



عنوان المحاضرة  
مدخل إلى الترموديناميك  
Thermodynamic

اسم المقرر  
الكيمياء الفيزيائية

د. سميرة سليمان

## مدخل إلى الترموديناميك

### Thermodynamic

#### مقدمة

إن الحركة الكيميائية تعطي بعض عناصر الإجابة عن السؤال كيف تحدث التفاعلات الكيميائية؟ , أما عن علم الترموديناميك الكيميائي فيحاول الإجابة عن عدة أسئلة أهمها لماذا تحدث التفاعلات الكيميائية و هل يمكن توقع حدوث تفاعل ما عفويًا .

ما هو مجال الترموديناميك ؟

في كل تحولات المادة الفيزيائية ( انصهار , غليان , ... ) أو الكيميائية ( تفاعل ) هناك مستويان للحقيقة يمكن وصفهما كما يلي :

- حقيقة غير ملحوظة بشكل مباشر وهي تمثل الذرات والجزيئات وتداخلاتها وسلوكها والتغيرات التي تطرأ على ترتيبها على المستوى المجهرى .
- حقيقة ملحوظة وتمثل خواص المادة والمعالم الفيزيائية التي تميز حالة المادة مثل الضغط والحجم و الحرارة والناقلية الكهربائية وهي ذات مستوى عياني .

إن علم الترموديناميك يهتم فقط بالحقيقة الثانية لذا فهو علم الظواهر وهو مستقل عن كل الفرضيات التي تتعلق ببنية المادة . وبناءً على ما تقدم تكون مهمة الترموديناميك هو توقع تطور الجملة ضمن شروط محددة , هل يمكن لها أن تتطور؟ وما هو التطور الممكن؟ و إلى أي نتيجة سوف تصل؟

يستند علم الترموديناميك على فكرتين هما الطاقة الأنتروبي , مع التأكيد على أنه ضمن الكون تكون الأولى مصانة أي محفوظة و الثانية لا يمكن إلا أن تكون في تزايد , لقد أشيد علم الترموديناميك على هذه المبدئين وهما لا يخضعان إلا للمنطق الرياضي لذلك يمكن اعتبار الترموديناميك علماً ذي طبيعة تجريدية , عناصره توابع رياضية مع العلاقات التي تربط بينها .

لا يحتاج علم الترموديناميك إلى فرضيات تتعلق ببنية المادة غير أنه ليس منفصلاً عن بنية المادة المجهرية , وهو يفسر سلوك الجمل وفقاً لمتغيرات الطاقة والأنثروبي , ويجب ألا ننسى هذه المتغيرات هي في المحصلة خواص مرتبطة بالذرات و الجزيئات و بتغير ترتيبها ضمن المادة , لذلك يأتي هذا العلم ليحقق توافقاً عاماً في الكيمياء .

### الخواص المميزة للترموديناميك الكيميائي

- يهتم الترموديناميك بالعلاقة الكمية بين الحرارة والأشكال الأخرى للطاقة و التي تشمل الطاقات الميكانيكية , الكهربائية , الكيميائية , الإشعاعية .
- يهتم بالحالة المبدئية و بالحالة النهائية للجملة التي تتطور كما يهتم بمحصلة هذا التطور و بالتالي فهو لا يهتم باليات التحول لذا فهو مختلف عن علم الحركة .
- يحتل الزمن مركز الحركة في حين أنه غائب في الترموديناميك .

### مفاهيم أساسية

سوف نتطرق إلى المفاهيم الأساسية في الترموديناميك مثل الجملة و الحالة و معادلات الحالة و طرق الترموديناميك .

### الجملة

تتكون الجملة من المادة المدروسة التي نميزها عما يحيطها بما يدعى الوسط المحيط الخارجي . يمكن وصف الجملة إما بعلاقتها مع الوسط الخارجي أو بحسب مظهرها ( متجانسة أو غير متجانسة ) كما هو موضح :

- الجملة المعزولة ترموديناميكياً أي التي لا تتبادل حرارة مع الوسط الخارجي .
- الجملة المعزولة ميكانيكياً أي التي لا تتبادل عمل مع الوسط الخارجي .
- الجملة المغلقة أي التي لا تتبادل مادة مع الوسط الخارجي .
- الجملة المفتوحة أي التي تتبادل المادة مع الوسط الخارجي
- الجملة المتجانسة أي التي تحوي طورين أو أكثر .

غالباً ما تتبع التجارب في المخبر إلى الجملة المغلقة .

## الحالة , توابع الحالة , معادلة الحالة

يتم وصف الجملة في حالة ما بمقادير فيزيائية ندعوها توابع الحالة أو متغيرات الحالة و تقسم إلى نوعين :

مقادير كمية : تعتمد على كمية المادة الموجودة مثل الكتلة أو الحجم أو كمية الحرارة .

مقادير تكثيفية : لا تعتمد على الكمية وهي مستقلة عنها ولا يمكن إضافتها , مثل الضغط و درجة الحرارة و الكثافة و قرينة الانكسار .

