الحرارة $q = -ve$

القانون الأول للديناميكا الحرارية:

"في كل العمليات التي تحدث في نظام معزول تكون الطاقة الداخلية للنظام ثابتة"

هذا القانون هو مبدأ بقاء الطاقة : "الطاقة لا تفنى ولا تستحدث". و هذا يعني أن المجموع الجبري للتغيرات في جميع صور الطاقة في النظام المعزول يساوي الصفر. إذا اختفت صورة من صور الطاقة تظهر صورة أخرى مساوية في المقدار. يمكن التعبير رياضياً عن هذا القانون بالعلاقة الآتية:

$$q = \Delta E + W \quad (5-1)$$

حيث q هي كمية الحرارة التي يمتصها النظام أو يطردها، و W هو الشغل المبذول من النظام أو عليه، ΔE هو التغير في الطاقة الداخلية للنظام. يمكن أن نفهم من المعادلة (5-1) بأن النظام عندما يمتص كمية حرارة فإنه يستطيع استغلال الحرارة في عمل شغل ضد الوسط المحيط أو رفع الطاقة الداخلية له أو الأمرين معا.

مسار العملية:

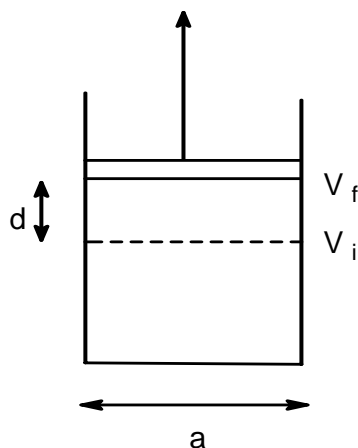
في أي عملية فيزيائية أو كيميائية هناك دائماً حالة ابتدائية (i) و حالة نهائية (f) و التغير في كمية ما يحدده أمرين: الحالتين الابتدائية و النهائية و مسار التغير. الكمية التي لا يعتمد التغير فيها على مسار العملية بل الحالتين الابتدائية و النهائية تسمى دالة حالة state function أو دالة ديناميكا حرارية thermodynamic function. و يمكن التعبير رياضياً عن ذلك بما يلي:

$$\Delta E = E_f - E_i \quad (5-2)$$

و من الأمثلة على دوال الحالة الحجم و الضغط و الطاقة الداخلية. أما الكميات التي تعتمد على مسار العملية فلا يمكن حساب التغير فيها من الحالتين الابتدائية و النهائية فقط. و من الأمثلة على ذلك الشغل، حيث تعتمد كمية الشغل على طريقة بذل الشغل و ليس فقط نقطتي البداية و النهاية. شغل التمدد Work of expansion :

في الغالب يؤخذ في الاعتبار تمدد الغازات فقط كشكل من أشكال الشغل الميكانيكي، و يهمل تمدد المواد الصلبة و السائلة. و لحساب شغل تمدد غاز نتصور جزيء واحد من غاز لا يتفاعل موضوع

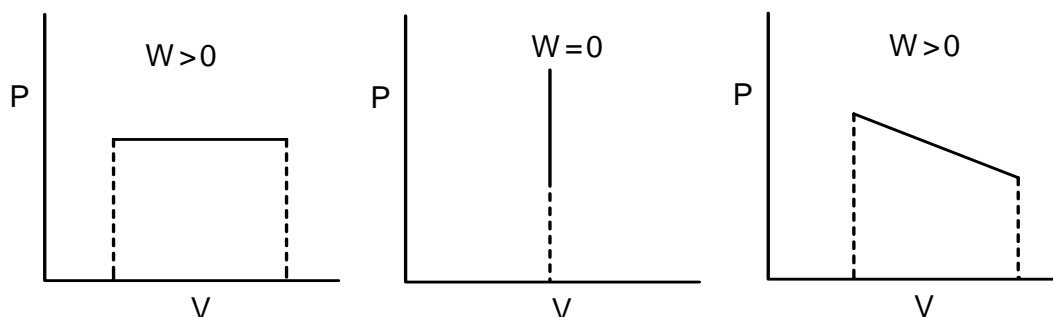
في اسطوانة معزولة و مغطاة بمكبس عديم الاحتكاك قابل للحركة صعودا و هبوطا ، كما مبين في الشكل (5-1).



شكل (5-1): نموذج النظام المستخدم لبيان شغل تمدد الغاز.

بفرض أن مساحة مقطع الاسطوانة a (cm^2) و ضغط الغاز P (atm) و تمدد الغاز من الحجم V_i إلى الحجم V_f ، أي ارتفاع المكبس مسافة d (cm)، فإن الشغل المبذول من الغاز ضد الوسط المحيط هو:

$$W = P a d = P(V_f - V_i) = P\Delta V \quad (5-3)$$



شكل (5-2): التمثيل البياني لشغل التمدد في حالات تغيير الحجم أو الضغط.

من المهم ملاحظة أن التغيير في الحجم مُلزم لحدوث الشغل، بينما تغيير أو ثبوت الضغط ليس ضروري. و لفهم ذلك نستعين بالمقابل البياني للشغل من العلاقة البيانية بين الضغط و الحجم، انظر الشكل (5-2). يلاحظ من الرسوم أن مساحة تنتج فقط إذا تغير الحجم، و المساحة المحصورة بين خطي تغيير كل من الضغط و الحجم هي المقابل البياني للشغل. و السؤال الآن هو: هل مقدار الشغل ثابت دائماً ولا يعتمد إلا على الضغط و التغيير في الحجم؟ بالطبع لا. لأن الشغل يعتمد على مسار العملية. يجب ملاحظة أن المقدار $P\Delta V$ يكافئ الشغل أو الطاقة من حيث الوحدات أيضاً، و يجب عند الحاجة

استخدام التحويل المناسب للحصول على الشغل بالوحدة الصحيحة. و لما كان الضغط يُقاس عادة بوحدة

الضغط الجوي atm و الحجم بالتر L ، يلزم إجراء التحويل الآتي للحصول على الشغل بوحدة الجول:

$$1 \text{ atm} = 101,325 \text{ Pa (kg/ms}^2)$$

$$1 \text{ L} = 10^{-3} \text{ m}^3$$

$$P\Delta V (\text{ atm} \times \text{ L}) = 101325 \times 10^{-3} = 101.325 (\text{ kg m}^2/\text{s}^2) = 101.325 \text{ J}$$

و على ذلك يجب أن نضرب ناتج الشغل بوحدة atm L بالمقدار 101.325 ليصبح الشغل بوحدة

الجول. حسب القانون الأول، عند امتصاص كمية من الحرارة فمن الممكن استغلال ذلك في عمل شغل

بالإضافة إلى تغيير الطاقة الداخلية للغاز. و بالتحكم في ظروف العملية و كذلك سرعة العملية يمكن

الحصول على مقادير مختلفة للشغل.

من المعادلتين (5-2) و (5-3) نحصل على المعادلة:

$$q = \Delta E + P(V_f - V_i) \quad (5-4)$$

دالة الإنثالبي H: و يمكن كتابة المعادلة السابقة في الصورة:

$$q = E_2 - E_1 + P (V_f - V_i) \quad (5-5)$$

$$q = (E_f + PV_f) - (E_i + PV_i) \quad (5-6)$$

$$q_p = H_f - H_i = \Delta H \quad (5-7)$$

تسمى الدالة الجديدة الإنثالبي (H) Enthalpy أو المحتوى الحراري heat content و هي مساوية

لكمية الحرارة الممتصة أو المنطلقة عند ثبوت الضغط، كما يدل على ذلك الرمز q_p ، و تقاس بوحدة

السعر أو الجول. بالمقابل عند ثبوت الحجم لا يستطيع النظام عمل شغل، أي أن $W = 0$ ، ويكون:

$$q_v = \Delta E \quad (5-8)$$

و على ذلك فإن الحرارة الممتصة أو المنطلقة في العملية ذات الحجم الثابت تحتزن في صورة تغيير في الطاقة

الداخلية للنظام، و تقاس بوحدة السعر أو الجول. من المعادلتين السابقتين يمكن استنتاج أن:

$$\Delta H = \Delta E + P\Delta V \quad (5-9)$$

مثال: احسب التغيير في الإنثالبي لغاز تمدد عند ضغط 2.6 atm من حجم مقداره 2.5 L إلى 5.3 L و كان

التغيير في الطاقة الداخلية 200 cal.

