

الباب الرابع

دوال الطاقات الحرة



مقدمة:

نعلم من القانون الثاني، للديناميكا الحرارية ظروف أقصى أنتروبي لتحديد موضع الاتزان لأنظمة عند طاقة ثابت. وهذا يكون مقياس مفيد للتفاعلات الكيميائية التلقائية. نفرض أن لدينا نظام في ملامسة خزان حرارى عند درجة حرارة T حيث تتم عملية لا انعكاسية متناهية فى الصغر ويكون الشغل المبذول هو من النوع الضغط-حجم. وإذا فرض أن كمية حرارة قدرها q تتبادل مع الخزان الحرارى، وحيث أن العملية لا انعكاسية، يكون التغير فى الانتروبي ds للنظام أكبر من q/T .

$$ds > \frac{q}{T} \quad (253)$$

أو

$$Tds > q$$

وحيث أن Tds أكبر من q فإن قيمة $(q - Tds)$ تكون سالبة وأقل من الصفر

$$\therefore q - Tds < 0 \quad (254)$$

وحيث أن الشغل المبذول هو من النوع الضغط - حجم فقط

$$\therefore q = dE + pdv$$

ويمكن صياغة المعادلة (254) كالتالى:

$$\therefore dE + pdv - Tds < 0 \quad (255)$$

وعدم التساوى هذا يتم إذا كانت العملية لا انعكاسية تلقائية والشغل المبذول هو من نوع الضغط-حجم.

أما إذا كان الحجم والانتروبي للنظام ثابتين، تصير المعادلة (255) كالتالى:

$$(dE)_{v,s} < 0 \quad (256)$$

وعلى ذلك، فإنه بالنسبة لى عملية لا انعكاسية فى نظام ما حجمه ثابت ولا يتغير فيه الانتروبي، نقل الطاقة الداخلية. وفى قول آخر لنظام ميكانيكى تكون الحالة الثانية هى من النوع الأقل طاقة، ويكون تأثير دور الطاقة الداخلية على وضع الاتزان فى الأنظمة ثابتة الانتروبي فى اتجاه الطاقة الأقل.

ويكون الحجم والطاقة الداخلية لنظام ما ثابتا بعزل النظام، وللنظام المعزول هذا تصير المعادلة (255) كما يلى:

$$(-TdS)_{E,v} < 0 \quad (257)$$

وبضرب المعادلة السابقة فى (-1) والقسمة على T ، نحصل على العلاقة التالية:

$$(ds)_{v,E} > 0$$

وبناء عليه يزداد الانتروبي في مثل هذه الأنظمة المعزولة ودات الطاقة الثابتة والحجم الثابت ويكون وضع الاتزان في مثل هذه الحالة متجهاً نحو الزيادة في الانتروبي. وفي الأنظمة غير المعزولة يكون هناك تغيرات في الانتروبي في الأنظمة المجاورة والتي لابد أن تؤخذ في الاعتبار عند حساب قيمة الانتروبي. فإذا كان الحجم ثابتاً في أثناء عملية لا انعكاسية متناهية في الصغر، تصير

المعادلة (255) على النحو التالي:

$$(dE-Tds)_V < 0 \quad (258)$$

$$d(E-TS)_{T,V} < 0 \quad (259)$$

والكمية (E-TS) هي طاقة هلمهولتز الحرة وتمثل بالرمز (A)، حيث أن

$$A = E - TS \quad (260)$$

وبمفاضلة هذه المعادلة عند درجة حرارة T ثابتة

$$\therefore dA = dE - Tds \quad (261)$$

وبالنسبة لعملية تلقائية تصير المعادلة (259) كما يلي:

$$(dA)_{T,V} < 0 \quad (262)$$

وهكذا، يمكن القول بأنه بالنسبة لعملية لا انعكاسية تتم عند ثبوت الحجم والحرارة (V, T)، فإن طاقة هلمهولتز الحرة تقل. ويكون الشغل مساوياً للصفر (PV = 0)، ولا يبذل النظام أى شغل آخر.

لذا يكون وضع الاتزان لنظام لا يبذل شغلاً هو $dA = 0$

وفي الحقيقة، فإن معظم التفاعلات التي تتم في المعمل تتم عند ضغط ثابت (أنية مفتوحة وعند درجة حرارة معينة ثابتة). وفي ضوء ذلك يمكن كتابة المعادلة رقم

(255) على النحو التالي:

$$d(E + PV - TS)_{T,P} < 0 \quad (255a)$$

والكمية $E + PV - TS$ هي طاقة جيبس الحرة وتمثل بالقيمة G بمعنى أن

$$G = E + PV - TS \quad (263)$$

أو

$$\therefore G = H - TS \quad H = E + PV$$

وبالنسبة للتغيرات الطفيفة وعند ظروف ايزوثيرمالية أى عندما تكون $dT = 0$

$$\therefore dG = dH - Tds \quad (SdT = 0) \quad (264)$$

إذا كان هناك تغيرا ما عند ضغط ودرجة حرارة ثابتين، وحيث أن هناك شغلا ميكانيكيا مبذول فإن الطاقة الحرة = التغير في الانثالي - حاصل ضرب الحرارة المطلقة في التغير في الانتروبي.

وتعتبر المعادلة (255a) كما يلي:

$$(dG)_{T,P} < 0 \quad (265)$$

وعليه يكون لأي عملية لا انعكاسية عند ضغط وحرارة ثابتة (ثابت P, T).

وحيث أن الشغل المبذول هو النوع الضغط - حجم فإن طاقة جيبس الحرارة تقل.

وحيث أن كلا من G, A يعبر عنهما بمعادلات تشتمل على متغيرات تعتمد على حالة النظام يكون كلا منهما أي (G, A) لهما خواص ثرموديناميكية ويكون التفاعل في حالتها من النوع التام، ولعملية انعكاسية دائرية نكتب:

$$\phi dA = 0 \quad (266)$$

$$\phi dG = 0 \quad (267)$$

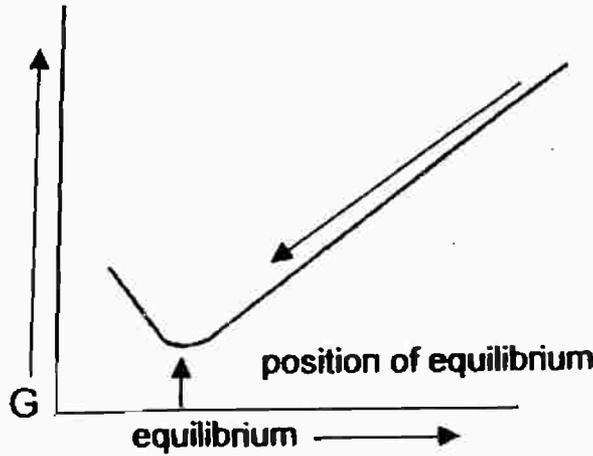
ويخصص الجدول التالي ظروف العمليات الانعكاسية واللاانعكاسية لعمليات تتضمن فقط شغل من نوع الضغط - حجم:

العمليات اللاانعكاسية	العمليات الانعكاسية
$(dS)_{V,E} > 0$	$(dS)_{V,E} = 0$
$(dE)_{V,S} < 0$	$(dE)_{V,S} = 0$
$(dA)_{T,V} < 0$	$(dA)_{T,V} = 0$
$(dG)_{T,P} < 0$	$(dG)_{T,P} = 0$

وهذه العلاقات صحيحة أيضا بالنسبة للتغيرات الكبيرة. ونكتب (Δ) بدلا من (d). ولا بد أن نتذكر أن التغيرات التلقائية دائما تسير إلى الحد الأدنى (كما هو الحال في طاقة جيبس الحرة عند ثبات P, T) أو إلى النهاية العظمى (كما هو الحال في انتروبي النظام المعزول).

