قادنا القانون الاول لمفهوم الطاقة الداخلية في حين افادنا القانون الثاني الى مفهوم الانتروبي . اما القانون الثالث فلم يأت بمفهوم جديد ولا يوجد دليل قاطع لهذا القانون لاستحالة الوصول لدرجة الصفر المطلق ، بل ان بعض العلماء يترددون بتسميته بقانون في الدينمية الحرارية .

يمكن ايجاد الانتروبي لاية مادة في درجة الحرارة T وضغط معين باستخدام العلاقة :

$$S_T - S_0 = \int_0^T \frac{Cp}{T}\, dT = \int_0^T Cp\, d\ln T$$

وعند T=0 يكون S=0 وعليه فان

$$S_T = \int_0^T Cp\, d\ln T$$

اي ان اهمية القانون الثالث تحقق امكانية استخدامه لحساب القيم المطلقة للانتروبي للمواد النقية من القياسات المختبرية فقط .

وهذه القيم المطلقة للانتروبي موجودة عادة في جداول عند درجات حرارة معينة وتستخدم لحساب مقدار التغير في الانتروبي المصاحب للتفاعلات الكيميائية.

$$\Delta S_r^0 = \sum_p \Delta S - \sum_R \Delta S$$

القانون الصفري في الدينمية الحرارية:

اذا اخذنا ثلاثة مجاميع A و B وC وكان Aفي توازن حراري مع Cوكان Bفي توازن مع Cفأن A,Bيكونان في توازن حراري ايضا.

دالات الطاقة الحرة:

طاقة جبس الحرة :(G) Gibbs Free Energy

دالة ثرموديناميكية جديدة ابتدعها العالم Gibbsوتصف حالة النظام عند ظغط ثابت ودرجة حرارة ثابتة .

وتكتب العلاقة الرياضية لها وبالنسبة الى تغير ملحوظ في قيمة G كالاتي:

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

حيث Δ Hيمثل مقدار التغير في المحتوى الحراري للتفاعل

ΔSيمثل مقدار التغير في الانتروبي للتفاعل

وهذه العلاقة مهمة لحساب مقدار التغير في قيمة اي من هذه الدوال الثلاثة من معرفة التغير في الدالتين الاخريتين عند ثبوت درجة الحرارة .

لتفاعل : $A \leftrightarrow B$

يستفاد من دالة طاقة جبس الحرة لمعرفة حدوث التفاعل كيميائيا او فيزيائيا او الانتقال من حالة Aالى حالةB

يسير التفاعل من اليسار الى اليمين تلقائيا $\Delta G = -(ve)$

حالة اتزان $\Delta G = 0$

من اليمين الى اليسار $\Delta G = +(ve)$

تدلنا ΔH ان كانت سالبة ان التفاعل باعث للحرارة وان كانت موجبة فان التفاعل ماص للحرارة ولكن لا تخبرنا عن امكانية حدوث التفاعل او عدمه والاعتقاد خاطىء بان كل تفاعل يولد حرارة يجري تلقائيا .

ان المعادلة : $\Delta G=\Delta H-T\Delta S$

تعطينا ان هناك مؤشين هما الانثالبي والانتروبي يعملان معا ليحددا امكانية حدوث التفاعل ام لا وليس عامل الانثالبي لوحده او عامل الانتروبي لوحده.

ان انخفاض المحتوى الحراري ($\Delta H<0$) وزيادة الانتروبي ($\Delta S >0$) في ان واحد سيعملان على حدوث التفاعل تلقائيا ($\Delta G<0$)ولكن هذا الاحتمال يقع ضمن اربعة احتمالات يمكن وقوعها حسب الجدول الاتي:

	G	S	H
التفاعل تلقائي	-	+	-
التفاعل لن يحدث ابدا	+	-	+
عندما تكون Tمنخفضة	G<0	-	-
عندما تكون Tمرتفعة	G<0	+	+

اي ان ΔH وΔS ودرجة الحرارة يعملان سوية لحدوث التفاعل تلقائيا ام لا .

