الجامعة السورية الخاصة

مقرر الكيمياء الفيزيائية

PT2105

لطلاب كلية هندسة البترول

طاقة جيبس وطاقة هيلمهولتز

المحاضرة 8

سنتعرف في هذه المحاضرة على توابع طاقة جديدة هي :

طاقة جيبس ΔG عند ثبات الضغط ودرجة الحرارة

طاقة هيلمهولتز ΔA عند ثبات الحجم ودرجة الحرارة

وكذلك معيار التوازن ومعيار التلقائية
وعدد من التطبيقات العملية لهذه التوابع

٨- طاقة جيبس وطاقة هيلمهولتز :

- عرفنا التوابع U , S وبذلك أكملنا مجموعة المقادير الترموديناميكية ، ولكنه من المفيد أن ندخل مفهوم طاقة جيبس G وطاقة هيلمهولتز A لأنهما يقدمان معياراً مفيداً للتحولات التلقائية .
- ترتبط هذه المقادير الترموديناميكية مع بعضها بطرق عديدة و خاصة عبر مشتقاتها وسوف نحدد علاقة كل مقدار بدرجة الحرارة والضغط لغاز مثالي وآخر حقيقي.

٨-١- معيار التوازن الكيميائي : Criteria of chemical equilibrium

- دراسات العالم بيرتلو (١٨٧٩ م) قادت الى اكتشاف **معيار ترموديناميكي** لتحديد **التفاعلات التلقائية** مفاده : أن التفاعلات التي تنشر حرارة هي تفاعلات تلقائية.

- فيما بعد اكتشفت تفاعلات ماصة للحرارة وتلقائية فضُحدت هذه الفكرة.
- حسب القانون الثاني في الترموديناميكت تعد العملية **تلقائية** إذا حدثت في منظومة **معزولة** وأدت **إلى ازدياد في أنتروبيتها**.
- إنه أمر مهم أن نعرف ما اذا كانت منظومة في حالة توازن أم لا ونعني بالتوازن بأن المنظومة في حالة لا تُمكنها من القيام بتحولات تلقائية في شروط محددة.
- نتيجة لما سبق فإن أي **تحول لامتناهي في الصغر** يمكن أن يحدث في المنظومة **عند التوازن يجب أن يكون عكوساً** وإن حدث بشكل غير عكوس فسيؤدي ذلك إلى إزاحة التوازن.
- نفترض وجود منظومة على تماس مع خزان حراري عند الدرجة T حيث يحدث تحولين متناهيين في **الصغر أحدهما عكوس والأخر غير عكوس،** وإذا افترضنا أن العمل الوحيد هو عمل ميكانيكي (PV) فتتبادل المنظومة كمية من الحرارة dq مع الخزان ولذلك نجد :

تحول عكوسي	تحول غير عكوسي
$\Delta S = \frac{q_{rev.}}{T}$	$\Delta S > \frac{q_{irrev.}}{T}$
$q_{irrev.} - T \cdot \Delta S = 0$	$q_{irrev.} - T \cdot \Delta S < 0$

وهنا نميز حالتين :

آ- اذا تم التحول عند ضغط ثابت وفي درجة حرارة محددة يكون $(Q_p = \Delta H)$

تحول عكوسي	تحول غير عكوسي
$q_p - T\,\Delta S = 0$	$(q_p - T\Delta S) < 0$
$\Delta H - T\,\Delta S = 0$	$(\Delta H - T\,\Delta S) < 0$
$(H_2 - H_1) - T\,(S_2 - S_1) = 0$	$[(H_2 - H_1) - T\,(S_2 - S_1)] < 0$
$(H_2 - TS_2) - (H_1 - T\,S_1) = 0$	$[(H_2 - TS_2) - (H_1 - T\,S_1)] < 0$

- نلاحظ أن كلاً من H و S توابع حالة ولذلك لا بد وان يكون الفرق بينهما تابع حالة جديد عند كل درجة حرارة ، ونعرفه كما يأتي وهو يدعى طاقة جيبس (Gibbs Energy) :

$$\boldsymbol{G \equiv H - TS} \qquad (8.1)$$

$$dG = \mathrm{dH} - T.\mathrm{dS}$$

$$\Delta G = \Delta H - \mathrm{T}.\Delta S \qquad [\mathrm{T{=}Const}\ ,\ \mathrm{P} = \mathrm{const}]$$

- ومما تقدم نرى أن ΔG **يمكن** أن تكون (بل هي) مقياس للتوازن أو لتلقائية التحول .

- إذن : إن ΔG **تعبر عن اتجاه التحول**، وإن **تناقص** قيمة طاقة جيبس في تحول *متساوي الضغط ودرجة الحرارة* (عندما يكون العمل الميكانيكي PV هو الشكل الوحيد للعمل) يدل على أنه ***تحول تلقائي*** غير عكوس **وتبقى قيمته ثابتة** في تحول عكوسي، أي أن:

$$\left.\begin{matrix} dG_{P,T} = 0 \\ dG_{P,T} < 0 \end{matrix}\right\} \; dG_{P,T} \leq 0 \qquad (8.2)$$

ب- اذا تم التحول في درجة ثابتة مـن الحرارة وعند حـجم ثابت فإن ($q_v = \Delta U$) ، ونجد :

تحول عكوسي	تحول غير عكوسي
$\Delta S = q_{rev} / T$	$\Delta S > q_{irrev} / T$
$q_{rev} - T . \Delta S = 0$	$q_{irrev} - T . \Delta S < 0$
$\Delta U - T\Delta S = 0$	$\Delta U - T \Delta S < 0$
$(U_2 - U_1) - T (S_2 - S_1) = 0$	$[(U_2 - U_1) - T (S_2 - S_1)] < 0$
$(U_2 - TS_2) - (U_1 - TS_1) = 0$	$[(U_2 - TS_2) - (U_1 - TS_1)] < 0$

وهكذا فإن الفرق (U–TS) يمثل تابع حالة جديد من أجل كل درجة حرارة ويدعى بتابع طاقة هيلمهولتز (Helmholtz) ويعرف كما يأتي :

$$\boldsymbol{A \equiv U - TS} \qquad \ldots\ldots\ldots\ldots (8.3)$$

$$\mathrm{dA} = \mathrm{dU} - \mathrm{T.\,dS}$$

$$\Delta \mathrm{A} = \Delta U - \mathrm{T}\,.\,\Delta S \qquad [V = \text{const.}\ ;\ T = \text{const.}]$$