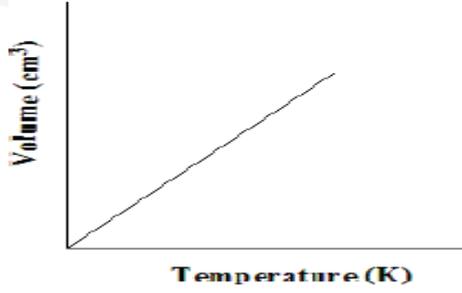
تكون الجملة في حالة توازن عندما تحافظ توابع الحالة على مقادير ثابتة مع الزمن وفي كل نقطة من نقاط الجملة .  
نقول عن حالة توازن أنها ثابتة إذا عادت إلى حالتها البدئية بعد تحريضها المفتعل بتغير أحد توابعها , فمثلاً التوازن الحراري يعني ثبات درجة الحرارة .

تكون توابع الحالة عادةً متعلقة ببعضها البعض بمعادلات الحالة , تأخذ الجمل التي سوف ندرسها بعين الاعتبار كلا من الضغط و الحرارة و الحجم و إن معادلات الحالة الموافقة هي من النمط  $f(P,V,T)=0$  تمثل معادلة سطح في الفراغ بأبعاده الثلاثة  $P,V,T$  فإذا حافظنا على أحد المتغيرات ثابتاً فإن معادلة الحالة تقود إلى خط بياني يكون إما :

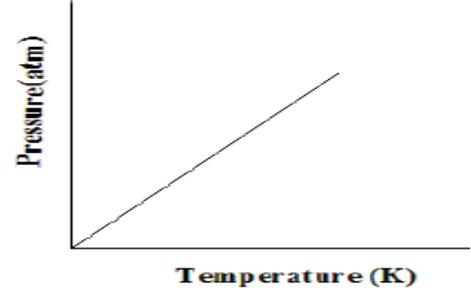
متساوي درجة الحرارة isotherme

متساوي الحجم isochores

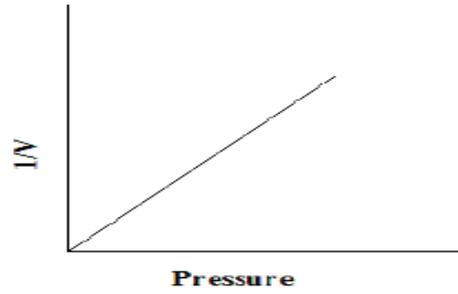
متساوي الضغط isobares



**Isobaric graph  
(at constant pressure)**



**Isochoric graph  
(at constant volume)**



**Isothermal graph  
(at constant temperature)**

### أولاً: مبادئ الترموديناميك

يهتم علم الترموديناميك بدراسة قواعد توزيع الطاقة و انتقالها من جسم إلى آخر و هو يستند على أربعة مبادئ أساسية :

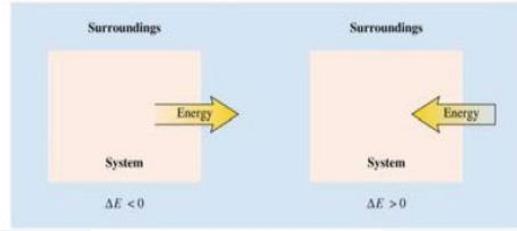
#### المبدأ صفر في الترموديناميك

إذا كانت الجملتان في حالة توازن ترموديناميكي مع جملة ثالثة فإنهما في حالة توازن فيما بينهما .

#### المبدأ الأول في الترموديناميك

الطاقة الداخلية

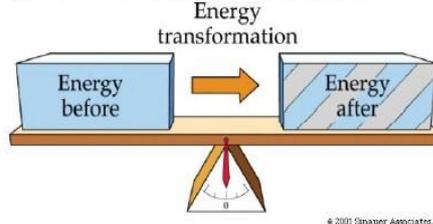
حتى تستطيع أي جملة القيام بعمل يجب أن تملك طاقة داخلية  $E$  or  $U$  internal energy وبشكل عام لا يمكن قياس الطاقة الداخلية لأي جملة بل يستعاض عنها بقياس التغير الذي يحصل على الطاقة الداخلية أثناء القيام بعمل , فإذا كان  $\Delta E$  سالباً فهذا يعني أن الجملة خسرت جزءاً من طاقتها الكامنة , أما إذا كان  $\Delta E$  موجباً فهذا يعني أن الجملة اكتسبت طاقة إضافية .



يمكن أن تتغير الطاقة نتيجة تبادل عمل مع الوسط الخارجي أو نتيجة تبادل حرارة مع الوسط الخارجي .  
فمثلاً تقدم التفاعلات الكيميائية الحرارة الضرورية للجمل الحيوية وللتدفئة ... وبجانب هذه التفاعلات الناشئة للحرارة exothermic يوجد التفاعلات الماصة للحرارة والمسؤولة عن تبريد الجو المحيط endothermic .  
ينص المبدأ الأول في الترموديناميك على مبدأ مصونية الطاقة أي أن طاقة الكون ثابتة , يفسر ذلك بأن الطاقة تتحول من شكل لأخر دون ضياع وبالتالي يبقى المجموع الكلي للطاقة ثابتاً بغض النظر عن خطوات ومراحل التحول التي يمكن أن تحصل .

