الفصل الثاني

الترموديناميك الكيميائي

٢-١- مقدمـــة

يعتبر الترموديناميك الكيميائي من العلوم التجريبية التي تساعد على تعيين انتقالات الطاقة من شكل إلى آخر ومن قسم من أقسام الجملة إلى آخر، حيث يهتم هذا الفرع من العلوم بدراسة الآثار الطاقية التي ترافق مختلف العمليات الفيزيائية أو الكيميائية في الطبيعة وعلاقة هذه الآثار بشروط سير هذه العمليات، حيث يمكن تعيين إمكانية حدوث التفاعلات الكيميائية، وحدود جريانها، ومردود المواد الناتجة عنها أي شروط التحول الأعظمي للمواد الداخلة في التفاعل إلى نواتج التفاعل، والأفعال الحرارية المرافقة لتلك التفاعلات.وذلك بالاعتماد على مجموعة من القوانين تعرف باسم القوانين الأساسية في الترموديناميك.

٢-٢- تعاريف أساسية

٢-٢-١- الجملة الترموديناميكية(Thermodynamic System)

تعرف الجملة الترموديناميكية بأنها عبارة عن جزء معين من الكون تتكون من المادة أو المواد المشتركة في التغيرات الكيميائية والفيزيائية، معزولة بحدود معينة قد تكون حقيقية أو تخيلية وذلك من أجل دراسة المتغيرات المختلفة على محتويات الجملة. ويسمى كل ما تبقى خارج حدود الجملة بالوسط الخارجي. تسمى الجملة متجانسة Homogeneous إذا خلت من سطوح فاصل بين أجزائها المختلفة في خواصها الفيزيائية، وتسمى الجملة غير متجانسة Heterogeneous عند وجود مثل هذه السطوح. تشكل مجموعة الأجزاء

المتجانسة في الجملة والمتشابهة في التركيب والخواص الفيزيائية (الخـــواص الغير مرتبطة بكمية المادة) والمفصولة عن الأجزاء الأخرى من الجملة بواسطة سطوح فصل، تشكل ما يسمى بالطور Phase. إذا تشكل الطور من مـــادة ذات صفات فيزيائية وكيميائية محددة سمي بسيطا" و إلا كان الطور معقدا". وعلـــى هذا، تحوي الجملة المتجانسة طورا" واحدا"، فهي لذلك جملة وحيـــدة الطـــور، بينما تحوي الجملة غير المتجانسة عددا" من الأطوار، فهي متعددة الطور.

تقسم الجمل الترموديناميكية إلى ثلاثة أنواع حسب الطرق التي تتأثر بها الجملة من المحيط الخارجي، كما يلي:

- **الجملة المفتوحة (Open System):**هي الجملة التي تتبادل المـــادة والطاقة مع المحيط الخارجي.
- **الجملة المغلقة (Closed System):** هي الجملة التي تتبادل الطاقة دون المادة مع المحيط الخارجي.
- **الجملة المعزولة (Isolated System):** هي الجملة التي لا تســـمح بتبادل المادة أو الطاقة مع الوسط الخارجي، أي أن الجملة لا تتأثر أبدا" بالمحيط الخارجي.

٢-٢-٢- حالة الجملة وتوابع الحالة

لقد استخدمنا في الفصل السابق كلمة حالة (state) للتعبير عـــن طـــور (Phase) المادة، هل هي صلبة أم سائلة أو غازية. ولكن في علم الترموديناميك لها معنى آخرا"، فعندما نتكلم عن حالة جملة ما فإننا نقصد بذلك أن نحدد قـــيم بعض الكميات التـــي يمكـــن قياسها والتي نسميها بالمتغيرات الترموديناميكيـــة أو توابع الحالة مثل الحجم والضغط ودرجة الحرارة والمكونات التي تتكون منها الجملة، فإذا عرفت قيم جميع هذه الكميات يمكن القول أن الجملة عنـــد حالـــة معينة. على سبيل المثال إذا كان لدينا جملة غازية متجانسة مكونة مـــن مـــادة

واحدة فإن مكوناته بالطبع ثابتة ومن ثم فإنه حالة الجملة تعتمد على الضغط والحجم ودرجة الحرارة فقط، وذلك على افتراض أن بعض القوى الأخرى مثل القوى الكهربائية والمغناطيسية غير موجودة. فإذا كانت هذه الكميات ثابتة فإن جميع الخواص الفيزيائية الأخرى مثل الكتلة والكثافة واللزوجة...الخ يجب أن تكون ثابتة. وبشكل عام فإن المتغيرات الترموديناميكية أو توابع الحالة كافية لأن تعرف حالة الجملة بشكل تام. ويوجد من الناحية العملية عدد من العلاقات الرياضية التي تمكننا من حساب هذه المتغيرات تسمى بمعادلات الحالة (state equation). على سبيل المثال إذا كان لدينا غاز مثالي، فإن العلاقة التي تربط كلا" من الضغط والحجم وكمية الغاز ودرجة الحرارة مع بعضها البعض تعطى بالشكل التالي:

$$PV = nRT \qquad \ldots(2\text{-}1)$$

وهكذا فإنه لكمية معينة من الغاز أي أن عدد المولات (n) ثابتة يمكن حساب أي متغير من المتغيرات الثلاثة (P,V,T) إذا عرف اثنين منها. وتجدر الإشارة هنا إلى خاصية مهمة جدا" لتوابع الحالة وهي أن مقدار التغير في أي تابع لا يعتمد على المسار الذي تسلكه الجملة عندما يتغير من حالة إلى أخرى وإنما يعتمد فقط على الحالتين البدائية و النهائية للجملة.

٢-٣- القانون الأول في الترموديناميك

يعتبر القانون الأول في الترموديناميك حالة خاصة لقانون أعم، هو قانون مصونية وتحوّل الطاقة، وذلك بتطبيق الأخير على الظواهر الحرارية السارية في الجمل الترموديناميكية. وبنص هذا القانون العام على أن: مجموع كل أنواع الطاقة في الجملة المعزولة هو مقدار ثابت. ينتج من ذلك أن نقصان أي نوع من الطاقة في جملة ما، مؤلفة من جسم أو عدة أجسام، يجب أن يترافق بزيادة في الطاقة في جملة أخرى من الجسم. مثلا"، إن تغير الطاقة الداخلية U لجملة

مغلقة عندما تتحول من الحالة البدائية A إلى الحالة النهائية B يساوي التفاضل الجبري لكميات الحرارة و العمل المتبادلة أثناء هذا التحول بين الجملة والوسط الخارجي:

$$\Delta_A^B U = Q - W \qquad \ldots(2\text{-}2)$$

- **الطاقة الداخلية** U هي عبارة عن كل الطاقة المختزنة داخل الجملة وتتعلق بمكونات وحركة الجزيئات وتعرف لكمية معينة من المادة بأنها مجموع أشكال الطاقة المحتملة مثل طاقة التجاذب والتنافر بين الإلكترونات و أنوية الذرات والجزيئات داخل الجملة وجميع أشكال الطاقة الأخرى من حركية واهتزازية ودورا نية. ويعزى تغير الطاقة الداخلية لجملة ما لتغير نوع واحد أو أكثر من أشكال الطاقة المختلفة التي تكون الطاقة الداخلية للجملة. وتجدر الإشارة هنا إلى أن الطاقة الداخلية تابعة لحالة الجملة (مقدار سعوي) أي أنها تعتمد على الحالتين البدائية والنهائية للجملة فقط.

- **العمل** W هو شكل من أشكال انتقال الطاقة من الجملة التي تقوم به إلى الجملة المطبق عليها. مثلا"، تبذل الجملة عملا" عندما تنزاح مسافة ما تحت تأثير قوة معينة، ويكون العمل المبذول مساويا" حداء القوة بمركبة الانزياح الموازية لهذه القوة. يدعى العمل الحاصل نتيجة حدوث انزياح تحت تأثير قوة تبذلها الجملة ككل على المحيط الخارجي وسواء كان هذا العمل قد أعطته الجملة أو أخذته عملا" خارجيا". وهكذا فإن الغاز الموجود في أسطوانة مجهزة بمكبس واقع تحت تأثير ضغط خارجي يعطي عملا" خارجيا"عندما يتمدد دافعا" المكبس أمامه. هذا ويكون العمل داخليا" عندما يقوم جزء من الجملة بالعمل على جزء آخر منها، ومثاله العمل الحاصل بنتيجة التأثير المتبادل الذي يحصل بين الجزيئات أو الإلكترونات.

لا يهتم علم الترموديناميك بالعمل الداخلي، وينحصر الاهتمام فيه بالعمل الناتج عن التأثير المتبادل بين الجملة ومحيطها الخارجي. فعندما تقوم الجملة بعمل خارجي فإن التحولات الحاصلة نتيجة القيام بهذا العمل يمكن أن تتحدد بواسطة

كميات ضخمة تدل على الجملة ككل. ويمكن في هذه الحالة تصور هذه التحولات مرافقة لرفع أو خفض ثقل معلق مثلا"، أو لف أو حل نابض، وبصورة عامة تعديل موقع وسيلة ميكانيكية خارجية أو تغير شكلها. هذا وبالنظر إلى أن اهتمامنا سيتركز في المستقبل على العمل الخارجي فقط لذلك فإن كلمة عمل سنستعملها في هذا الفصل للدلالة على العمل الخارجي ما لم ننص صراحة على خلاف ذلك. وكذلك من الأفضل أن نلاحظ منذ الآن أن الفرضية المقبولة في الترموديناميك هي أن نعتبر العمل موجبا" عندما تعطيه الجملة للوسط المحيط وسالبا" عندما تتلقاه الجملة من المحيط الخارجي.

- **الطاقة** Q عبارة عن كمية الحرارة التي تأخذها الجملة من الوسط الخارجي أو تعطيها له.