الحل: الشغل الذي بذله الغاز هو $W = P\Delta V = 2.6 \times (5.3 - 2.5) = 7.28 \text{ atm L}$

للتحويل إلى جول نضرب الناتج في المقدار 101.325 : $W = 7.28 \times 101.325 = 737.646 \text{ J}$

التغيير في الإنثالبي : $\Delta H = \Delta E + P\Delta V = 200 + 737.646 = 937.645 \text{ J}$

الحرارة النوعية: هي كمية الحرارة اللازمة لرفع جم واحد من المادة درجة مئوية واحدة. وحدة القياس سعر لكل درجة كلفن لكل جرام cal/K/g.

السعة الحرارية: هي كمية الحرارة اللازمة لرفع حرارة المادة درجة مئوية واحدة. وحدة القياس سعر لكل درجة كلفن cal/K.

السعة الحرارية الجزيئية (C): هي كمية الحرارة اللازمة لرفع الجزيء الجرامي الواحد من المادة درجة مئوية واحدة. وحدة القياس سعر لكل درجة كلفن لكل جزيء cal/K/mol. وهناك نوعان من السعة الحرارية الجزيئية للغازات خاصة: عند ثبوت الحجم C_v و عند ثبوت الضغط C_p .

السعة الحرارية الجزيئية عند ثبوت الحجم (C_v): وفق القانون الأول للديناميكا الحرارية

$$q_v = n \Delta E \quad (5-10)$$

$$C_v = q_v / \Delta T = \Delta E / \Delta T \quad (5-11)$$

$$\Delta T = T_f - T_i \quad (5-12)$$

حيث q هي كمية الحرارة، و n هي عدد الجزيئات، و ΔE هو التغير في الطاقة الداخلية للغاز، و ΔT هي فرق درجات الحرارة النهائية T_f و الابتدائية T_i .

السعة الحرارية الجزيئية عند ثبوت الضغط (C_p): بالمثل وفق القانون الأول

$$q_p = n \Delta H \quad (5-13)$$

$$C_p = q_p / \Delta T = \Delta H / \Delta T \quad (5-14)$$

العلاقة بين C_p و C_v : من المعادلات (5-9, 5-11, 5-13) يمكن الوصول إلى العلاقة:

$$C_p = C_v + P (\Delta V / \Delta T) \quad (5-15)$$

من قانون الغاز المثالي و لجزيء واحد من الغاز:

$$PV = RT \quad (5-16)$$

بالتعويض في المعادلة (5-15) نحصل على العلاقة الآتية:

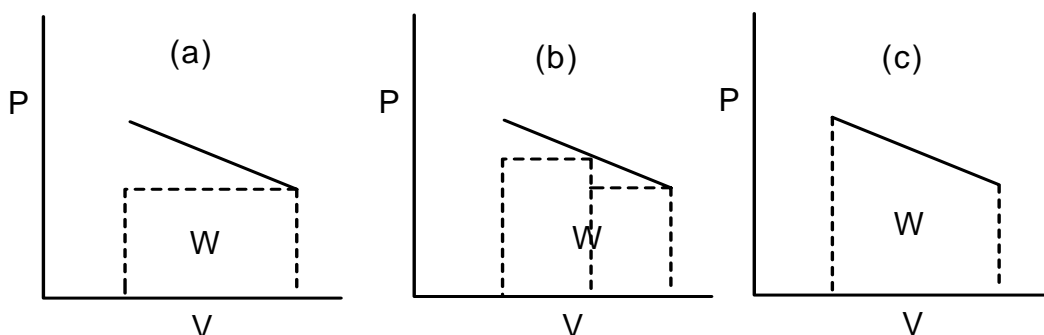
$$C_p = C_v + R = C_v + 2 \quad (5-17)$$

حساب شغل التمدد:

أ- في العملية الايزوثرمية: وفق القانون الأول و عند ثبوت درجة الحرارة فإن

$$\Delta E = 0, \quad q = W \quad (5-18)$$

من المعادلة (5-3)، الشغل هو حاصل ضرب الضغط في التغير في الحجم، $W = P\Delta V$ ، ولا يمكن حساب ذلك لأنه حسب قانون الغاز المثالي، و عند ثبوت درجة الحرارة، يجب أن يتغير الضغط مع تغير الحجم. وعند محاولة تطبيق المعادلة (5-3) لحساب الشغل، يمكن أن نحصل على مقادير مختلفة حسب عدد وحجم خطوات العملية. يعرض الشكل (5-3) مقدار الشغل (مقدار المساحة) عند إجراء التمدد في خطوة (a) أو خطوتين (b) أو عدد لا نهائي من الخطوات (c).



شكل (3-5): اعتماد شغل التمدد على عدد خطوات العملية.

من الواضح أن النهاية العظمى للشغل W_{max} نحصل عليها عند إجراء التمدد في عدد لا نهائي من الخطوات، أي إجراء العملية عكسياً. و من المعروف أن تجزئة العملية إلى عدد لا نهائي من الخطوات يُقابل رياضياً بإجراء تفاضل للمتغير. أما تجميع الخطوات أو المساحات فهو رياضياً التكامل. و هكذا نستنتج أن شغل التمدد في العملية الأيزوثرمية يمكن حسابه فقط و يكون أكبر ما يمكن عند إجراء التمدد بطريقة عكسية. و يصبح القانون الأول على الصورة:

$$q_{rev} = W_{max} \quad (5-19)$$

والآن نجري عملية تكامل للتغيرين التفاضليين للضغط و للحجم كما يلي:

$$W = \int \partial(PV) = \int V\partial P + \int P\partial V \quad (5-20)$$

من السابق لا ينتج حاصل ضرب الحجم في التغير الضغط شغلاً. أي أن:

$$\int V\partial P = 0 \quad (5-21)$$

$$W_{max} = \int P\partial V \quad (5-22)$$

ونتخلص من المتغير P باستبداله بالمقدار المناسب من قانون الغاز المثالي، ثم نجري تكامل محدود من

الحجم الابتدائي V_i إلى الحجم النهائي V_f ، فنحصل على:

$$W_{max} = n RT \int \partial V/V \quad (5-23)$$

$$W_{max} = n RT \ln (V_f/V_i) \quad (5-24)$$

مثال: احسب شغل تمدد ١٠ جزيئات من غاز مثالي تمدد عكسي و أيزوثرمي عند درجة حرارة ٢٩٨ كلفن من حجم ٣ لترات إلى ٧ لترات.

$$\text{الحل: } W_{max} = n R T \ln (V_f/V_i) = 10 \times 8.314 \times 298 \times \ln (7/3) = 20992.4 \text{ J}$$

ب- في العملية الأديباتيكية: من تعريف العملية الأديباتيكية $q = 0$ ، و يصبح القانون الأول على الصورة:

$$W = -\Delta E = -C_v \Delta T \quad (5-25)$$

مثال: احسب شغل تمدد ٤ جزيئات من غاز مثالي تمدد عكسي و أديباتيكي من درجة حرارة ٢٩٨

كلفن إلى ٢٠٠ كلفن. السعة الحرارية الجزيئية للغاز ٤,٦ سعر لكل درجة لكل جزيء.

$$\text{الحل: } W = -n C_v (T_f - T_i) = -4 \times 4.6 \times (200 - 298) = 1803.2 \text{ cal}$$

العلاقة المميزة للعمليات الأديباتيكية:

$$dE + dW = 0$$

$$C_v dT + P dV = 0$$

$$C_v dT/T + RT dV/V = 0$$

$$C_v dT/RT + dV/V = 0$$

بإجراء التكامل للمعادلة السابقة، نحصل على:

$$C_v/R \ln (T_f/T_i) = - \ln (V_f/V_i)$$

وبالترتيب نحصل على العلاقة الآتية:

$$(T_f/T_i)^{C_v/R} = V_i/V_f \quad (5-26)$$

قوانين الكيمياء الحرارية

حرارة التفاعل:

هي التغير الحراري المصاحب للتفاعل الكيميائي. و لتوحيد القياس تسجل حرارة التفاعل عند الظروف القياسية المعتادة (٢٥ مئوية و ١ ضغط جوي) لكل نوع من التفاعلات و لجزيء واحد من المادة، مثل حرارة التكوين و حرارة الاحتراق و حرارة التعادل و حرارة الذوبان. و حرارة التحول الفيزيائي للمادة (الحرارة الكامنة) هامة أيضا في الحساب الكيميائي، مثل الحرارة الكامنة للغليان أو الانصهار أو التسامي (التصعيد). وعموما اصطلح على أن تكون الحرارة الممتصة موجبة و يسمى التفاعل تفاعل ماص للحرارة، و الحرارة المنطلقة سالبة و يسمى التفاعل تفاعل طارد للحرارة.

