

المادة :**حالات المادة:**

المادة هي كل شيء يشغل حجم وله كتلة، مثل كأس زجاجي - سلك نحاس - كمية مياه - غاز في اسطوانة، الخ. وقد تكون المادة بسيطة كيميائياً مثل قطعة ذهب (عنصر الذهب) أو الماء (عنصري الهيدروجين والأكسجين بنسبة 1:2) أو معقدة مثل قطع لحم (تحتوي على كثير من المواد الكيميائية). وتوجد المادة، بغض النظر عن تركيبها، في ثلاثة حالات متميزة: الحالة الغازية والحالة السائلة والحالة الصلبة. وكثيراً ما يكون ممكناً تحويل مادة معينة من حالة إلى أخرى دون تحويل طبيعة المادة كيميائياً، مثلاً تحويل الماء إلى ثلج بالتبريد، أو تحويل الماء إلى بخار بالغليان. ويعود اختلاف حالة المادة إلى قدرة المادة على الانتقال حسب طاقة حركة جزيئاتها، وكذا قدرتها على التماسك مع بعضها أو التلاصق مع الوسط المحيط. وتكون المادة في أعلى قدرتها على الانتقال عندما تكون غاز، وفي أقل قدرتها عندما تكون صلبة. المادة الصلبة لها أبعاد وأشكال ثابتة، والمادة السائلة ليس لها أبعاد أو أشكال ثابتة ولكن لها حجم ثابت وتأخذ شكل الإناء أو الوعاء، وأخيراً المادة الغازية ليس لها شكل أو أبعاد أو حجم ثابت وتشغل كل فراغ الإناء بانتظام. ويختلف مدى استجابة حجم كل حالة للضغط ودرجة الحرارة. وباستثناء مواد معينة وقليلة، فإن حجم الصلب والسائل والغاز يزيد مع ارتفاع درجة الحرارة، بينما يقل مع زيادة الضغط. ولكن التأثير يكون عظيماً في حالة الغاز، ومحدود في حالاتي لصلب والسائل. والهدف من دراسة حالات المادة هو استنباط الظروف والعوامل المتحركة في سلوك الحالة وتعيين الثوابت الخاصة بكل مادة، وذلك لإعانتنا على الاستخدام الأمثل للمواد تحت الظروف المختلفة:

١. الحالة الغازية:

بجانب الخواص الكيميائية والفيزيائية المميزة لكل مادة، فإن الغاز له أربعة عوامل عامة مميزة: حجم و ضغط ودرجة حرارة وكمية. والمطلوب هو معرفة العلاقات بين هذه العوامل المحددة لحالة الغاز، بمعنى معرفة ما يحدث للحجم عند زيادة أو إنقاص درجة الحرارة، أو ما يحدث للحجم عندما يزيد أو يقل الضغط وهكذا. والطريقة العلمية المتبعة للدراسة هي رصد التغيير في أحد العوامل عندما يتغير عامل آخر مع بقاء باقي العوامل ثابتة مثل رصد التغيير في الحجم عندما يزيد أو يقل الضغط مع بقاء درجة الحرارة وكمية الغاز ثابتة. ثم الانتقال إلى عاملين آخرين حتى انتهاء كل الاحتمالات. بعد ذلك نحاول أن نصيغ ذلك في صورة علاقة رياضية أو أكثر. وتسمى كل علاقة رياضية بالقانون. يعرض جدول (S-1) رموز ووحدات قياس العوامل المحدد للغاز.

قوانين الغاز : gas laws

- قانون بويل boyle's law :

وقد توصل إليه بالتجربة العملية. لكمية معينة من الغاز فإن الحجم (V) يتناسب عكسياً مع

الضغط (P) عند ثبوت درجة الحرارة (T). وفي صورة رياضية فإن ذلك يعني:

$$P \propto 1/V \quad (T, n) \quad (5-1)$$

أو في صورة أخرى أكثر فائدة:

$$P = k_1 / V \quad (T, n) \quad (5-2)$$

حيث k_1 هو ثابت التناسب للعلاقة، ويعتمد على درجة الحرارة وكمية الغاز.

- قانون شارل Charles' law :

ويسمى أحياناً قانوناً جاي و لوساك، وتم التوصل إليه بالتجربة العملية. لكمية معينة من الغاز فإن

الحجم (V) يتناسب طردياً مع درجة الحرارة (T) عند ثبوت الضغط (P).

أي أن:

$$V \propto T \quad (P, n) \quad (5-3)$$

$$V = k_2 T \quad (P, n) \quad (5-4)$$

حيث k_2 ثابت التناسب ويعتمد على كمية الغاز وضغطه.

- افتراض أفوجادرو Avogadro's Hypothesis :

الحجوم المتساوية من الغازات المختلفة تحتوي على نفس عدد الجزيئات، عند ثبوت درجة الحرارة

(T) والضغط (P). ويُستنتج من ذلك أن :

$$V \propto n \quad (T, P) \quad (5-5)$$

$$V = K_3 n \quad (T, P) \quad (5-5)$$

حيث k_3 ثابت يعتمد على درجة حرارة الغاز وضغطه. ومن الممكن علمياً إثبات أن :

$$P \propto T \quad (V, n) \quad (5-7)$$

$$P \propto n \quad (T, V) \quad (5-8)$$

$$T \propto n \quad (P, V) \quad (5-9)$$

وهكذا يمكن التوصل إلى المعادلة الرياضية التالية:

$$PV = nRT \quad (5-10)$$

حيث R ثابت يسمى ثابت عام الغازات، ولا يعتمد على نوع أو كمية الغاز، وتسمى المعادلة الأخيرة

بالقانون العام للغازات universal gas law، أو بتعبير أكثر دقة، قانون الغاز المثالي ideal gas law،

وذلك لأن الغازات لا تحقق هذا القانون إلا في نطاق معين من الضغط (عندما يكون الضغط بالغ

الانخفاض) وتظهر جيوداً وضحا عند الضغوط العالية أو عند أجزاء قياسات دقيقة عند الضغوط العادية.

