



الكيمياء الحركية (كيناتيكا التفاعلات) والديناميكا الحرارية

القائم بالتدريس

د. محمد عبد الصبور فهمي

كلية العلوم

قسم الكيمياء

العام الجامعي

2022/2023

بيانات الكتاب

الكلية: التربية بالگردقة

الفرقة: الرابعة

التخصص: عام كيمياء

تاريخ النشر:

عدد الصفحات:

المؤلفون:

أولاً: الكيمياء الحركية

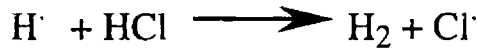
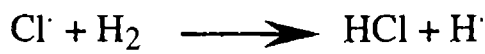
الكيمياء الحركية

مقدمة :

الكيمياء الحركية هي فرع من فروع الكيمياء الفيزيائية يختص بدراسة سرعة التفاعلات الكيميائية وآلياتها. وتختلف الكيمياء الحركية عن الديناميكا الحرارية في أن الأخيرة تختص فقط بدراسة الحالة الابتدائية والنهائية لأي نظام - وتهتم بدراسة علاقات الطاقة بين المواد المتفاعلة والناتج في أي تفاعل كيميائي - وهي لا تختص ببحث الميكانيكية التي يتحول بواسطتها النظام من حالة إلى أخرى ولا بالزمن اللازم لهذا التحول . والحركية الكيميائية مكتملة للديناميكا الحرارية في إعطاء معلومات يستفاد منها في معرفة طريقة وصول النظام إلى حالة اتزان وكذلك الآلية التي يتحول بها النظام من تفاعلات إلى ناتج .

وليست كل التفاعلات الكيميائية مناسبة لدراسة الحركية فمثلاً كثيراً من التفاعلات الأيونية مثل عمليات التعادل بين حامض قوى وقاعدة قوية تكون سريعة جداً وتعرف بالتفاعلات اللحظية Instantaneous Reactions ومن أمثلتها أيضاً تفاعلات الانفجار وبعض التفاعلات الأخرى مثل $N_2 O_4 \rightleftharpoons 2 NO_2$ تتم أيضاً بسرعة كبيرة جداً لدرجة لا يمكن معها تعيين سرعتها أو لابد من اتباع طرق معينة خاصة لتعيينها . وبعض التفاعلات الأخرى بطيئة جداً لدرجة أنه يلزم بعض الشهور أو السنوات لملاحظة أي تغير ملموس عند درجة الحرارة العادية ومن أمثلة هذه التفاعلات اتحاد الهيدروجين والأكسجين ليعطى الماء في غياب أي عامل مساعد . وتقع كل هذه التفاعلات الأخرى التي يمكن قياس سرعتها بسهولة بين هذين النوعين من التفاعلات وتشمل هذه المجموعة تفاعلات غازية كثيرة وتفاعلات في المحاليل تتضمن مواد عضوية وغير عضوية .

ولا يمكن حالياً التنبؤ بسرعة التفاعلات الكيميائية من الوجهة النظرية البحتة إلا في أبسط التفاعلات التي عرفت حتى الآن ولهذا فإنه يجب تعيين سرعة التفاعلات الكيميائية عملياً كل على حدة وغالباً ما تكون التفاعلات الكيميائية معقدة ، ويعتقد أن معظمها يتكون من سلسلة من التفاعلات الأولية البسيطة التي تكون في مجموعها التفاعل العام .. فمثلاً من المعروف أن تكون كلوريد الهيدروجين من الهيدروجين والكلور بالخطوات الأولية الآتية :



وعندما تؤخذ هذه الخطوات في مجموعها لأي تفاعل فإنها تعرف بميكانيكية التفاعل .

سرعة التفاعل :

يعبر عن سرعة أي تفاعل كيميائي بمعلومية تركيز أحد المواد المتفاعلة والناجمة من التفاعل العام وتعرف السرعة بأنها « المعدل الزمني للتغير في تركيز المواد المتفاعلة أو الناجمة » ففي التفاعل : $2 \text{A} + \text{B} \longrightarrow \text{A}_2 \text{B}$ يعبر عن سرعة التفاعل بالمعدل الزمني لاختفاء المادة A ، كما يلي :

$$(1) \dots\dots\dots \frac{-d c_A}{dt} = \dots\dots\dots (A) \text{ المعدل الزمني لاختفاء المادة}$$

حيث c_A تركيز المادة (A) في زمن قدره (t) وتعني الإشارة السالبة أن تركيز A يتناقص مع الزمن ويمكن التعبير عن السرعة أيضاً باختفاء المادة B :

$$(2) \dots\dots\dots \frac{-d c_B}{dt} = \dots\dots\dots (B) \text{ المعدل الزمني لاختفاء المادة}$$

كما يمكن التعبير عن السرعة بمعلومية تكوين الناتج $A_2 B$ بواسطة :

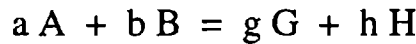
$$(3) \dots\dots\dots + \frac{d c_{A_2 B}}{dt} = \dots\dots\dots (A_2 B) \text{ سرعة تكوين}$$

حيث تعنى الإشارة الموجبة أن تركيز $A_2 B$ يزيد مع الزمن وتستعمل هذه المشتقات لأن سرعة التفاعلات غالباً ما تتغير مع الزمن واستعمال تركيز المادة بدلاً من كميتها في تعريف السرعة يجعلها من الخصائص التي لا تتأثر بحجم النظام (Intensive property) .

ويتضح من المثال السابق أن سرعات التفاعل المعبر عنها بالمعادلات 1, 2, 3 ليست متساوية لأن سرعة اختفاء المادة A هي ضعف سرعة اختفاء المادة B وكذلك ضعف سرعة تكوين الناتج $A_2 B$ ولهذا يمكن التعبير عن سرعة هذا التفاعل بواسطة أحد المشتقات المتكافئة الآتية :

$$(4) \dots\dots\dots - \frac{d c_A}{dt} = - \frac{2 d c_B}{dt} = \frac{2 d c_{A_2 B}}{dt}$$

ولهذا السبب فإنه من المهم أن تحدد المادة التي تؤخذ في الاعتبار عند التعبير عن السرعة التي قد تختلف من مادة إلى أخرى في نفس التفاعل ، وفي الحالة العامة يمكن كتابة المعادلة العامة التالية :



ومن السهل أن نستنتج :

$$(5) \dots\dots \frac{1}{a} \left(- \frac{d c_A}{dt} \right) = \frac{1}{b} \left(- \frac{d c_B}{dt} \right) = \frac{1}{g} \left(\frac{d c_G}{dt} \right) = \frac{1}{h} \left(\frac{d c_H}{dt} \right)$$

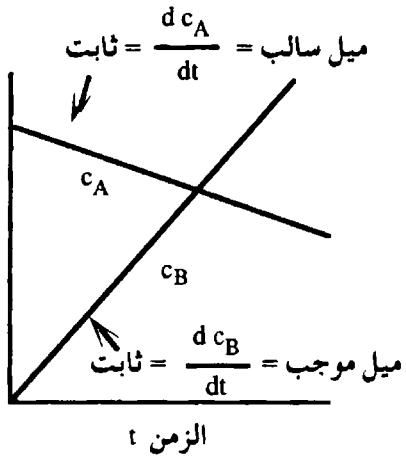
ويستحسن استعمال وحدات التركيز المكافئ بدلاً من التركيز الجزيجرامي في التعبير عن السرعة فإذا كانت x هي عدد المكافئات في اللتر التي تفاعل في الزمن t فإن $\frac{d x}{d t}$ هي التعبير الأنسب .

وبجانِب التغير في التركيز فإن هناك متغيرات أخرى يمكن استعمالها في

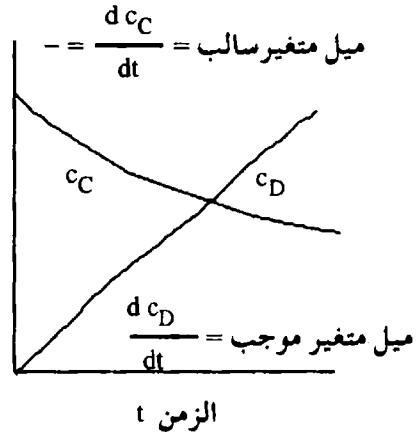
التعبير عن السرعة مثل الضغط في حالة التفاعلات الغازية والدوران الضوئي في حالة التفاعلات التي تتضمن مواداً نشطة ضوئياً وتعتمد هذه المتغيرات دائماً على تركيز المواد المتفاعلة اعتماداً خطياً في العادة ولهذا يمكن أن تعامل كأنها مكافئة للتركيز .

ويمكن تفهم معنى سرعة التفاعل بوضوح أكثر إذا درست بيانياً - نفرض أن العلاقة بين تركيز المواد المتفاعلة والناجحة مع الزمن هي علاقة خطية بالنسبة لتفاعل مثل $A \longrightarrow B$ كما هو مبين بالشكل رقم (١) ويمكن التعبير عن سرعة التفاعل بالمعدل الزمني للتغير في تركيز المادة المتفاعلة أو الناجحة (وتساوى السرعتين $-\frac{d c_A}{dt}$ و $+\frac{d c_B}{dt}$) يميل كل من الخطين A و B على التوالي وبما أن العلاقة خطية فإن الميل يكون ثابتاً ولهذا فإن سرعة التفاعل لا تعتمد على الزمن وحيث إن السرعات ثابتة لهذا التفاعل فإنها لا تعتمد أيضاً على تركيز المواد المتفاعلة والناجحة بالرغم من تغيرهما أثناء التفاعل وكما سنرى فيما بعد يعتبر هذا التفاعل من التفاعلات ذات الرتبة صفر .

وإذا اعتبرنا تفاعلاً آخر : $C \longrightarrow D$ لا تكون فيه العلاقة بين التركيز والزمن علاقة خطية بل في صورة منحنى كما هو مبين في شكل (١ b) ويلاحظ أن ميل المنحنى يتغير باستمرار مع الزمن وبما أن الميل يساوى السرعة فإن الأخيرة تتغير أيضاً مع الزمن ومع تركيز المواد المتفاعلة والناجحة وكما سنرى فيما بعد أن هذه التفاعلات ليست من رتبة الصفر .



(a)



(b)

شكل رقم (١)

العوامل التي تؤثر على سرعة التفاعل :

تعتمد سرعة التفاعلات الكيميائية على عدة عوامل أهمها ما يلي :

١ - **طبيعة المواد المتفاعلة** : تتغير السرعة من تفاعل إلى آخر تبعاً للحالة الطبيعية للمواد المتفاعلة (غاز - سائل - صلب) ونوعها (أيون - جزئي متعادل - شق حر) وأيضاً تبعاً لتركيبها الكيميائي .

٢ - **درجة الحرارة** : تزداد سرعة التفاعل في معظم الأحيان بزيادة درجة الحرارة وقد وجد أنه في حالات كثيرة تتضاعف سرعة التفاعل مرتين أو ثلاث مرات لكل زيادة في درجة الحرارة قدرها ١٠ ° م .

٣ - **التركيز** : في معظم الحالات تكون سرعة التفاعل الكيميائي دالة لتركيز بعض أو كل المواد المشتركة في التفاعل (مواد متفاعلة وناجحة) ولكن في العادة المواد المتفاعلة فقط . والزيادة في تركيز المواد المتفاعلة عموماً تزيد من سرعة التفاعل ويجب أن نضع في الاعتبار أن سرعة أى تفاعل لا تظل ثابتة طوال سير التفاعل ولكنها تكون أعلى ما يمكن في البداية ثم تقل تدريجياً مع الزمن كلما استهلكت المواد المتفاعلة ومن الوجهة النظرية تحتاج سرعة التفاعل

إلى وقت لا نهائى لكى تصل إلى الصفر . وعملياً فإن السرعة تصبح أقل ما يمكن بعد فترة معينة عندها يصبح من المستحيل قياس سرعة التفاعل .

٤ - الضغط والحجم : عند دراسة التفاعلات الغازية نجد أنه من الممكن تثبيت حجم النظام أو ضغطه ، وأبسط طريقة هى تثبيت النظام الغازى فى الوعاء الحاوى له ثم ندرس الزيادة فى الضغط مع الزمن وهى غالباً ما تكون دالة مباشرة للتغير فى التركيز مع الزمن . وفى التفاعلات التى تتم فى الأنظمة السائلة والصلبة يسهل التحكم فى الضغط .

٥ - العوامل المساعدة : يتأثر عدد كبير من التفاعلات بوجود كميات صغيرة جداً من مواد لها القدرة على إسراع أو إبطاء سرعة هذه التفاعلات . وتسمى هذه المواد بالعوامل المساعدة وتعرف التفاعلات التى تتأثر بها بالتفاعلات المحفزة (Gatalyzed Reactions) ويطلق على هذه الظاهرة اسم الحفز . Catalysis

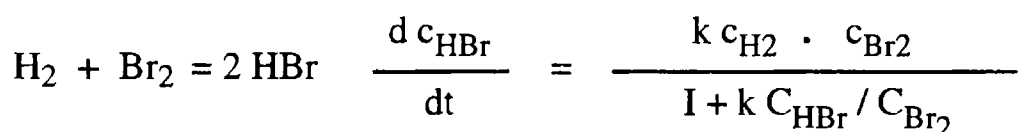
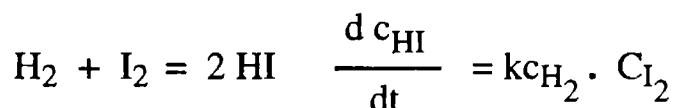
ويعرف العامل الحافز بأنه المادة التى تستعمل أثناء تفاعل كيميائياً ولكنها تسترد فى نهاية التفاعل دون أن تتأثر كيميائياً . أى أن العامل المساعد يتدخل فى التفاعل فى أحد مراحلها المتوسطة فقط ولكنه يسترد فى النهاية كما كان . وإذا سبب العامل المساعد زيادة فى سرعة التفاعل فإنه يسمى عامل مساعد موجب وإذا سبب نقصاً فى السرعة فيعرف بالعامل المساعد السالب .

٦ - وسط التفاعل : يكون للوسط الذى يتم فيه التفاعل فى حالة التفاعلات السائلة تأثيراً كبيراً على السرعة وقد وجد أن تغيير المذيب يمكن أن يغير من سرعة التفاعل السائل إلى عدة أضعافها ومن الأمثلة المشهورة لهذه الحالة تفاعل يوديد الإيثيل مع ثلاثى ميثيل أمين لتكوين ملح أمونيوم رباعى . وجد أن سرعة التفاعل تزداد إلى 1000 ضعف إذا تغير المذيب من الهيكسان الحلقي إلى النيتروبنزين عند نفس الظروف .

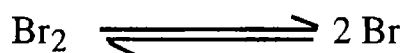
٧ - **السطح** : يطلق اصطلاح التفاعلات المتجانسة على كل التفاعلات التي تتم في حالة طبيعية واحدة (غازية أو سائلة) وهي عموماً حالة معظم التفاعلات البسيطة التي تتم في المحاليل - أما التفاعلات التي تتم فقط على سطح الانفصال بين حالتين مختلفتين فتسمى بالتفاعلات غير المتجانسة .

قانون السرعة : (Rate Expression)

تسمى العلاقة الأساسية بين السرعة والتركيز بقانون السرعة أو بالمعادلة الحركية وعموماً لا يمكن التنبؤ بقانون السرعة لأي تفاعل بمجرد معرفة المعادلة الكيميائية الموزونة فمثلاً بالرغم من أن التفاعل بين الهيدروجين وكل من اليود أو البروم يتبع نفس المعادلات الكيميائية إلا أن قانون السرعة يختلف اختلافاً تاماً في الحالتين :



ويفسر هذا الاختلاف في معادلة السرعة بالاختلاف في ميكانيكية كل من التفاعلين - ففي حالة الهيدروجين واليود يتم التفاعل عن طريق صدمات ثنائية بين جزيء واحد من كل منهما أما في حالة الهيدروجين والبروم فإن التفاعل يتم بصورة معقدة تتضمن أولاً تفكك جزيئات البروم إلى ذرات يتبعها تفاعل بين هذه الذرات وبين الجزيئات كما يلي :



ويتضح من الأمثلة السابقة أنه لا يمكن التنبؤ بميكانيكية التفاعل اعتماداً على التفاعل الكلي فقط .

الطرق العملية لقياس سرعة التفاعل :

يمكن تعيين سرعة التفاعل بدراسة التركيز كدالة للزمن ويتم هذا عند درجة حرارة ثابتة حيث يحضر مخلوط التفاعل بتركيزات ابتدائية معينة ويوضع في حمام ذي درجة حرارة ثابتة وتقاس الزيادة في تركيز المواد الناتجة أو النقص في تركيز المواد المتفاعلة مع الزمن باستعمال طريقة مناسبة ومن هذه النتائج يمكن استنتاج السلوك الحركي للتفاعل وكذلك قانون السرعة . ويمكن دراسة اعتماد السرعة على درجة الحرارة بإعادة العملية عدة مرات عند درجات حرارة مختلفة .

وهناك طريقتان لتعيين تركيز مادة متفاعلة أو ناتجة وهما الطريقة الكيميائية والطريقة الطبيعية :

الطريقة الكيميائية : وتتضمن التعيين المباشر لتركيز أحد المواد

المتفاعلة أو الناتجة باستعمال التحليل الحجمي أو الوزني وتفضل الأولى لسرعتها فتؤخذ عينات من التفاعل عند فترات زمنية معينة ثم يوقف التفاعل في هذه العينات وتحلل لتعيين التركيز . وإيقاف التفاعل أو إبطاء سرعته إلى أدنى حد ممكن في العينات المأخوذة عامل هام جداً في دراسة السرعة . ويتم هذا بواسطة عمل تغير مفاجئ مثل خفض درجة الحرارة بتبريد العينة تبريداً سريعاً أو إزالة العامل المساعد أو إضافة مانع لحدوث التفاعل أو انتزاع مادة متفاعلة . فإذا كانت المادة المراد تعيين تركيزها قاعدية يمكن معايرتها بواسطة حامض قياسي وإذا كانت - المادة - كلوريد متأين يمكن معايرتها بمحلول نترات فضة قياسي وهكذا .

ومن مزايا الطريقة الكيميائية للتحليل أنها تعطي القيمة المطلقة للتركيز ولكنها ليست أحسن الطرق للحصول على نتائج دقيقة لأنها تخلط بمخلوط التفاعل وكذلك لأنها تستغرق وقتاً معيناً في عملية إيقاف التفاعل في العينة .

الطريقة الطبيعية : وتعتبر هذه الطرق كلما أمكن تطبيقها أكثر ملائمة من الطريقة الكيميائية لأنها تتجنب عيوب الطريقة الكيميائية . وفي الطريقة الطبيعية يدرس التفاعل باستعمال خاصية طبيعية معينة تتغير مع الزمن ويمكن بواسطتها حساب درجة التركيز .

فمثلاً في التفاعلات الغازية المصحوبة بتغير في الحجم فإن أنسب خاصية يمكن دراستها هي التغير في الضغط عند ثبوت الحجم أو التغير في الحجم عند ثبوت الضغط وتستعمل الطريقة الأخيرة أحياناً في بعض الأنظمة السائلة المصحوبة بزيادة في الحجم . وأيضاً إذا كانت المواد المتفاعلة أو الناتجة لها القدرة على أن تدير مستوى الضوء المستقطب أى إذا كانت المواد نشطة ضوئياً فإن التغير في التركيز مع الزمن يمكن أن يدرس بقياس مدى التغير في درجة النشاط الضوئي للمخلوط المتفاعل ومن الطرق الطبيعية الأخرى التي يمكن استعمالها التوصيل الكهربائي ، معامل الانكسار ، التصاعد الغازي ، التحليل الطبقي ، التحليل اللوني ، اللزوجة ، التشتت الضوئي ، الرسم القطبي ، الحساسية المغناطيسية ، الطيف الكتلي ، ثابت العزل .

وتمتاز الطريقة الطبيعية للتحليل بأنها سريعة بحيث يمكن بواسطتها تسجيل عدة قراءات عملية في وقت محدود . وتؤخذ هذه القياسات عادة في نفس الوعاء الحاوي للتفاعل بدون أخذ عينات وهكذا يمكن تجنب الخطأ في قياس هذه العينات .

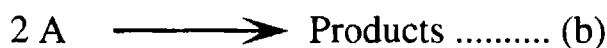
ومن عيوب هذه الطريقة أنها لا تعطى قيماً مباشرة للتركيز المطلق كما أن الأخطاء الناتجة من التفاعلات الجانبية المصاحبة للتفاعل الأساسي تظهر بوضوح في هذه الطريقة .

رتبة وجزيئية التفاعلات : Order and Molecularity of Reactions

١ - رتبة التفاعل : يعبر عن التغير فى سرعة التفاعل مع التغير فى تركيز المواد المتفاعلة بواسطة قانون فعل الكتلة . وينص هذا القانون على أنه « تتناسب سرعة التفاعل فى أى لحظة مع تركيز المواد المتفاعلة مرفوعاً إلى أس يساوى عدد جزيئات كل مادة داخلية فى التفاعل فمثلاً بالنسبة للتفاعل :



تتناسب سرعة التفاعل مع C_A ، وبالنسبة للتفاعلات :



تتناسب سرعة التفاعل مع $C_A^2 \cdot C_B$ ، $C_A \cdot C_B$ على التوالى .

وكذلك بالنسبة للتفاعلات :



تتناسب السرعة مع $C_A^2 \cdot C_B$ ، $C_A \cdot C_B^2$ على التوالى .

ويتضح مما سبق أن السرعة تختلف باختلاف نوع التفاعل وعدد الجزيئات الداخلة فيه عند ثبوت درجة الحرارة . وللتمييز بين هذه التفاعلات يستعمل الاصطلاح المعروف برتبة التفاعل وتعرف رتبة التفاعل الكيميائى أنها « مجموع الأسس التى ترفع إليها تركيزات المواد المتفاعلة فى معادلة السرعة » أو « عدد الجزيئات أو الذرات التى تعتمد على تركيزها سرعة التفاعل » . فإذا كانت معادلة السرعة كالتالى :

$$- \frac{dc}{dt} = K C_1^{n_1} C_2^{n_2} C_3^{n_3}$$

حيث k هي ثابت فإن رتبة التفاعل بالنسبة للمكونات المنفردة هي :

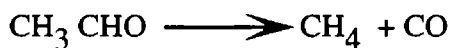
n_3, n_2, n_1 إلخ ورتبة التفاعل الكلية هي :

$$n = n_1 + n_2 + n_3 + \dots$$

وعلى هذا فإن التفاعل (a) يسمى تفاعلاً من الرتبة الأولى والتفاعلات (b) و(c) من الرتبة الثنائية والتفاعلات (d) و (e) من الرتبة الثالثة .

٢ - جزيئية التفاعل : تعرف جزيئية التفاعل بأنها « عدد الجزيئات

الداخلة في الخطوة المؤدية للتفاعل » . ويلاحظ في الأمثلة من (a) إلى (e) أن رتبة التفاعل تتشابه مع جزيئية التفاعل - فالتفاعل الأول عبارة عن تفاعل من الرتبة الأولى وأحادى الجزيئية والتفاعلات الثانى والثالث عبارة عن تفاعلين من الرتبة الثانية وثنائى الجزيئية - أما التفاعلات الخامس والسادس فهى تفاعلات من الرتبة الثالثة وثلثية الجزيئية . وبالرغم من أن هذا التشابه يلاحظ في التفاعلات الكثيرة إلا أنه ليس قاعدة عامة . فمثلاً بالنسبة للتفاعلات الآتية :



نتوقع أن يكون التفاعل الأول من الرتبة الأولى والثانى من الرتبة الثالثة . ولكن حقيقة وجد أن التفاعلين هما من الرتبة الثانية . وبما أن رتبة التفاعل يمكن أن تختلف عن جزيئته فإنه يجب التمييز بينهما وعلى هذا فإن التفاعلات تسمى أحادية الجزيئية أو ثنائية الجزيئية إلخ . إذا كانت عدد الجزيئات الداخلة في التفاعل هي جزيء واحد أو اثنين . . . إلخ على التوالى . أما رتبة التفاعل فتطلق على العلاقة بين سرعة التفاعل وتركيز المواد المتفاعلة .

أمثلة :

١ - تحلل الفوسجين :

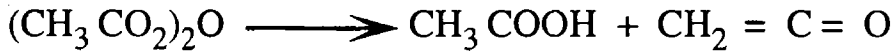


ويعبر عن السرعة بالمعادلة :

$$\frac{d x}{d t} \quad \text{Rate} = \quad = - k C_{\text{COCl}_2}$$

تناسب سرعة التفاعل مع تركيز الفوسجين مرفوع إلى أس واحد ولهذا فهو تفاعل من الرتبة الأولى وكذلك أحادي الجزيئية لأنه يتضمن جزيء واحد فقط .

٢ - التحليل الحراري لأندريد الخليك :



ومعادلة السرعة هي :

$$\text{Rate} = - k C_{(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2\text{O}}$$

وهذا التفاعل من الرتبة الأولى وأحادي الجزيئية .

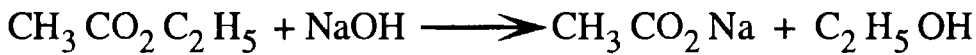
٣ - تحلل خامس أكسيد النيتروجين :



$$\text{Rate} = - k C_{\text{N}_2\text{O}_5}$$

وهذا التفاعل من الرتبة الأولى وأحادي الجزيئية .

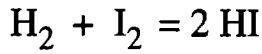
٤ - التميؤ القاعدي لأي استر كحولات الإيثيل مثلاً :



$$\text{Rate} = - k C_{\text{aster}} \cdot C_{\text{NaOH}}$$

وهذا التفاعل من الرتبة الثانية وثنائي الجزيئية .

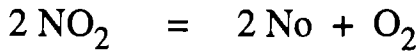
٥ - التفاعل بين اليود والأيدروجين :



$$\text{Rate} = -k C_{\text{H}_2} \cdot C_{\text{I}_2}$$

وهذا التفاعل من الدرجة الثانية وثنائي الجزيئية .

٦ - تحلل فوق أكسيد النتروجين :



$$\text{Rate} = -k C_{\text{NO}_2}^2$$

والتفاعل من الرتبة الثانية وثنائي الجزيئية .

٧ - أكسدة أكسيد النيتريك : (عكس التفاعل السابق)



$$\text{Rate} = -k C_{\text{NO}}^2 \cdot C_{\text{O}_2}$$

والتفاعل من الرتبة الثالثة وثلثي الجزيئية .

٨ - التفاعل بين أكسيد النيتريك والبروم :

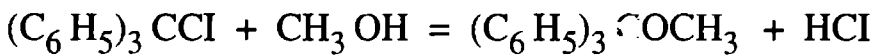


$$\text{Rate} = -k C_{\text{NO}}^2 \cdot C_{\text{Br}}$$

والتفاعل من الرتبة الثالثة وثلثي الجزيئية .

٩ - وكما ذكر من قبل فإنه لا يشترط أن تتساوى رتبة التفاعل والجزيئية .

ومن أمثلة ذلك تفاعل كلوريد البنزويل مع الميثانول :



وجد أن التفاعل من الرتبة الثالثة (رتبة ثانية بالنسبة لكلوريد البنزويل

ورتبة أولى بالنسبة للميثانول) ومعادلة السرعة كالتالي :

$$\text{Rate} = -k C_{(\text{C}_6\text{H}_5)_3 \cdot \text{CCl}} \cdot C_{\text{CH}_3 \text{OH}}^2$$

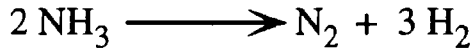
١٠- تحلل هيبوكلوريت البوتاسيوم :



والتفاعل من الرتبة الثانية وثلاثى الجزيئية .

$$\text{Rate} = -k C_{\text{KClO}}^2$$

١١- تحلل غاز الأمونيا فى وجود عامل مساعد (موليبدنيوم ساخن) :

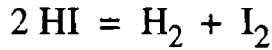


التفاعل ثنائى الجزيئية ولكنه من الرتبة صفر وهذا سيوضح بالتفصيل فيما

بعد .

$$\text{Rate} = -k C_{\text{NH}_3}^2 = -k$$

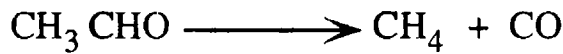
١٢- تنطبق الحالة السابقة على التفاعل :



الذى يتم على سطح الذهب كعامل مساعد .

١٣- يمكن أن تكون رتبة التفاعل كسراً مثل التحلل الحرارى للإستالدهيد

فى الحالة الغازية عند درجة ٤٥٠ ° م تحت ظروف معينة :

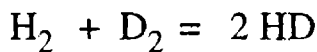


تفاعل أحادى الجزيئية ولكنه ليس من الرتبة صفر ووجد أن رتبة تساوى

: ٢ / ٣

$$\text{Rate} = -k C_{\text{CH}_3 \text{OHO}}^{3/2}$$

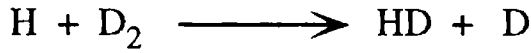
١٤- التفاعل بين الهيدروجين والديوتيريوم (الهيدروجين الثقيل) :



الذى يتم بميكانيكية الهيدروجين الذرى وتساوى الرتبة ٢ / ٣ :

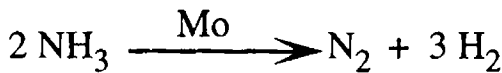
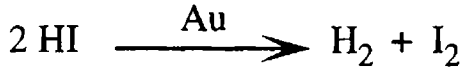
$$\text{Rate} = -k C_{\text{H}_2}^{1/2} C_{\text{D}_2}$$

أى أن التفاعل الكيميائى يكون كالاتى :



تفاعلات الرتبة صفر Zero - Order Reactions :

هى التفاعلات التى لا تعتمد فيها السرعة على تركيز المواد المتفاعلة ومن أمثلتها تحلل يوديد الهيدروجين والأمونيا على سطح كل من الذهب والموليبدنيوم على التوالى .



وعند الضغوط العالية للمواد المتفاعلة فإن سطح المعدن المستعمل كعامل مساعد والذى يحدث عليه التفاعل يتغطى تماماً بالجزيئات المتفاعلة . وعلى هذا فإن الزيادة فى ضغط (تركيز) الغاز لن يكون له أى تأثير على كمية المادة المتفاعلة على السطح أى أن تركيز المادة المتفاعلة لن يؤثر على السرعة ويصبح التفاعل من الرتبة صفر . وبالنسبة لمادة متفاعلة A مثلاً تكون معادلة التفاعل :

$$- \frac{d c_A}{d t} = k C = k \quad (1)$$

حيث k هى ثابت السرعة للتفاعل ويجب ملاحظة أن سرعة التفاعل تظل ثابتة مع الزمن .

وأيضاً إذا كان تركيز المادة المتفاعلة كبيراً جداً لدرجة أن سير التفاعل لا يؤثر على تركيزها أى يستهلك منها كمية صغيرة جداً فإن التفاعل يكون من الرتبة صفر ففى هذه الحالة يمكن اعتبار أن تركيز المادة المتفاعلة يظل ثابتاً بينما يزداد تركيز المادة الناتجة ويعبر عن سرعة تكون الناتج بمعادلة السرعة الآتية :

$$\frac{d x}{d t} = k \quad \text{.....} \quad (2)$$

وبإجراء التكامل للمعادلة (2) نجد أن :

$$X = k t + \Theta \quad \text{.....} \quad (3)$$

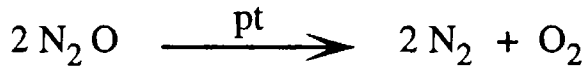
حيث Θ هي ثابت التكامل وبإجراء التكامل لنفس المعادلة بين الحدود .

$x = 0$ عند زمن $t = 0$ ، $x = \dots$ عند زمن مقداره t نحصل على :

$$X = k t \quad \text{.....} \quad (4)$$

أى أنه فى تفاعلات الرتبة صفر يزداد تركيز الناتج مع الزمن ويجب ملاحظة أن وحدات ثابت السرعة k بالنسبة للتفاعلات من الرتبة صفر هي تركيز / زمن أى تساوى جزيجرام / لتر ثانية .

ومن أمثلة هذه التفاعلات تحلل أكسيد النيتروز على سطح البلاتين الساخن :



وكذلك الاتحاد الكيميائى الضوئى بين الهيدروجين والكلور فى وسط مائى .



وهى تفاعل ثنائى الجزيئية ولكنه من رتبة الصفر لأن الماء يكون مشبعاً بالغازات المتفاعلة .

تفاعلات الرتبة الأولى First - Order Reactions :

وهى التفاعلات التى تعتمد فيها السرعة على تركيز مادة متفاعلة واحدة فقط ويمثل التفاعل بالمعادلة العامة التالية :



حيث تتناسب سرعة التفاعل مع تركيز المادة A مرفوعاً إلى أس واحد وتكتب المعادلة الرياضية التي تمثل معدل اختفاء المادة A مع الزمن كالآتي :

$$- \frac{d c_A}{dt} = k c_A \dots\dots\dots (9)$$

حيث ثابت السرعة للتفاعل من الرتبة الأولى وهو يساوى سرعة التفاعل عندما يكون التركيز مساوياً للوحدة وحيث إن قيم كل من $\frac{d c_A}{dt}$ ، c_A لها وحدات تركيز / زمن ، تركيز على التوالي فإن $k - (dc_A / dt) / c_A$ فإن تكون وحداتها عبارة عن مقلوب الزمن . أى (زمن)^{-١} . وعلى هذا فإنه بالنسبة لتفاعلات الرتبة الأولى تكون k ثابت مميز للتفاعل ولا تعتمد على وحدات التركيز المستعملة .

وللحصول على تعبير يربط العلاقة بين تركيز المادة المتفاعلة والزمن يجب إجراء التكامل للمعادلة (9) والذي يتم بضرب الطرفين فى dt / c_A .

$$\int \frac{d c_A}{c_A} = -k \int dt \dots\dots\dots (10)$$

وتسمى هذه العملية بفصل المتغيرات لأن كلاً من طرفي المعادلة (10) يحتوى على دوال لمتغير واحد وبإجراء التكامل :

$$\ln c_A = -k t + \Theta \dots\dots\dots (11)$$

حيث Θ هي ثابت التكامل وباستعمال اللوغاريتمات للأساس (١٠) نحصل على :

$$\log c_A = - \frac{k t}{2.303} + \frac{\Theta}{2.303} \dots\dots (12)$$

وتعطى المعادلة (12) تركيز المادة عند زمن معين t ويمكن استبعاد ثابت التكامل إذا أجرينا التكامل بين الحدود c_{A1} عند زمن t_1 ، c_{A2} عند زمن t_2 أى أن تركيز A عند t_1 يكون c_{A1} وعند t_2 يكون c_{A2} ويعطى هذا التكامل المعادلة الآتية :

$$\left[\ln c_A \right]_{c_{A1}}^{c_{A2}} = -k \left[t \right]_{t_1}^{t_2}$$

$$\ln c_{A_2} - \ln c_{A_1} = k (t_2 - t_1)$$

$$\ln \frac{c_{A_2}}{c_{A_1}} = k (t_2 - t_1) \dots\dots\dots (13)$$

ويمكن تمثيل التركيز c_{A_1} عند زمن t_1 بالتركيز الابتدائي c_{A_0} عند زمن t = صفر وكذلك التركيز c_{A_2} بالقيمة C_A المتبقية عند زمن $t_2 = t$ ، وتصبح المعادلة (13) كالآتي :

$$\ln \frac{c_{A_0}}{c_A} = kt \dots\dots\dots (14 - a)$$

$$\log \frac{c_{A_0}}{c_A} = \frac{k}{2.303} t \dots\dots\dots (14)$$

$$\log \frac{c_{A_2}}{c_{A_1}} = \frac{k}{2.303} t$$

$$\log C_A = - \frac{k}{2.303} t + \log C_{A_0} \dots\dots\dots (14 - b)$$

ويمكن التعبير عن قانون السرعة بطريقة أخرى كالآتي :
إذا كانت a هي التركيز الابتدائي للمادة A ، X تركيز المادة المستهلكة عند زمن t فإن $(a - x)$ تمثل تركيز المادة A عند زمن t وبالتعويض في المعادلة (9) نحصل على :

$$- \frac{d(a - x)}{dt} = k(a - x) \dots\dots\dots (15)$$

$$- \frac{da}{dt} - (- \frac{dx}{dt}) = \frac{dx}{dt} \dots\dots\dots (16)$$

وذلك لأن $\frac{da}{dt}$ تساوى صفراً حيث إن a ثابت ومن المعادلات (15)، (16) .

$$\frac{dx}{dt} = k(a - x) \dots\dots\dots (17)$$

وفي المعادلة (17) يلاحظ أن $\frac{dx}{dt}$ كمية موجبة لأن X تزداد مع الزمن . ويفصل المتغيرات ثم إجراء التكامل للمعادلة (17) بين الحدود $X = 0$ عند زمن $t = 0$ ، $X = X$ ، عند زمن t .

$$\int_0^x \frac{dx}{a-x} = -k \int_0^t dt$$

$$\left[-\ln(a-x) \right]_0^t = \left[kt \right]_0^t$$

$$\ln \frac{a}{a-x} = kt \quad \dots\dots (18-a)$$

$$\log \frac{a}{a-x} = \frac{k}{2.303} t \quad \dots\dots (18)$$

$$\log \frac{a-x}{a} = -\frac{k}{2.303} t$$

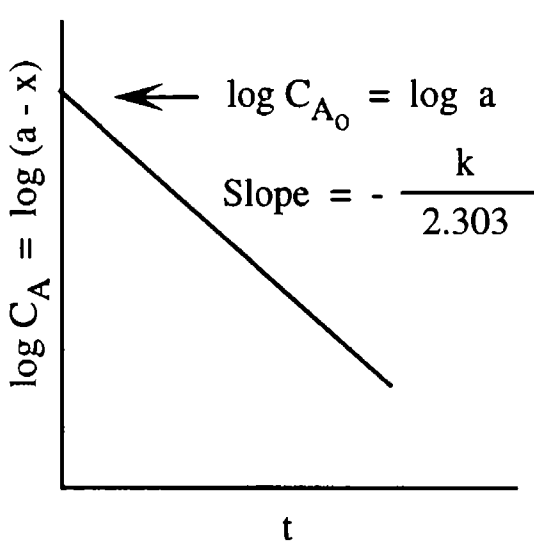
$$\log(a-x) = \frac{-k}{2.303} t + \log a \quad \dots\dots (18-b)$$

والمعادلات (18-a), (18), (18-b) تمثل كل منها المعادلة الحركية للتفاعل من الرتبة الأولى ويلاحظ أن المعادلات (18-a), (18-b) مطابقة تماماً للمعادلات (14-b), (14-a) على التوالي حيث إن $a = c_{A_0}$, $(a-x) = c_A$.

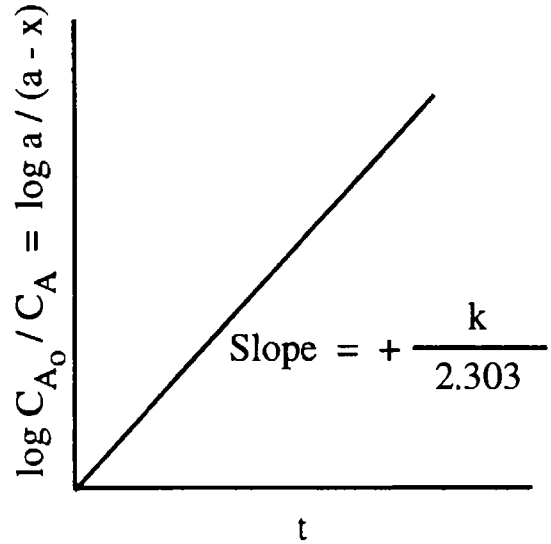
ويتضح من المعادلات (14-b), (18-a) أن العلاقة البيانية بين $\log c_A$ أو $\log(a-x)$ والزمن تعطى خطاً مستقيماً له ميل سالب يساوي $-\frac{k}{2.303}$ أى أن k يمكن الحصول عليها من المعادلة:

$$k = -2.303 \times \text{Slope} \quad \dots\dots (19)$$

ويعطى تقاطع هذا الخط مع المحور العادى (عند $t = 0$) التركيز الأولى للمادة A أى c_{A_0} أو a كما هو مبين فى الشكل رقم (2) أى أنه للتعين إذا كان التفاعل من الرتبة الأولى أم لا ترسم العلاقة بين $\log c_A$ والزمن فإذا نتج خط مستقيم يمكن أن يكون التفاعل من الرتبة الأولى.



شكل (٢)



شكل (٣)

ويستنتج من المعادلات (14) ، (18) أن رسم العلاقة بين $\log \frac{C_{A_0}}{C_A}$ أو $\log \frac{a}{(a-x)}$ مع الزمن يعطى خطاً مستقيماً له ميل موجب يمر بنقطة الأصل . ويساوى هذا الميل $k / 2.303$ كما يتضح فى الشكل رقم (٣) .

فترة نصف العمر ، Half Life Period

تعرف فترة نصف العمر لأى تفاعل بأنها « الزمن اللازم لكى ينخفض تركيز المادة المتفاعلة إلى نصف قيمته الأولية » أو « الزمن اللازم لإتمام نصف التفاعل » أى عندما تصبح $x = a/2$ وبالتالي عندما تصبح القيمة المتبقية $(a - x)$ تساوى $a/2$.

وبالتعويض عن x بالقيمة $a/2$ وعن t بالقيمة $t_{1/2}$ فى المعادلة (18) نحصل

$$\begin{aligned} t_{1/2} &= \frac{I}{k} \ln \frac{a}{a - a/2} && \text{على :} \\ &= \frac{I}{k} \ln 2 \frac{2.303}{k} \log 2 \\ &= \frac{2.303}{k} x \quad 0.3010 \\ t_{1/2} &= 0.693 / k && (20) \end{aligned}$$

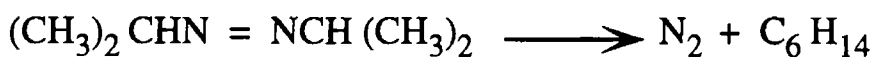
ومن الواضح أن هذا التعبير لا يحتوى على a أى أن فترة نصف العمر لأى تفاعل من الدرجة الأولى لا تعتمد على التركيز الأولى وبتعبير آخر فإن التفاعل من الدرجة الأولى يستغرق نفس الزمن لإتمام نصف التفاعل مهما كانت قيمة التركيز الأولى كبيرة أو صغيرة .

أمثلة لتفاعلات الرتبة الأولى :

(أ) **تفاعلات غازية من الرتبة الأولى** : ومن أمثلتها التحلل الحرارى لأكسيد النيتريك وخامس أكسيد النتروجين والأثيرات الأليفاتية ومركبات الآزو والأمينات وبروميد الإيثيل وفيما يلى شرح لبعض هذه التفاعلات .

١ - التحلل الحرارى للأزوأيزوبروبان Azoisopropane :

يتحلل هذا المركب إلى الهكسان والنتروجين طبقاً للمعادلة :



بين درجات الحرارة ٢٥٠ ، ٢٩٠ °م وتدرس سرعة التفاعل بقياسات الضغط والمعلومات الضرورية هنا هى الضغط الأولى للمادة المتفاعلة والضغط الكلى للنظام عند مراحل التحلل المختلفة ويمكن حساب ثابت السرعة كالاتى :
نفرض أن P_i هى الضغط الأولى للمادة المتفاعلة ، P هى الضغط الكلى ، P_A هى ضغط المادة المتفاعلة ، x هى النقص فى ضغط المادة المتفاعلة وكلها عند زمن t .
وعلى هذا فإن عند كل مرحلة من التفاعل :

$$P_A = P_i - x , P_{\text{N}_2} = P_{\text{C}_6\text{H}_{14}} = x$$

ويكون الضغط الكلى للنظام :

$$\begin{aligned} P &= P_A + P_{\text{N}_2} + P_{\text{C}_6\text{H}_{14}} \\ &= (P_i - x) + x + x \\ &= P_i + x \end{aligned}$$

ومن هذه المعادلة نجد أن : $x = P - P_i$

وبالتعويض بهذه القيمة عن x نحصل على :

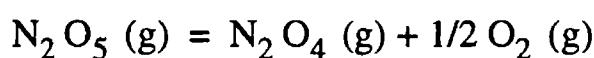
$$\begin{aligned} P_A &= P_i - x \\ &= P_i - (P - P_i) \\ &= 2 P_i - P \end{aligned}$$

وحيث إن a في المعادلة (18 - a) تتناسب مع P_i ، كذلك $(a - x)$ تتناسب مع

P_A يكون التعبير عن السرعة كالاتى :

$$\begin{aligned} k &= \frac{2.303}{t} \log \frac{P_i}{P_A} \\ &= \frac{2.303}{t} \log \frac{P_i}{2 P_i - P} \end{aligned}$$

٢ - تحلل خامس أكسيد النتروجين :



الضغط الجزئى لخامس أكسيد النتروجين المتحلل (x) = ضعف الضغط الجزئى للأكسجين المتكون عند أى وقت معين ومع ملاحظة التعقيد الناتج من تحلل رابع أكسيد النتروجين المتكون :



يمكن حساب الضغط الجزئى للأكسجين من الضغط الكلى للنظام أثناء سير التفاعل . وبتطبيق المعادلة (18) يتضح أن ثابت السرعة لا تتغير قيمته تقريباً فى الأزمنة المختلفة وهذا يثبت أن التفاعل من الرتبة الأولى .

(ب) تفاعلات الرتبة الأولى في المحاليل :

هذه التفاعلات مثل تحلل خامس أكسيد النتروجين في وجود رابع كلوريد الكربون كمذيب وتحلل حامض المالونيك وثلاثي كلورو الخليك في المحاليل المائية وكذلك تفكك أملاح الديازونيوم في الماء وفيما يلي سنورد شرحاً لبعض هذه التفاعلات .

١ - تحلل البنزين ديازونيوم كلوريد في الماء :

Benzene Diazonium Chloride

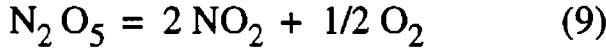
وهذا المركب $C_6H_5N=NCl$ يوجد فقط في المحاليل المائية ويتحلل بالتسخين معطياً غاز النتروجين . ويؤخذ حجم النتروجين المتكون كمقياس للنقص في تركيز المركب . يسخن محلول من هذا الملح بسرعة إلى الدرجة المطلوبة ثم يسمح للتفاعل أن يتم في حمام ذي درجة حرارة ثابتة . ويدرس التفاعل بقياس حجم النتروجين الناتج (V) بعد فترات زمنية مختلفة ولاستكمال النتائج المطلوبة بحسب التركيز الأولي (معبراً عنه بالسنتيمتر المكعب من غاز النتروجين ويرمز إليه بالرمز V_0) من كمية المادة الأصلية . وبحسب ثابت السرعة كالاتي :

$$k = \frac{2.303}{t} \log \frac{a}{a-x} = \frac{2.303}{t} \log \frac{V_0}{V_0-V}$$

ويحسب ثابت السرعة من ميل الخط المستقيم من رسم $\log (V_0 - V)$ مع الزمن وعند درجة حرارة $50^\circ C$ وكمية من المادة المتفاعلة تكافئ 58.3 سنتيمتر مكعب من النتروجين تكون القيمة كالاتي :

$$\begin{aligned} k &= -2.303 \times (\text{Slope}) \\ &= -2.303 (-0.0303) \\ &= 0.0709 \text{ min}^{-1} \end{aligned}$$

٢ - تحلل خامس أكسيد النتروجين في رابع كلوريد الكربون كمذيب؛



ويذوب كل من خامس أكسيد النتروجين وفوق أكسيد النتروجين في رابع كلوريد الكربون ويستقر في المحلول بينما يتصاعد غاز الأوكسجين الذي لا يذوب في هذا الوسط . ويقاس حجم الأوكسجين المتكون عند فترات زمنية مختلفة ويؤخذ كمقياس لسير التفاعل .

وإذا سمح للتفاعل أن يستمر حتى يتوقف تصاعد الأوكسجين أى حتى يتم التفاعل فإن الحجم الكلى V_{∞} لغاز الأوكسجين عند نهاية التفاعل يتناسب مع عدد جزئيات خامس أكسيد النتروجين الموجود . أى أن V_{∞} تكافئ a في المعادلة (a - 18) وبالمثل فإن حجم الأوكسجين V_t والمقاس عند أى زمن t يتناسب مع عدد جزئيات الأوكسجين المتكون أى يكافئ x . وتبعاً لهذا فإن تركيز خامس أكسيد النتروجين المتبقى بعد زمن t أى $(a - x)$ يكافئ $(V_{\infty} - V_t)$.

وبالتعويض بهذه القيم يمكن حساب ثابت السرعة :

$$k = \frac{2.303}{t} \log \frac{a}{(a - x)} = \frac{2.303}{t} \log \frac{V_{\infty}}{V_{\infty} - V_t}$$

التفاعلات ذات الرتبة الثانية Second - Order Feactions :

هي تفاعلات تعتمد فيها السرعة على تركيزين ويوجد نوعان من هذه

التفاعلات :

١ - النوع الأول ؛ ويمثل بالمعادلة العامة :



حيث تتناسب سرعة التفاعل مع تركيز كل من المواد المتفاعلة مرفوعاً إلى أمر واحد أي أن :

$$\text{Rate} \propto C_A C_B$$

٢ - النوع الثاني ، ويمثل بالمعادلة العامة :



حيث تتناسب السرعة مع مربع تركيز المادة A ، أي أن :

$$\text{Rate} \propto C_A^2$$

وفيما يلي سنعتبر عن سرعة التفاعل في كل من الحالتين بمعلومية تركيز المواد المتفاعلة في زمن معين .



وتمثل سرعة التفاعل كما يلي :

$$-\frac{d C_A}{d t} = -\frac{d C_B}{d t} = \frac{d x}{d t}$$

حيث dx / dt هي سرعة التفاعل بالنسبة لاختفاء أي من A أو B وعلى هذا

فأنه بالنسبة لتفاعل من الرتبة الثانية تكون السرعة :

$$\frac{d x}{d t} = k (a - x) (b - x) \dots\dots\dots (21)$$

حيث a ، b في التركيزات الأولية للمواد A ، B على التوالي ، x هي

تركيز A أو B المتفاعلة في زمن t ، k هي ثابت السرعة للتفاعل . ويمكن كتابة

المعادلة (٢١) في الصورة الآتية :

$$\frac{d x}{(a - x) (b - x)} = k d t \dots\dots\dots (22)$$

ولتسهيل عملية التكامل لهذه المعادلة نعبر عن الحاصل $x \frac{1}{(a - x)}$

بمجموع الحددين الآتين :

$$\frac{1}{(b - x)}$$

$$\frac{I}{(a-x)(b-x)} = \frac{m}{(a-x)} + \frac{n}{(b-x)}$$

$$= \frac{(b-x)m + (a-x)n}{(a-x)(b-x)}$$

$$(b-x)m + (a-x)n = 1$$

$$\therefore mb - mx + na - nx = 1 \dots\dots\dots (23)$$

ويوضح معامل x = صفر

$$-m - n = 0$$

$$m = -n \dots\dots\dots (24)$$

ويوضح معامل x = صفر في المعادلة (23)

$$mb + na = 1$$

ومن المعادلات (24) ، (25) ينتج أن :

$$-nb + na = 1$$

$$n(a-b) = 1$$

$$n = \frac{1}{(a-b)}$$

$$m = -n = \frac{1}{(b-a)} \dots\dots\dots (26)$$

وبالتعويض في المعادلة (22) :

$$\frac{dx}{(a-x)(b-x)} = dx \left(\frac{m}{a-x} + \frac{n}{b-x} \right) = kdt \dots (27)$$

وبالتعويض من (26) في (27)

$$\left[\frac{1}{(b-a)(a-x)} + \frac{1}{(a-b)(b-x)} \right] dx = kdt$$

$$\left[\frac{I}{(b-a)(a-x)} - \frac{I}{(a-b)(b-x)} \right] dx = kdt$$

$$\frac{I}{(b-a)} \left[\frac{I}{(a-x)} + \frac{I}{(b-x)} \right] dx = kdt \dots (28)$$

وبإجراء التكامل للمعادلة (28) بين الحدود $x = 0$ عند $t = 0$ ، $x = x$ عند $t = t$.

$$\int_0^x \frac{I}{(b-a)} \left[\frac{I}{(a-x)} + \frac{I}{(b-x)} \right] dx = \int_0^t k dt$$

$$\frac{I}{(b-a)} \left[\frac{I}{(a-x)} - \ln(a-x) + \ln(b-x) \right]_0^t = k \left[t \right]_0^t$$

$$\frac{I}{(b-a)} \ln \left[\frac{(b-x)}{(a-x)} \right]_0^x = kt$$

$$\frac{I}{(b-a)} \ln \left[\frac{(b-x)}{(a-x)} - \ln \frac{b}{a} \right] = kt$$

$$\frac{I}{(b-a)} \ln \frac{a(b-x)}{b(a-x)} = kt$$

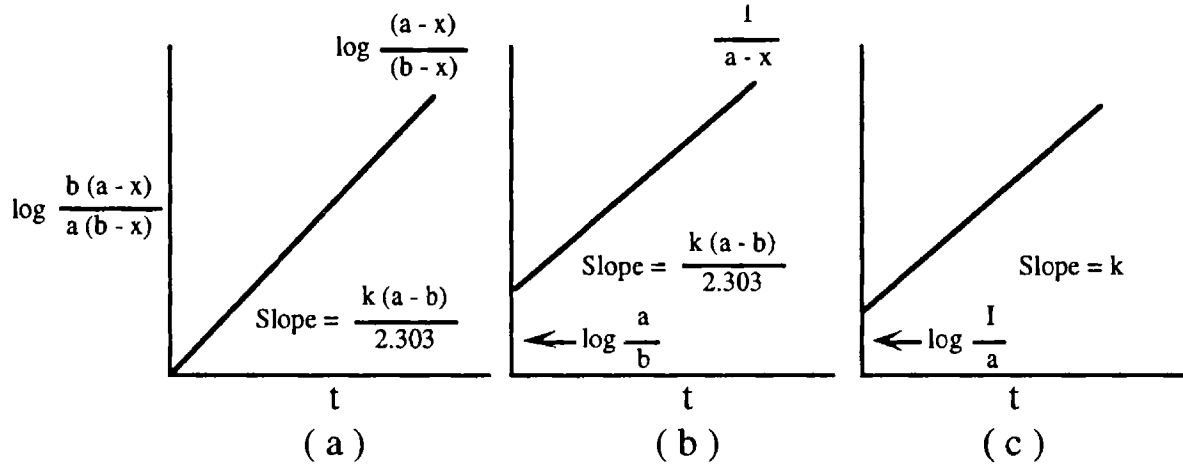
$$\frac{I}{(a-b)} \ln \frac{b(a-x)}{a(b-x)} = kt$$

$$\frac{I}{(a-b)} \log \frac{b(a-x)}{a(b-x)} = \frac{k}{2.303} t \dots (29)$$

وهذه هي المعادلة الحركية لتفاعل من الرتبة الثانية يتضمن مادتين مختلفتين

ويتضح منها أن رسم العلاقة بين $\log \frac{b(a-x)}{a(b-x)}$ والزمن يعطي خطاً مستقيماً ماراً بنقطة الأصل .

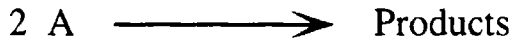
وله ميل يساوى $\frac{k(a-b)}{2.303}$ كما هو مبين بالشكل رقم (٥) .



شكل (٥)

النوع الثانى :

عندما تكون المادتان A ، B موجودتين بنفس التركيز الأول أى $b = a$ أو عندما تكون A ، B هما نفس المادة كما فى المعادلة العامة .



ويكون التعبير عن السرعة كالاتى :

$$\frac{dx}{dt} = k(a-x)^2 \quad (30)$$

وبفصل المتغيرات وإجراء التكامل بين الحدود نحصل على :

$$\int_0^x \frac{(b-x)}{(a-x)^2} dx = k \int_0^t dt$$

$$\left[\frac{I}{(a-x)} \right]_0^x = kt$$

$$\frac{I}{(a-x)} - \frac{I}{a} = kt \quad \dots\dots\dots (31)$$

ويرسم $\frac{I}{(a-x)}$ مع الزمن تعطى خطاً مستقيماً له ميل يساوى k وتقاطع
يساوى $\frac{I}{a}$ كما هو مبين فى شكل : (c - 5) .

وحدات ثابت السرعة لتفاعلات الرتبة الثانية :

يتضح من المعادلة رقم (31) أن وحدات k هى :

$$\text{ثابت السرعة (k)} = \frac{1}{\text{الزمن} \times \text{التركيز}}$$

وبالتعبير عن التركيز بالجزيئات فى اللتر والزمن بالثانية فإن :

$$k = 1 \text{ mole}^{-1} \text{ sec.}^{-1}$$

أى أن القيمة العددية لثابت السرعة فى تفاعل من الرتبة الثانية تختلف عن
الرتبة الأولى فى أنها تعتمد على التركيز .

فترة نصف العمر لتفاعلات الرتبة الثانية :

لا يمكن تعيين فترة نصف العمر عندما تختلف تركيزات المواد A ، B لأن
كل منهما لها قيمة مختلفة من فترة نصف العمر ولكن يمكن تعيينها إذا كانت
التركيزات متساوية أو إذا كانت المادتان المتفاعلتان من نفس النوع وبالتعويض
عن (x) بالقيمة $\frac{a}{2}$ يمكن الحصول على فترة نصف العمر .

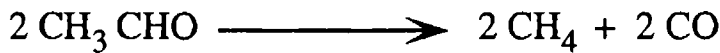
$$\begin{aligned} t_{1/2} &= \frac{I}{k} \left(\frac{1}{a - \frac{a}{2}} - \frac{I}{a} \right) \\ &= \frac{I}{k} \left(\frac{2}{a} - \frac{I}{k} \right) = \frac{I}{k a} \end{aligned} \quad (32)$$

أى أنه فى تفاعلات الرتبة الثانية تناسب فترة نصف العمر تناسباً عكسياً
مع التركيز الأول .

أمثلة لتفاعلات الرتبة الثانية :

(أ) تفاعلات غازية من الرتبة الثانية : ومن أمثلتها التحلل الحرارى لكل من يوديد الهيدروجين وثانى أكسيد النتروجين ، الأوزون ، أول أكسيد الكلور ، كلوريد النيتروزيل ، الفورمالدهيد والأسيتالدهيد وكذلك اتحاد الهيدروجين واليود .

فمثلاً فى حالة تحلل الأسيتالدهيد :



حيث إنه فى هذا التفاعل يزداد الضغط عند ثبوت الحجم يمكن دراسة سرعة التفاعل بقياس الزيادة فى الضغط بمانومتر متصل بالوعاء الذى يحتوى التفاعل ويمكن حساب ثابت السرعة كالتالى :

نفرض أن P_i هى الضغط الأولى للأسيتالدهيد ، x هى النقص فى ضغطه بعد الزمن t أى أن ضغط الأسيتالدهيد عند زمن t يساوى $(P_i - x)$ وعندما ينقص ضغط الأسيتالدهيد بالقيمة x فإن ضغط كل من الميثان وأول أكسيد الكربون يزداد بالقيمة x . ويعبر عن الضغط الكلى للنظام كالتالى :

$$\begin{aligned} P &= P_{\text{CH}_3\text{CHO}} + P_{\text{CH}_4} + P_{\text{CO}} \\ &= (P_i - x) + x + x = P_i + x \end{aligned}$$

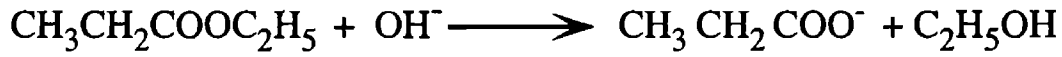
$$\therefore x = P - P_i \quad P_i - x = a - x \quad \therefore P_i = a$$

وبالتعويض فى (31) نحصل على :

$$\frac{I}{P_i - x} - \frac{I}{P_i} = kt$$

ومنها نحصل على قيمة k .

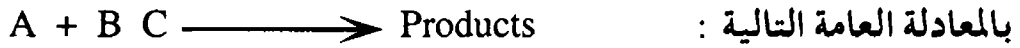
(ب) تفاعلات من الرتبة الثانية في المحاليل : ومن أمثلتها التميؤ القاعدي للإسترات وتفاعل هاليدات الأكيل مع الأمينات واتحاد أيونات الأمونيوم والسيانات لتكوين اليوريا وكذلك أسترة الأحماض العضوية فمثلاً في حالة تميؤ خلات الإيثيل بواسطة أيونات الأيدروكسيد .



ويحضر مخلوط التفاعل بخلط محاليل مائية معلومة التركيز من خلات الإيثيل وأيدروكسيد الباريوم لكي تعطى تركيزات أولية تساوى a من الإستر ، b من القاعدة - وتقاس سرعة التفاعل بأخذ عينات من المخلوط وتخفيفها بواسطة الماء البارد لإيقاف التفاعل ثم معايرتها بحامض قياسي ويتضح من المعادلة الكيميائية أن النقص في تركيز الأيدروكسيد يمثل الكمية المتفاعلة x وبذلك يمكن تعيين كل من (a - x) ، (b - x) . وبالتعويض في المعادلة (39) يمكن حساب قيمة k .

تفاعلات الرتبة الثالثة :

تعتمد سرعة التفاعل في هذه الحالة على ثلاثة تركيزات ويمثل التفاعل



ويوجد ثلاث حالات :

١ - عندما تكون المواد الثلاثة المتفاعلة في تركيزات أولية مختلفة a , b , c .