حرارة التكوين: التغير في كمية الحرارة المصاحب لتكوين جزيء واحد من عناصره في الحالة الأكثر ثباتا عند الظروف القياسية الاعتيادية.

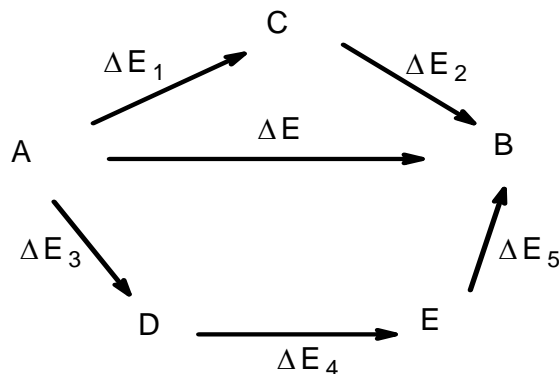
حرارة الاحتراق: كمية الحرارة المنطلقة عند احتراق جزيء واحد من المادة احتراقاً كاملاً في وجود كثير من الأكسجين عند الظروف القياسية الاعتيادية.

حرارة التعادل: كمية الحرارة المنطلقة عند تعادل مكافئ جرامي من حمض مع مكافئ جرامي من قاعدة أو قلوي، بشرط أن تكون المحاليل مخففة جدا.

قانون هيس:

"حرارة التفاعل لا تعتمد على طريقة أو مسار التفاعل، بل على الحالتين الابتدائية و النهائية". وهذا القانون تطبيق مباشر على القانون الأول للديناميكا الحرارية. و يستخدم التغير في دالة الإنثالبي ΔH كمقياس لحرارة التفاعل عند ثبوت الضغط، بينما يستخدم التغير في دالة الطاقة الداخلية ΔE عند ثبوت الحجم. ولما كانت الدالتان لا تعتمدان على مسار العملية فإنه من الممكن إجراء التفاعل بعدة طرق

متكافئة بشرط البدء و الانتهاء بنفس المواد و في نفس الحالة. و يصور الشكل الآتي ثلاث طرق لتحويل A إلى B. و لعمل ذلك يلزم معرفة كتابة التفاعل الكيميائي الحراري.

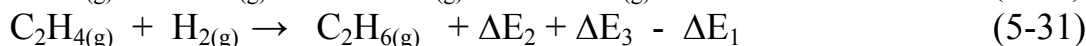
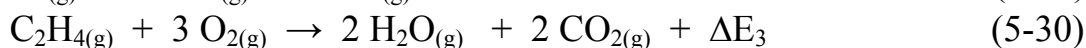
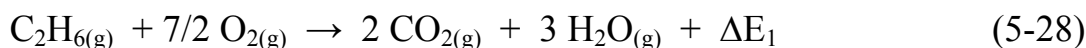


$$\Delta E = \Delta E_1 + \Delta E_2 = \Delta E_3 + \Delta E_4 + \Delta E_5$$

التفاعل الكيميائي الحراري: هو التفاعل الكيميائي الموزون بالإضافة إلى تحديد الحالة الفيزيائية للمواد و إضافة حرارة التفاعل، كما في المثال الآتي (هدرجة الايثيلين إلى الإيثان):



و معرفة للتفاعل السابق غير ممكنة عمليا، و لذلك نلجأ للحساب الكيميائي و قانون هيس مع استخدام حرارة احتراق المواد الداخلة في التفاعل و النواتج:



بتطبيق قواعد المعادلات الرياضية يمكن الوصول إلى المعادلة (5-27) من المعادلات (5-28-5-30).

نطرح المعادلة (5-28) من مجموع المعادلتين (5-29,5-30). نلاحظ أن المواد الكيميائية متساوية في المعادلتين (5-27,5-31) و عليه فيجب أن يكون:

$$\Delta E = \Delta E_2 + \Delta E_3 - \Delta E_1 \quad (5-32)$$

و هكذا يمكن الحصول على حرارة أي تفاعل بإعادة تكوينه من تفاعلات معلومة حرارتها. و

كثيرا ما يتم التفاعل تحت ضغط ثابت و ليس في حجم ثابت و يلزم معرفة التغير في الإنتالبي. و الفرق هنا هو حدوث شغل ينتج عادة من اختلاف عدد الجزيئات المتفاعلة عن عدد الجزيئات الناتجة. يمكن حساب ذلك كما يلي، و عند ثبوت درجة الحرارة:

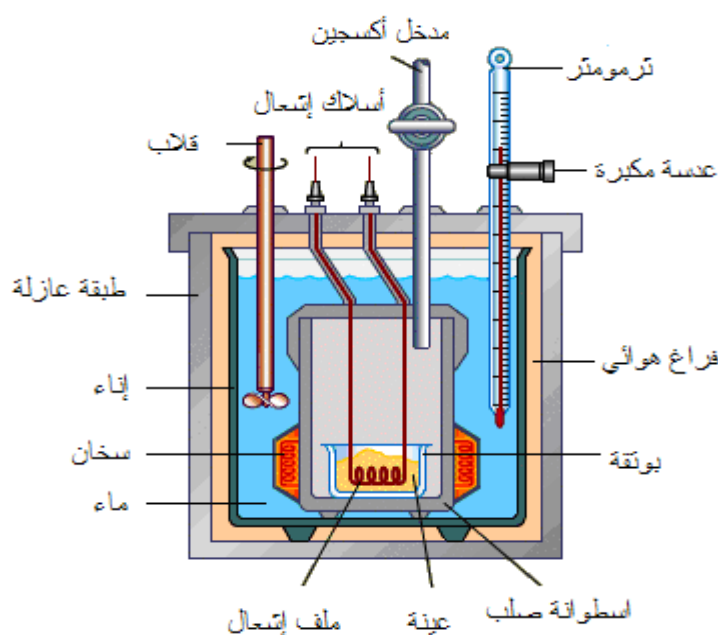
$$P \Delta V = \Delta n RT \quad (5-33)$$

$$\Delta H = \Delta E + \Delta n RT \quad (5-34)$$

بتطبيق المعادلة الأخيرة في حالة التفاعل (5-27) : $\Delta n = n_f - n_i = 1 - 2 = -1$ ، إذاً:

$$\Delta H = \Delta E - RT$$

تعيين حرارة الاحتراق: يستخدم لذلك مسعر، مثل المسعر التفجيري الأديباتيكي (adiabatic bomb calorimeter)، شكل (4-5)، حيث توضع وزنة معينة من المادة المراد حرقها في قنينة من الكوارتز، داخل اسطوانة من الصلب الذي لا يصدأ خاصة بالمسعر. بعد ذلك تملأ الأسطوانة بالأكسجين (حوالي 30 ضغط جوي)، ثم يتم الاحتراق باستخدام تيار كهربائي و تسجل درجة حرارة مياه المسعر بدقة. تجرى بعض الحسابات الخاصة بالمسعر و المادة المحترقة للتوصل إلى التغير في الطاقة الداخلية و هو حرارة الاحتراق تحت حجم ثابت.



شكل (4-5): المسعر التفجيري الأديباتيكي .

