

كيمياء فيزيائية---ثاني كيمياء----المخاضرة الاولى

The Gas Laws قوانين الغازات

تتواجد المادة في ثلاث حالات هي الحالة الصلبة والحالة السائلة والحالة الغازية، وتختلف الحالة الغازية عن كلا من الحالة الصلبة والحالة السائلة من وجوه عدة منها على سبيل المثال أن الغاز يتمدد فجأة ليملاً الإناء الذي يحتويه وبالتالي فإن حجم الغاز يساوي حجم الإناء الحاوي له، أيضاً فإن قابلية الغازات للانضغاط مرتفعة جداً فعندما يطبق ضغط على الغاز فإن حجمه يقل بطريقة ملحوظة، على عكس المواد الصلبة والسائلة فإنها لا تتمدد ليملاً الإناء كما أنها تقريباً غير قابلة للانضغاط.

التجارب التي تمت على كثير من الغازات بينت أنه توجد أربع متغيرات نحن في حاجة إليها لكي نعرف حالة الغاز أو الظروف الفيزيائية له وهي:

١. درجة الحرارة T Temperature

٢. الضغط P Pressure

٣. الحجم V Volume

٤. كمية الغاز معبراً عنها بالمولات n moles

والمعادلات التي تعبر عن العلاقة بين هذه المتغيرات الأربع تعرف بـ "قوانين الغازات".

2- الغاز المثالي و الحقيقي The ideal and real gas:

الغاز المثالي (Ideal Gas) : هو الغاز الذي تكون جزيئاته متناهية الصغر (نقطية) تامة المرونة، يندم بينها الاحتكاك لانها لا تؤثر على بعضها البعض بأي قوة، و ان الغاز المثالي غير موجود في الحقيقة انما هو افتراضي.

اما الغاز الحقيقي (Real Gas): و هو الغاز الذي تكون جزيئاته صغيرة و متباعدة عن بعضها البعض و في الظروف الاعتيادية من ضغط ودرجة حرارة .

قانون بويل للغازات Boyle's Law

وينص على :

"حجم كمية معينة من غاز محفوظ عند درجة حرارة ثابتة يتناسب عكسيا مع الضغط"

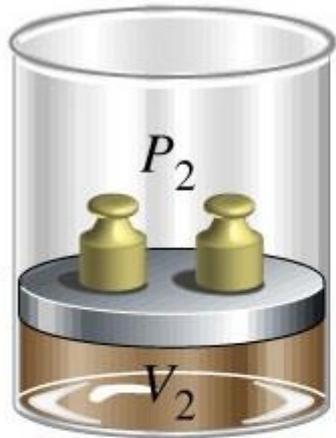
تمثل العلاقة بين الضغط والحجم عند ثبوت درجة الحرارة بالقانون :

$$V = \text{constant} \times 1/P$$

or $PV = \text{constant}$

$$P_1 \times V_1 = P_2 \times V_2$$

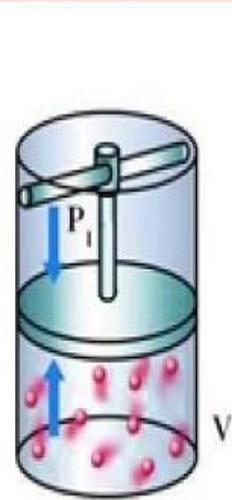
قانون بويل للغازات
Boyle' Law



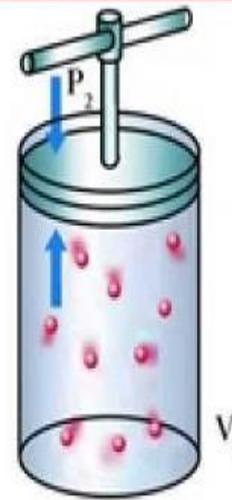
$PV = \text{constant}$

$P_1 \times V_1 = P_2 \times V_2$

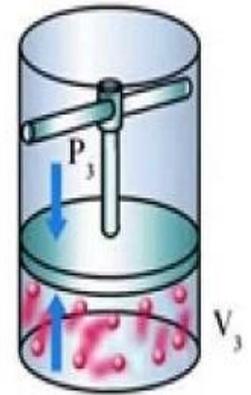
قانون بويل للغازات Boyle's Law



$P_1 = 100 \text{ kPa}$
 $V_1 = 1 \text{ L}$



$P_2 = 50 \text{ kPa}$
 $V_2 = 2 \text{ L}$



$P_3 = 200 \text{ kPa}$
 $V_3 = 0.5 \text{ L}$

قانون شارل للغازات

قانون شارل هو أحد أهم القوانين الفيزيائية التي تتعلق بالغازات، وبشكل خاص يتحدث عن الغاز المثالي، والذي ينص على مايلي: **عند ضغط ثابت، فإن حجم كتلة معينة من غاز مثالي يزداد أو ينقص بنفس المقدار عند زيادة ونقصان درجة حرارته (كلفن)، أي أن حجم كمية معينة من الغاز تحت ضغط ثابت تتغير طردياً مع درجة الحرارة،** ولقد قام (جوزيف لويس غاي-لوساك) في العام ١٨٠٢م، بإظهار هذا القانون والذي يعود فضل اكتشافه الى أعمال وتجارب (جاك شارل) من عام ١٧٨٧م غير المنشورة، ويعطى القانون من خلال العلاقة الآتية:

$$V = \text{constant} \times T$$

$$V \propto T$$

$$V = \text{Constant} \cdot T$$

$$V_1/T_1 = V_2/T_2 = K$$

تمثل V_1 و T_1 درجة الحرارة والحجم الابتدائي و V_2 و T_2 درجة الحرارة والحجم الجديدين

نص قانون جاي لوساك

ينص قانون جاي لوساك على الآتي:

يتناسب ضغط (P) كتلة معينة من غاز تناسباً طردياً مع درجة حرارتها المطلقة (T) عند ثبوت الحجم "

$$P \propto T \Rightarrow \frac{P}{T} = K$$

$$\frac{P_1}{T_1} = \frac{P_2}{T_2} \quad c$$

وهذه العلاقة مفيدة في حساب ضغط الغاز عند تسخينه في أواني مغلقة ثابتة الحجم، فنلاحظ مثلاً أن بعض العبوات المغلقة (مثل البخاخات) يكتب عليها) لا تخزن فوق ٥٠ (C°) وذلك لأنها عندما تسخن العبوة يزداد ضغط الغاز بالداخل وقد يؤدي ذلك إلى انفجار العبوة.

4- تدمج القوانين الثلاثة السابقة بقانون واحد يسمى القانون الموحد للغازات و يعطى بالعلاقة التالية:

$$\frac{P1.V1}{T1} = \frac{P2.V2}{T2}$$



عند تثبيت اي من المتغيرات الثلاثة في المعادلة اعلاه فانها سوف تقول الى احد القوانين الثلاثة السالفة الذكر.

$$T_k = 273 + T_c$$

درجة الحرارة بالمنوية (سيليزية) : T_c

قانون تحويل درجة الحرارة من المنوية إلى الكلفن

فيزياوية -محاضرة ٢- مرحلة ثانية - م.م امينه نعيم

العلاقة بين الحجم والكمية: قانون أفوجادرو The Volume-Amount Relationship

وجد العالم الإيطالي اميدو أفوجادرو Amedeo Avogadro عام ١٨١١ أنه عند ثبوت الضغط ودرجة الحرارة فإن الحجوم المتساوية من الغازات المختلفة تحتوي على نفس العدد من الجزيئات (أو الذرات في حالة الغازات أحادية الذرة). وهذا يعني أن حجم أي غاز يجب أن يعتمد على عدد مولاته الجزيئية الموجودة. أي أن

$$V \propto n$$

$$V = k_4 n$$

حيث أن n عدد المولات و k_4 ثابت التناسب.

وتعرف هذه المعادلة بقانون أفوجادرو والذي ينص على أنه عند ثبوت الضغط ودرجة الحرارة فإن حجم الغاز يتناسب تناسباً طردياً مع عدد مولاته.

يوضح الشكل ٦.٥ أن

$$k_4 = \frac{RT}{P}$$

وبناء على قانون أفوجادرو نجد أنه عند تفاعل غازين مع بعضهما البعض فإن الحجوم المتفاعلة منهما تكون بنسب بسيط وفي حالة كان الناتج عبارة عن غاز فإن حجمه يتناسب مع حجوم المتفاعلات بنسب بسيطة أيضاً.

٤.٥ معادلة الغاز المثالي The Ideal Gas Equation

من قوانين الغازات السابقة وجد أن من قانون بويل $v \propto \frac{1}{P}$ عند ثبوت T و n

من قانون شارلز $v \propto T$ عند ثبوت P و n

من قانون أفوجادرو $v \propto n$ عند ثبوت T و P

ويمكن جمع هذه القوانين في علاقة واحدة كالتالي:

$$V \propto \frac{nT}{P}$$

$$V = R \frac{nT}{P}$$

$$PV = nRT$$

حيث أن R الثابت العام للغازات وتعرف هذه المعادلة بمعادلة الغاز المثالي وتجمع المتغيرات الأربعة الحجم والضغط ودرجة الحرارة والكمية.

