

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية

وزارة التعليم العالي والبحث العلمي

جامعة الإخوة منتوري - قسنطينة 1

كلية العلوم الدقيقة

السنة الأولى : علوم المادة

دروس الأستاذ:

عبد النور زرطال

لمقرر الديناميكا الحرارية

المقياس : الترموديناميك

الفصل الثالث : المبدأ الثاني للديناميك الحرارية
و تطور الأنظمة الكيميائية

Chapitre III : Second Principe de la Thermodynamique
Et Evolution des Systèmes Chimiques

2020 – 2019

الفصل الثالث

المبدأ الثاني للديناميك الحرارية

و تطور الأنظمة الكيميائية

Chapitre III : Second Principe de la Thermodynamique

Et Evolution des Systèmes Chimiques

مخطط الدرس:

1/ مقدمة

2/ الأنتروبي (Enthropie)

3/ نص المبدأ الثاني (Enoncé du Second Principe)

4/ حساب التغير في الأنتروبي

1.4) تمدد متساوي درجة الحرارة لغاز مثالي

2.4) أثناء تحول الحالة

3.4) أثناء تسخين (تبريد) جسم

4.4) خلال تحول كظوم

5/ المبدأ الثالث أو مبدأ Nernst

(Troisième Principe ou principe de Nernst)

6/ المعنى الفيزيائي للأنتروبي

7/ تطور الأنظمة غير المعزولة

1.7) الأنتالبية الحرة (Enthalpie Libre)

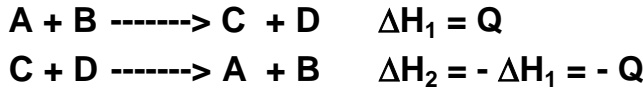
2.7) معيار (أو مقياس) التحول (Critère d'évolution)

3.7) التطبيق على التفاعلات الكيميائية

4.7) الطاقة الحرة/ تطور التحولات متساوية الحجم

1/ مقدمة:

• إن المبدأ الأول الذي ينص على التكافؤ بين الأشكال المختلفة للطاقة و انخفاضها لا يمكنه أن يتنبأ بالاتجاه الأكثر توقعا لحدوث تحول نظام ما او بعبارة بسيطة كيفية تطوره. و ما يمكن استنتاجه من تفاعل حرارته أو أنتالبيه Q هو أن حرارة أو أنتالبي التفاعل العكسي تكون $-Q$ - مثل ما يوضحه التفاعلات التاليان :



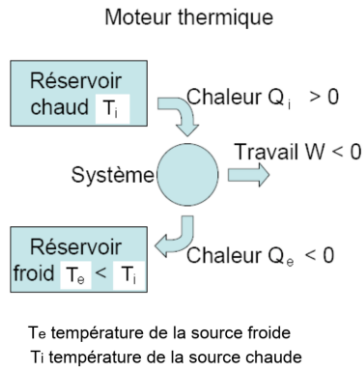
في هذه الحالة يجدر التنبيه أيضا الى أن إشارة ΔH لا تمثل أبدا معيارا لتلقائية التحول أو التفاعل.

• من جهة أخرى، بينت التجربة أن بعض التحولات التي تخضع الى المبدأ الأول و تحققه لا تحدث في الواقع، فالحرارة تنتقل بشكل تلقائي من الجسم الأكثر حرارة إلى الأقل ولا يحدث العكس، و عند وقوع صخرة من أعلى الجبل فهي لا تعود لتندرج إلى الأعلى إلى قمة الجبل. و كذلك انتشار الرائحة الطيبة في غرفة عند فتح زجاجة عطر و استحالة عودة الجزيئات المنتشرة الى القارورة تلقائيا،

• يشير مضمون ما سبق الى أن الأحداث التلقائية تسير في اتجاه واحد ولا يمكن عكسها. فتلقائية تحول او تفاعل تعني ببساطة أنه غير عكوس ($\text{Spontanéité} = \text{irréversible}$). هذا ما يمكن اعتباره قانونا من القوانين العامة للطبيعة و الذي لا يشير اليه البتة المبدأ الأول للترموديناميك. اذا هذا الأخير غير كاف لوحده لتأطير و شرح كل الظواهر الترموديناميكية. لذلك كانت الضرورة الملحة لإدخال و تعريف مبدأ آخر يأخذ بالحسبان هذا المفهوم، أي باستطاعته وصف التغيرات التي تحدث بأي نظام وخاصة التغيرات التلقائية و غير التلقائية.

