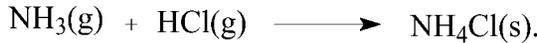
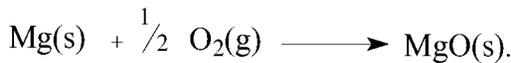


ما الذي يجعل التفاعل ينطلق؟ What Makes a Reaction Go?

من خبرة سابقة تكونت لدينا، نعرف أن بعض التفاعلات مجرد أن تبدأ فإنها ببساطة (تنطلق) بدون أي مساعدة منا. على سبيل المثال، تفاعل النشادر الغازية مع كلوريد الهيدروجين الغازي يعطي سحابة بيضاء white cloud يرافقها تكون كلوريد الأمونيوم الصلب .



مثال آخر ، هو احتراق المغنيزيوم في جو من الأكسجين ، حيث بمجرد أن يبدأ المعدن بالاشتعال فإنه يحترق بقوة ، معطياً حرارة وضوء :

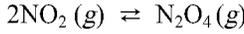


نلاحظ انه أثناء كتابتنا لهذه المعادلات استخدمنا السهم المتجه إلى اليمين → لأنه يمثل التفاعل على أنه متجه بكلتية إلى النواتج على الجانب الأيمن من المعادلة. بعض التفاعلات ، عوضاً عن انتقالها بكاملها إلى النواتج ، نجدها تقف عند الاتزان equilibrium بين المتفاعلات والنواتج ، حيث يتواجدان بكميات معتبرة. على سبيل المثال ، تفكك حمض الخل في الماء بعيد كل البعد عن أن يكون تفككاً كاملاً ،

حيث عند الاتزان يكون قد تفكك منه فقط ١٪ من حمض الخل، في محلول تركيزه ٠,١ مولاراً:



مثال آخر هو ثنائي NO₂ dimerization ليعطي N₂O₄.

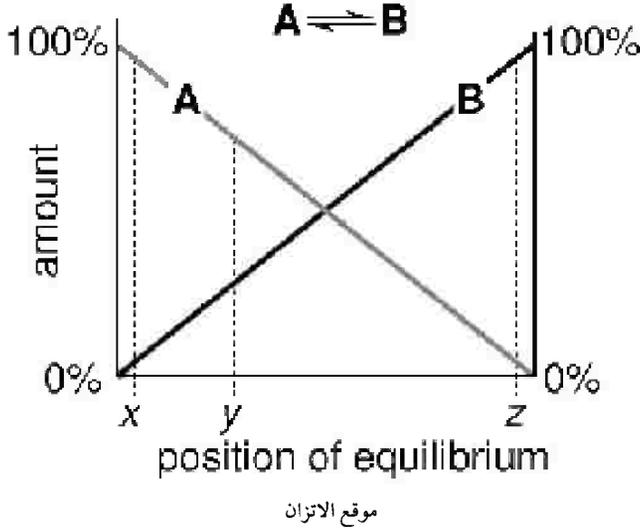


عند ٢٥م نجد أن الخليط عند الاتزان يتألف تقريباً من ٧٠٪ من N₂O₄. في هذه التفاعلات استخدمنا أسهم الاتزان ⇌ لتدل على أن التفاعل يستطيع الذهاب في كلا الاتجاهين. بالفعل، كما نعرف أنه عند الاتزان التفاعل الأمامي والخلفي لا يتوقفان لكنهما يتساويان في السرعات.

هناك قسم آخر من التفاعلات، ببساطة لا تتفاعل على الإطلاق، أو على الأقل، لا تتفاعل بمفردها. على سبيل المثال، كلوريد الأمونيوم لا تتفكك تلقائياً إلى نشادر وكلوريد الهيدروجين، كما أن أكسيد المغنيزيوم لا يتكسر تلقائياً ليعطي مغنيزيوم وأكسجين.

لو أخذنا جميع هذه التفاعلات سنجد أن الفارق الحقيقي بينها هو في موقع *position* الاتزان الشكل رقم (٢,١).

تميل تفاعلات الاتزان في بعض الأحيان بشكل أكبر إلى النواتج؛ وبالتالي يتحقق هدف التفاعل بشكل كامل. لتفاعلات أخرى نجد أنه عند الاتزان توجد كميات تأخذ بعين الاعتبار من المتفاعلات والنواتج. أخيراً، لبعض التفاعلات يكون الاتزان يميل بشكل أكبر إلى المتفاعلات؛ لذا يظهر أن التفاعلات لم تحدث على الإطلاق.



الشكل رقم (٢,١). توضيح لمبدأ موقع الاتزان البسيط بين المادة A والمادة B ، نسبة A و B موضحة بالخط الرمادي والأسود على التوالي. إذا كان موقع الاتزان عند x ، سيكون خليط الاتزان محتويًا على المادة A بشكل شبه كامل - لن يكون التفاعل قد سار إلى مدى معتبر. عند y ، سيكون خليطًا محتويًا على كميات معتبرة من A و B . أخيراً عند z سيكون التفاعل قد ذهب بشكل شبه كامل إلى النواتج .

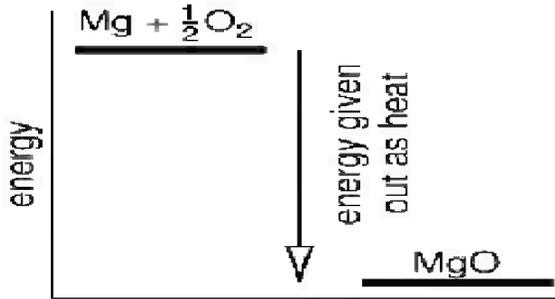
إذاً، السؤال الذي نحتاج إلى إجابته ليس " ما الذي يجعل التفاعل ينطلق " بل " ما الذي يحدد موقع الاتزان؟ " ستبدأ إجابة هذا السؤال في هذا الفصل .

(٢,١) التغيرات في الطاقة

Energy Changes

التفاعل الذي ذكرناه سابقاً بين المغنيزيوم والأكسجين يعتبر تفاعلاً طارداً للحرارة بقوة، هذا يعني أن التفاعل "يعطي حرارة" يمكننا أن نمثل ذلك على مخطط

الطاقة energy diagram المرسوم بالشكل رقم (٢,٢). حيث نجد أن النواتج تمتلك طاقة أقل من المتفاعلات، واختلاف الطاقة بينهم موضح بالسهم الذي يمثل كمية الطاقة الناتجة على شكل حرارة وبما أن النواتج أقل في الطاقة من المتفاعلات فإننا غالباً ما نقول إن "النواتج أكثر استقراراً من المتفاعلات. في هذا السياق" أكثر استقراراً "يعني" الأقل في الطاقة". من المغري لنا أن نستنتج أن تكون أكسيد المغنيزيوم من المغنيزيوم والأكسجين بسبب أن أكسيد المغنيزيوم أكثر استقراراً (أي أقل طاقة) من المغنيزيوم + الأكسجين. بتعميم ذلك، نستطيع القول إن التفاعل ينطلق إذا كانت النواتج أكثر استقراراً (هذا يعني أنها أقل طاقة) من المتفاعلات، هذه الأفكار مغرية جداً لتبينها لكنه كما سنرى^١، أفضل ما يقال عنها إنها غير صحيحة، وأسوأها أنها خاطئة بشكل كامل.

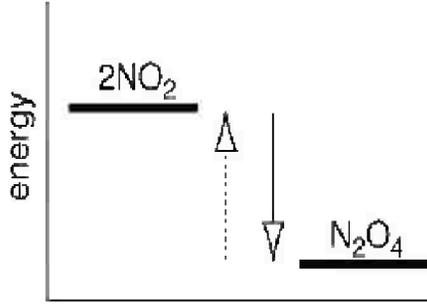


الشكل رقم (٢,٢). مخطط الطاقة للتفاعل بين المغنيزيوم والأكسجين لإنتاج MgO . التفاعل طارد للحرارة، والحرارة الناتجة ممثلة بالسهم.

أفضل طريقة لمعرفة أن هذه الحجة المغرية خاطئة هو إيجاد واضح لمثال يبين خطأها. لا نحتاج أن ننظر إلى أبعد من ثاني أكسيد النيتروجين.