والغاز المثالي هو الغاز الذي تنطبق عليه معادلة الغاز المثالي ويتميز الغاز المثالي بعدم تأثر جزيئاته ببعضها ببعض. وفي الحقيقة هو غاز متخيل وغير حقيقي وتم افتراضه لإيجاد معادلة مناسبة يمكن عن طريقها حل العديد من المشكلات المتعلقة بالغازات.

كما وتدعى بالمعادلة العامة للغازات، ويمكن من خلالها الحصول على قيمة ثابت الغاز R ، حيث ان المول الواحد من الغاز المثالي يشغل حجماً قدره 22.414 لتر عند ضغط 1 جو ودرجة حرارة 0°C (درجة الحرارة القياسية والضغط القياسي).
لذا فان:

$$R = \frac{PV}{nT}$$

$$= \frac{(1 \text{ atm})(22.414 \text{ l})}{(1 \text{ mol.})(0 + 273^\circ\text{K})} = 0.082 \text{ l. atm. K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$$

Density Calculations حسابات الكثافة

Density

الكثافة

$$P \cdot V = nR \cdot T$$

$$P \cdot V = \frac{w}{M \cdot wt} \cdot R \cdot T$$

$$P \cdot M \cdot wt = \frac{w}{V} \cdot R \cdot T$$

$$P \cdot M \cdot wt = d \cdot R \cdot T$$

$$\therefore d = \frac{P \cdot M \cdot wt}{R \cdot T}$$

Molecular weight

- (لعوزن الجزيئي)

$$P \cdot V = n \cdot R \cdot T$$

$$P \cdot V = \frac{w}{M \cdot Wt} \cdot R \cdot T$$

$$\therefore M \cdot Wt = \frac{w \cdot R \cdot T}{P \cdot V}$$

5 - قانون دالتون للضغوط الجزئية (Dalton's law for partial pressures):

في حال وجود نظام مكون من اكثر من نوع من الغازات فقد اوضح دالتون انه "كل غاز في مزيج من الغازات يسلط نفس الضغط كما لو كان يشغل الوعاء لوحده". وبذلك فان الضغط الكلي سوف يساوي مجموع الضغوط المنفردة التي يسلطها كل غاز.

$$P_T = P_1 + P_2 + \dots$$
$$= \sum_i P_i$$

حيث P_1 و P_2 تمثل الضغوط الجزئية المنفردة للمكونات 1 و 2.

لو فرضنا وجود نظام مكون من غازين (1 و 2) عند درجة T وحجم V، وكانت الضغوط الجزئية للغازين P_1 و P_2 على التوالي. وبتطبيق معادلة الغاز المثالي:

$$P_1 V = n_1 RT \quad \Rightarrow \quad P_1 = \frac{n_1 RT}{V}$$

$$P_2 V = n_2 RT \quad \Rightarrow \quad P_2 = \frac{n_2 RT}{V}$$

حيث n_1 و n_2 عدد مولات الغازين الموجودين في النظام.

وبتطبيق قانون دالتون للضغوط الجزئية ينتج:

$$\begin{aligned}P_T &= P_1 + P_2 \\&= \frac{n_1RT}{V} + \frac{n_2RT}{V} \\&= (n_1 + n_2) \frac{RT}{V}\end{aligned}$$

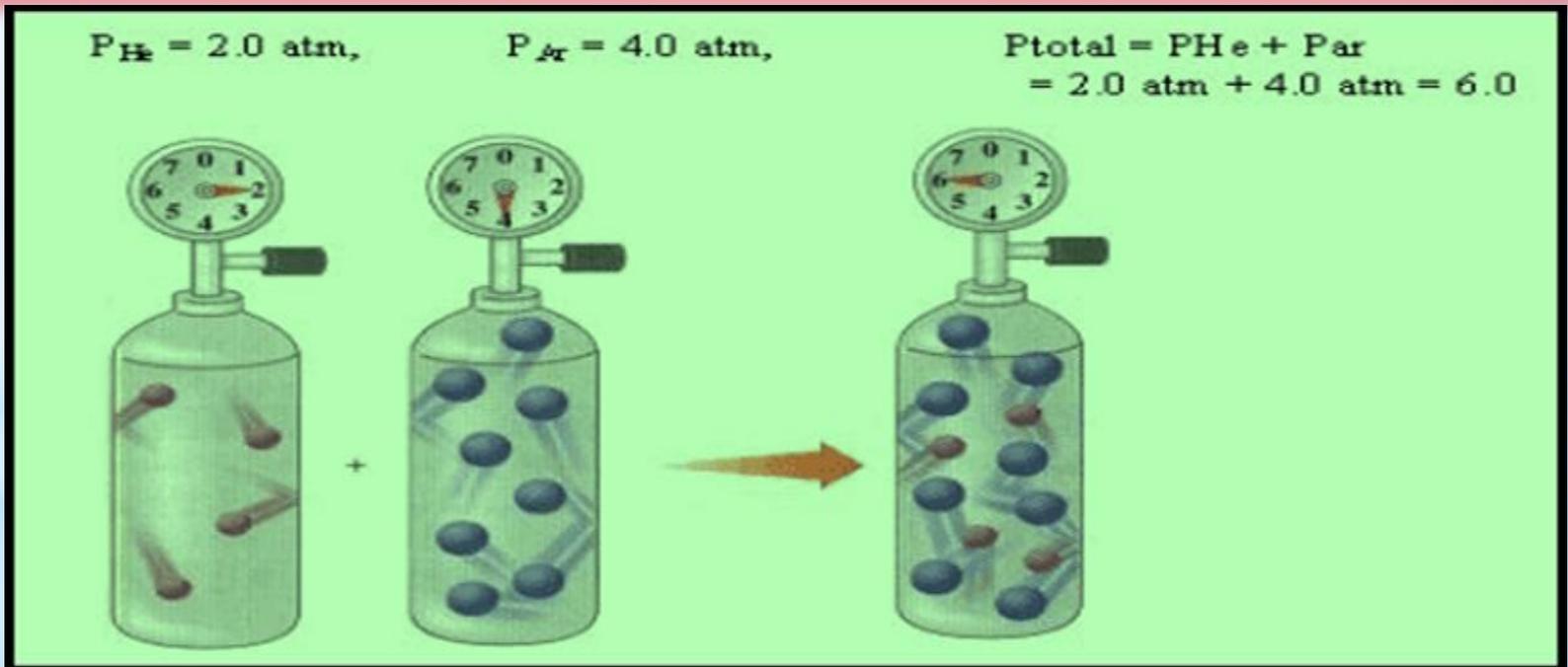
وبقسمة الضغوط الجزئية على الضغط الكلي نحصل على:

$$\frac{P_1}{P_T} = n_1 \frac{\cancel{RT}}{V} / (n_1 + n_2) \frac{\cancel{RT}}{V} \Rightarrow P_1 = \frac{n_1}{(n_1 + n_2)} P_T = X_1 P_T$$

$$\frac{P_2}{P_T} = n_2 \frac{\cancel{RT}}{V} / (n_1 + n_2) \frac{\cancel{RT}}{V} \Rightarrow P_2 = \frac{n_2}{(n_1 + n_2)} P_T = X_2 P_T$$

حيث X_1 و X_2 تمثل الكسور المولية للغازين 1 و 2، حيث تعرف الكسور المولية على انها نسبة عدد المولات، لذلك فهي عديمة الوحدة. وان مجموع الكسور المولية في مزيج يجب ان يساوي واحد:

$$\sum_i X_i = 1$$



Λ

7 - قانون كراهام للانتشار (Graham's law of diffusion):

يعرف الانتشار (Diffusion) على انه عملية سريان الغاز من منطقة الضغط العالي الى منطقة الضغط الواطيء خلال حاجز مسامي او انبوبة ضيقة ذات قطر صغير جدا. اما سريان جزيئات الغاز من خلال ثقب صغير جدا فيعرف بالاندفاع (Effusion).

من خلال القياسات التي اجراها العالم كراهام لنسب الاندفاع لعدد كبير من الغازات، استنتج ان معدل اندفاع الغازات يتناسب عكسيا مع الجذر التربيعي لكثافتها عند ثبوت الضغط ودرجة الحرارة. فلو ناخذ الغازين 1 و 2، فان معدل اندفاع كل منهما سيكون V_1 و V_2 وكثافتهما d_1 و d_2 وبذلك فان:

$$\frac{V_1}{V_2} = \sqrt{\frac{d_2}{d_1}}$$

ومن خلال الرجوع الى المعادلة العامة للغازات:

$$M = \frac{dRT}{P}$$

وتعويضها يمكن الحصول على القانون بالصيغة التالية:

$$\frac{V_1}{V_2} = \sqrt{\frac{M_2}{M_1}}$$

حيث يتضح من هذا ان الغاز الاخف يكون اسرع انتشاراً من الغاز الثقيل.