وفي هذه المناقشة اقتصرنا الدراسة على الأنظمة المتضمنة شغلا من نوع الضغط-حجم. أما إذا بذل شغلا كهربيا بالنظام أو تغيرت الحرارة فإن مقياس الاتزان سيختل. وإذا كان هناك نظام ما ثابت الحرارة والضغط ولا يبذل شغلا آخر تكون ظروف الاتزان هي: $dG = 0$

وتكون G عند نهاية صغرى عندما يكون النظام فى وضع الاتزان كما هو موضح فى الشكل.



وضع الاتزان عنه بطاقة جيبس الحرة للنظام عند درجة حرارة وضغط ثابتين.

خواص طاقة هلمهولتز الحرة (A):

هذا المعامل يمكن تحديده بالعلاقة:

$$A = E - TS$$

ولفهم المعنى الفيزيائى للمقطع (A) نفرض أن التغير فى A عند مرور النظام من الحالة (1) إلى الحالة (2) أى أن:

$$\begin{aligned} \Delta A &= A_2 - A_1 \\ &= (E_2 - T_2 S_2) - (E_1 - T_1 S_1) \\ &= \Delta E - (T_2 S_2 - T_1 S_1) \end{aligned}$$

وعند ظروف ايزوثيرمالية تكون $T = T_1 = T_2$

لذا نجد أن

$$\Delta A = \Delta E - T \Delta S \quad (268)$$

ومن تعريف الانتروپى ΔS ، فإن:

$$\Delta S = \frac{q_r}{T}$$

$$q_r = T \Delta S$$

$$\therefore \Delta A = \Delta E - q_r \quad (269)$$

ولكن ومن القانون الاول للديناميكا الحرارية لعملية انعكاسية ايزوثيرمالية فإن:

$$\Delta E - q_r = -W_m$$

$$\therefore \Delta A = -W_m \quad (270)$$

ولذلك فإنه عند درجة حرارة ثابتة يكون أقصى شغل مبذول بالنظام على حساب النقص في طاقة هيلمهولتز الحرة للنظام، ولذا تسمى (A) أحيانا بمعامل الشغل أو أقصى محتوى لشغل النظام.

وبمفاضلة المعادلة $A = E - TS$ ، تفاضلا تاما نحصل على:

$$dA = dE - TdS - SdT \quad (271)$$

ولكن حيث أن:

$$TdS = q_r$$

فإن:

$$q_r = dE + pdv$$

لذا تصير المعادلة رقم (271)، على النحو التالي:

$$dA = dE - SdT - dE - pdv$$

$$= -SdT - pdv \quad (272)$$

وعند حجم ثابت، فإن:

$$dv = 0$$

$$\left(\frac{\partial A}{\partial T} \right)_V = -S \quad (273)$$

وعند درجة حرارة ثابتة، فإن:

$$dE = 0$$

$$\left(\frac{\partial A}{\partial V} \right)_T = -P \quad (274)$$

وفي معادلة أخرى تشير إلى تغير A مع T نحصل على العلاقة التالية وذلك بمفاضلة الكمية $\frac{A}{T}$ مع T عند ثبات الحجم V نحصل على:

$$\left(\frac{\partial \left(\frac{A}{T} \right)}{\partial T} \right)_V = \frac{T \left(\frac{\partial A}{\partial T} \right)_V - A}{T^2} = -\frac{(A + TS)}{T^2}$$

ولكن، حيث أن:

$$A + TS = E$$

لذا نجد أن:

$$\left(\frac{\partial \left(\frac{A}{T} \right)}{\partial T} \right)_V = \frac{-E}{T^2} \quad (275)$$

التغير الايزوثيرمالي في دالة الشغل:

في التغير الايزوثيرمالي يكون $dT = 0$ وعليه تعطى المعادلة (272) العلاقة

التالية:

$$dA = -pdV$$

وبالنسبة لمول واحد من غاز مثالي تصير

$$P = \frac{RT}{V}$$

لذا نجد أن:

$$dA = -RT \frac{dv}{V} \quad (276)$$

وفي العمليات ذات التغيرات الكبيرة نحصل على الزيادة في دالة الشغل ΔA وذلك بتكامل

المعادلة (276) بين النهايات الحالة الابتدائية والحالة النهائية:

$$\int_{A_1}^{A_2} dA = -RT \int_{V_1}^{V_2} \frac{dv}{V}$$
$$\therefore A_2 - A_1 = -RT \ln \frac{V_2}{V_1}$$
$$\therefore \Delta A = RT \ln \frac{V_1}{V_2} \quad (277)$$

خواص طاقة جيبس الحرة (G):

يعبر عن هذه الدالة بالعلاقة التالية:

$$G = E - TS + pV \quad (278)$$

وهذه العلاقة يمكن أن تكتب في صورتين مختلفتين، ولكن متكافئتان، ودائما تستخدم هكذا:

أولاً: حيث أن H تكافئ $E + PV$

لذا تكون

$$G = H - TS \quad (279)$$

$$A = E - TS \quad \text{ثانياً: حيث أن}$$

لذا نحصل على

$$G = A + PV \quad (280)$$

وفي عملية تتم تحت ضغط ثابت يكون التغير في طاقة جيبس الحرة (G) هو:

$$\Delta G = \Delta A + P\Delta V \quad (281)$$

وإذا كانت الحرارة ثابتة، تكون $\Delta A = -W_m$ وذلك كما هو مبين في المعادلة (270).
ولذلك تصير المعادلة (281) هكذا:

$$\Delta G = - (W_m - P\Delta V) \quad (282)$$

والكمية W_m هي الشغل الأقصى الذي حصلنا عليه في هذا التغير وتشتمل على كل أنواع الشغل مثل الشغل الكهربى والشغل السطحى وذلك بجانب شغل التمدد، والأخير يساوى $P\Delta V$. لذلك تمثل العلاقة $(W_m - PdV)$ الشغل الانعكاسى مستبعداً منه شغل التمدد والذي يمكن الحصول عليه من هذا التغير في الحالة، وتشير القيمة $(W_m - PdV)$ إلى ما يسمى بالشغل التام. (الشغل التام = $-\Delta G$)

والنقص في الطاقة الحرة عند ثابت P, T يساوى الحد الأقصى للشغل التام

المتوفر للتغير المعطى في الحالة والذي يكون ملازماً للعملية.

ومن التفاضل التام للمعادلة (279) نحصل على:

$$dG = dH - Tds - SdT \quad (283)$$

$$H = E + pv \quad \text{ولكن، حيث أن:}$$

بالتفاضل التام لهذه العلاقة نحصل على:

$$dH = dE + pdv + vdp$$

$$Tds = dE + pdv \quad \text{وأيضاً تكون}$$

بالتعويض عن قيمة Tds في العلاقة (283) نحصل على:

$$dG = dE + pdv + vdp - dE - pdv - SdT - SdT + vdp \quad (284)$$

$$dp = 0 \quad \text{عند ضغط ثابت}$$

$$\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p = -S \quad (285)$$

$$dT = 0 \quad \text{وعند درجة حرارة ثابتة}$$

$$\therefore \left(\frac{\partial G}{\partial P} \right)_T = V \quad (286)$$

وتوجد صورة أخرى للمعادلة توضح تغير G مع تغير T وذلك بمفاضلة الكمية G/T بالنسبة إلى T . عند ضغط ثابت وهي كالتالي:

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

$$\left(\frac{\partial G}{\partial P} \right)_T = V$$

$$\left(\frac{\partial \left(\frac{G}{T} \right)}{\partial T} \right)_P = \frac{T \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_P - G}{T^2}$$

$$= \frac{-(G + TS)}{T^2}$$

وحيث أن

$$G + TS = H$$

$$\therefore \left(\frac{\partial \left(\frac{G}{T} \right)}{\partial T} \right)_P = \frac{-H}{T^2} \quad (287)$$

التغيرات الأيزوثيرمالية في دالة الطاقة الحرة:

عند درجة حرارة ثابتة حيث $dT = 0$ تأخذ المعادلة (284) رقم الشكل

التالي:

$$dG = Vdp \quad (288)$$

$$PV = RT \quad \text{لواحد مول من غاز مثالي}$$

أو

$$V = \frac{RT}{P}$$

بالتعويض في المعادلة رقم (288) نحصل على

$$dG = \frac{RT}{P} dP \quad (289)$$

بالتكامل بين الحدود. تعبر عن المعادلة (289) كالتالي:

$$\int_{G_1}^{G_2} dG = RT \int_{P_1}^{P_2} \frac{dP}{P} \quad (290)$$

$$G_2 - G_1 = RT \ln \frac{P_2}{P_1} \quad (291)$$

$$\Delta G = RT \ln \frac{P_2}{P_1} \quad (292)$$

وعلى العموم فإن الطاقة الحرة للغاز ترتبط بالطاقة الحرة القياسية G° وهى عبارة عن الطاقة الحرة لواحد مول من الغاز عند ضغط واحد جو. تأخذ المعادلة (292) الشكل التالى:

$$G - G^\circ = RT \ln \frac{P}{1} = RT \ln P$$

أو

$$G = G^\circ + RT \ln P \quad (293)$$

معيار الاتزان:

القانون الثانى للديناميكا الحرارية أوضح الظروف التى تكون فيها الأنظمة لها أقصى أنتروپى وذلك لتحديد وضع الاتزان عند طاقة ثابتة. وهذا يعطى مقياسا مفيدا للتفاعلات الكيميائية التلقائية.

نفرض أن لدينا نظاما ما ملامس لخزان حرارى عند درجة حرارة T حيث تتم عملية لا انعكاسية متناهية فى الصغر ويكون الشغل المبذول من نوع (الضغط - حجم). إذا كانت q هى كمية الحرارة المتبادلة مع الخزان الحرارى، وحيث أن العملية لا انعكاسية فإن التغير فى الأنتروپى للنظام dS أكبر من $\frac{q}{T}$ بمعنى أن:

$$dS > \frac{q}{T} \quad (294)$$

أو

$$Tds > q$$

حيث أن

$$\therefore (q - Tds) = -ve, Tds > q$$

بمعنى أنها أقل من الصفر.

$$q - TdS < 0 \quad (295)$$

وحيث أن الشغل هو من نوع (الضغط - حجم)، فإن:

$$q = dE + pdv$$

والمعادلة (295) تصبح:

$$dE + pdv - TdS < 0 \quad (296)$$

هذه المعادلة تنطبق على التغيرات التلقائية التي تحدث ويكون الشغل من نوع (الضغط-حجم).

وإذا كان الانتروبي ثابت، فإن المعادلة (296) تصير:

$$dE + pdv - Tds < 0 \quad (297)$$

$$(dE)_{v,s} < 0 \quad (298)$$

لأى عملية لا انعكاسية في نظام عند حجم ثابت ولا يتغير فيه الانتروبي فإن الطاقة الداخلية تقل. لنظام ميكانيكي فإن الحالة المستقرة له تكون ذات طاقة منخفضة يكون دور الطاقة الداخلية على موضع الاتزان في أنظمة ذات أنتروبي ثابت هو في اتجاه الطاقة المنخفضة يمكن أن يظل الحجم والطاقة الداخلية لنظام ما ثابتين في نظام معزول وتصير المعادلة (296) كالتالي:

$$(-Tds)_{E,v} < 0$$

عند ضرب هذه العلاقة في (-1) والقسمة على T نحصل على:

$$(ds)_{v,E} > 0 \quad (299)$$

وعليه يكون الانتروبي في ازدياد في العملية اللا انعكاسية. وبالنسبة للأنظمة ثابتة الطاقة والحجم، مثل: الأنظمة المعزولة، يكون موضع الاتزان في ناحية الزيادة في الأنتروبي.

وفي الأنظمة التي لا تكون معزولة يكون هناك تغيراً في الأنتروبي للأنظمة المتاخمة لها ويجب أن يؤخذ ذلك في الاعتبار وإذا كان الحجم ثابتاً خلال عملية لا انعكاسية متناهية في الصغر فإن المعادلة (296) تصبح:

$$(dE - TdS)_v < 0 \quad (300)$$

والتي تكتب في صورة

$$d(E - TS)_{T,v} < 0 \quad (301)$$

والكمية $E - TS$ تسمى طاقة هلمهولتز الحرة ويرمز لها بالرمز A حيث:

$$A = E - TS \quad (302)$$

بتفاضل هذه المعادلة عند حرارة ثابتة

$$dA = dE - TdS \quad (303)$$

في العمليات التلقائية تصير المعادلة (272):

$$(dA)_{T,v} < 0 \quad (304)$$

بمعنى أنه في العمليات اللا انعكاسية عند حجم ودرجة حرارة ثابتين فإن طاقة هلمهولتز الحرة تقل.

وفي النظام ثابت V, T فإن شغل PV يكون صفرا. والنظام لا يبذل شغلا آخر.

معادلة جيبس - هلمهولتز:

$$G = H - TS \quad (305)$$

حيث

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

$$G = H + T\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_P \quad (306)$$

$$A = E - TS$$

وحيث أن:

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

$$A = E + T\left(\frac{\partial A}{\partial T}\right)_V \quad (307)$$

Reactants \rightarrow products

$$\begin{aligned} \Delta G &= G_p - G_r \\ &= (H_p - TS_p) - (H_r - TS_r) \\ &= (H_p - H_r) - T(S_p - S_r) \end{aligned}$$

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (308)$$

$$-\Delta S = -(s_p - s_r)$$

$$= \left(\frac{\partial G_p}{\partial T}\right)_P - \left(\frac{\partial G_r}{\partial T}\right)_P$$

$$= \left(\frac{\partial(\Delta G)}{\partial T}\right)_P$$

$$\Delta G = \Delta H + T \left(\frac{\partial \Delta G}{\partial T} \right)_P \quad (309)$$

$$\Delta A = \Delta E + T \left(\frac{\partial \Delta A}{\partial T} \right)_V \quad (310)$$

$$\left(\frac{\partial \left(\frac{\Delta G}{T} \right)}{\partial T} \right)_P = \frac{T \left(\frac{\partial \Delta G}{\partial T} \right) - \Delta G}{T^2} \quad (311)$$

وحيث أن:

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

تصبح المعادلة (311) كالآتي:

$$\left(\frac{\partial \left(\frac{\Delta G}{T} \right)}{\partial T} \right)_P = \frac{-\Delta H}{T^2} \quad (312)$$

Maxwell Relationships علاقات مكسويل:

من القانون الثاني للديناميكا الحرارية

$$dS = \frac{q}{T}$$

$$\therefore q = TdS$$

$$dE = q - W = q - pdv$$

$$dE = TdS - pdv \quad (313)$$

$$dH = dE + pdv + vdp$$

$$Tds + vdp$$

$$\boxed{dH = TdS + vdp} \quad (314)$$

$$A = E - Ts$$

$$dA = dE - TdS - SdT$$

$$= dE - dE - pdv - SdT$$

$$\boxed{dA = -pdv - SdT} \quad (315)$$

$$G = H - Ts$$

$$dG = dH + TdS - SdT$$

$$= dE + Pdv + vdp - sdT - Tds$$

$$\therefore dG = Tds - Pdv + pdv + vdp - SdT - Tds$$

$$\boxed{dG = -SdT + vdp} \quad (316)$$

$$dE = TdS - pdv$$

$$dH = TdS + vdp$$

$$dA = -SdT - pdv$$

$$dG = -SdT - vdp$$

هذه العلاقات الاربعة تسمى بالاربع معادلات الرئيسية في الديناميكا الحرارية ويمكن مقارنتها بالتعبيرات الرياضية للتفاضلات الصحيحة كما يلي:

$$U = f(x, y)$$

$$du = \left(\frac{\partial u}{\partial x} \right)_y dx + \left(\frac{\partial u}{\partial y} \right)_x dy$$

$$du = M dx + N dy$$

$$\left(\frac{\partial M}{\partial y} \right)_x = \left(\frac{\partial N}{\partial x} \right)_y$$