جدول (5-1): الوحدات المستخدمة لقياس الكميات المحددة للغازات في الكيمياء.

| الكمية | الاسم الإنجليزي | الرمز | وحدة القياس | رمز الوحدة |
|-----------------|-----------------|-------|-----------------------------|----------------------|
| الضغط | Pressure | P | Atmosphere Millimeter Hg | atm mm Hg |
| الحجم | Volume | V | Liter Cubic centimeter | L cm ³ |
| درجة الحرارة | Temperature | T | Kelvin Centigrade | K °C |
| عدد مولات الغاز | Number of moles | n | mole | mol |

والثابت R من الثوابت الهامة ويمكن استنتاجه كما يلي :

$$R = PV/nT \quad (5-11)$$

من المعلوم عمليا أن المول من الغاز يشغل حجم مقداره 22.414 L عند الظروف القياسية (ضغط = 1 atm ، ودرجة حرارة 273.16 K) بغض النظر عن نوع الغاز، وعليه فإن:

$$R = (1 \times 22.414) / (1 \times 273.16) = 0.082 \text{ atm L / K mol} \quad (5-12)$$

- قانون دالتون Dalton's law :

عند ثبوت درجة الحرارة والحجم لمخلوط غازي غير متفاعل كيميائيا، فإن الضغط الكلي للمخلوط يساوي مجموع الضغوط الجزئية لمكونات المخلوط الغازية، كما لو كان كل مكون يشغل حجم المخلوط بمفرده. نفترض وجود المكونات O₂ و N₂ و H₂ في مخلوط، وعليه فهناك ثلاثة ضغوط جزئية، هي: P(O₂) و P(N₂) و P(H₂) ، وهكذا يكون ضغط المخلوط الكلي (P₁) هو :

$$P_1 = P(H_2) + P(N_2) + P(O_2)$$

وحيث إن $P \propto n$ فإنه يمكن استخدام معادلة الغاز المثالي (5-10) للوصول إلى المعادلة الآتية (على سبيل المثال):

$$P_{O_2} = \{(n_{O_2}) / (n_{O_2} + n_{N_2} + n_{H_2})\} P_1$$

سؤال: هل يمكن استنتاج المعادلة الأخيرة من قانوني الغاز المثالي و دالتون ؟

- قانون جراهام للانتشار Graham's law of diffusion :

يمكن استخدام هذا القانون في تعيين الوزن الجزيئي التقريبي لغاز بدلالة الوزن الجزيئي لغاز قياسي من خاصة انتشار الغاز عبر ثقب ميكروسكوبية لحاجز مسامي. وينص على ما يلي : عند ثبوت درجة الحرارة و الفرق الضغط، فإن معدل انتشار غاز يتناسب عكسيا مع الجذر التربيعي لكثافة الغاز.

أي أن :

$$C \propto 1/d^{1/2} \quad (5-15)$$

حيث d هي كثافة الغاز و C هي معدل انتشار الغاز. ومن المعروف أن :

$$d = w/V \quad (5-16)$$

$$n = w / M \quad (5-17)$$

حيث w هي الكتلة و M هو الوزن الجزيئي. وعليه فإنه يمكن كتابة قانون الغاز المثالي في الصورة:

$$PV = (w/M)RT \quad (5-18)$$

ومن المعادلتين (5-16),(5-18) يمكن الحصول على :

$$d = (P/RT) M \quad (5-19)$$

ومن المعادلتين (5-15),(5-19) يمكن استنتاج أن:

$$C \propto 1/M^{1/2} \quad (5-20)$$

أي أن سرعة انتشار أو مرور غاز تتناسب عكسياً مع الجذر التربيعي للوزن الجزيئي للغاز. في حالة غازين A و B فإن:

$$C_A/C_B = (M_B/M_A)^{1/2} = (d_B/d_A)^{1/2} = t_B/t_A \quad (5-21)$$

حيث t_A و t_B هما الزمنان اللازمان لمرور كمية معينة من الغازين A و B خلال الثقب، عندما يكون فرق الضغط ودرجة الحرارة ثابتين. وعندما يكون إحدى الغازين معروف الوزن الجزيئي، فإن معرفة الزمنين اللازمين t_A و t_B تقود إلى حساب الوزن الجزيئي للغاز المجهول.

- الحاجة إلى تعديل قانون الغاز المثالي:

كما سبق القول فإن قانون الغاز المثالي لا ينطبق على الغازات إلا عند ضغط بالغ الانخفاض، ويسمى الغاز المحقق للقانون بالغاز المثالي. أما عندما يرتفع الضغط فإن الغاز يصبح غاز حقيقي، وهو الشائع في العمليات والظروف الطبيعية. ولما كان الغاز الحقيقي هو الأكثر أهمية بين الناحية التطبيقية فإن الحاجة إلى قانون أو معادلة أكثر انضباطاً تصبح ملحة. وقد ساهم عدة علماء في محاولة وضع معادلة أكثر دقة من معادلة الغاز المثالي، ومنهم العالم فان درفال van der Waal، الذي توصل إلى معادلة أكثر دقة من خلال إدخال تعديل مع معادلة الغاز المثالي. وكانت النظرية الحركية للغازات قد نجحت في تفسير سلوك الغاز المثالي وبالتالي تفسير معادلة الغاز المثالي، بشرط توفر عدة افتراضات. ويمكن تلخيص هذه الافتراضات في أن:

١. أي غاز يتكون من جسيمات دقيقة متماثلة هي الجزيئات وهي في حالة حركة دائمة عشوائية وتختلف أوزان وأحجام الجزيئات باختلاف نوع الغاز.

٢. لا تفقد الجزيئات طاقة حركة نتيجة الاصطدام بجدار الإناء أو بعضها البعض.

٣. حجم الجزيئات ممكن إهماله مقارنة بحجم الإناء.

٤. يمكن إهمال قوى التجاذب بين الجزيئات لصغرهما.

- تعديلات فان درفال ومعادلته:

التعديل الأول: في الغاز الحقيقي يصبح لحجم الجزيئات مقارنة بحجم الإناء قيمة لا يمكن إهمالها. وعليه فإن الحجم المتاح لحركة الجزيئات ليس V ولكن مقدار أصغر هو $(V - nb)$ ، حيث n هو عدد الجزيئات و b ثابت يعتمد على حجم (نوع) الغاز.