وهناك صيغة اخرى للقانون:

$$d = \frac{P \cdot M \cdot w_t}{R \cdot T}$$

$$\frac{V_1}{V_2} = \sqrt{\frac{\frac{P \cdot M_2}{R \cdot T}}{\frac{P \cdot M_1}{R \cdot T}}}$$

$$\frac{V_1}{V_2} = \sqrt{\frac{M_2}{M_1}}$$

$$\frac{t_2}{t_1} = \sqrt{\frac{d_2}{d_1}} = \sqrt{\frac{M_2}{M_1}}$$

حيث ان الزمن اللازم لمرور حجم معين من الغاز خلال فتحة يتناسب عكسيا مع سرعة الاندفاع او الانتشار.



كيمياء فيزيائية المرحلة الثانية - المحاضرة ٣

(المحاضرة الثالثة) / فيزيائياً

ثاني كيمياء



س/ إذا كانت كتلة (560 cm³) من الغاز صحت 1.55 g عند الظروف القياسية، فما صحت لوزن الجزيء لهذا الغاز، علماً بأن

$$R = 0.082 \text{ L} \cdot \text{atm} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$PV = nRT$$

$$PV = \frac{wt}{M_{wt}} RT$$

$$M_{wt} = \frac{wt}{PV} RT$$

$$M_{wt} = \frac{1.55 \text{ g}}{\frac{1 \text{ atm} \times 560 \text{ cm}^3}{1000}} \times 0.082 \times 273$$

$$M_{wt} = 62 \text{ g/mol}$$

2

(الماضرة الثالثة / فيزياء عامة)
مثال عملي

ما الحجم الذي تحتله كمية غاز أكسجين بوزنه 2.5g عند الظروف القياسية
($R = 0.082$, $H = 1$ الكالسيوم)

$$PV = nRT$$

$$V = n \left(\frac{RT}{P} \right)$$

$$V = \frac{wt}{M \cdot wt} \times \frac{RT}{P}$$

$$V = \frac{2.5}{2 \times 1} \times \frac{0.082 \times 273}{1}$$

$$V = 1.25 \times 0.082 \times 273$$

$$V = 28L$$

ملاحظة / ظروف قياسية *

5/ احب لعن انخذ لي لغاز اذا كان 5g فيه كتفه هنا مقدار
0.75L عند درجة حراره مقاها 40°C و مقاها 35cm Hg

3)
$$P = \frac{35 \text{ cm Hg}}{76 \text{ cm Hg/atm}} = \boxed{0.46} \text{ atm}$$

$$T = 40 + 273 = \underline{\underline{313 \text{ K}}}$$

$$PV = nRT$$

$$PV = \frac{wt}{M_{wt}} RT$$

$$M_{wt} = \frac{wt}{PV} RT$$

$$= \frac{5 \times 0.082 \times 313}{0.46 \times 0.75L}$$

$$M_{wt} = \boxed{372.42 \text{ g/mol}}$$

ما عدد مولات عينه ما ناز حجمها 200ml جمعت عند درجة حراره 45°C
 و مقاها 800 mmHg

كلا بان (R = 0.082 L · atm · mol⁻¹ · K⁻¹)

كذلك موده اهمال لتر
 كوال موده المقصود المول
 $\frac{200}{1000}$
 $\frac{800}{760}$

$$PV = nRT$$

عند ضغط معين في اناء حته 20L مقدار CH_4 في اناء حته 20L مقدار
190 cm Hg فاذا علمت ان درجة الحرارة $-5^\circ C$ ما هي قيمته :-
 1- عدد الجولات 2- الكتلة بالغرام 3- عدد الجزيئات

$$PV = nRT$$

$$n = \frac{PV}{RT}$$

$$P = \frac{190 \text{ cm Hg}}{76 \text{ cm Hg/atm}} = 2.5 \text{ atm}$$

$$T = (-5 + 273) = \underline{\underline{268 \text{ K}}}$$

$$n = \frac{2.5 \times 20}{0.082 \times 268} \Rightarrow n = 2.27 \text{ mol}$$

(2) الكتلة بالغرام

$$n = \frac{wt}{M \cdot wt} \rightarrow 12 + 4 \times 1 = 16$$

$$wt = 2.27 \times 16 = \underline{\underline{36.32 \text{ g}}}$$

(3) حساب عدد الجزيئات N

هذا القانون
 م

$$n = \frac{N}{N_A}$$

$$N = n N_A$$

$$N = 2.27 \times 6.023 \times 10^{23}$$

$$N = 1.37 \times 10^{24} \text{ moles}$$

(کیا زیادتی کا فرقہ ثابتہ)
ثابتے کیا

س/ اذا كان 0.32 mol من غاز CO_2 يضغط حجماً قدره $8 dm^3$ عند

$100^\circ C$ فما هو ضغط الغاز؟ $R = 0.082 L \cdot atm \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$

ر/كل

$$PV = nRT$$

$$P = \frac{nRT}{V} \quad \text{عند} \quad \boxed{1 dm^3 = 1 L}$$
$$\rightarrow \frac{273 + 100}{= 373 K}$$

$$P = \frac{0.32 \times 0.082 \times 373}{8 L}$$

$$P = 1.225 atm$$

غاز مثالي عند 25°C و ضغط 0.931 atm يتغل حجماً مقداره 23.01 dm³ في 10 دقائق. احس عدد المولات التي يتغلها الغاز عند الظروف القياسية.

$$PV = nRT \quad / \text{الكل}$$

$$n = \frac{PV}{RT}$$

$$= \frac{0.931 \text{ atm} \times 23.01 \text{ dm}^3}{0.082 \text{ dm}^3 \cdot \text{atm} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \times 298 \text{ K}}$$

$$= 0.876 \text{ mole}$$

(6)

$$\frac{P_1 V_1}{T_1} = \frac{P_2 V_2}{T_2} = nR \quad (2)$$

$$\frac{P_1 V_1}{T_1} = \frac{P_2 V_2}{T_2}$$

$$V_2 = \frac{P_1 V_1 T_2}{P_2 T_1} = \frac{0.931 \times 23.01 \times 273}{1 \times 298}$$

$$= 19.6 \text{ dm}^3 = 19.6 \text{ L}$$

كلية التربية الاساسية المرحلة الثانية ---- فيزيائية - المحاضرة الرابعة
الثرموداينميك

<p>النظام هو الجزء المحدد من المادة والتي توجه إليه الدراسة المحيط هو الجزء الذي يحيط بال system ويتبادل معه الطاقة ويمكن أن يكون حقيقي أو وهمي</p>		<p>System</p>
<p>الكون هو كلا من ال system و ال surrounding</p>		<p>Surrounding</p>
<p>العملية هي أي تغير يحدث على النظام ويحدث تغيير في الضغط أو درجة الحرارة أو الحجم (الإحداثيات الثيرموديناميكية)</p>	<p>Process</p>	
<p>هي العملية التي يكون فيها التغيير تحت درجة حرارة ثابتة</p>	<p>Isothermal process</p>	
<p>هي العملية التي يكون فيها التغيير تحت ضغط ثابت</p>	<p>Isobaric process</p>	
<p>هي العملية التي يكون فيها التغيير تحت حجم ثابت</p>	<p>Isochoric process</p>	
<p>هي العملية التي لا يكون فيها تغيير في كمية الحرارة وتتم في نظام معزول أي لا يوجد انتقال حرارة من أو إلى النظام.</p>	<p>Adiabatic process</p>	
<p>هي العملية التي تكون فيها الإحداثيات الثيرموديناميكية غير متجانسة عند إجراء العملية</p>	<p>Irreversible process</p>	
<p>هي العملية التي تكون فيها الإحداثيات الثيرموديناميكية متجانسة عند إجراء العملية</p>	<p>Reversible process</p>	
<p>الاتصال الحراري يكون بين جسمين إذا كان من الممكن أن يتبادلا الطاقة الحرارية بدون بذل شغل</p>	<p>Thermal Contact</p>	
<p>الاتزان الحراري بين جسمين يحدث إذا كان بينهما اتصال حراري وكذلك يكون صافي التبادل الحار بينهما يساوي صف</p>	<p>Thermal Equilibrium</p>	

بناء على الطريقة التي يتبادل بها النظام الطاقة والمادة مع المحيط
قسمت الأنظمة إلى ثلاث أنواع:

أ - النظام المفتوح (**Open System**) وهو النظام الذي يسمح بتبادل كل
من المادة والطاقة بين النظام والوسط المحيط.

ب - النظام المغلق (**Closed System**) وهو الذي يسمح بتبادل الطاقة
فقط بين النظام والوسط المحيط على صورة حرارة أو شغل.

ج - النظام المعزول (**Isolated System**) وهو الذي لا يسمح بانتقال أي
من الطاقة والمادة بين النظام والوسط المحيط.