- ونرى أن ΔA تعبر عن اتجاه التحول، وأن **تناقص** قيمة طاقة هيلمهولتز في تحول متساوي الحجم ودرجة حرارة محددة يدل على أنه **تحول تلقائي غير عكوس وتبقى قيمته ثابتة في تحول عكوسي** ، أي أن:

$$\left.\begin{array}{l} \boldsymbol{dA_{T,V} = 0} \\ \mathbf{dA_{T,V} < 0} \end{array}\right\} \mathbf{dA_{T,V} \leq 0} \qquad (8.4)$$

- ويلخص الجدول (٨-١) معايير التحولات العكوسة وغير العكوسة، وكل سطر من هذا الجدول يمثل الطريقة الرياضية للتعبير عن القانونين الأول والثاني في الترموديناميك .
- بما أن طاقة جيس تتناقص في تحول غير عكوس عندما يكون (T , P) ثابتين فإنها تأخذ قيمة صغرى في المرحلة الأخيرة من التحول أي عندما تدرك حالة التوازن، حيث (dG = 0) لأي تحول لا متناهي في الصغر.

- يمكننا أن نتخيل تحولاً يحدث عند التوازن مثل : عملية تبخر الماء عند درجة غليانه، وإنّ تبخر كمية قليلة جداً من الماء السائل إلى الطور البخاري المشبع عند درجة الغليان الثابتة والضغط الثابت يعني الحفاظ على حالة التوازن **ويكون من أجل مثل هذه العملية (dG = 0)**.

الجدول(٨-١): معايير العكوسية واللاعكوسية للتحولات التي تشمل عمل ميكانيكي PV أو لا يوجد فيها عمل.

في العمليات العكوسة	في العمليات غير العكوسة
$(dS)_{V,U} = 0$	$(dS)_{V,U} > 0$
$(dU)_{V,S} = 0$	$(dU)_{V,S} < 0$
$(dA)_{T,V} = 0$	$(dA)_{T,V} < 0$
$(dG)_{T,P} = 0$	$(dG)_{T,P} < 0$
$(dH)_{P,S} = 0$	$(dH)_{P,S} < 0$

- **يجب أن نتذكر أن التحولات التلقائية تسعى نحو قيم دنيا لطاقة جيبس وقيم عظمى للانتروبية** . لا تعطي المقادير السابقة فكرة عن سرعة التحولات ولكن تقول فقط أنه تلقائي أم توازني.

مسألة (١):

- عند تفاعل (١ مول) من الأكسجين مع (١ مول) من الكربون عند الضغط (1 atm) والدرجة (25 °C) فإن طاقة جيبس لهذا المزيج أكبر من طاقة جيبس لثنائي أكسيد الكربون CO_2 عند الضغط (1 atm) والدرجة (25 °C) ، ولذلك فإنه من الممكن نظرياً أن، يتحد الكربون مع الأكسجين لتشكيل CO_2 عند تلك الدرجة والضغط لأن $(\Delta G < 0)$:

$$C_{(s)} + O_{2(g)} \Rightarrow CO_{2(g)} \qquad (\Delta G < 0)$$

- لا نلاحظ حدوث التفاعل عند هذه الشروط المذكورة، وإن الكربون يمكن أن يبقى على تماس مع الأكسجين O_2 لمدة طويلة جداً ولا يتفاعل إلا إذا هيئنا الشروط المناسبة للتفاعل (درجة الحرارة على سبيل المثال).
- إن عكس تفاعل ترموديناميكي تلقائي هو تفاعل غير تلقائي وهكذا فإن تفاعل تفكك CO_2 إلى C و O_2 عند درجة حرارة الغرفة غير تلقائي لأنه يشمل زيادة في طاقة جيبس ، ويمكن أن يتم بتدخل خارجي فقط.

٨-٢- طاقة جيبس معيار للتوازن عند P و T ثابتين

The Gibbs energy as A criterion of equilibrium at constant temperature and pressure

- يمكن كتابة المعادلة (8.1) عند (P و T) ثابتين بالشكل التالي (من أجل تحول فيزيائي) :

$$\Delta G = \Delta H - T \cdot \Delta S \qquad (8.5)$$

- مهما كان نوع التحول تلقائي أم لا فإنه عندما يكون (T , p) ثابتين فإنه يتوقف على عاملين مهمين هما : ΔH و $T \cdot \Delta S$.
- يكون التحول أكثر احتمالاً كلما كان ΔH سالباً و $T \cdot \Delta S$ موجباً ، ومثل هذه العملية تؤدي الى التناقص في الطاقة والزيادة في العشوائية على التوالي.

- إن قيمة ΔG تعتمد أكثر على ΔH و إذا كانت $(T\ \Delta S)$ أكبر من قيمة ΔH فإن إشارة ΔG تتحدد ببطء بقيمة ΔS وهذا ما يحدث عند الدرجات العالية من الحرارة.

٨-٣- المشتقات الترموديناميكية لمنظومة مغلقة:

Thermodynamics derivatives for closed systems

- يوجد في المنظومات المغلقة ذات التركيب الثابت مقادير ميكانيكية P و V ومقادير ترموديناميكية مثل (T , U , S) والتي عرفناها من خلال القوانين صفر و الأول والثاني في الترموديناميك ويوجد بالاضافة إلى ما سبق ثلاثة مقادير ترموديناميكية هي (H , A , G) ، وكما أسلفنا يمكن دمج القانونين الأول والثاني من أجل تحول عكوس يتم في منظومة مغلقة ذات تركيب ثابت وبما ان:

$dU = dq - P\,dV$; $dU = dq - dw$; $dq = T\,ds$ فنجد :

$$\boldsymbol{dU = TdS - PdV} \qquad (8.6)$$

$$dU = TdS - PdV \qquad (8.6)$$

A = U – T S

- وتدعى هذه المعادلة **بالمعادلة الموحدة في الترموديناميك** ، ويمكن كتابتها بثلاثة أشكال أخرى نبينها فيما يأتي :

$$\mathbf{H = U + PV} \qquad (8.7)$$

$$\mathbf{A = U - TS} \qquad (8.8)$$

$$\mathbf{G = U + PV - TS} \qquad (8.9)$$

وباشتقاق المعادلات السابقة ومن أجل كل المتحولات، نجد:

$$dH = dU + PdV + VdP \qquad (8.10)$$

$$dA = dU - TdS - SdT \qquad (8.11)$$

$$dG = dU + PdV + VdP - TdS - SdT \qquad (8.12)$$

وبإدخال المعادلة (8.6) السابقة في هذه المعادلات نحصل على:

$$\boldsymbol{dH = TdS + VdP} \qquad \mathbf{(8.13)}$$

$$\boldsymbol{dA = -SdT - PdV} \qquad \mathbf{(8.14)}$$

$$\boldsymbol{dG = -SdT + VdP} \qquad \mathbf{(8.15)}$$

- المعادلة (8.6) بالإضافة الى المعادلات الثلاث السابقة تربط ما بين ثمانية مقادير ترموديناميكية من أجل تحول لا متناهي في الصغر، كما تربط المعادلة (8.6) بين التغير في الطاقة الداخلية dU مع تغير الانتروبي dS ومع تغير الحجم dV لذلك فإن (V و S) تدعيان بالمتحولات الخاصة (الطبيعية) للطاقة الداخلية U ، وإن المتحولات الخاصة للانتالبية H هما (P و S) ، وإن المتحولات الخاصة لطاقة هيلمهولتز هما (V و T) والمتحولات الخاصة لطاقة جيبس هما (P و T) .
- سنرى لاحقاً كيف أن طاقة جيبس مقدار مفيد في الكيمياء لأن الكثير من العمليات تتم عند درجة حرارة وضغط ثابتين.

$$dU = TdS - PdV \qquad (8.6)$$

- يمكن تمثيل الطاقة الداخلية (وهي تابع حالة) بدلالة متحولاتها الخاصة أي أن $U = f(S , V)$ وإن تفاضلها تفاضل تام يعطى بالعلاقة :

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V dS + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S dV \qquad (8.16)$$

وبمقارنة المعادلة (8.6) مع المعادلة (8.16) ، نجد:

$$\left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V = T \qquad (8.17)$$

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S = -P \qquad (8.18)$$

- توضح هذه المعادلات حقيقة أن نسبة مشتق **خاصة سعوية** الى مشتق **خاصة سعوية أخرى** هو خاصة شدية.

- بما أن (dA , dH , dG) تفاضلات تامة ، فإن المعادلات (8.6–8.15) تعد مصدراً جيداً للمشتقات الآتية :

$$\left(\frac{\partial H}{\partial S}\right)_P = T \qquad (8.19)$$

$$\left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_S = V \qquad (8.20)$$

$$\left(\frac{\partial A}{\partial T}\right)_V = -S \qquad (8.21)$$

$$\left(\frac{\partial A}{\partial V}\right)_T = -P \qquad (8.22)$$

$$\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_P = -S \qquad (8.23)$$

$$\left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_T = \mathrm{V} \qquad (8.24)$$

- لكي نبين فائدة هذه المعادلات دعنا نركز على المعادلتين الأخيرتين:

- بما أن انتروبية منظومة موجبة دوماً **فإنّ G تتناقص بازدياد درجة الحرارة عند ضغط ثابت** .
- **بما أن S انتروبية المادة وهي غازية ، أكبر من انتروبيتها وهي صلبة** ، فإن تأثير درجة الحرارة على طاقة جيبس ايزوبارياً هو أكثر سلبية منه للمادة في الحالة الصلبة .
- بما أن حجم المنظومة موجب دوماً فإنّ G تزداد بازدياد الضغط P عند درجة حرارة ثابتة .
- بما أن V أكبر للمادة في حالتها الغازية منها في حالتها الصلبة فإنّ تأثير الضغط على طاقة جيبس G أكبر بكثير للمادة في حالتها الغازية منه للمادة في حالتها الصلبة .

٨-٤- علاقات ماكسويل : Maxwell relations

- يمكن الحصول على علاقات ماكسويل الشهيرة وذلك بالاستفادة من المعادلات (8.6) و(8.13) و(8.14) و(8.15) .
- إذا تذكرنا أن $f(S, V, T) = 0$ فيمكن أن نكتب طبقاً لقاعدة (Euller) ما يأتي :

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_S \left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_v = -1 \qquad \ldots\ldots\ldots (8.25)$$

وبالاستفادة من المعادلة (8.6) نجد:

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

وبأخذ المشتق الثاني بالنسبة للحجم والانتروبية، نجد:

$$\left(\frac{\partial 2U}{\partial V\,\partial S}\right)=\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S=-\left(\frac{\partial P}{\partial S}\right)_V$$

وبقلب هذه المساواة نجد:

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

نعوض هذه العلاقة في العلاقة (8.25) فنحصل على :

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

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

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T=\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V \qquad \ldots\ldots\ldots(8.26)$$

وبالمثل فإنه بإمكاننا الحصول **على جميع علاقات ماكسويل(الهامة) الآتية :**

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V \quad \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots \quad (8.27)$$

$$\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S = -\left(\frac{\partial P}{\partial S}\right)_V \quad \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots \quad (8.28)$$

$$\left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_S = \left(\frac{\partial V}{\partial S}\right)_P \quad \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots \quad (8.29)$$

$$-\left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T = \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P \quad \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots \quad (8.30)$$

٨-٥- تأثير الحرارة في طاقة جيبس

Effect of temperature on the Gibbs energy

تتناقص طاقة جيبس بارتفاع درجة الحرارة وهذا واضح من العلاقة $(\partial G/\partial T)_P = -S$ لأن الانتروبية S كمية موجبة في التحولات التلقائية، ويمكننا بالنتيجة الحصول على علاقة طاقة جيبس بدرجة الحرارة:

$$\left[\frac{\partial(\Delta G/T)}{\partial(1/T)}\right]_P = \Delta H \qquad (8.31)$$

وهكذا فإن ΔH لتفاعل ما يمكن الحصول عليها من رسم $(\Delta G/T)$ بدلالة (1/T) وكذلك من القياسات المسعرية. وبما أن ΔH تتغير بتغير درجة الحرارة فإن الميل يؤخذ عند مجال محدد (ضيق) لدرجات الحرارة.

