

الفصل السادس

I- الطاقة الحرة و الأنتالبي الحرة:

1- مقدمة:

معلوم في الميكانيك أن كل التحولات في الطبيعة تكون تلقائية في الاتجاه الناشر للطاقة، فمثلا إذا ترك جسم على ارتفاع ما فإنه سيسقط لتصبح طاقته الكامنة أصغر ما يمكن.

هذا المبدأ يحكم التحولات التي تقع في الأنظمة المشكلة من عدد محدود من المكونات.

التحولات في الأنظمة المشكلة من عدد جد كبير من العناصر (ذرات، جزيئات...) تخضع للمبدأ الثاني للترموديناميك، حيث يكون التحول تلقائي في اتجاه تزايد الأنتروبي، لتحديد اتجاه تحول يجب الأخذ بعين الاعتبار الخاصيتين معا (الطاقة و الأنتروبي) و ايجاد معادلات حالة تبرز الخاصيتين معا.

2- الطاقة الحرة:

نفرض خضوع نظام لتحول تحت درجة حرارة و حجم ثابتين من حالة ابتدائية إلى حالة نهائية تكون في توازن مع الوسط الخارجي (الضغط النهائي داخل النظام يساوي الضغط الخارجي P).

حسب المبدأ الأول للترموديناميك: $dU = \delta Q + \delta w$

- تحول عكوس:

من أجل أي تحول عكوس لدينا: $dS = \frac{\delta Q_{rev}}{T}$

$V = Cte \Rightarrow \delta w = 0, dU = \delta Q, \delta Q = TdS \Rightarrow dU = TdS \Rightarrow dU - TdS = 0$

بما أن درجة الحرارة ثابتة يمكن وضع (d) عامل مشترك أي: $d(U - TS) = 0$

بما أن U و S دوال حالة لا تهتم بالطريق المتبع كذلك فرقهما دالة حالة تدعى الطاقة الحرة أو دالة

Helmohotz يرمز لها بالرمز (F) حيث $F = U - TS$ و $\Delta F = \Delta U - T\Delta S$

قاعدة 1:

أثناء أي تحول تحت T و V ثابتين الطاقة الحرة للنظام تبقى ثابتة $dF = 0 \Rightarrow F_1 = F_2$

- تحول لا عكوس:

من أجل أي تحول لا عكوس لدينا: $dS > \frac{\delta Q_{irrev}}{T}$

$V = Cte \Rightarrow \delta w = 0, dU = \delta Q, \delta Q < TdS \Rightarrow dU < TdS \Rightarrow dU - TdS < 0$

بما أن درجة الحرارة ثابتة يمكن وضع (d) عامل مشترك أي:

$d(U - TS) < 0, \Delta F = \Delta U - T\Delta S < 0$

قاعدة 2:

أثناء أي تحول تحت T و V ثابتين الطاقة الحرة للنظام تتناقص $dF < 0 \Rightarrow F_2 < F_1$

3- الأنتالبي الحرة:

نفرض خضوع نظام لتحول تحت درجة حرارة و ضغط ثابتين من حالة ابتدائية إلى حالة نهائية تكون في توازن مع الوسط الخارجي (الضغط النهائي داخل النظام يساوي الضغط الخارجي P).

$$dU = \delta Q + \delta w \quad \text{حسب المبدأ الأول للترموديناميك:}$$

- تحول عكوس:

$$dS = \frac{\delta Q_{rev}}{T} \quad \text{من أجل أي تحول عكوس لدينا:}$$

$$dU = \delta Q - PdV \Rightarrow \delta Q = dU + PdV = TdS \Rightarrow dU + PdV - TdS = 0$$

بما أن درجة الحرارة والضغط ثابتين يمكن وضع (d) عامل مشترك أي: $d(U + PV - TS) = 0$

$$U + PV = H \Rightarrow d(H - TS) = 0$$

بما أن H و S دلتا حالة فان فرقهما دالة حالة تدعى الأنتالبي الحرة أو دالة Gibbs يرمز لها

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S = 0, \Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad \text{حيث } G = H - TS \text{ بالرمز (G)}$$

قاعدة 1:

أثناء أي تحول تحت T و P ثابتين الأنتالبي الحرة للنظام تبقى ثابتة $dG = 0 \Rightarrow G_1 = G_2$

- تحول لا عكوس:

$$dS > \frac{\delta Q_{irrev}}{T} \quad \text{من أجل أي تحول لا عكوس لدينا:}$$

$$dU = \delta Q - PdV \Rightarrow \delta Q = dU + PdV < TdS \Rightarrow dU + PdV - TdS < 0$$