يمكن تقسيم الخواص الطبيعية للنظام إلي مجموعتين :

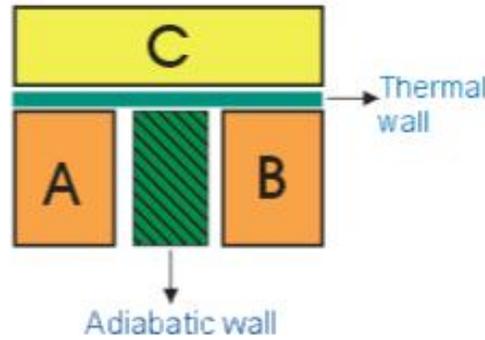
أ - خواص شاملة (**Extensive Properties**) وهي الخواص التي تعتمد
على كمية المادة الموجودة في النظام مثل الكتلة ، الحجم ، السعة
الحرارية ، الطاقة الداخلية ، الانتروبي ، الطاقة الحرة ومساحة السطح
والقيمة الكلية بالنسبة لهذه الخواص تساوي مجموع القيم المنفصلة
لها .

ب - خواص مركزة (**Intensive Properties**) وهي الخواص التي لا
تعتمد على كمية المادة الموجودة في النظام مثل الضغط ، درجة
الحرارة ، الكثافة ، التوتر السطحي ، القوة الدافعة الكهربائية والجهد
الكهربي . كل هذه الخواص مميزة للمادة ولكن لا تعتمد على كميتها .

The zeroth law of thermodynamics القانون الصفري للديناميكا الحرارية

القانون الصفري للديناميكا الحرارية الذي سيتم شرحه لاحقاً. الذي ينص على أنه : إذا تواجد نظامان في حالة اتزان مع نظام ثالث فإن النظامين يكونان في حالة اتزان مع بعضيهما .

Experimentally it was found that when two bodies A and B are each in thermal equilibrium with a third body C then A and B are also in thermal equilibrium.



ومعنى ذلك أنه إذا وجد جسمين معزولين وكلاً منهما في حالة اتزان حراري مع جسم ثالث فإن ذلك يؤدي إلى أن الجسمين أيضا في حالة اتزان حراري مع بعضهما البعض. وسمي بالقانون الصفري للديناميكا الحرارية لأنه من المسلمات البديهية ويعتبر هذا القانون الأساس لفكرة الترمومتر المستخدم لقياس درجات الحرارة.

القانون الأول في التيرموديناميك الكيمياء

القانون الذي يتعامل مع الطاقة هو نفسه قانون حفظ الطاقة

هناك عدد من النصوص المختلفة تعبر جميعها عن نتيجة مهمة جدا وهي حصيلة تجارب لا يمكن حصرها تتعلق بتغيرات الطاقة المرافقة لتغيرات الحالة:

*نص قانون بقاء الطاقة

" الطاقة لا تفنى ولا تستحدث من العدم ولكنها يمكن أن تتحول من صورة إلى أخرى مكافئة لها"
ويمكن صياغة القانون الأول في الديناميكا الحرارية كما يلي:
"الطاقة الكلية لنظام معزول تظل ثابتة ويمكن تحول الطاقة من صورة إلى أخرى"

$$\left. \begin{array}{l} \Delta E \\ \Delta U \end{array} \right\} = dW + dq$$

$$W = P \Delta V$$

حيث W الشغل

ΔE = الفرق في الطاقة الداخلية

q = كمية الحرارة أو الطاقة الحرارية

W = الشغل

وفي الترموديناميك فإن لمجموع طاقة أي نظام مستقلة عن الطاقة الحركية والطاقة الكامنة تدعى بالطاقة الداخلية لذلك النظام (Internal Energy) (ΔU أو ΔE).

أما بالنسبة لاسمات كل من الشغل والحرارة فهذه كالاتي:-

شغل عذوث في النظام على المحيط (-)

شغل المحيط = النظام (+)

انتقال حرارة من النظام إلى المحيط (-)

شغل المحيط = النظام (+)

في العمليات المغرولة (الاديباتية) $0 = q$

$$\therefore \Delta E = dw + 0$$

$$\Delta E = dw$$

في العمليات الايزوكورية (وقت حجم ثابت) $w = p\Delta V = 0$

$$\Delta E = dw + dq$$

$$\Delta E = 0 + dq$$

$$\therefore \Delta E = dq$$

في العمليات الايزوبارية (وقت ضغط ثابت)

$$\Delta E = -dw + dq$$

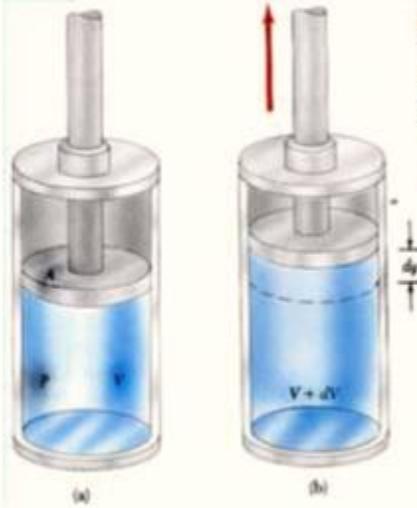
$$dq = \Delta E + dw \implies dq = \Delta E + p\Delta V$$

$$dq = \Delta E + \Delta n RT$$

حيث ان Δn تمثل الفرق في عدد المولات بين نواتج التفاعل والمواد المتفاعلة.

Work in volume change

علمنا في الميكانيكا أن الشغل المبذول على جسم مادي يساوي التغير في الطاقة الحركية للجسم. كما يمكن أن يكون هناك شغل لا يصحبه تغير في الطاقة الحركية أو طاقة الوضع مثل الشغل المبذول على غاز في عملية ضغط عليه أو كما في حالة الشغل المبذول بواسطة بطارية كهربية لشحن مكثف كهربائي. يدرس علم الديناميكا الحرارية هذه الظواهر وفي هذه المحاضرة سنركز على الشغل المبذول على غاز.



لنفترض نظام كما في الشكل له حجم V ، يؤثر النظام بضغط منتظم على المكبس مما يجعله يتحرك مسافة dy ويزداد الحجم بمقدار dV أي أن النظام يتمدد Expand.

القوة المؤثرة على عنصر المساحة dA (المكبس) هي dF

$$dF = P dA$$

حيث أن المساحة dA تحركت مسافة dy فإن الشغل المبذول بواسطة القوة dF هو

$$dF dy = P dA ds$$

$$dW = P dV$$

هذه المعادلة التي تحسب الشغل في حالة تغير الحجم وبالتعويض عن وحدة الضغط ووحدة الحجم نجد أنها وحدة طاقة وهي الجول.

ملاحظات:

عندما يتمدد الغاز (Expand) فإن التغير في الحجم dV يكون موجبا ويكون الشغل المبذول موجب ونقول أن الغاز يبذل شغل على المحيط Work done by the gas.

عندما ينضغط الغاز (Compressed) فإن التغير في الحجم dV يكون سالباً ويكون الشغل سالب ونقول أن شغل بذل على الغاز Work done on the gas.

في عملية تحت حجم ثابت (Isochoric) أي أن $dV=0$ فإن الشغل يساوي صفر.

في عملية تحت ضغط ثابت (Isobaric) فإن الشغل يساوي الضغط في الحجم النهائي ناقص الحجم الابتدائي

$$W = P (V_2 - V_1)$$

في عملية تحت درجة حرارة ثابتة (Isothermal) فإننا سنعوض عن الضغط بالمعادلة العامة للغاز المثالي.

$$PV = nRT \quad \bullet \quad P = nRT/V$$

ويكون الشغل في هذه الحالة:

$$W = nRT \int_{V_1}^{V_2} \frac{dV}{V} \quad W = nRT \ln \frac{V_2}{V_1}$$

المحاضرة الخامسة --- فيزياء ثانية كيمياء

مثال (١): إذا تمدد غاز مثالي عند درجة حرارة (25 C°) من الحجم (2 L) إلى الحجم (5 L) عند ضغط ثابت فاحسب الشغل المنجز عندما يتمدد الغاز:
(أ) ضد الفراغ
(ب) ضد ضغط ثابت مقداره (3 atm)

الحل:

(أ) التمدد ضد الفراغ: يعني أن الضغط المضاد يساوي صفراً:

$$w = -P (V_2 - V_1)$$

$$w = -0 (5 - 2) = 0$$

(ب) التمدد ضد ضغط ثابت مقداره (3 atm)

$$w = -P (V_2 - V_1)$$

$$w = -3 \text{ atm} (5 - 2)L$$

$$w = -9 \text{ L} \cdot \text{atm}$$

ويفضل تحويل وحدات L.atm إلى وحدات الجول حيث (1 L.atm = 101.3 J)

$$1 \text{ L} \cdot \text{atm} = 101.325 \text{ J}$$

$$-9 \text{ L} \cdot \text{atm} = W$$

$$w = -9 \text{ L} \cdot \text{atm} \left(\frac{101.325 \text{ J}}{1 \text{ L} \cdot \text{atm}} \right) = -911.925 \text{ J}$$

