التلقائية ، الإنتروبيا و الطاقة الحرة

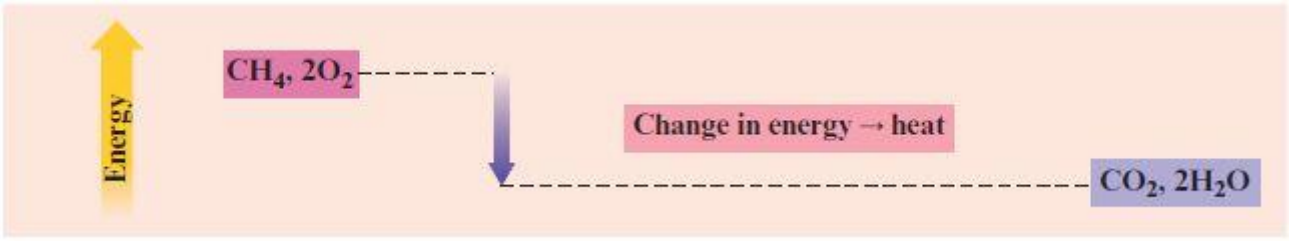
إن القانون الاول للديناميكا الحرارية هو توضيح لقانون حفظ الطاقة: فالطاقة لا تفنى و لا تخلق من العدم. بمعنى آخر ، أن طاقة الكون ثابتة. و على الرغم من أن إجمالي الطاقة ثابت ، إلا أنه يمكن تبادل أشـــكال الطاقة المختلفة من خلال العمليات الفيزيائية والكيميائية. فعلى سبيل المثال ، إذا قمت بإسقاط كتاب ، فإن بعضـــا من طاقة الوضـــع الأولية للكتاب تتحول إلى طاقة حركية ، والتي يتم نقلها بعد ذلك إلى الذرات في الهواء والأرض كحركة عشوائية.

إن التأثير الصافي لهذه العملية هو تحويل كمية معينة من طاقة الوضع إلى نفس الكمية بالضبط من الطاقة الحرارية. فالطاقة تم تحويلها من شكل إلى آخر ولكن كمية الطاقة هي نفسها قبل و بعد عملية التحول .

الآن لننظر للأمر من خلال مثال كيميائي. فمثلا عندما يتم حرق الميثان في وجود فائض من الأكسـجين ، فإن التفاعل الرئيس يكون:

$$CH_{4(g)} + 2O_2(g) \leftrightarrow CO_{2\,(g)} + 2H_2O_{(g)} + \text{energy}$$

فهذا التفاعل يُنتج عنه كميةٌ من الطاقة والتي يتم تحريرها على شـكل حرارة. و ينتج تدفق الطاقة هذا نتيجة انخفاض طقة الجهد المخزّنة في روابط CH_4 و O_2 أثناء تفاعلهما لتشكيل CO_2 و H_2O و يمكن توضيح ذلك من خلال الشـــكل ١٧,١ . وعليه و بناء على التفاعل الســـابق فقد تم تحويل طاقة الوضـــع إلى طاقة حرارية مع ثبوت محتوى الطاقة في الكون وفقًا للقانون الأول للديناميكا الحرارية.



فالقانون الأول للديناميكا الحرارية معنيٌ بمراقبة تحولات الطاقة و يسـتخدم بشـكل أسـاسـي للإجابة عن بعض الأسئلة مثل

- كم مقدارالطاقة التي يتم مشاركتها في عملية التحول؟
- هل تتدفق الطاقة إلى أو خارج النظام؟
- ما الشكل الأخير الذي تفترضه الطاقة ؟

و على الرغم من أن القانون الأول للديناميكا الحرارية يوفر وســيلة مراقب للطاقة ، إلا أنه لا يعطي أي تلميح حول ســبب حدوث عملية معينة في اتجاه معين. و هذا هو الســؤال الرئيس الذي يجب النظر فيه في هذا الفصل.

17.1 العمليات التلقائية و الإنتروبيا

يقال عن العملية بأنها تلقائية إذا حدثت دون تدخل خارجي، كما أن العمليات التلقائية قد تكون سريعة أو بطيئة. و كما سوف نرى في هذا الفصل ، فإن الديناميكا الحرارية يمكن أن تخبرنا بالإتجاه الذي ستحدث به العملية و لكن لا تعطي أدنى فكرة عن مدى سرعة العملية. و كما هو معلوم سابقا يعتمد معدل سرعة التفاعل على العديد من العوامل ، مثل طاقة التنشيط ودرجة الحرارة والتركيز والعوامل الحفازة ، كما يمكن تفسير تلك الآثار باستخدام نموذج تصادم بسيط.

و في وصف التفاعل الكيميائي ، فإن علم الحركيات الكيميائية Chemical Kinetics تركز على المسار بين المواد المتفاعلة و المواد الناتجة ، أما الديناميكا الحرارية تعني فقط بالحالات الأولية والنهائية ولا تتطلب معرفة المسار بين المواد المتفاعلة و المواد الناتجة .

باختصار ، تتيح لنا الديناميكا الحرارية التنبؤ بما إذا كانت العملية ستحدث أم لا ولكن لا تقدم معلومات حول مقدار الوقت اللازم لهذه العملية. على سبيل المثال و طبقا لمبادئ الديناميكا الحرارية ، يجب أن يتغير الماس تلقائيًا إلى الجرافيت و لكن حقيقة أذنا لم نلاحظ هذه العملية لا تعني أن التنبؤ خاطئ و هذا يعني ببساطة أن العملية بطيئة للغاية. وبالتالي نحن بحاجة إلى كل من الديناميكا الحرارية والحركية الكيميائية لوصف التفاعل بشكل كامل.

و لاستكشاف فكرة التلقائية ، لننظر في التفاعلات الفيزيائية و الكيميائية التالية :

- تتدحرج الكرة من أعلى إلى أسفل التل ولكنها لا تصعد من أسفل إلى أعلى التل من تلقاء نفسها .

- إذا تعرض الحديد للهواء والرطوبة فإنه يصدأ من تلقاء نفسه و لكن لا يمكن أن يتحول أكسيد الحديد الموجود في الصدأ تلقائيًا إلى معدن الحديد وغاز الأكسجين.

- ينتشر الغاز في الوعاء الذي يحتويه بشكل منتظم و لكن لا يمكن أن تتركز جزيئات الغاز في جهة ما من تلقاء نفسها.

- يحدث تدفق للحرارة دائمًا من الجسم الساخن إلى الجسم الأكثر برودة، و لكن العملية العكسية لا تحدث أبدًا بشكل تلقائي.

- يحترق الخشب تلقائيًا في تفاعل طارد للحرارة لتكوين ثاني أكسيد الكربون والماء ، ولكن لا يمكن أن يتشكل الخشب عندما يتم تسخين ثاني أكسيد الكربون والماء معًا.

- عند درجات حرارة أقل من صفر درجة سيليزية ، يتجمد الماء تلقائيًا ، وفي درجات حرارة أعلى من صفر درجة سيليزية ، يذوب الجليد تلقائيًا.

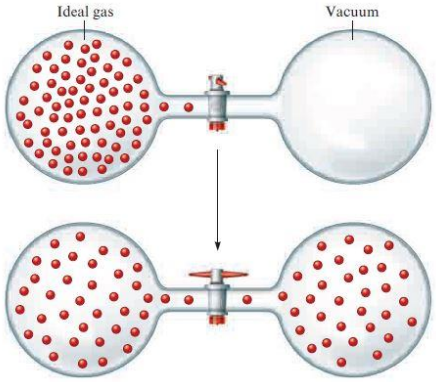
فما هو مبدأ الديناميكا الحرارية الذي سيقدم تفسيرا شرحًا لماذا و في ظل مجموعة معينة من الظروف ، تحدث كل من هذه العمليات المتنوعة في اتجاه واحد وليس في الاتجاه المعاكس؟ لذلك عند بحثنا عن إجابة فإنه يمكننا شرح سلوك الكرة التي على قمة التلة من حيث الجاذبية. ولكن ما علاقة الجاذبية بصدأ الحديد أو تجميد الماء؟ فقد اعتقد مؤسسو علم الديناميكا الحرارية الأوائل أن الطردية الحرارية exothermicity قد تكون هي المفتاح - معنى أن تكون العملية تلقائية إذا كانت طاردة للحرارة- . و على الرغم من أن هذا العامل يبدو مهمًا نظرًا لأن العديد من العمليات التلقائية تكون طاردة للحرارة ، ألا أنها لم تقدم الجواب

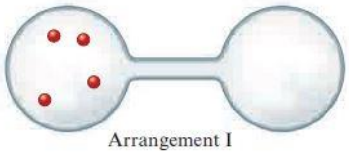
الشافي لذلك السؤال. فمثلا يعد ذوبان الجليد و الذي يحدث تلقائيًا في درجات حرارة أعلى من درجة صفر سيليزية عملية ماصة للحرارة.

فما هي الخصائص الشائعة التي تجعل العمليات المذكورة أعلاه تلقائية و في اتجاه واحد فقط؟ فبعد سنوات عديدة من الملاحظة ، خلص العلماء إلى أن السمة المشتركة لجميع العمليات التلقائية هي زيادة في خاصية تعرف باسم الانتروبيا (الاعتلاج أو العشوائية) و يرمز إليها بالرمز S. ففي الكون كله فإن القوة الدافعة له هو بسبب الزيادة التلقائية للعشوائية في الكون. فما هي الانتروبيا التي نتحدث عنها.

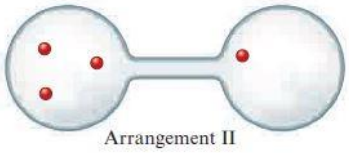
على الرغم من عدم وجود تعريف بسيط ودقيق تمامًا للإنتروبيا ، فإنه يمكن اعتبار الإنتروبيا مقياسًا للعشوائية أو الاضطراب الجزيئي. كما أن التطور الطبيعي للأشياء هو من الترتيب و الانتظام إلة الفوضى و العشوائية و من الانتروبيا المنخفضة إلى الانتروبيا المرتفعة . و لتوضيح الميل الطبيعي نحو العشوائية أو الفوضى ، عليك فقط التفكير في حالة غرفتك ، فالغرفة و بشكل طبيعي تميل إلى الفوضى (اضطراب) ، لأن الغرفة المنظمة و المرتبة تتطلب أن يكون كل شيء في مكانه. كما أن هناك ببساطة العديد من الطرق لتكون الأشياء في غير مكانها بدلاً من أن تكون في أماكنها. فمثلا عندما تكون مرتب أوراق اللعب بترتيب معين و من ثم تقوم برميها في الهواء لتقع على الارض فإن احتمالية أن تتواجد بنفس الترتيب بعد وقوعها عى الأرض احتمال ضئيل جدا بل يكون معدوما و لكن هناك الملايين من الاحتمالات الاخرى التي توجد بها الاوراق بشكل غير مرتب (غير الترتيب الذي أنت تقصده). فالإنتروبيا هي دالة ديناميكية حرارية تصف عدد من الترتيبات (المواقع و / أو مستويات الطاقة) المتوفرة لنظام ما موجود في حالة معينة. كما أن الانتروبيا ترتبط ارتباطًا وثيقًا بالاحتمالية.

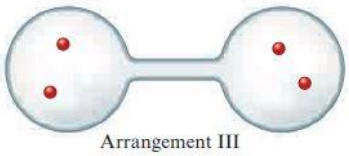
فحجر الزاوية هنا هو أنه كلما زادت طرق إيجاد حالة معينة (محددة) ، زادت احتمالية العثور على تلك الحالة. بمعنى آخر ، تسير الطبيعة تلقائيًا نحو الحالة التي لديها أعلى احتمالية للوجود . و هذا الاستنتاج ليس مفاجئاً على الإطلاق و لكن تكمن الصعوبة في ربط هذا المفهوم بالعمليات التي تحدث على أرض الواقع. على سبيل المثال ، ما علاقة صدأ الحديد و الذي يحدث بصورة تلقائية للصلب بالاحتمالية؟ ففهم العلاقة بين الانتروبيا و التلقائية سوف يسمح لنا بالإجابة على تلك الأسئلة. و لتسهيل الأمر سنبدأ في استكشاف هذه العلاقة من خلال النظر في عملية بسيطة للغاية وهي تمدد الغاز المثالي في فراغ ما ، كما هو موضح في الشكل ١٧,٣.

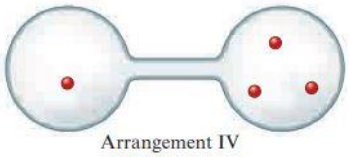


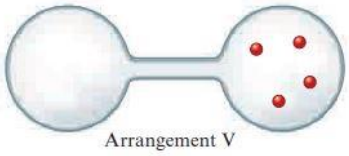

Arrangement I

لماذا هذه العملية تلقائية ؟ الإجابة هنا تكمن في أن الاحتمالية هي القوة الدافعة . فنظرًا لوجود العديد من الطرق لانتشار الغاز بشكل متساوٍ في جميع أنحاء الوعاء أكثر من تلك الطرق المحتملة المتوقعة ، فإن الغاز يميل تلقائيا إلى التوزيع المتساو.