التعديل الثاني: في الغاز الحقيقي تقترب الجزيئات من بعضها أكثر وتعرض لقوى تجاذب أعلى ولا يمكن إهمال مساهمة هذه القوى على قيمة الضغط، وعليه فإن الضغط الحقيقي (المقاس) يجب أن يضاف إليه تأثير قوى التجاذب ليظهر الضغط المثالي لقانون الغاز المثالي، أي $P + P'$ ، حيث P' هو الضغط الناتج من تجاذب الجزيئات. ومن المعروف أن قوى التجاذب تتناسب طردياً مع عدد الجزيئات وعكسياً مع الحجم وإن التجاذب يلزم مع الأول جزيئين، وعليه فإن:

$$P' \propto (n/V) (n/v) \quad (5-22)$$

$$P' = a n^2/V^2 \quad (5-23)$$

حيث a ثابت يعتمد على نوع الغاز. الآن يمكن كتابة معادلة بديلة من معادلة الغاز المثالي، هي عبارة عن معادلة الغاز المثالي بإضافة تعديلي فان درفال. للغاز المثالي (يهمل التعديلات):

$$PV = nRT \quad (5-24)$$

و للغاز الحقيقي (يضاف التعديلات):

$$(P + an^2/V^2) (V - nb) = nRT \quad (5-25)$$

وتسمى المعادلة (5-25) بمعادلة فان درفال، وتصلح للغاز الحقيقي أكثر من المعادلة (5-24). ويجب ملاحظة الفرق بين المعادلتين، حيث لا يوجد أي ثابت يعتمد على نوع الغاز في معادلة الغاز المثالي وهي مميزة، بينما يلزم معرفة الثابتين a و b في معادلة فان درفال، ولكن عامل الدقة يمكن في بعض الأحيان أن يحدد المعادلة المناسبة.

الثوابت الحرجة للغازات:

يلاحظ حسب قانون بويل أن زيادة الضغط على كمية معينة من الغاز تؤدي إلى نقص حجم الغاز ومع استمرار زيادة الضغط يمكن أن ينتج إحدى حالتين:

أ- إما أن يتحول الغاز إلى سائل مع نقص شديد في الحجم عند درجات حرارة منخفضة.

ب- أو يظل الغاز في الحالة الغازية مهما ارتفع الضغط، ويحدث هذا عند درجات الحرارة الأعلى. وتعرف أعلى درجة حرارة يمكن إسالة الغاز عندها بالضغط فقط بالدرجة الحرجة للإسالة critical temperature, t_c ، ويقابلها الضغط الحرج critical pressure, P_c وهو أقل ضغط ممكن لإسالة الغاز

عند الدرجة الحرجة للإسالة، وكذلك الحجم الحرج V_c critical volume، وهو حجم جزيء من الغاز عند الدرجة الحرجة والضغط الحرج. والثوابت الثلاثة T_c و P_c و V_c هامة عند اختيار الغاز المناسب في العمليات والتطبيقات. فمثلا يجب أن يكون للغاز المستخدم في التبريد (الثلاجة و المكيف) درجة حرارة حرجة أعلى من درجة حرارة المكان بمقدار كاف، حتى يمكن استغلال الغاز في التبريد (أي من خلال ضاغط يحوله إلى سائل).

تنبيه: يجب عند استخدام المعادلات أن يكون الضغط بوحدة atm والحجم بوحدة L وعدد الجزيئات بوحدة mol وأخيرا درجة الحرارة بوحدة K وليس $^{\circ}C$ ، وفي حالة وجود وحدات أخرى يجب التحويل قبل التطبيق والتعويض في المعادلات ويمكن الحصول على التحويل من خلال الجداول المرفقة في النهاية.

٢. الحالة السائلة:

يمتاز السوائل بمجموعة من الخواص التي تعكس الصفات الكيميائية والفيزيائية للسائل، ومنها الكثافة واللزوجة والتوتر السطحي ومعامل الانكسار والضغط البخاري، وجميع هذه الصفات تعتمد على درجة الحرارة. كما يتميز السائل بدرجتين حرارة حرجتين للتحويل إلى صلب (التجمد) وللتحويل إلى غاز (الغليان).

- الضغط البخاري السائل:

عند كل درجة حرارة يوجد ضغط بخاري ثابت فوق السائل عند الاتزان. وينتج الضغط البخاري للسائل من تحول بعض جزيئات السائل السطحية إلى غاز ثم يعاد تكثيف بعض جزيئات البخار حتى الوصول إلى الاتزان، وعندها يكون عدد الجزيئات المتحولة من السائل إلى بخار مساويا لعدد الجزيئات المتحولة من البخار إلى سائل، وتوجد جداول لقيم الضغط البخاري للماء عند درجات الحرارة المختلفة. والرطوبة النسبية للجو هي عبارة عن قيمة الضغط البخاري للماء مقسومة على قيمة الضغط البخاري للماء عند الاتزان (ويسمى الضغط البخاري المشبع).

- اللزوجة Viscosity:

تعني هذه الخاصية المميزة للموائع مقاومة تدفق وتحرك السائل. وتُعرف بأنها القوة المطلوبة لتحريك طبقة من السائل مساحة مقطعها الوحدة بسرعة أعلى بمقدار η سم/ث عن طبقة موازية أخرى من السائل تبعد عنها η سم. ويسمى المقدار المخصص للخاصية باسم معامل اللزوجة Viscosity coefficient (η) ويقاس بوحدة تسمى البواز poise.

$$\eta = f l / A v \quad (5-26)$$

حيث f هي القوة بوحدة dyne والطول l بوحدة cm والمساحة A بوحدة cm^2 و v فرق السرعة بوحدة cm/s. ويمكن تعيين معامل اللزوجة بطريقتين:

١. طريقة بوازيلي للزوج المطلق:

$$\eta = \pi r^4 P t / 8 l V \quad (5-27)$$

حيث V (cm^3) حجم السائل الذي يفيض في زمن t (s) خلال أنبوبة شعيرية نصف قطرها r (cm) وطولها l (cm) تحت تأثير ضغط مقداره P (dyne cm^{-2}).

٢. طريقة استوالد للزوج النسبية:

وهي تستخدم سائل قياسي معلوم اللزوجة والكثافة لقياس لزوجة سائل آخر مجهول اللزوجة ومعلوم الكثافة حسب العلاقة:

$$\eta_1 / \eta_2 = d_1 t_1 / d_2 t_2 \quad (5-28)$$

حيث η_1 و η_2 هما لزوجتا السائلين، المجهول والمعلوم، و d_1 و d_2 هما كثافتا السائلين، و t_1 و t_2 هما الزمنين اللازمين لمرور السائلين بين النقطتين المبنيتين على الأنبوبة الشعيرية في مقياس استوالد للزوج. ويجب التنبيه إلى أن اللزوجة تعتمد بشدة على درجة الحرارة ويلزم تثبيت الحرارة لضمان دقة القياس. وتستخدم اللزوجة بكثرة في الكيمياء لتتبع التفاعلات وتعيين الأوزان الجزيئية خاصة للبوليمرات.