وإذا كانت الكمية المتفاعلة من كل منها هي x عند زمن t فإن معادلة السرعة تكون :

$$\frac{dx}{dt} = k(a-x)(b-x)(c-x) \quad (33)$$

والصورة التكاملية لهذه المعادلة معقدة وتعطى في النهاية النتيجة التالية :

$$\frac{I}{(A-b)(b-c)(c-a)} \ln \left(\frac{a-x}{a} \right) (a-c) \left(\frac{b-x}{b} \right) (a-a) \left(\frac{c-x}{c} \right) (a-b) = kt$$

وفي الحالة البسيطة عندما يتساوى تركيزان من الثلاثة مثلاً a تساوى b فإن المعادلة تصبح :

$$\frac{dx}{dt} = k (a - x)^2 (c - x) \dots\dots\dots (34)$$

وتعطي بعد التكامل النتيجة التالية :

$$\frac{I}{(c - a)^2} \left[\frac{x (c - a)}{a (a - x)} + \ln \frac{c (a - x)}{a (c - x)} \right] = kt \dots\dots (35)$$

٢ - عندما يتشابه جزيئان من الثلاثة كما في المعادلة :



وتكون التركيزات عند أي زمن هو $(a - 2x)$ ، $(b - x)$ وتصبح معادلة السرعة :

$$\frac{dx}{dt} = k (a - 2x)^2 (b - x)$$

وبإجراء التكامل نحصل على :

$$\frac{I}{(2b - a)^2} \left[\frac{2x(2b - a)}{a(a - 2x)} + \ln \frac{b(a - 2x)}{a(b - x)} \right] = kt \dots\dots (36)$$

٣ - أبسط الحالات عندما تتفاعل ثلاثة جزيئات من مادة واحدة :



وهو نفس التفاعل الأول عندما تكون $a = b = c$ وتصبح معادلة السرعة :

$$\frac{dx}{dt} = k (a - x)^3$$

وبإجراء التكامل بين الحدود :

$$\int_0^x \frac{dx}{(a - x)^3} = k \int_0^t dt$$

$$\left[\frac{I}{2(a-x)^2} \right]_0^x = kt$$

$$\frac{I}{2(a-x)^2} - \frac{I}{2a^2} = kt \dots\dots\dots (37)$$

وهي معادلة السرعة لتفاعل بسيط من الرتبة الثالثة و برسم العلاقة بين $\frac{I}{(a-x)^2}$ مع الزمن نحصل على خط مستقيم له ميل يساوى $2k$ وتقاطع يساوى $\frac{I}{a^2}$

وحدات ثابت السرعة لتفاعلات الرتبة الثالثة :

يتضح من المعادلة (37) أن وحدات ثابت السرعة هي :

$$\text{ثابت السرعة} = \frac{1}{\text{الزمن} \times (\text{التركيز})^2} = \text{ثانية}^{-1} \times \text{تركيز}^{-2}$$

فترة نصف العمر لتفاعلات الرتبة الثالثة :

إذا عوضنا فى المعادلة (37) عن قيمة (x) بالمقدار $\frac{a}{2}$ نحصل على :

$$t_{1/2} = \frac{3}{2ka^2} \dots\dots\dots (38)$$

أى أن فترة نصف العمر لهذا التفاعل تتناسب عكسياً مع مربع التركيز الأولى .

أمثلة لتفاعلات الرتبة الثالثة :

(أ) تفاعلات غازية من الرتبة الثالثة : لا يعرف على وجه التأكيد إلا خمسة تفاعلات غازية متجانسة من الرتبة الثالثة وكلها تتضمن تفاعل أكسيد النيتريك مع أى من الكلور ، البروم ، الأوكسجين والهيدروجين أو الديوتيريوم .

ففى حالة التفاعل مع الهيدروجين مثلاً :



وفى وجود زيادة من الهيدروجين يعطى ثابت السرعة بالمعادلة (36) وعند زمن t عندئذ تستهلك نصف كمية أكسيد النيتريك أى أن $(2x = \frac{a}{2})$ وتصبح هذه المعادلة كالتالى :

$$\frac{I}{(2b - a)^2} \left[\frac{2b - a}{a} + \ln \frac{2b}{4b - a} \right] = kt \dots (35)$$

(ب) تفاعلات من الرتبة الثالثة فى المحاليل : ومن أمثلتها أكسدة كبريتات الحديدوز فى الماء والتفاعل بين أيونات اليوديد والحديد فى المحاليل المائية والتفاعل بين كلوريد البنزويل والكحولات فى محلول الأثير وكذلك تحلل حامض الهيوبروموز فى درجة حموضة ثابتة .

فترة العمر الجزئية لأى تفاعل :

وهى الفترة الزمنية اللازمة لنسبة معينة من المادة المتفاعلة لى تستهلك ومن أمثلتها فترة نصف العمر $t_{1/2}$ المذكورة سابقاً وهى الزمن اللازم لنصف كمية المادة المتفاعلة لى تعطى النواتج وعندها يكون تركيز المادة المتفاعلة (x) مساوياً $\frac{a}{2}$ أى نصف التركيز الأسمى - وكذلك فإن ثلاثة أرباع العمر لأى تفاعل هو الزمن $t_{3/4}$ اللازم لاستهلاك ثلاثة أرباع التركيز الأسمى للمادة المتفاعلة . وفى هذه الحالة تكون $(x = \frac{3}{4}a)$ وتعتمد فترة العمر الجزئية لأى تفاعل على رتبته ، ولنفس الرتبة فإنها تعتمد على قيمة ثابت السرعة ولتوضيح ذلك تكتب قيمة نصف العمر للتفاعلات من الرتب المختلفة .

فى حالة تفاعل من الرتبة الأولى :

$$t_{1/2} = \frac{0.693}{k} \quad (39)$$

وتفاعل من الرتبة الثانية :

$$t_{1/2} = \frac{1}{k a} \dots\dots\dots (40)$$

وتفاعل من الرتبة الثالثة :

$$t_{1/2} = \frac{3}{2 k a^2} \dots\dots\dots (41)$$

أى أن فترة نصف العمر هي خاصية مميزة لكل تفاعل ، فهي لا تعتمد على التركيز بالنسبة لتفاعل من الرتبة الأولى وتتناسب عكسياً مع التركيز الأولى لتفاعل من الرتبة الثانية وعكسياً أيضاً مع مربع التركيز الأولى لتفاعل من الرتبة الثالثة وعلى هذا فإنه يمكن كتابة معادلة عامة لتفاعل من الرتبة n كالتالى :

$$\frac{dx}{dt} = k (a - x)^n \dots\dots\dots (42)$$

وبإجراء التكامل بين الحدود نحصل على :

$$\int_0^x \frac{dx}{(a-x)^n} = k \int_0^t dt$$

$$\frac{I}{(n-1)} \left[\frac{I}{(a-x)^{n-1}} \right]_0^x = kt$$

$$\frac{I}{(n-1)} \left[\frac{I}{(a-x)^{n-1}} - \frac{I}{a^{n-1}} \right] = kt, n \neq 1 \dots (43)$$

وتصلح هذه المعادلة لجميع الرتب ما عدا الرتبة الأولى لأن (n-1) تساوى صفراً . وبالتعويض عن n بالقيم صفر ، ٢ ، ٣ نحصل على التوالى على معادلات التفاعلات ذات رتبة الصفر والرتبة الثانية والثالثة المذكورة سابقاً .

وللحصول على معادلة عامة لفترة نصف العمر نعوض عن (x) بالقيمة $\frac{a}{2}$ فى المعادلة (43) ينتج :

$$\frac{I}{(n-1)} \left[\frac{I}{\left(\frac{a}{2}\right)^{n-1}} - \frac{I}{a^{n-1}} \right] = kt_{1/2} \quad n \neq 1$$
$$\frac{I}{(n-1)} \left[\frac{2^{n-1} - 1}{a^{n-1}} \right] = kt \frac{1}{2} \quad n \neq 1 \quad \dots\dots\dots (44)$$

حيث تساوى ٢ أو ٣ لتفاعلات من الرتبة الثانية أو الثالثة على التوالي - وبالتعويض بهذه القيم في المعادلة السابقة نحصل على فترة نصف العمر في كل حالة . وبنفس الطريقة يمكن الحصول على أى فترة عمر جزئية .

طرق تعيين رتبة التفاعل :

بعد الحصول على النتائج التى تبين التغير فى التركيز مع الزمن فإن الخطوة التالية هى تعيين رتبة التفاعل بالنسبة لكل المكونات - وفيما يلى نلخص الطرق العملية المستعملة لتعيين رتبة التفاعل :

١ - طريقة التكامل : (Method of Integration)

إذا كانت تعتمد سرعة التفاعل على تركيزات المواد المتفاعلة كما فى المعادلة العامة التالية :

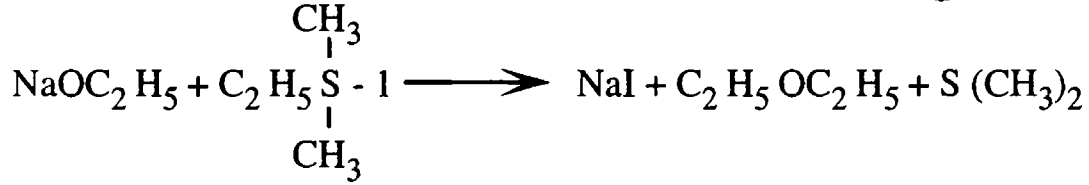
$$\text{Rate} = k C_A^x \cdot C_B^y \cdot C_C^z$$

فإنه من الممكن إجراء التكامل لهذه المعادلة والحصول على إحدى المعادلات الحركية المذكورة سابقاً وذلك حسب نوع التفاعل وتقارن هذه المعادلات التكاملية مع النتائج لتحديد أى من هذه المعادلات تنطبق انطباقاً كاملاً مع النتائج المستخلصة عملياً ويتم هذا بإحدى الطريقتين الآتيتين :

(أ) **عددياً** : تعوض النتائج العملية للتركيز مع الزمن فى المعادلات التكاملية للتفاعلات من الرتب المختلفة وذلك للحصول على ثابت السرعة،

والمعادلة التي تعطى قيماً ثابتة لهذا الثابت على مدى فترة زمنية معينة تكون هي معادلة الحركة لهذا التفاعل وتمثل رتبته الحقيقية .

مثال في التفاعل :



إذا كانت A تمثل NaOC_2H_5 ، B تمثل $\text{C}_2\text{H}_5(\text{CH}_3)_2\text{SI}$ فإن المعادلة الحركية تكون كالاتي :

$$-\frac{dc_A}{dt} = k C_A^x C_B^y$$

(ب) بيانياً : وتتضمن هذه الطريقة رسم العلاقة بين التركيز والزمن بيانياً ، فإذا رسم لوغاريتم التركيز مع الزمن وأعطى خطاً مستقيماً فإن التفاعل يعتبر من الدرجة الأولى وبالمثل بالنسبة للتفاعلات التي تتضمن نفس التركيز الأولى من المواد المتفاعلة فإن الحصول على خط مستقيم برسم (التركيز)⁻¹ ، (التركيز)⁻² مع الزمن يعنى أن التفاعل ثنائي الرتبة أو ثلاثي الرتبة على التوالي .

ومن مميزات طريقة التكامل أنه من الممكن حساب رتبة التفاعل بإجراء تجربة واحدة فقط .

٢ - طريقة فترة العمر الجزئية : (Method of Fractional - Lives)

الزمن اللازم لإتمام كسر معين من المواد المتفاعلة (النصف مثلاً) يعتمد على التركيز الأولى للمواد المتفاعلة بطريقة تختلف باختلاف رتبة التفاعل . ومن المعروف أن فترة نصف العمر $t_{1/2}$ هي الزمن اللازم لاستهلاك نصف المواد المتفاعلة . ويجب ملاحظة أن هذا الزمن لا يساوي نصف الزمن اللازم لإتمام التفاعل وهو زمن لا نهائي إلا في حالة التفاعلات ذات رتبة الصفر .

وكما سبق معرفته من التغييرات المختلفة لقيمة $t_{1/2}$ ، إذا كانت هذه القيمة تتناسب طردياً مع التركيز الأولى فإن التفاعل يكون من رتبة الصفر - وإذا كانت لا تعتمد على التركيز الأولى فإن التفاعل يكون من الرتبة الأولى - أما إذا كانت فترة نصف العمر تتناسب عكسياً مع التركيز الأولى أو عكسياً مع مربع التركيز الأولى فإن التفاعل يكون ثنائياً أو ثلاثي الرتبة على الترتيب كما يتضح مما يلي :

$\frac{3}{2kn^2}$	$\frac{1}{ka}$	$\frac{0.69}{k}$	$\frac{a}{2k}$	فترة نصف العمر
3	2	1	0	رتبة التفاعل

وعلى هذا فإنه من الممكن كتابة المعادلة العامة التالية :

$$t_{1/2} \propto \frac{1}{a^{n-1}}$$

فإذا كان التركيز الأولى في تجربتين مختلفتين هو a ، \acute{a} والفترات المقابلة

لنصف العمر هي $t_{1/2}$ ، $t'_{1/2}$ فإنه يمكن كتابة :

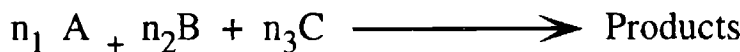
$$\frac{t_{1/2}}{t'_{1/2}} = \left(\frac{\acute{a}}{a} \right)^{n-1}$$

$$n = 1 + \frac{\log t_{1/2} - \log t'_{1/2}}{\log \acute{a} - \log a} \dots\dots\dots (45)$$

وتنطبق هذه المعادلة على أى فترة عمر جزئية .

٣ - طريقة العزل : (Method of Isolation)

إذا كانت المعادلة الحركية للتفاعل تتضمن أكثر من تركيز واحد فإنه من الممكن عزل واحد أو أكثر من المواد المتفاعلة وذلك باستعمال زيادة من تركيزه . وفي هذه الحالة فإن المادة الموجودة بتركيز كبير سوف تظل ثابتة طول التفاعل وعلى هذا فإن الرتبة الكلية للتفاعل سوف تقل . فمثلاً فى التفاعل التالى :



تكون معادلة السرعة كالتالي :

$$\frac{dx}{dt} = k C_A^{n1} \cdot C_A^{n2} \cdot C_C^{n3}$$

إذا ثبت تركيز مادتين ، مثلاً B ، C ، باستعمال زيادة كبيرة منهما فإن كلاً من C_B^{n2} ، C_C^{n3} تظل ثابتة طول التفاعل وبالتالي تندمج في ثابت السرعة لتعطي ثابتاً جديداً k' :

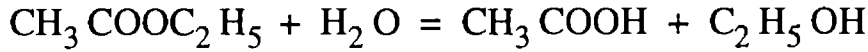
$$k' = k C_A^{n2} \cdot C_C^{n3}$$

$$\frac{dx}{dt} = k' C_A^{n1} \quad \text{أى أن:}$$

وبمعنى هذا أن العملية من الرتبة n_1 . ويمكن تعيين قيمة n_1 بإحدى الطرق السابقة . وتكرار هذه الطريقة يمكن الحصول على قيمة كل من الرتب n_2 ، n_3 وتكون الرتبة الكلية للتفاعل كالتالي :

$$n = n_1 + n_2 + n_3$$

مثال : التحلل المائي للإسترات في وسط حامضي :



ويعبر عن معادلة السرعة كالتالي :

$$= k C_{\text{ester}} \cdot C_{\text{H}_2\text{O}}$$

وإذا كان تركيز الماء (مذيب) موجوداً في زيادة كبيرة بالنسبة للإستر

$$\frac{dx}{dt} = k' \cdot C_{\text{ester}} \quad \text{نحصل على :}$$

حيث k' تساوى $k C_{\text{H}_2\text{O}}$.

ويصبح التفاعل من الرتبة الأولى .

٤ - طريقة التفاضل : Differential Method

في هذه الطريقة التي استعملها فانث هوف لا نتعامل مع المعادلات التكاملية ولكن مع صورها التفاضلية مباشرة ومن الضروري في هذه الحالة الحصول على التغيير في التركيز مع التركيز الأولى وليس مع الزمن . ففي التفاعل :



$$\frac{dx}{dt} = k_c \frac{n_1}{A} \cdot C_B^{n_2} \cdot C_C^{n_3}$$

فإذا كانت التركيزات الأولية للمواد A , B , C هي a , b , c على التوالي فإن :

$$\frac{dx}{dt} = k_a \quad n_1 \quad b^{n_2} \quad c^{n_3} = k_a n_1 \cdot b^{n_2} \cdot c^{n_3}$$

وإذا أجرينا تجربتين ثبتنا فيهما كل من a ، c ، وغيرنا b من b₁ إلى b₂ نحصل

على :

$$(dx/dt)_1 = (k_a n_1 c^{n_3}) b_1^{n_2}$$

$$(dx/dt)_2 = (k_a n_1 c^{n_3}) b_2^{n_2}$$

وبقسمة المعادلتين :

$$\frac{(dx/dt)_1}{(dx/dt)_2} = \left(\frac{b_1}{b_2} \right)^{n_2}$$

بأخذ اللوغاريتمات نحصل على قيمة n₂ :

$$n_2 = \frac{\log (dx/dt)_1 - \log (dx/dt)_2}{\log b_1 - \log b_2}$$

وتؤخذ قيمة المثلث (dx/dt) بأنها تساوى النسبة بين الفروق المحددة المقابلة

لها (x / t) وبنفس الطريقة بتغيير التركيز الأولى للمادتين الأخرتين

يمكن تعيين كل من n_a ، n_c وتكون الرتبة الكلية للتفاعل :

$$n = n_a + n_b + n_c$$

مثال : عند اختزال أكسيد النيتريك بواسطة الأيدروجين وجد أن قيمة $\frac{dp}{dt}$ تساوى ١,٥ مم (ثانية)^{-١} عندما كان الضغط الأول ٣٥٩ مم ، ٠,٢٥ مم (ثانية)^{-١} عندما كان الضغط الأول ١٥٢ مم وذلك بتثبيت الضغط الأول للأيدروجين . وفي تجربة أخرى ثبت ضغط أكسيد النيتريك ووجد أن قيمة $\frac{dp}{dt}$ - تساوى ١,٦ مم (ثانية)^{-١} عندما كان ضغط الأيدروجين يساوى ٢٨٦ مم و ٠,٧٥ مم (ثانية)^{-١} عندما كان ضغط الهيدروجين يساوى ١٤٧ مم ، أوجد رتبة هذا التفاعل :

الحل

$$n_1 = \frac{\log (- dp/dt)_1 - \log (- dp/dt)_2}{\log p_1 - \log p_2}$$
$$= \frac{\log 1.5 - \log 0.25}{\log 359 - \log 152} = 2.07$$
$$n_2 = \frac{\log 1.6 - \log 0.75}{\log 289 - \log 1.7} = 1.1$$
$$n = n_1 + n_2 = 2.07 + 1.1 = 3.17$$

أى أن التفاعل من الرتبة الثالثة .

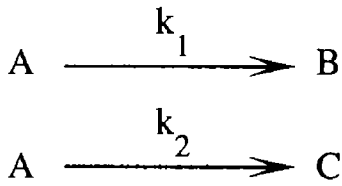
التفاعلات المعقدة

(Complex Reactions)

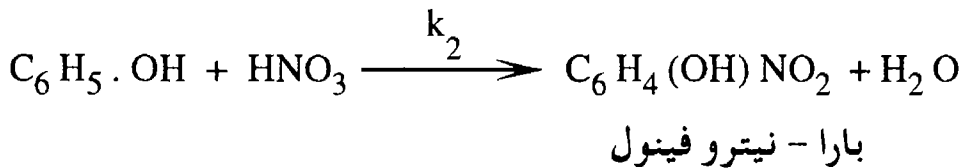
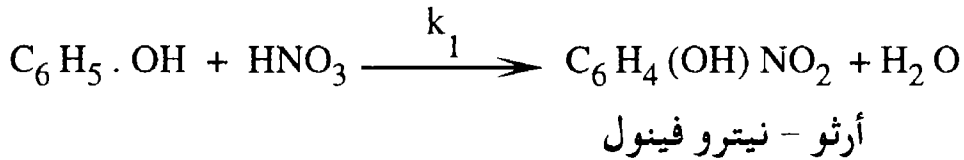
لوحظ أن معظم التفاعلات التي تحدث في الطبيعة أو في المعمل لا تتم ببساطة في مرحلة واحدة ولكن لها ميكانيكية تتضمن عدة عمليات أولية تسمى خطوات التفاعل . ويطلق على هذه التفاعلات أنها معقدة أو متزامنة . وهي تتميز بحدوث عدة تفاعلات في نفس الزمن . وتأخذ التفاعلات المعقدة صوراً مختلفة تعرف بأسماء خاصة مثل التفاعلات المتوازية ، التفاعلات المتتابعة والتفاعلات العكسية ، التفاعلات المتسلسلة ، التفاعلات المتنافسة ، التفاعلات الازدواجية وبعض أنواع التفاعلات المتسلسلة وفيما يلي سندرس بعض هذه التفاعلات بالتفصيل .

التفاعلات المتوازية : (Parallel Reactions)

يمكن تمثيلها بالمعادلات الآتية :



في هذه التفاعلات نجد أن المواد المتفاعلة بدلاً من أن تمر في طريق واحد معطية نواتج معينة فإنها تتبع طريقاً آخر أو أكثر لتعطي نواتج أخرى مختلفة فمثلاً عند تفاعل حامض النيتريك مع الفينول يتكون كل من الأرتونيتروفينول والبارانيتروفينول في نفس الوقت كما في التفاعل المتوازي الآتي :



فإذا كانت التركيزات الأولية للفينول وحامض النيتريك هي a , b على التوالي ، x هي الكمية المتفاعلة عند أي زمن فإن سرعة تكون الأرتو- نيترو فينول تساوى :

$$\frac{\text{أرتو - نيترو فينول}}{dt} = k_1 (a - x) (b - x) \dots\dots\dots (46)$$

وبالنسبة لتكون البارا نيترو فينول :

$$= k_2 (a - x) (b - x) \dots\dots\dots (47)$$

ويتضح أن سرعة اختفاء المواد المتفاعلة أي dx/dt تساوى مجموع المعادلتين (٤٦) ، (٤٧) :

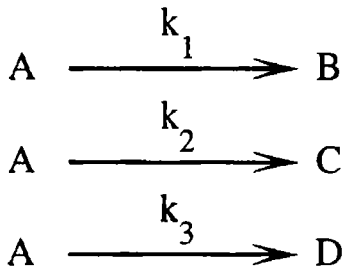
$$\frac{dx}{dt} = (k_1 + k_2) (a - x) (b - x) \dots\dots\dots (48)$$

بقسمة (٤٦) على (٤٧) نحصل على :

$$\frac{\text{أرتو - نيترو فينول}}{\text{بارا - نيترو فينول}} = \frac{k_1(a - x) (b - x)}{k_2(a - x) (b - x)} = \frac{k_1}{k_2} \dots\dots\dots (49)$$

أي أنه بمعرفة سرعة اختفاء المواد المتفاعلة يمكن معرفة مجموع ثوابت السرعة $(k_1 + k_2)$ وكذلك بمعرفة سرعة تكون النواتج يمكن الحصول على النسبة k_1 / k_2 . ومن هاتين العلاقتين يمكن تعيين كل من ثوابت السرعة, k_2 k_1 على انفراد .

وإذا تضمن التفاعل المتوازي ثلاثة تفاعلات متزامنة كما يلي :



فإنه يمكن كتابة معادلة السرعة كما يلي :

$$\frac{dc_A}{dt} = k_1 C_A + k_2 C_A + k_3 C_A = (k_1 + k_2 + k_3) C_A = k C_A$$

$$k = k_1 + k_2 + k_3 \quad \text{حيث}$$

وكما هو معروف في تفاعلات الدرجة الأولى فإن :

$$\ln (C_{A0} / C_A) = kt$$

$$C_A = C_{A0} e^{-kt} \quad \text{أى أن :}$$

حيث C_{A0} هي التركيز الأولى للمادة A وهكذا فإن التفاعل يعتبر ببساطة من الدرجة الأولى بالنسبة للمادة A وكذلك :

$$\frac{dc_B}{dt} = k_1 C_A = k_1 C_{A0} e^{-kt}$$

ويأجاء التكامل :

$$C_B = \frac{k_1 C_{A0}}{k} e^{-kt} + \text{ثابت}$$

ويأجاء التكامل بين الحدود C_A , C_{A0} عند t صفر نحصل على :

$$C_B = C_{B0} + (k_1 C_{A0} / k) (1 - e^{-kt})$$

$$C_C = C_{C0} + (k_2 C_{A0} / k) (1 - e^{-kt}) \quad \text{وكذلك :}$$

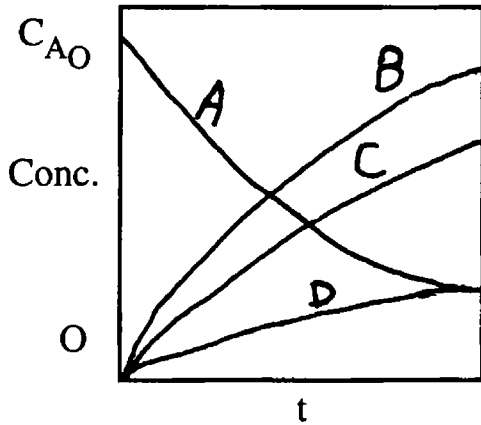
$$C_D = C_{D0} + (k_3 C_{A0} / k) (1 - e^{-kt})$$

وإذا كانت $C_{B0} = C_{D0} = 0$ تصبح المعادلات بسيطة ويستنتج أن :

$$C_C / C_B = k_2 / k_1 , C_D / C_B = k_3 / k_1$$

$$C_B : C_C : C_D = k_1 : k_2 : k_3 \quad \text{أى أن :}$$

وتكون النواتج فى نسبة ثابتة لبعضها غير معتمدة على الزمن أو التركيز

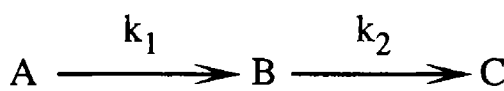


شكل (٦)

الأولى للمادة المتفاعلة . ويمكن تمثيل التغير فى تركيز المواد A, B, C, D مع الزمن بيانياً فى شكل (٦) . ولكن برسم العلاقة بين التركيز والكمية $(1 - e^{-kt})$ تصبح المنحنيات خطوطاً مستقيمة ويجب ملاحظة أن كل المواد لها فترة نصف العمر (وفترة نصف النمو

بالنسبة للمواد B, C, D) والتي يعبر عنها بالمعادلة $t_{1/2} = \frac{I}{k} \ln 2$ بالرغم من أن ثوابت السرعة بالنسبة لهم مختلفة وتوجد أمثلة كثيرة التفاعلات المتوازية وخاصة فى الكيمياء العضوية . ويسمى التفاعل الذى يعطى أكبر كمية من النواتج بالتفاعل الأساسى بينما تعرف التفاعلات الأخرى التى تعطى كميات أقل بالتفاعلات الجانبية .

التفاعلات المتتالية : (Consecutive Reactions)



وتمثل بالمعادلة العامة :

(50)

حيث ينتقل التفاعل من المواد الأولية إلى النواتج خلال مرحلة متوسطة أو أكثر . وكل مرحلة فى هذه التفاعلات لها سرعة معينة وثابت سرعة معين ومن المعروف أنه فى أى مجموعة من التفاعلات التى تتم بسرعات مختلفة فإن أبطأ هذه التفاعلات هو الذى يتحكم فى سرعة التفاعل الكلى .

والتحليل الرياضى للتفاعلات المتتالية معقدة جداً إلا فى أبسط الحالات مثل المعادلة (50) حيث يتكون التفاعل من مرحلتين من الرتبة الأولى ولهما ثوابت سرعة هي k_1, k_2 .

إذا كانت a هي التركيز الأولى للمادة A ، x هي الكمية المتحللة في الزمن t ، y هي تركيز المادة C المتكونة في نفس الزمن وعلى هذا فإن :

$$C_A = (a - x) , C_C = y , C_B = x - y$$

وذلك لأن التركيز الكلي للمادة B المتكونة هو x والتي منها تحللت كمية y لتعطي المادة C . ويستنتج من هذا أن سرعة اختفاء المادة A هي :

$$\frac{dx}{dt} = - \frac{dc_A}{dt} = k_1 C_A = k_1 (a - x) \dots\dots\dots (51)$$

بينما يعبر عن سرعة تحلل المادة B وهي نفس سرعة تكون المادة C بالمعادلة :

$$\frac{dy}{dt} = - \frac{dc_B}{dt} = \frac{dc_C}{dt} = k_2 C_B = k_2 (x - y) \dots\dots\dots (52)$$

ولإيجاد التغير في تركيز كل من C, B, A مع الزمن نجرى التكامل للمعادلة (51) ثم نوجد قيمة x ونعوض بها في المعادلة (52) ثم نجرى التكامل للمعادلة الأخيرة .

$$- \frac{dc_A}{dt} = k_1 C_A \quad \text{سرعة اختفاء المادة } A \text{ هي :}$$

ويأجراء التكامل :

$$C_A = a e^{-k_1 t} \quad (53)$$

سرعة تكون المادة C هي :

$$\frac{dC_C}{dt} = k_2 C_B$$

سرعة تجمع المادة B هي :

$$\begin{aligned} \frac{dC_B}{dt} &= - \frac{dc_C}{dt} - \frac{dc_C}{dt} \\ &= k_1 C_A - k_2 C_B \end{aligned}$$

ومن المعادلة (53)

$$\frac{dC_B}{dt} = k_1 a e^{-k_1 t} - k_2 C_B$$

$$\frac{dC_B}{dt} + k_2 C_B = k_1 a e^{-k_1 t}$$

ويضرب كل من الطرفين في $e^{k_2 t}$:

$$e^{k_2 t} \left(\frac{dC_B}{dt} + k_2 C_B \right) = a k_1 e^{(k_2 - k_1) t}$$

ويساوى الطرف الأيسر من هذه المعادلة : $\frac{dC_B}{dt} e^{k_2 t}$

$$\therefore e^{k_2 t} = a k_1 e^{(k_2 - k_1) t}$$

وبفصل المتغيرات ثم إجراء التكامل بين الحدود نحصل على :

$$\int_0^{C_B} dC_B e^{k_2 t} = \int_0^t a k_1 e^{(k_2 - k_1) t} dt$$

$$\left[C_B e^{k_2 t} \right]_0^{C_B} = \left[e^{(k_2 - k_1) t} \right]_0^t$$

$$C_B e^{k_2 t} = \left[e^{(k_2 - k_1) t} - 1 \right]$$

بقسمة الطرفين على $e^{k_2 t}$ نحصل على :

$$\begin{aligned} C_B &= \frac{k_1 a}{k_2 - k_1} e^{(k_2 - k_1) t} \\ &= \frac{k_1 a}{k_2 - k_1} (e^{-k_1 t} - e^{-k_2 t}) \end{aligned} \quad (54)$$

ومن المعادلات (53) ، (54) يمكن تعيين قيمة C_C ، حيث إن :

$$a = C_A + C_B + C_C$$

وتكون النتيجة كالاتى :

$$C_C = \frac{a}{k_2 - k_1} \left[(k_2 - k_2 e^{-k_1 t}) - (k_1 - k_1 e^{-k_2 t}) \right] \quad (55)$$

وبمعرفة كل من k_1 ، k_2 يمكن تعيين قيم C_C ، C_B ، C_A لأي تركيز أولى معين (a) عند أزمنة مختلفة . ووجد أن C_A تقل مع الزمن لأنها تتحلل باستمرار بينما يزداد تركيز المادة C مع الزمن لأنها تتكون باستمرار من المادة B ولا بد في النهاية أن يصل تركيزها إلى قيمة التركيز الأولى للمادة A أي (a) .

أما المادة فإن تركيزها يزداد أولاً . ولكن عندما تتراكم فإن سرعة تحللها تصبح أكبر من سرعة تكوينها ولهذا فإن تركيزها يمر بنهاية عظمى ثم يقل في النهاية إلى الصفر ويمكن الحصول على - النهاية العظمى بإجراء التفاضل للمعادلة (54) بالنسبة للزمن والمساواة بالصفر - فتكون النتيجة كالتالي :

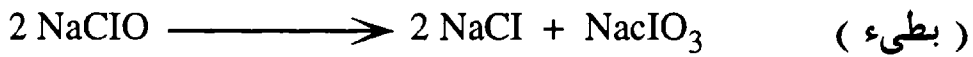
$$C_{B_{\max}} = a \left(\frac{k_2}{k_1} \right) \frac{k_2}{k_1 - k_2} \quad \dots\dots\dots (56)$$

أمثلة للتفاعلات المتتابعة :

من أمثلة هذه التفاعلات التي تمر بمرحلتين وثابتى سرعة مختلفين ، تحلل هيبوكلوريت الصوديوم في محلول قلوى :



وبالرغم من أن المتوقع أن يكون التفاعل الثلاثى الرتبة إلا أنه في الحقيقة من الرتبة الثانية وذلك لأن التفاعل يمر في مرحلتين :

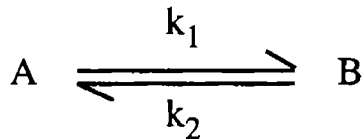


وتكون الخطوة الأولى هي المتحكمة في السرعة لأنها الخطوة الأبطأ ومن الأمثلة الأخرى التحلل المائي الحامضى لكل من سكسينات الإيثيل وطرطرات

الإيثيل حيث تكون قيمة k_2 ضعف قيمة k_1 وتكون التفاعلات من الرتبة الأولى. ومن الأمثلة الأخرى التحلل المائي الحامضي لثلاثي خلات الجلسرين وتكون فيها الثلاثة مراحل بالنسب $k_1 : k_2 : k_3 = 1 : 2 : 3$ وتصبح العملية أيضاً من الرتبة الأولى .

التفاعلات العكسية : (Reversible Reactions)

في هذه التفاعلات تدخل النواتج في تفاعل مضاد للتفاعل الأمامي الذي تزداد سرعته بتراكم النواتج حتى تصبح مساوية لسرعة التفاعل الخلفي . وفي هذه اللحظة تصبح السرعة الكلية مساوية للصفر ويكون النظام في حالة اتزان . وأبسط حالات التفاعلات العكسية عندما يكون كل من التفاعل الطردى والعكسى من الرتبة الأولى كما يلي :



وإذا كان التركيز الأولي للمادة A عند البداية يساوى a وبعد الزمن t تكون تركيزات كل من A, B مساوية للقيم (a - x) على التوالي حيث x هي الكمية المتحللة من A أو المتكونة من B وتصبح معادلة السرعة :

$$\frac{dx}{dt} = k_1 (a - x) - k_2 x \quad (57)$$

حيث k_1, k_2 هما ثوابت السرعة للتفاعل الطردى والعكسى على الترتيب . وعند الاتزان تتساوى هاتين السرعتين :

$$k_1 (a - x_e) = k_2 x_e \quad (58)$$

حيث x_e هي كمية A المتحللة أو B المتكونة عند الاتزان :

$$\therefore k_2 = k_1 \frac{a - x_e}{x_e} \quad \dots\dots\dots (59)$$

$$k_2 + k_1 = \frac{k_1 a}{x_e} \quad (60)$$

وبتعويض (59) في (57) نحصل على :

$$\begin{aligned} \frac{dx}{dt} &= k_1 (a - x) - k_1 x \left(\frac{a - x_e}{x_e} \right) \\ &= k_1 a - k_1 x - k_1 \frac{xa}{x_e} + k_1 x \\ &= k_1 a \left(1 - \frac{x}{x_e} \right) \\ &= \frac{k_1 a}{x_e} (x_e - x) \end{aligned} \quad (61)$$

ويأجاء التكامل بين الحدود :

$$\begin{aligned} \int_0^x \frac{dx}{x_e - x} &= \int_0^t k_1 a \frac{dt}{x_e} \\ - \left[\ln (x_e - x) \right]_0^x &= \frac{k_1 a}{x_e} \left[t \right]_0^t \\ \ln \frac{x_e}{x_e - x} &= \left(\frac{k_1 a}{x_e} \right) t \dots\dots\dots (62) \end{aligned}$$

وبتعويض المعادلة (62) في (60) نحصل على :

$$\begin{aligned} \ln \frac{x_e}{x_e - x} &= (k_2 + k_1) t \\ \therefore k_2 = k_1 &= \frac{1}{t} \ln \frac{x_e}{x_e - x} \end{aligned} \quad (63)$$

وهي نفس صورة معادلة تفاعل من الرتبة الأولى . أي أن التفاعل العكسي من الرتبة الأولى يمكن معاملته لو كان غير عكسي مع استبدال a بالقيمة x_e ومن المعروف أن ثابت الاتزان K لأي تفاعل عكسي هي النسبة بين ثوابت السرعة للتفاعل الطردى والعكسي :

$$K = \frac{k_1}{k_2} \dots\dots\dots (64)$$

تأثير درجة الحرارة على سرعة التفاعل

وجد عملياً أن الزيادة في درجة الحرارة غالباً تزيد من سرعة التفاعل دون تغيير في رتبة التفاعل فمثلاً إذا كان التفاعل من الرتبة الأولى عند درجة حرارة T_1 فإن ازدياد الدرجة إلى T_2 يزيد في السرعة ويظل التفاعل من الرتبة الأولى . ويعبر عن تأثير درجة الحرارة على السرعة للتفاعل بالصورة الآتية :

معامل درجة الحرارة : (The Temperature Coefficients)

تؤدي الزيادة في درجة الحرارة إلى زيادة كبيرة في السرعة وبالتالي في ثابت السرعة ، والاستثناء الوحيد لهذه القاعدة هو التفاعل :



الذي يظهر معامل سالباً صغيراً لدرجة الحرارة أي أن السرعة تقل قليلاً بازدياد درجة الحرارة ومعامل درجة الحرارة هو في الواقع تعبير تقريبي وينص على أن زيادة في درجة الحرارة قدرها 10°C تزيد سرعة التفاعل مرتين إلى ثلاث مرات :

$$\frac{k_{t+10}}{k_t} = 2 \text{ to } 3$$

حيث k_t هي ثابت السرعة عند الدرجة t° ، k_{t+10} هي نفس الثابت عند 10°C أعلى وقد لوحظت هذه الزيادة الكبيرة في سرعة التفاعل في التفاعلات الغازية والسائلة فمثلاً في حالة التحلل الغازي للإستالدهيد فإن زيادة قدرها 162°C تزيد من سرعة التفاعل 450 مرة . وهذا المعامل ليس دقيقاً لأنه ينقص بزيادة درجة الحرارة فإذا كانت قيمته 3 مثلاً عند الارتفاع من $30 - 40^\circ \text{C}$ تصبح قيمته أقل بكثير عند الارتفاع من $300 - 310^\circ \text{C}$:

$$\frac{k_{40}}{k_{30}} = 3 , \quad \frac{k_{310}}{k_{300}} < 3$$

معادلة أرهينيوس : (The Arrhenius Equation)

لاحظ أرهينيوس أن التمثيل البياني للعلاقة بين ثابت السرعة k ودرجة الحرارة T تعطى خطاً مستقيماً إذا رسم لوغاريتم ثابت السرعة مع مقلوب درجة الحرارة المطلقة ويعبر عن هذه العلاقة بالمعادلة التالية :

$$\ln k = A - \frac{B}{T} \quad \dots\dots\dots (65)$$

حيث A, B هما ثوابت بدائية موجبة ويمكن الحصول على قيمتهما من تقاطع وميل الخط المستقيم على التوالي ويمكن التعبير عن المعادلة (٦٥) بالصورة الآتية :

$$k = A e^{-B/T} \quad (66)$$

ويتضح أن ثابت السرعة يزداد في صورة منحنى مع درجة الحرارة وقد فسر أرهينيوس هذه المعادلة في الصورة التالية :

$$k = A e^{-E/RT} \quad (67)$$

حيث E هي طاقة التنشيط للفاعل ، A تعرف بمعامل أرهينيوس ، R هو الثابت العام للغازات . تسمى معادلة (67) بمعادلة أرهينيوس بأخذ اللوغاريتمات لهذه المعادلة نحصل على :

$$\ln k = \frac{E}{RT} + \ln A \quad (68)$$

$$\ln k = \frac{E}{2.303} + Rt + \log A \quad (69)$$

بتشابه هذه المعادلة مع المعادلة الأولى (65) وتساوى القيم (-E/2.303 R) ميل الخط المستقيم الناتج من رسم log k مع 1/T كما أن القيمة log A تساوى تقاطع هذا الخط كما يتضح من شكل (٨) ويلاحظ أن وحدات A هي نفس وحدات k وعلى هذا فهي تعتمد على رتبة التفاعل كما يلاحظ أن E لها قيمة موجبة دائماً لأن ميل الخط المستقيم سالب دائماً :

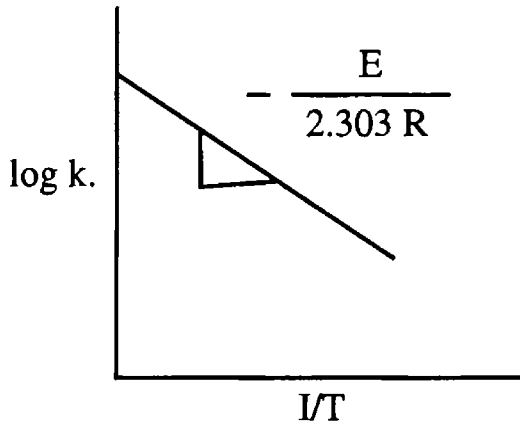
$$E = - 2.303 R \times \text{الميل}$$

وبإجراء التفاضل للمعادلة (68) بالنسبة لدرجة الحرارة نحصل على : $\frac{E}{R_T^2}$

$$\frac{d(\ln k)}{dT} = \frac{\Delta E}{R_T^2} \dots\dots\dots (70)$$

بفصل المتغيرات وإجراء التكامل

بين الحدود نحصل على :



$$\int_{k_1}^{k_2} d(\ln k) = \int_{T_1}^{T_2} \frac{E}{RT^2} dT$$

وبفرض أن E لا تتغير مع T نحصل

على :

$$\ln \left(\frac{k_2}{k_1} \right) = \frac{E}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)$$

شكل (٨)

$$\log \left(\frac{k_2}{k_1} \right) = \frac{\Delta E}{2.303 R} \left(\frac{T_2 - T_1}{T_2 T_1} \right) \quad (71)$$

ويتضح من المعادلة (71) أنه بمعرفة قيمتين لثابت السرعة عند درجتى حرارة

مختلفتين يمكن تعيين قيمة ΔE .

طاقة التنشيط والمتراكب المنشط :

(Energy of Activation and the Activated Complex)

يتضح من المعادلة (67) أنه عند درجة حرارة معينة كلما زادت قيمة طاقة

التنشيط (E) كلما قلت قيمة ثابت السرعة وبالتالي تقل سرعة التفاعل . أى أن

التفاعلات السريعة لها قيمة منخفضة لطاقة التنشيط والتفاعلات البطيئة لها

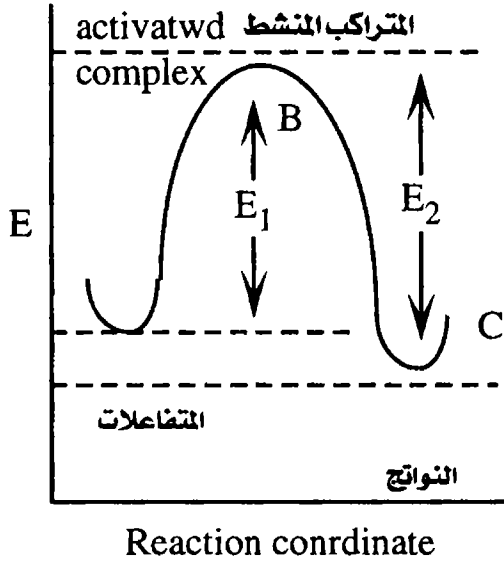
قيمة عالية من هذه الطاقة وقد أدت هذه النتيجة إلى أن يفترض أرهينيوس أن

التفاعلات التى تتضمن جزأين أو أكثر لا تتم إلا بعد اصطدام هذه الجزيئات

ببعضها . ولكن بمقارنة سرعة التفاعل المحسوبة على هذا الأساس بواسطة

النظرية الحركية مع سرعة التفاعل المقاسة عملياً وجد أن الأولى تزيد كثيراً عن

الأخيرة حوالي (١٠) ^٨ مرة - وقد استنتج أرهينيوس من هذا الاختلاف أن الجزيئات لا بد أن تنشط قبل أن تتفاعل عند الاصطدام . وعلى هذا الأساس فإن المواد المتفاعلة لا تعطى النواتج مباشرة ولكنها لا بد أن تعبر أولاً حاجزاً من الطاقة



شكل (٩)

ولا بد أن يكون لها طاقة كافية لتجعلها قادرة على هذا العبور . ويتضح هذا من الشكل رقم (٩) حيث تمثل A طاقة المواد المتفاعلة ، C طاقة النواتج ، B الحد الأدنى للطاقة الذي يجب أن تمتلكه المواد المتفاعلة لكي يتم التفاعل وتسمى الجزيئات في الحالة B بالجزيئات المنشطة وبما أن الجزيئات لا بد أن تنشط قبل إتمام التفاعل فإن التفاعل لا يمر مباشرة من A إلى C ولكي يمر في الطريق ABC .

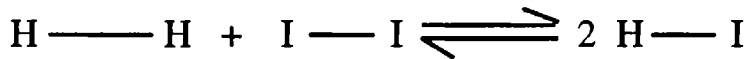
وبمعنى آخر فإن الجزيئات لا بد أن تتسلق أولاً حاجز الطاقة ثم تنزل منه لتعطى النواتج وتسمى الطاقة التي تمتصها المواد المتفاعلة عند A لكي تصبح منشطة بطاقة التنشيط للتفاعل $A \rightarrow C$ وتساوي قيمتها $E_1 = E_B - E_A$ أي الفرق في الطاقة بين المتراكب المنشط والمواد المتفاعلة وكذلك فإن طاقة التنشيط للتفاعل العكسي $C \rightarrow A$ تساوي $E_2 = E_B - E_C$ ويعبر عن الفرق E كما يلي :

$$\begin{aligned}
 E &= E_1 - E_2 \\
 &= (E_B - E_A) - (E_B - E_C) \\
 &= E_C - E_A \dots\dots\dots (72)
 \end{aligned}$$

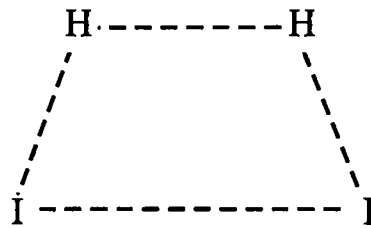
ولكن E هي الفرق في الطاقة بين النواتج والمواد المتفاعلة وتمثل حرارة التفاعل عند حجم ثابت .

طبيعة المتراكب المنشط : (Nature of the Activated Complex)

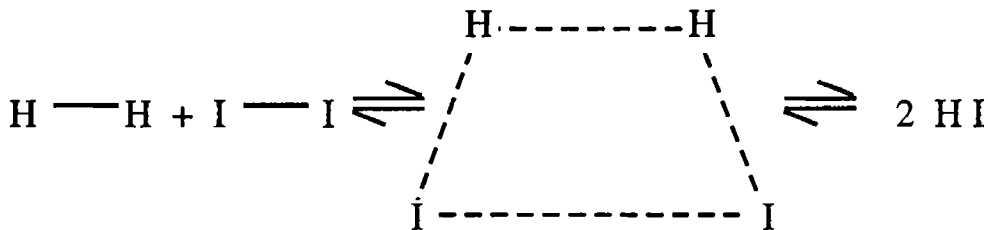
يتضح مما سبق أن المتراكب المنشط ليس مجرد جزيء عادي ولكنه متراكب من اثنين أو أكثر من الجزيئات المتفاعلة وهو ليس مجرد مركب متوسط ولكنه عبارة عن جزيء تكون الروابط بين الذرات فيه باستمرار في عملية تكون وتكسير أي أن الروابط ليست محددة تماماً كما هو الحال في جزيئات المواد المتفاعلة والناتج . فمثلاً التفاعل الآتي :



الذي وجد أنه من الرتبة الثانية . ولكي يتفاعل الهيدروجين واليود لتكوين يوديد الهيدروجين لابد أن تصطدم جزيئات الهيدروجين واليود أولاً . ويمتلك كسر معين فقط من الصدمات كمية كافية من الطاقة التي تؤدي إلى تكوين المتراكب المنشط الذي يمكن تمثيله كما يلي :



حيث تمثل الخطوط المتقطعة طبيعة الروابط غير المحددة وهناك احتمالان لهذا المتراكب أولهما أن تتكون رابطة محددة بين ذرتي هيدروجين ويود وينتج جزيء HI وثانيهما أن تتكون رابطة محددة بين ذرتي هيدروجين وذرتي يود لتكوين المواد المتفاعلة مرة أخرى كما يلي :



ويلاحظ أن كلاً من الهيدروجين واليود في التفاعل الطردى ويؤيد الهيدروجين في التفاعل العكسى لابد أن يمروا خلال المتراكب المنشط لكى يتم التفاعل .

وعموماً فإن المتراكب المنشط يمكن اعتباره حاجزاً للطاقة يجب أن يقهر لكى يتم التفاعل والطريقة الوحيدة لحدوث هذا أن تحصل الجزيئات المتفاعلة على طاقة التنشيط الضرورية لكى تصل إلى هذا الحاجز .

يمكن استعمال الاعتبارات السابقة مع معادلة أرهينيوس للحصول على العلاقة بين ثابت الاتزان ودرجة الحرارة وعلى هذا ففى التفاعل العكسى $2HI \longrightarrow H_2 + I_2$ نجد أنه بتطبيق المعادلة (70) للتفاعل الطردى :

$$\frac{d \ln k_f}{dt} = \frac{E_2}{RT^2} \quad (73)$$

وبالنسبة للتفاعل العكسى :

$$\frac{d \ln k_r}{dt} = \frac{E_1}{RT^2} \quad (74)$$

حيث E_f , E_r هما ثابت السرعة وطاقة التنشيط للتفاعل الطردى على التوالى ، E_2 , E_1 هما نفس الكميات للتفاعل العكسى ويطرح (74) من (73) نحصل على :

$$\frac{d \ln (k_f/k_r)}{\partial T} = \frac{E_1 - E_2}{RT^2} \quad \dots\dots\dots (75)$$

وعند الاتزان تتساوى سرعة التفاعل الطردى والعكسى $R_f = R_r$

$$R_f = k_f [H_2] [I_2]$$

$$R_r = k_r [HI]^2$$

وعند الاتزان :

$$k_f [H_2]_{eq} [I]_{eq} = k_r [HI]_{eq}^2 \quad (76)$$

حيث (eq) تعنى اتزان .

ومن المعادلة (76) يتضح أن :

$$\frac{k_f}{k_r} = \frac{[HI]_{eq}^2}{[H_2]_{eq} [I_2]_{eq}} = K_C \dots\dots\dots (77)$$

حيث k_c هي ثابت الاتزان ويساوى $\frac{k_f}{k_r}$ بالتعويض في المعادلة (75) نحصل على :

$$\frac{d \ln K_C}{dT} = \frac{E_1 - E_2}{RT^2} \dots\dots\dots (78)$$

$$= \frac{\Delta E}{RT^2} \dots\dots\dots (79)$$

وإذا كانت K_{C_2}, K_{C_1} هما ثابتا الاتزان عند درجات الحرارة T_2, T_1 على التوالي وبإجراء التكامل للمعادلة (79) بفرض أن E لا تعتمد على درجة الحرارة نحصل على :

$$\log \left(\frac{K_{C_2}}{K_{C_1}} \right) = \frac{\Delta E}{2.303 R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)$$
$$\log \left(\frac{K_{C_2}}{K_{C_1}} \right) = \frac{\Delta E}{2.303 R} \left(\frac{T_2 - T_1}{T_2 T_1} \right) \dots\dots (80)$$

وبالرغم من أن نظرية أرهينيوس أضافت إيضاحات كثيرة للعمليات التي تحدث في التفاعل الكيميائي إلا أنها كانت بداية فقط وكان لابد من تحسينها لكي تعطى نتائج أفضل .

نظرية الاصطدام في سرعة التفاعلات

(The Collision Theory of Reaction Rates)

تختص هذه النظرية بمحاولة تفسير حركية التفاعلات بمعلومية السلوك الجزيئي للأنظمة المتفاعلة وسنبحث هذه النظرية فيما يلي أولاً بالنسبة للتفاعلات الجزيئية ثم بالنسبة لأحادية وثلاثية الجزيئية على التوالي .

نظرية الاصطدام للتفاعلات أحادية الجزيئية :

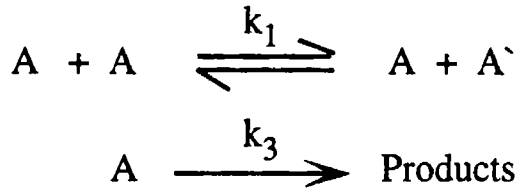
(The Collision Theory of Unimolecular Reactions)

وضع لندمان سنة ١٩٢٣ تفسيراً لنظرية الاصطدام في حالة التفاعلات أحادية الجزيئية عندما كان من المعتقد أن كل حالات الاصطدام لا تحدث إلا في التفاعلات ثنائية الجزيئية . وقد بنى لندمان نظريته كما يلي : إذا كان لدينا وعاء يحتوي على تفاعل يتضمن جزيئات من المادة A فإن الجزيئات تصطدم ببعضها في صورة مستمرة ونتيجة لهذا تصبح بعض الجزيئات منشطة ويجب ملاحظة أن الجزيئات المنشطة في هذه الحالة هي جزيئات منفردة وليست متراكبات منشطة مكونة من جزيئين أو أكثر .

وتؤدي هذه الحالة الزائدة في الطاقة الممتصة بواسطة الجزيئات المنشطة إلى كسر الروابط داخل هذه الجزيئات وبالتالي تتحلل إلى النواتج . وقد افترض لندمان أن هناك فترة زمنية محددة بين عملية التنشيط بواسطة الاصطدام وعملية كسر الروابط .

أى أن الجزيئات المنشطة لا تتحلل في الحال ولكنها تظل في الحالة المنشطة لفترة زمنية معينة . ونتيجة لهذا يصبح من الممكن للجزيئات المنشطة أن تصبح غير منشطة مرة أخرى عن طريق الاصطدام بجزيئات أقل طاقة وعلى هذا فإنه يوجد طريقان تستهلك بواسطتهما الجزيئات المنشطة أولهما عن طريق

الاصطدام بالجزيئات الأقل نشاطاً حيث تصبح جزيئات عادية وثنائيهما عن طريق التحلل الذي يؤدي إلى النواتج ويمكن تمثيل هذه الصورة كما يلي :



حيث A' هي الجزيئات المنشطة ، k_1, k_2, k_3 هم ثوابت تفاعلات التنشيط وعدم التنشيط والتحلل على التوالي . ويلاحظ أن تفاعلات التنشيط وعدم التنشيط هي تفاعلات ثنائية الجزيئية بينما تفاعل التنشيط أحادي الجزيئية .

ويمكن كتابة سرعة اختفاء المادة A كما يلي :

$$-\frac{dC_A}{dt} = K_1 C_A^2 - K_2 C_A C_{A'} \dots\dots\dots (86)$$

وذلك لأن A تفقد في التفاعل الطردى وتكون في التفاعل العكسى وحساب تركيز الجزيئات النشطة نتبع الطريقة التالية :

في بداية التفاعل يزداد تركيز (A) بسرعة ولكن بمجرد أن تتكون تبدأ في التفاعل . ونتيجة لهذا فإن بعد فترة زمنية قصيرة جداً تصبح السرعة التي تتكون بها A' مساوية للسرعة التي تستهلك بها . وهكذا فإن تركيز الجزيئات المنشطة يصبح صغيراً جداً وتكون قيمته ثابتة تقريباً بعد فترة صغيرة جداً وبالتالي نحصل على الشرط الآتى :

$$\frac{dC_{A'}}{dt} = 0 \dots\dots\dots (87)$$

أى أن :

$$\frac{dC_{A'}}{dt} = 0 = K_1 C_A - K_2 C_A C_{A'} - K_3 C_{A'} \dots\dots (88)$$

وذلك لأن A' تتكون من التفاعل الثنائي الجزيئية الأمامى وتستهلك في

التفاعل ثنائي الجزيئية الخلفى وكذلك فى تفاعل التحلل أحادى الجزيئية ومن المعادلة (98) نحصل على :

$$C_A = \frac{K_1 C_A^2}{K_2 C_A + K_3} \dots\dots\dots (89)$$

وبالتعويض فى (86) نحصل على :

$$-\frac{dC_A}{dt} = \frac{K_1 K_3 C_A^2}{K_2 C_A + K_3} \dots\dots\dots (90)$$

وعند الضغوط العالية يكون تركيز جزيئات الغاز عالية نسبياً وتكون للجزيئات المنشطة فرصة للاصطدام مع بعضها (وبالتالي تصبح غير منشطة) أكبر من فرصتها للتحلل معطية النواتج . وهذا يعنى أن تفاعل عدم التنشيط يحدث بسرعة أكبر من تفاعل التحلل أى أن $K_2 C_A$ تكون أكبر بكثير من K_3 وعلى هذا فيمكن إهمال K_3 بالنسبة إلى $K_2 C_A$ فى المعادلة (90) وتصبح النتيجة :

$$-\frac{dC_A}{dt} = \frac{K_1 K_3 C_A^2}{K_2 C_A} = k' C_A \dots\dots\dots (91)$$

حيث k' تساوى $K_1 K_2 / K_3$ وهذا يعنى أن سرعة التفاعل تصبح من الرتبة الأولى بالنسبة لتركيز المادة المتفاعلة عند الضغوط العالية كما لوحظ عليها .

وفى الضغوط المنخفضة تكون هناك جزيئات غازية أقل فى الوعاء . وبالتالي فإن أى جزيئات منشطة تجد فرصة أقل للاصطدام . وهذا يعنى أن الجزيئات المنشطة ستظل على حالتها لفترة أطول قبل أن تفقد طاقتها مرة أخرى بواسطة الاصطدام . أى أنه ستكون هناك فرصة أكبر للتحلل أى أنه فى حالة الضغوط المنخفضة تصبح سرعة التحلل أكبر بكثير من سرعة عدم التنشيط وتكون أكبر بكثير من $K_2 C_A$ والتى يمكن إهمالها وتصبح المعادلة (90) كما يلى :

$$-\frac{dC_A}{dt} = \frac{K_1 K_3 C_A^2}{K_3} = K_1 C_A^2 \dots\dots\dots (92)$$

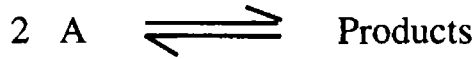
ويتضح من هذه المعادلة أن التفاعل أصبح ثنائي الرتبة عند الضغوط المنخفضة وهذا التغير من الرتبة الأولى إلى الثانية بانخفاض الضغط ثبت حدوثه عملياً في تفاعلات غازية كثيرة وهكذا فإن نظرية لندمان للاصطدام قد نجحت في تفسير النتائج العملية وأعطت حلاً معقولاً لحركية التفاعل .

نظرية الاصطدام للتفاعلات ثنائية الجزيئية ؛

(Collision Theory of Bimolecular Reactions)

تهدف هذه النظرية إلى حساب سرعة التفاعل بمعلومية عدد الصدمات الجزيئية وطبقاً لهذه النظرية فإنه لكي يتفاعل جزيئان لابد أن يصطدما ببعضهما وثانياً أن يمتلكا عند الاصطدام طاقة كافية لكي يصبحا منشطتين ومعنى هذا أنه من بين كل الصدمات الحادثة نجد أن الصدمات المثمرة هي فقط تلك التي تتضمن جزيئات منشطة ويوجد شرط ثالث للصدمة لكي تؤدي إلى التفاعل وهذا الشرط هو أن تكون الجزيئات موجهة بطريقة معينة عند لحظة الاصطدام وذلك حتى يتم تنظيم الذرات بأدنى طاقة وبأسرع وقت .

نفترض الآن حالة اصطدام بين جزيئين متشابهين في التفاعل الثنائي الجزيئية الآتى :



ويعبر عن سرعة هذا التفاعل بمعلومية اختفاء المادة A كما يلي :

$$- \frac{dC_A}{dt} = K C_A^2$$

فإذا كانت z هي عدد الجزيئات المصطدمة في السنتيمتر المكعب في الثانية لكل جزيء جرام في اللتر من المادة المتفاعلة ، وإذا كانت q هي الكسر المنشط من هذه الجزيئات فإن ثابت السرعة للتفاعل معبراً عنه بالجزيئات في كل سنتيمتر مكعب في الثانية الواحدة يكون كما يلي :

$$K = Zq \text{ ثانية / سم}^3 \text{ / جزيء} \dots\dots\dots (81)$$

وبالنسبة للتفاعلات الغازية ثنائية الجزيئية يمكن حساب كل من Z , q بواسطة نظرية الحركة للغازات وتأخذ كل منهما القيم الآتية :

(أ) **بالنسبة لقيمة Z :**

$$Z = 0.921 \sqrt{2} \pi \sigma^2 n^2 \sqrt{\frac{3 RT}{M}} \dots\dots\dots (82)$$

وذلك بالنسبة لجزيئين من نفس النوع . أما بالنسبة لجزيئين مختلفين تكون Z كالآتي :

$$Z = n_1 n_2 \left(\frac{\sigma_1 + \sigma_2}{2} \right)^2 \sqrt{\frac{8 \pi RT (M_2 + M_1)}{M_1 M_2}} \dots\dots\dots (83)$$

حيث $\sigma_1 + \sigma_2$ هما الأقطار الجزيئية للجزيئين ، M_2 , M_1 هما وزنهما الجزيئي ، n_2 , n_1 هما عدد الجزيئات من كل نوع في كل سنتيمتر مكعب عند درجة الحرارة T . وتستعمل المعادلة (82) عندما تكون الجزيئات المتفاعلة كلها متشابهة كما في التفاعل $2 HI \rightleftharpoons H_2 + I_2$. أما المعادلة (83) فتستعمل عندما يختلف الجزيئين كما في التفاعل :



(ب) **بالنسبة لقيمة q :**

وتحسب أيضاً من نظرية الحركة للغازات وتساوي قيمتها كما يلي :

$$q = \frac{n_1}{n} = e^{-E/RT} = \frac{\text{عدد الجزيئات النشطة}}{\text{العدد الكلي للجزيئات}}$$

وذلك لأن q تمثل النسبة بين عدد الجزيئات النشطة n^* والعدد الكلي للجزيئات n في السنتيمتر المكعب .

وبالتعويض في المعادلة (81) نحصل على :

$$K = Z e^{-E/RT} \dots\dots\dots (84)$$

حيث تأخذ Z القيمة المعطاة بالمعادلة (82) في حالة الجزيئات المتشابهة
والمعادلة (83) في حالة الجزيئات المختلفة .