2/ الأنتروبي (Entropie)

بين كلاوسيوس (Clausius) سنة 1865، بناء على ما سبق من ملاحظات و إشارات، أنه مهما كان نوع النظام (مفتوحا، مغلقا أو معزولا) و مهما كانت طبيعة التحول (عكوسة أو غير عكوسة)، يمكن تمييز حالته بدالة (تابع) حالة جديدة أطلق عليها اسم الأنتروبي (Entropie)، يرمز لها ب الحرف S ووحدتها $\text{J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$. كما يوافق تطور النظام من حالة A ذات الأنتروبي S_A الى حالة B ذات الأنتروبي S_B تغيرا في الأنتروبي $\Delta S_{\text{systeme}}$ حيث:



$$\left\{ \begin{aligned} \Delta S_{\text{systeme}} &= S_B - S_A = \Delta S_{\text{échangée}} + \Delta S_{\text{créée}} \\ dS_{\text{systeme}} &= \frac{dQ}{T} \end{aligned} \right.$$

مع:

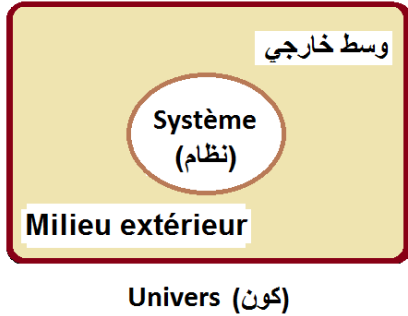
- $\Delta S_{\text{systeme}}$ ($\Delta S_{\text{نظام}}$): تغير أنتروبي النظام الحاصل خلال تطوره من A الى B . يكون موجبا، سالبا أو معدوما.
- $\Delta S_{\text{échangée}}$ ($\Delta S_{\text{متبادلة}}$): الأنتروبي المتبادلة مع الوسط الخارجي.
- $\Delta S_{\text{créée}}$ ($\Delta S_{\text{مستحدثة}}$): الأنتروبي المستحدثة. و تكون موجبة أو معدومة دوما ($\Delta S_{\text{créée}} \geq 0$).
- dS_{sys} : التغير الصغير الحاصل للأنتروبي أثناء تحول عنصري (متناهي الصغر).

un système subissant des évolutions cycliques ne peut transformer de la chaleur en travail (moteur thermique) s'il ne peut être en contact avec au moins deux milieux extérieurs à températures différentes.

▪ **dQ** : كمية الحرارة العنصرية (متناهية الصغر) المتبادلة، عند درجة الحرارة T، بين النظام و الوسط الخارجي اثناء التحول.

تنبيه: بالاعتماد على هاتين العلاقتين يمكن حساب تغير الأنثروبي مهما كان نوع النظام و طبيعة التحول.

أما اذا اردنا التعبير عن علاقة تربط بين أنتروبيات الثلاثية "نظام /وسط خارجي /كون" أثناء التحول فيمكننا كتابة:



$$\Delta S_{total} = \Delta S_{univers} = \Delta S_{système} + \Delta S_{mil. extér} \geq 0$$

$$(\Delta S_{كلية} = \Delta S_{كون} = \Delta S_{نظام} + \Delta S_{وسط خارجي} \geq 0)$$

✓ في حالة $\Delta S_{sys} < 0$ (أي نقصان في أنتروبي النظام) فإن ذلك تقابله

بالضرورة زيادة في أنتروبي الوسط الخارجي (أي $\Delta S_{ext} > 0$).

✓ من جهة أخرى، اذا كان التحول عكوسا فإن: $\Delta S_{total} = 0$.

✓ أما اذا كان التحول غير عكوس فإن: $\Delta S_{total} > 0$.

3/ نص المبدأ الثاني (Enoncé du Second Principe)

"يميز كل نظام بدالة حالة جديدة، قابلة للإضافة (extensive) و غير قابلة للحفظ (non conservative)، تسمى الأنثروبي".

استنتاجات:

▪ عند خضوع نظام معزول لتحول:

- **عكوس:** يكون تغير الأنثروبي المستحدثة معدوما ($\Delta S_{cré}=0$). مما يعني أن: $\Delta S_{sys} = \Delta S_{éch}$.

- **غير عكوس:** يكون تغير الأنثروبي موجبا دوما ($\Delta S > 0$). بمعنى آخر، كل تحول طبيعي (حقيقي/غير

عكوس) لنظام معزول ترافقه دوما زيادة في الأنثروبي. كما تعطى عبارة تغير الأنثروبي المتبادلة بالعلاقة:

$$\Delta S_{éch} = Q_{irr}/T. \text{ كما أن تغير الأنثروبي } dS \text{ يكون دوما أكبر من المقدار } dQ_{irr}/T \text{ أي } (dS > dQ_{irr}/T).$$

▪ أما عند خضوع نظام **لتحول حلقي**، فيكون تغير الأنثروبي معدوما لأنه دالة حالة ($\Delta S_{cyc}=0$) و ($S_A = S_B$). كما

$$\text{يمكن أيضا استنتاج: } \Delta S_{éch} = - \Delta S_{cré}$$

هام جدا:

الكون (نظام + وسط خارجي) عبارة عن نظام معزول يتحول طبيعيا و منه فإن أنتروبيته في تزايد مستمر، ليؤول الى

حالة من الاتزان القصوى ($\Delta S_{univers} > 0$).

خلاصة: < الأنثروبي معيار لمعرفة اتجاه التحولات

تطبيق 1:

يخضع نظام إلى تحول **يستقبل** من خلاله كمية من الحرارة مقدارها 1,5 k.J عند 350 K فتتغير أنتروبيته إلى $5,52 \text{ J.K}^{-1}$.

