

جامعة منتوري قسنطينة

قسم الكيمياء

كلية العلوم

# الديناميكا الحرارية الكيميائية

## Thermodynamique chimique

محاضرات و مسائل محلولة

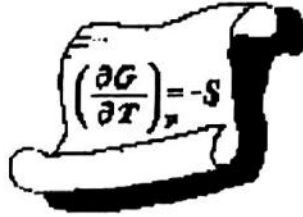
السنة أولى جامعي

علوم دقيقة ، تكنولوجيا و إعلام آلي

إعداد الدكتور صالح عكال

## الفصل السادس

### المبدأ الثالث للترموديناميك الطاقة الحرة - الانتالبي الحرة



في هذا الفصل :

- مقدمة.
- الطاقة الحرة (F) و الانتالبي الحرة (G)
- تغيرات الانتالبي الحرة لمادة نقية.
- تغيرات الطاقة الحرة لمادة نقية.
- التطبيق في التفاعلات الكيميائية.
- تلقائية أو إمكانية حدوث التفاعل.
- الطاقة الحرة والاتزان.
- مسائل

## مقدمة :

إن المبدأ الأول و الثاني لا يسمحان بتعيين  $S$  لجملة ما عند درجة الصفر المطلقة.

فرضية نرنست :

اعتمادا على الخواص المواد في درجة الحرارة المنخفضة جدا و حسب علاقة وضعها بولتزمان

$$S = k \ln \Omega \quad \text{حيث } k : \text{ ثابت بولتزمان}$$

$\Omega$  : الاحتمال الترموديناميكي للجملة و يمثل عدد الحالات

المجهولة للجملة (موقع و سرعة الجزيء مثلا)

إذن من خلال هذا القانون يتبين لنا بالنسبة للأجسام الصلبة عند الصفر المطلق

$$S=0 \Leftrightarrow \Omega=1 \quad \text{واحد أي احتمال وحيد}$$

وهذا يؤدي إلى المبدأ الثالث للترموديناميك " أنتروبي الأجسام النقية الموجودة

على شكل بلورات مثالية يساوي الصفر عند درجة الصفر المطلقة  $S_0=0$ "

## الطاقة الحرة (F) و الانتالبي الحرة (G) :

صعوبة استعمال المبدأ الثاني تتمثل في انه لا يمكن حساب  $\Delta S$  للجملة الغير معزولة أي حساب  $\Delta S$  للوسط الخارجي بالإضافة إلى حساب للنظام . لكي نستطيع أن نحدد تلقائية أو عدم تلقائية التفاعل الكيميائي و لتجنب هذه الصعوبة أدخلت دالات حالة جديدة.

$$\begin{aligned} \text{الوسط } dQ/T + \text{نظام } dS &= \text{الوسط } dS + \text{النظام } dS = \text{الكلية } dS \\ \text{نظام } dQ/T - \text{نظام } dS &= \text{الكلية } dS \Rightarrow \text{نظام } -dQ = \text{الكلية } dQ \end{aligned}$$

$$T \text{ نظام} = T \text{ الوسط المحيط} \quad (\text{اتزان حراري بين النظام والوسط})$$

$$dS \geq 0 \text{ الكلية}$$

من المبدأ الثاني حيث

$$dS \text{ الكلية} = dS \text{ نظام} - dQ/T \geq 0$$

بضرب المتراحة في  $T$  حيث  $T$  دائما أكبر من الصفر

$$TdS - dQ \geq 0 \Rightarrow dQ - TdS \leq 0$$

$$\boxed{dQ - TdS \leq 0} \quad \dots\dots\dots(6.1)$$

### التحولات تحت حجم ثابت :

بما أن الحرارة مفقودة من النظام تحت حجم ثابت فإننا نستنتج من المبدأ الأول  
 $dU=dQ$

بالتعويض في العلاقة السابقة نجد :

$$dU-TdS \leq 0$$

$$F=U-TS \dots\dots (6.2)$$

بوضع

حيث  $F$  هي دالة حالة لأن  $U$  و  $S$  دالتين للحالة و  $T$  هو متغير حالة  
تدعى  $F$  بالطاقة الحرة Energie libre كما تعرف بدالة هلمهولتز

Fonction de Helmholtz

أثناء تحول عنصري للنظام

$$dF=dU-d(TS)$$

$$dF=dU-TdS$$

عند ثبوت درجة الحرارة

$$\Delta F=\Delta U-T\Delta S \leq 0$$

$$\dots\dots\dots(6.3)$$

" عند ثبوت كل من الحجم و درجة الحرارة تكون التحولات التلقائية هي التحولات  
التي يحدث فيها انخفاض في الطاقة الحرة للنظام".