٨-٦- تأثير الضغط في طاقة جيبس

Effect off pressure on the Gibbs energy

يمكن تكامل المعادلة (8.24) وهي: $(\partial G/\partial P)_T = V$

لنحصل على قيمة G عند ضغط ثان إذا كنا نعلم قيمتها عند ضغط أول وكانت V معروف تابعيتها للضغط عند درجة حرارة ثابتة، ولذلك نكتب :

$$G_2 - G_1 = \int_{P_1}^{P_2} V.dP \qquad (8.33)$$

$$\int_{G_1}^{G_2} dG = \int_{P_1}^{P_2} V.dP \qquad (8.32)$$

$$G_2 - G_1 = \int_{P_1}^{P_2} V.dP \qquad (8.33)$$

تطبق هذه المعادلة على كل الحالات ، وكما لاحظنا فإن **طاقة جيبس لكل مادة تزداد دوماً بارتفاع الضغط** ، ولذلك نميز حالتين خاصتين تنتجان عن المعادلة (5.51) التي تعطي علاقات بسيطة :

آ) **إذا كان الحجم مستقلاً تقريباً عن الضغط** كما في السوائل والجوامد ، فيكون:

$$G_2 = G_1 + V(P_2 - P_1) \qquad (8.34)$$

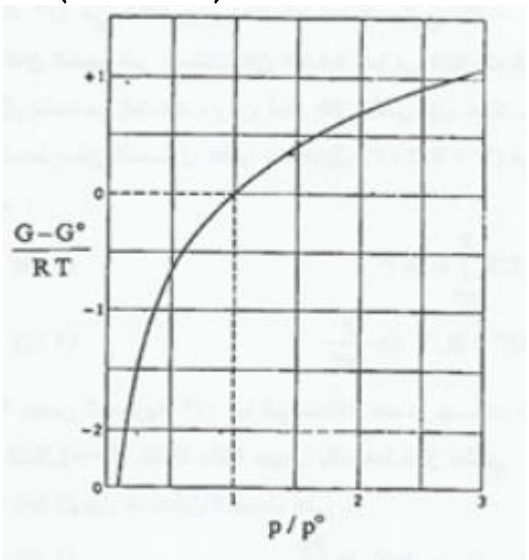
وبالتالي يمكن كتابة هذه المعادلة بالشكل :

$$G = G^o + V(P - P^o) \qquad (8.35)$$

حيث G^o هي طاقة جيبس عند الضغط المعياري P^o .

ب) إذا كان الحجم غير مستقل عن الضغط كما في الغازات فإن طاقة جيبس تتعلق بشكل كبير بالضغط ، ومن أجل **غاز مثالي** فإن علاقة طاقة جيبس بالضغط يمكن الحصول عليها من العلاقة :

$$\boldsymbol{\Delta G = G_2 - G_1 = RT \,.\, ln \frac{P_2}{P_1}} \qquad (8.36)$$



الشكل(٨-١)

علاقة طاقة جيبس المولية بالضغط لغاز مثالي

مسألة (٢) :

طبقاً للجدول (1) من الملحق فإن الانتروبية المعيارية للأكسجين O_2 عند (298 K) هي (205,029 J / mol . K)، ما قيمة الانتروبية عند (0,1 atm.) والدرجة (298 K) .

الحـــــل :

$$S = \mathrm{S}^{o} - \mathrm{R}\, ln\, \frac{P}{\mathrm{P}^{o}}$$

$$= 205{,}029 - (8{,}314)\, ln \left(\frac{0.1}{1}\right)$$

$$= 224{,}175\ \mathrm{J/mol}.K$$

مسالة (٣) :

تتمدد جزيئة غرامية من **غاز مثالي** عند الدرجة (27 ℃) في تحول عكوس ومتساوي الدرجة من الضغط (10 atm) الى الضغط (1 atm) ضد ضغط معاكس يتناقص بالتدريج، احسب q , w وكل من المقادير الترموديناميكية : $\Delta U,\ \Delta H\ ,\ \Delta G\ ,\ \Delta A\ ,\ \Delta S$

الحـــل :

$$w_{max} = -\mathrm{RT}\ln\frac{V_2}{V_1} = -\mathrm{RT}\ln\frac{P_1}{P_2}$$

$$w_{max} = -(8{,}314)\ (300)\ \ln(10/1) = -5746 \quad \mathrm{j/mol}$$

إن الطاقة الداخلية لا تتغير بتغيير الحجم في تحول متساوي الدرجة لغاز مثالي ، لذلك نجد :

$$\Delta U = 0 \quad \Rightarrow \Delta \mathrm{U} = \mathrm{q} + \mathrm{W} \quad \Rightarrow \quad q = -w$$

$$q = -(-5746) = 5746 \quad \mathrm{J/mol}$$

$$\Delta A = \Delta U - T\Delta S = 0 - T\,\Delta S = -T\Delta S$$

$$\Delta A = -\mathrm{T}\Delta S$$

$$\Delta S = +R\ ln\frac{P_1}{P_2} = (8{,}314)\ln\left(\frac{10}{1}\right) = 19{,}14 \quad \mathrm{J/molK}$$

$$\Delta A = -T\Delta S = -(T)\,.\,R\ l\mathrm{n}\ \frac{P_1}{P_2} = w_{\max}$$

$$= -5746 \quad \mathrm{J/mol}$$

$$\Delta H = \Delta U + \Delta(PV) = 0 + 0 = 0$$

لأن PV ثابت عندما تكون T ثابتة (غاز مثالي– قانون بويل) .

$$\Delta G = \mathrm{R}T\ln\frac{P_2}{P_1}$$

$$= \mathrm{R\ T}\ l\mathrm{n}\ \frac{1}{10} = (8{,}314)\ (300)\ l\mathrm{n}\ \frac{1}{10} = -\ 5746\ \ \mathrm{J/\ mol}$$

$$\Delta G = \Delta H\ -\mathrm{T}\ \Delta S = \ 0\ \ -\mathrm{T}\ \Delta S\ = \ \mathrm{w_{max}}$$

$$\Delta S = \frac{q_{\mathrm{rev}}}{T} = \frac{5746}{300.15} = 19{,}15 \quad \mathrm{J/mol\,.\,K}$$

وكذلك يمكن أن نحسب ΔS من :

$$\Delta G = \ \Delta H\ -\ \mathrm{T}\ \Delta S$$

$$\Delta S\ = \ \frac{\Delta H - \Delta G}{T} = \frac{0 - (-5746)}{300.15}\ \ = 19{,}14\ \ \mathrm{J/mol\,.\,K}$$

مسالة (٤) :

تمدد مول واحد من غاز مثالي في تحول متساوي الدرجة عند الدرجة (27 °C) إلى **وعاء مفرّغ** ولذلك هبط الضغط من (10 atm.) إلى (1 atm.) ، علماً أن التمدد تم من وعاء حجمه (2.462 L) إلى وعاء متصل معه بحيث أصبح الحجم النهائي (24.62 L) . أحسب التغير في الكميات الترموديناميكية : (كما في المثال السابق) .