مثال (٢): يتمدد غاز مثالي من حجم 15 L إلى 25 L ، وكان الضغط النهائي هو 2 atm ، احسب:
(أ) الشغل بوحدته (L.atm)
(ب) الشغل بوحدته الجول (J)
(ج) ما دلالة إشارة قيمة الشغل

الحل:

لحل هذا المسألة نتبع العلاقة:

المحاضرة الخامسة --- فيزياوية - ثاني كيمياء

$$w = - P \Delta V$$

$$w = - P (V_2 - V_1)$$

(أ) حساب الشغل بوحدة (L.atm)

$$w = - P (V_2 - V_1)$$

$$w = - 2 \text{ atm} (25 \text{ L} - 15 \text{ L})$$

$$w = - 20 \text{ atm L}$$

(ب) حساب الشغل بوحدة الجول (J) : $1 \text{ L.atm} = 101.3 \text{ J}$

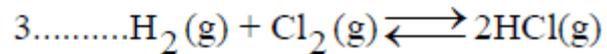
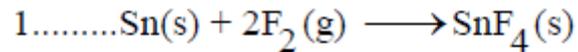
$$w = - P \Delta V$$

$$w = - 2 \text{ atm} \times 10 \text{ L} \times \left(\frac{101.325 \text{ J}}{\text{L. atm}} \right)$$

$$w = - 2026.5 \text{ J}$$

(ج) إشارة قيمة الشغل هنا بالسالب مما يعني أن النظام فقد شغلاً (بذل شغلاً) على المحيط (ضد المحيط).

مثال (٣): حدد من خلال التفاعلات التالية أي من المعادلات بذل فيها النظام شغلاً على المحيط مع التعليل:



الحل :

القاعدة :

(١) عندما يكون عدد المولات الغازية الناتجة (n_p) أكبر من عدد المولات الغازية المتفاعلة (n_R) فإن هذا يعني أن النظام قد زاد حجمه (تمدد) وبالتالي فإن النظام عمل شغلاً على المحيط.

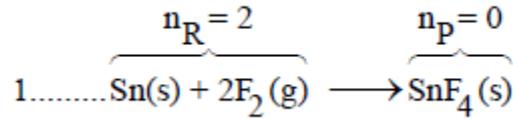
المحاضرة الخامسة --- فيزياوية --- ثاني كيمياء

(٢) عندما يكون عدد المولات الغازية الناتجة (n_p) أصغر من عدد المولات الغازية المتفاعلة (n_R) فإن هذا يعني أن النظام قد قل حجمه (انكمش) وبالتالي فإن المحيط عمل شغلاً على النظام.

(٣) عند تساوي عدد المولات الغازية الناتجة والمتفاعلة فإن التغيير في الحجم يساوي صفراً وبالتالي لا يحدث شغل.

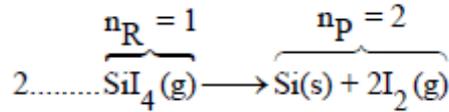
وبتطبيق هذا القواعد على التفاعلات:

التفاعل الأول:



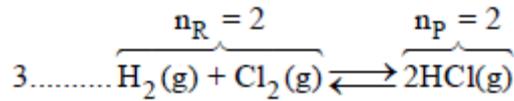
بما أن ($n_p < n_R$) فإن الحجم قل وبالتالي فإن المحيط عمل شغلاً على النظام

التفاعل الثاني:



بما أن ($n_p > n_R$) فإن الحجم قد زاد، وبالتالي فإن النظام يعمل شغلاً على المحيط.

التفاعل الثالث:



بما أن ($n_p = n_R$) فإن الحجم لم يتغير وبالتالي لا يحدث شغل

المحاضرة الخامسة ---فيزياوية ---ثاني كيمياء

-- إذا كان الشغل المبذول عندما ضغط غاز في اسطوانة (J 299) يساوي وخلال هذه العملية انتقلت من الغاز إلى المحيط كمية من الحرارة مقدارها (J 70.3) فأحسب التغير في الطاقة الداخلية للغاز.

الحل:

** بما أن كمية الحرارة تنطلق من النظام إلى المحيط فالحرارة مفقودة وبالتالي إشارتها تكون بالسالب أي (J -70.3 = q)

** وبما أن الغاز ينكمش (يعمل عليه شغل من النظام) فقيمه بالموجب (+ w =)

** بتطبيق القانون الأول في التيرموديناميك:

$$\Delta E = q + w$$

$$\Delta E = (-70.3) + (299) = 228.7 \text{ J}$$

ولأن قيمة الطاقة الداخلية بالموجب، فإن الطاقة الداخلية للغاز تزداد بمقدار (J 228.7)

--- عند درجة حرارة ثابتة، اكتسب غاز كمية حرارة مقدارها (J 30) فتمدد الغاز وبذل شغلاً على المحيط مقدارها (J 130)

(أ) احسب التغير في الطاقة الداخلية للنظام.

(ب) احسب التغير في الطاقة الداخلية للمحيط.

الحل:

(أ) حساب التغير في الطاقة الداخلية للنظام:

نطبق العلاقة:

$$\Delta E = q + w$$

** (q) هي كمية الحرارة، ونظراً لأن النظام اكتسبها فتكون قيمتها بالموجب (J +30 = q)

** (w) الشغل، ونظراً لأن الغاز تمدد وبذل شغلاً على المحيط فإن قيمته (J -130 = w)

** بالتعويض بهذه القيم نحصل على التغير في الطاقة الداخلية للنظام كما يلي:

المحاضرة الخامسة --- فيزياء ثانية كيمياء

$$\Delta E = q + w$$

$$\Delta E = (+ 30) + (- 130 \text{ J})$$

$$\Delta E = - 100 \text{ J}$$

** بما أن قيمة الطاقة الداخلية بالسالب، فإن هذا يعني أن الطاقة الداخلية للنظام قلت بمقدار (100 J)

(ب) حساب التغير في الطاقة الداخلية للمحيط:

** في هذه الحالة فإن إشارات كمية الحرارة والجول هي بعكس ما أعطيت للنظام في الفقرة (أ)

** حيث نطبق العلاقة:

$$\Delta E = q + w$$

** (q) هي كمية الحرارة التي فقدها المحيط (اكتسبها) النظام ، وتكون قيمتها بالسالب (q = -30 J)

** (w) هو الشغل الذي اكتسبه المحيط (بذله النظام)، وبالتالي فإن إشارته تكون موجبة (w = +130 J)

** بالتعويض بهذه القيم نحصل على التغير في الطاقة الداخلية للمحيط كما يلي:

$$\Delta E = q + w$$

$$\Delta E = (- 30 \text{ J}) + (+ 130 \text{ J})$$

$$\Delta E = + 100 \text{ J}$$

** نلاحظ أن قيمة التغير في الطاقة الداخلية للمحيط بالموجب، وبالتالي فإنها زادت بمقدار (100 J) وكلا الإجابتين في الفقرتين (أ) و (ب) تؤيدان قانون حفظ الطاقة، حيث أن النظام فقد (100 J) من طاقته واكتسبها المحيط.

--: احسب كمية الحرارة (q) لنظام يعمل شغلاً على المحيط قدره (20 J) وتتناقص طاقته الداخلية بمقدار (30 J)

الحل:

** بما أن النظام عمل شغلاً على المحيط فإنه قد تمدد حجمه (التغير في حجمه بالموجب) وبالتالي فإن قيمة الشغل بالسالب وفقاً للعلاقة:

$$w = - P\Delta V(+)= -$$

$$w = -20 \text{ J}$$

المحاضرة الخامسة --- فيزيائية - ثاني كيمياء

ويمكن القول أن النظام قد فقد شغلاً وبالتالي فقيمة الشغل بالسالب ($w = -20 \text{ J}$)

** بما أن التغير في الطاقة الداخلية تناقص فبالتالي قيمة التغير في الطاقة الداخلية بالسالب ($\Delta E = -30 \text{ J}$)

** من هنا يمكن التطبيق في القانون التالي لحساب كمية الحرارة:

$$\Delta E = q + w$$

$$q = \Delta E - w$$

$$q = -30 \text{ J} - (-20 \text{ J})$$

$$q = -30 \text{ J} + 20 \text{ J}$$

$$q = -10 \text{ J}$$

** بما أن ($q = -$) فإن هذا يعني أن النظام قد فقد كمية من الحرارة.

فيزياوية -المحاضرة السادسة ---ثاني كيمياء

القانون الثاني في الترموداينمك :

بعض العمليات تحصل بشكل تلقائي وقسم منها بشكل غير تلقائي فمثلاً يبرد الجسم الساخن تلقائياً ولكن لا يسخن الجسم البارد مطلقاً .

الغاز يتمدد من المكان المملوء الى الفارغ ولا يحصل العكس .