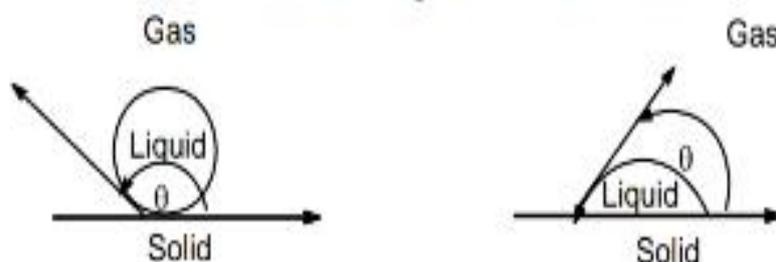
- التوتر السطحي (γ) surface tension:

تعرض جزيئات السطح في السائل لقوى جذب من جزيئات الوسط أعلى بكثير من جزيئات بخار السائل نتيجة لكثرة عدد جزيئات السائل مقارنة بعدد جزيئات البخار فوق السائل، ونتيجة لذلك تتجذب جزيئات السطح نحو داخل السائل وتزيد مساحة السائل. ويقاوم السائل هذا التأثير من خلال التوتر السطحي، وهو قوة تعمل على مقاومة زيادة اتساع السطح وتعمل بزاوية قائمة على طول من سطح السائل مقداره 1 سم، و يقاس التوتر السطحي بوحدة dyne/cm . وعليه فإن قطرة الماء تأخذ شكل كروي نتيجة لقوة التوتر السطحي والتي تحاول أن تقلل من مساحة السطح (مساحة الكرة هي أصغر مساحة ممكنة للشكل الجسم).

- قوى التماسك والتلاصق:

قوى التماسك هي قوى التجاذب بين جزيئات السائل بينما قوى التلاصق هي قوى التجاذب بين جزيئات السائل والصلب، وحسب مقدار القوتين يختلف سلوك قطرات السائل إذا وضعت على سطح صلب مثل الزجاج. عندما تكون قوى التلاصق أعلى من قوى التماسك يحدث انتشار السائل فوق سطح الصلب (الماء على الزجاج) و يقال أن السائل بلل السطح. أما عندما يكون العكس فإن السائل لا ينتشر على السطح الصلب بل يأخذ شكل كريات (الزئبق على الزجاج)، و يقال أن السائل لا يبلل السطح. ويمكن قياس ذلك من خلال زاوية التلامس (θ) contact angle، وهي كما مبين بالشكل (1-3) عبارة عن

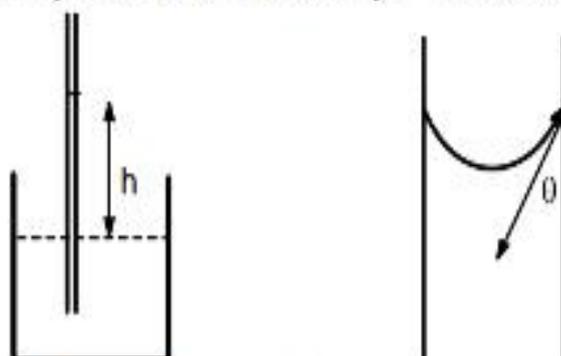
الزاوية الناشئة من خط تلامس الصلب والسائل وخط التماس للسائل البيئي للسائل مع الهواء عند تلاقي الأطوار الثلاثة (سائل و صلب و غاز)، ومن الواضح أنه كلما زادت قوى التماسك زادت θ .



شكل (5-1): زاوية البلل للسوائل المبللة للسطح و غير المبللة للسطح.

- قياس التوتر السطحي:

يمكن قياس التوتر السطحي بعدة طرق لعل أسهلها وأكثرها شيوعاً هي طريقة الارتفاع الشعري capillary rise method، كما مبين في الشكل (2-3). وفيها يُغمر طرف أنبوبة شعرية في كأس يحتوي السائل، ثم يسجل ارتفاع سطح السائل في الأنبوبة الشعرية مقارنة بسطح السائل في الكأس. عند الاتزان فإن القوة التي يسببها التوتر السطحي (إلى أعلى) تتزن مع القوة التي تسببها الجاذبية (إلى أسفل).



شكل (5-2): قياس التوتر السطحي للسوائل بالارتفاع الشعري.

قوة التوتر السطحي (F_1) = التوتر السطحي * طول خط التلامس

$$F_1 = 2 \pi r \gamma \cos \theta \quad (5-29)$$

قوة الجاذبية (F_2) = وزن عمود السائل

$$F_2 = \pi r^2 h d g \quad (5-30)$$

حيث r نصف قطر الأنبوبة الشعرية و h هو الارتفاع فوق سطح الكأس و d الكثافة و g تسارع الجاذبية.

عند الاتزان: قوة الجاذبية = وزن عمود السائل

و للسوائل جيدة البلل للسطح مثل الماء و المحاليل المائية على الزجاج فإن: $\theta \approx 0$ و عليه

$$\gamma = \frac{1}{2} r h d g \quad (5-31)$$

ولظاهرة التوتر السطحي للسوائل تطبيقات عديدة، مثل إضافة المواد النشطة سطحياً لتقليل التوتر

السطحي، وبالتالي تسهيل انتشار السائل على الصلب (غسيل الملابس - عمل المستحلبات) أو بالعكس

معالجة السطح الصلب لزيادة التوتر السطحي لمنع بلل السطح (أقمشة التوتر بر وف). ويلاحظ أن التوتر السطحي يقل عموماً مع ارتفاع درجة الحرارة.

- عمليات تحويل السوائل : هي العمليات التي تحدث عند درجة حرارة ثابتة وتتحول المادة إلى حالة أخرى.

أ- عملية الغليان : يتحول فيها السائل إلى غاز (بخار) عند درجة حرارة ثابتة تسمى درجة الغليان، وعندها يتساوى ضغط السائل البخاري مع الضغط الجوي. ويتم امتصاص مقدار معين من الحرارة تسمى الحرارة الكامنة للغليان Latent heat of boiling، وهي كمية الحرارة التي يمتصها الجزيء الواحد من السائل ليتحول إلى غاز عند درجة الغليان.