وقد ثبتت صحة نظرية الاصطدام في التفاعلات ثنائية الجزيئية في حالات
كثيرة حيث لوحظ التوافق بين السرعة المحسوبة والمقاسة عملياً كما في حالة
تحلل يوديد الهيدروجين وكثير من التفاعلات ثنائية الجزيئية في المحاليل .
وبالرغم من هذا فإنه توجد حالات كثيرة كانت فيها السرعة المحسوبة أعلى
بكثير من السرعة المقاسة (١٠٩ مرة) وفي هذه الحالات تكتب المعادلة (84)
كالآتي :

$$K = PZ e^{-E/RT} \dots\dots\dots (85)$$

وتسمى P بعامل الاحتمال وهو يمثل الفرق بين القيمة المحسوبة والمقاسة
لثابت السرعة وتأخذ P قيمة تتراوح بين الوحدة في الحالات التي تتبع نظرية
الاصطدام إلى حوالي ١٠-٩ في الحالات الأخرى . ومن عيوب نظرية الاصطدام
أنها لا تدخل في الاعتبار إنتروبيا التنشيط وهي كمية مهمة جداً .

نظرية الاصطدام للتفاعلات ثلاثية الجزيئية :

(Kinetic Theory of Termolecular Reactions)

تشير هذه النظرية إلى أن حدوث صدمات بين ثلاثة أجسام في نفس اللحظة
ليست كبيرة الاحتمال وتبعاً لذلك لا يمكن تفسير ميكانيكية التفاعلات
ثلاثية الرتبة على هذا الأساس . وقد اتضح أن هذه التفاعلات في الحالة الغازية
يمكن تفسيرها على أساس التفاعلات ثنائية الجزيئية فمثلاً في التفاعل بين
أكسيد النيتريك والكلور .



وضعت الميكانيكية التالية لتفسيره :



ومجموع الخطوتين الأخيرتين يعطى التفاعل الكلى (a) وتمثل الخطوة (b) اتزاناً له ثابت k يساوى :

$$k = \frac{C_{\text{NOCl}_2}}{C_{\text{NO}} C_{\text{Cl}_2}}$$

أى أن :

$$C_{\text{NOCl}_2} = K C_{\text{NO}} C_{\text{Cl}_2} \quad \dots\dots\dots (93)$$

وتعطى سرعة تكون النتائج من الخطوة (c) بالمعادلة الآتية :

$$= K' C_{\text{NO}} \cdot C_{\text{NOCl}_2} \quad \dots\dots\dots (94)$$

وبتعويض معادلة (93) فى (94) نحصل على :

$$= K' K C_{\text{NO}}^2 \cdot C_{\text{Cl}_2} \quad \dots\dots\dots (95)$$

وفى معادلة تفاعل من الرتبة الثالثة حيث k تساوى k'. وبنفس الطريقة يمكن تفسير باقى التفاعلات الغازية من الرتبة الثالثة التى تتضمن أكسيد النيتريك .

التفاعلات المتسلسلة : (Chain Reactions)

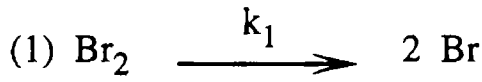
تتميز التفاعلات المتسلسلة بأن تنشيط أى جسيم لا يؤدي فقط إلى اشتراط هذا الجسيم فى التفاعل ولكن يؤدي إلى اشتراك جسيمات أخرى كثيرة فى التفاعل . وفى هذه التفاعلات تتفاعل الجزيئات الابتدائية مع الجسيمات المنشطة (التى قد تكون ذرات أو شقوق حرة أو أيونات أو جزيئات مثارة) لكى تعطى خلال سلسلة من الخطوات المتوسطة النواتج النهائية وبعض الجسيمات المنشطة

وبتعبير آخر فإن التفاعل المتسلسل هو الذى تتفاعل فيه نواتج الخطوة الأولى مع المادة الأصلية ثم تتفاعل نواتج هذه الخطوة الثانية مرة أخرى مع المادة الأصلية وهكذا لتعطى فى النهاية سلسلة من التفاعلات المتكررة ويتم خلق هذه السلسلة (أى تكون الجسيمات المنشطة بواسطة طرق مختلفة) .

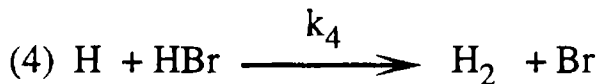
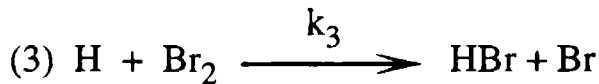
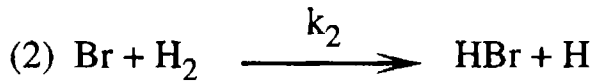
وفى سنة ١٩٠٦ وجد لندمان التفاعل بين الهيدروجين والبروم لتكوين بروميد الهيدروجين لا يمكن تفسير حركيته على أسس بسيطة بل يمثل بالمعادلة التالية :

$$\frac{dC_{\text{HBr}}}{dt} = \frac{K C_{\text{H}_2} C_{\text{Br}_2}^{1/2}}{1 + k' C_{\text{HBr}} / C_{\text{Br}_2}}$$

وقد فسر بولانى هذه المعادلة سنة ١٩٢٠ على أسس ميكانيكية تتضمن فى الخطوة الأولى منها تفكك جزيئات البروم إلى ذرات البروم :



يتبعها الخطوات التالية :



يمر هذا التفاعل المتسلسل فى سلسلة من المراحل المتتابعة والتي تخلق بواسطة خطوة أولية مناسبة . ففى هذا التفاعل كما أيضاً فى تفاعل الهيدروجين والكلور المماثل تكون الخطوة الأولى هى ظهور ذرات البروم والكلور . وتسمى هذه الخطوة خلق السلسلة .

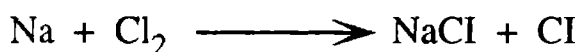
طرق خلق السلسلة : (Initiation of Chains)

ويمكن خلق السلاسل بالطرق الآتية :

١ - **الطاقة الحرارية** : إذا سخن الكلور مثلاً بشدة فإنه يتفكك إلى ذرات الكلور وبهذا يمكنه خلق تفاعل الهيدروجين والكلور .

٢ - **الطاقة الضوئية الكيميائية** : وجد في التفاعل الضوئي الكيميائي بين الهيدروجين والكلور أن كل كم من الطاقة الممتصة لا يؤدي إلى تفاعل جزيء واحد فقط من كل من الهيدروجين والكلور ولكن يؤدي إلى تفاعل جزيئات عديدة منهما .

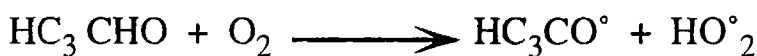
٣ - **إدخال أبخرة فلزية** : مثل بخار الصوديوم الذي ينتج ذرات حسب التفاعل التالي :



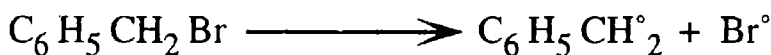
٤ - **تكون الشقوق الحرة** : مثل CH_3° , $\text{C}_2\text{H}_5^\circ$, $\text{HC}_3\text{CO}^\circ$ وهذه الشقوق بعد تكوينها تتفاعل مع الجزيئات ولكنها تسترد بعد ذلك لتحافظ على استمرار السلسلة مثلاً :



أو في وجود الأكسجين مثلاً :



وكذلك أيضاً :

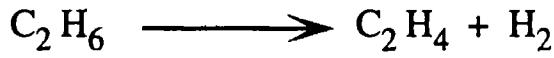


٥ - **على جدران الوعاء الحاوي** : كما في حالة التفاعلات المتسلسلة :



التفاعلات المتسلسلة المتضمنة شقوقاً حرة :

مثال لهذه الحالة هو التحلل الغازي للإيثان :

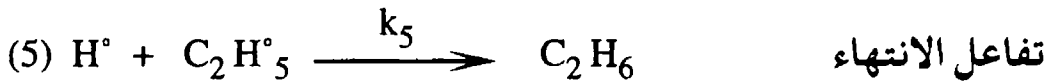
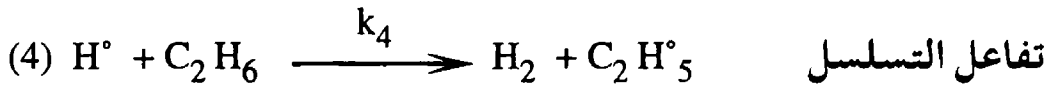
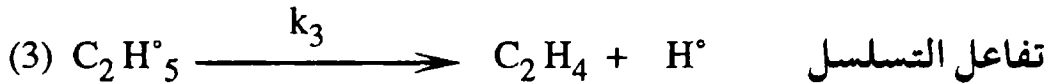
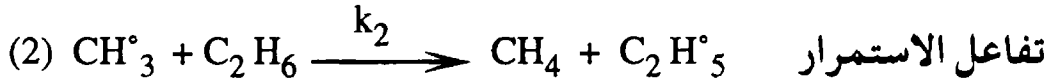
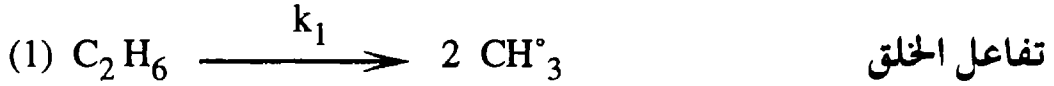


وقد وجد عملياً أنه تفاعل من الرتبة الأولى أى أن :

$$-\frac{d\text{C}_{\text{C}_2\text{H}_6}}{dt} = K \text{C}_{\text{C}_2\text{H}_6} \dots\dots\dots (96)$$

ونتيجة لاكتشاف الشقوق الحرة فى هذا التفاعل وضعت الميكانيكية التالية

لتفسر النتائج الملاحظة .

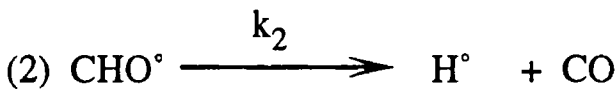
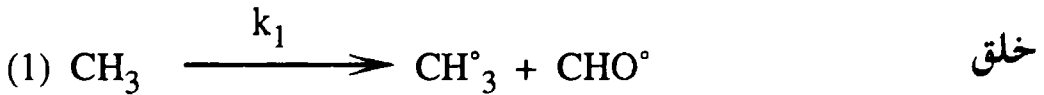


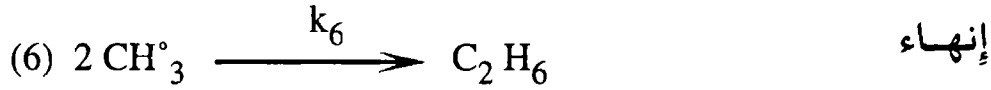
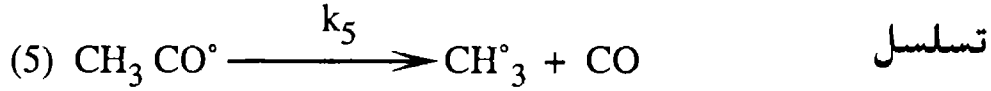
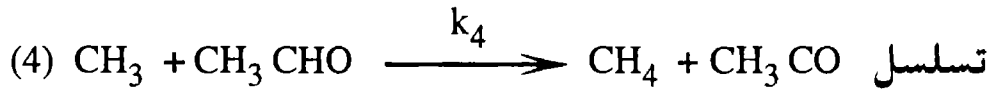
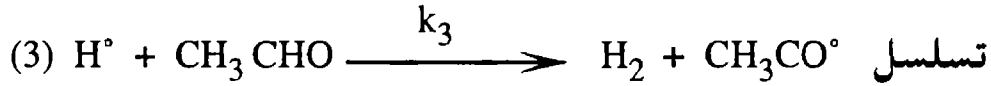
وتؤدى هذه الميكانيكية إلى المعادلة (96) وفيها قيمة k كما يلى :

$$k = \left(\frac{k_1 k_3 k_4}{2 k_5} \right)^{1/2}$$

مثال آخر: هو التفاعل الضوئى للإستيتالدهيد عند درجة حرارة أعلى من

٣٠٠ م° :





وقد وجد أن السرعة الكلية للتفاعل تساوي سرعة الخطوة (٤) أو (٥)

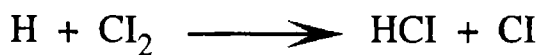
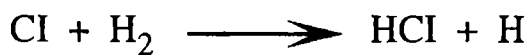
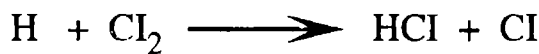
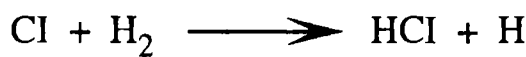
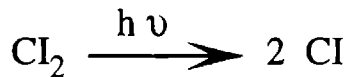
$$\begin{aligned} \text{السرعة} &= k_4 (k_1 / k_6)^{1/2} [\text{CH}_3\text{CHO}]^{3/2} \\ &= k [\text{CH}_3\text{CHO}]^{3/2} \end{aligned}$$

وتتفق هذه النتيجة مع الرتبة ٢ / ٣ التي وجدت عملياً .

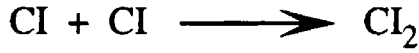
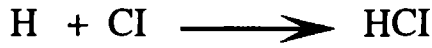
طرق إنهاء السلاسل :

يستمر التفاعل المتسلسل حتى تستهلك كل المواد ويمكن أيضاً أن تنتهي السلسلة إذا أوقفت أو كسرت إحدى الحلقات أو إذا استهلكت الجسيمات النشطة بإحدى الطرق الآتية :

١ - تأثير الجدار : للذرات أو الشقوق الحرة قابلية كبيرة للاتحاد مع بعضها عند الجدار ويمثل هذا بخطوات الإنهاء في كل من المثالين السابقين . وكذلك في تفاعل الاتحاد الضوئي بين الهيدروجين والكلور :

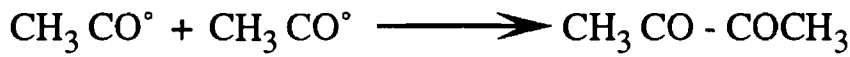
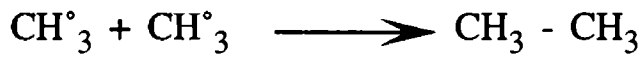
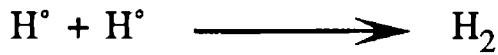


وتنتهى السلسلة بالتفاعلات الآتية التى تتضمن اتحاد الذرات .



ويمكن أيضاً إنهاء التفاعل الضوئى للإستيتالدهيد المذكور سابقاً بالطرق

الآتية :



وتفاعلات الانتهاء هذه طاردة للحرارة بدرجة كبيرة ولا بد من وجود مادة

ثالثة (الجدار) لكى تمتص الحرارة الناتجة .

٢ - **وجود الموانع (Inhibitors)** : يمكن إنهاء السلاسل بوجود بعض

المواد الصلبة الخاملة كألياف الزجاج أو ذرات التراب مثلاً وتعتبر هذه الظاهرة دليلاً قوياً على حدوث التفاعل المتسلسل .

٣ - **لوحظ أيضاً** وجود تأثير مانع لبعض المركبات على تفاعلات

متسلسلة كثيرة فمثلاً فى الأكسدة الذاتية لكبريتيت الصوديوم يتوقف التفاعل باستعمال الهيدروكينون كذلك يمكن منع تحلل فوق أكسيد الأيدروجين بواسطة الأستانيلىد . ويمكن للأكسجين فى تفاعل الهيدروجين والكلور أن يزيل ذرات الهيدروجين معطياً فوق أكسيد الهيدروجين وكذلك يستطيع أن يزيل ذرات الكلور مكوناً ClO . وتعمل بعض المواد التى تحتوى على النتروجين مثل الأمونيا أو الزلال على إزالة ذرات الكلور لكى تتفاعل معها بنفسها وهكذا تنتهى السلسلة .

التفاعلات في المحاليل (Reaction in Solution)

صحة نظرية الاصطدام البسيطة :

من المعروف عملياً أن معظم التفاعلات المعروفة تتم في الحالة السائلة أو في المحاليل . وحيث إنه يمكن حساب عدد الاصطدام z في المعادلة $(k = ze^{-E/RT})$ بسهولة باستعمال الأقطار الجزيئية المشتقة من قياسات اللزوجة أو بأى طريقة أخرى كما يمكن تعيين E من $\log k$ من التغير في سرعة التفاعل مع درجة الحرارة يصبح من المستطاع اختيار صحة نظرية الاصطدام البسيطة ومدى انطباق النتائج المحسوبة بالمقاسة عملياً . وقد وجد هذا التطابق في حالات كثيرة في تفاعلات غازية وفي المحاليل . ولكنه توجد عدة أمثلة سميت بالتفاعلات « البطيئة » حيث وجد أن سرعة التفاعل في المحاليل أبطأ بكثير مما كنا نتوقع فمثلاً التفاعل بين يوديدات الألكيل والأمينات الثلاثية تكون سرعته أقل بمقدار 10^{-1} من القيمة المحسوبة . وقد كان من المعتقد أولاً أن بطء تفاعلات كثيرة في المحاليل سببه أن الجزيئات المنشطة تفقد طاقتها عن طريق الاصطدام بجزيئات المذيب ولكن ثبت أن معظم هذه التفاعلات تتم بنفس البطء أو أبطأ في الحالة الغازية وللتغلب على هذه الصعوبة حورت المعادلة السابقة لتصبح :

$$k = p Z e^{-E/RT} \dots\dots\dots (97)$$

حيث p تسمى عامل الاحتمال وهي عبارة عن مقياس لانحراف التفاعل الحقيقي عن السلوك المثالي الذي تتطلبه نظرية الاصطدام البسيطة وللتفاعلات « البطيئة » تكون قيمة p صغيرة $(10^{-1} - 10^{-10})$ ولكن هذا التعديل ليس كافياً خاصة أن بعض التفاعلات (الأيونية بالذات) لها p أكبر من الوحدة .

نظرية الاصطدام فى المحاليل :

نتيجة لتطبيق نظرية الاصطدام على التفاعلات فى المحاليل مثل التحلل المائى الأמידات والأسترات فى المحاليل المائية وتكوين أملاح الأمونيوم الرباعية من الميتا - البارا - نيتروكلوريد البنزويل فى محلول البنزين لوحظ أن السرعة المقاسة أبطأ بكثير من المحسوبة نظرياً .

وعلى أساس المعادلة (97) بفرض أن عدد الاصطدام Z لتفاعل ثنائى الجزيئية له نفس القيمة فى الحالة الغازية فى المحاليل فقد وجد أن قيمة عامل الاحتمال P تقل قيمته إلى $(10^{-5} - 10^{-10})$ فى الوقت الذى كان يعتقد أنه يساوى الوحدة فى كل التفاعلات ثنائية الجزيئية . وعلى هذا فإن القيمة الصغيرة لثابت الاحتمال فى المحاليل فسرت على أساس تأثير المذيب . ولكنه وجد أن هناك حالات كثيرة لها قيمة منخفضة من P فى المحاليل وفى الحالة الغازية أيضاً . ولهذا فإنه قد يبدو أنه ليس هناك فرق كبير بين التفاعل فى المحلول والتفاعل بين نفس المواد فى الحالة الغازية . ولكن لا يجب أن يفهم من هذا أن المذيب ليس له أى تأثير ، لأن له فى الواقع دوراً كبيراً وهاماً . ويمكن القول إن عدم التنشيط الناتج من اصطدام الجزيئات المنشطة مع جزيئات المذيب يتكافأ تماماً مع عدد مساو من الصدمات المنشطة .

نظرية السرعات المطلقة للتفاعلات فى المحاليل :

(Theory of Absolute Reaction Rates in Solution)

تختص نظرية السرعات المطلقة للتفاعلات بإيجاد طريقة مطلقة لحساب سرعة التفاعل وتنص هذه النظرية على أنه فى التفاعل العام التالى :



حيث M^{\ddagger} هى المتراكب المنشط فإن ثابت السرعة k^{\ddagger} يعطى بالمعادلة :

$$k^{\ddagger} = \frac{KT}{h} k^{\ddagger} \quad (98)$$

حيث k هو ثابت بولتزمان : h هي ثابت بلانك ، k^\ddagger هي ثابت الاتزان للتفاعل العكسي بين المتراكب المنشط والمواد المتفاعلة . ويجب ملاحظة أن k^\ddagger في هذه المعادلة ليس هو ثابت الاتزان الحقيقي (أى الديناميكي الحرارى) ولكنه ثابت الاتزان الذى يتضمن التركيزات ولذلك يمكن كتابة المعادلة (98) كما يلي :

$$k^\ddagger = \frac{KT}{h} \frac{C_{M^\ddagger}}{C_A C_B} \dots\dots\dots (99)$$

حيث الكميات C تمثل التركيزات . ويعرف ثابت الاتزان الحقيقي كما يلي :

$$k_O^\ddagger = \frac{a_{M^\ddagger}}{a_A a_B} = \frac{C_{M^\ddagger}}{C_A C_B} \times \frac{f_{M^\ddagger}}{f_A f_B} \dots\dots\dots (100)$$

حيث تستعمل درجات النشاط a بدلاً من التركيزات ، ومعروف أن العلاقة

$$a = Cf \quad \text{بينهما كالآتى :}$$

حيث f هي معامل النشاط ومن المعادلات (99, 100) يمكن كتابة :

$$k^\ddagger = \left(\frac{KT}{h} k_O^\ddagger \right) \quad (101)$$

وهى الصيغة العامة لمعادلة ثابت السرعة . وبالنسبة لنظام غازى مثالى فإن معاملات النشاط تساوى الوحدة وتصبح المعادلة (101) مماثلة للمعادلة (98) . وتحت هذه الظروف يمكن تمثيل ثابت السرعة الذى يساوى بالقيمة وعلى هذا

تصبح المعادلة (101) كالآتى :

$$K^\ddagger = K_O \frac{f_A f_B}{f_{M^\ddagger}} \dots\dots\dots (102)$$

وتنطبق هذه المعادلة على أى تفاعل فى أى وسط حيث K_O هي ثابت السرعة فى الحالة المثالية (أى غاز عند ضغط منخفض جداً أو محلول مخفف جداً) فى هذه الحالة تساوى معاملات النشاط الوحدة وتصبح : $K^\ddagger = K_O$.

مقارنة سرعة التفاعلات في الحالة الغازية وفي المحاليل :

في معظم التفاعلات الغازية عند الضغوط المتوسطة تكون معاملات النشاط قريبة من الوحدة لأن الانحراف عن الحالة المثالية ليس كبيراً ويصبح من الممكن تمثيل ثابت السرعة k_g لتفادى غازى بالقيمة k_0 . وإذا كانت k_s هي ثابت السرعة لنفس التفاعل في المحلول تصبح المعادلة (102) كالآتى :

$$k_s = k_0 \frac{f_A f_B}{f_{M^{\neq}}} \dots\dots\dots (103)$$

وعلى هذا فإن النسبة بين ثابتى السرعة لأى تفاعل فى المحلول وفى الحالة الغازية تكون كالآتى :

$$\frac{k_s}{k_g} = \frac{f_A f_B}{f_{M^{\neq}}} \dots\dots\dots (104)$$

وإذا كانت السرعتان متساويتين فإن الطرف الأيمن للمعادلة (104) الذى يعرف بعامل النشاط الحركى يساوى الوحدة أما بالنسبة للتفاعل أحادى الجزيئية تكون المعادلة كالآتى :

$$\frac{k_s}{k_g} = \frac{f_A}{f_{M^{\neq}}} \dots\dots\dots (105)$$

وإذا كانت المواد المتفاعلة والمتراكب النشط لهم تركيب متشابه فإن f_M يكونان متساويين تقريباً وتصبح سرعة التفاعل فى المحلول مساوية لسرعته فى الحالة الغازية . ولا توجد طريقة بسيطة لتقدير معاملات النشاط ولكن يمكن الحصول على قيم تقريبية من قياسات الإذابة على الغازات ، حيث يتضح أن f تكون قيمتها فى حدود ٢١٠ لمواد كثيرة ويتضح من المعادلة (105) أنه فى حالة التفاعلات ثنائية الجزيئية k_s تساوى تقريباً $100 k_g$. بينما فى حالة التفاعلات الأحادية الجزيئية فإن $k_s = k_g$ تقريباً .

ويتضح مما سبق أن ثابت السرعة لتفاعل غازى أحادى الجزيئية لا يختلف كثيراً عنه فى المحلول . ومن أمثلة ذلك تحلل خامس أكسيد النتروجين فى الحالة

الغازية وفي عدة مذيبات . كذلك تحلل كل من أول أكسيد الكلور ، والأوزون المتصاعد بالكلور والتحلل الحرارى ليوديد الإيثيلين وكلها فى محلول رابع كلوريد الكربون . ويجب مراعاة صحة هذه النتيجة فقط فى الحالات التى لا يحدث فيها أى تفاعل بين المادة المتفاعلة والمذيب السائل . فإذا حدث هذا التفاعل فإن معامل النشاط يتغير بالدرجة التى يسبب معها اختلاف سرعة التفاعل فى المحلول عنها فى الحالة الغازية .

اعتبارات عامة لتأثير المذيب :

بالرغم من التعقيد الملاحظ فى دراسة تأثير المذيب فإن القواعد العامة التالية تعطى صورة لهذا التأثير :

١ - المذيبات القطبية تسرع التفاعلات التى ينتج عنها مواد قطبية وتبطئ التفاعلات التى ينتج عنها مواد غير قطبية فمثلاً فى التفاعلات بين ثلاثى إيثيل أمين ويوديد الإيثيل يكون الناتج عبارة عن ملح ، أى مادة أكثر قطبية من المواد المتفاعلة - وعلى هذا فإن سرعة التفاعل تزداد بزيادة قطبية المذيبات أما فى تفاعل أستلة الكحول فإن المادة المتكونة أقل قطبية من المواد المتفاعلة وتبعاً لذلك تقل السرعة بزيادة قطبية المذيب .

٢ - إذا كان الفرق فى القطبية بين المواد المتفاعلة والمتراكب المنشط صغيراً فلا تتأثر سرعة التفاعل بنوع المذيب كما فى حالة تحلل خامس أكسيد النتروجين .

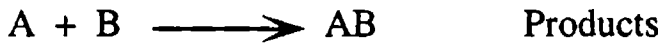
٣ - تفاعل المذيب مع المواد المتفاعلة (ظاهرة التدوب) له تأثير كبير على سرعة التفاعل من المعروف أن التدوب يقلل طاقة الوضع للمادة المتذوبة بكمية تساوى طاقة التدوب فإذا كانت إحدى أو كل المواد المتفاعلة متذوبة بينما المتراكب المنشط ليس كذلك فإن النقص فى طاقة الوضع بالنسبة للأول يسبب زيادة فى طاقة التنشيط للتفاعل وبالتالي نقصاً فى سرعة

التفاعل أما إذا كان المتراكب المنشط متذبذباً بينما المواد المتفاعلة ليست كذلك فإن طاقة الوضع للمتراكب المنشط تقل وبالتالي تقل طاقة التنشيط للتفاعل وتزداد سرعتها . أما إذا كانت كل من المواد المتفاعلة والمتراكب المنشط متذبذباً فإنه لن يكون هناك تأثير كبير لنوع المذيب على سرعة التفاعل .

تأثير الأملاح على التفاعلات الأيونية :

(Primary Salt Effect in Ionio Reactions)

تتأثر ثوابت السرعة للتفاعلات بين الأيونات بالقوة الأيونية للمحلول . ويتوقف نوع هذا التأثير على شحنات الأيونات المتفاعلة . وقد وضع برونستد نظرية توضح هذا التأثير : إذا تفاعلت مادتا A , B مكونة متراكب غير ثابت AB الذي يتحلل معطياً النواتج :



فإنه من الممكن وضع معادلة حركية مبنية على سرعة تحلل المتراكب على أساس أنها الخطوة المتحكممة في السرعة :

$$\frac{d x}{d t} = k C_{AB} \quad \dots\dots\dots (106)$$

ويمكن الحصول على الكمية C_{AB} من ثابت الاتزان K لتكوينها :

$$K = \frac{a_{AB}}{a_A a_B} = \frac{C_{AB}}{C_A C_B} \times \frac{f_{AB}}{f_A f_B} \quad \dots\dots\dots (107)$$

$$C_{AB} = K C_A C_B \frac{f_A f_B}{f_{AB}}$$

$$\frac{d x}{d t} = K K C_A C_B \frac{f_A f_B}{f_{AB}}$$

$$\frac{d x}{d t} = K_O C_A C_B \frac{f_A f_B}{f_{AB}} \quad \dots\dots\dots (108)$$

حيث يشمل الثابت k_0 كلاً من ثابت السرعة K وثابت الاتزان k ويسمى الكسر الذى $f_A f_B / f_{AB}$ يتضمن معاملات النشاط بعامل النشاط الحركى . وعند تخفيف ما لا نهاية يساوى هذا العامل الوحدة وتصبح k_0 فى المعادلة (103) هى ثابت السرعة فى هذا الخلول . والفرق بين هذا الثابت والثابت المقاس فى محلول ذى تركيز معين يعتمد على التغيير فى عامل النشاط الحركى مع التركيز . ومن معادلات (106) (108) نحصل على :

$$k = k_0 \frac{f_A f_B}{f_{AB}} \dots\dots\dots (109)$$

وهذه المعادلة مماثلة للمعادلة (103) وبأخذ اللوغاريتمات :

$$\log k = \log k_0 + \log \frac{f_A f_B}{f_{AB}} \dots\dots\dots (110)$$

ويمكن حساب عامل النشاط الحركى فى المحاليل المخففة باستعمال قانون ديبي - هيكال الذى ينص على أن معامل النشاط لأى أيون يعطى بالمعادلة التالية :

$$-\log f = 0.5 Z^2 \sqrt{\mu} \dots\dots\dots (111)$$

حيث Z هى شحنة الأيون ، μ هى القوة الأيونية والتعويض فى عامل النشاط الحركى نحصل على :

$$\begin{aligned} \log \frac{f_A f_B}{f_{AB}} &= \log f_A + \log f_B - \log f_{AB} \\ &= 0.5 (Z_A^2 + Z_B^2 - Z_{AB}^2) \sqrt{\mu} \dots\dots (112) \end{aligned}$$

وحيث إن تكافؤ المتراكب المنشط لا بد أن يساوى مجموع تكافؤات المواد المتفاعلة :

$$Z_A + Z_B = Z_{AB}, \therefore Z_A^2 + Z_B^2 - Z_{AB}^2 = -2 Z_A Z_B$$

$$\therefore \log \frac{f_A f_B}{f_{AB}} = Z_A Z_B \sqrt{\mu}$$

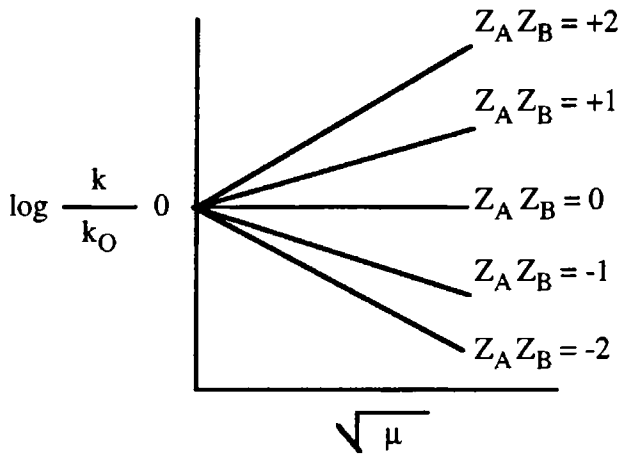
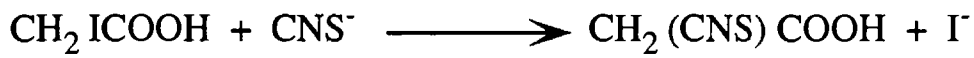
وبالتعويض فى (110) نحصل على :

$$\log k = \log k_0 + Z_A Z_B \sqrt{\mu}$$

$$\log \frac{k}{k_0} = Z_A Z_B \sqrt{\mu} \dots\dots\dots (113)$$

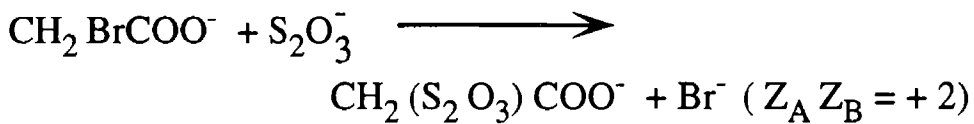
أى أنه برسم العلاقة البيانية بين $\log k/k_0$ أو $\log k$ مع $\sqrt{\mu}$ نحصل على خط مستقيم له ميل يساوى $Z_A Z_B$ أى يعتمد فقط على حاصل ضرب شحنات الأيونات المتفاعلة . ويوجد ثلاث حالات :

١ - إذا كان أحد المادتين المتفاعلتين أو كلاهما جزئياً متعادلاً ($Z = \text{صفر}$) تكون $Z_A Z_B = \text{صفر}$. أى أن تأثير الملح يكون صفرًا ، ونحصل على خط مستقيم له ميل يساوى الصفر كما فى التفاعل .

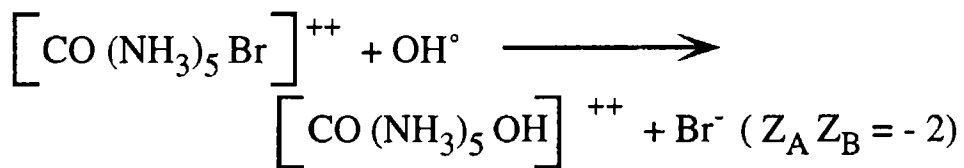


٢ - إذا كان من Z_B, Z_A له نفس الإشارة (كلاهما سالب أو كلاهما موجب) فإن $Z_A Z_B$ تكون لها قيمة موجبة . ويكون تأثير الملح موجباً ، وعلى هذا تزداد سرعة

التفاعل بزيادة القوة الأيونية كما فى التفاعل الآتى :



٣ - إذا كانت إشارات Z_B, Z_A مختلفة فإن الحاصل $Z_A Z_B$ يكون سالباً وعلى هذا يكون تأثير الملح سالباً وتقل k كلما ازدادت القوة الأيونية كما فى التفاعل الآتى :



أمثلة محلولة

١ - إذا علم أن ثابت التحلل المشع للراديويم هو $1,25 \times 10^{-4}$ عندما كان الزمن مقاساً بالدقائق . ما هو الكسر من المادة الأصلية الذي يتبقى بعد ٥,٣٣ يوماً ؟

الحل

$$k = \frac{2.303}{t} \log \frac{a}{a-x}$$

$$1.25 \times 10^{-4} = \frac{2.303}{5.33 \times 24 \times 60} \log \frac{a}{a-x}$$

$$\log \frac{a}{a-x} = 0.3$$

$$\frac{a}{a-x} = 1.995$$

$$a = 10995 a - 1.995 x$$

$$x = \frac{0.995}{1.995} a = 50\%$$

٢ - أثبت أن الزمن اللازم لإتمام ٩٩,٩٪ من أى تفاعل من الرتبة الأولى يساوى ١٠ أضعاف الزمن اللازم لإتمام نصف التفاعل .

الحل

$$t = \frac{2.303}{k} \log \frac{a}{a-x}$$

$$x = \frac{a}{2} \quad \text{عند نصف التفاعل تكون :}$$

$$t_{1/2} = \frac{0.69}{k}$$

$$x = \frac{99.9}{100} a$$

بالنسبة لإتمام ٩٩,٩% من التفاعل تكون :

$$\begin{aligned}t_{99.9} &= \frac{2.303}{k} \log \frac{a}{a - \frac{99.9}{100} a} \\&= \frac{2.303}{k} \log \frac{a}{\frac{0.1 a}{100}} \\&= \frac{2.303}{k} \log 100 = \frac{2.303}{k} \times 3 \\&= \frac{6.9}{k} \\ \frac{t_{99.9}}{t_{1/2}} &= \frac{6.9}{0.69} = 10\end{aligned}$$

٣ - إذا علمت أن فترة نصف العمر للراديوم هي ٣,٨٥ يوماً . أوجد النسبة التي تبقى بعد ٤٠ يوماً؟

الحل

$$\begin{aligned}k &= \frac{0.69}{t_{1/2}} = \frac{0.69}{3.85} \text{ day}^{-1} \\&= \frac{0.69}{3.85} = \frac{2.303}{40} \log \frac{a}{a - x} \\ \log \frac{a}{a - x} &= 3.125 \\ \frac{a}{a - x} &= \therefore X = \frac{2054}{2055} a\end{aligned}$$

٤ - أخذت ٢ مل من محلول خلاات الميثيل في حامض الأيدروكلوريك الخفف في فترات زمنية مختلفة ثم عويزت بواسطة محلول أيدروكسيد الباريوم . من النتائج التالية احسب ثابت السرعة للتحلل المائي

الحامضى لخلات الميثيل ؟

t (min)	0	20	76	119	00
ml Ba (OH) ₂	19.24	20.37	24.20	26.60	42.03

الحل

$$k = \frac{2.303}{t} \log \frac{V_{\infty} - V_0}{V_{\infty} - V_t} = \frac{2.303}{20} \log \frac{42.03 - 19.24}{42.03 - 20.37}$$
$$= 3.3 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$$

$$k = \frac{2.303}{119} \log \frac{42.03 - 19.24}{42.03 - 26.60} = 3.32 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$$

حيث إن قيمة k ثابتة ، يكون التفاعل من الرتبة الأولى .

٥ - إذا سخن حامض المالمونيك فإنه يتحلل إلى حامض الخليك وثانى أكسيد الكربون وقد عينت سرعة التحلل عند درجة ١٣٦ ° م بقياس الزيادة فى الضغط الناتجة فى وعاء مغلق - من النتائج التالية احسب سرعة التفاعل :

t (min)	10	15	20	35	56	64	00
Press. (mm)	37	53	67	108	155	171	312

أوجد أيضاً الزمن اللازم لاستهلاك نصف كمية حامض المالمونيك ؟

الحل

$$k = \frac{2.303}{t} \log \frac{P_{\infty} - P_0}{P_{\infty} - P_t} = \frac{2.303}{t_1 - t_2} \log \frac{P_{\infty} - P_{t_1}}{P_{\infty} - P_{t_2}}$$
$$= \frac{2.303}{5} \log \frac{312 - 37}{312 - 53} = 0.0112 \text{ min}^{-1}$$
$$t_{1/2} = \frac{0.69}{k} = \frac{0.69}{0.0119} = 58.2 \text{ min}$$

٦ - في تحلل خامس أكسيد النتروجين في محلول رابع كلوريد الكربون عند درجة ٤٠ °م عينت سرعة التفاعل بقياس كمية التحلل معبراً عنها بواسطة حجم الأكسجين الناتج في فترات زمنية مختلفة كما يلي :

t (sec)	600	1200	1800	2400	3000	00
O ₂ (ml)	6.3	11.4	15.53	18.90	21.7	34.75

اثبت أن التفاعل من الرتبة الأولى . عين ثابت السرعة واذكر الوحدات . ما هو الزمن اللازم لإغلال التركيز إلى نصف قيمته الأصلية ؟

الحل

$$k = \frac{2.303}{t} \log \frac{a}{a-x}$$
$$= \frac{2.303}{1200} \log \frac{34.75}{34.75 - 11.4} = 3.3 \times 10^{-4} \text{ sec}^{-1}$$

$$k = \frac{2.303}{2400} \log \frac{34.75}{34.75 - 18.90} = 3.3 \times 10^{-4} \text{ sec}^{-1}$$

وحيث إن k ثابتة فالتفاعل من الرتبة الأولى :

$$t_{1/2} = \frac{0.69}{k} = \frac{0.69 \times 10^4}{3.3} = 2090 \text{ sec.}$$

٧ - في التحلل الغازي للإستالدهيد اتبع التفاعل بقياس الزيادة في

الضغط P في وعاء مغلق . وكانت النتائج كما يلي :

t (sec)	42	105	242	340	480
P (mm)	34	74	134	194	244

فإذا كان الضغط الأولى داخل الوعاء يساوي ٣٦٣ مم زئبق ، اثبت أن التفاعل من الرتبة الثانية ؟

الحل

$$\begin{aligned}k &= \frac{1}{t} \left(\frac{a}{a-x} - \frac{1}{a} \right) \\&= \frac{1}{t} \left(\frac{1}{363-34} - \frac{1}{363} \right) \\&= \frac{1}{42} \times 0.003 = 6.7 \times 10^{-6} \text{ sec}^{-1} \text{ mm}^{-1}\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}k &= \frac{1}{105} \left(\frac{1}{363-74} - \frac{1}{363} \right) \\&= 6.7 \times 10^{-6} \text{ sec}^{-1} \text{ mm}^{-1}\end{aligned}$$

حيث إن ثابت السرعة له قيمة ثابتة فإن التفاعل من الرتبة الثانية .

٨ - في تحلل فوق أكسيد الهيدروجين بواسطة ثانى أكسيد المنجنيز ،

كانت حجوم برمنجنات البوتاسيوم المكافئة لعينة ثابتة من المخلوط بعد

أزمنة مختلفة من بدء التفاعل كما يلي :

t (min)	0	10	20
v (ml)	22.8	13.8	8.25

أوجد رتبة التفاعل ؟

الحل

$$V_0 = a , V_t = a - x$$

$$\begin{aligned}k &= \frac{2.303}{t} \log \frac{a}{a-x} = \frac{2.303}{10} \log \frac{22.8}{13.8} \\&= 5.05 \times 10^{-1} \text{ min}^{-1}\end{aligned}$$

$$k = \frac{2.303}{20} \log \frac{22.8}{8.26} = 5.05 \times 10^{-1} \text{ min}^{-1}$$

أى أن التفاعل من الرتبة الثانية وذلك لثبوت قيمة k .

٩ - فى تحول السكروز إلى جلوكوز وفركتوز بواسطة حامض مخفف ، كانت زوايا الدوران عند الأزمنة المختلفة كما يلى :

t (min)	0	30	90	150	330	630	∞
Θ	46.75	41	30.75	22	2.75	-10	-18.75

أوجد سرعة التفاعل وفترة نصف العمر؟

الحل

$$k = \frac{2.303}{t} \log \frac{\Theta_0 - P_{\infty}}{\Theta_t - \Theta_{\infty}}$$
$$= \frac{2.303}{30} \log \frac{46.75 - (-18.75)}{41 - (-18.75)}$$
$$= 3.05 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$$

$$= \frac{2.303}{30} \log \frac{65.50}{59.75}$$
$$k = \frac{2.303}{90} \log \frac{65.5}{30.75 - (-18.75)}$$
$$= \log \frac{65.5}{49.5}$$
$$= 3.11 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$$

أى أن التفاعل لابد أن يكون من الرتبة الأولى .

$$t_{1/2} = \frac{0.69}{k} = \frac{0.69}{3} \times 10^{-3} = 23 \text{ min}$$

١٠ - عند تحليل غاز معين ، كانت النسبة المئوية للتحلل عند الأزمنة المختلفة

كما يلى :

t (min)	15	30	53	65	80	100	120
% تحلل	16.5	32	50	57	65	73	78

أوجد رتبة التفاعل؟

الحل

$$k = \frac{2.303}{t_2 - t_1} \log \frac{a - x_1}{a - x_2} = \frac{2.303}{30 - 15} \log \frac{100 - 16.5}{100 - 32}$$
$$= 1.4 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$$
$$= \frac{2.303}{53 - 15} \log \frac{100 - 16.5}{100 - 50} = 1.37 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$$

وهذا يثبت أن التفاعل من الرتبة الأولى .

١١- إذا سخن فوق أكسيد النتروجين فإنه يتحلل . وعند ضغوط أولية

مختلفة كانت فترات نصف العمر المقابلة كما يلي :

Press. (mm)	360	290	278	139	114	52.5
$t_{1/2}$ (sec)	212	255	300	470	490	860

ما هي رتبة التفاعل ؟

الحل

بما أن فترة نصف العمر ليست ثابتة ، فالتفاعل ليس من الرتبة الأولى .
بالنسبة لتفاعل من الرتبة الثانية .

$$t_{1/2} = \frac{1}{ka} , \quad k = \frac{1}{t_{1/2} a}$$
$$k = \frac{1}{360 \times 212} = 1.32 \times 10^{-5} \text{ sec}^{-1} \text{ min}^{-1}$$
$$= \frac{1}{278 \times 300} = 1.2 \times 10^{-5} \text{ sec}^{-1} \text{ min}^{-1}$$
$$= \frac{1}{114 \times 490} = 1.6 \times 10^{-5} \text{ sec}^{-1} \text{ min}^{-1}$$

وهذا يثبت أن التفاعل من الرتبة الثانية لأن قيمة k ثابتة .

١٢- في تحليل خامس أكسيد النتروجين عند درجة ٧٦٠ °م نحصل على

النتائج التالية لفترات نصف العمر مع الضغط الأولى :

الضغط الأولى (mm)	290	360
$t_{1/2}$ (sec)	16.5	50

احسب رتبة التفاعل وفترة نصف العمر؟

الحل

حيث إن قيمة $t_{1/2}$ ليست ثابتة ، فالتفاعل ليس من الرتبة الأولى .
بالنسبة لتفاعل من الرتبة الثانية .

$$t_{1/2} = \frac{1}{ka} = \frac{1}{ka} (P = a)$$

$$k = \frac{1}{255 \times 290} = 0.000131 \text{ sec}^{-1} \text{ min}^{-1}$$
$$= \frac{10^4}{212 \times 360} = 0.000135 \text{ sec}^{-1} \text{ min}^{-1}$$

وهذا يثبت أن التفاعل من الرتبة الثانية .

$$t_{1/2} = \frac{1}{790 \times 1.3} = 98.9 \text{ sec}$$

١٣- عند تفاعل كميات جزيئية متساوية من البروم وحمض الفيوماريك

في محلول مائي كانت سرعة التفاعل dc / dt - تساوى ٠.١٠٦ ، وحدة

عندما كان تركيز المواد المتفاعلة يساوى ٨,٣٧ بنفس الوحدات ،

وعندما قل التركيز إلى ٣,٦٦ وحدة أصبحت سرعة التفاعل ٠.٠٢٢ ،

بنفس الوحدات . ما هي رتبة التفاعل ؟

الحل

$$n = \frac{\log 0.0106 - \log 0.0022}{\log 8.37 - \log 3.66} = 2$$

١٤- لوحظ في تفاعل معين ثنائي الجزيئية فيه (a = b = 1 mole/L) أنه يلزم ١٠ دقائق لكي يتم ١٠٪ من التفاعل . كم من الوقت يلزم لكي يتم ٥٪ من التفاعل ؟

الحل

$$k = \frac{1}{t} \left(\frac{1}{a-x} - \frac{1}{t} \right) = \frac{1}{10} \left(\frac{1}{100-10} - \frac{1}{100} \right)$$
$$= \frac{1}{10} \left(\frac{10-9}{900} \right) = \frac{1}{9000} \text{ min}^{-1} \text{ mole}^{-1}$$
$$t_{1/2} = \frac{1}{ka} = \frac{1}{\frac{1}{9000} \times 100} = 90 \text{ min}$$

١٥- إذا علم أن ثابت السرعة لتحلل خامس أكسيد النتروجين يساوي 3.46×10^{-5} دقيقة^{-١} عند درجة ٢٥ م° يساوي 4.87×10^{-3} دقيقة^{-١} عند درجة ٦٥ م° ، احسب طاقة التنشيط لهذا التفاعل ؟

الحل

$$\log \frac{k_2}{k_1} = \frac{\Delta E}{2.303 R} \left(\frac{T_2 - T_1}{T_2 T_1} \right)$$
$$\log \frac{4.87 \times 10^{-3}}{4.87 \times 10^{-5}} = \frac{\Delta E}{2.303 \times 2} \left(\frac{338 - 298}{338 \times 298} \right)$$
$$\Delta E = 25 \text{ kcal / mole.}$$

١٦- خلطت كمية من مادة A مع كمية مكافئة لها من مادة B وبعد ١٠٠ ثانية تفاعلت نصف كمية المادة A الأصلية . ما هو مقدار المادة المتفاعلة من A في ٢٠٠ ثانية إذا كان التفاعل بالنسبة لها :

(أ) من الرتبة الأولى ؟ (ب) من الرتبة الثانية ؟

الحل

(أ) بالنسبة لتفاعل من الرتبة الأولى :

$$t_{1/2} = \frac{0.69}{k} = 100$$

$$k = \frac{0.693}{100} = 0.0069 \text{ sec}^{-1}$$

$$k = \frac{2.303}{200} = \log \frac{a}{a-x} = 0.0069$$

$$\log \frac{a}{a-x} = \frac{0.0069 \times 200}{2.303} = 0.599$$

$$\therefore \frac{a}{a-x} = 3.972$$

$$\therefore 3.972 a - 3.972 x = a$$

$$\therefore 2.972 a = 3.972 x$$

$$x = \frac{2.972}{3.972} a$$

(ب) بالنسبة لتفاعل من الرتبة الثانية ؟

$$t_{1/2} = \frac{1}{ka} = 100 = \frac{1}{0.0069 a}$$

$$a = \frac{1}{0.69} = 1.44$$

$$kt = \frac{1}{a-x} - \frac{1}{a} = 0.0069 \times 200$$

$$= \frac{1}{1.44 - x} - \frac{1}{1.44}$$

$$1.38 = \frac{1}{1.44 - x} - 0.69$$

$$1.38 + 0.69 = \frac{1}{1.44 - x} = 2.07$$

$$(2.07 \times 1.44) - 2.07x = 1$$

$$x = \frac{1}{ka} \quad \therefore x/a = \frac{1.98}{2.07 \times 1.44}$$

$$x = \frac{1.98}{2.07 \times 1.44} a$$

١٧- إذا كان تردد الاصطدام بين ذرات الصوديوم وفلوريد الميثيل أقل من 10^{-6} عند درجة 500°م . احسب الحد الأدنى لطاقة التنشيط للتفاعل؟

الحل

$$10^{-6} = e^{-E/RT} = e^{-E/RT \times 773}$$

$$\ln 10^{-6} = -E/2.303$$

$$-6 \times 2.303 = -E/2.303$$

$$E = 6 \times 2.303 \times 2 \times 775 \text{ cal / mole.}$$

١٨- إذا علم أن تفاعل معين ينتهي 20% منه بعد 15 دقيقة من البداية عند درجة 40°م وتنتهي نفس النسبة من التفاعل بعد 3 دقائق عند درجة 60°م . احسب طاقة التنشيط للتفاعل؟

الحل

إذا كانت السرعة في الحالة الأولى R_1 وفي الثانية R_2 فإن النسبة بينهما تكون :

الفصل الأول

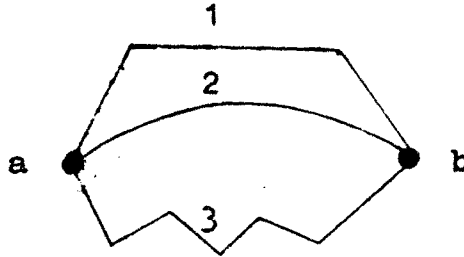
الدينامية الحرارية (Thermodynamics)

1-1 طبيعة الدينامية الحرارية (Nature of Thermodynamics)

الدينامية الحرارية هي فرع من فروع الفيزياء يبحث في تحول الطاقة الحرارية الى طاقة ميكانيكية (شغل) وبالعكس. وبما ان جميع التحولات الفيزيائية والكيميائية تصاحبها تغيرات طاقة، لذا فإنه من الممكن، كذلك، تعريف الدينامية الحرارية بأنه ذلك العلم الذي يكون محور دراسته التغيرات الطاقية التي تصاحب هذه التحولات الفيزيائية والكيميائية. والدينامية الحرارية علم عام في تطبيقاته بسبب قوانينه (القانون الصفر، القانون الاول، القانون الثاني، والقانون الثالث) التي تتحكم بالتحولات التي تحدث بين الطاقة الحرارية وباقي اشكال الطاقة.

من الممكن اعتمادا على هذه القوانين معالجة العديد من المسائل المختلفة، فمثلا يمكن التكهن عن امكانية حدوث تغيرات كيميائية أو فيزيائية أم لا. الا انه من المهم أن نتذكر ان الاستنتاج الوحيد التي يمكن ان توفره دراسة الدينامية الحرارية لتفاعل كيميائي هو امكانية او استحالة حدوث التفاعل اضافة الى تحديد المواد المتفاعلة والناتجة التي تعين موقع التوازن (Equilibrium) للتفاعل تحت ظروف معينة. في حين ان الاجابة عن الزمن المستغرق لاتمام التفاعل او الزمن اللازم للوصول الى حالة التوازن او عن آلية (Mechanism) التفاعل لايمكن الحصول عليها من دراسة الدينامية الحرارية للتفاعل. لكن الدراسة الحركية للتفاعل يمكن ان توفر الاجوبة المناسبة لمثل هذه الاسئلة.

يظهر مما تقدم ان اهتمام ودراسة الدينامية الحرارية، لتغير كيميائي أو فيزيائي، ينصب على الحالتين الابتدائية والنهائية للمادة، المواد المتفاعلة والناجمة في حالة تفاعل كيميائي، بغض النظر عن الخطوات التي تتخلل عملية التحول بين هاتين الحالتين أو الزمن المستغرق. ولتوضيح ذلك نأخذ، على سبيل المثال، تغيراً، فيزيائياً أو كيميائياً، تعانیه مادة معينة لنطلق عليها المنظومة (System) فيحولها من حالتها الابتدائية (a) الى حالتها النهائية (b). يمكن لهذا التحول ان يتم وفق أي من المسالك (1) أو (2) أو (3) المبينة في الشكل (1-1). يلاحظ من الشكل (1-1) ان التحول من (a) الى (b) يمكن ان يتم بثلاث خطوات اذا اتبع المسلك (1) أو بخطوة واحدة وفق المسلك (2) أو بست خطوات اذا كان المسلك (3) هو المتبع. في الحقيقة، تبعاً للدينامية الحرارية، ان التغير الذي يحصل في خواص الدينامية الحرارية للمنظومة عند تحولها من حالتها الابتدائية (a) الى حالتها النهائية (b) يكون نفسه بغض النظر عن المسلك الذي سلكته المنظومة لاجل انجاز ذلك التحول.



الشكل (1-1)

من الامور الاخرى التي يجب الاطلاع عليها ومعرفتها هي ان تعامل الدينامية الحرارية يكون فقط مع الصفات العيانية (Macroscopic properties) للمادة، أي الصفات الواضحة للعيان والتي يمكن قياسها عملياً كدرجة الحرارة والضغط والحجم والمكونات وثابت التوازن والاذابة وغيرها. ومهمة الدينامية الحرارية هي توفير العلاقات بين هذه الصفات العيانية بصورة منتظمة ومنهجية يمكن اشتقاقها من

قوانينه وبذا تبسط عملية فهم الظواهر الفيزيائية بدلالة صفات كيميائية. هذا وان الدينامية الحرارية، لاتأخذ بعين الاعتبار الطبيعة الجزيئية للمادة، لذلك نرى ان معظم المناقشات بصورة عامة تخلو من استخدام اية نظرية من نظريات التركيب الجزيعي أو افتراض حول طبيعة الجزيئات للمادة. ولو انه يستعان في بعض الاحيان بذلك لاجل تبسيط فهم الظواهر الفيزيائية بدلالة الصفات الجزيعية.

2-1 بعض الاصطلاحات الاساسية والتعاريف

Some basic conversions and definitions

منظومة الدينامية الحرارية (Thermodynamic System): تعني منظومة الدينامية الحرارية ذلك الجزء من الكون، الخاضع للدراسة التجريبية، والمكون عادة من كمية او كميات محددة عادة او مواد معينة، وتفصله عن باقي اجزاء الكون [التي يطلق عليها المحيط (Surroundings)] حدود (Boundaries) قد تكون حقيقية أو وهمية يتم عبرها انتقال الطاقة أو اختفاء الشغل. في اكثر الحالات يمكن تحديد هذه الحدود. فعلى سبيل المثال عند دراسة تغير حجم غاز مع الضغط، بثبوت درجة الحرارة، داخل اناء معدني فأن جدران الاناء هذا تمثل الحدود التي تفصل الغاز (المنظومة) عن محيطه وان التغير الحاصل في الحجم يعين بواسطة صفات الغاز فقط دون حجم الاناء الذي يحتويه بأعتبره صلبا غير مرن. بينما اذا كان الاناء مصنوعا من مادة مطاطية فأن حجمه، في هذه الحالة، سوف يتغير مع تغير حجم الغاز، وعليه فأن التغير الحاصل في الحجم هو نتيجة تغير حجم الغاز وحجم الاناء ولذلك يعين بواسطة صفات الغاز وصفات مرونة المادة المطاطية المصنوع منها الاناء. ففي هذه الحالة يطلق على الغاز والاناء بالمنظومة، أي ان الاناء يصبح جزءا من المنظومة.

قد تكون المنظومة متجانسة (كالغاز أو السائل أو الصلب او محلول بأحد الاطوار) او غير متجانسة اي متكونة من اكثر من طور واحد تفصلها حدود سطحية ثابتة (مثل منظومة من سائل وبخاره). ومن الامور المهمة في الدينامية الحرارية هو التأثير المتبادل (interaction) بين المنظومة ومحيطها. لذا فأن هناك انواع مختلفة من المنظومات فمنها من تسمح بتبادل كلا من المادة والطاقة مع محيطها

وتعرف عندئذ بالمنظومة المفتوحة (Open System) ومنها من لا تسمح بمثل هذا التبادل ويطلق عليها بالمنظومة المعزولة (Isolated System). في حين ان المنظومة التي تسمح بانتقال الطاقة من والى المحيط ولا تسمح بانتقال المادة تعرف بالمنظومة المغلقة (Closed System).

3-1 حالة المنظومة ومتغيرات الحالة

System state and State Variables

كما ذكرنا سابقا ان اهتمام الدينامية الحرارية ينحصر بالصفات العيانية للمادة، لذا من الممكن وصف حالة المنظومة بصورة تامة بدلالة بعض الكميات العيانية التي تعرف بمتغيرات الحالة (State Variables) أو دوال الحالة (State functions) بسبب ان قيمها تعتمد فقط على ظرف او حالة المنظومة الدينامية الحرارية. ومتغيرات الحالة هي متغيرات مستقلة (Independent variables) تعبر فقط عن قسم من صفات المنظومة في حالة معينة، وان العلاقة بين المتغيرات المعتمدة احداها على الاخرى (Dependent variables) والمتغيرات المستقلة لنفس الحالة تحدد بواسطة معادلة الحالة (State Equation). فمثلا ان الضغط والحجم ودرجة الحرارة هي من متغيرات حالة وان اى اثنتان منها يمكن ان تعطي وصفا تاما للحالة الدينامية الحرارية لكمية معينة من غاز وذلك باستخدام المعادلة العامة للغازات المثالية ($Pv = nRT$). وتعطي هذه المعادلة العلاقة بين متغيرات الحالة P و V و T ومن هنا عرفت بمعادلة الحالة العامة للغازات المثالية. فلو كان لدينا مولا واحدا من غاز مثالي وحددت قيمة ضغطه (P) ودرجة حرارته (T) فان مقدار حجمه (V) سيكون ثابتا ويمكن حسابه من المعادلة العامة للغازات المثالية. من هنا نرى ان تحديد قيم كل من عدد المولات ودرجة الحرارة والحجم والضغط قد اسهم في تحديد الحالة الدينامية الحرارية للغاز المثالي وان اى تغير في قيم هذه المتغيرات سيؤدي الى تغيير الحالة الدينامية الحرارية له. فالطاقة، مثلا، تمثل دالة حالة ويمكن حساب قيمتها الثابتة من قيمتي الضغط ودرجة الحرارة. اضافة الى الخاصية المذكورة اعلاه لدوال الحالة، فان التغير الذي يطرأ على دالة الحالة نتيجة تغير حالة المنظومة يعتمد فقط على الحالة الابتدائية والحالة النهائية لها وليس على الاسلوب الذي انجز به التغيير، وهذه كما مبينه اعلاه تمثل احدى خصائص الدينامية الحرارية.

ان الحالات التي تتعامل معها الدينامية الحرارية هي فقط حالات التوازن (Equilibrium States) التي تكون فيها قيم متغيرات الحالة منتظمة لا تتغير مع الزمان والمكان. وهذا يتطلب ان تكون الصفات الميكانيكية للمنظومة ثابتة ومنتظمة، اي ان جميع القوى العاملة على المنظومة او من خلالها تكون في حالة توازن، وهي تمثل حالة توازن ميكانيكي (Mechanical Equilibrium) للمنظومة. اضافة الى ذلك فإن التركيب الكيميائي (Chemical Composition) للمنظومة اذا كانت مكونة من اكثر من مادة واحدة، يجب ان يكون منتظماً لا يتغير مع الزمن، اي ان المنظومة يجب ان تكون في حالة توازن كيميائي (Chemical Equilibrium). واخيراً يجب ان تكون المنظومة في حالة توازن حراري (Thermal Equilibrium)، اي يجب ان تكون درجة الحرارة منتظمة خلالها ككل ومساوية الى درجة حرارة المحيط هذا لأن اي اختلاف في درجتي حرارة المنظومة والمحيط سيؤدي الى انتقال في الطاقة الحرارية التي هي احدي متغيرات الحالة وان قيمتها ستصبح غير ثابتة مع الزمن وهذا ما يجعل المنظومة في حالة عدم التوازن.

4-1 انواع الخواص الفيزيائية للمنظومة

Types of physical properties of the System

هناك نوعان رئيسان من الخواص الفيزيائية للمنظومة وهما خواص الشدة (Intensive properties) وخواص الاتساع (Extensive properties)، وكلاهما من المتغيرات التي تتردد في الدينامية الحرارية. فخواص الشدة لا تعتمد على مقدار المادة، أو المواد، الموجودة في المنظومة، التي هي تحت الدراسة، كدرجة الحرارة والتركيز والضغط واللزوجة والكثافة ومعامل الانكسار والسعة الحرارية المولية (Molar heat capacity). بينما تعتمد قيم خواص الاتساع على كمية المادة في المنظومة كالسعة الحرارية والحجم والكتلة. تستخدم عادة درجة الحرارة والضغط كمتغيرات لتشخيص حالة المنظومة وذلك لكونهما من خواص الشدة. من الممكن ان تصبح اجدى خواص الاتساع خصيصة شدة. فمثلا الكتلة والحجم اللذان هما من خواص الاتساع فإن حاصل قسمتهما يعطي الكثافة التي هي خصيصة شدة. الذي حدث

هو تحديد وحدة كمية المادة بالكثافة وحدتها الكتلة في وحدة الحجم. في بعض الاحيان يمكن لخصيصة ان تكون لاشدة ولا اتساع، ومثال على ذلك الجذر التربيعي للحجم.