التفاعلات الكيميائية تسير نحو التوازن ويحصل العكس كذلك .

وبشكل عام تسير جميع النظم الى حالة التوازن وان عكس هذه العمليات تحتاج الى قوة خارجية اي يجب ان ننجز شغل .

ولاعتبر التغيرات في الطاقة الداخلية او الانتالبي مؤشرات يعول عليها للدلالة على قابلية سير التفاعل اي انها لا تدلنا على موضع الاتزان اي اننا نحتاج الى صيغة او قانون وسنأخذ بالقانون الثاني ليعطينا تفسيراً لذلك وللقانون الثاني صيغتان :

الصيغة الاولى (كلفن) :

((من المستحيل اجراء عملية دورية تؤخذ فيها حرارة من مستودع وتحول الى شغل دون نقل حرارة في الوقت نفسه من مستودع ساخن الى مستودع بارد)) .

وترتبط هذه الصيغة للقانون الثاني بحالات الاتزان اذا ما دركنا انه يمكن الحصول على شغل فقط من النظام عندما لا يكون قد وصل فعلاً الى حالة الاتزان وذلك لانه في حالات الاتزان لا توجد عملية تحدث تلقائياً ولا يوجد ما يمكن تسخيره للحصول على شغل .

الصيغة الثانية (كلازيوس) :

((من المستحيل ان تنتقل حرارة من مستودع بارد الى مستودع ساخن دون ان تحول في نفس الوقت كمية معلومة من شغل الى حرارة)) . ويمكن توضيح ذلك بعمل الثلاجة الكهربائية .

نص القانون الثاني في التيرموديناميك وفقاً لدالة الأنتروبي:

** يرتبط القانون الثاني للديناميكا الحرارية بمفهومنا عن التغيرات في الأنتروبي ويقول إن الكمية الكلية للأنتروبي الكون في ازدياد. ويمكننا تعريف الكون بأنه مؤلف من نظام كيميائي معين تحت الاختبار والجزء الباقي من المحيط الكوني.

** ينص القانون الثاني وفقاً للأنتروبي على:

"كل تغير تلقائي لا بد وأن ترافقه زيادة في الأنتروبي وتبقى ثابتة في حالة التوازن".

أو بعبارة أخرى:

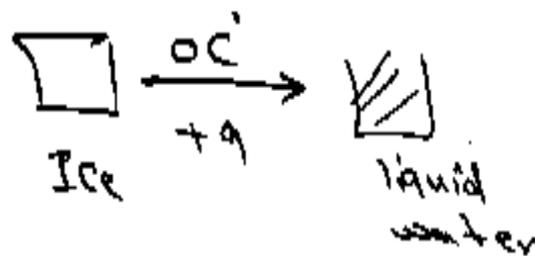
"عندما يتم أي تغير تلقائي في نظام معين تكون هناك زيادة في أنتروبي الكون".

بمعنى أن التغير الكلي في الأنتروبي (ΔS_t) هو الذي يحدد كون العملية تلقائية أم لا.

- الانتروبي وتغير الحالة :-

اننا لتغير في الانتروبي للعملية المتضمنة التغير في الحالة (التغير في الطور)
مثل الانصهار Fusion والتسامي Sublimation والتبخير Vaporation
في كل هذه العمليات يمكن اعطائه بواسطة الحرارة اللازمة لانجاز الانتقال من
حالة الى اخرى متسوية عن درجة حرارة عند حدوث الانتقال .

$$\Delta S = \frac{q}{T}$$



ان شرط ايجاد استخدام هذه العلاقة هو وجود الاثران هائين لظورت
 او الكالتين بها بمعنى اخر ان عملية اقول يجب ان تكون عملية عكسية وبيان
 $\Delta H_{rev, p} = \Delta H$ (عملية تحول الطور عكسية)

عند تعويضها في $\Delta S = \frac{q}{T}$ ينتج $\Delta S = \frac{\Delta H}{T}$

هذه العلاقة مخوبة بثلاث شروط اصل :-

(1) العمليات تغير لطور او الحالة .

(2) تكون العملية عكسية .

(3) كذلك درجة حرارة ثابتة .

(1) $\Delta S_{fuss} = \frac{\Delta H_{fuss}}{T}$

(2) $\Delta S_{sub} = \frac{\Delta H_{sub}}{T}$

(3) $\Delta S_{vap} = \frac{\Delta H_{vap}}{T}$

١- تغير في الإنتروبي مع درجة الحرارة :-

$$S_2 - S_1 = n C \ln \frac{T_2}{T_1}$$

① السعة الحرارية غير المعتمدة على درجة الحرارة :

$$\begin{aligned} \Delta S &= n C \int_{T_1}^{T_2} \frac{dT}{T} \\ &= n C \ln \frac{T_2}{T_1} \end{aligned}$$

② السعة الحرارية معتمدة على درجة الحرارة :

$$C = a + bT + cT^2$$

(c, b, a) قيم هذه الثوابت هي قيم خاصة لكل مادة .

$$\Delta S = n \int_{T_1}^{T_2} \frac{(a + bT + cT^2)}{T} \cdot dT$$

$$\Delta S = n \int \frac{a \cdot dT}{T} + \frac{bT}{T} dT + \frac{cT^2}{T} \cdot dT$$

$$= n \int_{T_1}^{T_2} \frac{a \cdot dT}{T} + n \int_{T_1}^{T_2} \frac{bT \cdot dT}{T} + n \int_{T_1}^{T_2} \frac{cT^2 \cdot dT}{T}$$

$$= na \cdot \ln \frac{T_2}{T_1} + nb(T_2 - T_1) + n \cdot c \left(\frac{T_2^2 - T_1^2}{2} \right)$$

التغير في إنتروبيّة طرفي من الفازات :-

$$\Delta S_{mix} = -R \sum_{i=1}^c x_i \ln x_i$$

$$x_i = \frac{\text{عدد مولات المكون } i}{\text{عدد المولات الكلي}} = \text{الطول المكون } i$$

$$\Delta S = R \ln \frac{v_2}{v_1} = R \ln \frac{P_1}{P_2}$$

لعملية إنتروبيّة (T ثابتة)

$$\Delta S = C_p \ln \frac{T_2}{T_1}$$

لعملية إنتروباريّة (P ثابتة)

$$\Delta S = C_v \ln \frac{T_2}{T_1}$$

لعملية إنتروكليريّة (v ثابتة)

$$C_v \ln \frac{T_2}{T_1} = -R \ln \frac{v_2}{v_1} \quad (\Delta S = 0) \text{ لعملية اديباتيّة عكسيّة}$$

$$C_p \ln \frac{T_2}{T_1} = R \ln \frac{P_2}{P_1}$$

v

التغير في الإنتروبي عند مزيج السوائل الساخنة والباردة :-

$$nC_p \overset{\Delta S_1}{(T_h - T)_{\text{ساخن}}} = nC_p \overset{\Delta S_2}{(T - T_c)_{\text{بارد}}}$$

$T =$ درجة حرارة التوازن

$T_h =$ درجة حرارة المحل الساخن

$T_c =$ درجة حرارة المحل البارد

$$\Delta S_1 = nC_p \ln \frac{T}{T_h} \quad (\text{للساخن})$$

$$\Delta S_2 = nC_p \ln \frac{T}{T_c} \quad (\text{للبارد})$$

$$\Delta S_{\text{mix}} = \Delta S_1 + \Delta S_2$$

^

ينص القانون الثالث للديناميكا الحرارية على أن:

(الأنثروبي لأي مادة نقية متبلورة عند درجة الصفر المطلق (0 K) يساوي صفراً)

وهذا افتراض مبني على أن الجزيئات تكون منتظمة تماماً عند درجة الصفر المطلق وليس لديها أي حركة حرارية.

ويمكن أن يصاغ القانون الثالث للديناميكا الحرارية بأنه :

(لا يمكن خفض درجة الحرارة لأي نظام إلى درجة الصفر المطلق في عدد محدود من الخطوات).

**عندما ترتفع درجة الحرارة عن الصفر المطلق فسوف يختل النظام بسبب الإثارة الحرارية للجسيمات الكلية. ويعرف أنثروبي المادة عند هذه الدرجة بالأنثروبي المطلق (S^0) ويعني ذلك أن الأنثروبي المطلق (S^0) لأي مادة في درجة حرارة أعلى من الصفر المطلق ذات قيمة موجبة بسبب فقدان حالة النظام التي تسود فقط عند الصفر المطلق. إذ أنه كلما ارتفعت درجة الحرارة ازداد معها الأنثروبي المطلق للمادة

قيم الأنتروبي القياسي (S°) لبعض المواد محسوبة على أنها الزيادة الحاصلة في الأنتروبي عندما يسخن مول واحد من المادة بدءاً من حالة متبلورة تماماً عند الصفر المطلق ومروراً بتغيرات عدة مثل الإنصهار والتبخر حتى تصل المادة إلى حالتها القياسية عند درجة حرارة (298 K) وضغط جوي واحد.