وبتطبيق هذه العلاقة على المعادلات الأربعة الأساسية تعطى علاقات مكسويل الأربعة كالآتي:

$$\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S = -\left(\frac{\partial P}{\partial S}\right)_V \quad (317)$$

$$\left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_S = \left(\frac{\partial V}{\partial S}\right)_P \quad (318)$$

$$\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V = \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T \quad (319)$$

$$\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P = -\left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T \quad (320)$$

من تعبيرات معامل التمدد الحراري (α) ومعامل الانضغاط (β) نحصل على:

$$\alpha = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P$$

$$\beta = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T$$

وبتطبيق قاعدة الدائرة على المتغيرات الثلاث V, T, P نحصل على:

$$\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_P \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T = -1$$

$$\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V \times \frac{1}{V\alpha} \times -\beta V = -1$$

$$\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V = \frac{-1}{\frac{-\beta}{\alpha}} = \alpha/\beta \quad (321)$$

بالتعويض عن المعادلة (321) في المعادلة (319) نحصل على:

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = \alpha/\beta \quad (322)$$

وباستخدام قيمة المعامل α في المعادلة (320) نحصل على:

$$\left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T = -V\alpha \quad (323)$$

أ) عند كتابة التفاضل التام للأنتروبي لأي مادة بمعلومية الحرارة T والحجم V نحصل على:

$$ds = \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V dT + \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T dV$$

$$ds = \frac{cv}{T} dT + \alpha/\beta dV \quad (324)$$

ب) عند كتابة التفاضل التام للأنتروبي بمعلومية الحرارة T ، الضغط P نحصل على العلاقة التالية:

$$ds = \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_P dT + \left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T dp$$

$$Ds = \frac{cp}{T} dT + V\alpha dp \quad (325)$$

المعادلة الديناميكية الحرارية للحالة:

من القانون الثاني للديناميكا الحرارية، فإن:

$$dE = TdS - pdv$$

وعند درجة حرارة ثابتة نحصل على:

$$(dE)_T = T(\partial S)_T - p(\partial V)_T$$

وبالقسمة على $(\partial V)_T$ نحصل على:

$$\left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_T = T \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T - P$$

بالتعويض عن القيمة $\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T$ من المعادلة رقم (319) نحصل على العلاقة التالية:

$$\boxed{\left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_T = T \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V - P} \quad (326)$$

جعل المعادلة $(dH = Tds + vdp)$ قاصرة على درجة حرارة ثابتة وبالقسمة على $(dp)_T$ ، نحصل على:

$$\left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_T = T \left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T + V$$

وبالتعويض عن $\left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T$ من المعادلة (320) نحصل على:

$$\boxed{\left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_T = -T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P + V} \quad (327)$$

وهي صورة أخرى للمعادلة الديناميكية الحرارية للحالة تعبر عن H بمعلومية كل من P, V, T .

ويمكن الآن إثبات أنه باستخدام كل من المعادلة (326)، (327) للغاز المثالي يكون كل من الطاقة الذاتية والإنتالبي دوال لدرجة الحرارة فقط. ولهذا الغاز فإن:

$$P = \frac{nRT}{V}$$

بالتعويض عن هذه القيمة في المعادلة (326) نحصل على:

$$\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V = \frac{nR}{V}$$

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_T &= T \frac{nR}{V} - P \\ &= P - P = 0 \end{aligned}$$

$$\boxed{\therefore \left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_T = 0}$$

وبالمثل بالتعويض عن قيمة $\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P = \frac{nR}{P}$ ، فى المعادلة (327) نحصل على:

$$\begin{aligned}\left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_T &= -T \frac{nR}{P} + V \\ &= -V + V = 0\end{aligned}$$

$$\therefore \left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_T = 0$$

وبالنسبة للغاز المثالى يكون الطاقة الداخلية والانتالبي هما دوال لدرجة الحرارة فقط. بالتعويض عن قيمة $\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V$ من المعادلة (321)، فى المعادلة (326) نحصل على:

$$\begin{aligned}\left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_T &= T \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V - P \\ &= T\alpha/\beta - P \\ &= \frac{\alpha T - \beta P}{\beta}\end{aligned}\quad (328)$$

وحيث أن:

$$\begin{aligned}C_P - C_V &= \left[P + \left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_T \right] \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P \\ &= \left[P + \left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_T \right] \alpha V\end{aligned}$$

بالتعويض عن القيمة $\left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_T$ فى المعادلة (328) نحصل على:

$$\begin{aligned}C_P - C_V &= [P + T\alpha/\beta - P]\alpha V \\ &= T \frac{\alpha}{\beta} \times \alpha V\end{aligned}$$

$$C_P - C_V = \frac{T V \alpha^2}{\beta}\quad (329)$$

وهذه المعادلة تسمح بتقييم القيمة $(C_P - C_V)$ بكميات يمكن قياسها عمليا لأى مادة.

معادلة كلايرون:

العلاقة بين المتغيرات في اتزان بين الأصناف للأنظمة أحادية المكون يمكن الحصول عليها من العلاقة الترموديناميكية المسماة معادلة كلايرون.

فإذا أخذنا في الاعتبار أن سائلا ما في حالة اتزان مع بخاره عند درجة حرارة T وضغط P . فعند الاتزان تتغير درجة الحرارة لتصير $T + dT$ ، ويتغير الضغط $P + dP$ وباستخدام المعادلة (299). فللسائل تقتصر هذه المعادلة:

$$dG_{(l)} = V_{(l)} dp - S_{(l)} dT$$

ولأبخرة السائل نكتب في الصورة:

$$dG_{(g)} = V_{(g)} dp - S_{(g)} dT$$

عند وضع الاتزان فإن الصنفان

$$dG_{(l)} = dG_{(g)}$$

$$V_{(l)} dp - S_{(l)} dT = V_{(g)} dp - S_{(g)} dT$$

$$\frac{dp}{dT} = \frac{S_{(g)} - S_{(l)}}{V_{(g)} - V_{(l)}}$$

$$= \frac{\Delta S_{\text{vap}}}{\Delta V_{\text{vap}}} \quad (330)$$

حيث أن كلا من ΔS ، ΔV تمثلان التغير في الأنتروبي والحجم على الترتيب عند الاتزان نجد أن

$$\Delta G = 0$$

$$\therefore \Delta G_{\text{vap}} = \Delta H_{\text{vap}} - T \Delta S_{\text{vap}}$$

$$\Delta S_{\text{vap}} = \frac{\Delta H_{\text{vap}}}{T}$$

وبالتعويض عن قيمة $T \Delta S_{\text{vap}}$ في المعادلة (330) نحصل على

$$\boxed{\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta H_{\text{vap}}}{\Delta V_{\text{vap}} \times T}} \quad (331)$$

ولعمليات التسامي تأخذ المعادلة الصورة:

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta H_{\text{sub}}}{T(V_g - V_s)}$$

ولعمليات الانصهار تصير العلاقة كالتالى:

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta H_{\text{fusion}}}{T[V_{(l)} - V_{(s)}]}$$

معادلة كلاوزيوس – كلايرون:

يمكن وضع معادلة كلايرون فى صورة أكثر ملائمة تنطبق على اتزانات التبخير والتسامى والتي فيها يكون أحد الأصناف غاز.

$$\Delta V_{\text{vap}} = [V_{(g)} - V_{(l)}]$$

وحيث أن الحجم الذى يشغله السائل وهو فى الحالة الغازية أكبر كثير أى أن

$$V_{(g)} \gg V_{(l)}$$

وعليه يمكن إهمال $V_{(l)}$ مقارنة بالقيمة $V_{(g)}$.

$$\begin{aligned}\Delta V_{\text{vap}} &= V_{(g)} \\ &= \frac{RT}{P}\end{aligned}$$

وبالتعويض عن قيمة V_{vap} فى المعادلة (314) نحصل على:

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

أو

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta H_{\text{vap}}}{R} \frac{dT}{T^2} \quad (332)$$

بتكامل طرفى العلاقة (332) بين حدى الضغط P_1, P_2 المقابل لدرجتى الحرارة

T_1, T_2 نحصل على

$$\int_{P_1}^{P_2} \frac{dP}{P} = \frac{\Delta H_{\text{vap}}}{R} \int_{T_1}^{T_2} \frac{dT}{T^2}$$

$$\ln \frac{P_2}{P_1} = \frac{\Delta H_{\text{vap}} (T_2 - T_1)}{R T_1 T_2} \quad (333)$$

هذه المعادلة تسمى معادلة كلاوزيوس وكلايرون (332)، (333) لها تطبيقات عديدة لحساب الضغط البخارى للسوائل والمواد الصلبة.