5-1 عمليات الدينامية الحرارية المختلفة

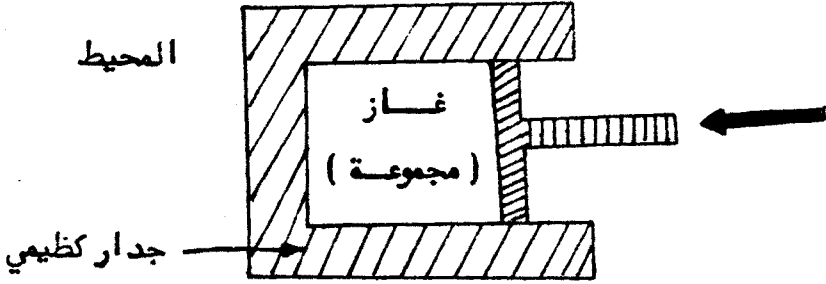
The Various Thermodynamic Processes

تشمل هذه الفقرة مختلف العمليات التي تطرأ على المنظومة فتسبب تغيرا في حالتها تحت مختلف الظروف. والعمليات بصورة عامة، اما عمليات طبيعية (Natural processes) او غير طبيعية (Unnatural processes). فالعملية التي تحدث بصورة طبيعية من دون اى اجبار لحدوثها تعرف بالعملية الطبيعية، في حين يعرف معكوسها بالعملية غير الطبيعية. اما اذا استخدمت قوى لاحداث عملية غير طبيعية فأنها تصبح في هذه الحالة عملية طبيعية. ومثال لعملية طبيعية هو سقوط مياه الشلالات من اعلى الى اسفل، في حين ان معكوسها، وهو صعود المياه من المنطقة الواطئة الى المنطقة الاعلى، تمثل عملية غير طبيعية. الا انه باستخدام بعض المضخات يصبح من الممكن صعود المياه من المناطق الواطئة الى المناطق الاعلى.

ان العمليات الطبيعية تحدث بصورة تلقائية، لذا تعرف بالعمليات التلقائية (Spontaneous processes) بينما العمليات غير الطبيعية هي عمليات غير تلقائية (Nonspontaneous processes).

عملية ثابتة درجة الحرارة (Isothermal process)

تطلق على اية عملية تجرى تحت درجة حرارة ثابتة، اى ان درجة حرارة المنظومة لا تتغير خلال التحول. في حين ان العملية التي تجرى من دون اى انبعاث او امتصاص للحرارة، عبر الحدود من المنظومة الى المحيط وبالعكس، تعرف بعملية كظيمة (Adiabatic process). ويطلق على الحدود التي تفصل المنظومة عن المحيط في هذه العملية بالجدار الكظيمي (Adiabatic Wall) كما في الشكل 2-1 الذي يمثل عملية تقلص حجم غاز تحت ظروف كظيمة.



الشكل (2-1)

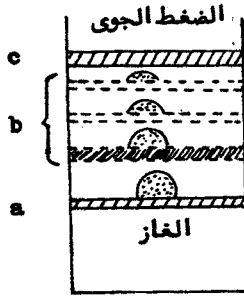
أما العملية التي تحدث ويكون الحجم ثابتا فيطلق عليها عملية ثابتة الحجم (Isochoric process)، بينما التي تجرى تحت ضغوط ثابت تعرف بعملية ثابتة الضغط (Isobaric process).

العملية الدورية (Cyclic process)

تطلق على أية عملية تعانها منظومة تكون فيها الحالة (Cyclic process) يطلق على أية عملية تعانها منظومة تكون فيها الحالة النهائية للمنظومة مماثلة لحالتها الابتدائية، كأن تعانها المنظومة عدة تحولات تعود في النهاية الى حالتها الابتدائية.

أما العملية الرجوعية (Reversible Process) فتوصف بأنها مكونة من عدد لا نهائي من المراحل المتعاقبة والمتناهية الصغر (Infinitesimal) وتكون المنظومة في كل مرحلة من هذه المراحل في حالة توازن. وبما ان العملية المتناهية الصغر تستغرق زمن محدد فإن العملية الرجوعية تحتاج الى زمن لانهاى لاجل اتمامها ويطلق على العملية التي لاتحدث بصورة رجوعية بعملية لارجوعية (Irreversible process). لتوضيح العملية الرجوعية لناخذ عملية تغير حجم غاز داخل اسطوانة بمكبس عديم الوزن والاحتكاك، ولنفرض انه لدينا كمية معينة من غاز في درجة حرارة معينة وحجم مساو الى حجم الاسطوانة عندما يكون المكبس في الموضع (a) في الشكل (3-1) وضغط مساو الى (س) من الضغوط الجوية. من الطبيعي ان يتطلب هذا وضع مقدار من الازنان، او تسليط قوة بشكل آخر، على مكبس

الاسطوانة بحيث يجعل ضغط الغاز مساو الى (س) من الضغوط الجوية تحت نفس الظروف المذكورة اعلاه. وتمثل حالة الغاز هذه الحالة الابتدائية التي يكون فيها الغاز في حالة توازن. لنفرض ان الاوزان الموضوعة على المكبس مقسمة الى وحدات وزنية متناهية الصغر (infinitesimal)، اي الى عدد لانهائي من هذه الوحدات، واننا قد بدأنا برفع هذه الوحدات الوزنية الواحدة بعد الاخرى. فمن البديهي ان رفع أية وحدة وزنية سيؤدي الى تمدد الغاز بسبب ان ضغطه يصبح اكبر من الضغط المسلط عليه بمقدار مكافئ للوزن المرفوع، وفي هذه الحالة يساوي الى مقدار متناهي الصغر. بعد ذلك تصل المنظومة الى حالة التوازن عند تساوي الضغطين، ضغط الغاز والضغط المسلط. من الممكن في هذه الحالة الجديدة للغاز ان ترجع العملية بجعل الغاز يتقاص الى حجمه الاصلي وذلك بأرجاع الوحدة الوزنية، التي رفعت الى المكبس مرة ثانية. لنفرض انه من الممكن الاستمرار بعملية رفع هذه الوحدات الوزنية المتناهية الصغر الواحدة تلو الاخرى، ففي كل مرة يتمدد الغاز بمقدار معين ثم يصل الى حالة التوازن، الى ان ترفع جميعها ويصبح عندئذ ضغط الغاز مساو الى الضغط الجوي (١ جو) وحجم الغاز مساو الى حجم الاسطوانة والمكبس في الموضع (c)، الشكل (3-1). تمثل الحالة الاخيرة هنا الحالة النهائية للغاز التي يكون فيها الغاز في حالة توازن، ايضاً، تحت هذه الظروف. يلاحظ في عملية تمدد الغاز، حركة المكبس من (a) الى (c) في الشكل (3-1)، انه خلال كل مراحل التمدد الممثلة بالمنطقة (b) ان الغاز (المنظومة) كان على الدوام في حالة توازن، اي ان الغاز كان في حالة توازن في الحالة الابتدائية، الموضع (a) والمراحل الوسطية لعملية التمدد، المنطقة (b)، والحالة النهائية الموضع (c). تمثل هذه العملية عملية تمدد غاز بصورة رجوعية. والان بفرض رفع كل الاوزان الموضوعة على المكبس دفعة واحدة فالذي يحدث هو ان الغاز سيتمدد بصورة فجائية ويتحرك المكبس من الموضع (a) الى الموضع (c) بمرحلة واحدة. بهذا الاسلوب يكون الغاز في حالة توازن فقط في الحالتين الابتدائية (الموضع a) والنهائية (الموضع c) وليس في اية حالة وسطية. ويمثل هذا الاسلوب الذي تمدد به الغاز عملية لارجوعية.



الشكل (3-1)

تتميز العملية الرجوعية بأنها تحتاج الى عدد لانهائي من الخطوات لأجل اتمامها، وهذا يتطلب زمن لانهائي وعليه يمكن القول ان أي تغيير متناهي الصغر في الظروف يمكن ان يرجع العملية في أية لحظة أو موقع، لهذا تعد العملية الرجوعية عملية افتراضية لصعوبة تحقيقها عمليا. بما ان معظم العمليات التي تحدث في الطبيعة تستغرق زما معينا لتمامها، لذا تعتبر جميعها عمليات لارجوعية. ان افضل مثال على عملية يمكن اجرائها مختبريا واعتبارها عملية دينميه حرارية رجوعية هو عمل البطاريات (الخلايا) الرجوعية، حيث يمكن ارجاع التفاعلات التي تحدث عند اقطاب الخلية وذلك بتغيير اتجاه القوة الدافعة الكهربائية (emf) مع جهد الخلية.

6-1 درجة الحرارة وقانون الصفر للدينامية الحرارية

(Temperature and the Zero law of Thermodynamics)

من المواضيع الاساسية التي ينبغي تبيانها وتوضيحها قبل الالوج الى المواضيع الأخرى للدينامية الحرارية، هو درجة الحرارة وكيفية تعريفها وقياسها. فوفقا لنظرية الحركية الجزيئية للمادة تعتبر درجة حرارة أية مادة مقياساً للطاقة الحركية لجزيئاتها. لكن كما مر ذكره ان الدينامية الحرارية لاتأخذ بالصفات الجزيئية للمادة، حيث ان تعريف الدينامية الحرارية يعتمد على الملاحظة التجريبية للجسم ككل ويهمل موضوع الطبيعة الجزيئية للمادة. لنفرض ان لدينا جسمين (س) و (ص) منفصلان ومختلفان في درجة سخونتهما. في الواقع، من الممكن تحديد درجة سخونة

الجسمين (س) و (ص) وتعيين ايهما الاسخن، أو أيهما الابرء، بواسطة اللمس. الا ان درجة الدقة في هذا المقياس (حاسة اللمس) محدودة وتعتمد على عوامل عديدة لاتصلح في القياسات الدقيقة خاصة عندما تكون درجة سخونة الجسمين متقاربة جداً بحيث يصبح من الصعب تحديد ايهما الاسخن. لذلك من الضروري ايجاد تعريف كمي لدرجة الحرارة وايجاد وسيلة اكثر دقة واعتمادا لقياسها.

من الحقائق التجريبية هي انه عند وضع جسمين يختلفان في درجة سخونتهما، كالجسمين (س) و (ص) على سبيل المثال، في حالة تماس مع بعضهما فالملاحظ، بعد مضي فترة زمنية معينة، ان الجسمين يصلان الى نفس درجة السخونة فيقال حينذاك بأن الجسمين قد وصلا الى حالة توازن حراري. اضافة الى ذلك فإن الجسم الذي كان الاسخن قبل الوصول الى حالة التوازن يبدو وكأنه قد برد بعد الوصول الى حالة التوازن، بينما الجسم الذي كان الابرء يبدو وكأنه قد سخن. في الواقع ان ما حدث، لهذين الجسمين عند التماس هو انتقال الحرارة (التي هي احدى اشكال الطاقة) من الجسم الساخن الى الجسم الابرء الى ان وصل الجسمان الى حالة التوازن الحراري، وهذا يعني ان الحرارة تنتقل من الجسم الساخن (الاعلى درجة حرارة) الى الجسم البارد (الاوطأ درجة حرارة) الى ان تنشأ حالة توازن حراري بينا. من الحقائق التجريبية الملاحظة ايضاً هي انه اذا كان الجسم (س) في حالة توازن حراري مع الجسم (ص) وكان الجسم (س) كذلك في حالة توازن حراري مع جسم ثالث (ع). فإن الجسمين (ص) و (ع) يكونان في حالة توازن حراري مع بعضهما. تعرف هذه الحقيقة التجريبية بقانون الصفر للدينامية الحرارية. لقد مكنت هذه الملاحظة من وضع مقاييس (كالمحرار الزئبقي والمحرار الغازي .. الخ). لقياس درجة الحرارة لاي جسم. وعليه فوفقاً لقانون الدينامية الحرارية الصفر، ان اي جسمين في حالة توازن حراري مع بعضهما يكونا في درجة حرارة واحدة، وان اي جسمين ليسا في حالة توازن حراري لا يكونا في درجة حرارة متماثلة، اي يكونا في درجتى حرارة مختلفين. وعليه فإن تعيين درجة حرارة جسم معين يتطلب تحقق التوازن الحراري بين ذلك الجسم والمقياس المستخدم لقياس درجة حرارته، وعادة يكون المقياس معير ومدرج مسبقاً مع جسم آخر قياس وتحت ظروف معينة.

لفرض ان الجسم (س) يمثل محراراً في حالة توازن حراري مع الجسم (ص)، الذي يمثل جسم قياس لتعبير وتدرج المحرار، وان درجة الحرارة تساوي الى (ن) درجة. فاذا نشأ توازن حراري بين المحرار وجسم ثالث يراد تعيين درجة حرارته، كالجسم (ع)، وفي نفس درجة الحرارة (ن) فإنه يمكن اعتبار (ص) و (ع) في حالة توازن حراري وان درجة حرارة الجسم (ع) هي (ن) ايضاً.

من المقاييس الحرارية المستخدمة هو المقياس المئوي (مقياس سلسيوس Celsius scale) ومقياس درجة الحرارة المطلقة (Absolute Temperature scale) فالمقياس المئوي، على سبيل المثال، مبنى على اساس اعطاء القيمة صفر لقراءة المحرار، عند ملئه بالزئبق، عندما يكون ومحتوياته في حالة توازن حراري مع خليط متوازن حرارياً من الماء السائل والصلب وفي تماس مع الهواء وتحت ضغط جوي واحد، أي لدرجة انجماد الماء وانصهار الجليد. ثم اعطاء القيمة مئة لقراءة المحرار عندما يكون ومحتوياته في حالة توازن حراري مع بخار الماء المتوازن حرارياً مع الماء السائل تحت ضغط جوي واحد، اي لدرجة غليان الماء. بعد ذلك تقسم المسافة الفاصلة بين هاتين النقطتين المعيّنتين الى مئة جزء واعتباراً ان كل جزء يمثل درجة حرارة مئوية واحدة. وعليه فإن ارتفاع عمود الزئبق في أية درجة حرارة اخرى يساوي الى درجة الحرارة بالمقياس المئوي. يبدو من ذلك ان درجة الحرارة تعتمد خطياً على حجم عمود الزئبق في المحرار. ومجمل القول ان انشاء مقياس لدرجة الحرارة وتعريف قراءة الصفر والمئة وتعريف مقدار درجة الحرارة الواحدة كان يعتمد على القانون الصفر للدينامية الحرارية.

في الواقع ان هناك انواع اخرى من مقاييس درجه الحرارة مثل محرار الهيدروجين المبني على اعتماد درجة الحرارة على الضغط تحت حجم ثابت والمحرار البلاطيني الذي انشأ على اساس علاقة درجة الحرارة بالمقاومة، والمزدوج الحراري (Thermocouple) المبني على العلاقة بين القوة الدافعة الكهربائية (emf) ودرجة الحرارة، اضافة الى محارير عديدة اخرى. ان تقييس (معيار) هذه المحارير يتم على اساس ان جميعها تعطي القراءة صفر لدرجة انصهار الجليد والقراءة مئة لدرجة غليان الماء تحت الظروف المذكورة اعلاه. لكن الملاحظ هو ان قراءات هذه المحارير تكون متباينة بعض الشيء في درجات الحرارة الواقعة بين القراءتين صفر ومئة اعتماداً على

طبيعة المواد التي تتكون منها المحاريز كما هو مبين في الجدول (1-1). وبسبب هذا الاختلاف في قراءات المحاريز المختلفة، ولأجل إيجاد مقياس درجة حرارة قياس ومعتمد فقد اتفق على اختيار احدى صفات الغاز المثالي كمقياس لدرجة الحرارة وذلك لأن جميع الغازات في الكثافات الواطئة وتحت حجم ثابت تظهر نفس العلاقة الخطية للضغط مع درجة الحرارة. لذلك من الحكمة بمكان تعريف درجة الحرارة بدلالة صفات الغازات المثالية، اي تعريف درجة الحرارة كما قيست على مقياس الغاز المثالي. فلكمية معينة من غاز مثالي تحت حجم ثابت، تتناسب درجة الحرارة طرديا مع الضغط، أي ان.

$$P \propto t$$

الجدول (1-1)*

المزدوج الحراري °م	الحرار الزئبقي °م	الحرار البلايني °م	الحرار الهيدروجيني °م
0	0	0	0
40.297	40.111	40.360	40
80.147	80.041	80.240	80
100.000	100.000	100.000	100

* M. W. Zemansky, «Heat and Thermodynamics» McGraw-Hill, New York 1951.

ويمكن كتابة هذه العلاقة على هيئة معادلة خطية كمايلي :

$$P = P_0 + \alpha P_0 t$$

ومنها يحصل على

$$P = \alpha P_0 \left(\frac{1}{\alpha} + t \right) = \alpha P_0 T$$

حيث $T = (1/\alpha) + t$ وتعرف بدرجة الحرارة المطلقة، و $273.15 = (1/\alpha)$ على اعتبار ان درجة انصهار الجليد هي صفر مئوي [أو $273.16 = (1/\alpha)$ اذا اخذت النقطة الثلاثية (triple point) للماء] ودرجة غليان الماء مئة مئوي وكليهما تحت ضغط جوي واحد وفي تماس مع الهواء. تعطي المعادلة الاخيرة التناسب الطردني بين درجة الحرارة المطلقة والضغط لكمية معينة من غاز مثالي تحت حجم ثابت. اذا كان ضغط الغاز في درجة حرارة T_1 هو P_1 وفي درجة حرارة T_2 هو P_2 فان

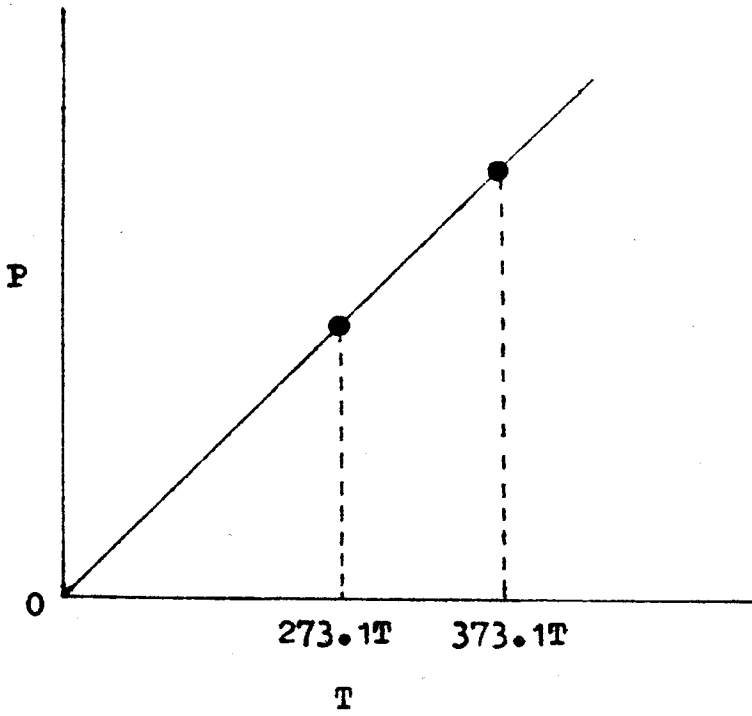
$$\frac{P_1}{P_2} = \frac{T_1}{T_2}$$

وباستخدام هذه المعادلة يصبح من الممكن ايجاد درجة الحرارة. فمن تعيين ضغط كمية معينة من غاز مثالي، تحت حجم ثابت، في درجتي انصهار الجليد (273.15 درجة مطلقة) وغليان الماء (273.15 درجة مطلقة) وكليهما تحت ضغط جوي واحد، ورسم النتائج كما في الشكل (4-1) واعتبار المسافة الفاصلة بين النقطتين مساوية الى مئة درجة مئوية يصبح من الممكن تعيين درجة حرارة أي جسم عند قياس ضغط الغاز المثالي، الذي في حالة توازن حراري مع ذلك الجسم، واستخراج درجة الحرارة من الشكل (4-1).

يمكن كذلك استخدام العلاقة الطردية بين درجة حرارة كمية معينة من غاز مثالي تحت ضغط ثابت وبين حجم الغاز. ومنها نحصل على العلاقة:

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

وهي الاخرى يمكن استخدامها لقياس درجة الحرارة.



الشكل (4-1)

الفصل الثاني

القانون الاول للدينامية الحرارية

ان مسألة الحصول على أقصى شغل مفيد من كمية معينة من الحرارة كانت احدى اهم المسائل التي تركزت حولها الدراسات والتجارب التي اظهرت صعوبة تحويل الحرارة كلياً الى شغل وامكانية العكس (اي امكانية تحويل الشغل بصورة كمية الى حرارة)

ان اكتشاف الحرارة كشكل من اشكال الطاقة اضافة الى اكتشافات ودراسات ادت جميعها الى ما يعرف بقانون حفظ الطاقة الذي ينص على ان الطاقة لايمكن ان تفنى او تستحدث لكن يمكن تحويلها من شكل الى اخر، اي انه عند اختفاء كمية معينة من طاقة يجب ان تظهر كمية مكافئة من نوع اخر من الطاقة . لتوضيح ذلك لناخذ جسماً كتلته (m) موضوع على مسافة (l) من سطح الأرض . بحكم موقع هذا الجسم فإن طاقته الكامنة تكون (mg l) ، حيث (g) التعجيل الأرضي، وهي تمثل طاقته الكلية بسبب كون الطاقة الحركية للجسم تساوي صفر عندما يكون الجسم في حالة سكون، اي ان سرعته تساوي صفر . اما اذا كان نفس الجسم في حالة سقوط بصورة شاقولية على سطح الأرض وبسرعة (v) وعلى بعد (l) من سطح الأرض فإن طاقته الكلية (E) تساوي، في هذه الحالة، مجموع طاقته الكامنة (mgl) وطاقته $(\frac{1}{2} mv^2)$ كما معطاة في المعادلة الآتية :

$$E_{\text{total}} = \frac{1}{2} mv^2 + mg \quad \dots(2-1)$$

فكلما اقترب الجسم الساقط من سطح الأرض تنقص المسافة الفاصلة بينهما وتنخفض طاقته الكامنة . ولكي تبقى الطاقة الكلية (E) ثابتة يجب ان تزداد طاقته الحركية . وعند ارتطام الجسم بسطح الأرض، حيث (l) تساوي صفر، تتحول

كل طاقته الكامنة الى طاقة حركية كي تبقى الطاقة الكلية للجسم ثابتة . يتبين من هذا المثال ، كيف ان الطاقة في منظومة يمكن ان تتحول من شكل الى اخر كي تبقى طاقتها الكلية ثابتة .

في الواقع ان حفظ الطاقة يشمل ، اضافة الى باقي اشكال الطاقة ، كلا من الحرارة والشغل اللذان يعتبران شكلان من اشكال الطاقة يمكن انتقالهما من منظومة الى اخرى . ويعرف قانون حفظ الطاقة بالقانون الاول للدينامية الحرارية نظراً لشموليته .

1-2 الشغل work

يعرف الشغل (w) ، وفقاً للدينامية الحرارية ، بأنه انتقال طاقة من منظومة الى اخرى . فالشغل (w) الميكانيكي يعرف بأنه القوة (F) مضروبة بالمسافة (l) التي تؤثر خلالها القوة ، اي ان :

$$W = \int_{l_1}^{l_2} F X (dl) \quad \dots(2-2)$$

وعندما تكون القوة ثابتة فيمكن وضعها خارج تكامل المعادلة (2-2) التي تعطي بعد تكاملها المعادلة الآتية :

$$W = F (l_2 - l_1) = F X l \quad (2-3)$$

اما الشغل اللازم لرفع جسم كتلته (m) مسافة (l) عن سطح الارض فيساوي الى :

$$W = mg l \quad \dots(2-4)$$

ان المقدار (mg) في المعادلة (2-4) يساوي الى القوة المؤثرة .

مثال (1-2)

احسب الشغل المنجز عند رفع جسم كتلته (75) كغم بصورة عمودية مسافة (10) امتار عن سطح الأرض.

الحل :

لحساب الشغل المنجز نستخدم المعادلة (2-3)، وبالتعويض عن كل حد في المعادلة، اخذين بنظر الاعتبار ضرورة استخدام الوحدات المناسبة لكل حد، نحصل على :

$$W = 75 \text{ كغم} \times 9.8 \text{ م ثا}^{-2} \times 10 \text{ م} = 7350 \text{ كغم م}^{-2} \text{ س}^{-2}$$

يمكن التعبير عن وحدات الشغل بوحدات النيوتن بالمتر على اعتبار ان النيوتن يساوي (كغم م ثا⁻²)، وعليه يكون الشغل المنجز مساوياً الى :

$$W = 7350 \text{ نيوتن متر}$$

وبما ان النيوتن متر يساوي جول، لذا يكون مقدار الشغل المنجز بوحدات الجول :

$$W = 7350 \text{ جول}$$

ولكن الجول وحده من وحدات الطاقة، لذا تكون للشغل نفس وحدات الطاقة. هناك نوع اخر من الشغل وهو الشغل الناجم عن تغير في الحجم الذي يصاحب بعض العمليات. ويلاحظ مثل هذا الشغل في الكثير من التفاعلات الكيميائية، حيث يحدث تغير في الحجم، كتمدد الغازات. ويمكن توضيح هذا النوع من الشغل كما يلي :

$$\frac{\text{القوة}}{\text{المساحة}} = \text{بما ان الضغوط}$$

ان القوة = الضغط \times المساحة
ومن تعريف الشغل :

$$\text{الشغل} = \text{القوة} \times \text{المسافة}$$

فاننا نحصل على :

$$\text{الشغل} = \text{الضغط} \times \text{المساحة} \times \text{المسافة}$$

وبما ان :

$$\text{المساحة} \times \text{المسافة} = \text{الحجم}$$

لذا فإن

$$\text{الشغل} = \text{الضغط} \times \text{الحجم}$$

وهذا النوع من الشغل يطلق عليه احياناً بشغل (ضغط حجم)

قبل الاستمرار في شرح حسابات الشغل من الضروري ان نذكر ما متفق عليه دولياً بصدد اشارة الشغل، فالشغل نتيجة تفاعل المنظومة مع المحيط يكون نه عين، الشغل الذي تنجزه المنظومة على المحيط والشغل الذي ينجزه المحيط على المنظومة. والمتفق عليه حديثاً ان يكون الشغل موجياً اذا كان الشغل منجز من قبل المحيط على المنظومة ويكون سالباً اذا قامت المنظومة بالشغل. اذ ان الشغل الذي ينجز على المنظومة يؤدي الى حصولها على طاقة، في حين انها تفقد اذا قامت بشغل. ان هذا الاتفاق حول اشارة الشغل هو في الواقع عكس ما كان عليه سابقاً كما يلاحظ ذلك في كتب الكيمياء القديمة.

2-2 الشغل نتيجة تغير الحجم

يعرف الضغط (P) لغاز بأنه القوة (F) على وحدة المساحة (A). اي

$$P = \frac{F}{A}$$

او

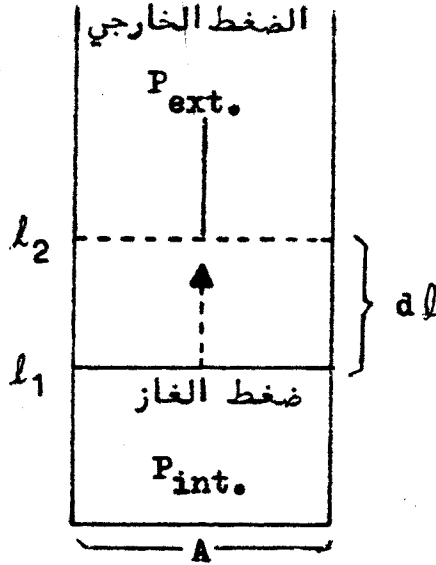
$$F = P \times A$$

.... (2-4)

فاذا عوضنا عن القوة (F) في المعادلة (2-2) بما يساويها من المعادلة (2-4) ينتج

$$W = \int_{l_1}^{l_2} P \times A \times dl \quad \text{..... (2-5)}$$

لنتصور انه لدينا اسطوانة مساحة مقطعها (A) تحتوي على غاز (المنظومة) وبمكبس عديم الوزن والاحتكاك، كما في الشكل (1-2). لنفرض ان ضغط الغاز داخل الاسطوانة هو ($P_{int.}$) والضغط المسلط على المكبس؛ (الضغط



الشكل (1-2): تمدد غاز في اسطوانة.

الخارجي) هو ($P_{ext.}$). فاذا كان الضغط الداخلي للغاز اكبر من الضغط المسلط فإن الغاز يتمدد ويستمر بالتمدد الى ان يتساوى الضغطان. لنفرض انه نتيجة اختلاف الضغطين وتمدد الغاز ضد الضغط الخارجي قد تحرك المكبس مسافة dl ، كما في الشكل (1-2). فالشغل المنجز من قبل الغاز نتيجة تمدده ضد الضغط الخارجي المسلط يساوي الى:

$$W = \int_{l_1}^{l_2} -P_{ext.} A dl \quad \dots(2-6)$$

لقد وضعت الاشارة السالبة للدلالة على ان المنظومة (الغاز في هذه الحالة) هي التي انجزت الشغل على المحيط، وان l_1 ، l_2 يمثلان موقعي المكبس قبل وبعد التمدد على التوالي. ان التغير في الحجم (dV) نتيجة تمدد الغاز يساوي الى

(Axdl) وبالتعويض عن ذلك في المعادلة (2-6)، وجعل حدى التكامل v_1 و v_2 بدلاً من I_1 و I_2 على التوالي نحصل على:

$$W = - \int_{v_1}^{v_2} P_{\text{ext.}} dv \quad \dots\dots(2-7)$$

اما في حالة تقلص الغاز، حيث ينجز الشغل من قبل المحيط على المنظومة فيعطى بالمعادلة التالية:

$$W = \int_{v_1}^{v_2} P_{\text{ext.}} dv \quad \dots(2-8)$$

يلاحظ في المعادلة (2-7) وكذلك المعادلة (2-8) ان الضغط ليس بضغط الغاز داخل المنظومة نفسها، بل هو الضغط المسلط على المكبس الذي يتمدد او يتقلص مقابلة الغاز. بما ان الضغط ليس دالة للحجم، وعليه فأن التكامل في المعادلة (2-7) لا يمكن حله مالم يبين الاسلوب الذي اتبع في التحول من الحالة الابتدائية الى الحالة النهائية للمنظومة. يستنتج من ذلك ان مقدار الشغل المنجز (W) يعتمد على الاسلوب الذي انجز به التغير في حالة المنظومة، كما سيلاحظ ذلك عند مقارنة مقادير الشغل المنجز باختلاف طرق الانجاز. لذا فالشغل ليس دالة دينمية حرارية للمنظومة، بل انه يمثل الطريقة التي يمكن لطاقة المنظومة ان تتغير. لذلك سيكتب الشغل (W) بدلاً من dW لان dW هو تفاضل غير مضبوط (inexact differential)، والسبب في ذلك يرجع الى ان:

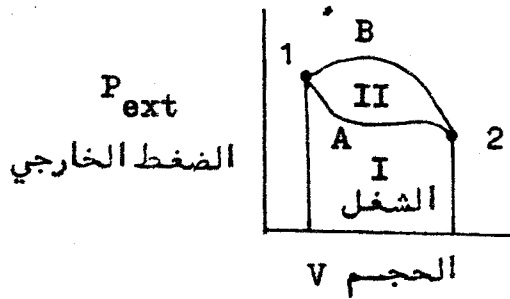
$$dw = \int P dv$$

وان (PdV) هو تفاضل غير مضبوط لأن (P)، عموماً، هو دالة لمتغيرين درجة الحرارة (T) والحجم (V). لذا فأن تكامل PdV يكون عديم المعنى مالم تعين علاقة دالية بين (T) و (V)، وتحت هذه الظروف يمكن للمعادلة غير المضبوطة ان تحل بالتكامل، كذلك يلاحظ من المعادلة (2-8)، اضافة الى ماتقدم ان ($P_{\text{ext.}}$) هو دوماً موجب، وعليه تكامل المعادلة سيكون موجياً او سالباً اعتماداً على قيمتي الحجم

النهائي (V_2) والحجم الابتدائي (V_1).

يهمل عادة الشغل المنجز في حالة تمدد المواد الصلبة والسائلة لصغره وذلك بسبب ضآلة التغير في الحجم الحاصل ويأخذ الشغل المنجز في حالة تمدد الغازات بنظر الاعتبار فقط .

كما بينا ان حساب الشغل المنجز في عملية تمدد او تقلص غاز يتطلب معرفة الضغط الخارجي المسلط على المنظومة ولا حاجة الى حالة التوازن مع الضغط الخارجي . فاذا كان ممكناً في عملية معرفة الضغط الخارجي في كل مرحلة من مراحل التمدد او التقلص لتغير محدود في الحجم فإنه يصبح من الممكن ، في هذه الحالة ، رسم العملية بيانياً بين الضغط الخارجي (P_{ext}) والحجم (V) ، ويعرف مثل هذا الرسم بمخطط الدليل (indicator diagram) كما في الشكل (2-2) . يبين الشكل (2-2) عمليتي تمدد غاز من حج ابتدائي (v_1) الى حجم نهائي (v_2) وبالمسارين (A) و (B) ويمثل المنحني الناتج من الرسم الاسلوب الذي انجز به التمدد والمساحة الواقعة تحت كل منحني تساوي الشغل الناتج من تلك العملية . فالمساحة المثلثة بالمنطقة (I) تساوي للشغل المنجز وفق المسار (A) والشغل الناتج وفق المسار (B) يساوي الى المساحة الكلية الواقعة تحت المنحني والتي تساوي مجموع مساحتي المنطقتين (I) و (II) في الشكل (2-2) . وهذا دليل ساطع على ان الشغل (W) لايمثل دالة حالة لاعتماد مقداره على الاسلوب الذي انجز به .



الشكل (2-2)

3-2 حسابات الشغل المنجز تحت ظروف مختلفة

1 - الشغل المنجز تحت حجم ثابت :

عند بقاء الحجم ثابتاً فإن المقدار (dv) يساوي صفراً، وعليه فإن الشغل المنجز وفق المعادلة (7-2) يساوي صفراً كذلك (اي $W = 0$ صفر) .

2 - الشغل المنجز ضد ضغط مقداره صفر :

يعرف تمدد غاز مقابل ضغط مقداره صفر بالتمدد الحر (Free Expansion) كما هو الحال لتمدد غاز في اناء مربوط باخر مفرغ من الهواء يفصلهما صنوبر كما في الشكل (3-2) . فإذا فتح الصنوبر بين الانائين فسيتمدد الغاز ويملاً الاناء الذي كان مفرغاً من الهواء . يلاحظ في هذه الحالة ان تمدد الغاز كان ضد ضغط خارجي مساو الى صفر ($P_{exp} = 0$ صفر) وعليه ووفقاً للمعادلة (7-2) فإن $W = 0$ صفر



الشكل (3-2) : التمدد الحر لغاز .

اي ان الغاز لم ينجز اي شغل نتيجة تمدده . يبين هذا المثال كيف ان الضغط الخارجي هو الذي يدخل في حساب الشغل المنجز نتيجة تغير حجم غاز .

4-2 الشغل المنجز ضد ضغط ثابت (عملية ثابتة الضغط)

Isobaric Process

في حالة تمدد غاز ضد ضغط ثابت فإنه يصبح من الممكن اخراج المقدار

($P_{ext.}$) خارج تكامل المعادلة (7-2) لتصبح :

$$W = - P_{ext.} \int_{V_1}^{V_2} dV \quad \dots(2-9)$$

وتكون نتيجة تكامل المعادلة (9-2) مايلي :

$$W = - P_{ext.} (V_2 - V_1) = - P_{ext.} \Delta V \quad \dots(2-10)$$

حيث (ΔV) يمثل التغير في حجم الغاز . ويرافق عملية تغير حجم الغاز من V_1 الى V_2 تحت ضغط ثابت وفق معادلة الحالة العامة للغازات المثالية تغير درجة حرارة الغاز من T_1 الى T_2 ، (حيث T_1 درجة الحرارة المطلقة للغاز في V_1 و T_2 درجة الحرارة المطلقة للغاز في V_2) . لذا فإن :

$$P(V_2 - V_1) = P \Delta V = nR (T_2 - T_1) = nR \Delta T$$

وعليه يصبح الشغل المنجز من المعادلة (10-2) كما يلي :

$$W = - nR (T_2 - T_1) = - nR \Delta T \quad \dots(2-11)$$

مثال (2)

يغلي مقدار من سائل داخل اسطوانة تحتوي على مكبس متحرك ، حيث يشغل بخاره حجماً مقداره (V) لتر . احسب مقدار الشغل الذي يساويه البخار اذا تمدد حجمه ضد الضغط الجوي بمقدار (5) لتر .

الحل

لحساب الشغل المنجز نتيجة تمدد الغاز نستخدم المعادلة (7-2)

$$W = -P_{\text{ext.}} \int_{V_1}^{V_2} dV = -P_{\text{ext.}}(V_2 - V_1)$$

فما ان $P_{\text{ext.}} = 1$ جو و $V = V_1$ لتر و $V_2 = (5 + V)$ لتر فبالتعويض في المعادلة اعلاه يكون الشغل كما يلي :

$$W = -1 \times [(5 + V) - V] = -5 \text{ لتر جو}$$

تعني الاشارة السالبة التي تسبق مقدار الشغل المنجز ان المنظومة هي التي قامت بالشغل على المحيط .

والان لتحويل وحدات الشغل من (لتر جو) الى الجول نستخدم معامل التحويل التالي لنسبة قيمتي (R) بوحدرة الجول الى وحدة اللتر — جو :—

$$101.3902 = \frac{8.314}{0.082}$$

اي ان

$$1 \text{ لتر جو} = 101.3902 \text{ جول}$$

وعليه نحصل على مقدار الشغل المنجز بوحدات الجول كما يلي :

$$506.9512 = 101.3902 \times 5 \text{ جول}$$

وعليه فأن الشغل المنجز = - (506.9512) جول .

اي اننا اذا اردنا تحويل مقدار الشغل من لتر جو الى جول نضرب مقدار الشغل بالمقدار (101.3902) واذا كان المراد العكس نقسم الشغل على المعامل .

مثال (3)

احسب الشغل المنجز في عملية تجمد ثلاثة مولات من الماء في درجة الصفر المئوي وتحت ضغط جوي واحد. علماً ان الحجم المولاري للماء السائل 0.018 لتر والحجم المولاري للجليد 0.0196 لتر .

من المعلوم ان الماء السائل يتمدد عندما يتجمد، اي ان الحجم النهائي $V_2 < V_1$ الحجم الابتدائي V_1 ، وعليه فأن المنظومة تقوم بالشغل. بما ان عملية الانجماد حصلت ضد الضغط الجوي، لذا يمكن اعتبار الضغط المسلط ($P_{ext.}$) يساوي مقدار ثابت (وهو 1 جو) خلال عملية الانجماد .

وعليه فباستخدام المعادلة التالية (المعادلة 2-7) (بعد تكاملها) :

$$W = - P_{ext.} (V_2 - V_1)$$

يمكن حساب الشغل المنجز . في هذه الحالة يمكن حساب (V_1) من الحجم المولاري للماء السائل ، حيث ان حجم المول الواحد من السائل = 0.018 لتر .
حجم المول الواحد من الماء السائل = 0.018 لتر

فيكون حجم ثلاثة مولات من الماء السائل (V_1) = $0.018 \times 3 = 0.054$ لتر .

وحيث ان الحجم المولاري للجليد يساوي 0.0196 لتر ، فعليه يكون :

$$(V_2) \text{ حجم ثلاثة مولات من الماء المتجمد} = 3 \times 0.0196 =$$

$$= 0.0588 \text{ لتر}$$

وعليه فان الشغل المنجز (W) نتيجة تجمد ثلاثة مولات من الماء يساوي :

$$W = (1-) \times (0.045 - 0.0588) = - (0.0048) \text{ لتر جول}$$

$$= - (0.4866) \text{ جول}$$

5-2 الشغل المنجز في عملية تمدد او تقلص غاز مقابل ضغط متغير

اذا كان كل من الحجم (V) والضغط (P) متغيرين ففي هذه الحالة يجب

معرفة احد المتغيرين بدلالة الثاني كأن يكون كما يلي :

$$P = \frac{a}{V} = P_{ext.}$$

حيث a مقدار ثابت . لحساب الشغل المنجز من تمدد الغاز نعوض عن

$P_{ext.}$ في المعادلة (2-7) بالمقدار (a/V) واخراج المقدار الثابت (a) خارج التكامل

فنحصل على :

$$W = -a \int_{V_1}^{V_2} \frac{dV}{V} = -a \ln \frac{V_2}{V_1} = a \ln \frac{V_1}{V_2} \quad \dots(2-12)$$

يمثل الشغل (W) في المعادلة (2-12) الشغل المنجز من قبل المنظومة على المحيط وهي عملية تمدد أي أن $V_1 < V_2$. أما في حالة التقلص فيتم بقيام المحيط بالشغل على المنظومة ويكون بعكس الإشارة، كما بينا ذلك.

6-2 الشغل المنجز نتيجة تمدد غاز بعملية رجوعية ثابتة درجة الحرارة (Work done in a reversible isothermal expansion)

لقد تطرقنا في الفصل الأول إلى العملية الرجوعية وبيننا أنها تطلق على أية عملية تجريبية بحيث تكون القوة الدافعة في أية مرحلة من مراحل التغير تزيد بمقدار متناهي الصغر على القوة المضادة والتي يمكن إرجاعها (العملية) وذلك بزيادة القوة المضادة بمقدار متناهي الصغر أيضاً، كذلك، أن من خصائص العملية الرجوعية أن الضغط الداخلي يكون على الدوام مساوياً إلى الضغط الخارجي المسلط، وأن العملية الرجوعية تحتاج إلى زمن ما لانهاية لأجل إتمامها لذلك تعتبر جميع العمليات الطبيعية عمليات لا رجوعية. مع كل ذلك فإن لموضوع الرجوعية أهمية كبيرة من الناحيتين النظرية والعملية.

لنفرض لدينا غاز مثالي داخل أسطوانة. كما في الشكل (2-1)، وسمح للغاز بالتمدد ضد ضغط خارجي ($P_{ext.}$) نتيجة لتغير ضئيل في حجمه (dV). كما نعلم فإن الشغل المنجز نتيجة تمدد غاز يعطى بالمعادلة (2-7). والآن لنفرض أن الضغط الخارجي المسلط ($P_{ext.}$) يساوي صفراً، ففي هذه الحالة فإن الشغل المنجز يساوي صفراً أيضاً. كما في المعادلة التالية:

$$W = -P_{ext.}(V_2 - V_1) = -0(V_2 - V_1) = \text{صفر}$$

وإذا زيد الضغط الخارجي المسلط ($P_{ext.}$) من قيمته المساوية صفراً بمقدار معين فإن الشغل المنجز سيزداد كذلك ويصبح أكبر من الصفر. ويستمر مقدار الشغل المنجز في عملية تمدد الغاز باستمرار بزيادة الضغط الخارجي المسلط إلى أن يصبح الضغط

الخارجي المسلط مساوياً إلى ضغط الغاز نفسه (P_{gas})، عند هذه المرحلة لا يحدث أي تغير في الحجم بسبب تساوي الضغطان، لكن بعد هذه المرحلة إذا تابعنا في زيادة الضغط الخارجي المسلط بحيث أصبح أكبر من ضغط الغاز (أي $P_{\text{gas}} < P_{\text{ext}}$) داخل الاسطوانة فإن العملية تصبح عملية تقلص في حجم الغاز.

بما أن الضغط الخارجي المسلط (P_{ext}) في العملية الرجوعية أكبر بمقدار متناهي الصغر من ضغط الغاز (P_{gas})، لذا فإن الشغل المنجز في عملية تمدد الغاز بعملية رجوعية ثابتة درجة الحرارة يصبح أقصى شغل (W_{max}) يمكن أن تقوم به المنظومة. أي أن أقصى شغل (Maximum work) يمكن الحصول عليه من منظومة هو عندما يكون التغير الذي تعانيه المنظومة تغيراً رجوعياً بسبب أن التمدد يتم مقابل أقصى ضغط ممكن والذي هو في حالة العملية الرجوعية، أي في حالة توازن مع القوة الدافعة. لذا فتحت الظروف الرجوعية يكون من الممكن استبدال الضغط الخارجي (P_{ext}) بضغط الغاز نفسه (P_{gas})، وتصبح المعادلة (7-2) كما يلي:

$$W_{\text{max}} = - \int_{V_1}^{V_2} P_{\text{ext}} dV = - \int_{V_1}^{V_2} P_{\text{gas}} dV \quad \dots(2-12)$$

حيث W_{max} يمثل الشغل المنجز في عملية تمدد الغاز بصورة رجوعية ثابتة درجة الحرارة وهو أقصى شغل يمكن الحصول عليه. فإذا افترضنا أن الغاز يسلك سلوكاً مثالياً فإنه، وبالأستعانة بمعادلة الحالة العامة للغازات المثالية، يكون من الممكن التعبير عن ضغط الغاز بدلالة حجمه وذلك لتبسيط تكامل المعادلة (12-27)، أي:

$$P_{\text{gas}} = \frac{nRT}{V} \quad \dots(2-13)$$

وبالتعويض عن P_{gas} في المعادلة (12-2) بما يساويها في المعادلة (13-2) نحصل على:

$$W_{\text{max}} = - \int_{V_1}^{V_2} nRT \frac{dV}{V} \quad \dots(2-14)$$

ولكون ان عملية التمدد تتم في درجة حرارة ثابتة، اي ان (T) تصبح في هذه الحالة ثابتة .
حيث يمكن اخراجها مع الثابتين الاخرين خارج التكامل ، نحصل على :

$$W_{\max} = - nRT \int_{V_1}^{V_2} \frac{dV}{V} \quad \dots(2-15)$$

اصبح من الممكن الان اجراء تكامل المعادلة (2-15) بعد ان اصبحت تحتوي على متغير واحد (الحجم) ، والنتيجة هي :

$$W_{\max} = - nRT \ln \frac{V_2}{V_1} = - 2.303 nRT \log \frac{V_2}{V_1} \quad \dots(2-16)$$

وبواسطتها يمكن حساب الشغل المنجز من قبل غاز في عملية رجوعيه ثابتة درجة الحرارة .

مثال (4)

احسب الشغل المنجز نتيجة تمدد مول واحد من غاز مثالي بعملية رجوعية ثابتة درجة الحرارة في درجة حرارة 27 مئوية ومن حجم (10) لتر الى حجم (100) لتر .

الحل

بما ان العملية رجوعية فإن الشغل المنجز يمثل اقصى شغل يمكن الحصول عليه . ولكون العملية ثابتة درجة الحرارة ايضاً فإن الشغل المنجز يمكن حسابه باستخدام المعادلة (2-16) . في هذه المعادلة تمثل n عدد مولات الغاز، T درجة الحرارة المطلقة، V_1 الحجم الابتدائي للغاز و V_2 الحجم النهائي . في الواقع ان وحدات الشغل المنجز تحدها وحدات R المستخدمة في الحسابات . فعندما $R = 0.082$ لتر جو مول⁻¹ (درجة مطلقة)⁻¹ فإن الشغل المنجز يساوي :

$$W_{\max} = - 2.303 (1 \text{ mole})(0.082 \text{ l. atm mol}^{-1} \text{ K}^{-1})(300^\circ\text{K}) \log \frac{100}{10}$$

$$= - 56.65 \text{ l. atm (لتر جو)}$$

وعندما $R = 1.987$ سرعة مول⁻¹ (درجة مطلقة)⁻¹ فإن الشغل يساوي :

$$W_{\max} = -2.303 (1 \text{ mol})(1.987 \text{ Cal mol}^{-1} \text{K}^{0-1})(300^\circ \text{K}) \log \frac{100}{10}$$

$$= -1372.82 \text{ Cal (سرعة)}$$

وفي حالة $R = 8.314$ جول مول⁻¹ مطلقة⁻¹ فإن الشغل يصبح :

$$W_{\max} = -2.303 (1 \text{ mol})(8.314 \text{ J mol}^{-1} \text{K}^{0-1})(300.16 \text{ K}^0) \log \frac{100}{10}$$

$$= -5744.14 \text{ J (جول)}$$

وتدل الإشارة السالبة التي تسبق الشغل على إن الشغل المنجز من قبل المنظومة على المحيط .

من الممكن في الواقع حساب الشغل المنجز نتيجة تمدد غاز بصورة رجوعية ثابتة درجة الحرارة بدلالة الضغط بدلاً من الحجم . بما ان درجة الحرارة ثابتة في عملية التمدد وكذلك بالنسبة الى عدد المولات ، لذا فإنه يصبح من الممكن كتابة المعادلة التالية :

$$P_1 V_1 = P_2 V_2$$

او ان

$$\frac{V_2}{V_1} = \frac{P_1}{P_2} \quad \dots(2-17)$$

حيث P_1 الضغط الابتدائي للغاز و P_2 ضغطه النهائي و V_1 و V_2 كما عرفنا سابقاً .
والآن بالتعويض عن المقدار (V_2/V_1) في المعادلة (2-16) بما يساويها في المعادلة (2-17) ينتج :

$$W_{\max} = -nRT \ln \frac{P_1}{P_2} = -2.303 nRT \log \frac{P_1}{P_2} \quad \dots(2-18)$$

مثال (5) :

احسب الشغل المنجز نتيجة تمدد مول واحد من غاز بعملية رجوعيه ثابتة درجة الحرارة في درجة حرارة 27 ومن ضغط ابتدائي مقداره (10) جو الى ضغط نهائي يساوي (1) جو .

الحل

نعوض عن المقادير n و T و R و P_1 و P_2 في المعادلة (2-18) لنحصل على الشغل المنجز كما يلي :

$$W_{\max} = - 1 \times 0.082 \times 300.16 \times \ln \frac{10}{1}$$

(لتر جو) atm - 56.68 1 .

$$W_{\max} = - 1 \times 8.139 \times 300.16 \ln \frac{10}{1} \quad \text{او}$$

(جول) J. - 5626.23

$$W_{\max} = -1 \times 1.987 \times 300.16 \times \ln \frac{10}{1} \quad \text{او}$$

(سعرة) Cal - 1373.55

اما في حالة تقلص غاز بعملية رجوعية ثابتة درجة الحرارة فأن حساب الشغل يتم باستخدام المعادلة التالية :

$$W_{\min} = nRT \ln \frac{V_2}{V_1} \quad \text{.....(2-19)}$$

وهي نفس المعادلة (2-16) التي تستخدم لحساب الشغل المنجز في عملية تمدد غاز بعملية رجوعية ثابتة درجة الحرارة، لكن باختلاف الاشارة . ان الشغل المستحصل من المعادلة (2-19) يمثل ادنى شغل (W_{\min}) لازم لتقلص الغاز .

7-2 الشغل المنجز نتيجة تمدد غاز بعملية لارجوعية ثابتة درجة الحرارة (Work done in an irreversible isothermal expansion)

تتم العمليات الارجوعية عندما يتمدد الغاز مقابل ضغط خارجي مسلط ($P_{ext.}$) ويستخدم هذا الضغط عند حساب الشغل المنجز من قبل الغاز. وتحصل عملية التمدد هذه، بتحديد حالتى المنظومة الابتدائية والنهائية، من حجم (V_1) وضغط داخلي (P_1) الى حجم (V_2) وضغط داخلي (P_2) بحيث يصبح الضغط الاخير مساوياً الى الضغط الخارجى المسلط (اي ان $P_{ext.} = P_2$). ومتى ما يتحقق الشرط الاخير يمكن حساب الشغل في مثل هذه العمليات باستخدام المعادلة التالية:

$$W = - \int_{V_1}^{V_2} P_{ext.} dV \quad \dots(2-20)$$

وبما ان ($P_{ext.}$) ثابت خلال عملية التمدد فيمكن اخراجه خارج التكامل وتعويضه بالضغط النهائي للغاز (P_2) لتصبح المعادلة (20-2) كما يلي:

$$W_{irr} = - P_2 \int_{V_1}^{V_2} dV = - P_2 (V_2 - V_1) \quad (2-21)$$

يلاحظ للوهلة الاولى ان المعادلة (21-2) هي نفس المعادلة (10-2) لكن الواقع غير ذلك اذ ان المعادلة (21-2) هي لتمدد غاز في درجة حرارة ثابتة وتحت ضغط ثابت، في حين ان المعادلة (10-2) هي لعملية لا تكون فيها درجة الحرارة ثابتة، اذ انها تتغير اثناء عملية التمدد. كذلك يمكن حساب الشغل في عملية التمدد الارجوعية بدلالة درجة الحرارة وكل من الضغطين P_1 و P_2 بالافادة من معادلة الحالة العامة للغازات المثالية. فما ان الحجمين (V_1) و (V_2) محدودان في درجة حرارة ثابتة (عملية ثابتة درجة الحرارة). لذا من الممكن التعبير عن (V_1) بدلالة (P_1) و (V_2) بدلالة (P_2) لتصبح المعادلة (21-2) كما يلي:

$$W_{irr.} = - P_2 \left(\frac{nRT}{P_2} - \frac{nRT}{P_1} \right) = - nRT \left(1 - \frac{P_2}{P_1} \right) \quad \dots(2-22)$$

من الجدير بالذكر ان عملية تقلص غاز بعملية لارجوعية ثابتة درجة الحرارة وتحت ضغط ثابت هي عملية غير ممكنة بسبب ان الضغط (القوة) المضاد لحركة مكبس الاسطوانة هو ضغط الغاز نفسه داخل الاسطوانة ومن المحال ان يبقى ثابتاً خلال عملية التقلص ، وعليه لابد من استخدام الضغط المسلط عند حساب الشغل .

مثال (6)

احسب الشغل المنجز نتيجة تمدد مول واحد من غاز مثالي بعملية غير رجوعية ثابتة درجة الحرارة من حجم (V_1) وضغط (10) جو الى حجم نهائي (V_2) وضغط مقداره واحد جو ، غلماً ان درجة الحرارة . (27) م° والضغط الخارجي المسلط واحد جو .

الحل

اولاً: لحساب الشغل بدلالة الضغط لابد من استخدام المعادلة (22-2) . من المعلومات المعطاة في المثال فأن الشغل المنجز يساوي :

$$W_{irr.} = - nRT \left(1 - \frac{P_2}{P_1} \right)$$

$$= - (1)(0.082)(300.16) \left(1 - \frac{1}{10} \right) = - 22.14 \text{ لتر جو}$$

واذا ما استخدمت القيمتان (1.987) سرعة مول⁻¹ مط⁻¹ و (8.31) جول مول⁻¹ مط⁻¹ لـ (R) في المعادلة اعلاه فأن الشغل الناتج يصبح (-536.49) سرعة و (-2243.7) جول على التوالي .

ثانياً: وحساب الشغل بدلالة الحجم فأن (V_1) و (V_2) يمكن الحصول عليها من المعلومات المعطاة في المثال وذلك باستخدام معادلة الحالة العامة للغازات المثالية كما يلي :

يحسب V_1 للحالة الابتدائية من المعادلة

$$P_1 V_1 = nRT$$

حيث ان $P = 1$ جو و $T = (273 + 27) = 300$ مط و $n = 1$ مول وعليه

$$10 \times V_1 = 1 \times 0.082 \times 300$$

اذن

$$V_1 = 2.46 \text{ liter لتر}$$

ويتم الحصول على V_2 كالآتي :

$$P_2 V_2 = nRT$$

$$1 \times V_2 = 1 \times 0.082 \times 300$$

$$V_2 = 24.6 \text{ liter لتر}$$

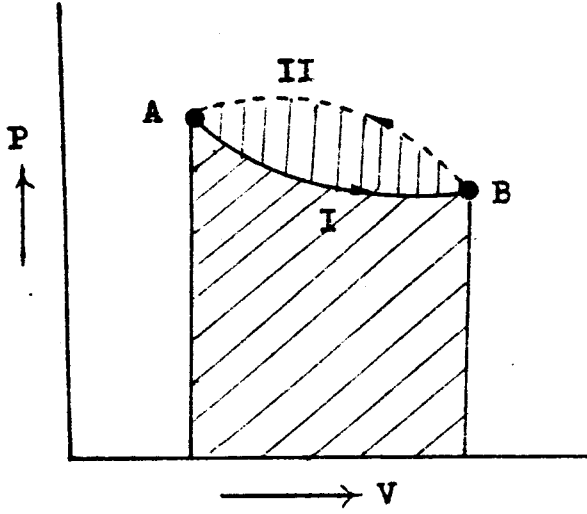
وعليه فان الشغل المنجز يساوي

$$W_{\text{irr}} = - (1) (24.6 - 2.46)$$

$$= -22.14 \text{ l. atm (لتر جو)}$$

8-2 الشغل المنجز في العمليات الدورية (Cyclic processes)

لنأخذ، على سبيل المثال، منظومة حالتها الابتدائية معرفة بـ (A) وقد عانت تغيراً في الضغط (P) والحجم (V) عند تحولها الى حالتها النهائية (B) عبر مسلك عُبر عنه بالمنحني (I) كما في الشكل (4-2). ان الشغل المنجز نتيجة هذا التغير في ضغط وحجم المنظومة عند تحولها من الحالة (A) والى (B) عبر المسلك (I) يساوي المساحة الواقعة تحت المنحني (I). ولرجوع المنظومة من الحالة (B) والى حالتها الابتدائية (A) فهناك مسلكان (II, I) يمكن ان يسلك اي منهما. في الواقع ان كل من المسلكين (I) و (II) يمثلان عملية دورية (Cyclic process) وهي التحولات. في المثال الذي لدينا فان هناك عمليتين دوريتين احدهما تتمثل في تحول المنظومة من (A) الى (B) عبر المسلك (I) ثم الرجوع الى (A) عبر نفس المسلك، والثانية تتمثل في تحول المنظومة من (A) الى (B) عبر المسلك (I) ثم الرجوع الى (A) عبر المسلك (II).



الشكل (4-2)

ينسب العملية الدورية ($A \leftarrow B \leftarrow A$) عبر المسلك (I) بالعملية الدورية الأولى والعملية الدورية ($A \leftarrow B \leftarrow A$) عبر المسلك (II) بالعملية الدورية الثانية .

في الواقع ان الشغل المنجز في عملية التحول من A الى B عبر المسلك (I) يساوي الشغل المنجز لعملية التحول من B الى A ويخالفه في الاشارة، لذا فأن حصيلة الشغل المنجز في العملية الدورية الأولى يساوي صفراً. اما الشغل المنجز في العملية الدورية الثانية فإنه لايساوي صفراً، ويمكن ملاحظة ذلك بالرجوع الى الشكل (4-2)، ويساوي المساحة الواقعة بين المنحنيين I و II (اي الفرق بين الشغلين عبر المسلكين I و II) . وكمثال على ذلك عملية تمدد غاز بطريقة رجوعية ثابتة درجة الحرارة من A الى B عبر المسلك I ومن ثم تقلص الغاز من B الى A بطريقة رجوعية ثابتة درجة الحرارة عبر المسلك II .

9-2 الحرارة Heat

الحرارة، كالشغل، ليست شيء مادي، بل انها شكل من اشكال الطاقة وهي الطاقة المنقولة بين منظومتين مختلفتان في درجة حرارتهما. وكما ان الشغل يمثل طريقة لانتقال الطاقة من منظومة لآخرى فأن الحرارة تمثل، كذلك، طريقة لانتقال

الطاقة من منظومة لآخرى شريطة اختلاف درجة حرارتها. ويمكن تلخيص الفروقات بين الشغل والحرارة كما يلي :

الشغل	الحرارة
1 - انتقال الطاقة بين المنظومة ومحيطها او منظومة اخرى عبر ارتباط ميكانيكي .	1 - يتم انتقال الطاقة بين منظومتين عن طريق اتصاليهما او عن طريق الاشعاع.
2 - يمكن تحويله كلياً الى حرارة	2 - لا يمكن تحويلها كلياً الى شغل
3 - اضافة الحرارة الى منظومة تزيد من الحركة العشوائية لجزيئاتها	3 - الشغل يؤدي الى حركة منظمه لمحتويات المنظومة .

ان الاختلاف بين درجتى حرارة منظومتين يكون بمثابة القوة الدافعة لانتقال الحرارة بينها ويستمر هذا الانتقال الى ان تصل المنظومتان الى حالة توازن حراري . وتعتمد كمية الحرارة على عوامل عديدة منها التغير في درجة الحرارة والسعة الحرارية (Heat Capacity) ويقاس مقدار التغير في الحرارة باستخدام المساعر المختلفة الانواع والاشكال .

هناك العديد من الدراسات والنتائج حول علاقة الشغل الميكانيكي بالحرارة لكن اهمها هي تلك التي حصل عليها جي بي جول (J. P. Joule) حوالي عام (1840) اذ تمكن من قياس مقدار الحرارة الناتجة من تحول كمية معلومة من شغل الى حرارة، وتوصل الى الاستنتاج الذي ينص على ان مقدار الحرارة الناتجة، من مقدار معين من الشغل، لايعتمد على نوع او اصل الشغل فيما لو كان شغلاً ميكانيكياً او كهربائياً او غيرها. ويعتبر هذا الاستنتاج اساس موضوع المكافء الميكانيكي للحرارة (Mechanical Equivalent of Heat)، اي ان هناك نسبة ثابتة (definite) بين مقدار الشغل المصروف ومقدار الحرارة الناتجة منه .

بما انه يمكن تحويل مقدار معين من الشغل الى مقدار معين من الحرارة لذا فأن كلا من الشغل والحرارة يجب ان يكونا مظهران لنفس الشيء الا وهو الطاقة، وعليه فمن البديهي ان يشمل قانون حفظ الطاقة الحرارة والشغل مع باقي اشكال

الطاقة في المجموع الكلي للطاقة المحفوظة . وكما هو الحال بالنسبة للشغل فان الحرارة تعتمد ، كذلك على الاسلوب الذي انجز به التغير للتحويل في الحالة الابتدائية والى الحالة النهائية كأن يكون تغيراً كظيماً او تحت درجة حرارة ثابتة او غيرهما . لهذا السبب يعتبر تفاضل الحرارة (dq) وتفاضل الشغل (dw) تفاضلاً تاماً (Exact Differential) ، بل ان كل منهما عبارة عن تفاضل غير تام (Inexact Differential) لان قيم تكاملها الخطي تعتمد على الاسلوب الذي اتبع لانجاز التغير بالاضافة الى نقطتي البداية والنهاية لذلك التحويل كما ذكر سابقا في موضوع الشغل .

