

الفصل 6: الكمونات الترموديناميكية والكمون الكيميائي

1	تمهيد	2
2	دالة الطاقة الحرة ENERGIE LIBRE A: التطور عند حجم ثابت	2
3	الأنثالبية الحرة (طاقة GIBBS) ENTHALPIE LIBRE G: التطور عند ضغط ثابت	3
4	تغير الأنثالبية الحرة ΔG في حالة التحولات الترموديناميكية (غياب تفاعل كيميائي)	4
4.1	تغير الأنثالبية الحرة ΔG مع الضغط عند درجة حرارة ثابتة	4
4.2	تغير الأنثالبية الحرة ΔG مع درجة الحرارة عند ضغط ثابت	5
5	تغير الأنثالبية الحرة ΔG في حالة التفاعلات الكيميائية	6
5.1	اتجاه تطور تفاعل كيميائي: تأثير العوامل الطاقوية والأنترودية	6
5.2	حساب ΔrG° انطلاقا من القيم الاعتيادية لـ $\Delta rH^\circ_{f,T}$ و $\Delta rS^\circ_{f,T}$	8
5.3	حساب ΔrG° انطلاقا من الأنثالبيات الحرة الاعتيادية للتشكل $\Delta rG^\circ_{f,T}$	10
5.4	حساب تغير ΔrG° مع درجة الحرارة	11
6	الكمون الكيميائي POTENTIEL CHIMIQUE	14
6.1	تعريف	14
6.2	شرط تطور جملة كيميائية بصفة تلقائية	15
6.3	الكمون الكيميائي والأنثالبية الحرة	16
6.4	تغير الكمون الكيميائي مع الضغط	16
6.5	العلاقة العامة للكمون الكيميائي ومفهوم الفعالية ACTIVITE	17
7	ملحق: جدول لقيم الأنثالبيات الحرة المولية للتشكل عند 298 K	18

الفصل 6: الكمونات الترموديناميكية والكمون الكيميائي

1 تمهيد

يحدد المبدأ الثاني في الترموديناميك تلقائية تحول ما، حيث: $\Delta S > 0$: تحول تلقائي (لا عكوس) و $\Delta S = 0$: تحول عكوس

تعتبر الأنتروبية ΔS عن أنتروبية الكون ΔS_{univ} التي يجب أن تأخذ بعين الاعتبار تغير أنتروبية الوسط الخارجي ΔS_{ext} حسب العلاقة:

$$\Delta S = \Delta S_{univ} = \Delta S_{sys} + \Delta S_{ext} \geq 0$$

$$\Delta S_{univ} = \Delta S_{sys} \quad \Delta S_{ext} = 0 \text{ فيصبح لدينا}$$

يدرس الكيميائي في أغلب الحالات أنظمة غير معزولة، تتبادل طاقة مع الوسط الخارجي، مما يعقد من عملية حساب الأنتروبية، خاصة عندما يتكون الوسط الخارجي من عدة أنظمة فرعية. لذلك لزم علينا اعتماد معايير أخرى تتعلق فقط بالنظام المدروس، أي مستقلة عن الوسط الخارجي. من أجل ذلك، نعتبر دالتين ترموديناميكيتين بسيطتين: الطاقة الحرة A أو F (Energie libre) والأنتالبية الحرة G (Enthalpie libre).

2 دالة الطاقة الحرة A Energie libre: التطور عند حجم ثابت

لنعتبر جملة تتعرض لتحول عند حجم V ودرجة حرارة T ثابتين (لنفرض أيضا أن العمل يتواجد فقط على شكل قوى الضغط):

$$dU_{sys} = \delta Q_{sys} + \delta W_{sys} = \delta Q_{sys}$$

$$\delta W_{sys} = -P_{ext} dV = 0 \text{ لأن:}$$

وحسب المبدأ الثاني للترموديناميك:

$$dS_{univ} = dS_{sys} + dS_{ext} \geq 0$$

$$dS_{ext} = \frac{\delta Q_{ext}}{T} = -\frac{\delta Q_{sys}}{T} = -\frac{dU_{sys}}{T}$$

