

5 الطاقة الحرة والثرموديناميكا الكيميائية

Free Energy and Chemical Thermodynamics

طُبِّق في الوحدة السابقة قوانين الـثرموديناميكا على عمليات تتم في دورة كاملة، مثل الممكنات الحرارية والثلاجات التي لا تتغير فيها الطاقة والإنتروبي. ولا يكون هناك في بعض العمليات الأخرى دورات كاملة، مثل التفاعلات الكيميائية، حيث لا ينتهي النظام بالحالة التي بدأ منها.

الهدف من هذه الوحدة هو تطبيق القوانين الـثرموديناميكية على التفاعلات الكيميائية وتحولات الطور لمواد؛ لأنه ليس من الضروري أن تتم هذه التفاعلات لأنظمة معزولة، ولكن لأنظمة تتبادل الطاقة مع محيطها حراريًا وميكانيكيًا، وعادة ما تكون درجة الحرارة وطاقة النظام غير ثابتتين. والهدف في الأجزاء الآتية هو دراسة العمليات التي تحدث عند درجة حرارة ثابتة، أو تحدث عند ضغط ثابت.

1.5 الطاقة الحرة بوصفها شغلًا متوافرًا Free Energy as Available Work

عُرِّفَت الأنثليبي في الجزء 6.1 بأنها عبارة عن الطاقة إضافة إلى الشغل، وتعريف الإنثليبي عند ثبوت الضغط هو:

$$(1.5) \quad H \equiv U + PV$$

تمثل هذه المعادلة الطاقة الكلية التي نحتاج إليها لاستحداث نظام من لا شيء لوضعه في مثل هذه البيئة (لما كان الحجم الابتدائي للنظام يساوي صفرًا، فإن $\Delta V = V$). وإذا استطعت إفناء النظام، فإن H هي الطاقة التي يمكن استرجاعها (الطاقة إضافة إلى الشغل المنجز من انهيار النظام). ولا يهمنا في هذه الحالة الطاقة الكلية المطلوبة أو التي يمكن استرجاعها، إذا كانت البيئة المحيطة بالنظام عند درجة حرارة ثابتة، فإن النظام يمكن أن يكتسب طاقة من محيطه تلقائيًا، وكل ما نحتاج إليه هو هل نحن في حاجة إلى شغل لاستحداث نظام من لا شيء؟

وإذا تم إفناء النظام، فإننا لا نستطيع استرجاع الطاقة كاملة على شغل، حيث إننا في حاجة إلى التخلص من الإنتروبي بطرح جزء من الحرارة إلى المحيط الخارجي. لذا سنعرف هنا كميات ثرموديناميكا مرتبطة بالطاقة مشابهة لـ H ، والتعريف الأول سيكون طاقة هلمهولتز الحرة (Helmholtz free energy).

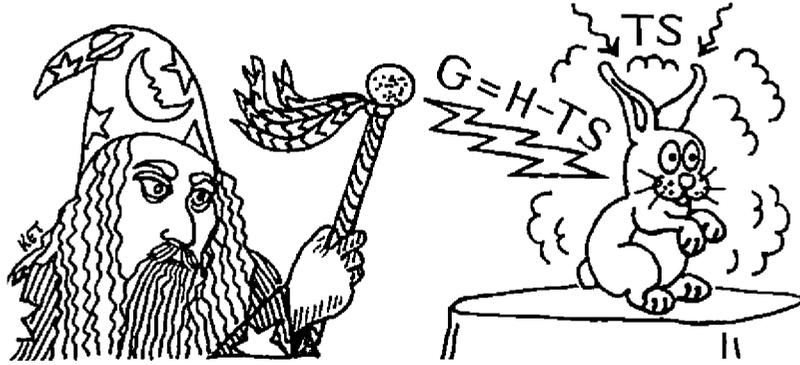
$$(2.5) \quad F \equiv U - TS$$

تمثل هذه العلاقة، الطاقة الكلية اللازمة لاستحداث نظام، مطروحاً منها الطاقة التي يمكن الحصول عليها من المحيط الخارجي عند درجة حرارة T ، ويعبر عن كمية الحرارة بالعلاقة $T \Delta S = TS$ ، حيث إن S هي الإنتروبي النهائية للنظام. وكلما كانت قيمة إنتروبي النظام أكبر دخلت كمية حرارة أكبر إلى النظام. وتمثل F الطاقة التي تُعطى للنظام على أنها شغل. وهذا يعني أنك إذا استحدثت نظاماً من لا شيء⁽⁴³⁾، أو أفنيت نظاماً، فإن الطاقة في هذه الحالة تكون على صورة شغل، وذلك بطرح كمية من الحرارة مقدارها TS للتخلص من إنتروبي النظام.

وتعني كلمة «شغل» في الفقرة السابقة «جميع أنواع الشغل» شاملاً الشغل المنجز من المحيط الخارجي على النظام، وإذا كان النظام في بيئة ضغطها ثابت ودرجة حرارتها ثابتة، فإن الشغل الذي نحتاج إليه لاستحداث نظام، أو الشغل المسترجع من إفناء نظام يعبر عنه بدلالة طاقة جيبس الحرة (Gibbs free energy) التي تعرف،

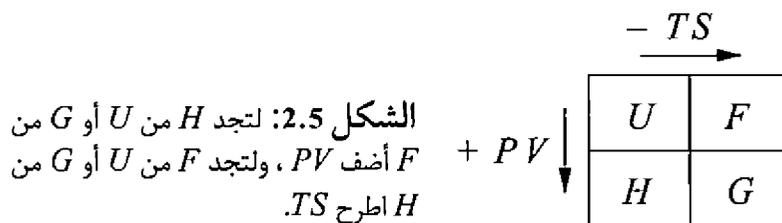
$$(3.5) \quad G \equiv U - TS + PV$$

وتمثل هذه العلاقة طاقة النظام مطروحاً منها حد الحرارة في F ، ومجموعاً إليها حد الشغل في H (انظر الشكل 1.5).



الشكل 1.5: لاستحداث أرنب من لا شيء ووضع على المنضدة، فإن الساحر لا يحتاج إلى قيمة الأنتلبي كاملة $H = U + PV$ ؛ لأن كمية من الطاقه مقدارها TS تتدفق طبيعياً على صورة حرارة. لذا فإن الساحر يجب أن يزود فقط الفرق في الطاقة بوصفه شغلا (طاقة جيبس الحرة) $G = H - TS$.

(43) في سياق استحداث نظام، فإن تعبير الطاقة الحرة، يمكن اعتباره مسئى خاطئاً، والطاقة المجانية هنا TS وهو الحد الذي طُرح للحصول على F . وفي هذا السياق، فإن F يجب أن تدعى الطاقة المكلفة. والذين اقترحوا F كانوا يفكرون تفكيراً معاكساً، حيث إن إفناء النظام يتطلب استرجاع F بوصفها شغلاً.



تُدعى الدوال الأربع G, F, H, U الدوال الترموديناميكية (Thermodynamic functions). (ارجع إلى الشكل 2.5 لتذكر تعاريف هذه الدوال).

إذا كان الضغط في البيئة التي تتعامل معها ثابتًا، فلا يهمنا معرفة إنجاز الشغل تلقائيًا، ومن الأفضل التعامل مع التغير في كميات كل من F و G بدلًا من التعامل مع هذه الدوال مباشرة. فمثلًا يكون التغير في F هو:

$$(4.5) \quad \Delta F = \Delta U - T \Delta S = Q + W - T \Delta S$$

(Q) الحرارة المضافة، و W الشغل المنجز على النظام. وإذا لم تستحدث إنتروبي جديدة خلال هذه العملية، فإن ($Q = T \Delta S$)، وعليه يكون التغير في F يساوي الشغل المنجز على النظام. أما إذا استحدثت إنتروبي خلال هذه العملية، فإن $T \Delta S$ تكون أكبر من Q ، و F أقل من الشغل المنجز.

$$(5.5) \quad \Delta F \leq W \quad \text{عند ثبوت درجة الحرارة}$$

يمثل W الشغل الكلي الذي أنجز على النظام (جميع أشكال الشغل الذي أنجز أوتوماتيكيًا نتيجة لتمدد أو انهيار البيئة). وإذا كانت البيئة عند ضغط ثابت، ولا يهمنا الشغل الذي يتم أوتوماتيكيًا من البيئة، فإن التفكير يكون في G بدلًا من F . إذا حدث أي تغيير عند ثبوت T و P فإن التغير في G يعبر عنه بالعلاقة الآتية:

$$(6.5) \quad \Delta G = \Delta U - T \Delta S + P \Delta V = Q + W - T \Delta S + P \Delta V$$

ويكون الفرق $Q - T \Delta S$ دائمًا صفرًا أو سالبًا. ويشمل W الشغل المنجز من البيئة $-P \Delta V$ ، إضافة إلى أي شكل آخر من أشكال الشغل (مثلًا الشغل الكهربائي) المنجز على النظام.

$$(7.5) \quad W = -P \Delta V + W_{\text{other}}$$

حيث إن $P \Delta V$ تحذف تلك التي في المعادلة 6.5 تاركةً (8.5) عند ثبوت T و P .

$$(8.5) \quad \Delta G \leq W_{\text{other}} \quad \text{عند ثبوت } T \text{ و } P$$

ولأهمية الطاقة الحرة، فقد قيست قيم ΔG لعدد كبير من التفاعلات الكيميائية وجدولتها في المراجع. وهناك طرق مختلفة تستخدم في قياس ΔG ، وأبسط تلك الطرق هو قياس ΔH للتفاعل الكيميائي، وذلك بقياس الحرارة الممتصة عند حدوث التفاعل تحت ضغط ثابت، ثم حساب ΔS من إنتروبي النظام في حالته الابتدائية

والنهائية من بيانات السعة الحرارية على نحو ما شُرح في الأجزاء 2.3 و4.3، ومن هذه القياسات تحسب ΔG :

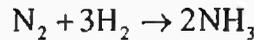
$$\Delta G = \Delta H - T \Delta S \quad (9.5)$$

أعطيت في نهاية هذا الكتاب قيم ΔG لعدد من المركبات (عند درجة حرارة 298 وضغط 1 bar). ويمكن حساب ΔG لأي تفاعل بافتراض أن كل مادة متفاعلة تتحول إلى عناصرها الأولية، ومن ثم تتحول هذه العناصر إلى ناتج التفاعل الكيميائي.

تكون القيم الحقيقية لكل الدوال الثرموديناميكية G, F, H, U غامضة نوعاً ما إذا تم افتراض أن كل أنواع الطاقة للنظام شاملة طاقة السكون (mc^2) لكل جسيم، ومن الصعب افتراض ذلك، وعادة ما تقاس U بالنسبة إلى نقطة مرجعية يمكننا من اعتبار قيم كل من H, F, G مساوية للصفر عند هذه النقطة، حيث تعتمد على التغير في هذه الدوال، وليس قيمها المطلقة.

السؤال 1.5: نظام يتكون من مول واحد من غاز الأرجون عند درجة حرارة الغرفة والضغط الجوي. احسب الطاقة الكلية (الحركية فقط، مهملاً طاقة السكون)، الإنتروبي، الأنثليبي، طاقة جيبس الحرة، طاقة هلمهولتز الحرة بوحدة SI.

السؤال 2.5: تنتج الأمونيا من تفاعل النيتروجين والهيدروجين



من القيم المعطاة في الجداول في نهاية الكتاب لكل من S و ΔH ، احسب ΔG لهذا التفاعل، وقارن إجابته بالقيمة المعطاة في الجداول.

التحليل الكهربائي، خلايا الوقود والبطاريات

Electrolysis, Fuel Cells and Batteries

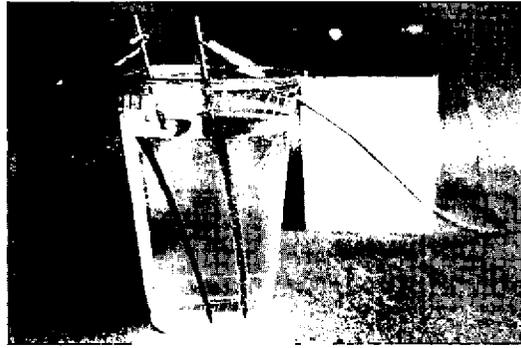
لنأخذ التفاعل الكيميائي مثلاً لاستخدام ΔG :



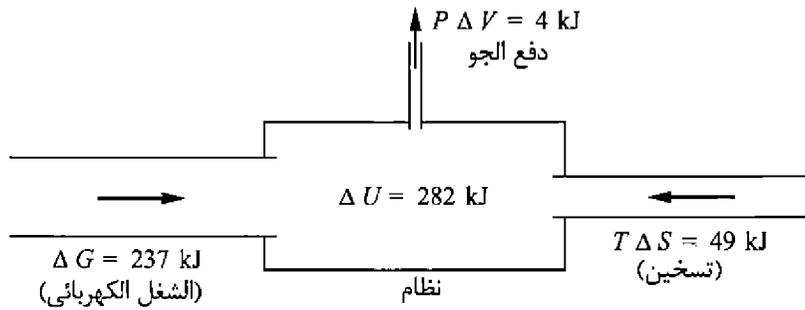
يتحلل الماء إلى كل من الهيدروجين والأكسجين، حيث يُعطي مول واحد من الماء مولاً واحداً من الهيدروجين ونصف مول من الأكسجين (انظر الشكل 5.3) لهذا التفاعل (عند درجة حرارة الغرفة والضغط الجوي) تساوي 286 kJ. وهي كمية الحرارة التي نحصل عليها عند حرق مول واحد من الهيدروجين. لإنتاج الهيدروجين والأكسجين من الماء، فإننا في حاجة إلى وضع طاقة مقدارها 286 kJ بطريقة ما في النظام. وهناك كمية من الطاقة نحتاج إليها لدفع الجو لإفساح مكان للغازات الناتجة، ومقدارها $\Delta V = 4$ kJ. لإدخالها إلى النظام بوصفها شغلاً، أو هل يمكن إدخالها بوصفها حرارة؟

للإجابة عن هذا السؤال يجب حساب التغير في إنتروبي النظام، من الجداول. وعلى سبيل المثال، فإن قيمة الإنتروبي للمول واحد من الماء هي:

$$S_{H_2O} = 70 \text{ J/K}; \quad S_{H_2} = 131 \text{ J/K}; \quad S_{O_2} = 205 \text{ J/K} \quad (11.5)$$



الشكل 3.5: لتحليل الماء إلى هيدروجين وأكسجين، يُمرَّر تيار بين قطبين (يمكن عمل أقطاب من أقلام الرصاص (جرافيت)). ستلاحظ أن فقائيع صغيرة تكونت عند القطب السالب لغاز الهيدروجين، في حين تتشكل فقائيع غاز الأكسجين عند القطب الموجب.



الشكل 4.5: مخطط لتدفق الطاقة في عملية التحليل الكهربائي لمول واحد من الماء. عند الشروط المثالية، فإن 49 kJ تدخل بوصفها حرارة ($T \Delta S$)؛ لذا فإن الشغل الكهربائي المطلوب هو $\Delta G = \Delta H - T \Delta S = 237 \text{ kJ}$. والفرق بين ΔH و ΔU هو $P \Delta V = 4 \text{ kJ}$ ، الشغل المنجز لتوفير السكان للغازات الناتجة عن التفاعل.

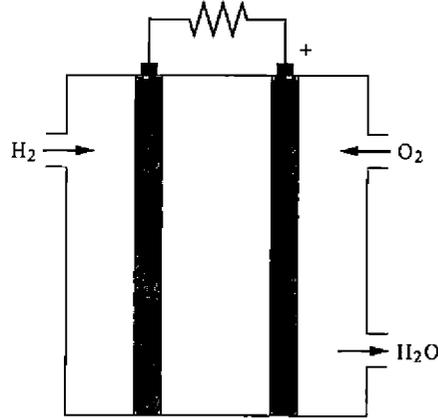
عند طرح 70 من $\left(131 + \frac{1}{2} \times 205\right)$ ينتج $+163 \text{ J/K}$ ، أي إن الزيادة في إنتروبي النظام تساوي هذا المقدار. لذا فإن أعلى كمية من الحرارة يمكن أن تدخل إلى النظام هي: $T \Delta S = (298 \text{ K})(163 \text{ J/K}) = 49 \text{ kJ}$ وتساوي 49 kJ. والطاقة اللازمة للدخول إلى النظام بوصفها شغلًا كهربائيًا هو الفرق بين 49 و 286 أي 237 kJ لتوفير مكان للغازات الناتجة. يمثل الرقم 237 kJ التغير في طاقة جيبس الحرة، وهو أقل شغل آخر اللازم للتفاعل الكيميائي، ويمكن تلخيص هذه الحسابات على النحو الآتي:

$$(12.5) \quad \Delta G = \Delta H - T \Delta S$$

$$237 \text{ kJ} = 286 \text{ kJ} - (298 \text{ K})(163 \text{ J/K})$$

يمكن الرجوع إلى الجداول في نهاية الكتاب لمعرفة ΔG لمجموعة من التفاعلات الكيميائية. ويمكن استخدام ΔG للتفاعل العكسي، إذا خلط الهيدروجين والأكسجين بطريقة ضمن شروط محددة لإنتاج الماء، أي

استخراج ما مقداره 237 kJ من الشغل الكهربائي لكل مول مستهلك من الهيدروجين، ويمثل ذلك مبدأ خلية الوقود (انظر الشكل 5.5) حيث يمكن استخدام هذه التقنية في مكينات الاحتراق الداخلي⁽⁴⁴⁾.



الشكل 5.5: في خلية الوقود: يمرر الهيدروجين والأكسجين خلال أقطاب مسامية ويتفاعلان ليكوّنا الماء، بإزالة إلكترونات من أحد الأقطاب ووضعها عند القطب الآخر.

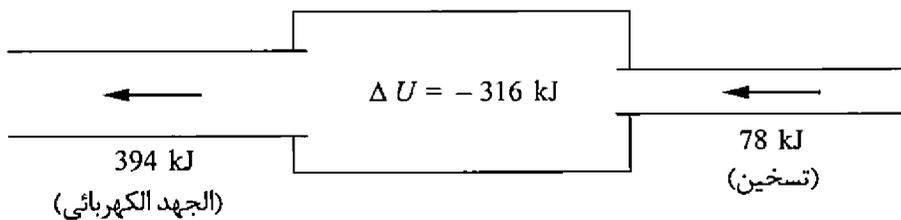
في العملية التي تنتج هذا المقدار من الشغل الكهربائي، فإن الطاقة التي تفقد بوصفها حرارة هي 49 kJ وذلك للتخلص من الإنتروبي الزائدة، وتمثل هذه الكمية من الحرارة نحو 17% من القيمة 286 kJ إذا حُذف الهيدروجين، ولم يُتخذ وقوداً في المكينات الحرارية، أي إن لخلية وقود الهيدروجين المثالية كفاءة تصل إلى 83%، وهي أفضل بكثير من كفاءة المكينات الحرارية المستخدمة عملياً. يمكن تطبيق التحليل نفسه على البطارية من حيث الطاقة الكهربائية الخارجة، وهي نسبة خلية الوقود، ولكن بكمية وقود ثابتة (عادة ليست غازية). فمثلاً: البطارية المستخدمة في المركبات (رصاص - حمض) يتم داخلها التفاعل الآتي.



بالرجوع إلى جداول الثرموديناميكا، فإن ΔG لهذا التفاعل هي -390 kJ عند ضغط جوي واحد، ودرجة حرارة وتركيز قياسيين، أي إن الشغل المنجز تحت هذه الشروط لكل مول من الرصاص المعدني هو -390 kJ، في حين أن ΔH لهذا التفاعل تساوي -312 kJ/mol، أي إن الطاقة الناتجة عن هذا التفاعل هي في الحقيقة أقل من الشغل المنجز بمقدار 78 kJ. وهذا الفرق نتيجة لامتناس كمية من الحرارة من المحيط الخارجي. وتكون الإنتروبي للمواد الناتجة أكبر من إنتروبي المواد المتفاعلة بمقدار $260 \text{ J/K} = 78 \text{ kJ}/298\text{k}$ لكل مول. ويمثل الشكل 6.5 تدفق الحرارة عند شحن البطارية، حيث يسير التفاعل في الاتجاه المعاكس، ليعيد النظام إلى حالته الأصلية؛ لذا فعلينا وضع 78 kJ من الحرارة في المحيط للتخلص من الإنتروبي الإضافية. ويمكن حساب جهد البطارية أو خلية الوقود، إذا عُرف عدد الإلكترونات المارة حول الدائرة لكل جزيء متفاعل.

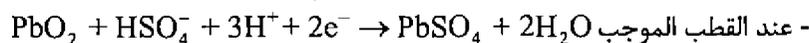
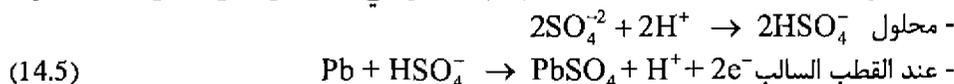
(44) ارجع إلى:

Sivan Kartia and Patric Grimes "Fuel Cells: Energy Conversion for the Next Century" Physics Today 47, 54- 61 (Nov. 1994).



الشكل 6.5: مخطط تدفق الطاقة في خلية رصاص - حمض متألّية. تنقص الطاقة بمقدار 316 kJ، وتزداد الإنتروبي بمقدار 260 J/K لكل مول متفاعل. وبسبب زيادة الإنتروبي، يمكن للنظام أن يمتص من المحيط كمية حرارة تساوي 78 kJ. وأقصى جهد منجز يساوي 390 kJ. (ولعدم وجود غازات في هذا التفاعل، يمكن إهمال التغير في الحجم؛ لذا فإن $\Delta U \approx \Delta H$ و $\Delta F \approx \Delta G$).

حساب ذلك نحتاج إلى دراسة أكثر عمقًا للكيمياء. ويتم التفاعل في خلية الرصاص خلال ثلاث خطوات:



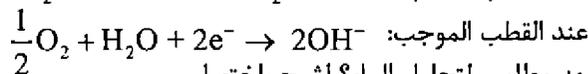
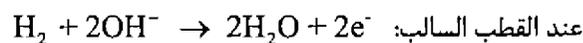
أي إن هناك إلكترونين قد دفعا إلى الدائرة بعد كل تفاعل، الشغل الكهربائي الناتج لكل إلكترون هو:

(15.5)
$$\frac{390 \text{ kJ}}{2 \times 6.02 \times 10^{23}} = 3.24 \times 10^{-19} \text{ J} = 2.02 \text{ eV}$$

1 V هو الجهد اللازم لإعطاء كل إلكترون eV من الطاقة. ويوجد اختلاف بسيط في الجهد ما بين لقيمة المحسوبة نظريًا والمستخدم عمليًا؛ لأن التركيز في البطاريات قد يختلف عن التركيز القياسي (1 مول لكل كيلوجرام من الماء) والمعطى في الجداول الثرموديناميكية: (تحتوي بطارية السيارة على ست خلايا من الرصاص الحمضي تعطي جهدًا يساوي 12V).

السؤال 3.5: قدر ΔG و ΔH لخلية مكونة من الرصاص - الحمض للتفاعل المبين في المعادلة 13.5 (استخدم الجداول في نهاية الكتاب).

السؤال 4.5: خطوات التفاعل الكيميائي في خلية الوقود التي تعمل بالهيدروجين، هي:



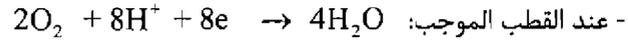
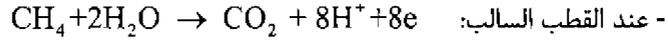
حسب جهد الخلية. ما أقل جهد مطلوب لتحليل الماء؟ اشرح باختصار.

السؤال 5.5: إذا كان الميثان هو مادة التشغيل في خلية يكون التفاعل الكيميائي على النحو الآتي:



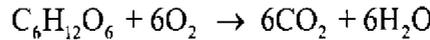
(أ) بالرجوع إلى الجداول، احسب قيم ΔH و ΔG لمول واحد من الميثان لهذا التفاعل، مفترضًا أن التفاعل يتم عند درجة حرارة الغرفة وضغط جوي واحد.

- (ب) قدر مقدار الشغل الذي يمكن الحصول عليه من الخلية لكل مول من الميثان.
 (ج) ما مقدار الحرارة المفقودة لكل مول من الميثان إذا افترض أن إنجاز الخلية عدّ مثاليًا؟
 (د) إذا كانت خطوات التفاعل هي:



ما جهد الخلية؟

السؤال 6.5: يمكن تصور العضلة على أنها خلية وقود تنتج شغلًا من خلال عملية حرق الجلوكوز:



- (أ) باستخدام الجداول، احسب قيم ΔH و ΔG لهذا التفاعل لكل مول واحد من الجلوكوز، مفترضًا أن التفاعل يتم عند درجة حرارة الغرفة وضغط جوي واحد.
 (ب) بافتراض أن العملية مثالية، ما مقدار الشغل الذي تنجزه العضلة لكل مول من الجلوكوز المستهلك؟
 (ج) بافتراض أن العملية مثالية، فما مقدار الحرارة الممتصة أو الخارجة من التفاعل خلال عملية حرق مول واحد من الجلوكوز؟
 (د) استخدم مفهوم الإنتروبي لتغيير اتجاه الحرارة في الفرع ج.
 (هـ) كيف تتغير أجوبتك في الفرع ب، و ج إذا كانت العملية غير مثالية؟

السؤال 7.5: يحدث تحلل جزيء الجلوكوز، انظر السؤال السابق خلال خطوات عدة ينتج عنها 38 جزيءً من ATP (Adenosine triphosphate) ومن ADP (Adenosine diphosphate) وأيونات الفوسفات وعندما ينقسم جزيء ATP ليعود إلى ADP والفوسفات ينتج هذا التفاعل كمية من الطاقة تدخل في عمليات مهمة مثل تكوين البروتين، وانتقال الجزيئات خلال جدار الخلية المسامي، وانكماش العضلات يتم التفاعل $\text{ATP} \rightarrow \text{ADP} + \text{phosphate}$ في ألياف العضلة نتيجة لمحفز يدعى جزيئات المايوسين myosin الموجود في العضلات ما يتسبب في انكماش العضلة. وتأثيره يعادل قوة مقدارها نحو 4 بيكونبوتن (4 PN) وتعمل مسافة 1.1nm. من هذه المعلومات، ونتيجة السؤال السابق، احسب كفاءة العضلة التي تعرف بأنها الشغل الفعلي بالنسبة إلى أعلى شغل تسمح به قوانين الثرموديناميكيا.

المتطابقات الثرموديناميكية Thermodynamics Identities

إذا عُرفت الأنثليبي والطاقة الحرة تحت شروط معينة، وأردنا معرفة قيم الأنثليبي والطاقة الحرة تحت شروط أخرى، تستخدم المتطابقات الثرموديناميكية لإيجاد القيم الجديدة.

$$dU = TdS - PdV + \mu dN \quad (16.5)$$

تكتب المتطابقات الثرموديناميكية بدلالة H أو F أو G بدلاً من U .

إذا تغير كل من U, P, V يمكن كتابة التغير في H على الصورة الآتية:

$$(17.5) \quad dH = dU + P dV + V dP$$

حيث يعطي الحدان الأخيران في هذه المعادلة التغير في PV ويمكن حذف dU باستخدام المعادلة 16.5 لينتج:

$$(18.5) \quad dH = T dS + V dP + \mu dN$$

وتبين المعادلة (18.5) كيفية تغير الأنثلي مع تغير الإنتروبي أو عدد الجزيئات⁽⁴⁵⁾، وبالطريقة نفسها يمكن إيجاد التغير في كل من F أو G .

وإستنادًا إلى تعريف طاقة هلمهولتز الحرة ($F = U - TS$) فإن:

$$(19.5) \quad dF = dU - T dS - S dT$$

وباستخدام المعادلة 16.5 وحذف dU نحذف $T dS$ نجد أن:

$$(20.5) \quad dF = -S dT - P dV + \mu dN$$

ومن المتطابقات الترموديناميكية يمكن اشتقاق تفاضلات جزئية مختلفة.

مثال: عند تثبيت كل من V و N نجد من المعادلة 20.5 التفاضلات الجزئية الآتية:

$$(21.5) \quad S = - \left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_{V, N}$$

عند تثبيت T أو أي من N أو V ، فإن:

$$(22.5) \quad P = - \left(\frac{\partial F}{\partial V} \right)_{T, N} ; \quad \mu = \left(\frac{\partial F}{\partial N} \right)_{T, V}$$

وأخيرًا يمكن اشتقاق المتطابقة الترموديناميكية لـ G :

$$(23.5) \quad dG = -S dT + V dP + \mu dN$$

ومن هذه المعادلة يمكن إيجاد الدوال الجزئية الآتية:

$$(24.5) \quad S = - \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_{P, N} ; \quad V = \left(\frac{\partial G}{\partial P} \right)_{T, N} ; \quad \mu = \left(\frac{\partial G}{\partial N} \right)_{T, P}$$

وتستخدم هذه المعادلة في إيجاد طاقة جيبس الحرة عند شروط ليست قياسية من ضغط ودرجة حرارة. فمثلاً: لما كان حجم مول واحد من الجرافيت هو $5.3 \times 10^{-6} \text{ m}^3$ ، فإن طاقة جيبس الحرة تزداد بمقدار $5.3 \times 10^{-6} \text{ J}$ لكل باسكال N / m^2 مضافاً إلى العملية. افترض في جميع هذه الصيغ أن النظام يحتوي على نوع واحد من الجسيمات، أما إذا كان النظام على صورة خليط يحتوي أنواعاً مختلفة

(45) بسبب التطابقة الترموديناميكية، لـ U فمن الطبيعي التفكير في U بوصفها دالة في S, V, N ، والتفكير في الأنثلي H بوصفها دالة في S, P, N ، إضافة إلى الحد PV إلى U نوع من تغير المتغيرات من V إلى P ، وللسبب نفسه طرح TS ، لتغير المتغيرات من S إلى T . هذه التقنية تدعى تحويلات ليجندر Legendre transformation.

من الجسيمات فإن الحد $dN \mu$ يجب أن يُستبدل به مجموع الجهود الكيميائية للأنواع المختلفة من الجسيمات المكونة للخليط، $\sum \mu_i dN_i$ ، وفي كل صيغة تُبنت N فيها لاشتقاق التفاضل الجزئي. فإن أعداد الجسيمات كلها يجب أن تثبت ($all N$'s)؛ لذا فكل صيغة تحتوي على $\partial / \partial N$ تصبح مجموعة من الصيغ، مثلاً لخليط مكون من نوعين من الجسيمات، فإن الجهود الكيميائية تكتب:

$$(25.5) \quad \mu_1 = \left(\frac{\partial G}{\partial N_1} \right)_{T,P,N_2} ; \quad \mu_2 = \left(\frac{\partial G}{\partial N_2} \right)_{T,P,N_1}$$

السؤال 8.5: اشتق المعادلة 23.5، ثم اشتق منها المشتقات الجزئية الثلاثة (24.5).