Arrangement II

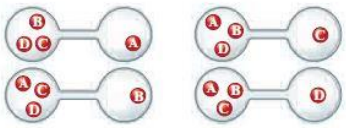
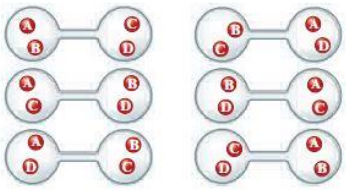
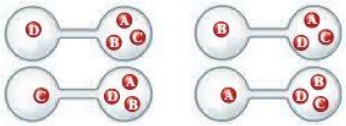

Arrangement III


Arrangement IV


Arrangement V

ولفهم هذا الاستنتاج ، سنعمل على تبسيط النظام إلى حد كبير وسننظر في الترتيبات الممكنة لأربعة جزيئات غاز فقط في الحاوية ثنائية الانتفاخ (الشكل ١٧,٤). فكم عدد الطرق لكل حالة يمكن تحقيقها ؟ فالترتيبات (الحالات) I و V يمكن تحقيقها بطريقة واحدة فقط - يجب أن تكون جميع الجزيئات في نهاية واحدة. كما يمكن تحقيق الترتيبات الثانية والرابعة بأربع طرق ، كما هو موضح في الجدول ١٧,١. فكل تشكيل يعطي ترتيب معين يسمى حالة مجهرية microstate. فالترتيب الأول له حالة مجهرية واحدة ، والترتيب الثاني له أربع حالات مجهرية. أما الترتيب الثالث فإنه يمكن أن يتواجد بستة طرق مختلفة (ستة حالات مجهرية) .

و لكن السؤال المطروح هنا و كما هو موضح في الجدول ١٧,١، ما هو الترتيب المحتمل حدوثه؟ و الإجابة هي : الترتيب الذي يمكن أن يتواجد (يتحقق) بأكبر عدد ½ممكن من الطرق هو الترتيب المحتمل حدوثه، وبالتالي الترتيب الثالث هو الأكثر احتمالا. و عليه فإن الاحتمالات النسبية للترتيبات III و II و I هي ٦؛ ٤؛ ١. و هنا نستطيع القول بأننا اكتشفنا مبدأ هاما و هو: يعتمد احتمال حدوث ترتيب معين (الحالة) على عدد الطرق (الحالات المجهرية) التي يمكن من خلالها تحقيق هذا الترتيب.

Arrangement	Microstates	Number of Microstates
I		1
II		4
III		6
IV		4
V		1

و لكن رغم أهمية هذا المبدأ ألا أن عواقبه وخيمة بالنسبة للأعداد كبيرة من الجزيئات. فجزيء غاز واحد في القارورة الموضحة في الشكل ١٧,٤ لديه فرصة واحدة في أن يكون واحدا من الجزيئين الإثنين

المتواجدين في الانتفاخ الأيسـر. و هنا نسـتطيع القول بأن احتمال العثور على الجزيء في الانتفاخ الأيسـر هو النصف (½). و بالنسبة للجزيئين في القارورة ، فإن هناك فرصة واحدة لكلاهما لأن يوجدا في الانتفاخ الأيسـر ، لذلك هناك فرصـة واحدة من أربعة فرص (¼ = ½ × ½) بأن يوجد كلا الجزيئين في الانتفاخ الأيسر. و عليه كلما زاد عدد الجزيئات ، تقل الاحتمالية النسبية للعثور عليها جميعها في الانتفاخ الأيسر ، كما هو موضـــح في الجدول ١٧,٢. أما بالنســـبة لمول واحد من الغاز ، فإن احتمالية العثور على جميع الجزيئات في الانتفاخ الأيسر ضئيلًا للغاية بحيث لا يحدث هذا الترتيب أبدًا.

Number of Molecules	Relative Probability of Finding All Molecules in the Left Bulb
1	$\frac{1}{2}$
2	$\frac{1}{2}\times\frac{1}{2}=\frac{1}{2^2}=\frac{1}{4}$
3	$\frac{1}{2}\times\frac{1}{2}\times\frac{1}{2}=\frac{1}{2^3}=\frac{1}{8}$
5	$\frac{1}{2}\times\frac{1}{2}\times\frac{1}{2}\times\frac{1}{2}\times\frac{1}{2}=\frac{1}{2^5}=\frac{1}{32}$
10	$\frac{1}{2^{10}}=\frac{1}{1024}$
n	$\frac{1}{2^n}=\left(\frac{1}{2}\right)^n$
6×10^{23} (1 mole)	$\left(\frac{1}{2}\right)^{6\times10^{23}}\approx10^{-(2\times10^{23})}$

وبالتالي ، فإن الغاز الذي يوضع في أحد طرفي الوعاء سوف يتمدد تلقائيًا لملء الوعاء بالكامل و بالتساوي لأنه للعدد كبير لجزيئات الغاز فإن هناك عدد كبير للحالات المجهرية و التي يوجد فيها أعداد متســاوية من الجزيئات في كلا الطرفين. و من ناحية أخرى ، فإن العملية العكســية (المعاكســة) وعلى الرغم من أنها ليســت مســتحيلة ، فإنها غير محتملة الحدوث إلى حد كبير ، نظرًا لأن هناك حالة مجهرية واحدة فقط تقود إلى هذا الترتيب. لذلك ، لا تحدث هذه العملية تلقائيًا.

يُطلق على نوع الاحتمال الذي درسناه في هذا المثال اسم الاحتمال الموضعي لأنه يعتمد على عدد التراكيب (التشــكيلات) في الفراغ (حالات مجهرية موضــعية) التي تنتج حالة معينة. فالغاز يتمدد في الفراغ لينتج توزيع موحد أو متساو لأن الحالة الموسعة لها أعلى احتمال موضعي ، بمعنى أن لها إنتروبيا أكبر للحالات المتاحة للنظام.

و يظهر الاحتمال الموضـعي جليا أيضًـا من خلال تغييرات الحالة. بشكل عام ، تزداد الانتروبيا الموضـعية عند الانتقال من الحالة الصلب إلى السائلة إلى الغازية . فمول المواد في الحالة الصلبة يكون حجمه أصغر بكثير مما هو عليه في الحالة الغازية. ففي الحالة الصـلبة ، تكون الجزيئات قريبة من بعضــها البعض ، مع وجود عدد قليل نسبيا من المواضع المتاحة لها ، أما في الحالة الغازية ، تكون الجزيئات متباعدة ، مع توفر العديد من المواقع لها. و لكن في الحالة السائلة فهي أقرب إلى الحالة الصلبة مما هي عليه في الحالة الغازية في ظل هذه الظروف. و عليه يمكننا تلخيص هذه المقارنات على النحو التالي:

Unless otherwise noted, all art on this page is © Cengage Learning 2014.

و الانتروبيـا الموضـــعية مهمة جدًا أيضًـا في تشـكيل المحاليل . ففي الفصـل ١١ ، رأينا أن تشـكيل المحلول يميل نحو مدى طبيعة قابلية المواد لأن تخلط مع بعضـــها البعض. و الآن باســـتطاعتنا أن نكون أكثر دقة بحيث نقول أن تغير الانتروبيا المرتبط بخلط مادتين نقيتين مع بعضـــهما البعض يتوقع أن يكون إيجابيا . فالزيادة في الإنتروبيا متوقعه لأنه يوجد العديد من الحالات المجهرية في حالة الخلط أكثر من تلك في الحالة المنفصـلة (كل مادة أن تكون على حدة) . يرجع هذا التأثير بشكل أساسي إلى الحجم المتزايد المتاح لـ "جسيم" معين بعد عملية الخلط. فمثلا عندما يتم خلط سـائلين لتشـكيل محلول فإنه يكون لجزيئات كل سـائل حجم أكبر متاح وبالتالي المزيد من المواضع المتاحة. لذلك فإن الزيادة في الانتروبيا الموضعية المرتبطة بعملية الخلط تفضل تشكيل المحلول.

17.2 الإنتروبيا و القانون الثاني للديناميكا الحرارية

مما سبق رأينا أن العمليات تكون تلقائية عندما تتسبب بزيادة بالفوضى. و دائما ما تتجه الطبيعة نحو الحالة الأكثر احتمالًا المتاحة لها. يمكننا أن نصوغ هذا المبدأ من حيث الانتروبيا على الشكل التالي: في أي عملية تلقائية ، هناك دائما زيادة في إنتروبيا الكون، وهذا هو بالضـبط القانون الثاني للديناميكا الحرارية. و الآن : قارن هذا القانون بالقانون الأول للديناميكا الحرارية و الذي يخبرنا أن طاقة الكون ثابتة. فالطاقة يتم حفظها في الكون أم الإنتروبيا فلا . و في الواقع ، يمكن إعادة صـياغة القانون الثاني على النحو التالي: إن إنتروبيا الكون تزداد.

و كما رأينا في الفصـــل ٦ ، نجد أنه من المناســـب تقســـيم الكون إلى نظام ومحيطه (محيط النظام). لذالك يمكننا تمثيل التغيير في إنتروبيا الكون على النحو التالي:

$$\Delta S_{univ} = \Delta S_{sys} + \Delta S_{surr}$$

حيث ΔS_{sys} و ΔS_{surr} تمثلان التغير في الإنتروبيا الذي يحدث في النظام و في محيط النظام على التوالي.

و لتحديد ما إذا كانت العملية تلقائية أم لا ، يجب علينا أن نعلم إشـــارة ΔS_{univ} . فإذا كانت إشـــارة ΔS_{univ} موجبة فإن ذلك يعني أن إنتروبيا الكون يزداد و عليه تكون العملية تلقائية . أما إذا كانت إشـــارة ΔS_{univ} سالبة فإن العملية تكون تلقائية بالإتجاه العكسي . و لكن إذا كانت قيمة ΔS_{univ} صفرا فإنه لا يكون هناك أي ميل لحدوث العملية و بالتالي يكون النظام في حالة إتزان. و عليه و لتعيين ما إذا كانت العملية تلقائية يجب

أن نأخذ بعين الاعتبار تغيرات الإنتروبيا التي تحدث في كل من النظام و محيط النظام و من ثم نحصل على ناتج مجموعهما.

17.3 تأثير درجة الحرارة على التلقائية

لتوضيح دور ΔS_{sys} و ΔS_{surr} لتعيين إشارة ΔS_{univ} ، فإننا بداية سوف نناقش تغيير الحالة لمول واحد من الماء من الحالة السائلة إلى الحالة الغازية،

$$H_2O(l) \longrightarrow H_2O(g)$$

و الآن إفترض بان الماء هو النظام و أن أي شيء آخر هو المحيط.

فماذا يحدث لانتروبيا الماء في هذه العملية؟ إن حجم مول واحد من الماء (١٨ جم) هو حوالي ١٨ مليلتر. أما ول واحد من الماء في الحالة الغازية و تحت ضغط جوي واحد و عند درجة حرارة ١٠٠ درجة سيليزية فإنه يشغل حجما مقداره تقريبا ٣١ لترًا. و من الواضح أن هناك العديد من المواضع المتاحة لجزيئات الماء عند حجم ٣١ لتر أكثر من الـــ ١٨ مليلتر ، و بالتالي فإن عملية تبخر الماء يتم تفضيلها نتيجة لهذه الزيادة في الاحتمال الموضـــعي. لذلك و لهذه العملية فإن إنتروبيا النظام تزداد ، و عليه تكون إشـــارة ΔS_{univ} موجبة.

و ماذا عن التغير في الإنتروبيا في الوسط المحيط ؟ على الرغم من أننا لن نثبت ذلك هنا ، إلا أن التغييرات التي تطرأ على الانتروبيا في الوسط المحيط يتم تحديدها أساسًا من خلال تدفق الطاقة إلى النظام أو خارجه على شـــكل حرارة. و لفهم ذلك ، لنفترض أن عملية طاردة للحرارة تنقل ٥٠ جول من الطاقة على شـــكل حرارة إلى الوســط المحيط ، حيث تظهر على شـكل طاقة حرارية ، أي الطاقة الحركية المرتبطة بالحركة العشـوائية للذرات. وبالتالي فإن هذا التدفق للطاقة الى الوسـط المحيط يزيد من الحركات العشـوائية للذرات هناك ، وبالتالي يزيد من إنتروبيا الوسط المحيط. و هنا تصبح إشارة ΔS_{surr} موجبة. و عندما تحدث عملية ماصـــة للحرارة في النظام ، فإنها تنتج التأثير المعاكس. فالحرارة تتدفق من الوســـط المحيط إلى النظام و بالتالي تتناقص الحركات العشوائية للذرات في الوسط المحيط مما يقلل من إنتروبيا الوسط المحيط. فعملية تبخير الماء هي ماصة للحرارة. وبالتالي ، لهذا التغيير في الحالة ، فإن ΔS_{surr} تكون سالبة.