إذن:

$$dS_{univ} = dS_{sys} - \frac{dU_{sys}}{T} \geq 0$$

نضرب الطرفين في $(-T)$ فنجد:

$$dU_{sys} - TdS_{sys} \leq 0$$

$$d(U_{sys} - TS_{sys}) \leq 0$$

$$d(U - TS)_{sys} \leq 0$$

نعرف دالة جديدة $(U - TS)$ تدعى بالطاقة الحرة A أو F (Energie libre) أو دالة F Helmholtz.

تعتبر هاته دالة الطاقة الحرة عبارة عن دالة حالة لأنها معرفة انطلاقا من دالتي حالة U و S ومتغير متعلق بالحالة (درجة الحرارة T)، وتعتبر كمؤشر لتطور تلقائية جملة (عند حجم ودرجة حرارة ثابتين) مستقل عن الوسط الخارجي، ونكتب:

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

3 الأنتالبية الحرة (طاقة Gibbs) Enthalpie libre G: التطور عند ضغط ثابت

لنعتبر جملة تتعرض لتحول عند ضغط P ودرجة حرارة T ثابتين (لنفرض أيضا أن العمل يتواجد فقط على شكل قوى الضغط). الحرارة المتبادلة من طرف النظام مع الوسط الخارجي تساوي ΔH_{sys} . تعطى الحرارة العنصرية المكتسبة أو المقدمة من الوسط الخارجي:

$$\delta Q_{ext} = dH_{ext} = -dH_{sys}$$

شرط التلقائية يكتب:

$$dS_{univ} = dS_{sys} + dS_{ext} = dS_{sys} + \frac{\delta Q_{ext}}{T} \geq 0$$

$$dS_{univ} = dS_{sys} + \frac{dH_{ext}}{T} = dS_{sys} - \frac{dH_{sys}}{T} \geq 0$$

نضرب الطرفين في (-T) فنجد:

$$dH_{sys} - TdS_{sys} \leq 0$$

$$d(H_{sys} - TS_{sys}) \leq 0$$

$$d(H - TS)_{sys} \leq 0$$

نضع:

$$G = H - TS$$

نتحصل على دالة جديدة تعرف شرطا للتطور التلقائي متعلق فقط بخصائص النظام المدروس، حيث: $dG_{sys} \leq 0$

تدعى هاته الدالة ب: الأنتالبية الحرة أو دالة جيبس (Gibbs) ونرمز لها ب G ونكتب:

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

يمكن كتابة العلاقة بين الطاقة الحرة A والأنتالبية الحرة G كالتالي:

$$-TS = A - U$$

حسب علاقة الطاقة الحرة A

$$H = U + PV$$

حسب علاقة المبدأ الأول H

$$G = H - TS = U + PV + A - U$$

حسب علاقة الأنتالبية الحرة G

$$G = A + PV$$

تحول لا تلقائي	تحول متوازن	تحول تلقائي
$\Delta G \geq 0$	$\Delta G = 0$	$\Delta G \leq 0$

4 تغير الأنتالبية الحرة ΔG في حالة التحولات الترموديناميكية (غياب تفاعل كيميائي)

لنعتبر التحول الإيزوترمي لـ $n \text{ mol}$ من غاز مثالي:

$$EI (P_1, T, n) \rightarrow EF (P_2, T, n)$$

4.1 تغير الأنتالبية الحرة ΔG مع الضغط عند درجة حرارة ثابتة

$$G = H - TS = U + PV - TS$$

$$G = (Q + W) + PV - TS$$

$$dG = \delta Q + \delta W + PdV + VdP - TdS - SdT$$

$$dG = \delta Q - PdV + PdV + VdP - TdS - SdT$$

$$dG = \delta Q + VdP - TdS - SdT$$

حالة تحول عند درجة حرارة ثابتة (إيزوترمي):

$$dG = \delta Q + VdP - TdS$$

حالة التحول العكوس، لدينا: $\delta Q_{rev} = TdS$

$$dG = TdS + VdP - TdS$$

$$dG = VdP$$

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

بتكامل dG نجد: $\int_{G_1}^{G_2} dG = \int_{P_1}^{P_2} V dP = \int_{P_1}^{P_2} nRT \frac{dP}{P}$