هل هذا التحول عكوس؟

يتعلق الأمر هنا بنظام مفتوح حراريا على الوسط الخارجي. و لدينا العلاقة $\Delta S_{\text{sys}} = \Delta S_{\text{éch}} + \Delta S_{\text{cré}}$ التي تسمح بحساب تغير الأنثروبي. رأينا أن التحول يكون عكوسا اذا كانت $\Delta S_{\text{cré}} = 0$ (أي $\Delta S_{\text{sys}} = \Delta S_{\text{éch}}$). لدينا ($\Delta S_{\text{sys}} = + 5,52 \text{ J.K}^{-1}$)، يكفي حساب $\Delta S_{\text{éch}}$ من المعطيات (Q, T) ثم استنتاج قيمة $\Delta S_{\text{cré}}$.
 $\Delta S_{\text{éch}} = Q/T = 1,5 \cdot 10^3 / 350 = 4,29 \text{ J.K}^{-1} \rightarrow \Delta S_{\text{cré}} = \Delta S_{\text{sys}} - \Delta S_{\text{éch}} = 5,52 - 4,29 = 1,23 \text{ J.K}^{-1}$
 نلاحظ أن $\Delta S_{\text{cré}}$ أكبر من الصفر، مما يعني أن التحول غير عكوس.

تطبيق 2:

أحسب تغير الأنثروبي لـ 2 مول من غاز مثالي تتمدد تحت درجة حرارة ثابتة و بصفة غير عكوسة من 30 الى 50 لتر. ثم أحسب الانثروبي المستحدثة ($\Delta S_{\text{cré}}$).

الحل:

(أ) حساب تغير الأنثروبي (ΔS_{sys})
 لدينا العلاقة المهمة: $dS_{\text{sys}} = dQ/T$
 وأيضا علاقة الطاقة الداخلية: $dU = dQ + dW$
 وهنا: $dU = 0$ ($T = \text{cte}$) $\rightarrow dQ = -dW = PdV$
 ومنه $dS_{\text{sys}} = dQ/T = PdV/T = nRdV/V$
 أي بعد التكامل: $\Delta S_{\text{sys}} = nR \ln(V_2/V_1)$
 $\Delta S_{\text{sys}} = 2 \cdot 2 \cdot \ln(50/30) = 2,04 \text{ cal.mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$

(ب) حساب $\Delta S_{\text{éch}}$ و $\Delta S_{\text{cré}}$
 نعلم أن $\Delta S_{\text{éch}} = Q_{\text{irr}}/T = -W_{\text{irr}}/T = P_{\text{final}} \cdot \Delta V/T$
 $\Delta S_{\text{éch}} = n \cdot R \cdot \Delta V/V = 2 \cdot 2 \cdot (50 - 30)/50$ ($P_{\text{final}} = nRT/V_f$)
 $\Delta S_{\text{éch}} = 1,6 \text{ cal.mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$
 $\Delta S_{\text{cré}} = \Delta S_{\text{sys}} - \Delta S_{\text{éch}}$
 $\Delta S_{\text{cré}} = 2,04 - 1,6 = 0,44 \text{ cal.mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$

4 / حساب التغير في الأنثروبي

1.4) تمدد متساوي درجة الحرارة لغاز مثالي:

عرفنا فيما سبق أن $T = \text{cte}$, $\Delta U = 0 \Rightarrow Q = -W$ ومنه $Q_{\text{rev}} = nRT \cdot \ln(V_2/V_1) = nRT \cdot \ln(P_1/P_2)$
 و عليه تعطى عبارة الأنثروبي بالعلاقة:
 $\Delta S_{\text{sys}} = (Q_{\text{rev}}/T) = nR \cdot \ln(V_2/V_1) = nR \cdot \ln(P_1/P_2)$

مثال:

الضغط الابتدائي لنظام يحتوي على 6 مول من غاز مثالي يساوي 1 جو. عند انضغاطه بشكل عكوس متساوي درجة الحرارة، يصبح الضغط النهائي 5 جو. أحسب تغير أنثروبي النظام.

الحل: $\Delta S_{\text{sys}} = nR \cdot \ln(P_1/P_2) = 6 \cdot 8,314 \cdot \ln(1/5) = -80,3 \text{ J.K}^{-1} = \Delta S_{\text{éch}}$ ($\Delta S_{\text{cré}} = 0$)

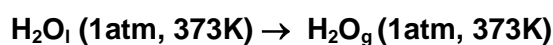
2.4) أثناء تحول الحالة:

• من أجل n مول، عبارة الأنثروبي هي:
 $\Delta S = \frac{Q}{T} = \frac{n \cdot L}{T} = \frac{n \cdot \Delta H}{T}$
 ΔH ، T و L هم على التوالي: درجة حرارة التحول، الأنتالبية و الحرارة الكامنة المولية للتحول.

• من أجل كتلة m ، عبارة الأنثروبي هي:
 $\Delta S = \frac{Q}{T} = \frac{m \cdot L}{T} = \frac{m \cdot \Delta H}{T}$
 ΔH و L هما على التوالي: الأنتالبية و الحرارة الكامنة الكتلية للتحول.