و تذكر أن علامة ΔS_{univ} هي التي تخبرنا ما إذا كان تبخير الماء تلقائيًا أم لا. فقد رأينا أن ΔS_{sys} موجبة و بالتالي تفضلها العملية و أن قيمة ΔS_{surr} سالبة وغير مرغوب بها. و عليه يمكننا القول أن مكونات ΔS_{univ} في تعارض، فإي منهما يتحكم في بالموقف ككل؟ الجواب هنا *يعتمد على درجة الحرارة*. نحن نعلم أنه عند ضغط جوي واحد ، يتغير الماء تلقائيًا من الحالة السائلة إلى الحالة الغازية عند جميع درجات الحرارة فوق الـــ ١٠٠ درجة سيليزية ، أما عند درجة حرارة أقل من ١٠٠ درجة سيليزية فإن العملية العكسية (التكثيف) هي التي تكون تلقائية.

و نظرًا لكون ΔS_{sys} و ΔS_{surr} في تناقض في حالة تبخير الماء فإنه يجب أن يكون لدرجة الحرارة تأثير على الأهمية النســـبية لهذين المصـــطلحين. لفهم ســـبب حدوث ذلك ، يجب أن نناقش بمزيد من التفصـــيل العوامل التي تتحكم في التغييرات التي تطرأ على الإنتروبيا. فالفكرة الأساسية هي أن التغييرات التي تطرأ على الإنتروبيا في الوسط المحيط يتم تعيينها (تحديدها) و بشكل أساسي من خلال تدفق الحرارة. فالعملية

الطاردة للحرارة في النظام تؤدي إلى زيادة في إنتروبيا الوسـط المحيط ، لأن تدفق الطاقة الناتج يزيد من الحركات العشوائية في الوسط المحيط. و هذا يعني أن الطردية للحرارة هي قوة دافعة مهمة للتلقائية. و قد رأينا في الفصـول السـابقة ، أن النظام يميل إلى إجراء تغييرات تقلل من طاقته و الآن فهمنا و بناء على ما سبق فهمنا سبب هذا الميل نحو هذا الاتجاه. فعندما ينتقل نظام ذو درجة حرارة ثابتة نحو طاقة أقل فإنه يتم نقل الطاقة التي عنده إلى الوسط المحيط ، مما يؤدي إلى زيادة في الانتروبيا في الوسط المحيط.

إن أهمية الطاردية للحرارة كقوة دافعة *تعتمد على درجة الحرارة التي تحدث بها العملية*. أي أن مقدار ΔS_{surr} يعتمد على درجة الحرارة التي يتم عندها نقل الحرارة. فلن نحاول إثبات هذه الحقيقة هنا. و لكن بدلا من ذلك سنقدم توضيحا لذلك. لنفترض أن لديك ٥٠ دولارًا لتنفقها. فمنحها إلى مليونير لن يحدث الكثير من التـأثير، فالمليونير لديه الكثير من المال لأن يصرفه هنا و هناك. و لك بالنسبة لطالب جامعي بسيط ، فإن مبلغ الـــ ٥٠ دولارًا يمثل مبلغًا كبيرًا وسيتم استلامه بفرح كبير. و عليه يمكن تطبيق نفس المبدأ على نقل الطاقة عبر تدفق الحرارة. فإذا تم نقل ٥٠ جولا من الطاقة إلى الوسـط المحيط ، فإن تأثير هذا الحدث يعتمد إلى حد كبير على درجة الحرارة. فإذا كانت درجة حرارة الوسـط المحيط عالية جدًا ، فإن الذرات الموجودة هناك تكون في حركة سريعة و بالتالي الـــ ٥٠ جولا من الطاقة لن يحدث تغيير كبير في النسبة المئوية لحركة تلك الذرات. و من ناحية أخرى ، إذا تم نقل ٥٠ جولا من الطاقة إلى الوسـط المحيط عند درجة حرارة منخفضـة للغاية ، حيث تكون الحركة الذرية بطيئة ، فإن الطاقة سـتتسـبب في حدوث تغيير كبير في هذه الحركة. سيكون تأثير نقل كمية معينة من الطاقة كحرارة من أو إلى الوسط المحيطة أكبر عند درجات الحرارة المنخفضة.

و و لغايات هذا الدرس ، فإن هناك نوعان من الخصـائص المهمة لتغييرات الإنتروبيا و التي تحدث في الوسط المحيط:

١ – إن إشـارة ΔS_{surr} *تعتمد على اتجاه تدفق الحرارة*. فعند درجة حرارة ثابتة ، تتسـبب العملية الطاردة للحرارة في النظام في تدفق الحرارة إلى الوسـط المحيط ، مما يزيد من الحركات العشـوائية وبالتالي زيادة في إنتروبيا الوسـط المحيط ، و لهذه الحالة فإن إشـارة ΔS_{surr} تكون موجبة. و العكس هو الصـحيح لعملية ماصـة للحرارة عند نظام عند درجة حرارة ثابتة. و تجدر الملاحظة هنا أنه على الرغم من أن القوة الدافعة الموصـوفة هنا ناتجة حقًا عن التغير في الانتروبيا ، إلا أنه غالبًا ما يتم وصفها من حيث الطاقة: تميل الطبيعة إلى البحث عن أقل طاقة ممكنة.

٢ – إن مقدار ΔS_{surr} يعتمد على درجة الحرارة. إن نقل كمية معينة من الطاقة كحرارة ينتج عنه تغير كبير في النسبة المئوية أكبر بكثير من العشوائية المحيطة عند درجة حرارة منخفضة مما حادث عند درجة حرارة عالية. وبالتالي ΔS_{surr} يعتمد طرديا على كمية الحرارة المنقولة وعكسـيا على درجة الحرارة، و بمعنى آخر ، فإن ميل النظام إلى خفض طاقته يصـبح قوة دافعة أكثر أهمية عند درجات الحرارة المنخفضة.

$$\begin{matrix}\text{Driving force}\\ \text{provided by}\\ \text{the energy flow}\\ \text{(heat)}\end{matrix} = \begin{matrix}\text{magnitude of the}\\ \text{entropy change of}\\ \text{the surroundings}\end{matrix} = \frac{\text{quantity of heat (J)}}{\text{temperature (K)}}$$

و يمكن تلخيص الأفكار السابقة كما يلي:

$$\text{Exothermic process:} \quad \Delta S_{surr} = +\frac{\text{quantity of heat (J)}}{\text{temperature (K)}}$$

$$\text{Endothermic process:} \quad \Delta S_{surr} = -\frac{\text{quantity of heat (J)}}{\text{temperature (K)}}$$

و يمكننا التعبير ΔS_{surr} عن ΔH بمصـــطلح التغير في الإنثالبيا (المحتوى الحراري) للعملية التي تحدث عند ضغط ثابت ، حيث

$$\text{Heat flow (constant } P\text{)} = \text{change in enthalpy} = \Delta H$$

و تذكر هنا إلى أن ΔH تتكون من جزأين: إشارة ورقم. فالإشارة تدل إلى اتجاه التدفق ، حيث تعني علامة زائد الدخول إلى النظام (ماص للحرارة) وعلامة ناقص تعني الخروج من النظام (طارد للحرارة). أما الرقم فيدل على كمية الطاقة.

إن الجمع بين كل هذه المفاهيم ينتج التعريف التالي لـــــ ΔS_{surr} للتفاعل الذي يحدث في ظل ظروف درجة حرارة (بالكلفن) وضغط ثابتين :

$$\Delta S_{surr} = -\frac{\Delta H}{T}$$

إن إشارة السالب تعتبر ضرورية لأن إشارة ΔH يتم تحديدها بالنسبة لنظام التفاعل ، وهذه المعادلة تعبر عن خاصية الوسط المحيط . هذا يعني أنه إذا كان التفاعل طارد للحرارة ، فإن ΔH لها إشارة سالبة ، ولكن بما أن الحرارة تتدفق إلى الوسط المحيط ، فإن ΔS_{surr} تكون موجبة.

و خلاصة القول: لقد رأينا أن تلقائية العملية يتم تحديدها بواسطة التغير في الإنتروبيا الذي ينتج في الكون. و لقد رأينا أيضًا أن ΔS_{univ} له مكونان ، ΔS_{sys} و ΔS_{surr}. إذا كانت لبعض العمليات ΔS_{sys} و DSsurr موجبتين ، فإن ΔS_{sys} موجبة و بالتالي تكون العملية تلقائية. و من ناحية أخرى ، إذا كان كل من ΔS_{sys} و ΔS_{surr} سالبتين، فإن العملية لن تحدث في الاتجاه المشار إليه و لكنها تكون تلقائية في الاتجاه المعاكس. و أخيرًا ، إذا كانت إشارة ΔS_{sys} و ΔS_{surr} مختلفة ، فإن تلقائية العملية تعتمد على أحجام القيم المتعاكسة، و قد تم تلخيص هذه الحالات في الجدول ١٧,٣.

Signs of Entropy Changes

ΔS_{sys}	ΔS_{surr}	ΔS_{univ}	Process Spontaneous?
+	+	+	Yes
−	−	−	No (reaction will occur in opposite direction)
+	−	?	Yes, if ΔS_{sys} has a larger magnitude than ΔS_{surr}
−	+	?	Yes, if ΔS_{surr} has a larger magnitude than ΔS_{sys}

Akram A. ElAli

و يمكننا الآن أن نفهم السبب في أن التلقائية تعتمد غالبًا على درجة الحرارة ، وبالتالي لماذا يتجمد الماء تلقائيًا تحت صفر سيليزية ويذوب فوق صفر سيليزية . فمصطلح ΔS_{surr} يعتمد على درجة الحرارة. حيث:

$$\Delta S_{\text{surr}} = -\frac{\Delta H}{T}$$

عند الضغط الثابت، تتغير قيمة ΔS_{surr} بشكل ملحوظ مع درجة الحرارة ، و سيكون مقدار ΔS_{surr} صغيرًا للغاية عند درجات الحرارة العالية وسيزداد مع انخفاض درجة الحرارة. أي أن الطاردية للحرارة هي الأهم كقوة دافعة عند درجات الحرارة المنخفضة.

17.4 الطاقة الحرة

حتى الآن استخدمنا ΔS_{univ} للتنبؤ بتلقائية العملية. ومع ذلك ، و لكن هناك دالة اخرى للديناميكا الحرارية ترتبط أيضًا بالتلقائية وهي مفيدة بشكل خاص عند التعامل مع درجة الحرارة المعتمدة على التلقائية. و تسمى هذه الدالة باسم الطاقة الحرة ، والتي يرمز لها بالرمز G و يمكن تعريفها بالعلاقة

$$G = H - TS$$

حيث H الإنثالبيا (المحتوى الحراري) و T درجة الحرارة بالكلفن و S الإنتروبيا .

و للعملية التي تحدث عند درجة حرارة ثابتة ، فإن التغير في الطاقة الحرة (ΔG) يمكن حسابة من خلال العلاقة التالية:

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

لاحظ هنا ان جميع الكميات تعود إلى النظام. فمن هذه اللحظة و صاعدا سنتبع الاصطلاح المعتاد بأنه عندما لا يتم تضمين حرف منخفض subscript، فإن الكمية تشير إلى النظام.

و لنرى كيف ترتبط هذه المعادلة بالتلقائية ، نقسم طرفي المعادلة على T – لإنتاج:

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

و تذكر أنه عند درجة حرارة و ضغط ثابتين فإنه

$$\Delta S_{\text{surr}} = -\frac{\Delta H}{T}$$

لذلك يمكننا أن نكتب :

$$-\frac{\Delta G}{T} = -\frac{\Delta H}{T} + \Delta S = \Delta S_{\text{surr}} + \Delta S = \Delta S_{\text{univ}}$$

Akram A. ElAli

و قد وضحنا أنه :

$$\Delta S_{\text{univ}} = -\frac{\Delta G}{T} \qquad \text{at constant } T \text{ and } P$$

و هذه النتيجة هامة جدا. حيث يعني هذا أن العملية التي تتم عند درجة حرارة ثابتة وضـــغط جوي ثابت لن تكون تلقائية إلا إذا كانت ΔG سالبة. و تكون العملية عند درجة حرارة ثابتة وضـغط جوي ثابت تلقائية في الاتجاه الذي تنخفض فيه الطاقة الحرة ($-\Delta G$ تعني $+\Delta S_{\text{univ}}$).

و الآن لدينا دالتين يمكن اســتخدامها للتنبؤ بالتلقائية : إنتروبيا الكون ، والتي تنطبق على جميع العمليات ، والطاقة الحرة والتي يمكن اسـتخدامها في العمليات التي تتم عند درجة حرارة وضـغط ثابتين. و نظرًا لأن العديد من التفاعلات الكيميائية تحدث في ظل الظروف الأخيرة حيث درجة حرارة وضـــغط ثابتين ، فإن الطاقة الحرة هي أكثر فائدة للكيميائيين. و الآن لنستخدم معادلة الطاقة الحرة للتنبؤ بتلقائية ذوبان الجليد:

$$H_2O(s) \longrightarrow H_2O(l)$$

حيث :

$$\Delta H^\circ = 6.03 \times 10^3 \text{ J/mol} \quad , \quad \Delta S^\circ = 22.1 \text{ J/K . mol}$$

يتم عرض نتائج حســابات ΔS_{univ} و ΔG° عند درجات حرارة –١٠ ســيليزية و صــفر ســيليزية و ١٠ سيليزية في الجدول ١٧,٤.

