



جامعة تكريت
كلية التربية للبنات
قسم الكيمياء

الكيمياء الفيزيائية

الطاقة الحرة

لطلبة المرحلة الثانية

المحاضرة السابعة

الأستاذ المساعد الدكتور

صدام محمد احمد المحمود

s_almahmoud@tu.edu.iq



الطاقة الحرة

The free energy

تعزى جميع التغيرات في الطبيعة الى ميل الأنظمة للوصول الى اقصى حالة استقرار او ما يسمى بالاتزان، حيث ان جميع العمليات التلقائية تسير نحو الوصول الى حالة التوازن. وعندما يتم الوصول الى هذه الحالة يختفي الميل الى أي تغيرات أخرى، وعندئذ يمكن القول ان النظام أصبح مستقراً. وكلما كان النظام بعيداً عن حالة الاتزان كلما كان هنالك ميل أكبر للوصول الى تلك الحالة. ان النظام عند الاتزان لا ينجز شغلاً، ولكن النظام الذي في طريقه الى الاتزان يمكن ان ينجز شغلاً مفيداً. إذا تم التغير في النظام لا عكسياً فان الشغل المنجز يكون دائماً اقل من الشغل الأقصى الناتج من التغير العكسي ويظهر الفرق بشكل حرارة.

على الرغم من ان التغير في الانتروبي يمكن استخدامه مقياساً لقابلية الانظمة على التغيرات عند اغلب الظروف التي تصادفنا، الا انه يعد عاملاً وفي كثير من الحالات لا يمكن دراسة التغير في الانتروبي لعدد من الانظمة بسهولة. لذلك ادخلت دالات ترموداينميكية اخرى أكثر ملائمة من الناحية العملية للإستدلال على اتجاه التفاعلات الكيمياوية. ان هذه الدوال هي:

طاقة هلمهولتز الحرة (A) *Helmholtz free energy*

طاقة جيبس الحرة (G) *Gibb's free energy*

فكما ان الطاقة الداخلية عندما تجمع مع حاصل الضرب للضغط مع الحجم (PV) تعطي الانتالبي:

$$H = E + PV$$

فان طرح TS من E يعطي:

$$A = E - TS$$

وكذلك:

$$G = H - TS$$

وبما ان E و H و S هي دوال ترموداينميكية (دوال حالة)، فان A و G ايضاً تعدّان دوال للحالة المصاحبة لهذه الكميات بثبوت درجة الحرارة، اي ان:

$$\Delta A = \Delta E - T\Delta S \quad (T \text{ ثابتة})$$

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (T \text{ ثابتة})$$



وكما بيّننا سابقاً وعند ثبوت الضغط بان:

$$\Delta H = \Delta E + P\Delta V$$

لذا يمكننا ان نعطي ΔG بالمعادلة التالية:

$$\Delta G = \Delta A + P\Delta V$$

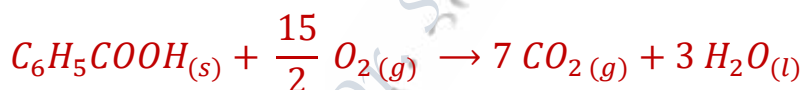
وبما ان اغلب التحولات والتفاعلات الكيميائية تتم تحت ضغط ثابت، لذا فان الدالة ΔG تعد أكثر اهمية من الدالة ΔA . وكما بيّننا سابقاً فان جميع التفاعلات التي تحتوي على مواد صلبة او سائلة تكون فيها ($\Delta H = \Delta E$) بسبب عدم وجود شغل من نوع (PV)، وبذلك يمكن ان تصبح المعادلة الأخيرة:

$$\Delta G = \Delta A$$

مثال:

ما الفرق بين $\Delta G - \Delta A$ عند احتراق حامض البنزويك عند 25°C ؟

الحل:



$$\Delta G - \Delta A = P\Delta V$$

$$\therefore P\Delta V = \Delta n RT$$

$$\Delta n = 7 - 7 \frac{1}{2} = -\frac{1}{2}$$

$$\therefore \Delta G - \Delta A = \Delta n RT$$

$$= \left(-\frac{1}{2}\right) \times 8.314 \times 298$$

$$= -1239 J$$



ذكرنا بان:

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

ولقد بيّنا سابقاً بانه في العمليات العكسية فان:

$$\Delta S = \frac{q_{rev.}}{T}$$

وبما انه عند ثبوت الضغط:

$$\Delta H = q_{rev.}$$

لذا فان المعادلة تصبح:

$$\Delta G = q_{rev.} - T \frac{q_{rev.}}{T} = 0$$

حيث تنطبق هذه العلاقة على العملية العكسية التي تحدث تحت ضغط ودرجة حرارة ثابتين، اما في العملية غير العكسية فان:

$$\Delta S > \frac{q}{T} \Rightarrow T \Delta S > q$$

وبما ان $\Delta H = q$ فان قيمة الطاقة الحرة لجيبس تصبح:

$$\Delta G < 0$$

حيث تتناقص الطاقة الحرة في اي عملية تلقائية (غير عكسية) عند ثبوت درجة الحرارة والضغط. وسواء كانت العملية تلقائية ام لا عند ثبوت درجة الحرارة والضغط فان ΔG تعتمد على الحدين ΔH و $T\Delta S$ ، حيث يمكن من خلالهما معرفة إمكانية حدوث التفاعل، اذ ان اي تفاعل يكون مفضلاً اذا كانت التغيرات تجري بتناقص في الطاقة وزيادة في العشوائية اي ان قيمة ΔH تكون سالبة و ΔS تكون موجبة. ويمكن معرفة اشارة ΔG بالاعتماد على قيم ΔH و $T\Delta S$ حيث:

اذا كانت $\Delta H < T\Delta S$ فان اشارة ΔG تعتمد على ΔH . (يحدث عند T واطنة)

اذا كانت $\Delta H > T\Delta S$ فان اشارة ΔG تعتمد على ΔS . (يحدث عند T عالية)

إذا كانت $T\Delta S = 0$ °K فان $\Delta H = \Delta G$.

ان احتمالات التغير في الطاقة الحرة عند ثبوت كل من درجة الحرارة والضغط هي:

$A + B \rightarrow C + D$ $\Delta G = -$ التفاعل يسير في الاتجاه الامامي

$A + B \rightarrow C + D$ $\Delta G = +$ التفاعل يسير في الاتجاه العكسي

$A + B \rightleftharpoons C + D$ $\Delta G = 0$ التفاعل في حالة اتزان (عملية عكسية)



ان هذه النتائج تعد ذات اهمية كبيرة، اذ انها توضّح بانه من خلال الطاقة الحرة يمكن معرفة فيما إذا كانت العملية تحدث تلقائياً أم تبقى في حالة اتزان ام تسير تلقائياً في الاتجاه المعاكس.

فلو نأخذ عملية تحدث عند الاتزان مثل تبخر كمية متناهية في الصغر من الماء. حيث تنتقل جزيئات الماء من الطور السائل الى طور الغاز المشبع ببخار الماء عند درجة حرارة وضغط ثابتين. ان قيمة التغير في طاقة Gibbs الحرة لهذه العملية تساوي صفر. ويمكن توضيح ذلك فعندما يتبخر الماء في عملية عكسية فان القانون الثاني يحدد ان:

$$\Delta S = \frac{q_{rev.}}{T} = \frac{\Delta H_v}{T} = \frac{40629.6}{373} = 108.93 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$

وبما ان:

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

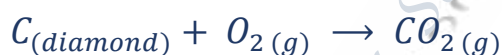
فالنتيجة تكون:

$$\Delta G = 40629.6 - (373 \times 108.93) = 0$$

بمعنى اخر، عند تبخر الماء عكسياً فان التغير في الانثاليبي يساوي حاصل ضرب درجة الحرارة في التغير في الانتروبي، وبذلك فان الطاقة الحرة تساوي صفرًا.

مثال:

للتفاعل التالي:



هل يمثل تحول الماس الى ثاني اوكسيد الكربون عند درجة 25 °م وضغط 1 جو عملية تلقائية، اذا علمت ان قيمة كل من $\Delta H = -393.4 \text{ KJ.mol}^{-1}$ و $\Delta S = 0.006 \text{ KJ.K}^{-1} . \text{ mol}^{-1}$.

الحل:

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

$$= (-393.4) - (298)(0.006)$$

$$= -395.2 \text{ KJ.mol}^{-1}$$

بما ان اشارة ΔG سالبة فان التفاعل تلقائي، اي انه يمكن تحويل الماس الى ثاني اوكسيد الكربون.

كما تعد الطاقة الحرة مقياساً لعمليات الامتزاز، حيث ان السطوح النظيفة تتميز بعض المواد الغازية. وبما ان الامتزاز يحدث تلقائياً فيجب ان تكون قيمة الطاقة الحرة سالبة.