بالنسبة الى الاشارة التي تسبق (q) فان الاشارة الموجبة تعني الحرارة الممتصة من قبل المنظومة ، في حين الاشارة السالبة التي تسبق (q) تعني الحرارة المفقودة من قبل المنظومة .

10.2 حفظ الطاقة والقانون الاول للدينامية الحرارية (Conservation of Energy and the first Law of Thermodynamics)

ان الاخفاق في بناء ماكينة يمكن ان تعطي باستمرار شغلاً من دون اللجوء الى تزويدها بطاقة من مصدر خارجي او دون ان تعاني نفسها اي تغيير ادى الى قبول فكرة عدم امكانية انتاج طاقة من نوع معين دون اختفاء مقدار مكافئ من طاقة من شكل اخر ، اي عدم امكانية الحصول على الحركة الابدية من النوع الاول .
(Perpetual motion of the first kind)

ان هذا الاخفاق للحصول على الحركة الابدية اضافة الى ظاهرة تكافؤ الشغل والحرارة ادت الى استنباط قانون حفظ الطاقة الذي يطلق عليه بالقانون الاول للدينامية الحرارية الذي ينص على ان المجموع الجبري لكل التغيرات الطاقية في مجموعة معزولة يساوي الى صفر ، اي ان هناك الطاقة الكلية لمنظومة معزولة تكون ثابتة ولو انه من المحتمل ان تكون هناك تحولات طاقية من شكل لآخر . معنى هذا ان اي تغير في طاقة منظومة يجب ان يقابله تغير مكافئ بالاتجاه المعاكس في طاقة المحيط . وليس من الضروري ان يكون التغير في نفس الشكل من الطاقة اذ انه يمكن ان يكون في اكثر من شكل واحد لكن يجب ان تكون مقادير التغيرات الطاقية

متكافئة في المنظومة والمحيط. الذي يفهم مما تقدم ان هناك عملية تعويض طاقة بين المنظومة والمحيط بحيث يكون التغير في الطاقة الكلية لها مساو الى صفر. في الحقيقة ان صلاحية وعمومية القانون الاول تأتي من توافق النتائج العملية مع القانون المنصوص اعلاه.

قبل كتابة الصيغة الرياضية للقانون الاول للدينامية الحرارية فمن الضروري التكلم بعض الشيء عن الطاقة الداخلية (Internal Energy) للمنظومة التي يرمز لها بالحرف (U). والطاقة هي عبارة عن دالة للطبيعة الكيميائية للمادة ودرجة حرارتها، وحيثما ضغط وحجم المنظومة، لذا فهي الطاقة التي تمتلكها المنظومة والتي تشمل الطاقة الانتقالية والاهتزازية والدورانية للجزيئات وطاقة الاوصار والالكترونات والنوى والذرات. اي ان الطاقة الداخلية هي صفة مميزة للمنظومة. ومن خواص الطاقة الداخلية لمنظومة كونها دالة حالة، بمعنى اخر ان قيمتها تعتمد على حالة المنظومة وليس على ماضيها وعلى ماكانت عليه، لذا فان التغير في الطاقة الداخلية (ΔU) لمنظومة لايعتمد على الاسلوب الذي اتبع لانجاز ذلك التغير، بل يعتمد على الحالة الابتدائية والحالة النهائية لها، لذلك فان (dU) يعتبر تفاضلاً تاماً. وان التغير في الطاقة الداخلية (ΔU) لمنظومة عند تحولها من الحالة الابتدائية (A) الى الحالة النهائية (B) تساوي:

$$\Delta U = U_B - U_A \quad \dots(2-23)$$

ان مقدار التغير الذي يحصل للطاقة الداخلية (ΔU) لمنظومة مغلقة، على سبيل المثال، يحدده مقدار الشغل المنجز من قبل المنظومة او الشغل المنجز عليها اضافة الى مقدار الحرارة الذي تشعه او تمتصه المنظومة. اي ان مقدار التغير في الطاقة الداخلية يساوي مقدار الشغل مضافاً اليه مقدار الحرارة. فعندما تقوم المنظومة بالشغل فان طاقتها الداخلية تقل بنفس مقدار الشغل الذي انجزته، في حين تزداد طاقتها الداخلية بنفس مقدار الشغل الذي ينجز عليها. وعندما تضاف حرارة الى منظومة فان طاقتها الداخلية تزداد بنفس مقدار الحرارة المضافة وفي حالة سلب مقدار معين من الحرارة من منظومة فان طاقتها الداخلية تقل بنفس مقدار الحرارة المسلوطة.

* في بعض المصادر والكتب يستخدم الحرف (E) للدلالة على الطاقة الداخلية لمنظومة.

لنتصور الان منظومة المنجز عليها شغل مقداره (dw) و اضيفت اليها حرارة مقدارها (dq)، ففي هذه الحالة تكتسب طاقة مقدارها (dw)، بسبب الشغل المنجز عليها، اضافة الى طاقة مقدارها (dq)، بسبب الحرارة المنقولة اليها. اي ان مقدار الزيادة الحاصلة في طاقة المنظومة تساوي الى (dw + dq). ان هذه الزيادة في طاقة المنظومة وفقاً للقانون الاول للدينامية الحرارية تساوي الى مقدار الزيادة الحاصلة في الطاقة الداخلية للمنظومة (dU)، اي ان

$$dU = dq + dw \quad \dots\dots\dots (2-24)$$

أو

$$\Delta U = q + w \quad \dots\dots\dots (2-25)$$

و تمثل اي من المعادلتين (2 - 24) و (2 - 25) التعبير الرياضي للقانون الاول، حيث (ΔU) مقدار الزيادة في الطاقة الداخلية للمنظومة، (q) مقدار الحرارة المضافة و (W) مقدار الشغل المنجز على المنظومة. يمكن استنتاج اشارة كل من الشغل و الحرارة من المعادلة (2-25). من الضروري ان نؤكد بأن الحرارة المضافة (او المتصدة) تزيد من الطاقة الداخلية للمنظومة. وان الشغل المنجز على المنظومة يزيد من طاقتها الداخلية، لذا تكون اشارة (ΔU) موجبة. بينما الحرارة المسلوقة (او المشعة) من المنظومة تقلل من طاقتها الداخلية وكذا الحال بالنسبة للشغل الذي تقوم به المجموعة، وعليه تكون اشارة (ΔU) سالبة.

كما بينا سابقاً ان كلا من (dq) و (dw) يمثلان تفاضلاً غير تام لكن وفق القانون الاول. فأن المقدار (dq - dw) والمعرف بـ (dU) يعتمد على الحالة الابتدائية والحالة النهائية للمنظومة ولا يعتمد على الاسلوب الذي تم به التغيير، وهذا يعني ان المقدار (dq - dw) يجب ان يكون تفاضلاً تاماً اي انه يساوي الى تفاضل دالة الحالة للمنظومة. ودالة الحالة هذه هي الطاقة الداخلية (U) للمنظومة وتفاضلها (dU) هو تفاضل تام. فلعلمية دورية ووفقاً للقانون الاول للدينامية الحرارية (قانون حفظ الطاقة)، ان التغيير في الطاقة الداخلية (ΔU) يساوي صفر، وعليه فأن المقدار (q + w) لهذه العملية يجب ان يساوي صفرًا ولو ان قيمتها تعتمدان على الاسلوب الذي اتبع لانجاز التحولات. في الواقع ان فائدة القانون الاول لا تنحصر على ان dU تساوي الى (dq + dw) فقط فليس في ذلك شيء جديد اذ ان dU تقاس بمقدار التغيير في (dq) و (dw) لكن جوهر القانون الاول يمكن في اختلاف خواص

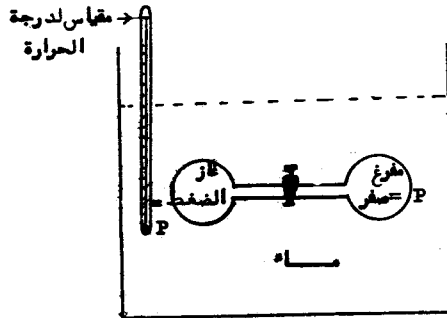
التفاضل dU مقارنة مع (dq) و (dw) . والقانون الاول للدينامية الحرارية قد عرف موضوع الطاقة بدلالة الشغل والحرارة وبين ان الطاقة الداخلية هي صفة دينامية حرارية بعكس الشغل والحرارة. اضافة الى ماتقدم فأن q و W و U هي كميات يمكن قياسها تجريبياً، في حين ان القيمة المطلقة للطاقة الداخلية (U) لا يمكن تعيينها. ان التغير في الطاقة الداخلية للمنظومة نتيجة تحولها من حالة الى اخرى هو الذي يمكن تعيينه فقط.

11.2 الطاقة الداخلية لغاز مثالي — تجربة جي . بي . جول

(J. p. Joule)

اجرى جول عام (1944) تجربة حول تمدد غاز مقابل ضغط مقداره صفر ($P = \text{صفر}$) وذلك باستخدام انائين يفصلهما صمام وضع في احدهما غاز تحت ضغط معين وفرغ الثاني، حيث كان الضغط فيه صفراً تقريباً. وبعد غمر الانائين مع الصمام في حمام مائي يمكن قراءة التغير في درجة حرارته بواسطة محرار. كما في الشكل (5-2). وبعد فتح الصمام وتمدد الغاز الى الاناء المفرغ، لاحظ جول ان درجة حرارة الماء المحيط بالانائين لم تتغير (اي ان $\Delta T = \text{صفر}$). ان عدم حصول اي تغير في درجة حرارة الماء تعني انه لم يحدث انتقال حرارة الى المحيط جراء هذه العملية، اي ان (q) يجب ان تساوي صفراً. وبما ان تمدد الغاز كان مقابل ضغط مساو الى صفر، لذا فأن الشغل يجب ان يساوي الى صفر، كذلك ($W = P dv$) وبالنتيجة فان

$$\Delta U = q + W = 0 + 0 = 0 \quad \dots (2-26)$$



الشكل (5-2)

اي انه لم يحدث تغيير في الطاقة الداخلية للمنظومة نتيجة هذه العملية . في الواقع ان التغير في درجة الحرارة (ΔT) يساوي الى صفر فقط في حالة الغازات المثالية ، لكن في حالة الغازات الحقيقية المفروض ان (ΔT) لا تساوي الى صفر (ان عدم تمكن جول من ملاحظة اي تغير في درجة الحرارة يرجع في الواقع الى السعة الحرارية العالية للماء نسبة للسعة الحرارية للهواء ، حيث يتعذر قياس الفروقات القليلة في درجة الحرارة) ، اي ان (q) لا تساوي صفراً وتكون لها قيمة معينة . وكلما اقترب سلوك الغاز من السلوك المثالي اقتربت قيمة (q) من الصفر ، لذا فقط في حالة التمدد الحر للغاز المثالي تكون قيمة (q) مساوية الى الصفر . ان الطاقة الداخلية للغاز في هذه الحالة تعتمد على متغيرين هما الحجم (v) ودرجة الحرارة (T) . اي ان

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

وتفاضل هذه المعادلة يعطي :

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial v}\right)_T dv + \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_v dT \quad \dots(2-27)$$

وفي حالة تمدد غاز مقابل ضغط مساو الى صفر فإن التغير في الطاقة الداخلية للغاز يساوي صفر ، وعليه تصبح المعادلة (27-2) كما يلي :

$$dU = 0 = \left(\frac{\partial U}{\partial v}\right)_T dv + \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_v dT \quad \dots(2-29)$$

وكما بينا اعلاه فإن (dT) لهذه العملية يساوي صفر ، لذلك فإن المعادلة (28-2) تختزل الى .

$$\left(\frac{\partial U}{\partial v}\right)_T dv = 0 \quad \dots(2-29)$$

بما ان هناك تمدد في حجم الغاز ، لذا فإن (dv) لا يمكن ان يساوي صفر ولذلك فيجب ان يكون :

$$\left(\frac{\partial U}{\partial v}\right)_T = 0 \quad \dots(2-30)$$

ان الذي يمكن استنتاجه من المعادلة (30-2) هو ان الطاقة الداخلية

للمنظومة لا تعتمد على التغير في الحجم (V) عند ثبات درجة الحرارة (T). هذا وان صلاحية المعادلة (2-30) تكون قائمة فقط في حالة ان $(\Delta T) = 0$ تساوي صفر، ولا يحدث ذلك الا في حالة الغاز المثالي. في الحقيقة ان الطاقة الداخلية (U) لغاز مثالي، كذلك، لا تعتمد على الضغط عند ثبات درجة الحرارة، اي ان:

$$\left(\frac{\partial U}{\partial P}\right)_T = 0 \quad \dots(2-31)$$

ان صحة المعادلتين (2-30) و (2-31) بالنسبة للغازات المثالية يعزى الى احدي فرضيات النظرية الحركية الجزيئية للغازات المثالية والتي تنص على انعدام قوى التجاذب والتنافر بين الجزيئات مهما اختلفت المسافات الفاصلة بينها. لذلك لا تتغير الطاقة الداخلية للغاز المثالي بتغير الضغط او الحجم عند ثبات درجة الحرارة، بينما وجود مثل هذه القوى بين جزيئات الغاز الحقيقي يجعلها تعتمد على ضغط او حجم الغاز عند ثبات درجة الحرارة، ولهذا السبب فان المعادلتين (2-30) و (2-31) تعد كل منهما كأحد المعايير لسلكية الغاز المثالي.

12.2 الطاقة الداخلية لعملية تحت حجم ثابت (ΔU) والحرارة تحت حجم ثابت (q_v)

في حالة تمدد غاز مقابل ضغط خارجي (P_{ext}) فان المعادلة (2-24)

تصبح:

$$dU = dq + P_{ext} dv \quad \dots(2-32)$$

واذا كانت تحت حجم ثابت فان التغير في الحجم (dv) يصبح صفراً (اي $dv = 0$) والمقدار pdv يكون مساوياً الى صفر، وعليه تصبح المعادلة (2-32) كما يلي:

$$dU = dq_v \quad \dots(2-33)$$

حيث q تمثل الحرارة الممتصة تحت حجم ثابت . وعند تكامل المعادلة (2-33) نحصل على :

$$U_2 - U_1 = \Delta U = q_v \quad (2-34)$$

يتبين من ذلك ان التغير الحاصل في الطاقة الداخلية (ΔU) لمنظومه لا تقوم بشغل يساوي الى مقدار الحرارة الممتصة او المفقودة (q_v) . ويفاد من المعادلة (2-34) في حساب التغير في طاقة التفاعلات الكيميائية التي تجرى تحت حجم ثابت وذلك من قياس التغير في الحرارة ، ويستخدم لهذا الغرض مسعر خاص يعرف بمسعر الاحتراق Bomb Calorimeter .

13.2 الانثالية (H) Enthalpy

لنحاول الان معرفة التغير الحراري الذي يصاحب العمليات التي تجرى تحت ضغط ثابت والتي هي حال معظم التفاعلات الكيميائية التي تجرى مفتوحة للضغط الجوي ، حيث يعتبر عنا الضغط المسلط ضغطاً ثابتاً ومساوياً الى الضغط الجوي . لتتصور الان منظومة (غاز) تحت ضغط ثابت وان الشغل الوحيد الذي يمكن ان تقوم به المنظومة هو من نوع الشغل ($P \Delta V$) الحاصل نتيجة تغير في الحجم . ان الشغل المنجز (dW) نتيجة تمدد المنظومة من حجم ابتدائي (V_1) الى حجم نهائي (V_2) تحت ضغط ثابت (P) يساوي الى :

$$dw = - \int_{V_1}^{V_2} P dV$$

بما ان (P) مقدار ثابت فإن تكامل المعادلة اعلاه يعطي المعادلة التالية :

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

وعليه فإن المعادلة (2-25) تصبح بعد اعادة ترتيبها كما يلي :

$$q_p = (U_2 - U_1) + P (V_2 - V_1) \quad \dots(2-35)$$

حيث (q_p) تمثل مقدار الحرارة الممتصة تحت ضغط ثابت و U_1 و U_2 الطاقة الداخلية الابتدائية والنهائية للمنظومة على التوالي. وبأعادة كتابة المعادلة (2-35) نحصل على:

$$q_p = (U_2 + PV_2) - (U_1 + PV_1) \quad \dots(2-36)$$

كما ذكرنا ان P ، V و U تمثل دوال حالة، لذا فإن المقدار ($U + PV$) دالة حالة كذلك ويرمز له بالحرف (H) ويعرف بالانثالية. اي ان:

$$H = U + PV \quad \dots(2-37)$$

وعليه تصبح المعادلة (2-36)، بعد التعويض عن المقدار ($U_1 + PV_1$) بالدالة (H_1) والمقدار ($U_2 + PV_2$) وبالدالة (H_2)، كما يلي:

$$q_p = H_2 - H_1 = \Delta H \quad \dots(2-38)$$

او

$$dq_p = dH \quad \dots(2-39)$$

H_1 و H_2 تمثلان انثالية المنظومة في الحالة الابتدائية والنهائية على التوالي. يتضح مما تقدم ان التغير في انثالية منظومة (ΔH) عند تحولها من الحالة الابتدائية الى الحالة النهائية يساوي الى مقدار الحرارة الممتصة او المنبعثة تحت ضغط ثابت شريطة ان يكون الشغل المنجز هو من نوع ($P\Delta V$) فقط.

استناداً الى ماتقدم فقد حصلنا على مقياس تجريبي للتغير الحراري الذي يحصل تحت ضغط ثابت، وهذا المقياس هو الانثالية التي هي عبارة عن دالة دينامية حرارية جديدة تعتمد قيمتها على الحالة الابتدائية والنهائية للمنظومة، اي انها كما ذكرنا دالة حالة.

الآن اذا اجرينا تفاضلاً على المعادلة (2-37) فسنحصل على:

$$dH = dU + PdV + Vdp \quad \dots(2-40)$$

لايجاد التغير في الانثاليبي (H) نتيجة التحول من الحالة الابتدائية الى الحالة النهائية نجري تكامل المعادلة (2-40)، وبما ان العملية تحت ضغط ثابت (اي $dP = 0$) فان المقدار VdP يصبح صفرًا وبذا تختصر المعادلة (2-40) الى

$$\int_{H_1}^{H_2} dH = \int_{U_1}^{U_2} dU + \int_{V_1}^{V_2} P dV \quad \dots(2-41)$$

او ان

$$\Delta H = \Delta U + P \Delta V \quad \dots(2-42)$$

وباعادة ترتيب المعادلة (2-42) نحصل على

$$\Delta H - \Delta U = P \Delta V \quad \dots(2-43)$$

او

$$q_p - q_v = P \Delta V \quad \dots(2-44)$$

اي ان الفرق بين الحرارة الممتصة تحت ضغط ثابت والحرارة الممتصة تحت حجم ثابت وفقاً للمعادلتين (2-43) و (2-44) يساوي الشغل المنجز ($P \Delta V$). وبما ان الانثاليبي هي دالة حالة، فعليه:

$$\Delta H = H_2 - H_1 \quad \dots(2-45)$$

حيث (H_1) الانثاليبي في الحالة الابتدائية و (H_2) الانثاليبي في الحالة النهائية، ومن المعادلتين (2-45) و (2-37) نحصل على المعادلة التالية:

$$\Delta H = (U_2 + P_2V_2) - (U_1 + P_1V_1)$$

وباعادة ترتيبها ينتج

$$\Delta H = (U_2 - U_1) + (P_2V_2 - P_1V_1)$$

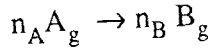
او

$$\Delta H = \Delta U + P_2 v_2 - P_1 v_1 \quad \dots(2-46)$$

في حالة ثابت الضغط، أي أن $P = P_2 = P_1$ ، فإن المعادلة (2-46) تختصر إلى المعادلة (2-42)، على اعتبار أن $v_2 - v_1 = \Delta v$ ، وبواسطتها يحسب ΔH لعملية تحت ضغط ثابت. لكن في الظروف التي لا تكون تحت ضغط ثابت، أي أن $P_2 \neq P_1$ ، فإن (ΔH) لا زال لها قيمة معينة وفي هذه الحالة تحسب قيمتها بواسطة المعادلة (2-46). كذا الحالة بالنسبة إلى ΔU فإن لها قيمة معينة أيضاً في العمليات التي لا تكون تحت حجم ثابت. و فقط تحت ضغط ثابت فإن ΔH تساوي إلى ΔU و Δv تساوي إلى q_v تحت حجم ثابت.

في حالة المواد الصلبة والسائلة التي لا تعاني تغيراً ملحوظاً في الحجم، فإن (ΔH) و (ΔU) تكون لها قيم متشابهة جداً للعمليات التي تشمل على مثل هذه المواد، لكن بالنسبة للعمليات التي تشمل على غازات فإن قيمة ΔH تختلف عن قيمة ΔU والفرق بينهما معطى بالمعادلة (2-43).

في حالة التفاعلات الغازية التي تتضمن تغيراً في عدد مولات الغازات نتيجة للتفاعل، وكمثال على ذلك التفاعل النظري التالي:



حيث A يمثل المادة المتفاعلة في الحالة الغازية كما يدل الحرف (g) (الحرف الأول من الكلمة gas التي تعني غاز) الواقع عند أسفل الحرف A من الجهة اليمنى، و n_A عدد مولات المادة A ، B يمثل المادة الناتجة في الحالة الغازية و n_B عدد مولاتها. فعند ثبات الضغط ودرجة الحرارة ووفقاً للمعادلة العامة للغازات المثالية فإن:

$$P V_A = n_A RT \quad \dots(2-47)$$

و

$$P V_B = n_B RT \quad \dots(2-48)$$

ويطرح المعادلة (2-47) من المعادلة (2-48) ينتج:

$$P V_B - P V_A = n_B RT - n_A RT$$

او
....(2-49)

$$P \Delta V = \Delta n RT$$

حيث ΔV التغير في الحجم و Δn التغير في عدد المولات للتفاعل الغازي . والان بالتعويض عن $(P \Delta V)$ في المعادلة (2-43) بما يساويها من المعادلة (2-49) نحصل على :

$$\Delta H = \Delta U + \Delta n RT \quad \dots(2-50)$$

او

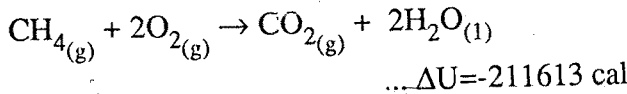
$$q_p = q_v + \Delta n RT \quad \dots(2-51)$$

مثال (7)

اذا علمت ان حرارة الاحتراق لغاز الميثان (CH_4) تحت حجم ثابت . مقاسة بالمسعر ، تساوي الى (-211613) سرعة / مول في درجة حرارة 25 م احسب حرارة التفاعل تحت ضغط ثابت (ΔH) للتفاعل في نفس درجة الحرارة .

الحل

يجب ان نكتب قبل كل شيء المعادلة المتعادلة لاحتراق غاز الميثان بواسطة غاز الاوكسجين . فاحتراق اية مادة هايدروكربونية احتراقاً تاماً يعطي غاز ثاني اوكسيد الكربون وماء . وعليه فأن المعادلة المتعادلة لاحتراق غاز الميثان بالاوكسجين تكون :



حيث الحرف (l) يدل على ان المادة في الحالة السائلة (الحرف | من الكلمة (Iiquid) التي تعني سائل) . لذا فأن المواد المبينة في المعادلة اعلاه التي هي في الحالة الغازية هي (CH_4) ، (O_2) و (CO_2) في حين ان (H_2O) هو في الحالة السائلة ، وعليه فأن التغير في عدد المولات (Δn) نتيجة الاحتراق التام لمول واحد من الميثان في المعادلة المتعادلة يساوي الى :

$$\Delta n = n_{\text{CO}_2} - (2n_{\text{O}_2} + n_{\text{CH}_4}) = 1 - 2 - 1 = -2$$

اصبح الان من الممكن حساب (ΔH) للتفاعل اعلاه وذلك باستخدام المعادلة (50-2) والتعويض عن قيمتي (ΔU) و (T) .

من المفيد ان نذكر ان قيمة (ΔU) المعطاة في المثال هي للاحتراق التام لمول واحد من الميثان، وعليه فأن:

$$\Delta H = \Delta U + \Delta n RT$$

$$\Delta H = -211613 + (-2 \text{ mol}) (1.987 \text{ cal mol}^{-1} \text{ K}^{-1})(298.16^\circ \text{ K})$$

$$\Delta H = -212798 \text{ cal / mol}$$

$$= -212.798 \text{ kcal/ mol}$$

يلاحظ ان قيمة (ΔH) المستحصلة هي لاحتراق مول واحد من غاز الميثان ايضاً.

لقد ذكرنا انفاً ان تساوي (ΔH) و (q_p) ، المعادلة (38-2)، يكون فقط للعمليات التي تتم تحت ضغط ثابت. وعليه اذا فقدت المنظومة حرارة (q_p) فأن قيمة (ΔH) تصبح مقداراً سالباً، وهذا يعني ان (H_1) تكون اكبر من (H_2) ، المعادلة (38-2). بصورة عامة ان العمليات التي تكون فيها (q_p) و (ΔH) مقدارين سالبين فيطلق عليها بالعمليات الباعثة للحرارة (exothermic). اما في حالة ان (ΔH) و (q_p) يحملان الاشارة الموجبة فتعرف مثل هذه العمليات بالعمليات الماصة للحرارة (endothermic).

14.2 السعة الحرارية (C) Heat Capacity

من المعلوم انه عند جلب جسمين مختلفين في درجتي حرارتهما في حالة تماس مع بعضهما الاخر تنتقل الحرارة من احد الجسمين الى الاخر مسببة تغيراً في درجة حرارة الجسم الذي انتقلت اليه. في الحقيقة ان مقدار الحرارة التي يمتصها جسم (في اية درجة حرارة غير درجة حرارة انصهاره او تبخره.... الخ) تتناسب مع التغير في درجة الحرارة. فاذا فرضنا ان انتقال مقدار (dq) من الحرارة الى جسم ادت الى تغير درجة حرارته بمقدار $(dT = T_2 - T_1)dT$ فأن

$$dq \propto dT \quad \dots(2-52)$$

$$dq = C dT = C (T_2 - T_1) \quad \dots(2-53)$$

حيث C ثابت التناسب ويعرف بالسعة الحرارية لذلك الجسم ويتناسب مع كتلة المادة التي تعاني التغير في درجة الحرارة. ويطلق على السعة الحرارية للغرام الواحد بالحرارة النوعية وللمول الواحد من المادة بالسعة الحرارية المولية. من المعادلة (2-53) تكون:

$$C = \frac{dq}{dT}$$

يلاحظ من المعادلة (2-54) كيف ان السعة الحرارية (C) تعتمد على درجة الحرارة، لذلك فإن قيمة (C) لا تبقى ثابتة على مدى كبير من درجة الحرارة. وعليه فلنعريف (C) فإن من الضروري ان يكون (dT) صغير، اي ان قيمة T_2 تقترب من قيمة T_1 ، والافان قيمة (C) لا تبقى ثابتة عندما تكون قيمة T_2 اكبر بكثير من قيمة T_1 .

بما ان كمية الحرارة الممتصة او المنبعثة (q) تعتمد على الاسلوب الذي اجري به التغير ولا تعتمد على الحالة الابتدائية والنهائية للمنظومة، وان تعريف السعة الحرارية يكون في درجة حرارة (T)، لذا فإن قيمة السعة الحرارية ستعتمد، كذلك، على الاسلوب الذي انجز به التغير كأن تكون العملية قد اجريت تحت حجم ثابت او ضغط ثابت.

السعة الحرارية تحت حجم ثابت (C_v):

عند اجراء عملية تحت حجم ثابت يرمز للسعة الحرارية بالرمز (C_v) وللحرارة الممتصة بالرمز (q_v). وبذلك تكتب المعادلة (2-54) كما يلي:

$$C_v = \frac{dq_v}{dT} \quad \dots(2-55)$$

وبما ان العملية اجريت تحت حجم ثابت فإن المعادلة (2-33) تنص على ان:

$$dq_v = dU_v \quad \dots(2-33)$$

وعليه تصح المعادلة (2-55)

$$C_v = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_v \quad (2-56)$$

او ان

$$\int_{U_1}^{U_2} dU = \int_{T_1}^{T_2} C_v dT \quad \dots(2-57)$$

فاذا كانت قيمة (C_v) ثابتة على مدى درجات الحرارة فإن تكامل المعادلة (2-57) يعطي

$$U_2 - U_1 = \Delta U = C_v \Delta T \quad \dots(2-58)$$

يلاحظ من المعادلة (2-56) ان (C_v) تعبر عن معدل تغير الطاقة الداخلية مع درجة الحرارة تحت حجم ثابت. ويفاد من المعادلة (2-57) في حساب التغير في الطاقة الداخلية لمنظومة من سعتها الحرارية تحت حجم ثابت وعلى مدى من درجات الحرارة.

السعة الحرارية تحت ضغط ثابت (C_p):

يرمز للسعة الحرارية تحت ضغط ثابت بالرمز (C_p) وعليه تصبح المعادلة (2-54) كالآتي:

$$C_p = \frac{dq_p}{dT} \quad \dots(2-59)$$

ولعملية تحت ضغط ثابت فإن المعادلة (2-39) تشير الى ان

$$dq_p = dH_p$$

وعليه تصبح المعادلة (2-59) كما يلي:

$$C_p = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_p \quad \dots(2-60)$$

او ان

$$\int_{H_1}^{H_2} dH = \int_{T_1}^{T_2} C_p dT \quad \dots(2-61)$$

وإذا اعتبرنا ان (Cp) لا تتغير على مدى درجات الحرارة المعطاة فإن تكامل المعادلة (61-2) يعطي

$$H_2 - H_1 = \Delta H = C_p \Delta T \quad (2-62)$$

يلاحظ ان (Cp)، وفقاً للمعادلة (60-2)، تعبر عن معدل تغير الانتالبية مع درجة الحرارة تحت ضغط ثابت. وان المعادلة (62-2) تستخدم في حساب (ΔH) لمنظومة على مدى من درجات الحرارة وذلك من قيمة (Cp) للمنظومة. من المعادلتين (39-2) و (41-2) فإن:

$$dH = dq_p = dU + P dV \quad \dots(2-63)$$

وبتعويض المعادلة (63-2) في المعادلة (60-2) ينتج ان:

$$C_p = \frac{dU + P dV}{dT} \quad \dots(2-64)$$

وعندما تكون عملية امتصاص الحرارة تحت ضغط ثابت وبصورة رجوعية فانه يمكن كتابة المعادلة (64-2) كالآتي:

$$C_p = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_P + P \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P \quad \dots(2-65)$$

ويتفاضل المعادلة (37-2) مع (T) بثبوت (P) نحصل على:

$$\left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_P = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_P + P \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P \quad \dots(2-66)$$

ومن المعادلتين (65-2) و (66-2) نحصل على المعادلة (60-2) التي تعطي التعريف الدينامي الحراري للسعة الحرارية تحت ضغط ثابت.

في كثير من الاحيان تفرض في حسابات الدينامية الحرارية فان الضرورة تحويل احد السعتين الحراريتين الى الاخرى، كأن يكون إيجاد قيمة (Cv) من قيمة (Cp) او العكس. لذلك من الضروري معرفة الفرق بين (Cp) و (Cv) وللتوصل الى ذلك نطرح المعادلة (56-2) من المعادلة (60-2) لنحصل على:

$$C_p - C_v = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p - \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_v \quad \dots(2-67)$$

وبالتعويض عن (H) بما يساويها من المعادلة (37-2) تصبح المعادلة (67-2) كما يلي :

$$C_p - C_v = \left[\frac{\partial(U + PV)}{\partial T}\right]_p - \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_v \quad \dots(2-68)$$

والتي تعطي المعادلة :

$$C_p - C_v = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_p + P \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p - \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_v \quad \dots(2-69)$$

بما ان المتغيرات التي يمكن ان تصف (U) هي P و V و T، لكن ثبات احدها كالضغط مثلاً فيمكن كتابة (U) كدالة لـ (T) و (V) كما يلي :

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

وبتفاضل المعادلة ينتج :

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_v dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T dV \quad \dots(2-70)$$

الآن اذا قسمنا طرفي المعادلة (70-2) على dT وافترضنا حالة ثبوت الضغط نحصل على :

$$\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_p = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_v + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p \quad (2-71)$$

وبالتعويض عن $\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_p$ في المعادلة (69-2) بما يساويها من المعادلة (71-2) تنتج المعادلة التالية :

$$C_p - C_v = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_v + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p + P \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p - \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_v \quad \dots(2-72)$$

والتي تختصر الى :

$$C_p - C_v = \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p + P \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p \quad \dots(2-73)$$

من تجربة جول لغاز مثالي فإن المقدار $(\frac{\partial U}{\partial V})_T$ يساوي صفراً. وعليه فإن الحد الأول من الطرف الايمن للمعادلة (2-73) يصبح مساوياً الى صفر وبذا تصبح المعادلة

(2-73) كما يلي :

$$C_p - C_v = P \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p \quad \dots(2-74)$$

وبالإضافة من معادلة الحالة العامة للغازات المثالية :

$$PV = nRT$$

واجراء التفاضل عليها بالنسبة الى (T) بثبوت الضغط فإننا نحصل على :

$$P \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p = nR \quad \dots(2-75)$$

وبتعويض المعادلة (2-75) في المعادلة (2-74) ينتج ان :

$$C_p - C_v = nR \quad \dots(2-76)$$

ولمول واحد من الغاز فإن :

$$C_p - C_v = R \quad \dots(2-77)$$

(للتمييز بين السعة الحرارية لعدد من المولات من تلك للمول الواحد توضع فتحة على السعة الحرارية للمول الواحد مثل \bar{C}_v و \bar{C}_p . بالنسبة الى وحدات السعة الحرارية المولية فهي جول مول⁻¹ مط⁻¹ او سعرة مول⁻¹ مط⁻¹

15.2 اعتماد السعة الحرارية على درجة الحرارة

في الواقع انه من غير الممكن تخمين القيم العددية للسعات الحرارية اعتماداً على الدينامية الحرارية. الا انه في بعض الحالات وبالاعتماد على الميكانيك الاحصائي (Statistical Mechanics) يكون من الممكن حساب السعات الحرارية لبعض المواد من المعلومات الطيفية ونتائج هذه الطريقة تكون جيدة بالنسبة للجزيئات الغازية البسيطة، الا ان الطريقة المباشرة للحصول على السعات الحرارية هي بواسطة

القياسات المسعرية وهي الطريقة المستخدمة لتحديد معظم السعات الحرارية. في الحقيقة ان السعات الحرارية، خصوصاً بالنسبة للجزيئات الغازية المعقدة (المتعددة الذرات)، تتغير مع درجة الحرارة ولهذا فأن هناك معادلات وضعية (Emperical Equations) لربط السعات الحرارية المقاسة لهذه الغازات على مدى معين من درجات الحرارة، ومن هذه المعادلات الوضعية المعادلة التالية:

$$c_p = a + bT + cT^2 + \dots \quad \dots(2-78)$$

حيث a ، b ، c هي معاملات تكيف بحيث تعطي قيم مطابقة للمعلومات. هذا وان لكل غاز قيم معينة من المعلومات، الجدول (1-2)، تجعل من الممكن حساب (C_p) لغاز في اية درجة حرارة. وهناك معادلات وضعية بأشكال اخرى منها المعادلة:

$$c_p = a' + b'T + \frac{c'}{T^2} + \dots(2-79)$$

حيث a' ، b' ، c' هي الأخرى معاملات خاصة لكل غاز. (الجدول 1-2) المعاملات في المعادلة الوضعية (2-78) للسعات الحرارية لبعض الغازات تحت ضغط ثابت (C_p) بوحدة جول مول⁻¹ (درجة مطلقة) ⁻¹.

المادة (غاز)	مدى درجة الحرارة °K	a	$10^3 \times b$	$10^7 \times c$
H ₂	1500-273	29.07	0.836-	20.1
O ₂	1500-273	25.72	12.98	38.6-
N ₂	1500-273	27.30	5.23	0.04-
Cl ₂	1500-273	31.70	10.14	2.72-
H ₂ O	1500-273	30.36	9.61	11.8
CO ₂	1500-273	26.00	43.5	148.3-
CH ₄	1500-273	14.15	75.5	180-
HCl	1500-273	28.17	1.82	15.5
n.C ₆ H ₁₄	1500-273	30.60	438.9	1355-
C ₆ H ₆	1500-273	1.18-	32.6	1100-

ان مدى درجات الحرارة الميّن في الجدول (2-1) هو المدى الذي يصح فيه تطبيق المعادلة (78-2) لحساب (C_p) . بالنسبة الى قيم (C_v) فإنه من الممكن الحصول عليها من قيم (C_p) باستخدام المعادلة (77-2).

لحساب (ΔH) لمادة من قيم (C_p) على مدى من درجات الحرارة تستخدم المعادلة (60-2) لهذا الغرض وتجري عملية تكامل لـ (C_p) بين الحدين T_1 و T_2 لتحصل على المعادلة .

$$\int_{H_1}^{H_2} dH = \int_{T_1}^{T_2} C_p dT \quad \dots(2-80)$$

وبالتعويض عن (C_p) في احدى المعادلات الوضعية، المعادلة (78-2)، ينتج:

$$\int_{H_1}^{H_2} dH = \int_{T_1}^{T_2} (a + bT + cT^2 + \dots) dT \quad \dots(2-81)$$

حيث H_1 و H_2 و T_1 و T_2 على التوالي اثنائية ودرجة الحرارة المطلقة للحالتين الابتدائية والنهائية، يمكن كتابة المعادلة (81-2) كما يلي:

$$\int_{H_1}^{H_2} dH = \int_{T_1}^{T_2} a dT + \int_{T_1}^{T_2} bT dT + \int_{T_1}^{T_2} cT^2 dT \quad \dots(2-82)$$

وبما ان a و b و c مقادير ثابتة فإن تكامل المعادلة (82-2) يعطي:

$$\Delta H = H_2 - H_1 = a (T_2 - T_1) + \frac{b}{2} (T_2^2 - T_1^2) + \frac{c}{3} (T_2^3 - T_1^3) \quad \dots(2-83)$$

مثال (8)

عينة من غاز الهيدروجين كتلتها 20 غم سخنت من درجة حرارة 27 م° الى درجة حرارة 127 م° تحت ضغط ثابت. احسب ΔH و ΔV لهذه العملية.

الحل

الطريقة الاولى :- تحسب اولاً (C_p) لغاز الهيدروجين في كل درجة حرارة من المعلومات الموجودة في الجدول (1-2) وباستخدام المعادلة (2-78)، ومن معدل (C_p) بين درجتى الحرارة (27) و (127 م°) تحسب (ΔH) باستخدام المعادلة (2-62). تحسب (cp) في درجة حرارة (300) مطلقة كالآتي:

$$\begin{aligned}(cp)_{400^\circ K} &= a + bT + cT^2 \\ &= 29.07 + (-0.836 \times 10^{-3})(300) + (20.1 \times 10^{-7})(300)^2 \\ &= 29.0 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^\circ \text{ (جول مول}^{-1}\text{ مط}^{-1}\text{)}\end{aligned}$$

وتحسب في درجة حرارة (400) مطلقة، حيث تكون:

$$\begin{aligned}(cp)_{400^\circ K} &= 29.07 + (-0.836 \times 10^{-3})(400) + (20.1 \times 10^{-7})(400)^2 \\ &= 29.057 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^\circ\end{aligned}$$

$$(cp)_{av.} = \frac{29.0 + 29.057}{2} = 29.029 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^\circ$$

تنبيه: يجب تحويل درجة الحرارة من المقوية الى المطلقة قبل اجراء الحسابات. بما ان قيمة $(C_p)_{av.}$ هي للمول الواحد من الغاز و (ΔH) المراد حسابها هي لكمية الغاز الذي سخن، لذا فإن المعادلة (2-62) تصبح:

$$\Delta H = n C_p \Delta H$$

حيث n عدد مولات الغاز. وعليه فإن (ΔH) لعملية تسخين (20) غم من غاز الهيدروجين تساوي الى:

$$\Delta H = \frac{20}{2} \text{ mol} \times 29.029 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1} \times (400 - 300) \text{ K}^{\circ}$$

$$= 29029 \text{ J} = 29.029 \text{ KJ.}$$

وهذا هو مقدار الحرارة اللازمة لعملية تسخين الغاز .

اما الطريقة الثانية (الطريقة المضبوطة والاكثر دقة) لحساب ΔH :
 تحسب (ΔH) باستخدام المعادلة (2-80) ، او المعادلة (2-83) ، مباشرة بعد ضرب طرفها الايمن بعدد مولات الغاز المستخدم لتصبح المعادلة كالآتي :

$$\Delta H = n \int_{300}^{400} C_p dT$$

$$\Delta H = \frac{20}{2} \int_{300}^{400} (29.07 - 0.836 \times 10^{-3}T + 20.1 \times 10^{-7}T^2) dT$$

$$\Delta H = 10 (29.07) (400 - 300) - \frac{1}{2} (0.836 \times 10^{-3}) (16 \times 10^4 - 9 \times 10^4) +$$

$$\frac{1}{3} (20.1 \times 10^{-7}) (64 \times 10^6 - 27 \times 10^6)$$

$$= 29052 \text{ J} = 29.025 \text{ kJ.}$$

ويحسب (ΔV) لهذه العملية باستخدام المعادلة (2-58) كما يلي :

$$\Delta V = C_v \Delta T$$

وعليه يستوجب اولاً حساب معدل قيمة $(C_v)_{av}$ على مدى درجات الحرارة 400-300 مطلقاً ، ويتم ذلك من قيمة $(C_p)_{av}$ المحسوبة اعلاه والمعادلة (2-77) .

$$(C_v)_{av} = (C_p)_{av} - R = 29.029 - 8.31$$

$$= 20.719 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

اذن

$$\Delta V = \frac{20}{2} \times 20.719 \times (400 - 300)$$

$$= 20719 \text{ J} = 20.719 \text{ kJ.}$$

يلاحظ في هذه الحسابات ان ΔH تزيد على ΔV بمقدار 8310 جول وهذا المقدار يساوي عدد مولات الغاز (10 مولات) مضروبة بـ R (8.31 جول مول⁻¹ درجة مطلقة⁻¹) (اي الفرق بين C_p و C_v) مضروباً بالفرق بين درجتى الحرارة (100 درجة حرارية) اي ان :

$$\Delta H - \Delta U = 29029 - 20719 = 8310 \text{ J} = (10 \times 8.31 \times 100) \text{ J}$$

16.2 تطبيقات اخرى للقانون الاول للدينامية الحرارية على الغازات المثالية :

تكلمنا، مع الشرح، اعلاه عن بعض تطبيقات القانون الاول للدينامية الحرارية من الغازات المثالية، وسنبين فيما يلي تطبيقات اخرى للقانون الاول على الغازات المثالية.

تغير حجم او ضغط غاز مثالي بعملية رجوعية ثابتة درجة الحرارة :-

تنص المعادلتان (2-30) و (2-31) ان الطاقة الداخلية (U) لغاز مثالي لا تتغير بتغير حجم او ضغط الغاز اذا تمت العملية تحت درجة حرارة ثابتة (عملية ثابتة درجة الحرارة)، اي انه لأية عملية ثابتة درجة الحرارة تشمل غاز مثالي تكون :

$$\Delta U = 0 \quad \dots(2-84)$$

كذلك بالنسبة الى الانثالية لغاز مثالي ولكونها دالة لدرجة الحرارة فقط، بسبب ان طاقة الغاز المثالي وحاصل ضرب ضغطه في حجمه (Pv) هما دالتان لدرجة الحرارة فقط، فأن :

$$\left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_T = \left(\frac{\partial H}{\partial V}\right)_T = 0 \quad \dots(2-85)$$

اي انه لأية عملية ثابتة درجة الحرارة فأن :

$$\Delta H = 0 \quad \dots(2-86)$$

تمدد غاز مثالي بعملية رجوعية ثابتة درجة الحرارة (الشغل المنجز يمثل اقصى شغل (W_{max}) يمكن ان يقوم به الغاز) فأن تعويض المعادلة (2-84) في المعادلة (2-25) يعطي :

$$0 = q_{rev} + W_{max} \quad \dots(2-87)$$

او ان

$$q_{rev} = - W_{max} \quad \dots(2-88)$$

حيث q_{rev} تمثل الحرارة الممتصة في العملية الرجوعية. اي ان، وفقاً للمعادلة (2-88)، الشغل المنجز من قبل الغاز (المنظومة) يساوي الى الحرارة الممتصة. بما ان عملية تمدد الغاز المثالي هي رجوعية ثابتة درجة الحرارة فأن الشغل المنجز (W_{max}) يعطى بالمعادلة (2-16)، وتصبح المعادلة (2-88) كالآتي :

$$q_{rev.} = n RT \ln \frac{V_2}{V_1} \quad \dots(2-89)$$

او

$$q_{rev.} = 2.303 n RT \log \frac{V_2}{V_1} \quad \dots(2-90)$$

وبدلالة الضغط الابتدائي والنهائي فأن :

$$q_{rev.} = 2.303 n RT \log \frac{p_1}{p_2} \quad \dots(2-91)$$

وبواسطة المعادلتين (2-90) و (2-91) يمكن حساب الحرارة الممتصة لتمدد (n) مول من الغاز المثالي بعملية رجوعية ثابتة درجة الحرارة او حساب اي حد اخر بدلالة الحدود الاخرى.

مثال (9)

تمدد 2.8 غرام من غاز النايروجين بعملية رجوعية ثابتة درجة الحرارة الى ان اصبح حجمه 24.6 لترا. فاذا علمت ان الضغط الابتدائي لغاز النايروجين

يساوي (1) جو ودرجة الحرارة التي اجري فيها التمدد هي (27) مئوي، وعلى افتراض ان الغاز يسلك السلوك المثالي، احسب كل من W و q و ΔU و ΔH .

الحل

بما ان العملية رجوعية ثابتة درجة الحرارة، لذا فان الشغل المنجز يمثل اقصى شغل ويحسب بواسطة المعادلتين (16-2) او (18-2). فلحساب (W_{\max}) بواسطة المعادلة (16-2):

$$W_{\max} = -2.303 n RT \log \frac{V_2}{V_1} \quad \dots(2-16)$$

يحسب الحجم الابتدائي (v_1) للغاز اولاً، حيث يمكن الحصول عليه من معادلة الحالة العامة للغازات المثالية كالآتي:

$$p_1 v_1 = n RT$$

حيث (p_1) الضغط الابتدائي ويساوي الى ضغط جوي واحد، وعليه

$$1 \times v_1 = \frac{2.8}{28} \times 0.082 \times (273 + 27)$$

اذن

$$v_1 = 2.46 \text{ liter لتر}$$

وبتعويض القيم المتوفرة للمعادلة (16-2) يحسب W_{\max} :

$$W_{\max} = -(2.303)(0.1 \text{ mol})(0.082 \text{ 1 atm mol}^{-1} \text{ K}^{-1})(300 \text{ }^\circ\text{K})$$

$$\times \log \frac{24.6}{2.46}$$

$$= -5.665 \text{ I atm لتر جو}$$

$$\approx -137.28 \text{ سعرة}$$

$$W_{\max} = -574.137 \text{ J جول}$$

وهو يمثل مقدار الشغل المنجز من قبل الغاز، وتدل الاشارة السالبة على ان الشغل قد انجز من قبل الغاز. بما ان عملية تمدد الغاز تمت تحت درجة حرارة ثابتة لذا فان.

$$\Delta U = 0$$

وكذلك

$$\Delta H = 0$$

اما الحرارة الممتصة (q_{rev}) فإنها تحسب وفق المعادلة (2-88)، اي ان

$$q_{rev} = -W_{max} = 574.137 \text{ J.}$$

من الممكن الحصول على نفس القيم ل (W_{max}) و (q_{rev}) بدلالة الضغط الابتدائي والضغط النهائي للغاز واستخدام المعادلة (2-18).

تغير حجم او ضغط غاز مثالي بعملية غير رجوعية ثابتة درجة الحرارة:

بما ان التغير يتم في درجة حرارة ثابتة فإن:

$$\Delta U = \Delta H = 0$$

لذا، بغض النظر عن ان العملية غير رجوعية. ففي حالة تمدد غاز مثالي بعملية غير رجوعية ثابتة درجة الحرارة، فإن المعادلة (2-25) تصبح:

$$q_{irr} = -W_{irr} \quad \dots(2-92)$$

حيث W_{irr} الشغل المنجز بعملية غير رجوعية q_{irr} الحرارة الممتصة خلال العملية غير الرجوعية. وبتعويض المعادلة (2-22) في المعادلة (2-92) ينتج ان:

$$q_{irr} = n RT \left(1 - \frac{P_2}{P_1}\right) \quad \dots(2-93)$$

او

$$q_{irr} = n RT \left(1 - \frac{V_1}{V_2}\right) \quad \dots(2-94)$$

وعليه ففي المثال (6) فإن الحرارة الممتصة تساوي الى

$$q_{irr} = 2243.7 \text{ J (جول)}$$

و

$$\Delta U = \Delta H = 0$$

17-2 التمدد الرجوعي الكظيم : (Adiabatic Reversible Expansion)

بما انه في العملية الكظيمة لا يحدث تبادل حراري بين المنظومة ومحيطها،
لذا فان :

$$dq = 0 \quad \dots(2-95)$$

وبتعبير المعادلة (2-95) في المعادلة (2-24) نحصل على ان :

$$U = 0 + dW = dW \quad \dots(2-96)$$

او ان

$$\Delta U = W \quad \dots(2-97)$$

يظهر من المعادلة (2-97) ان اي شغل منجز في عملية كظيمة يجب ان يتم على حساب الطاقة الداخلية للمنظومة . فعندما تقوم المنظومة بالشغل فان ، تبعاً للمعادلة (2-97) ، الطاقة الداخلية للمنظومة سوف تنخفض ولكون درجة حرارة الغاز المثالي هي دالة لطاقته الداخلية ، لذا تنخفض درجة حرارة الغاز المثالي الذي يعاني تمدداً بعملية كظيمة . في حين ترتفع درجة حرارة الغاز المثالي عندما يكون الشغل منجز عليه من قبل المحيط .

يمكن اشتقاق معادلة من المعادلة (2-97) يخضع لها اي غاز مثالي في اية مرحلة من مراحل تمدده بعملية رجوعية كظيمة . فلنفرضنا انه لدينا (n) مول من غاز مثالي ضغطه (p) وحجمه (v) وان حجمه قد تغير تغيراً ضئيلاً (dv) فان الشغل المنجز يساوي .

$$dW = - p dv \quad \dots(2-98)$$

وعليه تصبح المعادلة (2-96) كالآتي :

$$dU = - p dv \quad \dots(2-99)$$

لكن وفق المعادلة (56-2) ولـ (n) مول من الغاز المثالي فأن :

$$dU = nC_V dT \quad \dots(2-100)$$

وبتعويض المعادلة (100-2) في المعادلة (99-2) ينتج ان :

$$nC_V dT = - p dV = dW \quad \dots(2-101)$$

بما ان العملية رجوعية لذا فأن الضغط الداخلي للغاز يساوي الى الضغط الخارجي المسلط ، وعليه ومن معادلة الحالة العامة للغازات المثالية فأن :

$$p = \frac{nRT}{V}$$

وبذا تصبح المعادلة (101-2) كالآتي :

$$nC_V dT = - n RT \frac{dV}{V} \quad \dots(2-102)$$

او ان

$$-\frac{dT}{T} = \frac{R}{C_V} \frac{dV}{V} \quad \dots(2-103)$$

وبتكامل طرفي المعادلة (102-3) ، الطرف الايمن بين V_1 و V_2 والطرف الايسر بين T_1 و T_2 وافترض ان c_v ثابتة ، نحصل على المعادلة :

$$\int_{T_1}^{T_2} \frac{dT}{T} = \frac{R}{C_V} \int_{V_1}^{V_2} \frac{dV}{V} \quad \dots(2-104)$$

والتي تعطي

$$-\ln \frac{T_2}{T_1} = \frac{R}{C_V} \ln \frac{V_2}{V_1} \quad \dots(2-105)$$

وبما ان

$$C_p - C_V = R$$

بالنسبة للغاز المثالي ، فعليه تصبح المعادلة (104-2) كما يلي :

$$-\ln \frac{T_2}{T_1} = \frac{c_p - c_v}{c_v} \ln \frac{V_2}{V_1} \quad \dots(2-106)$$

او

$$-\ln \frac{T_2}{T_1} = \left(\frac{c_p}{c_v} - 1\right) \ln \frac{V_2}{V_1} \quad \dots(2-107)$$

وباستخدام التعريف المتفق عليه γ والذي يساوي الى

$$\gamma = \frac{c_p}{c_v}$$

تصبح المعادلة (107-2) كما يلي :

$$\ln \frac{T_2}{T_1} = (\gamma - 1) \ln \frac{V_2}{V_1} \quad \dots(2-108)$$

او

$$\frac{T_1}{T_2} = \left(\frac{V_2}{V_1}\right)^{\gamma-1} \quad \dots(2-109)$$

وبواسطة المعادلة (109-2) يمكن حساب المعلومات اللازمة لحساب الشغل من المعادلة (98-2) او التغير في الطاقة الداخلية من المعادلة (99-2). فبالنسبة للغاز المثالي فأن

$$\frac{P_1 V_1}{T_1} = \frac{P_2 V_2}{T_2} \quad \dots(2-110)$$

او ان

$$\frac{T_1}{T_2} = \frac{P_1 V_1}{P_2 V_2} \quad \dots(2-111)$$

وبتعويض المعادلة (111-2) في المعادلة (109-2) نحصل على

$$\frac{P_1 V_1}{P_2 V_2} = \left(\frac{V_2}{V_1}\right)^{\gamma-1} \quad \dots(2-112)$$

وبذا يكون

$$\frac{P_1}{P_2} = \left(\frac{V_2}{V_1}\right)^\gamma \quad \dots(2-113)$$

اذن :

$$P_1 V_1^\gamma = P_2 V_2^\gamma = P_3 V_3^\gamma = c_1 \quad \dots(2-114)$$

حيث c_1 مقدار ثابت. او ان لعملية تمدد غاز مثالي بصورة رجوعية كظيمه فان

$$pV^\gamma = c_1 \quad \dots\dots\dots(2-115)$$

من المعادلة (2-109) نحصل على ان

$$T_1 (V_1)^{\frac{R}{c_v}} = T_2 (V_2)^{\frac{R}{c_v}} = c_2 \quad \dots(2-116)$$

حيث c_2 مقدار ثابت. يختلف c_1 و c_2 عن بعضهما الاخر عددياً الا انهما يعتمدان على كمية الغاز الموجودة.

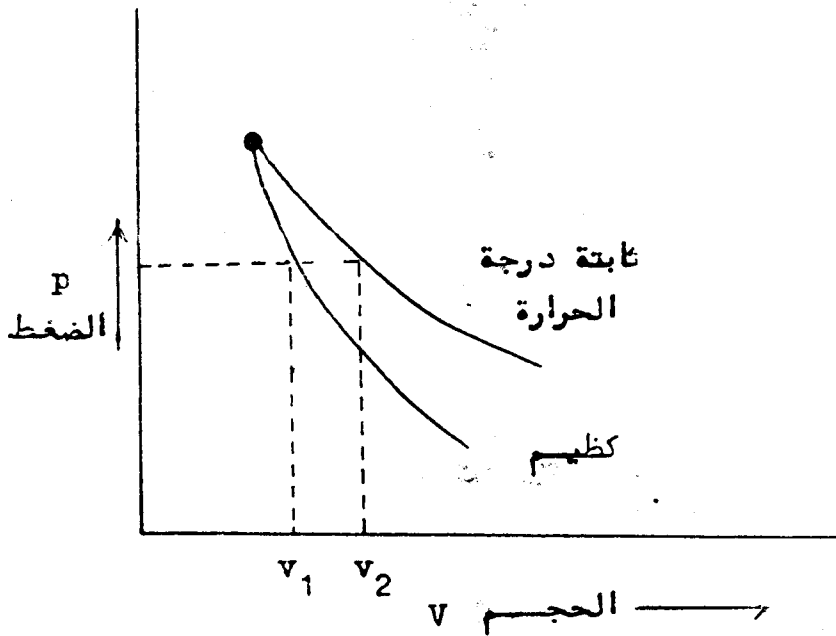
في الحقيقة ان المعادلتين (2-115) و (2-116) لا يمكن ان تحلى محل معادلة الحالة العامة للغازات المثالية ($PV = nRT$)، بل انهما متممتان لها. ففي حين ان معادلة الحالة العامة للغازات المثالية تطبق تحت جميع الظروف، نرى ان المعادلتين (2-115) و (2-116) تطبق فقط تحت ظروف رجوعية كظيمة.

تمدد غاز مثالي بعملية ثابتة درجة الحرارة فان :

$$pV = c \quad \dots(2-117)$$

حيث c مقدار ثابت. وبرسم المعادلتين (115-2) و (117-2) نحصل على المنحنيين المبيينين في الشكل (6-2). من مقارنة المنحنيين في الشكل (6-2) يلاحظ، ابتداءً من نفس النقطة، ان المنحني الناتج من رسم (p) مقابل (v) لعملية كظيمة هو اشد انحداراً من المنحني الناتج من نظيره لعملية ثابتة درجة الحرارة، لذا ولنفس الانخفاض في الضغط فإن الزيادة الحاصلة في الحجم (V_2) لعملية تمدد ثابتة درجة الحرارة تكون اكبر من الزيادة الحاصلة في الحجم v_1 لعملية تمدد كظيم، اي ان v_2 تكون اكبر من v_1 ، ويعزى ذلك الى انخفاض درجة الحرارة في عملية التمدد الكظيم ومالهذا الانخفاض في درجة الحرارة من تأثير على حجم الغاز.

في الواقع يفاد من ظاهرة انخفاض درجة حرارة منظومة تعاني تمدداً كظيماً في عملية التجميد في حين يفاد من عمليات التقلص الكظيم لمنظومة من العمليات التي يراد منها التسخين.



الشكل (6-2) رسم (p) مقابل (v) لعملية ثابتة درجة الحرارة واخرى كظيم.

الشغل المنجز من عملية تمدد غاز مثالي بصورة رجوعية كظيم :

من الممكن حساب الشغل المنجز خلال عملية تمدد غاز مثالي بصورة رجوعية كظيم وذلك بالافادة من المعادلة (2-101):

$$W = \int_{T_1}^{T_2} n c_v dT \quad \dots(2-118)$$

حيث T_1 و T_2 تمثلان درجتَي الحرارة الابتدائية والنهائية على التوالي . واذا اعتبرنا ان c_v للغاز المثالي مقدار ثابت ، فان تكامل المعادلة (2-118) يعطي :

$$\dots(2-119)$$

$$W = n c_v (T_2 - T_1)$$

ويمثل (w) في المعادلة (2-119) الشغل المنجز خلال عملية رجوعية كظيم، اي انه يمكن حساب الشغل المنجز في عملية تمدد غاز مثالي بصورة رجوعية كظيم من السعة الحرارية للغاز تحت حجم ثابت ودرجتَي الحرارة الابتدائية والنهائية .

من الممكن، كذلك، حساب الشغل المنجز نتيجة تمدد غاز مثالي بعملية رجوعية كظيم من حجم ابتدائي (v_1) الى حجم نهائي v_2 بالطريقة التالية . من المعادلة (2-116) فان :

$$T_2 = T_1 \left(\frac{V_1}{V_2} \right)^{\frac{R}{c_v}} \quad \dots(2-120)$$

وبتعويض المعادلة (2-120) في المعادلة (2-119) ينتج :

$$W = n c_v T_1 \left(\frac{V_1}{V_2} \right)^{\frac{R}{c_v}} - 1 \quad \dots(2-120)$$

او

$$W = n c_v T_2 \left[1 - \left(\frac{V_2}{V_1} \right)^{\frac{R}{c_v}} \right] \quad \dots(2-121)$$

مثال (10)

تدد مول واحد من غاز مثالي تحت ضغط جوي واحد ودرجة حرارة (300.2) مطلقة بعملية رجوعية كظيم الى ان اصبح حجم الغاز مساو الى (49.2) لتر. فاذا علمت ان السعة الحرارية المولارية تحت حجم ثابت للغاز (c_v) تساوي (12.54) جول مول⁻¹ مط⁻¹. احسب P_2 ، T_2 ، W ، ΔU و ΔH لهذه العملية.