من أجل تحولات الجملة اللامتناهية في الصغر فإنه من الأفضل كتابة العلاقة (2-2) بالشكل التفاضلي التالي:

$$dU = dQ - dW \qquad \ldots(2\text{-}3)$$

وبما أن العمل والحرارة لا يعتبران في الحالة العامة تابعين لحالة الجملة و قيمهما تتعلقان بنوعية تحول الجملة من حالة إلى أخرى، أي يعتمدان على الطريق الذي يحدث خلاله التغير فيمكننا كتابة العلاقة (2-3) بالشكل التالي:

$$dU = \delta Q - \delta W \qquad \ldots(2\text{-}4)$$

حيث dU التفاضل التام للطاقة الداخلية للجملة، $(\delta Q, \delta W)$ كميات لا متناهية في الصغر من العمل والحرارة وهما ليسا تفاضلين تامين على العكس من الطاقة الداخلية للجملة. فإذا كان العمل الذي تتبادله الجملة مع الوسط الخارجي هو فقط العمل الناتج عن الضغط الخارجي، تكتب العلاقة (2-4) بالشكل:

$$dU = \delta Q - PdV \qquad \ldots(2\text{-}5)$$

تمثل العلاقة(2-5) الشكل الرياضي للقانون الأول في الترموديناميك. وتجدر الإشارة هنا أن لهذه العلاقة حالات خاصة يمكن تطبيقها على التحولات الترموديناميكية عند ظروف مختلفة، نوجزها فيما يلي:

٢-٣-١- تحول الجملة عند ثبات الحجم

في هذه الحالة نفرض أن الجملة تحولت من الحالة البدائية إلى الحالة النهائية، دون أن يتغير حجمها، أي ($\Delta V = 0$)، فالعمل الناتج في هذه الحالة (العمل الحجمي الذي تتبادله الجملة مع الوسط الخارجي) معدوم، أي:

$$\Delta U = Q_V \qquad \ldots(2\text{-}6)$$

يمثل ΔU و Q_V تغير الطاقة الداخلية وكمية الحرارة التي تتبادلها الجملة مع الوسط الخارجي أثناء تحول الجملة دون أن يتغير حجمها. وبما أن تغير الطاقة الداخلية للجملة لا يتعلق بالمسار المسلوك أثناء التحول، بل يتعلق بالحالتين البدائية والنهائية للجملة، فإن كمية الحرارة التي تتبادلها الجملة مع الوسط الخارجي عند ثبات الحجم لا تتعلق أيضا" إلا بالحالتين البدائية والنهائية للجملة.

٢-٣-٢- تحول الجملة عند ثبات درجة الحرارة

أثناء تحول الجملة من الحالة البدائية إلى الحالة النهائية عند ثبات درجة الحرارة، أي عندما يكون $(\Delta T = 0)$ فإن تغير الطاقة الداخلية (ΔU) يساوي الصفر، أي $(\Delta U = 0)$ ، وتؤول العلاقة (2-5) إلى:

$$\delta Q = PdV \qquad \ldots(2\text{-}7)$$

هذا يعني أن العمل الذي تنجزه الجملة يكون مساويا" لكمية الحرارة التي تتبادلها الجملة مع الوسط الخارجي.

٢-٣-٣- تحول الجملة عند ثبات الحرارة

في هذه الحالة لا يحدث أي تبادل حراري بين الجملة والوسط الخارجي، بحيث لا تأخذ و لا تعطي الجملة للوسط الخارجي أي طاقة حرارية، أي أن $(\delta Q = 0)$ ، وبالتالي تصاغ العلاقة(2-5) بالشكل:

$$dU = -PdV \qquad \ldots(2\text{-}8)$$

أي أن التغير في الطاقة الداخلية يساوي عندئذ العمل المنجز. ويرافق هذا النوع من التحولات تغير في درجة الحرارة.

٢-٣-٤- التحولات الدائرية للجملة

في هذا النوع من التحولات تتحول الجملة من الحالة البدائية A إلى الحالة النهائية A أي أن الجملة تعود بعد تحولها إلى حالتها البدائية، هذا يعني أن تغير طاقتها الداخلية لا تتغير $(\Delta U = 0)$ وبالتالي تكتب العلاقة(2-5) بالشكل:

$$\delta Q = PdV \qquad \ldots(2\text{-}9)$$

وهذا يعني أن العمل الذي تنجزه الجملة يساوي كمية الحرارة التي تتبادلها الجملة أثناء عملية التحول.

٢-٣-٥- تحول الجملة تحت ضغط ثابت

إذا انتقلت جملة ترموديناميكية من حالة أولية حجمها (V_1) إلى حالة نهائية أصبح حجمها (V_2) وكان الضغط (P) المطبق على الجملة ثابتا" أثناء الانتقال، فإن العمل الذي تتبادله الجملة مع الوسط الخارجي في هذا التحول، يساوي:

$$W = \int_{V_1}^{V_2} P.dV = P(V_2 - V_1) \qquad \ldots(2\text{-}10)$$

أما تغير الطاقة الداخلية للجملة أثناء التحول المذكور، فيساوي:

$$\Delta U_P = U_2 - U_1 = Q_P - P(V_2 - V_1)$$

ومنه:

$$Q_P = (U_2 + PV_2) - (U_1 + PV_1) \qquad \ldots(2\text{-}11)$$

وهنا Q_P كمية الحرارة التي تتبادلها الجملة في التحول المتساوي الضغط. تدل العلاقة الأخيرة أن المقدار Q_P لا يتعلق إلا بالحالتين الأولية والنهائية للجملة لذا فهو تابع حالة تماما" كما المقدار Q_V . هذا يعني أن المجموع $(U+PV)$ يمثل تابع حالة جديد للجملة. إذا رمزنا لهذا التابع ب (H) ، كان:

$$H = U + PV \qquad \ldots(2\text{-}12)$$

وبالتالي:

$$Q_P = \Delta H = H_2 - H_1 = \Delta U + P.\Delta V \qquad \ldots(2\text{-}13)$$

التابع (H) المعرف بالعلاقة (2-13) هو تابع حالة جديد للجملة يسمى **الانتالبية** Enthalpy. ويعتبر هذا التابع واحد من أهم التوابع الترموديناميكية.

ينتج من العلاقتين الأخيرتين أن انتالبية جملة ترموديناميكية هي تابع حالة تتعلق قيمته بمتحولات حالة الجملة فقط. العلاقة (2-13) صحيحة عندما يكون العمل المتبادل بين الجملة والوسط هو العمل الميكانيكي $(P-V)$ فقط. وإذا كانت هناك أشكال أخرى للعمل تحققت عند انتقال الجملة من حالة إلى أخرى، وجب أخذ ذلك بالحسبان عند تقدير قيمة العمل.

٢-٤- العلاقة بين ΔU و ΔH

يعبر عن العلاقة بين تغير الطاقة الداخلية ΔU و تغير الانتالبية ΔH بعدة معادلات، وذلك حسب الحالة المدروسة. مثلا": عندما تنتقل الجملة الترموديناميكية من حالة أولية متوازنة إلى أخرى نهائية انتقالا" لا متناهيا" في الصغر، فإن تفاضل العلاقة (2-12) يكتب بالشكل التالي:

$$dH = dU + d(PV)$$

أو

$$dH = dU + PdV + VdP \qquad \ldots(2\text{-}14)$$

من أجل التحولات الإيزوبارية $(dP = 0)$:

$$dH = dU + PdV \qquad \ldots(2\text{-}15)$$

بمكاملة هذه العلاقة، نجد:

$$\Delta H = \Delta U + P.\Delta V \qquad \ldots(2\text{-}16)$$

يلاحظ من هذه العلاقة أن التغير في الحجم (ΔV) هو الذي يحدد العلاقة بين (ΔU) و (ΔH) ، لذا فإن التفاعلات التي تشترك فيها مواد صلبة أو سائلة فقط تكون فيها تغيرات الحجم صغيرة وبالتالي العمل الحجمي صغيرا" جدا"، بحيث يمكن إهماله، لذا تكتب العلاقة (2-16) بالشكل:

$$\Delta H = \Delta U$$

هذا يعني أن تغير الطاقة الداخلية ΔU يساوي تغير الانتالبية ΔH وذلك عند إهمال العمل الحجمي الذي تتبادله الجملة مع الوسط الخارجي.

أما في بالنسبة للتفاعلات التي تشترك فيها مواد غازية فإن تغيرات الحجم تكون كبيرة و لا يمكن إهمالها. فإذا فرضنا أن الغازات تسلك سلوكا" مثاليا" فإن :

$$PV_2 = n_2RT \quad \text{و} \quad PV_1 = n_1RT$$

حيث أن:

- (n_1) و (n_2) عدد مولات المواد الغازية المتفاعلة والناتجة عن التفاعل على التوالي عند ضغط ودرجة حرارة ثابتين.
- (V_1) حجم الجملة في الحالة البدائية و (V_2) حجم الجملة في الحالة النهائية.

وحيث أن:

$$P\Delta V = P(V_2 - V_1) = PV_2 - PV_1$$

فإن:

$$P\Delta V = (n_2 - n_1)RT = \Delta n.RT$$

بتعويض العمل الحجمي الناتج بقيمته في العلاقة (2-15) نحصل على:

$$\Delta H = \Delta U + \Delta n.RT \qquad \ldots(2\text{-}17)$$

فإذا كانت عدد المولات الغازية الناتجة عن التفاعل تساوي عدد المولات المتفاعلة، أي أن $(\Delta n = 0)$ وكذلك درجة الحرارة ثابتة فإن:

$$\Delta H = \Delta U \qquad \ldots(2\text{-}18)$$

يجب مراعاة وحدات الثابت العام للغازات عند استخدام العلاقات السابقة في حساب كل من ΔH و ΔU.