الطاقة الحرة القياسية للتكوين: ΔG_f°

يمكن ايجاد التغيرات في الطاقة الحرة القياسية من معرفة قيم الانثالبي القياسية ΔH° والانتروبي القياسية ΔS° للتفاعل عند درجة حرارة معينة باستخدام المعادلة:

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

كما يمكن ايجاد ΔG° باستخدام جدول (2.5) ص 252، والذي يوضّح قيم الطاقات الحرة القياسية لتكوين مول واحد من بعض المركبات عند 25 م° و 1 جو. حيث يمكن استخدام هذه القيم وبنفس الطريقة التي استخدمناها سابقاً في حساب حرارة التفاعلات.

وتعرف الطاقة الحرة القياسية لتكوين مركب بانها **التغير في الطاقة الحرة الذي يصاحب تكوين المركب عند فعالية مقدارها واحد ابتداءً من عناصره الاولى عند فعالية مقدارها واحد ايضاً.**

وتبين المعادلة التالية:

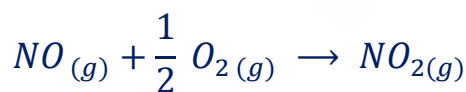


مقدار التغير في الطاقة الحرة لتكوين 1 مول من الماء $H_2O(l)$ عند فعالية مقدارها واحد لكل من $H_2(g)$ و $\frac{1}{2} O_2(g)$. ولو فرضنا ان قيم الطاقات الحرة لتكوين العناصر في حالتها القياسية تساوي صفراً، فان قيمة ΔG° المعطاة في المعادلة تمثل الطاقة الحرة القياسية لتكوين الماء من عناصره، لذا فان:

$$H_2O(l) : \Delta G_{298^\circ K}^\circ = -56.96 \text{ cal.}$$

مثال:

احسب الطاقة الحرة القياسية للتفاعل التالي عند 25 م°:



الحل:

$$\Delta G_{298}^\circ = \sum v_j \Delta G_{f (prod.)}^\circ - \sum v_i \Delta G_{f (react.)}^\circ$$

$$= \Delta G_{NO_2}^\circ - \left(\Delta G_{NO}^\circ + \frac{1}{2} \Delta G_{O_2}^\circ \right)$$

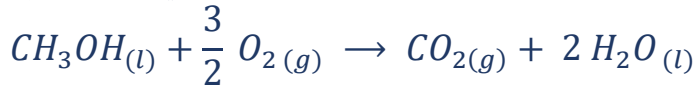
$$= 51.84 - (86.688 + 0)$$

$$= -34.848 \text{ KJ. mol}^{-1}$$



مثال:

يستخدم تفاعل اكسدة الميثانول في خلايا الوقود. احسب الطاقة الحرة القياسية للتفاعل التالي عند 25 °م:



الحل:

$$\begin{aligned} \Delta G_{298}^{\circ} &= \sum v_j \Delta G_f^{\circ}(\text{prod.}) - \sum v_i \Delta G_f^{\circ}(\text{react.}) \\ &= [\Delta G_{CO_2}^{\circ} + 2 \Delta G_{H_2O}^{\circ}] - \left[\Delta G_{CH_3OH}^{\circ} + \frac{3}{2} \Delta G_{O_2}^{\circ} \right] \\ &= [(-394.4) + 2(-237.2)] - \left[(-166.4) + \frac{3}{2}(0) \right] \\ &= -702.4 \text{ KJ.mol}^{-1} \end{aligned}$$

المعادلات الاساسية للانظمة المغلقة:

يمكن جمع معادلة القانون الاول ($\Delta E = q + w$) ومعادلة القانون الثاني ($Tds \geq dq$) لعملية عكسية في نظام مغلق ذي تركيب ثابت يمكنه ان يقوم بشغل من نوع ضغط-حجم، حيث نحصل على المعادلة التالية:

$$dE = Tds - PdV \quad (1)$$

والتي تسمى بالمعادلة الاساسية لنظام مغلق. وبما ان E, T, S, P, V تعتبر دوال للحالة، فان هذه المعادلة يمكن ان تطبق على العملية غير العكسية اضافة الى العملية العكسية. ويمكن التعبير عن المعادلة السابقة بثلاثة طرق باستخدام:

$$H = E + PV$$

$$A = E - TS$$

$$G = E + PV - TS$$

اذ ان تفاضل هذه المعادلات يؤدي الى:

$$dH = dE + PdV + VdP$$

$$dA = dE - Tds - SdT$$

$$dG = dE + PdV + VdP - Tds - SdT$$



وبإدخال المعادلة الأساسية لنظام مغلق، أي المعادلة (1) في كل من هذه المعادلات ينتج:

$$dH = TdS + VdP \quad (2)$$

$$dA = -SdT - PdV \quad (3)$$

$$dG = -SdT + VdP \quad (4)$$

ان هذه المعادلات بالإضافة الى المعادلة الأساسية للنظام المغلق تربط الخواص الترموديناميكية الثمانية مع بعضها للتغير المنتهائي في الصغر. ومن خلال المعادلة الأساسية (1) والتي تربط التغير في الطاقة الداخلية مع التغير في الانتروبي وكذلك الحجم، فان S و V يسميان متغيران طبيعيان لـ E . وبنفس الطريقة لباقي المعادلات الأساسية فان المتغيران الطبيعيان لـ H هما S و P ، والمتغيران الطبيعيان لـ A هما T و V ، والمتغيران الطبيعيان لـ G هما T و P . تعتبر طاقة جيبس الحرة خاصية مهمة في الكيمياء لان اكثر العمليات تتم تحت ضغط ودرجة حرارة ثابتين (أي المتغيرين الطبيعيين للطاقة الحرة).

ومن خلال اخذ التفاضل لهذه الخواص الترموديناميكية وبعد اجراء الاشتقاقات، تم الحصول على المشتقات الجزئية التالية:

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial E}{\partial S}\right)_V &= T & , & & \left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_S &= -P \\ \left(\frac{\partial H}{\partial S}\right)_P &= T & , & & \left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_S &= V \\ \left(\frac{\partial A}{\partial T}\right)_V &= -S & , & & \left(\frac{\partial A}{\partial V}\right)_T &= -P \\ \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_P &= -S & , & & \left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_T &= V \end{aligned}$$

حيث تبين هذه المعادلات حقيقة ان المشتقة لخاصية شمولية نسبة الى خاصية شمولية أخرى يعطي خاصية مركزة. وتعتبر هذه المعادلات ذات أهمية كبيرة حيث يمكن من خلالها الحصول على قيم المتغيرات الطبيعية.

ولتوضيح فائدة هذه المشتقات سوف نأخذ بنظر الاعتبار المشتقتين الاخيرتين وذلك لأهمية طاقة جيبس الحرة. بما ان الانتروبي للنظام تكون موجبة فان G تقل كلما ازدادت درجة الحرارة بثبوت الضغط، وبما ان الانتروبي للغاز أكبر منها للصلب المقابل فان معامل درجة الحرارة لطاقة جيبس للغاز أكثر سالبية مما للصلب. وكذلك وبما ان حجم النظام يكون موجب دائماً، فان G تزداد بزيادة الضغط عند ثبوت درجة الحرارة، وبما ان الحجم للغاز أكبر من حجم الصلب فان معامل الضغط لطاقة جيبس للغاز أكبر بكثير من القيمة المقابلة للصلب.



مثال:

احسب التغير في الطاقة الحرة للاستلين عند تسخين 1 مول منه من 500 مطلقة الى 600 مطلقة، إذا علمت ان معدل قيمة الانتروبي في هذا المدى من درجات الحرارة يساوي 229.9 جول. مطلقة⁻¹. مول⁻¹.

الحل:

من معادلة المشتقة الجزئية التالية:

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

فان:

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

$$= -(229.9 \times 100)$$

$$= -22.99 \text{ KJ. mol}^{-1}$$

ويمكن الحصول على علاقة توضح تأثير التغير في الضغط على طاقة جيبس الحرة. فلو نأخذ المعادلة التالية:

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

وبأخذ التكامل لها يمكن الحصول على قيمة G عند أي ضغط بشرط معرفة قيمتها عند الضغط الاخر بحيث تكون V دالة للضغط عند درجة حرارة ثابتة.

$$\int_{G_1}^{G_2} dG = \int_{P_1}^{P_2} V dP$$

فاذا كانت المادة صلبة او سائلة فان الحجم لا يعتمد على الضغط:

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

والتي يمكن كتابتها بالشكل التالي:

$$G_2 = G^\circ + V(P - P^\circ)$$



حيث تمثل G° طاقة جيبس الحرة عندما يكون الضغط P° مقاساً في الظروف القياسية.

