

الفصل الرابع :

القانون الثالث للديناميكا الحرارية والطاقة الحرة

- نص القانون الثالث للديناميكا الحرارية.
- إنتروبي التبخير.
- الطاقة الحرة لـ "جيبس" ΔG .
- استخدام (ΔG) للتنبؤ بتلقائية تفاعل أو عملية ما.
- العلاقة بين (ΔG) وثابت الاتزان (K_p).
- العمليات التي تتم عند ضغط ثابت.
- العلاقة بين ΔH° وثابت الاتزان (K).
- الطاقة الحرة لـ "هلموهلتز".
- معادلة "هلموهلتز".
- معادلة جيبس - هلموهلتز.
- معادلة "كلايرون".
- معادلة كلاوزيس - كلايرون.

نص القانون الثالث للديناميكا الحرارية

ينص القانون الثالث للديناميكا الحرارية على: "بالنسبة للمواد الصلبة البلورية التامة، فإن الإنتروبي يساوى الصفر عند درجة الصفر المطلق".

وتكمن أهمية القانون الثالث في أنه يمكننا من حساب قيم مطلقة للإنتروبي للمواد النقية من خلال معلومات النتائج الحرارية وحدها.

ويمكن استنتاج الفرق في الإنتروبي بين درجة الصفر المطلق (0°K) ودرجة الحرارة (T)، باستخدام العلاقة (على اعتبار أن إضافة الحرارة تقريبا انعكاسية من خزان حرارى متغير الحرارة).

$$S_T - S_0 = - \int_0^T \frac{dE_{\text{therm.r}}}{T} = \int_0^T \frac{\delta q_r}{T} \quad (1)$$

وباعتبار أن قيمة الإنتروبي، حسب القانون الثالث، على أنها تساوى صفرا عند درجة الصفر المطلق للمادة البلورية التامة، فإن المعادلة السابقة تؤول إلى:

$$S_T = \int_0^T \frac{\delta q_r}{T} \quad (2)$$

$$S_T = \int_0^T \frac{dH}{T} \quad (3)$$

$$S_T = \int_0^T \frac{C_p dT}{T} \quad (4)$$

$$S_T = \int_0^T C_p d \ln T \quad (5)$$

وتعرف S_T بأنها الإنتروبي المطلق للمادة الصلبة، ودائما تكون ذات قيمة موجبة. ويمكن إجراء التكامل إذا قيست القيم الضرورية اللازمة للمقدار (C_p)، ولكن المعتاد أن يحل التكامل بيانيا وذلك برسم إما (C_p/T) مقابل (T) أو (C_p).

مقابل $(\ln T)$. وفي كلتا الحالتين، تعطى المساحة تحت المنحنى بين درجتى الحرارة المعطيتين قيمة التغير فى الإنتروپى فى مدى الحرارة. ونظرا لأن قياسات السعة الحرارية تتم حتى (15°K) فقط، والتي يمكن الوصول إليها باستخدام الهيدروجين السائل، ثم إجراء الاستكمال حتى درجة الصفر المطلق. ويعتمد هذا الاستكمال، والذي يمثل مقدارا صغيرا بالنسبة للقيمة الكلية للإنتروپى على اعتماد السعة الحرارية على (T^3) ، حسب المعادلة:

$$C_v = \alpha T^3 \quad (6)$$

حيث α ثابت مميز للمادة.

وإذا أخذنا مركبا ورفعنا درجة حرارته من درجة حرارة قريبة من درجة الصفر المطلق حتى درجة الحرارة حوالى (25°C) ، نقابل عادة عدد من التغيرات فى الحالة أو التحول. وتتغير السعة الحرارية تغيرا مفاجئا، عند كل من هذه التحولات، وتمتص الحرارة خلال هذه التحولات. ويمكن حساب التغير فى الإنتروپى المرادف لكل من هذه التحولات، من التغير فى الإنثالپى المقاسة للتحول بواسطة العلاقة:

$$\Delta S_{\text{trans}} = \frac{\Delta H_{\text{trans}}}{T_{\text{trans}}} \quad (7)$$

وفى الحقيقة، فإن قيم الإنتروپى المحسوبة طبقا للقانون الثالث لها أهمية كبيرة فى الكيمياء لاستخدامها فى مجالين، هما:

- 1- تزودنا بالبيانات التى يمكن استخدامها عند المقارنة مع الحسابات الجزيئية للإنتروپى.
- 2- هذه القيم بالاشتراك مع قيم إنثالبيات التفاعلات الكيميائية يكونان القاعدة الديناميكية الحرارية لمعالجة حالات الاتزانات الكيميائية.

إنتروبي التبخير Entropy of Vaporization

يمكن دراسة إنتروبي المواد السائلة من خلال التعرض للقاعدة التجريبية الهامة لـ "تروتون" والتي أعلنها في عام 1884. وتنص "قاعدة تروتون" على أن: "النسبة بين حرارة البخر المولارية إلى درجة الغليان بالتقدير المطلق تكون تقريبا هي نفسها لجميع السوائل". ويمكن التعبير عن "قاعدة تروتون" رياضيا بالعلاقة:

$$\frac{\Delta H_{\text{vap}}}{T} = \Delta S_{\text{vap}} \quad (8)$$

وتجربنا "قاعدة تروتون" بأن الإنتروبي يزداد بنفس القيمة عندما يتحول جزئ جرامى من أى مادة من سائل إلى بخار عند نقطة الغليان العادية.