٢-٥- السعة الحرارية

السعة الحرارية المولية لمادة ما هي كمية الحرارة اللازمة لتغيير درجة حرارة مول واحد من هذه المادة بمقدار درجة مئوية واحدة. إن السعة الحرارية المولية واختصارا" السعة الحرارية فقط ، تعرف رياضيا" بالعلاقة التالية:

$$C = \frac{\delta Q}{dT} \qquad \ldots(2\text{-}19)$$

حيث δQ كمية الحرارة المتبادلة بين مول من المادة والوسط الخارجي والذي أدى إلى تغيير درجة حرارتها بمقدار لا متناه في الصغر dT. وإذا تم التبادل الحراري المذكور في حجم ثابت فإنه يقود إلى تغيير درجة حرارة المادة فقط لأن العمل الميكانيكي في هذه الحالة معدوم. ووفقا" للعلاقة (2-6)، يكون:

$$C_V = \frac{\delta Q_V}{dT} = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_v \qquad \ldots(2\text{-}20)$$

ولقد استخدمنا الرمز (∂) للدلالة على المشتق الجزئي للطاقة الداخلية بالنسبة إلى درجة الحرارة في حجم ثابت. يسمى المقدار C_V بالسعة الحرارية الحجمية. وإذا تم التبادل الحراري عند ضغط ثابت فإن قسما" من الحرارة المتبادلة يعمل على تغيير درجة حرارة المادة ويتحول القسم الآخر إلى عمل ميكانيكي. ووفقا" للعلاقة (2-13) يكون :

$$C_P = \frac{\delta Q_P}{dT} = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p \qquad \ldots(2\text{-}21)$$

يسمى المقدار C_P بالسعة الحرارية الانضغاطية. ومن البديهي أن C_P لمادة ما أكبر من C_V لها. يمكن الوصول إلى العلاقتين (2-20) و(2-21) ترموديناميكيا" كما يلي:

يمكن التعبير عن الطاقة الداخلية للجملة الترموديناميكية بدلالة مقادير الحالة المستقلة (T و V) كما يلي:

$$U = f(V,T) \qquad \ldots(2\text{-}22)$$

يكتب التفاضل التام للطاقة الداخلية بالشكل:

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T dV + \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V dT \qquad \ldots(2\text{-}23)$$

وعند حجم ثابت للمادة يكون استاذا" للعلاقة (2-6):

$$dU_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V dT = \delta Q_V$$

ومنه :

$$C_V = \frac{\delta Q_V}{dT} = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_v$$

وهي العلاقة (2-20). وينتج من هذه العلاقة :

$$\delta Q_V = dU = C_V dT$$

$$Q_V = \Delta U = \int C_V dT \qquad \ldots(2\text{-}24)$$

ومن المعروف أيضا" أن انتالبية مادة ما تتعلق بالمقدارين P و T فقط لذلك يمكن أن نكتب:

$$H = f(P,T) \qquad \ldots(2\text{-}25)$$

$$dH = \left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_T dP + \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_P dT \qquad \ldots(2\text{-}26)$$

وعند ضغط ثابت، يكون استنادا" للعلاقة (2-13):

$$dH = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_P dT = \delta Q_P$$

ومنه:

$$C_P = \frac{\delta Q_P}{dT} = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_P$$

وهي العلاقة (2-21). وينتج من العلاقة المذكورة أن:

$$\delta Q_P = dH = C_P dT$$

$$Q_P = \Delta H = \int C_P dT \qquad \ldots(2\text{-}27)$$

تتعلق السعة الحرارية بدرجة الحرارة عادة ولا سيما السعة الحرارية الانضغاطية (C_P) التي تعطى عادة بالعلاقة التابعية التالية:

$$C_P = a + bT + cT^2 + \ldots\ldots \qquad \ldots(2\text{-}28)$$

حيث a و b و c و ....، مقادير ثابتة تتعلق قيمها بطبيعة المادة وذلك كما هو مبين في الجدول (2-1) ، الذي يعطي قيم ثوابت السعة الحرارية الانضغاطية لعدد من الغازات مقدرة ب $(cal.mol^{-1}K^{-1})$، وذلك في مجال لدرجات الحرارة من $(300^0 K)$ إلى $(1500^0 K)$.

بتعويض (C_P) بقيمها من العلاقة (2-28) في العلاقة (2-27) يكون:

$$\Delta H = \int_{T_1}^{T_2} (a + bT + cT^2 + \ldots\ldots) dT$$

$$= a(T_2 - T_1) + \frac{b}{2}(T_2^2 - T_1^2) + \frac{c}{3}(T_2^3 - T_1^3) + \ldots$$

يوضح الجدول(2-1) قيم ثوابت السعة الحرارية الانضغاطية $C_P(cal.mol^{-1}.K^{-1})$ لبعض المواد الغازية في المجال $(1500^0 K - 300^0 K)$.

الغاز	ax	$bx.10^3$	$cx.10^7$
H_2	6,9469	-9,199	4,8080
N_2	6,0954	1,4125	-0,8070
O_2	6,0965	3,2533	-10,171
Cl_2	7,5755	2,4244	-9,6500
CO	6,3424	1,8363	-2,8010
CO_2	6,3957	10,193	-35,333
HCl	6,7319	0,3425	3,6970
H_2O	7,1873	2,3733	2,0840
NH_3	6,1890	7,8870	-7,2800
CH_4	3,4220	17,845	-41,650
C_2H_6	1,3750	41,852	-138,82
C_3H_8	0,4100	46,610	-225,82

الجدول (2-1)

٢-٥-٣- العلاقة بين C_P و C_V

يكتب الفرق بين C_P و C_V على النحو التالي:

$$C_P - C_V = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_P - \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V \qquad \ldots(2\text{-}29)$$

وذلك بعد تعويض قيم C_P و C_V بقيمهما من العلاقتين (2-21) و (2-20) .

باشتقاق العلاقة (2-12) التي تربط بين الانتالبية والطاقة الداخلية بالنسبة لدرجة الحرارة، وذلك عند ثبات الضغط، نحصل على العلاقة التالي:

$$\left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_P = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_P + P.\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P \qquad \ldots(2\text{-}30)$$

من ناحية ثانية،وجدنا قبل قليل أن:

$$U = f(T,V)$$

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V .dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T dV \qquad \ldots(2\text{-}31)$$

بتقسيم طرفي هذه العلاقة على (dT) عند ثبات الضغط، وتعويض الناتج في العلاقة (2-30)، نحصل على العلاقة:

$$\left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_P = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V + \left[P + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T\right]\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P$$

أو:

$$C_P - C_V = \left[P + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T\right]\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P \qquad \ldots(2\text{-}31)$$

يمثل الحد $P\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P$ القسم المستهلك من السعة الحرارية الانضغاطية C_P كعمل ميكانيكي للمادة (الجملة) عند تغير حجمها تحت تأثير الضغط الخارجي P . ويشير الحد الثاني $\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T.\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P$ إلى القسم الأخر من الطاقة المستهلك عند تغير الحجم على نحو يعاكس قوى التجاذب أو التدافع بين جزيئات المادة

عند درجة حرارة ثابتة.يسمى الحد $\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T$ بالضغط الداخلي للمادة، وهـو ذو قيمة مهملة بالمقارنة مع الضغط الخارجي P في الجمل الغازية وذو قيمة كبيرة جدا" في السوائل.

فمن أجل الغازات الكاملة تكتب العلاقة (2-31)، بالشكل التالي:

$$C_P - C_V = P.\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P \quad \ldots(2\text{-}32)$$

على اعتبار أن تغير الطاقة الداخلية معدوم من أجل أي تمدد أو تقلـص للغـاز الكامل عند ثبات درجة الحرارة، أي:

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = 0$$

باشتقاق قانون الغازات العامة بالنسبة لدرجة الحرارة وعند ثبات الضغط:

$$P\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P = nR$$

وتعويض العلاقة الناتجة في العلاقة (2-32)، نجد:

$$C_P - C_V = nR$$

فمن أجل مول واحد من الغاز، أي $(n = 1)$:

$$C_P - C_V = R$$

تسمى هذه العلاقة بعلاقة ما ير Mayer وهي تبين أن الفـرق بـين السـعتين الحراريتين الانضغاطية الحجمية يساوي مقدارا" ثابتا" هو ثابت الغازات العامة.

٢-٦- القانون الثاني الترموديناميك

ذكرنا سابقا"، أن القانون الأول هـو حالـة خاصـة لقـانون الطبيعـة العام (قانون مصونية وتحـول الطاقـة)، الـذي يؤكـد أن إمكانيـة تحـوّل الحرارة إلى عمـل، وبـالعكس، العمـل إلـى حـرارة، دون الإشـارة إلـى شروط هذه التحـولات. وبمـا أن القـانون الأول لا يتعـرض مطلقـا" إلـى

طبيعة وإمكانية و اتجاه تلك العمليات التي تحدث فيها تحولات للطاقة من هذا النوع أو ذاك. فإن القانون الثاني، يحدد العمليات التي يمكن أن تجري تلقائيا" (أي بدون صرف عمل من الوسط الخارجي) في الجملة المدروسة، وذلك عندما تكون درجة الحرارة و الضغط والتراكيز وغيرها معلومة، كما يحدد أيضا" كمية العمل، التي يمكن الحصول عليها عندئذ، ويعين مدى السير التلقائي الممكن للعمليات، أي حالة التوازن في تلك الشروط. كما يسمح القانون الثاني في الترموديناميك بتعين الشروط الخارجية التي ينبغي توفرها كي تحدث العملية المطلوبة في الاتجاه المطلوب وبالدرجة اللازمة. كما يحدد كمية العمل اللازمة وعلاقة هذه الكمية بالشروط الخارجية. وخلافا" للقانون الأول في الترموديناميك، فإن القانون الثاني يطبق في مجال أضيق، فهو ذو طابع إحصائي، لذلك سلوكها قوانين الإحصاء. ويعبر عن القانون الثاني في الترموديناميك بعدة صيغ، نذكر منها:

- لا يمكن أن تنتقل الحرارة ذاتياً من جسم أكثر برودة إلى آخر أكثر حرارة .
- يستحيل حدوث التحول الذي يكون تحول الحرارة فيه عمل نتيجة واحدة .
- لا يمكن بناء آلة ما منجزة للعمل بشكل دوري على حساب حرارة الوسط المحيط بدون أن يكون هناك فرق في درجات حرارة الآلة المنجزة للعمل والوسط المحيط بها.