يمكن أن تتغير الطاقة نتيجة تبادل عمل مع الوسط الخارجي أو نتيجة تبادل حرارة مع الوسط الخارجي. فمثلاً تقدم التفاعلات الكيميائية الحرارة الضرورية للجمل الحيوية وللتدفئة... وبجانب هذه التفاعلات الناشرة للحرارة exothermic يوجد التفاعلات الماصة للحرارة والمسؤولة عن تبريد الجو المحيط endothermic. ينص المبدأ الأول في الترموديناميك على مبدأ مصونية الطاقة أي أن طاقة الكون ثابتة، يفسر ذلك بأن الطاقة تتحول من شكل لآخر دون ضياع وبالتالي يبقى المجموع الكلي للطاقة ثابتاً بغض النظر عن خطوات ومراحل التحول التي يمكن أن تحصل.

(a) The First Law of Thermodynamics



فمثلاً لنفرض انتقال جملة من الحالة البدئية A إلى الحالة النهائية B بطريقتين مختلفتين أي بتبادل قيم مختلف من كمية الحرارة Q والعمل W مع الوسط الخارجي فيكون:

$$W_1 + Q_1$$

$$W_2 + Q_2$$

ولنفترض أننا أعدنا الجملة بعدها إلى حالتها البدئية A بتبادل حرارة وعمل مع الوسط الخارجي  $W_3 + Q_3$  فيكون لدينا:

$$W_1 + Q_1 + W_3 + Q_3 = W_2 + Q_2 + W_3 + Q_3 = 0$$

يعتبر المبدأ الأول للترموديناميك أن الطاقة الداخلية لجملة ما تنتج عن مجموع العمل وكمية الحرارة، أي أنه يمكن التعبير عن المبدأ الأول في الترموديناميك عن طريق العلاقة:

$$\Delta E = E_{(final)} - E_{(initial)} = E_{products} - E_{reactants} = Q + W$$

في حين يكون:

$$\Delta E_{system} + \Delta E_{surroundings} = 0$$

كما ذكرنا سابقاً فإن متغيرات الحالة الأساسية هي الضغط والحجم ودرجة الحرارة وبالتالي يكون:

$$\Delta E = Q - P\Delta V$$

## انتالبي التفاعل

ولنميز نمطين من التفاعلات:

أولاً: التفاعل تحت حجم ثابت: وبالتالي بالعودة إلى العلاقة السابقة فإن تغير الطاقة الداخلية يتبع فقط كمية الحرارة المتبادلة خلال التفاعل، أي أن تغير الطاقة الداخلية يساوي تماماً كمية الحرارة التي تكتسبها الجمة خلال التفاعل أو تخسرها الجمة خلال التفاعل.

ثانياً: التفاعل تحت ضغط ثابت: وبالعودة إلى العلاقة السابقة

$$\Delta E = Q - P\Delta V$$

$$Q = \Delta E - P\Delta V$$

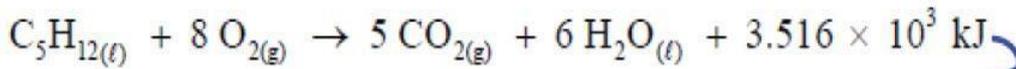
إن تحديد كمية الحرارة المتبادلة (المتصصة أو المنتشرة) خلال تفاعل تحت ضغط ثابت هام جداً من الناحية الكيميائية. وبما أن أغلب التفاعلات الكيميائية التي تحدث في المخبر تتم تحت ضغط ثابت، يستعاض عن Q بمفهوم الأنتالبي Enthalpy وتعرف بأنها حرارة التفاعل تحت ضغط ثابت ويرمز لها  $\Delta H$ .

$$\Delta H = Q = \Delta E - P\Delta V$$

وبالتالي عندما يكون تغير الحجم خلال التفاعل مهملًا فإن:

$$\Delta H = \Delta E$$

وتكون الإنتالبي سالبة في حال التفاعلات الناشئة للحرارة كما في المثال التالي:



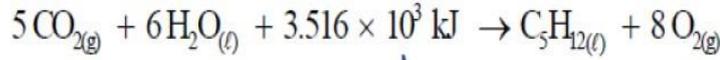
Indicates the  
release of energy

$$\Delta H = -3.516 \times 10^3 \text{ kJ}$$

-or-

$$\Delta E = -3.516 \times 10^3 \text{ kJ}$$

بينما تكون الإنتالبي موجبة في حال التفاعلات الماصة للحرارة كما في المثال التالي:



Indicates the  
absorption of energy

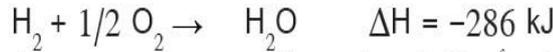
$$\Delta H = +3.516 \times 10^3 \text{ kJ}$$