مثال (1):

ضغط جزئى جرامى من بخار بطريقة انعكاسية الى ماء سائل عند درجة الغليان

100°C . فإذا كانت حرارة التبخير للماء عند 100°C ، 760 ملم زئبقى هي 539.7

سعر جم⁻¹. أحسب $W, q, \Delta E, \Delta H, \Delta G, \Delta A, \Delta S$.

الحل:

$$W = p\Delta V = p[V_{(l)} - V_g]$$

$$= -PV_{\text{vapour}} = -RT$$

$$W = -RT = -(1.987 \text{ cal. deg}^{-1} \text{ mole}^{-1}) \times (373 \text{ deg})$$

$$= -741 \text{ cal mole}^{-1}$$

$$q_p = \Delta H = -(539.7 \text{ cal gm}^{-1}) (18 \text{ gm mole}^{-1})$$

$$= -9720 \text{ cal. mole}^{-1}$$

$$\Delta E = \Delta H - P\Delta V = -9720 + 741$$

$$= 8979 \text{ cal. mole}^{-1}$$

$$\Delta G = \int vdp = 0$$

$$\Delta A = -W_{\text{max}} = 741 \text{ cal. mole}^{-1}$$

$$\Delta S = \frac{q_{rev}}{T} = \frac{-9720 \text{ cal. mole}^{-1}}{373 \text{ deg.}}$$

$$= -26.0 \text{ cal. deg.}^{-1} \text{ mole}^{-1}$$

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

$$= -9720 - (373)(-26.0)$$

$$= 0$$

الجهد الكيميائي:

في الدراسات السابقة أخذنا في الاعتبار أنظمة ترموديناميكية تحتوي على مكون كيميائي واحد، ولدراسة أنظمة عديدة المكون خصوصا المتضمنة تفاعلات كيميائية وتحولات المادة فلا بد من إضافة مقاطع أخرى للأنظمة المغلقة. فمادة نقية أو لنظام يشمل على تركيب كيميائي ثابت نحصل على:

$$dG = vdp - sdT$$

في مادة نقية أو نظام ذات تركيب كيميائي ثابت للنظام المحتوى على عدد كبير من المكونات. حيث أن عدد مولات المكونات المختلفة للنظام n_1, n_2, n_3 تتغير فلا بد من إضافة كميات أخرى للمعادلة الأساسية للطاقة الحرة وعليه للنظام عديد المكون:

$$G = f(T, P, n_1, n_2, \dots, n_n)$$

عند كتابة التفاضل الكامل للكمية G

$$dG = \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_{P, n_j} dT + \left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_{T, n_j} dP + \left(\frac{\partial G}{\partial n_1}\right)_{T, P, n_j}^{dn_1} + \left(\frac{\partial G}{\partial n_2}\right)_{T, P, n_j}^{dn_2} + \left(\frac{\partial G}{\partial n_n}\right)_{T, P, n_j}^{dn_n} \quad (334)$$

إذا كان النظام لا يعاني أي تغير في التركيب تكون

$$dn_1 = 0, \quad dn_2 = 0$$

وتختصر المعادلة (334) إلى:

$$dG = \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_{P,n_j}^{dT} + \left(\frac{\partial G}{\partial P} \right)_{T,n_j}^{dP}$$

بمقارنة هذه العلاقة بالعلاقة

$$dG = vdp - sdT$$

يتضح أن

$$\left(\frac{\partial G}{\partial P} \right)_{T,n_j} = +V \quad (335a)$$

$$\left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_{P,n_j} = -S \quad (335b)$$

في ضوء المعادلتين (335a) و(335b)، يكون التفاضل التام للقيمة (G) في المعادلة (334) كالتالي:

$$dG = Vdp - SdT + \left(\frac{\partial G}{\partial n_1} \right)_{T,P,n_j}^{dn_1} + \left(\frac{\partial G}{\partial n_2} \right)_{T,P,n_j}^{dn_2} + \dots + \left(\frac{\partial G}{\partial n_n} \right)_{T,P,n_j}^{dn_n} \quad (336)$$

ومعامل dn_1 في هذه المعادلة يسمى الجهد الكيميائي μ_1 للمكون رقم (1). وعموما فإن الجهد الكيميائي μ_i للمكون (i) هو u_i

$$u_i = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T,P,n_j}$$

بهذا المعنى فإن المعادلة (336) تأخذ الصيغة التالية:

$$dG = Vdp - SdT + \sum_i \mu_i dn_i \quad (337)$$

العلاقة \sum تشمل جميع مكونات الخليط، وتسمى هذه العلاقة المعادلة الرئيسية للديناميكا الحرارية في الكيمياء. يتضح منذ ذلك الحين أن تعريف الجهد الكيميائي للمادة (i) يمكن صياغته على النحو التالي:

هو معدل التغيير في الطاقة الحرة للنظام والذي يشتمل على عدد من المولات n_i لهذا المكون وذلك عندما تكون عدد المولات للمكونات الأخرى قيمتها ثابتة. والجهد الكيميائي خاصية لا تعتمد على كمية المادة ويمكن اعتبارها القوة الدافعة للأنظمة الكيميائية للوصول بها إلى وضع الاتزان.

ويهمنا أن نركز على الحقيقة القائلة بأن الجهد الكيميائي لأي مادة في النظام تكون لها نفس القيمة على طول النظام ككل وتعتبر من الأمور الهامة في الاتزان. ويوجد انسياب تلقائي للمادة من المنطقة ذات الجهد الكيميائي العالي إلى المناطق ذات الجهد الكيميائي المنخفض. ويشبه ذلك الانسياب التلقائي للماء من المستوى الأعلى إلى المستوى الأقل. أو انتقال التيار الكهربائي من مناطق ذات جهد كهربائي عالي إلى مناطق ذات جهد كهربائي منخفض. ويعرف الجهد الكيميائي حينئذ بميل المادة للهروب وكلما زاد الجهد الكيميائي للمادة في النظام زادت نسبة ميلها للهروب والعكس صحيح.

معادلة جيبس - دوهم:

حيث أن

$$dG = Vdp - SdT + \sum_i u_i dn_i$$

وعند درجة حرارة وضغط ثابتين، أي عندما تكون: $dP = 0, dT = 0$ تصبح العلاقة على النحو التالي:

$$\therefore dG = \sum_i u_i dn_i$$

وبالتكامل تصبح هذه العلاقة:

$$G = \sum_i u_i n_i \quad (338)$$

وبتفاضل المعادلة (320) نحصل على:

$$dG = \sum (n_i du_i + u_i dn_i) \quad (339)$$

ب طرح المعادلة (327) من المعادلة (320) نحصل على المعادلة التالية:

$$\boxed{\sum n_i du_i = Vdp - SdT} \quad (340)$$

وهذه العلاقة تسمى معادلة جيبس - دوهم.

وعند ثبوت الضغط والحرارة وفي حالة كون التغيير في التركيب هو التغيير الوحيد، تصير

معادلة جيبس - دوهم على الصورة التالية:

$$\sum n_i du_i = 0 \quad (T, P \text{ constant}) \quad (341)$$

وتوضح هذه العلاقة أنه بتغير التركيب. فإن الجهد الكيميائي لا يتغير بصورة مستقلة ولكن يكون التغير له ما يحكمه فعلى سبيل المثال هناك نظام يتكون من مكونين n_1 ، n_2 على الترتيب.