الحل

يمكن إيجاد الحجم الابتدائي للغاز (v_1) من معادلة الحالة العامة للغازات المثالية ويساوي:

$$v_1 = \frac{nRT_1}{P_1} = \frac{1 \times 0.082 \times 300}{1} = 24.6 \text{ l}$$

يحصل على (P_2) في عملية التمدد الرجوعي الكظيم من المعادلة (2-113) كالآتي:

$$P_2 = P_1 \left(\frac{v_1}{v_2} \right)^\gamma$$

$$\gamma = c_p / c_v$$

$$c_p = R + c_v$$

$$= 8.31 + 12.54 = 20.85 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

وعليه فإن

$$\gamma = \frac{20.85}{12.54} = 1.663$$

ومن قيمة (γ) فإن الضغط النهائي (P_2) يساوي الى

$$P_2 = 1 \times \left(\frac{24.6}{49.2} \right)^{1.663} = 0.316 \text{ atm} \quad (\text{جو})$$

ويحصل على (T_2) من معادلة الحالة العامة للغازات المثالية

$$T_2 = \frac{P_2 V_2}{nR} = \frac{0.316 \times 49.2}{1 \times 0.082} = 189.6 \text{ } ^\circ\text{K}$$

او ان T_2 يمكن ان تحسب من المعادلة (109-2) كما يلي :

$$\begin{aligned} T_2 &= T_1 \left(\frac{V_1}{V_2} \right)^{\gamma-1} \\ &= 300 \left(\frac{24.6}{49.2} \right)^{1.66-1} \\ &= 189.6 \text{ } ^\circ\text{K} \end{aligned}$$

يلاحظ هنا كيف ان درجة حرارة الغاز النهائية انخفضت عن درجة حرارة الغاز الابتدائية نتيجة التمدد الرجوعي الكظيم . يحسب الشغل المنجز (W) وفق المعادلة (119-2) والتي تعطي :

$$\begin{aligned} W &= 1 \text{ mol} \times 12.54 \text{ J mol}^{-1} \text{K}^{-1} \times (189.6 - 300.2)^\circ\text{K} \\ &= -1386.9 \text{ Joules} \end{aligned}$$

ومر المعادلة (100-2) فأن

$$\begin{aligned} \Delta U &= n c_v (T_2 - T_1) \\ &= -1386.9 \text{ Joules} \end{aligned}$$

اما (ΔH) فتحسب كالآتي : اذا طبقنا المعادلة (2-37) للحالة الابتدائية والحالة النهائية للمنظومة فإن التغير الحاصل نتيجة التحول من الحالة الابتدائية الى الحالة النهائية يصبح :

$$\Delta H = H_2 - H_1 = (U_2 - U_1) + (p_2 v_2 - p_1 v_1)$$

اي ان

$$\Delta H = \Delta U + p_2 v_2 - p_1 v_1$$

ومن معادلة الحالة العامة للغازات المثالية تصبح المعادلة :

$$\Delta H = \Delta U + n R T_2 - n R T_1$$

$$\Delta H = \Delta U + n R \Delta T \quad (a)$$

وبالتعويض عن ΔU بدلالة c_v نحصل على المعادلة

$$\Delta H = n C_v \Delta T + n R \Delta T$$

والتي تعطي المعادلة

....(b)

$$\Delta H = n C_v \Delta T$$

وعليه يمكن حساب ΔH اما باستخدام المعادلة (a) او المعادلة (b) فوفقاً للمعادلة (a) فإن :

$$\begin{aligned} \Delta H &= -1386.9 + 1 \times 8.31 \times (189.6 - 300.2) \\ &= -2306 \text{ J} \end{aligned}$$

ووفقاً للمعادلة (b) فإن

$$\begin{aligned} \Delta H &= 1 \times 20.85 \times (189.6 - 300.2) \\ &= -2306 \text{ J} \end{aligned}$$

تمدد غاز مثالي بعملية غير رجوعية كظيم:

في حالة تمدد غاز مثالي بعملية غير رجوعية كظيم مقابل ضغط خارجي ثابت مساو الى (p_2) فإن الشغل المنجز يساوي الى

$$W = -P_2(V_2 - V_1) \quad \dots(2-122)$$

حيث v_1 و v_2 الحجم الابتدائي والحجم النهائي للغاز المثالي على التوالي. بما ان العملية كظيم فإن

$$dq = 0$$

وبذا

$$\Delta U = W$$

وبما ان (ΔU) هي دالة حالة اي ان قيمتها تعتمد على الحالة الابتدائية والنهائية للمنظومة بغض النظر عن الاسلوب الذي اجري به التغير رجوعياً كان ام غير رجوعي، لذا فإن:

$$\Delta U = C_V(T_2 - T_1)$$

حيث T_1 و T_2 درجتا الحرارة الابتدائية والنهائية على التوالي، وعليه نحصل على ان:

$$C_V(T_2 - T_1) = -P_2(V_2 - V_1) \quad \dots(2-123)$$

وباستخدام معادلة الحالة العامة للغازات المثالية، يمكن كتابة المعادلة (2-123) كالآتي:

$$W(T_2 - T_1) = -P_2 \left(\frac{RT_2}{P_2} - \frac{RT_1}{P_1} \right) \quad \dots(2-124)$$

او

$$W(T_2 - T_1) = -R \left(T_2 - \frac{T_1 P_2}{P_1} \right) \quad \dots(2-125)$$

حيث p_1 الضغط الابتدائي و p_2 الضغط النهائي والذي يساوي الى الضغط المسلط والمتغيرات الأخرى كما عرض اعلاه، ومن (p_1) و (p_2) و (c_v) يمكن حساب (T_2) باستخدام احدى المعادلتين (124-1) او (125-1). مما تجدر الإشارة اليه ان المعادلة (114-2) لا يمكن تطبيقها في هذه الحالة لانها تطبق فقط في العملية الرجوعية الكظيم.

مثال (11)

لنأخذ المثال (10-2) فاذا فرضنا ان الغاز قد تمدد بعملية غير رجوعية كظيم ضد ضغط خارجي مقداره (0.316) جو الى ان اصبح ضغط الغاز مساو للضغط الخارجي. احسب T_2 و W و ΔU و ΔH لهذه العملية.

الحل

من المعادلة (125-2) فإن T_2 تساوي الى :

$$12.54 (T_2 - 300.2) = - 8.31 \left(T_2 - \frac{300.2 \times 0.316}{1} \right)$$

$$T_2 = 218.4^\circ \text{ K}$$

يلاحظ ان T_2 في العملية غير الرجوعية الكظيم اكبر من T_2 للعملية الرجوعية الكظيم، اي ان مقدار الانخفاض في درجة حرارة الغاز اقل (المثال 10-2) ومن قيمة T_2 فإن من الممكن حساب (W) باستخدام المعادلة :

$$W = \Delta U = n c_v (T_2 - T_1)$$

والتي تعطي

$$W = 1 \times 12.54 (218.4 - 300.2)$$

$$W = - 1025.8 \text{ J.}$$

ومقدار الشغل الناتج هو، كذلك، اقل من الشغل المنجز في العملية الرجوعية الكظيم (مثال 10-2).

و (ΔH) تحسب من المعادلة

$$\begin{aligned}\Delta H &= n c_p (T_2 - T_1) \\ &= 1 \times 20.85 (218.4 - 300.2) \\ &= -1705.5 \text{ J.}\end{aligned}$$

اسئلة الفصل الثاني

- 1 — احسب الشغل المنجز عند اذابة (110) غرام من الحديد في حامض الهيدروكلوريك في: (أ) اناء مغلق و (ب) اناء مفتوح في ظ.ق. الجواب: (أ) $W = 0$ صفر، (ب) $W = 4.42$ كيلو جول.
- 2 — لتبخير مول واحد من الماء في درجة غليانه وتحت ضغط ثابت مساو الى ضغط جوي واحد يحتاج الى (40.6) كيلو جول من الحرارة. وبسبب زيادة الحجم نتيجة للتبخير تقوم المنظومة بشغل على المحيط: (أ) اذا علمت ان حجم المول الواحد من الماء السائل هو (0.019) لتر في درجة حرارة (373) مطلقة وافترض الماء كغاز مثالي، احسب الشغل المنجز لتبخير مول واحد من الماء السائل. (ب) ماهي قيمتي (ΔU) و (ΔH) لهذه العملية، الجواب: (أ) (3.1 كيلو جول)، (ب) (37.5 كيلو جول)، (ج) 34.4 كيلو جول.
- 3 — مقدار 56 غم من غاز النايتروجين سخن تحت ضغط ثابت مقداره ضغط جوي واحد من درجة حرارة (300) مطلقة الى درجة حرارة (500) مطلقة. باستخدام العلاقة $(c_p = a + bT + cT^2)$ للسعة الحرارية تحت ضغط ثابت، احسب الحرارة (q)، الشغل (W)، ΔH و ΔU لهذه العملية.
- 4 — احسب الحرارة الممتصة خلال عملية تمدد غاز الاوكسجين بعملية ثابتة درجة الحرارة من ضغط جوي واحد الى حجم (100) لتر في درجة حرارة (15) مئوي. الجواب: (3723 جول)
- 5 — تمدد غاز مثالي بعملية كظيم فانخفضت درجة حرارته من (300) مطلقة الى (250) مطلقة. فاذا علمت ان السعة الحرارية تحت حجم ثابت لهذا الغاز

هي ($c_v = 1.5 R$). ماهو مقدار الشغل الذي اشجبه الغاز خلال عملية التمدد؟ احسب ΔU و ΔH و q لهذه العملية.

6 — مول واحد من غاز مثالي في درجة حرارة ابتدائية (300) مطلقة، فاذا تمدد الغاز بعملية رجوعيه كظيم من ضغط ابتدائي مقداره (10) جو الى ضغط نهائي مقداره واحد جو. احسب درجة الحرارة النهائية علماً بأن $R = 3/2$ $c_v =$

7 — مامقدار الحرارة اللازمة لرفع حرارة (88) غرام من ثنائي اوكسيد الكربون من درجة حرارة (27) مئوي الى درجة حرارة (627) مئوي تحت ضغط مقداره واحد جو.

8 — سخنت خمسة مولات من غاز مثالي احادي الذرة من درجة حرارة (25) مئوي الى درجة حرارة (75) مئوي. احسب w و q و ΔU عندما: (أ) تجرى العملية تحت حجم ثابت و (ب) عندما يكون الضغط الخارجي ثابت.

الجواب: (أ) $w = 0$ ، $q = \Delta U = 3138$ جول

(ب) $w = -2092$ جول، $q = 5230$ جول، $\Delta U = 3138$ جول

9 — حفظت 65 غرام من غاز الزينون (Xe) في اثناء ضغطه مساو الى ضغطين جويين. وفي درجة حرارة الغرفة. سمح لهذا الغاز بالتمدد بعملية كظيم: (أ) بعملية رجوعية الى ضغط جوي واحد، (ب) ضد ضغط جوي واحد. فاذا كانت درجة الحرارة الابتدائية للغاز هي (298) مطلقة، ماهي درجة الحرارة النهائية في كل حالة من الحالتين. الجواب: (أ) 238 مط، (ب) 226 مط.

10 — (أ) سمح لمول واحد من غاز هيدروكربوني مفلور بالتمدد بعملية رجوعية كظيم الي ان اصبح حجمه ضعف حجمه الاصلي. فانخفضت، في عملية التمدد، درجة الحرارة من 298.15 مط الى 248.44 مط. ماهي قيم كل من c_v (المولارية ΔU و ΔH لعملية تمدد الغاز الجواب $c_v = 31.6$ جول مط⁻¹ مول⁻¹ $\Delta U = 1.57$ كيلو جول مول⁻¹ $\Delta H = 1.98$ كيلو جول مول⁻¹.) (ب) لنفس التجربة في الفرع (أ): اذا علمت ان الضغط الابتدائي كان

1522.2 ملم زئبق، وبعد عملية التمدد اصبح الضغط 613.85 ملم زئبق .
احسب قيمة كل من () والسعة الحرارية المولارية (C_p) للغاز . (الجواب)
 $\gamma = 1.31$ ، $C_p = 41.4$ جول مط $^{-1}$ مول $^{-1}$.

11 — تمدد لتران من غاز النيتروجين في درجة صفر مئوي وضغط مقداره خمسة
ضغوط جووية بعملية ثابتة درجة الحرارة مقابل ضغط ثابت مقداره واحد
جو . الى ان اصبح ضغط الغاز واحد جو ايضاً . افرض ان الغاز مثالي ،
احسب قيم كل من U و W و H و q لهذه العملية .
(الجواب) $q = W = 1631.8$ جول ، $H = U =$ صفر .

12 — ثلاثة مولات من غاز مثالي في درجة حرارة (27) مئوي وضغط مقداره
واحد جو . سخنت تحت ضغط ثابت الى ان اصبحت درجة الحرارة
النهائية (87) مئوي . اذا علمت ان السعة الحرارية تحت حجم ثابت للغاز
هي $c_v = 7.50 \times 3.2 \times 10^{-3}$ سعة مول $^{-1}$ (درجة حرارة) $^{-1}$.
احسب q ، w ، ΔU و ΔH للعملية .

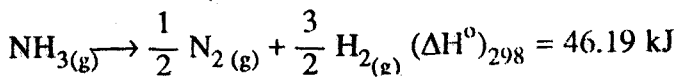
13 — تمددت عشرة غرامات من غاز ثنائي اوكسيد الكربون بعملية رجوعية ثابتة
درجة الحرارة من حجم (5) لترا الى حجم (10) لترا في درجة حرارة
(27) مئوي . افرض السلوك المثالي لغاز ثنائي اوكسيد الكربون ، احسب
 U ، q ، w و H للعملية .

14 — استخدام معادلة فاندرفال $(p + \frac{a}{v^2})(v - b) = RT$ لمول واحد من غاز
واشتق علاقة لعملية تمدد (4) مول من غاز بعملية رجوعية ثابتة درجة
الحرارة من حجم (v_1) الى (v_2) وفي درجة حرارة T .

15 — اذا علمت ان ثوابت فاندرفال لغاز معين هي $a = 6.69$ جو — لتر/مول
 $b = 0.057$ لتر . احسب اقصى شغل يمكن ان ينتجه الغاز عند تمدد
مولين من حجم ابتدائي (4) لترا الى حجم نهائية (40) لتر في درجة
حرارة (300) مط .

الجواب : $W_m = 11.46$ كيلو جول .

16 — للتفاعل التالي :



احسب قيمة U لهذا التفاعل في درجة حرارة (209) مطلقة .

الفصل الثالث

الكيمياء الحرارية Thermochemistry

(1-3) التغيرات الحرارية في التفاعلات الكيميائية

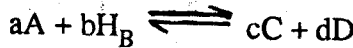
الكيمياء الحرارية، كما يتجلى ذلك من التسمية، هو علم يهتم بالتغيرات الحرارية التي تحدث خلال التفاعلات الكيميائية والتغيرات الفيزيائية. ويعتمد مقدار التغير الحراري (dq) الذي يصاحب التفاعل الكيميائي على الطريق الذي يسلكه التفاعل. لذا تجرى معظم القياسات الحرارية للتفاعلات اما تحت ضغط ثابت او تحت حجم ثابت، ففي العملية التي تجري تحت ضغط ثابت فان التغير الحراري يساوي (q_p) وتلك التي تم تحت حجم ثابت يساوي الى (q_v). في الواقع من المفيد تشخيص حرارة تفاعل كيميائي بدلالة دالة حالة تعتمد على الحالة الابتدائية للمنظومة والحالة النهائية لها (المواد المتفاعلة والنتائج لتفاعل على التوالي) وليس على الطريق الذي تسلكه المواد المتفاعلة للتحويل الى نتائج. فلتفاعل كيميائي يجري في اناء معين، وعلى اعتبار ان الاناء ومحتوياته يمثلون المنظومة وما دونهم هو المحيط، فان الحرارة التي تدخل الاناء (امتصاص) او تبعث منه لتفاعل تحت حجم ثابت تساوي التغير في الطاقة الداخلية (طاقة التفاعل) (ΔU) للمنظومة، اي ان لتفاعل كيميائي تحت حجم ثابت فان:

$$\Delta U = q_v \quad \dots\dots\dots(3-1)$$

اما في حالة تفاعل كيميائي تحت ضغط ثابت، والشغل المنجز من نوع (pV)، فقط، فان التغير الحراري (امتصاص او انبعاث طاقة حرارية) (q_p) الذي يصاحب التفاعل الكيميائي يساوي الى التغير في انثالية التفاعل تحت ضغط ثابت (ΔH) اي ان:

$$\Delta H = q_p \quad \dots\dots\dots(3-2)$$

يمكن من المعادلتين (1-3) و (2-3) ملاحظة العلاقة التي تربط بين الكيمياء الحرارية وقانون الدينامية الحرارية الأول. فما ان الانثالية هي دالة حالة، اي ان قيمتها تعتمد على الحالة الابتدائية والحالة النهائية للمنظومة. لذا فان انثالية التفاعل الكيميائي ستساوي الى الفرق بين انثالية المواد الناتجة وانثالية المواد المتفاعلة، شريطة ان تكون جميع المواد الناتجة والمتفاعلة تحت نفس الظروف من درجة الحرارة والضغط. فللتفاعل الافتراضي التالي:



حيث (a) و (b) و (c) و (d) هي على التوالي عدد مولات المواد المتفاعلة والنتائج (A) و (B) و (C) و (D) في المعادلة المتعادلة، فان انثالية التفاعل تحت ضغط ثابت (ΔH) تساوي الى:

$$\Delta H = (cH_C + dH_D) - (aH_A + bH_B) \quad \dots\dots\dots(3-3)$$

حيث (H_C) و (H_D) انثالية الناتجين (C) و (D) على التوالي و (H_A) و (H_B) انثالية المادتين المتفاعلتين (A) و (B) على التوالي. بصورة عامة ان انثالية تفاعل كيميائي تساوي الى

$$\Delta H = \sum H_p - \sum H_R \quad \dots\dots\dots(3-4)$$

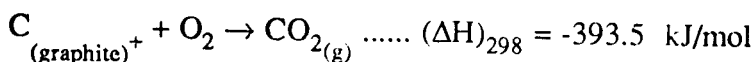
معادلة

حيث ($\sum H_p$) يمثل لمجموع الجبري لانثاليات نتاجات التفاعل و ($\sum H_R$) يمثل المجموع الجبري لانثاليات المواد المتفاعلة.

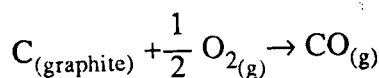
ان قياس انثالية تفاعل كيميائي (ΔH) فوائد كثيرة منها استخدامها مع دوال دينمية حرارية اخرى، لتقدير مدى امكانية حدوث تفاعل كيميائي او لمعرفة مقدار اعتمادية ثابت التوازن (K) لتفاعل على درجة الحرارة او لتعيين (K)

نفسه. عموماً فإن التفاعلات الكيميائية اما ان تكون ماصة للحرارة وتعرف بالتفاعلات الماصة للحرارة (Endothermic) او ان تكون باعثة للحرارة للحرارة ويطلق عليها بالتفاعلات الباعثة للحرارة (Exothermic). ففي حالة التفاعل الماص للحرارة. وفقاً للمعادلة (3-4) وتحت نفس الظروف، فإن انثالية المواد الناتجة تكون اكبر من انثالية المواد المتفاعلة لذا فان قيمة (ΔH) لمثل هذا التفاعل تكون موجبة، اما في حالة التفاعل الباعث للحرارة فان انثالية النواتج تكون اصغر من انثالية المواد المتفاعلة وعليه فان قيمة (ΔH) تكون سالبة لمثل هذا التفاعل.

بناءً على ما تقدم فانه اصبح من الممكن تعيين (ΔH) و (ΔU) لتفاعل ما وذلك من قياس قيمة (q_p) او (q_v) بصورة مباشرة باستخدام المساع (Calorimeters) الخاصة، او بصورة غير مباشرة وذلك بتوظيف قيم لانثالية مواد معينة مسبقاً، في تعيين انثالية تفاعل كيميائي معين. مثلاً من الممكن تعيين انثالية احتراق الكاربون (الكرافيت) بصورة مباشرة باجراء التفاعل في مسعر خاص وقياس مقدار التغير الحراري الذي يصاحب عملية الاحتراق التام للكاربون وتكون غاز ثاني اوكسيد الكاربون كما في المعادلة التالية:



الا ان هناك العديد من التفاعلات الكيميائية والتغيرات الفيزيائية التي يصعب او لا يمكن قياس التغير الحراري، الذي يصاحبها، مسعرياً وبصورة مباشرة، وكمثال على ذلك التفاعل التالي:



حيث انه من غير الممكن منع تكون غاز ثاني اوكسيد الكاربون (CO_2) خلال التفاعل ولذلك لا تمثل حرارة التفاعل المقاسة حرارة اكسدة الكاربون الى غاز اول اوكسيد الكاربون. ومن الامثلة الاخرى هو تحول الكاربون من صورته البلورية المعروفة بألماس الى الكرافيت، الصورة الاخرى للكاربون، حيث ان هذا التحول يستغرق زمناً طويلاً مما يصعب قياس حرارته تجريبياً باستخدام المساع، الا انه من الممكن تعيين (ΔH) لمثل هذه التفاعلات، وكما ذكرنا، بصورة غير مباشرة من انثالية تفاعلات اخرى كما سنرى ذلك فيما بعد.

ان القياسات الحرارية التي تجرى عادة على تفاعل كيميائي تحت حجم ثابت تم باستخدام مسعر الاحتراق (Bomb Calorimeter) وان القيمة المقاسة تكون (q_v) والتي تساوي (U) تحت نفس ظروف التفاعل. ومن قيمة (u) يمكن تعيين قيمة (H) للتفاعل باستخدام المعادلة التالية:

$$\Delta H = \Delta U + \Delta(PV) \quad \dots\dots\dots(3-5)$$

حيث ان

$$\Delta(PV) = \sum (PV)_p - \sum (PV)_R \quad \dots\dots\dots(3-6)$$

حيث $[(pv)_p]$ و $[(pv)_R]$ هما للمواد الناتجة والمتفاعلة على التوالي. في حالة التفاعل الذي يشمل مواداً صلبة او سائلة فقط فان التغير في الحجم نتيجة التفاعل يمكن اهماله لصغره، لذلك يمكن اعتبار المقدار $[(pv)]$ في المعادلة (3-5) مساوياً الى صفر لنحصل على:

$$\Delta H \approx \Delta U \quad \dots\dots\dots(3-7)$$

اما بالنسبة للتفاعلات التي تكون فيها المواد المتفاعلة والنتائج في الحالة الغازية فان الوضع يكون مختلف اذ تصبح للمقدار $[\Delta(PV)]$ قيمة معينة تعتمد على مقدار التغير الحاصل في عدد مولات الغازات نتيجة للتفاعل. لذا فان (ΔH) ، لمثل هذه التفاعلات، سيكون مختلفاً عن (ΔU) ولا يساويه وان مقدار الاختلاف، او الفرق، بينها يعتمد على الشغل المنجز (شغل من نوع (pv) خلال التفاعل. فإذا افرضنا السلوك المثالي على كل الغازات التي تضمنها التفاعل معادلة الحالة العامة للغازات المثالية على كل غاز تصبح المعادلة (3-6) حيثذ كمايلي:

$$\Delta(PV) = \sum (nRT)_p - (nRT)_R \quad \dots\dots\dots(3-8)$$

فاذا اجرى التفاعل في درجة حرارة ثابتة، اي جعل (T) ثابتة لجميع الغازات، فان المعادلة (8-3) يمكن كتابتها كالآتي:

$$\Delta(PV) = RT(\sum n_p - \sum n_R) = \Delta n RT \quad \dots\dots\dots(3-9)$$

حيث n_R و n_p يمثلان مجموع عدد مولات التناجات الغازية ومجموع عدد مولات الغازات المتفاعلة على التوالي، و (Δn) يمثل التغير الحاصل في عدد مولات المواد الغازية في المعادلة الكيميائية المتعادلة ويساوي الى:

$$\Delta n = \sum n_p - \sum n_R \quad \dots\dots\dots(3-10)$$

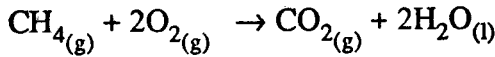
وبتعويض المعادلة (9-3) في المعادلة (5-3) ينتج:

$$\Delta H = \Delta U + \Delta n RT \quad \dots\dots\dots(3-11)$$

وبذا اصبح من الممكن استخدام المعادلة (11-3) وحساب (ΔH) أو (ΔU) لتفاعل بدلالة الآخر وذلك من قياسات (q_p) او (q_v) وحساب (n) من معادلة التفاعل الكيميائي.

مثال (1):

احرق مول واحد من غاز الميثان (CH_4) بواسطة غاز الاوكسجين تحت حجم ثابت ودرجة حرارة (25)م وفق المعادلة التالية:



فاذا علمت ان (ΔU) للتفاعل تساوي (-884550.7) جول، احسب (ΔH) للتفاعل اعلاه في درجة 25 م مفترضاً ان (ΔH) لاتعتمد على التغير في الضغط.

الحل:

بما ان قيمة (ΔU) معطاة في السؤال، لذا فان عملية إيجاد قيمة (H) تصبح بسيطة جداً ويمكن حسابها باستخدام المعادلة (11-3) بعد استخراج قيمة (Δn) من المعادلة الكيميائية المتعادلة وتعويضها مع قيمة (ΔU) و (R) و (T) في المعادلة (11-3). لحساب قيمة (Δn) لتفاعل اعلاه تعين أولاً المواد الغازية ثم عدد مولات كل منها كما وردت في المعادلة الكيميائية المتعادلة. ففي التفاعل الكيميائي اعلاه فإن المواد الغازية هي فقط (CH_4) و (O_2) و (CO_2) ولا يدخل الماء المتكون في الحساب لانه في الحالة السائلة، وعليه فان (Δn) تساوي وفقاً للمعادلة (10-3) الى:

$$\Delta n = n_{CH_4} + n_{O_2} - n_{CO_2}$$
$$= 1 + 2 - 1 = -2$$

وعليه فان قيمة (ΔH) تساوي الى

$$\Delta H = \Delta U + \Delta n RT$$
$$= -884510.7 \text{ J} + (-2 \text{ mole})(8.31 \text{ J/mol K})(298 \text{ K})$$

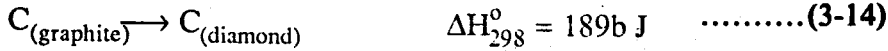
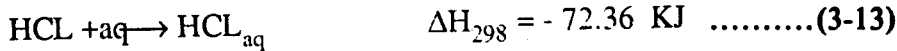
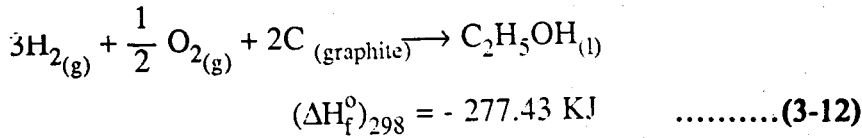
اذن

$$\Delta H = - 889503.5 \text{ J} = 889.5 \text{ KJ.}$$

وقيمة (ΔH) المحسوبة في هذا المثال تمثل مقدار الحرارة المبعثة لاحتراق مول واحد من غاز الميثان او لتكون مول واحد من غاز ثاني اوكسيد الكربون .

(2-3) المعادلات الكيميائية الحرارية وبعض التعاريف والمصطلحات (Conventions)

بالنظر لكون ان التغير الحراري الذي يصاحب التفاعل الكيميائي لا يعتمد على الطريقة التي اجري بها التفاعل، اكانت تحت ضغط ثابت ام تحت حجم ثابت؟ بل يعتمد على كمية المادة المتفاعلة وحالتها الفيزيائية ودرجة الحرارة والضغط والتخفيف وغير ذلك، لذا فمن الضروري في بادىء الامر توضيح بعض النقاط والامور المهمة التي يستوجب الاطلاع عليها ومعرفتها قبل التعمق في موضوع الكيمياء الحرارية. لتأخذ على سبيل المثال التفاعلات التالية:



كناذج للتفاعلات الكيميائية الحرارية آخذين بنظر الاعتبار المواصفات المتوفرة فيها واتخاذها كشرط، اضافة الى شروط اخرى يجب توفرها في جميع المعادلات الكيميائية الحرارية قبل البدء باية حسابات كيميائية حرارية، وهذه الشروط هي:

1 — ان تكون المعادلة الكيميائية متوازنة (لاحظ المعادلة (12-3)) .

2 — كل مادة مذكورة في المعادلة الكيميائية المتوازنة يجب ان تبين الحالة التي هي عليها تحت ظروف التفاعل، كان تكون غازية، سائلة او صلبة، لذا يعلم كل عنصر او مركب في المعادلة الكيميائية باحد الحروف (g) او (l) او (s) يكتب على الجهة اليمنى لذلك العنصر او المركب للدلالة على ان العنصر او المركب هو في الحالة الغازية، السائلة او الصلبة على التوالي. ويمكن ملاحظة ذلك في المعادلة (12-3)، حيث ان (H₂) و (O₂) هما في الحالة الغازية والكاربون هو في الحالة الصلبة (الكرافيت) والكحول الايثيلي في الحالة السائلة. ان سبب هذا التأثير هو لكون ان (ΔH) التفاعل تعتمد على حالات المواد التي يتضمنها التفاعل، فمثلاً لو ان الكحول الايثيلي، في المعادلة (13-3)، كان بالحالة الغازية لاختلفت قيمة (ΔH) التفاعل عن تلك المعطاة في المعادلة (12-3).

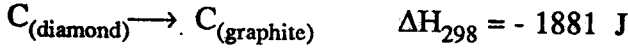
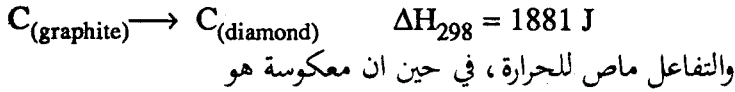
3 — عندما يمكن ان تتواجد المواد الصلبة التي يتضمنها التفاعل الكيميائي على اكثر من صورة بلورية واحدة، فمن الضروري تبيان الصورة البلورية التي تتواجد عليها المادة الصلبة، فمثلاً الكاربون هو في الحالة الصلبة وعلى صورة الكرافيت في المعادلة (12-3)، في حين ان الكاربون في المعادلة (14-3) على صورة الكرافيت كإداة متفاعلة وصورة الماسي كنتاج التغيير.

- 4 — في حالة المواد الغازية التي يتضمنها التفاعل فمن الضروري تبيان ضغوطها، ولو ان (ΔH) التفاعل لاتعتمد على تغير الضغط بالنسبة للغازات المثالية. عندما لا يشار الى ضغوط الغازات في المعادلة الكيميائية فانها تؤخذ على اعتبار انها مساوية الى ضغط جوي واحد لكل غاز .
- 5 — في حالة التفاعلات التي تجري في المحلول المائي فمن الضروري ذكر تراكيز المواد المتفاعلة والمواد الناتجة، والعادة استخدام الرمز (aq). (مأخوذ من الكلمة (aqueous) بعد احد المواد التي يتضمنها التفاعل للدلالة على ان المحلول على درجة من التخفيف بحيث ان اية اضافة من الماء لا تؤثر على حرارة التفاعل كما يشاهد ذلك في المعادلة (3-13) .
- 6 — تكتب (ΔH) ، او (ΔU) ، وقيمتها العددية والاشارة، بعد التفاعل كما يلاحظ ذلك في التفاعل (3-12) والتفاعلات التي تليه . بما ان كمية التغير الحراري تتناسب مع كمية المادة المتفاعلة او الناتجة، لذا فان (ΔH) المعطاة هي لعدد مولات المواد المتفاعلة او الناتجة. فمثلاً في التفاعل (3-14) فان (ΔH) المعطاة هي التحول مول ذرة (12 غم) من الكرافيت (الكربون) او لتكون مول ذرة من الماس (الكربون) ولتحول مولين (24 غم) من الكرافيت او تكون مولين (24 غم) من الماس فان (ΔH) تصبح ($1881 \times 2 = 3762$ جول) ، وكذا بالنسبة للتفاعل (3-12) فان (ΔH) المعطاة هي لتكون مول واحد (46 غم) من الكحول الايثيلي السائل . ان من الامور التي يجب تبيانها كذلك في المعادلة الكيميائية الحرارية هو درجة حرارة التفاعل، وتكتب عادة درجة حرارة التفاعل بصحبة (ΔH) التفاعل كما مبينة في التفاعلات (3-12)-(3-14) ، حيث ان جميعها في درجة حرارة (298) مطلقة . كما بينا ذلك سابقاً فان الاشارة السالبة التي تسبق قيمة (ΔH) تعني ان التفاعل باعث للحرارة كالتفاعل في المعادلة (3-12) والاشارة الموجبة التي تسبق قيمة (ΔH) تعني ان التفاعل ماص للحرارة كما الحال في التفاعل المبين في المعادلة (3-14) . بما ان اثنائية اي تفاعل كيميائي او تغير فيزيائي تعطي بالمعادلة (3-4) ، لذا فمعكوس اي تفاعل تكون اثنائيته مساوية في المقدار للتفاعل

الاصلي ومعاكسة له في الاشارة، اي ان معكوس اي تفاعل ماص للحرارة يكون تفاعلاً باعثاً للحرارة واي تفاعل للحرارة يكون تفاعلاً ماصاً للحرارة، اي ان :

$$(\Delta H) \text{ للتفاعل المباشر } = - (\Delta H) \text{ لمعكوس التفاعل}$$

ويمكن توضيح ذلك بالرجوع الى التفاعل في المعادلة (3-14)، حيث ان التفاعل المباشر هو :



حيث اصبح باعث الحرارة، لاحظ تساوي قيمتي (ΔH) في التفاعلين واختلاف اشارتهما.

3-3 الحالات القياس (Standard States)

ان اية مادة في اية درجة حرارة تكون في الحالة القياس اذا كانت فعاليتها (activity) تساوي الى واحد. والفعالية هي تصحيح دينمية حرارية للضغط والتركيز، ودرجة الحرارة القياس المتفق عليها هي درجة حرارة (25) مقوي. والحالات القياس المتفق عليها بالنسبة للمواد الصلبة، السائلة، الغازية والمذابة هي :

(أ) الحالة القياس للمادة الصلبة يمثل الشكل الاكثر استقراراً تحت ضغط جوي واحد ودرجة حرارة معينة مثل (25 م°)، فمثلاً الحالة القياس للكربون تحت ضغط جوي واحد ودرجة حرارة 25 م° هو الكرافايت.

(ب) الحالة القياس للمادة السائلة وهو الشكل الاكثر استقراراً عندما تكون المادة تحت ضغط جوي واحد ودرجة حرارة (25 م°)، فالحالة القياس للزئبق هي الحالة السائلة

وللكحول الايثيلي والماء هي الحالة السائلة كذلك .
 (ج) الحالة القياس للمادة الغازية هو الشكل الاكثر استقراراً
 للمادة تحت ضغط جوي واحد ودرجة حرارة معينة مثل (25)
 مئوية ، فالحالة القياس بالنسبة للهيدروجين هي الحالة الغازية
 وكذلك بالنسبة للاوكسجين .

(د) الحالة القياس للمادة المذابة هو التركيز في اية لحظة عندما تكون
 الفعالية تساوي الى واحد .

وعندما تكون المواد التي يتضمنها التفاعل الكيميائي في الحالة القياس فان
 حرارة التفاعل تعرف بأنثالية القياس للتفاعل (Standard Enthalpy of
 Reaction) وتكتب (ΔH°) اي بوضع دائرة صغيرة في اعلى الجهة اليمنى من الرمز
 (H°) للدلالة على الحالة القياس . وعليه فان (ΔH°) التفاعل في المعادلة (12-3)
 هي انثالية قياس .

4-3 انثالية التكوين القياس (ΔH_f°)

Standard Enthalpy of Formation

لنرجع الى المعادلة (12-3) ووفقاً للمعادلة (4-3) فان انثالية التفاعل
 (ΔH_f°) تساوي : (3-15)

$$\Delta H^\circ = H^\circ (C_2H_5OH)_l - 3 \times H^\circ (H_2)_g - \frac{1}{2} \times H^\circ (O_2)_g - 2 \times H^\circ (C)_{graph}$$

قبل كل شيء يجب توضيح مايلي :

(أ) ان من غير الممكن تعيين القيم المطلقة للانثالية (H) ، بينما يمكن تعيين
 التغير الحاصل في الانثالية (ΔH) فقط .

(ب) اعتبار انثالية تكوين اي عنصر في حالته القياس مساوية الى صفر وفقاً
 الى اتفاق عالمي .

وبناءً على ما تقدم ولكون الهيدروجين والاكسجين والكاربون في المعادلة
 (12-3) هم في الحالة القياس فان المعادلة (15-3) تصبح :

$$\Delta H_{298}^{\circ} = \Delta H_{298}^{\circ} (\text{C}_2\text{H}_5\text{OH})_1 - 3 \times 0 - \frac{1}{2} \times 0 - 2 \times 0$$

اي ان

$$\Delta H_{298}^{\circ} = -277.37 \text{ KJ} = \Delta H_{298}^{\circ} (\text{C}_2\text{H}_5\text{OH})_1 \dots\dots\dots(3-16)$$

بما ان الهيدروجين والاكسجين والكربون هي العناصر المكونة للكحول الايثيلي (المعادلة 12-3) لذا فان اثنائية التفاعل تصبح مساوية لاثنائية تكوين الكحول الايثيلي وتكتب (ΔH_f°) ، حيث الرمز (f) للدلالة على التكوين (formation) ، وبذا تصبح المعادلة (16-3) كالآتي :

$$\Delta H_{298}^{\circ} = (\Delta H_f^{\circ})_{298} (\text{C}_2\text{H}_5\text{OH})_1 = -277.37 \text{ KJ}$$

حيث (ΔH_f°) تقرأ اثنائية التكوين القياس .

وعليه فان اثنائية التكوين القياس لاي مادة تعرف بانها التغير الحراري الذي يصاحب تكوين مول واحد من المادة من عناصره المكونة في الحالة القياس . لذا فان اثنائية التكوين القياس $\Delta H_f^{\circ} = -277.37$ كيلو جول) في المعادلة (12-3) هي لتكوين مول واحد من الكحول الايثيلي ، ولتكوين مولين فان التغير في الاثنائية يساوي $(-277.37 \times 2 = -554.74)$ كيلو جول) وهكذا . في الجدول (1-3) اثنائية التكوين القياس لعدد من المواد ، وبما انه من غير الممكن تعيين اثنائية التكوين لجميع المواد بصورة مباشرة ، لذا يلجأ الى طريقة غير مباشرة للحصول على اثنائية التكوين لمثل هذه المواد معتمدين على قانون هيس (Hess law) .

من الممكن استخدام اثنائية التكوين لحساب اثنائية بعض التفاعلات الكيميائية كما في المثال الآتي :

مثال 2

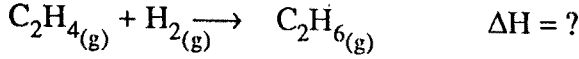
من المعلومات المتوفرة في الجدول (1-3) احسب حرارة هدرجة الاثيلين الى الايثان في درجة 25 م° وضغط واحد جو .

الجدول (1-3) : انثالبية التكوين القياس (ΔH_f°) لبعض المواد

ΔH_f° (كيلو جول /مول)	المادة	ΔH_f° (كيلو جول /مول)	المادة
90.25	NO(g)	0.00	H ₂ (g)
33.18	NO ₂ (g)	217.95	H(g)
174.10-	HNO ₃ (l)	0.00	D ₂ (g)
74.68-	CH ₄ (g)	221.67	D(g)
84.68-	C ₂ H ₆ (g)	0.00	O ₂ (g)
103.85	C ₃ H ₈ (g)	247-27	O(g)
146-44-	n-C ₅ H ₁₂ (g)	0.00	N ₂ (g)
154.47-	iso-C ₅ H ₁₂ (g)	470.7	N(g)
52.3	C ₂ H ₄ (g)	0.00	C(graphite)
226.73	C ₂ H ₂ (g)	1.9	C(diamond)
82.01-	CH ₃ Cl(g)	718.39	C(g)
87.86-	CH ₂ Cl ₂ (g)	0.00	Cl ₂ (g)
117.15	CH ₂ Cl ₂ (l)	121.37	Cl(g)
100.42	CHCl ₃ (g)	30.71	Br ₂ (g)
131.80-	CHCl ₃ (l)	0.00	Br ₂ (l)
106.70-	CCl ₄ (g)	111.71	Br(g)
139.33-	CCl ₄ (l)	62.26	I ₂ (g)
201.17-	CH ₃ OH(g)	0.00	I ₂ (g)
201.17-	CH ₃ OH(g)	0.00	I ₂ (s)
238.57-	CH ₃ OH(l)	241.79-	H ₂ O(g)
235.31-	CH ₃ CH ₂ OH(g)	285.85-	H ₂ O(l)
277.65-	CH ₃ CH ₂ OH(l)	92.30-	HCl(g)
487.02-	CH ₃ COOH(l)	36.23-	HBr(g)
378.57-	HCOOH(g)	25.94	HI(g)
424.72-	HCOOH(l)	36.19-	NH ₃ (g)
49.04 +	C ₆ H ₆ (l)	393.51-	CO ₂ (g)
82.93+	C ₆ H ₆ (g)	110.50-	CO(g)
		0.00	S(rhombic)
		0.34	S(monoclinic)
		102.30	S ₈ (g)
		296.83-	SO ₂ (g)
		395.72-	SO ₃ (g)
		20.63-	H ₂ S(g)
		813.99-	H ₂ SO ₄ (l)

الحل:

أولاً تكتب المعادلة الكيميائية المتوازنة للتفاعل:



المطلوب هو حساب ΔH للتفاعل اعلاه من المعلومات المتوفرة في الجدول (1-3). ان انثالبية التفاعل (ΔH) اعلاه تساوي:

$$\Delta H^\circ = (\Delta H_f^\circ)_{\text{C}_2\text{H}_6(\text{g})} - (\Delta H_f^\circ)_{\text{C}_2\text{H}_4(\text{g})} - (H_f^\circ)_{\text{H}_2(\text{g})}$$

حيث ان الانثالبية هي انثالبية التكوين القياس للمواد بسبب انها في ظروف الحالة القياس. الان نستخرج من الجدول (1-3) قيم كل انثالبية التكوين القياس لنحصل

على:

اذن

$$\Delta H = - 84.68 - 52.3 - 0$$

$$\Delta H = - 136.98 \text{ KJ / mol.}$$

3-5 قانون هيس للجمع الحراري الثابت

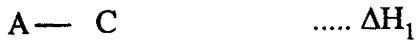
(Hess's law of Constant Heat Summation)

سبق وان ذكرنا ان (ΔH) و (ΔU) هما دالتا حالة اي ان قيمتهما تعتمدان فقط على الحالة الابتدائية والحالة النهائية للمنظومة التي تعاني تغيراً معيناً. لذلك فان قيمة ΔH لتحول مادة متفاعلة الى نتاج تفاعل ستكون ثابتة لاتغير مهما اختلفت التفاعلات (الطرق) التي يمكن من خلالها ان تتحول هذه المادة المتفاعلة الى نتاج التفاعل النهائي المطلوب، وعلى ذلك وضع هيس قانونه الذي ينص على ان التغير الحراري لأي تفاعل يكون دوماً مقداراً ثابتاً لايعتمد على الطريقة التي تم بها اجراء التفاعل. معنى ذلك انه من الممكن حساب انثاليات تفاعلات عديدة بصورة غير مباشرة، حيث يعتذر او يصعب تعيين انثاليات قسم منها بالطرق المباشرة (الميساعر) وذلك بالافادة من تفاعلات اخرى اما ان تكون انثالياتها معلومة او بالامكان تعيينها بالطرق المباشرة وعمليات جبرية بسيطة يحصل على المعلومات

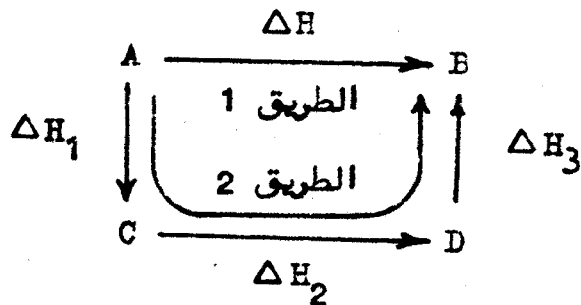
المطلوبة. فلنأخذ التفاعل الافتراضي لتحويل المادة المتفاعلة (A) الى نتاج التفاعل (B)، حيث لا يمكن تعيين (ΔH) بصورة



مباشرة الا انه من الممكن تعيين او معرفة انتالبية كل من التفاعلات التالية:



التي تستخدم كخطوط وسيطة للتفاعل الكلي (A-B). يمكن توضيح هذا التفاعل الافتراضي، حيث (A) تمثل الحالة الابتدائية و (B) الحالة النهائية برسم المخطط المبين في الشكل (1-3):



الشكل (1-3)

يبين الشكل (1-3) طريقين، الطريق (1) وهو مباشر اي بخطوة واحدة، وانتالبية (ΔH) والطريق (2) وهو غير مباشر يشمل على ثلاث خطوات متتالية انتالبيتها على التوالي ΔH_1 ، ΔH_2 ، ΔH_3 ، حيث يمكن معرفتها بالطرق المباشرة. الان وفقاً لقانون هيس الذي مفاده ان التغير في الانتالبية لاي طريق من الطرق

المختلفة لتحويل (A) الى (B) يجب ان يكون مقداراً ثابتاً ومتساوياً فيما بينها، معنى ذلك ان التغير في الانثالية وفق الطريق (1) يجب ان يساوي التغير في الانثالية وفق الطريق (2) اي ان :

$$\Delta H = \Delta H_1 + \Delta H_2 + \Delta H_3 \quad (3-17)$$

او ان

$$(H_B - H_A) = (H_C - H_A) + (H_D - H_C) + (H_B - H_D) \quad \dots\dots\dots(3-18)$$

ومنها نحصل على

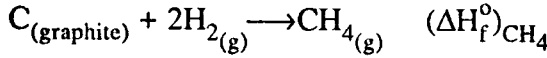
$$(H_B - H_A) = (H_B - H_A)$$

اي انه في قيم (ΔH_1) و (ΔH_2) و (ΔH_3) يمكن حساب قيمة (ΔH) .
لنوضح ذلك بالمثال التالي :

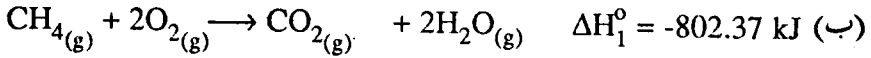
مثال 3

احسب انثالية التفاعل التالي :

(أ)



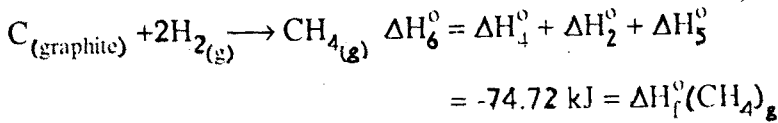
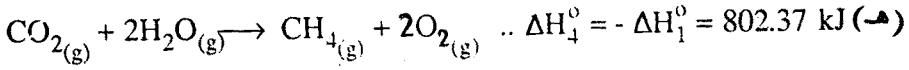
التي تمثل انثالية تكوين غاز الميثان القياسية (Standard Enthalpy of formation) من انثاليات التفاعلات التالية :



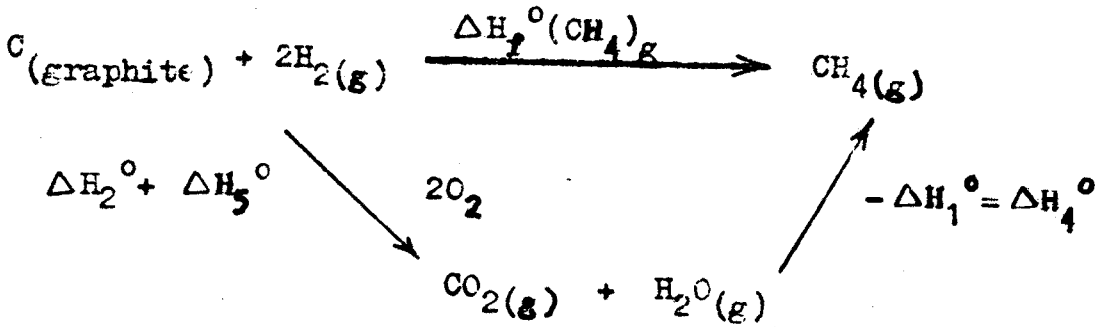
الحل :

لحساب (ΔH_f°) لتفاعل (أ) من المعلومات المتوفرة في التفاعلات (ب) و (ج) و (د) يجب اولاً عكس اتجاه التفاعل (ب) مع تغيير اشارة (ΔH_1) ، لان الميثان في التفاعل (أ) هو كنتاج للتفاعل في حين انه مادة متفاعلة

في التفاعل (ب) وبذا نحصل على المعادلة (هـ) . ثانياً، بما ان عدد مولات الهيدروجين في المعادلة (أ) مولين، لذا تضرب المعادلة (د) بالمقدار (2)، بما في ذلك قيمة ΔH_3° ، فنتج المعادلة (ج) . ثالثاً، تجمع المعادلات (هـ) و (ج) و (و) جمعاً جبرياً كما يلي:



لتعطي المعادلة (أ) . يلاحظ هنا ان ΔH_f° هي حاصل الجمع لـ $(\Delta H_4^\circ + \Delta H_2^\circ + \Delta H_5^\circ)$ ويمكن توضيح حل المثال وفق المخطط المبين في الشكل (2-3):



الشكل (2-3)

وعليه تكون انثالية التكوين القياس (ΔH_f°) للميثان كما يلي :

$$\begin{aligned}(\Delta H_f^\circ)_{\text{CH}_4} &= \Delta H_2^\circ + \Delta H_5^\circ + \Delta H_4^\circ \\ &= -393.51 + (-483.58) + (802.37) \\ &= -74.72 \text{ kJ}\end{aligned}$$

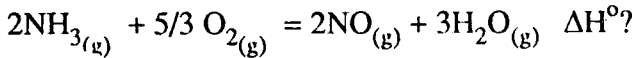
يتضح في المثال (3) امكانية ايجاد انثالية التكوين لاية مادة هيدروكربونية من قياس انثالية احتراقها الى غاز ثاني اوكسيد الكربون وماء اضافة الى انثالية احتراق كل من الهيدروجين والكربون الى ماء وثاني اوكسيد الكربون على التوالي .

6-3 انثالية الاحتراق القياس (ΔH_c°) (Standard Enthalpy of combustion)

تعرف انثالية الاحتراق القياس بانها التغير في الانثالية الذي يرافق الاكسدة التامة لمول واحد من مادة تحت ظروف قياسية الى نواتج الاكسدة تحت نفس الظروف القياسية . ولتعيين انثالية الاحتراق القياس اهمية كبيرة خاصة لحساب انثالية التكوين القياس للمركبات الكيميائية .

مثال 4

(أ) احسب انثالية الاحتراق القياس (ΔH_c°) لاحتراق الامونيا من المعادلة ادناه مستفيداً من انثالية التكوين القياس المدرجة في الجدول (1-3) .
(ب) ما هو التغير في الانثالية لاحتراق (100) لتر من غاز الامونيا في درجة حرارة (25) مئوية وضغط واحد جو .



الحل :

(أ) يبين هذا المثال كيفية حساب اثنائية تفاعل (اثنائية الاحتراق في التفاعل اعلاه) من اثنائية التكوين للمواد المتفاعلة والناجحة مستفيدين من قانون هيس . واستناداً على هذا القانون فأن اثنائية التفاعل اعلاه تساوي الى :

$$\Delta H^{\circ} = 2 \Delta H_f^{\circ} (\text{NO})_g + 3\Delta H_f^{\circ} (\text{H}_2\text{O})_g - 2\Delta H_f^{\circ} (\text{NH}_3)_g - 5/3\Delta H_f^{\circ} (\text{O}_2)_g$$

وبالتعويض عن اثنائية التكوين القياس لكل مادة، الجدول (1-3)، تصبح المعادلة كالآتي :

$$\Delta H^{\circ} = 2 \times 90.25 + 3 \times (-241.79) - 2 \times (-46.19) - 5/2 (0)$$

$$\Delta H^{\circ} = -452.49 \text{ kJ}$$

يمثل المقدار (-452.49) التغير في اثنائية التفاعل اعلاه وهو للاحتراق مولين من الامونيا . وبما ان اثنائية الاحتراق القياس هي للاحتراق التام لمول واحد من المادة، لذا فان اثنائية الاحتراق القياس للامونيا تساوي الى :

$$(\Delta H_c^{\circ})_{\text{NH}_3(g)} = \frac{452.49}{2} = -226.245 \text{ kJ}$$

(ب) ان التغير في الاثنائية لاحتراق اي مقدار من مادة تساوي حاصل ضرب اثنائية الاحتراق القياس لتلك المادة مضروبة بعدد مولات تلك المادة، ولذا وقبل اي شيء يجب ان نحسب عدد مولات الامونيا من المعلومات المعطاة في المثال . من معادلة الحالة العامة للغازات المثالية فان عدد مولات الامونيا يساوي :

$$N_{(\text{NH}_3)} = \frac{PV}{RT} = \frac{1 \times 100}{0.082 \times 298} = 4.09$$

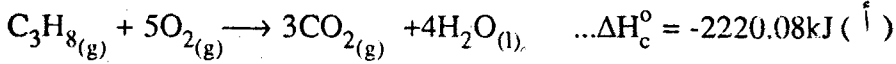
وعليه فان التغير في الاثنائية (ΔH°) لاحتراق 4.09 من الامونيا تساوي :

$$\Delta H^\circ = 4.09 \times (\Delta H_c^\circ)_{\text{NH}_3(\text{g})}$$

$$\Delta H^\circ = 4.09 \times (-226.245) = -925.342 \text{ kJ.}$$

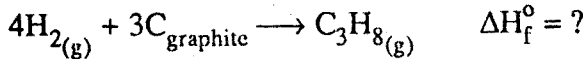
مثال 5

احسب اثنائية التكوين القياس لغاز البروبان (C_3H_8) من اثنائية الاحتراق لكل من البروبان، الكربون (الكرافيت)، والهيدروجين كما في التفاعلات التالية):

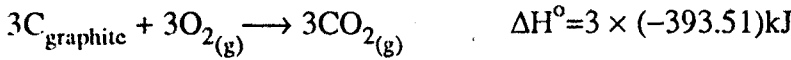
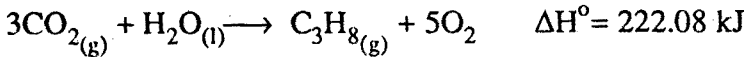


الحل : الطريقة الاولى

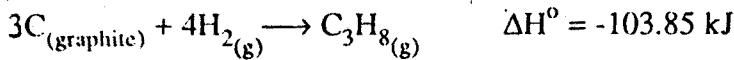
المطلوب في المثال هو حساب اثنائية التكوين القياس لغاز البروبان، من عناصره المكونة اي اثنائية القياس للتفاعل:



للحصول على المعادلة (د) من المعادلات (أ)، (ب)، و (ج) المبينة اعلاه نعكس المعادلة (أ) ونضرب المعادلة (ب) بالرقم (3) والمعادلة (ج) بالرقم (4) ثم نجمع المعادلات الناتجة جمعاً جبرياً كما مبين ادناه:



بالجمع



وعليه فان انثالبية التكوين القياس للبروبان تساوي

$$\Delta H_f^\circ(\text{C}_3\text{H}_8)_g = - 103.85 \text{ kJ.}$$

الطريقة الثانية :

تكون انثالبية الاحتراق في المعادلة (أ) كما يلي :

$$\Delta H_c^\circ = 3\Delta H_f^\circ(\text{CO}_2)_g + 4\Delta H_f^\circ(\text{H}_2\text{O}) - \Delta H_f^\circ(\text{C}_3\text{H}_8)_g - 0$$

وبالتعويض عن انثالبية التكوين القياس لغاز ثاني اوكسيد الكربون وانثالبية التكوين القياس السائل بما يساويهما من المعادلتين (ب) و (ج) على التوالي نحصل على :

$$-2220.08 = 3 \times (-393.51) + 4 \times (-285.85) - \Delta H_f^\circ(\text{C}_3\text{H}_8)_g$$

ومنها نحصل على

$$\Delta H_f^\circ(\text{C}_3\text{H}_8)_g = - 103.85 \text{ kJ.}$$

7-3 انثالبية المحلول (ΔH_s) (Enthalpy of solution)

لتحضير محلول لمذاب معين في مذيب معين ، تذاب كمية معينة من المذاب في مقدار معين من المذيب ونتيجة لذلك يحدث تغير في الانثالبية (انبعاث او امتصاص حرارة) تعرف بانثالبية المحلول وتعتمد قيمتها على تركيز المحلول المتكون في درجة حرارة معينة . هذا ويطلق على التغير في الانثالبية لاذابة مول واحد من المذاب في (n) مول من المذيب لتكوين محلول بتركيز معين بالانثالبية التكاملية للمحلول (Integral Enthalpy of solution) . فمثلاً عند اذابة مول واحد من غاز كلوريد الهيدروجين في عشر مولات من الماء فان انثالبية التكاملية للمحلول تساوي الى (-68.99) كيلو جول كما في المعادلة (3-19) :



.....(3-19)

ويتم تحديد تركيز المحلول النهائي بدلالة الكسر المولي لمكوناته مثل الكسر المولي

$$\frac{1}{11} = \frac{1}{1+10} \quad = \text{لكلوريد الهيدروجين (المذاب)}$$

$$\frac{10}{11} = \frac{10}{1+10} \quad = \text{والكسر المولي للماء (المذيب)}$$

لذا فان المقدار (-68.99 كيلو جول) يمثل الانتالبية التكاملية للمحلول لمول واحد من كلوريد الهيدروجين لتكوين محلول بالتركيب المذكور اعلاه . وتحسب الانتالبية التكاملية للمحلول للتفاعل في المعادلة (19-3) كما يلي :

$$\Delta H_s = \Delta H_f (\text{HCl} \cdot 10\text{H}_2\text{O}) - \Delta H_f (\text{HCl}_g) \quad \dots\dots\dots(3-20)$$

يلاحظ ان المعادلة (20-3) لاتشمل انتالبية تكوين الماء لانها قد اهملت بسبب تساوي عدد مولات الماء في طرفي المعادلة (19-3) المتعادلة وهي الحالة في جميع المعادلات الكيميائية المتعادلة التي يتساوي فيها عدد مولات المذيب في طرفيها .

مثال 6 :

احسب انتالبية التكوين لمحلول مكون من محلول واحد من كلوريد الهيدروجين في عشر مولات من الماء ، اي $\Delta H_f(\text{HCl} \cdot 10 \text{H}_2\text{O})$ ، من الانتالبية التكاملية للمحلول المعطاة في المعادلة (19-3) وانتالبية تكوين غاز كلوريد الهيدروجين المدرجة في الجدول (1-3) .

الحل :

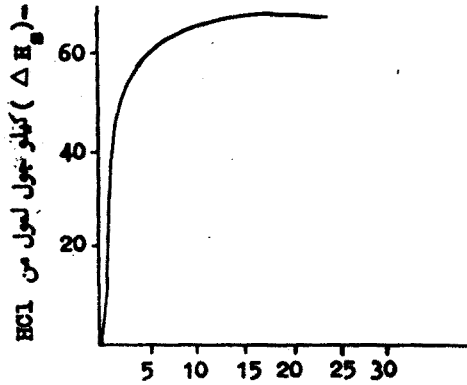
بالتعويض عن $\Delta H_f(\text{HCl}_g)$ و (ΔH_s) في المعادلة (20-3) ينتج

$$-68.99 = \Delta H_f (\text{HCl} \cdot 10\text{H}_2\text{O}) - (-92.30)$$

ومنها نحصل على

$$\Delta H_f (\text{HCl } 10\text{H}_2\text{O}) = 161.29 \text{ kJ}$$

يبين الرسم في الشكل (1-3) العلاقة بين الانتالبية التكاملية لمحلول كلوريد الهيدروجين في الماء في درجة (25) مئوية. يلاحظ من الشكل (3-3)

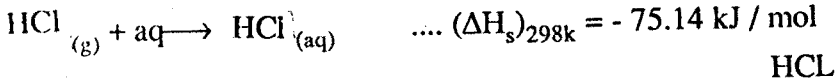


الشكل (3-3)

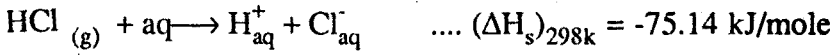
عدد مولات الماء لكل مول من HCl

ان $(-\Delta H_s)$ لمول من (HCl) تزداد بصورة حادة كلما ازداد عدد مولات الماء، اي كلما اصبح المحلول الناتج اكثر تخفيفاً، الى ان تصل قيمة $(-\Delta H_s)$ الى قيمة محددة تبقى ثابتة لا تتغير مهما زاد التخفيف، ويطلق حينئذ عليها بالانتالبية التكاملية للمحلول في التخفيف اللانهائي (Integral Enthalpy of solution at Infinite Dilution).

وعليه يمكن تعريف الانتالبية التكاملية للمحلول في التخفيف اللانهائي بانها تمثل التغير في الانتالبية الناتجة من اضافة المادة المذابة في كمية كبيرة من المذيب لدرجة ان اية اضافة جديدة من المذيب لا تؤدي الى اي تغير في الانتالبية. ويمكن تمثيل ذلك في حالة كلوريد الهيدروجين والماء بالمعادلة التالية:



حيث الرمز (aq)، وهو اختصار للكلمة (aqueous) التي تعني مائي، يعني محلول مائي مخفف لدرجة بحيث ان اية مادة جديدة من الماء لا تؤدي الى تغير في الانثالبية، لذا فان (HCl_{aq}) يعني محلول كلوريد الهيدروجين في ما لانهاية من التخفيف، وعليه تمثل (H_s = -75.14 كيلو جول) الانثالبية التكاملية للمحلول في التخفيف اللانهائي في المول من كلوريد الهيدروجين. يمكن كتابة المعادلة (21-3) كالآتي:



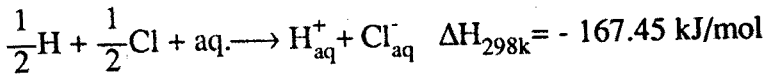
.....(3-22)

ومن انثالبية التكاملية للمحلول في التخفيف اللانهائي وانثالبية تكوين غاز كلوريد الهيدروجين يمكن حساب انثالبية تكوين ايون الكلوريد في المحلول كما يلي. من تعريف انثالبية تكوين غاز كلوريد الهيدروجين فإن:



ومن الجمع الجبري للمعادلتين (22-3) و (23-3) نحصل على المعادلة

التالية:



.....(3-24)

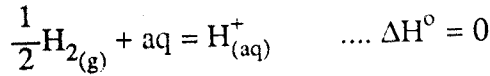
يمكن ان تكتب انثالبية التفاعل (ΔH) في المعادلة (24-3) كما يلي:

$$\Delta H = \Delta H_f^\circ (\text{H}^+)_{\text{aq}} + \Delta H_f^\circ (\text{Cl}^-)_{\text{aq}} - \frac{1}{2} \Delta H_f^\circ (\text{H}_2)_g - \frac{1}{2} \Delta H_f^\circ (\text{Cl}_2)_g$$

وبالتعويض عن القيم المعلومة نحصل على المعادلة:

$$-167.45 = \Delta H_f^\circ (\text{H}^+)_{\text{aq}} + \Delta H_f^\circ (\text{Cl}^-)_{\text{aq}} - 0 - 0 \quad (3-25)$$

التي تدل على ان المقدار (-167.45 كيلو جول) يمثل مجموع اثنائيتي التكوين لايوني الهيدروجين والكلوريد في المحلول (او اثنائية التكوين لكلوريد الهيدروجين في محلول مائي مخفف الى ما لانهاية) . وبعتماد القيمة صفر لاثنائية التكوين لايون الهيدروجين في المحلول المائي $H_f^\circ(H^+)_{aq}$ = صفر) ، اي ان



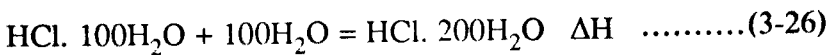
امكن تعيين قيم (نسبية) لاثنائيات التكوين لعدد من الايونات (الجدول 3-2) الان بتعويض $\Delta H_f^\circ(H^+)_{aq}$ = صفر في المعادلة (3-25) يمكن حساب اثنائية تكوين ايون الكلوريد كما يلي :

$$-167.45 = 0 + \Delta H_f^\circ(Cl^-)_{aq} \quad \dots 0$$

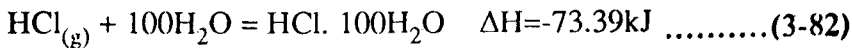
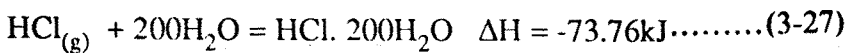
او ان

$$\Delta H_f^\circ(Cl^-)_{aq} = -167.45 \text{ kJ/mol.}$$

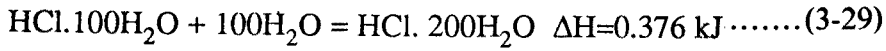
عند تخفيف محلول باضافة زيادة من المذيب يحدث تغيراً في الاثنائية يعرف باثنائية التخفيف Enthalpy of Dilution . فمثلاً يمثل التغير في الاثنائية نتيجة تخفيف محلول (0.555) مولالي من HCl (HCl. 100 H₂O) الى محلول 0.278 مولالي (HCl.200H₂O) باضافة (100H₂O) كما في المعادلة :



ولايجاد اثنائية التخفيف للمعادلة (3-26) يستفاد من المعادلتين التاليتين



والان بعكس المعادلة (3-28) وطرحها جبرياً من المعادلة (3-27) نحصل على المعادلة التالية :



التي هي نفس المعادلة (3-26) والتغير في الانثالبية (H) = 0.376 كيلو جول (يمثل انثالبية التخفيف .