-or-

$$\Delta E = +3.516 \times 10^3 \text{ kJ}$$

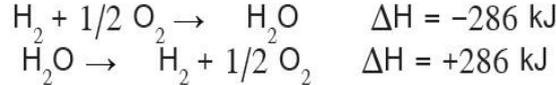
كما يجب الانتباه إلى أربع أمور رئيسية فيما يخص انتالبي التفاعل:

1- الإنتالبي تتعلق مباشرة بكمية المواد المتفاعلة:



يبدو واضحاً في المثال السابق أن تفاعل مول من الهيدروجين مع نصف مول من الأكسجين يشكل مول من الماء وتحرر كمية طاقة قدرها 286 كيلوجول، وبالتالي فإذا تفاعلت ضعف الكميات السابقة فإن الطاقة المتحررة سوف تتضاعف أيضاً لتصبح 572 كيلوجول.

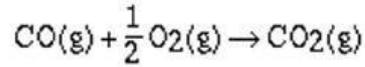
2- إن انتالبي التفاعلات العكوسة المتوازنة متساوية بالقيمة ومتعكسة بالإشارة:



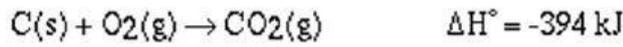
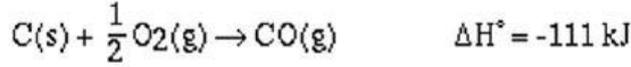
3- تتعلق انتالبي التفاعل بالحالة الفيزيائية للمواد المتفاعلة فإذا أخذنا نفس المثال السابق، وفي حال كان الماء الناتج عن التفاعل بحالته الغازية فإن  $\Delta H = -242 \text{ kJ}$  أي أن كمية الطاقة اللازم صرفها لتحويل الماء من حالته السائلة إلى حالته الغازية تعادل 44 كيلوجول.

4- وفقاً لقانون هيس Hess' law فإذا كان التفاعل يتم عبر مجموعة من المراحل فإن انتالبي التفاعل تساوي إلى مجموع انتالبي التفاعلات المرحلية كافة.

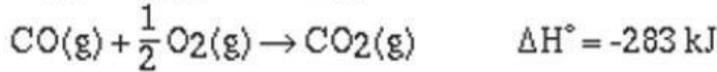
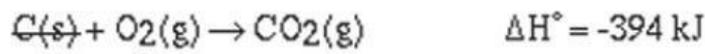
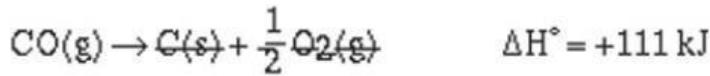
مثلاً ما هي انتالبي التفاعل التالي:



إذا علمت أن:



الحل: بقلب المعادلة الأولى وجمع المعادلتين نجد أن:

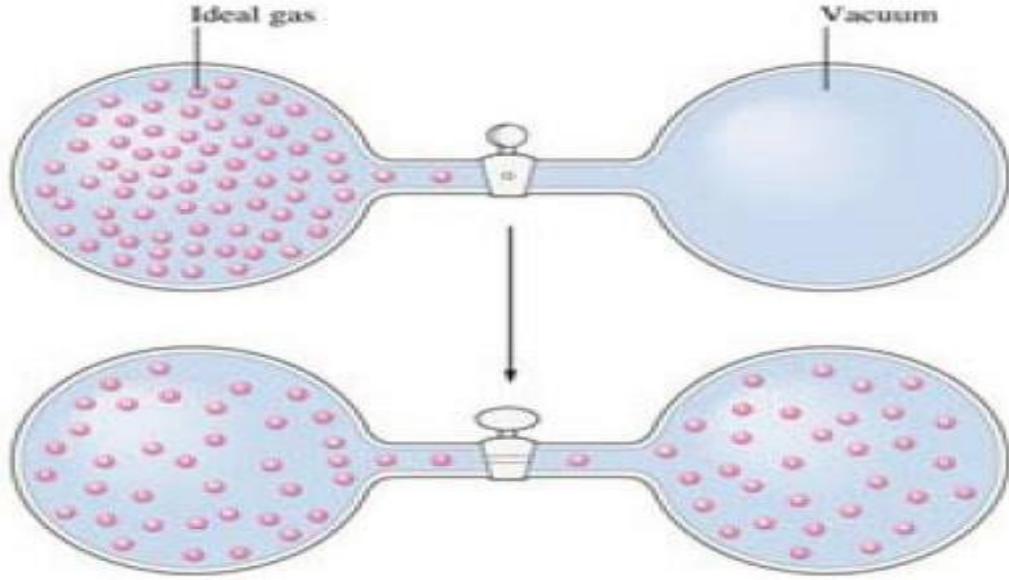


## المبدأ الثاني في الترموديناميك

### التطور العفوي لجملة

لنأخذ كمثال التجارب التالية :