الحـــــل :

تعد هذه العملية متساوية الدرجة ولكنها غير عكوسة . وإن ($w = 0$) لأن المنظومة مغلقة ولا يوجد عمل يقدم للوسط المحيط بسبب انعدام القوة الخارجية لأن التمدد تم الى وعاء مفرّغ، وكذلك فإن ($\Delta U = 0$) لأن الغاز مثالي ودرجة الحرارة ثابتة.

$$\Delta U = q + w \quad \Rightarrow \quad q = \Delta U - w = 0 + 0 = 0$$

أما المقادير ($\Delta U , \Delta G , \Delta H , \Delta S , \Delta A$) فهي ذاتها كما في المثال السابق لأن الحالتين الابتدائية والنهائية هي نفسها.

٨-٧- الشرود : Fugacity

- تحسب طاقة جيبس بالمعادلة $\left(G = G^o + RT\, ln \frac{P}{P^o}\right)$ المشتقة من أجل غاز مثالي فقط.
- بين العالم GN Lewis أنه من المناسب تطبيق المعادلة السابقة على غاز حقيقي وذلك بعد استبدال الضغط P بالشرود وعرفه كما يأتي :

$$G = G^o + RT\ ln\ \left(\frac{f}{P^o}\right) \qquad (8.37)$$

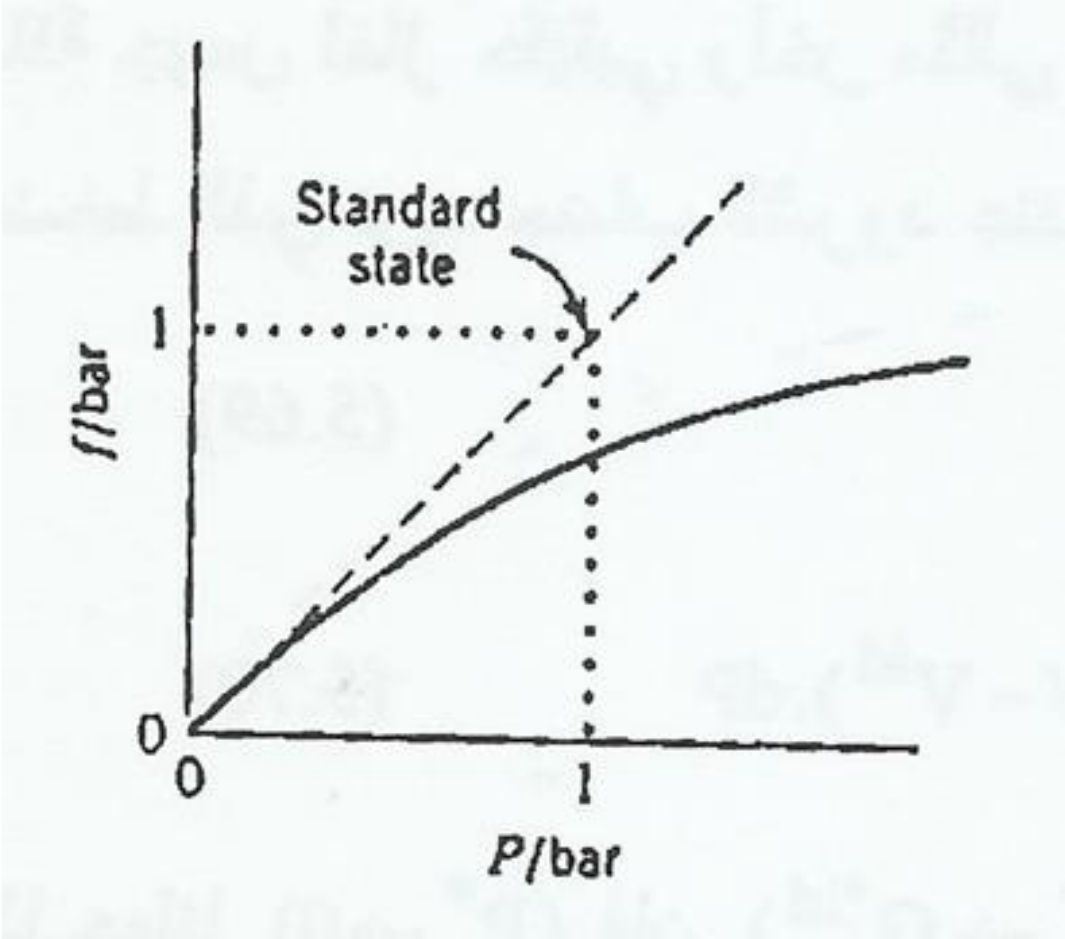
$$\lim_{P \to 0} (f / P) = 1$$

- للشرود واحدات الضغط ويمكن أن نعدها " **الضغط المصحح** " **لغاز حقيقي** ، وكلما اقترب الضغط من الصفر فإن الغاز يقترب من السلوك المثالي ويقترب الشرود من الضغط .
- يحسب شرود الغاز الحقيقي من المعادلة الآتية:

$$\frac{f}{P} = exp\left[\frac{1}{RT}\int_0^P (V - V^{id}).dP\right] \qquad (8.38)$$

حيث V^{id} حجم الغاز في الحالة المثالية، و V حجم الغاز الحقيقي.

- إن النسبة بين (f / P) تُدعى **معامل الشرود** Φ (fugacity coefficient).
- يستخدم معامل الشرود لقياس مدى انحراف الغاز عن الحالة المثالية.



الشكل(٨-٢)

تمثيل الشرود لغاز حقيقي بدلالة الضغط، والحالة المعيارية هي وحدة الشرود لمادة نقية عند الضغط (1 bar) وهي حالة افتراضية.