قانون كيرشوف:

يمكن استخدام هذا القانون لتقدير حرارة التفاعل عند درجة حرارة معينة بدلالة حرارة التفاعل عند درجة أخرى و السعة الحرارية للمواد الداخلة في التفاعل و النواتج:

$$d \Delta H/dT = \Delta C_p \quad (5-35)$$

$$\Delta C_p = \sum C_{p(\text{product})} - \sum C_{p(\text{reactant})} \quad (5-36)$$

قانون كيرشوف تقريبي لأن السعة الحرارية الجزيئية تعتمد على درجة الحرارة، و لكن يمكن

إهمال اعتماد السعة الحرارية على درجة الحرارة إذا كان نطاق التغير في درجة الحرارة صغير.

القانون الثاني للديناميكا الحرارية:

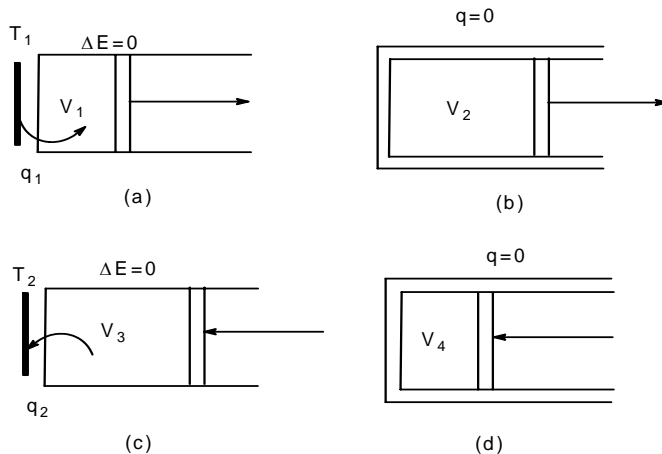
على الرغم من أن القانون الأول يتعامل مع صور الطاقة المختلفة و أن الطاقة الداخلية للنظام

المعزول تكون ثابتة فإنه لم يتعامل مع اتجاه تحول الطاقات المختلفة و لم يقل كيف يميز بين حالة

التلقائية و حالة الاتزان، و هو ما يعالجه القانون الثاني، و الذي ينص على أن العملية تكون تلقائية إذا أدى اتجاهها للحصول على شغل نافع. و تكون العملية غير تلقائية إذا ما احتاجت العملية لبذل شغل للقيام بها. فمثلا لا يمكن لجسم ما رفع درجة حرارته بامتصاص حرارة من جسم له نفس درجة الحرارة بدون بذل شغل و تحويله إلى حرارة قبل إتمام العملية. و هكذا يستحيل تلقائيا انتقال الحرارة من جسم بارد إلى جسم أعلى في درجة الحرارة أو انكماش غاز تحت ضغط أعلى من الضغط الخارجي الواقع عليه. أيضا تحدث العمليات التلقائية في محاولة للوصول أخيرا إلى حالة الاتزان، مثلما يحدث عند تبريد جسم ساخن ليكتسب في النهاية درجة حرارة الغرفة (الوسط المحيط). أيضا عندما يتمدد غاز تحت ضغط عالي حتى يصل في النهاية إلى ضغط الوسط المحيط. و فيما يلي محاولة الوصول إلى دالة يمكن استخدامها في التنبؤ باتجاه التغير.

كفاءة تحويل الحرارة إلى شغل ميكانيكي: يعود السبب في عدم إمكانية التحويل الكامل للحرارة إلى شغل ميكانيكي إلى أن جزء من الحرارة يطرد من النظام و لا يمكن تحويله إلى شغل نافع بسبب طبيعة الحركة الترددية للمكابس في غرف الاحتراق المُولد للشغل الميكانيكي. أيضا لا يمكن عمليا الاستفادة من الشغل العكسي، مما يعني فقد جزء من الشغل بسبب التحويل غير العكسي. و السؤال الآن: كيف نرفع كفاءة تحول الحرارة إلى شغل؟ ذلك ما بحثه المهندس كارنوت كما يلي:

دورة كارنوت: الشغل النافع في المحركات يتكون من مشوارين أساسيين هما تمدد الغاز الحار ثم انكماشه و تبريده، ثم يتكرر هذان المشواران. و كل مشوار من المشوارين السابقين يتكون من نوعين من التمدد (الانكماش)، هما التمدد (الانكماش) الأيزوثيرمي و التمدد (الانكماش) الأديباتيكي. وللحصول على أقصى شغل افترض أن المشاورين تتم عكسيا. و تسمى العملية بعملية حلقية حيث يتم الوصول في النهاية إلى الحالة الابتدائية، شكل (5-5) و شكل (5-6).



شكل (5-5): الأربع خطوات المتضمنة عملية تحول الحرارة إلى شغل ميكانيكي.

الخطوة الأولى: امتصاص كمية حرارة q_1 للحصول على الشغل الايزوثيرمي W_1 عند درجة حرارة T_1

$$W_1 = q_1 = RT_1 \ln (V_2/V_1) \quad (5-37)$$

الخطوة الثانية: امتصاص كمية حرارة q_2 للحصول على الشغل الأديابتيكي W_2

$$W_2 = q_2 = -C_v (T_2 - T_1) \quad (5-38)$$

الخطوة الثالثة: امتصاص كمية حرارة q_3 للحصول على الشغل الايزوثيرمي W_3 عند درجة حرارة T_2

$$W_3 = q_3 = RT_2 \ln (V_4/V_3) \quad (5-39)$$

الخطوة الرابعة: امتصاص كمية حرارة q_4 للحصول على الشغل الأديابتيكي W_4

$$W_4 = q_4 = -C_v (T_1 - T_2) \quad (5-40)$$

$$W = W_1 + W_2 + W_3 + W_4 \quad (5-41)$$

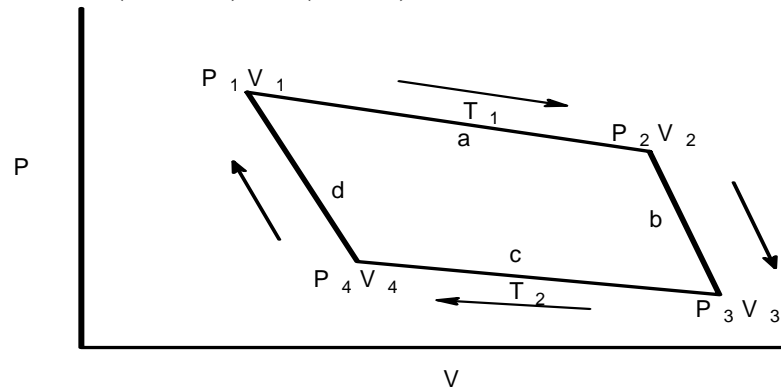
$$W = RT_1 \ln (V_2/V_1) + C_v(T_1-T_2) - RT_2 \ln (V_3/V_4) - C_v (T_1 - T_2) \quad (5-42)$$

من العلاقة المميزة للعمليات الأديابتيكية يمكن إثبات أن:

$$V_2/V_1 = V_3/V_4 \quad (5-43)$$

محصلة الشغل W هي:

$$W = R(T_1 - T_2) \ln (V_2/V_1) \quad (5-44)$$



شكل (5-6): التمثيل البياني للأربع خطوات المتضمنة تحويل الحرارة إلى شغل وفق دورة كارنوت.

كفاءة تحويل الحرارة إلى شغل يمثلها $Eff = W/q$ ، بمعنى أن:

$$Eff = W/q = q_1 - q_2 / q_1 = R(T_1 - T_2) \ln (V_2/V_1) / RT_1 \ln (V_2/V_1) \quad (5-45)$$

$$Eff = q_1 - q_2 / q_1 = T_1 - T_2 / T_1 \quad (5-46)$$

و على ذلك تتوقف كفاءة تحويل الحرارة إلى شغل على فرق درجات الحرارة المطلقة لعمليتي الاحتراق وطررد العادم. و لما كانت عملية طرد الحرارة عند الانكماش لا يمكن أن تصل للصفر المطلق، فإن الكفاءة لا يمكن أن تصل إلى ١٠٠٪. مثلاً إذا كانت درجة الاحتراق ٣٦٧ درجة مئوية و حرارة المكثف

عند خروج العادم ٤٠ درجة مئوية، فإن الكفاءة هي:

$$Eff = T_1 - T_2 / T_1 = \{(367+273) - (40+273)\} / (367+273) = 0.25 = 25\%$$

بمعنى أن من كل ٤ سرعات يمتصها المحرك فإن سعر واحد فقط هو الذي يتحول إلى شغل ميكانيكي و تضيع ٣ سرعات في عملية طرد العادم، مع الأخذ في الاعتبار أننا نفترض أن المحرك يعمل عكسياً و هو ما ليس ممكناً في الواقع العملي. بمعنى أن الكفاءة الواقعية أقل من ٢٥٪.