العلاقة السابقة تصبح كالتالي:

$$n_1 du_1 + n_2 du_2 = 0 \quad (T, P \text{ constant})$$

أو تكتب على الصورة التالية:

$$du_2 = - \frac{n_1}{n_2} du_1 \quad (342)$$

ومن هذه العلاقة نحصل على التغير في الجهد الكيميائي للمكون الثانى du_2 بمعلومية التغير في الجهد الكيميائي للمكون الأول du_1 والذي يحدث نتيجة التغير في التركيب.

تطبيقات على الجهد الكيميائي:

تتم مناقشة بعض تطبيقات على الجهود الكيميائية عند دراسة الظواهر الكيميائية:

(أ) الجهد الكيميائي للمواد النقية:

الجهد الكيميائي للمادة النقية تكتب كما يلي:

$$u_i = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T, P, n_j} = \bar{G}_i \quad (343)$$

حيث G_i تسمى الطاقة الحرة المولارية الجزئية للمكون (i) فى النظام المدروس.

وتعطى الكميات المولارية الجزئية الأخرى كما يلي:

$$\left(\frac{\partial V}{\partial n_i} \right) = \bar{V}_i \dots \dots \quad (344)$$

$$\left(\frac{\partial S}{\partial n_i} \right) = \bar{S}_i \dots \dots \quad (345)$$

حيث \bar{V}_i هو الحجم المولارى الجزئى، \bar{S}_i هو الانتروپى المولارى الجزئى ومن العلاقة

$$dG = vdp - sdT$$

نحصل على

$$\left(\frac{\partial G}{\partial P} \right)_T = V$$

بالتعويض عن قيمة V في العلاقة (327) نحصل على

$$\frac{\partial}{\partial n_i} \left(\frac{\partial G}{\partial P} \right)_T = V_i$$

أو

$$\left(\frac{\partial u_i}{\partial P} \right)_T = V_i \quad (346)$$

وأيضاً يمكن القول بأن

$$\left(\frac{\partial u_i}{\partial T} \right)_P = -S_i$$

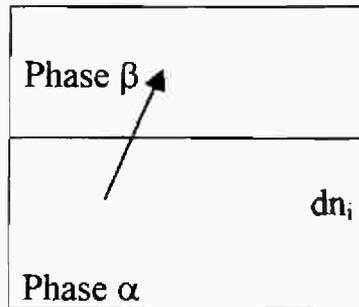
وبالتعويض عن قيمة (S) في العلاقة (328) نصل إلى العلاقة التالية:

$$\frac{\partial}{\partial n_i} \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_P = S_i$$

$$\therefore \left(\frac{\partial u_i}{\partial T} \right)_P = -S_i \quad (347)$$

وتلعب الكميات المولارية الجزئية دوراً هاماً في دراسة المخاليط الغير المثالية بالاستعانة بالعلاقة (346) يمكن حساب الجهد الكيميائي للغازات والسوائل والمواد الصلبة وذلك بمعلومية ارتباط الضغط بالحجم.

(ب) دراسة الاتزان الصنفي (بين الأصناف):



المكون i يتوزع بين وسطين (β, α) .

تعتبر مادة (i) تتوزع بين وسطين β, α في الشكل السابق. نفرض أن الجهد

الكيميائي للمادة (i) في الوسطين β, α هما على ترتيب:

$u_i(\beta)$, $u_i(\alpha)$ ويكون dn_i هو عدد المولات للمكون (i) المنتقل من الوسط (α)

الى الوسط (β) عند درجة حرارة وضغط ثابتين باستخدام العلاقة (339) نحصل على

$$dG = [u_i(\beta) - u_i(\alpha)] dn_i$$

$$dG = 0$$

عند الاتزان تصبح القيمة

ولحدوث تغيرات طفيفة في عدد المولات للمكون (i) فإن dn_i لا تساوى صفراً، وعليه

تصبح العلاقة كما يلي:

$$u_i(\beta) - u_i(\alpha) = 0$$

أو

$$u_i(\beta) = u_i(\alpha)$$

وعليه فعند الاتزان وكذا عند ثبوت كل من الضغط ودرجة الحرارة فإن الجهد الكيميائي

لكل مكون لا بد أن يكون ثابتاً في كل جزء من أجزاء النظام.

(ج) الجهد الكيميائي للغاز المثالي:

من العلاقة (293)

$$G = G^\circ + RT \ln P$$

إذا كان هناك عدد من جزيئات الغاز = n

فإن المعادلة السابقة تصبح:

$$G = G^\circ + nRT \ln P$$

$$\text{or } \frac{G}{n} = \frac{G^\circ}{n} + RT \ln P$$

$$U = \frac{G}{n}$$

لذا فإن الجهد الكيميائي للغاز المثالي يكون:

$$U = U^\circ + RT \ln P$$

(348)

(د) الجهد الكيميائي لخليط من الغازات المثالية:

نفرض أن هناك نظاماً يحتوي على عدد من مولات الغازات

$$(n_1 + n_2 + n_3 + \dots)$$

لعدد من الغازات المختلفة (1)، (2)، (3) وعلى فرض أن هذه الغازات مثالية وعند

درجة حرارة ثابتة (T) وتكون الضغوط الجزئية للغازات الثلاثة في الخليط هي

P_1, P_2, P_3 نجد أن:

$$n = n_1 + n_2 + n_3 + \dots$$

$$P = P_1 + P_2 + P_3 + \dots$$

$$V = (n_1 + n_2 + n_3) \frac{RT}{P}$$

بمفاضلة الحجم بالنسبة لعدد المولات لأي مكون مع حفظ الحرارة والضغط ثابتين

T, P وكذا عدد مولات الغازات الأخرى n_j نجد أن

$$V_1 = \left(\frac{\partial V}{\partial n_1} \right)_{T, P, n_j} = \frac{RT}{P}$$

$$V_2 = \left(\frac{\partial V}{\partial n_2} \right)_{T, P, n_j} = \frac{RT}{P}$$

$$V_i = \left(\frac{\partial V}{\partial n_i} \right)_{T, P, n_j} = \frac{RT}{P}$$

$$\frac{RT}{P}$$

وهذا يدل على أن الحجم المولارى الجزئى لأي مكون فى الخليط يعطى بالعلاقة

وتصير العلاقة (347) كالتالى:

$$\left(\frac{\partial u_i}{\partial P} \right)_{T, n_j} = \frac{RT}{P}$$

or

$$d u_i = RT \frac{dP}{P} \\ = RT d \ln P$$

ولكن الضغط الجزئى للمكون i هو P_i

$$P_i = \frac{n_i}{n} P$$

وما دامت القيمة n_i, n ثابتتين

$$\therefore d \ln P = d \ln P_i$$

$$\therefore d u_i = RT d \ln P_i$$

بتكامل هذه العلاقة نصل الى المعادلة:

$$u_i = u_i^\circ + RT \ln P_i$$

(349)

حيث u_i° هو ثابت التكامل.

ومن هذه العلاقة يتضح أن الجهد الكيميائي لأي غاز موجود في خليط من غازات مثالية يمكن حسابه من قيمة الضغط الجزئي لهذا الغاز في الخليط. يمكن كتابة العلاقة السابقة على صورتين:

(أ) من العلاقة:

$$P_i = C_i RT$$

حيث C_i هو التركيز لكل مول لغاز i

$$\therefore u_i = u_i^\circ + RT \ln RT + RT \ln C_i$$

$$u_i = u_i^\circ (C) + RT \ln C_i \quad (350)$$

حيث

$$u_i^\circ(C) = u_i^\circ + RT \ln RT$$

(ب) تبعا لفتون دالتون للضغوط الجزئية:

بمعلومية الكسر الجزئي X_i للمكون i نحصل على

$$P_i = P X_i$$

حيث X_i هو الكسر الجزئي للغاز i ، P هو الضغط الكلي للخليط.

$$\therefore U_i = (U_i^\circ + RT \ln P) + RT \ln X_i$$

$$U_i = U_i (\text{pure}) + RT \ln X_i$$

حيث

$$U_i (\text{pure}) = U_i + RT \ln P \quad (351)$$

وتكون $U_i (\text{pure})$ هو الجهد الكيميائي للمكون (i) النقي تحت الضغط P

وبما أن $X_i < 1$ ولو غاريتم هذه القيمة يساوى سالب فإنه يتضح من العلاقة السابقة أن الجهد الكيميائي لأي غاز في خليط من عدة غازات يقل دائما عن الجهد الكيميائي للغاز النقي عند نفس الظروف من الضغوط، وهذا يوضح عملية الخلط التلقائي للغازات فسي بعضها البعض وبالمثل يمكن تطبيق هذه العلاقة على المحاليل المثالية الحقيقية وتكون المعادلة للجهد الكيميائي لأي مكون i في المحلول على الصورة التالية:

$$U_i (\text{soln}) = U_i^\circ (P) + RT \ln X_i \quad (352)$$

حيث $U_i^\circ (P)$ هو الجهد الكيميائي للسائل النقي، X_i هو الكسر الجزئي للمكون (i) في المحلول.