٨-٨- المعادلات الأساسية في المنظومات المفتوحة

Fundamental equations for open systems

- إذا أضفنا إلى المنظومة كمية من مادة ما أو إذا سحبنا منها بعضاً من مادة ما عند حدوث تفاعل فإن مقاديرها الترموديناميكية تتغير تبعاً لذلك ومثل تلك المنظومة تدعى بالمنظومة المفتوحة .
- سوف نفترض فيما يلي المنظومة المفتوحة المتجانسة لكونها أسهل في المعالجة من تلك التي تشمل أكثر من طور واحد وإذا حوت المنظومة المتجانسة المفتوحة k مادة مختلفة فإن طاقة جيبس يمكن اعتبارها تابعة للكميات $(P,T,n_1 ,n_2 \ldots\ldots\ldots n_k)$ ويمكن أن نكتب :

$$G = f(P,T,n_1 ,n_2 \ldots\ldots\ldots n_k)$$

حيث تدل n_1 على كمية المادة i في المنظومة، والتفاضل الكلي للمقدار G سيكون :

$$dG = \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_{P,n_i} . \mathrm{dT} + \left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_{T,n_i} . \mathrm{dP} + \sum_{i=1}^{k} \left(\frac{\partial G}{\partial n_i}\right)_{T,P,n_j} . \mathrm{dn}_i$$

حيث :

n_i تعني عدد مولات الجسيمات كلها (ذرات، مولات، شوارد، الكترونات، أو مجموعات من هذه الجسيمات) وتعني أن كميات كل المواد بقيت ثابتة (i = 1, 2, 3, ……..k).

n_j تعني أن عدد مولات كل المواد بقيت ثابتة باستثناء واحدة هي التي تتغير (إن $j \neq i$) .

المشتقان الأول والثاني من العلاقة السابقة معطيان بالمعادلة (5.33 و 5.34) فنحصل على :

$$dG = -S\,dT + V\,dP + \sum_{1=1}^{k} \mu_i \,.\, dn_i \qquad (8.39)$$

حيث عرفنا الكمون الكيميائي وفق الآتي:

$$\boldsymbol{\mu_i = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i}\right)_{T,P,n_j}} \qquad \boldsymbol{(8.40)}$$

- ويدعى μ_i بالكمون الكيميائي (Chemical Potential) للمركب i . وهذا التعريف يبين ان الكمون الكيميائي لمركب في مزيج متجانس يساوي الى معدل تغير طاقة جيبس الحرة بالنسبة الى تغير كمية تلك المادة dn_i في المزيج.

- وبما أن الكمون الكيميائي مشتق خاصة سعوية على أخرى فهو **خاصة شديّة مثله مثل الضغط ودرجة الحرارة والكثافة وغيرها.**
- **إن الكمون الكيميائي** أخذ اسمه من المقارنة والمشابه مع الكمون الكهربائي والكمون بسبب الجاذبية، **إنه إذن قوة دافعة** (Driving force) .
- يحدد الكمون الكيميائي ما اذا كانت المادة تستطيع القيام بتفاعل كيميائي مثلاً وأنه يمكن لها الانتشار من مكان لآخر.
- باستخدام تعاريف A و U و H فإن المعادلة (8.40) يمكن استخدامها للحصول على معادلات أساسية للمنظومة المفتوحة، وهي :

$$dU = \mathrm{T}\,.\,\mathrm{dS} - \mathrm{P.dV} + \sum_{i=1}^{k} \mu_i . dn_i$$

$$dH = \mathrm{T}\,.\,\mathrm{dS} - \mathrm{V.\,dP} + \sum_{i=1}^{k} \mu_i . dn_i$$

$$dA = -\mathrm{S}\,.\,\mathrm{dT} - \mathrm{P.\,dV} + \sum_{i=1}^{k} \mu_i . dn_i$$

وهكذا فالكمون الكيميائي μ_i يعطى كذلك بالعلاقات :

$$\mu_i = \left(\frac{\partial U}{\partial n_i}\right)_{S,V,n_j} = \left(\frac{\partial H}{\partial n_i}\right)_{S,P,n_j} = \left(\frac{\partial A}{\partial n_i}\right)_{T,V,n_j} \qquad (8.41)$$

- إن العلاقات الأساسية الأربعة الأخيرة تمكننا من تطبيق قوانين الترموديناميك على المنظومات المفتوحة وعلى المنظومات التي يحصل فيها تفاعل كيميائي، وهي تقدم لنا الأساس لفهم التوازن الكيميائي بإدخال مفهوم الكمون الكيميائي.
- نعبر عن المعادلة (8.39) بالشكل التكاملي وفق الآتي :

$$\boldsymbol{G = \sum_{i=1}^{k} n_i \,.\, \mu_i} \qquad \boldsymbol{(P\,,\, T = const)} \qquad \boldsymbol{(8.42)}$$

- تبين هذه المعادلة أن طاقة جيبس للمنظومة هي مجموع مساهمات مختلف المكونات.

٨-٩- ترموديناميك مزج غازات مثالية :

Thermodynamics of a mixture of perfect gases

- إن مزيج غازين مثاليين أو أكثر سوف **يسلك سلوك الغاز المثالي** ، وقد وجد أنه عند ضغوط منخفضة يتحقق ذلك وإلى حد بعيد ، وندعو تلك المزائج بالمزائج المثالية .
- يعطى الكمون الكيميائي μ_i لغاز i مشارك في مزيج غازي وفق المعادلة (8.37) وهي ($G = G^o + RT\ ln\left(\frac{f}{P^o}\right)$) فنحصل على :

$$\mu_i = \mu_i^o + RT\ ln\left(\frac{P_i}{P^o}\right) \qquad (8.43)$$

حيث :

P_i الضغط الجزئي للغاز i المشارك في المزيج.

P^o الضغط المعياري.

μ_i^o الكمون الكيميائي المعياري عند الضغط P^o .

- ونحن نعلم أن الضغط الجزئي لأي مكون في مزيج غازي مثالي يحسب بقانون دالتون الآتي :

$$\boldsymbol{P_i \equiv x_i \,.\, P_t} \qquad (8.44)$$

حيث : x_i الكسر المولي للمكون i ، و P_t الضغط الكلي.

- إن مجموع الضغوط الجزئية لكل مكونات المزيج الغازي تعادل الضغط الكلي P_t ، أي ان:

$$P_t = P_1 + P_2 + P_3 + \ldots\ldots = (x_1 + x_2 + x_3 + \ldots.) \,.\, P_t$$

- ولذلك يمكن كتابة علاقة الكمون الكيميائي للمكون i في مزيج غازي مثالي وفق الآتي :

$$\mu_i = \mu_i^o + RT \; ln \left(\frac{x_i P_t}{P^o}\right) \qquad \ldots\ldots (8.45)$$

$$\mu_i = \mu_i^o + RT\ ln\left(\frac{P_i}{P^o}\right) \qquad (8.43)$$

- نفترض التغير في التركيب وليس في الضغط الكلي، ومن المناسب أن نستبدل الكمون الكيميائي المعياري بذلك للمكون النقي i **عند الضغط السائد P** والذي سنمثله بالرمز μ_i^* ومن المعادلة (8.43) حيـــث أن ($x_i = 1$) نجد :

$$\boldsymbol{\mu_i^* = \mu_i^o + RT\ ln\left(\frac{P}{P^o}\right)} \qquad (8.46)$$

μ_i^* الكمون الكيميائي للمكون i النـقي لوحده.