- لنضع في حامل معزول حرارياً الجسم الأول ذي درجة الحرارة  $T_1$  و الجسم الثاني ذي درجة الحرارة  $T_2$  . في حالة التوازن يأخذ الجسمان نفس الدرجة من الحرارة وإن الرجوع إلى الحالة البدئية ليس ممنوعاً من حيث المبدأ إلا أنه لن يحصل مطلقاً ضمن جملة معزولة .
- ليكن لدينا جسم مضخة ذات حجرتين مفصولتين بمكبس متحرك وندخل الغاز الأول في الحجرة الأولى بضغط  $P_1$  وفي الحجرة الثانية الغاز الثاني بضغط  $P_2$  , إن المكبس سوف يتحرك بشكل يصبح معه الغازان بالضغط  $P$  نفسه و نصل عندها إلى التوازن الميكانيكي . إن عودة المكبس إلى ما كان عليه من تلقاء نفسه لن يحدث أبداً .
- ليكن لدينا بالونين متصلين ببعضهما البعض و لنضع في أحدهما غاز ثم نفتح الصنبور الفاصل بينهما , سنصل إلى حالة توازن بالتركيز .



إذا أخذنا جملة كيميائية مؤلفة من 1 مول من الإيتانول مع 1 مول حمض الخل فإن المجموع سوف يتطور عفويًا باتجاه الحالة النهائية الحاوية على إيتانول و حمض خل و استرو ماء و هذا ما يدى بالتوازن الكيميائي .  
من الواضح أنه يمكن أن نعيد كل الجمل السابقة إلى حالتها البدئية بتخل من الوسط الخارجي و عندها لا تبقى جملاً معزولة .

نشق من هذه الأمثلة المبدأ الثاني في الترموديناميك : عندما تتطور جملة معزولة لا يمكن لها العودة إلى حالتها البدئية . نلاحظ أن المبدأ الثاني يتعلق باتجاه التحولات في حين أن المبدأ الأول يتعلق بمصونية الطاقة .

### الأنتروبي

بما أن الكون جملة معزولة لذلك تقود التطورات في الكون إلى حالات توازن غير قابلة للرجوع لذا لابد من أن نبحث عن تابع حالة يصف قابلية عدم رجوع حيث لا يستطيع أن يستعيد قيمته البدئية بعد تطوره ضمن جملة معزولة على عكس الطاقة الداخلية و الأنتالبي، يسمى هذا التابع الأنتروبي S وهو عبارة عن تابع الحالة الذي يحدد لنا تطور الجملة.

بشكل عام تزداد أنتروبي جملي معزولة خلال التطورات غير العكوسة و تبقى ثابتة خلال التحولات العكوسة.

بشكل عام فإن المادة تتطور عفويا في الطبيعة باتجاه الحالات الأقل ترتيبا إلا أن جزيئات المادة تكون في درجة الصفر المطلق متوضعة في أوضاع واحدة ومنه يمكن أن نستنتج المبدأ الثالث في الترموديناميك وهو: تنعدم أنتروبي الأجسام النقية البلورية كاملة التبلور في درجة الصفر المطلق.

تتعلق الأنتروبي بالحرارة، فمن الطبيعي أن تؤدي الزيادة في درجة حرارة الجملعة إلى زيادة حركة جزيئاتها وبالتالي إلى عشوائيتها، وهكذا يتحول الجليد إلى ماء بتقديم الحرارة، و بازدياد كمية الحرارة المقدمة يتحول هذا الأخير إلى بخار، أي تزداد أنتروبية أكثر بامتصاص حرارة.

في حالة التحولات العكوسة reversible تتعلق الانتروبية أيضاً بدرجة الحرارة ، حيث يكون تغير الانتروبية بالتعريف مطابقاً للعلاقة :

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

أي أنه إذا تمت أية عملية بصورة عكوسة فإن نسبة كمية الحرارة التي تتبادلها الجملعة بصورة عكوسة  $q_{rev}$  على درجة الحرارة الثابتة التي تجري فيها عملية التبادل تساوي تغير انتروبية الجملعة ، بالطبع إذا تمت العملية تحت ضغط ثابت و درجة حرارة ثابتة فإن  $q_{rev}(p) = \Delta H$  وبالتالي فإن :

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

إن واحدة الأنتروبي هي جول/كالفن ويعتبر مقداراً كمياً يتناسب مع كمية المادة.

كما تجدر الإشارة إلى أن إضافة الحرارة إلى أي جملعة ستؤدي إلى زيادة أنتروبيتها ، ولكن هذه الزيادة تكون أعظم إذا تم ذلك في درجة حرارة أخفض (كلما كانت الجملعة في درجة حرارة أخفض). ففي درجة الحرارة الأخفض ستكون أنتروبية الجملعة منخفضة وستؤدي إضافة أية كمية من الحرارة إلى زيادة محسوسة في الأنترابية، أما إضافة نفس الكمية من الحرارة إلى الجملعة نفسها ذات درجة حرارة أعلى سيكون التغير في أنتروبيتها أقل مما هو عليه في الحالة الأولى.