5-) **دالة الأنتروبي:** قبل الحديث عن هذه الدالة، ربما كان من الأفضل استنتاجها من المعادلة السابقة (46).

نعيد كتابة المعادلة (5-46) في الصورة:

$$q_1/T_1 + q_2/T_2 = 0 \quad (5-47)$$

$$\sum q/T = 0 \quad (5-48)$$

$$\sum S = 0 \quad (5-49)$$

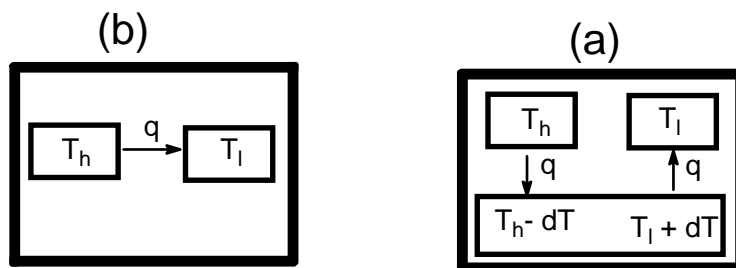
حيث $S = q/T$ هو ما يعرف بدالة الأنتروبي. و يقاس الأنتروبي بوحدة سعر لكل درجة كلفن cal K^{-1} . وما هو واضح من المعادلة (5-49) فإن مجموع دوال الأنتروبي لعملية حلقة عكسية يساوي الصفر. هذا يعني أن الوصول من الحالة الابتدائية إلى الحالة النهائية لا يعتمد على مسار العملية. و هكذا تكون دالة الأنتروبي دالة حالة أو دالة ثرموديناميكية. و لمثل هذه الدوال يمكن التعبير عن التغير في الدالة على الصورة:

$$\Delta S = S_f - S_i \quad (5-50)$$

حيث S_f, S_i هما الحالتين النهائية و الابتدائية. و يجب التنبيه إلى أن التغير في الأنتروبي لا يمكن قياسه أو تعيينه إلا في عملية عكسية و لكن متى ما تم حسابه فإن مقداره هو نفسه للعملية بغض النظر عن طريقة إجرائها.

مثال: هناك جسمان، أحدهما ساخن عند درجة حرارة T_h و الآخر بارد عند درجة الحرارة T_l في نظام معزول، و نريد حساب التغير في الأنتروبي للنظام عندما تكون العملية عكسية (a) و عندما تكون العملية غير عكسية (b)، كما هو مبين في الشكل (5-7).

الحل: بالنسبة للعملية غير العكسية لا يمكن حساب التغير في الأنتروبي مباشرة، لأن التغير في الأنتروبي ΔS يجب أن يعين من عملية عكسية. في حالة العملية العكسية (a) يجب أن نفترض وجود



شكل (5-7): انتقال الحرارة بالطريقتين العكسية و غير العكسية.

وسط محيط داخل النظام المعزول يتم تبادل الحرارة بين النظام وبينه و بطريقة عكسية. حسب الشكل يتم انتقال الحرارة من الجسم الساخن، عند T_h إلى جزء من الوسط المحيط أبرد قليلا، عند $T_h - dT$ ، و في نفس الوقت تنتقل الحرارة إلى الجسم البارد، عند T_l من جزء من الوسط المحيط أسخن قليلا عند $T_l + dT$. التغير في الأنتروبي ΔS هو محصلة العمليتين السابقتين.

$$\Delta S = \Delta S_{\text{system}} + \Delta S_{\text{surroundings}} \quad (5-51)$$

$$\Delta S_{\text{system}} = \Delta S_{\text{hot body}} + \Delta S_{\text{cold body}} \quad (5-52)$$

$$= -q/T_h + q/T_l \quad (5-53)$$

$$\Delta S_{\text{surroundings}} = \Delta S_{\text{hot surroundings}} + \Delta S_{\text{cold surroundings}}$$

$$= -q/T_l + q/T_h \quad (5-54)$$

$$\Delta S = 0 \quad (5-55)$$

و على ذلك فإنه في العملية العكسية تكون ΔS مساوية للصفر. وللحصول على قيمة ΔS في العملية غير العكسية نهمل وجود الوسط المحيط، بمعنى أن $\Delta S_{\text{surroundings}} = 0$ ، و عليه:

$$\Delta S = \Delta S_{\text{system}} = -q/T_h + q/T_l, \quad T_h > T_l \\ = +ve \text{ value}$$

لاحظ أن عملية انتقال الحرارة من جسم ساخن إلى جسم بارد هي عملية تلقائية تعطي قيمة موجبة للتغير في الأنتروبي. بفرض أن الحرارة تنتقل من جسم بارد إلى جسم ساخن، فإن التغير في الأنتروبي يكون:

$$\Delta S = \Delta S_{\text{system}} = q/T_h - q/T_l, \quad T_h > T_l \\ = -ve \text{ value}$$

لاحظ أن عملية انتقال الحرارة من جسم بارد إلى جسم ساخن و هي عملية غير تلقائية تعطي قيمة سالبة للتغير في الأنتروبي. مما سبق يمكن استخدام التغير في الأنتروبي كمؤشر علي تلقائية العملية أو الوصول إلى الاتزان. و بينما لا يمكن حساب أو تعيين القيمة المطلقة للدوال الترموديناميكية، مثل الطاقة الداخلية و الإنتالبي و الطاقة الحرة، فإن الأنتروبي المطلق يمكن تعيينه للمواد الكاملة النقاء. و يقيس الأنتروبي في الواقع مقدار عشوائية أو عدم انتظام النظام. كلما زاد انتظام النظام يقل الأنتروبي، بينما يزيد الأنتروبي مع زيادة عدم الانتظام. الغاز الذي ترتفع درجة حرارته أو يزيد حجمه يصاحب بزيادة في الأنتروبي. و لما كانت العمليات التلقائية يزيد فيها الأنتروبي فإن الأنتروبي للكون في حالة تزايد.

$$\Delta S = 0 \quad \text{عملية عكسية (اتزان):}$$

$$\Delta S = +ve \quad \text{عملية غير عكسية تلقائية:}$$

$$\Delta S = -ve \quad \text{عملية غير تلقائية:}$$

حساب التغير في الأنتروبي:

أ- في العمليات الأيزوثرمية: لغاز مثالي مكون من n جزيء عند ثبوت درجة الحرارة فإن $\Delta E = 0$

$$q_{\text{rev}} = W_{\text{max}} = RT \ln (V_f/V_i) \quad (5-56)$$

$$\Delta S = q/T = W/T \quad (5-57)$$

$$\Delta S = n R \ln (V_f/V_i) \quad (5-58)$$

ب- في العمليات الأدياباتيكية: من التعريف $q = 0$

و عليه :

$$\Delta S = q/T = 0 \quad (5-59)$$

ج- في العمليات الأيزوبارية: عند ثبوت الضغط، نفرض أن عملية عكسية يتم فيها امتصاص كمية

الحرارة dq من غاز مثالي تحتوي على n جزيء. حسب القانون الأول:

$$dq_p = dH \quad (5-60)$$

$$= n C_p dT \quad (5-61)$$

$$dS = n dq_p/T \quad (5-62)$$

$$= n C_p dT/T \quad (5-63)$$

نُجري تكامل للحدين:

$$\int dS = \int n C_p dT/T \quad (5-64)$$

$$\Delta S = n C_p \ln (T_f/T_i) \quad (5-65)$$

د- في عمليات التحول: عملية تحول حالة فيزيائية إلى حالة أخرى تتم عند درجة حرارة ثابتة تعرف بدرجة

التحول و يمتص أو يطرد فيها كمية من الحرارة تعرف بالحرارة الكامنة للتحول. من عمليات التحول:

الغليان و التجمد و التسامي و الانصهار. و لحساب التغير في الأنتروبي لعملية تحول نستخدم العلاقة الآتية:

$$\Delta S = n \Delta H_{\text{trans}}/T_{\text{trans}} \quad (5-66)$$

حيث T_{trans} هي درجة التحول و ΔH_{trans} هي كمية الحرارة الكامنة لتحول جزيء واحد من المادة.