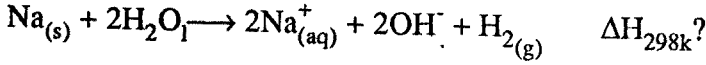
يلاحظ مما تقدم ان انثالبية التخفيف هي الفرق بين انثالبيتي تكامل محلول بين تركيزين معلومين ومختلفين .

الجدول (3-2): انثالبية تكوين الايونات في المحلول المائي في درجة 25 مئوي .

ΔH_{fo} ايون	ΔH_{fo} ايون	ΔH_{fo} ايون	ΔH_{fo} ايون	ΔH_{fo} ايون
206.56- ايون	NO_3^-	132.80- ايون	NH_4^+	0
-907.51- ايون	SO_4^{2-}	538.36- ايون	Ba^{++}	278.46- ايون
131.41- ايون	ClO_4^-	229.94- ايون	OH^-	239.66- ايون
1284.1- ايون	PO_4^{3-}	329.11- ايون	F^-	251.21- ايون
1298.7- ايون	HPO_4^{2-}	167.46- ايون	Cl^-	105.90- ايون
		120.92- ايون	Br^-	461.95- ايون
		55.94- ايون	I^-	64.39- ايون
		676.26- ايون	CO_3^{2-}	152.42- ايون

مثال (7)

في المعلومات المتوفرة في الجدول (2-3) احسب انثالية التفاعل التالي في درجة 25 م°:



الحل

نحسب حرارة التفاعل اعلاه كما يلي:

$$\Delta H = 2 H_f^\circ(\text{Na}_{aq}^+) + 2\Delta H_f^\circ(\text{OH}_{aq}^-) + \Delta H_f^\circ(\text{H}_{2(g)}) - 2\Delta H_f^\circ(\text{NO}_3) - 2\Delta H_f^\circ(\text{H}_2\text{O})$$

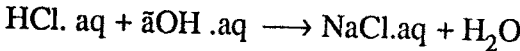
ومن قيم انثاليات التكوين القياس المدونة في الجدولين (1-3) و (2-3) وتعويضها في المعادلة اعلاه نحصل على حرارة التفاعل:

$$\Delta H_{298} = 2 \times (-239.66) + 2(-229.94) + (0) - 2(0) - 2(-285.85)$$

$$\Delta H_{298} = -367.5 \text{ kJ.}$$

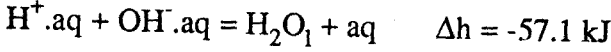
8-3 انثالية التعادل (Enthalpy of Neutralization)

تعرف انثالية التعادل بانها التغير في الانثالية نتيجة تفاعل حامض مع قاعدة في محلول مخفف الى ما لانهاية. لناخذ على سبيل المثال تفاعل مول من حامض الهيدروكلوريك المائي (HCl.aq) مع مول من هيدروكسيد الصوديوم المائي (NaOH aq) في درجة حرارة (25) مئوية وضغط واحد جو كما في المعادلة التالية:



تمثل القيمة (-57.1) كيلو جول انثالية تفاعل مول واحد من ايون (H+) مع واحد من ايون (OH-) في حالة حامض قوي مع قاعدة قوية وتعرف بانثالية التعادل وتكون ثابتة تقريباً. لقد فسرت هذه الشبوتية في انثالية التعادل على اساس ان كلا من الحامض والقاعدة يمثلان الكتروليتات قوية تتأين كلياً في المحاليل

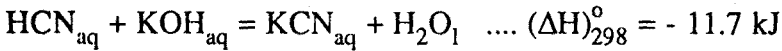
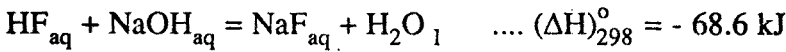
المخفضة الى ما لانهاية الى ايوناتها المكونة. وبما ان الملح المتكون (NaCl) هو الاخر الكتروليتا قويا فلذلك يتوقع ان يقتصر التفاعل على ايونات (H⁺) و (OH⁻) لتكون الماء الضعيف التاين جداً ويبقى الملح بشكل ايونات محاطة بجزيئات الماء متفككة متباعدة. لذا يمكن التعبير عن التفاعل كما يلي:



وعليه فان التغير في الانتالبية هو في الحقيقة للتفاعل بين ايونات (H⁺) و (OH⁻) بغض النظر عن مصدرهما.

اما في حالة الحوامض الضعيفة والقواعد الضعيفة فان الحال يختلف اذ ان قسماً من الحامض يتأين ليعطي ايونات (H⁺) مع تاين قسم مكافيء من القاعدة ليعطي ايونات (OH⁻). وعليه فان انتالبية التفاعل في هذه الحالة تشمل، الى انتالبية تفاعل (H⁺) مع ايونات (OH⁻) لتكون ماء غير متاين. تغيراً في الانتالبية بسبب تاين الحامض الضعيف والقاعدة الضعيفة في المحلول خلال التفاعل، ومثال على ذلك تفاعل حامض الخليك مع هيدروكسيد الامونيوم.

اما انتالبية تعادل حامض قوي مع قاعدة ضعيفة او بالعكس فيتضمن التأين الكامل للالكتروليت القوي مع التاين الجزئي للالكتروليت الضعيف. وان القسم غير المتأين من الالكتروليت الاخير يبدأ بالتأين ويستمر التاين الى ان ينتهي التفاعل. ويمكن حساب انتالبية التعادل بالجمع الجبري لجميع معادلات التأين والتعادل وتفاعل ايوني (H⁺) و (OH⁻). وقد تكون قيمة انتالبية التعادل اكبر او اقل من (-57.1) كيلو جول كما مبين في التفاعلين التاليين:



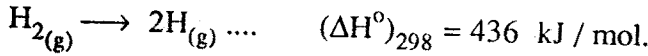
9-3 انتالبية الاصرة (Bond Enthalpy)

تعرف الطاقة اللازمة لتفكك الاصرة (A-B) وتكوين الذرتين (A) و (B)

كما في المعادلة:

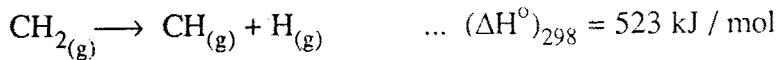
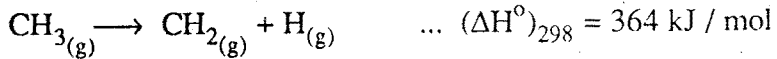


بطاقة تفكك الاصرة (A-B) (Bond Dissociation Energy) ويرمز لها بـ $DH^\circ(A-B)$. ان هناك عدد من التعاريف لطاقة تفكك الاصرة الا اننا سوف نتبع التعريف الذي اقترحه اس. دبليو. بنزن (S.W.Benson) حيث عرفت طاقة تفكك الاصرة بانها التغير في الانتالبية للتفاعل الكيميائي الذي يتضمن تفكك مول واحد من اصر محددة وفضل الذرتين، او الجذرين، المكونين لها عن بعضها البعض، اي ΔH° الى التفاعل الكيميائي، وعليه فان $DH^\circ(A-B)$ للاصرة (A-B) في التفاعل (3-30) تعد بمثابة (ΔH°_{298}) التفاعل. فبالنسبة للجزيئات ثنائية الذرة كجزيئة الهيدروجين، فان انتالبية التفاعل تمثل انتالبية الاصرة كما في التفاعل:



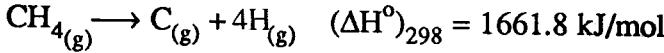
في حالة الاواصر المتواجدة في الجزيئات متعددة الذرات فان المعلومات التي تعطى في معدل انتالبيات الاواصر، حيث من الضروري وضع بعض الافتراضات لاجل الحصول على قيم تتلائم مع الجزيئات المختلفة. ومن هذه الافتراضات:

1 - اعتبار تشابه الاواصر من النوع الواحد كاصرة (C-H) في الميثان واصرة (C-C) في البروبان. ولو ان ذلك ليس بالصحيح كلياً فمثلاً يلاحظ بعض الاختلاف في قيم تفكك الاواصر في التفاعلات التالية:-



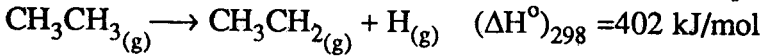
* S. W. Benson , J. Chem. Educ. , 24 , 502 (1965)

يلاحظ بعض الاختلاف في قيم انثاليات تفكك الأصرة الا انه إذا جمعنا هذه القيم الأربع لانثاليات تفكك الأصرة وقسمناه على أربعة فيكون ناتج القسمة 414.3 كيلو جول للمول بمثابة معدل انثالية الأصرة (C-H) في الميثان وهي مقارنة لقيمة معدل انثالية الأصرة التي يحصل عليها من انثالية التذرية (Enthalpy of Atomization) للميثان كما في التفاعل التالي :



تمثل هذه القيمة (1661.8) كيلو جول للمول انثالية التذرية للميثان وربعها الذي يساوي الى (415.45) كيلوجول للمول، يعطي قيمة انثالية الأصرة.

2 — ان انثاليات الأواصر لاتعتمد على الجزئيات التي تتواجد فيها، فمثلاً انثالية الأصرة (C-H) في الميثان هي نفسها في الايثان او البروبان. ولو ان التفاعل التالي :



يحتاج تقريباً (402) كيلو جول لتفكك مول واحد من اصرة (C-H) مقارنة بالقيمة (431) كيلو جول لتفكك مول واحد من هذه الأصرة في الميثان، الا ان باقي اواصر (C-H) تحتاج انثاليات تقع قيمها ضمن هذه المدى.

ان التغير في الانثالية الذي يصاحب التفكك التام لجزئية الى ذريتها المكونة في الحالة الغازية يعد مساوياً الى مجموع انثاليات تفكك جميع الأواصر الكيميائية التي تتضمنها الجزئية. فمثلاً في حالة جزئية الكحول الميثيلي :



فان (ΔH°) في التفاعل (3-36) تعرف بمجموع انثالية اواصر الكحول الميثيلي وتساوي الى : ($\times 4$ معدل انثالية الأصرة (C-H) + معدل انثالية الأصرة (C-O) + معدل انثالية الأصرة (O-H)) .

لقد تم التوصل الى قيم مقبولة، بالاستعانة بالمعلومات اللازمة، لمعدل
الانثالية للعديد من الاواصر الكيميائية، الجدول (3-3).

الجدول (3-3): معدل انثاليات بعض الاواصر في درجة 25 منوي.

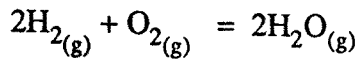
ΔH^0	الاصرة	ΔH^0	الاصرة	ΔH^0	الاصرة
كيلو جول/مول		كيلو جول /مول		كيلو جول/مول	
161	N-N	711.28	C=O	436	H-H
945.58	N≡N	348	C-C	563	H-F
391	N-H	615.05	C=C	432	H-Cl
339	H-S	811.7	C≡C	366	H-Br
				299	H-I
259	C-S	292	C-N	139	O-O
185	F-F	878.64	C≡N	493.7	O=O
243	Cl-Cl	441	C-F	463	O-H
193	Br-Br	328	C-Cl	413	C-H
151	I-I	276	C-Br	351	C-O
717	C _(s) (graphite)		→	C _(g)	

وباستخدام هذه القيم لمعدل انثالية الاصرة اصبح من الممكن تعيين
انثاليات تكون مركبات عديدة وانثاليات تفاعلات مختلفة يصعب تعيين قسم منها
او يستحيل بالطرق التجريبية. يمكن القول بصورة عامة ان التغير في انثالية تفاعل =
مجموع انثاليات الاواصر المنشطرة - مجموع انثاليات الاواصر المتكونة.

من المهم استخدام الاشارة المناسبة لانثالية الاصرة في الحسابات سواء
لتكوين الاصرة او تفككها.

مثال (8)

احسب انثالية التفاعل التالي مستعيناً بالجدول (3-3) للحصول على
المعلومات اللازمة:



الحل

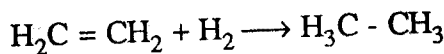
يتضمن التفاعل انشطار مولين من اواصر (H-H) ومول واحد من اواصر
(O=O). وعليه فان انثالية التفاعل تساوي الى:

$$\Delta H = 2(436) + (493.7) - 4(463) = - 486.3 \text{ kJ}$$

ولتكون مول واحد من الماء في المعادلة اعلاه. فان التغير في الانثالية يساوي الى
نصف القيمة المحسوبة اي (-243.15) كيلو جول للمول وهي مقاربة جداً لانثالية
تكوين الماء في الحالة الغازية الذي يساوي (-241.79) كيلو جول للمول.

مثال (9)

من المعلومات المتوفرة في الجدول (3-3) احسب حرارة التفاعل:



الحل

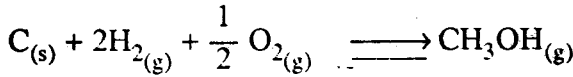
يتضمن التفاعل انشطار مول واحد من اصرة (C=C) ومول واحد من اصرة (H-H) وتكون مول واحد من اصرة (C-C) ومولين من اصرة (C-H) . وعليه فان اثنائية التفاعل تساوي :

$$\Delta H = 615.05 + 346 - 348 - 2(413) = - 122.95 \text{ kJ}$$

يعرف التغير في الاثنائية اعلاه باثنائية الهدرجة (Enthalpy of Hydro genation)

مثال (10)

احسب حرارة التفاعل :



مستفيداً من المعلومات الواردة في حلي المثالين (8) و (9)

الحل

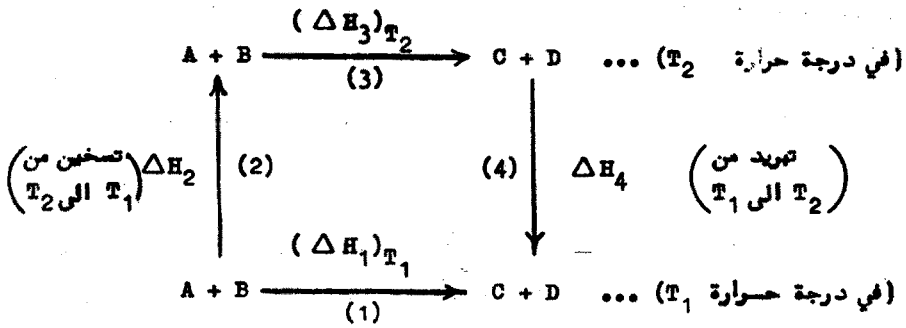
يتضمن التفاعل المذكور (1) عملية تذبذبة الكربون الصلب (كرافيت) الى الكربون الذري بالحالة الغازية وانشطار مولين من اصرة (H-H) ونصف مول من اصرة (O=O) و (2) تكون ثلاث مولات من اصرة (C-H) ومول واحد من اصرة (C-O) ومول واحد من اصرة (O-H) ، وعليه تصبح اثنائية التفاعل كالآتي :

$$\begin{aligned} (\Delta H^{\circ})_{298} &= 716.68 + 2(436) + \frac{1}{2} (493.7) - 3(413) - (351) - (463) \\ &= -217.47 \text{ kJ / mol} \end{aligned}$$

ان هذه القيمة (-217.47) كيلو جول للمول مقارنة لاثنائية تكون غاز الكحول المثيلي المعينة تجريبياً والتي تساوي (-201.17) كيلو جول للمول .

10-3 تأثير درجة الحرارة على ΔH

ان قيم اثنائية التكوين المدرجة في الجدول (3-1) مخصصة لدرجة حرارة (298) مطلقة، اي ان المواد المتفاعلة والناجحة في درجة حرارة (298) مطلقة. ولاجل معرفة اثنائية التكوين في درجة حرارة اخرى فاننا بحاجة الى معادلة تبين اعتماد الاثنائية على درجة الحرارة. وللتوصل الى مثل هذه المعادلة نتصور المخطط (3-3)، حيث تمثل الخطوة (1) تفاعلاً معيناً في:



المخطط (3-3)

درجة حرارة معلومة (T_1) واثنائية معلومة (ΔH_1) في درجة حرارة معينة (T_2) اما الخطوة (2) فتمثل عملية تسخين المواد المتفاعلة (B,A) من درجة حرارة (T_1) الى درجة حرارة (T_2) وتمثل الخطوة (4) عملية تبريد المواد الناجحة (D,C) من

درجة حرارة (T_2) الى درجة حرارة (T_1) هذا وان جميع الخطوات المذكورة اجريت تحت ضغط ثابت مساو الى واحد جو. ولحساب (ΔH_3) يمكن الافادة من حقيقة ان التغير في الاثنائية لاي تفاعل يعتمد فقط على الحالة الابتدائية والنهائية ولا يعتمد على الطريق الذي يسلكه التفاعل لتحويل من مواد متفاعلة الى نتاجات التفاعل. وعليه فان (ΔH_1) للخطوة (1) يجب ان يساوي الى مجموع التغيرات في الاثنائيات التي تصاحب الخطوة (2)، (3) و (4) اي ان:

$$\Delta H_1 = \Delta H_2 + \Delta H_3 + \Delta H_4 \quad \dots\dots\dots(3-31)$$

حيث نحسب كما يلي :

$$(\Delta H_1)_{T_1} = \Delta H_f^\circ(C) + \Delta H_f^\circ(D) - \Delta H_f^\circ(A) - \Delta H_f^\circ(B) \quad \dots\dots\dots(3-32)$$

علماً أن (ΔH_f°) تمثل اثنائيات التكوين للمواد المتفاعلة والنتائج في درجة حرارة T_1 وان (H_2) اثنائية تسخين المواد المتفاعلة من درجة حرارة (T_1) الى درجة حرارة (T_2) ولكون العملية لا تتضمن اي تغيير في الحالة لذا فان :

$$\Delta H_2 = \int_{T_1}^{T_2} \{ C_p(A) + C_p(B) \} dT \quad \dots\dots\dots(3-33)$$

حيث (C_p) السعة الحرارية تحت ضغط ثابت للمواد المتفاعلة . ونحسب $(\Delta H)_3$ ، اثنائية التفاعل في درجة حرارة (T_2) ، كما يلي :

$$(\Delta H_3)_{T_2} = \Delta H_f^\circ(C) + \Delta H_f^\circ(D) - \Delta H_f^\circ(A) - \Delta H_f^\circ(B) \quad \dots\dots\dots(3-34)$$

وهنا تمثل (ΔH_f°) اثنائيات التكوين القياس للمواد المتفاعلة والنتائج في درجة حرارة (T_2) . اما (ΔH_4) المصاحبة لعملية تبريد نتائج التفاعل من درجة حرارة (T_2) الى درجة حرارة (T_1) فتحسب من المعادلة :-

$$\Delta H_4 = \int_{T_2}^{T_1} \{ C_p(C) + C_p(D) \} dT \quad \dots\dots\dots(3-35)$$

وبتعويض المعادلتين (33-3) و (34-3) في المعادلة (31-3) ينتج :

$$\Delta H_1 = \int_{T_1}^{T_2} \{C_p(A) + C_p(B)\} dT + \Delta H_3 + \int_{T_2}^{T_1} \{C_p(C) + C_p(D)\} dT$$

.....(3-36)

وبتغيير حدود التكامل للحد الاخير للطرف الايمن من المعادلة (36-3) واعادة ترتيب المعادلة الناتجة نحصل على:

$$\Delta H_3 = \Delta H_1 + \int_{T_1}^{T_2} \{C_p(C) + C_p(D)\} dT - \int_{T_1}^{T_2} \{C_p(A) + C_p(B)\} dT$$

.....(3-37)

وبما ان

$$\Delta C_p \equiv C_p(C) + C_p(D) - C_p(A) - C_p(B)$$

لذا يمكن كتابة المعادلة (37-3) بالشكل التالي:

$$\Delta H_3 = \Delta H_1 + \int_{T_1}^{T_2} C_p dT$$

.....(3-38)

وهكذا اصبح ممكناً حساب (ΔH_3) للتفاعل في درجة حرارة (T_2) من قيم السعات الحرارية تحت ضغط ثابت للمواد المتفاعلة والناتجة ومن قيمة (ΔH_1) المعلومة للتفاعل في درجة حرارة (T_1).

اما في حالة اعتماد قيمة (C_p)، لكل مادة من المواد المتفاعلة ونواتج التفاعل على درجة الحرارة وفق العلاقة التالية:

$$C_p = a + bT + cT^2 + \dots$$

فانه يمكن حساب (ΔC_p) كما يلي :

$$\Delta C_p = \Delta a + \Delta bT + \Delta cT^2 + \dots \quad \dots\dots\dots(3-39)$$

وبتعبير المعادلة (39-3) في المعادلة (38-3) تنتج المعادلة التالية :

$$\Delta H_3 = \Delta H_1 + \int_{T_1}^{T_2} (\Delta a + \Delta bT + \Delta cT^2) dT \quad \dots\dots\dots(3-40)$$

وبتكاملها نحصل على :

$$\Delta H_3 = \Delta H_1 + \Delta a (T_2 - T_1) + \Delta b (T_2^2 - T_1^2) + \Delta c (T_2^3 - T_1^3) + \dots \quad \dots\dots\dots(3-41)$$

وباستخدام المعادلة (41-3) يمكن حساب (ΔH_3) من المعلومات المتوفرة اما في حالة عدم اعتماد السعات الحرارية (C_p) للمواد المتفاعلة ونتائج التفاعل على درجة الحرارة الى درجة كبيرة، اي ان قيم (C_p) تبقى ثابتة على مدى درجات الحرارة المتوفرة. كان يكون الفرق بين T_2 و T_1 ليس بالكبير، فان (ΔC_p) في هذه الحالة يكون مقدار ثابت يمكن اخراجه خارج التكامل وتصبح المعادلة (38-3) بعد تكاملها كالآتي :

$$\Delta H_3 = \Delta H_1 + \Delta C_p (T_2 - T_1) \quad \dots\dots\dots(3-42)$$

والتي يمكن بواسطتها حساب ΔH_3 من قيم (ΔH_1) , (ΔC_p) , (T_1) و (T_2) .

مثال (11)

احسب حرارة انصهار الماء في درجة (263) مطلقة اذا علمت ان حرارة انصهاره في درجة حرارة (273) مطلقة تساوي (6.01) كيلو جول للمول وان (C_p) للماء السائل تساوي (75) جول/مط. مول. وللجليد تساوي (33) جول/مط. مول، على افتراض ان C_p الماء السائل و C_p الجليد لاتعتمدان على درجة الحرارة.

الحل

حرارة انصهار الماء في درجة (263) مطلقة يمكن حسابها باستخدام المعادلة (42-3). أولاً يجب حساب (C_p) كما يلي:

$$\Delta C_p = 75 - 33 = 42 \text{ Jk}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$

ومن المعادلة (42-3)

$$\Delta H_{263} = \Delta H_{273} + \Delta C(T_2 - T_1)$$

فان

$$\begin{aligned} \Delta H_{263} &= 6010 + 42 (263 - 273) \\ &= 5590 \text{ J mol}^{-1} \end{aligned}$$

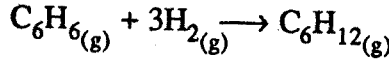
اسئلة الفصل الثالث

1 — احسب مقدار الحرارة الناتجة من احتراق متر مكعب واحد من غاز الميثان تحت الظروف الاعتيادية (صفر مئوي وضغط واحد جو) مستفيداً من المعلومات المتوفرة في الجدول (3-1).

(الجواب 35827.76 كيلو جول)

2 — عند الاحتراق التام للغازات التالية H_2 و CH_4 و CH_3OH و C_2H_4 و C_2H_2 و CH_3CH_2OH و C_3H_8 ينتج غاز ثاني اوكسيد الكربون والماء السائل. من المعلومات المتوفرة في الجدول (1-3) احسب حرارة احتراق كل غاز، وبين اي من هذه الغازات افضل وقوداً اذا اريد استخدامه كوقود. احسب التغيرات في الطاقة لتفاعلات الاحتراق.

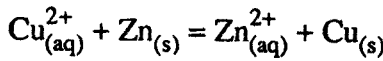
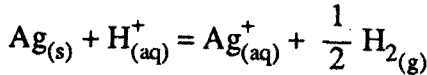
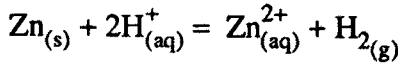
3 — اذا علمت ان حرارة الاحتراق القياس في درجة (298) مطلقة (ΔH_{298}°) للمواد الهيدروجين، البنزين، والسايكلوهكسان هي (-3169.46) و (-241.84) و (-3988.91) كيلو جول مول⁻¹ على التوالي. احسب (H_{298}°) للتفاعل:



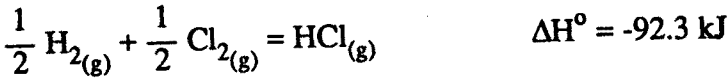
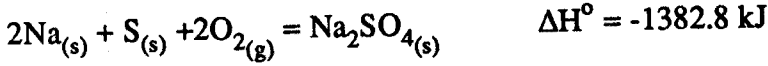
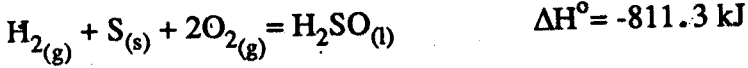
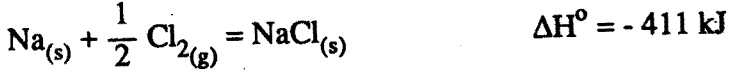
احسب (ΔH_{298}°) لهذا التفاعل في درجة حرارة (125) مئوي اذا علمت ان: السعات الحرارية المولارية لغاز البنزين (C_6H_6) هي $(C_p = 2.8 + 0.059 T)$ ، ولغاز (H_2) هي $(C_p = 6.9)$ ولغاز السايكلوهكسان هي $(C_p = 2.6 + 0.096 T)$ على مدى درجات الحرارة من 290 الى 400 مطلقة.

(الجواب -206.06، -211.59 كيلو جول)

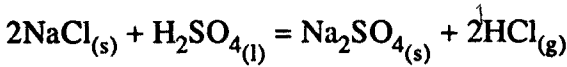
4 — من المعلومات المتوفرة في الجدول (2-3) احسب (ΔH°) للتفاعلات:



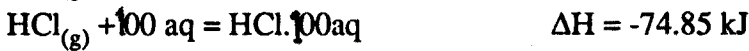
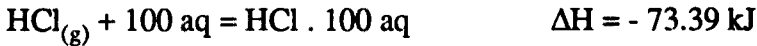
5 — من المعلومات المتوفرة في التفاعلات التالية في درجة حرارة (25) مئوية:



احسب (ΔH) للتفاعل التالي في درجة حرارة (25) مئوية:

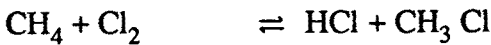
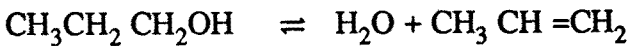
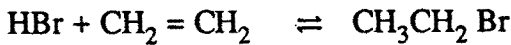


6 — احسب التغير في الإنثالبية لتخفيف محلول (HCl.100H₂O) الى تخفيف لانهائي مستفيداً من المعلومات التالية:

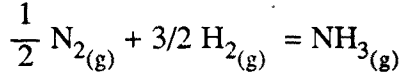


7 — من انثالبيات الاواصر المتوفرة في الجدول (3-3) احسب انثالبية التكوين للبروبان ، C₂H₂SH ، (CH₃)₂NH.

8 — من المعلومات المتوفرة في الجدول (3-3) احسب (H) للتفاعلات الغازية التالية:



9 - احسب لانتالبية التفاعل التالي في درجة حرارة (25) مئوية (H°_{298})



مستخدماً انتالبيات التكوين القياس المدونة في الجدول (1-3) ثم احسب انتالبية نفس التفاعل من درجة حرارة (500) مئوية اذا علمت ان:

$$C_p(NH_3)_g = 25.895 + 33 \times 10^{-3} T - 30.46 \times 10^{-7} T^2 \text{ kJ k}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$

$$C_p(N_2)_g = 27.372 + 5.23 \times 10^{-3} T - 0.03 \times 10^{-7} T^2 \text{ kJ k}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$

$$C_p(H_2)_g = 29.066 - 0.83 \times 10^{-3} T + 20.12 \times 10^{-7} T^2 \text{ kJ k}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$

(الجواب = $\Delta H^{\circ}_{298} = -46.2$ كيلو جول مول⁻¹ ، $\Delta H^{\circ}_{773} = -54$ كيلو جول مول⁻¹ .)

الفصل الرابع

القانون الثاني للدينامية الحرارية

Second Law of Thermodynamic

بالرغم من ان القانون الاول يحدد العلاقة بين الحرارة الممتصة والشغل الذي تقوم به المنظومة، وينص على انه عند تحول الطاقة من صورة الى اخرى يبقى مجموع الطاقة محافظ عليه، الا ان هذا القانون لا يوضع تحديدا على مصدر الطاقة الحرارية ولا على اتجاهها. حسب القانون الاول لا توجد استحالة في استخدام الجليد لتسخين الماء باستعمال الطاقة المخزونة في الجليد.

كما ان القانون الاول لا يوضع تحديدا على امكانية انتقال الحرارة من مصدر بارد الى مصدر ساخن. كما لا يعتبر جريان الماء من المستوى الأدنى الى المستوى الأعلى عملية مستحيلة.

يحدد القانون الثاني امكانية حدوث مثل هذه العمليات كما انه ينبؤنا بالعمليات التي يمكن أن تحدث بصورة تلقائية، مثل انتقال الحرارة في قضيب حديدي من الطرف الساخن الى الطرف البارد وليس العكس. وهناك شواهد لا تحصى ولا تعد للعمليات التي تكون احادية الاتجاه في الطبيعة. وبما ان هذه العمليات تحدث تغيرات في الطاقة لذا تبرز ضرورة وجود دالة دينامية حرارية يكون بمقدورها قياس هذه التغيرات عندما تتغير المنظومات من حالة الى اخرى. والدالة الملائمة لهذا الغرض هي الانتروبي التي يرمز لها بالحرف S وان تغير الانتروبي ΔS هو الذي يخبرنا فيما اذا كان بالامكان ان تكون أية عملية تغير فيزيائي، أو عملية تفاعل كيميائي عملية تلقائية أم لا، والانتروبي هو دالة لحالة والدليل على ذلك هو ان الطريقة التي تتوزع فيها الطاقة هي خاصية للمنظومة الجديدة. وهناك تعريفان لهذه

الدالة، تعريف احصائي واخر دينمي حراري. يتعلق الاول بحساب الطاقة المتبعثرة بين المكونات، بينما يختص الاخر بالتغير الحراري وحالة من علاقة في تغيير الطاقة للمنظومة. ان التغير في الانتروبي ds عبارة عن تفاضل مضبوط، وسنتناول في هذا الفصل الانتروبي.

1-4 الانتروبي S (الاختلاج) Entropy

لقد اصبح بالامكان الان ادخال الدالة الجديدة في موضوع الدينمية الحرارية وهي الانتروبي التي تكمل مجموعة المقادير الدينمية الحرارية التي تعتمد على حالة المنظومة المعزولة اذ ان الانتروبي يعتمد على الحالة الاولية والنهائية للمنظومة كما هو الحال في U و H لذلك من الممكن كتابة التغير في الانتروبي:

$$\Delta S = S_2 - S_1 \quad \dots\dots\dots(4-1)$$

حيث ان S_1 و S_2 يمثلان انتروبي المنظومة في الحالة الابتدائية والنهائية على التوالي. وبما ان الطاقة الحرارية هي حالة عشوائية واذا ما سخنت المنظومة فستتوقع ازدياد الانتروبي. ومن هنا يمكن مساواة التغير في الانتروبي التفاضلي ds مع كمية الحرارة المضافة dq الا انه لا يصح هذا لسببين الاول ان q هي دالة مسلك وليست دالة حالة، وثانياً ان تعريف الانتروبي يجب ان يأخذ بالاعتبار درجة حرارة المنظومة، فانتقال كمية من الحرارة الى جسم بارد يسبب عشوائية اكبر مما اذا انتقلت الى جسم حار، وعليه نجد ان اوسط فرضية ان نضعها هي ان وضع dq على العشوائية يتناسب عكسياً مع درجة الحرارة المطلقة T. لذلك نحاول ان نشخص التغير في الانتروبي بالمقدار dq/T. ولا يمكن ان يكون المقدار (dq/T) دالة حالة ما لم يجري عليه تحويل. ذلك هو تقييد هذه التغيرات بانتقالات عكوسة للحرارة. عندئذ نجد ان dq_{rev}/T تكون دالة حالة. وعليه يكون التعريف الدينمي الحراري للانتروبي هو

$$dS = \frac{dq_{rev}}{T} \quad \dots\dots\dots(4-2)$$

ان الانتروبي يمثل بنسبة تأثير العشوائية dq_{rev} الى مقياس كمية العشوائية التي هي درجة الحرارة T . وفي حالة تغير رجوعي محدود عند درجة حرارة ثابتة تكتب ds بشكل ΔS وتصبح dq_{rev} بشكل q_{rev} اي ان المعادلة (4-3) تكتب بالشكل:

$$\Delta S = \frac{q_{rev}}{T} \quad \dots\dots\dots(4-3)$$

تعتمد اشارة ΔS على كمية الحرارة q_{rev} . فاذا كانت موجبة فتكون اشارة ΔS موجبة واذا كانت سالبة فان اشارة ΔS سالبة.

بما ان الانتروبي S هو دالة لحالة المنظومة فان التكامل لعملية دورية عكوسة يكون صفرا. أي ان:

$$\Delta S = \oint \frac{dq_{rev}}{T} = 0 \quad \dots\dots\dots(4-4)$$

وللبرهنة على ذلك يمكن تصور غاز في اسطوانة فيها مكبس عديم الوزن والاحتكاك موضوعة داخل مستودع حرارة. فاذا تمدد الغاز بامتصاص كمية من الحرارة q_r في درجة حرارة ثابتة T فان تغير انتروبي هذه المنظومة ΔS_s يكون:

$$\Delta S_s = \frac{q_r}{T}$$

أما المستودع (المحيط) فقد خسر كمية من الحرارة مساوية لـ q_r لذلك يكون تغير انتروبي المحيط او المستودع:

$$\Delta S_r = - \frac{q_r}{T}$$

وبذلك فان التغير الكلي للمنظومة والمستودع:

$$\Delta S' = \Delta S_s + \Delta S_r = \frac{q_r}{T} - \frac{q_r}{T} = 0$$

ولو اعيدت العملية بانضغاط الغاز برجع المكبس الى مكانه الاول فان:

$$\Delta S_r = \frac{q_r}{T} \quad \text{و} \quad \Delta S_s = - \frac{q_r}{T}$$

حيث يخسر الغاز كمية الحرارة وبأخذها المستودع فتكون ΔS في هذه الحالة ايضاً مساوية للصفر والعملية الكلية الدورية هي:

$$\Delta S = \Delta S' + \Delta S'' = 0$$

أما في العمليات غير العكوسة فتكون $\Delta S > 0$. وذلك عند تمدد الغاز بهذه الطريقة فإنه يمتص كمية من الحرارة q أقل مما لو اجريت العملية بطريقة عكوسة أما تغير انثروبي الغاز فيتعين بامتصاص الحرارة بطريقة عكوسة أي ان $\Delta S_s = -(q_r/T)$ وليس بالحرارة الممتصة فعلا . بينما خسارة المستودع للحرارة q هي التي تقرر قيمة تغير انثروبي المستودع أي ان $\Delta S_r = -q/T$ بالرغم من اعتبار عملية خسارة كمية الحرارة هذه عملية عكوسة الا انه كما ذكرنا سابقا فان $q_r > q$ ذلك لان المسار الذي اتبع يكون عشوائيا، وعليه فان :

$$\Delta S = \left(\frac{q_r}{T} - \frac{q}{T} \right) > 0$$

ومن هنا نستطيع القول ان $\Delta S = 0$ لتغير عكوس وان $\Delta S > 0$ لتغير لاعكوس .
 وخلاصة القول فعند ادخال دالة الحالة الجديدة المسماة بالانثروبي وطالما ان الكون يمتص الحرارة من الشمس بصورة دائمة فان كمية الحرارة تكون بتزايد بالرغم من بقاء درجة الحرارة ثابتة تقريبا وان انثروبي الكون يتجه نحو النهاية العظمى وهذه الظاهرة تقودنا الى القانون الثاني للدينامية الحرارية الذي نحن بصدد دراسته .

2-4 القانون الثاني للدينامية الحرارية

Second Law of Thermodynamic

عند كلامنا في الفصل السابق عن القانون الاول للدينامية الحرارية بينا ماهية العمليات التلقائية واللاتلقائية يتحول الطاقة من شكل الى اخر . فالمنظومة التي تتغير بطريقة تلقائية في اتجاه ما يكون بمقدورها انجاز شغل اذا ما سخرت ماكنة مناسبة للقيام بذلك . فانتقال الطاقة تلقائيا باتجاه واحد فقط يشكل حجر الزاوية للقانون الثاني للدينامية الحرارية . ان مبادئ التحكم في تحول الطاقة الحرارية الى شغل ميكانيكي قد درست بصورة واسعة من قبل كارنوت (S. Carnot) وذلك عام 1824 وبعد ذلك وضع تومسون (W. Thomson) الملقب بلورد كلفن (L. Kelvin) صيغة للقانون الثاني وذلك في الفترة 1845-1855 ونص هذه الصيغة

هو: « من المستحيل تصميم ماكينة تعمل بطريقة دورية وتنقل حرارة من مستودع الحرارة وتحولها الى شغل دون نقل كمية من الحرارة من جسم ساخن الى جسم بارد بنفس الوقت ».

أما كلاوسوس (Clausius) فقد وضع عام 1850 تعريفه للقانون الثاني وكما يلي:

« من المستحيل تصميم ماكينة تشتغل ذاتيا بطريقة لنقل الحرارة من جسم بارد الى جسم ساخن بدون تحويل كمية معينة من الشغل الى حرارة بنفس الوقت ».

أما بلانك (Planck) فقد عرف القانون الثاني كما يلي:

« من المستحيل بناءه ماكينة تشتغل في دورة كاملة لتنجز شغلا ميكانيكا دون تبريد مستودع الحرارة ».

يلاحظ هنا التركيز على العملية الدورية لغرض الرجوع الى الحالة الابتدائية من اجل تكرار العملية عدة مرات. كما يلاحظ التأكد على استحالة تصميم الماكينة الحرارية التي تشتغل ذاتيا بدون مساعدة خارجية. كللتزود بالحرارة، او تحويل كمية من الشغل الى حرارة... الخ. وهذا يقود الى الترابط بين الانتروبي الذي تكلمنا عنه في الفقرة السابقة والتي تمكنا من وضع القانون الثاني بالصيغة الرياضية التالية:

$$ds \geq 0$$

والتي تعبر عن القانون الثاني والذي ينص على ان كل العمليات التي تحصل في الطبيعة ترافقها زيادة في الانتروبي وان اتجاه التغيير يؤدي دائما الى زيادة الانتروبي. وهذا نص عام لكل اشكال التعبير عن القانون الثاني.

3-4 حساب الانتروبي للغاز المثالي

Calculation of The Entropy for Ideal Gas

يعتبر حساب تغيرات الانتروبي في الغاز المثالي من المسائل السهلة خاصة

عندما يكون $\left(\frac{\partial u}{\partial v}\right)_T = 0$ المثبت بتجربة جول، حيث تهمل قوى التجاذب

والتناظر بين جزئيات الغاز فتستبعد الحاجة الى الطاقة، بالرجوع الى القانون الاول للدينامية الحرارية بصيغته

$$dq = du + PdV \quad \dots\dots\dots(4-5)$$

ولعملية عكوسة والافادة من معادلة الحالة العامة للغازات المثالية $Pv = RT$ (جزال المول واحد من الغاز المثالي) ومن تعريف السعة الحرارية في حجم ثابت $dU = C_v dT$ يمكن الحصول على المعادلة:

$$dq = C_v dT + nRT \frac{dv}{v} \quad \dots\dots\dots(4-6)$$

وبقسمة المعادلة (4-6) على T ينتج

$$\frac{dq}{T} = \frac{C_v dT}{T} + nR \frac{dv}{v} \quad \dots\dots\dots(4-7)$$

ومن هذه المعادلة والمعادلة (2-4) ينتج

$$ds = \frac{dq}{T} = \frac{C_v dT}{T} + nR \frac{dv}{v} \quad \dots\dots\dots(4-8)$$

وبتكامل المعادلة (4-8) ينتج:

$$\Delta S = S_2 - S_1 = C_v \int_{T_1}^{T_2} \frac{dT}{T} + nR \int_{v_1}^{v_2} \frac{dv}{v} \quad \dots\dots\dots(4-9)$$

وفي حالة عدم اعتماد C_v على درجة الحرارة نحصل على المعادلة:

$$\Delta S = C_v \ln \frac{T_2}{T_1} + nR \ln \frac{V_2}{V_1} \quad \dots\dots\dots(4-10)$$

أما في حالة العملية ثابتة درجة الحرارة فتصبح ΔS كما يلي:

$$\Delta S = nR \ln \frac{V_2}{V_1} = nR \ln \frac{P_1}{P_2} \quad \dots\dots\dots(4-11)$$

حيث ان $(P_1/P_2) = (V_2/V_1)$ عندما تكون درجة الحرارة ثابتة. وفي حالة ثبات الحجم فان ΔS تصبح:

$$\Delta S = C_v \ln \frac{T_2}{T_1} \dots\dots\dots(4-13)$$

يمكن كذلك اشتقاق علاقة ΔS بالضغط ودرجة الحرارة كما يلي:

$$H = u + PV$$

أو

$$dH = du + Pdv + vdp$$

و

حيث ان $d_q = du + Pdv$ (القانون الاول للدينامية الحرارية) عندئذ

$$d_q = dH - vdp$$

وبما ان

$$v = \frac{nRT}{P}, \quad dH = nc_p dT$$

وعليه فان

$$d_q = nc_p dT - \frac{nRT}{P} dp$$

وبقسمة المعادلة على T

$$ds = \frac{d_q}{T} = \frac{nc_p dT}{T} - nR \frac{dp}{P}$$

وتكامل طرفي المعادلة وباعتبار c_p مستقلة عن درجة الحرارة:

$$\Delta S = \int_{S_1}^{S_2} dS = n \int_{T_1}^{T_2} c_p \frac{dT}{T} - nR \int_{P_1}^{P_2} \frac{dT}{P}$$

$$\Delta S = nc_p \ln \frac{T_2}{T_1} - nR \ln \frac{P_2}{P_1} \dots\dots\dots(4-14)$$

وعندما تكون درجة الحرارة ثابتة تصبح المعادلة (14-4) كما يلي:

$$\Delta S = -nR \ln \frac{P_2}{P_1} \quad \dots\dots\dots(4-15)$$

وعندما يكون الضغط ثابتا تصبح المعادلة (14-4) بالشكل التالي:

$$\Delta S = c_p \ln \frac{T_2}{T_1} \quad \dots\dots\dots(4-16)$$

مشال (1)

احسب الزيادة في الترويس لمولين من الغاز المثالي عندما يتمدد الغاز من 15 لتر الى 30 لتر.

الحل

$$\Delta S = nR \ln \frac{V_2}{V_1}$$

$$\begin{aligned} \Delta S &= (2 \text{ mol}) (8.314 \text{ JK}^{-1} \text{ mol}^{-1}) \ln \frac{30}{15} \\ &= 11.5256 \text{ JK}^{-1} \end{aligned}$$

تحدث بعض التغيرات في انتظام الجزيئات عند انجماد السائل او غليانه أو تسامي المواد الصلبة ولذلك يرافق هذه العمليات تغيرات في الانتروبي. فتحت ظروف الضغط الثابت، حيث كمية الحرارة الممتصة أو المنبعثة والمسماة بالحرارة الكامنة يجب ان تساوي ΔH أو انتالبي انتقال الطور ΔH_t فعند درجة الحرارة التي تنتقل بلوغها المادة من طور الى آخر يكون الطوران بحالة توازن. مثال ذلك درجة غليان السائل حين يكون في توازن مع بخاره أو درجة انجماده حين يكون في حالة توازن مع طور الانجماد. وعليه عند درجة حرارة الانتقال تمتص الحرارة بطريقة عكوسة ومن هنا يمكن التعبير عن تغير الانتروبي بالشكل:

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

حيث ان T تمثل درجة حرارة الانتقال . وهناك بعض القيم المستحصلة من التجارب العملية لتغير الانتروبي مع درجة حرارة الانتقال للتبخر والانصهار (جدول 1-4) .

مثال (2)

يغلي الايثانول في درجة حرارة 351.5 مُط وان حرارة تبخره 43.5 كيلو جول / مول ، احسب انتروبي التبخر لمول واحد منه في درجة غليانه المذكورة .

الحل

$$\Delta \bar{S} = \frac{\Delta \bar{H}}{T} = \frac{43500 \text{ J mol}^{-1}}{351.5 \text{ K}} = 124 \text{ JK}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$

جدول 1-4: انتروبيات ودرجة حرارة (بين قوسين) لانتقال الطور عند ضغط جوي واحد

$\Delta S/\text{JK}^{-1}\text{mol}^{-1}$

	Fusion (T_f/K)	Evaporation (T_b/K)
He	6.3	19.7 (4.21)
Ar	14.2	(87.29) 71.7 (87.44)
H ₂	8.4	(13.95) 44.4 (20.38)
N ₂	11.4	(63.15) 73.16 (77.32)
O ₂	8.16	(39.39) 75.6 (90.18)
Cl ₂	37.22	(172.15) 85.0 (239.09)
Br ₂	39.8	(265.90) 85.4 (331.8)
H ₂ O	22.0	(273.15) 109.0 (373.15)
H ₂ S	12.7	(187.61) 87.8 (212.8)
NH ₃	28.9	(195.39) 97.4 (239.72)
CH ₃ OH	18.1	(175.25) 104 (337.22)
CH ₃ COOH	40.4	(289.76) 61.9 (391.45)
C ₆ H ₆	35.3	(278.68) 87.1 (353.25)

مثال (3)

ما هو انتروبي انصهار الإيثانول اذا كانت درجة حرارة انصهاره تساوي 156 مُط وانتالبي انصهاره عند درجة الانصهار تساوي 4.6 كيلو جول/مول.

الحل

$$\Delta S_f = \frac{4600 \text{ J mol}^{-1}}{156 \text{ K}} = 29.5 \text{ JK}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$

يلاحظ هنا ان انتروبي التبخر هو اعلى بكثير من انتروبي الانصهار لان الزيادة في الانتروبي عند تبخر أية مادة تكون اعلى بكثير من الانتروبي عند انصهارها بسبب ازدياد العشوائية باتجاه الحالة الغازية. ومن هنا نستطيع ان نكتب ترتيب قيم ΔS لحالات المادة الثلاث كما يلي:

$$\Delta S_{\text{vap}} > \Delta S_{\text{liq}} > \Delta S_{\text{solid}}$$

اما تغير الانتروبي عندما تسخن المنظومة الى اية درجة مطلوبة اذا كانت في طور معين وكان الضغط ثابتا فان الحرارة المتصدة في كل خطوة متلاشية d_{qrev} تساوي dH وحيث ان $dH = c_p dT$ (تعريف السعة الحرارية تحت ضغط ثابت)، فعليه يمكن كتابة تغير الانتروبي المتلاشي بدلالة $c_p dT$ بدلا من $ds = (dH/T)$ كما يلي:

$$ds = \frac{c_p dT}{T} \quad \dots\dots\dots(4-17)$$

وهنالك حالتان ينبغي مراعاتهما في حساب تغير الانتروبي وهما:

أولا: اذا كانت c_p لاتعتمد على درجة الحرارة ففي هذه الحالة تكامل المعادلة (4-17) كما يلي:

$$\int_1^2 ds = \int_{T_1}^{T_2} \frac{C_p dT}{T} \quad \dots\dots\dots(4-18)$$

$$S_2 - S_1 = \Delta S = C_p (\ln T_2 - \ln T_1)$$

$$= C_p \ln \frac{T_2}{T_1} \quad (4-19)$$

أو يمكن كتابتها

$$\Delta S = 2.303 C_p \log \frac{T_2}{T_1} \quad \dots\dots\dots(4-20)$$

وهي نفس المعادلة (4-16) التي تم اشتقاقها في هذه الفقرة
ثانياً: إذا كانت C_p تعتمد على درجة الحرارة فيمكن استخدام المعادلة الوصفية
التالية:

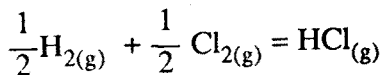
$$C_p = a + bT + cT^2$$

والتعويض عن C_p في المعادلة (4-18) والتبسيط تم اجراء التكامل على النحو
التالي:

$$\begin{aligned} \Delta S &= \int_{T_1}^{T_2} \frac{C_p}{T} dT = \int_{T_1}^{T_2} \frac{a + bT + cT^2}{T} dT \\ &= \int_{T_1}^{T_2} \frac{a}{T} dT + \int_{T_1}^{T_2} b dT + \int_{T_1}^{T_2} cT dT \\ &= a \ln \frac{T_2}{T_1} + b(T_2 - T_1) + \frac{c}{2}(T_2^2 - T_1^2) \end{aligned}$$

مثال 4

اعطيت السعات الحرارية تحت ضغط ثابت لمواد التفاعل التالي:



وكما يلي

$$H_{2(g)} C_p = 6.82 \text{ cal mol}^{-1} \text{ deg}^{-1}$$

$$Cl_{2(g)} C_p = 7.71 \text{ cal mol}^{-1} \text{ deg}^{-1}$$

$$HCl_{(g)} C_p = 6.81 \text{ cal mol}^{-1} \text{ deg}^{-1}$$

احسب ΔS للتفاعل عندما ترتفع درجة الحرارة من 200م° الى 500م°

الحل

لحساب ΔC_p للتفاعلات والنواتج نلجأ للمعادلة التالية:

$$\Delta C_p = \sum C_{p, \text{prod}} - \sum C_{p, \text{react}}$$

ونعوض فيها قيم السعات الحرارية بضغط ثابت والمعطاة في المعادلة:

$$\Delta C_p = 6.81 - \frac{1}{2} (6.82) - \frac{1}{2} (7.71) = -0.46 \text{ cal mol}^{-1} \text{ deg}^{-1}$$

وبتطبيق المعادلة التالية:

$$\Delta s = 2.303 \Delta C_p \log \frac{T_2}{T_1}$$

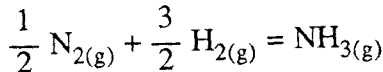
بعد تحويل درجات الحرارة المئوية الى المقياس المطلق والتعويض:

$$\Delta s = 2.303 (-0.46) \log \frac{773.15}{473.15}$$

$$\Delta s = -0.2259 \text{ cal deg}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$

مثال 5

جد تغير الانتروبي للتفاعل التالي ما بين درجة 298م° ودرجة 1000م°



مستفيدا من المعلومات التالية:

$$N_{2(g)} C_p = 6.76 + 0.606 \times 10^{-3} T + 1.3 \times 10^{-7} T^2 \text{ cal mol}^{-1} \text{ deg}^{-1}$$

$$H_{2(g)} C_p = 6.62 + 0.81 \times 10^{-3} T \text{ cal mol}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$

الحل

باستعمال العلاقة التالية

$$\Delta C_{p,\text{total}} = \sum C_{p,\text{prd}} - \sum C_{p,\text{rec}}$$

والتعويض في قيم C_p

$$\begin{aligned} \Delta C_{p,\text{total}} &= [6.186 + 7.887 \times 10^{-3} T - 7.28 \times 10^{-7} T^2] \\ &\quad - \left[\frac{1}{2} (6.76 + 0.606 \times 10^{-3} T + 1.3 \times 10^{-7} T^2) \right] \\ &\quad + \frac{3}{2} (6.62 + 0.81 \times 10^{-3} T) \end{aligned}$$

نحصل على

$$\Delta C_p = -7.12 + 6.364 \times 10^{-3} T - 7.93 \times 10^{-7} T^2$$

باستعمال المعادلة

$$\Delta S = \int_{T_1}^{T_2} \frac{C_p dT}{T}$$

والتعويض عن C_p كدالة لدرجة الحرارة كما وردت اعلاه والتبسيط

$$\Delta S = \int_{298}^{1000} -\frac{7.12}{T} dT + \int_{298}^{1000} 6.36 \times 10^{-3} dT - \int_{298}^{1000} 7.93 \times 10^{-7} T dT$$

ثم اجراء التكامل

$$\Delta s = (-7.12)(2.303 \log \frac{1000}{298}) + 6.364 \times 10^{-3}(1000 - 298) \\ - \frac{7.93 \times 10^{-3}}{2} [(1000)^2 - (298)^2] = -361.9 \text{ cal deg}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$

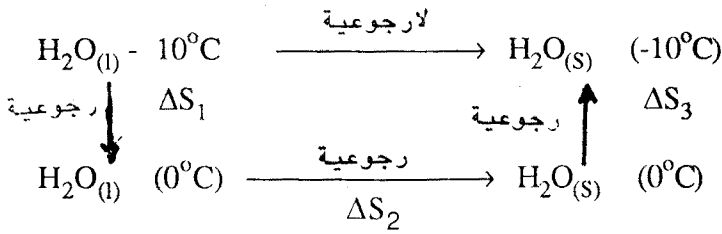
4-4 تغيرات الانتروبي للعمليات الارجوعية

Entropy changes for irreversible processes

تمثل هذه الفقرة توضيح عملي لتغيرات الانتروبي في عملية لارجوعية من سلسلة من خطوات رجوعية اذ ان من المعلوم لدينا ان S لا تعتمد على المسار الذي تسلكه عملية التغير ولذلك يجب ان نفتش عن طريق اخر يبدأ من نفس الحالة الابتدائية وينتهي عند الحالة النهائية المقصودة.

لنأخذ مثلاً تبريد سائل الى درجة حرارة اوطأ من درجة انجماده الطبيعية وليكن لدينا مول واحد من الماء مبرد بصورة فائقة في ثلاجة، وبعد يوم تحول هذه الكمية من الماء الى جليد في نفس درجة حرارة التبريد الفائق التي وصلت اليها والمطلوب حساب انتروبي مثل هذا التغير يفترض ان تكون هذه العملية لارجوعية اذ ان من المستحيل ان نذيب الجليد الذي هو في درجة -10م لتحوله الى سائل في -10م. ولحساب التغير في S لمثل هذه العملية نجزئها الى عدة خطوات رجوعية وهي كما يلي:

- 1 — تسخين الماء السائل -10م الى 0م.
- 2 — نجمد الماء السائل الذي في درجة 0م الى جليد في درجة الصفر المتوي.
- 3 — نحول الجليد في درجة الصفر المتوي الى جليد في درجة -10م ويمكن تلخيص العملية بالشكل التالي:



يمكن استعمال المعادلات التالية بالنسبة لكل خطوة رجوعية

$$\Delta \bar{S}_1 = \int_{263}^{273} \bar{C}_{\text{liq}} \frac{dT}{T}$$

$$\Delta \bar{S}_2 = \frac{q_{\text{rev}}}{T}$$

$$\Delta \bar{S}_3 = \int_{273}^{263} \bar{C}_{\text{ice}} \frac{dT}{T}$$

$$\Delta S_{\text{total}} = \Delta S_1 + \Delta S_2 + \Delta S_3$$

$$\bar{C}_{p(\text{water})} = 75.3 \text{ JK}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$

$$\bar{C}_{p(\text{ice})} = 36.9 \text{ JK}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$

$$\Delta H_f(273) = 5950 \text{ J mol}^{-1}$$

$$\Delta S_{\text{total}} = \int_{263}^{273} \bar{C}_{p(l)} \frac{dT}{T} + \frac{\Delta H_f}{T_f} + \int_{273}^{263} \bar{C}_{p(\text{ice})} \frac{dT}{T}$$

$$\Delta S_{\text{total}} = 75.3 \ln \frac{273}{263} + \frac{5950}{273} + 36.9 \ln \frac{263}{273}$$

تمثل هذه القيمة الانخفاض في انتروبي الماء المبرد الى تجليد في درجة 263° مط مما يدل على زيادة الانتظام لجزيئات الماء في هذه العملية. ولايجاد انتروبي المحيط نستطيع ان نفترض ان درجة حرارة المحيط تبقى ثابتة لاتتغير (263° مط) ونحسب انتالبي الانجماد (ΔH_{fus}) في درجة الحرارة 263° مط من معادلة كيرجهوف (Kirchhoff's equation) حيث الضغط لايزال ثابتا:

$$\frac{d \Delta H_f}{dT} = \Delta C_p = C_{p(l)} - C_{p(ice)} = 38 \text{ JK}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$

$$\begin{aligned} \Delta H_f(273 \text{ K}) - \Delta H_f(263 \text{ K}) &= 38.4 (273 - 263) \\ &= 384 \text{ J mol}^{-1} \end{aligned}$$

وبطرحها من انتالبي الانجماد في الصفر المتوي كإيلي:

$$\Delta H_f(263) = 5950 - 384 = 5566 \text{ J mol}^{-1}$$

ومنها يمكن حساب ΔS كإيلي:

$$\Delta S_f = \frac{5566}{263} = 21.2 \text{ JK}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$

وعليه يكون المجموع الجبري لتغيرات انتروبي المنظومة والمحيط:

$$21.2 - 20.4 = 0.8 \text{ JK}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$

ومن الجدير بالذكر ان المنظومة والمحيط يشكلان ما يطلق عليه بالكون، وعليه يلاحظ هنا ان انتروبي الكون (Universe) قد ازداد خلال الانجماد المارجوعي لثناء المبرد بصورة فائقة وهذا برهان على تعريف من تعاريف القانون الثاني للدينامية الحرارية الذي ينص على ان انتروبي الكون يزداد باستمرار نتيجة للعمليات الملائكة.

5-4 انتروبي مزج الغازات المثالية

Entropy of Mixing of Ideal Gas

إذا وضعنا غازين مثاليين كالأوكسجين والنتروجين في دورقين منفصلين A و B عند ضغط P ودرجة حرارة T تم فتحنا الصنبور بينهما اخذ الغاز يمتزجان حتى أصبح الطور الغازي متجانسا. وبما ان الغازين مثاليان فلا تجاذب بينهما ولا يحصل اى تغير في الطاقة الداخلية او الانتالبي عند المزج اذ ان التلقائية هي زيادة الانتروبي نتيجة امتزاجهما وهي ذات القوة التي تنتج عند تمدد غاز مثالي. ولنفرض ان عدد مولات الغاز A هي n_A وعدد مولات الغاز B هي n_B وبقي كل من الضغط ودرجة الحرارة ثابتين فعليه يكون تغير الانتروبي S لكل منهما هو نفس تغير الانتروبي الحاصل من تمدد الغاز في درجة حرارة ثابتة من ضغطه قبل المزج الى ضغطه الجزئي بعد المزج الذي يساوي الضغط الكلي افتراضا خاصا اى ان $P'_A = P'_B = P$ وعليه يمكن التعبير عن التغير في انتروبي كل منهما كمايلي:

$$\Delta S_A = n_A R \ln \frac{P}{P_A}$$

$$\Delta S_B = - n_B R \ln \frac{P}{P_B}$$

وفي حالة المزيج يكون ΔS_{mix} (انتروبي المزج)

$$\Delta S_{mix} = n_A R \ln \frac{P}{P_A} + n_B R \ln \frac{P}{P_B} \quad \dots\dots\dots(4-21)$$

وبالافادة من قانون دالتون للضغوط الجزئية التي تحدد العلاقة بين الضغط الكلي والضغوط الجزئية:

$$P_B = X_B P \quad , \quad P_A = X_A P$$

حيث ان X_B و X_A الكسران الموليان للغازين A و B على التوالي وتعويض هاتين العلاقتين في المعادلة (4-21) على:

$$\Delta S_{\text{mix}} = n_A R \ln \frac{1}{X_A} + n_B R \ln \frac{1}{X_B}$$

أو

$$\Delta S_{\text{mix}} = - n_A R \ln X_A - n_B R \ln X_B \quad \dots\dots\dots(4-22)$$

فاذا فرضنا ان $n_A \cdot n_B = 1$ فان تغير الإنتروبي يكون لكمية مولارية وتصيح المعادلة (22-4) بالشكل التالي:

$$\Delta S_{\text{mix}} = - R (X_A \ln X_A + X_B \ln X_B) \quad \dots\dots\dots(4-23)$$

ويكون انتروبي المزج موجبا لان $X_A < 1$, $X_B < 1$ وهذا دليل على تلقائية انتشار الغازين المثاليين فيما بينهما، يمكن استعمال المعادلة (4-23) لتطبيق على مزج ما مجموعة مول واحد من مكونات عددها i لتكوين مزيج مثالي

$$\Delta \bar{S}_{\text{mix}} = - R \sum_i X_i \ln X_i \quad \dots\dots\dots(4-24)$$

ويمكن استعمال الحجم بدلا من الضغوط للوصول الى نفس النتيجة المذكورة.