أي أن الزيادة في الأنترابية تكون محسوسة عندما تكون الجملعة في درجة حرارة أخفض.

مثال: احسب التغير في أنتروبية لتر واحد من الماء في درجة الحرارة 0°م عندما تمتص طاقة حرارية قدرها 235 جول ، وما هو التغير في الأنترابية إذا كانت درجة حرارة الماء 99°م ؟

$$a) 0.0^{\circ}\text{C} = 0.0 + 273 = 273 \text{ K}$$

$$\Delta H = 235 \text{ J}$$

$$\Delta S = \frac{q_{\text{rev}}}{T} = \frac{\Delta H}{T} = \frac{235 \text{ J}}{273 \text{ K}} = \frac{0.861 \text{ J}}{\text{K}}$$

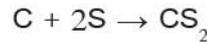
$$b) 99^{\circ}\text{C} = 99 + 273 = 372 \text{ K}$$

$$\Delta S = \frac{q_{\text{rev}}}{T} = \frac{\Delta H}{T} = \frac{235 \text{ J}}{372 \text{ K}} = \frac{0.632 \text{ J}}{\text{K}}$$

### أنثروبي التفاعلات الكيميائية

تعتبر الأنثروبي مثل الأنتالبي تابع حالة تختلف أثناء التفاعل الكيميائي بين الحالة البدئية والحالة النهائية ويسمى هذا التغير بتغير الأنثروبي  $\Delta S$  وهي تعبر عن الفرق بين أنثروبي المواد الداخلة والمواد الناتجة عن التفاعل.

ليكن لدينا التفاعل التالي:



إذا علمت أن  $\Delta S = 40.1 \text{ JK}^{-1}$  أي أن الأنثروبي تزداد خلال التفاعل وهو متوقع حيث تنتقل المادة من الحالة الصلبة المنتظمة إلى الحالة السائلة الأقل انتظاماً ويمكن للتفاعل السابق أن يحدث تلقائياً في وسط معزول. أما تفاعل اصطناع الماء:



فهو يملك  $\Delta S = -44.5 \text{ JK}^{-1}$  أي أن الأنثروبي تنخفض خلال التفاعل، لذلك لا يمكن للتفاعل السابق أن يتم في وسط معزول ولا بد من تدخل الوسط الخارجي لاتمام التفاعل. وفي حال التفاعلات العكوسة يكون  $\Delta S = 0$ .

### الأنثالبي الحرة (طاقة جيبس)

سوف نحاول أن نفهم شرط تطور جملة غير معزولة التي تمثل أكثر الحالات انتشاراً. كما وجدنا في الفقرات السابقة أن الجملة تميل إلى التحول الناشر للحرارة  $\Delta H$  (سالبة) وكذلك تميل إلى التحول

المؤدي إلى زيادة في الأنثروبية  $\Delta S$  (موجبة)، أي  $\Delta S \geq \frac{\Delta H}{T}$  حيث تطبق حالة التساوي في التفاعلات العكوسة.

أي  $\Delta H - T \Delta S \leq 0$  وهو شرط تطور أي جملة معزولة. إن اتحاد توابع الحالة السابقة مع بعضها البعض هو أيضاً تابع حالة للجملة ندعوه بالأنثالبي الحرة (طاقة جيبس الحرة) وفي درجة حرارة معينة وتحت ضغط ثابت يكون:

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

وهذا يؤدي إلى نتيجة هامة للمبدأ الثاني في الترموديناميك : إن شرط تطور الجملة عند درجة حرارة وضغط ثابتين هو تناقص انتالبيتها الحرة وفي الحالة الخاصة للتفاعل العكس تبقى الانتالبي الحرة ثابتة .

أي أن التفاعل يحدث في حالة كان  $\Delta G < 0$  ولا يحدث بشكل تلقائي إذا كان  $\Delta G > 0$  .

يمكن تفسير تغير طاقة جيبس على ضوء تغير كل من  $\Delta H$  و  $\Delta S$  حيث أن  $\Delta H$  ينقص عندما تتشكل روابط أكثر قوة أي أن الجملة تميل إلى تشكيل مركبات أشد ارتباطاً , كذلك فإن  $\Delta S$  تشير إلى درجة الفوضى ضمن الجملة وكما ازادادت  $\Delta S$  كلما تناقصت طاقة جيبس .