بما أن درجة الحرارة ثابتة يمكن وضع (d) عامل مشترك أي:

$$d(U + PV - TS) < 0 \Rightarrow d(H - TS) = dG < 0$$

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S < 0$$

قاعدة 2:

أثناء أي تحول تحت T و P ثابتين الأنتالبي الحرة للنظام تتناقص $dG < 0 \Rightarrow G_2 < G_1$

س) بالإعتماد على المعادلة: $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$ كيف يمكن التنبؤ بتلقائية التفاعل من عدمها؟

الجواب:

1) إذا كان التفاعل مصحوبا بانخفاض في الإنثالبي ΔH أي، ($\Delta H = -$) وزيادة في الأنتروبي ΔS أي

أن ($\Delta S = +$) فإن:

$\Delta G = \Delta H - T\Delta S < 0$ وبالتالي فإن قيمة ΔG تكون سالبة، وهذا يعني أن التفاعل سوف يحدث تلقائيا

عند جميع درجات الحرارة

2 إذا - كان التفاعل مصحوبا بزيادة في الإنثالبي ΔH أي، ($\Delta H = +$) وانخفاض في الإنتروبي ΔS أي أن ($\Delta S = -$) فإن $\Delta G = \Delta H - T\Delta S > 0$ وبالتالي فإن قيمة ΔG تكون موجبة , وهذا يعني أن التفاعل سوف يكون غير تلقائي عند جميع درجات الحرارة

3 إذا كانت قيمة كل من ($\Delta S = +$) و ($\Delta H = +$)

فإن قيمة درجة الحرارة تلعب دورا في تحديد ما إذا كان التفاعل تلقائيا أم لا؟

أ) فإذا كانت درجة الحرارة (T) عالية بشكل يجعل الحد فإن ($T\Delta S$) أكبر من الحد (ΔH) :

$\Delta G < 0$ وبالتالي فإن التفاعل يحدث تلقائيا أو بالتالي فإن التفاعل يحدث تلقائيا

ب) إذا كانت درجة الحرارة منخفضة بحيث ($\Delta H > T\Delta S$)

فإن $\Delta G > 0$: ويكون التفاعل غير تلقائي .

4 إذا كانت قيمة كل من ($\Delta S = -$) و ($\Delta H = -$) :

أ) عند درجات الحرارة المنخفضة فإن ($\Delta G < 0$) سالبة ويكون التفاعل تلقائيا.

ب) عند درجات الحرارة العالية تكون $\Delta G > 0$ موجبة ويكون التفاعل غير تلقائي

5 إذا كانت قيمة $\Delta G = 0$

فإن هذا يعني أن التفاعل ليس لديه القابلية أن يحدث سواء في الإتجاه المباشر أو الإتجاه المعاكس، أي أن التفاعل في حالة توازن.

4- تغيرات الأنتالبي الحرة لمادة نقية:

العبارة التفاضلية للأنتالبي الحرة هي:

$$G = H - TS$$

$$dG = dH - TdS - SdT, \quad H = U + PV$$

$$dG = (dU + PdV + VdP) - TdS - SdT$$

$$dU = \delta Q + \delta W = TdS - PdV$$

$$dG = TdS - PdV + PdV + VdP - TdS - SdT$$

$$\Rightarrow dG = VdP - SdT \dots \dots \dots (1)$$

عند درجة حرارة ثابتة: $dG = VdP$

عند ضغط ثابت: $dG = - SdT$

5- تغيرات الطاقة الحرة لمادة نقية:

العبارة التفاضلية للطاقة الحرة هي:

$$F = U - TS$$

$$dF = dU - TdS - SdT$$

$$dU = \delta Q + \delta W = TdS - PdV$$

$$dF = TdS - PdV - TdS - SdT$$

$$\Rightarrow dF = -PdV - SdT \dots \dots \dots (2)$$

عند درجة حرارة ثابتة: $dF = -PdV$

عند حجم ثابت: $dF = -SdT$

مثال:

ما هو التغير في الطاقة الحرة و الأنتالبي الحرة أثناء تمدد 1 مول من غاز مثالي من ضغط يساوي 10 atm إلى ضغط يساوي 1 atm عند الدرجة 25°C .