T (°C)	T (K)	ΔH° (J/mol)	ΔS° (J/K · mol)	$\Delta S_{\text{surr}} = -\frac{\Delta H^\circ}{T}$ (J/K · mol)	$\Delta S_{\text{univ}} = \Delta S^\circ + \Delta S_{\text{surr}}$ (J/K · mol)	$T\Delta S^\circ$ (J/mol)	$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ$ (J/mol)
−10	263	6.03×10^3	22.1	−22.9	−0.8	5.81×10^3	$+2.2 \times 10^2$
0	273	6.03×10^3	22.1	−22.1	0	6.03×10^3	0
10	283	6.03×10^3	22.1	−21.3	+0.8	6.25×10^3	-2.2×10^2

و تتنبأ هذه البيانات أن تكون العملية تلقائية عند ١٠ ســيليزية ؛ و هذا يعني أن الجليد يذوب عند درجة الحرارة هذه لأن ΔS_{univ} موجبة و ΔG° ســالبة. و العكس هو الصــحيح عند –١٠ ســيليزية ، حيث يتجمد الماء بشكل تلقائي.

و لكن لماذا هو كذلك؟ تكمن الإجابة في حقيقة أن ΔS_{sys} و(ΔS°) و ΔS_{surr} يعاكس كل منهما الآخر. فالمصطلح ΔS° بفضل ذوبان الجليد بسبب الزيادة في الانتروبيا الموضعية ، ويفضل ΔS_{surr} تجميد الماء لأنه عملية طاردة للحرارة. و عند درجات حرارة أقل من صــفر ســيليزية ، يحدث تغير الحالة في الاتجاه الطارد للحرارة لأن ΔS_{surr} أكبر في المقدار من ΔS_{sys} .

ولكن عند درجة حرارة أعلى من صفر سيليزية يحدث التغيير في الاتجاه الذي تكون فيه ΔS_{sys} مواتية ، لأن ΔS_{sys} في هذه الحالة يكون أكبر في المقدار من ΔS_{surr}. و عند صفر سيليزية *يكون هناك توازن بين الاتجاهات المتعاكســة* حيث تظهر الحالتان. فإنه لا توجد قوة دافعة في أي من الاتجاهين. و بالتالي يوجد توازن بين حالتي الماء. و لاحظ هنا أن ΔS_{univ} تساوي صفرا عند درجة حرارة صفر سيليزية.

و يمكننا التوصل إلى نفس الاستنتاجات عن طريق فحص ΔG° . فعند درجة حرارة –١٠ سيليزية، تكون ΔG° موجبة لأن الدالة ΔH° أكبر من الدالة $T\Delta S^\circ$. و العكس هو الصحيح عند درجة حرارة ١٠ سيليزية.

و عند صفر سيليزية تكون $\Delta H°$ مساوية لـ $T\Delta S°$ و $\Delta G°$ تساوي صفرا و هذا يعني أن H_2O الصلب و سائل H_2O يتمتعان بنفس الطاقة الحرة عند صفر سيليزية $(\Delta G° = G_{liquid} - G_{solid})$ و هنا يكون النظام في حالة إتزان.

كما يمكننا أن نفهم التلقائية المعتمدة على درجة حرارة من خلال دراسة سلوك ΔG. فللعملية التي تحدث عند درجة حرارة وضغط ثابتين ،

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

فإذا كان ΔH و ΔS يفضلان العمليات المعاكسة ، فإن التلقائية ستعتمد على درجة الحرارة بحيث يتم تفضيل الاتجاه الطارد للحرارة عند درجات حرارة منخفضة. على سبيل المثال ، لهذه العملية

$$H_2O(s) \longrightarrow H_2O(l)$$

فإن قيمة ΔH تكون موجبة و ΔS موجبة أيضا . فالميل الطبيعي لهذا النظام لخفض طاقته يتعارض مع ميله الطبيعي لزيادة العشوائية الموضعية. و عند درجات حرارة المنخفضة ، فإن ΔH تكون هي المهيمنة ، و عند درجات حرارة عالية ، يهيمن ΔS . و الجدول ١٧,٥ تم تلخيص الحالات المحتملة المختلفة .

Case	Result
ΔS positive, ΔH negative	Spontaneous at all temperatures
ΔS positive, ΔH positive	Spontaneous at high temperatures (where exothermicity is relatively unimportant)
ΔS negative, ΔH negative	Spontaneous at low temperatures (where exothermicity is dominant)
ΔS negative, ΔH positive	Process not spontaneous at *any* temperature (reverse process is spontaneous at *all* temperatures)

17.5 تغيرات الانتروبيا في التفاعلات الكيميائية

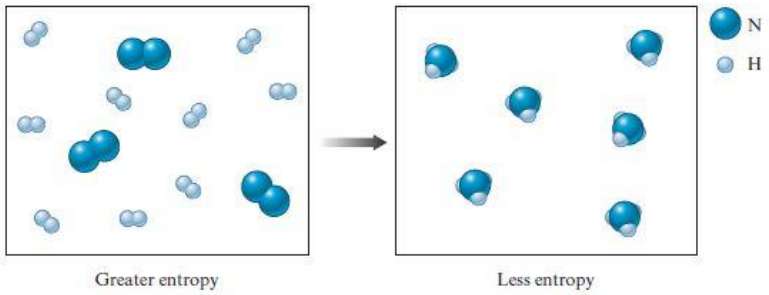
يخبرنا القانون الثاني للديناميكا الحرارية أن العملية ستكون تلقائية إذا ازدادت إنتروبيا الكون عند حدوث العملية. و قد رأينا في القسم السابق أنه لعملية ما عند درجة حرارة وضغط ثابتين، يمكننا استخدام التغير في الطاقة الحرة للنظام للتنبؤ بعلامة ΔS_{univ} و بالتالي الاتجاه الذي يكون فيه تلقائيًا. و حتى الآن قمنا بتطبيق هذه الأفكار فقط على العمليات المادية ، مثل تغييرات الحالة وتشكيل المحاليل. ومع ذلك ، فإن العمل الرئيس للكيمياء هو دراسة التفاعلات الكيميائية ، وبالتالي ، نريد تطبيق القانون الثاني على التفاعلات.

أولاً ، سنأخذ في الاعتبار التغيرات التي تحدث في الإنتروبيا والتي تصاحب التفاعلات الكيميائية التي تحدث في ظروف درجة حرارة ثابتة وضغط ثابت. و بالنسبة للأنواع الأخرى من العمليات التي درسناها ، فإن تغيرات الإنتروبيا في الوسط المحيط يتم تحديدها بواسطة تدفق الحرارة الذي يحدث عند حدوث التفاعل. ومع ذلك ، يتم تحديد تغييرات الانتروبيا في النظام (المواد المتفاعلة والمواد الناتجة) بالاحتمالية الموضعية.

على سبيل المثال ، في تفاعل تحضير الأمونيا:

$$N_2(g) + 3H_2(g) \longrightarrow 2NH_3(g)$$

نلاحظ أنه أربع جزيئات تفاعلن و أنتجن جزيئين ، هذا يعني تم تخفيض عدد الوحدات المستقلة في النظام و الذي يقود إلى عدم انتظام موضعي أقل.



بمعنى: عدد جزيئات أقل عدد التراكيب (التشكيلات) أقل. و للمساعدة لتوضيح هذه الفكرة ، افترض وعاء خاص يحتوي على مليون مكون و كل منها كبير لدرجة أنه يمكن احتواء جزيء الهيدروجين ، ذلك يعني أنه هناك مليون طريقة لاحتواء الهيدروجين في الوعاء . و لكن افترض أننا كسرنا الرابطة ما بين ذرتي الهيدروجين $H-H$ و وضع ذرتي الهيدروجين المفصولتين كلا على حده في نفس الوعاء . فالقليل من التفكير سيقنعك أن هناك أكثر من مليون طريقة لوضع الذرتين المنفصلتين. فعدد الترتيبات الممكنة للذرتين المستقلتين أكبر بكثير من عدد الجزيئات.

وبالتالي لهذه العملية

$$H_2 \longrightarrow 2H$$

فإن عدد الإنتروبيا الموضعية يزداد.

و السؤال الآن : هل الإنتروبيا الموضعية تزداد أو تنقص عندما يحدث التفاعل التالي ؟

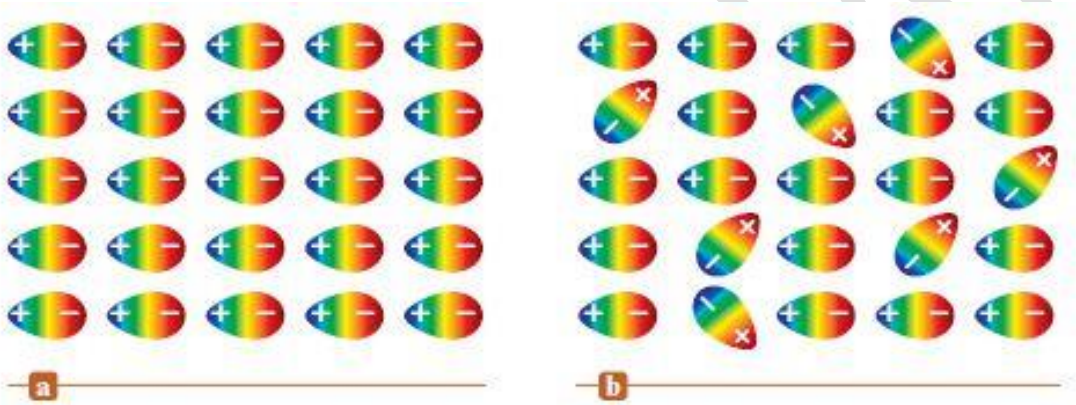
$$4NH_3(g) + 5O_2(g) \longrightarrow 4NO(g) + 6H_2O(g)$$

في هذه الحالة ، ٩ جزيئات غازية يتم تحويلها إلى ١٠ جزيئات غازية و بالتالي تزداد الانتروبيا الموضعية. ذلك يعني أن هناك وحدات مستقلة على شكل مواد ناتجة أكثر من تلك للمواد المتفاعلة المواد المتفاعلة. و بشكل عام ، عندما ينطوي التفاعل على جزيئات غازية ، فإن التغير في الانتروبيا الموضعية محكوم بالأعداد النسبية لجزيئات المواد المتفاعلة و المواد الناتجة الغازية . فإذا كان عدد جزيئات المواد الناتجة الغازية أكبر من عدد جزيئات المواد المتفاعلة الغازية ، فإن الإنتروبيا الموضعية تزداد عادة ، وسيكون ΔS للتفاعل موجبة .

ففي الديناميكا الحرارية إن التغير في دالة معينة عادة ما يكون هو المهم . فالتغير في الإنثالبيا (المحتوى الحراري) يحدد ما إذا كان التفاعل طاردًا للحرارة أو ماصًا للحرارة عند ضغط ثابت. أما التغير في الطاقة الحرة فإنه يحدد ما إذا كانت العملية تلقائية عند درجة حرارة وضغط ثابتين. من حسن الحظ أن التغييرات في الدالات الديناميكية الحرارية تكون كافية لمعظم الأغراض ، حيث أنه لا يمكن تحديد القيم المطلقة للعديد من الخصائص الديناميكية الحرارية للنظام ، مثل الطاقة الحرارية أو الطاقة الحرة.

ومع ذلك ، فإنه يمكننا تعيين قيم الإنتروبيا المطلقة. فمثلا، افترض ان هناك مادة صـــلبة توجد عند درجة حرارة صـــفر مطلق (٠ K) حيث الحركة الجزيئية للجزيئات تقريبا ثابتة، فإذا كانت المادة عبارة عن بلورة مثالية ، فإن ترتيبها الداخلي يكون منتظم تمامًا [الشـــكل. ١٧,٥ (أ)]. و هناك طريقة واحدة فقط لتحقيق هذا الترتيب المثالي وهو : يجب أن يكون كل جســـيم في مكانه. وبالتالي تظهر البلورة المثالية أدنى إنتروبيا الممكنة ؛ وهذا يعني أن *إنتروبيا البلورة المثالية عند درجة حرارة صفر كلفن تساوي صفرًا* ، و هذا هو نص **القانون الثالث للديناميكا الحرارية**.

فكلما زادت درجة حرارة البلورة المثالية ، زادت الحركات الاهتزازية العشوائية و بالتالي تزداد العشوائية داخل البلورة [الشـــكل. ١٧,٥ (ب)]. وبالتالي فإن إنتروبيا المادة تزداد مع ارتفاع درجة الحرارة. و نظرًا لأن S تســاوي صــفراً بالنســبة إلى البلورة المثالية عند درجة حرارة صــفر كلفن ، فإنه يمكن حســاب قيمة الإنتروبيا لمادة ما عند درجة حرارة معينة من خلال معرفة درجة حرارة الانتروبيا.