ب- عملية التجمد : يتحول السائل إلى صلب عند درجة حرارة ثابتة هي درجة التجمد عند الضغط الجوي العادي ويُطرد في العملية مقدار معين من الحرارة يسمى الحرارة الكامنة للتجمد، وهي كمية الحرارة التي يطردها السائل عند تحوله إلى صلب عند درجة التجمد.

3. الحالة الصلبة :

يمكن لجميع المواد أن تتواجد في الحالة الصلبة إذا توفر لها التبريد الكافي، وتكون حركة ذرات المادة في أقل حالتها وتكاد تكون تتلاشى الحركة الانتقالية. ويتبقى فقط الحركة التذبذبية وإلى حد ما الحركة الدورانية. وفي أغلب الأحوال تنتظم ذرات المادة في شكل معين يسمى الشكل البلوري. وتتوقف الخواص الميكانيكية للمادة الصلبة على حالة التبلور ونوع البلورة. كما تستغل الخواص البلورية لدراسة تركيب المادة، من خلال تفاعل التركيب البلوري مع الأشعة الكهرومغناطيسية، مثل الضوء المستقطب والأشعة السينية. وتتميز المواد الصلبة المتبلورة بدرجة حرارة انصهار محددة بينما لا تظهر المواد الصلبة غير المتبلورة هذا (البلمرات والزجاج مثلاً). ويمكن معرفة التركيب البلوري للمادة الصلبة بدراسة طيف الأشعة السينية لمسحوق المادة بعد الحصول عليه في صورة فيلم، ثم حساب معاملات Miller indices.

أنواع الروابط البلورية :

١. البلورات الأيونية:

تعتبر الأملاح مثل كلوريد الصوديوم مثال على هذا النوع من البلورات والتي تتميز بدرجة انصهار عالية وصلادة وخواص ميكانيكية جيدة. وقوى الربط هي التجاذب الكهروستاتيكي (قوى كولوم) بين أيونات المادة.

٢. البلورات المكافئة:

يمثل الماس النموذج لهذا النوع من البلورات وفيه تترايط ذرات الكربون بروابط مكافئة في شكل رباعي الأوجه tetrahedral مما يجعل الماس أصلب المواد المعروفة.

٣. البلورات المعدنية:

جميع المعادن متبلورة في إحدى الأشكال البلورية أو أكثر. وتعزى الخواص الميكانيكية الجيدة للمعادن لتركيبها البلوري المميز حيث تنتظم ذرات المعدن في صورة شحنات موجبة (كاتيونات) في شكل بلوري معين ويحيط بها بحر من الإلكترونات الطليقة التي تزيد من قوة الترابط.

٤. بلورات قوى فان درفال:

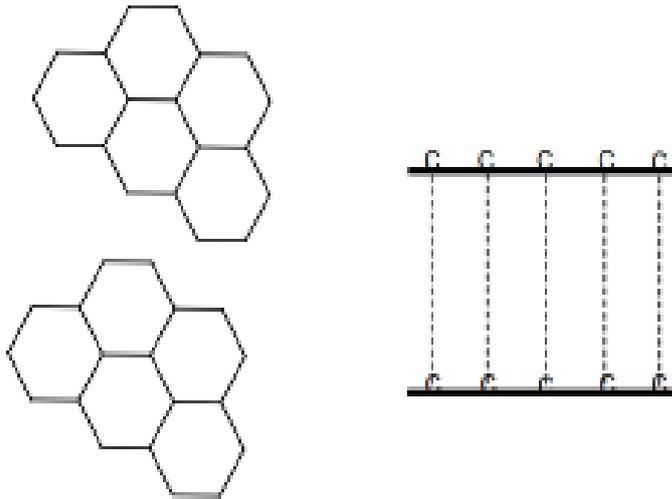
أغلب بلورات المواد العضوية الصلبة تنتهي إلى هذا النوع وفيها تترايط أجزاء المادة بقوى تجاذب ضعيفة مثل تجاذب المستقطبات الموجودة في تركيب المادة العضوية ونظرا لضعف هذه القوى فإنه يلاحظ أن البلورات هنا يسهل صهرها وتكون هشة وخواصها الميكانيكية ضعيفة .

٥. بلورات قوى الربط الهيدروجيني:

تلاحظ هذه النوعية من البلورات في المواد التي تحتوي على مجموعة الهيدروكسيل مثل الماء والكحولات والفينولات والأحماض العضوية وفيها يحدث تجاذب بين ذرة الهيدروجين الحاملة غالبا لشحنة موجبة وذرة الأوكسجين الحاملة لزوج من الإلكترونات غير المشتركة في الربط وتقع قوة الرابطة الهيدروجينية بين قوة الرابطة المكافئة وقوة فان درفال . ويعزى وجود الماء في الحالة السائلة وكذلك صغر كثافة الثلج مقارنة بالماء إلى هذه القوة. ونتيجة الرغبة في هذه القوة فإن جزئيات المادة (العضوية غالبا) تترايب بحيث تتم هذه الروابط وتتشأ البلورات .

٦. بلورات تحتوي على أكثر من نوعية ترابط:

يعتبر الجرافيت مثال لهذه النوعية حيث تتكون روابط مكافئة بين ذرات الكربون مشكلة شكلا مستويا سداسيا يجعل الجرافيت يظهر في صورة قشور رقيقة وذلك لأن طبقات الأشكال السداسية تكون مترابطة بقوى فان درفال الأضعف مما يسهل من عملية تفكك الجرافيت إلى قشور (شكل 3-3).



شكل (3-5): على اليمين الروابط الضعيفة التي تربط طبقات الجرافيت
و على اليسار الأشكال السداسية المكونة لطبقات الجرافيت.

الديناميكا الحرارية الكيميائية

علم الديناميكا الحرارية :

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

علم الكيمياء الحرارية :

هو فرع الكيمياء الذي يتعامل من حيث القياس و الحساب مع التغيرات الحرارية التي تحدث أثناء التفاعلات الكيميائية و كذلك تأثير العوامل الخارجية مثل الضغط و درجة الحرارة. و هنا نوعان من التفاعلات: تفاعلات ماصة للحرارة Endothermic و أخرى طاردة للحرارة Exothermic . و نادرا ما تصادف تفاعلات لا حرارية Athermal حيث لا تمتص أو تطرد حرارة.