الحل:

$$dF = -PdV - SdT$$

$$dG = VdP - SdT$$

عند درجة حرارة ثابتة:

$$dG = VdP \text{ و } dF = -PdV$$

و بما أن الغاز مثالي: $PV = nRT$ و $n = 1 \text{ mol}$ و منه $PV = RT$ بالتعويض نجد:

$$\int dF = \int -RT \frac{dV}{V} \Rightarrow \Delta F = -RT \ln \frac{V_2}{V_1}, \quad \frac{V_2}{V_1} = \frac{P_1}{P_2}$$

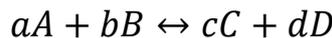
$$\int dG = \int RT \frac{dP}{P} \Rightarrow \Delta G = RT \ln \frac{P_2}{P_1}$$

نلاحظ أن $\Delta F = \Delta G$ و منه:

$$\Delta F = \Delta G = RT \ln \frac{P_2}{P_1} = 2 \times 298 \ln \frac{1}{10} \Rightarrow \Delta F = \Delta G = -1364 \text{ cal}$$

6- التطبيقات في التفاعلات الكيميائية:

ليكن هذا التفاعل تحت ضغط و درجة حرارة ثابتين:



يمكن حساب التغير في الطاقة الحرة القياسية من العلاقة التالية:

1- انطلاقا من العبارة التالية:

$$\Delta G^\circ_R = \sum n_p (\Delta G^\circ_f)_p - \sum n_R (\Delta G^\circ_f)_R$$

و منه التغير في الأنتالبي الحرة القياسية لتفاعل ما يساوي مجموع قيم أنتالبي التكوين الحرة القياسية للمواد الناتجة مطروحا منه مجموع قيم أنتالبي التكوين الحرة القياسية للمواد المتفاعلة.

(س) عرف طاقة التكوين القياسية ΔG_f° لمركب ما:

هي عبارة عن التغير في الطاقة الحرة المصاحب لتكوين مول واحد من مركب ما من عناصره الأولية و هي في حالتها القياسية. و تكون طاقة التكوين القياسية لأي عنصر في حالته القياسية تساوي الصفر أي:

$$\text{مثلا: } \Delta G_f^\circ(N_2) = \Delta G_f^\circ(O_2) = \Delta G_f^\circ(H_2) = \Delta G_f^\circ(C) = 0$$

2- و يمكن حساب ΔG_R° أيضا من العلاقة التالية:

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

و يحسب ΔH° من قيم حرارة التكوين لقياسية ΔH_f° من العلاقة التالية:

$$\Delta H_R^\circ = \sum n_p (\Delta H_f^\circ)_p - \sum n_R (\Delta H_f^\circ)_R$$

و حساب ΔS° من العبارة التالية:

$$\Delta S_R^\circ = \sum n_p (S^\circ)_p - \sum n_R (S^\circ)_R$$

مثال:

(1) لدينا التفاعل التالي:



فإذا كانت قيمة (ΔH) للتفاعل تساوي 15.79 kJ، و التغير في الأنتروبي (ΔS) تساوي 232.63 J/K

أحسب قيمة التغير في الطاقة الحرة ΔG عند 25°C وهل التفاعل تلقائي؟

الحل:

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

بالتعويض عن القيم المعلومة نحصل على:

$$\Delta G = - 53.53 \text{ kJ}$$

وبما أن قيمة التغير في الطاقة الحرة بالسالب فالتفاعل تلقائي عند 25 °C.

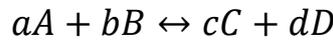
-II الإيزان الكيمياء:

1- مقدمة:

عندما يحدث تفاعل كيميائي تلقائياً، تتغير تراكيز المواد المتفاعلة و الناتجة بينما تنقص الطاقة الحرة للنظام و في النهاية تصل هذه الأخيرة إلى حد أدنى و يصل النظام إلى حالة الإيزان إن جميع الأنظمة الكيميائية تميل نحو الإيزان. في هذا الجزء سنتطرق إلى العلاقات الكمية التي يمكن استعمالها لوصف حالة الإيزان، كذلك سنرى كيف يمكن تطبيق مبادئ الترموديناميك على وصف الإيزان.