ويمكن في درجة حرارة وضغط ثابتين أن نورد الاحتمالات الممكنة لتلقائية التحول حسب قيم  $\Delta H$  و  $\Delta S$  :

- 1- التفاعلات الممكنة الحدوث دائماً : وهي التفاعلات الناشئة للحرارة والتي تزيد من الفوضى في الجملة . أي إذا كانت  $\Delta H$  سالبة و  $\Delta S$  موجبة تكون  $\Delta G$  حتماً سالبة .
- 2- التفاعلات غير ممكنة الحدوث دائماً : هي التفاعلات الماصة للحرارة والتي تنقص الفوضى في الجملة . أي إذا كانت  $\Delta H$  موجبة و  $\Delta S$  سالبة تكون  $\Delta G$  حتماً موجبة .
- 3- التفاعلات التي يعتمد حدوثها على التنافس بين متغيرات الأنثالي و متغيرات الأنثروبي : و تقسم إلى تفاعلات ناشرة للحرارة ومخفضة للفوضى وتفاعلات ماصة للحرارة ومزيدة للفوضى . فإذا كانت  $\Delta H$  سالبة و  $\Delta S$  سالبة فإن تلقائية التحول يتوقف أيضاً على درجة الحرارة , إذ يجب أن تكون أصغر من قيمة معينة بحيث يكون الحد  $T \Delta S$  أصغر من الحد  $\Delta H$  وبالتالي تكون قيمة  $\Delta G$  سالبة وإذا كانت  $\Delta H$  موجبة و  $\Delta S$  موجبة فإن تلقائية التحول تتوقف على درجة الحرارة , إذ يجب أن تكون أكبر من قيمة معينة بحيث يكون الحد  $T \Delta S$  أكبر من الحد  $\Delta H$  وبالتالي تكون قيمة  $\Delta G$  سالبة .

إمكانية التفاعل وشروطه.	$\Delta G$	$\Delta S$	$\Delta H$
يجري التفاعل تلقائياً بغض النظر عن درجة الحرارة.	-	+	-
يجري التفاعل تلقائياً في درجة حرارة منخفضة.	-	-	-
يجري التفاعل تلقائياً في درجة حرارة مرتفعة.	-	+	+
لا يحدث مهما كانت درجة الحرارة.	+	-	+

تسمى طاقة جيبس أحياناً بالكمون الترموديناميكي وكلما كانت  $\Delta G$  أكثر سلبية كلما كان حدوث التفاعل أكثر احتمالاً. بمعنى آخر إذا كان هناك تنافس بين تفاعلين فإن التفاعل الذي يملك  $\Delta G$  أصغر يكون مفضلاً على الآخر.

## مزج السوائل وفقاً للترموديناميك

عند المزج تزداد الأنتروبي دائماً  $\Delta S$  أكبر من الصفري أي يمكن أن تكون  $\Delta G$  سالبة وذلك يعتمد على قيمة  $\Delta H$  وهنا نميز عدة حالات :

- 1- السوائل المثالية : هي سوائل عندما تمتزج مع بعضها لا يحدث أي تغير في الانتالبية وبالتالي تكون طاقة جيبس سالبة , أي أن السوائل المثالية قابلة للامتزاج بشكل دائم .
- 2- السوائل الناشرة للحرارة أثناء المزج : أي أن  $\Delta H$  أصغر من الصفرو بالتالي طاقة جيبس سالبة أي أنها قابلة للامتزاج دائماً .
- 3- السوائل الماصة للحرارة أثناء المزج : أي أن  $\Delta H$  أكبر من الصفرو بالتالي إذا كانت هذه السوائل ماصة للحرارة بشكل طفيف تكون مزوجة أما إذا كان امتصاصها للحرارة كبير تصبح طاقة جيبس موجبة و تكون السوائل غير قابلة للامتزاج .
- 4- السوائل الممتزجة جزئياً : هي السوائل التي يمكن أن تمتزج مع بعضها بنسب معينة , حيث تكون طاقة جيبس سالبة في حالة واحدة فقط هي ان تكون نسبة أحد المواد قليلة بالنسبة للمادة الأخرى . مثلاً يمتزج الماء مع الفنول بحيث نأخذ مقدار صغير من الفنول مع مقدار كبير مع الماء أو بالعكس كما هو موضح بالشكل :