(هـ) الجهد الكيميائي للغازات الحقيقية:

العلاقة (349) التالية يمكن تطبيقها على الغازات المثالية فقط

$$U = U^{\circ} + RT \ln P$$

أما للغازات الحقيقية فإن العالم لويس (1901) أدخل عاملا جديدا سماه فيوجا سييتى (f) وحدده بعلاقة تشبه العلاقة السابقة. وعليه فإن الجهد الكيميائي للغاز النقي الحقيقي يعبر عنه بالمعادلة:

$$U = U^{\circ} + RT \ln f$$

والفيوجا سييتى يعتبر نوع من الضغط الجزئى المثالى ويحوى بداخله كل المؤثرات الناتجة عن النقص فى الغازات المثالية. وللغاز المثالى فإن الفيوجا سييتى تساوى الضغط لأن الغاز الحقيقى يتصرف بطريقة مثالية عندما ينقص ضغطه الى الصفر. ويمكن استكمال مفهوم الفيوجا سييتى لأى غاز وذلك بالقول بأن:

$$f = p \quad \text{as} \quad p \rightarrow 0 \quad (353a)$$

أو أن

$$\lim_{p \rightarrow 0} f/p = 1 \quad (353b)$$

والنسبة f/p يسمى معامل الفيوجا سييتى للغاز ويرمز له بالرمز γ ويعتبر مقياس لمدى حيود الغاز المثالى عند درجة الحرارة والضغط المعطى. ففى خليط من غازات حقيقية فإن الجهد الكيميائي لأى غاز i يعطى بالعلاقة

$$U_i = U_i^{\circ} + RT \ln \frac{f_i}{f_i^{\circ}}$$

والكسر f_i/f_i° هى النسبة بين الفيوجا سييتى f_i الى f_i° الفيوجا سييتى فى الحالة القياسية يسمى النشاطية a_i أى أن $a_i = f_i/f_i^{\circ}$

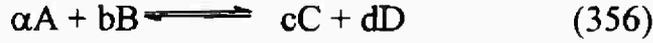
$$a_i = f_i/f_i^{\circ} \quad (354)$$

وبمعلومية النشاطية فإن الجهد الكيميائي يعطى بالعلاقة

$$U_i = U_i^{\circ} + RT \ln a_i \quad (355)$$

الاشتقاق الترموديناميكى لثابت الاتزان:

نفرض أن هناك تفاعلا من النوع



من المعروف أن الجهد الكيميائى لمادة ما يرتبط بنشاطية المادة فى الخليط بالعلاقة

$$U = U^{\circ} + RT \ln a \quad (357)$$

حيث U° هو الجهد الكيميائى للمادة النقية فى الحالة القياسية وهى قيمته عندما تكون النشاطية مساوية للوحدة.

لنفس التفاعل السابق نجد أن الطاقة الحرة للنواتج:

$$cU_C + dU_D \quad (358)$$

والطاقة الحرة للمتفاعلات هى:

$$\alpha U_A + bU_B \quad (369)$$

حيث U ترمز للجهد الكيميائى للمواد المختلفة.

وإذا عوضنا عن الجهد الكيميائى الموضح فى المعادلة (357) بهذه القيمة فى المعادلات

(358)، (359) فإن الفرق فى الطاقة الحرة ΔG يعطى بالعلاقة

$$\Delta G = [C(U_C^{\circ} + RT \ln a_C) + d(U_D^{\circ} + RT \ln a_D)] - [\alpha(U_A^{\circ} + RT \ln a_A) + b(U_B^{\circ} + RT \ln a_B)] \quad (360)$$

حيث a_B, a_A هى نشاطية المتفاعلات B, A

وكذلك فإن a_C, a_D هى نشاطية النواتج C, D

وبإعادة الترتيب فى العلاقة (5) نحصل على المعادلة (6)

$$\Delta G = \Delta G^{\circ} + RT \ln \frac{a_C^c \cdot a_D^d}{a_A^{\alpha} \cdot a_B^b} \quad (361)$$

حيث ΔG° هى الفرق فى الطاقة الحرة للتفاعل عندما تكون جميع المواد الداخلة فى التفاعل فى حالتها القياسية، وتعطى بالقيمة:

$$\Delta G^{\circ} = (cu_C^{\circ} \cdot du_D^{\circ}) - (\alpha u_A^{\circ} \cdot bu_B^{\circ})$$

يلاحظ فى المعادلة رقم (361) أن قيم النشاطية تمثل كل قيم النواتج فى نهاية

التفاعل وقيم المتفاعلات فى بداية التفاعل وعند الاتزان تكون قيمة $\Delta G = 0$ على اعتبار

أن الضغط والحرارة ثابتين. فعند الاتزان تصير المعادلة (363):

$$0 = \Delta G^\circ + RT \ln \left(\frac{a_C^c \cdot a_D^d}{a_A^\alpha \cdot a_B^b} \right)_e$$

$$\therefore \Delta G^\circ = -RT \ln \left(\frac{a_C^c \cdot a_D^d}{a_A^\alpha \cdot a_B^b} \right)_e \quad (362)$$

الرمز (e) يدل على أن قيم نشاطية لكل من المتفاعلات والنواتج عند الاتزان وعليه فعند أى درجة حرارة تكون قيمة الطاقة الحرة القياسية ثابتة لأى تفاعل وبذلك فإن القيمة (الكسرية) فى الطرف اليمين تكون أيضا ثابتة بمعنى أن

$$\left(\frac{a_C^c \cdot a_D^d}{a_A^\alpha \cdot a_B^b} \right)_e = \text{constant} = K_a \quad (363)$$

وتكون K_a هى ثابت الاتزان الترموديناميكى للتفاعل ويكون ثابتا عند درجة حرارة ثابتة. فإذا تغيرت درجة الحرارة فإن قيمة K_a تتغير تبعا لذلك، وبذا فإن المعادلة رقم (362) تصير

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K_a \quad (364)$$

بمعرفة قيمة K_a يمكن حساب قيمة ΔG° عند درجة الحرارة المعينة.