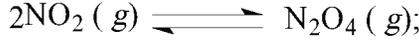


هذا التفاعل سبق وقلنا إنه في موقع الاتزان يكون محتويًا على خليط من المتفاعلات والنواتج. والتفاعل يتجه من اليسار إلى اليمين حيث يتضمن تكوين رابطة بين ذرتي نيتروجين، وتكوين هذه الرابطة يقود إلى اختزال الطاقة وبالتالي يكون التفاعل طارداً للحرارة، عكس هذا التفاعل يجعل فيه تكسر للرابطة وبالتالي سيكون بالتأكيد ماصاً للحرارة. الشكل رقم (٢,٣) يوضح هذه النقاط.



الشكل رقم (٢,٣). مخطط الطاقة لثنائي ثاني أكسيد النيتروجين. التفاعل الأمامي طارد للحرارة، موضحاً بالسهم غامق اللون. التفاعل الخلفي ماص للحرارة موضحاً بالسهم المنقطع.

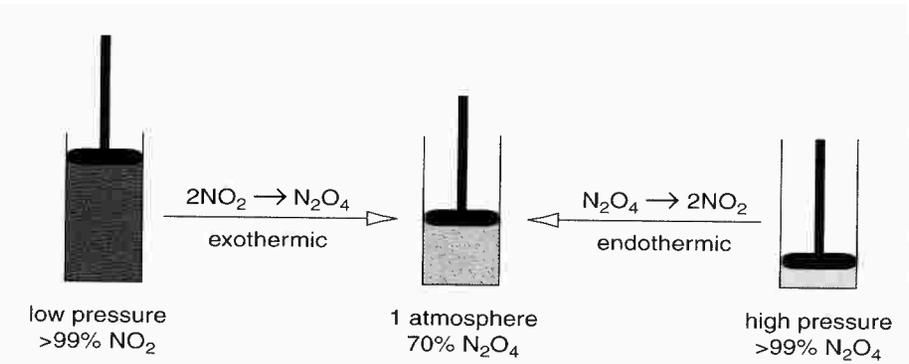
لنفرض أننا بدأنا بمادة نقية pure من NO_2 ثم سمحنا للنظام بالاتزان. يمكننا عمل هذه التجربة بتطبيقنا ضغطاً منخفضاً، حيث إن تفاعلات التفكك تفضل الضغوط المنخفضة (التفكك يتضمن زيادة في عدد مولات الغاز)، حيث نجد أنه عند ضغط منخفض كافٍ يوجد القليل جداً من N_2O_4 . لكن عندما نزيد من الضغط، لنقل عند واحد ضغط جوي، نجد موقع الاتزان تغير وتكونت كمية من N_2O_4 ، هذا موضح بالشكل رقم (٢,٤) التفاعل يتضمن عملية طاردة للحرارة:



ومن الناحية الأخرى ، نستطيع الوصول إلى الاتزان بالبداية بمادة نقية من النواتج N_2O_4 ، تجريبياً ، ومن الممكن الحصول عليه بزيادة الضغط على النظام ، وهذه العملية يفضلها المثاني dimer وعند ضغط عالٍ يكون المثاني قد تم. وعند خفض الضغط إلى واحد ضغط جوي تتفكك بعض أجزاء المثاني إلى NO_2 ويكون التفاعل متجهاً نحو الاتزان. يتضمن عملية ماصة للحرارة.



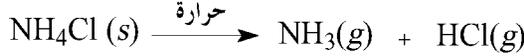
رأينا أننا نستطيع الوصول إلى موقع الاتزان ، بدايةً من المواد المتفاعلة أو المواد الناتجة الوصول إلى الاتزان من جانب يتضمن تفاعلاً ماصاً للحرارة ومن جانب آخر يتضمن تفاعلاً طارداً للحرارة.



الشكل رقم (٤، ٢). يوضح كيف يمكن تغيير الاتزان بين NO_2 ، N_2O_4 عبر تغيير الضغط، حيث إن NO_2 ممثلاً باللون الأسود و N_2O_4 عديم اللون، وبالتالي يمكننا بسهولة ملاحظة تغير اللون عبر التغير في موقع الاتزان.

من الواضح أنه، لا يمكن أن تكون الحالة أن التفاعلات التي "تنطلق"، هي التفاعلات الطاردة للحرارة فقط، حيث النواتج أقل طاقة من المتفاعلات. التفاعلات الماصة للحرارة، حيث النواتج أعلى طاقة من المتفاعلات، تحدث أيضاً. عموماً، سيتضمن الوصول إلى الاتزان الكيميائي كلا النوعين من التفاعلات. يجب أن نبذ الفكرة التي تقول إن التفاعلات التي تنطلق هي التي تكون فيها النواتج "أكثر استقراراً".

يعطي التفاعل بين النشادر وكلوريد الهيدروجين مثلاً آخر. عندما نطبق حرارة كافية، سيتفكك كلوريد الأمونيوم إلى أمونيا وكلوريد الهيدروجين.



هذا مثال آخر لتفاعل ماص للحرارة، ومع ذلك "يحدث" في الحقيقة، القوة الدافعة هنا ليست بالانتقال إلى نواتج منخفضة الطاقة بل يمكننا أن نعزوها إلى كمية تسمى الإنتروبي entropy محكومة من قبل القانون الثاني للديناميكا الحرارية، سنناقش هذه النقاط في الموضوع القادم.

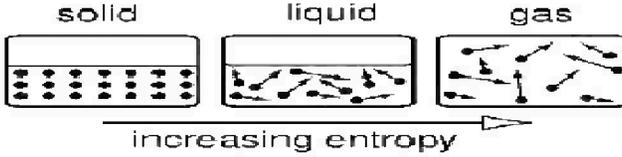
٢,٢ الإنتروبي والقانون الثاني للديناميكا الحرارية

Entropy and the second Law of Thermodynamics

يسمح لنا القانون الثاني للديناميكا الحرارية التنبؤ بحدوث التفاعلات الكيميائية؛ لذلك يعتبر المفتاح الأساسي لفهم ما الذي يقود التفاعلات الكيميائية وما الذي يحدد موقع الاتزان. يُعبر عن القانون الثاني بمصطلح التغيير في الإنتروبي تُعتبر

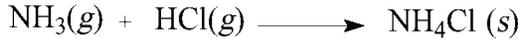
الإنتروبي من خصائص المادة مثلها مثل الكثافة أو الطاقة، ولتطبيق القانون الثاني نحتاج أن نفهم ما أهميتها.

أبسط وصف للإنتروبي هي أنها كمية مترافقة للعشوائية randomness أو اللانظام disorder. الغاز له إنتروبي أعظم من المادة الصلبة بكثير، حيث إن جزيئات الغاز لها حرية الحركة بأي اتجاه. السائل له إنتروبي أكبر من المادة الصلبة لكنه أقل من الغاز. تفسير ذلك أن الجزيئات في السائل أكثر حرية منها في الصلب لكنها لا تساوي حرية جزيئات الغاز بالحركة. كل ٢,٥ يوضح هذه النقاط.



الشكل رقم (٥، ٢). الإنتروبي في الغاز أكبر منه في السائل، الذي بدوره أكبر منه في الصلب، حيث زيادة الإنتروبي تعتمد على الحرية في حركة الجزيئات كلما تنتقل من الغاز إلى الصلب .

لعلك مررت بعبارة "الإنتروبي بازدياد دائم". الفكرة هنا، أن أي عملية مهما كانت ستكون مصحوبة بزيادة في الإنتروبي ، وهذا يعني زيادة في الفوضى Chaos أو عدم الانتظام. مع ذلك، لا بد أن يكون هناك خطأ ما في هذه العبارة، حيث لو كانت العبارة صحيحة، كيف يتكون الثلج من الماء، هذه العملية يقل فيها الإنتروبي؛ لأن الثلج له إنتروبي أقل من الماء كسائل. هناك مثال آخر هو التفاعل:



حيث هناك نقص واضح في الإنتروبي ، حيث المتفاعلات الغازية تعطي نواتج صلبة. ومع ذلك نعرف أن التفاعل يحدث. في الحقيقة ، عبارة " الإنتروبي بازياد دائم " صحيحة تقريباً ، لكنها تحتاج إلى صياغة بعناية أكثر لتعطي القانون الثاني للديناميكا الحرارية .

لأي عملية تلقائية ، يزداد إنتروبي الكون

تُقدم لنا هذه العبارة فكرتين مهمتين. أولاً ، فكرة العملية التلقائية. وثانياً ، إن إنتروبي الكون هو ما يجب أن نأخذه بعين الاعتبار لا إنتروبي النظام الكيميائي بمفرده . سنلقي نظرة على كل من هذه الأفكار بالترتيب.