وبدراسة حرارات وإنتروبيات التبخير لبعض السوائل عند نقط غليانها، كما هو موضح بالجدول (1)، نلاحظ أن هذه القائمة تشتمل على مركبات غير عضوية بسيطة ومعقدة، ومركبات عضوية، ومواد أيونية، وبعض المعادن. وبدراسة هذه القائمة، يتضح منها أنه باستثناء بعض الحالات القليلة التي تحيد حيودا واضحا عن المسلك المتنبأ به على أساس "قاعدة تروتون"، فإن حرارة التبخر للجزئ الجرامى الواحد من سائل ما هي حوالى $(88 \text{ J} \cdot \text{k}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1})$.

ويمكن ملاحظة وجود نوعين من المواد التى لها إنتروبيات تبخر بعيدة جدا عن هذه القيمة المتوسطة. النوع الأول: المواد التى لها نقطة غليان منخفضة، وبخاصة الهيدروجين والهيليوم، حيث لها قيم إنتروبي أقل بكثير من القيمة المتوسطة. ولقد تمكن العالم "هلد براند" (J. Hildebrand) من تعديل "قاعدة تروتون" مما أدى إلى التغلب على حيود مواد هذا النوع. فقد اقترح "هلد براند" مقارنة إنتروبي التبخير مع البخار عند درجة تركيز ثابتة، مثل: جزئ جرامى فى (22.4) لتر، بدلا من البخار فى حالة الاتزان.

جدول (1): قيم إنتروبيات التبخر لبعض المواد (السوائل عند نقط غليانها).

Substance	$S^\circ \text{ J. } ^\circ\text{K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$	Substance	$S^\circ \text{ J. } ^\circ\text{K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$
Ag _(s)	42.72	HCl _(g)	186.7
AgCl _(s)	96.11	HF _(g)	173.5
Al _(s)	28.3	Hg _(l)	77.4
Al ₂ O _{3(s)}	51.00	HgO _(s)	72.0
Br _{2(l)}	152.3	HI _(g)	206.3
C (graphite)	5.69	H ₂ O _(g)	188.7
Ca _(s)	41.6	H ₂ O _(l)	69.96
CaCO _{3(s)}	92.9	H ₂ S _(g)	205.6
CaO _(s)	39.8	I _{2(s)}	116.7
Ca(OH) _{2 (s)}	76.1	La _(s)	57.3
CH _{4(g)}	186.2	Li _(s)	28.0
C ₂ H _{2(g)}	200.8	N _{2(g)}	191.5
C ₂ H _{4(g)}	219.5	Na _(s)	51.0
C ₂ H _{6(g)}	229.5	NaCl _(s)	72.38
Cl _{2(g)}	223.0	NH _{3(g)}	192.5
CO _(g)	197.9	NO _(g)	210.6
CO _{2(g)}	213.6	NO _{2(g)}	240.5
F _{2(g)}	203.3	O _{2(g)}	205.03
Fe _(s)	27.2	S (rhombic)	31.9
Fe ₂ O _{3(s)}	90.0	SO _{2(g)}	248.5
H _{2(g)}	130.6	Zn _(s)	41.6
HBr _(g)	198.5	ZnO _(s)	43.0

أما النوع الثاني من المواد التي تمديد عن مسلك "قاعدة تروتون" هي المواد التي يحتوي سائلها أو بخارها على جزيئات مترابطة أو متجمعة، كحمض الخليك (CH_3COOH) مثلا، الذي يكون بخارا متزنا يكون غالبيته في الصورة المزدوجة $(\text{CH}_3\text{COOCH})_2$ ، وإذا عولجت هذه الجزيئات المزدوجة على أنها جزيئات الحمض لكنت قيمة (ΔS_{vap}) ضعف القيمة الواردة في الجدول، وبذلك تكون القيمة الجديدة أقرب إلى القيمة المتوسطة (ΔS_{vap}) . والترابط من خلال رابطة هيدروجينية، كما هو الحال في الماء والكحولات تحدث في السوائل وتمتد ولو بنسبة صغيرة إلى البخار المتزن. ولنعود إلى معظم المواد التي تسلك المسلك المتنبأ به على أساس "قاعدة تروتون" والتي لها قيم إنتروبي البخار قريبة من القيمة $(88 \text{ J} \cdot \text{k}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1})$ ، ويجب أن نقارن بين إنتروبي (1 mol) من الجزيئات في حالة السائل مع إنتروبي (1 mol) من الجزيئات في البخار المتزن، ثم نحاول أن نصنف هذه الإنتروبيات بدلالة إسهام الحركات الانتقالية والدورانية والتذبذبية. ومن الممكن تبسيط هذه المسألة من إدراكنا أنه في حالة معظم الجزيئات تكون اسهامات الحركة التذبذبية والحركة الدورانية - إن وجدت - تقريبا هي نفسها لجزيئات طور (السائل)، وطور (الغاز).