تغيرات طاقة جيبس الحرة مع الضغط ودرجة الحرارة:

التعريف الرياضي لدالة جبس (G) $G=H-TS$

$$H=U+PV$$

$$G=U+PV-TS$$

$$dG=du+pdv+vdp-TdS-SdT$$

من القانون الاول الثرموديناميكي

$$du+pdv=dq+TdS$$

بالتعويض

$$dG=TdS+vdp-TdS-SdT$$

$$dG=vdp-SdT$$

بالتفاضل بالنسبة ل T مع بقاء الضغط ثابتا :

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

اما عند التفاضل بالنسبة الى الضغط مع ثبوت T

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

ويمكن كتابتها : $dG = Vdp$

وبالتكامل : $\int_{G1}^{G2} dG = \int_{P1}^{P2} VdP$

وللغاز المثالي: $V = nRT/p$

$$G2 - G1 = \Delta G = \int_{p1}^{p2} \frac{nRT}{p} dp = nRT \int_{p1}^{p2} \frac{dp}{p}$$

$\Delta G = nRT \ln p2/p1$

هذه العلاقة تشبه تماما العلاقة: $W_{max} = -nRT \ln p2/p1$

$\Delta G = W_{max}$

طاقة هلمهولز الحرة : Helmholtz Free Energy(A)

تصف هذه الدالة حالة النظام عند حجم ثابت ودرجة حرارة ثابتة ويرمز لها بالرمز A وتعرف رياضيا بالعلاقة التالية :

$A = U - TS$

ولتغير ملحوظ بثبوت T $\Delta A = \Delta U - TS$

ولتغير متناه في الصغر $dA = dU - TdS$

وباستخدام القانون الاول الثرموديناميكي $q = TdS$ ، $dU = q + W$

$dA = TdS + W_{rev} - TdS$

$dA = W_{rev}$

تعني هذه المعادلة ان التغير في A (dA)يساوي الشغل الاعظم الذي ينجزه النظام.

تغيرات طاقة هلمهولز الحرة مع درجة الحرارة :

$A=U-TS$

$dA=dU-TdS-SdT$

$dU-TdS=-dW=-PdV$

$dA=-PdV-SdT$

$dA=-SdT$ بثبوت الحجم

وبتفاضل هذه المعادلة بثبوت الحجم ونسبة الى dT :

$$\left(\frac{\partial A}{\partial T}\right)v=-S$$

وبتفاضل نسبة الى dVوبثبوت T:

$(\partial A/\partial V)T=-P$

ويمكن كتابتها : $dA=-PdV$

وبالتكامل $\int_{A1}^{A2} dA = \int_{V1}^{V2} PdV$

$P=nRT/V$

$$\int_{A1}^{A2} dA = \int_{V1}^{V2} nRTdV/V$$

$$A_2-A_1=\Delta A=-nRT\int_{V1}^{V2}\frac{dV}{V}=-nRTln\frac{V2}{V1}$$

$$\Delta A=-nRTln\frac{V2}{V1}$$

وهذه العلاقة تشبه تماما علاقة الشغل الاعظم المنجز بثبوت درجة الحرارة.

علاقات ماكسويل Maxwell Relations:

اشتقاق العلاقات الرياضية بين الكميات الديناميكية الحرارية المختلفة مع الأخذ بنظر الاعتبار العمليات العكسية المتضمنة على شغل ضغط- حجم في *أنظمة مغلقة* فيها تفاعلات كيميائية.

القانون الأول :

$$dU= dq-dW$$

القانون الثاني :

$$dS = \frac{dq}{T}$$

بربط المعادلتين نحصل على:

$dU=TdS - PdV$

حيث إن:

$dW= PdV$

وتسمى هذه المعادلة بالعلاقة التفاضلية للطاقة الداخلية (U).

ويمكن الحصول على العلاقات التفاضلية لــــ A, G, H من تعاريفها وكما مبين أدناه:

$H= U+ PV$

$dH= dU+ PdV + VdP$

وبما ان:

$dU=TdS-PdV$

وبتعويضها بالمعادلة السابقة:

$dH= TdS\cancel{- PdV}+ VdP\cancel{+ PdV}$

$dH= TdS+ VdP$

…………

$A= U- TS$

$dA= dU- TdS- SdT$

$dA= \cancel{TdS}- PdV\cancel{- TdS}- SdT$

$dA= - PdV - SdT$

…………..