كون النظام: يمكن تقسيم الكون Universe (معمل أو مختبر مثلا) إلى نظام System (مثل كأس به سائل) و وسط محيط Surroundings (كل ما في المختبر باستثناء الكأس سالف الذكر).

النظم:

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

أ- **نظام مفتوح:** هو النظام الذي يمكنه تبادل المادة و الطاقة مع الوسط المحيط. مثل كأس غير مغطى يحتوي على سائل يغلي، حيث يمتص السائل الطاقة من الوسط المحيط و ينطلق بخار السائل من الكأس إلى الوسط المحيط.

ب- **نظام مغلق:** هو النظام الذي يمكنه تبادل الطاقة فقط مع الوسط المحيط. مثلا عند وضع غطاء محكم على كأس السائل الذي يغلي.

ج- **نظام معزول:** هو النظام الذي لا يمكنه تبادل المادة أو الطاقة مع الوسط المحيط. مثلا ترمس مثالي يحتوي على قهوة، حيث تظل القهوة ساخنة بدون فقد في الكمية أو الطاقة.

العمليات:

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

العمليات حسب سرعة التغيير:

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

التعبير الرياضي عن سرعة العملية:

نروض أن المتغير مع الزمن هو x .

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

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

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

العمليات حسب تلقائية الحدوث:

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

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

العمليات حسب ظروف إجرائها:

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

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

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

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

صور الطاقة:

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

وحدات قياس الطاقة:

في البداية لا بد من التنصير بالنظام الدولي SI و النظام المتري المعروف اختصارا cgs. و يلخص

الجدول (5-1) الوحدات الأساسية للنظامين.

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

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

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

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

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

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

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

العلاقة بين وحدة الشغل الميكانيكي و وحدة الحرارة:

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

الميكانيكي الحراري. وقد وجد أن:

$$1 \text{ cal} = 4,184 \text{ J}$$

اصطلاحات الطاقة و الشغل و كمية الحرارة:

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

اصطلح على إعطاء إشارة للتعبير في الكمية حسب طبيعة العملية (و هو اختياري بالاتفاق و قد يختلف من

مرجع إلى آخر). و الاصطلاحات في هذا الحقيبة على النحو الآتي:

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

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

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

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

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

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

القانون الأول للديناميكا الحرارية:

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

هذا القانون هو مبدأ بقاء الطاقة : الطاقة لا تبنى ولا تستحدث. وهذا يعني أن المجموع الجبري للتغيرات

في جميع صور الطاقة في النظام المعزول يساوي الصفر. إذا اختتمت صورة من صور الطاقة تظهر صورة

أخرى مساوية في المقدار. يمكن التعبير رياضياً عن هذا القانون بالعلاقة الآتية:

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

حيث q هي كمية الحرارة التي يمتصها النظام أو يطردها، و W هو الشغل المبذول من النظام أو عليه،

ΔE هو التغير في الطاقة الداخلية للنظام. يمكن أن نفهم من المعادلة (5-1) بأن النظام عندما يمتص

كمية حرارة فإنه يستطيع استغلال الحرارة في عمل شغل ضد الوسط المحيط أو رفع الطاقة الداخلية له

أو الأمرين معا.

مسار العملية:

في أي عملية فيزيائية أو كيميائية هناك دائماً حالة ابتدائية (i) initial و حالة نهائية (f) final و

التغير في كمية ما يحدده أمرين: الحالتين الابتدائية و النهائية و مسار التغير. الكمية التي لا يعتمد

التغير فيها على مسار العملية بل الحالتين الابتدائية و النهائية تسمى دالة حالة state function أو دالة

ديناميكا حرارية thermodynamic function. و يمكن التعبير رياضياً عن ذلك بما يلي:

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

و من الأمثلة على دوال الحالة الحجم و الضغط و الطاقة الداخلية. أما الكميات التي تعتمد على

مسار العملية فلا يمكن حساب التغير فيها من الحالتين الابتدائية و النهائية فقط. ومن الأمثلة على ذلك

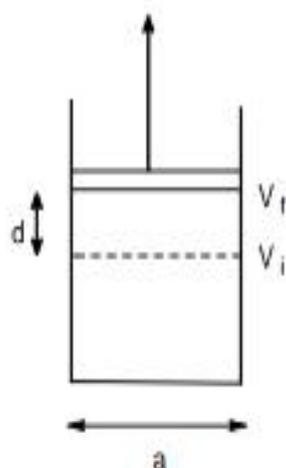
الشغل، حيث تعتمد كمية الشغل على طريقة بذل الشغل و ليس فقط نقطتي البداية و النهاية.

شغل التمدد Work of expansion:

في الغالب يؤخذ في الاعتبار تمدد الغازات فقط كشكل من أشكال الشغل الميكانيكي، و

يهمل تمدد المواد الصلبة و السائلة. و لحساب شغل تمدد غاز نتصور جزيء واحد من غاز لا يتفاعل موضوع

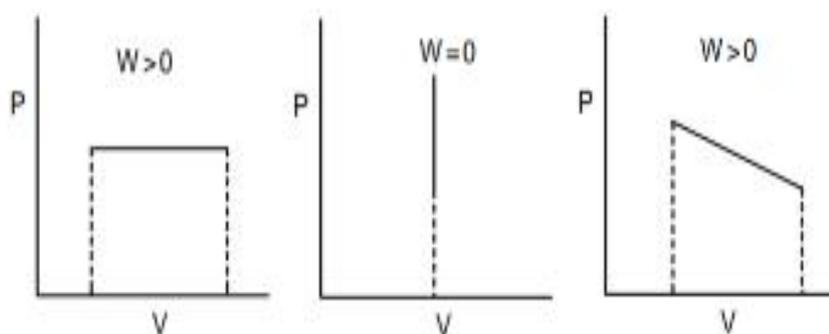
في اسطوانة معزولة و مغطاة بمكبس عديم الاحتكاك قابل للحركة صعودا و هبوطا ، كما مبين في الشكل (5-1).



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

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

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



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

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

استخدام التحويل المناسب للحصول على الشغل بالوحدة الصحيحة. و لما كان الضغط يُقاس عادةً بوحدة الضغط الجوي atm و الحجم باللتر L، يلزم إجراء التحويل الآتي للحصول على الشغل بوحدة الجول:

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

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

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

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

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

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

الحصول على مقادير مختلفة للشغل.