### التحولات تحت ضغط ثابت :

$$dQ_p=dH$$

$$dH-TdS \leq 0$$

$$d(H-TS) \leq 0$$

نعرف الدالة  $G$  كما يلي

$$G=H-TS \dots\dots\dots(6.4)$$

$G$  تسمى بالانتالبي الحرة Enthalpie libre أو fonction de Gibbs

عند  $T$  و  $P$  ثابتتين

$$dG=dH-TdS$$

$$dG=dH-TdS \leq 0$$

$$\Delta G=\Delta H-T\Delta S \leq 0$$

$$\dots\dots\dots(6.5)$$

الانتالبي الحرة عند ثبوت تبقى ثابتة إذا كان هذا التحول عكوس و تنخفض إذا  
كان هذا التحول غير عكوس و لا يمكن أبدا للانتالبي الحرة أن تزداد.

ونستنتج من هذا أن :

$$\begin{aligned} \Delta G < 0 &\Leftrightarrow \text{التحول غير عكوس بعني تلقائي} \\ \Delta G = 0 &\Leftrightarrow \text{التحول عكوس} \\ \Delta G > 0 &\Leftrightarrow \text{التحول غير ممكن (مستحيل)} \end{aligned}$$

تغيرات الانتالبي الحرة لمادة نقية :  
العلاقة التفاضلية للانتالبي الحرة

$$\begin{aligned} G &= H - TS \\ dG &= dH - TdS - SdT \\ H &= U - PV \\ dG &= (dU + pdV + Vdp) - TdS - SdT \\ dU &= dQ + W \\ &= TdS - pdV \end{aligned}$$

$$dG = (TdS - pdV) + pdV + Vdp - TdS - SdT$$

$$dG = Vdp - SdT \dots \dots \dots (6.6)$$

عند T ثابتة

$$dG = Vdp \Rightarrow \left( \frac{dG}{dp} \right)_T = V \dots \dots \dots (6.7)$$

عند p ثابت

$$dG = -SdT \Rightarrow \left( \frac{dG}{dT} \right)_p = -S \dots \dots \dots (6.8)$$

تغيرات الطاقة الحرة لمادة نقية

$$\begin{aligned} F &= U - TS \\ dF &= dU - TdS - SdT \\ dU &= dQ + W \\ &= TdS - pdV \end{aligned}$$

$$dF = (TdS - pdV) - TdS - SdT$$

$$dF = -pdV - SdT \dots \dots \dots (6.9)$$

عند T ثابتة

$$dF = -pdV \Rightarrow \left( \frac{dF}{dV} \right)_T = -p \dots \dots \dots (6.10)$$

عند V ثابت

$$dF = -SdT \Rightarrow \left( \frac{dF}{dT} \right)_V = -S \dots\dots\dots(6.11)$$

مثال: ما هو التغير في الطاقة الحرة و الانتالبي الحرة أثناء تمدد مول واحد من غاز مثالي من ضغط 10 جو الى ضغط 1 جو عند درجة حرارة 25 م°.

الحل :

$$dF = -pdV - SdT \dots\dots(6.12)$$

$$dG = -SdT + Vdp \dots\dots(6.13)$$

عند T ثابتة

$$dF = -pdV \dots\dots(6.14)$$

$$dG = Vdp \dots\dots(6.15)$$

باستخدام معادلة الغاز المثالي  $pV=nRT$  ولمول واحد تصبح المعادلتين (6.12) و (6.13) على الصورة التالية

$$\Delta F = -RT \ln \frac{V_2}{V_1} \dots\dots\dots(6.16)$$

$$\Delta G = RT \ln \frac{p_2}{p_1} \dots\dots\dots(6.17)$$

و حيث أن

$$\frac{V_2}{V_1} = \frac{p_1}{p_2} \Rightarrow \Delta G = \Delta F$$

تطبيق عددي

$$\Delta F = \Delta G = -2 \times 298 \ln \frac{10}{1} = -1364$$

التطبيق في التفاعلات الكيميائية :  
تلقائية أو إمكانية حدوث التفاعل  
ليكن هذا التفاعل تحت T و p ثابتتين