بشكل آخر: لا يتعلق مردود الآلة البخارية (معامل العمل المفيد للآلة الحرارية أو عامل الفعل المفيد) E بطبيعة ونوع الأجسام والمواد المشتركة في عمل الآلة، وإنما يتعلق فقط بكمية الحرارة التي تأخذها الجملة من الوسط المحيط (من المنبع الحراري) Q_1 وكمية الحرارة التي تعطيها الجملة إلى الوسط المحيط (إلى المبرد) Q_2 :

$$E = \frac{Q_1 - Q_2}{Q_1} = \frac{W}{Q_1} = \frac{T_1 - T_2}{T_1} \qquad \ldots(2\text{-}33)$$

حيث: W – كمية العمل المنجز ، T_1 و T_2 درجتا الحرارة العظمى والصغرى في التبادل الحراري، وبشكل آخر: درجتا حرارة مانح الحرارة ومستقبل الحرارة. يكون المردود E أصغر من الواحد دوما" وذلك لأن Q_1 أكبر من Q_2 دائما" كما أن T_2 لا يمكن أن تساوي الصفر، وعندما يكون $(T_1 = T_2)$ يصبح معامل العمل المفيد للآلة الحرارية مساويا" للصفر وهذا يعني عدم إمكانية الحصول على عمل في هذه الشروط .

يستنتج من العلاقة (2-33) أن:

$$W = Q_1\left(\frac{T_1 - T_2}{T_1}\right)$$

$$W = \frac{Q_1 T_1}{T_1} - \frac{Q_1 T_2}{T_1} = Q_1 - \frac{Q_1 T_2}{T_1} \qquad \ldots(2\text{-}34)$$

يدعى الجزء $\left(\frac{Q_1}{T_1}\right)$ أو بشكل عام $\left(\frac{Q}{T}\right)$ بالانتروبية ويرمز لها ب S .

إذن تكتب العلاقة (2-34) بالشكل التالي:

$$W = Q_1 - S_1.T_2$$

يستنتج من هذه العلاقة أن جزءا" واحدا" من الحرارة المقدمة يمكن أن يتحول إلى عمل، كما أنه للحصول على المردود الأعظمي للآلة (١٠٠%) فإن T_2 يجب أن تبلغ الصفر المطلق، وهذا بالطبع مستحيل.

٢-٦-١- الانتروبية

يسمى التابع الترموديناميكي الذي يربط بين كمية الحرارة التي تتبادلها الجملة مع الوسط الخارجي (الممتصة أو المنتشرة) وبين درجة الحرارة المطلقة للجملة بالانتروبية ، و يرمز لها بـ S. ويعتبر هذا التابع مقياسا" مباشرا" لخاصية عدم الانتظام ودرجة الفوضى بين الجسيمات (أيونات أو ذرات

أو جزيئات) المكونة للجملة وبمعنى أدق يصف لنا إلى أي مدى تصل إليه درجة الفوضى وعدم انتظام جسيمات النظام وتشتت الطاقة المرافقة لهذه الجسيمات، فكلما كان عدم الانتظام كبيرا" في الجملة كلما كانت قيمة الانتروبية كبيرة، وكلما كانت الجملة أكثر انتظاما" كلما كانت قيمتها صغيرة. كما يستفاد من معرفة قيمة الانتروبية بالتنبؤ فيما إذا كان التفاعل الكيميائي يحدث تلقائيا" أم لا عند ظروف معينة من الضغط ودرجة الحرارة.

تعطى قيمة تغير الانتروبية اللامتناهي في الصغر بالنسبة للعمليات العكوسة(أي العمليات التوازنية التي تمكن الجملة من العودة إلى وضعها البدائي بدون حدوث أي تغير في الوسط الخارجي) بالعلاقة:

$$dS = \frac{\delta Q}{T} \qquad \ldots(2\text{-}35)$$

ويكون العمل في هذه الحالة أعظميا"، أما من أجل العمليات الغير عكوسة فإن عودة الجملة إلى الحالة الابتدائية يتطلب تعويضا" على شكل عمل (العمل يمكن أن يتحول كليا" إلى حرارة بينما لا تتحول الحرارة بكاملها إلى عمل) ويكون لدينا:

$$dS \geq \frac{\delta Q}{T}$$

$$\delta Q \leq T.dS \qquad \ldots(2\text{-}36)$$

تعبر العلاقة (2-36) عن الصيغة الرياضية للقانون الثاني في الترموديناميك من أجل التحولات العكوسة وغير العكوسة في الحالة العامة. أما في الجمل المعزولة فيمكن كتابة:

$$dS \geq 0$$

تعبر العلاقة (2-35) على أن كمية الحرارة التي تتبادلها الجملة الترموديناميكية مع الوسط الخارجي في التحولات العكوسة اللامتناهية في الصغر والتي تتم عند درجة الحرارة T، هي مقدار يتعلق بمسار التحول، لكن نسبة هذه الكمية من الحرارة إلى درجة الحرارة درجة الحرارة T التي تم عندها التحول العكوس اللامتناهي في الصغر، هي مقدار مستقل عن المسار الذي تسلكه الجملة لتحقيق

التحول. وهذا يعني أن تغير الانتروبية في جملة ترموديناميكية عند انتقالها من حالة إلى أخرى، لا يتعلق بالمسار الذي تسلكه الجملة لتحقيق هذا الانتقال، إنما بمتحولات الحالتين البدائية والنهائية. لذلك يعبر عن القانون الثاني في الترموديناميك بشكل عام بالشكل التالي:

العمليات التي يمكن أن تحدث تلقائيا" في الجمل المعزولة، هي فقط العمليات التي تزداد فيها انتروبية الجملة (S)، حيث تكون $(\Delta S \geq 0)$. هذا يعني أنه في الجمل المعزولة (أي عندما $Q = const.$) نجد بأن العمليات التي تحدث تلقائيا" هي العمليات التي ترافقها زيادة في الانتروبية أي $(\Delta S \rangle 0)$ ، وأما عند بلوغ الجملة حالة التوازن، فتبلغ قيمة الانتروبية حدا" أعظميا"، ويصبح تغيرها مساويا" للصفر أي $(\Delta S = 0)$.

٢-٦-٢- حساب تغيرات الانتروبية

بما أن انتروبية الجملة S هي تابع للمتحولات الترموديناميكية التي يعطي تغيرها أثناء التحول الذي تنتقل فيها الجملة من حالة التوازن الأولية (1) إلى حالة التوازن النهائية (2) بالمعادلة التالية:

$$\Delta S = S_2 - S_1 = \int_1^2 \frac{\delta Q}{T}$$

فعندما تكون حالتا التوازن قريبتين من بعضهما البعض بشكل لامتناه في الصغر، يمكن عندئذ أن تكتب العلاقة(2-35) كما يلي:

$$\left(\frac{\delta Q}{\partial T}\right) = T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)$$

عندما يكون الحجم ثابتا" $(V = const.)$، تكتب العلاقة السابقة بالشكل:

$$\left(\frac{\delta Q}{\partial T}\right)_V = T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V = C_V \qquad \ldots(2\text{-}37)$$

وعندما يكون الضغط ثابتا" $(P = const.)$:

$$\left(\frac{\delta Q}{\partial T}\right)_P = T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_P = C_P \qquad \ldots(2\text{-}38)$$

وهكذا نجد أنه عندما يكون تغير (C_V) بتغير درجة الحرارة معلوما"، فإن حساب تغير الانتروبية للجملة عند ثبات الحجم يعطى بمكاملة العلاقة (2-37) بالشكل التالي:

$$\Delta S = \int_1^2 C_V . \frac{dT}{T}$$

وبصورة مشابهة، يمكن حساب تغير الانتروبية للجملة تحت ضغط ثابت من خلال مكاملة العلاقة (2-38):

$$\Delta S = \int_1^2 C_P . \frac{dT}{T}$$

٢-٦-٣- الانتالبية أو المحتوى الحراري

بغية دراسة خواص الانتالبية H، نأخذ بعين الاعتبار تغير المحتوى الحراري الذي يحدث عندما تقوم الجملة بعملية تحول لا متناهية في الصغر من حالة متوازنة ابتدائية إلى أخرى نهائية، وذلك من خلال تعويض تغير الطاقة الداخلية (dU) بقيمتها من العلاقة (2-5) في العلاقة (2-14) :

$$dH = \delta Q + VdP \qquad \ldots (2\text{-}39)$$

بتقسيم طرفي العلاقة الناتجة على (dT) واختزالها عند ثبات الضغط، نحصل على العلاقة (2-21) التالية:

$$\left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_P = \left(\frac{\delta Q}{dT}\right)_P = C_P$$

من ناحية أخرى يمكن تعويض (δQ) بقيمتها من العلاقة (2-35) في العلاقة (2-5) للحصول على العلاقة:

$$dU = TdS - PdV \qquad \ldots(2\text{-}40)$$

يستنتج من هذه العلاقة أن الطاقة الداخلية U تابعة للمتحولين S و V . أي:

$$U = f(S,V)$$

يكتب التفاضل التام للتابع U بالشكل:

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V dS + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S dV \qquad \ldots(2\text{-}41)$$

بمقارنة أمثال dS و dV في العلاقتين (2-40) و(2-41)، نحصل على:

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

من ناحية ثانية ينتج من خلال تعويض (δQ) بقيمتها من العلاقة (2-35) في العلاقة (2-39) ما يلي:

$$dH = TdS + VdP \qquad \ldots(2\text{-}42)$$

يستنتج من هذه العلاقة أن الانتالبية H تابعة للمتحولين S و P أن:

$$H = f(S,P)$$

بمفاضلة هذه العلاقة، نحصل على:

$$dH = \left(\frac{\partial H}{\partial S}\right)_P dS + \left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_S dP \qquad \ldots(2\text{-}43)$$

بمقارنة أمثال dS و dP في العلاقتين (2-42) و(2-43) ، نجد أن :

$$\left(\frac{\partial H}{\partial S}\right)_P = T \quad \text{و} \quad \left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_S = V$$

٢-٦-٤- الكمونات الترموديناميكية

كما ذكرنا سابقا" بأن التوابع الترموديناميكية هي توابع حالة، أي توابع وصفيه يمكن بواسطة أي منها وبواسطة مشتقاته الجزئية أن يعبر عن الخواص الترموديناميكية للجملة تعبيرا" شاملا". إضافة إلى التوابع الترموديناميكية المدروسة سابقا" (U,H,S) ، هناك تابعان كثيرا الاستخدام في الدراسات الترموديناميكية ، هما طاقة هيلمهولتز (الطاقة الحرة F) وطاقة جيبس (G).