العملية التلقائية spontaneous process هي العملية التي تحدث دون أي تدخل منا. أفضل مثال على ذلك هو تجمد الماء ، عملية ستحدث عنها بإسهاب في الفصول القادمة. إذا وضعنا الماء في المجمدة Freezer عند درجة - ٢٠م ، فإننا نعلم أن الثلج سيتكون. هذا مثال على العملية التلقائية. لا يمكن أن يحدث العكس ، أي أن يذوب الثلج ليعطي الماء كسائل. مثال آخر على العملية التلقائية هو مزج غازات ، بمجرد وضع غازين عديمي النشاط داخل وعاء ، فسيمتزجا بشكل كامل. العكس ، وهو فصل الغازين عن بعضهما ، لم يشاهد حدوثه من قبل.

نستطيع أن نجعل التفاعلات العكسية لعمليات التلقائية تحدث بالتدخل intervening. على سبيل المثال ، نستطيع تسهيل الثلج بالحرارة و فصل الغازات بالكروموتوجرافي chromatography أو بتسييلها liquefying ثم نتبعها بالتقطير distillation. النقطة الأساسية هنا أنه مهما حدث لا يمكن أن يحدث التفاعل العكسي من تلقاء نفسه.

يُخبرنا القانون الثاني، إنه يجب أن نأخذ بعين الاعتبار التغيير في إنتروبي الكون، وليس إنتروبي العملية نفسها فقط. يُخيل لنا أنه أمر صعب، لكنه في الحقيقة ليس بتلك الصعوبة.

نستطيع أن نبسط الأشياء بتقسيم الكون إلى قسمين: النظام system، وهو ذلك الشيء الذي نركز عليه، مثل المواد الداخلة في التفاعل الكيميائي، والمحيط surrounding وهو كل شيء دون النظام الشكل رقم (٢,٦). ومن الممكن أن نحسب التغيير في إنتروبي الكون بإضافة التغيير في إنتروبي النظام إلى التغيير في إنتروبي المحيط (أي بجمعهما).

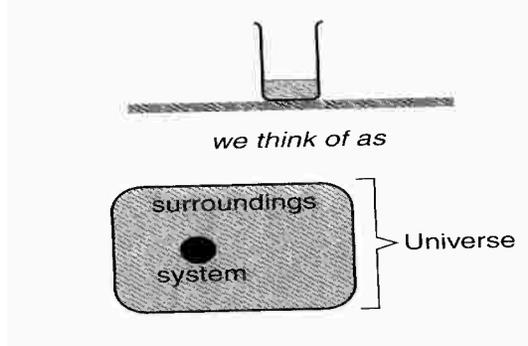
التغيير في إنتروبي الكون = التغيير في إنتروبي النظام + التغيير في إنتروبي المحيط.

أو نلخصها بالرموز،

$$\Delta S_{\text{univ}} = \Delta S_{\text{surr}} + \Delta S_{\text{sys}}$$

حيث إن:

ΔS_{univ} , ΔS_{surr} , ΔS_{sys} هي التغيير في إنتروبي الكون والمحيط والنظام على التوالي. سنرى في الموضوع القادم أن الحرارة الناتجة من العملية الطاردة للحرارة تزيد من إنتروبي المحيط، هذه الزيادة ستعوض النقص في إنتروبي النظام وبالتالي ستكون المحصلة زيادة في إنتروبي الكون. هذا السبب هو وراء تجمد الماء وتحويله إلى ثلج وتفاعل NH_3 مع HCl . هذه العمليات تتضمن نقصاً في إنتروبي النظام، لكن الحرارة الناتجة تزيد من إنتروبي المحيط لدرجة أنها تزيد من إنتروبي الكون.



الشكل رقم (٢, ٦). ينقسم الكون إلى جزئين هُتم بهما - النظام، وما يتبقى وهو المحيط. مثلاً، سيكون النظام هو الكأس الذي يحتوي على المتفاعلات. والمحيط هو الطاولة، المعمل و كل آخر شيء هو الكون.

هذه نقاط بالغة الأهمية، سنناقشها بالمواضيع القليلة القادمة، حيث سيكون أول شيء نناقشه كيف يكون التبادل الحراري سبباً يؤدي إلى التغيير في الإنتروبي، وكيف يكون تأثير درجة الحرارة على حجم التغيير في الإنتروبي.

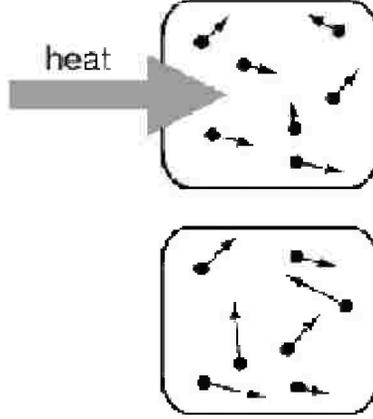
(٢, ٣) الإنتروبي والحرارة

Entropy and Heat

تخيل تفاعلاً طارداً للحرارة يعطي حرارة إلى جسم قريباً منه. ما تأثير هذه الحرارة على إنتروبي الجسم؟ نحن نعلم أن امتصاص الحرارة يزيد من طاقة الجزيئات في الجسم وبالتالي يجعلها تدور حول نفسها .

رأينا قبل ذلك أن زيادة الحركة - تزيد العشوائية - وتكون بذلك مترافقة مع زيادة الإنتروبي. لذلك لم يكن من المفاجئ أن نعرف أن الجسم عندما يمتص حرارة تزيد كمية الإنتروبي، الشكل رقم (٢, ٧). ونتيجة لامتناس الحرارة من قبل الجسم فإن درجة حرارته تزداد؛ لذا نستطيع أن نرى أن رفع درجة حرارة جسم ما يزيد من

الإنتروبي لديه ، نقيض ذلك إذا تدفقت الحرارة خارجة من الجسم ، فإن إنتروبي الجسم يقل .



الشكل رقم (٢,٧). عندما يمتص جسم ما حرارة، تتحرك الجزيئات بسرعة أكبر، مما يزيد من الإنتروبي.

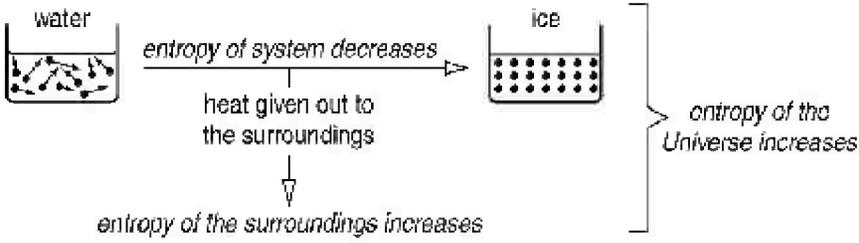
ما الذي يحدث إذن إذا كان الجسم الذي زودناه بالحرارة كبيراً جداً – مثل المحيط ، الذي يضم جميع أجزاء الكون ما عدا النظام ؟ درجة حرارة جسم بهذا الحجم لن تتأثر بكمية الحرارة التي ينتجها التفاعل الكيميائي البسيط – لنصفها بصفة أخرى ، نحن لن نرفع درجة حرارة الكون بشكل ملحوظ عند تركنا باب الفرن oven مفتوحاً ، مع ذلك ، بالرغم من أن درجة حرارة الكون ، أي درجة حرارة المحيط لن تتغير ، هي امتصت طاقة (على شكل حرارة) ، وكما شرحنا أعلاه ، تقودنا إلى زيادة في الإنتروبي. والخلاصة هي :

في عملية طاردة للحرارة، يمنح النظام حرارة إلى المحيط ؛ ولذلك يزداد إنتروبي المحيط في عملية ماصة للحرارة يأخذ النظام حرارة من المحيط ؛ ولذلك يقل إنتروبي المحيط نستطيع أن نطبق هذه الأفكار لنفهم كيف يتجمد الماء إلى ثلج . لنذوب الثلج يجب أن نمنح حرارة ، لذا ثلج ← ماء عملية ماصة للحرارة . هذا منطقي ، حيث في

ما الذي يجعل التفاعل ينطلق؟

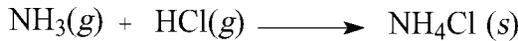
٢١

إذابة الثلج نحن نبدأ بكسر الروابط الهيدروجينية hydrogen bonds بين الجزيئات. العملية العكسية، ماء ← ثلج، حيث يتم تكوين روابط تكون طارده للحرارة. الثلج له إنتروبي أقل من الماء كسائل؛ لذا عند التجمد إنتروبي النظام يقل. مع أن العملية طاردة للحرارة وبالتالي يزيد إنتروبي المحيط، لكن يجب أن تكون الزيادة في إنتروبي المحيط كافية لتعويض النقص في إنتروبي النظام، وبالتالي تزداد المحصلة لإنتروبي الكون. المسار الكلي للتفاعل ملخص بالشكل رقم (٢,٨).