اما في حالة الغازات فان الطاقة الحرة تعتمد على الضغط، وللغاز المثالي فان اعتماد طاقة جيبس الحرة

على الضغط يمكن الحصول عليها بالتعويض عن قيمة الحجم $V = \frac{RT}{P}$ لنحصل على:

$$\int_{G^\circ}^{G_2} dG = \int_{P^\circ}^{P_2} V dP = RT \int_{P^\circ}^{P_2} d \ln P$$

$$G_2 = G^\circ + RT \ln \frac{P}{P^\circ}$$

حيث ان طاقة جيبس الحرة تأخذ قيمةً مختلفةً عند درجات الحرارة المختلفة. فاذا كان لدينا ضغطين معلومين P_1 و P_2 يمكن الحصول على المعادلة التالية:

$$\Delta G = G_2 - G_1 = RT \ln \frac{P_2}{P_1}$$

مثال:

تمدد مول من غاز مثالي عند 27°C ايزوثيرمياً وعكسياً من 10 بار الى 1 بار مقابل ضغط اخذ بالتناقص تدريجياً. احسب كل من w و q و ΔE و ΔH و ΔG و ΔA و ΔS .

الحل:

بما ان العملية ايزوثيرمية وعكسية فان:

$$w = -RT \ln \frac{V_2}{V_1} = RT \ln \frac{P_2}{P_1}$$

$$= (8.314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}) \times (300 \text{ K}) \times \ln \frac{1}{10} = -5743 \text{ J mol}^{-1}$$

وفي العملية ايزوثيرمية فان:

$$\Delta E = 0$$

$$\Delta H = 0$$

ومن القانون الأول في الترموداينميك:



$$\Delta E = q + w$$

$$q = \Delta E - w$$

$$= 0 - (-5743 \text{ J mol}^{-1})$$

$$= 5743 \text{ J mol}^{-1}$$

$$\Delta G = RT \ln \frac{P_2}{P_1}$$

$$= (8.314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}) \times (300 \text{ K}) \times \ln \frac{1}{10}$$

$$= -5743 \text{ J mol}^{-1}$$

$$\Delta S = \frac{q_{rev}}{T}$$

$$= \frac{5743 \text{ J mol}^{-1}}{300 \text{ K}}$$

$$= 19.143 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$

$$\Delta A = \Delta E - T\Delta S$$

$$= 0 - (300 \text{ K}) \times 19.143 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$

$$= -5743 \text{ J mol}^{-1}$$

علاقات ماكسويل: *Maxwell relations*

تمثل dE و dH و dA و dG في المعادلات الأساسية للنظام المغلق تفاضلات تامة، ويمكن إعادة كتابة المعادلات بدلالة التغير في الدالة الترموديناميكية للتغير الفيزيائي أو التفاعل الكيميائي. فمثلاً لو أخذنا المعادلة التالية:



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

عند تطبيقها على الانتقال من الحالة 1 الى الحالة 2 ينتج:

$$\left(\frac{\partial G_2}{\partial T}\right)_P - \left(\frac{\partial G_1}{\partial T}\right)_P = -(S_2 - S_1)$$

$$\text{or} \quad \left(\frac{\partial \Delta G}{\partial T}\right)_P = -\Delta S$$

فاذا كانت du تعتبر تفاضلاً تاماً وتمثل بالمعادلة الرياضية التالية:

$$du = Mdx + Ndy$$

فان:

$$\left(\frac{\partial M}{\partial y}\right)_x = \left(\frac{\partial N}{\partial x}\right)_y$$

وبتطبيق هذه العلاقات على المعادلات الأساسية الأربع نحصل على علاقات ماكسويل التالية:

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

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

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

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

تعتبر هذه العلاقات مفيدة جداً لأنها تسمح ان يعبر عن مشتقات الدوال الترموديناميكية بطرق أخرى. فيمكن تطبيقها على أي نظام بدلالة المتغيرات الترموديناميكية التي تعرف طور المادة والتي يشار اليها بالمعادلة الترموديناميكية للحالة (Thermodynamic equation of state). فمثلاً لو بدأنا بالمعادلة الأساسية (1) بافتراض ثبوت درجة الحرارة، ومن خلال القسمة على dV :

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

وبتعويض المعادلة (III) ينتج:



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

والتي تمثل معادلة الحالة، حيث يمكن من خلالها حساب التغير في الطاقة الداخلية عند تغير الحجم وعند درجة حرارة ثابتة. فاذا كانت الكمية $(\partial E/\partial V)_T$ تساوي صفر وكما في الغاز المثالي، فان:

$$T \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V = P$$

لذا فان:

$$\frac{dP}{dT} = \frac{dT}{T} \quad (\text{constant } V)$$

$$\ln P = \ln T + \text{constant}$$

$$P = kT \quad (\text{constant } V)$$

لذلك واستناداً الى القانون الثاني فان ضغط الغاز المثالي يتناسب طردياً مع درجة الحرارة

مثال:

برهن على ان:

$$\left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_T = -T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P + V$$

الحل:

باستخدام المعادلة الأساسية (2) التالية:

$$dH = TdS + VdP$$

وبقسمة المعادلة على dP بثبوت درجة الحرارة:

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

من خلال علاقة ماكسويل (V) بما ان:

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

وبالتعويض نحصل على:

$$\left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_T = -T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P + V$$



الجهد الكيميائي- المعادلات الاساسية للانظمة المفتوحة: Chemical Potential

لاحظنا في الفقرة السابقة ان المعادلات الاساسية الاربع يمكن تطبيقها على الانظمة المغلقة الا انها لا تنطبق على الانظمة المفتوحة التي يتغير تركيبها بسبب تبادل المادة مع المحيط او بسبب التفاعل الكيميائي غير العكسي او بسبب انتقال المادة لا عكسياً بين الاطوار خلال النظام، لذا يجب استخدام معادلة أكثر تطوراً بحيث تنطبق على مثل هذه العمليات. فلو اخذنا نظاماً مكوناً من طور واحد متجانس يمكن لتركيبه ان يتغير، ولنفرض ان النظام كان في حالة اتزان حراري وميكانيكي ولكن ليس من الضروري ان يكون في حالة اتزان بالمادة. وبما ان النظام في حالة اتزان حراري وميكانيكي فان كلاً من الضغط ودرجة الحرارة لهما قيم معروفة. وتعرّف الحالة الترموداينميكية للنظام بالقيم التالية $(T, P, n_1, n_2, \dots, n_k)$ ، وبذلك يمكن التعبير عن طاقة جيبس بالعلاقة التالية:

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

وبذلك فان التفاعل الجزئي لـ G يمكن تمثيله كما يلي:

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

وبالتعويض عن المشتقات الجزئية التالية:

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

يمكن اعادة كتابة المعادلة لتصبح بالشكل التالي:

$$dG = -S dT + V dP + \sum_{i=1}^k \mu_i dn_i \quad (5)$$

حيث ان μ_i يمثل الجهد الكيميائي للمكون i . ويعرّف الجهد الكيميائي لمكون معين في مزيج متجانس على انه التغير في طاقة جيبس الحرة للنظام مع عدد المولات لمكون معين بثبوت درجة الحرارة والضغط وعدد مولات المكونات الاخرى. اي ان:

$$\mu_i = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i}\right)_{T, P, n_j} = \bar{G}_i$$

\bar{G}_i طاقة جيبس الحرة المولالية الجزئية
 n_i تمثل عدد المولات للمكونات k للنظام ذي الطور الواحد.



n_j تعني ان جميع المكونات عدا المكونة المتغيرة تبقى ثابتة. ($i \neq j$)

وبما ان الجهد الكيميائي يمثل المشتقة لخاصية شمولية نسبة الى كمية لها خاصية مركزة فانه لا يعتمد على حجم النظام أي انه يعتبر خاصية مركزة (مثل درجة الحرارة والضغط). لذلك ومن خلال الفرق في الجهد الكيميائي بين طورين لمادة معينة يمكن تحديد الاتجاه الذي تنتشر فيه المادة تلقائياً، مثلما ان الفرق في درجة الحرارة يحدد اتجاه سريان الحرارة.

وباستخدام تعاريف الكميات E و H و A يمكن استخدام المعادلة اعلاه للحصول على المعادلات الاساسية الاخرى للنظام المفتوح:

$$dE = T dS - P dV + \sum_{i=1}^k \mu_i dn_i \quad (6)$$

$$dH = T dS + V dP + \sum_{i=1}^k \mu_i dn_i \quad (7)$$

$$dA = -S dT - P dV + \sum_{i=1}^k \mu_i dn_i \quad (8)$$

لذا فان الجهد الكيميائي يعطى بالعلاقة التالية:

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

وعند ثبوت درجة الحرارة والضغط فان المعادلة (5) تصبح:

$$G = \sum_{i=1}^k n_i \mu_i$$

ان هذه المعادلة تبين ان الطاقة الحرة للنظام هي مجموع المساهمات للمكونات المختلفة.