و قد تم سرد قيم الإنتروبيا القياسية ($S°$) للعديد من المواد الشائعة عند ٢٩٨ درجة كلفنية و ١ ضغط جوي في الملحق ٤. و من هذه القيم سترى أن إنتروبيا المادة تزداد بالفعل عند الانتقال من الصلب إلى السائل إلى الغاز. و هناك ميزة واحدة مثيرة للاهتمام بشـــكل خاص من هذا الجدول هي أن قيمة $S°$ منخفضـــة للغاية للماس حيث أن البنية البلورية للماس منتظمة جدا بحيث يرتبط كل كربون بقوة بترتيب رباعي الســـطوح لأربعة ذرات كربون أخرى (انظر القسم ١٠,٥ ، الشكل ١٠,٢٢). و يسمح هذا النوع من الترتيب البلوري باضـــطراب بســـيط جدا و بالتالي تكون الإنتروبيا منخفضـــة للغاية ، حتى عند ٢٩٨ درجة كلفنية . أما الجرافيت فإنن قيمة الإنتروبيا له أعلى بقليل لأن ترتيبها البلوري الطبقي يسمح بعشوائية أكبر.

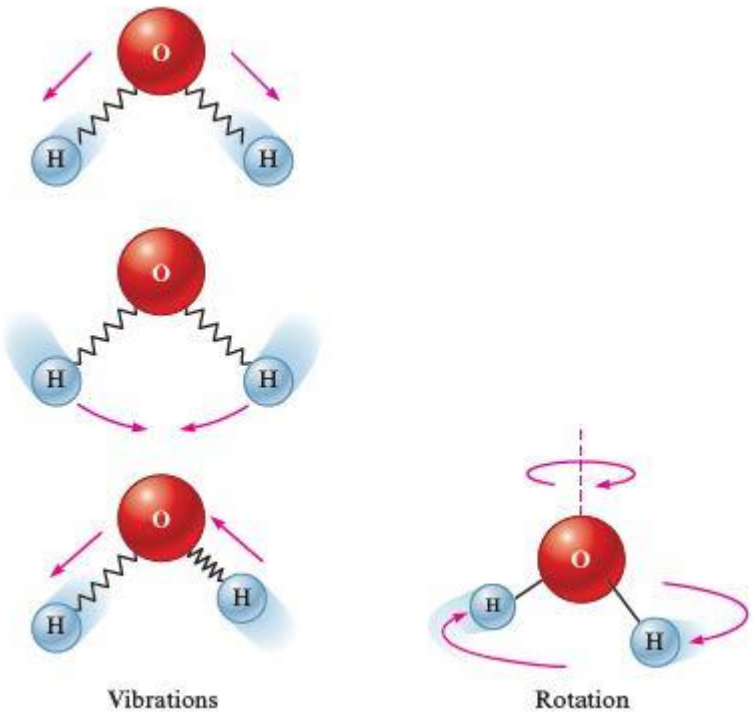
و نظرًا لأن الانتروبيا هي دالة حالة للنظام (لا تعتمد على المســـار) ، فإنه يمكن حســـاب تغيير الإنتروبيا لتفاعل كيميائي معين من خلال أخذ الفرق بين قيم الإنتروبيا القياسية للمواد الناتجة وقيم الإنتروبيا القياسية للمواد المتفاعلة:

$$\Delta S°_{\text{reaction}} = \sum n_{\text{p}} S°_{\text{products}} - \sum n_{\text{r}} S°_{\text{reactants}}$$

حيث $\sum$ تمثل مجموع الحدود . و يجب التأكيد هنا إلى أن الإنتروبيا خاصـية توسـعية أو شـمولية (أي أنها تعتمد على كمية المادة) و ذلك يعني أن عدد المولات للمواد المتفاعلة (n_{r}) و عدد المولات للمواد الناتجة (n_{p}) يجب أن تؤخذ في الحسبان.

و الآن عند دراسة التفاعل التالي:

$$Al_2O_3(s) + 3H_2(g) \longrightarrow 2Al(s) + 3H_2O(g)$$



نلاحظ وجود ٣ مولات من غاز الهيدروجين في طرف المواد المتفاعلة و ٣ مولات من بخار الماء في طرف المواد الناتجة ، و الآن ماذا تتوقع لقيمة ΔS ، هل ستكون أكبر أو أصغر في هذه الحالة؟ لقد افترضنا أن ΔS تعتمد على الأعداد النسبية لجزيئات المواد المتفاعلة الغازية و المواد الناتجة الغازية ، وبناءً على هذا الافتراض ، يجب أن تكون قيمة ΔS بالقرب من الصفر لهذا التفاعل. ومع ذلك ، نلاحظ أن قيمة ΔS كبيرة و موجبة ، فلماذا هو كذلك؟ و الإجابة عن هذا السؤال هو أن القيمة الموجبة و الكبيرة لـــ ΔS هي نتيجة للفرق في قيم الإنتروبيا لغاز الهيدروجين وبخار الماء. و يمكن تتبع سبب هذا الفرق بسبب الاختلاف في التركيب الجزيئي. و نظرًا لأن جزئ الماء ثلاثي و لاخطي ، فإنه ينتج عنه حركات دوران وتذبذبية أكثر (الشكل ١٧,٦) مقارنة بجزيء H_2 ثنائي الذرة. وبالتالي فإن قيمة الإنتروبيا القياسية لـــ H_2O (g) أكبر من القيمة H_2 (g). و عليه يمكننا القول و بشكل عام ، *كلما زاد تعقيد الجزيء ، ارتفعت قيمة الإنتروبيا القياسية له.*

17.6 الطاقة الحرة و التفاعلات الكيميائية

بالنسبة إلى التفاعلات الكيميائية ، فنحن مهتمون غالبًا بالتغيير في الطاقة الحرة القياسية (DG8) ، وهو التغير في الطاقة الحرة الذي سيحدث إذا تم تحويل المواد المتفاعلة في حالتها القياسية إلى مواد ناتجة في حالتها القياسية. فعلى سبيل المثال ،لتفاعل تحضير الأمونيا عند ٢٥٨ سيليزية ،

$$N_2(g) + 3H_2(g) \rightleftarrows 2NH_3(g) \qquad \Delta G° = -33.3\ kJ \ldots\ldots\ldots (17.1)$$

تمثل قيمة $\Delta G°$ هذه التغير في الطاقة الحرة عندما يتفاعل مول واحد من غاز النيتروجين عند ١ ضغط جوي مع ٣ مولات من غاز الهيدروجين عند ١ ضغط جوي لإنتاج مولين من غاز NH_3 الغازي عند ١ ضغط جوي .

كما أن من المهم جدا أن ندرك أن التغير القياسي في الطاقة الحرة للتفاعل لا يقاس مباشرة. فمثلا يمكننا قياس تدفق الحرارة في المسعر لتعيين $\Delta G°$ ، لكن لا يمكننا قياس $\Delta G°$ بهذه الطريقة. فقيمة $\Delta G°$ لتحضير الأمونيا في المعادلة (١٧,١) لم يتم الحصول عليها عن طريق خلط مول واحد من N_2 و ثلاث مولات من H_2 في الدورق ومن ثم قياس التغير في الطاقة الحرة عند تشكيل مولين من NH_3 و هذا يرجع لسبب واحد هو أنه إذا قمنا بخلط مول واحد من N_2 و ثلاث مولات من H_2 في الدورق ، فإن النظام سيتجه نحو الاتزان بدلاً من اكمال التفاعل .بالإضافة إلى أنه ليس لدينا أداة لقياس الطاقة الحرة . ومع ذلك ، بينما

لا يمكننا قياس $\Delta G°$ بشكل مباشر للتفاعل ، إلا أنه يمكننا حسابه من الكميات الأخرى المقاسة ، كما سنرى لاحقًا في هذا القسم.

و السؤال المهم هنا لماذا من المفيد معرفة $\Delta G°$ للتفاعل؟ فكما سنرى بمزيد من التفصيل لاحقًا في هذا الفصل ، فإن معرفة قيم $\Delta G°$ للعديد من التفاعلات تسمح لنا بمقارنة الميول النسبية لهذه التفاعلات. فكلما كانت قيمة $\Delta G°$ سالبة أكثر ، كلما اندفع التفاعل جهة اليمين للوصول إلى حالة الإتزان. و بالطبع يجب أن نستخدم قيم الطاقات الحرة القياسية لإجراء هذه المقارنة لأن الطاقة الحرة تختلف باختلاف الضغط أو التركيز. وبالتالي ، للحصول على مقارنة دقيقة لميول التفاعلات ، يجب علينا مقارنة جميع التفاعلات تحت نفس ظروف الضغط أو التركيز. كما سيكون لدينا الكثير لأن نقوله عن أهمية $\Delta G°$ في وقت لاحق من هذا الكتاب .

هناك عدة طرق لحساب $\Delta G°$. فإحدى هذه الطرق الشائعة تستخدم المعادلة:

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

بحيث يمكن تطبيقها على تفاعل يحدث عند درجة حرارة ثابتة . فمثلا للتفاعل التالي:

إذا علما أن قيم $\Delta H°$ و$\Delta S°$ هي –٣٩٣,٥ كيلوجول و ٣,٠٥ جول/كلفن على التوالي ، فإنه يمكن حساب قيم $\Delta G°$ عند درجة حرارة ٢٩٨ كلفن كما يلي:

$$= -3.935\times10^5\ \text{J} - (298\ \text{K})\ (3.05\ \text{J/K})$$
$$= -3.944\times10^5\ \text{J}$$
$$= -394.4\ \text{kJ (per mole of } CO_2)$$

اما الطريقة الثانية لحساب ΔG للتفاعل تستفيد من حقيقة أن الطاقة الحرة و كما هو الحال مع الإنثالبيا (المحتوى الحراري) فإنها - أي الطاقة الحرة- هي دالة حالة. لذلك ، يمكننا استخدام خطوات لحساب قيمة ΔG و التي تشبه تلك الخاصة بحساب ΔH من خلال استخدام قانون هس.

و لتوضيح هذه الطريقة لحساب التغير في الطاقة الحرة ، فإننا سنحسب $\Delta G°$ للتفاعل التالي:

$$2CO(g) + O_2(g) \longrightarrow 2CO_2(g) \ldots\ldots\ldots (17.2)$$

و من خلال القراءات التالية

$$2CH_4(g) + 3O_2(g) \longrightarrow 2CO(g) + 4H_2O(g)\ \Delta G° = -1088\ \text{kJ} \ldots\ldots\ldots (17.3)$$
$$CH_4(g) + 2O_2(g) \longrightarrow CO_2(g) + 2H_2O(g)\ \Delta G° = -801\ \text{kJ} \ldots\ldots\ldots (17.4)$$

لاحظ هنا أن $CO(g)$ هي أحدي المواد المتفاعلة في المعادلة (١٧,٢). و حيث أن $CO(g)$ توجد كمادة ناتجة في المعادلة (١٧,٣) ، فإنه و لكي ننقلها لتصبح مادة متفاعلة فإننا نقوم بعكس التفاعل (١٧,٣) ، و عندما يتم عكس التفاعل ، يتم أيضا عكس إشارة $\Delta G°$. أما في المعادلة (١٧,٤) ، فإن $CO_2(g)$ هي مادة ناتجة ، و لكن و كما هو واضح في المعادلة (١٧,٢) نلاحظ وجود جزيئين من $CO_2(g)$ و في المعادلة (١٧,٤) يوجد جزيء واحد فقط من CO_2. و عليه يجب ضرب المعادلة (١٧,٤) ب ٢ ، مما يعني أن قيمة

$\Delta G°$ للمعادلة (١٧,٤) يجب أن تُضـــرب ب ٢ أيضـــا . و حيث أن الطاقة الحرة هي خاصـــية توســـعية (شمولية) ، حيث يتم تعريفها بخاصيتين شموليتين و هما H و S.

بعكس المعادلة (١٧,٣)

$$2CO(g) + 4H_2O(g) \longrightarrow 2CH_4(g) + 3O_2(g) \qquad \Delta G° = -(-1088\ kJ)$$

نضرب المعادلة (١٧,٤) في ٢

$$2CH_4(g) + 4O_2(g) \longrightarrow 2CO_2(g) + 4H_2O(g) \qquad \Delta G° = 2(-801\ kJ)$$

$$2CO(g) + O_2(g) \longrightarrow 2CO_2(g) \qquad \Delta G° = -(-1088\ kJ)$$

$$+2(-801\ kJ)$$

$$= -514\ kJ$$

عند حساب قيمة $\Delta G°$ لتفاعل تحول الألماس إلى جرافيت نجد بأنها تساوي 3– كيلوجول ، و ذلك حسب التفاعل التالي:

$$C_{diamond}(s) \longrightarrow C_{graphite}(s) \qquad \Delta G° = -3\ kJ$$

و حيث أن قيمة سالبة لهذه العملية (التفاعل) ، فإن الألماس يجب أن يتحول تلقائيا إلى الجرافيت عند درجة حرارة ٢٥ ســليزية و ضــغط جوي ١ . و مع ذلك فإن هذه التفاعل بطيء جدا تحت هذه الظروف بحيث لا يمكننا ملاحظة هذه العملية أو التفاعل. و هذا الامر يعتبر مثلا آخرا على أن من يتحكم بالتفاعل الحركية و ليس الديناميكية الحركية. و هنا يمكننا القول أن الألماس مستقرا من الناحية الحركية بالنسبة للجرافيت حتى ولو لم يكن مستقرا ديناميكيا حراريا .