السؤال 9.5: ارسم منحنى وصفيًا دقيقًا يمثل G دالة في T لمادة نقية تتغير حالتها من الصلب إلى السائل، ثم إلى الغاز عند ضغط ثابت. فكر بإمعان في ميل كل منحنى، ثم حدد نقاط تحول الطور، وناقش ميزة كل منحنى باختصار.

السؤال 10.5: باستخدام الجداول، حدد ماذا يحدث لطاقة جيبس الحرة إذا رُفعت درجة حرارة مول واحد من الماء من درجة حرارة $25^\circ C$ إلى $30^\circ C$. ولتوضو هذا التغير، احسب مقدار الزيادة المطلوبة في الضغط.

السؤال 11.5: لنفترض أن خلية وقود الهيدروجين التي شرحت في هذه الوحدة تعمل عند درجة حرارة $75^\circ C$ وضغط جوي واحد. ونرغب في تقدير أقصى جهد كهربائي للخلية باستخدام البيانات المعطلة في نهاية الكتاب عند $25^\circ C$. وقبل بداية استخدام هذه البيانات، اقترح نقطة مرجعية «نقطة الصفر» لكل من H_2O ، O_2 ، H_2 ، وتعد G لكل من H_2 و O_2 تساوي صفرًا عند هذه النقطة (يمكن أن نعد درجة الحرارة $25^\circ C$ هي نقطة الصفر)، وعند ذلك ستكون قيمة G لمول واحد من الماء عند $25^\circ C$ تساوي -237 kJ .

(أ) قدر طاقة جيبس الحرة لمول واحد من H_2 عند درجة حرارة $75^\circ C$ ، وأعد الحساب لكل من O_2 و H_2O
 (ب) استخدم نتائج الفرع (أ) واحسب أقصى شغل كهربائي منجز من الخلية عند $75^\circ C$ ، وقارن إجابتك بخلية مثالية عند $25^\circ C$.

السؤال 12.5: من خواص المشتقات الجزئية يمكن أخذ أي مشتقة لمتغيرات مختلفة، لأي متغير بغض النظر عن ترتيب هذه المتغيرات، فمثلاً.

$$\frac{\partial}{\partial V} \left(\frac{\partial U}{\partial S} \right) = \frac{\partial}{\partial S} \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)$$

أخذت المشتقة $\partial / \partial V$ عند تثبيت S ، و $\partial / \partial S$ عند تثبيت V ، مع افتراض N ثابتة في الحالتين. يمكن من تعريف المتطابقة الثرموديناميكية لـ (U) إيجاد المشتقات الجزئية من المفهوم السابق:

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

هذه العلاقة تدعى علاقة ماكسويل، حيث يمكن اشتقاق علاقات مشابهة من المتطابقات الترموديناميكية لكل من G ، H ، F ، وتدعى هذه العلاقات المشتقة من المتطابقات الترموديناميكية، علاقات ماكسويل عند ثبوت عدد الجسيمات N . ولمعرفة تطبيقات هذه العلاقات، حل الأسئلة الأربعة الآتية:

السؤال 13.5: من علاقات ماكسويل والقانون الثالث في الترموديناميكا أثبت أن قيمة معامل التمدد الحجمي (β) السؤال (7.1) يجب أن تساوي صفرًا عند $T \rightarrow 0$.

السؤال 14.5: يمكن استخدام المشتقات التفاضلية الجزئية التي اشتقت في الأسئلة 46.1، و33.3، و12.5 إضافة إلى بعض المشتقات الأخرى، في اشتقاق علاقات عامة كاملة تربط بين C_p و C_v .

(أ) اكتب الصيغ الرياضية للسعة الحرارية من السؤال 33.3. وافترض أولاً أن S دالة في T و V ، ثم مد dS بدلالة المشتقات التفاضلية الجزئية $(\partial S / \partial T)_V$ و $(\partial S / \partial V)_T$.

(ب) حتى تحصل على C_p ، افترض أن V دالة في كل من T و P ومد dV بدلالة المشتقات الجزئية بالطريقة نفسها، وعوض هذه الصيغة في نتيجة فرع أ، ثم افترض أن $dP = 0$ ، لاحظ أنك اشتقت تعبيراً لـ $(\partial S / \partial T)_P$. وهذه المشتقة ترتبط بـ C_p ، والآن تعرف الصيغة للفرق $C_p - C_v$.

(ج) اكتب ما تبقى من المشتقات الجزئية بدلالة كميات يمكن قياسها باستخدام علاقة ماكسويل والنتيجة في السؤال 46.1، سنجد في النهاية أنك حصلت على:

$$C_p = C_v + \frac{TV\beta^2}{k_T}$$

(د) بين أن الصيغة في الفرع (ج) لغاز مثالي تعطي القيمة الصحيحة.

(هـ) استخدم الصيغة في الفرع ج أن C_p لا يمكن أن تكون أقل من C_v .

(و) استخدم البيانات في السؤال 46.1 في إيجاد $C_p - C_v$ للماء، ومن ثم للزئبق عند درجة حرارة الغرفة. وبأي نسبة مئوية تختلف النسبتان؟

(ز) الشكل 14.1 يبين قيماً مقيسة للسعة الحرارية تحت الضغط الثابت C_p لثلاث مواد صلبة، قارن ذلك بالقيم المتوقعة للسعة الحرارية تحت الحجم الثابت C_v ، ثم انظر إلى المنحنى المرسوم بين T و β لمادة صلبة، حيث يكون شكله مشابهاً لمنحنى السعة الحرارية. استعمل هذه الحقيقة لتشرح لماذا تتساوى قيم C_p ، C_v عند درجات الحرارة المنخفضة، وتبتعد قيمهما بعضهما عن بعض مع ارتفاع درجة الحرارة.

السؤال 15.5: الصيغة التي اشتقت لـ $C_p - C_v$ في السؤال السابق، حاول اشتقاقها بدءاً بتعاريف هذه الكميات بدلالة U و H

جَل المشتقات متشابهة جداً، ولكن عند إحدى خطوات الاشتقاق ستحتاج إلى استخدام العلاقة

$$P = -(\partial F / \partial V)_T$$

السؤال 16.5: الصيغة المشابهة لعلاقة $C_p - C_v$ تربط بين معاملات الانضغاط عند العملية الأيزوثرمية والأديباتيكية (ثبوت الإنتروبي) لمادة،

$$\kappa_T = \kappa_S + \frac{TV\beta^2}{C_p}$$

و $\kappa_S = -(1/V)(\partial V / \partial P)_S$ ويساوي مقلوب المعامل الحجمي Bulk modulus الذي عرف في السؤال 39.1. اشتق هذه العلاقة، وبين صحتها للغاز المثالي.

السؤال 17.5: الأنتلبي وطاقة جيس الحرة، يعطيان معالجة خاصة للشغل الميكانيكي⁽⁴⁶⁾ (انضباط أو تمدد) $-P dV$ وهناك صيغ مشابهة للأشكال الأخرى من الشكل 7.5، فمثلاً إذا وضع لولب (Solenoid) (N لفة، وطول L) محاط بعينة مغناطيسية (ربما جامد باراماجنت)، وكان المجال المغناطيسي داخل العينة هو B ، والعزم المغناطيسي الكلي هو M ، فعندئذٍ يمكن تعريف المجال المساعد \mathcal{H} (Auxiliary field) (غالبًا ما يدعى مجال مغناطيسي) بالعلاقة:

$$\overline{\mathcal{H}} \equiv \frac{1}{\mu_0} \overline{B} - \frac{\overline{M}}{V}$$

حيث إن μ_0 هي السماحية للفراغ الحر $= 4\pi \times 10^{-7} \text{ N/A}^2$.

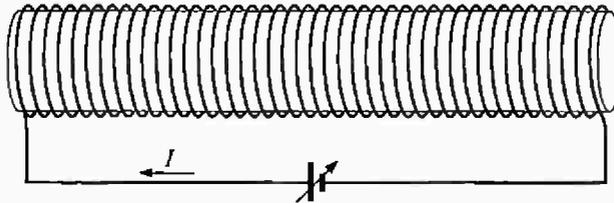
بافتراض أن هناك تماثلًا أسطوانيًا، فإن جميع المتجهات يجب أن تشير إلى اليسار أو اليمين؛ لذا يمكن حذف -وافترض أن الاتجاه الأيمن موجب والأيسر سالب، يمكن باستعمال قانون أمبير إثبات أنه إذا كان التيار في السلك I ، فإن المجال \mathcal{H} داخل اللولب هو NI/L ، إذا وجدت أو لم توجد العينة بداخله.

(أ) تخيل أن هناك تغييرًا متناهياً في الصغر قد حدث للتيار المار في السلك، محدثًا تغييرًا متناهياً في الصغر في كل من B ، M ، \mathcal{H} . استخدم قانون فاراداي، وبين أن الشغل المطلوب (من المصدر) ليحدث هذا التغيير هو (أهمل مقاومة السلك) $W_{\text{total}} = V \mathcal{H} dB$.

(ب) أعد كتابة النتيجة في الفرع أ بدلالة B ، M ، واطرح الشغل المطلوب إذا لم تكن العينة موجودة. وإذا عرفنا W ، بأنه الشغل المنجز إلى النظام⁽⁴⁷⁾ هو الشغل المتبقي، فأثبت أن $W = \mu_0 \mathcal{H} dM$.

(ج) ما المتطابقة الثرموديناميكية لهذا النظام؟ (أدخل الشغل المغناطيسي، وليس الشغل الميكانيكي أو تدفق الجسيمات).

(د) كيف تعرف ما يقابل الأنتلبي وطاقة جيس الحرة للنظام المغناطيسي؟ (عرفت طاقة هلموهلتز بالطريقة نفسها للنظام المغناطيسي؟) (عرفت طاقة هلمولتز بالطريقة نفسها للنظام الميكانيكي؟) اشتق المتطابقات الثرموديناميكية لهذه الكميات، وناقش تفسيراتها.



الشكل 7.5: ملف لولبي طويل يحيط بعينة مغناطيسية، موصول بمصدر كهربائي يمكن أن يغير التيار، محدثًا شغلًا ميكانيكيًا.

(46) يحتاج هذا السؤال إلى فهم النظرية المغناطيسية، وفهم أعمق للمغناطيسية الثرموديناميكية، ارجع إلى

David J. Griffiths, Introduction to Electrodynamics Prentice-Hall, Englewood Cliffs, NJ 1999) Chapter 6

(47) لا يعد هذا التعريف التعريف الوحيد للنظام. بل تعريفات أخرى نحتاج إليها لحالات فيزيائية مختلفة لشرح كامل ارجع إلى:

Pippard (1957) Mandle (1988), Garrington (1994)

2.5 الطاقة الحرة بوصفها قوة في اتجاه الاتزان

Free Energy as a Force Toward Equilibrium

تميل الإنتروبي في النظام المعزول إلى الزيادة، وهي التي تتحكم في التغير الطبيعي للنظام. ولكن ماذا لو كان لنظام غير معزول؟ (الشكل 8.5) إذا تبادل النظام الطاقة مع محيطه، فإن الزيادة في الإنتروبي هي الزيادة في إنتروبي الكون (النظام + المحيط). وسيدرس ذلك في هذا الجزء بطريقة أكثر شمولاً. يُعدّ المحيط مستودعًا كبيرًا للطاقة لا يؤدي دخول أو خروج كمية الحرارة منه إلى تغيير درجة حرارته، تكون الإنتروبي الكلية للنظام غير المعزول هي $S + S_R$ (إنتروبي المستودع). والقاعدة الأساسية طبقاً لقانون الثاني هي الزيادة الكلية للكون في أي عملية غير عكسية. ولنفترض تغيراً لا متناهياً في الصغر قد تم في الإنتروبي الكلية.

$$(26.5) \quad dS_{\text{total}} = dS + dS_R$$

ستكتب هذه المعادلة بدلالة المتغيرات المختلفة للنظام واستخدام المتطابقة الترموديناميكية بالصيغة الآتية لمستودع:

$$(27.5) \quad dS = \frac{1}{T}dU + \frac{P}{T}dV - \frac{\mu}{T}dN$$

خفترض أولاً ثبوت كل من V و N للمستودع، والطاقة هي الكمية الوحيدة التي يمكن أن يتبادلها النظام مع محيطه؛ لذا فإن $dS_R = dU_R / T_R$ ، وعندئذٍ تكتب المعادلة 26.5 على الصورة:

$$(28.5) \quad dS_{\text{total}} = dS + \frac{1}{T_R}dU_R$$

عَلما كانت T للنظام والمحيط متساوية، في حين أن التغير في dU_R يساوي dU للنظام؛ لذا فإن:

$$(29.5) \quad dS_{\text{total}} = dS - \frac{1}{T}dU = -\frac{1}{T}(dU - T dS) = -\frac{1}{T}dF$$

يعني هذا أنه تحت شرط ثبوت كل من N ، V ، T فإن الزيادة في الإنتروبي الكلية للكون يساوي النقصان في طاقة هلمهولتز الحرة.

الشكل 8.5: تميل الطاقة الكلية للنظام والمحيط لتبادل الطاقة مع محيطه، إلى الزيادة.



وعموماً، فإن النظام يميل على نحو دائم إلى الحالة التي تكون فيها طاقة هلمهولتز الحرة أقل ما يمكن. حيث يمكن، توقع ذلك من المعادلة 5.5، $\Delta F \leq W$ إذا لم يكن هناك شغل منجز على النظام، فإن F تميل إلى التناقص، وإذا تغير الحجم عند ثبوت الضغط، حيث يكون ضغط النظام مساوياً لضغط المحيط، فإن:

$$(30.5) \quad dS_{total} = dS - \frac{1}{T} dU - \frac{P}{T} dV = -\frac{1}{T} (dU - TdS + PdV) = -\frac{1}{T} dG$$

أي إن طاقة جيبس الحرة تميل إلى التناقص، ويمكننا أيضاً أن نتوقع من المعادلة أن $\Delta G \leq W_{other}$.

ويمكن تلخيص هذه النتائج على النحو الآتي:

- تميل S إلى الزيادة عند ثبوت الطاقة والحجم.
 - تميل F إلى التناقص عند ثبوت درجة الحرارة والحجم.
 - تميل G إلى التناقص عند ثبوت درجة الحرارة والضغط.
- تكون هذه النتائج صحيحة في حالة ثبوت عدد الجسيمات للنظام. يمكن فهم هذه النتائج بالعودة مرة أخرى إلى تعريف كل من طاقة هلمهولتز الحرة، وطاقة جيبس الحرة.

$$(31.5) \quad F \equiv U - TS$$

وفي بيئة تكون فيها درجة الحرارة ثابتة، فإن القول: إن F تميل إلى التناقص، له المعنى نفسه للقول: إن U تميل إلى التناقص و S تميل إلى الزيادة. والسؤال هنا، هل تتناقص طاقة النظام تناقصاً طبيعياً؟ يدفعك إحساسك بالإجابة، بنعم، وهذا صحيح، ويكون ذلك صحيحاً فقط عندما يفقد النظام الطاقة إلى محيطه، وهذا يؤدي إلى زيادة إنتروبي المحيط عند درجات الحرارة المنخفضة، ولهذه الظاهرة أهمية كبيرة، حيث إن الإنتروبي المنتقلة إلى المحيط تكون كبيرة، وتتناسب مع $\frac{1}{T}$ ، في حين لا تكون زيادة الإنتروبي كبيرة عند درجات الحرارة المرتفعة. لذا فإن الإنتروبي النظام تصبح أهميتها أكبر في تحديد خواص F ، والقاعدة نفسها تطبق على طاقة جيبس الحرة.

$$(32.5) \quad G \equiv U + PV - TS$$

يمكن أن تزداد إنتروبي المحيط بطريقتين: أن تكتسب طاقة من النظام، أو حجماً من النظام. وهذا يجعل كلاً من U و V للنظام تقل، في حين تزداد S . وهذا نتيجة ميل إنتروبي الكون إلى الزيادة.

السؤال 18.5: إذا أسقط حجر من ارتفاع، وأحدث صوتاً عالياً عند اصطدامه بالأرض، فإن طاقة هذا النظام تميل ميلاً طبيعياً إلى التناقص. اشرح سبب ذلك.

السؤال 19.5: في الجزء السابق اشتقت الصيغة $(\partial F / \partial V)_T = -P$. لماذا تُعدّ هذه الصيغة بديهية عند مناقشة منحنيات F بوصفها دالة في V بميول مختلفة؟

السؤال 20.5: إذا افترض أن طاقه مستوى الحالة الدنيا (Ground state) لذرة الهيدروجين تساوي صفراً، وطاقه المستوى الأول المثار تساوي 10.2 eV . المستوى الأول هو عبارة عن أربع حالات غير مستقلة لها الطاقة نفسها. لذا يمكن القول: إن إنتروبي المستوى الأول هي $S = k \ln 4$ ، حيث إن التعددية = 4. عند أي درجة حرارة تكون طاقة هلمهولتز الحرة للمستوى الأول لذرة الهيدروجين، موجبة. وعند أي درجة حرارة تكون سالبة (عندما تكون قيمة F سالبة، فإن الذرة تنتقل انتقالاً طبيعياً من مستوى الحالة الدنيا إلى هذا المستوى، حيث إن $F = 0$ لمستوى الحالة الدنيا. و F تميل إلى التناقص).

الكميات الشاملة والمركزة Extensive and Intensive Quantities

هناك مجموعة كبيرة من المتغيرات الترموديناميكية $G, F, P, \mu, T, S, N, V, U$ وغيرها. وستقسم هذه المتغيرات إلى مجموعتين: الأولى تدعى الكميات الشاملة (Extensive quantities) وهي الكميات التي إذا تضاعفت كتلتها، فإن قيمتها تتضاعف أي تعتمد مباشرة على الكتلة، والكميات التي لا تتغير بتغير كتلتها، ولا تعتمد على حجم النظام أو كتلته تسمى الكميات المركزة (Intensive quantities) مثل درجة الحرارة، وعليه، فإن المتغيرات الترموديناميكية التي درست حتى الآن يمكن تقسيمها بناءً على هذه الكميات على النحو الآتي (انظر الشكل 9.5).

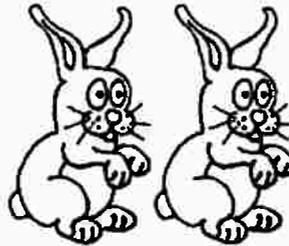
كميات شاملة: الكتلة، V, N, S, U, H, F, G .

كميات مركزة: الكثافة T, M, μ .

إذا ضربت كمية شاملة في كمية مركزة، فإن النتيجة هي كمية شاملة، فمثلاً: الحجم \times الكثافة = الكتلة. وإذا قسمت كمية شاملة على كمية شاملة أخرى، فإن النتيجة هي كمية مركزة، وإذا ضربت كميتان شاملتان في بعضهما، فلن تحصل على أي من الكميتين. وجمع كميتين متشابهتين يعطي نوع الكمية نفسها (مثلاً $H = U + PV$) ومن غير المسموح به إضافة كمية شاملة إلى كمية مركزة (فمثلاً، لا يمكن جمع G و μ على الرغم من أن لهما الوحدات نفسها). ويمكن أيضاً أخذ أسس الكمية الشاملة ($\Omega = e^{S/k}$).



V, U, S, P, T



$2V, 2U, 2S, P, T$

الشكل 9.5: أرنبان لهما ضعف الحجم والطاقة والإنتروبي كأرنب واحد، ولكن ليس ضعف الضغط ودرجة الحرارة.

المعادلات التي تحتوي على G و F تعطي توضحًا لعمليات الجمع لكل من الكميات الشاملة والمركزة، فعلى سبيل المثال، فإن:

$$dG = -S dT + V dP + \sum_i \mu_i dN_i \quad (33.5)$$

إن أي حد من هذه الحدود هو كمية شاملة.

السؤال 21.5: هل السعة الحرارية كمية شاملة أم مركزة؟ وهل السعة الحرارية النوعية كمية شاملة أم مركزة؟ اشرح ذلك.

طاقة جيبس الحرة والجهد الكيميائي

Gibbs Free Energy and Chemical Potential

يمكن اشتقاق صيغة جديدة لطاقة جيبس الحرة باستخدام مفهوم الكميات الشاملة والمتغيرة. وقد أعطي الجهد الكيميائي μ على أنه مشتقة تفاضلية جزئية.

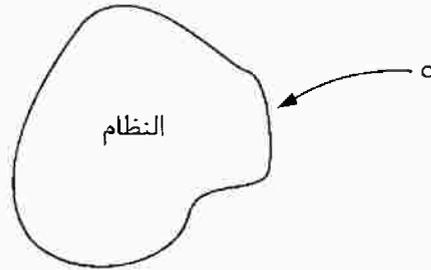
$$\mu = \left(\frac{\partial G}{\partial N} \right)_{T,P} \quad (34.5)$$

تبين هذه المعادلة أنه إذا أضيف جسيم واحد إلى النظام مع تثبيت درجة الحرارة والضغط، فإن الزيادة في طاقة جيبس تساوي μ (انظر الشكل 10.5).

وعند إضافة أي عدد آخر من الجسيمات، فإن طاقة جيبس الحرة تزداد بمقدار μ لكل جسيم مضاف، وتزداد G طرديًا مع زيادة عدد الجسيمات وثابت التناسب بناءً على المعادلة 34.5 هو μ ، أي إن:

$$G = N \mu \quad (35.5)$$

الشكل 10.5: عند إضافة جسيم إلى نظام مع ثبوت الضغط ودرجة الحرارة، فإن طاقة جيبس الحرة للنظام تزداد بمقدار μ .



تعطينا هذه المعادلة تفسيرًا لمفهوم الجهد الكيميائي للنظام الذي يحتوي على نوع واحد من الجسيمات، حيث إن μ هي طاقة جيبس الحرة لكل جسيم، وما تم نوقش هنا بالنسبة إلى طاقة جيبس الحرة، قد لا

ينطبق على غيرها، فمثلاً لنأخذ طاقة هلمهولتز الحرة، يعبر عن الجهد الكيميائي بمشتقة مشابهة لطاقة جيس، ولكن بثبوت T, V .

$$(36.5) \quad \mu = \left(\frac{\partial F}{\partial N} \right)_{T, V}$$

المشكلة هنا، أنه لتزيد قيمة F بمقدار μ ، يجب إضافة جسيم إلى النظام بتثبيت درجة الحرارة والحجم. وعند إضافة جسيمات أخرى، فإن μ تتغير تدريجياً، حيث يصبح النظام أكثر كثافة. وصحيح أن F كمية شاملة، ولكن لا تتضاعف F عندما تتضاعف كثافة النظام وعند تثبيت الحجم. وفي الحالة السابقة لـ (G) فإن المتغيرات التي ثبتت في المعادلة 34.5 هي كميات مركزة T و P ؛ لذا فإن الكميات الشاملة جميعها تزداد بالتناسب مع N . والنظام يتكون من أكثر من نوع من الجسيمات عندها يمكن كتابة المعادلة 35.5 بشكل عام.

$$(37.5) \quad G = N_1 \mu_1 + N_2 \mu_2 + \dots = \sum_i N_i \mu_i$$

إن قيمة G الكلية هي المجموع الجبري لطاقة جيس الحرة لكل نوع من الجسيمات المكونة للنظام. وقيمة μ_i 's في المعادلة 37.5 تختلف عن قيمها للمكونات النقية للخليط. على أنها تطبيق أولي للمعادلة 35.5، سنشتق معادلة عامة للجهد الكيميائي للغاز المثالي.

افترض كمية محددة من الغاز عند درجة حرارة ثابتة، وضغط متغير، من المعادلتين 35.5، 24.5 فإن:

$$(38.5) \quad \frac{\partial \mu}{\partial P} = \frac{1}{N} \frac{\partial G}{\partial P} = \frac{V}{N}$$

تمثل هذه الكمية (kT / P) قانون الغاز المثالي، بأخذ تكامل الطرفين من P^0 إلى P نجد أن:

$$(39.5) \quad \mu(T, P) - \mu(T, P_0) = kT \ln(P / P_0)$$

حيث إن P^0 أي ضغط مرجعي، عادة ما يؤخذ الضغط الجوي العادي (1bar) و μ^0 هي الجهد الكيميائي للغاز عند الضغط المرجعي.

لذا تكتب المعادلة 39.5 على الصورة:

$$(40.5) \quad \mu(T, P) = \mu^0(T) + kT \ln(P / P^0)$$

يمكن إيجاد μ^0 (عند درجة حرارة الغرفة) من جداول μ ($\mu = G / N$). وتبين المعادلة 5.40 تغير μ مع تغير الضغط (أو الكثافة). ويمكن تطبيق هذه المعادلة لخليط من الغازات المثالية، لكل نوع من الغازات على نحو منفصل، حيث إن الغاز المثالي يمكن عدّه فضاءً فارغاً. ولا يتأثر أي نوع من مكونات الغاز المثالي بنوع آخر في الخليط.

السؤال 22.5: بين أن المعادلة 40.5 تتوافق توافقاً صريحاً مع معادلة الجهد الكيميائي للغاز المثالي التي أشتقت في الجزء 5.3، ثم بين كيف تحسب قيمة μ^0 للغاز المثالي أحادي الذرة.

السؤال 23.5: بطرح μN من كل من U , H , F , أو G , عندئذٍ يمكن الحصول على أربعة جهود ثرموديناميكية. وأهم جهد ثرموديناميكي هو الطاقة الحرة الكبيرة (Grand free energy) للجهد الكبير (Grand potential).

$$\Phi \equiv U - TS - \mu N$$

(أ) اشتق المتطابقة الثرموديناميكية لـ Φ بدلالة V , T و μ .

(ب) أثبت أنه لنظام في حالة اتزان حراري وانتشار (بالنسبة إلى مستودع يمكن أن يتبادل معه الطاقة والجسيمات)، فإن Φ تميل إلى التناقص.

(ج) أثبت أن $\Phi = -PV$.

(د) تطبيق بسيط، افترض أن النظام عبارة عن «بروتون» فيمكن أن يكون مع الإلكترون ذرة هيدروجين بطاقة تساوي -13.6 eV أو يبقى منفرداً (بطاقة تساوي صفراً). إذا أهملت حالات الإثارة للذرة، وحالتا البرم للإلكترون؛ لذا فإن الحالتين للبروتون توجدان. فتمثل البروتونات على سطح الشمس مستودعاً درجة حرارته 5800°K ، ويكون تركيز الإلكترونات نحو $10^{19} / \text{m}^3$. احسب Φ لكلتا الحالتين: البروتون المنفرد؛ والبروتون المقيد (كذرة الهيدروجين) لتحديد أيهما أكثر استقراراً في هذه البيئة.

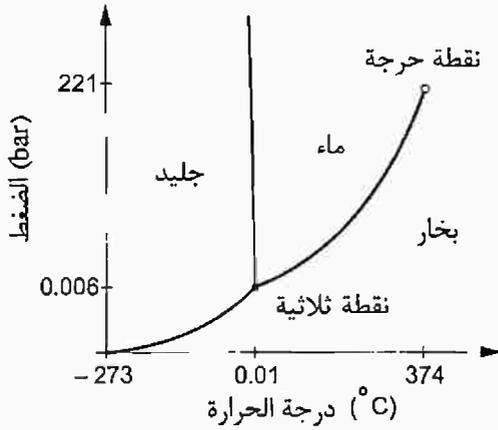
لحساب الجهد الكيميائي للإلكترونات افترض أنها تتصرف تصرف غاز مثالي. فعند أي درجة حرارة تكون حالات الإلكترون مستقرة لهذا التركيز من الإلكترونات؟

3.5 تحولات الطور للمواد النقية

Phase Transformation of Pure Substances

يعرف تحول الطور بأنه تغيير غير متواصل في خواص المادة مع تغير متناهٍ في الصغر في بيئته، ومن الأمثلة المألوفة ذوبان الجليد، وتبخر الماء عند درجة الغليان. وأي من هذه التحولات يمكن أن يتم بتغيير بسيط في درجة الحرارة، وتدعى حالات المادة «ماءً، جليداً، بخاراً» بالأطوار (Phases). ويكون هناك أكثر من متغير يؤثر في طور المادة. ويدعى المنحنى الذي يبين أطوار الاتزان لوصفها دالة في درجة الحرارة والضغط لمنحنى الطور (Phase diagram)، والشكل 11.5 منحنى الطور للماء. هناك ثلاث مناطق تدل كل منها على الحالة التي تكون فيها المادة، جليداً، أو ماءً أو بخاراً يبين في الطور الأكثر استقراراً. وهناك حالات شبه مستقرة (Metastable) مثل التبريد الفائق للماء (Super-cooled)، لدرجة أقل من درجة حرارة التجمد، حيث يبقى فيها الماء سائلاً بعض الوقت، وعند ضغط عالٍ يمكن أن تكون هناك أطوار مختلفة للجليد بتركيبات بلورية مختلفة وخواص فيزيائية مختلطة أيضاً.

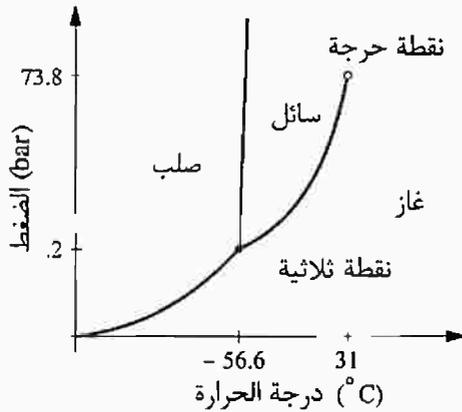
تمثل الخطوط في المنحنى الحالات التي يمكن أن توجد بها المادة في طورين في وضع اتزان (ماء + جليد)، حيث يكون الماء والجليد في حالة اتزان عند 0°C وضغط جوي واحد.



T ($^{\circ}\text{C}$)	P_v (bar)	L (kJ/mol)
-40	0.00013	51.16
-20	0.00103	51.13
0	0.00611	51.07
0.01	0.00612	45.05
25	0.0317	43.99
50	0.1234	42.92
100	1.013	40.66
150	4.757	38.09
200	15.54	34.96
250	39.74	30.90
300	85.84	25.30
350	165.2	16.09
374	220.6	0.00

الشكل 11.5: منحني الطور للماء. وجدول يعطي ضغط البخار والحرارة الكامنة المولية لتحويل الصلب - غاز (المدخلات الثلاث الأولى) وتحويل السائل إلى غاز [Lide 1994, Keenanetal 1978].