2- التوازن الكيمياء:

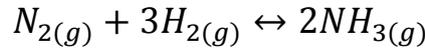
1-2- ثابت التوازن (قانون فعل الكتلة) loi de Guld berg and waage



[A] هي التركيز

$$K_C = \frac{[C]^c \cdot [D]^d}{[A]^a \cdot [B]^b}$$

حيث K_C مقدار ثابت يدعى بثابت الإيزان وتعرف هذه العلاقة بقانون فعل الكتلة.
مثال:



$$K_C = \frac{[NH_3]^2}{[N_2] \cdot [H_2]^3}$$

2-2 الترموديناميك و الإيزان الكيمياء:

يكتب ثابت التوازن الكيمياء في حالة الغازات باستعمال الضغوط الجزئية أما في التفاعلات التي تحدث في المحاليل تستعمل التراكيز المولية.
لدينا:

$$dG = VdP - SdT$$

عندما T تكون ثابتة:

$$dG = VdP$$

$$V = \frac{nRT}{P} \text{ حسب قانون الغازات المثالية:}$$

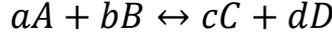
ومنه:

$$dG = nRT \frac{dP}{P}$$

إذا انطلقنا من الشروط النظامية: التكامل يكون من $P_0=1 \text{ atm}$ إلى P فإن

$$G - G_0 = nRT \ln P$$

بالنسبة للتفاعل:



ايجاد عبارة الأنتالبي لكل جهة من التفاعل:

جهة المتفاعلات:

$$G_1 = G_1^\circ + RT(a \ln P_A + b \ln P_B)$$

جهة النواتج:

$$G_2 = G_2^\circ + RT(c \ln P_C + d \ln P_D)$$

$$\Delta G = \Delta G^\circ + RT \ln \frac{P_C^c \cdot P_D^d}{P_A^a \cdot P_B^b}$$

عند الاتزان:

$$\Delta G = 0 \Rightarrow G_1 = G_2$$

$$\Delta G^\circ + RT \ln K_P = 0$$

$$K_P = \frac{P_C^c \cdot P_D^d}{P_A^a \cdot P_B^b} \quad \text{حيث:}$$

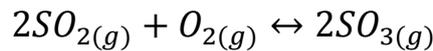
$$\Delta G^\circ = -RT \ln K_P$$

يدعى K_P بثابت التوازن للضغوط الجزئية، تطبق هذه المعادلة على جميع التفاعلات التي تتضمن غازات أما في حالة المحاليل:

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

تسمى k أي K_c أو K_P أحيانا بثابت الاتزان الترموديناميكي.

مثال: ما هو ثابت الاتزان الترموديناميكي للتفاعل التالي:



حيث يعطى عند 25°C :

$$\Delta G^\circ_{f(SO_2)} = -300 \text{ KJ} \cdot \text{mol}^{-1}, \quad \Delta G^\circ_{f(SO_3)} = -370 \text{ KJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

الحل:

$$\Delta G^\circ = 2 \cdot \Delta G^\circ_{f(SO_3)} - 2 \cdot \Delta G^\circ_{f(SO_2)}$$

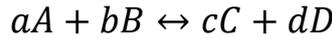
$$\Delta G^\circ = -140 \text{ KJ}$$

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

$$\ln K_P = -\frac{\Delta G^\circ}{RT} \Rightarrow K_P = e^{-\frac{\Delta G^\circ}{RT}}$$

$$K_P = 3,48 \times 10^{24}$$

العلاقة بين K_C و K_P :



$$K_P = \frac{P_C^c \cdot P_D^d}{P_A^a \cdot P_B^b}, \quad K_C = \frac{[C]^c \cdot [D]^d}{[A]^a \cdot [B]^b}$$

للحصول على تركيز غاز X في خليط

$$PV = nRT, \quad [X] = \frac{n}{V} = \frac{P_X}{RT}$$

حيث P_X الضغط الجزئي للغاز $[X]RT$

بالتعويض في علاقة K_P نجد:

$$K_P = \frac{P_C^c \cdot P_D^d}{P_A^a \cdot P_B^b} = \frac{[C]^c (RT)^c \cdot [D]^d (RT)^d}{[A]^a (RT)^a \cdot [B]^b (RT)^b}$$

$$K_P = \frac{[C]^c \cdot [D]^d}{[A]^a \cdot [B]^b} \cdot (RT)^{(c+d)-(a+b)}$$

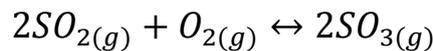
$$\Rightarrow K_P = K_C \cdot (RT)^{\Delta n}$$