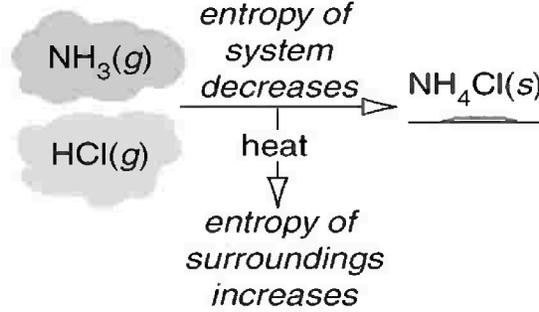
الشكل رقم (٢,٨). عندما يتجمد الماء إلى ثلج يقل الإنتروبي للماء، مع أن العملية طاردة للحرارة، والحرارة الناتجة تزيد من إنتروبي المحيط. حتى تكون العملية تلقائية، يجب أن تتجاوز الزيادة في إنتروبي المحيط النقص في إنتروبي النظام، وتكون المحصلة النهائية زيادة في إنتروبي الكون.

لنرجع إلى تفاعل ناقشناه سابقاً:



نلاحظ نقص في إنتروبي النظام لتكون مادة صلبة من غازات. في NH_4Cl الصلب هناك تجاذب قوي بين NH_4^+ وأيونات Cl^- ؛ لذا؛ ليس من المفاجئ أن يكون التفاعل طارداً للحرارة، ويتبعه بناءً على ذلك زيادة في إنتروبي المحيط، تغيرات الإنتروبي هذه ملخصة بالشكل رقم (٢,٩) بما أن التفاعل تلقائي، فإنه يتبع القانون

الثاني للديناميكا الحرارية والذي ينص على أنه يجب أن تكون الزيادة في إنتروبي المحيط تفوق النقص في إنتروبي النظام ، والمحصلة تكون زيادة في إنتروبي الكون.



الشكل رقم (٢,٩). عندما يتفاعل غاز HCl مع غاز NH_3 ، يتكون NH_4Cl الصلب الذي يؤدي إلى انخفاض في إنتروبي النظام. ومع ذلك، فالتفاعل طارد للحرارة التي تؤدي إلى زيادة إنتروبي المحيط. الزيادة في إنتروبي المحيط تتجاوز النقص في إنتروبي النظام؛ لذا يزداد إنتروبي الكون، وتكون العملية تلقائية .

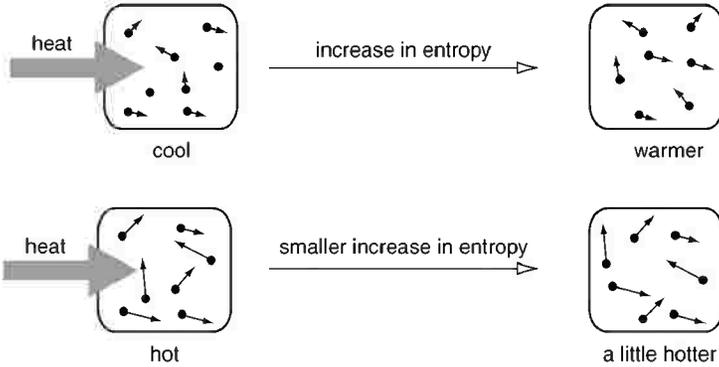
هناك نقطة مهمة ، إن الماء يتجمد إلى ثلج عندما تكون درجة حرارته أقل من صفر م ، عند درجة حرارة أعلى الماء يبقى سائلاً ، تجمد الماء إلى ثلج عملية طاردة للحرارة دائماً ، ونتيجة لذلك يزيد إنتروبي المحيط. مع ذلك ، تبدو الزيادة في الإنتروبي تعويضاً في نقص إنتروبي النظام عندما تكون درجة الحرارة منخفضة. سنرى في الموضوع القادم كيف ولماذا درجة الحرارة تغير من إنتروبي المحيط.

(٢, ٤) دور درجة الحرارة

Role of Temperature

تعتمد الزيادة في الإنتروبي لجسم ما عند امداده بكمية معينة من الحرارة على درجة حرارة هذا الجسم . تستطيع فهم ذلك بالطريق التالية.

لنفرض أن لدينا جسماً بارداً جداً هذا يعني أن جزيئاته لا تتحرك بدرجة كبيرة، فعند إمداد هذا الجسم بحرارة ستتحرك الجزيئات بسرعة أكبر، بالتالي يزداد الإنتروبي. لنفرض الآن أننا أمددنا نفس كمية الحرارة لجسم له درجة حرارة أكبر من سابقه، حيث تكون الجزيئات في حالة دوران شديد مسبقاً. الحرارة تجعل من الجزيئات أكثر حركة في دورتها، لكن التغيير الملاحظ في الإنتروبي أقل منه في حالة الجسم البارد، ببساطة السبب هو أن الجزيئات في الجسم الساخن من الأصل تتحرك بقوة أكبر من الجزيئات في الجسم البارد، نستنتج من ذلك أن إمداد الحرارة لجسم ساخن يسبب زيادة طفيفة في الإنتروبي عنها، عندما نمدد نفس الكمية إلى الجسم البارد، نجد هذا ملخصاً بالشكل رقم (٢،١٠).



شكل رقم (٢،١٠). يتسبب إمداد حرارة لجسم بارد، حيث تكون الجزيئات قليلة الحركة، في زيادة أكبر للإنتروبي عنها في حالة إمداد جسم ساخن نفس كمية الحرارة، حيث تدور الجزيئات بشدة أكثر.

بالنسبة للمحيط ذي الحجم الكبير جداً، تغير الإنتروبي نستطيع حسابه ببساطة

من العلاقة التالية :

$$\text{التغيير في إنتروبي المحيط} = \text{مقدار الحرارة الممتصة من المحيط} \\ \text{درجة حرارة المحيط}$$

وباستخدام الرموز نستطيع كتابتها كالتالي :

$$(٢.١) \quad \Delta S_{surr} = \frac{q_{surr}}{T_{surr}}$$

حيث q_{surr} و T_{surr} هي الحرارة الممتصة ودرجة الحرارة المطلقة للمحيط ، على التوالي. الحرارة غالباً ما تقاس بوحدة الجول ودرجة الحرارة بالكالفن ، وبالتالي نستطيع أن نستنتج من المعادلة رقم (٢.١) أن وحدة التغير في الإنتروبي (الإنتروبي نفسه) هي جول لكل كالفن JK^{-1} في الكيمياء غالباً ما نستخدم كميات مولية ، وبالتالي تصبح وحدة التغير في الإنتروبي لكل مول كالتالي $JK^{-1} mol^{-1}$.

تستخدم المعادلة رقم (٢.١) لحساب التغير في إنتروبي المحيط فقط. يتطلب إيجاد التغير في إنتروبي النظام إلى طرق مختلفة لن نناقشها هنا. يجب الإشارة هنا إلى أنه يمكن تحديد قيم *الإنتروبي المطلق* entropies absolute للعديد من المواد، والتي يمكن إيجادها في جداول في الكتب المرجعية ، تذكر مثل هذه الجداول قيم التغير في الإنتروبي للمادة مترافقة مع التغير في الطور Phase change ، مثل ذوبان الثلج إلى الماء. نستطيع باستخدام هذه المعلومات في الموضوع القادم من استخدام القانون الثاني لشرح لماذا يجب أن تكون درجة الحرارة أقل من صفرم ليتجمد الماء.