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

عندما تكون الحالة الابتدائية (EI) في الشروط الاعتيادية، فإن:

$$P_1 = P^\circ = 1 \text{ bar}$$

ونكتب: $G_{E,T} = G_T^\circ$

$$\Delta G = G_{T,P} - G_T^\circ = nRT \ln P_2$$

$$G_{T,P} = G_T^\circ + nRT \ln P_2$$

$G_{T,P}$: الأنتالبية الحرة لـ $n \text{ mol}$ من غاز مثالي عند درجة حرارة T وضغط P معينين.

G_T° : الأنتالبية الحرة لـ $n \text{ mol}$ من غاز مثالي في الشروط الاعتيادية عند درجة حرارة T .

تطبيق:

أحسب التغير في الأنتالبية الحرة عند انضغاط 1 mol من غاز مثالي عند $T = 298K$ من 1 atm إلى 5 atm .

$$\Delta G_{298} = \Delta G_T = nRT \ln \frac{P_2}{P_1} = 1 \times 8,314 \times 298 \times \ln \frac{5}{1} = 4,02 \text{ KJ}$$

$\Delta G_T > 0$: انضغاط الغاز هو تحول لا تلقائي، لكن تمدد الغاز هو تحول تلقائي.

$$\Delta G(1 \text{ atm} \rightarrow 5 \text{ atm}) = G_{T,P_1} - G_{T,P_2} = 1 \times 8,314 \times 298 \times \ln \frac{1}{5} = -4,02 \text{ KJ} < 0$$

4.2 تغير الأنتالبية الحرة ΔG مع درجة الحرارة عند ضغط ثابت

حسب العلاقة السابقة، لدينا:

$$dG = \delta Q + VdP - TdS - SdT$$

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

$$dG = VdP - SdT$$

حالة التحول عند ضغط ثابت (إيزوباري):

$$dG = -SdT$$

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

5 تغير الأنتالبية الحرة ΔG في حالة التفاعلات الكيميائية

5.1 اتجاه تطور تفاعل كيميائي: تأثير العوامل الطاقوية والأنثروبية

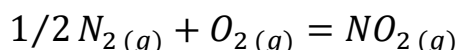
يعين اتجاه تطور التلقائي لتفاعل كيميائي عن طريق إشارة الأنتالبية الحرة للتفاعل $\Delta_r G$ خلال تحول معين، حيث:

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

تتعلق إشارة $\Delta_r G$ بقيمة كل من $\Delta_r H$ ، $\Delta_r S$ و T ، حيث أن: $\Delta_r H$ يقيس مدى التطور نحو الحالة الطاقوية الدنيا، أما $\Delta_r S$ يقيس مدى التطور نحو حالة الفوضى الأعظمية. مع أول وهلة، يتبين لنا أن $\Delta_r H$ ، $\Delta_r S$ مستقلة تماما عن درجة الحرارة و T . لذلك فإن إشارة $\Delta_r G$ تتحكم فيها $\Delta_r H$ في درجات الحرارة المنخفضة، بينما في درجات الحرارة المرتفعة فإن الحد $T\Delta_r S$ هو من يتحكم في إشارة $\Delta_r G$. هنا 4 احتمالات ممكنة لإشارة $\Delta_r G$ ملخصة في الجدول أدناه:

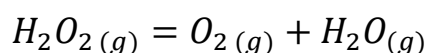
إشارة $\Delta_r G$	إشارة $\Delta_r S$	إشارة $\Delta_r H$	خاصية التفاعل	الخاصية الحرارية للتفاعل
-	+	-	تلقائي	ناشر للحرارة
+	-	+	لا تلقائي	ماص للحرارة
+ أو -	-	-	تلقائي عند T منخفضة	ناشر إذا $ \Delta_r H > T\Delta_r S $
+ أو -	+	+	تلقائي عند T مرتفعة	ماص إذا $ \Delta_r H < T\Delta_r S $

مثال 1: تشكل ثنائي أكسيد الأزوت تفاعل لا تلقائي في الشروط الاعتيادية عند $298 K$



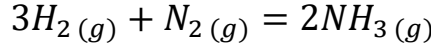
$\Delta_r G^\circ_{298} \left(\frac{KJ}{mol} \right)$	$\Delta_r S^\circ_{298} \left(\frac{J}{K \cdot mol} \right)$	$\Delta_r H^\circ_{298} \left(\frac{J}{mol} \right)$
+50,35	-60,9	+32200

مثال 2: تفكك الماء الأكسجيني عبارة عن تحول تلقائي في الشروط الاعتيادية عند $298 K$



$\Delta_r G^\circ_{298} \left(\frac{KJ}{mol} \right)$	$\Delta_r S^\circ_{298} \left(\frac{J \cdot mol}{K} \right)$	$\Delta_r H^\circ_{298} \left(\frac{J}{mol} \right)$
-541,6	-350,1	-347300

مثال 3: اصطناع الأمونياك عبارة عن تحول تلقائي في الشروط الاعتيادية عند $298 K$



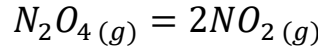
$\Delta_r G^\circ_{298} \left(\frac{KJ}{mol} \right)$	$\Delta_r S^\circ_{298} \left(\frac{J \cdot mol}{K} \right)$	$\Delta_r H^\circ_{298} \left(\frac{J}{mol} \right)$
-32,8	-198,1	-91800

نلاحظ أن الحد $\Delta_r H^\circ_{298}$ لا يتعلق بدرجة الحرارة T ويبقى سالبا حتى في درجات الحرارة العالية. لكن الحد $T\Delta_r S^\circ_{298}$ يصبح معتبرا عندما $|\Delta_r H^\circ_{298}| > |T\Delta_r S^\circ_{298}|$ ، أي أن $\Delta_r G^\circ_{298}$ ستصبح موجبة حينئذ: أي أن اصطناع الأمونياك سيصبح لا تلقائيا.

يقودنا هذا المثال لاستنتاج شرط التطور التلقائي لأي جملة كيميائية (تحت الشروط الاعتيادية أو غيرها):

$$T < \frac{\Delta_r H}{\Delta_r S}$$

مثال 4: تفاعل تفكك $N_2O_4(g)$



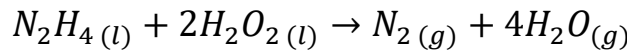
$\Delta_r G^\circ_{298} \left(\frac{KJ}{mol} \right)$	$\Delta_r S^\circ_{298} \left(\frac{J \cdot mol}{K} \right)$	$\Delta_r H^\circ_{298} \left(\frac{KJ}{mol} \right)$
+4,8	+175,9	+57,2

هذا التفاعل لا تلقائي في الشروط الاعتيادية، لكن لو قمنا بإجراء التجربة بمزج كميات من $N_2O_4(g)$ مع $NO_2(g)$ بضغوط جزئية تتراوح بين $0,1 bar$ و $0,2 bar$ أي في شروط غير الشروط الاعتيادية. نتحصل حينها على أن التحول تلقائي، حيث:

$$\Delta_r G = -2,6 KJ/mol$$

يدل هذا المثال على أن بعض التفاعلات الكيميائية تكون تلقائية تحت شروط معينة، ولا تلقائية عند شروط أخرى.