بعض جزيئات طور (الغاز)، مثل (CH_4) ، تكون له على سبيل المثال قيمة الإنتروبي الناشئة عن الدورانية والتذبذبية مهملة، والبعض الآخر، مثل: (CCl_4) يكون له إسهاما من هذه الحركات كبير (حوالي نصف قيمة الإنتروبي لغاز (CCl_4) ناشئة عن إسهامات الحركتين الدورانية والتذبذبية). ولكن، يبدو أن جزيئات، مثل: (CH_4) و (CCl_4) تتبع "قاعدة تروتون" بنفس الدرجة. وهكذا، يظهر لنا أنه لا يحدث تغيير جوهري في إنتروبي الحركة الدورانية وإنتروبي الحركة التذبذبية. لذلك، علينا أن ننظر في التغيرات الحادثة في إنتروبي الحركة الانتقالية التي تكون الجزء الأساسي من قيمة إنتروبي "قاعدة تروتون".

وإذا أطلقنا على الحجم الذى تتحرك فيه جزيئات السائل بحرية اسم الحجم الحر (free volume)، ورمزنا له بالرمز (V_f)، فإن إنتروبي التحويل إلى الحالة البخارية يمكن حسابه باستخدام العلاقة:

$$\Delta S_{\text{vap}} = S_V - S_L = \frac{V_v}{V_f} \quad (9)$$

ويجب ملاحظة أن قيمة إنتروبي البخار غير حساسة للقيمة (V_v/V_f)، فمثلا إذا كانت هذه النسبة في حدود (2) من قيمة (40.000)، فإن قيمة إنتروبي البخار تكون في حدود ($88 \text{ J} \cdot \text{k}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$).

ويعتمد حجم جزئ جرامى واحد من البخار (V_v) على نقطة الغليان العادية، وتكون القيمة التقديرية لـ (V_v) مساوية (30.000 ml) للسوائل التى تغلى عند درجة حرارة أعلى من درجة حرارة الغرفة إلى حد ما.

ويكون الحجم الجزئى (المولارى) النموذجى للسوائل التى تغلى عند درجة حرارة أعلى من درجة الغرفة بالضبط مساويا (100 ml)، أى حوالى (1%) من حجم السائل يعلل إنتروبي البخار. ويبدو أن هذه القيمة ليست غير معقولة.

الطاقة الحرة لـ "جيبس" $G\Delta$

كما ذكرنا سابقا، فإن أى حرارة تنبعث من النظام لا بد وأن تسرى إلى الوسط المحيط، حيث أن التغير يتم عند ضغط ثابت ودرجة حرارة ثابتة. وبناء على ذلك، فإن قيمة ($S_{\text{surr}}\Delta$) تحدد بقيمة المحتوى الحرارى (الإنتالپى)، للتفاعل مع تغيير الإشارة، أى إن:

$$\Delta S_{\text{surr}} = -\Delta H/T \quad (10)$$

ويكون التغير الكلى فى الإنتروبي للتفاعل، هو:

$$\Delta S = \Delta S_{\text{sys}} + \Delta S_{\text{surr}} \quad (11)$$

$$\Delta S = \Delta S_{\text{sys}} - \Delta H/T \quad (12)$$

وبضرب طرفي المعادلة السابقة في (T)، نحصل على:

$$T\Delta S = T\Delta S_{\text{sys}} - \Delta H \quad (13)$$

$$\therefore -T\Delta S = \Delta H - T\Delta S_{\text{sys}} \quad (14)$$

ويطلق على الحد $(-T\Delta S)$ اسم الطاقة الحرة، ويرمز له بالرمز (ΔG) . وبذلك نكون قد حصلنا على دالة مفيدة جدا، وتسمى هذه الدالة بـ "الطاقة الحرة - Free energy" أو "طاقة جيبس الحرة - Gibbs free energy" وعلى ذلك، فإن:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S_{\text{sys}} \quad (15)$$

وكما ذكرنا سابقا، فإنه يمكن استبدال (ΔS_{sys}) بالرمز (ΔS) ، مع الأخذ في الاعتبار أنها خاصة بالنظام فقط.

$$\therefore \Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (16)$$

وحيث إن كل من الضغط والحرارة ثابتين، فإن المعادلة السابقة، تصبح:

$$G = H - TS \quad (17)$$

وحيث إن كل من (H) و (TS) خاصية من خواص النظام، لذلك تكون "G" أيضا خاصية من خواص النظام

استخدام (ΔG) للتنبؤ بتلقائية تفاعل أو عملية ما

يمكن الاستفادة من دالة "جيبس" (طاقة جيبس الحرة $-\Delta G$) في التنبؤ بتلقائية تفاعل أو عملية ما، على النحو التالي:

1- إذا كانت $\Delta G > 0$ ، أي إنها موجبة، فإن العملية تكون غير تلقائية، ويميل التفاعل للسير في الاتجاه العكسي.