يسعى الضغط الذي يكون عنده طور الصلب أو طور السائل مع الغاز في حالة اتزان ضغط البخار (Vapor pressure). وضغط البخار للماء عند درجة حرارة الغرفة نحو 0.03 bar. وعند درجة 0.01°C يساوي $P = 0.006$ bar. وتدعى النقطة التي توجد عندها الأطوار الثلاثة في حالة اتزان النقطة الثلاثية (Triple point). وعند ضغط أقل لا يوجد الماء السائل في حالة اتزان، حيث يتسامى الجليد مباشرة إلى بخار. ويمكن ملاحظة عملية التسامي بوضوح في الجليد الجاف «ثاني أكسيد الكربون المتجمد»، حيث النقطة الثلاثية لثاني أكسيد الكربون تكون عند ضغط 5.2 bar وهو أعلى من الضغط الجوي المعياري، انظر منحني الطور لثاني أكسيد الكربون المبين في الشكل 12.5. هناك اختلاف في ميل الخط «الحدود» بين حالتي الصلب والسائل لكل من الماء وثاني أكسيد الكربون، وتتصرف غالبية المواد بطريقة مشابهة لثاني أكسيد الكربون، حيث تؤدي زيادة الضغط إلى ارتفاع درجة الغليان. أما في حالة الجليد، فيتصرف تصرفاً مختلفاً، حيث تؤدي زيادة الضغط إلى تخفيض درجة انصهاره. وهذا يفسر سبب كون كثافة الجليد أقل من كثافة الماء عادة.



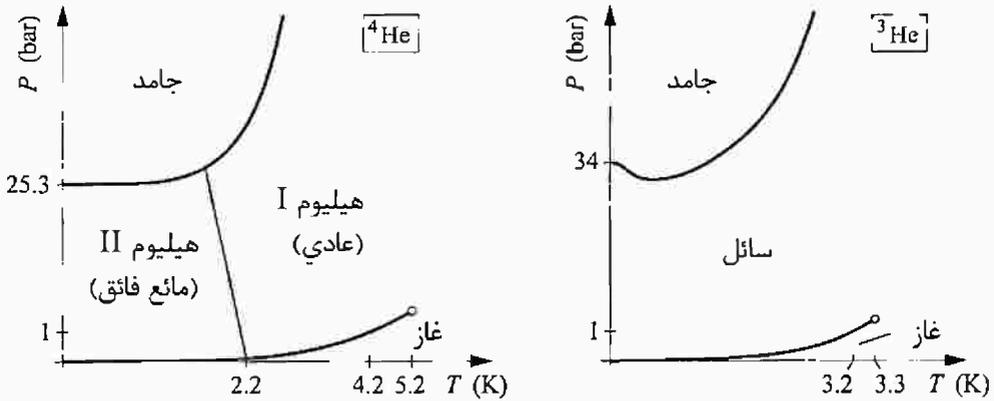
T ($^{\circ}\text{C}$)	P_v (bar)
-120	0.0124
-100	0.135
-80	0.889
-78.6	1.000
-60	4.11
-56.6	5.18
-40	10.07
-20	19.72
0	34.85
20	57.2
31	73.8

الشكل 12.5: منحني الطور لثاني أكسيد الكربون، والجدول المرافق يعطي ضغط البخار على امتداد منحنيات الصلب - الغاز، السائل - الغاز في حالات الاتزان [Lide 1994, Reynolds 1979].

وإذا كان السائل والغاز في حالة اتزان، فإن ميل الحدود الممثلة لطور السائل - الغاز يكون عادة موجباً. وللمحافظة على عدم تبخر السائل يتم ترفع درجة الحرارة التي تتطلب زيادة الضغط الواقع على سطح السائل. وكلما زاد الضغط ازدادت كثافة الغاز، حيث يقل الفرق بين كثافة السائل والغاز تدريجياً مع زيادة الضغط، وعند الوصول إلى نقط حيث لا يكون هناك فرق واضح بين الحالة الغازية والسائلة، وتدعى النقطة التي تحدث عندها هذه الخاصية «النقطة الحرجة (Critical point)» وهي للماء عند درجة 374°C وضغط 221 bars، في حين تكون لثاني أكسيد الكربون 31°C وضغط 74 bars، وللنيتروجين 126 K وضغط 34 bars، وقريباً من النقطة الحرجة تدعى المادة «بالمائع».

ولا توجد مثل هذه النقطة على حدود الطور للصلب والسائل. لاحظ أن التفريق بين الصلب والسائل ه مسألة وصفية (للسلب بنية بلورية، في حين تكون جزيئات السائل في حركة عشوائية). وهناك مود تتركب من جزيئات كبيرة تكون طور البلورة السائلة، وتتحرك الجزيئات بعضها حول بعض بحركة عشوائية. ويتميز غاز الهيليوم بأن منحنى الطور له يختلف عن كثير من المواد، والشكل 13.5 يبين منحنيات الطور لنظيرين من نظائر الهيليوم ^4He ونظير الهيليوم النادر ^3He . وتقع النقطة الحرجة عند درجة حرارة 5.2 K وضغط 2.3 bars، وهي أعلى من درجة غليان نظير الهيليوم ^4He . والهيليوم هو العنصر الوحيد الذي يمكن أن يوجد في حالة السيولة عند الصفر المطلق. ويوجد أيضاً طور الصلب للهيليوم ^4He عند ضغط 25 bars وللهيليوم ^3He عند 30 bars.

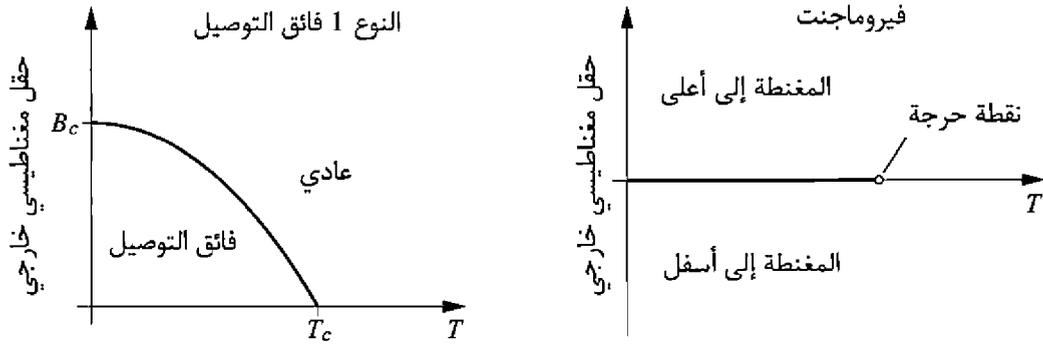
وفي منحنى الطور للهيليوم ^4He فإن حدود طور الصلب- السائل يكون تقريباً أفقياً عند درجات حرار أقل من 1 K، في حين يكون ميل هذا الحد للهيليوم ^3He سالباً عند درجات حرارة أقل من 0.3 K. ويمتلك ^4He أيضاً نوعين متميزين من أطوار الحالة السائلة، هما: الطور العادي الذي يعرف بهيليوم I، وطور المائع الفائق عند درجة حرارة أقل من 2 K ويعرف بالهيليوم II، حيث يكون توصيله الحراري مرتفعاً جداً ولزوجته تساوي صفراً. ويمتلك ^3He هذه الخواص نفسها، ولكن عند درجات حرارة أقل من 3 mK.



الشكل 13.5: منحنيات الطور (اليسار) ^4He (واليمين) ^3He ، حيث أظهرت العلاقات الوصفية على نحو صحيح، ولم يظهر المنحنى أنواع الأطوار الصلبة الثلاثة (التركيب البلوري) لكل نظير، أو الطور الذي يمثل المائع الفائق لنظير الهيليوم ^3He عند درجات حرارة أقل من 3 mK.

يجب التنويه هنا أن هناك متغيرات أخرى إضافة إلى الحرارة والضغط، يمكن أن تحدث تحولات في الطور، مثل التركيب البلوري وشدة المجال المغناطيسي، على نحو ما هو موضح في الشكل 14.5 الذي يبين منحنى الطور لنظامين مغناطيسيين مختلفين: أحدهما إلى اليسار يمثل منحنى الطور لموصل فائق التوصيل نوع I مثل القصدير، الزئبق أو الرصاص، حيث تكون مقاومتها الكهربائية تساوي صفراً، ويمكن أن يحدث هذا الطور عندما يكون كل من درجة الحرارة والمجال المغناطيسي منخفضاً بصورة كافية. والمنحنى الآخر إلى اليمين) يمثل الطور لمادة الفيروماجنت مثل الحديد، التي تتمثل أطواره في كونها تشير إلى أعلى أو إلى أسفل، معتمدة على اتجاه المجال المغناطيسي الخارجي.

في حالة كون المجال المغناطيسي يساوي صفراً، فإن الأطوار تكون ممغنطة في كلا الاتجاهين، تضعف المغنطية مع زيادة درجة الحرارة، حيث تختفي كلياً عند درجة حرارة تدعى درجة حرارة كوري، وهي للحديد 1043 K ، حيث تنتهي حدود الأطوار عند النقطة الحرجة⁽⁴⁸⁾.



الشكل 14.5: (اليسار) منحنى الطور للموصل فائق التوصيل نوع I. للرصاص $T_c = 7.2 \text{ K}$ و $B_c = 0.08 \text{ T}$ (اليمين) منحنى الطور للفيروماجنت بافتراض أن المجال المغناطيسي والمغنطة يكونان في اتجاه محور معين.

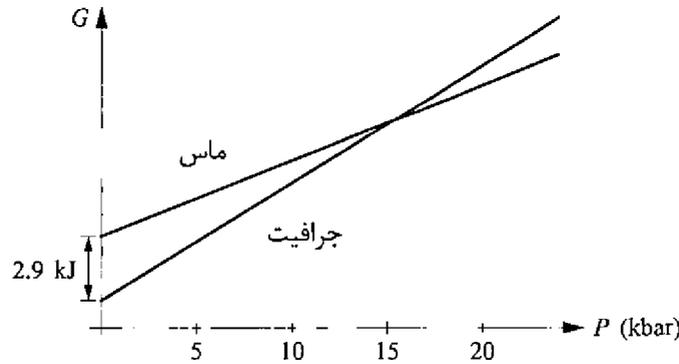
(48) خلال عقود طويلة حاول الكثير تصنيف تحولات الطور بناءً على التغير الكبير في حالة المادة. صنّف التحول من صلب إلى سائل والسائل إلى الغاز بأنه الدرجة الأولى؛ لأن K و V والمشتقة الأولى لدالة جيبس تكون غير متصلة عند حد الطور والأقل تغيراً (مثل النقاط الحرجة وتحول الهيليوم I الهيليوم II) صنّف على أنه الدرجة الثانية، وهكذا معتمداً على الخطوات المتتالية لأخذ المشتقة قبل الوصول إلى الحالة غير المتصلة. ولوجود مشكلات عدة في هذا التصنيف اتفق حالياً ن يدعى أي تحول في درجة عالية التحول المتصل.

الماس والجرافيت Diamond and Graphite

يُعدّ الماس والجرافيت من أطوار عنصر الكربون (ويختلفان في بنيتهما البلورية). ويمثل الجرافيت الطور الأكثر استقرارًا عند درجة حرارة الغرفة، ويمكن أن يتحول الماس تحولًا طبيعيًا إلى الجرافيت بعملية بطيئة جدًا. وتزداد سرعة عملية التحول مع ارتفاع درجات الحرارة، فإذا كنت تمتلك ماسًا لا تحاول وضعه في الموقد⁽⁴⁹⁾. تتوقع طاقة جيبس الحرة أن يكون الجرافيت أكثر استقرارًا من الماس تحت الشروط القياسية، فطاقة جيبس الحرة لمول واحد من الماس تزيد قيمتها بنحو 2900 J عن طاقة جيبس الحرة لمول واحد من الجرافيت. وبناءً على التحليل الذي أعطي في الجزء 2.5 فإن الطور الأكثر استقرارًا هو الطور الذي تكون طاقة جيبس الحرة له أقل. والسؤال هنا: ماذا يحدث لاستقرار الأطوار عند درجات الحرارة المرتفعة؟ يحدد اعتماد الضغط على طاقة جيبس الحرة بحجم المادة، أي إن:

$$\left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_{T,N} = V \quad (41.5)$$

وكون حجم مول واحد من الجرافيت أكبر من حجم مول واحد من الماس؛ لذا فإن زيادة طاقة جيبس الحرة للجرافيت تحدث بسرعة أكبر من زيادتها للماس عند زيادة الضغط. يمثل الشكل 15.5 منحنى G و P لكل من الماس والجرافيت عند ثبوت الحجم، ويحدث تقاطع بين المنحنيين عند ضغط 15 kilobars تقريبًا، حيث يصبح الماس أكثر استقرارًا. ويمثل ميل المنحنيات حجم المادة للجرافيت $5.31 \times 10^{-6} \text{ m}^3$ وللماس $3.42 \times 10^{-6} \text{ m}^3$. يتكون الماس الطبيعي عند أعماق كبيرة جدًا، وإذا ما افترضنا أن كثافة الصخور تساوي ثلاثة أضعاف كثافة الماء، فإن الضغط الناتج عن الطبقة الصخرية ينتج ضغطًا بنحو 3 bars لكل عشرة أمتار، وهذا يعني أن الضغط الذي يعادل 15 kbars يحتاج إلى طبقة صخرية عمقها نحو 50 km.



الشكل 15.5: طاقة جيبس الحرة المولية للماس والجرافيت بوصفها دالة في الضغط عند درجة حرارة الغرفة، مُدّت المنحنيات من الضغط المنخفض مع إهمال التغير في الحجم مع زيادة الضغط.

(49) درجة الحرارة اللازمة لتحويل الماس إلى الجرافيت بسرعة نحو $1500 \text{ }^\circ\text{C}$. بوجود الأكسجين، فإن كلاً من الماس أو الجرافيت يمكن أن يحترق متحولاً إلى ثاني أكسيد الكربون.

يمكن معرفة اعتماد طاقة جيس الحرة على درجة الحرارة بطريقة مشابهة باستخدام العلاقة:

$$(42.5) \quad \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_{P,N} = -S$$

وتتناقص قيم طاقة جيس الحرة لكلتا المادتين مع زيادة درجة الحرارة، ويكون التناقص للجرافيت أسرع لاحتوائه على إنتروبي أكبر، وهذا يعني أن زيادة درجة الحرارة تجعل من الجرافيت أكثر استقرارًا من الماس، وكما زادت درجة الحرارة تطلب زيادة في الضغط ليبقى الماس في طور الاستقرار. ومثل هذا التحليل له فائدة كبيرة للجيوكيميائي الذي يحاول معرفة الظروف التي تكونت عندها الصخور. وختامًا يمكن القول: إن طاقة جيس الحرة هي الأساس للفهم الكمي لتحولات الطور.

السؤال 24.5: أثبت أن الماس يصبح أكثر استقرارًا من الجرافيت عند ضغط مقداره 15 k bars.

السؤال 25.5: يستخدم الجيوكيميائيون وحدات kJ/ kbar للتعبير عن الحجم، أوجد عامل التحويل بين هذه الوحدات للمتر المكعب (وحدة الحجم في النظام SI).

السؤال 26.5: كيف يمكن للماس أن يكون أكثر استقرارًا من الجرافيت، عندما يمتلك إنتروبيًا أقل؟ اشرح كيف يتحول الجرافيت إلى ماس تحت الضغط المرتفع الذي يؤدي إلى زيادة الإنتروبي الكلية للكربون، إضافة إلى المحيط.

السؤال 27.5: الجرافيت أكثر انضغاطًا من الماس.

(أ) إذا لم تهمل الانضغاطية، فهل تعتقد أن التحول من الجرافيت إلى الماس يحدث عند ضغط أعلى أو أقل من ذلك الذي ذكر سابقًا.

(ب) إذا كان معامل الانضغاط الأيزوثيرمي للجرافيت $3 \times 10^{-6} \text{ bar}^{-1}$ وللماس أقل من ذلك بعشرة أضعاف (ارجع إلى السؤال 46.1 الذي عرف معامل الانضغاطية).

استخدم هذه القيم لتعيد تقديرك للضغط اللازم لجعل الماس أكثر استقرارًا من الجرافيت عند درجة حرارة الغرفة.

السؤال 28.5: توجد كربونات الكالسيوم CaCO_3 في الطبيعة بتركيزين بلوريين مختلفين: الكالسيات والأرجونايت (Calcite and aragonite). ارجع إلى البيانات الثرموديناميكية في نهاية الكتاب، وأجب عما يأتي:

(أ) أيهما أكثر استقرارًا على سطح الأرض، الكالسيات أو الأرجونايت؟

(ب) احسب مقدار الضغط عند درجة حرارة الغرفة ليصبح الطور الآخر مستقرًا.

السؤال 29.5: لسليكات الألمنيوم Al_2SiO_5 ثلاثة أشكال بلورية «الكينايت (Kynite)»، والأندلوسايت (Andalusite) والسيلمانايت (Sillimanite)، وكل من هذه الأشكال يكون مستقرًا تحت ضغط ودرجة حرارة

محددة لكل منهما. وتوجد جميع هذه الأشكال البلورية «الأطوار» في الصخور المتحولة (Metamorphic rocks)، وتستخدم نسب هذه الأطوار في تحديد العمر الجيولوجي للصخور. ارجع إلى البيانات الثرموديناميكية، وأجب عما يأتي:

(أ) أثبت أن (Kaynite) (الكاينايت) هو الطور المستقر بغض النظر عن الضغط.

(ب) إذا كانت ΔG هي الفرق بين طاقة جيبس الحرة بين أي طورين، و ΔS الفرق في الإنتروبي بين أي طورين، أثبت أن اعتماد ΔG على درجة الحرارة يعبر عنه بالعلاقة

$$\Delta G(T_2) = \Delta G(T_1) - \int_{T_1}^{T_2} \Delta S(T) dT$$

تزداد الإنتروبي لأي طور على نحو واضح مع زيادة درجة الحرارة. ويمكن بصورة تقريبية عند درجة حرارة أعلى من درجة حرارة الغرفة افتراض أن ΔS لا تعتمد على درجة الحرارة. وسبب ذلك أن اعتمدت S على درجة الحرارة هو دالة في السعة الحرارية (الوحدة الثالثة). والسعة الحرارية عند درجات الحرارة المرتفعة يمكن افتراض أنها دالة فقط في عدد ذرات النظام.

(ج) افتراض أن ΔS لا تعتمد على T ، أوجد المدى من درجات الحرارة للأطوار الثلاثة لتكون مستقرة عند ضغط جوي واحد.

(د) بالرجوع إلى قيم السعات الحرارية عند درجة حرارة الغرفة، للأطوار الثلاثة لمادة Al_2SiO_5 ، اشرح دقة التقريب مفترضاً ثبوت ΔS .

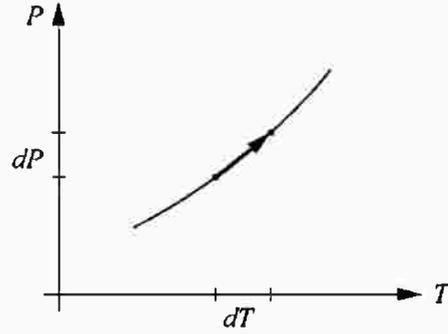
السؤال 30.5: ارسم منحنيات وصفية بين G و T للأطوار الثلاثة للماء (جليد، ماء، سائل، بخار) عند الضغط الجوي. وضع المنحنيات على مجموعة المحاور نفسها، ثم ضع علامة على محور T عند درجة الحرارة $0^\circ C$ ، وعلامة على محور الضغط تمثل الضغط الجوي. كيف يمكن للمنحنيات أن تختلف عند درجة حرارة أعلى قليلاً؟

علاقة كلاوسيوس كلايرون Clausius – Clapeyron Relation

تحدد الإنتروبي اعتماد طاقة جيبس الحرة على درجة الحرارة، ويحدد الحجم اعتمادها على الضغط. ويعتمد شكل أي خط لحد الطور على منحنى $P T$ لكل من الإنتروبي والحجم، وستشتقه علاقة توضح هذه النتائج. تكون المادة مستقرة عند حد الطور الفاصل بين طورين كغاز أو سائل؛ لذا فإن طاقة جيبس الحرة تكون متساوية للطورين، أي إنه عند حدود الطور (لمول واحد).

$$(43.5) \quad G_l = G_g \quad (\text{عند حدود الطور})$$

(يمكن استخدام مفهوم الجهد الكيميائي للوصول إلى هذه النتيجة، حيث إن جهودهما الكيميائية تكون متساوية إذا كان هناك اتزان انتشار، أي تساوي طاقة جيبس الحرة لكل منهما/مول.



الشكل 16.5: التغير اللامتناهي في الصفر في الضغط ودرجة الحرارة، يرتبطان بحيث يكونان على منحنى الطور.

وإذا ازدادت درجة الحرارة بمقدار dT والضغط بمقدار dP بحيث يبقى الطوران في وضع اتزان، انظر الشكل (16.5) فإن:

$$(44.5) \quad dG_l = dG_g \text{ (ليبقى عند حدود الطور)}$$

وعيه يمكن كتابة المتطابقة الترموديناميكية لـ G

$$(45.5) \quad -S_l dT + V_l dP = -S_g dT + V_g dP$$

(حذفت μdN لافتراضنا أن الكمية الكلية ثابتة). من المعادلة (45.5) فإن ميل خط حدود الطور هو: dP / dT

$$(46.5) \quad \frac{dP}{dT} = \frac{S_g - S_l}{V_g - V_l}$$

يعني الفرق الكبير في الإنتروبي أن التغير الصغير في درجة الحرارة يؤدي إلى إزاحة الاتزان من طور إلى آخر. حيث يحتاج النظام إلى تغير كبير في الضغط للتعويض عن التغير البسيط في درجات الحرارة. وإن التغير الكبير في الحجم يعني أن تغيراً بسيطاً في الضغط يكون له تأثير كبير، وهذا يجعل حدود الطور أكثر حدة.

غالبًا ما يكتب الفرق في الإنتروبي $S_g - S_l$ على صورة L / T ، حيث إن L هي الحرارة الكامنة للمادة المتحولة، وتكتب المعادلة 46.5 في حالة تحول المادة من سائل إلى غاز بدلالة L على الصورة الآتية:

$$(47.5) \quad \frac{dP}{dT} = \frac{L}{T \Delta V}$$

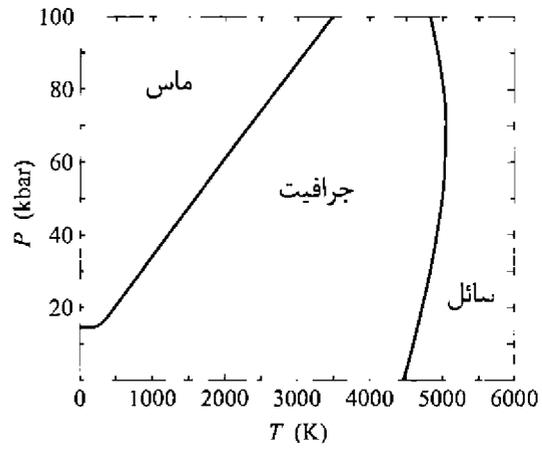
حيث إن $\Delta V = V_g - V_l$ (النسبة $\frac{L}{\Delta V}$ لا تعتمد على الكتلة، وإن كلاً من L و ΔV كميات شاملة). النتيجة في المعادلة 47.5 تدعى علاقة كلاوسيوس كلايرون، أي إن الخط الفاصل بين طورين في منحنى FT ليس هو خطاً فقط يفصل بين طورين.

فمثلاً إذا تحول في نظام الماس - الجرافيت، مول واحد من الماس إلى الجرافيت تزداد الإنتروبي بمقدار 3.4 J/K ويزداد حجمه بمقدار $1.9 \times 10^{-6} \text{ m}^3$ (هذه المقادير عند درجة حرارة الغرفة). لذا فأى ميل منحنى خط الطور للماس - الجرافيت هو:

$$(48.5) \quad \frac{dP}{dT} = \frac{\Delta S}{\Delta V} = \frac{3.4 \text{ J/K}}{1.9 \times 10^{-6} \text{ m}^3} = 1.8 \times 10^6 \text{ Pa/ K} = 18 \text{ bar/ K}$$

وعلى نحو ما بينا في الجزء السابق، فإن الماس يكون مستقرًا عند درجة حرارة الغرفة وعند ضغط يساوي تقريبًا 15 k bars. وإذا كانت درجة الحرارة أعلى من درجة حرارة الغرفة بمقدار 100 K، فإننا في حاجة إلى ضغط إضافي مقداره 1.8 kbar لجعل الماس في حالة استقرار. ولتحويل الجرافيت إلى ماس على نحو سريع يتطلب درجة حرارة وضغطًا مرتفعين على نحو ما هو موضح في الشكل 17.5. تمت التجربة الأولى لتحويل الجرافيت إلى ماس تحت درجة حرارة 1800 K وضغط 60 kbar. ويعتقد أن الماس الطبيعي قد يكون عند درجة حرارة أقل، ولكن تحت ضغط أعلى (على عمق بين 100 km و 200 km من سطح الأرض)⁽⁵⁰⁾.

الشكل 17.5: قيم عملية لمنحنى الطور للكربون. لا تظهر المنطقة التي يكون فيها الطور الغازي مستقرًا على هذا التدرج. تظهر النقطة الثلاثية جرافيت - سائل - غلز عند أسفل حد طور الجرافيت-السائل تحت ضغط 110 bars From David A Young, Phase Diagrams of the Elements University of California Press, Berkely 1991.



السؤال 32.5: إذا كانت كثافة الجليد 917 kg/m^3 .

- استخدم علاقة كلاوسيوس - كلايرون، وشرح لماذا يكون ميل حد الطور بين الماء والجليد سالبًا.
- ما مقدار الضغط اللازم لجعل مكعب من الجليد يذوب عند درجة حرارة 1°C - ؟
- ما عمق طبقة الثلج التي نحتاج إليها لتعطي ضغطًا مساويًا للضغط في الفرع ب؟
- قدّر الضغط أسفل نصل مزلجة التزلج على الجليد، ثم احسب درجة حرارة انصهار الجليد عند هذا الضغط. ادعى بعض المتزلجين أن قيمة الاحتكاك بين المزلجة والجليد صغيرة جدًا؛ لأن زيادة الضغط تحت نصل المزلجة تذيب الثلج ليكون طبقة رقيقة من الماء. هل تعتقد صحة هذا الرأي؟

(50) لمزيد من المعلومات المتعلقة بتكوين الماس الطبيعي وظهوره على السطح ارجع إلى

Keith G. Cox "Kimberlite Pipes" Scientific American 238, 120-132, (April 1978).

السؤال 34.5: عند درجة حرارة أقل من 0.3 K، يكون ميل حد الطور صلب - سائل للهيليوم ^3He سالبًا (انظر الشكل 5.13).

(أ) أي الطورين له كثافة أكبر: الصلب أو السائل، وأيهما له إنتروبي أكبر (لكل مول)؟ اشرح أجوبتك بعناية.

(ب) استخدم القانون الثالث في الترموديناميكا، لتجادل أن ميل حد الطور يجب أن يكون صفرًا عند $T = 0$ (لاحظ أن حد الطور الصلب - سائل للهيليوم ^4He يكون أفقيًا عند درجة حرارة أقل من 1 K).

(ج) افترض أنك خفضت درجة حرارة ^3He في عملية أدياباتية حتى تحول إلى صلب. فإذا كانت درجة الحرارة قبل تحول الطور هي 0.1 K، وهل تكون درجة الحرارة بعد التحول أكبر أو أقل؟ اشرح ذلك بعناية.

السؤال 35.5: تمثل معادلة كلاسيوس - كلايرون 47.5 معادلة تفاضلية يمكن استخدامها بشكل مبدئي في إيجاد شكل المنحنى الممثل لحد الطور. ولحلها، يجب أن تعرف اعتماد L و ΔV على كل من درجة الحرارة والضغط، لمقطع صغير على المنحنى يمكن افتراض أن L ثابتة. فإذا كان أحد الأطوار هو الغاز، فعندئذٍ يمكن إهمال حجم الجزء المتكثف من الغاز، وأخذ ΔV لتمثل حجم الغاز. عبّر بدلالة درجة الحرارة والضغط باستخدام قانون الغاز المثالي مفترضًا جميع هذه الفرضيات، وحل المعادلة التفاضلية لتحصل على الصيغة الآتية التي تمثل منحنى حد الطور.

$$P = (\text{ثابت}) \times e^{-L/RT}$$

وتدعى هذه المعادلة «معادلة ضغط البخار»، وتستخدم هذه المعادلة فقط إذا كانت جميع الافتراضات السابقة صحيحة، وتنطبق على الحالة المراد استخدامها.

السؤال 36.5: تأثير الارتفاع في درجة غليان الماء.

(أ) استخدم النتائج في السؤال السابق والبيانات في الشكل 11.5 لترسم منحنى ضغط بخار الماء بين

50°C و 100°C . ما درجة الدقة التي تمكن من ربط البيانات عند نقطتي النهاية؟

(ب) اقرأ المنحنى بصورة معاكسة، ثم قدّر درجة حرارة غليان الماء عند كل موقع من الضغط المقدر في

السؤال 16.1. واطرح لماذا تستغرق وقتًا أطول إذا أردت طهي المعكرونة، عندما تكون موجودًا على سطح جبل.

(ج) بيّن أن العلاقة بين درجة غليان الماء والارتفاع تمثل تقريبًا بعلاقة خطية. احسب ميل المنحنى

بدلالة درجة الحرارة / كيلومتر.

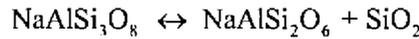
السؤال 37.5: استخدم البيانات من الجداول المعطاة في نهاية الكتاب في حساب ميل حد الطور لتمام الكالسيات - أرجونايت Calcite - aragonite عند درجة حرارة 298 K، استخدم هذه المعلومات أيضًا لرسم منحنى الطور لمادة كربونات الكالسيوم (Calcium - Carbonate).