مثال:

أحسب تغير أنثروبي التحول التالي (تبخر الماء):



$$\Delta H_{\text{vap}}(\text{H}_2\text{O}) = 9700 \text{ cal.mol}^{-1}$$

$$\Delta S = \frac{Q}{T_{vap}} = \frac{L_{vap}}{T_{vap}} = \frac{\Delta H_{vap}}{T_{vap}} = \frac{9700}{373} = 26 \text{ cal. K}^{-1}$$

3.4 أثناء تسخين (تبريد) جسم:

يتم هذا التحول سواء عند حجم ثابت أو تحت ضغط ثابت:

أ- تحت ضغط ثابت:

$$dS = \frac{dQ}{T} \rightarrow \Delta S = \int_{T_1}^{T_2} \frac{dQ_p}{T} = \int_{T_1}^{T_2} \frac{n \cdot C_p \cdot dT}{T}$$

في حالة Cp ثابتة (لا تتعلق بـ T):

$$\Delta S = n \cdot C_p \cdot \ln\left(\frac{T_2}{T_1}\right)$$

ب- عند حجم ثابت:

نفس الحالة السابقة و يكفي استبدال Cp بـ Cv:

$$\Delta S = \int_{T_1}^{T_2} \frac{n \cdot C_v \cdot dT}{T}$$

$$\Delta S = n \cdot C_v \cdot \ln\left(\frac{T_2}{T_1}\right) \quad (C_v \text{ ثابتة})$$

4.4 خلال تحول كظوم:

أثناء تحول كظوم لا يوجد تبادل للحرارة مع الوسط الخارجي و منه $\Delta S = 0$.

5 / المبدأ الثالث أو مبدأ Nernst

(Troisième Principe ou principe de Nernst)

عام 1911 نص نارست ما يلي:

"أنثروبي مادة نقية بلورية يساوي صفر عند الصفر المطلق". أي أن: $S_{0K} = 0$.

- يكتسي هذا المبدأ أهمية بالغة في الديناميك الحرارية كونه يساعد في حساب الأنثروبي القياسية للمادة النقية عند أي درجة حرارة، و من ثم حساب أنثروبيات التفاعلات المختلفة بتطبيق علاقة هيس (Hess). و قد عرفنا سابقاً أن الأنثروبي دالة حالة، لذلك لا تتعلق أنثروبي التفاعل إلا بالحالة الابتدائية و الحالة النهائية.

ليكن التفاعل المقابل: $aA + bB \rightarrow dD + eE$

يسمح تطبيق قانون هيس بحساب الأنثروبي القياسية للتفاعل (ΔS_{298}°):

$$\Delta S_{298}^\circ = \sum n_j S_{298,f}^\circ (\text{produits}) - \sum n_i S_{298,i}^\circ (\text{réactifs})$$

$S_{298,f}^\circ$: الأنثروبي القياسي لمادة ناتجة (نواتج) n_j : المعاملات الستوكيوميتريّة للنواتج
 $S_{298,i}^\circ$: الأنثروبي القياسي لمادة متفاعلة (متفاعلات) n_i : المعاملات الستوكيوميتريّة للمتفاعلات

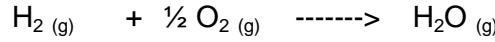
أمثلة لقيم الأنثروبي القياسية لبعض المواد (صلبة، سائلة و غازية) / بوحدة الأنثروبي ($u.e$):*

Solides	S_{sol}°	Liquides	S_{liq}°	Gaz	S_{gaz}°
C _{graph}	1,37	H ₂ O	16,74	H ₂	31,23
C _{diam}	0,63	Hg	18,17	O ₂	49,00
Na	12,20	CCl ₄	51,20	N ₂	45,79
Si	4,51	C ₆ H ₁₄	70,90	NH ₃	46,40
Zr	9,95			H ₂ O	45,10
				CO ₂	51,10

*1 u.e = 1 cal.mol⁻¹.K⁻¹

تنبيه: تكون الأنثروبي دوما أقل عدديا من الانتالبي، كما يعبر عنها بـ **Joul** أو **Cal** و ليس **kJoul** أو **kCal**.

مثال: أحسب الأنثروبي القياسية لتفاعل تكوين الماء.



يسمح تطبيق قانون هيس بكتابة:

$$\Delta S^\circ_{298} = S^\circ_{298}(\text{H}_2\text{O g}) - [S^\circ_{298}(\text{H}_2 \text{g}) + 1/2 S^\circ_{298}(\text{O}_2 \text{g})]$$

$$\Delta S^\circ_{298} = 45,10 - [31,23 + 0,5 \cdot 49,00] = - 10,63 \text{ u.e}$$

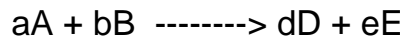
$$S^\circ_T = S^\circ_{298} + \int_{298}^T \frac{C_p}{T} dT$$