كذلك يمكن الحصول على القيم الترموديناميكية الأخرى:

$$E = TS - PV + \sum_{i=1}^k n_i \mu_i$$

$$H = TS + \sum_{i=1}^k n_i \mu_i$$



$$A = -PV + \sum_{i=1}^k n_i \mu_i$$

الجهد الكيميائي للمواد النقية:

استناداً الى المعادلة التالية:

$$\mu_i = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T,P,n_j} = \bar{G}_i$$

فان الجهد الكيميائي لمكون في طور ما يساوي طاقة جيبس الحرّة المولالية الجزئية. فاذا كان الطور مكوناً من مكون واحد فان G تمثل طاقة جيبس الحرة لكل مول من المادة النقية اي ان:

$$\left(\frac{\partial \bar{G}}{\partial P} \right)_T = \left(\frac{\partial \mu}{\partial P} \right)_T = \bar{V}$$

حيث \bar{V} يمثل الحجم المولاري، وبتكامل المعادلة عند درجة حرارة ثابتة نحصل على:

$$\int_{\mu^\circ}^{\mu} d\mu = \mu - \mu^\circ = \int_{P^\circ}^P \bar{V} dP$$

حيث μ° يمثل الجهد الكيميائي للطور عند ضغط P° . ومن الملائم اختيار الضغط عند 1 جو ($P^\circ = 1 \text{ atm}$) بحيث ان μ° تمثل الجهد الكيميائي لمول واحد في الطور النقي عند 1 جو ودرجة حرارة T . وفي حالة الصلب او السائل وعند الضغوط المنخفضة نسبياً فان \bar{V} لا تتغير كثيراً وبذلك يكون:

$$\mu = \mu^\circ + \bar{V} (P - P^\circ)$$

وللغاز المثالي $\bar{V} = \frac{RT}{P}$. وبتعويضه في المعادلة السابقة واجراء التكامل نحصل على:

$$\begin{aligned} \mu - \mu^\circ &= \int_{P^\circ}^P \frac{RT}{P} dP \\ &= RT \ln \frac{P}{P^\circ} \end{aligned}$$

حيث $P^\circ = 1 \text{ جو}$. والتي يمكن اعادة ترتيبها بحيث تكتب عادة بالشكل التالي:



$$\mu = \mu^\circ + RT \ln P$$

والتي يمكن من خلالها حساب الجهد الكيميائي μ لمكون في مزيج من الغازات المثالية عندما يكون P يمثل الضغط الجزئي، اي كما لو كان الغاز الوحيد.

الحجم المولاري الجزئي: Partial molar volume

يمكن اعتبار الخواص الترموداينميكية الشمولية للمزيج المتجانس (V, E, H, S, A, G) كدوال لـ $T, P, n_1, n_2, \dots, n_k$. فاذا فرضنا ان V حجم محلول ثنائي متجانس، وبما ان الحجم يعتمد على عدد المولات n_1 و n_2 للمكونات وكذلك على درجة الحرارة والضغط فاننا يمكن ان نكتب:

$$dV = \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_{P, n_1, n_2} dT + \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_{T, n_1, n_2} dP + \left(\frac{\partial V}{\partial n_1} \right)_{T, P, n_2} dn_1 + \left(\frac{\partial V}{\partial n_2} \right)_{T, P, n_1} dn_2$$

حيث يطلق على مشتقة الحجم نسبة لعدد المولات للمكون i عند ثبوت درجة الحرارة والضغط وعدد المولات الاخرى بالحجم المولاري الجزئي، التي يمكن تمثيلها بـ \bar{V}_i :

$$\bar{V}_i = \left(\frac{\partial V}{\partial n_i} \right)_{T, P, n_j}$$

حيث ان n_j تعني ان عدد المولات لكل مكون يبقى ثابتاً عدا المكون i ، \bar{V}_i تمثل معدل التغير في الحجم (∂V) عند اضافة مول واحد من المكون i الى كمية كبيرة غير محددة لمطول تحت درجة حرارة وضغط ثابتين. وبتعويض الحجم المولاري الجزئية لهذه المعادلة في المعادلة السابقة مع الأخذ بنظر الاعتبار ثبوت درجة الحرارة والضغط (لذا فان الحدين الاول والثاني يصبحان صفر) نحصل على:

$$dV = \bar{V}_1 dn_1 + \bar{V}_2 dn_2$$

وتكامل هذه المعادلة عند تركيب ثابت حيث يكون كل من الكسور المولية X_1 و X_2 ثابتاً، كما ان \bar{V}_1 و \bar{V}_2 ايضاً ثابتين. وبما ان $X_i n = n_i$ حيث ان n عدد المولات الكلي:

$$dn_i = X_i dn$$

وبتعويض هذه العلاقة في المعادلة نحصل على:

$$dV = (\bar{V}_1 X_1 + \bar{V}_2 X_2) dn$$

وبما ان الكمية بين القوسين ثابتة، فان تكامل هذه المعادلة يعطي:



$$V = (\bar{V}_1 X_1 + \bar{V}_2 X_2) n + C$$

الا ان قيمة ثابت التكامل C في هذه المعادلة تساوي صفراً، وذلك لان $V = 0$ عندما $n = 0$ ، لذا فان المعادلة يمكن كتابتها كالاتي:

$$V = \bar{V}_1 n_1 + \bar{V}_2 n_2$$

ويمكن حساب الحجم V للمحلول عند تركيب معين باستخدام هذه المعادلة اذا علمت الحجوم المولارية الجزئية \bar{V}_1 و \bar{V}_2 عند تركيب معين.

ومن المعروف ان حجم المحلول المثالي يمثل مجموع حجوم المكونات. الا ان هذا لا يعد صحيحاً في حالة المحاليل الحقيقية، فمثلاً اذا اضيف 100 سم³ من حامض الكبريتيك الى 100 سم³ من الماء فان الحجم الكلي لا يكون 200 سم³، بل انه يبلغ 182 سم³ كما يرافق تلك العملية انبعاث كمية من الحرارة. ويعزى ذلك الى الاتحاد بين الماء والحامض وتأيين جزيئات الحامض ومن ثم لا يمكن اعتبار الحجم النهائي لعملية المزج قابل للجمع (على اساس المجموع الجبري للحجوم المستخدمة).

الكميات الترموداينميكية لمزيج من الغازات المثالية:

ان فائدة بعض المعادلات في المواضيع التي ناقشناها سابقاً يمكن توضيحها بحساب ΔG لخليط من بلورتين مثاليين او غازين مثاليين عند درجة حرارة ثابتة. واذا اخذنا ينظر الاعتبار المعادلة:

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

فاننا نحصل على:

$$\left(\frac{\partial \Delta G}{\partial T}\right)_P = -\Delta S = R (n_1 \ln X_1 + n_2 \ln X_2)$$

وبالتكامل نحصل على:

$$\Delta G = RT (n_1 \ln X_1 + n_2 \ln X_2)$$

وعندما يكون مجموع $n_1 + n_2 = 1$ ، فان القانون يصبح:

$$\Delta G = RT (X_1 \ln X_1 + X_2 \ln X_2)$$



بما ان $X_1 > 1$ وكذلك $X_2 > 1$ فمن الواضح ان ΔG للمزيج المثالي تحت درجة حرارة T ثابتة وضغط P ثابت ستكون دائماً سالبة، لذا فان عملية المزج هي عملية تلقائية مصحوبة بنقصان في الطاقة الحرة.

مثال:

احسب التغيرات في الكميات الترموديناميكية ΔG ، ΔS لعملية مزج 1/2 مول من الاوكسجين مع 1/2 مول من النتروجين عند 25 °م وضغط 1 جو مفترضاً ان الغازات مثالية؟

الحل:

$$\begin{aligned}\Delta G_{mix} &= RT (X_1 \ln X_1 + X_2 \ln X_2) \\ &= (2.303)(8.314)(298)(0.5 \log 0.5 + 0.5 \log 0.5) \\ &= (19.147)(298)(0.5 \times -0.3 + 0.5 \times -0.3) \\ &= (5705.8)(-0.3) \\ &= -1711 J.mol^{-1}\end{aligned}$$

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

$$\begin{aligned}\therefore \Delta S_{mix} &= \frac{-\Delta G_{mix}}{T} \\ &= \frac{-(-1711)}{298} \\ &= 5.74 JK^{-1}mol^{-1}\end{aligned}$$