بعض القيم النموذجية للإنتروبي المطلق عند ٢٩٨ كالفن:

$$He(g) : 126 JK^{-1} mol^{-1}$$

$$H_2(g) : 131 JK^{-1} mol^{-1}$$

$$Hg(l) : 76 JK^{-1} mol^{-1}$$

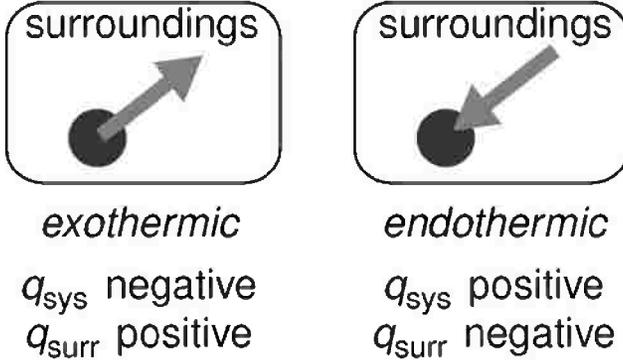
$$Cu(s) : 33 JK^{-1} mol^{-1}$$

كيف نكوّن الثلج How to make ice

لحساب التغيير في إنتروبي النظام والمحيط يجب أن نحسب المقاربة التالية : نجمع هاتين القيمتين مع بعض للحصول على التغيير في إنتروبي الكون ، ΔS_{univ} . عندما تكون النتيجة إيجابية ، يزداد إنتروبي الكون ، ونعلم من القانون الثاني أن العملية ممكنة الحدوث ، وتكون العملية مستحيلة الحدوث عندما تكون ΔS_{univ} سلبية ، حيث يتناقص الإنتروبي ، نعلم أن العملية لا يمكن حدوثها ؛ لأنها ممنوعة حسب القانون الثاني .

من الجداول نعرف أن التغيير في الأنثروبي للعملية ثلج ← ماء تساوي ٢٢,٠ جولاً لكل كالفن لكل مول ، كما هو متوقع ، فالرقم موجب لأن العشوائية تزداد تزداد. لكن نحن مهتمون بالعملية ماء ← ثلج ، حيث إن تغير الإنتروبي فيها أقل من العملية السابقة ؛ لذا ستكون قيمة التغيير في إنتروبي النظام ΔS_{sys} تساوي -٢٢,٠ جولاً لكل كالفن لكل مول.

لحساب إنتروبي المحيط حسب المعادلة رقم (٢,١) ، يجب أن نعرف كمية الحرارة التي امتصها المحيط ، هذه الحرارة تأتي فقط من النظام. إن أعطى النظام حرارة في عملية طاردة للحرارة (قيمة q_{sys} سالبة) المحيط يجب أن يمتص حرارة جاعلاً من قيمة q_{surr} موجبة. وعلى الجانب الآخر إذا كانت العملية ماصة للحرارة (أي q_{sys} لها قيمة موجبة) ، يجب على المحيط أن يفقد حرارة ، وتكون بذلك قيمة q_{surr} سالبة. الخلاصة من وجهة نظر المحيط : الحرارة تسافر بالاتجاه/المعاكس للنظام ، الشكل رقم (٢,١١) يلخص هذه النقاط ، حيث تستطيع كتابتها كالتالي : حيث q_{surr} هي الحرارة الممتصة من المحيط ، q_{sys} الحرارة/المتتصة من قبل النظام.



الشكل رقم (٢،١١). توضيح لتدفق الحرارة بين النظام (الدائرة السوداء) والمحيط. العملية الطاردة الحرارة تعني تدفق الحرارة إلى المحيط. والعملية الماصة للحرارة تعني تدفق الحرارة من المحيط.

$$q_{surr} = -q_{sys}$$

من الجدول نستطيع أن نجد أن الحرارة اللازمة لإذابة الثلج إلى ماء (تسمى حرارة الاحتراق heat of fusion) تساوي ٦٠١٠ جول لكل مول كما توقعنا القيمة موجبة. لكن نحن مهتمون بالعملية ماء ← ثلج أي عكس الذوبان، تكون قيمة الحرارة اللازمة لذلك بكل بساطة سالب القيمة السابقة، لإذابة الثلج إلى ماء - ٦٠١٠ q_{sys} جول لكل مول؛ لذلك عندما يتجمد الماء إلى ثلج، تتدفق هذه الحرارة إلي المحيط تكون q_{sys} تساوي ٦٠١٠ جول لكل مول. نستطيع الآن حساب تغير إنتروبي المحيط، أولاً: يجب أن نحسبه عند درجة حرارة ٥م° ويعني ذلك عند ٢٧٨ كالفن:

$$\begin{aligned} \Delta S_{surr} &= \frac{q_{surr}}{T_{surr}} \\ &= \frac{6010}{278} \\ &= 21.6 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} \end{aligned}$$

نحن نعرف مسبقاً أن قيمة $\Delta S_{\text{sys}} = -22.0$ جولاً لكل كالفن لكل مول ؛ لذا نستطيع حساب إنتروبي الكون كالتالي :

$$\Delta S_{\text{univ}} = \Delta S_{\text{surr}} + \Delta S_{\text{sys}}$$

$$= 21.6 - 22.0$$

$$= -0.4 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$

للتغير في إنتروبي الكون قيمة سالبة ، أي أن الإنتروبي تناقص . مثل هذه العملية ممنوعة حسب القانون الثاني ؛ لذا نستنتج أن الماء لا يمكن أن يتجمد عند 5°C . دعونا الآن نعيد هذه الحسابات عند -5°C ، أي عند 268 كالفن.

$$\begin{aligned} \Delta S_{\text{surr}} &= \frac{q_{\text{surr}}}{T_{\text{surr}}} \\ &= \frac{6010}{278} \\ &= 22.4 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} \end{aligned}$$

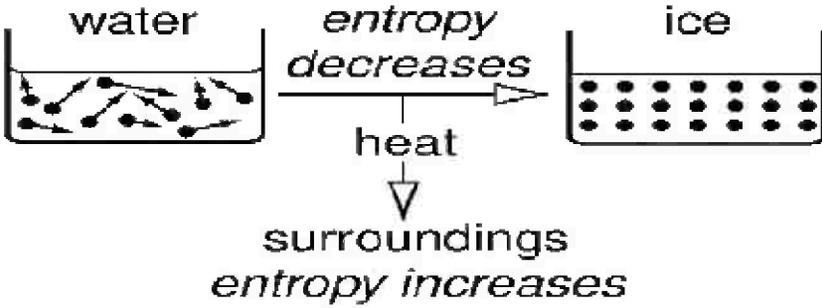
$$\begin{aligned} \Delta S_{\text{univ}} &= \Delta S_{\text{surr}} + \Delta S_{\text{sys}} \\ &= 22.4 - 22.0 \\ &= 0.4 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} \end{aligned}$$

عند هذه الدرجة المنخفضة ، لإنتروبي الكون قيمة موجبة ، يعني أن الإنتروبي لهذه العملية مسموح بها حسب القانون الثاني ، عند هذه الدرجة المنخفضة يتجمد الماء إلى ثلج.

من المهم أن نلاحظ أن الذي تغير بين 5°C و -5°C هو التغير في إنتروبي المحيط ، ونزيد على ذلك ونقول: إن السبب الذي جعل من ΔS_{surr} تتغير يرجع إلى التغير في درجة الحرارة ؛ الحرارة التي أعطيت للمحيط بقيت كما هي. نظراً للطريقة التي حسبت

بها ΔS_{univ} معادلة رقم (٢،١)، فإنه حرارة معطاة، فإن حجم التغير في الإنتروبي يتبدل حسب التغير في درجة حرارة المحيط.

يتضح لنا الآن لماذا نضع الماء في المجمدة للحصول على ثلج الشكل رقم (٢،١٢). يرافق عملية تحول الماء إلى ثلج اختزال في إنتروبي النظام. حتى تكون هذه العملية مسموحة من القانون الثاني يجب أن يعوض النقص في إنتروبي النظام بالزيادة في قيمة إنتروبي المحيط. من الممكن أن تحدث الزيادة عندما يمتص المحيط حرارة ناتجة عن عملية طاردة للحرارة كما في حالة تجمد الماء إلى ثلج. مع ذلك، يعتمد تغير إنتروبي المحيط على درجة حرارته، كلما كانت منخفضة (أي درجة حرارة) كان التغير في الإنتروبي كبيراً. لذلك لا يتجمد الماء إلا عندما تكون درجة حرارة المحيط منخفضة بشكل كافٍ لتؤدي إلى زيادة في إنتروبي المحيط، وبالتالي يعوض النقص في إنتروبي الماء عندما يتجمد.



شكل رقم (٢،١٢). عندما يتجمد الماء معطياً ثلجاً، يقل إنتروبي النظام، مع ذلك، العملية طاردة للحرارة؛ لذا سيرتفع إنتروبي المحيط بسبب امتصاص الحرارة الناتجة. لا تكون العملية تلقائية إلا إذا كان المحيط بارداً بشكل كافٍ يجعل زيادة الإنتروبي له تتفوق على النقص في إنتروبي النظام، لذا يزداد إنتروبي الكون.