السؤال 38.5: حُسب في السؤالين 30.3 و 31.3 الإنتروبي للماس والجرافيت عند درجة حرارة 500 K. استخدم هذه القيم لتوقع ميل حد الطور للجرافيت - الماس عند 500 K وقرن ذلك بالشكل 17.5. لماذا يبقى ميل المنحنى ثابتًا حتى عند درجة حرارة أعلى؟ ولماذا يساوي صفرًا عند $T = 0$ ؟

السؤال 39.5: احسب ميول حدود الأطوار الثلاثة للنظام في السؤال 29.5 لسليكات الألمنيوم. ثم ارسم منحنى الطور، واحسب مقدار درجة الحرارة والضغط عند النقطة الثلاثية. علمًا بأن الأطوار الثلاثة في هذا النظام هي:

.kyanite - anadalousit, kyanite - sillimanite, anadalousit - sillimanite

السؤال 40.5: الطرق المستخدمة في هذا الجزء يمكن تطبيقها على التفاعلات التي تتحول فيها مجموعة من المواد الصلبة إلى مجموعات أخرى. فمثلًا تحول الألبايت إلى كل من جاديات Jadeite والكوارتز



بالرجوع إلى الجداول في نهاية الكتاب، احسب درجات الحرارة والضغط التي تكون فيها مجموعة الجاديات والكوارتز أكثر استقرارًا من الألبايت. للسهولة أهمل اعتماد كل من ΔS و ΔV على الضغط ودرجة الحرارة.

السؤال 41.5: إذا كان الماء في اتزان مع الطور الغازي في وعاء مغلق، وزيد الضغط الواقع على سطح السائل، فماذا يحدث؟

(أ) ليبقى السائل في اتزان الانتشار مع طوره الغازي، يجب أن يكون التغير في الجهد الكيميائي لكل منهما متساويًا $d\mu_l = d\mu_g$. استخدم هذه المعلومة والمعادلة 40.5، واشتق معادلة تفاضلية لاتزن ضغط البخار P_v بوصفه دالة في الضغط الكلي (مفترضًا أن الغاز يتصرف بوصفه غازًا مثاليًا، ولم يُدب أي من جزيئات الهواء في السائل).

(ب) حل المعادلة التفاضلية التي اشتقت في (أ) لتحصل على:

$$P_v(P) - P_v(P_v) = e^{(P - P_v) V / kT}$$

حيث إن $P_v(P_v)$ هو ضغط البخار في غياب أي من الغازات الخاملة و V / Nk هي للسائل، فإن وجود الغاز الخامل يؤدي إلى زيادة بسيطة في ضغط البخار، وهذا يؤدي إلى زيادة تبخر السائل.

(ج) احسب الزيادة المئوية في ضغط البخار عند إضافة الهواء عند الضغط الجوي إلى الماء وبخار الماء إذا كانا في حالة اتزان عند 25°C ، ثم ناقش الرأي القائل: إن إضافة الغاز الخامل بوجود ضغط البخار يكون تأثيره مهملاً إلا في شروط قصوى.

السؤال 42.5: يكون الضغط الجزئي لبخار الماء الموجود في الهواء في العادة، أقل من وجوده في حالة الاتزان عند درجة حرارة الغرفة؛ لذا فإن الماء يتبخر على نحو طبيعي من كوب مملوء بالماء. والنسبة بين الضغط الجزئي لبخار الماء إلى ضغط البخار الممتز تدعى الرطوبة النسبية. وعندما تصل الرطوبة النسبية إلى 100%، فإن بخار الماء الموجود في الجو يكون في انتشار ممتز مع الماء في الكوب، وعندما تقول: إن الهواء مشبع (Saturated) (51).

ونقطة الندى (Dew point) هي درجة الحرارة التي تكون عندها الرطوبة النسبية 100% لضغط جزئي معين لبخار الماء.

(أ) استخدم معادلة ضغط البخار (السؤال 35.5) والبيانات في الشكل 11.5 لترسم منحنى ضغط البخار للماء من 0 إلى 40° C. لاحظ أن ضغط البخار يتضاعف تقريبًا لكل 10° C زيادة في درجة الحرارة.

(ب) إذا كانت درجة الحرارة في أحد أيام الصيف هي 30° C، فما نقطة الندى إذا كانت الرطوبة النسبية 90% مرة و 40% مرة أخرى؟

السؤال 43.5: افترض أن درجة حرارة الهواء في أثناء الريفير 35° C، والرطوبة النسبية 90%. ويختلط هذا الهواء اختلاطًا مباشرًا مع هواء المحيط عند 5° C برطوبة نسبية مجهولة. وخلال عملية الخلط، هناك مجموعة متغيرة من درجات الحرارة ونسب بخار الماء تحدث مؤقتًا. فإذا قدر أنك تستطيع رؤية تنفسك، وذلك من خلال تكون غيوم من القطرات خلال عملية الخلط، فماذا يمكن أن تستنتج فيما يتعلق بالرطوبة النسبية في محيطك؟ (ارجع إلى منحنى ضغط البخار في السؤال 42.5).

السؤال 44.5: افترض كتلة غير مشبعة من الهواء ارتفعت إلى أعلى، وبردت بعملية أديباتيكية، إذا كانت درجة الحرارة عند سطح الأرض 25° C والرطوبة النسبية 50%. فاحسب الارتفاع وبين عند أي ارتفاع تصبح هذه الكتلة مشبعة، وتتكثف مكونةً غيمة. انظر الشكل 18.5 ارجع إلى المنحنى الذي رسمته في السؤال 42.5.

السؤال 45.5: حُسب في السؤال 40.1 التدرج في الضغط الجوي اللازم لفهم عملية الحمل الطبيعي في الهواء، وعندما تصبح كتلة من الهواء المرتفعة مشبعة، فإن قطرات الماء المتكونة تعطي طاقة؛ لذا تبطئ من عملية التبريد الأديباتيكي.

(أ) استخدم القانون الأول في التيرموديناميكا، لتبين أنه، عند تكون التكثيف خلال التمدد الأديباتيكي، فإن درجة حرارة الهواء المرتفع تتغير طبقًا للعلاقة:

$$dT = \frac{2T}{7P} dP - \frac{2L}{7nR} dn_w$$

حيث إن n_w ، عدد المولات لبخار الماء الموجودة، L الحرارة الكامنة للتبخر لكل مول. و $\gamma = 7/5$ للهواء. يمكن أن نفترض أن H_2O يمثل جزءًا صغيرًا من كتلة الهواء.

(ب) افترض أن الهواء يكون دائمًا مشبعًا خلال هذه العملية، فإن النسبة n_w/n تكون دالة في درجة الحرارة والضغط. عبر بدقة عن dp/dz ، بدلالة dT/dz و ضغط البخار $P_v(T)$.

(51) يستخدم هذا التعبير بصورة عامة، ولكنه ليس دقيقًا، فالهواء ليس كالإسفننج يمتص كمية محددة من الماء، حتى إن كان مشبعًا، حيث إن الهواء عبارة عن فضاء فارغ وعلى نحو ما تبين من السؤال السابق، فإن كثافة بخار الماء يمكن أن توجد في اتزان دون أن يكون هناك أي علاقة بضغط الهواء.



الشكل 18.5: عندما ترتفع التجمعات الركامية للغيوم في تمدد أدياباتيكى تنخفض درجة حرارتها، وتبرد مكونة نقطة الندى (السؤال 44.5)، وهذا يسمح للهواء بالارتفاع إلى أعلى (السؤال 45.5). تكونت هذه المجموعة من الغيوم في وقت متأخر من الصباح في سماء كانت صافية قبل ساعة من التقاط هذه الصورة، وبعد الظهر حدثت عاصفة رعديّة.

استخدم معادلة كلاوسيوس - كلايرون لحذف dP_v / dT .

(ج) اجمع نتائج الفرعين (أ) و(ب) لتحصل على صيغة تربط بين التدرج الحراري dT / dz إلى تدرج الضغط dP / dz قدر الأخير باستخدام المعادلة البارومترية (Barometric Equation) من السؤال

$$16.1، ستحصل في النهاية على: \frac{dT}{dz} = \left(\frac{2 Mg}{7 R} \right) \frac{1 + \frac{P_v L}{P RT}}{1 + \frac{2 P_v}{7 P} \left(\frac{L}{RT} \right)^2}$$

حيث إن M كتلة مول واحد من الهواء، الحد الأول يمثل معدل المرور للعملية الأدياباتيكية الجافة، كما حُسب في السؤال 40.1. وبقية الحدود تمثل معاملات تصحيح نتيجة التسخين من تكثف بخار الماء، وتدعى النتيجة (**W et adiabatic lapse rate**) وتمثل التدرج الحرج لدرجة الحرارة التي يقوم الهواء بعدها بعملية الحمل الطبيعي للانتقال الحراري.

(د) احسب معدل المرور الأدياباتيكى الرطب عند ضغط جوي (1 bar) و $25^\circ C$ ، ثم عند ضغط جوي واحد و $0^\circ C$ ، وشرح لماذا اختلفت النتيجةتان، وماذا يحدث عن ارتفاعات الماء، حيث يكون الضغط أقل.

السؤال 46.5: لقد أهمل الحد بين الطورين، بافتراض أن الجزيء عند الحد الفاصل يمكن أن يكون جزءاً من أي طور. في الحقيقة، فإن الحد هو نوع من المنطقة الانتقالية، حيث إن الجزئيات عند الحد تختلف عن الطورين. ويكون سمك الحد الفاصل بين الطورين مساوياً لسمك مجموعة قليلة من الجزئيات. ومساهمتها في الطاقة الحرة الكلية للنظام غالباً ما تكون مهملة. وهناك حالة تشذ عن ذلك، هي القطرات الصغيرة، أو الفقائيع أو تجميع البلورات عندما تبدأ المادة في عملية تحول الطور. إن تكوين هذه البلورات في بداية التحول هو بداية تكون الطور الذي يدعى تكون الأنوية (Nucleation). وفي هذا السؤال سننظر في تكوين نوى نقاط الماء في السحابة. السطح الذي يكون حدّاً بين أي

طورين مختلفين له سمك ثابت، بغض النظر عن مساحته، وثابت التناسب يدعى التوتر السطحي

$$\sigma \text{ (Surface tension)} \equiv \frac{G_{\text{boundary}}}{A}$$

إذا كان هناك نقطة من السائل في اتزان مع بخارها، وأردت مدها إلى شكل له الحجم نفسه، ولكن مساحة سطحه أكبر. فتمثل σ الشغل الأقل الذي يجب أن تبذله لكل وحدة مساحة إضافية عند ثبوت درجة الحرارة والضغط للماء عند درجة 20°C فإن:

$$\sigma = 0.073 \text{ J/m}^2$$

(أ) افترض نقطة كروية من الماء تحتوي على N_1 جزيء، محاطة بـ $N - N_1$ جزيء من بخار الماء. أهمل التوتر السطحي مؤقتًا، واكتب صيغة طاقة جيبس الحرة الكلية لهذا النظام بدلالة، والجهود الكيميائية للسائل والبخار. ثم أعد كتابة N_1 ، الحجم لكل جزيء في السائل، و r نصف قطر قطرة الماء.

(ب) الآن أضف إلى صيغة G حدًا يمثل التوتر السطحي، ويكتب بدلالة r و σ .

(ج) ارسم منحنى وصفياً بين G و r لكلتا الإشارتين $\mu_g - \mu_l$ ، وناقش دلالتها. بأي إشارة لـ $\mu_g - \mu_l$ يوجد نصف قطر اتزان ليس صفرًا؟

(د) افترض أن r_c يمثل نصف قطر الاتزان الحرج الذي ناقشته وصفياً في الفرع (ج). أوجد صيغة لـ r_c بدلالة $\mu_g - \mu_l$ ، ومن ثم حاول كتابة الفرق في الجهود الكيميائية بدلالة الرطوبة النسبية (انظر السؤال 42.5) مفترضاً أن البخار يتصرف تصرف غاز مثالي. (تعرف الرطوبة النسبية بدلالة اتزان البخار مع سطح مستوي، أو مع نقطة كبيرة جدًا).

ارسم منحنى يمثل نصف القطر الحرج بوصفه دالة في الرطوبة النسبية، ناقش دلالة ذلك، ثم اشرح لماذا من غير المرجح أن يكون السحاب في الجو تجمّعاً طبيعياً لجزيئات الماء إلى نقاط (في الحقيقة، فإن قطرات الماء تتكون حول أنوية من جسيمات الغبار أو المواد الغريبة الأخرى عندما تصل الرطوبة إلى نحو 100%).

السؤال 47.5: إذا كانت T و \mathcal{H} لنظام مغناطيسي ثابتة (انظر السؤال 17.5) الكمية التي وصلت إلى الحد الأدنى هي المغناطية المشابهة لطاقة جيبس الحرة التي تتبع المتطابقه الترموديناميكية.

$$dG_m = -S dT - \mu_0 M d\mathcal{H}$$

ومنحنيات الطور لنظامين مغناطيسيين يبينهما الشكل 14.5 والمحور العمودي لهذه الأشكال هو $\mu_0 \mathcal{H}$.

(أ) اشتق صيغة مشابهة لعلاقة كلاوسيوس - كلايرون لميل حد الطور المرسوم في مستوى، واكتب معادلتك بدلالة الفرق بين الإنتروبي للطورين.

(ب) اشرح تطبيق معادلتك على منحنى الطور للفيروماجنت المبين في الشكل 14.5.

(ج) في النوع I للموصل فائق التوصيل، تشير التيارات السطحية بطريقة، حيث تزيد المجال المغناطيسي (B وليس \mathcal{H}) في الداخل. افترض أن M مهملة عندما تكون المادة في حالتها الطبيعية (ليس فائق التوصيل). اشرح تطبيق معادلتك لمنحنى الطور الشكل 14.5 للموصل فائق التوصيل. أي الطورين له إنتروبي أكبر؟ ماذا يحدث للفرق في الإنتروبي بين الطورين عند نهاية حد الطور؟

نموذج فاندرويلز - The van der Waals Model

اقترحت نماذج رياضية لأنظمة السائل - الغاز لفهم طور التحول على نحو أعمق، ومن أهم هذه النماذج ما اقترحه فاندرويلز عام 1973، ودعي معادلة فاندرويلز - ويلز

$$(49.5) \quad \left(P + \frac{aN^2}{V^2} \right) (V - Nb) = NkT$$

تعدّ هذه المعادلة تطويراً لقانون الغاز المثالي بأخذ التفاعلات بين الجزيئات في الحسبان على نحو تقريبي. (أي علاقة تربط بين V, T, P مثل قانون الغاز المثالي أو معادلة فاندرويلز - ويلز تدعى معادلة الحالة (Equation of state)). لقد أدخلت معادلة فاندرويلز تعديلين أساسيين على قانون الغاز المثالي: التعديل الأول هو إضافة الحد aN^2/V^2 على الضغط. والتعديل الثاني طرح Nb من الحجم، ويمكن توضيح سبب هذه التعديلات على قانون الغاز المثالي على النحو الآتي: لا يمكن لحجم مائع نتيجة للضغط أن يصبح حجمه صفراً، حيث يكون هناك حد لأقل حجم ممكن الوصول إليه هو Nb عندها يكون الضغط لا نهائياً؛ لذا فإن (b) تمثل أقل حجم يمكن أن يحتله الجزيء عندما يكون بتماس مع جميع جيرانه «الجزيئات المحيطة به».

أضيف aN^2/V^2 إلى الحد الأول في علاقة فاندرويلز لإدخال تأثير قوى التجاذب للمدى القصير بين الجزيئات غير المتفاعلة (انظر الشكل 19.5). إذا تخيلنا تجمد الجزيئات كل في مكانه، فإن الطاقة الوحيدة الموجودة هي طاقة الوضع السالبة الناتجة عن تجاذب الجزيئات. وإذا تضاعفت كثافة الغاز، فإنه يصبح لكل جزيء عدد من الجيران «الجزيئات المتقاربة» ضعف ما كان له؛ لذا فإن طاقة الوضع الناتجة عن تفاعل الجزيء مع جيرانه تتضاعف أيضاً، أي إن طاقة الوضع المرافقة لكل جزيء يتفاعل مع جميع جيرانه، تتناسب مع كثافة الجسيمات، أو مع N/V ؛ لذا فإن طاقة الوضع الكلية المرافقة للجزيئات المتفاعلة جميعها يجب أن تناسب مع N^2/V ، حيث إن هناك N جزيء.

$$(50.5) \quad \frac{aN^2}{V} = \text{طاقة الوضع الكلية}$$

a هو ثابت التناسب الموجب، الذي يعتمد على نوع الجزيء. ولحساب الضغط، افترض أن هناك تغيراً بسيطاً في الحجم مع تثبيت الإنتروبي (وهي ليست مشكلة إذا جمدت الحركة الحرارية)، باستخدام المتطابقة الثروديناميكية $dU = -P dV$ أو $P = -(\partial U / \partial V)_S$ ؛ لذا فإن مساهمة الضغط من طاقة الوضع يكون:

$$(51.5) \quad P_{\text{due to p.e.}} = -\frac{d}{dV} \left(-\frac{aN^2}{V} \right) = \frac{aN^2}{V^2}$$



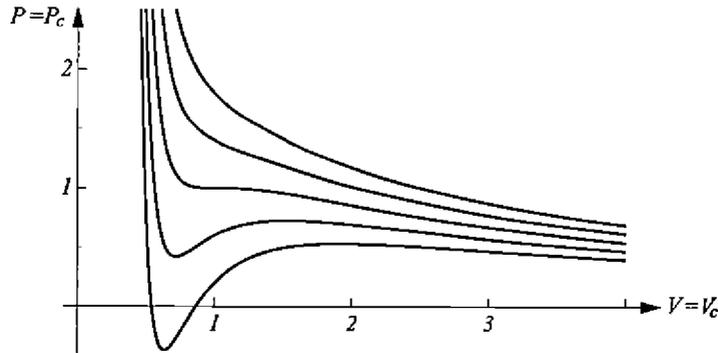
الشكل 19.5: عندما يقترب جزيئان ببعضهما، فإنهما يتنافران بقوة، وعندما تكون بينهما مسافة قصيرة، فإنهما يتجاذبان.

إذا أضيف هذا الضغط السالب إلى ضغط المائع في غياب قوى التجاذب ($NkT / (V - Nb)$)، يمكن إيجاد علاقة فاندرويلز على النحو الآتي:

$$P = \frac{N k T}{V - Nb} - \frac{aN^2}{V^2} \quad (52.5)$$

لما كانت علاقة فاندرويلز تمتلك الخواص الصحيحة لاعتبارها الخواص الوصفية للمائع الحقيقي، فإنه يجب التأكيد هنا على أنها تقترب من الصحة التامة على الرغم من إهمال عدد من التأثيرات في الاشتقاق. ومن أهمها أنه عندما يصبح الغاز أكثر كثافة، فإنه يصبح غير متجانس من وجهة النظر المجهرية، حيث تبدأ بعض التجمعات (Clusters) من الجزيئات في التكون، ويبقى عدد جيران الجزيء يتناسب طرديًا مع N/V . لذا يجب أن نتذكر دائمًا أنه خلال هذا الجزء، فإننا لن نتوقع توقعات كمية دقيقة بل فهمًا وصفيًا، حيث تكون قاعدة أساسية لدراسة أعمق لمفهوم تحولات الطور من السائل إلى الغاز. تأخذ الثوابت a ، b قيمًا مختلفة معتمدة على نوع المادة، وكذلك يمكن أن تتغير المادة نفسها تحت شروط مختلفة. للجزيئات الصغيرة مثل H_2O و N_2 فإن قيمة b هي $(4\text{Å})^3 \approx 6 \times 10^{-29} \text{ m}^3$ والثابت a هو أكثر تغيرًا، حيث إن بعض الجزيئات يجذب بعضها بقوة أكبر من جزيئات أخرى. للنيتروجين N_2 القيمة المقبولة لـ a هي $4 \times 10^{-49} \text{ J.m}^3$ أو 2.5 eV.Å^3 . إذا افترضنا أن a بشكل تقريبي هي عبارة عن ناتج معدل طاقة التفاعل مضروبًا في الحجم الذي يحدث عنده التفاعل، تكون هذه القيمة معقولة: قيمة a للماء H_2O أكبر بنحو أربع مرات؛ لأن الجزيء يمتلك استقطابًا كهربائيًا دائمًا (Permanent electric polarization). أما بالنسبة للهيليوم، فإن التفاعل بين جزيئاته ضعيفة؛ لذا فإن قيمة a تكون أقل من قيمة a للنيتروجين بنحو 40 مرة.

دعنا الآن ندرس توقعات نموذج فاندرويلز، والطريقة الجديدة التي يمكن أن نتبعها في رسم الضغط المتوقع بوصفه دالة في الحجم عند درجات حرارة مختلفة (انظر الشكل 20.5). وعند حجوم أكبر كثيرًا من Nb ، فإن المنحنيات الأيزوثرمية تكون مقعرة إلى الأعلى concave-up، ومشابهة لمنحنيات الغاز المثالي. وعند درجة حرارة عالية، فإن تخفيض الحجم يؤدي إلى زيادة في الضغط، حيث يؤول إلى ما لا نهاية عندما يؤول الحجم إلى Nb .



الشكل 20.5: خطوط العمليات الأيزوثرمية لمائع فاندرويلز، من الأسفل إلى الأعلى، فإن الخطوط (0.8, 0.9, 1.0, 1.1, 1.2) مضروبة في T_c (درجة الحرارة عند النقط الحرجة)، درجة المحاور بوحدات الضغط أو الحجم عند النقطة الحرجة، وفي هذه الوحدات، فإن أقل حجم Nb هو 1/3.

وعند درجة حرارة أقل، فإن الخواص تصبح أكثر تعقيداً عند زيادة V فإن الخط الممثل للعملية الأيزوثرمية يرتفع، ثم ينخفض، ثم يرتفع ثانية. وهذا يعني أنه في بعض الحالات، يتسبب انضغاط المائع في تخفيض الضغط! والمائع الحقيقي لا يتصرف هكذا. وتحليل أعمق يتبين أن نموذج فاندرو ويلز لا يتوقع ذلك عند درجة حرارة وضغط معينين، فإن حالة الاتزان الحقيقية للنظام يمكن إيجادها من طاقة جيبس الحرة. لحساب G لمائع فاندرو ويلز لنبدأ بالمطابقة الـثرموديناميكية لـ G

$$(53.5) \quad dG = -S dT + V dP + \mu dN$$

لكمية مادة محددة، عند درجة حرارة ثابتة، تتحول المعادلة إلى $dG = V dP$ ، وبقسمة طرفي المعادلة على dV ينتج:

$$(54.5) \quad \left(\frac{\partial G}{\partial V} \right)_{N,T} = V \left(\frac{\partial P}{\partial V} \right)_{N,T}$$

يمكن حساب الطرف الأيمن لهذه المعادلة مباشرة من معادلة فاندرو ويلز (52.5) وتكون النتيجة:

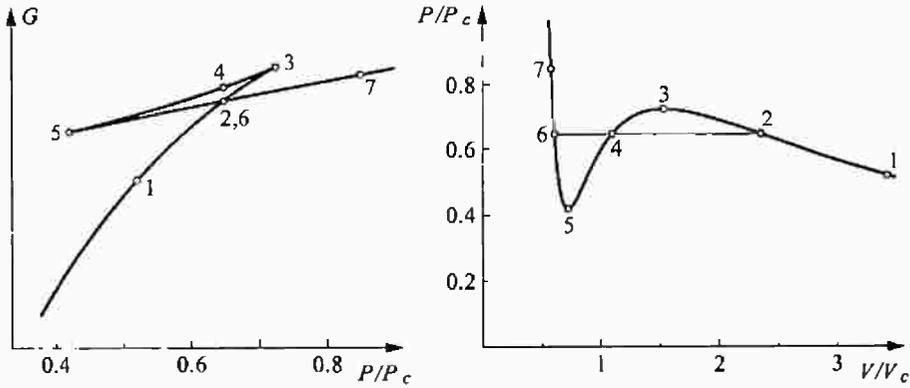
$$(55.5) \quad \left(\frac{\partial G}{\partial V} \right)_{N,T} = -\frac{NkTV}{(V - Nb)^2} + \frac{2aN^2}{V^2}$$

لتكامل الطرف الأيمن من المعادلة، اكتب V في الحد الأول من بسط الكسر على الصورة $(V - Nb) + (Nb)$ ، ثم كامل كل حد على نحو منفصل، والنتيجة هي،

$$(56.5) \quad G = -NkT \ln(V - Nb) + \frac{(NkT)(Nb)}{V - Nb} - \frac{2aN^2}{V} + c(T)$$

حيث يكون ثابت التكامل $c(T)$ ، مختلفاً باختلاف درجات الحرارة، (ليس له أهمية في دراستنا هنا). وتسمح لنا هذه المعادلة برسم طاقة جيبس الحرة لأي درجة حرارة مثبتة، وبدلاً من رسم G كدالة في الحجم، فإنه من المفيد أكثر رسم G على المحور العمودي و P على المحور الأفقي، وحساب كل منهما بوصفه دالة في العامل V . الشكل 21.5 يمثل مثلاً لذلك. لدرجة الحرارة الممثلة في المنحنى الإيزوثرمي «الشكل على اليمين» فإن معادلة فاندرو ويلز يرافقها ضغوط من أكثر من حجم، والحالة الـثرموديناميكية المستقرة هي التي تكون فيها طاقة جيبس الحرة أقل ما يمكن؛ لذا فإن المثلث الواضح في المنحنى لـ G (النقاط 2-3-4-5-6) تمثل حالات غير مستقرة. وعند زيادة الضغط تدريجياً، فإن النظام ينتقل مباشرة من النقطة 2 إلى النقطة 6 مع نقصان غير متوقع في الحجم.. تحول الطور.

عند النقطة 2 يمكن تسمية المائع «بالغاز» لأن حجمه يتناقص بصورة كبيرة مع زيادة الضغط. وعند النقطة 6 يمكن تسمية المائع «بالسائل» حيث إن حجمه يتغير بصورة قليلة جداً مع زيادة كبيرة في الضغط. وعند أي حجم بين هاتين النقطتين، فإن حالة الاستقرار الـثرموديناميكية تمثل جزءاً من الغاز وجزءاً من السائل، ولا تزال عند ضغط انتقالي (Transition pressure) وقد مُثلت أيضاً بخط مستقيم أفقي على منحنى PV .



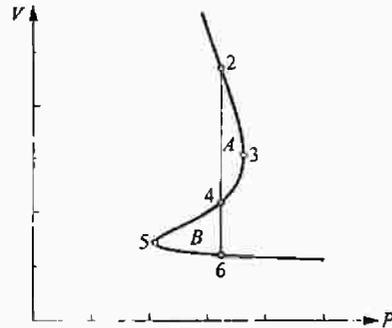
الشكل 21.5: طاقة جيبس الحرة بوصفها دالة في الضغط لمائع فاندر ويلز عند $T = 0.9T_c$ والمنحنى المرافق لعملية أيزوثرمية على اليمين، الحالات في معدلات 2-3-4-5-6 تكون غير مستقرة.

إن الجزء المنحني لمنحنى العملية الأيزوثرمية والمقطع بالخط المستقيم يشير إلى الحالات المسموح بها التي يكون فيها المائع متجانساً، ولكن هذه الحالات المتجانسة غير مستقرة، حيث إن هناك دائماً حالة أخرى (سائل أو غاز) عند الضغط نفسه وقيمة طاقة جيبس الحرة أقل. ويمكن تحديد الضغط بسهولة لتحول الطور من منحنى G . ويمكن أيضاً بطريقة أخرى قراءة الضغط مباشرة من منحنى PV دون الحاجة إلى رسم G واشتقاق هذه الطريقة اعتماداً على أن التغير G لدورة مغلقة يساوي صفرًا (المثلث 2-3-4-5-6 في الشكل 21.5)، أي إن:

$$(57.5) \quad 0 = \int_{\text{loop}} dG = \int_{\text{loop}} \left(\frac{\partial G}{\partial P} \right)_T dP = \int_{\text{loop}} V dp$$

التكامل الممثل في الحد الأخير يمكن حسابه من المساحة تحت أي مقطع أو منحنى مرسوم في PV . الشكل 22.5 يمثل الشكل (اليمين) الموضح نفسه في الشكل 21.5، حيث رسم المنحنى عمودياً، والتكامل لأي قطعة في المنحنى يساوي المساحة تحت هذه القطعة. وبحساب بسيط للمساحات بين النقاط 2-3، 3-4 و 4-5 و 5-6، نجد أن المساحة المساوية لقيمة التكامل هي المساحة المظللة A مطروحاً منها المساحة المظللة B في الشكل. وإذا كانت النتيجة تساوي صفرًا، فإن ذلك يعني أن المساحات متساوية، وتدعى هذه الطريقة بناء ماكسويل (Maxwell construction).

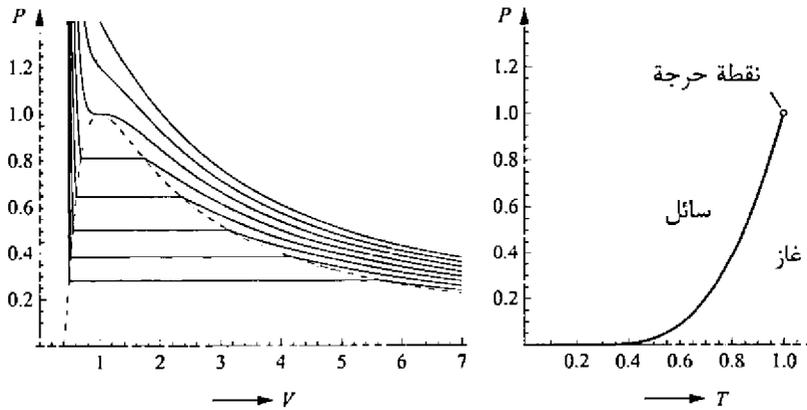
الشكل 22.5: المنحنى نفسه في الشكل 21.5 رُسم بطريقة عمودية حيث إن مساحة كل من A ، B متساوية.



باستخدام بناء ماكسويل لمجموعة مختلفة من درجات الحرارة (الشكل 23.5) نجد أن لكل درجة حرارة هناك ضغط معرف جيداً يدعى ضغط البخار (Vapor pressure)، الذي يحدث عنده التحول في طور السائل - الغاز. ورسم هذا الضغط مع درجة الحرارة يعطي توقعاً كاملاً لحد طور السائل - الغاز. والقطع المستقيمة في الخطوط الأيزوثرمية على منحنى PV تمثل حالات الاستقرار للمادة غاز - سائل بُينت بوصفها مناطق مظلمة في الشكل.