$$\Delta G = \sum G_p - \sum G_r \dots\dots\dots(6.18)$$

يمكن حسابه بطريقتين

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \leftarrow \begin{array}{l} \Delta H \text{ و } \Delta S \\ \text{من } \Delta H \text{ و } \Delta S \\ \text{إذا كان } p=1\text{atm} \\ \text{و } T=298\text{K} \end{array}$$

$$\Delta G = \Delta H - 298\Delta S \leftarrow$$

$$\Delta S = \sum S_p - \sum S_r \quad \text{و} \quad \Delta H^\circ = \sum \Delta H_p - \sum \Delta H_r$$

$$\Delta G_r = \sum \Delta G^\circ_p - \sum \Delta G^\circ_r$$

ملاحظة :  $\Delta G^\circ$  للأجسام البسيطة تساوي صفر  
توقعات حدوث التفاعلات

المحصلة	$\Delta G$	$-T\Delta S$	$\Delta S$	$\Delta H$
تلقائي عند كافة درجات الحرارة	-	-	+	-
لا تلقائي عند كافة درجات الحرارة	+	+	-	+
تلقائي عند درجات الحرارة المرتفعة		-	+	+
تلقائي عند درجات الحرارة المنخفضة		+	-	-

أمثلة :



$$\left\{ \begin{array}{l} \Delta H_{298} = -2013 \text{KJ} \\ \Delta S = 182.25 \text{J/K} \\ \Delta G_{298} = -2867.5 \text{KJ} \end{array} \right. \text{التفاعل تلقائي عند الشروط القياسية.}$$

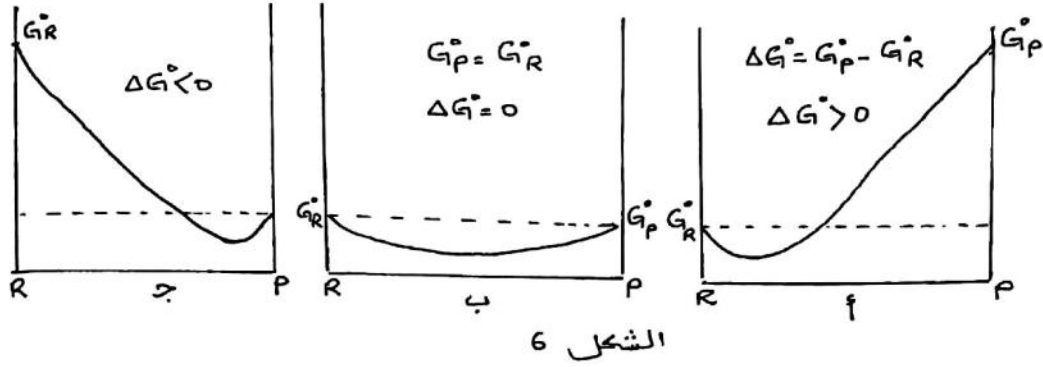


$$\left\{ \begin{array}{l} \Delta H_{298} = 67.7 \text{KJ} \\ \Delta S = -119.96 \text{J/K} \\ \Delta G_{298} = 203.66 \text{KJ} \end{array} \right. \text{فقط التفاعل العكسي ممكن.}$$

### الطاقة الحرة والاتزان

لقد ذكرنا في السابق أن  $\Delta G$  تحدد الكمية القصوى من الطاقة المتوافرة للقيام بشغل مفيد عند الانتقال من نظام ما من حالة إلى أخرى و على استمرار تفاعل بالحدوث يفقد تدريجيا قدرته على أداء شغل مقاسا بقيمة  $\Delta G$  إلى أن يصل إلى النهاية عند حصول الاتزان إلى حالة لا يكون عندها قادرا على أداء أي شغل إضافي و هذا يعني أن كلا من المواد المتفاعلة و المواد الناتجة تملك نفس مقدار الطاقة الحرة لذلك فإن  $\Delta G = 0$  ومن هنا يلاحظ أن قيمة  $\Delta G$  لتفاعل ما هي تحدد أين يقع النظام بالنسبة لوضع الاتزان فعندما تكون  $\Delta G$  سالبة أي أن الطاقة الحرة للنظام تتناقص يكون التفاعل تلقائيا و يستمر متجها إلى الأمام إلى أن يصل إلى حالة الاتزان و عندها تكون قيمة  $\Delta G$  صفرا يكون النظام في

حالة من الاتزان الديناميكي أما عندما تكون  $\Delta G$  موجبة يكون التفاعل تلقائيا في الاتجاه المعاكس.