لذا، السبب وراء وضعنا الماء في المجمدة، عند رغبتنا بصنع الثلج هو جعل التغير في إنتروبي المحيط (داخل المجمدة) كبيراً بشكل كافٍ لتعويض النقص في إنتروبي الماء عند تجمده. من الصعب شرح كل هذا لأشخاص يعتقدون أن المجمدة: تمتص الحرارة من الماء!"

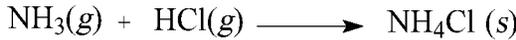
لما كل هذه الضجة عن تكوين الثلج؟ Why all this fuss about making ice?

قد تسأل نفسك لماذا نناقش تكوين الثلج في كتاب مسخر لفهم التفاعلات الكيميائية؟! من السهل وصف كيفية تطبيق القانون الثاني على عملية فيزيائية مثل تجمد الماء على أن نطبق هذا القانون على الاتزان الكيميائي. من ناحية أخرى، نستطيع استخدام هذه الأدوات التي طورناها إلى الآن لفهم بعض التفاعلات التي إما أن تذهب بكليتها إلى النواتج وإما لا تحدث على الإطلاق. سنتطرق إلى هذه النقاط في الموضوع القادم. لاحقاً في الفصل رقم الثامن، سنرجع إلى مناقشة الاتزان الكيميائي.

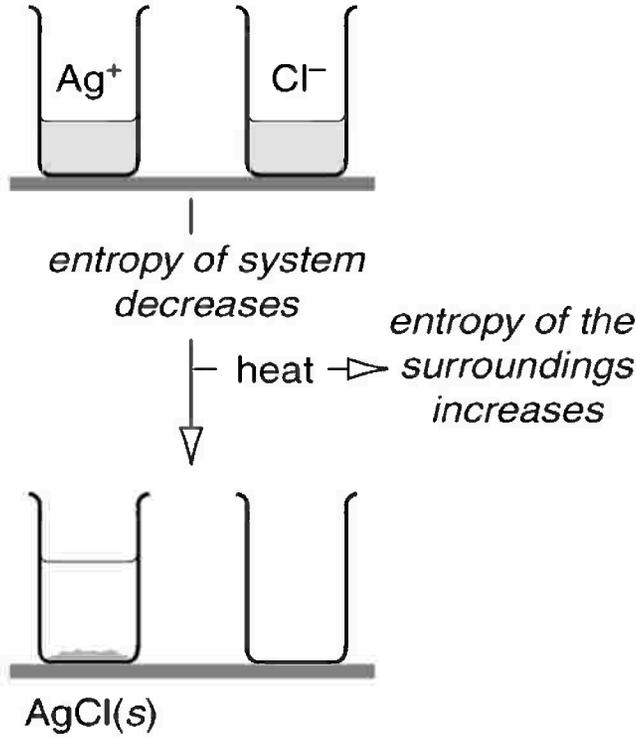
(٢,٥) التفاعلات الماصة للحرارة والطاردة للحرارة

Exothermic and Endothermic Reaction

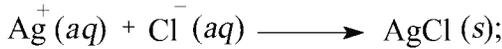
باستخدام القانون الثاني والفكرة بتقسيم التغير في إنتروبي الكون إلى تغير في إنتروبي النظام إضافة إلى التغير في إنتروبي المحيط، نستطيع أن نفهم لماذا تنطلق بعض التفاعلات. ناقشنا سابقاً التفاعل .



والذي يكون فيه انخفاض في إنتروبي النظام. وبما أن التفاعل طارد للحرارة، فإن قيمة إنتروبي المحيط تزيد، وبالتالي تعوض النقص في إنتروبي النظام. مثال آخر، هو ترسب AgCl الصلب في المحلول، موضح بالشكل رقم (٢,١٣):



الشكل رقم (١٣، ٢). تعتبر عملية ترسب $AgCl$ الصلب بمزج المحاليل المحتوية على أيونات Ag^+ ، Cl^- عملية تلقائية. يقل إنتروبي النظام بسبب تكون مادة صلبة من محلولين. وبما أن التفاعل طارد للحرارة فإن قيمة إنتروبي المحيط يزيد متغلباً على القيمة المنخفضة لإنتروبي النظام وبالتالي تزيد قيمة إنتروبي الكون.

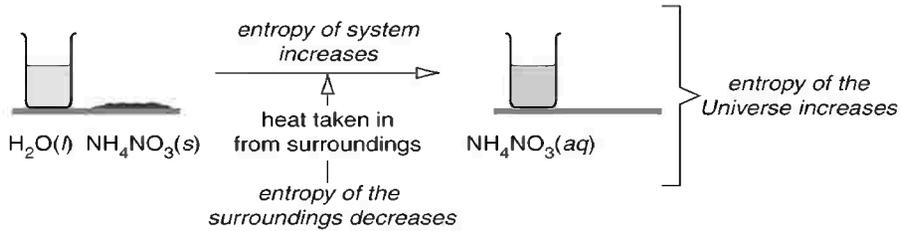


نجد في التفاعل أعلاه أيضاً انخفاضاً في إنتروبي النظام ، بسبب تكون المادة الصلبة. في $AgCl$ الصلب نجد أن هناك تجاذباً قوياً بين أيونات Ag^+ ، Cl^- ، على الرغم من أن أيونات هذه المحاليل تفضل التداخل مع جزيئات الماء القطبية ، أي من هاتين المجموعتين لها تداخلات أكبر؟ هذا يعتمد على طبيعة الأيون ، لكن يتضح بالنسبة لـ $AgCl$ أن التداخلات أقوى في الحالة الصلبة ، لذا ؛ فالتفاعل أعلاه طارد للحرارة.

ما الذي يجعل التفاعل ينطلق؟

٣١

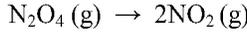
والنتيجة زيادة في إنتروبي المحيط. وبما أننا نعرف أنه حتى يحدث الترسيب يجب أن يكون مسموحاً به من القانون الثاني ، لذا ؛ يجب أن تكون الزيادة في إنتروبي المحيط أكبر من النقص في إنتروبي النظام. نستطيع أن نستخدم هذا النقاش لشرح عدم ذوبان $AgCl$ الصلب في الماء ، كعملية تعمل على خفض إنتروبي الكون ، وبالتالي لا تحدث. التفاعلات التي تتضمن زيادة في إنتروبي النظام ليس بالضرورة أن تكون طاردة للحرارة حتى تكون مسموحة من القانون الثاني. على سبيل المثال ، تتضمن إذابة نترات الأمونيوم ammonium nitrate الصلب في الماء ، الموضحة بالشكل رقم (٢،١٤) ، زيادة في إنتروبي النظام ؛ لأن الأيونات التي كانت مرتبطة بالشبكة البلورية أصبحت الآن حرة الحركة في المحلول - هناك زيادة في العشوائية- اتضح بالنسبة لنترات الأمونيوم أن التجاذب بين الأيونات في الحالة الصلبة أعلى من التداخل بين الأيونات مع الماء كمنزيب ، لذا فإن تكون المحلول عبارة عن عملية ماصة للحرارة. هذا يعني أن إنتروبي المحيط يقل ، ونحن نعلم أن نترات الأمونيوم تذوب P لذا يجب أن تكون الزيادة في إنتروبي النظام أكبر من النقص في إنتروبي المحيط ، وبهذا تخضع للقانون الثاني .



الشكل رقم (٢،١٤). عندما تذوب نترات الأمونيوم في الماء، تحدث زيادة في إنتروبي النظام، حيث إن المحلول أكثر "عشوائية" من المادة في حالتها الصلبة مضافة إلى السائل الذي بدأنا به عندما بدأنا التفاعل؛ تبين أن إذابة هذا الملح عملية ماصة للحرارة. هذا يعني أن الحرارة امتصت من المحيط- وبالتالي تنخفض قيمة الإنتروبي له. العملية تلقائية عند درجة حرارة الغرفة؛ لذا نستنتج أن الزيادة في إنتروبي النظام يجب أن تتغلب على النقصان في إنتروبي المحيط مما يزيد من إنتروبي الكون.

وبالمقابل لذوبان نترات الأمونيوم في الماء هناك ذوبان هيدروكسيد الصوديوم. كما في السابق، التغيير في إنتروبي النظام موجب لكن في هذه المرة العملية طاردة للحرارة وبالتالي تزداد قيمة إنتروبي المحيط. يزداد إنتروبي الكون بدون قيود، وبالتالي ينطبق القانون الثاني.