ولكن ماذا بخصوص المنحنيات الممثلة للعمليات الأيزوثرمية عند درجات الحرارة المرتفعة، حيث ترتفع بحدّة عند تناقص الحجم؟ لا يوجد لهذه الدرجات انتقال مفاجئ من حالات الكثافة المنخفضة إلى حالات الكثافة العالية، ويختفي حد الطور بعد درجة حرارة معينة تدعى درجة الحرارة الحرجة (Critical temperature) (T_c) ، ويدعى الضغط عند T_c الضغط الحرج P_c والحجم الحرج V_c ، حيث تكون خواص السائل والغاز عند هذه الدرجة متماثلة.

إنه لشيء رائع أن تستخدم معادلة فاندر ويلز لتتوقع هذه الخواص كلها من الناحية الوصفية لمائع حقيقي: تحول الطور للسائل - الغاز، الشكل العام لمنحنى حد الطور، والنقطة الحرجة. ولسوء الحظ، فإن هذا النموذج يفشل في الوصف الكمي «العددي»، فمثلاً: إن حد الطور للماء وجد بالتجربة أنه يتغير بصورة حادة أكثر عند النقطة الحرجة، تُوقَّع حد الطور الذي بُين سابقاً عند $T/T_c = 0.8$ فيصبح قياس ضغط البخار هو $0.2P_c$ بدلاً من القيمة المتوقعة $0.4P_c$. وشرح نماذج أكثر دقة لخواص الموائع الكثيفة خارج عن نطاق هذا الكتاب⁽⁵²⁾. وعلى كل حال، فإن ذلك يُعدّ خطوة أولى لفهم تحول الطور للسائل - الغاز.



الشكل 23.5: منحنيات كاملة للطور، كما توقعها نموذج فاندر ويلز. الخطوط عند درجات الحرارة الثابتة على اليسار لقيم T/T_c تتغير من 0.75 - 1.1 بزيادة تدريجية مقدارها 0.05. وفي المناطق المظلمة تكون المادة في حالة استقرار في حالي الغاز - السائل. وأما الشكل على اليمين فيمثل منحنى ضغط البخار الكلي، وقد دُرّجت المحاور بوحدات القيم الحرجة.

السؤال 48.5: تمثل النقطة الحرجة حالة فريدة (الشكل 20.5) على خط فاندر ويلز الذي يمثل درجة

(52) أعطي في الوحدة الثامنة تقريباً جيداً مفاهيم لمعالجة الغازات المتفاعلة على نحو ضعيف، إضافة إلى تقنيات أعم سُميت محاكاة مونت - كارلو التي يمكن تطبيقها على الموائع الكثيفة.

حرارة ثابتة (قبل بناء ماكسويل)، حيث إن المشتقة الأولى والثانية يساوي كل منهما صفراً للضغط بالنسبة إلى الحجم (عند ثبوت درجة الحرارة). استخدم هذه الحقيقة، وأثبت أن:

$$kT_c = \frac{8}{27} \frac{a}{b} \quad \text{و} \quad V_c = 3N b, \quad P_c = \frac{1}{27} \frac{a}{b^2},$$

السؤال 49.5: استخدم النتيجة في السؤال السابق والقيم التقريبية لكل من a ، b ، وأوجد T_c ، P_c و V_c / N لكل من He و H_2O و N_2 . (سجل قيم a ، b بعملية عكسية من قيم درجة الحرارة لحرارة، والضغط الحرج).

السؤال 50.5: يعرف معامل الانضغاط لمائع بأنه PV / NkT ، إن انحراف هذه القيمة من 1 هو مقياس بمقدار اختلاف المائع عن الغاز المثالي. قدّر معامل الانضغاط لمائع فاندرويلز عند النقطة الحرجة، ولاحظ أن القيمة غير معتمدة على a ، b . (إن القيم التجريبية المقيسة لعوامل الانضغاط عند النقطة الحرجة تكون غالباً أقل من القيم المتوقعة من تعريف فاندرويلز، فمثلاً 0.227 للماء، 0.274 لثاني أكسيد الكربون، و0.305 للهيليوم).

السؤال 51.5: عند رسم المنحنيات وإجراء الحسابات العددية، يفضل استخدام المتغيرات المخفضة (Reduced variables) التي تعرف:

$$t \equiv T / T_c, \quad p \equiv P / P_c, \quad v \equiv V / V_c.$$

أعد كتابة معادلة فاندرويلز بدلالة هذه المتغيرات، ولاحظ اختفاء a ، b .

السؤال 52.5: ارسم منحنى فاندرويلز عند درجة حرارة ثابتة $T / T_c = 0.95$ بدلالة المتغيرات المخفضة. واستخدم بناء ماكسويل (عددياً أو بالرسم) لتحصل على ضغط البخار، ثم ارسم طاقة جيبس الحرة (بوحدة $N kT_c$) بوصفها دالة في الضغط لدرجة الحرارة نفسها، هل يتوقع هذا المنحنى القيمة نفسها لضغط البخار؟

السؤال 53.5: أعد الطريقة في السؤال السابق إذا كانت $T / T_c = 0.8$.

السؤال 54.5: احسب طاقة جيبس الحرة، لمائع فاندرويلز إلى دالة غير محددة لدرجة الحرارة كما في المعادلة 56.5، مستخدماً المتغيرات المخفضة، وارسم بدقة طاقة جيبس الحرة (بوحدة $N kT_c$) بوصفها دالة في الحجم عند $T / T_c = 0.8$. وحدد نقطتين على المنحنى للسائل والغاز عند ضغط البخار، ثم أثبت أن طاقة جيبس الحرة لمجموعة من هذه الحالات (جزء سائل وجزء غاز) يمكن أن تُمثّل بخط مستقيم يربط بين هاتين النقطتين على المنحنى. وأشرح لماذا تكون المجموعة أكثر استقراراً عند حجم معين، من الحالة المتجانسة الممثلة في المنحنى الأصلي، ثم صف كيف يمكن تحديد حجمين انتقاليين من منحنى F .

السؤال 55.5: ستبحث في هذا السؤال عن خواص مائع فاندرويلز بالقرب من النقطة الحرجة. ومن الأسهل العمل بالمتغيرات المخفضة.

(أ) اكتب معادلة فاندرويلز باستخدام سلسلة تايلور (Tylor - series) في $(V - V_c)$ محتفظاً بالحدود حتى $(V - V_c)^3$.

(ب) إن التغير الناتج لـ $P(V)$ غير متماثل حول $V_c = V'$. استخدم هذه الحقيقة لإيجاد صيغة تقريبية لضغط البخار بوصفه دالة في درجة الحرارة (قد تجد من المفيد أن ترسم منحنى درجة الحرارة المتساوية (Isotherm). ثم أوجد ميل حد الطور، dP/dT عند النقطة الحرجة.

(ج) ما زلت تعمل في الحد نفسه، أوجد تعبيراً للفرق في الحجم بين أطوار الغاز والسائل عند ضغط البخار، يجب أن نحصل على $(T_c - T)^\beta \propto (V_g - V_l)$ ، حيث إن β يدعى الأس الحرج (Critical exponent). لقد بينت التجارب أن β له قيمة عالمية نحو $1/3$ ، ولكن فاندرويلز يتوقع قيمة أكبر.

(د) استخدم النتيجة السابقة لتحسب حرارة التحول الكامنة المتوقعة بوصفها دالة في درجة الحرارة، ومثل بالرسم هذه الدالة.

(هـ) إن شكل المنحنى الممثل لدرجة الحرارة الثابتة عند $T = T_c$ يعرف أس حرج آخر، يدعى $(P - P_c) \propto (V - V_c)^\delta$. احسب δ في نموذج فاندرويلز (القيمة التجريبية المقاسة لـ δ تقع بين 4 و 5).

(و) الأس الحرج الثالث يصف اعتماد درجة الحرارة على الانضغاط الأيزوثيرمي

$$k \equiv -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T$$

تتبع هذه الكمية عند النقطة الحرجة، معتمدة على الاقتراب من النقطة في أعلى أو من أسفل، وتتناسب مع الأس لـ $(T - T_c)$ ، لذلك فإن الأسين γ و γ' تعرفان بالعلاقتين الآتيتين:

$$K \propto (T - T_c)^\gamma \quad \text{من أعلى } T - T_c$$

$$K \propto (T_c - T)^{\gamma'} \quad \text{من أسفل } T - T_c$$

أوجد قيمة K من طرفي النقطة الحرجة (أعلى وأسفل) في نموذج فاندرويلز وبين أن هذا النموذج يتوقع $\gamma = \gamma'$.

4.5 تحولات الطور للمخاليط Phase transformation of mixtures

تصبح تحولات الطور أكثر تعقيداً إذا احتوى النظام على أكثر من نوع من الجسيمات. فمثلاً يتكون الهولء تقريباً من 79% نيتروجين، و 21% أكسجين (مع إهمال المكونات الأخرى). ماذا يحدث عند تخفيض درجة حرارة الهواء عند الضغط الجوي المعياري؟ هل نتوقع أن يتحول الأكسجين إلى سائل عند وصول درجة الحرارة إلى 90.2 K (درجة غليان الأكسجين)، تاركاً الهواء مكوناً من نيتروجين نقي ليتحول إلى سائل عند 77.4 K (درجة غليان النيتروجين السائل). في الحقيقة لا تتحول أي من مكونات الهواء إلى سائل حتى تنخفض درجة الحرارة إلى 81.6 K، ولتبدأ عملية التكثف يجب أن يحتوي السائل على نسبة 48% من الأكسجين. والظاهرة نفسها تحدث عند تحول السائل إلى الصلب، مثل تبلور السائل والصخور النارية. ولكن كيف يمكن لنا أن نفهم هذه الظاهرة؟

الطاقة الحرة للمخاليط

سنبدأ بطاقة جيبس الحرة التي عرفت على النحو الآتي:

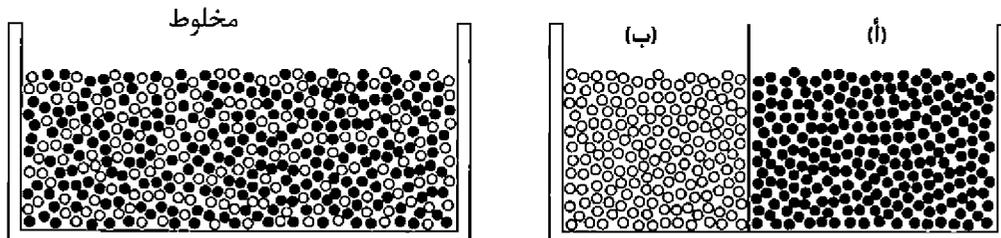
$$(58.5) \quad G = U + PV - TS$$

لنفترض نظامًا يتكون من نوعين من الجزيئات A و B كانا منفصلين عند نفس درجة الحرارة والضغط (الشكل 24.5). مع افتراض ثبوت المجموع الكلي لجزيئات A و B ، ولكن نسبة عدد جزيئات A إلى B متغيرة. لنفترض أن طاقة جيبس الحرة لمول واحد من A هي G_A° ، ولمول واحد من B هي G_B° . فإذا كان A ، B غير مختلطين فإن طاقة جيبس الحرة الكلية هي المجموع لكل من طاقة جيبس الحرة لـ A و B .

$$(59.5) \quad G = (1-x)G_A^\circ + xG_B^\circ \quad (\text{غير مختلطين})$$

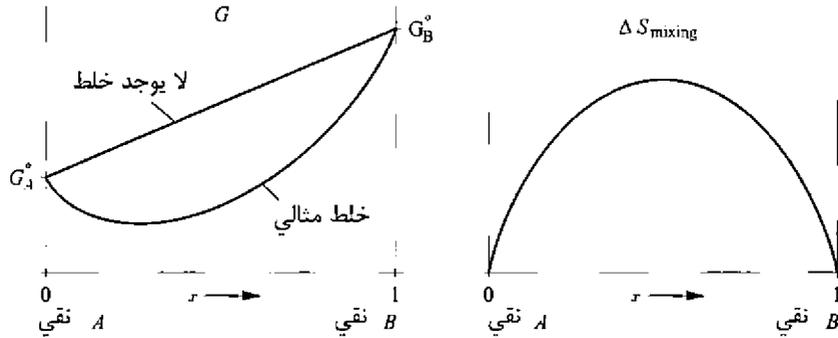
حيث x هو الكسر الممثل لعدد جزيئات B ($x = 0$ لـ A النقية، $x = 1$ لـ B النقية). ويكون المنحنى الممثل لـ G بوصفها دالة في x لهذا النظام غير المختلط خطًا مستقيمًا (الشكل 25.5). عند رفع الحاجز الفاصل بين الجزيئات A و B واختلاطهما ببعضهما يتكون خليط متجانس سيحدث تغير في طاقة جيبس الحرة تساوي $G = U + PV - TS$. والتغير يكون نتيجة لتغير كل من U و V أو S . ويمكن للطاقة U أن تزداد أو تنقص تبعًا لنوع القوى بين الجزيئات المختلفة مقارنة بالقوى بين الجزيئات المتماثلة قبل عملية الخلط، وأن الحجم يعتمد أيضًا على طبيعة هذه القوى وعلى أشكال الجزيئات، وعليه فإنه يمكن أن يزداد أو ينقص نتيجة لعملية الخلط، وتزداد الإنتروبي لإتاحة عدد أكبر من الطرق لترتيب الجزيئات. بداية كل ما يهمنا هو التغير الذي يمكن أن يحدث لكل من U و V ، وتكون الإنتروبي للخليط لمول واحد، (السؤال 38.2) هي:

$$(60.5) \quad \Delta S_{\text{mixing}} = -R[x \ln x + (1-x) \ln(1-x)]$$



الشكل 24.5: مجموعتان من الجزيئات قبل عملية الخلط وبعدها.

يبين الشكل 25.5 العلاقة بين G و x لهذه المعادلة. تكون المعادلة 60.5 صحيحة للغازات المثالية، وللمواد السائلة والصلبة عندما يكون حجم الجزيء لكل مادة مختلطة متساوية تقريبًا، ولا توجد هناك أفضلية لجزيء أحدهما لأن يكون له جيران من الجزيئات متشابهة أو غير متشابهة.



الشكل 25.5: تكون دالة جيبس الحرة لكل من A ، B قبل عملية الخليط دالة خطية. $x = N_B / (N_A + N_B)$ وتصبح هذه الدالة أكثر تعقيداً بعد عملية الخلط. والمنحنى (اليمن) يمثل إنتروبي الخليط. ولكل من ΔS_{mixing} و G فإن المماس يكون عموداً عند النقاط النهائية للمنحنى.

تكتب معادلة الطاقة الحرة للخليط عند ثبوت كل من U و V على النحو الآتي:

$$(61.5) \quad G = (1-x)G_A^\circ + xG_B^\circ + RT[x \ln x + (1-x)\ln(1-x)] \text{ خليط مثالي}$$

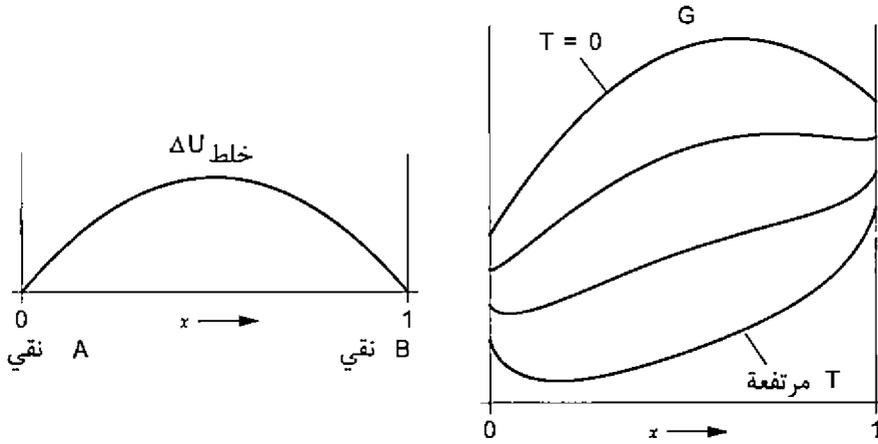
يدعى الخليط الذي تنطبق عليه هذه المعادلة الخليط المثالي (**Ideal mixture**). وفي حالة السوائل والمواد الصلبة، فمن النادر الاقتراب من الخليط المثالي، ويبقى الغاز المثالي مثلاً جيداً للدراسة للوصول إلى فهم وصفي لعملية الخلط.

ومن الخواص المهمة في المعادلة 60.5 لإنتروبي الخليط، أن مشتقة هذه المعادلة بالنسبة إلى x تؤول إلى ما لا نهاية، وتكون منحنيتها عمودية. لذا فإن معادلة طاقة جيبس الحرة 61.5 لها مشتقة محددة عند نقاط النهاية. وعند إضافة أي كمية من الشوائب على الخليط، فإن ذلك يؤدي إلى تخفيض قيمة طاقة جيبس الحرة على نحو كبير ما عدا إذا كانت $T = 0$ ⁽⁵³⁾.

ويبحث النظام بصورة طبيعية عن الحالة التي تكون فيها طاقة جيبس الحرة أقل ما يمكن، وهذا يشير إلى أن أطوار الاتزان تحتوي في الأغلب على بعض الشوائب. ولا يوجد خليط غير مثالي له خواص وصفية مشابهة لخواص الخليط المثالي. والاستثناء الوحيد هو زيادة الطاقة الكلية نتيجة لعملية الخلط خصوصاً في السوائل، عندما تكون قوى الجذب بين الجزيئات المختلفة أقل من الجذب بين الجزيئات المتشابهة، كما في حالة خلط الماء بالزيت. لذا فإن تغير الطاقة نتيجة لعملية الخلط يمثل بمنحنى مقعر إلى أسفل بوصفه دالة في x الشكل 26.5.

(53) إن وضع إبرة في كومة من القش النقي تزيد الإنتروبي أكثر من وضعها في كومة من القش تحتوي على آلاف الإبر.

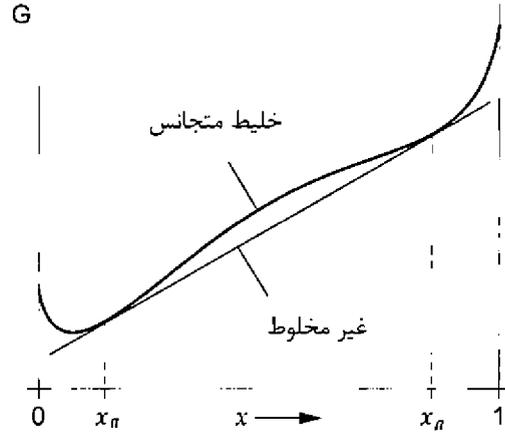
وكذلك عندما $T = 0$ فهناك حدان يؤثران في شكل منحنى G ، مساهمة U في تقعر المنحنى إلى أسفل، ومساهمة $-T$ مضروبة في S في تقعر المنحنى إلى أعلى. وعند درجات الحرارة القريبة من الصفر المطلق، يبقى تأثير الإنتروبي مسيطراً بصورة أكبر عند نقاط النهاية $x = 0$ و $x = 1$. حيث إن إنتروبي الخليط له مشتقة محددة عند هذه النقاط، في حين أن مشتقة G عند هذه النقاط غير محددة. وإن طاقة الخلط أيضاً تتناسب مع عدد جزيئات الشوائب الموجودة في الخليط. وعليه، فعند درجات الحرارة القريبة من الصفر المطلق، فإن دالة الطاقة الحرة تكون مقعرة إلى أعلى بالقرب من نقاط النهاية، ومقعرة إلى أسفل بالقرب من المنتصف على نحو ما هو موضح في الشكل 26.5.



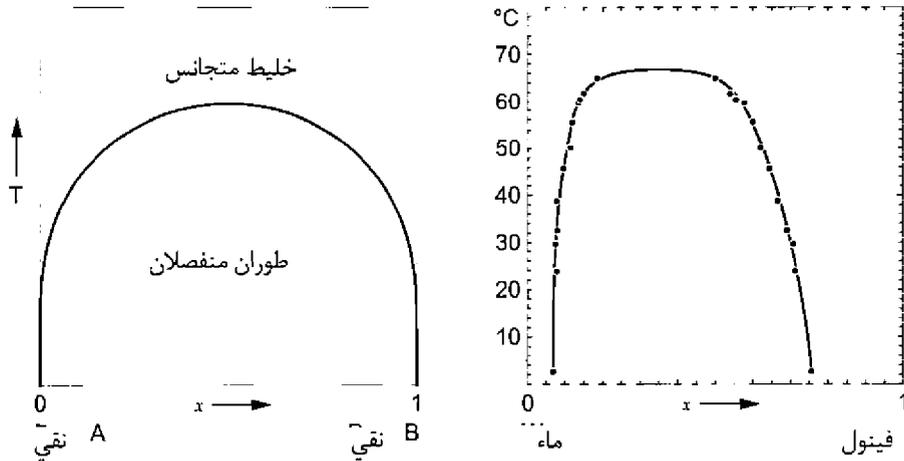
الشكل 26.5: (اليسار): عند خلط A و B فإن طاقة النظام تزداد، حيث إن طاقة الخلط هي دالة تربيعية (السؤال 58.5) (اليمين): الطاقة الحرة لهذه الحالة عند أربع درجات حرارة مختلفة.

يدل التقعر إلى أسفل لدالة الطاقة بأن الخليط غير مستقر، عند أخذ أي نقطتين على هذا المنحنى ورسم خط مستقيم يصل بينهما، فإن هذا الخط يمثل الطورين غير المختلطين بنسب تحدها النقطتان اللتان اختيرتا على منحنى G . وفي أي شكل مقعر إلى أسفل يمكن رسم خط بين أي نقطتين على المنحنى يقع أسفله، وهذا يعني أن طاقة جيبس الحرة للمخاليط المتجانسة. وأقل إمكانية لرسم خط بين نقطتين تقطعان المنحنى بوصفه مماساً هو عند نقطة النهاية (الشكل 27.5). وتشير نقاط التماس على المنحنى إلى تراكيب الأطوار المنفصلة، x_B و x_A . فإذا كان تركيب النظام يقع بين x_B و x_A فإنه ينفصل على نحو طبيعي إلى طور غني بالمادة A وتركيب x_A ، والطور الغني بالمادة B له تركيب x_B . وعندئذ يوصف النظام بأنه يمتلك فجوة قابلة للذوبان (Solubility gap) أو أن الطورين غير قابلين للاختلاط (Immiscible). وعادة يزيد عرض الفجوة بزيادة درجة الحرارة حتى تختفي تماماً، وعندئذ يكون منحنى G مقعراً إلى أعلى عند جميع نقاطه.

الشكل 27.5: لإنشاء منحنى اتزان الطاقة الحرة، ارسم خطاً مستقيماً بين نقطتين على المنحنى، حيث يكون مماساً عند هاتين النقطتين. ويكون تركيب الخليط بين هاتين النقطتين لطورين منفصلين بتركيبي x_{α} و x_{β} ليخفض الطاقة الحرة.



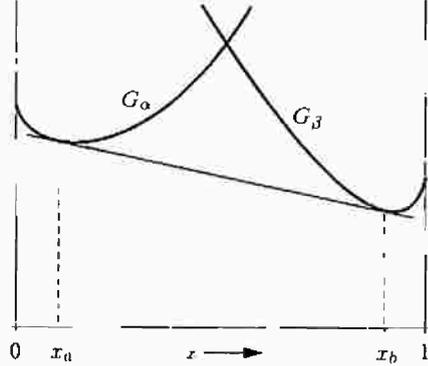
عند رسم منحنى بين T و x يأخذ كل من x_{α} و x_{β} عند درجة حرارة نحصل عندها على منحنى طور، على نحو ما هو موضح في الشكل 28.5. وفي المنطقة التي تكون أعلى من المنحنى، فإن الخليط يكون متجانساً، وأسفل المنحنى ينفصل الخليط إلى طورين منفصلين، حيث يحدد تراكيب كل منهما من المنحنى، ومثال ذلك خلط الزيت بالماء عند الضغط الجوي المعياري، فعند درجة حرارة حرجة تكون أعلى بكثير من درجة غليان الماء يحدث اختلاط تام بينهما. الشكل 28.5: (يمين) يمثل خليطاً للماء والفينول (C_6H_5OH) حيث تكون درجة الحرارة الحرجة للخليط هي $67^{\circ}C$. وتحدث فجوة قابلية الذوبان في المواد الصلبة، كما تحدث في حالة خليط السوائل. ولكن عملية الخلط في المواد الصلبة تكون أكثر تعقيداً للاختلاف البلوري في هذه المواد. فمثلاً عند خلط مادة A بمادة B المختلفتين في تراكيبهما البلورية، وإذا أعطي الرمز α للتركيب البلوري لـ A والرمز β للتركيب البلوري لـ B ، وبسبب الميل اللانهائي لدالة إنتروبي الخليط، فإنه من الممكن إضافة بعض جزيئات B إلى الطور α ، أو إضافة بعض جزيئات A إلى الطور β .



الشكل 28.5: اليسار: منحنى الطور لنظام بسيط لطاقة الخلط G رسمت في الشكل 26.5، اليمين: المنحنى الحقيقي من التجارب العلمية. ماء + فينول، حيث إن خواصه الوصفية مشابهة للتوقعات [Alan N. Campbell and A. Jean Campbell, J of the American Chemical

[Society 59, 2481(1937). Copyright 1837 American Chemical Society.

تتسبب إضافة الشوائب إلى الخليط في إحداث إجهاد على الشبكة البلورية ما يؤدي إلى زيادة الطاقة على نحو كبير. ويوضح الشكل 29.5 منحنيات الطاقة الحرة لمثل هذا النظام، حيث يمكن رسم خط مستقيم بالأسلوب السابق نفسه. ويدل تقعر المنحنيات إلى أعلى على أن هناك فجوة قابلية للذوبان. أما الترتيب المستقر عند التراكيب الوسيطة فهو خليط غير ممتزج للطورين يظهران عند نقاط التماس. وقد يكون الوضع أعقد من ذلك لبعض المواد الصلبة، حيث تكون تراكيبها البلورية مستقرة عند تراكيب وسيطة. ومثال على ذلك النحاس الأصفر (brass) (نحاس + زنك)، حيث إن لهذه السبيكة خمسة تراكيب بلورية، وكل منها يكون مستقرًا عند تركيب محدد.



الشكل 29.5: منحنى الطاقة الحرة لخليط من جامدين لهما تركيب بلوري مختلف α و β . إمكانية رسم خط مستقيم يشير إلى مدى التركيب الذي تكون فيه المكونات غير المختلطة من α و β في استقرار أكبر من الخليط المتجانس.

السؤال 56.5: أثبت أن إنتروبي الخليط، لخليط الغاز المثالي يكون ميله غير محدد عند رسم الإنتروبي بوصفها دالة في x ، عند $x = 0$ و $x = 1$.

السؤال 57.5: خليط مكون من 100 جزيء يتغير تركيبه بين A النقي إلى B النقي. احسب إنتروبي الخلط بوصفها دالة في N_A ، وارسم هذه الدالة بوحدات k . وافترض أنك بدأت بـ 100 جزيء A واستبدلت أحد جزيئاته بجزيء من B ، فما مقدار الزيادة في الإنتروبي؟ استخدم الحاسوب، ثم استبدل جزيئين، ثم ثلاثة، وهكذا... حتى تصل إلى B النقي، واحسب الإنتروبي لهذه العملية.

السؤال 58.5: سيقترح نموذج لوصف طاقة الخلط بطريقة سهلة نسبياً لربط فجوة قابلية الذوبان بالخواص الجزيئية. افترض أن خليطاً مكوناً من A و B ، يكونان متماثلين في جميع خواصهما ما عدا خاصية واحدة، وأن الجهد الكيميائي الناتج عن تفاعل الجزيئات المتجاورة يعتمد على كون هذه الجزيئات متشابهة أو مختلفة. فإذا كانت n هي معدل عدد الجزيئات المجاورة لأي جزيء (ربما 6 أو 8 أو 10)، وأن معدل طاقة الوضع بين الجزيئات المتقاربة المتشابهة ($A-A$) أو ($B-B$)، وأن u_{AB} لا تعتمد على مقادير A و B . وأخيراً إنتروبي الخلط هي نفسها للمحلول المثالي.

(أ) بين أنه في حالة وجود النظام غير المختلط، فإن مجموع طاقة الوضع الناتجة عن التفاعلات للجزيئات المتجاورة هي $\frac{1}{2} N n u_0$.

(ب) أوجد صيغة لطاقة الوضع بدلالة x (الجزء الممثل لـ B) عند اختلاط النظام بطريقة عشوائية مع B .

(ج) بطرح نتيجة أ و ب بعضهما من بعض تحصل على التغير في الطاقة نتيجة لعملية الخلط، بسط هذه العلاقة، بحيث تحصل على تعبير رياضي يتناسب مع $x(1-x)$ ، ثم مثل بيانياً هذه الدالة مع x للإشارتين المحتملتين للقيمة $u_{AB} - u_0$.

(د) بين أن ميل منحنى دالة الطاقة للخليط، يكون محدداً عند نقطتي النهاية، مخالفاً لميل دالة إنتروبي الخلط.

(هـ) إذا كانت $u_{AB} > u_0$ ، فارسم منحنى طاقة جيبس الحرة مع x لهذا النظام عند درجات حرارة عدة مختلفة، ثم ناقش دلالات هذا المنحنى.

(و) أوجد صيغة رياضية لأعلى درجة حرارة تتكون عندها فجوة قابلية الذوبان لهذا النظام.