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

و على ذلك فإن الحرارة الممتصة أو المنطلقة في العملية ذات الحجم الثابت تختزن في صورة تغير في الطاقة

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

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

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

التغير في الطاقة الداخلية 200 cal.

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

من قانون الغاز المثالي و لجزيء واحد من الغاز:

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

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

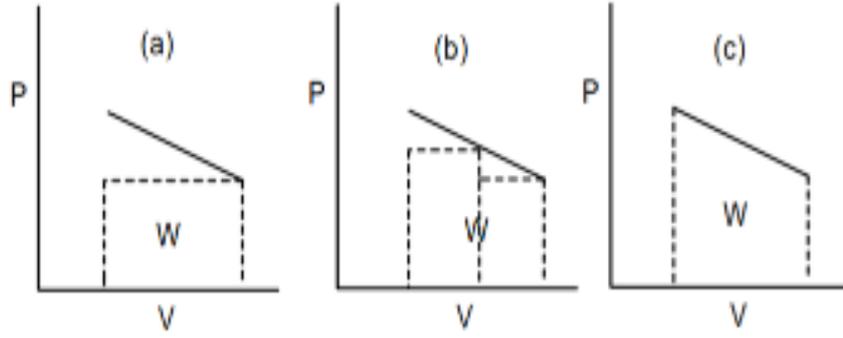
$$C_p = C_v + R = C_v + 2 \quad (5-17)$$

حساب شغل التمدد:

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

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

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



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

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

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

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

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

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

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

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

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

الحجم الابتدائي V_i إلى الحجم النهائي V_f ، فنحصل على:

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

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

مثال: احسب شغل تمدد 10 جزيئات من غاز مثالي تمدد عكسي و أيزوثرمي عند درجة حرارة 298

كلفن من حجم 3 لترات إلى 7 لترات.

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

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

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

مثال: احسب شغل تمدد 4 جزيئات من غاز مثالي تمدد عكسي و أديباتيكي من درجة حرارة 298

كلفن إلى 200 كلفن. السعة الحرارية الجزيئية للغاز 4.6 سعر لكل درجة لكل جزيء.

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

العلاقة المميزة للعمليات الأديباتيكية:

$$dE + dW = 0$$

$$C_v dT + P dV = 0$$

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

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

بإجراء التكامل للمعادلة السابقة، نحصل على:

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

وبالترتيب نحصل على العلاقة الآتية:

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

قوانين الكيمياء الحرارية

حرارة التفاعل:

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

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

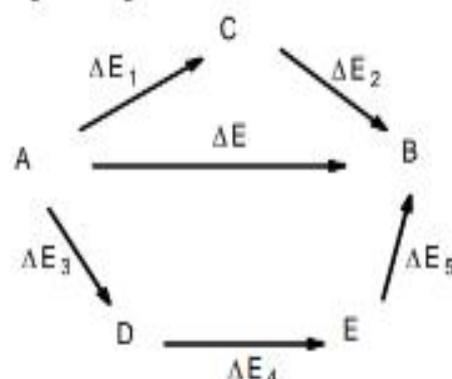
حرارة الاحتراق: كمية الحرارة المنطلقة عند احتراق جزيء واحد من المادة احتراقاً كاملاً في وجود كثير من الأكسجين عند الظروف القياسية الاعتيادية.

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

قانون هيس:

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

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

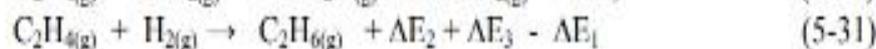
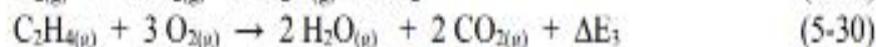


$$\Delta E = \Delta E_1 + \Delta E_2 = \Delta E_3 + \Delta E_4 + \Delta E_5$$

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



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



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

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

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

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

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

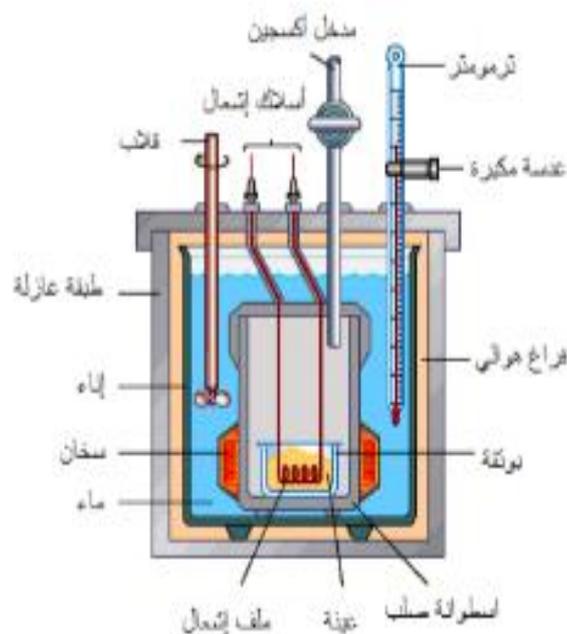
$$P \Delta V = \Delta n RT \quad (5-33)$$

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

بتطبيق المعادلة الأخيرة في حالة التفاعل (5-27) : $\Delta n = n_1 - n_2 = 1 - 2 = -1$ ، إذاً:

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

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



شكل (4-5): المسعر التفجيري الأديباتيكي.

قانون كيرشوف:

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

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

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

قانون كيرشوف تقريبي لأن السعة الحرارية الجزيئية تعتمد على درجة الحرارة، و لكن يمكن إهمال اعتماد السعة الحرارية على درجة الحرارة إذا كان نطاق التغير في درجة الحرارة صغير.