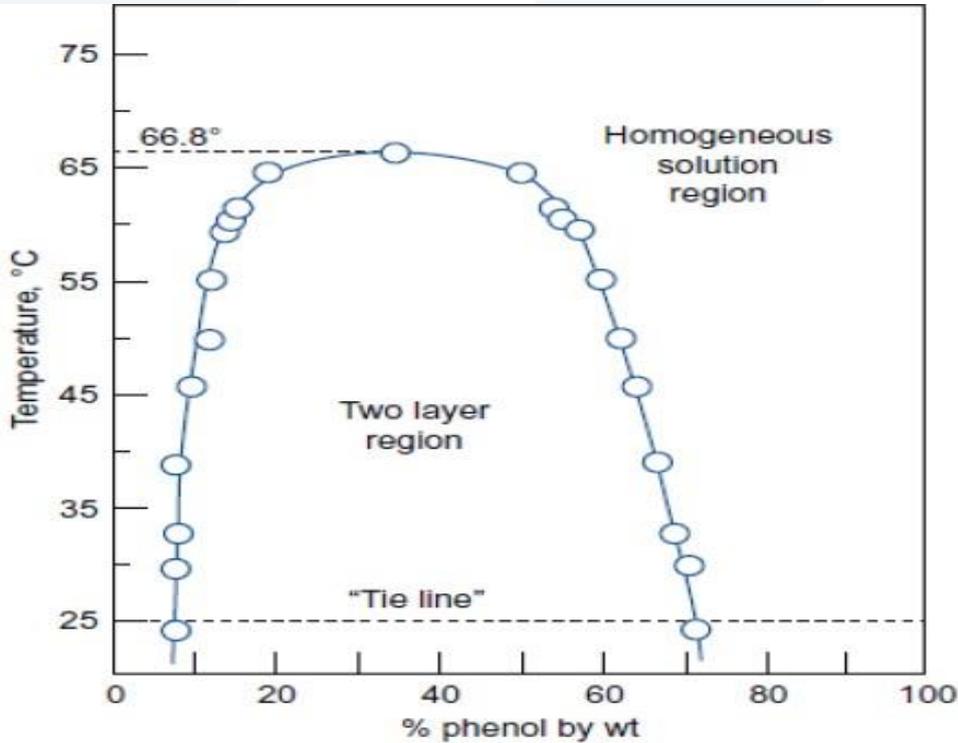


Figure 13-6. Phenol–water solubility. (From Campbell AN, Campbell

نلاحظ في الدرجة 25 أن الخط البياني يقطع في نقطتين أي عند درجة الحرارة 25 يكون المزيج على شكل طبقتين :

عند نقطة التقاطع الأولى يكون لدينا 95% ماء و 5% فنول  
وعند نقطة التقاطع الثانية يكون لدينا 30% ماء و 70% فنول .  
وكذلك الأمر عند باقي درجات الحرارة حتى الوصول إلى درجة الحرارة 66 حيث يقطع الخط البياني بنقطة واحدة أي أن الماء والبنول قد تحولوا من مزوجين جزئياً إلى مزوجين كلياً .  
ويفسر ذلك بأن الانتالبية للمزيج ماء – فنول موجبة وعندما نرفع الحرارة تزداد قيمة الحد  $T \Delta S$  يصبح أكثر من مقدار الانتالبية وبالتالي تصبح الطاقة الحرة سالبة و يصبح السائلين مزوجين .  
وتدعى درجة الحرارة 66 في هذه الحالة بدرجة الانجبار وهي الدرجة التي تصبح بعدها السوائل المزوجة جزئياً بشكل كلي .

في بعض الحالات الاستثنائي يكون للمزيج درجتى انجبار عليا ودنيا بحيث يكون السائلين مزوجين بشكل كامل تحت درجة الانجبار الدنيا وفوق درجة الانجبار العليا , أما في الدرجات الواقعة بينهما فيكون السائلين غير مزوجين , وكمثال مزيج النيكوتين و الماء الذي يملك درجتى انجبار 61 و 210 درجة مئوية .

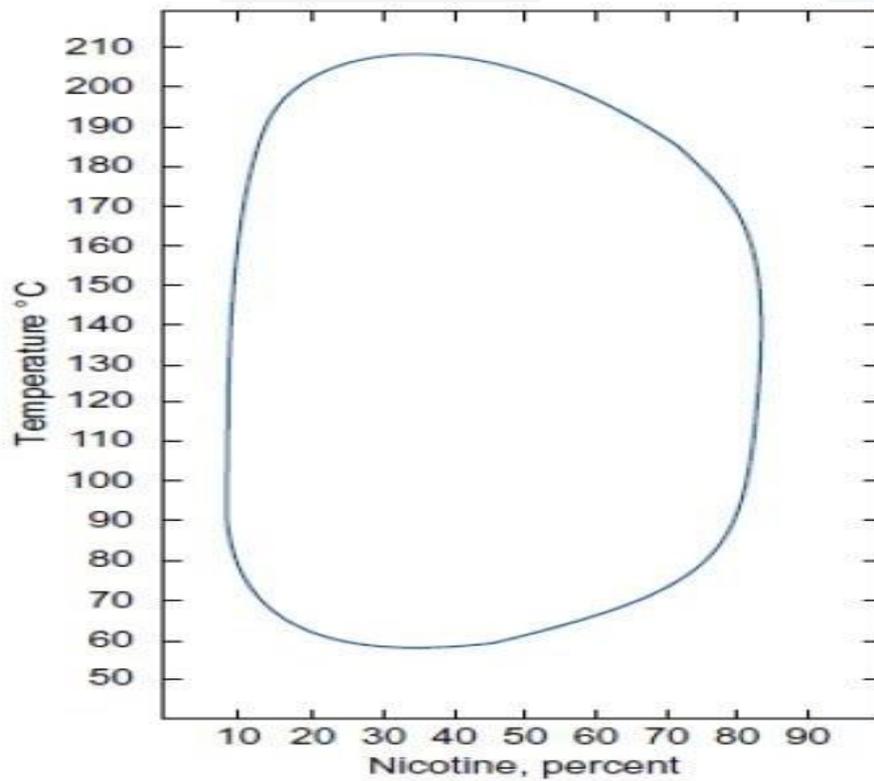


Figure 13-7. Nicotine–water solubility.