كما ناقشنا في القسم (٢.٤) عندما قلنا إن درجة الحرارة تلعب دوراً مهماً في حجم التغير في إنتروبي المحيط. تفكك التفاعل أدناه يعطي مثلاً جيداً على هذا التأثير.

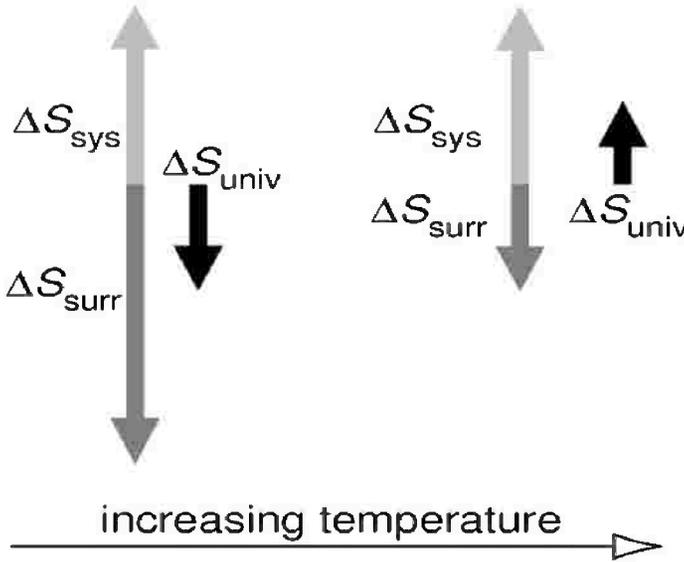


وبما أنه تم إنتاج مولين من الغاز من مول واحد فهذا يدل على زيادة في العشوائية، وبالتالي زيادة إنتروبي النظام. وبما أن التفاعل ماص للحرارة فإنه يقلل من إنتروبي المحيط. والسبب هنا أن حجم التغير في إنتروبي المحيط يعتمد على درجة حرارته، كما سنرى مباشرة من حساب التغير في إنتروبي المحيط: $\Delta S_{\text{surr}} = q_{\text{surr}} / T_{\text{surr}}$. ببساطة الزيادة في درجة الحرارة يقلل من حجم ΔS_{surr} ، بسبب القسمة على T_{surr} : شكل ٢.١٥ يوضح هذه النقاط بالنسبة لتفاعل التفكك هذا، عندما تكون درجة الحرارة منخفضة تغلب قيمة إنتروبي المحيط المنخفضة على الزيادة في قيمة إنتروبي النظام. وبالتالي يحدث هذا التفاعل لأنه مسموح به حسب القانون الثاني.

مثال آخر على تفاعلات التفكك هو MgO الصلب عندما يتفكك إلى ذرات

غازية:





الشكل رقم (١٥، ٢). توضيح لكيفية تغير إنتروبي الكون متأثراً بزيادة درجة الحرارة. على اليسار، التغير في إنتروبي النظام موجب (السهم المتجه لأعلى)، لكن التغير في إنتروبي المحيط سالب بشكل ملحوظ، وبالتالي يفوق الزيادة في إنتروبي النظام، لذا؛ يتناقص إنتروبي الكون. تقلل الزيادة في درجة الحرارة من قيمة التغير في إنتروبي المحيط. كما هو موضح على اليمين، يصبح التغير في إنتروبي الكون موجباً في النهاية.

هذا أيضاً تفاعل ذو خاصية غريبة ، لكن يحدث هذا التفاعل عند درجة حرارة مرتفعة. سنسوق البراهين على ذلك كالتالي :

أولاً : أشرنا أن إنتروبي النظام يزداد عند التحول من صلب إلى غاز.ثانياً ، الأيونات الغازية تكونت بسبب التكسر في الشبكة البلورية ، وهذا يعني أن التفاعل ماص للحرارة. لذا ؛ سيكون النقاش لهذا التفاعل شبيه بالنقاش في N_2O_4 ولا يحدث هذا التفاعل إلا عند درجات حرارة مرتفعة ، في حالة MgO تبين أنه يحتاج إلى درجات حرارة عالية لتفاعل ماص للحرارة أكثر في حالة N_2O_4 .

الخلاصة، لكي يسمح القانون الثاني بعملية تؤدي إلى نقصان إنتروبي النظام يجب أن تكون طاردة للحرارة. والعملية التي تؤدي إلى زيادة في إنتروبي النظام يمكن أن تكون طاردة أو ماصة للحرارة. درجة حرارة المحيط مهمة لأن لها شأنًا كبيراً في التأثير على التغير في إنتروبي المحيط.

(٢,٦) كيف نعرف أن كل هذا صحيح؟

How Do We Know All This is True?

في هذا الفصل أكدنا بكل بساطة حقيقة القانون الثاني للديناميكا الحرارية وقدمنا تعريفاً للإنتروبي بدون تبرير. كيف نعرف أن هذه الأفكار والتعاريف صحيحة، ومن أين تأتي؟ الإجابة عن هذه الأسئلة ليست بسيطة ونحتاج أن نبحث في تفاصيل دراستنا لعلم الديناميكا الحرارية، لكن ليس لدينا متسع لهذا. لذا؛ نطلب منك - في الوقت الحاضر فقط - أن تقبل هذا التأكيد. كما يحصل لجميع القوانين الفيزيائية، حقيقة القانون الثاني تعتمد على الملاحظة التجريبية وهي بالفعل التي تبين مدى قوة القانون الثاني. في الحقيقة، لا توجد حتى الآن أي عملية ملحوظة خرقت القانون الثاني؛ لذا يمكننا بكل سرور أن نطبق القانون الثاني على التفاعلات الكيميائية واثقين من أنه لن يخذلنا.

(٢,٧) القانون الثاني وطاقة جيبس

The Second Law and Gibbs Energy

في الواقع ليس من المنطقي أن نفكر بتغيير الإنتروبي للنظام والمحيط في سعينا لتطبيق القانون الثاني. الطريقة الأكثر إقناعاً هي أن نعرف كمية تسمى طاقة جيبس حيث يمكننا أن نحسب خصائص النظام لوحده من خلالها. سنستعرض كيف أن التغير في طاقة جيبس مرتبط بالتغير في إنتروبي الكون وبالتالي يمكننا أن نطبق القانون الثاني

بمجرد معرفتنا قيمة طاقة Gibbs. رأينا سابقاً كيف تم تقسيم إنتروبي الكون إلى قسمين إنتروبي النظام وإنتروبي المحيط.

$$(٢,٢) \quad \Delta S_{univ} = \Delta S_{surr} + \Delta S_{sys}$$

كما رأينا أن التغير في إنتروبي المحيط يمكن أن نحسبه من كمية الحرارة التي امتصت بواسطة المحيط.

$$(٢,٣) \quad \Delta S_{surr} = \frac{q_{surr}}{T_{surr}}$$

والحرارة الممتصة في هذه الحالة هي عكس الحرارة الممتصة من النظام.

$$(٢,٤) \quad q_{surr} = -q_{sys}$$

إذا استخدمنا q_{surr} من المعادلة ٢,٤ في المعادلة ٢,٣ ووضعنا التعبير الناتج ΔS_{surr} في المعادلة ٢,٢ سيصبح تمثيل جديد ΔS_{univ}

$$(٢,٥) \quad \Delta S_{univ} = \frac{-q_{sys}}{T_{sys}} + \Delta S_{sys}$$

حيث افترض أن النظام والمحيط عند درجة حرارة متساوية؛ لذا $T_{sys} = T_{surr}$ (سنعتمد على ذلك من الآن فصاعداً). الجميل في معادلة (٢,٥) أن جميع الكميات على الجانب الأيمن تشير إلى النظام - لا يجب أن نقلق بشأن المحيط - تحت ضغط ثابت، q_{sys} تكون متساوية إنثالبي التغير في النظام. ونرمز لها بـ ΔH ، الكيمائيون غالباً ما يعملون تحت ظروف من ضغط ثابت؛ لذا سيكون من المناسب جداً أن يكون

التعريف بـ q_{sys} على أنها التغيير في الإنثالبي. وبتطبيق هذا تكون المعادلة ٢,٥ :

$$(٢,٦) \quad \Delta S_{univ} = \frac{-\Delta H_{sys}}{T_{sys}} + \Delta S_{sys}$$

تُقدم لكم الآن طاقة جيس ، ونرمز لها بالرمز بـ G . والعملية يكون التغيير فيها طاقة جيس للنظام ، ΔG_{sys} نعرفها كالتالي :

$$(٢,٧) \quad \Delta G_{sys} = \Delta H_{sys} - T_{sys} \Delta S_{sys}$$

حيث T_{sys} ودرجة الحرارة المطلقة بالكالفن. وبسبب سنوضحه بعد لحظات ، سنقسم جانبي المعادلة (٢,٧) على T_{sys} - لتعطي :

$$(٢,٨) \quad \frac{-\Delta G_{sys}}{T_{sys}} = \frac{-\Delta H_{sys}}{T_{sys}} + \Delta S_{sys}$$

بمقارنه المعادلة ٢,٨ بالمعادلة ٢,٦ سينتج :

$$\Delta S_{univ} = \frac{-\Delta G_{sys}}{T_{sys}}$$

بالكلمات ، $-\Delta G_{sys} / T_{sys}$ تساوي بالضبط التغيير في إنتروبي الكون. العملية المسموح بها من القانون الثاني لها قيمة ΔS_{univ} موجبة ، وبالتالي قيمة موجبة لـ $-\Delta G_{sys} / T$ ، حيث إن قيمة ΔG_{sys} يجب أن تكون سالبة. قيمة موجبة لـ ΔG_{sys} تعني قيمة سالبة لـ ΔS_{univ} وبهذا تكون العملية ممنوعة من قبل القانون الثاني.