$G= H - TS$

$dG= dH- TdS - SdT$

$dG= dU+ PdV+ VdP- SdT- TdS$

$dG= \cancel{TdS}\cancel{- PdV}\cancel{+PdV}+ VdP- SdT\cancel{- TdS}$

$dG= VdP- SdT$

وبذلك تكون لدينا المعادلات النهائية الأربع التالية:

$dU= TdS- PdV$…….. (1)

$dH= TdS+ VdP$…….. (2)

$dA= -PdV- SdT$…….(3)

$dG= VdP- SdT$………(4)

تسمى هذه المعادلات الأربعة أحياناً بالمعادلات الأساسية للديناميكة الحرارية ومن الممكن أن تكتب بالتعبير الرياضي للتفاضل التام وكما مبين أدناه:

Z= f(x,y)

$$dz = \left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y dx + \left(\frac{\partial z}{\partial y}\right)_x dy$$

إذا كان dz في المعادلة أعلاه تفاضلاً تاماً ويمثل بواسطة:

dz= Mdx+ Ndy

كان تفاضلها المتعارض (cross- derivative) متساوياً، أي بمعنى آخر

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

وبتطبيق هذه العلاقة على المعادلات من (١-٤) تنتج علاقات ماكسويل

١. علاقة ماكسويل للطاقة الداخلية.... $\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_s = -\left(\frac{\partial p}{\partial S}\right)_v$

٢. علاقة ماكسويل للأنثالبي.... $\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_s = \left(\frac{\partial V}{\partial S}\right)_p$

٣. علاقة ماكوسيل لدالة هلمهولتز الحرة... $\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v = \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T$

٤. علاقة ماكسويل لدالة طاقة كيبس الحرة... $\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p = -\left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T$

مثال/ مول من غاز مثالي بدرجة $27c^{\circ}$ يتمدد عند ثبوت درجة الحرارة وبصورة عكسية من 10atm إلى 1atm احسب كل من:

ΔS, ΔA, ΔG, ΔH, ΔU, W, q

$$W_{\max} = -nRT\ln\frac{V_2}{V_1} = -nRT\ln\frac{p_1}{p_2}$$

$$= -1*(8.314J.mol^{-1}.k^{-1})(300k)\ln\frac{10}{1}$$

$$W = -5746\,J/mol$$

بما إن درجة الحرارة ثابتة فإن كل من $\Delta H= 0$, $\Delta U=0$, أي إن:

q=-W, q=5746J/mol

$$\Delta G = -nRT\ln\frac{P_1}{P_2}$$

$$= -1*(8.314J.mol^{-1})(3000)\ln\frac{10}{1}$$

$$\Delta G = -5746 J/mol$$

$$\Delta A = W = -5746 J/mol$$

$$\Delta S = \frac{q_{rev}}{T} = \frac{5746\,J.mol^{-1}}{300k} = 19.14\,J/mol.k$$

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

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

$$= \frac{0-(-5746\,J/mol)}{300\,k}$$

$$= \frac{+5746}{300} = 19.14 J\,k^{-1}mol^{-1}$$

مثال/ مول واحد من غاز مثالي أحادي الذرة تحت ضغط 1atm بدرجة حرارة 273k تمدد أديباتيكياً ضد ضغط خارجي مقداره 0.315 حتى تضاعف حجمه، احسب:

أ. مقدار الشغل المنجز.

ب. درجة الحرارة النهائية بعد التمدد الأديباتيكي.