- 2- إذا كانت $\Delta G = 0$ ، فإن العملية أو التفاعل يكون في حالة اتزان (لا يسير التفاعل في أى اتجاه؛ أى لا تحدث أى عملية).
- 3- إذا كانت $\Delta G < 0$ ، أى إنها سالبة، فإن العملية تكون تلقائية، ويميل التفاعل للسير في الاتجاه الطردى.

ملحوظة هامة:

عند الظروف القياسية، أى عندما يكون الضغط هو واحد جو ($P = 1 \text{ atm}$)، ودرجة الحرارة ثابتة ($T = \text{const.}$)، فإن الدوال السابقة تكتب على الصور:

ΔS° و ΔH° و ΔG° ، باعتبارها قيم قياسية، حيث أن:

ΔH° : التغير في الإنثالبي القياسى

ΔS° : التغير في الإنتروبي القياسى

ΔG° : التغير في طاقة جيبس الحرة القياسية

وكما سبق، فإنه أمكن حساب قيمة (ΔH°) من حرارات التكوين القياسية (ΔH_f°) للمواد الناتجة من التفاعل والمواد الداخلة فيه، كذلك فإنه يمكن حساب التغير في الطاقة الحرة القياسية (ΔG°) من الفرق بين حاصل جمع الطاقات الحرة القياسية لتكوين المواد الناتجة ($\sum_{\text{prod}} \Delta G_f^\circ$) وحاصل جمع الطاقات الحرة القياسية لتكوين المواد المتفاعلة ($\sum_{\text{react}} \Delta G_f^\circ$).

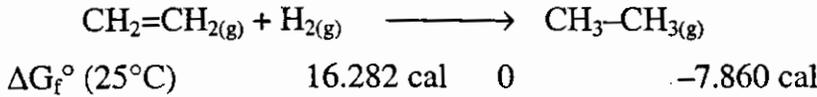
أى إن:

$$\Delta G^\circ = \sum_{\text{prod}} \Delta G_f^\circ - \sum_{\text{react}} \Delta G_f^\circ \quad (18)$$

وبصفة عامة، فإن قيم (ΔG_f°) تعطى دائما في جداول بالنسبة للمول الواحد. ولذلك، فإنه من الضرورى أخذ عدد المولات في الاعتبار، كما هو مبين في المعادلات المتزنة للتفاعلات الكيميائية.

مثال:

يتم هدرجة الإيثيلين عند درجة حرارة ثابتة (25°C) وعند ضغط واحد جوى (1 atm)، طبقاً للمعادلة التالية:



احسب طاقة جيبس الحرة القياسية (ΔG°) لهذا التفاعل عند درجة الحرارة المذكورة.

الحل:

$$\begin{aligned} \Delta G_{298}^\circ &= \Delta G_f^\circ(\text{prod}) - \Delta G_f^\circ(\text{react}) \\ &= -7.860 - (16.282 + 0) \\ &= -7.860 - 16.282 \end{aligned}$$

$$\Delta G_{298}^\circ = 24.142 \text{ cal.}$$

العلاقة بين ($G\Delta$) وثابت الاتزان (K_p):

نفرض أن لدينا التفاعل المتزن التالي:



حيث a و b و c و d هي أعداد جزيئات الغازات A و B و C و D . ويمكن

حساب الطاقة الحرة لكل غاز من الغازات في المعادلة السابقة، على النحو التالي:

$$\text{الطاقة الحرة لجزيئات الغاز (A)} = aG_A = aG_A^\circ + a RT \ln P_A \quad (20)$$

$$\text{الطاقة الحرة لجزيئات الغاز (B)} = bG_B = bG_B^\circ + b RT \ln P_B \quad (21)$$

$$\text{الطاقة الحرة لجزيئات الغاز (C)} = cG_C = cG_C^\circ + c RT \ln P_C \quad (22)$$

$$\text{الطاقة الحرة لجزيئات الغاز (D)} = dG_D = dG_D^\circ + d RT \ln P_D \quad (23)$$

والتغير في الطاقة الحرة ($G\Delta$) لهذا التفاعل، يعطى بالعلاقة:

$$\Delta G = G_{\text{(نواتج)}} - G_{\text{(متفاعلات)}} \quad (24)$$

$$\Delta G = [cG_C + dG_D] - [aG_A + bG_B] \quad (25)$$

$$\Delta G = cG_C + dG_D - aG_A + bG_B \quad (26)$$

وبالتعويض عن قيم G_A و G_B و G_C و G_D ، نحصل على:

$$\Delta G = cG_C^0 + dG_D^0 - aG_A^0 - bG_B^0 + RT \ln \frac{P_C^c \cdot P_D^d}{P_A^a \cdot P_B^b} \quad (27)$$

$$\Delta G = (cG_C^0 + dG_D^0) - (aG_A^0 - bG_B^0) + RT \ln \frac{P_C^c \cdot P_D^d}{P_A^a \cdot P_B^b} \quad (28)$$

$$\therefore \Delta G = \Delta G^0 + RT \ln \frac{P_C^c \cdot P_D^d}{P_A^a \cdot P_B^b} \quad (29)$$

وعند الاتزان، فإن:

$$\frac{P_C^c \cdot P_D^d}{P_A^a \cdot P_B^b} = K_p \quad (30)$$

و

$$\therefore \Delta G = 0 \quad (31)$$

$$\therefore \Delta G^0 + RT \ln K_p = 0 \quad (32)$$

$$\therefore \Delta G^0 = -RT \ln K_p \quad (33)$$

وهكذا، فإن المعادلة (33) تمثل العلاقة التي تربط بين التغير في الطاقة الحرة

القياسية مع ثابت الاتزان (معبرا عنه بالضغط الجزئية للغازات).