تطبيق: بين أن تفاعل الماء الأكسجيني $H_2O_2(l)$ مع الهيدرازين $N_2H_4(l)$ هو تحول تلقائي في الشروط الاعتيادية.



	$N_2H_4 (l)$	$H_2O_2 (l)$	$N_2 (g)$	$4H_2O(g)$
$\Delta_r H^\circ_{f,298} \left(\frac{KJ}{mol} \right)$	50,6	-187,8	-	-241,8
$S^\circ_{298} \left(\frac{J \cdot mol}{K} \right)$	121,2	109,6	191,6	188,8

$$\Delta_r H^\circ_{f,298} = \sum_i \nu_i \Delta_r H^\circ_{f,298} = -642,6 KJ/mol$$

$$\Delta_r S^\circ_{298} = \sum_i \nu_i S^\circ_{i,298} = +606,4 J/K \cdot mol$$

$$\Delta_r G^\circ_{298} = \Delta_r H^\circ_{298} - 298 \times \Delta_r S^\circ_{298}$$

$$\Delta_r G^\circ_{298} = -823,3 KJ/K \cdot mol \ll 0$$

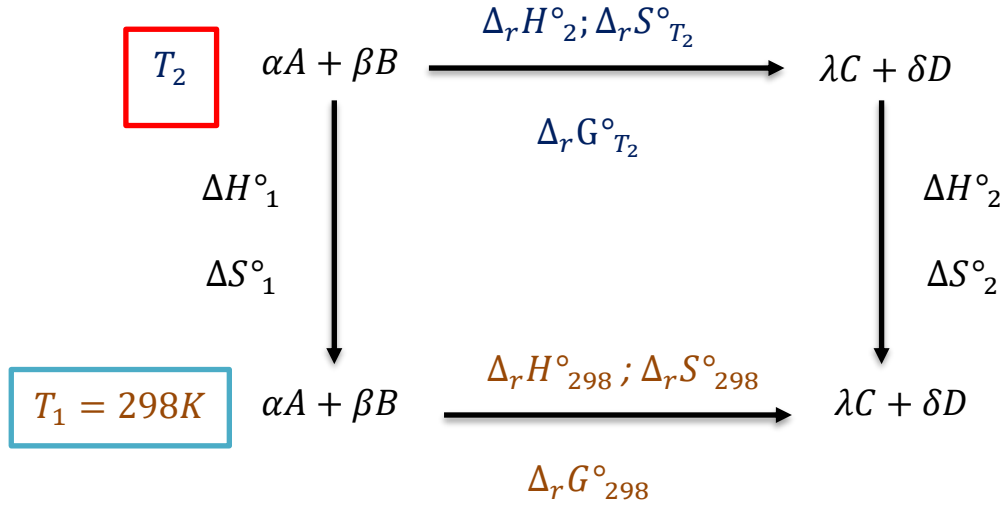
هذا التفاعل تلقائي في الشروط الاعتيادية عند درجة حرارة $298 K$ نظرا للقيمة السالبة لـ $\Delta_r G^\circ_{298}$. كما أن هاته القيمة معتبرة بالقيمة المطلقة، هذا يفسر بأن التفاعل في هاته الشروط يحدث انفجارا.

5.2 حساب $\Delta_r G^\circ$ انطلاقا من القيم الاعتيادية لـ $\Delta_r H^\circ_{f,T}$ و $\Delta_r S^\circ_T$

يمكن حساب الأنتالبية الحرة لتفاعل كيميائي $\Delta_r G^\circ$ في الشروط الاعتيادية عن طريق العلاقة التالية:

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

يلزمنا لإجراء هذا الحساب تحديد قيم كل من الأنتالبية $\Delta_r H^\circ$ والأنتروبية $\Delta_r S^\circ$ وذلك انطلاقا من جداول ترموديناميكية، بينما يصبح ذلك معقدا نوعا ما عندما يتعلق الأمر بحساب $\Delta_r G^\circ$ عند درجة حرارة T_2 تختلف عن $T_1 = 298K$. لأجل ذلك يجب الاستعانة بمخطط يسمح لنا بتحديد قيم كل من الأنتالبية $\Delta_r H^\circ$ والأنتروبية $\Delta_r S^\circ$ عند درجة حرارة T_2 .