جـ. التغير في الطاقة الداخلية للغاز.

$$V_1 = \frac{nRT}{P_1} = 1*(8.314)(273)/1\times10^5$$

$$V_1 = 0.0227\,m^3.mol^{-1}$$

$$W = -P_{ext}(2V_1 - V_1)$$

$$= -(0.315\times10^5\,Pa)(0.0227\,m^3\,mol^{-1})$$

$$W = -715.4\,J/mol$$

بما إن العملية أديباتيكية، q=0، وعليه فإن:

$\Delta U= W= -715.4$ J/mol

$\Delta U= C_v\,\Delta T$

بما إن الغاز أحادي الذرة فإن:

$$C_v = \frac{3}{2} * 8.314 \Leftrightarrow C_v = \frac{3}{2} R$$

$$-715.4 = \frac{3}{2} * 8.314 \Delta T$$

$$\Delta T = \frac{-715.4}{\frac{3}{2} * 8.314} = -57.4K$$

$$\Delta T = T_2 - T_1$$

$$T_2 = T_1 + \Delta T = 273 + (-57.4) = 215.8K$$

$$\Delta U = C_v \Delta T = C_v (T_2 - T_1) = \frac{3}{2} * 8.314 (215.8 - 273)$$

$$= -57.2 J / mol$$

بما إن درجة الحرارة ثابتة ولدينا السلوك المثالي لكل من الغازين فيترتب على ذلك:

$\Delta H = 0, \Delta V = 0$

Dependence of The Gibbs free :Energy اعتماد طاقة كيبس على درجة الحرارة on the temperature

ان تغير طاقة كيبس مع درجة الحرارة هي احدى العمليات الكيميائية المهمة

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

$$G = H - TS$$

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

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

ويمكن اعادة كتابة هذه المعادلة بالشكل التالي:

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

$$\left[\frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)\right]_P = \frac{-H}{T^2}$$

ومن تفاضل G/T مع T وبثبوت P نحصل على معادلة على الشكل التالي:

$$\left[\frac{\partial(G/T)}{\partial T}\right]_P = -\frac{G}{T^2} + \frac{1}{T}\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_P$$

وبمقارنة هذه المعادلة بالمعادلة السابقة ينتج:

$$\left[\frac{\partial(G/T)}{\partial T}\right]_P = -\frac{H}{T^2}$$

تسمى هذه المعادلة بمعادلة كيبس–هلمهولتز وتطبق على التغيرات التي تحصل في الزخم كيميائية كانت او فيزيائية، وبذلك يمكن اعادة صياغة المعادلة للحالة الابتدائية والنهائية للنظام، حيث $\Delta G = G_f - G_i$

$$\left[\frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{\Delta G}{T}\right)\right]_P = \frac{-\Delta H}{T^2}$$

ويمكن كتابتها للمواد المتفاعلة والناتجة في حالتها القياسية على الشكل التالي:

$$\left[\frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{\Delta G^\circ}{T}\right)\right]_P = \frac{-\Delta H^\circ}{T^2}$$

الجهد الكيميائي للغاز المثالي Chemical potential of an ideal gas :

يكون الغاز في حالته القياسية عندما يكون تحت ضغط 1atm ودرجة 0°C وتعتمد طاقة كيبس على ضغط الغاز من خلال المعادلة الاتية:

$$\int_{G1}^{G2} dG = nRT \int_{P1}^{P2} \frac{dP}{P}$$

وعند الظروف القياسية P_1 يساوي 1atm و G_1 تساوي $G°$ وعندها يمكن ان تستبدل بـ P_2 الرمز العام P حيث الطاقة الحرة لمول واحد من غاز مثالي تساوي $G_m(P)$ ، وبذلك تصبح المعادلة على الشكل التالي:

$$G_m(P) - G^\circ = nRT \ln P$$
$$G_m(P) = G^\circ + nRT \ln P$$

ويرمز لطاقة كيبس المولارية بالرمز μ ويدعى بالجهد الكيميائي chemical potential وبذلك تصبح المعادلة:

$$\mu(P) = \mu^\circ + nRT \ln P$$

في الانظمة الميكانيكية يمكن التنبؤ بسير العمليات التلقائية من قياس الجهد الذي تبذله الجزيئات من حولها وهذا مايحدث ايضاً للتفاعل الكيميائي. ان الطاقة الحرة المولارية تلعب الدور الذي يلعبه الجهد في الانظمة الميكانيكية اذا جرت العمليات في هذه الانظمة بثبوت الضغط ودرجة الحرارة.