أثر الحرارة على ثابت الاتزان:

يتغير ثابت الاتزان بتغير درجة الحرارة، ولقد درس لوتشاتيليه التأثير الكمي لدرجة الحرارة على ثابت الاتزان والعلاقة الصحيحة بين ثابت الاتزان ودرجة الحرارة لأى تفاعل يمكن اشتقاقها ترموديناميكيا كما يلي:

وفى الاشتقاق الترموديناميكى لثابت الاتزان وجد أن:

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K_a$$

أو

$$\ln K_a = \frac{-\Delta G^\circ}{RT} \quad (365)$$

وبمفاضلة هذه المعادلة بالنسبة لدرجة الحرارة T عند ثبوت الضغط نحصل على العلاقة

$$\frac{d \ln K_a}{dT} = -\frac{1}{R} \left[\frac{d(\Delta G^\circ/T)}{dT} \right]_p \quad (366)$$

وحيث أنه من العلاقة (312) فإن:

$$\frac{d(\Delta G^\circ/T)}{dT} = -\frac{\Delta H^\circ}{T^2} \quad (367)$$

فإن المعادلة (368) تصير:

$$\frac{d \ln K_a}{dT} = \frac{\Delta H^\circ}{RT^2} \quad (368)$$

في التفاعلات الغازية والتي يكون فيها الغازات مثالية فإن التعبير بالنشاطية يحل محله التعبير بالضغط الجزئية وعليه فإن K_a يحل محلها K_p .

$$\therefore \frac{d \ln K_p}{dT} = \frac{\Delta H^\circ}{RT^2} \quad (369)$$

المعادلة (369) تسمى معادلة فانت هوف وتعطي المعامل الحراري للقيمة $\ln K_p$ في صورة حرارة التفاعل ΔH° ودرجة الحرارة المطلقة T وعلى اعتبار أن قيمة ΔH° ثابتة في مدى صغير من درجات الحرارة فإن تكامل المعادلة (369) يؤدي إلى:

$$\ln K_p = - \frac{\Delta H^\circ}{RT} + \text{constant}$$

أو أن

$$\log_{10} K_p = - \frac{\Delta H^\circ}{2.303 RT} + \text{constant} \quad (370)$$

وقيمة الثابت هذا يسمى ثابت التكامل. ويمكن حسابه لأي تفاعل بالتعويض عن قيمة K_p عند درجة حرارة معروفة.

هذه المعادلة توضح أن العلاقة بين $\log_{10} K_p$, $1/T$ هي علاقة خط مستقيم وميل

ذلك الخط يساوي $-\frac{\Delta H^\circ}{2.303 RT}$. وعند تطبيقها على تفاعلات عكسية تؤدي إلى علاقة خط

مستقيم بصفة دائمة مما يؤكد على أن قيمة ΔH° تظل ثابتة للتفاعل الواحد على مدى درجات الحرارة التي تجرى عنده التجربة وعليه فإن قيمة ΔH° يمكن تقديرها بقياس ثوابت الاتزان في مدى من درجات الحرارة كما يلي:

$$\Delta H^\circ = -2.303 R \times \text{slope}$$

المعادلة (370) يمكن أن تكامل بين النهايات K_{p2} عند T_2 إلى K_{p1} عند T_1 كالآتي:

$$\int_{K_{p1}}^{K_{p2}} d \ln k_p = \int_{T_1}^{T_2} \frac{\Delta H^\circ}{RT} dT \quad (371)$$

والنتيجة هي

$$\ln \frac{K_{p2}}{K_{p1}} = \frac{\Delta H^\circ}{R} \left[\frac{T_2 - T_1}{T_1 T_2} \right]$$

$$\log \frac{K_{p2}}{K_{p1}} = \frac{\Delta H^\circ}{2.303 R} \left[\frac{T_2 - T_1}{T_1 T_2} \right] \quad (372)$$

من العلاقة (372) يمكن حساب K_{p2} عند T_2 اذا كانت K_{p1} عند T_1 , ΔH° معروفة .
وعليه فإذا كانت قيمة ثابت الاتزان عند درجتى حرارة معروفة فإنه يمكن حساب حرارة
التفاعل.

عن أخذ المعادلتين (370)، (372) فى الاعتبار فإن قيمة ΔH° تكون ثابتة

وللحساب الدقيق فإن ΔH° يمكن أن يعبر عنها كسلسلة قوى فى T

$$\Delta H^\circ = \Delta H_0^\circ + A'T + B'T^2 + C'T_3^3 \quad (373)$$

حيث A' , B' , C' يمكن تعيينهم عن طريق السعات الحرارية للمواد الداخلة فى التفاعل.

بالتعويض عن قيمة ΔH° فى المعادلة (369) نحصل على

$$\frac{d \ln K_p}{dT} = \frac{\Delta H^\circ}{RT^2} + \frac{A'}{RT} + \frac{B'}{R} + \frac{C'}{B} T + \quad (374)$$

بتكامل هذه العلاقة نحصل على

$$\ln K_p = -\frac{\Delta H^\circ}{RT} + \frac{A'}{RT} \ln T + \frac{B'T}{R} + \frac{C'T^2}{2R} \quad (375)$$

العلاقة (375) تعطى تعبيراً متكاملًا عن التغير فى ثابت الاتزان بتغير درجات الحرارة.

أسئلة ومسابئل على الباب الرابع

(١) مبدئنا بالمعادلات الأساسية وضح كيف يمكنك الحصول على العلاقات التالية:

$$(a) = \left(\frac{\partial A}{\partial V} \right)_T - P \quad (b) = \left(\frac{\partial A}{\partial T} \right)_V - S$$

$$(c) \left(\frac{\partial G}{\partial P} \right)_T = V \quad (d) = \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_P - S$$

(٢) احسب ΔA ، ΔG عندما يتمدد واحد مول من غاز مثالي أيزوثيرماليا عند 300 مطلقة من ضغط 100 جو إلى ضغط اجو .

(٣) وضح كيفية الحصول على الصور التالية لمعادلات جيس - هلمهولتز .

$$(i) H = G - T \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_P = \left[\frac{\partial (G/T)}{\partial T} \right]_P$$

$$(ii) \Delta H = \Delta G - T \left[\frac{\partial (\Delta G)}{\partial T} \right]_P$$

$$(iii) \left[\frac{\partial (\Delta G/T)}{\partial T} \right]_P = \frac{\Delta H}{T^2}$$

$$(iv) \left[\frac{\partial (A/T)}{\partial T} \right]_V = E$$

(٤) اشرح طبيعة الأنظمة المترنة. وضح أنه عند الاتزان تكون المعادلات التالية صحيحة:

$$(i) (dG)_{T,P} \leq 0 \quad (ii) (dA)_{T,P} \leq 0$$

$$(iii) (dS)_{E,V} \leq 0$$

(٥) أ- أستنتج معادلة كلايرون كلاوزيوس لسائل في حالة أتران مع بخاره.

ب- أحسب حرارة الانصهار لواحد مول من البنزين عند درجة التجمد للبنزين وهي

278°C مطلقة. إذا كان معدل التغير في درجة الانصهار مع الضغط هي 0.0129 درجة لكل

جول ΔV تساوي 0.059 سم³/جم بنزين.

(٦) اشتق معادلة كلاوزيوس كلايرون موضحا أن الصورة التكاملية للمعادلة هي:

$$\log (P_2/P_1) = \frac{\Delta H_{\text{vap}} \Delta T}{2.303 R T_1 T_2}$$

- (٧) حرارة التبخير للإثير هي 25.98 كيلو جول/مول عند نقطة الغليان 4.5°C .
 أ- إحسب معدل التغير في الضغط البخارى مع درجة الحرارة dP/dT عند نقطة الغليان.
 ب- ماهى نقطة الغليان عند ضغط 750 مم زئبق
 ج- إحسب الضغط البخارى عند 36°C .
 (٨) مبدئنا بالعلاقات الأساسية إستنتج المعادلات التالية:

$$(i) \quad dG = -SdT + VdP$$

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

$$(iii) \quad \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T = \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V$$

$$(iv) \quad \left(\frac{\partial T}{\partial P} \right)_S = \left(\frac{\partial V}{\partial S} \right)_P$$

$$(v) \quad \left(\frac{\partial S}{\partial P} \right)_T = \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P$$

$$(vi) \quad \left(\frac{\partial T}{\partial S} \right)_V = \left(\frac{\partial P}{\partial S} \right)_V$$

- (٩) مستخدما القانون الأول والثانى للديناميكا الحرارية ومبدئنا بالعلاقة $A = E - TS$ كيف يمكن الحصول على معادلة الحالة الديناميكية الحرارية التالية:

$$\left(\frac{\partial E}{\partial V} \right)_T = T \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V - P$$

ومنها وضح ان للغاز المثالى

$$\left(\frac{\partial E}{\partial V} \right)_T = 0$$

(١٠) مبدئنا بالعلاقة $G = H - TS$

وضح ان

$$\left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_T = V - T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P$$

وأنه للغاز المثالي تكون $\left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_T = 0$

(١١) اثبت صحة العلاقة التالية:

$$C_p - C_v = \frac{\alpha^2 VT}{\beta}$$