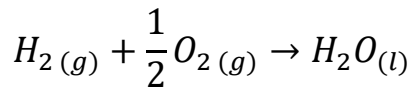
لدينا:

$$\Delta_r H^\circ_{T_2} = \Delta_r H^\circ_{298} - (\Delta H^\circ_1 + \Delta H^\circ_2) = \Delta_r H^\circ_{298} + \int_{T_1}^{T_2} \sum_i \nu_i C_{P,i}^\circ dT$$

$$\Delta_r S^\circ_{T_2} = \Delta_r S^\circ_{298} - (\Delta S^\circ_1 + \Delta S^\circ_2) = \Delta_r S^\circ_{298} + \int_{T_1}^{T_2} \sum_i \nu_i C_{P,i}^\circ \frac{dT}{T}$$

$$\Delta_r G^\circ_{T_2} = \Delta_r H^\circ_{T_2} - T_2 \times \Delta_r S^\circ_{T_2}$$

تطبيق: أحسب الأنتالبية الحرة $\Delta_r G^\circ_{298}$ لاصطناع الماء في الشروط الاعتيادية عند $298 K$



يعطى:

	$H_2(g)$	$O_2(g)$	$H_2O(l)$
$\Delta_r H^\circ_{f,298} \left(\frac{KJ}{mol} \right)$	-	-	-285,6
$S^\circ_{298} \left(\frac{J \cdot mol}{K} \right)$	130,5	205,0	69,9

$$\Delta_r H^\circ_{f,298} = \sum_i \nu_i \Delta_r H^\circ_{f,298} = \Delta_r H^\circ_{f,298}(H_2O(l)) = -285,6 KJ/mol$$

$$\Delta_r S^\circ_{298} = \sum_i \nu_i S^\circ_{298} = S^\circ_{298}(H_2O_{(l)}) - S^\circ_{298}(H_{2(g)}) - \frac{1}{2} S^\circ_{298}(O_{2(g)})$$

$$\Delta_r S^\circ_{298} = 69,9 - 130,5 - \frac{205,0}{2} = -0,163 \text{ KJ/K.mol}$$

$$\Delta_r G^\circ_{298} = \Delta_r G^\circ_{f,298} = \Delta_r H^\circ_{298} - 298 \times \Delta_r S^\circ_{298}$$

$$\Delta_r G^\circ_{298} = \Delta_r G^\circ_{f,298} = -285,6 - 298 \times (-0,163)$$

$$\Delta_r G^\circ_{298} = \Delta_r G^\circ_{f,298} = -237 \text{ KJ/mol} < 0$$

تفاعل تلقائي لأن: $\Delta_r G^\circ_{298} < 0$ وناشر للحرارة لأن: $\Delta_r H^\circ_{f,298} < 0$

5.3 حساب $\Delta_r G^\circ$ انطلاقا من الأنتالبيات الحرة الاعتيادية للتشكل $\Delta_r G^\circ_{f,T}$