و كما ذكرنا ســـابقا بأن تفاعل تحول الألماس إلى جرافيت هو تفاعل تلقائي و لكنه بطيء جدا عند درجة حرارة ٢٥ سيليزية و ضغط جوي ١ ، و لكن يمكن عكس هذا التفاعل عند درجات الحرارة العالية و تحت ضغط عال أيضا . فالتركيب البلوري للألماس متراص أكثر و أكثر كثافة مقارنة مع الجرافيت ، و منا نجد بأن الضــغط العالي جدا يكون مفضــلا من الناحية الديناميكية الحرارية ، و لو أنه تم تســريع التفاعل برفع درجة حرارة التفاعل إلى درجات عالية جدا فإنه و بهذه الحالة يمكن صـــناعة الألماس من الجرافيت ، فالظروف المثلى لتحقيق هذا الأمر هي درجة حرارة أعلى من ١٠٠٠ ســيليزية و ضــغط جوي يقارب الـ ١٠٠٠٠٠ ضغط جوي ، فنصف الإنتاج التجاري للألماس الصناعي يتم من خلال هذه الطريقة.

إن الطريقة الثالثة المستخدمة لحساب التغير في الطاقة الحرة للتفاعل هو استخدام الطاقات الحرة القياسية للتكوين .

يتم تعريف الطاقة الحرة القياسية للتكوين ($\Delta G°_f$) لمادة ما على أنها التغير في الطاقة الحرة الذي يصاحب تكوين مول واحد من هذه المادة من العناصـــر المكونة لها مع جميع المواد المتفاعلة و المواد الناتجة في حالاتها القياسية. فمثلا لتكوين الجلوكوز ($C_6H_{12}O_6$) ، فإن التفاعل المناسب هو:

$$6C(s) + 6H_2(g) + 3O_2(g) \longrightarrow C_6H_{12}O_6(s)$$

و تسمى الطاقة الحرة القياسية المرتبطة بهذه العملية الطاقة الحرة لتكوين الجلوكوز. و تعد قيم الطاقة الحرة القياسية للتكوين مفيدة في حساب $\Delta G°$ لتفاعلات كيميائية محددة باستخدام العلاقة :

$$\Delta G°_{\text{reaction}} = \sum n_{\text{p}}\, \Delta G°_{\text{f (products)}} - \sum n_{\text{r}}\, \Delta G°_{\text{f (reactants)}}$$

فقد تم سـرد قيم $\Delta G°_{\text{f}}$ للعديد من المواد الشـائعة في الملحق ٤. ولاحظ أنه ، على غرار إنثالبيا (المحتوى الحراري) التكوين ، فإن *الطاقة الحرة القياسية لتكوين العنصر في حالته القياسية تساوي صفراً*. و لاحظ أيضًـا أنه يجب اسـتخدام عدد مولات كل مادة متفاعلة (n_{r}) و كل مادة ناتجة (n_{p}) عند حسـاب $\Delta G°$ للتفاعل.

و عند حساب للتفاعل التالي :

$$C_2H_4(g) + H_2O(l) \longrightarrow C_2H_5OH(l) \qquad \Delta G° = -6\ \text{kJ}$$

نجد بأن التفاعل تلقائيا عند الظروف القياسـية عند ٢٥ سـيليزية . و رغم أن التفاعل تلقائيا ، ألا أنه يجب دراسـة عوامل التفاعل الأخرى لمعرفة ما إذا كانت العملية أو التفاعل ممكنا أم لا. فمثلا سـوف يحتاج المهندس الكيميائي إلى دراسة حركية التفاعل لتحديد ما إذا كان التفاعل سريعًا بما يكفي ليكون مفيدًا ، وإذا لم يكن كذلك هل يمكن إيجاد محفز يعمل على تسـريع التفاعل ؟. عند إجراء هذه الدراسـات ، يجب على المهندس أن يتذكر أن $\Delta G°$ يعتمد على درجة الحرارة:

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

لذلك ، فإذا لزم الأمر أن تجري العملية (التفاعل) عند درجات حرارة عالية بحيث يكون سـريعا لأن يحدث ، فإنه يجب إعادة حساب قيمة $\Delta G°$ عند تلك الدرجة من قيم $\Delta H°$ و $\Delta S°$ للتفاعل .

17.7 اعتمادية الطاقة الحرة على الضغط

في هذا الفصـل ، رأينا أن النظام عند درجة حرارة ثابتة وضـغط ثابت سـوف ينزاح تلقائيًا في الاتجاه الذي يخفض من طاقته الحرة. و هذا هو السـبب في أن التفاعلات تمضـي قدما حتى تصـل إلى الإتزان. و يمثل موضـع الإتزان أدنى قيمة طاقة حرة متاحة لنظام تفاعل معين. و تتغير الطاقة الحرة لنظام التفاعل مع تقدم سـير التفاعل ، لأن الطاقة الحرة تعتمد على ضـغط الغاز أو على تركيز الدقائق في المحلول. سـوف نتعامل هما فقط مع الطاقة الحرة المعتمدة على الضـغط للغاز المثالي . و يمكن تطوير اعتمادية الطاقة الحرة على التركيز باستخدام تفكير مماثل.

و لفهم اعتمادية الضـغط المتعلقة بالطاقة الحرة ، نحتاج إلى معرفة كيف يؤثر الضـغط على الدوال الديناميكية الحرارية و التي تشـمل الطاقة الحرة ، أي الإنثالبيا (المحتوى الحراري) و الإنتروبيا (و تذكر هنا أن $G = H - TS$). و بالنسبة للغاز المثالي ، لا يعتمد الإنثالبيا (المحتوى الحراري) على الضغط. ومع ذلك ، فإن الانتروبيا تعتمد على الضـغط بسـبب اعتمادها على الحجم. افترض مثلا أن هناك مول واحد من غاز مثالي عند درجة حرارة معينة. فعند حجم ١٠,٠ لترات ، يكون للغاز العديد من المواضـع المتاحة

لجزيئاته أكثر مما لو كان حجمه ١,٠ لتر. أي إن الإنتروبيا الموضـــعية تكون أكبر في الحجم الأكبر. باختصار ، عند درجة حرارة معينة لمول واحد من الغاز المثالي

$$S_{\text{large volume}} > S_{\text{small volume}}$$

أو ، حيث أن الضغط و الحجم مرتبطان بصورة عكسية

$$S_{\text{low pressure}} > S_{\text{high pressure}}$$

لقد أظهرنا من الناحية النوعية أن الإنتروبيا وبالتالي الطاقة الحرة من الغاز المثالي تعتمد على ضـــغطه. باستخدام حجة أكثر تفصيلاً ، والتي لن نفكر فيها هنا ، يمكن إظهار أن

$$G = G° + RT \ln(P)$$

حيث $G°$ هي الطاقة الحرة للغاز عند ضـغط يسـاوي ١ ضـغط جوي و G هي الطاقة للغاز عند ضـغط يساوي P و R هو ثابت الغاز العالمي ، و T هي درجة حرارة بالكلفن.

و لنرى كيف يعتمد التغير في الطاقة الحرة للتفاعل على الضغط ، سوف ننظر في تفاعل تحضير الأمونيا:

$$N_2(g) + 3H_2(g) \longrightarrow 2NH_3(g)$$

بالعموم

$$\Delta G = \sum n_p \, \Delta G_{\text{products}} - \sum n_r \, \Delta G_{\text{reactants}}$$

و لهذه التفاعل:

$$\Delta G = 2G_{NH_3} - G_{N_2} - 3G_{H_2}$$

حيث

$$G_{NH_3} = G°_{NH_3} + RT \ln(P_{NH_3})$$

$$G_{N_2} = G°_{N_2} + RT \ln(P_{N_2})$$

$$G_{H_2} = G°_{H_2} + RT \ln(P_{H_2})$$

و بتعويض القيم السابقة في المعادلة نحصل على:

$$\Delta G = 2[G°_{NH_3} + RT\ln(P_{NH_3})] - [G°_{N_2} + RT\ln(P_{N_2})] - 3[G_{H_2} = G°_{H_2} + RT\ln(P_{H_2})]$$

$$= 2G°_{NH_3} - G°_{N_2} - 3G°_{H_2} + 2RT\ln(P_{NH_3}) - RT\ln(P_{N_2}) - 3RT\ln(P_{H_2})$$

$$= \boxed{(2G°_{NH_3} - G°_{N_2} - 3G°_{H_2})} + RT[2\ln(P_{NH_3}) - \ln(P_{N_2}) - 3\ln(P_{H_2})]$$

$$\Delta G°_{\text{reaction}}$$

Akram A. ElAli

إن المعادلة في المربع هي $\Delta G°$ للتفاعل ، لذلك سوف كون لدينا:

$$\Delta G = \Delta G°_{\text{reaction}} + RT\,[2\ln(P_{NH_3}) - \ln(P_{N_2}) - 3\ln(P_{H_2})]$$

و حيث أن:

$$2\ln(P_{NH_3}) = \ln(P_{NH_3}{}^2)$$

$$-\ln(P_{N_2}) = \ln\left(\frac{1}{P_{N_2}}\right)$$

$$-3\ln(P_{H_2}) = \ln\left(\frac{1}{P_{H_2}{}^3}\right)$$

و بالتالي تصبح العلاقة كما يلي:

$$\Delta G = \Delta G° + RT\ln\left(\frac{P_{NH_3}{}^2}{(P_{N_2})(P_{H_2}{}^3)}\right)$$

ولكن التعبير التالي :

$$\frac{P_{NH_3}{}^2}{(P_{N_2})(P_{H_2}{}^3)}$$

هو حاصل التفاعل Q و الذي تم مناقشته سابقا في الفقرة ١٣,٥ ، لذلك و بالتعويض في العلاقة السابقة نحصل على:

$$\Delta G = \Delta G° + RT\ln(Q)$$

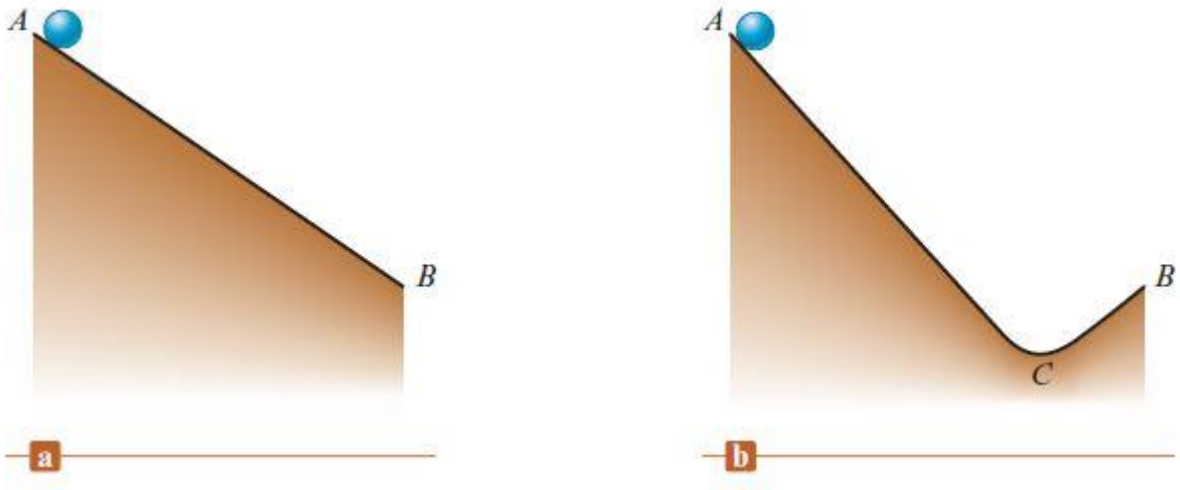
حيث Q هو حاصل التفاعل (من قانون فعل الكتلة) ، و T هي درجة الحرارة بالكلفن و R هو ثابت قانون الغازات و يساوي ٨,٣١٤ جول/كلفن.مول و $\Delta G°$ التغير في الطاقة الحرة للتفاعل لجميع المواد المتفاعلة و الناتجة عند ضغط ١ ضغط جوي و ΔG هي التغير في الطاقة الحرة لضغوط كحددة للمواد المتفاعلة و الناتجة.