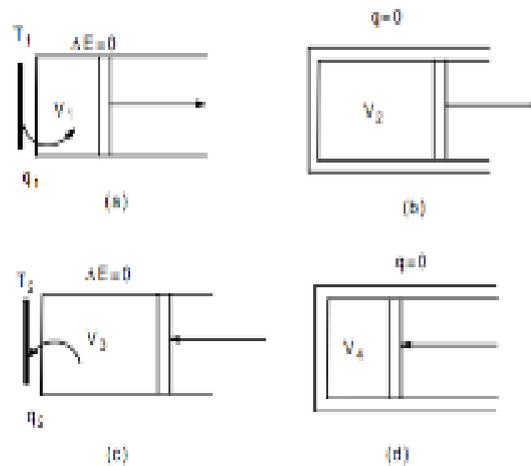
القانون الثاني لديناميكا الحرارية:

على الرغم من أن القانون الأول يتعامل مع صور الطاقة المختلفة و أن الطاقة الداخلية للنظام المعزول تكون ثابتة فإنه لم يتعامل مع اتجاه تحول الطاقات المختلفة و لم يقل كيف نميز بين حالة

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

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

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



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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

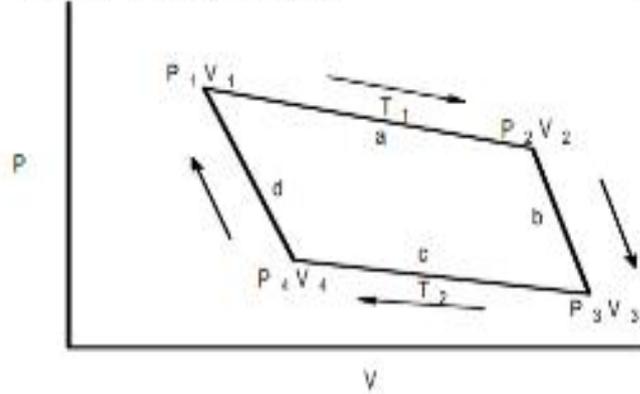
$$W = RT_1 \ln (V_2/V_1) + C_v(T_1-T_2) - RT_2 \ln (V_3/V_4) - C_v (T_1 - T_2) \quad (5-42)$$

من العلاقة المميزة للعمليات الأديابتيكية يمكن إثبات أن:

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

محصلة الشغل W هي:

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



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

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

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

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

و على ذلك تتوقف كفاءة تحويل الحرارة إلى شغل على فرق درجات الحرارة المطلقة لعمليتي الاحتراق

وطرد العادم. ولما كانت عملية طرد الحرارة عند الانكماش لا يمكن أن تصل للصفر المطلق، فإن

الكفاءة لا يمكن أن تصل إلى 100%. مثلاً إذا كانت درجة الاحتراق 367 درجة مئوية و حرارة المكثف

عند خروج العادم 40 درجة مئوية، فإن الكفاءة هي:

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

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

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

نعيد كتابة المعادلة (5-46) في الصورة:

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

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

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

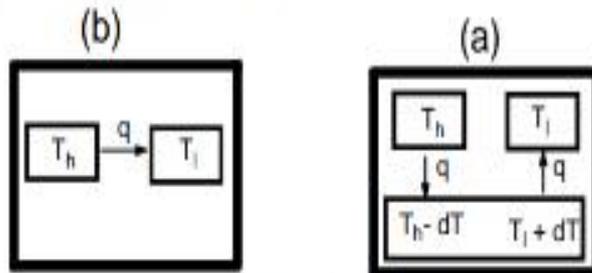
حيث $S = q/T$ هو ما يعرف بدالة الأنتروبي. و يقاس الأنتروبي بوحدة سر لكل درجة كلفن cal K^{-1} . وما هو واضح من المعادلة (5-49) فإن مجموع دوال الأنتروبي لعملية حلقية عكسية يساوي الصفر. هذا يعني أن الوصول من الحالة الابتدائية إلى الحالة النهائية لا يعتمد على مسار العملية. و هكذا تكون دالة الأنتروبي دالة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

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

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

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

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



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

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

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

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

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

$$\Delta S_{\text{surroundings}} = \Delta S_{\text{hot surroundings}} + \Delta S_{\text{cold surroundings}} \quad (5-54)$$

$$= -q/T_l + q/T_h$$

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

و على ذلك فإنه في العملية العكسية تكون ΔS مساوية للصفر. وللحصول على قيمة ΔS في

العملية غير العكسية نهمل وجود الوسط المحيط، بمعنى أن $\Delta S_{\text{surroundings}} = 0$ ، و عليه:

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

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

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

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

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

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

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

حساب التغير في الأنثروبي:

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

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

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

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

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

و عليه:

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

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

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

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

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

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

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

نجري تكامل للحدين:

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

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

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

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

الغليان والتجمد والتسامي والانصهار. و لحساب التغير في الأنثروبي لعملية تحول نستخدم العلاقة الآتية:

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

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

دالة الطاقة الحرة:

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

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

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

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

الرمز G ، و دالة هيلمهولتز للطاقة الحرة $Helmholtz\ free\ energy$ و تستخدم عند ثبوت الحجم و تُعطى

الرمز A . و تعرف الدالتان بالعلاقتين الآتيتين:

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

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

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

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

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

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

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

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

مفهوم الطاقة الحرة:

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

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

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

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

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

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

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

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

ويمكن كتابة القانون الأول في الصورة :

$$dE = dq_{rev} - dW_{max}$$

و بالتعويض يصبح التغير في الطاقة الحرة :

$$-dG = dW_{max} - pdV$$

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

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

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

العملية تكون العكسية عند $dG = 0$

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

العملية تكون غير تلقائية عند $dG = +ve$

التغير في الطاقة الحرة لغاز مثالي يتمدد عكسياً:

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

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

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

ولكن من القانون الأول: $dE = dq_{rev} - dW_{max}$

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

جميع الأوساط (غازية أو سائلة أو صلبة).

تطبيق دالة الطاقة الحرة على التفاعلات الكيميائية:

للتفاعل الغازي العكسي:



يعطى ثابت اتزان التفاعل بالعلاقة:

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

التغير في الطاقة الحرة للتفاعل:

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

بالتعويض عن الطاقة الحرة لكل مكون نحصل على:

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

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

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

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

عند الاتزان: $\Delta G = 0$ ، و عليه:

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

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

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

المعادلة الأخيرة تبين طريقة تعيين الأنتروبي لغاز مثالي و ذلك من خلال تعيين مقدار التغير في الطاقة الحرة

بالنسبة لدرجة الحرارة المطلقة، بالنسبة للتفاعلات تأخذ المعادلة الصورة:

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

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

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

وبإعادة الترتيب نحصل على:

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

باستخدام قواعد التفاضل العامة حيث:

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

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

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

و بهذا يمكن كتابة المعادلة (93) كما يلي:

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

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

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

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

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

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

العلاقتان (5-99) و (5-100) يمكن استخدامهما لتعيين التغير في الإنتالبي القياسي (حرارة التفاعل

القياسية) للتفاعل.

المصادر

- كتاب في أساسيات الكيمياء الفيزيائية