حيث Δn هي التغير في عدد المولات الغازية

$$\Delta n = \sum (n)_{p(gaz)} - \sum (n)_{R(gaz)}$$

مثال: عين بالنسبة للتفاعل السابق (المثال السابق) قيمة K_C

الحل:



$$K_P = K_C \cdot (RT)^{\Delta n}$$

$$K_C = K_P \cdot (RT)^{-\Delta n}, \quad \Delta n = 2 - 3 = -1$$

من المثال السابق

$$K_P = 3,48 \times 10^{24}$$

$$K_C = 3,48 \times 10^{24} \cdot (8,314 \times 298)^{+1} \quad \text{و منه:}$$

$$K_C = 8,62.10^{27}$$

3- علاقة ثابت التوازن بدرجة الحرارة (علاقة Vanthoff):

$$\ln K_P = -\frac{\Delta G^\circ}{RT} \quad \text{لدينا:}$$

$$\frac{d \ln K_P}{dT} = -\frac{1}{R} \times \frac{d\left(\frac{\Delta G^\circ}{T}\right)}{dT} \dots \dots \dots (1)$$

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ \quad \text{و لكن:}$$

$$\frac{\Delta G^\circ}{T} = \frac{\Delta H^\circ}{T} - \Delta S^\circ$$

$$\frac{d\left(\frac{\Delta G^\circ}{T}\right)}{dT} = -\frac{\Delta H^\circ}{T^2}$$

بالتعويض في (1) نجد:

$$\frac{d \ln K_P}{dT} = -\frac{1}{R} \cdot \frac{\Delta H^\circ}{T^2}$$

و تعرف هذه المعادلة بمعادلة Vanthoff

مناقشة معادلة Vanthoff:

- إذا كان $\Delta H < 0$ فإن قيمة K_P تصغر أي أن الضغوط الجزئية للنواتج تقل و هكذا ينزاح التفاعل نحو اليسار أي جهة المتفاعلات.
- إذا كان $\Delta H > 0$ فإن قيمة K_P تزداد أي أن الضغوط الجزئية للنواتج تزداد و منه ينزاح التفاعل نحو اليمين أي جهة النواتج.

4- العوامل التي تؤثر على الإنزياح الكيميائي (قوانين الانزياح):

أ- مبدأ Lechateliers

- نص المبدأ: إذا غيرنا إحدى خواص توازن فإن التوازن ينزاح في الاتجاه الذي يلغي هذا التغيير.
- فمثلا رفع درجة حرارة توازن يؤدي بالتوازن إلى الانزياح في الاتجاه الماص للحرارة و العكس صحيح.

- عند رفع تركيز أحد المكونات في تفاعل في حالة توازن فإن التوازن ينزاح في الاتجاه الذي يستهلك المكون المضاف.

ب- معامل التفكك:

عندما يحدث تفكك لمادة في وسط متجانس يستحسن تعريف التوازن بعدد α حيث يساوي بالتعريف عدد المولات المتفككة مقسوم على عدد المولات الابتدائية.

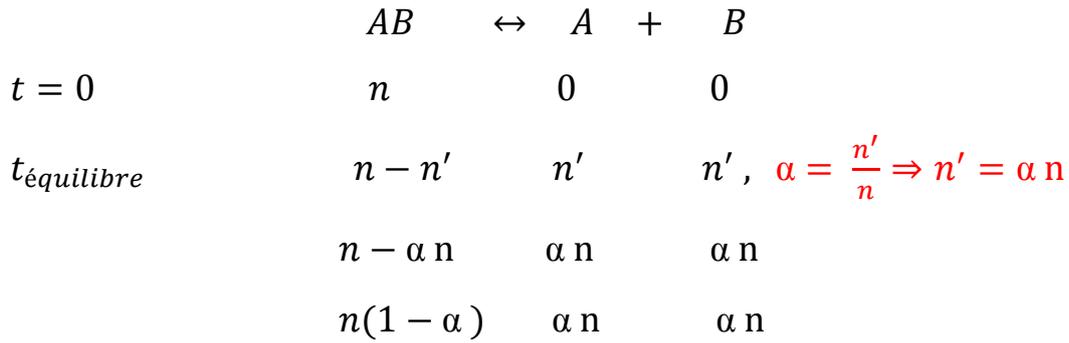
$$\alpha = \frac{\text{عدد المولات المتفككة}}{\text{عدد المولات الابتدائية}}$$

$$0 < \alpha < 1$$

- لما $\alpha = 0$ لا يوجد تفاعل

- لما $\alpha = 1$ تفاعل تام

مثلا ليكن التفاعل التالي:



ملاحظة:

- يجب الإشارة إلى أن الترموديناميك تبين فقط إذا كان تفاعل أو تحول ما ممكن حدوثه أم لا تحت شروط محددة.

- الترموديناميك لا تحدد أبدا الزمن الذي تستغرقه التحولات الممكنة لهذا السبب يخيل لنا أن الكثير من التفاعلات الممكنة ترموديناميكيا لا تحدث في حين أنها تحدث و لكن ببطئ شديد.