دالة الطاقة الحرة:

يمكن استخدام دالة الأنتروبي في التنبؤ باتجاه تغيير العمليات التي تتم في نظام معزول حرارياً. و

لما كانت أغلب العمليات الفيزيائية و الكيميائية تتم في نظام مفتوح أو غير معزول فإننا نحتاج إلى دالة

ترموديناميكية أخرى. وتسمى الدالة الجديدة بدالة الطاقة الحرة free energy و هي من نوعين: دالة

جيبس للطاقة الحرة Gibb's free energy وتستخدم عند ثبوت الضغط و هي أهم و أكثر شيوعاً و تُعطى

الرمز G ، و دالة هيلمهولتز للطاقة الحرة Helmholtz free energy وتستخدم عند ثبوت الحجم و تُعطى

الرمز A . و تعرف الدالتان بالعلاقتين الآتيتين:

$$G = H - TS \quad (5-67)$$

$$A = E - TS \quad (5-68)$$

نلاحظ من العلاقاتين السابقتين أن طاقة النظام (H أو E) تنقسم إلى جزئين : جزء يحدد مدى انتظام مكونات النظام و هو TS ، و جزء يمثل الطاقة القابلة للتحويل إلى شغل نافع و هو G أو A. و بالمقارنة مع الطاقة الكلية لحجر مثلا، يمكن أن نعتبر G أو A كطاقة الحركة، أما TS فهي طاقة الوضع. وتقاس الطاقة الحرة مثل باقي دوال الطاقة بوحدة السعر أو الجول.

و فيما يلي سنقصر الدراسة على دالة جيس للطاقة الحرة، و يمكن استنتاج العلاقات المقابلة لدالة هيلمهولتز بنفس الطريقة.

لاحظ أن دالة الطاقة الحرة دالة حالة لا تعتمد على مسار العملية، و ذلك لأنها تساوي كميات لا تعتمد على المسار. و على ذلك يمكن كتابة التغير في الطاقة الحرة على الصورة:

$$\Delta G = G_f - G_i \quad (5-69)$$

عند ثبوت درجة الحرارة يمكن حساب التغير في الطاقة الحرة من المعادلة (5-66) كما يلي:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (5-70)$$

مفهوم الطاقة الحرة:

للتوصل إلى مفهوم دالة الطاقة الحرة نقوم بإجراء تفاضل لطرفي المعادلة (5-66):

$$dG = dH - TdS - SdT \quad (5-71)$$

$$= d(E + PV) - TdS - SdT \quad (5-72)$$

$$= dE + VdP + PdV - TdS - SdT \quad (5-73)$$

عند ثبوت درجة الحرارة و الضغط: $VdP = 0$, $SdT = 0$

$$dG = dE + pdV - TdS \quad (5-74)$$

بفرض أن العملية تتم عكسيا : $dq_{rev} = TdS$ و بالتعويض في المعادلة السابقة نحصل على:

$$dG = dE + pdV - dq_{rev} \quad (5-75)$$

ويمكن كتابة القانون الأول في الصورة : $dE = dq_{rev} - dW_{max}$

و بالتعويض يصبح التغير في الطاقة الحرة : $-dG = dW_{max} - pdV$

$$-dG = dW_{useful} \quad (5-76)$$

حيث dW_{useful} هو الشغل النافع الذي يفعله النظام بخلاف شغل التمدد. لاحظ أن الشغل النافع يُقابل بقيمة سالبة للتغير في الطاقة الحرة. يعني هذا أن التغير في الطاقة الحرة يكون سالب في حالة العملية التلقائية و التي تنتج شغل نافع. وعندما يكون التغير في الطاقة الحرة موجب يكون الشغل مفعول على النظام، أي أن العملية غير تلقائية. أخيرا إذا ساوى التغير في الطاقة الحرة الصفر تكون العملية في حالة اتزان.

بناء على ما سبق يمكن استخدام التغير في الطاقة الحرة للتنبؤ باتجاه العملية كما يلي:

العملية تكون العكسية عند $dG = 0$

العملية تكون غير عكسية و تلقائية عند $dG = -ve$

العملية تكون غير تلقائية عند $dG = +ve$

التغير في الطاقة الحرة لغاز مثالي يتمدد عكسيا:

$$PdV = dW_{\max} , \quad TdS = dq_{\text{rev}} \quad \text{لمثل هذا الغاز:}$$

بالتعويض في الصورة التفاضلية للتغير في الطاقة الحرة المعادلة (5-73):

$$dG = dE + dW_{\max} + VdP - dq_{\text{rev}} - SdT \quad (5-77)$$

$$dE = dq_{\text{rev}} - dW_{\max} \quad \text{و لكن من القانون الأول:}$$

$$dG = VdP - SdT \quad (5-77)$$

تأثير الضغط على الطاقة الحرة: عند ثبوت درجة الحرارة، تؤول المعادلة الأخيرة إلى

$$dG = VdP \quad (5-79)$$

بالتعويض من قانون الغاز المثالي عن الحجم تصبح المعادلة في الصورة التكاملية الآتية:

$$\int dG = nRT \int dP/P \quad (5-80)$$

$$\Delta G = G_2 - G_1 = nRT \ln (P_2/P_1) \quad (5-81)$$

و بوضع نحصل على الطاقة الحرة القياسية، و تكتب المعادلة الأخيرة على الصورة:

$$G = G^{\circ} + nRT \ln P \quad (4.82)$$

تظهر المعادلة الأخيرة أن الطاقة الحرة لغاز مثالي تزيد خطيا مع اللوغاريتم الطبيعي لضغط الغاز.

يمكن تطبيق نفس المعادلة على المحاليل مع تغيير الضغط إلى تركيز (أقواس مربعة تحتوي داخلها على

المادة المتفاعلة أو الناتجة). و الواقع أن كل المعادلات الآتية بخصوص الطاقة الحرة يمكن استخدامها في

جميع الأوساط (غازية أو سائلة أو صلبة).

تطبيق دالة الطاقة الحرة على التفاعلات الكيميائية:

للتفاعل الغازي العكسي:



يعطى ثابت اتزان التفاعل بالعلاقة:

$$K = P_C^c P_D^d / P_A^a P_B^b \quad (5-84)$$

التغير في الطاقة الحرة للتفاعل:

$$\Delta G = \sum G_{\text{products}} - \sum G_{\text{reactants}} \quad (5-85)$$

بالتعويض عن الطاقة الحرة لكل مكون نحصل على:

$$\Delta G = \Delta G^{\circ} + RT \ln \{P_C^c P_D^d / P_A^a P_B^b\} \quad (5-86)$$

$$\Delta G^{\circ} = G_D^{\circ} + G_C^{\circ} - G_B^{\circ} - G_A^{\circ} \quad (5-87)$$

بالتعويض من المعادلة (5-854) في المعادلة (5-86) نحصل على:

$$\Delta G = \Delta G^{\circ} + RT \ln K \quad (5-88)$$

عند الاتزان: $\Delta G = 0$ ، و عليه:

$$\Delta G^{\circ} = -RT \ln K \quad (5-89)$$

تأثير درجة الحرارة على الطاقة الحرة: عند ثبوت الضغط، تؤول المعادلة (5-78) إلى:

$$dG = -SdT \quad (5-90)$$

المعادلة الأخيرة تبين طريقة تعيين الأنتروبي لغاز مثالي و ذلك من خلال تعيين مقدار التغير في الطاقة الحرة بالنسبة لدرجة الحرارة المطلقة. بالنسبة للتفاعلات تأخذ المعادلة الصورة:

$$d\Delta G/dT = -\Delta S \quad (5-91)$$

بالتعويض من المعادلة (5-69) يمكن أن نحصل المعادلة الآتية:

$$d\Delta G/dT = (-\Delta H - \Delta G)/T \quad (5-92)$$

وبإعادة الترتيب نحصل على:

$$d\Delta G/dT - \Delta G/T = -\Delta H/T \quad (5-93)$$

باستخدام قواعد التفاضل العامة حيث:

$$d(u/v) = (udv - u dv)/v^2 \quad \text{نضع } u = \Delta G \text{ و } v = T, \text{ ثم نطبق القاعدة:}$$