العمليات التي تتم عند ضغط ثابت

العمليات والتفاعلات التي تتم في آنية مفتوحة تكون معرضة للضغط الجوي، وبالتالي فهي عمليات تتم عند ضغط ثابت (الضغط الجوي ثابت). ومثل هذه التفاعلات التي يصاحبها انبعاث غازات، فإنه لا يمكن التعبير عن الطاقة الكلية للنظام بالرمز "E" فقط، ولكن يجب أن يأخذ في الاعتبار الشغل المبذول بواسطة الغاز (المتحرك). وبالتالي، فإنه يمكن التعبير عن الطاقة الكلية للنظام في هذه الحالة بـ (E + PV)، ولقد أطلق على هذا الحد اسم المحتوى الحرارى أو الإنثالبي، ويرمز له بالرمز "H"، حيث أن:

$$H = E + PV \quad (34)$$

$$\therefore dH = dE + d(PV) \quad (35)$$

$$dH = dE + PdV + VdP \quad (36)$$

وعند ثبوت: الضغط، فإن:

$$VdP = 0$$

$$\therefore dH = dE + PdV \quad (37)$$

ولكن، من القانون الأول للديناميكا الحرارية، فإن:

$$dE = dq - PdV \quad (38)$$

$$\therefore dq = dE + PdV \quad (39)$$

وبمقارنة المعادلتين (27) و (29)، فإنه يمكن الحصول على:

$$dH = dq \quad (40)$$

العلاقة بين ΔH° وثابت الاتزان "K"

من معادلة الطاقة الحرة لجيبس، فإن:

$$G = H - TS \quad (41)$$

$$\therefore \Delta G = \Delta H - \Delta(TS) \quad (42)$$

$$\therefore \Delta G = \Delta H - T\Delta S - S\Delta T \quad (43)$$

وعند ثبوت درجة الحرارة، فإن $\Delta T = 0$ ، وتؤول المعادلة السابقة إلى:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (44)$$

وبإعادة ترتيب المعادلة السابقة، نحصل على:

$$\Delta S = \frac{\Delta H - \Delta G}{T} \quad (45)$$

ولكن:

$$\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_P = -S \quad (46)$$

$$\left(\frac{\partial \Delta G}{\partial T}\right)_P = -\Delta S \quad (47)$$

وبالتعويض عن قيمة (ΔS) من المعادلة (37) في المعادلة (35) نحصل على:

$$\left(\frac{\partial \Delta G}{\partial T}\right)_P = -\frac{\Delta H - \Delta G}{T} \quad (48)$$

وبإعادة ترتيب المعادلة السابقة:

$$\frac{d\Delta G}{dT} = -\frac{\Delta H}{T} - \frac{\Delta G}{T} \quad (49)$$

$$\therefore \frac{d\Delta G}{dT} - \frac{\Delta G}{T} = -\frac{\Delta H}{T} \quad (50)$$

وهذه المعادلة، يمكن وضعها على الصورة التالية:

$$T \frac{d}{dT} \left(\frac{\Delta G}{T}\right) = -\frac{\Delta H}{T} \quad (51)$$

وبوضع جميع الدوال في الحالة القياسية، نحصل على:

$$T \frac{d}{dT} \left(\frac{\Delta G^\circ}{T} \right) = - \frac{\Delta H^\circ}{T} \quad (52)$$

ولكن:

$$\Delta G^\circ = - RT \ln K_p \quad (53)$$

$$\therefore \frac{d(\ln K)}{dT} = \frac{\Delta H^\circ}{RT^2} \quad (54)$$

$$\therefore \frac{d(\ln K)}{d(1/T)} = - \frac{\Delta H^\circ}{R} \quad (55)$$

$$\frac{d(\log K)}{d(1/T)} = - \frac{\Delta H^\circ}{2.303R} \quad (56)$$

ويجاء التكامل للعلاقة السابقة، نحصل على:

$$\log K_p = - \frac{\Delta H^\circ}{2.303R} \cdot \frac{1}{T} + \text{const} \quad (57)$$

وبرسم العلاقة بين $(\log K_p)$ و $(1/T)$ ، فإننا نحصل على خط مستقيم، ميله هو:

$$\text{slope} = - \frac{\Delta H^\circ}{2.303R} \quad (58)$$

$$\therefore \Delta H^\circ = - \text{slope} \times 2.303 R \quad (59)$$

حيث (R) هو الثابت العام للغازات.

ومن المعادلة السابقة، وبمعلومية ميل الخط المستقيم، فإن يمكن حساب (ΔH°) .