• بمعرفة الأنثروبي القياسية لمادة عند 298 K يمكن حساب الأنثروبي القياسية الموافقة عند أي درجة حرارة أخرى (قانون كيرشوف):

$$S^\circ_T = S^\circ_{298} + C_p \cdot \ln\left(\frac{T}{298}\right)$$

حالة خاصة: C_p لا تتعلق بـ T

• كما يمكن حساب الأنثروبي القياسية لتفاعل عند أي درجة حرارة تختلف عن 298 K (قانون كيرشوف):



$$\Delta S^\circ_T = \Delta S^\circ_{298} + \int_{298}^T \frac{\Delta n C_p}{T} dT$$

$$\Delta n C_p = (d \cdot c_{pD} + e \cdot c_{pE}) - (a \cdot c_{pA} + b \cdot c_{pB})$$

مع

$$S^\circ_T = S^\circ_{298} + \Delta n \cdot C_p \cdot \ln\left(\frac{T}{298}\right)$$

في حالة الثوابت C_p المختلفة لا تتعلق بـ T ، يمكن كتابة

هام جدا: اذا غير أحد المكونات (متفاعل أو ناتج) حالته الفيزيائية أثناء التفاعل، يجب الأخذ بعين الاعتبار أنثروبي تغير الحالة ($\Delta S^\circ_i = \Delta H^\circ_i / T_i$). حيث T_i و ΔH°_i هي على التوالي درجة حرارة و أنتالبية تغير الحالة.

6/ المعنى الفيزيائي للأنثروبي:

يلاحظ، من خلال الجدول السابق و بشكل عام، أن قيم الأنثروبي للأجسام الغازية و السائلة تكون أكبر من تلك الخاصة بالأجسام الصلبة. و من المعلوم أن جزيئات المادة الصلبة تتأرجح (أو تهتز) باستمرار حول مواضع توازنها، دون ان تنتقل حول بعضها البعض. وعليه فانه من السهل توقع موضعها في اي لحظة. و على العكس تتحرك الجزيئات، في الحالة الغازية، بشكل **عشوائي** (أو **فوضوي**) و تصطدم ببعضها البعض و تغير اتجاه حركتها باستمرار، مما يجعل التنبؤ بموضعها بدقة امرا في غاية الصعوبة. لهذه المعاينة الميكروسكوبية أهمية بالغة كونها تسمح بالربط المباشر بين **عشوائية (Désordre)** الجزيئات في المادة و الأنثروبي.

نسرده فيما يلي بعض الحالات التي تتزايد فيها الأنثروبي مع تزايد العشوائية داخل المادة:

✓ **الأنثروبي المتعلقة بدرجة الحرارة:** تزداد الفوضى، و بالتالي أنثروبي نظام، مع ارتفاع درجة الحرارة. وكما ذكرنا سابقا فان جزيئات المادة تهتز باستمرار في الحالة الصلبة، مما يخلق حالة من عدم التأكد بشأن موقعها. ومع ذلك فان هذا الاهتزاز يتلاشى مع انخفاض درجة الحرارة. ويفترض أن تصبح الجزيئات بلا حركة عند الصفر المطلق ($T = -273\text{ }^{\circ}\text{C} = 0\text{ K}$)، وهذا هو الحد الأدنى من الطاقة. لذلك فان الانثروبي في مادة نقية، كالبلمرة، تكون صفرا عند درجة حرارة الصفر المطلق ($S^{\circ}_{0,K} = 0$) حيث لا يوجد اي شك حول حالة الجزيئات وموقعها في تلك اللحظة. وهذا هو القانون الثالث من قوانين الترموديناميك، و الذي يعرف ايضا باسم مبدأ الصفر المطلق.

✓ **أنثروبي تغير الحالة:** ويتعلق بالانتقال الحاصل للمادة أثناء تغير حالتها الفيزيائية. على سبيل المثال، و كما رأينا سابقا، أنثروبي التبخر أكبر بكثير من أنثروبي الإنصهار (أو الإذابة). و يمكن بسهولة تفسير ذلك بزيادة عشوائية جزيئات المادة كما تم شرح ذلك سلفا.

✓ **أنثروبي تغير الحجم:** تؤدي الزيادة في الحجم، عند درجة حرارة ثابتة، الى تصاعد في العشوائية و بالتالي الى زيادة في الأنثروبي. و هذا ما يحدث، على سبيل المثال، عند فتح زجاجة العطر في الغرفة.

خلاصة: "الأنثروبي قياس للعشوائية (Désordre) السائدة داخل المادة"

17 / تطور الأنظمة غير المعزولة:

- رأينا في فقرات سابقة أن مقياس تطور نظام معزول هو زيادة الأنثروبي. أما في حالة نظام غير معزول، كل ما نعرفه هو أن أنثروبي الكون (نظام + وسط خارجي) يجب أن تتزايد. و المقصود بنظام غير معزول، على سبيل المثال، التفاعلات الكيميائية، أي جملة متفاعلات يمكنها امتصاص أو نشر الحرارة أثناء التبادلات مع الوسط الخارجي.
- تتم التفاعلات العادية و الشائعة عند درجة حرارة و ضغط ثابتين (شروط المخبر).