Formula	S° (J/mol.K)	Formula	S° (J/mol.K)	Formula	S° (J/mol.K)
H ⁺ (aq)	0	HCN(g)	201.7	H ₂ S(g)	205.6
H ₂ (g)	130.6	CCl ₄ (g)	309.7	F ⁻ (aq)	- 9.6
Na ⁺ (aq)	60.2	CCl ₄ (L)	214.4	F ₂ (g)	207.7
Na(s)	51.4	CH ₃ CHO(g)	266	HF(g)	173.7
NaCl(s)	72.1	C ₂ H ₅ OH(L)	161	Cl ⁻ (aq)	55.1
NaHCO ₃ (s)	102	Si(s)	18.5	Cl ₂ (g)	223.0
Na ₂ CO ₃ (s)	139	SiO ₂ (s)	41.5	HCl(g)	186.8
Ca ²⁺ (aq)	- 55.2	SiF ₄ (g)	285	Br ⁻ (aq)	80.7
Ca(s)	41.6	Pb(s)	64.8	Br ₂ (L)	152.2
CaO(s)	38.2	PbO(s)	66.5	I(aq)	109.4
CaCO ₃ (s)	92.9	PbS(s)	91.3	I ₂ (s)	116.1
C(graphite)	5.7	N ₂ (g)	191.5	Ag ⁺ (aq)	73.9
C(diamond)	2.4	NH ₃ (g)	193	Ag(s)	42.7
CO(g)	197.5	NO ₂ (g)	240.5	AgF(s)	84
CO ₂ (g)	213.7	N ₂ O ₄ (g)	304.3	AgCl(s)	96.1
HCO ₃ ⁻ (aq)	95.0	O ₂ (g)	205.0	AgBr(s)	107.1
CH ₄ (g)	186.1	O ₃ (g)	238.8	AgI(s)	114
C ₂ H ₄ (g)	219.2	OH ⁻ (aq)	- 10.5		
C ₂ H ₆ (g)	229.5	H ₂ O(g)	188.7		
C ₆ H ₆ (L)	172.8	H ₂ O(L)	69.9		
HCHO(g)	219	S ₂ (g)	228.1		
CH ₃ OH(L)	127	S(rhombic)	31.9		
CS ₂ (g)	237.8	S(monoclinic)	32.6		
CS ₂ (L)	151.0	SO ₂ (g)	248.1		

القيم الواردة في الجدول توضح أن:

(١) أنتروبي الغازات بشكل عام أكبر من أنتروبي المواد الصلبة أو السائلة (علل) بسبب أن جزيئات المواد الغازية أقل انتظاماً من جزيئات المواد الصلبة، وطاقتها منتشرة على حجم أكبر أي أن طاقة جزيئات الغاز منتشرة بشكل أكبر من انتشار الطاقة المصاحبة لحركة الجزيئات في المادة الصلبة.

(٢) أنتروبي المواد السائلة تقع بين أنتروبي المواد الغازية والصلبة.

(٣) أنتروبي المواد ذات الجزيئات الكبيرة عادة ما تكون أكبر من أنتروبي المواد صغيرة الجزيئات.

تغير الأنتروبي في التفاعلات الكيميائية Entropy Change in Chemical Reactions

التغير في الأنتروبي القياسي (ΔS°): هو الفرق بين مجموع قيم الأنتروبي القياسي لجميع المواد الناتجة ومجموع قيم الأنتروبي القياسي لجميع المواد المتفاعلة:

$(S^\circ)_P$: الأنتروبي المولي القياسي للمادة الناتجة.
 $(S^\circ)_R$: الأنتروبي المولي القياسي للمادة المتفاعلة.

$$\Delta S^\circ = \sum n_P (S^\circ)_P - \sum n_R (S^\circ)_R$$

كيف يمكن التنبؤ بتلقائية التفاعل من عدمها ؟

* سير التفاعل بشكل تلقائي يعتمد على أكثر من عامل حسب قانون ^{ليميس} ~~جيبس~~ للطاقة الحرة ، ولا يعتمد فقط على التغير في الإنثالبي (ΔH) للتفاعل ، وبناء على قانون ^{ليميس} ~~جيبس~~ فإن النظام يسير بشكل تلقائي عندما تكون الطاقة الحرة (ΔG) للنظام بإشارة سالبة ، ولا يسير بشكل تلقائي إذا كانت إشارتها موجبة ، وتعتمد الطاقة الحرة للنظام على التغير في الإنثالبي (ΔH) والتغير في الإنتروبي (العشوائية) (ΔS) ودرجة الحرارة المطلقة (T) للنظام والعلاقة الرياضية لهذا القانون هي :

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

وللتوضيح :

١- إذا كان التفاعل مصحوباً بانخفاض في الإنثالبي ($\Delta H = -$) (التفاعل طارد للحرارة) ، وزيادة في الإنتروبي ($\Delta S = +$) فإن :

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

وبالتالي تكون قيمة (ΔG) سالبة وهذا يعني أن التفاعل سوف يحدث تلقائياً عند جميع درجات الحرارة .

٢- إذا كان التفاعل مصحوباً بزيادة في الإنثالبي ($\Delta H = +$) (التفاعل ماص للحرارة) ، وإنخفاض في الإنتروبي ($\Delta S = -$) فإن :

$$(\Delta G = \Delta H - T \Delta S) > 0$$

وبالتالي تكون قيمة (ΔG) موجبة وهذا يعني أن التفاعل غير تلقائي عند جميع درجات الحرارة .

٣- إذا كانت قيمة كل من الإنتالبي ($\Delta H = +$) (التفاعل ماص للحرارة) ، الإنتروبي ($\Delta S = +$) فإن قيمة الحرارة تلعب دوراً في تحديد ما إذا كان التفاعل تلقائياً أم لا .
(أ) فإذا كانت درجة الحرارة (T) مرتفعة بشكل يجعل القيمة ($T\Delta S$) أكبر من القيمة (ΔH) فإن :

$$\Delta G < 0$$

أي أن قيمة ($\Delta G = -$) وبالتالي يحدث التفاعل بشكل تلقائي .

(ب) فإذا كانت درجة الحرارة (T) منخفضة بشكل يجعل القيمة ($T\Delta S$) أقل من القيمة (ΔH) فإن :

$$\Delta G > 0$$

أي أن قيمة ($\Delta G = +$) وبالتالي يكون التفاعل غير تلقائي .

=====
٤- إذا كانت قيمة كل من الإنتالبي ($\Delta H = -$) (التفاعل طارد للحرارة) ، الإنتروبي ($\Delta S = -$) فإن قيمة الحرارة تلعب دوراً في تحديد ما إذا كان التفاعل تلقائياً أم لا .
(أ) فإذا كانت درجة الحرارة (T) منخفضة بشكل يجعل القيمة ($T\Delta S$) أقل من القيمة (ΔH) فإن :

$$\Delta G < 0$$

أي أن قيمة ($\Delta G = -$) وبالتالي يحدث التفاعل بشكل تلقائي .

(ب) فإذا كانت درجة الحرارة (T) مرتفعة بشكل يجعل القيمة ($T\Delta S$) أكبر من القيمة (ΔH) فإن :

$$\Delta G > 0$$

أي أن قيمة ($\Delta G = +$) وبالتالي يكون التفاعل غير تلقائي .

لتغير في الطاقة الحرة القياسية Standard Free Energy Change

يمكن حساب التغير في الطاقة الحرة القياسية من العلاقة التالية:

$$\Delta G^{\circ} = \sum n_p (\Delta G_f^{\circ})_p - \sum n_R (\Delta G_f^{\circ})_R$$

ومنه فإن التغير في الطاقة الحرة القياسية لتفاعل ما يساوي مجموع قيم طاقات التكوين الحرة القياسية للمواد الناتجة مطروحاً منه مجموع قيم طاقات التكوين الحرة القياسية للمواد المتفاعلة.

تعريف طاقة التكوين الحرة القياسية ΔG_f°

****** طاقة التكوين الحرة القياسية ΔG_f° لمركب ما: عبارة عن التغير في الطاقة الحرة المصاحب لتكون مول واحد من مركب ما من عناصره الأولية وهي في حالتها القياسية. وتكون طاقة التكوين الحرة القياسية لأي عنصر في حالته القياسية تساوي صفراً.