الطاقة الحرة لهلموهلتز - Helmholtz Free Energy

القانون الثاني للديناميكا الحرارية أوضح الظروف التي تكون عندها الأنظمة لها أقصى إنتروبي، وذلك لتحديد وضع الاتزان عند طاقة ثابتة. وهذا يعطى مقياسا جديدا ومفيدا يمكن استخدامه لتحديد مدى تلقائية التفاعلات الكيميائية.

لنفرض أن لدينا نظاما ما ملامس لخزان حرارى عند درجة حرارة "T"، حيث

تم عملية لا انعكاسية متناهية في الصغر، حيث يكون الشغل المبذول من نوع (الضغط - الحجم). فإذا كانت "q" هي كمية الحرارة المتبادلة مع الخزان الحرارى، وحيث إن العملية لا انعكاسية، فإن التغير في الإنتروبي للنظام (dS) يكون أكبر من q/T، أى إن:

$$dS > q/T \quad (60)$$

أو

$$TdS > q \quad (61)$$

$$\therefore q - TdS = -ve \quad (62)$$

أى إنها أقل من الصفر، حيث يمكن كتابة المعادلة السابقة على الصورة التالية:

$$q - TdS < 0 \quad (63)$$

وحيث إن الشغل هو من نوع (الضغط - الحجم)، ومن القانون الأول

للدديناميكا الحرارية، فإن:

$$q = dE + PdV \quad (64)$$

وبالتعويض عن قيمة (q) من المعادلة (64) في المعادلة (63)، نحصل على:

$$dE + PdV - TdS < 0 \quad (65)$$

وهذه المعادلة تنطبق على التغيرات التلقائية التى تحدث، ويكون الشغل المبذول

من نوع (الضغط - الحجم).

فإذا كان الإنتروبي ثابت، فإنه يمكن كتابة المعادلة السابقة على الصورة التالية:

$$(dE)_{V,S} < 0 \quad (66)$$

وهكذا، فإنه لأى عملية لا انعكاسية فى نظام عند حجم ثابت ولا يتغير فيه

الإنتروبي، فإن الطاقة الداخلية تقل لنظام ميكانيكى، فإن الحالة المستقرة له تكون ذات

طاقة منخفضة يكون دور الطاقة الداخلية على موضع الاتزان فى أنظمة ذات إنتروبي

ثابت هو في اتجاه الطاقة المنخفضة يمكن أن يظل الحجم والطاقة الداخلية لنظام ما ثابتين في نظام معزول، ويمكن كتابة المعادلة (65)، على الصورة التالية:

$$(-TdS)_{E,S} < 0 \quad (67)$$

وبضرب هذه العلاقة في (-1)، وقسمتها على (T)، نحصل على:

$$(dS)_{V,E} > 0 \quad (68)$$

وبالتالي، يكون الإنتروبي في ازدياد في العملية اللانعكاسية. وبالنسبة للأنظمة ثابتة الطاقة والحجم، مثل: الأنظمة المعزولة، فإن موضع الاتزان يكون ناحية الزيادة في الإنتروبي.

وبالنسبة للأنظمة التي لا تكون معزولة، يكون هناك تغيرا في الإنتروبي للأنظمة المتاحة لها، ويجب أن يؤخذ ذلك في الاعتبار. وإذا كان الحجم ثابتا خلال عملية لا إنعكاسية متناهية في الصغر، فإن المعادلة (65)، تكتب على الصورة التالية:

$$(dE - TdV)_V = 0 \quad (69)$$

والمعادلة السابقة، يمكن كتابتها على الصورة التالية:

$$d(E - TS)_{T,V} < 0 \quad (70)$$

وفي المعادلة السابقة، فإن الكمية (E-TS) تسمى "طاقة هلموهلتز الحرة"، ويرمز لها بالرمز "A". وهكذا، فإنه يمكن كتابة المعادلة السابقة على النحو التالي:

$$d(A)_{T,V} < 0 \quad (71)$$

بمعنى أنه في العمليات اللانعكاسية عند حجم ودرجة حرارة ثابتين، فإن طاقة "هلموهلتز" الحرة تقل.

وفي النظام ثابت (V, T)، فإن شغل (الضغط - الحجم) [PV] يكون مساويا للصفر. وفي هذه الحالة، فإن النظام لا يبذل شغلا آخر.

معادلة هلمهولتز - Helmholtz Equation

كما ذكرنا، فإن دالة الطاقة الحرة لـ "جيس" تكون مناسبة للعمليات التي تحدث وتتم عند ثبوت الضغط. أما في حالة العمليات التي تتم عند ثبوت الحجم، فإن هناك دالة أخرى يكون من المناسب استخدامها، وهي دالة الطاقة الحرة لـ "هلمهولتز"، والتي يرمز لها بالرمز "A". ويمكن التعبير عن هذه الدالة بالعلاقة التالية:

$$A = E - TS \quad (72)$$

وحتى نتفهم المعنى الفيزيائي للدالة "A"، نفرض أن هناك عملية يتغير خلالها النظام من الحالة (1) إلى الحالة (2)، فإن التغير في الطاقة الحرة لهلمهولتز "AΔ"، يعطى بالعلاقة التالية:

$$\Delta A = A_2 - A_1$$

$$\Delta A = (E_2 - T_2 S_2) - (E_1 - T_1 S_1) \quad (73)$$

$$\Delta A = E_2 - T_2 S_2 - E_1 + T_1 S_1 \quad (74)$$

$$\Delta A = (E_2 - E_1) - (T_2 S_2 - T_1 S_1) \quad (75)$$

$$\Delta A = \Delta E - (T_2 S_2 - T_1 S_1) \quad (76)$$

وحيث أن العملية تتم عند ثبوت درجة الحرارة، فإن $T_1 = T_2 = T$

$$\therefore \Delta A = \Delta E - T(S_2 - S_1) \quad (77)$$

$$\Delta A = \Delta E - T\Delta S \quad (78)$$

ومن تعريف الإنتروبي (ΔS)، فإن:

$$\Delta S = q_r/T \quad (79)$$

$$\therefore q_r = T\Delta S \quad (80)$$

وبالتعويض عن قيمة $T\Delta S$ في المعادلة (72)، فإن:

$$\Delta A = \Delta E - q_r \quad (81)$$

ولكن، ومن القانون الأول للديناميكا الحرارية، ولعملية انعكاسية ايزوثيرمالية، فإن:

$$\Delta E - q_r = -W_m \quad (82)$$

$$\therefore \Delta A = -W_m \quad (83)$$

ولذلك، فإنه عند درجة حرارة ثابتة، يكون أقصى شغل مبذول بالنظام على حساب النقص في الطاقة الحرة لهلموهلتز للنظام. ولذلك، تسمى "A" أحيانا بـ "معامل الشغل" أو "أقصى محتوى لشغل النظام".

وبمفاضلة المعادلة:

$$A = E - TS \quad (84)$$

تفاضلا تاما، نحصل على:

$$dA = dE - TdS - SdT \quad (85)$$

ولكن:

$$TdS = q_r \quad (86)$$

$$q_r = dE + PdV \quad (87)$$

فإن المعادلة (85) تؤول إلى:

$$dA = dE - SdT - dE - PdV \quad (88)$$

$$dA = -SdT - PdV \quad (89)$$

وحيث إن دالة "A" خاصة بالتفاعلات التي تتم عند حجم ثابت، فإن:

$$dV = 0 \quad (90)$$

فإن المعادلة (89)، تصبح:

$$dA = -SdT \quad (91)$$

وهذه المعادلة يمكن كتابتها على الصورة التالية:

$$\left(\frac{\partial A}{\partial T}\right)_V = -S \quad (92)$$

ولكن، وبالنسبة للمعادلة (89)، وعند ثبوت درجة الحرارة، فإنها تؤول إلى:

$$dA = -PdV \quad (93)$$

وهذه المعادلة يمكن كتابتها على الصورة التالية:

$$\left(\frac{\partial A}{\partial V}\right)_T = -P \quad (94)$$

ولكن، يمكن معالجة المعادلة (93)، بطريقة أخرى، على النحو التالي:

$$dA = -PdV \quad (95)$$

وبالنسبة لمول واحد من غاز مثالي، فإن:

$$P = \frac{RT}{V} \quad (96)$$

وبالتالي، فإن:

$$dA = -RT \frac{dV}{V} \quad (97)$$

وبإجراء التكامل للعلاقة السابقة بين نهايات الحالة الابتدائية والحالة النهائية،

فإنه يمكن كتابة المعادلة السابقة على الصورة التالية:

$$\int_{A_1}^{A_2} dA = -RT \int_{V_1}^{V_2} \frac{dV}{V} \quad (98)$$

$$\therefore A_2 - A_1 = -RT \ln \frac{V_2}{V_1} \quad (99)$$

$$\Delta A = RT \ln \frac{V_1}{V_2} \quad (100)$$

معادلة جيبس - هلمهولتز:

كما ذكرنا سابقا، فإن الطاقة الحرة لجيبس "G"، يعبر عنها:

$$G = H - TS \quad (101)$$

ولكن:

$$S = - \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_P \quad (102)$$

وبالتعويض عن قيمة (S) من المعادلة (102) في المعادلة (101)، نحصل على:

$$G = H + T \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_P \quad (103)$$

كذلك، فإن الطاقة الحرة لهلمهولتز "A"، يعبر عنها بالمعادلة:

$$A = E - TS \quad (104)$$

ولكن:

$$S = - \left(\frac{\partial A}{\partial T} \right)_V \quad (105)$$

وبالتعويض عن قيمة (S) من المعادلة (105) في المعادلة (104)، نحصل على:

$$A = E + T \left(\frac{\partial A}{\partial T} \right)_V \quad (106)$$

ويمكن حساب التغير في الطاقة الحرة "GΔ" لتفاعل ما، على النحو التالي:

$$\Delta G = G_{\text{prod}} - G_{\text{react}} \quad (107)$$

$$= [H_p - (TS)_p] - [H_r - (TS)_r] \quad (108)$$

$$\Delta G = [H_p - H_r] - T(S_p - S_r) \quad (109)$$

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (110)$$

ولكن:

$$\Delta S = -(S_p - S_r) \quad (111)$$

$$\Delta S = \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_p - \left(\frac{\partial G_r}{\partial T} \right)_p \quad (112)$$

$$\Delta S = \left(\frac{\partial(\Delta G)}{\partial T} \right)_p \quad (113)$$

$$\therefore \Delta G = \Delta H + T \left(\frac{\partial(\Delta G)}{\partial T} \right)_p \quad (114)$$