1.7) الأنثروبي الحرة (Enthalpie Libre):

تحدث التفاعلات نتيجة تصادم جزيئات المتفاعلات التي تؤدي الى تحرير ذرات. يتعلق اتحاد الذرات المتحررة، في اتجاه معين او اتجاه آخر، لتكوين النواتج بعاملين أساسيين:

- طاقة الروابط المتكونة: و التي غالبا ما تكون أكبر ما يمكن.
- العشوائية السائدة: و التي تكون أعلى ما يمكن كذلك.

و من ثم، فان تطور نظام كيميائي ينزع الى أن يتم في اتجاه الروابط الأشد قوة و البنية الأقل ترتيبا.

يمكن ربط هاتين الخاصيتين المحددتين لتحويلات الأنظمة بإدخال و تعريف دالة حالة جديدة قابلة للإضافة تحتوي كلتيهما هي الأنثروبي الحرة (Enthalpie Libre) أو دالة جيبس (Gibbs) و التي يرمز لها بالحرف **G** حيث:

$$G = H - T.S$$

سنرى أن إمكانية تطور نظام في اتجاه ما مرتبطة مباشرة بتغير الأنثروبي الحرة (بين الحالتين الابتدائية و النهائية).

(2.7) معيار (أو مقياس) التحول (Critère d'évolution):

يوافق تحول نظام كيميائي، عند درجة حرارة و ضغط ثابتين (شروط التجربة)، تغير في الأنتالبي الحرة تعطى علاقته بـ:

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

♦ تكوين روابط قوية يعني: $\Delta H < 0$

♦ عشوائية أو فوضى أكبر يعني: $\Delta S > 0$

و منه فإن التحول يكون مرجحا إذا كانت $\Delta G < 0$ أي كلما كانت صغيرة كلما كان احتمال وقوع التحول كبيرا.

مثال: إحتراق الكربون عند 298 K. ما هو التفاعل الأكثر احتمالا ؟

التفاعل	ΔH°_{298} (k.cal.mol ⁻¹)	ΔS°_{298} (cal.mol ⁻¹ .K ⁻¹)	ΔG°_{298} (k.cal.mol ⁻¹)
$C + \frac{1}{2} O_2 \longrightarrow CO$	- 26,4	47,3	- 32,8
$C + O_2 \longrightarrow CO_2$	- 14,1	51,1	- 94,3

تكوين CO₂ هو التفاعل الأكثر احتمالا لأن أنتالبيته الحرة هي الأصغر.

لدينا اذا معيار للتطور و هو دالة متغيرات النظام، صالح للتطبيق بغض النظر عن كون النظام معزولا أو غير معزول. و عليه يمكن نص ما يلي: "إن شرط التطور التلقائي لنظام، عند درجة حرارة و ضغط ثابتين، هو نقصان أنتالبيته الحرة"

$$(\Delta G < 0 \iff \text{التطور التلقائي})$$

♦ اذا كانت $\Delta G < 0$ فإن التحول تلقائي،

♦ اذا كانت $\Delta G > 0$ فإن التحول العكسي تلقائي،

♦ اذا كانت $\Delta G = 0$ (الأنتالبي الحرة ثابتة) النظام في توازن كيميائي.

♦ مهما كان نوع النظام و طبيعة التحول فإن إشارة ΔG من إشارة ΔH , T و ΔS كما هو مبين في الجدول التالي:

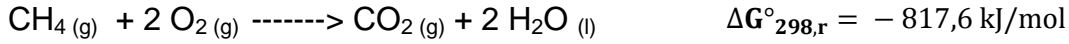
التحول	الإشارة				الحالة
	$\Delta G^{\circ} = \Delta H^{\circ} - T.\Delta S^{\circ}$	$- T.\Delta S^{\circ}$	ΔS°	ΔH°	
تلقائي	-	-	+	-	1
غير تلقائي/العكسي تلقائي	+	+	-	+	2
تلقائي عند T منخفضة	?	+	-	-	3
تلقائي عند T مرتفعة	?	-	+	+	4

(3.7) التطبيق على التفاعلات الكيميائية:

- بنفس الخطوات التي انتهجت سابقا تعرف الأنتالبي الحرة القياسية لتكوين جسم (ΔG°_f) بتغير الأنتالبي الحرة المرافقة لتكوين هذا الجسم انطلاقا من الأجسام البسيطة المكونة له.
- تؤخذ قيم ΔG°_f للأجسام البسيطة من جداول الديناميك الحرارية (عند 1 atm, 298 K).
- **اصطلاح:** تكون الأنتالبي الحرة القياسية للأجسام البسيطة معدومة.
- عند الشروط القياسية، تحسب الأنتالبي الحرة القياسية لتفاعل من العلاقة (قانون هيس):

$$\Delta G^{\circ}_{298, r} = \sum n_j \Delta G^{\circ}_{f, 298}(\text{produits}) - \sum n_i \Delta G^{\circ}_{f, 298}(\text{réactifs})$$

مثال: ليكن تفاعل احتراق الميثان:



أحسب الأنتالبي الحرة القياسية لتكوين الميثانول علما أن:

$$\Delta G^\circ_f(\text{CO}_2 \text{g}) = - 394,2 \text{ k.J.mol}^{-1}, \Delta G^\circ_f(\text{H}_2\text{O g}) = - 237,0 \text{ k.J.mol}^{-1}$$

$$\Delta G^\circ_{298,r} = [\Delta G^\circ_f(\text{CO}_2 \text{g}) + 2.\Delta G^\circ_f(\text{H}_2\text{O g})] - [\Delta G^\circ_f(\text{CH}_4 \text{g}) + 2.\Delta G^\circ_f(\text{O}_2 \text{g})]$$

$$\Delta G^\circ_{298,r} = \Delta G^\circ_f(\text{CO}_2 \text{g}) + 2.\Delta G^\circ_f(\text{H}_2\text{O g}) - \Delta G^\circ_f(\text{CH}_4 \text{g}) \quad [\Delta G^\circ_f(\text{O}_2 \text{g})=0]$$

$$\Delta G^\circ_f(\text{CH}_4 \text{g}) = \Delta G^\circ_f(\text{CO}_2 \text{g}) + 2.\Delta G^\circ_f(\text{H}_2\text{O g}) - \Delta G^\circ_{298,r}$$

$$\Delta G^\circ_f(\text{CH}_4 \text{g}) = - 394,2 - (2 \times 237,0) + 817,6 = - 50,6 \text{ k.J.mol}^{-1}$$

• من بين التطبيقات المهمة للأنتالبي الحرة استعمالها في حساب ثابت التوازن لنظام كيميائي من خلال العلاقة:

$$\Delta G^\circ_r + RT.\ln K = 0 \quad \longrightarrow \quad K = \exp(- \Delta G^\circ_r/RT)$$

وستتم، بإذن الله، دراسة و تفصيل هتين العلاقتين في الفصل القادم «التوازنات الكيميائية».

• بمعرفة ΔG°_{298} يمكن حساب ΔG°_T بتكامل العلاقة $d(\Delta G^\circ_T) = - \Delta S^\circ.dT$ من 298 الى T.

في غالب الأحيان، و لتسهيل الحسابات، نتعامل مع ΔH° و ΔS° على أنهما ثابتتين على المجال [298, T]، أي أن:

$\Delta H^\circ_T = \Delta H^\circ_{298}$ و $\Delta S^\circ_T = \Delta S^\circ_{298}$ لنحصل بعد التعويض على العلاقة الأكثر استعمالا التالية:

$$\Delta G^\circ_T = \Delta G^\circ_{298} - \Delta S^\circ_{298} \cdot \Delta T$$

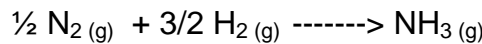
$$\Delta G^\circ_T = \Delta H^\circ_{298} - T.\Delta S^\circ_{298}$$

أو العلاقة المكافئة لها:

• تنبيه: حتى يكون تفاعل ما تلقائيا يشترط في درجة الحرارة أن تكون:

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T.\Delta S^\circ \leq 0 \quad \longrightarrow \quad T \geq \Delta H^\circ/\Delta S^\circ \quad \text{وتسمى درجة الحرارة الدنيا}$$

مثال: ليكن تفاعل تكوين غاز النشادر:



1- هل هذا التفاعل تلقائي عند الشروط القياسية ؟

2- أحسب الأنتالبي الحرة عند درجة الحرارة 600 K في الحالتين التاليتين:

(أ) ΔS° لا تتعلق بدرجة الحرارة (ب) ΔS° تتعلق بدرجة الحرارة

	ΔH°_f (kcal/mol)	S° (cal.mol ⁻¹ .K ⁻¹)	C_p (cal.mol ⁻¹ .K ⁻¹)
N ₂ (g)	0	45,70	6,96
H ₂ (g)	0	31,21	6,89
NH ₃ (g)	- 11,04	46,01	8,52

1- تلقائية التفاعل:

لمعرفة تلقائية التفاعل يجب حساب الأنتالبي الحرة القياسية للتفاعل. و لأجل ذلك نستعمل العلاقة:

$$\Delta G^\circ_{298,r} = \Delta H^\circ_{298,r} - T.\Delta S^\circ_{298,r}$$

$$\Delta H^{\circ}_{298,r} = \sum n_i \Delta H^{\circ}_f(\text{prod}) - \sum n_i \Delta H^{\circ}_f(\text{réac}) = \Delta H^{\circ}_f(\text{NH}_3) - [1/2 \cdot \Delta H^{\circ}_f(\text{N}_2) + 3/2 \cdot \Delta H^{\circ}_f(\text{H}_2)] \quad \text{: حساب } \Delta H^{\circ}_{298,r}$$

$$\Delta H^{\circ}_{298,r} = \Delta H^{\circ}_f(\text{NH}_3) = -11,04 \text{ kcal/mol}$$

$$\Delta S^{\circ}_{298,r} = \sum n_i S^{\circ}(\text{prod}) - \sum n_i S^{\circ}(\text{réac}) = S^{\circ}(\text{NH}_3) - [1/2 \cdot S^{\circ}(\text{N}_2) + 3/2 \cdot S^{\circ}(\text{H}_2)] \quad \text{: حساب } \Delta S^{\circ}_{298,r}$$

$$\Delta S^{\circ}_{298,r} = 46,01 - [0,5 \times 45,70 + 1,5 \times 31,21] = -23,65 \text{ cal.mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

$$\Delta G^{\circ}_{298,r} = -11,04 + 298 \cdot 23,65 \cdot 10^{-3} = -3,99 \text{ kcal.mol}^{-1} \quad \text{و منه}$$

وعليه: التفاعل تلقائي عند الشروط القياسية (T = 600 K) لأن $\Delta G^{\circ}_{298,r} < 0$.