إن التوابع U و H و F و G هي كمونات ترموديناميكية ، لكن عبارة الكمون الترموديناميكي لا تطلق إلا على طاقتي هيلمهولتز و جيبس وأحيانا" على طاقة جيبس فقط.يمكن حساب كمية الحرارة التي تتبادلها الجملة مع الوسط الخارجي من القانون الأول في الترموديناميك (2-4) ،كما يلي:

$$\delta Q = dU + \delta W$$

بتقسيم طرفي هذه العلاقة على درجة الحرارة (T) ، نحصل على :

$$\frac{\delta Q}{T} = dS = \frac{dU + \delta W}{T}$$

ومنه نجد:

$$-\delta W = dU - TdS \qquad \ldots (2\text{-}44)$$

حيث $W-$ عبارة عن أي شكل من أشكال العمل (كيميائي ، كهربائي،....) .
تدعى هذه المعادلة بالمعادلة الموحدة للقانونين الأول والثاني في الترموديناميك وذلك من أجل التحولات العكوسة .

٢-٦-٤-١- تابع هيلمهولتز (الطاقة الحرة عند ثبات الحجم)

بما أن dU و dS تفاضلان تامان ولا يتعلقان بعكوسية أو لا عكوسية التحولات (تابعا حالة)، غير أن العمل δW يتعلق بذلك . فالعمل الذي تنجزه الجملة يكون أعظميا" عندما تكون التحولات عكوسة ($W_{\max .}$).
يعطى تكامل العلاقة (2-44) عند ثبات درجة الحرارة ما يلي:

$$W_{\max} = -(U_2 - TS_2) + (U_1 - TS_1) \qquad \ldots (2\text{-}45)$$

ولما كان التابعان U و S هما تابعا حالة، لذلك يأخذ الفرق $(U - TS)$ قيمة محددة عند كل درجة حرارة، و بالتالي يعبر هذا الفرق عن تابع حالة جديد ويدعى بالطاقة الحرة تحت حجم ثابت أو بتابع هيلمهولتز ويرمز له بالرمز F :

$$F = U - TS \qquad \ldots (2\text{-}46)$$

بالتعويض في العلاقة (2-45) ، نحصل على:

$$W_{\max} = -F_2 + F_1 = -\Delta F \qquad \ldots(2\text{-}47)$$

نستنتج من هذه العلاقة أن العمل الأعظمي الذي تتبادله الجملة مع الوسط الخارجي يساوي إلى تغير الطاقة الحرة (تناقصها)، أو بشكل آخر تناقص تابع هيلمهولتز من أجل التحولات العكوسة للجملة الترموديناميكية.

وبشكل عام تكتب العلاقة (2-47) من أجل جميع التحولات العكوسة و غير العكوسة بالشكل:

$$W \le -\Delta F \qquad \ldots(2\text{-}48)$$

أو:

$$W \le F_1 - F_2$$

هذا يعني أن تغير الطاقة الحرة لهيلمهولتز عند ثبات الحجم لا يتعلق بالمسار الذي تسلكه الجملة أثناء تحولها وإنما يتعلق فقط بالحالتين البدائية والنهائية لها.

بغية دراسة خصائص التابع F نفاضل العلاقة (2-46) كما يلي:

$$dF = dU - TdS - SdT \qquad \ldots(2\text{-}49)$$

وإذا أخذنا بعين الاعتبار العلاقة (2-44)، فإن:

$$dF = -\delta W - SdT \qquad \ldots(2\text{-}50)$$

وبافتراض أن العمل الوحيد الذي تقوم به الجملة هو العمل الحجمي، فإنه يمكننا كتابة العلاقة (2-50) كما يلي:

$$dF = -PdV - SdT$$

ينتج من هذه العلاقة أنه:

$$\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T = -P \quad \text{و} \quad \left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V = -S$$

و ينتج كذلك من أجل العمليات العكوسة المتساوية الحجم والمتساوية درجة الحرارة:

$$dF_{V,T} = 0$$

تدل هذه العلاقة على أن تغير الطاقة الحرة للجملة مساويا" للصفر عندما يتم التحول العكوس للجملة تحت حجم ثابت ودرجة حرارة ثابتة. أي أن الطاقة الحرة F في هذا التحول هي عبارة عن مقدار ثابت $(F = const.)$.

٢-٦-٤-٢- تابع جيبس (الطاقة الحرة عند ثبات الضغط)

إن معظم التحولات الترموديناميكية تحدث عادة عند ثبات الضغط ، لذلك تستخدم الطاقة الحرة لجيبس كمقياس للتوازن في مثل هذه الحالات، ولإيجاد قيمة الطاقة الحرة لجيبس نفترض أنه بالإضافة إلى العمل الحجمي (عمل التمدد) توجد أيضا" أشكال أخرى من العمل، هذا يعني:

أن العمل الكلي الذي تتبادله الجملة مع الوسط الخارجي يعطى بالعلاقة:

$$\delta W = \delta W' + P.dV \qquad \ldots(2\text{-}51)$$

حيث $\delta W'$ تمثل الأشكال المختلفة للعمل (ميكانيكي، كهربائي...) ما عدا العمل الناتج عن تغير الحجم. بتعويض (δW) بقيمتها من العلاقة (2-44):

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

يعطي تكامل هذه العلاقة بين الحالتين المتوازنتين للجملة عند ثبات الضغط ودرجة الحرارة ما يلي :

$$-W' = (U_2 + PV_2 - TS_2) - (U_1 + PV_1 - TS_1) \qquad \ldots(2\text{-}52)$$

وإذا أخذنا بعين الاعتبار العلاقة (2-12)، يمكننا أن نكتب:

$$-W' = (H_2 - TS_2) - (H_1 - TS_1) \qquad \ldots(2\text{-}53)$$

وبما أن التابعان H و S هما تابعا حالة، لذلك يأخذ الفرق $(H - TS)$ قيمة محددة عند كل درجة حرارة، و بالتالي يعبر هذا الفرق عن تابع حالة جديد ويدعى بالطاقة الحرة تحت ضغط ثابت أو طاقة جيبس ويرمز له بالرمز G :

$$G = H - TS \qquad \ldots(2\text{-}54)$$

بالتعويض في العلاقة (2-53) نحصل على العلاقة:

$$-W' = G_2 - G_1 = \Delta G$$

من أجل التحولات العكوسة اللامتناهية في الصغر يكتب مشتق العلاقة (2-54) بالشكل التالي:

$$dG = dH - TdS - SdT \qquad \ldots(2\text{-}55)$$

باستبدال قيمة dH بقيمتها من العلاقة (2-42):

$$dG = VdP - SdT \qquad \ldots(2\text{-}56)$$

يستنتج من هذه العلاقة أنه من أجل العملية العكوسة يكون:

$$\left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_T = V \quad \text{و} \quad \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_P = -S$$

وينتج أيضا" من أجل العمليات العكوسة تحت ضغط ثابت و درجة حرارة ثابتة ما يلي:

$$dG_{P,T} = 0$$

أي أن لطاقة جيبس مقدار ثابت $(G = const.)$ عندما يتم التحول العكوس للجملة تحت ضغط ثابت ودرجة حرارة ثابتة.

٢-٦-٤-٣- الكمون الكيميائي

لم نضع في عين الاعتبار أثناء دراسة العلاقات الترموديناميكية للتوابع (G, F, S, H, U)، التبدلات الممكنة لعدد مولات الجملة المدروسة نتيجة التحولات الطورية والكيميائية التي تتعرض لها الجملة المدروسة. فمثلا"، فرضنا دوما" أن طاقة جيبس تابعة للضغط ودرجة الحرارة فقط وكأننا ندرس جملة مغلقة لا تتبادل مع الوسط الخارجي في موادها، وذلك على الرغم من إمكانية تبادلها الحرارة والعمل. إذن من الضروري في جملة مؤلفة من (i) مكون، كتابة العلاقة (2-67) بالشكل:

$$dH = VdP - SdT + \sum\left(\frac{\partial G}{\partial n_i}\right)_{V,S,n_j} .dn_i \qquad \ldots(2\text{-}57)$$

حيث يشير الدليل (n_j) إلى جميع مكونات الجملة ماعدا المكون الـذي يجـري اشتقاق الطاقة الداخلية بالنسبة لعدد مولاته.

اقترح العالم جيبس تسمية المقدار الموجود في العلاقة الأخيرة عنـد التفاضـل (dn_i) بالكمون الكيميائي للمكون (i) ورمز له بالرمز μ_i ، حيث:

$$\mu_i = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i}\right)_{P,T,n_{j\neq i}} \qquad \ldots(2\text{-}58)$$

إذن، تكتب العلاقة(2-57) كما يلي:

$$dG = VdP - SdT + \sum \mu_i dn_i \qquad \ldots(2\text{-}59)$$

وبطريقة مشابهة لما ورد سابقا" نحصل على:

$$dU = TdS - PdV + \sum \mu_i dn_i$$

$$dH = TdS + VdP + \sum \mu_i dn_i$$

$$dF = -PdV - SdT + \sum \mu_i dn_i$$

حيث أن:

$$\mu_i = \left(\frac{\partial U}{\partial n_i}\right)_{V,S,n_{j\neq i}} \quad ، \quad \mu_i = \left(\frac{\partial H}{\partial n_i}\right)_{P,S,n_{j\neq i}} \quad ، \quad \mu_i = \left(\frac{\partial F}{\partial n_i}\right)_{V,T,n_{j\neq i}}$$

مما سبق نستنتج أن:

$$\mu_i = \overline{U_i} = \overline{H_i} = \overline{G_i} = \overline{F_i} \qquad \ldots(2\text{-}60)$$

أي أن الكمون الكيميائي للمكون (i) يساوي إلى الطاقة الداخلية المولية لـه $(\overline{U_i})$ و الانتالبية المولية $(\overline{H_i})$ و كمون جيبس المولي $(\overline{G_i})$ و الطاقة الحـرة الموليـة له $(\overline{F_i})$ أيضا".