- لو طرحنا هذه المعادلة من المعادلة (5.86) نجد :

$$\mu_i - \mu_i^* = \mu_i^o + RT\ ln\left(\frac{P_i}{P^o}\right) - \mu_i^o - RT\ ln\left(\frac{P}{P^o}\right)$$

$$\mu_i = \mu_i^* + RT\ ln\left(\frac{P_i}{P}\right) = \mu_i^* + RT\ ln\ x_i$$

$$\boldsymbol{\mu_i = \mu_i^* + RT\ ln\ x_i} \qquad \boldsymbol{(8.47)}$$

- تعرف هذه المعادلة بمعادلة مزيج غازي مثالي (وسنستخدم هذه المعادلة لاحقاً لتعريف مزائج السوائل والمواد الصلبة المثالية) وتفيدنا المعادلة (8.47) في حساب المقادير الترموديناميكية الموافقة لعملية مزج الغازات المثالية.

١) **حساب انتروبية مزج الغازات** : سوف نحصل على العلاقات الترموديناميكية التي تمكننا من إيجاد تغير طاقة جيبس لعملية مزج عدة غازات ومن ثم حساب باقي المقادير الترموديناميكية، وهكذا فمن المعادلة (8.42) والمعادلة (8.47) نجد :

$$G = \sum_{i=1}^{k} n_i . \mu_i \qquad (\mathrm{P}\ ,\ \mathrm{T} = \mathrm{const})$$

$$\boldsymbol{S = \sum_{i=1}^{N} n_i . S_i^*} \ \boldsymbol{- \mathrm{R} \sum_{i=1}^{N} n_i \, ln \, x_i} \qquad (8.48)$$

٢) حساب الانتالبية H لمزيج غازي :

$$G_i = H_i - T S_i \quad \Leftrightarrow \quad H_i = G_i + T S_i$$

$$\boldsymbol{H = \sum n_i H_i^*} \qquad (8.49)$$

حيث H_i^* الانتالبية المولية للمكون i النـقي في المزيج الغازي.

٣) حساب الحجم V لمزيج غازي :

$$V = \left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_{T,n_i} = \sum_i n_i \left(\frac{\partial \mu_i^*}{\partial P}\right)_{T,n_j} = \sum_{i=1}^{N} n_i V_i^*$$

$$\mathbf{V = \frac{RT}{P} \sum_{i=1}^{N} n_i} \quad \text{..... (8.50)}$$

حيث : V_i^* الحجم المولي الجزئي للغاز المثالي في مزيج غازي مثالي، وهو يساوي الحجم الذي سيشغله (١ مول) من الغاز النقي عند ضغط يعادل ضغط المزيج.

٤) حساب تغير المقادير الترموديناميكة عند مزج الغازات :

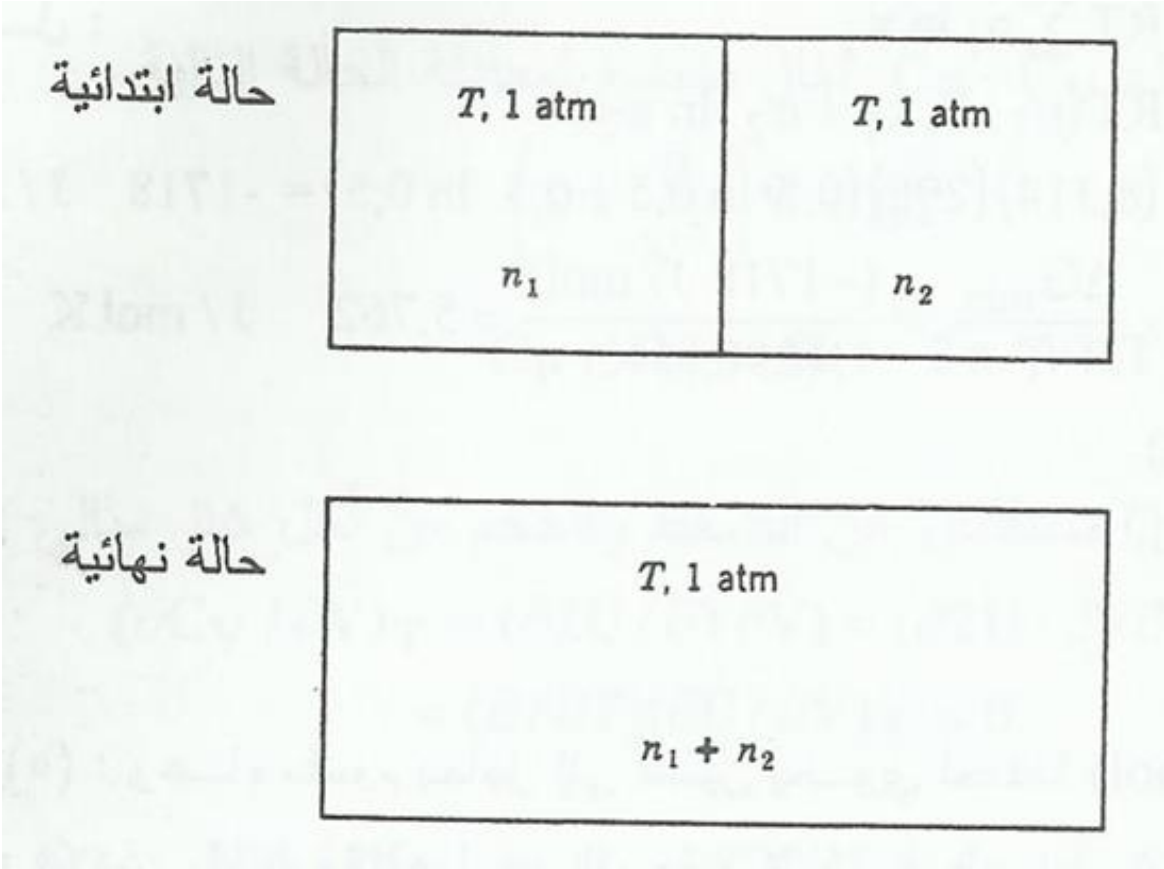
- تستخدم المعادلات السابقة من أجل حساب التغير في المقادير الترموديناميكية عند مزج الغازات .
- عند مزج غازين مثاليين كل منها في الحالة الابتدائية عند (1 atm) والدرجة T وذلك حسب الشكل(٨-٣) ، فإن كل المقادير الترموديناميكية للمنظومة قبل وبعد المزج تعطى بالمعادلات (5.91 – 5.94) وهكذا نجد :