2- حساب الأنتالبية الحرة عند درجة الحرارة 600 K:

(أ) حالة ΔS° لا تتعلق بدرجة الحرارة

هنا لدينا الخيار في استعمال إحدى العلاقتين المتكافئتين التاليتين (علما أن T = 600 K و $\Delta T = (600 - 298)$):

$$\Delta G^{\circ}_T = \Delta H^{\circ}_{298} - T \cdot \Delta S^{\circ}_{298} \quad \text{أو} \quad \Delta G^{\circ}_T = \Delta G^{\circ}_{298} - \Delta S^{\circ}_{298} \cdot \Delta T$$

$$\Delta G^{\circ}_{298,r} = \Delta H^{\circ}_{298} - T \cdot \Delta S^{\circ}_{298} = -11,04 + 600 \cdot 23,65 \cdot 10^{-3} = +3,15 \text{ kcal.mol}^{-1} \quad \text{و منه}$$

نتيجة: التفاعل ليس تلقائياً عند T = 600 K.

(ب) حالة ΔS° تتعلق بدرجة الحرارة

في هذه الحالة، و حتى نتمكن من تطبيق العلاقة $\Delta G^{\circ}_{600} = \Delta H^{\circ}_{600} - T \cdot \Delta S^{\circ}_{600}$ ، يجب حساب $\Delta S^{\circ}_{600,r}$ بدقة (و لا ينبغي أبدا مساواتها بـ $\Delta S^{\circ}_{298,r}$)، و أيضا ΔH°_{600} . و لأجل ذلك يكفي استعمال قانون كيرشوف (مع الانتباه أن C_p ثابتة):

$$\Delta S^{\circ}_T = \Delta S^{\circ}_{298} + \int_{298}^T \frac{\Delta n C_p}{T} dT = \Delta S^{\circ}_{298} + \Delta n C_p \cdot \ln \frac{T}{298}$$

$$\Delta H^{\circ}_T = \Delta H^{\circ}_{298} + \int_{298}^T \Delta n C_p dT = \Delta H^{\circ}_{298} + \Delta n C_p \cdot \Delta T$$

$$\Delta n C_p = (d \cdot c_{pD} + e \cdot c_{pE}) - (a \cdot c_{pA} + b \cdot c_{pB}) = C_p(\text{NH}_3) - 0,5 \cdot C_p(\text{N}_2) - 1,5 \cdot C_p(\text{H}_2) \quad \text{مع}$$

$$\Delta S^{\circ}_{600} = -23,65 + (8,52 - 0,5 \times 6,96 - 1,5 \times 6,89) \times \ln(600/298) = -27,35 \text{ cal.mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

$$\Delta H^{\circ}_{600} = -11,04 + (8,52 - 0,5 \times 6,96 - 1,5 \times 6,89) \times 10^{-3} \times (600 - 298) = -12,64 \text{ cal.mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

$$\Delta G^{\circ}_T = \Delta H^{\circ}_{600} - T \cdot \Delta S^{\circ}_{600} = -12,64 + 600 \times 27,35 \times 10^{-3} = +3,77 \text{ cal.mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \quad \text{و بالتالي:}$$

تؤكد هذه النتيجة، كسابقتها، على أن التفاعل ليس تلقائياً عند 600 K.

4.7) الطاقة الحرة/ تطور التحولات متساوية الحجم

(Energie Libre/Evolution des transformations isochores)

عرفنا سابقا أنه عند حدوث تفاعل تحت ضغط و درجة حرارة ثابتين تعرف دالة حالة جديدة هي الأنتروبي الحرة لهذا التفاعل. خلال هذه الفقرة، و هي الأخيرة في هذا الفصل، سنتطرق الى كيفية تطور نظام كيميائي عند حجم و درجة

حرارة ثابتين. في هذه الحالة تعرف دالة حالة جديدة **F** حيث: $F = U - T.S$

F هي الطاقة الحرة (Energie libre) و تسمى أيضا دالة هلمهولتز (Fonction de Helmholtz). وحدتها: J/mol.

و عليه فإن معيار تطور نظام عند حجم و درجة حرارة ثابتين هو الطاقة الحرة بحيث: $\Delta F = \Delta U - T. \Delta S \leq 0$

و هي قليلة الاستعمال أثناء التطبيقات مقارنة بالأنتالي الحرة (G).

انتهى

تم تحضير هذا الدرس بالاعتماد على العديد من المراجع.

إذا كانت الانتروبي هي قياس للفوضى فماذا عنها في حياتنا اليومية؟