ولكن:

$$\Delta A = \Delta E + T \left(\frac{\partial(\Delta G)}{\partial T} \right)_p \quad (115)$$

$$\therefore \left(\frac{\partial(G/T)}{\partial T} \right)_p = \frac{T(\partial G/T) - \Delta G}{T^2} \quad (116)$$

وحيث إن:

$$T \left(\frac{\partial(\Delta G)}{\partial T} \right)_p = \Delta G - \Delta H \quad (117)$$

فإن:

$$\therefore \left(\frac{\partial(\Delta G/T)}{\partial T} \right)_p = -\frac{\Delta H}{T^2} \quad (118)$$

وبإجراء التكامل للعلاقة السابقة، نحصل على:

$$\frac{\Delta G}{T} = - \int \frac{\Delta H}{T^2} dT + C \quad (119)$$

والمعادلة السابقة تمثل معادلة "جيبس - هلمهولتز"، حيث "C" هو ثابت

التكامل.

معادلة كلايرون - Claperon Equation

هناك علاقة ديناميكية حرارية مفيدة، تعطى معلومات مهمة عن نظام يتكون من طورين (صنفيين) لمادة واحدة في حالة اتزان كيميائي، وهذه العلاقة تعرف بمعادلة "كلايرون".

ويمكن اشتقاق معادلة "كلايرون" من معادلة "جيبس - هلمهولتز"، التي تناولناها في الجزء السابق، على النحو التالي:

نفرض أن لدينا نظام مكون من سائل في حالة اتزان مع بخاره موجوده في اسطوانة مزودة بمكبس عديم الاحتكاك.

حيث يمكن صياغة المعادلة التالية بالنسبة للسائل:

$$dG_L = V_L dp - S_L dT \quad (120)$$

ويمكن صياغتها بالنسبة لبخاره على النحو التالي:

$$dG_g = V_g dp - S_g dT \quad (121)$$

وعند الاتزان، فإن:

$$dG_L = dG_g$$

$$\therefore V_L dp - S_L dT = V_g dp - S_g dT \quad (122)$$

وبإعادة ترتيب المعادلة السابقة، نحصل على:

$$\frac{dp}{dT} = \frac{S_g - S_L}{V_g - V_L} = \frac{\Delta S_{vap}}{\Delta V_{vap}} \quad (123)$$

وحيث أنه عند الاتزان، فإن:

$$\Delta G = 0$$

$$\therefore \Delta G_{vap} = -\Delta H_{vap} - T\Delta S_{vap} = 0 \quad (124)$$

أو

$$\Delta S_{\text{vap}} = \frac{\Delta H_{\text{vap}}}{T \Delta V_{\text{vap}}} = \frac{dp}{dT} \quad (125)$$

حيث تعرف المعادلة السابقة بـ "معادلة كلايرون"، وهي تعطي معدل التغير في الضغط البخارى مع درجة الحرارة.

وهذه المعادلة يمكن تطبيقها لآى اتران بين السطوح، وبالنسبة للتسامى، فإن المعادلة السابقة تؤول إلى:

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta H_s}{T(V_g - V_s)} \quad (126)$$

وبالنسبة لعملية الانصهار، فإنها تؤول إلى:

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta H_f}{T(V_L - V_s)} \quad (127)$$

معادلة كلاوزيس - كلايرون Clausius - Clapeyron Equation

يمكن وضع معادلة كلايرون في صورة يمكن استخدامها وتطبيقها في حالات التبخير والتسامى (المتزنة)، حيث يكون واحد من هذه الأسطح في الحالة الغازية (غاز)، على النحو التالى:

$$\Delta V_{\text{vap}} = V_g - V_L \quad (128)$$

وحيث أن الحجم الممثل بواسطة السائل في الحالة الغازية يكون أكبر، فإن:

$$V_g \gg \gg \gg V_L \quad (129)$$

وبالتالى، يمكن إهمال الحجم V_L ، وتؤول المعادلة (128) إلى:

$$\Delta V_{\text{vap}} = V_g = \frac{RT}{P} \quad (130)$$

وبالتعويض من المعادلة السابقة في المعادلة (146)، نحصل على:

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta H_{\text{vap}} \times P}{RT^2} \quad (131)$$

أو

$$\frac{dp}{P} = \frac{\Delta H_{\text{vap}}}{R} \cdot \frac{dT}{T^2} \quad (132)$$

وبتكامل المعادلة السابقة بأخذ النهايات:

$$\int_{P_1}^{P_2} \frac{dp}{P} = \frac{\Delta H_{\text{vap}}}{R} \frac{dT}{T^2} \quad (133)$$

$$\therefore \ln \frac{P_2}{P_1} = \frac{\Delta H_{\text{vap}}}{R} = \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right) \quad (134)$$

وتعرف هذه المعادلة باسم "معادلة كلاوزيس - كلايرون".