رأينا أنه بمعرفة ΔG_{sys} نستطيع وبسهولة أن نحدد ما إذا كان التفاعل مسموحاً أو غير مسموح به حسب القانون الثاني. والمثير في هذه المقارنة أن ΔG_{sys} تُحسب فقط من

خواص النظام - ليس علينا أن نقلق بشكل مباشر من المحيط.
تذكروا أن T_{sys} بوحددة الكالفن؛ لذلك قيمتها دائماً موجبة.
العمليات المسموح بها من قبل القانون الثاني للديناميكا الحرارية يجب أن تكون
 $\Delta S_{univ} > 0$ وهي المساوية لـ $\Delta G_{sys} < 0$.
في الواقع، بمقدورنا من الآن وصاعداً أن نترك البادئة المنخفضة 'sys'،
ونفترض ببساطة أننا نتعامل مع خواص النظام.

تكوين الثلج - مرة أخرى! Making ice-again!

لفهم كيفية استخدام قانون جيبس، سنخوض في نفس الحسابات السابقة عند
تكوين الثلج في القسم ٢.٤. كل ما نحتاجه أن نحسب ΔG للعملية ماء ← ثلج
مستخدمين المعادلة التالية:

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

من معرفتنا السابقة ندرك أن الحرارة الممتصة للنظام من ماء إلى ثلج تساوي -
٦٠١٠ جول لكل مول. في الحقيقة هذه القيمة هي للتغير عند ضغط ثابت؛ لذا فهي
تساوي ΔH . نحن أيضاً نعرف أن التغير الإنتروبي يساوي - ٢٢.٠ جولاً لكل كالفن
لكل مول؛ لذا من السهل حساب ΔG عند ٥م (٢٧٨ كالفن).

$$\begin{aligned}\Delta G &= \Delta H - T\Delta S \\ &= -6010 - 278 \times (-22.0) \\ &= 106 \text{ J mol}^{-1}.\end{aligned}$$

نلاحظ أن وحدات طاقة جيبس هي بالجول وللكميات المولية، جول لكل مول.
رأينا أنه عند ٢٧٨ كالفن، ΔG موجبة، هذا يعني أن العملية لا تحدث لأنها تناقض

القانون الثاني وعند -٥٠ م (٢٦٨ كالفن) الحسابات تكون كالتالي :

$$\Delta G = -6010 - 268 \times (-22.0) = -144 \text{ J mol}^{-1}$$

الآن ΔG سالبة ، والعملية ممكنة الحدوث كما ينص القانون الثاني. الاستنتاج يظل كما قلنا سابقاً ، لكن الحسابات أصبحت أسهل عندما فكرنا بالنظام فقط دون المحيط.

٢,٨ طاقة جيبس في التفاعلات و موقع الاتزان

Gibbs Energy in Reactions and the Position of Equilibrium

في القسم (٢,١) قضينا بعض الوقت نشير إلى أن التغيرات في الطاقة لا تعتبر معياراً يبين ما إذا كان التفاعل ينطلق أم لا . رأينا الآن أن المعيار فيما إذا كانت عملية ما ستحدث أم لا هو إشارة ΔS_{univ} والتي تنعكس على إشارة ΔG ، إذا كانت سالبة فالعملية مسموح حدوثها ، وإذا كانت الإشارة موجبة فالقانون الثاني لا يسمح بها وبالتالي لا تحدث.

لتفاعل كيميائي ، رمز ΔG يعني كلاً من "طاقة جيبس للنواتج - طاقة جيبس للمتفاعلات" وهي نفس الطريقة المتبعة لتعريف ΔH . لذا ؛ إذا كانت ΔG سالبة فهذا يعني أن طاقة جيبس للنواتج اقل منها للمتفاعلات. يمكن أن نصف القوة الدافعة لأي تفاعل كيميائي هو اتجاهه للنواتج لأن طاقة جيبس للنواتج أقل منها للمتفاعلات. لاحظ أن طاقة جيبس هي التي تكون منخفضة لا الطاقة نفسها.

معادلة طاقة جيبس تتألف من مساهمتين ، مساهمة الإنثالبي ΔH ، ومساهمة

الإنتروبي ΔS :

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

عندما تكون قيمة ΔH سالبة (تفاعل طارد للحرارة) وتكون قيمة ΔS موجبة ستكون المحصلة قيمة سالبة ΔG ، وبالتالي التفاعل " ينطلق " .

عندما تكون قيمة ΔH كبيرة وسالبة ، ستكون قيمة الإنتروبي غير مهمة . لأن ΔH تستعوض النقص في الجزء في $T\Delta S$ - وهذا السبب الذي يجعل التفاعلات ذات قيمة كبيرة وسالبة من ΔH (تفاعلات طاردة للحرارة بقوة) تذهب إلى النواتج. لهذا السبب ستكون مناقشتنا التالية مهتمة بالتغيير في طاقة (الإنثالبي) وسنحاول التعريف بمسارات التفاعل التي تؤدي إلى انخفاض كبير في الطاقة. سنميز بين التفاعلات بناء على قيم ΔH السالبة . تلعب مساهمة الإنتروبي دوراً مهماً في التفاعلات التي تتضمن أيونات في المحلول ، موضوع سنأخذه بعين الاعتبار في الفصل الثاني عشر.

موقع الاتزان The position equilibrium

في بداية الفصل أشرنا إلى أن أهم شيء يساعدنا على فهم تفاعل ما هو موقع الاتزان. حتى الآن أثبتنا أنه بإمكاننا معرفة ما إذا كانت العملية يسمح بها القانون الثاني أم لا من إشارة ΔG . حتى الآن لم نستغل هذه النقطة لتحديد موقع الاتزان سنعمل هذا في الفصل الثامن ، لذا سنقتصر نظرتنا إلى التفاعلات على نقطة تغير الطاقة.

٢,٩ من أين تأتي الطاقة ؟

Where Does the Energy Come From?

تغيرات الطاقة المصاحبة للتفاعلات راجعة إلى تكوين وتكبير الروابط الكيميائية : عندما تتكون الرابطة تنطلق طاقة ، وتمتص طاقة عندما تنكسر. بما أن التغيرات في الطاقة مهمة في تحديد ما إذا كان التفاعل ينطلق أم لا ؛ لذا نحتاج إلى فهم العوامل المؤثرة على الطاقات المتضمنة تكسير وتكوين روابط.

هناك صنفان من الروابط : إحداهما عندما تتشارك ذرتان وبشكل متساوٍ بالإلكترونات في رابطة تسمى تساهمية *covalent* ، والأخرى عندما ترتبط مجموعتان مشحونتان معاً عن طريق التجاذبات الإلكترونية (أي تجاذب بين شحنات مختلفة). تقع الأغلبية السائدة من الروابط بين هذين الصنفين. في رابطة بين ذرتين لا تتقاسمان الإلكترونات بشكل متساوٍ يتكون ما يسمى رابطة قطبية *Polar bond* .

سنناقش لاحقاً طبيعة الربط التساهمي ، لكن أولاً يجب أن نلقي نظرة على الربط الناتج عن التجاذبات الإلكترونية فقط. وكما سنرى ، الروابط هذه بالذات قوية ؛ وبالتالي يعتبر تكوينها قوة دافعة كبيرة للتفاعل.