٢-٦-٤-٣-١-الكمون الكيميائي والتوازن الكيميائي

تكتب العلاقة(2-59) عند ثبات درجة الحرارة والضغط بشكل عام كما يلي:

$$dG_{T,P} = \sum_i \mu_i dn_i \qquad \ldots(2\text{-}61)$$

أما بالنسبة للتوازن الكيميائي التالي:

$$aA + bB \rightleftharpoons cC + dD \qquad \ldots(2\text{-}62)$$

فإنها تكتب كما يلي:

$$dG_{T,P} = \mu_C dn_C + \mu_D dn_D - \mu_A dn_A - \mu_B dn_B \qquad \ldots(2\text{-}63)$$

يلاحظ من هذه العلاقة أن الحدود التي تخص المواد الناتجة عن التفاعل موجبة والداخلة في التفاعل سالبة، وذلك لأن عدد مولات المواد الداخلة في التفاعل تتناقص، وعدد مولات المواد الناتجة تتزايد وذلك وفقا" لتطور التفاعل.

يعطى تغير عدد مولات كل مكون من مكونات الجملة التفاعلية بدلالة تغير درجة تطور التفاعل بالعلاقة التالية:

$$dn_i = \nu_i d\lambda \qquad \ldots(2\text{-}64)$$

حيث: υ_i – عبارة عن أمثال المواد المتفاعلة، وبالتعويض في العلاقة (2-61):

$$dG_{T,P} = \sum_i \upsilon_i \mu_i d\lambda \qquad \ldots(2\text{-}65)$$

وبما أن $(dG_{T,P} = 0)$ في حالة التوازن، فإن العلاقة (2-65) تكتب بالشكل:

$$\sum_i \upsilon_i \mu_i d\lambda = 0 \qquad \ldots(2\text{-}66)$$

وعلى اعتبار أن $(d\lambda \neq 0)$ فإن:

$$\sum_i \upsilon_i \mu_i = 0 \qquad \ldots(2\text{-}67)$$

بذلك تصاغ العلاقة (2-67) من أجل التوازن (2-62) بالشكل التالي:

$$c\mu_C + d\mu_D = a\mu_A + b\mu_B \qquad \ldots(2\text{-}68)$$

تعبر العلاقتين (2-68) و(2-67)عن الشرط الترموديناميكي العام لحدوث التوازن الكيميائي.

٢-٧- المبدأ الثالث في الترموديناميك

دلت التجارب على أن القانون الثالث في الترموديناميك لا يعتبر مشتقا" من القانونين الأول والثاني، بل هو مستقل عنهما. فقد فرض نرنست عام ١٩٠٦ أن تغير الانتروبية في أي تحول للجملة يتناقص بانخفاض درجة الحرارة ويتناهى إلى الصفر مع تناهي درجة الحرارة إلى الصفر المطلق، ثم أضاف بلانك عام ١٩١٢ أن الانتروبية لأي مادة بلورية نقية تساوي الصفر في درجة الحرارة الصفر المطلق، أي:

$$S_{T=0} = 0 \qquad \ldots(2\text{-}69)$$

وعلى هذا الأساس يمكن تعيين قيمة الانتروبية المطلقة للمادة المدروسة. أما إذا كانت المادة في الحالة القياسية، فنحصل على الانتروبية القياسية S^0_{298}.

إن تسمية فرضية بلانك بالقانون الثالث في الترموديناميك ما زالت تتعرض للنقد إذ أن أهمية هذه النظرية تقل كثيرا" عن أهمية القانونين الأول والثاني في الترموديناميك لأن فرضية بلانك لا تتحقق إلا في حالة الأجسام الصلبة المثالية، أي في حالة مواد معينة تتمتع ببنية بلورية مثالية تشغل فيها الجزيئات أو الذرات بالتناوب عقد الشبكة البلورية وتكون موجه وفق نظام معين.

٢-٨- الكيمياء الحرارية

تعالج الكيمياء الحرارية التحولات الحرارية المرافقة للتفاعلات الكيميائية، ويعتمد هذا الموضوع بصورة أساسية على مبدأ إنحفاظ الطاقة، ونظرا" لاحتواء المواد المختلفة على كميات مختلفة من الطاقة، فان الطاقة الكلية لنواتج التفاعل يمكن أن تختلف عن الطاقة الكلية للمواد المتفاعلة. وهكذا يتضح أن التفاعل الكيميائي يكون إما ماصا" للحرارة أو ناشرا" لها.

تكون معظم التفاعلات الكيميائية التي تسير حتى التمام، إن لم تكن كلها، ناشرة للحرارة في درجات الحرارة العادية. وعندما يرافق التفاعل الكيميائي تغير في

الحجم كما هو الحال في اتحاد الغازات، فأن تغير الحرارة، يتعلق فيما إذا كان التفاعل قد جرى تحت ضغط ثابت أو تحت حجم ثابت. ويجب تحديد أحد هذين الشرطين كي تكون كمية الحرارة المنتشرة أو الممتصة محددة تماما"، أي مستقلة تماما" عن المسار الذي يسلكه التفاعل ولما كانت معظم التفاعلات تجري بصورة عامة تحت الضغط الجوي (أي تحت ضغط ثابت)، فإنه يلجأ عادة إلى التعبير عن المحتوى الحراري للتفاعل الكيميائي باستعمال الرمز (Q_P). وهذه الكمية كما رأينا سابقا" تساوي لتغير الانتالبية (ΔH) (العلاقة(12-2))، كما يمكن التعبير عن المحتوى الحراري للجملة بحرارة التفاعل (ΔH).

٢-٨-١- حرارة التفاعل

كما سبق وذكرنا، يرافق حدوث التفاعلات الكيميائية انطلاق للحرارة أو امتصاصها. نقول إن التفاعل ناشر للحرارة إذا رافق حدوثه انتشار كمية من الحرارة من المزيج التفاعلي إلى الوسط الخارجي كما في التفاعل بين الحموض والأسس وفي تفاعلات الاحتراق، أما في الحالة المعاكسة فنقول إن التفاعل ماص للحرارة إذا كان ضروريا" تسخين المواد الأصلية قبل حدوثه كما في تفاعلات التفكك الكيميائي.

تقدر الحرارة المتبادلة بين الجملة التي يحدث فيها التفاعل والوسط الخارجي، بوحدات الطاقة (حريرة، كيلو حريرة، جول، ارغة،....) وتنسب عادة إلى مول واحد من إحدى المواد الناتجة عن التفاعل أو المستهلكة فيه وتسمى عندئذ بحرارة التفاعل. إن حرارة التفاعل الناشر للحرارة سالبة من وجهة النظر الترموديناميكية (تخسر الجملة التي يحدث فيها التفاعل هذه الحرارة ليكتسبها الوسط الخارجي) بينما التفاعل الماص للحرارة موجبة ترموديناميكيا". ويرمز لحرارة التفاعل بأشكال مختلفة تبعا" لشروط حدوث التفاعل. فإذا حدث التفاعل في حجم ثابت رمزنا لحرارة التفاعل (Q_V) و كان وفقا" للقانون الأول في

الترموديناميك ولا سيما العلاقة (2-6):

$$Q_V = \Delta U_V$$

لذلك تعبر حرارة التفاعل في هذه الحالة عن تغير الطاقة الداخلية للجملة التفاعلية (الجملة التي يحدث فيها التفاعل الكيميائي). وإذا حدث التفاعل تحت ضغط ثابت فإن حرارته (Q_P) تساوي وفقا" للعلاقة (2-13):

$$Q_P = \Delta H_P$$

وبالتالي فهي تعبِّر عن تغيُّر انتالبية الجملة التفاعلية. لكن المقدارين (ΔU_V) و (ΔH_P) تابعان ترموديناميكيان. إذاً ، حرارة التفاعل الكيميائي (Q_V) أو (Q_P) تابع حالة ولا تتعلق قيمته بآلية حدوث التفاعل وإنما بحالتي المواد المتفاعلة النهائية والبدائية. ومن الواضح أنه في التفاعلات الماصة للحرارة:

$$\Delta U_V > 0 \quad ، \quad \Delta H_P > 0$$

وفي التفاعلات الناشرة للحرارة:

$$\Delta U_V < 0 \quad ، \quad \Delta H_P < 0$$

لذا يجب عند كتابة معادلة التفاعل الكيميائي إدخال حرارة التفاعل إلى معادلة التفاعل مرفقة بالإشارة التي تدل عليها.

٢-٨-٢- حساب حرارة التفاعل

تقاس حرارة التفاعل الحادث في حجم ثابت بأجهزة خاصة تعرف بالمساعر الحرارية Calormeters وهي عبارة عن حجرة للتفاعل الكيميائي داخل وعاء معزول حراريا" ومليء بكمية(m_1 غرام) محددة تماما" من الماء النقي. توزن المواد المتفاعلة بدقة وتوضع في حجرة التفاعل، ثم تقاس درجة حرارة المسعر قبل التفاعل ولتكن T_1 وبعده T_2 بميزان حرارة دقيق جدا" مثبت في المسعر. فإذا كان وزن المسعر فارغا" (m_2)غرام والحرارة النوعية الوسطية للمواد

المصنوع منها C_2 وكانت Q الحرارة المنطلقة عن التفاعل الحادث في حجـرة التفاعل، فإن:

$$Q = (m_1C_1 + m_2C_2)(T_2 - T_1) \qquad \ldots(2\text{-}70)$$

حيث : C_1 – الحرارة النوعية للماء في المسعر.

تنسب الحرارة المنطلقة في المسعر إلى مول واحد من المادة المتفاعلة وتسـمى عندئذ بحرارة التفاعل. وبما أن حجم حجرة التفاعل ثابت، فإن حرارة التفاعـل المحسوبة هي (Q_V) .