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

يمكن حساب ΔG° من العلاقة:

اجب تفریقے، انتروی، اقباس، لتفلاک، سالی، ا-



$$\dot{S}(\text{CaCO}_3) = 92.95 / \text{K mol}$$

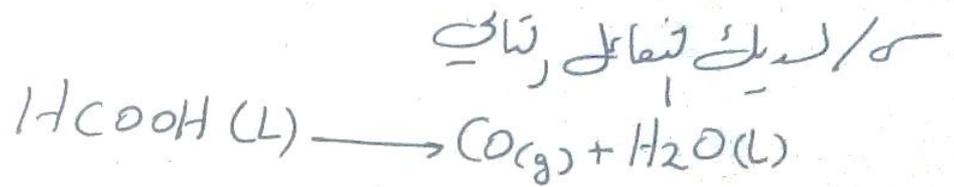
$$\dot{S}(\text{CO}_2) = 213.78 / \text{K mol}$$

$$\dot{S}(\text{CaO}) = 38.28 / \text{K mol}$$

$$\Delta \dot{S} = \sum n_p (\dot{S})_p - \sum n_R (\dot{S})_R$$

$$\Delta \dot{S} = [\dot{S}(\text{CaO}) + \dot{S}(\text{CO}_2)] - [\dot{S}(\text{CaCO}_3)]$$

$$\Delta \dot{S} = 38.2 + 213.7 - 92.9 = 159.5 / \text{K mol}$$



فأذا كانت قيمة ΔH للتفاعل تساوي 15.79 KJ ولتغير في الإنتروبي ΔS تساوي 232.63 J/K اوجد قيمة ΔG عند 25°C وهل التفاعل تلقائي؟

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

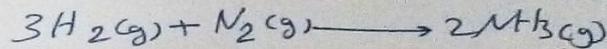
$$\Delta G = 15.79 \times 10^3 \text{ J/mol} - (298 \text{ K} \times 232.63 \text{ J/K})$$

$$\Delta G = -53533.74 \text{ J/mol}$$

$$\Delta G = -53.53 \text{ KJ/mol}$$

حيث أن ΔG بالسالب إذن التفاعل تلقائي

5/ احس طاقة التكوين الحرة القياسية ΔG° لمركب من غاز النشادر
 اذ نعلم ان:



المادة	NH_3	N_2	H_2
$\Delta H_f^\circ / \text{kJ/mol}$	-46.2	0	0
$S^\circ / \text{J/molK}$	192.6	191.5	130.5

المركب ΔS°

$$\Delta S^\circ = \sum n_p S_p^\circ - \sum n_R S_R^\circ$$

$$\Delta S^\circ = 2(192.6) - [3(130.5) + (191.5)]$$

$$\Delta S^\circ = -197.8 \text{ J/K}$$

نفس التعريف لـ ΔH°

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

$$\Delta H^\circ = [2(-46.2)] - [3(0) + (0)]$$

$$= -92.4 \text{ kJ}$$

ΔG°

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

$$\Delta G^\circ = [(-92.4 \times 10^3 \text{ J})] - 298 \times (-197.8 \text{ J/K})$$

$$= -33455.6 \text{ J}$$

$$= -33.46 \text{ kJ/mol}$$

هذه القيمة لا تصح للمركب
 اذ نعلم ان ΔG° للمركب

$$= -16.73 \text{ kJ/mol}$$

العلاقة بين ثابت الاتزان والطاقة الحرة

تكمن أهمية هذا النوع من الحسابات في أن قيمة ΔG° للتفاعل تحدد موقع الإتزان أو بمعنى آخر تحدد عدد مولات التفاعل والنواتج التي تكون موجودة عندما تصل المنظومة الكيميائية لحالة الإتزان. كل هذه الأمور يمكن جمعها كيميا في المعادلة التالية :

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

أو باستعمال اللوغاريتم الشائع (العشري) :

$$\Delta G = \Delta G^\circ + 2.303RT \log Q$$

ويمثل الرمز Q حاصل التفاعل، وهو تعبير فعل الكتلة للتفاعل. وفي حالة الغازات فإن Q تكتب باستعمال الضغوط الجزئية، أما في التفاعلات التي تحدث في المحاليل فتستعمل التركيزات المولارية⁽¹⁾. حيث أن :

$$\Delta G^\circ = (\Delta G_f^\circ)_{\text{Products}} - (\Delta G_f^\circ)_{\text{Reactants}}$$

وعند الإتزان فإن :

$$(\Delta G = 0, Q = K)$$

وبالتالي فإن المعادلة :

$$\Delta G = \Delta G^{\circ} + RT \ln Q$$

$$\Delta G = \Delta G^{\circ} + RT \ln Q$$

$$0 = \Delta G^{\circ} + RT \ln K$$

$$\Delta G^{\circ} = - RT \ln K$$

$$\Delta G^{\circ} = - 2.303 RT \log K$$

ويسمى K بثابت الإتزان التيرموديناميكي وقد يكون معبراً عنه بالتراكيز المولارية فيصبح القانون :

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

وقد يكون معبراً عنه بالضغط الجزئية كما في حالة الغازات :

$$\Delta G^{\circ} = - RT \ln K_p$$

ملخص قيم ثابت التوازن K وفقاً لقيم (ΔG°)

K	$\ln K$	ΔG°	ملاحظات
$K > 1$	+	$\Delta G^\circ < 0$	التفاعل يحدث تلقائياً في الإتجاه المباشر عند الظروف القياسية (تفضل النواتج على المتفاعلات عند الإتزان).
$K = 1$	0	$\Delta G^\circ = 0$	التفاعل في حالة توازن كيميائي عند الظروف القياسية
$K < 1$	-	$\Delta G^\circ > 0$	التفاعل غير تلقائي في الإتجاه المباشر عند الظروف القياسية (تفضل المتفاعلات على النواتج عند الإتزان).

احسب ثابت الإتزان التيرموديناميكي (الديناميكي الحراري) (K_p) للتفاعل :



عند درجة حرارة 25°C ، علماً بأن ($\Delta G^\circ = -140 \text{ kJ}$)

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

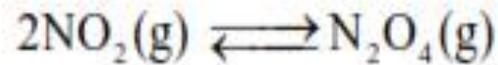
$$\ln K_p = \frac{-\Delta G^\circ}{RT}$$

$$\ln K_p = \frac{-(-140 \times 10^3 \text{ J})}{(8.314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}) \times (298 \text{ K})}$$

$$\ln K_p = 56.5$$

$$K_p = 3 \times 10^{24}$$

عند درجة حرارة $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ وجد أن $K_p = 713$ للتفاعل التالي :



فما هي قيمة (ΔG°) لهذا التفاعل بوحدة الكيلوجول؟

الحل

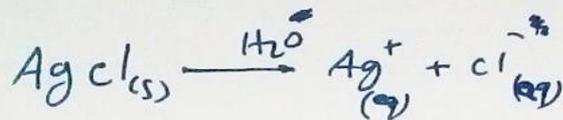
$$\Delta G^{\circ} = -RT \ln K_p$$

$$\Delta G^{\circ} = - (8.314 \text{ J mol}^{-1}\text{K}^{-1}) \times (298\text{K}) \ln (713)$$

$$\Delta G^{\circ} = - 4870 \text{ J}$$

$$\Delta G^{\circ} = - 4.870 \text{ kJ}$$

احسب ΔG° لـ كلوريد الفضة $AgCl$ عند درجة حرارة $25^\circ C$ اذا كانت
 ان ثابت الذوبانية $K_{sp} = 1.6 \times 10^{-10}$ $R = 8.314 \text{ J/K}\cdot\text{mol}$



الذوبان / الماء
 ثابت K_c

$$K_{sp} = [Ag^+] [Cl^-] = 1.6 \times 10^{-10}$$

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

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K_{sp}$$

$$\Delta G^\circ = - (8314) \times 298 \times \ln (1.6 \times 10^{-10})$$

273 + 25

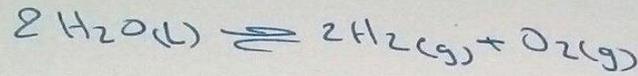
$$\Delta G^\circ = - (55883.7)$$

$$\Delta G^\circ = +55883.7 \text{ J}$$

$$\Delta G^\circ = 55.9 \text{ KJ}$$

وهذا ΔG° يتفق مع حقيقة ان $AgCl$ لا يذوب بسهولة

مستوعباً لتتابع لقيم حرارة الكونديفكسيه ايه ثابتاً عند
 للتفاعل التالي :-



عند درجة حرارة 25°C (أي أن $R = 8.314 \text{ J/K}\cdot\text{mol}$)

$$\Delta G^\circ(\text{H}_2\text{O}) = -237.2 \text{ KJ/mol}$$

① حسب التعريف لطاقة كرهه لفيكسيه للتفاعل

$$\Delta G^\circ = [2 \Delta G_f^\circ(\text{H}_2) + \Delta G_f^\circ(\text{O}_2)] - [2 \Delta G_f^\circ(\text{H}_2\text{O})]$$

$$\Delta G^\circ = [2(0) + (0)] - [2(-237.2)]$$

$$\Delta G^\circ = +474.4 \text{ KJ}$$

وبما انها \oplus التفاعل غير تلقائي -

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

$$474.4 \times 10^3 \text{ J} = -8314 \times 298 \ln K$$

$$\ln K = -191.478$$

$$K = e^{-191.478}$$

$$K = 6.95 \times 10^{-34}$$

انتهت محاضرات الكيمياء الفيزيائية
 دعائي لكم بالنجاح والموفقية