$$\Delta G_{mix} = \mathrm{RT} \sum n_i ln x_i \quad \ldots\ldots \quad (8.51)$$

$$\Delta S_{mix} = -\left(\frac{\partial G_{\mathrm{mix}}}{\partial T}\right)_{P,n_i} = -\mathrm{R} \sum_i n_i \, ln \, x_i \quad \ldots\ldots\ldots (8.52)$$

$$\Delta H_{mix} = 0 \quad \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots \quad (8.53)$$

$$\Delta V_{mix} = 0 \quad \ldots\ldots\ldots\ldots \quad (8.54)$$



الشكل(٨-٣) : مخطط عملية مزج غازين مثاليين مفصولين بحاجز عند نفس الضغط ودرجة الحرارة مع اختلاف عدد المولات، وبعد رفع الحاجز يبقى الضغط ودرجة الحرارة ثابتين ويصبح عدد المولات $(n_1 + n_2)$.

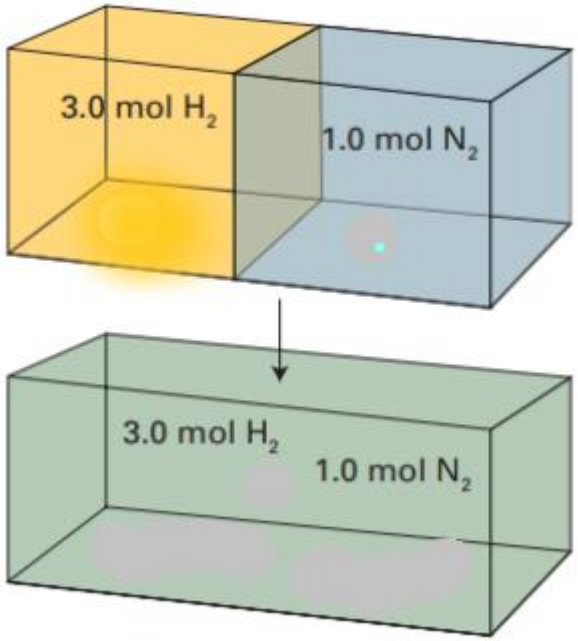
ملاحظات :

- بما أن الكسر المولي أقل من الواحد فإن اللوغاريتم سالب وهذا يعني أن $(\Delta G_{mix} < 0)$ وهذا يتفق مع كون **مزج الغازات عملية تلقائية عندما يكون (P, T) ثابتين.**
- **وبكلمات أخرى نقول :**
  - عند مزج غازين لهما نفس الضغط ودرجة الحرارة فإنهما سوف ينتشران في بعضهما تلقائياً حتى تصبح المنظومة متجانسة .
  - بما أنه لا توجد قوى تأثير متبادلة بين الجزيئات في الغاز المثالي **فإنه لا يوجد تغير في طاقة المزج ولذلك فإن:** $(\Delta H_{mix} = 0)$.
  - المزج يحدث تلقائياً بسبب دوافع زيادة الانتروبية فقط .

- عندما نمزج غازين مثاليين عند نفس (P و T) فإنه لا يوجد مفعول حراري، ويتوافق هذا مع حقيقة أن جزيئات الغاز المثالي لا تتدافع أو تتجاذب ، ولذلك فمن ناحية الطاقة فإنه لا فرق بين مزج الغازات المثالية أو فصلها .
- إن القوة الدافعة لعملية المزج تنتج من دوافع زيادة انتروبية المنظومة ومن وجهة نظر الميكانيك الاحصائي فإن حالة التوازن توافق كون الغاز ممزوجاً لأنها الأكثر احتمالا .

مسألة (٥) :

وعاء مقسوم بحاجز إلى قسمين يحوي أحدهما (3 mol) من H_2 والثاني (1 mol) من N_2 وكلاهما عند الدرجة (25 °C) والضغط متساوي في القسمين ويساوي (1 atm) . احسب تغير ΔG_{mix} بسبب المزج بعد رفع الحاجز بافتراض أن الغازات مثالية.



الحـــل :

$$\Delta G_{mix} = RT \sum n_i \, ln \, x_i$$

$$x_{H_2} = \frac{3}{4} \quad , \quad x_{N_2} = \frac{1}{4}$$

$$\Delta G_{mix} = (8{,}314)\,(298)\left(3 \, ln \, \frac{3}{4} + 1 \, ln \, \frac{1}{4}\right)$$

$$= -4148.19 \ \text{J/mol} = -4.15 \ \text{kj}$$

ملاحظة : لو كان القسم الأول يحوي (٣ مول) نيتروجين والقسم الثاني يحوي (١مول) نيتروجين أيضاً فنجد بعد رفع الحاجز أن($\Delta G_{mix} = 0$) ونستنتج أن : **إضافة الغاز الى نفسه على دفعات لا يغير من طاقة جيبس**، لأن الكسر المولي سيساوي الواحد وأن ($\ln 1 = 0$) .

مسألة (٦) :

أحسب التغيرات في المقادير V , H , S , G من أجل مزج (0,5 mol) من O_2 مع (0.50 mol) من N_2 عند الدرجة (25 ℃) و الضغط (1 atm) مفترضاً أنها غازات مثالية.

الحـــل :

$$\boldsymbol{\Delta G_{mix} = \mathrm{RT} \sum n_i \, ln \, x_i}$$

$$\Delta G_{mix} = \mathrm{RT}\,(n_1 . ln\, x_1 + \mathrm{n}_2 . ln\, x_2)$$

$$= (8{,}314)\,(298)\,(0{,}5\, ln\, 0{,}5 + 0{,}5\, ln\, 0{,}5) = -1718 \quad \mathrm{J / mol}$$

$$\Delta S_{mix} = -\frac{\Delta G_{mix}}{T} = \frac{(-1718 J/mol)}{(298{,}15 K)} = 5{,}762 \quad \mathrm{J / mol\ K}$$

$$\Delta H_{mix} = 0$$

$$\Delta V_{mix} = 0$$

شكراً لإنصاتكم