إذا تم التفاعل تحت ضغط ثابت (مثلا" في جو المختبر وحيث الضغط P ثابت)، كان وفقا" لتعريف الانتالبية:

$$\Delta H_P = \Delta U_P + P.\Delta V$$

يهمل الحد ($P.\Delta V$) في التفاعلات الحادثة بين المواد الصلبة والمواد السائلة لأن حجم هذه المواد ثابت ($\Delta V = 0$) عمليا" أثناء التفاعل شـرط ألا تشـترك فـي التفاعل مواد غازية. وفي الحالة الأخيرة لا يجوز إهمـال تغيـرات الحجـم، وبالتالي إذا فرضنا أن هذه الغازات تخضع لقوانين الحالة الكاملة، فإن:

$$\Delta H_P = \Delta U_P + (\Delta n).RT$$

وهنا (Δn) تغير عدد جزيئات المواد الغازية في معادلة التفاعل. ومـن وجهـة النظر العملية، فإن الفرق بين تغير الطاقة الداخلية تحت ضـغط ثابـت (ΔU_P) وتغيرها تحت حجم ثابت (ΔU_V) صغير جدا" ويمكن إهماله دون أن يؤثر ذلـك على صحة النتائج الناجمة عن هذه الفرضية ، إذاً:

$$\Delta H_P = \Delta U_V + (\Delta n).RT$$

$$Q_P = Q_V + (\Delta n).RT \qquad \ldots(2\text{-}71)$$

تستخدم العلاقة (2-71) في حساب حرارة التفاعل تحت ضغط ثابت بدءا" مـن حرارته في حجم ثابت والتي تقاس عادة بالمساعر الحرارية. تشمل هذه العلاقة جميع أنواع التفاعلات سواء حدثت باشتراك المواد الصلبة أو السائلة أو الغازية أو مواد ذات طبيعة فيزيائية مختلفة. وعند حساب (Δn) في تفاعل مـا يؤخـذ

الفرق بين عدد جزيئات المواد الغازية فقط في نواتج التفاعل وعددها في المواد الأصلية الداخلة في التفاعل.

٢-٨-٣- الحالة القياسية

من أجل أن نقارن بين تغيرات حرارة التفاعل للتفاعلات الكيميائية المختلفة بشكل علمي فإنه من الضروري معرفة درجة الحرارة التي قيست عندها (ΔH) والحالة الفيزيائية لكل مادة من المواد المتفاعلة و الناتجة فلقد اتفق الكيميائيون على أن يدونوا حرارة التفاعل لتفاعلات تحدث باشتراك مواد متفاعلة عند حالتها القياسية فقط (Standard State) وتعرف الحالة القياسية لأي مادة بأنها الحالة الفيزيائية التي توجد عندها المادة بشكل تكون فيه أكثر استقرارا" عند الضغط القياسي ($1atm.$) ودرجة حرارة معينة، وهذه الدرجة عادة تساوي ($298K$) أي (25^0C) درجة حرارة الغرفة تقريبا"، وكمثال للحالة القياسية لبعض العناصر و المركبات:

الأكسجين والهيدروجين والنيتروجين عبارة عن غازات عند الدرجة ($298K$) وتحت الضغط الجوي القياسي ($1atm.$)، والبوتاسيوم والرصاص مواد صلبة عند هذا الشرط، أما الزئبق فإنه سائل، وبالنسبة للمركبات فإن الماء مادة سائلة وكربونات الصوديوم مادة صلبة وثاني أكسيد الكربون مادة غازية عند ($298K$) والضغط ($1atm.$). أما بالنسبة للمواد الصلبة والتي يمكن أن يكون لها أشكال بلورية مختلفة عند هذا الضغط ودرجة الحرارة فإنه يجب عند إعطاء قيمة حرارة التفاعل تحديد الشكل البلوري للمواد المشتركة في التفاعل. بناء"على ذلك فإن تغيرات الانتالبية القياسية تعبّر عن تغيرات الانتالبية للتفاعلات الكيميائية أو أي تحولات أخرى للمواد عند حالاتها القياسية، ويرمز لها ب (ΔH^0_{298}) وغالبا"يكتفي بالرمز (ΔH^0) إذا كانت درجة الحرارة تساوي ($298K$).

تجدر الإشارة هنا أن كثيرا" من التفاعلات الكيميائية لا تحدث حقيقة عند الدرجة $(298K)$ ولكن يمكن أن تحدث عند درجات حرارة أعلى أو أقل من ذلك. لـذا فإن تغيرات الانتالبية القياسية لمثل هذه التفاعلات تحسب من قيم (ΔH) المقاسة عند درجات حرارة أخرى.

٢-٨-٤- قانون هيس

لقد عبّر هيس عام ١٨٤٠ عن تغيرات المحتوى الحراري للتفاعل بقوله: إن حرارة التفاعل الكيميائي لا تتعلق بالمراحل التي يمر بها التفاعل وإنما فقـط بالحالتين البدائية والنهائية لجملة التفاعل وذلك عندما يكون العمل النـاجم عـن حدوث التفاعل هو العمل الميكانيكي وذلك إذا بقي حجـم الجملـة أو الضـغط المطبق عليها ثابت" أثناء حدوث التفاعل. و بصورة أخرى، إن تغير المحتـوى الحراري (التغير في الانتالبية ΔH) للتفاعل الكيميائي يرتبط بالحالتين البدائيـة والنهائية للتفاعل الكيميائي. مثلا" ، ليكن لدينا التفاعل التالي:

$$aA + bB \rightarrow lL + mM + \Delta H$$

حيث a و b: أمثال المواد المتفاعلة A و B ،

l و m: أمثال المواد الناتجة عن التفاعل L و M ،

ΔH : حرارة التفاعل الكيميائي (المحتوى الحراري للتفاعل).

لنفرض أن التفاعل الكيميائي السابق يمكن أن يتحقق وفق عدة مراحل، ولتكن مرحلتين كما يلي:

$$aA + bB \rightarrow cC + dD + \Delta H_1$$

$$cC + dD \rightarrow lL + mM + \Delta H_2$$

حيث تعبر كل من ΔH_1 و ΔH_2 عن الآثار الحرارية للتفـاعلات المرحليـة. وحسب قانون هيس، فإن:

$$\Delta H = \Delta H_1 + \Delta H_2$$

أي أن الأثر الحراري الناتج عن الانتقال المباشر من الحالة البدائية للجملة (المواد المتفاعلة) إلى الحالة النهائية (المواد الناتجة عن التفاعل) يساوي مجموع الآثار الحرارية للمراحل الثلاث. يستخدم قانون هيس في العديد من الحسابات الكيميائية وخاصة في حساب الآثار الحرارية للتفاعلات التي لا تتوفر لها معطيات تجريبية، وكذلك التفاعلات التي لا نستطيع تعيين آثارها الحرارية بشكل مباشر.

٢-٨-٥- حرارة التشكيل(التكوين)

إنّ تشكّل أي مركب من عناصره الأولية من أبسط التفاعلات الكيميائية. ويعتبر التغير في الانتالبية القياسية عندما يتكون مول واحد من مركب ما من عناصره الأولية مساويا" لحرارة تشكيله القياسية (ΔH_f^0) والتي تعرف بأنها عبارة عن حرارة التفاعل أو التغير في الانتالبية عندما يتشكل مول واحد من مادة ما من عناصرها الأولية وهي في حالتها القياسية. ولقد اتفق العلماء على أن (ΔH_f^0) لجميع العناصر في حالتها القياسية تساوي صفرا"، فعلى سبيل المثال يوجد الأكسجين في ثلاثة أشكال، وهي:

الأكسجين الذري (O) و الأكسجين الجزيئي (O_2) والأوزون (O_3) ، ويعتبر الأكسجين الجزيئي (O_2) الأكثر استقرارا" عند درجة الحرارة $(298K)$ والضغط الجوي القياسي، لذا فإن :

$$\Delta H_f^0(O_2) = 0 \quad \text{و} \quad \Delta H_f^0(O) \neq 0 \quad \text{و} \quad \Delta H_f^0(O_3) \neq 0$$

وكذلك بالنسبة للكربون فإنه على شكل الغرافيت والماس، ويعتبر الغرافيت الأكثر استقرارا" عند الدرجة $(298K)$ والضغط الجوي القياسي. لذا فإن:

$$\Delta H_f^0(C, graphite) = 0 \quad \text{و} \quad \Delta H_f^0(C, diamond) \neq 0$$

مثلا"، إذا أخذنا التفاعل:

$$C(graphite) + O_2(g) \rightarrow CO_2(g) \qquad \Delta H^0 = -393{,}5kJ$$

تمثل هذه المعادلة تشكل ثاني أكسيد الكربون من عناصره الأولية. وحرارة التفاعل القياسية (ΔH^0) هي عبارة عن التغير في الانتالبية عندما يجري التفاعل عند الشروط القياسية، أي أن المواد المتفاعلة في حالتها القياسية قد تحولت إلى مواد ناتجة عند حالتها القياسية. ويمكن التعبير عن حرارة التفاعل القياسية أو التغير في الانتالبية القياسية (ΔH^0) بأنه يساوي مجموع حرارات التشكل القياسية لجميع المواد المتفاعلة، أي أن:

$$\Delta H^0 = \sum n_P(\Delta H_f^0)_P - \sum n_R(\Delta H_f^0)_R \qquad \ldots(2\text{-}72)$$

حيث (n_P) عدد المولات لأي مادة ناتجة و $(\Delta H_f^0)_P$ حرارة التشكل لمول واحد من هذه المادة. (n_R) عدد المولات من أي مادة متفاعلة و $(\Delta H_f^0)_R$ حرارة التشكل لمول واحد منها.