6-4 معايير التوازن الكيميائي

Criteria of Chemical equilibrium

لقد حاول بيرثيلوت Berthelot عام 1879 الوصول الى معيار دينمي حراري حيث وضع استنتاجه عن التفاعلات الباعثة للحرارة بانها تفاعلات تلقائية. الا ان هذا الاستنتاج اصبح خاطئا لان كثير من التفاعلات التلقائية تمتص الحرارة. على كل حال ان القانون الثاني يعرف العمليات التلقائية بالعمليات التي يؤدي حدوثها الى زيادة الانتروبي وهذا معيار مهم لمعرفة ماهية العمليات اذا كانت تلقائية او لا. وهناك تقييدات يمكن ان تفرض على المنظومة منها مثلا طاقتها الداخلية عندما تكون معزولة يجب ان تكون $dU = 0$ وبما ان $dU = dq - Pdv$ و $dq = 0$

للمنظومة المعزولة ايضاً يجب ان يكون $dv = 0$. نجد في هذه الحالة ان التقييدات الضرورية هنا على المنظومة المعزولة ان تبقى الطاقة الداخلية U والحجم v غير مقيدين، وحالما نرفع هذه التقييدات تحصل العمليات التلقائية كالنفاذات مثلا في منظومة معزولة وتكون عندئذ $\Delta S > 0$. وقد سبقت الاشارة الى ان العمليات التلقائية هي عمليات لارجوعية (المنظومة والمستودع)، فعليه يجب ان يكون Tds اكبر من dq لذلك:

$$dq - Tds < 0 \quad \dots\dots\dots(4-25)$$

يمكن الافادة من هذه اللامتساوية في ملاحظة تقييدات ثبات الانتروبي والحجم فعند التعويض عن dq بما يساويها في القانون الاول للدينامية الحرارية، حيث الشغل من نوع ضغط حجم:

$$dq = du + P dv \quad \dots\dots\dots(4-26)$$

نحصل على اللامتساوية:

$$(du + Pdv - Tds) < 0 \quad \dots\dots\dots(4-27)$$

وحسب التقييدات المشار اليها توا يحذف الحدان Tds و Pdv فتؤول اللامتساوية (27-4) الى:

$$(du)_{v,s} < 0 \quad \dots\dots\dots(4-28)$$

وهذا يعني انخفاض الطاقة الداخلة باتجاه النهاية الصغرى ويدل هذا على ان الحالة المستقرة هي التي تمتلك اوطأ طاقة ويمكن من اللامتساوية (27-4) الرجوع الى العمليات اللارجوعية كما بدأنا عند تثبيت كل من الحجم والطاقة الداخلية الى ان

$$ds > 0 \quad \dots\dots\dots(4-29)$$

اما المنظومة المغلقة، حيث تبقى المادة محصورة داخل جدرانها الصلدة، حيث تسمح

للطاقة الداخلية بالانتقال الى المحيط ذي درجة الحرارة الثابتة والتي ستحدث تغيراً في انتروبي الكون « المنظومة + المحيط » في عمليات لارجوعية وهذه الحالة تفرق تقييدات وثبات كل من الحجم ودرجة الحرارة فيكون فيها الشغل صفراً اي ان $Pdv=0$ وتقلص اللامتساوية (27-4) الى

$$(du - T ds)_v < 0 \quad \dots\dots\dots(4-30)$$

وهنا تجدر الاشارة الى لمحة جديدة وهي ان هيلمهولتز قد قدم دالة دينمية حرارية تعتمد على حالة المنظومة الابتدائية والنهائية عندما يكون كل من درجة الحرارة والحجم ثابتين وتعرف بطاقة هلمهولتز الحرة (Helmholtz free energy) ويرمز لها بالحرف A وتعرف بالصيغة الرياضية التالية $A = (U-TS)$ وبما انه من الممكن كتابة اللامتساوية (30-4) بالشكل $d(U-TS)_{T,v} < 0$ فعليه يمكن التعبير عن هذه اللامتساوية بادخال طاقة هيلمهولتز الحرة A وتصبح اللامتساوية (30-4) كما يلي:

$$(dA)_{T,v} < 0 \quad \dots\dots\dots(4-31)$$

وهذا يعني ان طاقة هيلمهولتز الحرة تنخفض في العمليات اللارجوعية التي تتم تحت درجة وحجم ثابتين. اما في حالة انتقال الحرارة $(dq)_p$ من المنظومة الى محيطها، حيث يكون كل من الضغط ودرجة الحرارة ثابتين فيمكن مساواة $(dq)_p$ بالمقدار dH وعليه يمكن كتابة اللامتساوية (27-4) بالشكل:

$$d(U+ Pv - TS)_{T,p} < 0 \quad \dots\dots\dots(4-32)$$

طالما ان $H=U+ PV$ وهنا يمكن ادخال دالة ديناميكية حرارية تعتمد على حالة المنظومة الابتدائية والنهائية وتحدث تغيراتها تحت ضغط ودرجة حرارة ثابتين وتعرف بطاقة كبس الحرة Gibbs free energy ويرمز لها بـ G وتعرف بالصيغة $G=U+ Pv-TS$ أو $G=H-TS$ من هنا يمكن التعبير عن اللامتساوية (32-4) بالشكل:

$$(dG)_{T,p} < 0 \quad \dots\dots\dots(4-33)$$

وتعني هذه اللامتساوية ان طاقة كبس الحرة للمنظومة تنخفض عند ثبات كل من درجة الحرارة والضغط. اما اذا تمت العمليات بشكل رجوعي، حيث $\Delta S = 0$ فان جميع اللامتساويات تستبدل علاماتها بعلامة المساواة لتعبر عن حالة التوازن الدينامي الحراري. ويعبر عن معيار التوازن الدينامي الحراري بالعلامة ($>$) التي تعني اكبر أو العلامة ($<$) التي تعني اصغر وكلاهما يعبر عن العمليات اللارجوعية وعلامة المساواة ($=$) التي تعبر عن العمليات الرجوعية.

ان معايير التوازن للعمليات الرجوعية والارجوعية مدرجة كمايلي:

$$(ds)_{u,v} \geq 0$$

$$(dU)_{v,s} \leq 0$$

$$(dA)_{T,v} \leq 0$$

$$(dG)_{T,p} \leq 0$$

7-4 طاقة كبس الحرة كمعيار للتوازن في درجة حرارة و ضغط ثابتين

Gibbs free energy at constant temperature and pressure is a criteria for equilibrium

سنناقش هنا اهمية الطاقة الحرة لكبس باعتبارها معيارا لتلقائية التفاعلات الكيميائية، ويمكن كتابة التعبير الرياضي لدالة كبس بالشكل التالي:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad \dots\dots\dots(4-34)$$

يمكن ان يحدث التغير الفيزيائي او التفاعل الكيميائي تلقائياً فقط عندما تكون طاقة كبس الحرة اقل قيمة في النهاية من قيمتها في البداية، وهذا يعني انه في التغيرات التلقائية فان الطاقة المستخدمة في التفاعل تتناقص لامكانية حصول الشغل دائما من تناقص هذه الطاقة كمبدأ وعليه تكون العمليات ممكنة الحدوث عند ثبات

كل من درجة الحرارة والضغط اذا كانت ΔG سالبة وغير ممكنة اذا كانت موجبة وتدعى العمليات الممكنة الحدوث تلقائياً بالعمليات الطبيعية وتكون $(\Delta G)_{T,P} < 0$ ، والعمليات غير ممكنة الحدوث تلقائياً غير الطبيعية وتكون $(\Delta G)_{T,P} > 0$. وأما في العمليات العكوسة او في حالة التوازن الكيماوي فتكون $(\Delta G)_{T,P} = 0$. يمثل المعيار الاخير تعميماً لمبدأ الشغل الافتراضي ليشمل كل اشكال الطاقة. وينص الشغل الافتراضي Virtual work لمنظومة ميكانيكية كي تكون في حالة توازن ان الشغل المنجز في أية ازاحة طفيفة يجب ان يكون صفراً. وتعتمد قيمة ΔG على قيم كل من ΔH و $T \Delta S$ و اشارتهما فتكون ΔG سالبة او العملية تلقائية او طبيعية في الاحوال التالية:

1 — عندما تكون ΔH سالبة و ΔS موجبة بغض النظر عن القيمة.

2 — عندما تكون ΔH موجبة و ΔS موجبة يجب ان تكون $\Delta H > T \Delta S$ قيمة.

3 — عندما تكون كل من ΔH و ΔS سالبتين بحيث ان $\Delta h < T \Delta S$ قيمة.

وتكون اشارة ΔG موجبة او العملية غير تلقائية او غير طبيعية في الظروف التالية.

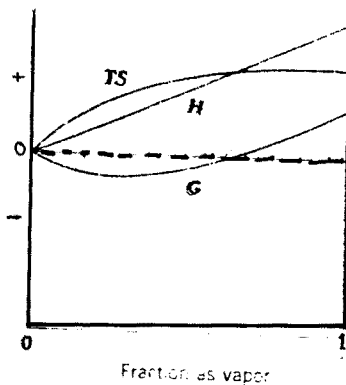
1 — عندما تكون اشارة كل من ΔH و ΔS موجبتين بحيث ان $\Delta H > T \Delta S$ قيمة.

2 — عندما تكون اشارة كل من ΔH و ΔS سالبتين بحيث ان $\Delta H < T \Delta S$ قيمة.

3 — عندما تكون اشارة ΔH سالبة و ΔS موجبة الا ان $\Delta H < T \Delta S$ قيمة.

يلاحظ من هذه الظروف بأن الشرط المشترك هو ان لدرجة الحرارة دور كبير في تحديد قيمة و اشارة ΔG فمن الممكن تحويل بعض التفاعلات غير التلقائية الى اخرى تلقائية وذلك بزيادة درجة الحرارة، وبهذا فاننا نزيد من مساهمة المعامل $T \Delta S$ فاذا كانت اشارة ΔH موجبة فان التفاعل سيصبح تلقائياً عند زيادة درجة

الحرارة، بحيث تصبح قيمة المعامل $T\Delta S$ اكبر من ΔH . ويمكن حساب درجة الحرارة التي ستجعل تفاعلاً ما تلقائياً إذا ما علمنا مسبقاً قيمة ΔS وقيمة ΔH لهذا التفاعل. لو اخذنا منظومة مكونة من مادة صلبة موضوعة في حيز مغلق فان ميل المنظومة للحصول على اوطأ انثالبي يقود الى تكثيف طور البخار الى سائل في حين ان ميل المنظومة للوصول الى اعلى انتروبي يؤدي الى تبخر المادة ويمكن توضيح هذه العلاقة بالرسم التالي:



شكل (1-4): علاقة الدوال الدينامية الحرارية لمنظومة بلورة - بخار بثبوت درجة الحرارة والضغط.

8-4 المعادلات الأساس للمنظومات المغلقة

Fundamental equations for closed systems

يطلق على المنظومة بأنها مغلقة عندما تكون تكويناتها ثابتة لا تتغير. فعندما تحصل فيها عمليات عكوسة وبغياب اى نوع من الشغل عدا الشغل نوع ضغط - حجم فانه يمكن استبدال dq بالمقدار Tds و dw بالمقدار $-PdV$ فتكون لدينا المعادلة:

$$dU = Tds - PdV \quad \dots\dots\dots(4-35)$$

حيث ادخل الانتروبي في الصيغة الرياضية للقانون الاول للدينامية الحرارية. تطلق المعادلة (35-4) على التغيرات الرجوعية، ومن المعلوم لدينا ان تفاضل مضبوط لايعتمد على المسار لذلك يكون dU الرجوعي مساو الى dU اللارجوعي اي ان $dU_{rev} = dU_{irrev}$ وعليه يمكن تطبيق المعادلة (35-4) على العمليات الرجوعية والارجوعية. ويطلق على هذه المعادلة بالمعادلة الاساس وهناك معادلات اساس اخرى تعبر عن علاقات كل من dH و dA و dG بالانتروبي وهي كما يلي:

$$dH = TdS + vdP \quad \dots\dots\dots(4-36)$$

$$dA = -sdT - PdV \quad \dots\dots\dots(4-37)$$

$$dG = -sdT + vdP \quad \dots\dots\dots(4-38)$$

ونترك للمطلبة محاولة اشتقاقها من المعادلة (35-4) وتعريف كل من H و A و G .

يلاحظ من المعادلات (38-35) تغير dU مع كل من dS و dV وتغير dH مع dS و dP وتغير dG مع dT و dP وعليه يمكننا ان نكتب كل منها بصيغة دوال كالآتي:

$U_{(s,v)}$ و $H_{(s,p)}$ و $A_{(T,v)}$ و $G_{(T,p)}$ ويمكن الان ان نكتبها بالشكل الرياضي التالي:

$$dU = \left(\frac{\partial u}{\partial s}\right)_v ds + \left(\frac{\partial u}{\partial v}\right)_s dv \quad \dots\dots\dots(4-39)$$

$$dH = \left(\frac{\partial H}{\partial s}\right)_p ds + \left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_s dp \quad \dots\dots\dots(4-40)$$

$$\partial A = \left(\frac{\partial A}{\partial T}\right)_v dT + \left(\frac{\partial A}{\partial v}\right)_T dv \quad \dots\dots\dots(4-40)$$

$$dG = \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p dT + \left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_T dp \quad \dots\dots\dots(4-42)$$

وتفيد هذه المعادلات في التعبير عن كل من درجة الحرارة المطلقة والضغط والحجم بدلالات مقادير دينمية حرارية وكذلك الانتروبي. فبالمقارنة ما بين المعادلات (35-38) والمعادلات (39-42) نحصل على المشتقات التالية:

$$\left(\frac{\partial u}{\partial s}\right)_v = T \quad \dots\dots\dots(4-43)$$

$$\left(\frac{\partial u}{\partial v}\right)_s = -P \quad \dots\dots\dots(4-44)$$

$$\left(\frac{\partial H}{\partial s}\right)_p = T \quad \dots\dots\dots(4-45)$$

$$\left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_s = V \quad \dots\dots\dots(4-46)$$

$$\left(\frac{\partial A}{\partial T}\right)_v = -S \quad \dots\dots\dots(4-47)$$

$$\left(\frac{\partial A}{\partial v}\right)_T = -P \quad \dots\dots\dots(4-48)$$

$$\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p = -S \quad \dots\dots\dots(4-49)$$

$$\left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_T = V \quad \dots\dots\dots(4-50)$$

يمكن استخدام المعادلات (43-50) للوصول الى علاقات متبادلة فيمساواة المعادلات (43, 44, 46, 47) بالمعادلات (45 و 48 و 49 و 50) نحصل على المتساويات التالية:

$$\left(\frac{\partial U}{\partial s}\right)_v = \left(\frac{\partial H}{\partial s}\right)_p \quad \dots\dots\dots(4-51)$$

$$\left(\frac{\partial U}{\partial v}\right)_s = \left(\frac{\partial A}{\partial v}\right)_T \quad \dots\dots\dots(4-52)$$

$$\left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_s = \left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_T \quad \dots\dots\dots(4-53)$$

$$\left(\frac{\partial A}{\partial T}\right)_v = \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p \quad \dots\dots\dots(4-54)$$

يمكن توضيح الافادة من العلاقات (43-50) بدراسة اعتماد طاقة كبس الحرة على كل من درجة الحرارة والضغط وذلك بالتركيز على المعادلتين (4-49) و (4-50) كما في الفقرتين التاليتين.

9-4 تأثير درجة الحرارة على طاقة كبس الحرة بثبات الضغط

Influence of temperature on Gibbs free energy at constant pressure

تعني المعادلتين (4-49) و (4-50) ان قيمة s تكون دائماً موجبة وان G ينبغي ان تتناقص قيمتها كلما ازدادت درجة الحرارة عندما يكون الضغط ثابتاً. ويكون التناقص كثيراً عندما يكون انتروبي الحالة كبيراً وكدليل على ذلك ان ΔG تساوي صفراً عند درجة غليان السائل لان تناقص G في البخار اكثر بكثير من تناقصها في الحالة السائلة في نفس درجة الغليان واذا زادت درجة الحرارة عند درجة الغليان تأخذ ΔG القيمة السالبة لان العملية ستكون تلقائية. ويمكن مساواة معامل درجة الحرارة لطاقة كبس الحرة ذلك باعتبار $G = H - TS$ ومن المعادلة (4-49).

$$\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right) = -S = \frac{G - H}{T} \quad \dots\dots\dots(4-55)$$

وهذه المعادلة صورة من معادلة كبس — هيلمهولتز ويمكن ان تكتب بطريقة اخرى وكاليلي .

باجراء التفاضل على (G/T) بالنسبة الى درجة الحرارة بثبوت الضغط :

$$\left[\frac{\partial(G/T)}{\partial T}\right]_p = -\frac{G}{T^2} + \frac{1}{T} \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p \quad \dots\dots\dots(4-56)$$

وبالتعويض عن $(\partial G/\partial T)_p$ بالحد $(G-H/T)$ من المعادلة (55-4)

نحصل على

$$\left[\frac{\partial(G/T)}{\partial T}\right]_p = -\frac{H}{T^2} \quad \dots\dots\dots(4-57)$$

وبما ان $[\partial(1/T)/\partial T] = -(1/T^2)$ وبقسمة المعادلة (57-4) عليه

نحصل على المعادلة :

$$\left[\frac{\partial(G/T)}{\partial(1/T)}\right]_p = \left[\frac{\partial(G/T)}{\partial T}\right]_p \left[\frac{\partial T}{\partial(1/T)}\right] = H \quad \dots\dots\dots(4-58)$$

ويمكن كتابة هذه المعادلة بدلالة ΔG , ΔH وذلك بكتابة المعادلة

(55-4) بالشكل :

$$\left[\frac{\partial \Delta G}{\partial T}\right]_p = -\Delta S = \frac{\Delta G - \Delta H}{T} \quad \dots\dots\dots(4-59)$$

وباجراء التفاضل على $(\Delta G / T)$ بالنسبة الى درجة الحرارة للحصول على:

$$\left[\frac{\partial(\Delta G/T)}{\partial \left(\frac{1}{T}\right)} \right]_p = \Delta H \quad \dots\dots\dots(4-60)$$

مثال

إذا كان انثالي تفاعل اجرى عند درجة الحرارة 298° مط تساوي -2000 كيلو جول / مول وفي نفس درجة الحرارة كانت $\Delta G_{298}^\circ = -3200$ كيلو جول / مول. جند قيمة ΔG° عند درجة حرارة 313° مط. وبين فيما اذا يصبح التفاعل تلقائيا في هذه الدرجة.

الحل

بما ان درجتى الحرارة متقاربا فيمكن كتابة المعادلة (4-60) بالصورة

التقريبية:

$$\left[\frac{\partial(\Delta G/T)}{\partial T} \right]_p = \frac{\Delta G(T_2)/T_2 - \Delta G(T_1)/T_1}{T_2 - T_1} = - \frac{\Delta H(T_1)}{T_1^2}$$

ومنها

$$\Delta G(T_2) = \frac{T_2}{T_1} \Delta G(T_1) - \frac{T_2(T_2 - T_1) \Delta H(T_1)}{T_1^2}$$

$$\Delta G(313) = \frac{313}{298} (-3200) - \frac{313 (313 - 298)(-3000)}{298^2}$$

$$\Delta G(313) = 1.05 (-3200 \text{ KJ mol}^{-1}) - 0.053 (-3000 \text{ KJ mol}^{-1})$$

$$\Delta G(313) = -3360 + 158.6 = -3201.4 \text{ KJ mol}^{-1}$$

ومن هنا يتبين بأن التفاعل تلقائي، حيث تكون ΔG اكثر سالبية.

10-4 تأثير الضغط على طاقة كبس الحرة

Influence of pressure on Gibbs free energy

تبين المعادلة (4-50) انه بزيادة الضغط تزداد طاقة كبس الحرة. حيث يكون الحجم موجبا دائماً. وان هذه العلاقة تعتمد على حالة مادة المنظومة اذا كانت صلبة أم سائلة أم غازية. ففي الحالتين الصلبة والسائلة يكون تأثير الضغط مهملاً. فباجراء التكامل على المعادلة (4-50) من الضغط الابتدائي P_i الى الضغط النهائي P_f فان الصيغة النهائية للمعادلة وبصيغة G تكون:

$$G(P_f) = G(P_i) + \int_{P_i}^{P_f} v(P) dP \quad \dots\dots\dots(4-61)$$

وحيث ان الحجم لايعتمد على الضغط او اعتماده ضعيف جداً في الحالتين الصلبة والسائلة فان V تكون خارج التكامل وتصبح المعادلة (4-61):

$$G(P_f) = G(P_i) + (P_f - P_i) \Delta v \quad \dots\dots\dots(4-62)$$

ويهمل الحد الثاني $(P_f - P_i) \Delta v$ من المعادلة الاخيرة وتصبح عندئذ:

$$G(P_f) = G(P_i)$$

وهذا يعني ان ΔG تكون مستقلة عن الضغط في الحالتين الصلبة والسائلة. وعلى كل حال اذا كانت الضغوط عالية جداً فان تأثيرها على طاقة كبس الحرة لايمكن تجاهله.

مثال

اذا كانت ΔG لانتقال ملح من هيكل بلورى معين الى اخر $J -900$ في درجة حرارة $25^\circ C$ وحدث تغير في الحجم مقداره 3.0 سم^3 فما مقدار الضغط

الذي يجعل من الملح في هيكله البلوري الاول، الشكل المستقر في نفس درجة الحرارة.

الحل

$$G_2 - G_1 = \Delta V(P_2 - P_1)$$

$$-900 - 0 = 3.0 \times 10^{-6} \text{ m}^3 (1.0133 \times 10^5 \text{ Nm}^{-2} - P_1)$$

$$\therefore P_1 = 3.001 \times 10^8 \text{ Nm}^{-2}$$

مثال

يتمدد مول واحد من غاز مثالي في 25°م رجوعيا وفي درجة حرارة ثابتة من 20 جو الى 1 جو تجاه ضغط يُخفض تدريجياً:

(أ) احسب الكميات الدينامية الحرارية ΔU و ΔH و ΔG و ΔA و ΔS

(ب) اذا تمدد مول واحد من الغاز الى وعاء مفرغ من الهواء في نفس الظروف احسب نفس الكميات المذكورة في الفرع (أ).

الحل

(أ) باستعمال معادلة الحالة العامة للغازات المثالية فان الحجم يزداد من 1.222 لتر الى 24.436. ولعملية ايزوثرموية رجوعية فان الشغل الاعظم يساوي:

$$\begin{aligned} W_{\max} &= -nRT \ln \frac{V_2}{V_1} \\ &= -(1.987) (298.15) (2.303) \log \frac{24.436}{1.222} \\ &= -1775 \text{ cal mol}^{-1} \end{aligned}$$

وحيث ان التغير في طاقة هيلمهولتز الحرة يساوي الشغل الاقصى فعليه
تكون قيمة ΔA نفس القيمة اعلاه أي ان

$$\Delta A = W_{\max} = -1775 \text{ cal mol}^{-1}$$

ولما كانت الطاقة الداخلية للغاز المثالي لاتتأثر بتغير الحجم فان

$$\Delta u = 0$$

وكذلك تغير الانتالبي

$$\Delta H = \Delta u + \Delta(Pv) = 0 + 0 = 0$$

ان $(PV) = 0$ لان حاصل ضرب PV يبقى ثابتا لغاز

مثالي في درجة حرارة ثابتة، اما التغير في طاقة كبس الحرة G
فيكون:

$$\Delta G = n RT \ln \frac{P_2}{P_1}$$

وبتعويض القيم المعلومة:

$$\Delta G = (1.987) (298.15)(2.303) \log \frac{1}{20}$$

تصبح قيمة G

$$\Delta G = -1775 \text{ cal mol}^{-1}$$

التي هي نفس قيمة الشغل الاقصى الرجوعي. اما كمية الحرارة
فتحسب كالتالي:

$$q = \Delta u - W = -(-1775) = 1775 \text{ cal mol}^{-1}$$

اما قيمة ΔS فتحسب وفق الصيغة التالية:

$$\Delta S = \frac{q_{\text{rev}}}{T} = \frac{1775.06}{298.15} = 5.954 \text{ cal mol}^{-1}$$

(ب) ان هذه لعملية في درجة حرارة ثابتة وليست رجوعية وهذا يعنى ان الشغل يساوي صفرا لان المنظومة مغلقة. اما التغير في الطاقة الداخلية فانه يساوي صفرا، لذلك فان q هي الاخرى تساوي صفرا أى ان:

$$q = \Delta u - W = 0 + 0 = 0$$

أما قيم $\Delta \bar{S} \cdot \Delta \bar{A} \cdot \Delta \bar{G} \cdot \Delta \bar{H}$ فهي نفسها كما في المثال (أ) لان الحالة الاولى والحالة النهائية هي نفسها في الفرعين.

11-4 اعتماد الانتروبي على متغيرات المجموعة وعلاقات ماكسويل

Maxwell Relationship

الانتروبي هو دالة حالة المنظومة، لذلك فان قيمته ستعتمد على حد كبير على المتغيرات الثلاثة وهي درجة الحرارة والحجم والضغط. بصورة عامة نختار درجة الحرارة لتكون المتغير المستقل وستناول هنا بعض العلاقات التي ستوضح هذه الحقيقة. كما بينا سابقا اذا كانت الدالة U تعتمد على المتغيرين x و y فان من الممكن كتابة هذه الدالة بالشكل التالي:

$$U = f(x, y)$$

ولتفاضل مضبوط dU يمكن كتابة المعادلة التالية:

$$dU = \left(\frac{\partial u}{\partial x} \right)_y dx + \left(\frac{\partial u}{\partial y} \right)_x dy \quad \dots\dots\dots(4-64)$$

وباستخدام العلاقة التالية:

$$\left[\frac{\partial}{\partial y} \left(\frac{\partial u}{\partial x} \right)_y \right] = \left[\frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{\partial u}{\partial y} \right)_x \right]_y \quad \dots\dots\dots(4-65)$$

يمكن الوصول الى مايسمى بعلاقات ماكسويل ولو طبقنا المعادلات (64-4) و (65-4) على المعادلات الاساس (35-38) واستخدمنا العلاقة (64-4) لتوصلنا الى المعادلات (39-42) ولو طبقنا العلاقة (65-4) على المعادلات (39-42) لتوصلنا الى معادلات ماكسويل. وستتناول هنا اشتقاق بعض علاقات ماكسويل باستخدام المعادلة (4-35).

$$dU = Tds - P dv \quad \dots\dots\dots(4-35)$$

وبتطبيق العلاقة (64-4) على هذه المعادلة نحصل على العلاقات:

$$\left(\frac{\partial U}{\partial s}\right)_T = T \quad \dots\dots\dots(4-43)$$

و

$$\left(\frac{\partial U}{\partial v}\right)_P = -P \quad \dots\dots\dots(4-44)$$

وبتطبيق المعادلة (65-4) على المعادلتين (43-4) و (44-4) نحصل على:

$$\left[\frac{\partial}{\partial v} \left(\frac{\partial U}{\partial s}\right)_T\right]_n = \left[\frac{\partial}{\partial s} \left(\frac{\partial U}{\partial v}\right)_P\right]_T \quad \dots\dots\dots(4-66)$$

وبتعويض المعادلتين (43-4) و (44-4) في المعادلة (65-4) واجراء التفاضل

نحصل على:

$$\left(\frac{\partial T}{\partial v}\right)_P = - \left(\frac{\partial P}{\partial s}\right)_v \quad \dots\dots\dots(4-67)$$

وهذه العلاقة الاولى لماكسويل، وباستخدام المعادلة (4-36)

$$dH = Tds + vdp$$

وبتطبيق العلاقة (64-4) على هذه المعادلة وبالمقارنة ينتج:

$$\left(\frac{\partial H}{\partial s}\right)_T = T \quad \dots\dots\dots(4-45)$$

$$\left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_v = V \quad \dots\dots\dots(4-46)$$

وباستخدام العلاقة (65-4) نحصل على:

$$\left[\frac{\partial}{\partial P} \left(\frac{\partial H}{\partial S} \right)_T \right]_V = \left[\frac{\partial}{\partial S} \left(\frac{\partial H}{\partial P} \right)_V \right]_T \quad (4-68)$$

وبتعويض معادلتين (45-4) و (46-4) في معادلة (68-4) نحصل على العلاقة الثانية لماكسويل:

$$\left(\frac{\partial T}{\partial P} \right)_V = \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T \quad (4-69)$$

وباستخدام المعادلة الأساس (37-4)

.....(37-4)

والمعادلة (64-4) على الدالة (A) نحصل على المعادلتين (47-4) أو

(48-4)

$$\left(\frac{\partial A}{\partial T} \right)_V = -S \quad \text{.....(4-47)}$$

$$\left(\frac{\partial A}{\partial V} \right)_T = -P \quad \text{.....(4-48)}$$

وباستخدام العلاقة (65-4) على الدالة (A) نحصل على

$$\left[\frac{\partial}{\partial V} \left(\frac{\partial A}{\partial T} \right)_S \right]_P = \left[\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\partial A}{\partial V} \right)_P \right]_S \quad \text{.....(4-70)}$$

وبتعويض المعادلتين 47-4 و 48-4 في 70-4 واجراء التفاضل نحصل على علاقة ماكسويل:

$$-\left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_P = -\left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_P \quad \text{.....(4-71)}$$

واخيراً وباستخدام المعادلة (38-4):

$$dG = -S dT + V dP \quad (4-38)$$

وباستخدام المعادلة (64-4) على الدالة G وبالمقارنة نحصل على معادلتين (49-4) و (50-4)

$$\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_s = -S \quad \dots\dots\dots(4-49)$$

$$\left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_v = V \quad \dots\dots\dots(4-50)$$

وباستخدام المعادلة (65-4) على الدالة G نحصل على

$$\left[\frac{\partial}{\partial P} \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_s\right]_v = \left[\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_v\right]_s \quad \dots\dots\dots(4-72)$$

وبتعويض المعادلتين (49-4) و (50-4) في (72-4) نحصل على علاقة

اخرى لماكسويل:

$$-\left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_v = \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_s \quad \dots\dots\dots(4-73)$$

12-4 المعادلة الدينامية الحرارية للحالة

Thermodynamic equation of state

سنحاول الآن استعمال احدى علاقات ماكسويل وهي المعادلة (71-4) للوصول الى معادلة الحالة.

يمكن كتابة المعادلة الاساس (36-4) بالشكل التالي

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = T \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = -P \quad \dots\dots\dots(4-74)$$

وبادخال المعادلة 71-4 في المعادلة (74-4) نحصل على

$$\left(\frac{\partial U}{\partial v}\right)_T = T \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_v - P \quad \dots\dots\dots(4-75)$$

تدعى معادلة (4-75) المعادلة الدينامية الحرارية للحالة. وهذه المعادلة يمكن تطبيقها لأي منظومة مغلقة للوصول الى خواصها الدينامية الحرارية. لذلك ولغاز مثالي فان

$$P = \frac{nRT}{v}$$

وفي ظروف الحجم الثابت يمكن اجراء التفاضل لمعادلة الحالة العامة للغاز

المثالي كمايلي:

$$\partial P = \frac{nR}{v} \partial T \quad \dots\dots\dots(4-76)$$

أي ان

$$\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_v = \frac{nR}{v} \quad \dots\dots\dots(4-77)$$

وبتعويض معادلة (4-77) في معادلة (4-75) ينتج:

$$\left(\frac{\partial U}{\partial v}\right)_T = 0 \quad \dots\dots\dots(4-78)$$

تبين هذه المعادلة ان الطاقة الداخلية لغاز مثالي لا تعتمد على التغير في الحجم ونظيرتها $(U/P)_T$ لا تعتمد على الضغط في درجة الحرارة الثابتة.

4-13 المعادلة الاساس للمنظومات المفتوحة

Fundamental equation for open systems

لقد اكتسبت المنظومة المفتوحة هذه التسمية ذلك لانه عندما تضاف الى أية منظومة مغلقة مادة معينة او تسحب منها أو يحصل فيها تفاعلات كيميائية فتغير خواصها الديناميكية الحرارية. وهناك نوعان من المنظومات المفتوحة وهما المتجانسة وغير المتجانسة وسنذكر اعتمادنا على المنظومات المتجانسة التي تتكون من طور واحد كالقشر الساخن مثلاً. فإذا كانت مثل هذه المنظومة تتكون من عدد K من المكونات

او المواد المختلفة فان طاقتها الداخلية ستكون دالة للانتروبي S . والحجم V والمكونات n_1, n_2, \dots, n_k من المواد . وهنا يحق لنا اجراء التفاضل الجزئي للطاقة الداخلية على التالي :

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_{v, n_i} dS + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_{s, n_i} dv + \left(\frac{\partial U}{\partial n_1}\right)_{v, s, n_2, \dots, n_i} dn_1 + \left(\frac{\partial U}{\partial n_j}\right)_{v, s, n_i} dn_j \dots\dots\dots(4-79)$$

حيث ان $j = i$

وتم عملية تغيير الطاقة الداخلية بثبوت درجة الحرارة والضغط معا . ولدى المقارنة مع المعادلة الاساس للمنظومة المغلقة (معادلة 35-38) مع اضافة الحدود الجديدة التي تتعلق بعدد المولات n_i نحصل على المعادلة .

$$dU = TdS - Pvd + \mu_1 dn_1 + \mu_2 dn_2 + \dots + \mu_i dn_i \dots\dots\dots(4-80)$$

حيث يرمز للمقدار $(\partial u / \partial n_i)_{v, s, n_j}$ بالحرف الذي يطلق عليه بالجهد الكيماوي Chemical potential أي ان :

$$\mu_i = \left(\frac{\partial u}{\partial n_i}\right)_{v, s, n_j} \dots\dots\dots(4-81)$$

وبنفس الاسلوب يمكن الحصول على المعادلات التالية بالنسبة لتغيرات الانتالبي dH وطاقة هيلمهولتز الحرة dA وطاقة كبس الحرة dG .

$$dU = TdS - Pdv + \sum_{i=1}^K \mu_i dn_i \dots\dots\dots(4-82)$$

$$dH = TdS + vdp + \sum_{i=1}^K \mu_i dn_i \dots\dots\dots(4-83)$$

$$dA = -SdT - PdU + \sum_{i=1}^K \mu_i dn_i \quad \dots\dots\dots(4-48)$$

$$dG = -SdT + Vdp + \sum_{i=1}^K \mu_i dn_i \quad \dots\dots\dots(4-85)$$

وتحمل i نفس القيمة سواء كانت مشتقة من U أو H أو A أو G كما مبين ذلك في المعادلة:

$$\begin{aligned} \mu_i &= \left(\frac{\partial U}{\partial n_i}\right)_{s,v,n_j} = \left(\frac{\partial H}{\partial n_i}\right)_{s,p,n_j} = \left(\frac{\partial A}{\partial n_i}\right)_{T,v,n_j} \\ &= \left(\frac{\partial G}{\partial n_i}\right)_{T,p,n_j} \end{aligned} \quad \dots\dots\dots(4-86)$$

يمكن اعتبار الجهد الكيميائي القوة الدافعة للمنظومات الكيميائية نحو ظروف التوازن.

يمكن كتابة المعادلات الاساس للمنظومة المفتوحة (82-85) بالشكل التكاملي عند فرض تقييدات ثبات كل من الضغط ودرجة الحرارة، وبمعنى آخر ان $O = dT$ و $O = dP$ وعليه تصبح هذه المعادلات كالآتي:

$$U = TS - PV + \sum_{i=1}^K \mu_i n_i \quad \dots\dots\dots(4-87)$$

$$H = TS + \sum_{i=1}^K \mu_i n_i \quad \dots\dots\dots(4-88)$$

$$A = -PV + \sum_{i=1}^K \mu_i n_i \quad \dots\dots\dots(4-89)$$

$$G = \sum_{i=1}^K \mu_i n_i \quad \dots\dots\dots(4-90)$$

حيث يكون ثابت التكامل في كل الاحوال صفرا.

ان للمعادلة (4-90) أهمية بالغة في التطبيق على المحاليل. وحيث ان طاقة كبس الحرة هي خاصية شاملة فانها تزداد بنسبة كمية المادة الموجودة في المنظومة. وعند اجراء التفاضل لهذه المعادلة تصبح كمايلي:

$$dG = \sum_{i=1}^K \mu_i dn_i + \sum_{i=1}^K n_i d\mu_i \quad \dots\dots\dots(4-91)$$

وبطرح هذه المعادلة من المعادلة (4-85) ينتج

$$\sum_{i=1}^K n_i d\mu_i = -sdT + vdp \quad \dots\dots\dots(4-92)$$

ويمكن ان توضع المعادلة (4-92) بالشكل التالي

$$\sum n_i d\mu_i = 0 \quad (T, P = \text{ثابت}) \quad \dots\dots\dots(4-93)$$

وهذه هي معادلة كبس — دوهم التي تربط التغيرات في الجهد الكيماوي لمكونات المنظومة مع بعضها البعض عند ثبات كل من الضغط ودرجة الحرارة، فلو اخذنا منظومة ثنائية التكوين يكون مجموع مولاتها الكلي واحد واجريت عليها تغيرات في التركيز بزيادة تركيز احدها على حساب الاخرى فسوف يعبر عنها وفق المعادلة (4-93) بدلالة الكسور المولية كمايلي:

$$X_1 d\mu_1 + X_2 d\mu_2 = 0$$

أو

$$X_1 d\mu_1 + (1 - X_1) d\mu_2 = 0 \quad \dots\dots\dots(4-94)$$

حيث ان X_1 الكسر المولي للمكونة 1 و $(1-X_1)$ الكسر المولي للمكونة 2. يلاحظ من هذه المعادلة ان التغير في الجهد الكيماوي للمكونة 2 لن يكون مستقلا عن التغير في الجهد الكيماوي للمكونة 1.

14-4 الجهد الكيميائي Chemical Potential

لقد جاءت تسمية الجهد الكيميائي في المنظومات الميكانيكية من توقع التغيرات التلقائية التي تتم على أساس فرق الجهد الذي بسببه تنزلق الدقائق من اماكنها بصورة طبيعية. وهذا يعني ان هناك قوة دافعة تحرك هذه الدقائق باتجاه الجهد الاقل. وهذا يدفع بطاقة كبس الخرة نحو النهاية الصغرى. ولهذا السبب نطلق على دالة كبس المولارية بالجهد الكيميائي. فكما مر بنا في الفقرات السابقة فان الجهد الكيميائي يعتمد على الضغط ودرجة الحرارة وتكوينات المنظومة أى ان:

$$\mu(P, T, n_1, n_2, \dots) = \left(\frac{\partial G}{\partial n_1} \right)_{P, T, n_2}$$

من هنا يتعين علينا ان نلم بتعلومات عن تغير الجهد الكيميائي مع الضغط ودرجة الحرارة والتكوين لما له من اهمية بالغة. فمن تطبيق علاقات ماكسويل نحصل على:

$$-\left(\frac{\partial S}{\partial n_i} \right)_{P, T, n_j} = \left(\frac{\partial \mu_i}{\partial T} \right)_{P, n_i, n} \quad \dots \dots \dots (4-95)$$

$$\left(\frac{\partial V}{\partial n_i} \right)_{P, T, n_j} = \left(\frac{\partial \mu_i}{\partial P} \right)_{T, n_i, n} \quad \dots \dots \dots (4-96)$$

يطلق على الكميات في يسار المعادلتين (4-95) و (4-96) بالكميات المولارية الجزئية ويرمز لها بالرمز S_i و V_i أى ان:

$$-S_i = \left(\frac{\partial \mu_i}{\partial T} \right)_{P, n_i, n} \quad \dots \dots \dots (4-99)$$

$$V_i = \left(\frac{\partial \mu_i}{\partial P} \right)_{T, n_i, n} \quad \dots \dots \dots (4-100)$$

يلاحظ تغير الجهد الكيماوي التفاضلي مع سالب الانتروبي المولارى الجزئى عندما تتغير درجة الحرارة ومع الحجم المولارى الجزئى عندما يتغير الضغط.

15-4 الكميات المولارية الجزئية — الحجم المولارى الجزئى

Partial molar quantities-Partial molar volume

يمكن ان توصف التوازنات داخل المحاليل بصيغ الدوال الدينامية الحرارية للحالة ويمكن ان نبين كيف تعتمد دوال مثل U و S و H و G على تراكيب المحاليل ويمكن ان نذكر بأن الحجم المولارى الجزئى يعتمد على تركيب المحلول. ويمكن تعريف الحجم المولارى الجزئى لمكونه بأن التغير في الحجم عندما يذاب موال واحد من المكونة وفي درجة حرارة ثابتة وضغط ثابت في حجم كبير من المحلول الذي له تركيب محدد.

ان حجم المحلول الثنائى المثالى يساوي مجموع مكوناته لان المحلول ذو المكونة 1 لايتنافر ولايتجاذب مع المحلول ذو المكونة 2 لذلك اذا اضعنا 50 سم³ من السائل 1 الى 50 سم³ من السائل 2 لتكون محلول ثنائى مثالى حجمه 100 سم³ فعلى سبيل المثال لو اضعنا 100 سم³ من حامض الكبريتيك الى 100 سم³ من الماء لكان المحلول النهائى 182 سم³ وبسبب التغير في الحجم هو تأثر كل من الماء والحامض ببعضهما. ان الحجم المولارى الجزئى V_A للمكونة A في المحلول يمثل الزيادة في حجم المحلول لكل مول من A عند درجة حرارة وضغط محددين، وكذلك عند تركيب محدد للمحلول. ولان V_A يمثل التغير في الحجم عند ضغط ودرجة حرارة ثابتين وعدد مولات من المكونة B يساوي n_B لذلك فان من الممكن تعريفه بالشكل التالى:

$$V_A = \left(\frac{\partial v}{\partial n_A} \right)_{T,P,n_B} \dots\dots\dots(4-101)$$

ان الحجم الجزئى المولارية مفيدة عندما نعرف قيمها فان بالامكان أن نحسب الحجم المولارى الجزئى لمكونات المحلول.

لمحلول ثنائي مكون من عدد مولات من A يساوي n_A وعدد مولات من B مساوياً n_B وإذا اضيف dn_A من A و dn_B من B الى المحلول فان الزيادة في الحجم تعطى بالمعادلة التالية:

$$dV = \left(\frac{\partial v}{\partial n_A}\right)_{T,P,n_B} dn_A + \left(\frac{\partial v}{\partial n_B}\right)_{T,P,n_A} dn_B \quad \dots\dots\dots(4-102)$$

ومن المعادلة (4-101)

$$dV = V_A dn_A + V_B dn_B \quad \dots\dots\dots(4-103)$$

يمكن اجراء تكامل للمعادلة (4-103) وهذا يعني زيادة حجم المحلول دون تغير تركيبه اى ان V_A و V_B تبقى ثابتة وتكون نتيجة ذلك:

$$V = n_A V_A + n_B V_B \quad \dots\dots\dots(4-104)$$

ان المعادلة (4-104) تعني ان حجم المحلول يساوي عدد مولات A مضروبة في الحجم المولارى الجزئي لـ A زائدا عدد مولات B مضروبة في الحجم المولارى للمكونة B. بتفاضل المعادلة (4-104) والتي فيها يتغير كل من عدد المولات والحجم الجزئيين للمكونات نحصل على:

$$dV = n_A dV_A + V_A dn_A + n_B dV_B + V_B dn_B \quad \dots\dots\dots(4-105)$$

من المعادلتين (4-103) و (4-105) نحصل على

$$n_A dV_A + n_B dV_B = 0 \quad \dots\dots\dots(4-106)$$

وهذا مثال آخر لمعادلة كيبس - دوهم. ويمكن كتابة هذه المعادلة بشكل اخر وهو:

$$dV_A = -\frac{n_B}{n_A} dV_B = \frac{X_B}{X_B - 1} dV_B \quad \dots\dots\dots(4-107)$$

ان المعادلة (4-107) تسمح لنا بحساب الحجم المولارى الجزئي V_A الثنائي

إذا عرفنا الحجم المولاري الجزئي للمكونة الثانية لدالة التكوين أو للكسر المولي للمكونة B أي $V_B(X_B)$ لذلك من المعادلة (4-107) نحصل على:

$$V_A(X_B) = \int_0^{X_B} \frac{X_B'}{X_B' - 1} \frac{dV_B}{dX_B'} dX_B' \quad \dots\dots\dots(4-108)$$

القانون الثالث للدينامية الحرارية Third Law of Thermodynamic

يتعامل هذا القانون مع انتروبي البلورات عند درجة الصفر المطلق ويبين بأن انتروبي البلورات الكاملة يساوي صفراً عند الصفر المطلق. لقد وضع العالمان لويس وارنرندل عام 1923 نص القانون الثالث للدينامية الحرارية وهو « إذا كان الانتروبي لكل عنصر في حالة بلورية معينة صفراً في الصفر المطلق لدرجة الحرارة، فإن لكل مادة انتروبي موجب محدد، ولكن في الصفر المطلق الحرارة، قد يصبح الانتروبي صفراً، ويصبح كذلك في حالة المواد البلورية الكاملة ». ان النظرة الاحصائية للانتروبي تقود الى الاستنتاج الذي هو $O = S_0$ للبلورة الكاملة ففي البلورة الكاملة وفي درجة الصفر المطلق فان كل جزء من البلورة « ذرة، ايون أو جزيئة » سيكون في أوطاً مستوياته الاهتزازية الطاقية ولن تكون له أية طاقة انتقالية أو دورانية وبذلك فان كل جزء من البلورة سيشغل مكاناً محددًا من الشبكة البلورية الكاملة الانتظامية. في بعض الاحيان فان الجزئيات في البلورة لها عدة ترتيبات حتى عند درجة الصفر المطلق وفي هذه الحالة فان S_0 لن تساوي صفراً. فعلى سبيل المثال ولجزيئة N_2O فان هذه الجزيئة داخل البلورة، يمكن ان تأخذ الترتيبين التاليين (ONN NNO) أو (NNO NNO) وفي هذه الحالة فاننا لو اخذنا مول واحد من N_2O لوجدنا بأن نصف مول سيأخذ الترتيب الاول. والنصف الثاني سيكون له الترتيب الثاني والذي يختلف عن الاول ولو طبقنا المعادلة الخاصة بحساب انتروبي المزيج لحصلنا

$$\Delta S_{mix} = -R \left(\frac{1}{2} \ln \frac{1}{2} + \frac{1}{2} \ln \frac{1}{2} \right) = 5.77 \text{ JK}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$

يثبت القانون الثالث للدينامية الحرارية الحقائق التالية:

- 1 — ان جميع المواد بحالتها البلورية النقية أو الكاملة وفي درجة حرارة الصفر المطلق تساوي صفرا.
- 2 — ان الانتروبي S_0 يساوي صفرا لاي تغير كيميائى أو فيزيائى في درجة الصفر المطلق يتضمن بلورة كاملة.

ان أهمية القانون الثالث تنبع من حقيقة امكانية حساب انتروبي البلورات النقية عند درجة الصفر المطلق باستعمال القيم الحرارية فقط وباستخدام المعادلة التالية التي تم اشتقاقها سابقا:

$$\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p = \frac{C_p}{T}$$

وبتكامل هذه المعادلة آخذين بنظر الاعتبار الظروف التي يحددها لنا القانون الثالث

$$\int_{S=0}^{S=S} ds = \int_{T=0}^{T=T} C_p dT / dT$$

$$S_T = \int_0^T \frac{C_p dT}{T}$$

أو

$$S_T = \int_0^T c_p d \ln T \quad \dots\dots\dots(4-109)$$

ان S_T هي الانتروبي المطلق في درجة الصفر المطلق وهي كمية موجبة دائما، وكل ماتحتاجه للوصول الى هذا الانتروبي هي معرفة السعة الحرارية للمواد الصلبة مقاسة من درجة الصفر المطلق نسبة الى الدرجة التي نرغب بها.

يمكن استعمال المعادلة (4-109) للوصول الى قيمة ΔS وذلك برسم C_p مقابل $\ln T$ أو C_p/T مقابل T وحساب المساحة تحت المخطط من $T=0$ الى درجة حرارة T ، كذلك يمكن الحصول على قيم الانتروبي المطلقة للمواد التي هي في الحالة الغازية او السائلة في درجة حرارة الغرفة، لأن الانتروبي المقاس هو عبارة عن مجموع انتروبيات الحالات المختلفة. فعلى سبيل المثال اذا كانت هنالك مادة في الطور الغازي في درجة حرارة 25° وضغط 1 جو فان الانتروبي عبارة عن مجموع العمليات الحسابية للخطوات التالية:

- 1 — تسخين البلورات من درجة الصفر المطلق الى درجة الانصهار T_f .
- 2 — انتروبي الانصهار $\Delta H_f/T_f$.
- 3 — انتروبي تسخين السائل من T_f الى T_b . درجة الغليان.
- 4 — انتروبي التبخير $\Delta H_v/T_v$.
- 5 — انتروبي تسخين الغاز من T_b الى درجة 298.15° ويمكن تمثيل هذه التغيرات بالمخطط التالي:

$$\begin{array}{ccc} \Delta S_1 = \int_0^{T_f} C_{p,sd} \ln T & \Delta S_f = \frac{\Delta H_f}{T_f} \\ \text{Solid } T=0 & \longrightarrow & \text{Solid } T=T_f \longrightarrow \text{Liquid} \end{array}$$

$$\Delta S_2 = \int_{T_f}^{T_b} C_{p,L} d \ln T$$

$$\Delta S_3 = \int_T^{298} C_{p,g} d \ln T \quad \Delta S_v = \frac{\Delta H_v}{T_b}$$

$$\begin{array}{ccc} \text{Gas } T=298.15 \text{ K} & \longleftarrow & \text{Gas } T=T_b \longleftarrow \text{Liquid } T=T_b \end{array}$$

ويمكن كتابة المعادلة العامة لمجموع هذه التغيرات كما يلي:

$$\begin{aligned}\Delta S_{\text{total}} &= \Delta S_1 + \Delta S_f + \Delta S_2 + \Delta S_v + \Delta S_3 \\ &= \int_0^T C_{p_s} d \ln T + \frac{\Delta H_f}{T_f} + \int_{T_f}^{T_b} C_p d \ln T + \\ &\quad \frac{\Delta H_v}{T_b} + \int_{T_b}^T C_{p_g} d \ln T\end{aligned}$$

هنالك مسعر خاص لقياس السعات الحرارية في الدرجات المنخفضة ونستعمل طرق خاصة لذلك.

ان تبخر سائل الهيليوم « درجة الغليان «4.2» مط بالضغط السريع يولد درجات حرارة في حدود 0.3 مط واذا رغبتنا في الوصول الى درجات حرارة اوطأ بواسطة ازالة المغنطة بعملية كظيم. اذ يبرد ملح بارا مغناطيسي « كيرتات الكادولينيوم مثلا » باستعمال سائل الهيليوم وبوجود مجال مغناطيسي قوى، ويعزل الملح حراريا من محيطه وأزالة المجال المغناطيسي تدريجياً فيعاني الملح عملية رجوعية **كظيم** يصحح بها البرم الذرى غير منتظم. ولما كانت الطاقة تأتي من التركيب البلوري **فان الملح يبرد**. ويمكن الوصول الى درجات حرارة تعادل 0.001 مط. ويمكن **للوصول الى درجات حرارة تساوي جزء من مليون درجة كلفن** باستعمال تقنية ازالة **المسعر** عملية كظيم للبرم النوى والجداول 1 و 2 تعطي انتروبيات القانون الثالث \bar{S} في درجة 25 لعدد من العناصر والمركبات والايونات.

جدول (1): الانتروبي لثاني اوكسيد الكبريت

Temperature, K	Method of Calculation	$\Delta S,$ cal K ⁻¹ mol ⁻¹
0-15	Debye function ($C_p = \text{constant } T$)	0.30
15-197.64	Graphical, solid	20.12
179.64	Fusion, 1769.1/179.64	8.95
197.64-263.08	Graphical, liquid	5.96
263.08	Vaporization, 5960/263.08	22.06
263.08-298.1	From G_p of gas	1.25
		--
		$S^{\circ}_{298.1} = 59.64$

مثال (8)

باستعمال الجدول (2) احسب ΔS°_{298} للتفاعل التالي:



جدول (2): انتروبيات القانون الثالث في 25°

S° in Cal K⁻¹mol⁻¹

Elements and Inorganic Compounds					
O ₂ (g)	49.003	NO(g)	50.339	AgCl(s)	22.97
O ₃ (g)	56.8	NO ₂ (g)	57.47	Fe(s)	6.49
H ₂ (g)	31.211	NH ₃ (g)	46.01	Fe ₂ O ₃ (s)	21.5
H ₂ O(g)	45.106	HNO ₃ (l)	37.19	Fe ₃ O ₄ (s)	35.0
H ₂ O(l)	16.716	P(g)	38.98	Al(s)	6.769
He(g)	30.126	P(s,white)	10.6	Al ₂ O ₃ (s)	12.186
Cl ₂ (g)	53.286	PCl ₃ (g)	74.49	UF ₆ (g)	90.76
HCl(g)	44.617	PCl ₅ (g)	84.3	UF ₆ (s)	54.45
Br ₂ (g)	58.639	C(s,diamond)	0.5829	Ca(s)	9.95
Br ₂ (l)	36.4	C(s,graphite)	1.3609	CaO(s)	9.5
HBr(g)	47.437	CO(g)	47.301	CaCO ₃ (s)	22.2
HI(g)	49.314	CO ₂ (g)	51.061	Na(s)	12.2
S(rhombic)	7.62	Pb(s)	15.51	NaF(s)	14.0
S(monoclinic)	7.78	PbO ₂ (s)	18.3	NaCl(s)	17.3
SO ₂ (g)	59.40	PbSO ₄ (s)	35.2	K(s)	15.2
SO ₃ (g)	61.24	Hg(g)	41.80	KF(s)	15.91
H ₂ S(g)	49.15	Hg(l)	18.5	KCl(s)	19.76
N ₂ (g)	45.767	Ag(s)	10.206		

Organic Compounds

Methane, CH ₄ (g)	44.50	Propylene, C ₃ H ₆ (g)	63.80
Ethane, C ₂ H ₆ (g)	54.85	1-Butene, C ₄ H ₈ (g)	73.48
Propane, C ₃ H ₈ (g)	64.51	Acetylene, C ₂ H ₂ (g)	47.997
n-Pentane, C ₅ H ₁₂ (g)	74.10	Formaldehyde, CH ₂ O(g)	52.26
Isobutane, C ₄ H ₁₀ (g)	70.42	Acetaldehyde, C ₂ H ₄ O(g)	63.5
n-Pentane, C ₅ H ₁₂ (g)	83.27	Methanol, CH ₃ OH(l)	30.3
n-Hexane, C ₆ H ₁₄ (g)	92.45	Ethanol, CH ₃ CH ₂ OH(l)	38.4
n-Heptane, C ₇ H ₁₆ (g)	101.64	Formic acid, HCO ₂ H(l)	30.82
n-Octane, C ₈ H ₁₈ (g)	110.82	Acetic acid, CH ₃ CO ₂ H(l)	38.2
Benzene, C ₆ H ₆ (g)	64.34	Oxalic acid, (CO ₂ H) ₂ (s)	28.7
Benzene, C ₆ H ₆ (l)	41.30	Carbon tetrachloride, CCl ₄ (l)	51.25
Ethylene, C ₂ H ₄ (g)	52.45	Glycine, C ₂ H ₅ O ₂ (s)	26.1

Ions in H₂O

H ⁺	15.606	SO ₄ ²⁻	4.1	Cu ²⁺	-23.6
OH ⁻	-18.125	HS ⁻	14.6	Ag ⁺	17.67

Ions in H₂O (Continued)

F ⁻	-17.9	NO ₃ ⁻	35.0	Mg ²⁺	-28.6
Cl ⁻	-2.44	NH ₄ ⁺	26.97	Ca ²⁺	-13.2
ClO ₄ ⁻	43.5	PO ₄ ³⁻	-52	Li ⁺	3.4
Br ⁻	19.29	CO ₃ ²⁻	-12.7	Na ⁺	30.0
I ⁻	26.14	Zn ²⁺	-25.45	K ⁺	24.5
S ²⁻	5.3	Cd ²⁺	-14.6		

Gaseous Atoms

H ₂	27.3927	Br	41.8052	N	36.6147
F	37.917	I	43.184	C	37.76
Cl	39.4569				

الحل

$$\Delta S_{298}^{\circ} = 2S^{\circ}(\text{H}_2\text{O}) + S^{\circ}(\text{CO}_2) - S^{\circ}(\text{CH}_4) - 2S^{\circ}(\text{O}_2)$$

$$\Delta S^{\circ} = 2(188.7) + 213.7 - 186.2 - 2(205.1)$$

$$= -5.3 \text{ JK}^{-1}\text{mol}^{-1}$$

يمكن حساب انتروبيات القانون الثالث لجزيئات بسيطة باستخدام علم الاطيف وكذلك باستخدام الميكانيك الاحصائي. ان مقارنة الانتروبيات المحسوبة نظريا مع الانتروبيات المقاسة باستخدام السعات الحرارية على اساس القانون الثالث

تقع ضمن الخطأ التجريبي باستثناء عدد من المركبات مثل H_2 و CO و N_2O فإن القيم المسعرة تختلف عن القيم الطيفية، ويعلل سبب الاختلاف بالنسبة للهيدروجين على أساس وجود هذا الغاز بشكل اورثو وبارا. أما بالنسبة لأول اوكسيد الكربون CO فإن ترتيب المادة في الحالة البلورية يكون غير منتظم كان تكون على شكل CO و OC و CO و OC . أما بالنسبة الى N_2O فإن سبب الاختلاف يعود ايضاً الى وجود ترتيبات مختلفة ضمن البلورة مثل ONN و NNO كما ذكرنا سابقا ان انتروبي المشرح لاصناف تختلف نظائرها تحمل في التطبيقات الكيميائية.

مسائل الفصل الرابع

1 — وضعت عينة من غاز الهيدروجين في اسطوانة مقطوعها العرضي 5 سم² فشغل حجما مقداره نصف لتر أحدث ضغطا عند درجة حرارة 25° مقداره 2 جو ماهو التغير في الانتروبي للغاز اذا ازداد حجم الاسطوانة عند درجة حرارة ثابتة بمقدار 100 سم

الجواب: $0.24 JK^{-1}$.

2 — احسب تغير الانتروبي عندما يتمدد غاز الازكون الموضوع في دورق حجمه 500 سم³ وفي درجة حرارة 25°، ضغط 1 جو الى حجم لتر ويسخن الى درجة 100°.

الحل: $0.171 JK^{-1}$

3 — ماهو التغير في الانتروبي عندما تسكب 50 غرام من الماء الساخن عند درجة 80° م على 100 غرام من الماء عند درجة 10° م موضوعة في دورق منزعل علما بأن $C_{p,m} = 75.5 JK^{-1}mol^{-1}$

الجواب: $2.83 JK^{-1}$

4 — احسب الفرق في طاقة جبس الحرة بين الماء والتلج في درجة 5°- وبين الماء وبخار الماء في 95°.

الجواب: $0.11 KJ mol^{-1}$, $0.34 KJ mol^{-1}$

5 — بين بأن للغاز المثالي:

$$\left(\frac{\partial u}{\partial v}\right)_s = -P \quad , \quad \left(\frac{\partial u}{\partial s}\right)_v = T$$

6 — بين بأن:

$$\left(\frac{\partial s}{\partial v}\right)_T = \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v$$

وبأن:

$$\left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_s = \left(\frac{\partial v}{\partial s}\right)_P$$

7 — احس التغير في انتروبي المنظومة والمحيط واللون لغاز النتروجين الذي يزن 14 غرام في درجة 25° م والذي يضاعف حجمه عند:

(أ) تمدد رجوعي عند درجة حرارة ثابتة.

(ب) تمدد لارجوعي تحت درجة حرارة ثابتة.

(ج) تمدد كظيم رجوعي.

$$\Delta S_{\text{surr}} = 0 \quad , \quad \Delta S_{\text{sy}} = 2.88 \text{ JK}^{-1} \quad (\text{أ})$$

$$\Delta S_{\text{un}} = 2.88 \text{ JK}^{-1}$$

$$\Delta S_{\text{surr}} = 0 \quad , \quad \Delta S_{\text{sy}} = 2.88 \text{ JK}^{-1} \quad , \quad \Delta S_{\text{un}} = 2.88 \text{ JK}^{-1} \quad (\text{ب})$$

$$\Delta S_{\text{un}} = 0 \quad , \quad \Delta S_{\text{surr}} = 0 \quad , \quad \Delta S_{\text{sy}} = 0 \quad (\text{ج})$$

8 — يبلغ اثنائي الاحتراق للكوكوز -2808 KJmol^{-1} في درجة 25° م و G في نفس درجة الحرارة هي -2862 KJmol^{-1} هل التفاعل محبذ أم لا من ناحية الدينامية الحرارية عندما ترتفع درجة حرارة الدم الى 37° م؟

الحل:

التفاعل محبذ من ناحية الدينامية الحرارية:

9 – 1,3,5-trichloro-2,4,6-triflorobenzene هو ناتج وسطي في تحويل سداسي كلوروبنزين الى سداسي فلوروبنزين. ثم الحصول على القيم التالية لهذا التفاعل:

T/K	14.14	16.33	20.03	31.15	44.08	64.81
Cp ,p						
JK ⁻¹ mol ⁻¹	9.492	12.70	18.18	32.54	46.86	66.36
T/K	100.90	140.86	183.59	225.1	262.99	298.06
Cp,m	95.05	121.3	144.4	163.7	180.0	196.4
JK ⁻¹ mol ⁻¹						

احسب انتروبي القانون الثالث للدينامية الحرارية، انثاليبي المولاري، ودالة الطاقة الحرة في 298 مط.