يلاحظ من خلال الشكل نرى تفاعلا له  $\Delta G$  موجبة الشكل ( 6-1 ) و في الشكل ( 6-ب ) للتفاعل  $\Delta G$  تساوي صفر أما في الشكل ( 6-ج ) فإن  $\Delta G$  للتفاعل سالبة ، لاحظ كيف أن موقع النهاية الصغرى على منحني الطاقة الحرة يتغير مع تغير قيمة  $\Delta G$  فعندما تكون  $\Delta G$  موجبة تكون النهاية الصغرى أقرب إلى المواد المتفاعلة أي انه لا يكاد أن يحدث التفاعل حتى يصل النظام إلى حالة الاتزان و عندما يكون  $\Delta G$  تساوي صفر فإن الاتزان يحدث في منتصف الطرق تقريبا أما عندما يكون  $\Delta G$  سالبة فالتفاعل يستمر حتى الاكتمال تقريبا عند وصول النظام إلى حالة اتزان.

مثال

يعمل بخار الماء كوقود عند تعرضه لفحم الكوك الأحمر الساخن :



أحسب درجة الحرارة التي يصبح فيها هذا التفاعل مرغوب فيه. أفترض أن  $\Delta H^\circ$  و  $\Delta S^\circ$  لا تعتمدان على درجة الحرارة.

يعطى :

$$\Delta H^\circ_f(\text{H}_2\text{O(g)}) = -241,8 \text{ kJ/mol}, \Delta H^\circ_f(\text{CO(g)}) = -110,5 \text{ kJ/mol},$$

$$S^\circ(\text{H}_2\text{O(g)}) = 69, \text{ J/K}, S^\circ(\text{CO(g)}) = 197,9, S^\circ(\text{C}) = 188,7$$

$$S^\circ(\text{H}_2\text{(g)}) = 131 \text{ J/K}$$



الحل :

$$\Delta H^\circ = \Delta H^\circ_f(\text{CO}) + \Delta H^\circ_f(\text{H}_2) - \Delta H^\circ_f(\text{C}) - \Delta H^\circ_f(\text{H}_2\text{O})$$

$$= -110.5 + 0 - 0 - (-241.8) = 131.3 \text{ kJ}$$

$$\Delta S^\circ = S^\circ(\text{CO}) + S^\circ(\text{H}_2) - S^\circ(\text{C}) - S^\circ(\text{H}_2\text{O})$$

$$= 197.9 + 131 - 188.7 - (-5.69) = 134.5 \text{ J/K}$$

بالنظر إلى ظروف التجربة نجد أنه من البديهي أن التفاعل يحدث عند درجات حرارة عالية ( حتى نحصل على فحم الكوك الأحمر الساخن). إذا وضعنا  $\Delta G^\circ$  تساوي الصفر فإن :

$$0 = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ \Rightarrow T = \frac{\Delta H^\circ}{\Delta S^\circ} = \frac{131.3 \times 1000 \text{ J}}{134.5 \text{ J/K}} = 976 \text{ K} = 703^\circ\text{C}$$

إذن يصبح التفاعل مرغوب فيه ( تلقائيا ) عند درجة الحرارة  $703^\circ\text{C}$ .

مسائل :

6-1- ما هي قيمة  $\Delta G - \Delta F$  لتفاعل احتراق حمض البنزويك  $C_6H_5COOH(s)$  عند 25° م

6-2- ما هي قيمة  $\Delta G$  من أجل التمدد الأيزوتيرم لـ 1 مول من غاز مثالي عند 25° م من

$$P_2 = 1.10^{-3} \text{ mmHg} \quad \text{الى} \quad P_1 = 1 \text{ atm}$$

6-3- بالنسبة للتفاعل عند 298 كلفن التالي



$$\Delta U = -3 \text{ Kcal} , \quad \Delta S = -10 \text{ cal/k}$$

-□ أحسب قيمة  $\Delta G$

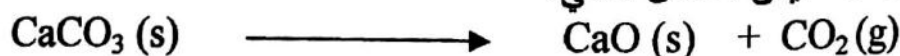
-□ تنبأ ما إذا كان التفاعل ممكن الحدوث تلقائياً. تعطي

$$R = 2 \text{ cal/mol.k}$$

6-4- هل تتوقع أن يكون التفاعل تلقائياً عند الدرجة 25° م و 1 جو  
 $2 SO_2(g) + O_2(g) \rightarrow 2SO_3(g)$   
 يعطي :  $(\Delta G_f^\circ(SO_2)g = -300 , \Delta G_f^\circ(SO_2)g = -370) \text{ KJ/mol}$