تكتب العلاقة (2-72) بالنسبة للتفاعل السابق بالشكل:

$$\Delta H^0 = \left[\Delta H_f^0(CO_2, g)\right] - \left[\Delta H_f^0(C, graphite)\right] + \Delta H_f^0(O_2, g)$$

وحيث أن الغرافيت و (O_2) هي الأشكال الأكثر استقرارا" لكل من الكربون والأكسجين على التوالي، فإن حرارة تشكل كل منهما (ΔH_f^0) تساوي الصفر .لذلك فإن:

$$\Delta H^0 = \Delta H_f^0(CO_2, g)$$

وهذا معناه أن حرارة التفاعل القياسية تساوي حرارة التشكل القياسية للمركب (CO_2). ويجدر بنا أن نتذكر هنا أن حرارة التفاعل لتفاعل ما قد لا تساوي حرارة تشكله القياسية، فعلى سبيل المثال نجد أن حرارة التفاعل القياسية للتفاعل التالي تساوي ($-72{,}8kJ$):

$$H_2(g) + Br_2(g) \rightarrow 2HBr(g) \qquad \Delta H^0 = -72{,}8kJ$$

وبإمعان النظر في معادلة التفاعل السابقة نجد أن مولين من (HBr)قد تشكلا نتيجة التفاعل. لذا فإن نصف الطاقة ($36{,}4kJ$) يجب أن تنتشر عندما يتشكل مول واحد من (HBr) بدءا" من عناصره الأولية، وهو في حالته القياسية لذا

فإن (ΔH_f^0) للمركب (HBr) في الشكل الغازي تساوي ($-36,4 kJ.mol^{-1}$) . من هذا المثال يتضح لنا أن وحدات (ΔH^0) هي الكيلو جول أما (ΔH_f^0) هي الكيلوجول لكل مول.

٢-٨-٦- حرارة الاحتراق

حرارة الاحتراق هي الأثر الحراري لتفاعل أكسدة مركب ما بواسطة الأكسجين حيث تتكون عندئذ أكاسيد عليا للعناصر المناظرة أو مركبات هذه الأكاسيد. أما حرارة احتراق المركبات العضوية خاصة ، فهي الأثر الحراري لتفاعل احتراق المركب احتراقا" كاملا" حتى الحصول على ثاني أكسيد الكربون وبخار الماء (أو الماء السائل) وغيرها من النواتج المتناظرة. وتسمى حرارة احتراق مول واحد من المادة العضوية حتى الحصول على ثاني أكسيد الكربون (CO_2) وبخار الماء $[H_2O(Vapor)]$ عند الدرجة ($25^0 C$) أو ($298^0 K$) والضغط الجوي ($1atm.$) بحرارة الاحتراق القياسية (أو بالأثر الحراري القياسي للاحتراق ($\Delta H_{C,298}^0$).

- مسائل محلولة -

المسألة-١:

احسب ΔU للتفاعل:

$$CaCO_3 == CaO + CO_2$$

عند درجة الحرارة $(900^0 C)$ علما" بأن ΔH تساوي $42,560 K.cal.mol^{-1}$ عند نفس الدرجة.

الحل:

في هذا التفاعل $(\Delta n = 1)$ ، لذلك تكتب العلاقة(2-20) بالشكل التالي:

$$\Delta U = \Delta H - RT$$

ومنه:

$$\Delta U = 42560 - 1.987(900 + 273,15) = 40229 cal.mol^{-1}$$

$$\Delta U = 40,229 K.cal.mol^{-1}$$

المسألة-٢:

إذا علمت أن تغير الطاقة الداخلية للتفاعل:

$$NH_4Cl(aq) + NaNO_2(aq) \rightarrow N_2(g) + 2H_2O(l) + NaCl(aq)$$

يساوي $(-333kJ)$ عند إنتاج مول واحد من النتروجين ، فإذا كان إنتاج مول واحد من النتروجين يزيد حجم الجملة بمقدار (22,4) لبتر عند ضغط جو واحد. فاحسب مقدار تغير الانتالبية لهذا التفاعل.

الحل:

لنحسب أولا" العمل الحجمي $(P\Delta V)$ وذلك بضرب الزيادة في الحجم في الضغط وتحويلها إلى وحدات الجول كما يلي:

$$P\Delta V = (22,4l)(1,0atm)(101,3J.l^{-1}atm^{-1})$$

$$= 2,27x10^3 J = 2,27kJ$$

بالتعويض في العلاقة (2-18):

$$\Delta H = \Delta U + P.\Delta V$$

$$\Delta H = -333kJ + 2,27kJ = -330,73kJ$$

المسألة-٣:

احسب تغير الطاقة الداخلية للماء عند تبخر مول واحد منه في درجة الحرارة $(100^0 C)$ تحت ضغط خارجي يساوي جوا" واحدا" مفترضا" أن بخار الماء غاز كامل، مع العلم أن حرارة تبخر الماء في الشروط المذكورة تساوي $(540 cal.g^{-1})$.

الحل: حرارة تبخر مول واحد من الماء تساوي:

$$Q_P = 18 \times 540 = 9720 cal.mol^{-1}$$

وفقا" للعلاقة: $\Delta U = Q_P - P.\Delta V$

إذن يجب حساب المقدار $(P.\Delta V)$ وفقا" لمفهوم العمل:

$$W = P.\Delta V = P(V_2 - V_1)$$

حيث V_1 الحجم الذي تشغله الجملة في حالتها الأولية (الماء في طوره السائل) و V_2 الحجم في الحالة النهائية (الماء في طوره البخاري). ولما كانت كثافة الماء السائل تساوي $(1 g.ml^{-1})$ فإن $(V_1 = 0,018 lit.)$ لنحسب V_2:

وفقا" لنظرية أفوغادرو يشغل المول الواحد من الغاز الكامل حجما" مقداره $22,4 lit.$ في الشروط القياسية $(P = 1 atm., T = 273,15^0 C)$. وفقا" لقانون شارل يكون:

$$V_2 = 22,4 \times \frac{373,15}{273,15} = 30,6 lit.$$

$$W = P(V_2 - V_1) = 1 \times (30,6 - 0,018) = 30,582 atm.lit$$

وبما أن حرارة تبخر الماء مقدرة بالحريرة، فمن الضروري تقدير العمل بالحريرة أيضا". من علاقة الثابتة العامة للغازات:

$$R = 0,082 lit.atm.K^{-1} = 1,987 cal.mol^{-1}.K^{-1}$$

إذن: $1 atm.lit. = 24,23 cal.$

وبالتالي: $W = 30,582 \times 24,23 = 741 cal.$

ومنه: $\Delta U = 9720 - 741 = 8979 cal.mol^{-1}$

المسألة – ٤:

وضعت عينة من الميتانول السائل (CH_3OH) مقدارها ستة غرامات في قنبلة حرارية تحوي كمية من الأكسجين ، داخل مسعر حراري، الحرارة النوعية الوسطية للمواد التي صنع منها هي $0,7cal.$ ويزن 2600 غراما" ويحوي ثلاثة ليترات من الماء النقي. أحدثت شرارة كهربائية في القنبلة فلوحظ أن درجة حرارة المسعر بما فيه ، ارتفعت من الدرجة (4^0C) إلى الدرجة (7^0C) . احسب حرارة احتراق الميتانول.

الحل:

وفقا" للعلاقة $Q = (m_1C_1 + m_2C_2)(T_2 - T_1)$

ولما كانت كثافة الماء النقي في درجة الحرارة (4^0C) هي $(1kg.lit.^{-1})$ بينما حرارته النوعية $(1cal.g^{-1})$، فإن:

$$Q = (3000x1 + 2600 * 0,7)(280,15 - 277,15) = 14460cal.$$

تمثل الحرارة السابقة الحرارة المنطلقة عن احتراق ست غرامات من الميتانول في حجم ثابت. إذن، حرارة الاحتراق المولية (Q_V) للميتانول :

$$Q_V = -14460 * \frac{32}{6} = -86760cal.mol^{-1}$$

وإشارة السلب تعود إلى أن التفاعل ناشر للحرارة. ووفقا" للعلاقة:

$$\Delta H = Q_P = Q_V + (\Delta n).RT$$

حيث تغير (ΔH) الانتالبية المولية عند احتراق الميتانول في درجة الحرارة T و (Δn) تغير عدد الجزيئات الغازية في معادلة احتراقه:

$$CH_3OH(l) + \frac{3}{2}O_2(g) \rightarrow CO_2(g) + 2H_2O(l)$$

إذاً:

$$\Delta H = -86760 - \frac{1}{2} * 1,987 * 277,15 = -87035,35cal.mol^{-1}$$

- مسائل غير محلولة -

المسألة-١:

احسب حرارة تشكل الأستيلين القياسية علما" أن حرارة احتراقه القياسية ($310,15K.cal.mol^{-1}$) وحرارة تشكل الماء ($-68,3174K.cal.mol^{-1}$) وحرارة تشكل ثاني أكسيد الكربون ($-94,052K.cal.mol^{-1}$) .

المسألة-٢:

احسب حرارة التفاعل:

$$3C_2H_2(g) \rightarrow C_6H_6(l)$$

في درجة الحرارة (75^0C) علما" أن حرارته في درجة الحرارة (17^0C) تساوي ($130,8K.cal.mol^{-1}$). وأن السعة الحرارية للاستيلين ثابتة في مجال درجات الحرارة من (17^0C) إلى (75^0C) وتساوي ($10,43cal.mol^{-1}$) والحرارة المتوسطة للبنزن في المجال المذكور هي ($0,384cal$) .

المسألة-٣:

احسب تغير الانتروبية عند تحول مول واحد من ثلج درجة حرارته (0^0C) إلى بخار ماء درجة حرارته (100^0C) وذلك تحت ضغط ثابت مقداره ($1atm$)، علما" أن حرارة انصهار الجليد في الشرطين القياسين تساوي ($1436cal.mol^{-1}$) وحرارة تبخر الماء في درجة غليانه القياسية تساوي ($9720cal.mol^{-1}$) وأن الحرارة النوعية للماء ثابتة وتساوي ($1cal.g^{-1}.K^{-1}$).

المسألة-٤:

استنتج علاقة تغير طاقة هيلمهولتز عند تمدد مول واحد من غاز يخضع إلى معادلة فان دير فالس تمددا" ايزوترميا" من الحجم V_1 إلى الحجم V_2.

المسألة-٥:

احسب بالجول قيمة المقدارين ΔF و ΔG للتفاعل:

$$C_8H_{18}(g)+\frac{25}{2}O_2(g)\rightarrow 8CO_2(g)+9H_2O(g)$$

الحادث في درجة الحرارة (298^0K)تحت الضغط $(1atm)$، علما" أن حرارة احتراقه المقاسة في قنبلة حرارية تساوي $(5109K.Joule)$ في درجة الحرارة (298^0K) وإن تغير الانتروبية في الجملة التفاعلية يساوي $(422Joule.K^{-1})$ في درجة الحرارة (298^0K) .