فيتحول الطرف الأيسر من المعادلة (5-93) إلى الصورة:

$$T d\Delta G/dT \equiv d\Delta G/dT - \Delta G/T \quad (5-94)$$

و بهذا يمكن كتابة المعادلة (93) كما يلي:

$$T d\Delta G/dT = -\Delta H/T \quad (5-95)$$

$$d\Delta G/dT = -\Delta H/T^2 \quad (5-96)$$

$$d(\ln K)/dT = -\Delta H^{\circ}/RT^2 \quad (5-97)$$

$$d(\ln K)/d(1/T) = -\Delta H^{\circ}/T \quad (5-98)$$

$$\ln K = -\Delta H^{\circ}/RT + \text{constant} \quad (5-99)$$

$$\ln (K_2/K_1) = -(\Delta H^{\circ}/R) (1/T_2 - 1/T_1) \quad (5-100)$$

العلاقتان (5-99) و (5-100) يمكن استخدامهما لتعيين التغير في الإنثالبي القياسي (حرارة التفاعل القياسية) للتفاعل.

إمتحان ذاتي

١. احسب الشغل الناتج عن تمدد ١٠ جزيئات من غاز مثالي تحت ضغط ثابت هو الضغط الجوي العادي. الحجم الابتدائي ٥ لترات و الحجم النهائي ١٠ لترات و درجة الحرارة ٦٠ مئوية.
٢. في المسألة السابقة، هل امتص الغاز حرارة أم طرد حرارة؟ ما مقدار التغير في كمية الحرارة؟
٣. تمدد ٤ جزيئات من غاز مثالي في نظام معزول فتغيرت درجة الحرارة من ٦٠ مئوية إلى ٤٠ مئوية. احسب الشغل و التغير في الطاقة الداخلية للغاز و كمية الحرارة. السعة الحرارية الجزيئية عند حجم ثابت تساوي ٢ سعر لكل درجة حرارة.
٤. في المسألة السابقة احسب الحجم النهائي للغاز، علما بأن الحجم الابتدائي كان لترين.
٥. احسب التغير في الإنثالبي في المسألة ٣.
٦. احسب التغير في الإنثالبي لاحتراق البنثالين حسب المعادلة:

$$C_{10}H_{8(s)} + 12O_{2(g)} \rightarrow 10CO_{2(g)} + 4H_2O_{(l)}$$
 علما بأن حرارة الاحتراق تحت حجم ثابت كانت $619 \text{ kcal mol}^{-1}$ عند درجة حرارة 288 K .
٧. عند درجة حرارة 298 K كانت قيم حرارة احتراق الميثانول و الجرافيت و الهيدروجين هي $173 \text{ kcal mol}^{-1}$ و 84 kcal mol^{-1} و $94.2 \text{ kcal mol}^{-1}$. احسب حرارة تكوين الميثانول.
٨. عند درجة حرارة ١٨ مئوية، الحرارة المتصاعدة من ذوبان جرام ذري من الحديد في حمض وفق المعادلة الآتية كانت $20.8 \text{ kcal mol}^{-1}$. احسب التغير في الطاقة الداخلية.

$$Fe_{(s)} + 2H^+_{(aq)} \rightarrow Fe^{2+}_{(aq)} + H_{2(g)}$$
٩. احسب التغير في الإنثالبي للتفاعل الآتي:

$$Al_2O_{3(s)} + 3C_{(graphite)} \rightarrow 2Al_{(s)} + 3CO_{(g)}$$
 علماً بأن الجرام من الألمونيوم يصعد عند أكسدته تحت ضغط ثابت 7.01 kcal و تحترق الجرافيت تحت ضغط ثابت و وفق المعادلة الآتية و يصعد حرارة مقدارها $67.6 \text{ kcal mol}^{-1}$:
١٠. احسب حرارة تكوين أول أكسيد الكربون

$$C_{(graphite)} + \frac{1}{2}O_{2(g)} \rightarrow CO_{(g)}$$
 علماً بأن قيمتي حرارة احتراق الجرافيت و أول أكسيد الكربون تحت ضغط ثابت هما: 84 kcal mol^{-1} و $64.6 \text{ kcal mol}^{-1}$.
١١. احسب حرارة تكوين الأسيتيلين ، علما بأن حرارتي احتراق الأسيتيلين $310.7 \text{ kcal mol}^{-1}$ و الهيدروجين و قيمة حرارة تكوين ثاني أكسيد الكربون $94.2 \text{ kcal mol}^{-1}$ و 84 kcal mol^{-1} .

١٢. حرارة تبخر جزيء جرامي من الهليوم هي 22.0 cal عند درجة غليانه 4.29K . احسب التغير في الطاقة الداخلية.

١٣. للتفاعل الآتي : $A + B \rightarrow 2C$

التغير في الإنثالبي يساوي $153 \text{ kcal mol}^{-1}$ عند درجة حرارة 25°C . احسب التغير في الإنثالبي لهذا التفاعل عند 300°C . علما بأن السعات الحرارية للمواد A و B و C هي $6.2 \text{ cal K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ و $5.1 \text{ cal K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ و $7.3 \text{ cal K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$.

١٤. تحول ٣٠ جرام من الماء إلى بخار ماء عند درجة الغليان (١٠٠ درجة مئوية) و ضغط جوي عادي. الحرارة الكامنة لغليان الماء $192 \text{ kcal mol}^{-1}$. احسب : كمية الحرارة الممتصة و الشغل و التغير في الأنتروبي و التغير في الطاقة الداخلية.

١٥. احسب الكفاءة القصوى لمحرك يحرق الوقود عند 200°C و يطرد العادم عند 80°C .

١٦. تمدد ٥ جزيئات من غاز النيتروجين عكسيا و أيزوثيرميا عند درجة حرارة و ضغط ، فزاد الحجم من ٣ لترات إلى ٧,٥ لتر. احسب التغير في الأنتروبي.

١٧. احسب التغير في الأنتروبي عندما ترتفع درجة حرارة ١٠ جرامات من الماء من 20°C إلى 30°C . السعة الحرارية الجزيئية للماء $18.5 \text{ cal K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$.

١٨. ثابت اتزان تفاعل عكسي تحت ضغط ثابت يساوي 0.01 عند درجة حرارة 200°C . احسب التغير في الطاقة الحرة القياسية للتفاعل.

١٩. احسب التغير في الطاقة الحرة لثلاثة جزيئات من الأكسجين ارتفع ضغطها من 1 atm إلى 10 atm عند درجة حرارة 25°C .

٢٠. ثابتي اتزان تفاعل عكسي عند درجتى الحرارة 25°C و 150°C هما 0.12 و 0.031 . احسب حرارة التفاعل.

٢١. احسب التغير في الأنتروبي لتفاعل كمية حرارته تساوي $-110 \text{ kcal mol}^{-1}$ و التغير في طاقته الحرة يساوي $-120 \text{ kcal mol}^{-1}$ عند درجة حرارة ٢٥ مئوية.