6-5- أحسب  $\Delta U , \Delta H , \Delta S , \Delta F , \Delta G$  عندما يتم تحويل 1 مول من  $N_2$  من الحالة (273 K , 1 atm) الى الحالة (773 K , 100 atm).  
 يعطي :  $S^\circ(N_2) = 4508$  ,  $C_p(N_2) = 6.5 + 10^{-3} T \text{ cal/mol.K}$  ,  
 ue/mol

6-6- ليكن التفاعل التالي:



1- هل يكون هذا التفاعل تلقائياً في الشروط القياسية

2- يجرى التفاعل في الدرجة T و تحت ضغط 1 جو عين  $\Delta G_T$ ,

$\Delta S_T, \Delta H_T$  وبين أن  $CaCO_3$  تتفكك تلقائياً في الدرجة 1027° م و تحت ضغط 1 جو.

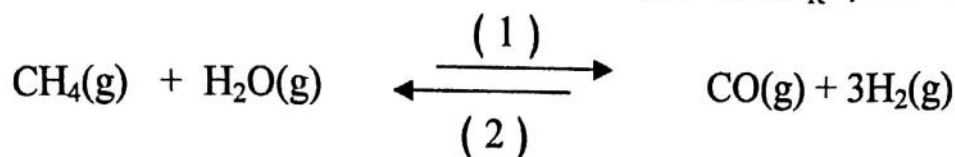
3- يجرى التفاعل في الدرجة T و تحت ضغط P عين  $\Delta G_T^P$  ، استنتج الضغط الذي يبدأ

عنده المركب  $CaCO_3$  بالتفكك تلقائياً اذا كانت درجة الحرارة 627° م.

	CaCO <sub>3</sub>	CaO	CO <sub>2</sub>
$\Delta H$ (Kcal/mol)	-288	-152.7	-94
$S^\circ$ (ue/mol)	22.2	9.5	51.0
$C_p$ (cal/mol.K)	$25+2.5 \cdot 10^{-3}T$	$11.7+10^{-3}T$	$10.5+2.2 \cdot 10^{-3}T$

6-7- باعتبار  $\Delta H^\circ_R$  و  $\Delta S^\circ_R$  مستقلين عن درجة الحرارة

1- احسب  $\Delta G^\circ_R$  للتفاعل



عند درجة الحرارة 373K و أستنتج اتجاه التحول التلقائي.

2- حدد درجة الحرارة الحدية التي تتوقف عندها تلقائية هذا التحول. هل هي درجة أدنى أم درجة أقصى

( الضغط يبقى ثابت و مساوي الى 1 جو ).

معطيات عند 298K :

المركب	CH <sub>4</sub> (G)	H <sub>2</sub> O(G)	CO(G)	H <sub>2</sub> (G)
$S^\circ$ (J/mol.K)	186.2	188.7	197.6	130.6
$\Delta H^\circ_f$ (kJ/mol)	-74.8	-241.8	-110.5	?

6-8- انطلاقاً من العلاقة  $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$  . استنتج علاقة تغير الأنتالبي الحرة لتفاعل ما بدلالة درجة الحرارة وبثبوت الضغط.  
 ت.ع : أحسب الأنتالبي الحرة للتفاعل التالي عند الدرجة 400°م  
 $\text{CH}_4(\text{g}) + 3\text{Cl}_2(\text{g}) \rightarrow \text{CHCl}_3(\text{g}) + \text{HCl}(\text{g})$   
 المعطيات: عند 298K

المركب	$\Delta H^\circ_f$ (KJ/MOL)	$S^\circ$ (J/MOL.K)	$C_p$ (J/MOL.K)
$\text{CH}_4(\text{g})$	-74.48	142	35.7
$\text{CHCl}_3(\text{g})$	536.16	169	112.2
$\text{HCl}(\text{g})$	-92.38	187	29.1
$\text{Cl}_2(\text{g})$		223	33.9