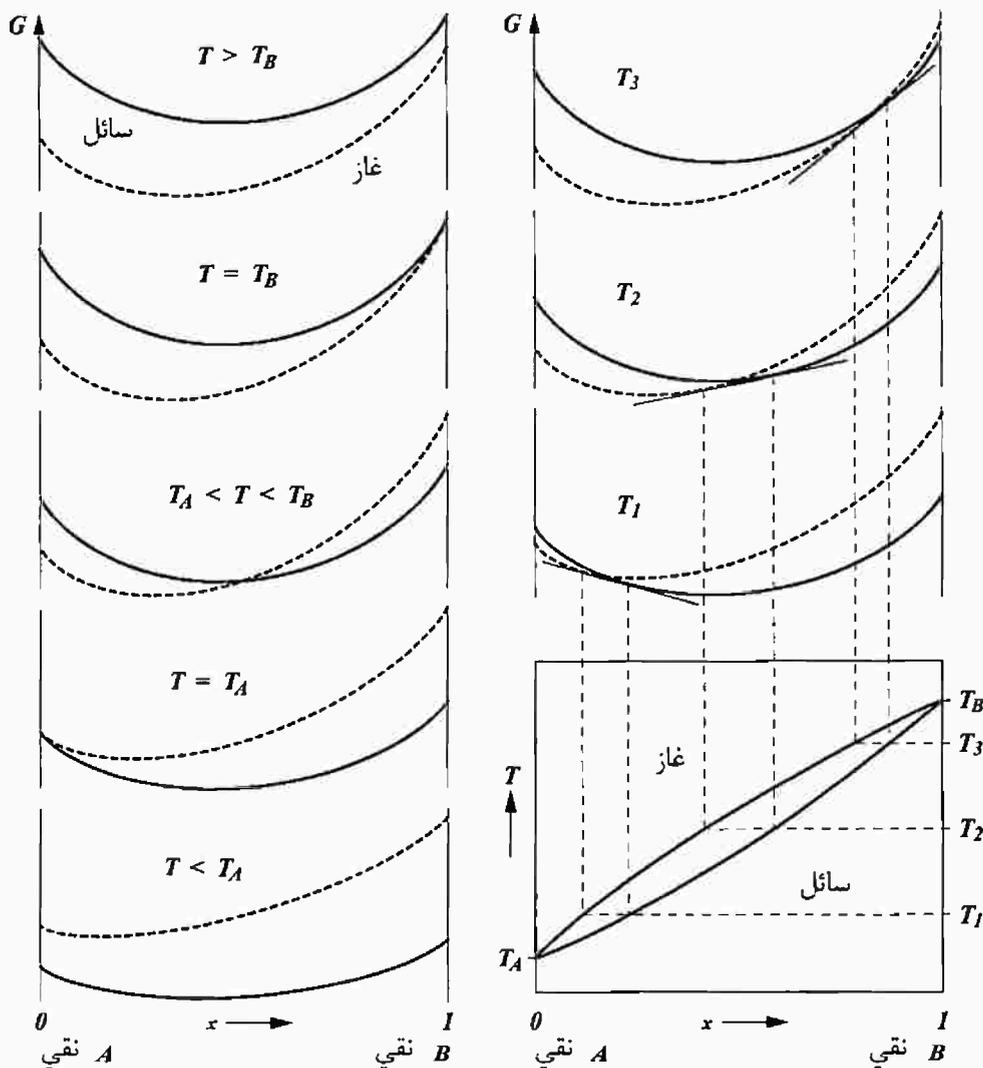
(ز) أوجد بصورة تقديرية قيمة $u_{AB} - u_0$ لخليط سائل له فجوة قابلية ذوبان.

(ح) ارسم منحنى الطور T و x لهذا النظام.

تغيرات الطور للمخلوط القابل للاختلاط Phase change of a Miscible Mixture

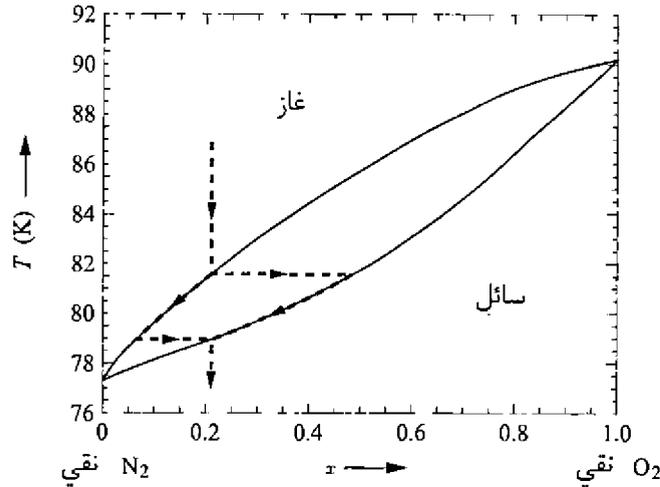
بالرجوع إلى العملية التي شرحت في بداية هذا الجزء والمتعلقة بتسييل خليط النيتروجين والأكسجين، وجد أن الأكسجين والنيتروجين يختلطان اختلاطاً كاملاً ببعضهما؛ لذا فإن منحنى دالة الطاقة الحرة يكون مقعراً إلى أعلى عند النقاط جميعها، وكذلك يكون منحنى الطاقة الحرة للخليط الغازي مقعراً إلى أعلى. وعند دراسة العلاقة بين هاتين الدالتين عند درجات حرارة متعددة، يمكن لنا أن نفهم خواص هذا النظام ورسم منحنى الطور له. يبين الشكل 30.5 دوال الطاقة لنموذج هذا النظام الذي يتصرف بوصفه مزيجاً مثاليًا في حالته الغازية والسائلة، ومكونات هذا النظام A و B هي الأكسجين والنيتروجين، حيث تكون خواصهما الوصفية متشابهة. لنفترض أن نقاط الغليان لـ A النقية و B النقية هما T_A و T_B . عند درجة حرارة أعلى من T_B فإن الطور المستقر هو الغاز بغض النظر عن مكونات النظام. لذا فإن منحنى الطاقة الحرة للغاز يقع كاملاً تحت منحنى السائل. وعند انخفاض درجة الحرارة، فإن دالتي الطاقة الحرة تزدادان ($\partial G/\partial S = -S$)، ولكنها تزداد للحالة الغازية بصورة أكبر، حيث إن الغاز يمتلك إنتروبياً أعلى. وتتقاطع المنحنيات إذا كانت $T = T_B$ عند $x = 1$ ، حيث إن أطوار السائل والغاز لمادة B النقية تكون في حالة اتزان. وعند زيادة T أكثر، فإن نقطة التقاطع تتحرك إلى اليسار، حتى تصل إلى $T = T_A$ وعندها تكون نقطة التقاطع عند $x = 0$. أما عند درجة حرارة أقل، فإن الطاقة الحرة للسائل أقل من تلك التي للغاز عند التراكيب جميعها. وبين درجات حرارة T_A و T_B ، فإن طور السائل أو الغاز لا يكون أي منهما أكثر استقراراً معتمداً على التركيب للخليط. ونلاحظ من شكل المنحنيات، أنه يكون رسم خط مستقيم مماساً لكل المنحنيين يقع أسفل المنحنيين، وبين نقطتي التماس، فإن الترتيب المستقر هو المجموعة غير المختلطة من الغاز والممتلئة في نقطة التماس على الجهة اليسرى من المنحنى، وتركيب السائل الممثل بالنقطة اليمنى من التماس. ويدل الخط المستقيم على الطاقة الحرة للتراكيب غير المخلوطة (الممزوجة). وعند رسم خط مستقيم عند كل درجة بين T_A و T_B يمكن استحداث منحنى طور T و x لهذا النظام، حيث يكون النظام غازاً في المنطقة العليا من الشكل، وسائلاً في المنطقة السفلى، ومجموعة غير مختلطة ما بين المنحنيين.

ويبين الشكل 31.5 منحنى الطور التجريبي لنظام مكون من النيتروجين - الأكسجين، والشكل لا يشبه تماماً المنحنى المثالي لنموذج $A - B$ ، ولكن له الميزات الوصفية نفسها. ويمكن أن نلاحظ من المنحنى أنه إذا كان هناك خليط هواء 79% نيتروجين، و 21% أكسجين، وخفضت درجة الحرارة، فإن الخليط سيبقى في الحالة الغازية حتى يصل إلى درجة حرارة 81.6 K. يبدأ السائل عند هذه النقطة بالتكثف. ويتقاطع الخط الأفقي عند هذه الدرجة مع المنحنى الأسفل عند $x = 0.48$ ، أي إن السائل يحتوي على 48% أكسجين.



الشكل 30.5: اليسار: الطاقة الحرة للسائل والغاز بوصفها خليطاً مثاليًا عند خمس درجات حرارة، أعلى، أقل، تساوي، وبين درجات الغليان T_A و T_B . والمنحنيات الثلاثة على اليمين عند درجات حرارة متوسطة، في حين يمثل المنحنى في الأسفل منحنى الطور. حتى يتكثف الأكسجين بسهولة أكبر من النيتروجين.

لذا يكون السائل غنيًا بالأكسجين مقارنةً بالغاز، ولكن ليس أكسجينًا نقيًا؛ لأن الإنتروبي تميل إلى جعل الأطوار أقل نقاءً. وعند تخفيض درجة الحرارة أكثر يصبح الغاز خاليًا من الأكسجين، ويتبع تركيبه الجزء العلوي من المنحنى. في حين يتبع تركيب السائل المنحنى الأسفل، حيث يزيد نسبة النيتروجين/الأكسجين.



الشكل 31.5: منحى الطور للنيتروجين والأكسجين تحت الضغط الجوي. (Data from International

Critical Tables (Volume 3) with end points adjusted to values in Lide 1994

عند 79.0 K يصل السائل إلى تركيز كلي يحتوي على 21% أكسجين، حيث لا يتبقى أي غاز، وتكون الكمية التي تكثفت في النهاية تحتوي على 7% أكسجين. إن تحولات سائل - غاز لأنواع مختلفة من الخليط تتصرف بطريقة مشابهة. وإضافة إلى ذلك، فإن بعض تحولات الصلب - السائل تتصرف بالطريقة نفسها. ومثال على ذلك، الخليط المحتوي على نحاس - نيكل، سيليكون - جيرمانيوم، وبعض الخامات المعدنية (متغيرة من Fe_2SiO_4 إلى Mg_2SiO_4) ففي هذه الأنظمة كلها، فإن التركيب البلوري للمادة الصلبة يكون نفسه في التراكيب المحتملة كلها للخليط؛ لذا فإن خلط جامدين نقيين يكون تقريبًا خليطًا مناسبًا، ويدعى مثل هذا الخليط السائل الصلب (Solid solution).

السؤال 59.5: بُرد خليط يتكون من 50% نيتروجين، و50% أكسجين حتى تحول إلى سائل. اشرح عملية التبريد بالتتابع متضمنًا درجات الحرارة والتركيب من بداية عملية التسييل حتى نهايتها.

السؤال 60.5: مخلوط مكون من 60% من النيتروجين السائل، و40% من الأكسجين السائل. اشرح ماذا يحدث للخليط عند رفع درجة الحرارة من بداية عملية الغليان حتى تحول الخليط إلى غاز.

السؤال 61.5: صف العملية التي يمكن بها الحصول على أكسجين سائل بنقاوة 95%، إذا بُدئت العملية بالهواء.

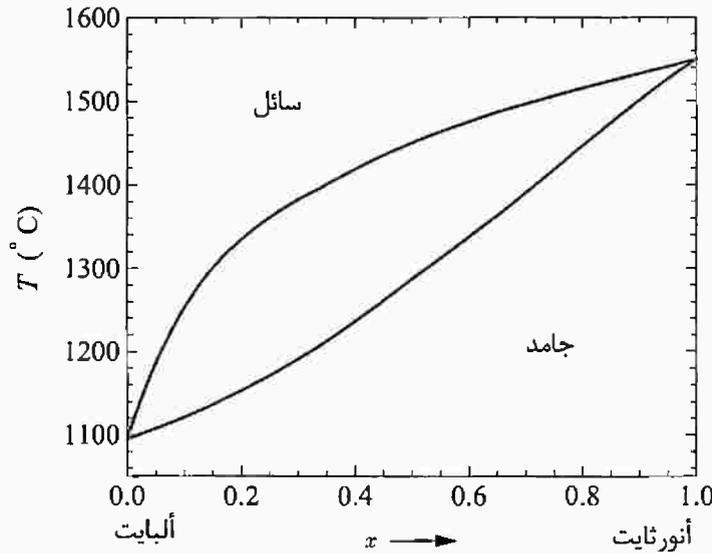
السؤال 62.5: نظام يتكون من مادتين تمتزجان ببعضهما وتركيبها x عند درجة الحرارة التي يوجد عندها طورًا الغاز والسائل. فإذا كان تركيب الغاز عند هذه الدرجة x_g والسائل x_b فأثبت باستخدام قاعدة تحديد المراحل lever rule أن نسبة السائل إلى الغاز هي $(x - x_g)/(x_b - x)$. فسر هذه القاعدة بالرسم على منحى الطور.

السؤال 63.5: خلال هذا الجزء تم افتراض ثبوت الضغط الكلي للنظام. فكيف تتوقع منحنى الطور لـ نيتروجين - الأكسجين مع زيادة الضغط أو تخفيضه؟

السؤال 64.5: يمثل الشكل 32.5 منحنى الطور عند الضغط الجوي لخام (Plagioclase feldspar) الذي يتكون من خليط من الألبايت ($\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$) والأنورتايت ($\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$).

(أ) إذا كانت هناك صخرة تتغير بلوراتها (Plagioclase) من المركز إلى السطح، حيث يكون هناك 70% في البلورات من مادة الأنورتايت. والبلورات عند السطح يكون تركيبها ألبايت نقياً، فاشرح كيف يمكن أن يحدث ذلك، وما التركيب الأصلي للرماد البركاني السائل الذي تكوّن منه الصخرة؟

(ب) افترض أن هناك صخرة أخرى، بحيث إن البلورات عند سطحها العلوي غنية بالألبايت، بينما البلورات القريبة من سطحها السفلي غنية بالأنورتايت؟ بيّن كيف يمكن أن يحدث ذلك.



الشكل 32.5: منحنى الطور لخليط (Plagioclase feldspar) (عند الضغط الجوي) من N. L. Bowen "The Melting Phenomena of the Plagioclase Feldspars" American J. of Science 35, 577-599(1913).

السؤال 65.5: في السؤال السابق، افترض أن السائل له طاقة خليط سالبة كبيرة. لذا فإن منحنى الطاقة الحرة يتراجع تحت منحنى الطاقة الحرة للغاز عند درجة حرارة أعلى من T_B . ارسم شكل هذا الطور، وبيّن أن هذا النظام يمكن افتراضه أيضاً (Azeotrope).

السؤال 66.5: ستشتق صيغة تقريبية لأشكال حدود الطور في المنحنيات الممثلة بالأشكال 31.5 و 32.5. بافتراض أن الطورين يتصرفان بوصفهما مخاليط مثالية. وللتحديد افترض أن الأطوار هي للسائل والغاز.

(أ) بين أنه في حالة الخليط A و B فإن الجهد الكيميائي لـ A يمكن كتابته على صورة:

$$\mu_A = \mu_A^\circ + kT \ln(1-x)$$

حيث إن μ_A° هو الجهد الكيميائي للمادة النقية A (عند نفس درجة الحرارة والضغط)،

$$x = N_B / (N_A + N_B)$$

و x اشتق صيغة مشابهة للمادة B .

(ب) عند درجة حرارة معينة (T) افترض أن x_l و x_g ينتجان المعادلة:

$$\frac{x_l}{x_g} = e^{\Delta G_B^\circ / RT} \text{ و } \frac{1-x_l}{1-x_g} = e^{\Delta G_A^\circ / RT}$$

حيث إن ΔG° تمثل التغير في G للمادة النقية التي يتغير طورها عند درجة الحرارة T .

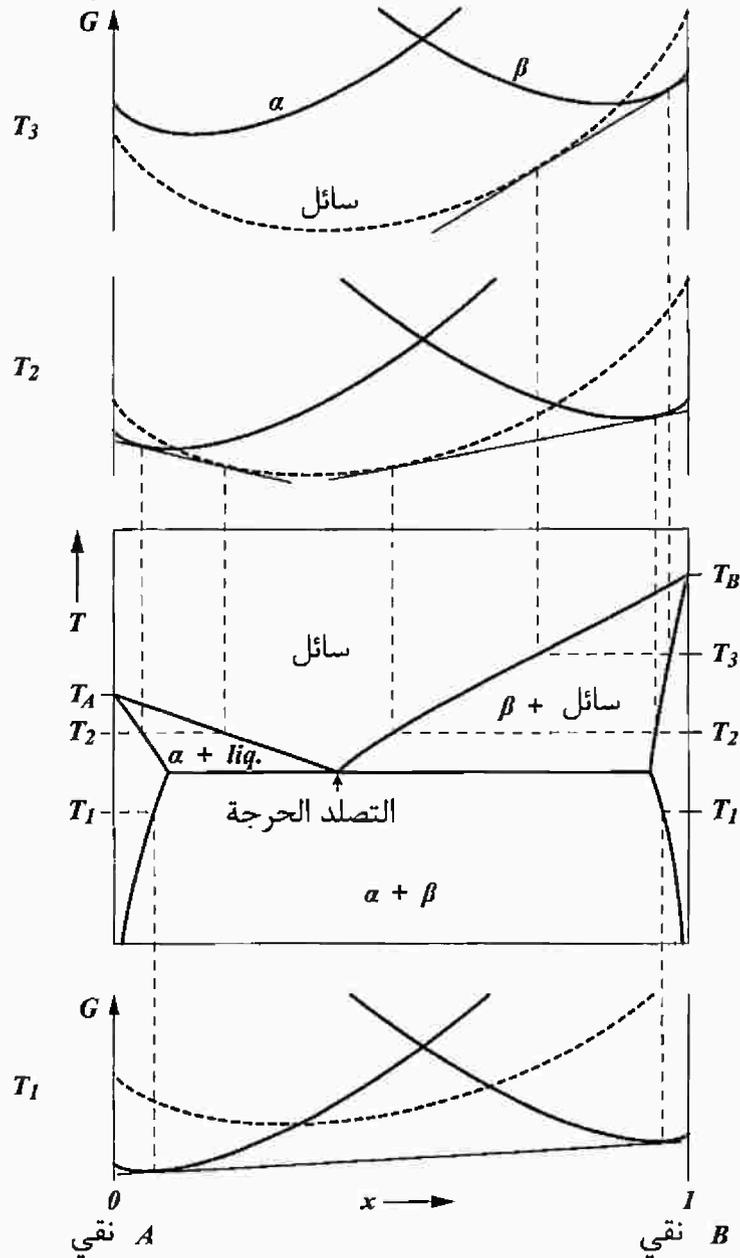
(ج) ضمن مدى محدد من درجات الحرارة يمكن أن نفترض أن الاعتماد الأساسي لدرجة الحرارة على $\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ$ ؛ لأن ΔG° و ΔS° يكونان تقريبًا ثابتين. أعد كتابة نتيجة الفرع ب بدلالة ΔH°_A و ΔH°_B ، T_A و T_B (بحذف كل من ΔG و ΔS ، ثم أوجد x_l و x_g بوصفها دالة في درجة الحرارة.

(د) ارسم نتيجتك لنظام يتكون من النيتروجين والأكسجين، حيث بافتراض أنه للمادة النقية، فلي $\Delta H^\circ_{O_2} = 5570 \text{ J/mol}$ و $\Delta H^\circ_{O_2} = 6820 \text{ J/mol}$ ، وقارن نتائجك بالمنحنى 31.5.

(هـ) بين أنه يمكن اعتماد الشكل 32.5 في حساباتك باختيار قيم معقولة لـ ΔH° ما هذه القيم؟

تحولات الطور للنظام المنصهر Phase Change of a Eutectic System

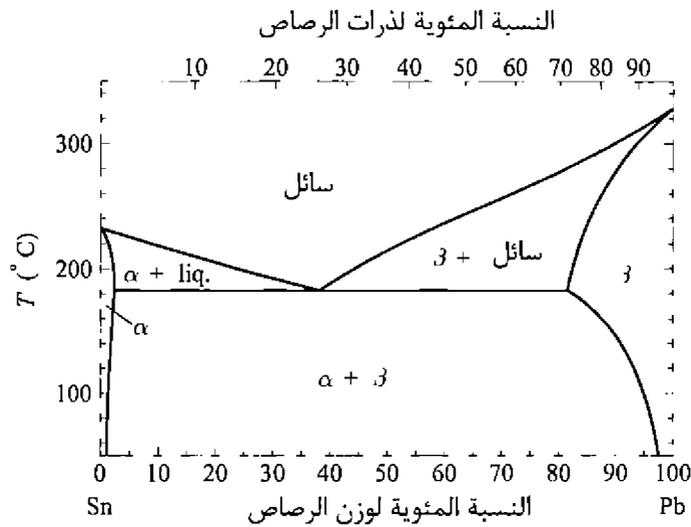
يختلف الترتيب البلوري في غالبية خليط المواد الصلبة باختلاف نسبة مكونات الخليط. والحالة المبينة في الشكل 29.5 هي الأكثر شيوعًا، حيث يوجد نوعان من البلورات α و β عند التركيب القريب من A النقي و B النقي بالترتيب، وفي مجموعة غير مختلطة، فإن α و β يكونان مستقرين عن التركيب المتوسط. لنفترض أن كلا من A و B يمتزجان ببعضهما امتزاجًا تامًا في طور السائل. وستدرس دوال الطاقة عند درجات حرارة مختلفة (الشكل 33.5). إذا كانت T_B هي درجة انصهار المعدن B النقي، وهي أعلى من درجة الانصهار للمعدن A النقي.



الشكل 33.5: رسم منحنى الطور لنظام انصهاري من منحنيات الطاقة الحرة.

عند درجات الحرارة المرتفعة، فإن الطاقة الحرة للسائل تكون أسفل طور الصلب لأي منهما. وعند تخفيض درجة الحرارة، تزداد دوال الطاقة الحرة ($\partial G/\partial T = -S$)، وتزداد الطاقة الحرة للسائل على نحو أسرع؛ لأنها تمتلك معظم إنتروبي النظام، ويتقاطع منحنى الطاقة الحرة للسائل مع طور B عند درجة حرارة أقل من T_B ؛ لذا فهناك مدى من التركيب يكون فيه الترتيب مستقرًا في المجموعة غير المختلطة من السائل و β . ومع زيادة

الانخفاض لدرجة الحرارة يزداد هذا المدى ليصل جانب A من المنحني، حيث يتقاطع في النهاية مع منحني A ، ويكون التركيب غنيًا بالمعدن A . والطور المستقر يكون عبارة عن مجموعة غير مختلطة من السائل و α . وعند انخفاض أكثر لدرجة الحرارة، فإن هذا المدى يصل في اتجاه B حتى يتقاطع في النهاية مع مدى السائل β + عند نقطة الانصهار (Eutectic point)، وعند درجة حرارة أقل، فإن الترتيب المستقر هو مجموعة من β و α في حالة صلابة، وفي هذه الحالة، فإن الطاقة الحرة للسائل تكون أكبر من الطاقة الحرة لهذه المجموعة. ويمثل خليط الرصاص - القصدير المستخدم في عمليات لحام الدوائر الكهربائية مثالاً جيداً للجامد الانصهاري (Eutectic solid). ويبين الشكل 34.5 منحنى الطور لخليط الرصاص - القصدير. ويكون تركيب اللحام قريباً من التركيب عند نقطة التصلد الحرج التي تتكون من 38% من الرصاص (كتلة) أو 26% (بعدد الذرات). ولهذا التركيب مزايا كثيرة: درجة الانصهار أقل ما يمكن ($183^\circ C$) وتجمده يكون مفاجئاً، وليس تدريجياً، ويكون المعدن البارد قوياً، ويحتوي التركيب البلوري على بلورات صغيرة متبادلة بانتظام. وهناك أنواع مختلفة من المواد التي تكون خليطاً تتصرف بهذه الطريقة نفسها. ويستخدم الخليط الانصهاري في الحصول على بلورات سائلة يمكن استخدامها عند درجة حرارة الغرفة. وخليط ملح الطعام NaCl مع الماء عند تركيب نقطة التصلد الحرجة (Eutectic point) (23% ملح بالوزن) يبقى سائلاً عند درجة حرارة تصل إلى $-21^\circ C$ (54).



الشكل 34.5: منحنى الطور لمخلوط القصدير - الرصاص مأخوذ من [Thaddeus B. Massalski, ed., Binary Alloy Phase Diagrams, 2nd Ed. (ASM International, Materials Park, OR, 1990)].

والمبرد المستخدم في آلة المركبة المكون من خليط من الماء وإيثيلين جلايكول (ethylene glycol) يتجمد عند $13^\circ C$ - في حين يتجمد الماء النقي عند $0^\circ C$ ، يتجمد الإيثيلين جلايكول النقي عند $13^\circ C$ -، لذا، لن يبقى أي منهما في حالة السيولة في ليالي الشتاء الباردة. ولحسن الحظ، لا يبدأ مخلوط من السائلين بقيمة 50:50 (بالحجم) بالتجمد حتى تصل درجة حرارته $31^\circ C$ - نقطة

(54) منحنى طور الماء+NaCl يرجع الرجوع إلى Zemansky and Dittman 1997

التصلد الحرجة فتتجمد عند درجة حرارة 49°C - ويكون التركيب 56% من جليكون الإيثيلين (بالحجم)⁽⁵⁵⁾. وتكون بعض منحنيات الطور للنظم الانصهارية أكثر تعقيداً لوجود أنواع بلورية مختلفة عند درجات الحرارة المتوسطة. (السؤالان 71.5 و 72.5). وهناك أنظمة تتكون من ثلاثة مكونات، حيث يمثل منحنى الطور بمستوى على صورة مثلث.

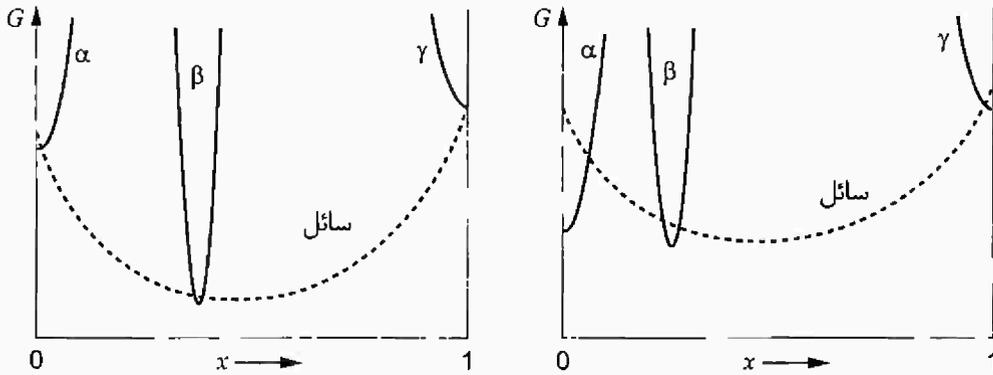
وهناك مئات من منحنيات الطور في كتب السيراميك، والتعدين، والبترول. ويمكن فهم هذه المنحنيات فيمًا وصفيًا بدلالة الطاقة الحرة على نحو ما شُرح في هذا الجزء.

السؤال 68.5: يتكون اللحم في السباكة من 67% رصاص و 33% قصدير. صف ما يحدث لهذا اللحم عندما يبرد. وأشر لماذا يستخدم هذا اللحم لتوصيل الأنابيب بدلاً من لحام الدوائر الكهربائية.

السؤال 69.5: ماذا يحدث إذا نثرت ملحًا فوق ممر تزلج؟ ولماذا تستخدم هذه الطريقة في الجو البارد جدًا؟

السؤال 70.5: ماذا يحدث إذا أضفت ملحًا إلى حوض الجليد في آلة صنع آيس كريم؟

السؤال 71.5: الشكل (اليسار) يمثل منحنيات الطاقة عند درجة حرارة معينة لنظام يتكون من عنصرين لهما ثلاثة أطوار صلبة (تركيبات بلورية). الأول A نقي، والثاني B نقي، والثالث بتركيب وسطي. ارسم خطوطًا مماسية لتحديد أي الأطوار الموجودة عند أي قيم x . ولتحدد ماذا يحدث عند درجات حرارة أخرى، يمكن تحريك منحنى الطاقة إلى أعلى أو إلى أسفل (حيث إن الإنتروبي للسائل هي أكبر من إنتروبي الجامد) لتحديد ماذا يحدث عند درجات حرارة أخرى، ثم ارسم منحنى وصفيًا لهذا النظام. يجب أن تجد نقطتين «للتصلد الحرج» ومن الأمثلة على هذا النظام، الماء + جلايكول الإيثيلين، والقصدير - الماغنسيوم.



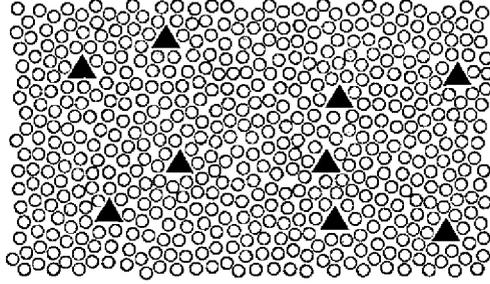
الشكل 35.5: منحنيات الطاقة الحرة للسؤالين 71.5 و 72.5

السؤال 72.5: أعد حل السؤال السابق للمنحنى 35.5 (يمين) حيث هناك اختلاف وصفي مهم. يجب أن تجد في هذا المنحنى أن β والسائل في اتزان فقط عند درجة حرارة أقل من النقطة التي يكون فيها السائل متزنًا مع مفادير متناهية في الصغر، لكن من α و β تدعى هذه النقطة «نقطة قبل التصلد peritectic» ومن أمثلة هذا النظام الماء + الملح والليوسايت + الكوارتز (leucite + quartz).

(55) راجع (منحنى الطور) من J. Bevan Ott, Rex Goates, and Jonn D. Lamb Journal of Chemical Thermodynamics 4, 123 – 126 (1972).

5.5 المحاليل المخففة Dilute Solutions

الفرق بين المحلول والخليط، هو أن أحد مكونات المحلول (المذيب Solvent) يكون رئيسًا والآخر (المذاب Solute) يكون ثانويًا. ويدعى المحلول المخفف إذا كانت جزيئات المذاب أقل بكثير من جزيئات المذيب (انظر الشكل 36.5)، وتحاط جزيئات المذاب بجزيئات المذيب، حيث يتصرف المذاب في حالات كثيرة تصرف غاز مثالي؛ لذا يمكن توقع كثير من خواص هذا المحلول (شاملاً درجة الغليان ودرجة التجمد) بطريقة كمية.



الشكل 36.5: محلول مخفف، المذاب أقل وفرة من المذيب.