معنى ΔG للتفاعل الكيميائي

في هذا القسم ، تعلمنا كيفية حساب ΔG للتفاعلات الكيميائية في ظل ظروف مختلفة. فمثلا ، في المثال 17.13 ، أظهرت الحسابات أن تكوين $CH_3OH(l)$ عند تفاعل $CO(g)$ عند ضغط يساوي ٥ ضغط جوي مع غاز $H_2(g)$ عند ضغط يساوي ٣ ضغط جوي يكون تفاعلا تلقائيًا. فماذا تعني هذه النتيجة؟ و هل يعني ذلك أنه إذا قمنا بخلط مول واحد من $CO(g)$ و مولين من $H_2(g)$ معًا عند ضغط ٥ و ٣ ضغط جوي على التوالي ، فإنه سوف يتكون مول واحد من $CH_3OH(l)$ في دورق التفاعل؟ الجواب هو لا. قد تفاجئك هذه الإجابة في ضوء ما قيل في هذا القسم. فهو صحيح أن يكون لمول واحد من $CH_3OH(l)$ لديه طاقة حرة

أقل من تلك لمول واحد من $CO(g)$ عند ٥,٠ ضـــغط جوي بالإضـــافة إلى ٢,٠ مول من $H_2(g)$ عند ٣ ضـــغط جوي . و لكن عندما يتم خلط $CO(g)$ و $H_2(g)$ في ظل هذه الظروف ، *فإن هناك طاقة حرة أقل متاحة لهذا النظام من تلك لمول واحد من $CH_3OH(l)$ النقي* . و عليه و لأسـباب سـنناقشـها قريبًا ، *يمكن للنظام أن يحقق أقل طاقة حرة ممكنة عن طريق الوصـــول إلى حالة الإتزان ، وليس عن طريق إكمال التفاعل إلى النهاية*. فعند موضـــع التوازن ، سـتبقى بعض $CO(g)$ و $H_2(g)$ في دورق التفاعل. و لذلك و على الرغم من أن ١ مول من $CH_3OH(l)$ النقي يكون في طاقة حرة أقل من ١ مول من $CO(g)$ و ٢ مول من $H_2(g)$ عند ٥ و ٣ ضغط جوي ، على التوالي ، فإن نظام التفاعل سوف يتوقف عن تكوين المول الواحد من $CH_3OH(l)$. و هنا ســـوف يتوقف التفاعل عن الوصـــول إلى نهايته لأن خليط التوازن من $CH_3OH(l)$ و $CO(g)$ و$H_2(g)$ موجود عند أدنى طاقة حرة ممكنة متاحة للنظام.

لتوضـيح هذه النقطة ، سـوف ندرس المثال التالي: إفترض أن هناك كرتين تتدحرجان إلى أسـفل التلين كما هو مبين في الشكل التالي لاحظ أنه في كلتا الحالتين ، أن طاقة الوضع للنقطة B أقل من تلك للنقطة A.



في الشـكل (a) سـتتدحرج الكرة إلى النقطة B. وهذا الرسـم التخطيطي مماثل لمخطط تغير الطور. فعلى سـبيل المثال ، عند ٢٥ درجة سـيليزية سـيتحول الجليد تلقائيًا بالكامل إلى الماء السـائل ، لأن الأخير لديه طاقة حرة أقل. في هذه الحالة الماء السـائل سـوف يكون الخيار الوحيد. فلا يوجد مزيج متوسـط من الثلج والماء مع طاقة حرة أقل . أما بالنسبة لنظام التفاعل الكيميائي فالوضـع مختلف، كما هو موضـح في الشكل (b). ففي الشكل (b) لن تصـل الكرة إلى النقطة B نظرًا لوجود طاقة حرة أقل عند النقطة C. وعلى غرار الكرة ، سيسعى النظام الكيميائي إلى الحصول على *أقل طاقة حرة ممكنة* – و لأسباب سنناقشها لاحقا - عند موضع الإتزان .

لذلك وعلى الرغم من أن قيمة ΔG لنظام تفاعل معين تخبرنا ما إذا كانت المواد الناتجة أو المواد المتفاعلة هي المفضلة في ظل مجموعة معينة من الشروط ، فإن هذا لا يعني أن النظام سوف يستمر لحتى الوصول إلى مواد ناتجة نقية (إذا كانت ΔG سـالبة) أو أن تبقى على صـورة مواد متفاعلة نقية (إذا كانت ΔG موجبة). و بدلاً من ذلك ، سينتقل النظام تلقائيًا إلى موضع الإتزان ، وهو أقل طاقة حرة ممكنة متاحة له. و في القسم التالي ، سنرى أن قيمة $\Delta G°$ لتفاعل معين تخبرنا بالضبط أين سيكون هذا الموضع.

17.8 الطاقة الحرة و الإتزان

عندما يتم خلط مكونات تفاعل كيميائي معين ، فإن التفاعل سوف يمضي قدما بسرعة أو ببطء وفقًا لحركية العملية (التفاعل الكيميائي) إلى موضع الإتزان . ففي الفصل ١٣ ، حددنا موضع الإتزان كنقطة تكون فيها معدل سرعة التفاعل الأمامي يساوي معدل سرعة التفاعل العكسي . و في هذا الفصل ، سننظر إلى الإتزان من وجهة نظر ديناميكية حرارية ، ونجد أن نقطة الإتزان ستحدث عند أدنى قيمة للطاقة الحرة المتاحة لنظام التفاعل. و كما هو مبين ، فإن التعريفين يعطيان حالة الإتزان نفسها ، والتي يجب أن تكون هي الحال بالنسبة لنموذجي الحركة والديناميكه الحرارية على حد سواء.

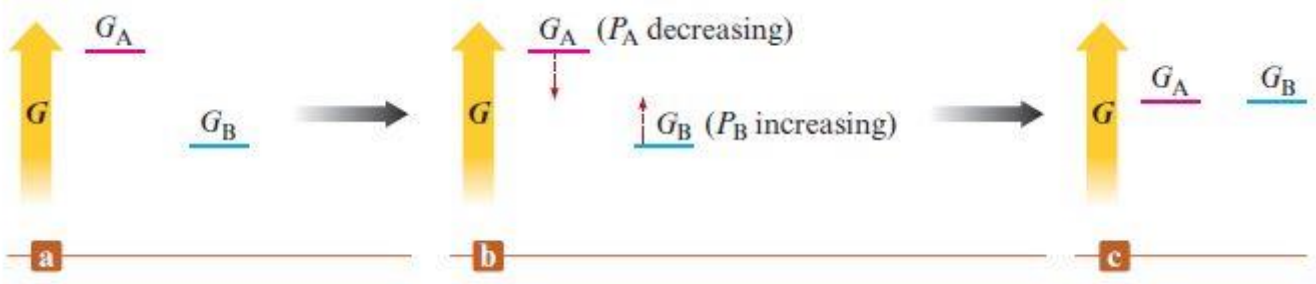
و لفهم علاقة الطاقة الحرة بالإتزان، دعونا نفكر في التفاعل الافتراضي التالي:

$$A(g) \rightleftarrows B(g)$$

حيث في البداية تم وضع مول واحد من المادة A في وعاء التفاعل عن ضغ ٢ ضغط جوي . و قد تم توضيح الطاقات الحرة لكلا من A و B بالشكل a . فأثناء تحول المادة A إلى المادة B فإن الطاقة الحرة الإجمالية للنظام سوف تتغير ، ناتجا عن ذلك ما يلي:

$$\text{Free energy of A} = G_A = G°_A + RT\ln(P_A)$$
$$\text{Free energy of B} = G_B = G°_B + RT\ln(P_B)$$
$$\text{Total free energy of system} = G = G_A + G_B$$

فأثناء تحول A إلى B فإن G_A تقل لأن P_A تقل أيضا (الشكل b) ، و في المقابل فإن G_B سوف تزداد لأن P_B تزداد أيضا. و هنا نلاحظ أن التفاعل سوف ينزاح جهة اليمين طالما أن الطاقة الحرة الإجمالية للنظام تقل (طالما كانت قيمة G_B أقل من قيمة G_A) . و عند نقطة معينة سوف تصل قيم الضغط لكل من A و B إلى القيم P^e_A و P^e_B ، و هذا يجعل قيمة G_A تساوي قيمة G_B ، *و هنا يصل النظام إلى نقطة الإتزان* كما هو مبين في الشكل c . و حيث أن A عند الضغط ، و B عند الضغط لهما نفس الطاقة الحرة (G_A تساوي G_B) ، فإن ΔG تساوي صفرا للمادة A عند الضغط P^e_A و التي تحولت إلى المادة B عند الضغط P^e_B ، و هنا يصل النظام إلى أقل طاقة حرة ممكنة. و بالتالي لا يكون هناك أي دافع لتحويل المادة A إلى B أو المادة B إلى A بحيث يبقى النظام عند هذا الموضع (تبقي ضغوط A و B مستقرة) .



لنفترض و بالنسبة للتجربة الموضحة أعلاه أنه تم توضيح الطاقة الحرة مقابل الكسر المولي للمادة A المتفاعلة كما هو موضح في الشكل (a). حيث يلاحظ في هذه التجربة أنه تم الوصول إلى الحد الأدنى من الطاقة الحرة عند تغيير ٧٥ ٪ من المادة A إلى B. و في هذه النقطة تحديدا يكون ضغط A ضعف الضغط الاصلب بقيمة الربيع (٠,٢٥) تقريبا ، أو

$$(0.25)(2.0\ \text{atm}) = 0.50\ \text{atm}$$

و بالتالي يكون ضغط B يساوي

$$(0.75)(2.0\ \text{atm}) = 1.5\ \text{atm}$$

و حيث أن هذا الموضع نقطة الإتزان ، فإننا نستطيع أن نستخدم ضغوط الإتزان لحساب قيمة K لتفاعل تححول المادة A إلى المادة B عند هذه الدرجة .

$$K = \frac{P_B^e}{P_A^e} = \frac{1.5\ \text{atm}}{0.50\ \text{atm}} = 3.0$$

و هو نفس نقطة الإتزان و التي يمكن تحقيقها إذا ما وضـــعنا مول واحد من المادة B(g) النقية في الدورق عند ضغط يساوي ٢ ضغط جوي. و في هذه الحالة فإن المادة B سوف تتحول إلى المادة A حتى الوصول إلى درجة الإتزان (G_B تساوي G_A) و هذا موضح في الشكل (b) .

أما منحنى الطاقة الحرة الإجمالية فإنه موضــح بالشـكل (c) . و لاحظ هنا أن أي خليط من A(g) و B(g) يحتوي على مول واحد من الغاز (A وB) عند ضغط جوي كلي يساوي ٢ ضغط جوي سوف يتفاعل حتى الوصول إلى أدنى نقطة في المنحنى .

و باختصـار عندما تتفاعل المواد ، فإن التفاعل يستمر حتى الوصـول إلى أدنى طاقة حرة (الإتزان) و التي توافق النقطة التي عندها

$$G_{\text{products}} = G_{\text{reactants}} \text{ or } \Delta G = G_{\text{products}} - G_{\text{reactants}} = 0$$

و الآن نستطيع أن ننشيء علاقة كمية بين الطاقة الحرة و قيمة ثابت الإتزان . فقد رأينا أن :

$$\Delta G = \Delta G^\circ + RT \ln(Q)$$

و عند الإتزان ΔG تساوي صفرا و Q تساوي K .

لذلك:

$$\Delta G = 0 = \Delta G^\circ + RT \ln(K)$$

أو :

$$\Delta G^\circ = - RT \ln(K)$$

و هنا يجب علينا التركيز على المميزات اتالية لهذه العلاقة الهامة :

الحالة الأولى : $\Delta G^\circ = 0$. عندما تساوي ΔG° صفرا لتفاعل ما ، فإن الطاقات الحرة للمواد المتفاعلة و للمواد الناتجة تكون متساوية عندما تكون جميع المكونات في حالاتها المثالية (١ ضـغط جوي للغازات). و هنا يكون النظام في حالة إتزان عندما تكون الضـــغوط لجميع المواد المتفاعلة و المواد الناتجة تســـاوي ١ ضغط جوي ، أي أن K يساوي ١ .

الحالة الثانية : $\Delta G° < 0$. في هذه الحالة تكون قيمة $\Delta G°$ ($G°_{products} - G°_{reactants}$) سـالبة. و الذي يعني :

$$G°_{products} < G°_{reactants}$$

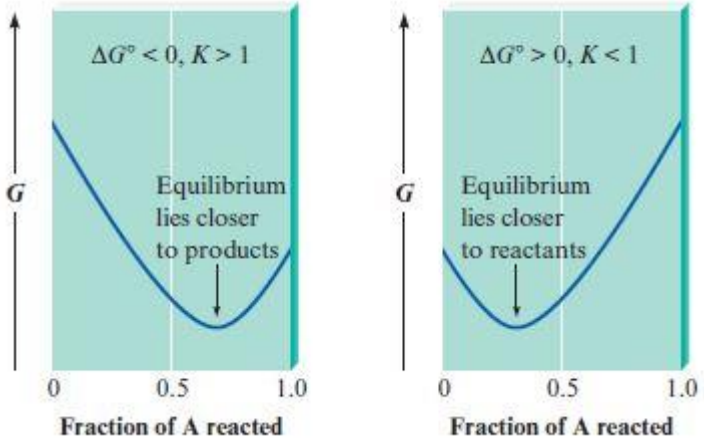
إذا كان الدورق يحتوي على كل من المواد المتفاعلة و المواد الناتجة و جميعها تحت ضغط ١ ضغط جوي، فإن النظام سوف لن يكون عند الإتزان. و حيث أن $G°_{products}$ أقل من $G°_{reactants}$ ، فإن النظام سوف يعدل من نفسه إلى جهة اليمين للوصول إلى حالة الإتزان . و في هذه الحالة سوف تكون قيم K أكبر من ١ لأن ضغوط المواد الناتجة عند الإتزان سوف تكون أكبر من ١ ضغط جوي و ضغوط المواد المتفاعلة سوف تكون أقل من ١ ضغط جوي .