إجابة الامتحان الذاتي

١. الشغل يعطى من العلاقة:

$$\begin{aligned} W &= n R T \ln (V_f/V_i) \\ &= 10 \times 2 \times 333 \ln (10/5) \\ &= 4.616 \text{ kcal.} \end{aligned}$$

٢. حيث إن $W=+ve$ و $\Delta E = 0$ فوفق القانون الأول:

$$\begin{aligned} q &= \Delta E + W \\ q &= W \end{aligned}$$

و هكذا يجب أن تكون $q=+ve$ مما يعني امتصاص حرارة و مقدارها يساوي قيمة الشغل:
 $q= 4.616 \text{ kcal.}$

٣. حيث إن النظام معزول حراريا فإن $q=0$ و حسب القانون الأول $q = \Delta E + W$

$$\begin{aligned} \Delta E &= -W \\ W &= -n C_v \Delta T \\ &= 4 \times 2 \times 20 = 160 \text{ cal.} \\ \Delta E &= -160 \text{ cal.} \end{aligned}$$

٤. حسب العلاقة المميزة للعمليات الأديباتيكية :

$$\begin{aligned} (T_f/T_i)^{C_v/R} &= V_i/V_f \\ (50/60)^{3/2} &= 2/V_f \\ V_f &= 3.67 \text{ L} \end{aligned}$$

٥. تعطى قيمة التغير في الإنتالبي بالمعادلة:

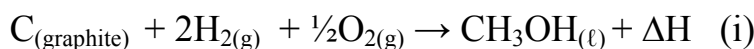
$$\Delta H = \Delta E + W$$

و حيث أن $\Delta E = -W$ فإن $\Delta H = 0$

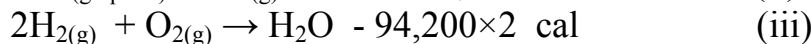
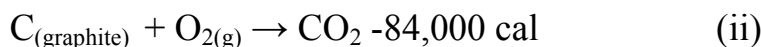
٦. التغير في الإنتالبي يحسب من العلاقة:

$$\begin{aligned} \Delta H &= \Delta E + \Delta nRT \\ \Delta n &= 10-12 = -2 \\ \Delta H &= -618,800 - 2 \times 2 \times 288 = -619,952 \text{ cal} \end{aligned}$$

٧. يتكون الميثانول وفق المعادلة:



و يحترق الكربون و الهيدروجين و الميثانول كما يلي:



بجمع المعادلتين (ii) و (iii) و طرح المعادلة (iv) ، يمكن الحصول على المعادلة (i) ، و عليه:

$$\Delta H = -84,000 - 2 \times 94,200 + 173,000$$

$$= -99,400 \text{ cal}$$

٨. الحرارة المتصاعدة (ΔH) ترتبط بالطاقة الداخلية وفق العلاقة:

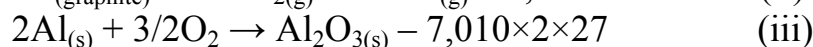
$$\Delta H = \Delta E + \Delta nRT$$

$$\Delta n = 1 - 0 = 1$$

$$\Delta H = -20,800 - 1 \times 2 \times 298$$

$$= -21,396 \text{ cal mol}^{-1}$$

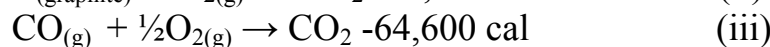
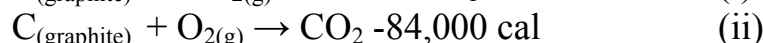
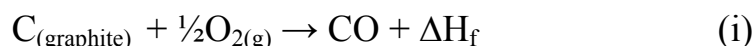
٩. يمكن حساب التغير في الإنثالبي للتفاعل الآتي وفق المعادلات الآتية:



نضرب طرفي المعادلة (iii) في سالب واحد ، ثم نجمع المعادلتين (ii) و (iii) فنحصل على المعادلة (i) ، وعليه:

$$\Delta H = 378,540 - 202,800 = 175,740 \text{ cal}$$

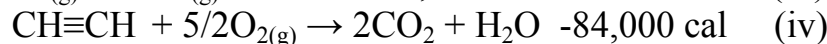
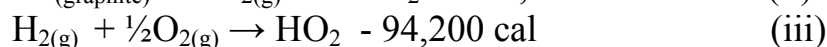
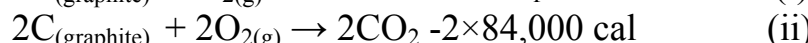
١٠. تكون أول أكسيد الكربون كما يلي:



نضرب طرفي المعادلة (iii) في سالب واحد ، ثم نجمع المعادلتين (ii) و (iii) فنحصل على المعادلة (i) ، وعليه:

$$\Delta H = 84,000 - 64,000 = -19,400 \text{ cal mol}^{-1}$$

١١. نكون الأسيتيلين كما يلي:



نضرب طرفي المعادلة (iv) في سالب واحد ، ثم نجمع المعادلتين (ii) و (iii) و (iv) فنحصل على المعادلة (i) ، وعليه:

$$\Delta H = 2 \times 84,000 - 94,200 + 310,700 = 48,500 \text{ cal mol}^{-1}$$

١٢. حسب القانون الأول:

$$q = \Delta E + W$$

$q = 22 \text{ cal}$ و الشغل يمكن حسابه من العلاقة $W = \Delta n RT$ و $\Delta n = 1$ وعليه:

$$\Delta E = q - W$$

$$= 22 - 8.58 = 13.42 \text{ cal}$$

$$d\Delta H/dT = \Delta C_p$$

١٣. نطبق قانون كيرشوف:

$$\Delta C_p = \sum C_p(\text{product}) - \sum C_p(\text{reactant}) \quad \text{حيث:}$$

يمكن كتابة معادلة كيرشوف على الصورة:

$$\begin{aligned} \Delta H_2 - \Delta H_1 / T_2 - T_1 &= \sum C_p(\text{product}) - \sum C_p(\text{reactant}) \\ \Delta H_2 + 153,000 / (300 - 25) &= 2 \times 7.3 - (6.2 + 5.1) \\ \Delta H_2 &= 152,092 \text{ cal mol}^{-1} \end{aligned}$$

$$30/18 = 1.667 \quad \text{١٤. نحسب أولاً عدد الجزيئات و يساوي}$$

غليان الماء يصاحب بشغل يُعطى بالعلاقة:

$$\begin{aligned} W &= \Delta n RT \\ &= 1.667 \times 2 \times 373 = 1243.58 \text{ cal} \end{aligned}$$

$$q = 1.667 \times 192,000 = 320,000 \text{ cal} \quad \text{كمية الحرارة الممتصة:}$$

$$q = \Delta E + W \quad \text{حسب القانون الأول:}$$

$$\Delta E = q - W = 318,756 \text{ cal}$$

$$\Delta S = \Delta n \Delta H_b / T_b \quad \text{التغير في الأنتروبي يحسب من العلاقة:}$$

$$\begin{aligned} &= 1.667 \times 192,000 / 373 \\ &= 858.08 \text{ cal K}^{-1} \end{aligned}$$

١٥. الكفاءة القصوى تعطى من العلاقة:

$$\begin{aligned} \text{Eff} &= T_h - T_l / T_h \\ &= 473 - 353 / 473 = 0.25 \end{aligned}$$

١٦. التغير في الأنتروبي لهذه العملية يعطى من العلاقة:

$$\begin{aligned} \Delta S &= n RT \ln (V_f / V_i) \\ &= 5 \times 2 \ln (7.5/3) = 9.16 \text{ cal K}^{-1} \end{aligned}$$

١٧. التغير في الأنتروبي لهذه العملية يعطى من العلاقة:

$$\begin{aligned} \Delta S &= n C_p \ln (T_f / T_i) \\ &= (10/18) \times 18.5 \ln (303/293) = 0.34 \text{ cal K}^{-1} \end{aligned}$$

١٨. تحسب الطاقة الحرة القياسية من ثابت الاتزان وفق العلاقة:

$$\begin{aligned} \Delta G^0 &= - RT \ln K \\ &= - 2 \times 573 \ln 0.01 = -5277.5 \text{ cal mol}^{-1} \end{aligned}$$

١٩. تحسب الطاقة الحرة من العلاقة:

$$\begin{aligned} \Delta G &= n RT \ln P_f / P_i \\ &= 3 \times 2 \times 298 \ln 10 = 4,114 \text{ cal} \end{aligned}$$

٢٠. تحسب حرارة التفاعل من ثابت الاتزان عند درجتى حرارة وفق المعادلة:

$$\ln K_2/K_1 = (\Delta H^\circ/R) \{(T_2-T_1)/T_2T_1\}$$

$$\ln 0.03/0.12 = (\Delta H^\circ/2) \{150-25/298 \times 423\}$$

$$\Delta H^\circ = -2,796 \text{ cal mol}^{-1}$$

٢١. العلاقة المستخدمة لحساب التغير في الأنتروبي بدلالة التغير في الطاقة الحرة و كمية الحرارة:

$$\Delta G = \Delta H - T \Delta S$$

$$\Delta S = (\Delta H - \Delta G) / T$$

$$= -110,000 - 120,000 / 298 = 33.6 \text{ cal K}^{-1}$$