الجهود الكيميائية للمذيب والمذاب Solvent and Solute Chemical Potentials

لتوقع خواص المحلول المخفف والمتفاعل مع محيطه، يجب أن نعرف شيئاً عن الجهود الكيميائية لكل من المذيب والمذاب، إذا كانت μ_A تمثل الجهد الكيميائي لـ A التي ترتبط بطاقة جيبس الحرة؛ لذا فإن $\mu_A = \partial G / \partial N_A$ ، ونحتاج هنا إلى إيجاد صيغة لطاقة جيبس الحرة للمحلول المخفف، بدلالة عدد جزيئات كل من المذيب والمذاب، وقد تكون هذه الصيغة فيها شيء من الصعوبة، ولكنها جديرة بذلك، حيث يمكن تطبيق هذه الصيغة على أنظمة مختلفة لها أهمية في الفيزياء الحرارية. لنفترض في البداية أن هناك مذيباً نقياً عدد جزيئاته N_A فتكون طاقة جيبس الحرة هي N_A مضروبة في الجهد الكيميائي.

$$(62.5) \quad G = N_A \mu_0(T, P) \quad (\text{مذيب نقى})$$

μ_A الجهد الكيميائي للمذيب النقي، وهي دالة في الضغط ودرجة الحرارة. عند إضافة جزيء واحد من B إلى المذيب مع ثبوت الضغط ودرجة الحرارة، تتغير طاقة جيبس الحرة طبقاً للعلاقة:

$$(63.5) \quad dG = dU + P dV - T dS$$

أما dU و $P dV$ فلا تعتمدان على N_A بل تعتمدان فقط على طبيعة تفاعل جزيء B مع ما يجاوره من جزيئات المذيب A ، بغض النظر عن عدد جزيئات A الموجود في المحلول. أما الحد $T dS$ فهو أكثر تعقيداً، حيث إن T لا تعتمد على عدد الجزيئات، ولكن dS تعتمد على حريتنا في اختيار موقع الجسيم B . لذا فإن عدد الاختيارات المتاحة تتناسب مع N_A ، والزيادة في الإنتروبي تشمل الحد $k \ln N_A$.

$$(64.5) \quad dS = k \ln N_A + \quad (\text{حدود لا تعتمد على } NA)$$

وعليه، فإن التغير بالطاقة الحرة هو:

$$(65.5) \quad dG = f(T, P) - kT \ln N_A \quad (B \text{ إضافة جزيء واحد من } B)$$

تخيل الآن أننا أضفنا جزيئين من B إلى المذيب النقي. يمكن لنا لهذه العملية تطبيق السابقة مرتين لنحصل على:

$$(66.5) \quad dG = 2f(T, P) - 2kT \ln N_A \quad (\text{خطأ})$$

والمشكلة هنا أن هناك زيادة أخرى في الإنتروبي نتيجة لكون جزيئي B متماثلين. حيث إن تفاعل هذين الجزيئين مع بعضهما لا يعطي حالة مميزة. لذا فلا بد من قسمة التعددية على العامل 2 أو طرح $k \ln 2$ من الإنتروبي، وبهذا التعديل تصبح معادلة التغير في طاقة جيبس الحرة على النحو الآتي: عند إضافة جزيئين من B .

$$(67.5) \quad dG = 2f(T, P) - 2kT \ln N_A + kT \ln 2 \quad (B \text{ إضافة جزيئين من } B)$$

ويمكن تعميم المعادلة 67.5 لأي عدد مضاف من الجزيئات، حيث تضرب $f(T, P)$ في عدد الجزيئات N_B ، وتضرب كذلك N_A في $-kT \ln N_A$. ولاعتبار عمليات التبادل بين جزيئات B ، نحصل على حد $kT \ln N_B \approx kT N_B (\ln N_B - 1)$ بإضافة جميع هذه الحدود إلى الطاقة الحرة للمذيب النقي نحصل على:

$$(68.5) \quad G = N_A \mu_0(T, P) + N_B f(T, P) - N_B kT \ln N_A + N_B kT \ln N_B - N_B kT$$

وإيجاد صيغ رياضية للجهود الكيميائية للمذيب والمذاب من المعادلة 68.5، تكتب هذه الجهود على الصورة الآتية:

$$(69.5) \quad \mu_A = \left(\frac{\partial G}{\partial N_A} \right)_{T, P, N_B} = \mu_0(T, P) - \frac{N_B kT}{N_A}$$

$$(70.5) \quad \mu_B = \left(\frac{\partial G}{\partial N_B} \right)_{T, P, N_A} = f(T, P) + kT \ln(N_B / N_A)$$

وعلى نحو ما هو متوقع، فإن إضافة جزيئات المذيب يتسبب في تخفيض الجهد الكيميائي لـ A وتزيد من الجهد الكيميائي لـ B . ولما كان كلٌّ من هذه الكميات هي كميات مركزة، فإنها لا تعتمد على جزيئات A أو B ، بل على النسبة بين عدد الجزيئات N_B / N_A . وتكتب المعادلة 70.5 بدلالة المولية⁽⁵⁶⁾ للمحلول، حيث تعرف بأنها عدد مولات المذاب لكل كيلوجرام من المذيب.

$$(71.5) \quad \frac{\text{عدد مولات المذاب}}{\text{كتلة المذيب بالكجم}} = m = \text{المولالتي}$$

(56) المولالية molality ليست كالمولارية molarity التي تعرف بأنها عدد المولات للمذاب لكل لتر من المحلول. وللمحاليل المخففة في الماء، فإنهما تكونان متماثلتين.

والمولية عبارة عن ثابت مضروب في نسبة عدد الجزيئات N_B / N_A ، حيث إن هذا الثابت يكون ضمن الدالة $f(T, P)$ ويعطي دالة جديدة $\mu^\circ(T, P)$. وعندئذ يكتب الجهد الكيميائي للمذاب:

$$(72.5) \quad \mu_B = \mu^\circ(T, P) + kT \ln m_B$$

حيث إن m_B هي مولية المذاب (mole/kg) و μ° الجهد الكيميائي وتحت الظروف المعيارية (درجة حرارة الغرفة والضغط الجوي) فإنها تساوي ($m_B = 1$). ويمكن إيجاد μ° من جداول طاقة جيبس الحرة. تربط المعادلة 72.5 قيم طاقة جيبس الحرة المعطاة في الجداول مع أي مولالية أخرى ما دام المحلول مخففاً.

السؤال 73.5: إذا كانت المعادلة 68.5 صحيحة، يجب أن تكون حدودها شاملة extensive. أي إذا ضرب كل من N_B و N_A في عامل مشترك مع ثبوت المتغيرات المركزة، فإن G يجب أن تزداد بمقدار هذا العامل نفسه. أثبت أن المعادلة 68.5 لها هذه الخاصية، وأنها لا تمتلك هذه الخاصية إذا لم يتم إضافة الحد $\ln N_B$!

السؤال 74.5: قارن بين المعادلتين (68.5) و (70.5)، وتحقق من توافقهما مع المتطابقة الثرموديناميكية. (المعادلة 37.5):

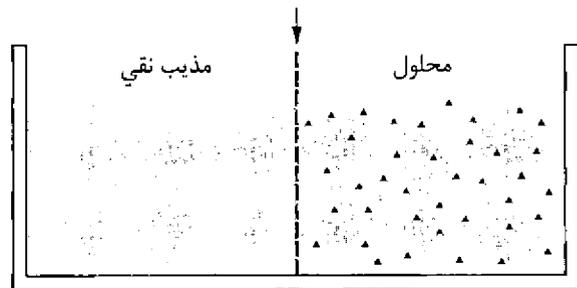
$$G = N_A \mu_A + N_B \mu_B$$

السؤال 75.5: قارن بين المعادلة 68.5 لدالة جيبس الحرة للمحاليل المخففة، وهذه الطاقة للمخلوط المثالي التي أعطيت بالصيغة 61.5، وما الشروط لتوافق هاتين الحالتين؟ وحدد الدالة $f(T, P)$ لهذه الحالة.

الضغط الأسموزي Osmotic Pressure

تطبيقاً للمعادلة 69.5 بصورة أولية، افترض أن محلولاً مفصلاً عن مذيب نقي بغشاء مسامي يسمح بمرور جزيئات المذيب فقط، ولا يسمح بمرور جزيئات المذاب خلاله (الشكل 37.5)، ومن أمثلة ذلك الغشاء المحيط بالنبات أو المحيط بخلية الحيوان، حيث تكون هذه الأغشية نفاذة للماء وللجزيئات الصغيرة فقط، ولا تسمح للجزيئات الكبيرة أو الأيونات المشحونة بالمرور خلال الغشاء. وهناك أغشية تستخدم في الصناعة وفي تحلية مياه البحر. وطبقاً للمعادلة 69.5، فإن الجهد الكيميائي للمذيب في المحلول يكون أقل من المذيب النقي.

غشاء شبه نفاذ



الشكل 37.5: عند وجود غشاء شبه نفاذ يفصل محلولاً عن مذيب نقي عند نفس درجة الحرارة والضغط، تنتقل جزيئات المذيب انتقائياً إلى المحلول.

تميل الجسيمات عادة إلى التدفق في اتجاه الجهد الكيميائي الأقل، وفي هذه الحالة، فإن جزيئات المذيب تتدفق تدفقاً طبيعياً من المذيب النقي إلى المحلول، ويدعى هذا التدفق أو الانتقال، العملية الأسموزية osmosis (التنافذ). ولما كانت جزيئات المذيب تصطدم وبصورة مستمرة بجانبى الغشاء، وعند الجانب الذي يكون فيه تركيز المذيب كبيراً، فإن جزيئاته تمر خلال ثقب الغشاء إلى الجانب الآخر.

ولمنع حدوث هذه العملية، يمكن زيادة الضغط الواقع على المحلول (الشكل 38.5)، ولكن ما الضغط المطلوب؟ الضغط المطلوب لتتوقف العملية الأسموزية هو الضغط اللازم ليكون الجهد الكيميائي للمحلول متساوياً على جانبي الغشاء، وباستخدام المعادلة 69.5، فهذا الشرط هو:

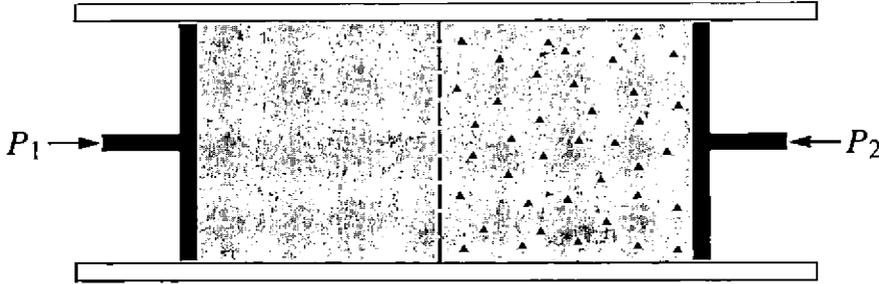
$$(73.5) \quad \mu_0(T, P_1) = \mu_0(T, P_2) - \frac{N_B kT}{N_A}$$

P_1 الضغط في الجانب المحتوي على المذيب النقي، P_2 الضغط في الجانب المحتوي على المحلول. وإذا كان الفرق بين هذين الضغطين ليس كبيراً، يمكن استخدام التقريب:

$$(74.5) \quad \mu_0(T, P_2) \approx \mu_0(T, P_1) + (P_2 - P_1) \frac{\partial \mu_0}{\partial P}$$

عند تعويض هذه المعادلة في معادلة 73.5 ينتج:

$$(75.5) \quad (P_2 - P_1) \frac{\partial \mu_0}{\partial P} = \frac{N_B kT}{N_A}$$



الشكل 38.5 : لمنع العملية الأسموزية يجب أن تزيد قيمة الضغط P_2 عن قيمة الضغط P_1 بمقدار يدعى الضغط الأسموزي.

ولإيجاد قيمة $\partial \mu_0 / \partial P$ ، نستخدم الجهد الكيميائي للمادة النقية، وهو عبارة عن طاقة جيبس الحرة / جسيم (G/N) ، وحيث إن $\partial G / \partial P = V$ (عند ثبوت T و N) فإن المشتقة هي:

$$(76.5) \quad \frac{\partial \mu_0}{\partial P} = \frac{V}{N}$$

الحجم لكل جزيء من المذيب النقي، ولكون المحلول مخففاً، فإن الحجم / جسيم للمذيب يكون مساوياً للمذيب النقي. وعليه، يمكن اعتبار V في المعادلة 76.5 تمثل حجم المحلول، و N عدد جزيئات المذيب N_A ، فتصبح المعادلة 75.5 على النحو الآتي:

$$(77.5) \quad (P_2 - P_1) \frac{V}{N_A} = \frac{N_B kT}{N_A}$$

وتكتب المعادلة عادة على الصورة الآتية:

$$(78.5) \quad (P_2 - P_1) = \frac{N_B kT}{V} = \frac{n_B RT}{V}$$

(n_B عدد المولات للمذاب لوحدة الحجم)، ويدعى الفرق في الضغط في هذه المعادلة الضغط الأسموزي (osmotic pressure). وهو الضغط الإضافي في الجانب الذي يحتوي على المحلول، ويمنع العملية الأسموزية. وتدعى المعادلة 76.5 للمحاليل المخففة «صيغة فان هوف (Vans Hoff's formula)» وتنص هذه الصيغة على أن الضغط الأسموزي هو ضغط الغاز المثالي الذي يكون تركيزه مساوياً لتركيز المذاب.

فمثلاً، تحتوي الخلية الحيوية على محلول من الأيونات كالسكر والأحماض الأمينية وأنواع أخرى من الأيونات، وتحتوي الخلية المتناحية على 200 جزيء مقابل كل جزيء آخر، لذلك يُعدّ هذا المحلول محلولاً مخففاً. وحيث إن كتلة مول واحد من الماء 18 g وحجمه 18 cm^3 ؛ لذا فإن عدد المولات للمذاب في داخل الخلية هو:

$$(79.5) \quad \frac{n_B}{V} = \left(\frac{1}{200} \right) \left(\frac{1 \text{ mol}}{18 \text{ cm}^3} \right) \left(\frac{100 \text{ cm}^3}{1 \text{ m}^3} \right)^3 = 278 \text{ mol/m}^3$$

وإذا وضعت الخلية في ماء نقي، فإنها تمتص الماء عن طريق العملية الأسموزية، حتى يزيد الضغط داخلها عن الضغط الخارجي بمقدار قيمة الضغط الأسموزي، وإذا تمت هذه العملية عند درجة حرارة الغرفة،

$$(80.5) \quad (278 \text{ mol/m}^3)(8.3 \text{ J/molK})(300 \text{ K}) = 6.9 \times 10^5 \text{ N/m}^2$$

أي نحو 7 ضغوط جوية، ولا تتحمل الخلية الحيوانية هذا الضغط خلافاً للخلية النباتية التي تُعدّ أكثر صلابة حتى تتحمل هذا المقدار من الضغط.

السؤال 76.5: نسبة ملوحة ماء البحر 3.5%. أي إنه إذا تبخر 1 kg من ماء البحر، فإن المواد الصلبة المتبقية تساوي 35 g، وعند إذابة ملح الطعام في الماء، فإنه يتحول إلى أيونات Cl^- و Na^+ .

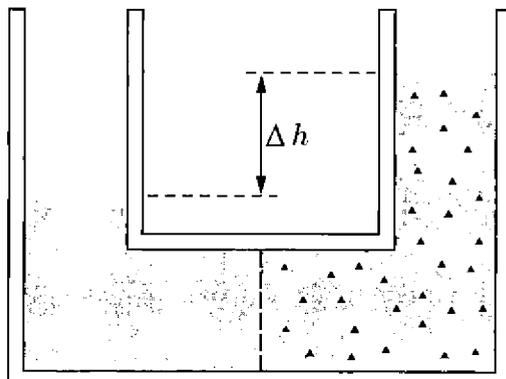
(أ) احسب الفرق في الضغط الأسموزي بين ماء بحر وماء نقي. لسهولة الحل، افترض أن الملح الموجود في مياه البحر هو NaCl .

(ب) إذا تعرض محلول مفصول عن مذيب نقي إلى فرق ضغط أكبر من الضغط الأسموزي، حيث كان هناك غشاء شبه نفاذ بين المحلول النقي والمحلل، فإنه سيحدث نفاذية معكوسة **reverse osmosis**، أي خروج المذيب من المحلول. حيث تستخدم هذه الطريقة في تحلية مياه البحر. احسب أقل شغل يحتاج إليه لتحلية لتر واحد من ماء البحر. ثم ناقش لماذا يكون الشغل الحقيقي أقل من أقل شغل مطلوب لهذه العملية.

السؤال 77.5: تستخدم قياسات الضغط الأسموزي لتحديد الوزن الجزيئي للجزيئات الكبيرة، ويتطلب ذلك أن يكون التركيز المولي صغيراً جداً. وعليه يكون الضغط الأسموزي صغيراً جداً، حيث من الصعب قياسه بدقة. والطريقة المتبعة هي قياس الضغط الأسموزي عند تراكيز مختلفة، ومن ثم رسم العلاقة بين الضغط والتركيز ومد المنحنى إلى التركيز المساوي للصفر. والبيانات الآتية⁽⁵⁷⁾ لبروتين الهيموجلوبين المذاب في الماء عند درجة حرارة 3°C.

التركيز (g/Liter)	Δh (cm)
5.6	2.0
16.6	6.5
32.5	12.8
43.4	17.6
54.0	22.6

Δh فرق الارتفاع في المائع بين المحلول والمذيب النقي (الشكل 39.5). على نحو قدر من هذه البيانات تقريبي الوزن الجزيئي للهيموجلوبين (g/mole).



الشكل 39.5: مخطط للتجربة المستخدمة في قياس الضغط الأسموزي. ينساب المذيب عبر الغشاء من اليسار إلى اليمين، حتى يصبح فرق الارتفاع Δh ، وهو ما يكفي للضغط الأسموزي المطلوب.

(57) البيانات مأخوذة من

H.B. Bull, An Introduction to Physical Biochemistry, second edition (F. A. Davis, Philadelphia, 1971), p.182. The measurements were made by H. Gutfreund.

السؤال 78.5: يمكن أن تكون قيم الضغط الأسموزي كبيرة، وهذا يدفعنا إلى الاستفسار عن صحة التقريب في المعادلة 74.5، وهل μ_0 تكون خطية بوصفها دالة في P ؟ ناقش ذلك بأمثلة واقعية، وهل تتغير مشتقات هذه الدالة تغيرًا كبيرًا، في مدى ضغط كبير؟

نقاط الغليان والتجمد Boiling and Freezing Points

بيننا في الجزء 4.5 أن إضافة الشوائب تؤدي إلى إزاحة نقاط التجمد والغليان، وسنحسب الآن مقدار هذه الإزاحة للمحاليل المخففة. لنفترض أن هناك محلولًا مخففًا عند نقطة غليانه وفي حالة اتزان مع طوره الغازي. (الشكل 40.5) وللسهولة سنفترض أن المادة المذابة لا تتبخر (الملح المذاب في الماء)، وهذا يعني أن الغاز لا يحتوي على أي من جزيئات المذاب، ونحتاج هنا إلى شرط الاتزان للمذيب فقط.

$$(81.5) \quad \mu_{A,liquid}(T, P) = \mu_{A,gas}(T, P)$$

وباستخدام المعادلة 69.5 يمكن كتابة الطرف الأيسر من المعادلة، ويصبح هذا الشرط على النحو الآتي:

$$(82.5) \quad \mu_0(T, P) - \frac{N_B kT}{N_A} = \mu_{gas}(T, P)$$

μ_0 هي الجهد الكيميائي للمذيب النقي.

وكما تم في اشتقاق الضغط الأسموزي، فإن الطريقة هي مد كل دالة μ حول نقطة قريبة من حالة وجود المذيب في وضع اتزان. ولما كانت μ تعتمد على كل من درجة الحرارة والضغط، فإنه يمكننا تثبيت أحد هذه المتغيرات والسماح للمتغير الثاني بالتغير. دعنا أولاً نغير الضغط. افترض أن P_0 هو ضغط البخار للمذيب النقي عند درجة الحرارة T ، فإن:

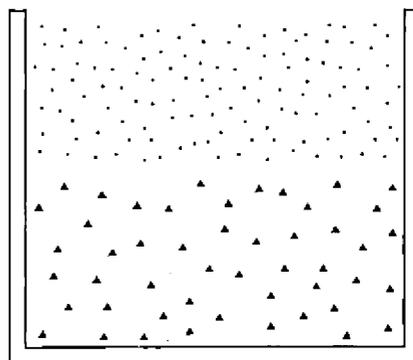
$$(83.5) \quad \mu_0(T, P_0) = \mu_{gas}(T, P_0)$$

وبدلالة الجهد الكيميائي عند P_0 ، تصبح المعادلة 82.5:

$$(84.5) \quad \mu_0(T, P) + (P - P_0) \frac{\partial \mu_0}{\partial P} - \frac{N_B kT}{N_A} = \mu_{gas}(T, P_0) + (P - P_0) \frac{\partial \mu_{gas}}{\partial P}$$

بحذف الحد الأول من كل طرف باستخدام المعادلة 83.5، وكل حد من $\partial \mu_0 / \partial P$ يمثل الحجم/الجسيم لهذا الطور؛ لذا

الشكل 40.5: يقلل وجود المذاب من قابلية المذيب للتبخر.



$$(85.5) \quad (P - P_0) \left(\frac{V}{N} \right)_{liq} - \frac{N_B kT}{N_A} = (P - P_0) \left(\frac{V}{N} \right)_{gas}$$

فإن الحجم/ الجسيم هو kT / P_0 ، في حين أن الحجم/ الجسيم في السائل يمكن إهماله؛ لذا تكتب المعادلة (85.5) على الصورة: في الطور الغازي

$$(86.5) \quad \frac{P}{P_0} = 1 - \frac{N_B}{N_A} \quad \text{أو} \quad P - P_0 = -\frac{N_B}{N_A} P_0$$

أي إن ضغط البخار قد انخفض بمقدار يساوي النسبة بين عدد جزيئات المذاب إلى عدد جزيئات المذيب. وتدعى هذه النتيجة قانون راؤول (Raoult's law)، والسبب في ذلك أن إضافة المذاب يقلل من عدد جزيئات المذيب على سطح السائل؛ لذا تقل إمكانية تركها على سطح السائل. وبالمثل يمكن تثبيت الضغط مع تغير درجة الحرارة. ولحساب الإزاحة في نقطة الغليان نحتاج إلى أن نحافظ على حالة الاتزان بوجود المذاب. إذا كانت T_0 درجة حرارة الغليان للمذيب النقي عند ضغط P ، فإن:

$$(87.5) \quad \mu_0(T_0, P) = \mu_{gas}(T_0, P)$$

وبدلالة الجهود الكيميائية عند T_0 تصبح المعادلة 82.5 على الصورة:

$$(88.5) \quad \mu_0(T_0, P) + (T - T_0) \frac{\partial \mu_0}{\partial T} - \frac{N_B kT}{N_A} = \mu_{gas}(T_0, P) + (T - T_0) \frac{\partial \mu_{gas}}{\partial T}$$

الحد الأول من كل طرف يحذف من المعادلة، والحد $\partial \mu / \partial T$ عبارة عن - الإنتروبي/ جسيم لكل طور (لأن $\partial G / \partial T = -S$) وهكذا:

$$(89.5) \quad -(T - T_0) \left(\frac{S}{N} \right)_{liq} - \frac{N_B kT}{N_A} = -(T - T_0) \left(\frac{S}{N} \right)_{gas}$$

ولما كان الفرق في الإنتروبي بين الغاز والسائل هو L / L_0 ، و L هي الحرارة الكامنة للتبخر، لذلك فإن الإزاحة في درجة الحرارة هي:

$$(90.5) \quad T - T_0 = \frac{N_B kT_0^2}{L} = \frac{n_B RT_0^2}{L}$$

تم تقريب $T \approx T_0$ في الطرف الأيمن من المعادلة.

فمثلاً: حساب درجة غليان ماء البحر المحتوي على 3.5% ملح طعام NaCl (مع إهمال الأملاح الأخرى)، افترض أن العملية أجريت على 1 kg من ماء البحر الذي يحتوي على 35g من ملح الطعام NaCl، وأن الحرارة الكامنة للتبخر تساوي $L = 2260 \text{ kJ}$ ، ومعدل الكتلة الذرية للكlor والصوديوم 29. لذا فإن عدد الحولات المذابة تساوي $1.2 = 35 / 29$ ، وعليه تكون الإزاحة في درجة حرارة الغليان لماء البحر بالنسبة إلى الماء النقي هي:

$$(91.5) \quad T - T_0 = \frac{(1.2 \text{ mol})(8.3 \text{ J / mol.K})(373 \text{ K})^2}{2260 \text{ kJ}} = 0.6 \text{ K}$$

ولحساب الإزاحة في ضغط البخار عند درجة حرارة معينة، نحتاج إلى معرفة عدد المولات في كل كيلوجرام من الماء، وهي 1000/18 وتساوي 56 مولاً. وبتطبيق قانون راؤول، فإن:

$$(92.5) \quad \frac{\Delta P}{P_0} = -\frac{1.2 \text{ mol}}{56 \text{ mol}} = -0.022$$

ولكون هذا الفرق صغيراً جداً؛ لذا فإن ماء البحر يتبخر بسهولة كالماء العذب. أما للمحاليل غير المخففة، فإن الإزاحة في درجة الحرارة تكون كبيرة.

يمكن حساب الإزاحة في درجة التجمد في المحاليل المخففة بالطريقة نفسها التي تم بها اشتقاق المعادلة 90.5. وعادة ما تكون الإزاحة أكبر من تلك في حالة الغليان، حيث إن الحرارة الكامنة لحالة التجمد تكون أصغر منها لحالة الغليان (السؤال 81.5). وتدعى الإزاحات في ضغط البخار، ودرجة الغليان، ودرجة التجمد، إضافة إلى الضغط الأسموزي الخواص الموحدة للسوائل المخففة (colligative properties)، وتعتمد جميعها على كمية المذاب، وليس على نوعه.

السؤال 79.5: عند إضافة ملعقة من الملح على ماء يغلي في قدر، هل يحدث ذلك تأثيراً ملحوظاً في درجة غليانه؟ دعم إجابتك بتقديرات عددية.

السؤال 80.5: استخدم علاقة كلاوسيوس - كلايرون لاشتقاق المعادلة 90.5 وبصورة مباشرة من قانون راؤول؟ اشرح خطوات الاشتقاق.

السؤال 81.5: اشتق معادلة مشابهة للمعادلة 90.5، لإزاحة درجة حرارة التجمد لمحلول مخفف. وافترض أن طور الجامد عبارة عن مذيب نقي، فستجد أن الإزاحة سالبة، ودرجة حرارة التجمد للمحلول أقل من درجة تجمد المذيب النقي، اشرح لماذا يجب أن تكون الإزاحة سالبة في هذه الحالة؟

السؤال 82.5: استخدم نتيجة السؤال السابق لتحسب درجة تجمد ماء البحر.

6.5 الاتزان الكيميائي Chemical Equilibrium

إحدى الحقائق المتعلقة بالتفاعلات الكيميائية أنها نادراً ما تكون كاملة. فمثلاً يتفكك الماء إلى H^+ و OH^-



وتحت الشروط العادية، فإن هذا التفاعل يميل بقوة إلى اليسار. وعند الاتزان، فإن كوباً من الماء يحتوي على نحو 500 مليون جزيء من الماء. ونعتقد بداهة أن جزيئات الماء أكثر استقراراً من الأيونات H^+ و OH^- . ولا يمثل ذلك الحقيقة، فهناك ملايين من هذه الأيونات في كوب الماء. ولفهم سبب وجود أيونات غير

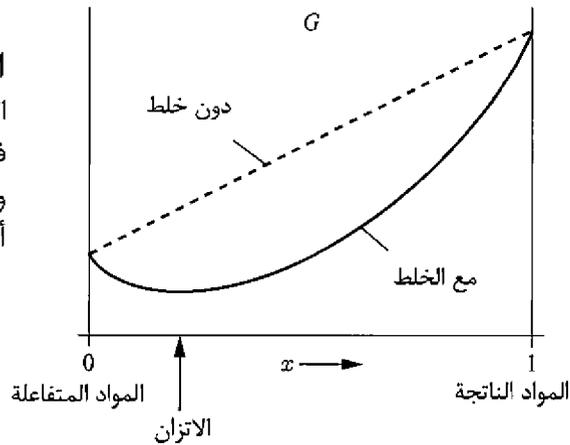
مستقرة حتى في حالة الأتزان لا بد من فهم طبيعة اصطدامات الجزيئات على المستوى المجهرى. تصطدم الجزيئات ببعضها بقوة عند درجة حرارة الغرفة، وقد تكون بعض هذه الاصطدامات من القوة، بحيث تكون قادرة على تفكيك جزيء الماء إلى أيونين، وتميل الأيونات إلى الابتعاد عن بعضها، حتى تجد الفرصة ليتحد أيون H^+ مع OH^- . أما في محلول شديد التخفيف، وفي حالات نادرة يمكن الوصول إلى وضع أتزان بين الأيونات المتفككة من جزيء الماء والمتحدة لتكوين جزيء الماء. ويمكن فهم الأتزان بدلالة طاقة جيبس الحرة. فعند درجة حرارة الغرفة والضغط الجوي، فإن تركيز كل نوع (جزيئات الماء والأيونات) عند الأتزان يُحدد بالشرط المتعلق بأن طاقة جيبس الحرة يجب أن تكون أقل ما يمكن.

$$(94.5) \quad G = U - TS + PV$$

قد نتوقع أن طاقة جيبس الحرة تكون أقل ما يمكن إذا كان الكوب يحتوي على جزيئات الماء فقط. وبالفعل، فإن الكوب المملوء بالماء (جزيئات الماء) له طاقة جيبس الحرة أقل من الكوب نفسه إذا كان مملوءاً بأيونات H^+ و OH^- . وعند تفكك عدد قليل من جزيئات الماء يمكن أن يخفض من طاقة جيبس؛ لأن الإنتروبي في هذه الحالة تزداد ازدياداً كبيراً. وعند درجات حرارة مرتفعة، فإن الإنتروبي تكون مساهمتها أكبر في G ؛ لذا تتكون أيونات أكثر.

يمكن رسم منحنى لطاقة جيبس الحرة بوصفه دالة في الجزء المتفكك من جزيئات الماء (x). وإذا لم يكن هناك أي من جزيئات الماء قد تفكك إلى أيونات، فإن $x = 0$ وعند $x = 1$ ، وهذا يعني أن جزيئات الماء جميعها قد تفككت إلى H^+ و OH^- . إذا حافظنا على الأيونات منفصلة عن جزيئات الماء غير المفككة، فإن العلاقة بين G و x تكون خطاً مستقيماً بميل موجب كبير (الشكل 41.5). وعندما تكون الأيونات مختلطة بالماء (الحالة الواقعية) فإن تأثير الإنتروبي هو إضافة حد يمثل بتقعر المنحنى إلى أعلى (راجع الجزء 4.5)، ومشتقة هذا الحد تكون لا نهائية عند طرفي المنحنى $x = 0$ و $x = 1$. ومهما يكن الفرق في طاقة المواد المتفاعلة أو الناتجة تكون، فإن نقطة الأتزان - أقل قيمة لـ G .