الحالة الثالثة: $\Delta G° > 0$. حيث قيمة $\Delta G°$ ($G°_{products} - G°_{reactants}$) موجبة. و الذي يعني :

$$G°_{reactant} < G°_{products}$$

إذا كان الدورق يحتوي على كل من المواد المتفاعلة و المواد الناتجة و جميعها تحت ضغط ١ ضغط جوي، فإن النظام سـوف لن يكون عند الإتزان. و في هذه الحالة فإن النظام سـوف يعدل من نفسـه إلى جهة اليسار(نحو المواد المتفاعلة و التي لها طاقة حرة أقل) للوصول إلى حالة الإتزان . و في هذه الحالة سوف تكون قيم K أقل من ١ لأن ضغوط المواد المتفاعلة عند الإتزان سوف تكون أكبر من ١ ضغط جوي و ضغوط المواد الناتجة سوف تكون أقل من ١ ضغط جوي .

و يمكن توضيح الحالات الثلاث من خلال الجدول و الشكل الآتيين .



$\Delta G°$	K
$\Delta G° = 0$	$K = 1$
$\Delta G° < 0$	$K > 1$
$\Delta G° > 0$	$K < 1$

كما يمكن حساب قيم K لتفاعل معين من خلال العلاقة الآتية:

$$\Delta G° = - RT \ln(K)$$

إعتمادية K على درجة الحرارة

في الفصل الثالث عشر من هذا الكتاب اعتمدنا على مبدأ لو تشاتلييه للتحديد نوعيا كيف لقيمة K لتفاعل ما أن تتغير مع تغير في درجة الحرارة . و الآن يمكننا أن نحدد الاعتمادية النوعية لثابت الإتزان على درجة الحرارة من خلا العلاقة التالية :

$$\Delta G^\circ = -\ RT\ln(K) = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ$$

و عليه يمكننا إعادة ترتيب العلاقة السابقة للحصول على المعادلة التالية :

$$\ln(K) = -\frac{\Delta H^\circ}{RT} + \frac{\Delta S^\circ}{R} = -\frac{\Delta H^\circ}{R}\left(\frac{1}{T}\right) + \frac{\Delta S^\circ}{R}$$

و لاحظ هنا أن المعادلة السابقة هي معادلة خطية من نوع y=mx + b حيث:

$$y = \ln(K)$$

$$m = -\ \Delta H^\circ/R = \text{slope}$$

$$x = 1/T$$

$$b = \Delta S^\circ/R = \text{intercept}$$

و هذا يعني أنه إذا تم تعيين قيم K لتفاعل معين عند درجات حرارة مختلفة ، فإن مخطط ln(K) مقابل 1/T سوف يكون خطيا ، بمنحنى يساوي $\Delta H^\circ/R$ – و بتقاطع يساوي . و هذه النتيجة تفترض أن و لا تعتمد على درجة الحرارة على مدى درجات الحرارة.

17.9 الطاقة الحرة و الشغل

أحد الأسباب الرئيسة التي تجعلنا مهتمين بالعمليات الفيزيائية والكيميائية هو أننا نرغب في استخدامها للقيام بشغل من أجلنا ، ونريد أن يتم هذا الشغل بأكبر قدر ممكن من الكفاءة والاقتصادية. و لقد رأينا بالفعل أنه عند درجة حرارة ثابتة وضغط ثابت ، تخبرنا إشارة التغير في الطاقة الحرة ما إذا كانت عملية معينة تلقائية أم لا.

فمثل هذه معلومات مفيدة للغاية لأنها تمنعنا من إضاعة الجهد في عملية ليس لديها ميل أصلا إلى الحدوث. و على الرغم من أن التفاعل كيميائي المفضل من الناحة الديناميكية الحرارية قد لا يحدث إلى أي مدى ملموس لأنه بطيء جدًا ، فمن المنطقي في هذه الحالة محاولة إيجاد محفز لتسريع هذا التفاعل. و من ناحية أخرى ، إذا تم منع حدوث التفاعل بخصائصه الديناميكية الحرارية ، فسنهدر وقتنا في البحث عن محفز .

و بالإضافة إلى فائدتها النوعية (تخبرنا ما إذا كانت العملية تلقائية) ، فإن التغيير في الطاقة الحرة مهم من الناحية الكمية لأنه يمكن أن يخبرنا عن مقدار الشغل الذي يمكن القيام به في عملية معينة. فالحد الأقصى الممكن للشغل المفيد و المحصول عليه من عملية ما عند درجة حرارة ثابتة وضغط ثابتين يساوي التغيير في الطاقة الحرة:

$$w_{max} = \Delta G$$

و تشـــرح هذه المعادلة لماذا تســـمى هذه الدالة الطاقة الحرة. و في ظل ظروف معينة ، تمثل ΔG لعملية تلقائية الطاقة الحرة للقيام بشـغل مفيد. و من ناحية أخرى ، بالنسـبة للعملية غير التلقائية ، تخبرنا قيمة ΔG بالحد الأدنى من الشغل الذي يجب بذله لجعل العملية تحدث.

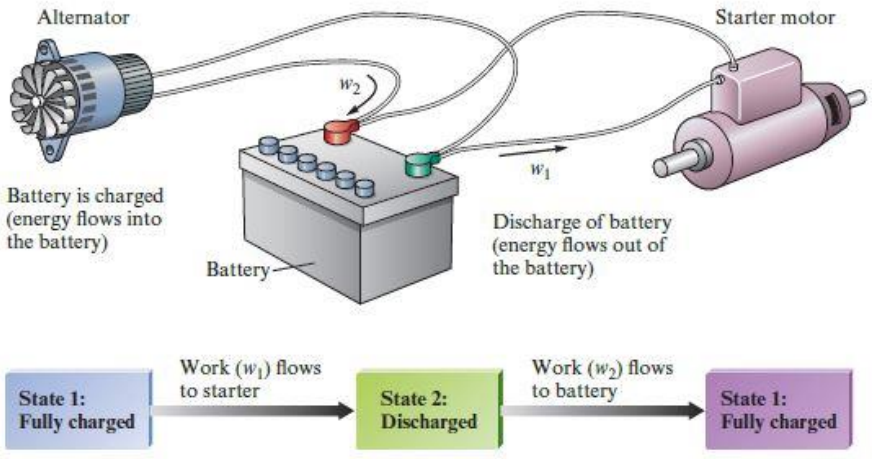
وبالتالي فإن معرفة قيمة ΔG لعملية ما يعطينا معلومات قيمة حول مدى قرب العملية من الكفاءة بنســـبة ١٠٠ ٪. فمثلا ، عندما يتم حرق البنزين في محرك الســـيارة ، يكون الشـــغل المنتج حوالي ٢٠٪ من الحد الأقصى للشغل المتاح.

ولأسـباب سـنقدمها باختصـار في هذا الكتاب ، يكون حجم الشـغل الذي نحصـل عليه فعليًا من عملية تلقائية دائمًا أقل من الحد الأقصى للكمية المحتملة.

ولاسـتكشـاف هذه الفكرة بشـكل أكمل ، دعنا نفكر في تيار كهربائي يتدفق عبر مفتاح تشـغيل السـيارة. يتم إنشـاء التيار الكهربائي من تغيير كيميائي في البطارية ، ويمكننا حسـاب ΔG لتفاعل البطارية وحتى تحديد الطاقة المتاحة للقيام بالشغل. فهل يمكننا استخدام كل هذه الطاقة للقيام بالشغل ؟ لا ، لأن التيار المتدفق عبر سلك يسبب تسخينًا احتكاكيًا ، وكلما زاد التيار ، زادت الحرارة. و تمثل هذه الحرارة الطاقة المهدرة - فهي ليسـت مفيدة لتشـغيل مفتاح تشـغيل السـيارة . و بالتالي يمكننا تقليل هدر الطاقة هذه عن طريق إنشـاء تيار كهربائي منخفض للغاية عبر الدائرة الكهربائية للسيارة.

ومع ذلك ، سيكون من الضروري وجود تدفق التيار الصفري للقضاء على حرارة الاحتكاك بالكامل ، ولا يمكننا الحصـــول على أي شـــغل من المحرك إذا لم يكن هناك مرور للتيار الكهربائي. وهذا الأمر يمثل صـعوبة الطبيعة التي تضـعنا فيها. و هنا يتطلب اسـتخدام عملية للقيام بالشـغل إهدار بعض الطاقة ، وعادة كلما أسرعنا في تشغيل العملية ، كلما زادت الطاقة التي نهدرها.

إن تحقيق الحد الأقصى من الشغل المتاح من عملية تلقائية لا يتم إلا عبر مسار افتراضي. فأي مسار حقيقي يضيع الطاقة. فإذا ما استطعنا تفريغ البطارية ببطء شديد عبر تدفق تيار لانهائي ، فسنحقق أقصى قدر من الشغل المفيد. وأيضًا ، إذا استطعنا إعادة شحن البطارية باستخدام تيار صغير لا متناهٍ ، فسيتم استخدام نفس المقدار بالضـــبط من الطاقة لإعادة البطارية إلى حالتها الأصـــلية. و بعد أن نقوم بتدوير البطارية بهذه الطريقة ، فإن الكون (النظام والمناطق المحيطة) سيكون هو نفسه تمامًا كما كان قبل عملية التدوير. أي أن هذه عملية قابلة للعكس (الشكل ١٧,١١).



ومع ذلك ، إذا تم تفريغ البطارية لتشغيل مفتاح تشغيل المحرك ثم إعادة شحنها باستخدام تيار كهربائي محدود ، كما هو الحال في الواقع ، فستكون هناك حاجة دائمًا إلى مزيد من الشغل لإعادة شحن البطارية مما تنتجه البطارية أثناء شحنها. هذا يعني أنه على الرغم من أن البطارية (النظام) قد عادت إلى حالتها الأصلية ، إلا أن المناطق المحيطة بها لم تعد كذلك ، لأن البيئة المحيطة كان عليها توفير قدر صافٍ من الشغل أثناء تدوير البطارية. و هنا يختلف الكون (النظام والمناطق المحيطة) بعد إجراء هذه العملية الدورية ، وتسمى هذه الوظيفة عملية لا عكوسة. فجميع العمليات الحقيقية لا عكوسة.

بشكل عام ، بعد إجراء أي عملية دورية حقيقية في نظام ما ، تكون البيئة المحيطة أقل قدرة على القيام بالشغل واحتواء المزيد من الطاقة الحرارية. و في أي عملية دورية حقيقية في النظام ، يتم تغيير الشغل إلى تسخين في البيئة المحيطة ، ويزداد إنتروبيا الكون . و هذه هي طريقة أخرى لتوضيح القانون الثاني للديناميكا الحرارية.

لذلك تخبرنا الديناميكا الحرارية جهد الشغل لعملية ما ثم تخبرنا أنه لا يمكننا أبدا تحقيق هذه الجهد. بهذه الروح ، قام عالم الديناميكا الحرارية هنري بنت بإعادة صياغة أول قانونين للديناميكا الحرارية على النحو التالي:

القانون الأول: لا يمكنك الفوز ، يمكنك فقط أن تتعادل.

القانون الثاني: لا يمكنك أن تتعادل.

إن الأفكار التي ناقشناها في هذا القسم تنطبق على أزمة الطاقة التي من المحتمل أن تزداد حدة على مدى السنوات الـ ٢٥ المقبلة. و من الواضح أن الأزمة ليست أزمة إمداد. فالقانون الأول يخبرنا أن الكون يحتوي على مصدر ثابت للطاقة، و لكن تكمن المشكلة في توافر الطاقة المفيدة. و بينما نحن نستخدم الطاقة فإننا و بالوقت نفسه نحط من فائدتها. فعلى سبيل المثال ، عندما يتفاعل البنزين مع الأكسجين في تفاعل الاحتراق، يؤدي التغير في طاقة الجهد إلى تدفق الحرارة. وهكذا تنتشر الطاقة المركزة في روابط جزيئات البنزين والأكسجين على المناطق المحيطة كطاقة حرارية ، حيث يصعب تسخيرها من أجل الحصول على شغل مفيد. وهذه هي الطريقة التي يزداد فيها إنتروبيا الكون، حيث تنتشر الطاقة المركزة - الأكثر اضطراباً والأقل فائدة. وبالتالي فإن جوهر مشكلة الطاقة هو أننا نستهلك و بسرعة الطاقة المركزة الموجودة في الوقود الأحفوري. فقد استغرق الأمر ملايين السنين لتركيز الطاقة الشمسية في هذه الأنواع من الوقود و التي سوف نستهلكها في بضع مئات من السنين، وبالتالي يجب علينا استخدام مصادر الطاقة هذه بحكمة قدر الإمكان.