الشكل 41.5: إذا كانت المواد المتفاعلة والناتجة منفصلة عن بعضها، فإن الطاقة الحرة تكون خطاً مستقيماً، وإذا اختلط بعضها ببعض، فإن لـ G أقل قيمة تقع بين $x = 0$ و $x = 1$



وتقع على مسافة قريبة في اتجاه الداخل من النقاط النهائية (حد الناحية العملية تكون قريبة كجزء واحد من عدد أفوجادرو، وعندما فإن التفاعل يكون تامًا). وعليه، يمكن وصف نقطة الاتزان، بأنها الحالة التي يكون فيها الميل لمنحنى طاقة جيبس الحرة يساوي صفرًا. وهذا يعني أنه إذا تفكك جزيء آخر من الماء، فإن ذلك لا يحدث تغيراً في G .

$$(95.5) \quad 0 = dG = \sum_i \mu_i dN_i$$

في هذه المعادلة استخدم المتطابقة الـثرموديناميكية مع افتراض ثبوت كل من درجة الحرارة والضغط، والمجموع يشمل كلاً من جزيئات الماء والأيونات H^+ و OH^- . والتغير في N_i لا يُعدّ تغيراً غير معتمد، حيث إن الزيادة في أيون واحد من H^+ يرافقه زيادة في أيون من OH^- ، ولكن جزيئات الماء تنقص بجزيء واحد فقط، وإحدى مجموعات التغير الممكنة هي:

$$(96.5) \quad dN_{H_2O} = -1, \quad dN_{H^+} = 1, \quad dN_{OH^-} = 1$$

عند تعويض هذه الأرقام في المعادلة 95.5 ينتج:

$$(97.5) \quad \mu_{H_2O} = \mu_{H^+} + \mu_{OH^-}$$

يجب أن يتم ذلك عند الاتزان، حيث إن الجهد الكيميائي هو دالة في تركيز هذه الأنواع (التركيز العالي له جهد كيميائي عالٍ) وحدّد هذا الشرط التراكيز المختلفة عند الاتزان. وقبل تعميم هذه النتيجة على التفاعلات الكيميائية، دعنا نشرح مثلاً آخر هو تفاعل النيتروجين والهيدروجين لإنتاج الأمونيا.



يكون التفاعل في حالة اتزان عندما يكون $\sum_i \mu_i dN_i = 0$ ، وإحدى المجموعات المحتملة لـ dN 's هي:

$$(99.5) \quad dN_{N_2} = -1, \quad dN_{H_2} = -3, \quad dN_{NH_3} = +2$$

ويكون شرط الاتزان:

$$(100.5) \quad \mu_{N_2} + 3\mu_{H_2} = 2\mu_{NH_3}$$

نستخلص من ذلك ما يأتي: يكون شرط التفاعل الكيميائي هو معادلة التفاعل نفسها. ونستبدل بأسماء العناصر المتفاعلة جهودها الكيميائية، وبإشارة \leftrightarrow إشارة = ويمكن كتابة ذلك على صورة تعبير رياضي، فإذا كانت X_i هي الاسم الكيميائي للعنصر المتفاعل، و ν_i المعامل المضروب في كل عنصر في المعادلة الكيميائية رقم 2 ورقم 3 في المعادلة 98.5، فإن الشكل العام للمعادلة الكيميائية يمكن كتابته على الصورة:

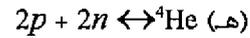
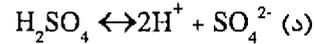
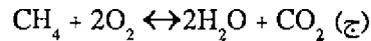
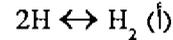
$$(101.5) \quad \nu_1 X_1 + \nu_2 X_2 + \dots \leftrightarrow \nu_3 X_3 + \nu_4 X_4 + \dots$$

وعندما يُستبدل بأسماء العناصر جهودها الكيميائية، يُكتب شرط الاتزان:

$$(102.5) \quad \nu_1\mu_1 + \nu_2\mu_2 + \dots = \nu_3\mu_3 + \nu_4\mu_4 + \dots$$

والخطوة الآتية لفهم الاتزان الكيميائي هي كتابة الجهد الكيميائي لكل عنصر في معادلة التفاعل الكيميائي بدلالة تركيزه. وتعامل كل من المواد النقية، المذيب، والمذاب بطريقة مختلفة. وستشرح هنا أمثلة مختلفة لتوضيح حساب الجهود الكيميائية لتفاعلات مختلفة.

السؤال 83.5: اكتب شرط الاتزان لكل من التفاعلات الآتية:



Nitrogen Fixation

تثبيت النيتروجين

يسعى تفاعل N_2 و H_2 ليكوّنا الأمونيا (المعادلة 98.5) بتثبيت النيتروجين، ولهذا التفاعل أهمية كبيرة؛ لأن ناتج هذا التفاعل تستخدمه النباتات لإنتاج الأحماض الأمينية وجزيئات مهمة أخرى. وقد أعطي شرط الاتزان لهذا التفاعل في المعادلة 100.5، وإذا افترض أن كل عنصر في هذا التفاعل يتصرف تصرف غاز مثالي وباستخدام المعادلة 40.5، نحصل على:

$$(103.5) \quad \mu_{\text{N}_2}^\circ + kT \ln\left(\frac{P_{\text{N}_2}}{P^\circ}\right) + 3\mu_{\text{H}_2}^\circ + 3kT \ln\left(\frac{P_{\text{H}_2}}{P^\circ}\right) = 2\mu_{\text{NH}_3}^\circ + 2kT \ln\left(\frac{P_{\text{NH}_3}}{P^\circ}\right)$$

μ° الجهد الكيميائي لكل عنصر تحت الشروط القياسية (درجة حرارة الغرفة والضغط الجوي) عند ضغط بخار P° (يؤخذ عادة $P^\circ = 1 \text{ bar}$).

وتكتب المعادلة 103.5 على الصورة الآتية بوضع الحدود المحتوية على m في الطرف الأيمن من المعادلة.

$$(104.5) \quad kT \ln\left(\frac{P_{\text{N}_2}}{P^\circ}\right) + 3kT \ln\left(\frac{P_{\text{H}_2}}{P^\circ}\right) - 2kT \ln\left(\frac{P_{\text{NH}_3}}{P^\circ}\right) = 2\mu_{\text{NH}_3}^\circ - \mu_{\text{N}_2}^\circ - 3\mu_{\text{H}_2}^\circ$$

عند ضرب طرفي المعادلة في عدد أفوجادرو، يكون الطرف الأيمن من المعادلة هو طاقة جيبس الحرة ΔG° وتمثل التغير الافتراضي في G عند تفاعل مول واحد من N_2 النقي مع ثلاثة مولات من H_2 النقي ليكوّنا مولين من الأمونيا النقية عند 1 bar . ويمكن إيجاد ΔG° مباشرة من الجداول المرجعية في كتب الفيزياء الحرارية والكيمياء. ويمكن جمع اللوغاريتمات في الطرف الأيسر من المعادلة في لوغاريتم واحد، فتكون النتيجة:

$$(105.5) \quad RT \ln \left(\frac{P_{N_2} P_{H_2}^3}{P_{NH_3}^2 (P^\circ)^2} \right) = \Delta G^\circ$$

أو بترتيب آخر:

$$(106.5) \quad \frac{P_{NH_3}^2 (P^\circ)^2}{P_{N_2} P_{H_2}^3} = e^{-\Delta G^\circ / RT}$$

وتدعى القيمة في الطرف الأيمن من هذه المعادلة ثابت الاتزان K ، أي إن:

$$(107.5) \quad K \equiv e^{-\Delta G^\circ / RT}$$

وهو دالة في درجة الحرارة (من خلال ΔG° ودرجة الحرارة T) ولكنه لا يعتمد على كمية الغاز، وعادة ما تُحسب K مرة واحدة عند درجة حرارة معينة، وتكتب على الصورة:

$$(108.5) \quad \frac{P_{NH_3}^2 (P^\circ)^2}{P_{N_2} P_{H_2}^3} = K$$

وتدعى هذه المعادلة قانون الفعل الكتلي **Law of Mass Action**.

تعطي المعادلة 108.5 فكرة جيدة عن التفاعل، حتى عند عدم معرفتنا بقيمة K ، فإذا كان التفاعل في حالة اتزان، فعند إضافة النيتروجين أو الهيدروجين إلى النظام، ستتفاعل العناصر المضافة لتكوين الأمونيا للمحافظة على حالة الاتزان، وإذا ضعف الضغط الجزئي لكل من النيتروجين والهيدروجين، فإن الضغط الجزئي للأمونيا تزيد قيمته بأربع مرات ليحافظ على الاتزان. ومبدأ شاتلر (**Le Chatelier's principle**) يحدد تجاوب النظام مع أي متغيرات ليبقى في حالة الاتزان، والمبدأ هو «عندما يحدث اضطراب في نظام متزن، يستجيب النظام بتعديلات جزيئية ليحافظ على حالة الاتزان».

فمثلاً عند زيادة الضغط الكلي، تتفاعل كمية العدد الكلي من الجزيئات، وعليه ينخفض الضغط الكلي، ويبقى النظام متزناً. ولتوضيح ذلك بطريقة عديدة، لا بد من معرفة قيمة K للتفاعل التي يمكن إيجادها من الجداول أو حسابها من ΔG° باستخدام المعادلة 107.5. فمثلاً لإنتاج 2 مول من الأمونيا عند درجة حرارة 298 K، فإن قيمة ΔG° تساوي -32.9 kJ، وعليه يكون ثابت الاتزان K عند درجة حرارة الغرفة،

$$(109.5) \quad K = \exp \left(\frac{+32,900 \text{ J}}{(8.31 \text{ J / K})(298 \text{ K})} \right) = 5.9 \times 10^5$$

ويعني ذلك أن التفاعل يميل بقوة إلى اليمين، أي إنتاج الأمونيا من تفاعل النيتروجين والهيدروجين. وتصبح قيمة K أقل عند درجات حرارة مرتفعة (السؤال 86.5). ولا تُنتج الأمونيا صناعياً دون استخدام

محفز (catalyst) كيميائي، حيث إن التفاعل يكون بطيئاً عند درجات حرارة أقل من 700°C . وباستخدام أفضل أنواع المحفزات، فإنه لا يمكن إنتاج الأمونيا بمعدل جيد من الناحية الصناعية عند درجة حرارة أقل من 500°C ، ويكون ثابت التناسب عند هذه الدرجة 6.9×10^{-5} . وتستخدم مجموعة من المحفزات لزيادة سرعة التفاعل مثل الحديد - الموليبدنوم عند درجة حرارة 500°C وضغط 400 ضغط جوي، حيث طورت هذه التقنية لإنتاج الأمونيا على نطاق تجاري في بداية القرن العشرين من قبل الكيميائي الألماني فرتز - هابر (Fritz-Haber)، وقد مثلت هذه التقنية ثورة في إنتاج الأسمدة، ولسوء الحظ في صناعة المتفجرات.

السؤال 84.5: إذا سخن خليط يتكون من جزء من النيتروجين وثلاثة أجزاء من الهيدروجين بوجود محفز مناسب إلى درجة حرارة 500°C ، فما الجزء من النيتروجين (ذرة - لذرة)، إذا كان الضغط النهائي 400 atm؟ ثابت الاتزان عند 500°C يساوي 6.9×10^{-5} .

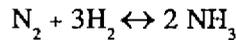
السؤال 85.5: اشتق معادلة فان - هوفت Van't Hoft

$$\frac{d \ln K}{dT} = \frac{\Delta H^{\circ}}{RT^2}$$

تعطي هذه المعادلة اعتماد ثابت الاتزان على درجة الحرارة ΔH° التغير في الأنتلبي للتفاعل تحت الشروط القياسية (1 bar للغاز). لاحظ أن قيمة ΔH° موجبة (يمتص التفاعل حرارة)، وهكذا، فإن درجة الحرارة العالية تجعل التفاعل يميل إلى الاتجاه اليمين. وإذا أهمل اعتماد ΔH° على درجة الحرارة، فأثبت أن حل معادلة فلن - هوف (Van Hoff, s Equation) ⁽⁸⁸⁾ يعطي المعادلة الآتية:

$$\ln K(T_2) - \ln K(T_1) = \frac{\Delta H^{\circ}}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)$$

السؤال 86.5: استخدم نتيجة السؤال السابق لتقدير ثابت الاتزان للتفاعل:



عند درجة حرارة 500°C ، ثم قارن إجابتك بالقيم المعطاة.

(5E) لا علاقة لمعادلة فان هوف بصيغة فان هوف للضغط الأسموزي، فالعالم هو نفسه، ولكن هناك اختلاف في المبدأ التيزيائي.

تفكك الماء Dissociation of Water

المثال الثاني لثابت الاتزان هو تفكك جزيئات الماء إلى أيونات H^+ و OH^- ، حيث إن:



وعند الاتزان، فإن الجهود الكيميائية لهذا التفاعل هي:

$$(111.5) \quad \mu_{H_2O} = \mu_{H^+} + \mu_{OH^-}$$

إذا افترض أن المحلول مخفف (يُعد ذلك صحيحاً عند الشروط القياسية من درجة الحرارة والضغط). أعطيت الجهود الكيميائية في المعادلة 69.5 (للماء) والمعادلة 72.5 (للأيونات H^+ و OH^-) وأن μ_{H_2O} أيضاً تكون مساويةً للجهود الكيميائية للماء النقي تقريباً.

حيث يمكن إهمال الفرق بين المحلول المخفف (المحتوي على H^+ و OH^-) والجهود الكيميائية للماء النقي. لذا يمكن كتابة شرط الاتزان:

$$(112.5) \quad \mu_{H_2O}^{\circ} = \mu_{H^+}^{\circ} + kT \ln m_{H^+} + \mu_{OH^-}^{\circ} + kT \ln m_{OH^-}$$

حيث إن μ° الجهود الكيميائية تحت الشروط القياسية - سائل نقي لـ H_2O ، تركيز أيونات المذيب مول / كيلوجرام. m° عبارة عن المولية التي تقاس بوحدات مول واحد من المذاب لكل كيلوجرام من المذيب يمكن كتابة المعادلة 112.5، بوضع الحدود التي تحتوي على m في الطرف الأيمن، والمحتوية على اللوغاريتم في الطرف الأيسر وضرب المعادلة في عدد أفوجادرو، تكون النتيجة:

$$(113.5) \quad RT \ln(m_{H^+} m_{OH^-}) = -N_A (\mu_{H^+}^{\circ} + \mu_{OH^-}^{\circ} - \mu_{H_2O}^{\circ}) = -\Delta G^{\circ}$$

حيث إن ΔG° هو التغير في G تحت الشروط القياسية التي يمكن إيجادها من الجداول، وتكتب المعادلة 113.5 على الصورة:

$$(114.5) \quad m_{H^+} m_{OH^-} = e^{-\Delta G^{\circ} / RT}$$

وهو شرط الاتزان لمولية الأيونات. وعند مقارنة شرط الاتزان لهذا المثال بالمثال السابق المعادلة 106.5، نجد أن ثابت الاتزان في الحالتين (الطرف الأيمن من المعادلات) هو:

$$(115.5) \quad K = e^{-\Delta G^{\circ} / RT}$$

وحيث أعطي ثابت الاتزان في الحالتين بالمعادلة الأسية للتغير القياسي في طاقة جيبس الحرة، ولكن هناك اختلاف في الشروط القياسية بين الحالتين: سائل نقي للمذيب و 11 molal للمذاب بدلاً من 1 bar ضغط جزئي للغازات، ويحتوي أيضاً الطرف الأيسر من المعادلة 114.5 الفرق في المولية بدلاً من الفرق في الضغوط الجزئية في المثال السابق. ولا يظهر أيضاً تركيز جزيئات H_2O في المعادلة 114.5، حيث هناك كمية كبيرة للمذيب في المحلول المخفف (هذا الشرط يكون صحيحاً للسائل النقي أو الجامد الذي يتم التفاعل عند سطحه فقط).

الفرق النهائي بين تفاعلات الغازات المثالية وتفاعلات المحاليل المخففة، هو اعتماد ثابت الاتزان على الضغط الكلي، وقد يكون هذا الاعتماد مهملاً من الناحية العملية ما عدا تحت الضغوط العالية جداً (الحالات الجيولوجية كما في السؤال 88.5).

فمثلاً لحساب ثابت الاتزان، فإن قيمة ΔG° لتفكك مول واحد من الماء عند درجة حرارة الغرفة والضغط الجوي هي 79.9 kJ، وعليه، فإن ثابت الاتزان في هذه الحالة هو:

$$(116.5) \quad K = \exp\left(\frac{97,900\text{J}}{(8.31\text{J/K})(298\text{K})}\right) = 1.0 \times 10^{-14}$$

وإذا كان مصدر H^+ و OH^- هو تفكك جزيئات الماء يجب أن تكون وفرتهما في المحلول متساوية.

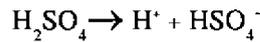
$$(117.5) \quad m_{\text{H}^+} = m_{\text{OH}^-} = 1.0 \times 10^{-7}$$

ويدعى الرقم 7 في هذه النتيجة **pH** للماء النقي. وعلى نحوٍ أعم يعرف pH بأنه سالب اللوغاريتم للأساس 10 لمولية الأيونات H^+

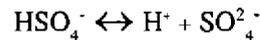
$$(118.5) \quad \text{pH} \equiv -\log_{10} m_{\text{H}^+}$$

ويمكن أن تتغير قيمة pH إذا أذيت مادة أخرى في الماء. وإذا كانت قيمة pH أقل من 7 فإن ذلك يشير إلى الزيادة في تركيز أيونات الهيدروجين H^+ ، وعندها يعرف المحلول «المحلول الحمضي»، وإذا كانت قيمة pH أكبر من 7 فيدعى المحلول القاعدي.

السؤال 87.5: يتفكك حمض الكبريتيك H_2SO_4 إلى أيونات H^+ و HSO_4^-



حيث تفكك الأيونات سلفات الهيدروجين HSO_4^- إلى الأيونات H^+ و SO_4^{2-} .



ثابت الاتزان لهذه التفاعلات في محلول سائل عند درجة حرارة الغرفة هي 10^2 و $10^{-1.9}$ بالترتيب، (يفضل في حالة تفكك الحمض التعامل مع K بدلاً من ΔG° ، ويدعى سالب اللوغاريتم العشري لثابت الاتزان لمثل هذا التفاعل **pK**؛ لذا فإن **pK** للتفاعل الأول = 2- وللتفاعل الثاني = 1.9.

(أ) ناقش: يميل التفاعل الأول بقوة إلى اليمين، ويمكن اعتباره أنه تم بصورة كاملة إذا عُدَّ المحلول مخففاً. وعند أي قيمة لـ pH يكون هناك جزء من حمض الكبريتيك غير متفكك.

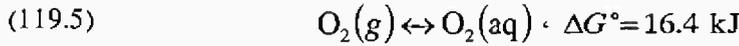
(ب) يكون تركيز السلفات في ماء المطر على صورة SO_4^{2-} . احسب pH لماء المطر لهذه المسألة.

(ج) عند أي pH يكون شبه تركيز SO_4^{2-} متساوية.

السؤال 88.5: عرِّب عن $\partial(\Delta G^\circ)/\partial P$ بدلالة حجوم المحاليل للمواد المتفاعلة والنتيجة لتفاعل المذاب المخفف، وعرِّب رقمياً لتثبت أن زيادة الضغط بمقدار 1 atm (ضغط جوي واحد) له تأثير مهم في ثابت الاتزان.

ذوبان الأكسجين في الماء Oxygen Dissolving in Water

إن ذوبان الأكسجين في الماء لا يُعدّ تفاعلاً كيميائياً (الشكل 42.5) ولكن يمكن استخدام المبادئ نفسها التي استخدمت في هذا الجزء لإيجاد كمية الأكسجين المذابة في الماء، حيث إن:



g تشير إلى غاز، و aq تشير إلى السائل (المذاب في السائل). وقيمة ΔG° هي لكل مول من الأكسجين مذاب في 1 kg من الماء تحت ضغط 1 bar (لتعطي مولية للمحلول = 1) عند درجة حرارة الغرفة 298 K. وعند اتزان الأكسجين المذاب مع الأكسجين في الغاز المجاور، تكون جهودهما الكيميائية متساوية:

$$(120.5) \quad \mu_{gas} = \mu_{solute}$$

يمكن كتابة الجهدين الكيميائيين بدلالة قيم الحالات القياسية وتراكيزها المناظرة باستخدام المعادلة 40.5 لـ μ_{gas} والمعادلة 72.5 لـ μ_{solute} فإن:

$$(121.5) \quad \mu_{gas}^\circ + kT \ln(P/P^\circ) = \mu_{solute}^\circ + kT \ln m$$

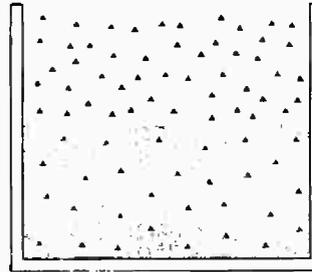
حيث إن P الضغط الجزئي لـ O_2 بوصفه غازاً، و $P^\circ = 1 \text{ bar}$. عند وضع الحدود التي تحتوي على m في الطرف الأيسر من المعادلة والحدود التي تحتوي على لوغاريتم في الطرف الأيمن والضرب في عدد أفوجادرو ينتج:

$$(122.5) \quad RT \ln \left(\frac{P/P^\circ}{m} \right) = N_A (\mu_{solute}^\circ - \mu_{gas}^\circ) = \Delta G^\circ$$

أو على نحو ما هو مبين في الشكل أدناه:

$$(123.5) \quad \frac{m}{P/P^\circ} = e^{-\Delta G^\circ / RT}$$

الشكل 42.5: ذوبان غاز في سائل، (الأكسجين في الماء)، يمكن معاملته على أنه تفاعل كيميائي بثابت اتزان محدد.



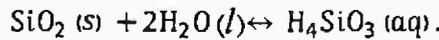
المعادلة 123.5 تشير إلى أن النسبة بين الغاز الذائب في الماء إلى الغاز في الهواء المحيط بالسائل نسبة ثابتة. وعند درجة حرارة وضغط محدد تعرف هذه المعادلة بقانون هنري (Henry's Law). ويكون اعتماد ΔG° على الضغط مهملاً إلا إذا كان ضغطاً عالياً جداً. ويدعى الثابت في طرف المعادلة الأيمن بثابت هنري، حيث إن مثل هذا الثابت يعطى في المراجع بطرق مختلفة - مقلوب الثابت، أو بدلالة عدد المولات بدلاً من المولية. الطرف الأيمن من المعادلة 123.5 لأكسجين مذاب في الماء عند درجة حرارة الغرفة هو:

$$(124.5) \quad \exp\left(-\frac{16,400 \text{ J}}{(8.31 \text{ J/K})(298 \text{ K})}\right) = 0.00133 = \frac{1}{750}$$

ويعني ذلك أنه إذا كان الضغط الجزئي للأكسجين = 1 bar، فإن نحو 1/750 مول من الأكسجين يذوب في 1 Kg من الماء. وإذا علمنا أن الضغط الجزئي للأكسجين عند سطح البحر نحو 1/5 هذا المقدار، فهذا يعني أن كل لتر من الماء يحتوي على ما يعادل 7 cm³ من الأكسجين النقي (إذا كان غازاً عند ضغط جوي واحد) وهذه الكمية المذابة من الأكسجين في مياه البحار كافية لتنفس الأسماك.

السؤال 89.5: التغيير القياسي في الأنثليبي عند ذوبان مول واحد من الأكسجين في الماء عند درجة حرارة 25° C هو 11.7 kJ - . استخدم هذه القيمة ومعادلة فان - هوف (السؤال 85.5)، واحسب ثابت الاتزان (قانون هنري) للأكسجين المذاب في الماء عند درجتي حرارة 0° C و 100° C، علق على النتائج باختصار.

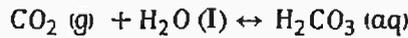
السؤال 90.5: عندما يذوب الكوارتز في الماء، يتحد بجزيئات الماء بالتفاعل الآتي:



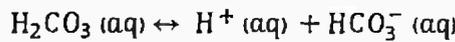
(أ) باستخدام البيانات في نهاية الكتاب، احسب كمية السليكا التي تذوب في الماء عند الاتزان مع الكوارتز الصلب عند 25° C.

(ب) استخدم معادلة فان - هوف (السؤال 85.5)، واحسب مقدار السليكا التي تذوب في الماء عند الاتزان مع الكوارتز الصلب عند درجة حرارة 100° C.

السؤال 91.5: يذوب ثاني أكسيد الكربون في الماء مكوناً حمض الكربونيك طبقاً للتفاعل:



ومن ثم يتفكك إلى أيونات الهيدروجين H⁺ والبيكربونات HCO₃⁻



(الجدول في نهاية الكتاب تعطي البيانات الترموديناميكية لهذه التفاعلات). لو افترض وجود جسم مائي (قطرة من المطر) في اتزان مع محيطها عند سطح البحر، وكان الضغط الجزئي لثاني أكسيد الكربون 3.4 × 10⁻⁴. فاحسب المولية (molality) لحمض الكربونيك وأيونات البيكربونات في الماء، ثم احسب pH للمحلول (لاحظ أن الترسبات الطبيعية تكون حمضية).

تأيين الهيدروجين Ionization of Hydrogen

وسنشرح مثلاً آخر للاتزان الكيميائي هو تأيين الهيدروجين إلى بروتون وإلكترون.



حيث يحدث هذا التفاعل في النجوم، كالشمس مثلاً. ويمكن حساب ثابت الاتزان لهذا التفاعل من المبادئ الأساسية، حيث يمكن كتابة شرط الاتزان للضغوط الجزئية على الصورة:

$$(126.5) \quad kT \ln \left(\frac{P_H P^\circ}{P_p P_e} \right) = \mu_p^\circ + \mu_e^\circ + \mu_H^\circ$$

μ° هي الجهد الكيميائي عند ضغط 1 bar. ويمكن اعتبار أي من مكونات هذا التفاعل غازاً مثالياً أحادي الذرة دون أن يكون له تركيب. وقد اشتقت صيغة m في الجزء 5.3:

$$(127.5) \quad \mu = -kT \ln \left[\frac{N}{V} \left(\frac{2\pi mkT}{h^2} \right)^{3/2} \right] = -kT \ln \left[\frac{kT}{P} \left(\frac{2\pi mkT}{h^2} \right)^{3/2} \right]$$

(m كتلة الجسيم، وليس المولية). وتتضمن هذه الصيغة طاقة الحركة فقط، حيث أخذت نقطة الصفر للطاقة عندما تكون الجسيمات في حالة السكون. ولحساب الفرق في μ° s فإننا نحتاج إلى طاقة التأيين $I = 13.6 \text{ eV}$ اللازمة لجعل التفاعل يسير في الاتجاه اليمين، أي لتحويل H إلى $p+e$ حتى لم تكن هناك طاقة حرارية، وسيتم ذلك بطرح I من μ_H :

$$(128.5) \quad \mu_H^\circ = -kT \ln \left[\frac{kT}{P^\circ} \left(\frac{2\pi m_H kT}{h^2} \right)^{3/2} \right] - I$$

ولكن p و e تكونان المعادلات لـ μ° متشابه، ولكن دون الكتل μ° s ودون $-I$. وعند تعويض المعادلات الثلاث (لكل من e ، H) في المعادلة 126.5، وافترض أن $m_p \approx m_H$ ، والقسمة على $-kT$ نحصل على:

$$(129.5) \quad -\ln \left(\frac{P_H P^\circ}{P_p P_e} \right) = \ln \left[\frac{kT}{P^\circ} \left(\frac{2\pi m_e kT}{h^2} \right)^{3/2} \right] - \frac{I}{kT}$$

وبطريقة جبرية سهلة يمكن كتابة هذه المعادلة:

$$(130.5) \quad \frac{P_p}{P_H} = \frac{kT}{P_e} \left(\frac{2\pi m_e kT}{h^2} \right)^{3/2} e^{-I/kT}$$

وتدعى هذه المعادلة: معادلة ساها (**Saha equation**)، حيث تعطي نسبة مقدار الهيدروجين المؤين (بروتون) إلى مقدار الهيدروجين غير المتأين بوصفها دالة في درجة الحرارة وتركيز الإلكترونات. (لاحظ أن P_e / kT مشابهة N_e / V ، عدد الإلكترونات في وحدة الحجم). تكون درجة الحرارة على سطح الشمس نحو 5800 K؛ لذا فإن العامى الأسّي يساوي $e^{-I/kT} = 1.5 \times 10^{-12}$ وتركيز الإلكترونات بصورة تقريبية يساوي $2 \times 10^{19} \text{ m}^{-3}$. لذا فإن النسبة

$\frac{P_2}{P_1}$ على نحو ما تتوقعها معادلة ساها هي:

$$(131.5) \quad \frac{P_p}{P_H} = \frac{(1.07 \times 10^{27} m^{-3})(1.5 \times 10^{-12})}{2 \times 10^{19} m^{-3}} = 8 \times 10^{-5}$$

حتى على سطح الشمس، فإن هناك ذرة واحدة متأينة من الهيدروجين من كل 10,000 ذرة هيدروجين.

السؤال 92.5: افترض أن لديك صندوقاً من الهيدروجين عند درجة حرارة الغرفة والضغط الجوي، فإذا رفعت درجة الحرارة مع إبقاء الحجم الثابت.

(أ) أوجد تعبيراً رياضياً للجزء المتأين للهيدروجين بوصفه دالة في درجة الحرارة، وبين هل هذا التغيير يمكن أن يكون صحيحاً عند كل من درجات الحرارة المرتفعة والمنخفضة.

(ب) عند أي درجة حرارة تكون نصف كمية الهيدروجين قد تأينت؟

(ج) إذا زيد الضغط الابتدائي، فهل يؤدي ذلك إلى زيادة درجة الحرارة في الفرع (ب) أو نقصانها؟

(د) مثل بالرسم التعبير الرياضي الذي وجدته في الفرع (أ) بوصفه دالة في المتغير $t = kT / I$ (لا توجد وحدات لهذا المتغير). واختر جزءاً ممثلاً لقيم t يكون له أهمية خاصة في نظرك. هناك قول للثرموديناميكا حول كل شيء، ولكنها لا تخبرنا بكل شيء عن أي شيء.

Martin Goldstein and Inge F Goldstein. The refrigerator and the Universe. Copyright 1993 by the president and Fellows of Harvard College. reprinted by Permission of Harvard University Press.