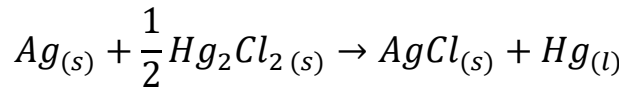
انطلاقا من كون الأنتالبية الحرة عبارة عن دالة حالة، إذن يمكن حسابها بتطبيق قانون Hess وذلك باستعمال هاته الخاصية في تشكل المركبات الكيميائية انطلاقا من أجسام نقية وبسيطة. يمكن حساب $\Delta_r G^\circ_{f,T}$ باستعمال العلاقة:

$$\Delta_r G^\circ_{f,T} = \Delta_r H^\circ_{f,T} - T \Delta_r S^\circ_T$$

إن معرفة قيم الأنتالبيات الحرة للتشكل في الشروط الاعتيادية $\Delta_r G^\circ_{f,T}$ تسمح لنا بحساب الأنتالبية الحرة للتفاعل في الشروط الاعتيادية $\Delta_r G^\circ_T$ حسب العلاقة التالية، حيث ν_i : يمثل المعامل الستوكيومترى للمكون i :

$$\Delta_r G^\circ_T = \sum_i \nu_i \Delta_r G^\circ_{f,(i)T}(P) - \sum_i \nu_i \Delta_r G^\circ_{f,(i)T}(R)$$

تطبيق: أحسب $\Delta_r G^\circ_{298}$ للتفاعل التالي (المعطيات في نهاية التطبيق) انطلاقا من:



أ- حساب $\Delta_r G^\circ_{298}$ انطلاقا من قيم $\Delta_r H^\circ_{f,298}$ و $\Delta_r S^\circ_{298}$

$$\Delta_r G^\circ_{298} = \Delta_r H^\circ_{298} - 298 \Delta_r S^\circ_{298}$$

$$\Delta_r H^\circ_{298} = -126,9 - \left(\frac{1}{2}\right) \times 264,7 = +5,45 \text{ KJ/mol}$$

$$\Delta_r S^\circ_{298} = 90,0 + 77,3 - \left[42,7 + \left(\frac{1}{2} \right) \times 195,6 \right] = 32,8 \text{ J/mol.K}$$

$$\Delta_r G^\circ_{298} = +5,45 - 298 \times (32,8 \times 10^{-3}) = -4,35 \text{ KJ/mol}$$

ب- حساب $\Delta_r G^\circ_{298}$ انطلاقا من قيم $\Delta_r G^\circ_{f,298}$

$$\Delta_r G^\circ_{298} = \sum_i \nu_i \Delta_r G^\circ_{f,(i) 298}(P) - \sum_i \nu_i \Delta_r G^\circ_{f,(i) 298}(R)$$

$$\Delta_r G^\circ_{298} = -109,6 - \left(\frac{1}{2} \right) \times (-210,5) = -4,35 \frac{\text{KJ}}{\text{mol}}$$

تسمح لنا الطريقة الأولى على معرفة الحالة الطاقوية للتفاعل (ماصة للحرارة في هذا المثال) ومقارنة قيم $\Delta_r H^\circ_{298}$ و $\Delta_r S^\circ_{298}$ فيما بينها. نستطيع أيضا استنتاج أن التفاعل تلقائي $\Delta_r G^\circ_{298} < 0$.

يعطى:

	$Ag(s)$	$Hg_2Cl_2(s)$	$AgCl(s)$	$Hg(l)$
$\Delta_r H^\circ_{f,298} \left(\frac{\text{KJ}}{\text{mol}} \right)$	—	264,7	-126,9	—
$S^\circ_{298} \left(\frac{\text{J.mol}}{\text{K}} \right)$	42,7	195,6	96,0	77,3
$\Delta_r G^\circ_{f,298} \left(\frac{\text{KJ}}{\text{mol}} \right)$	—	-210,5	-109,6	—

5.4 حساب تغير $\Delta_r G^\circ$ مع درجة الحرارة

- عندما تتغير درجة الحرارة بحيث أن التغير في قيم $\Delta_r H^\circ$ و $\Delta_r S^\circ$ يكون طفيفا جدا أو لا يتعلق أساسا بدرجة الحرارة، فإن:

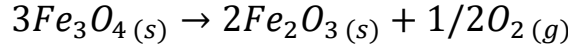
$$\Delta_r G^\circ_{T_1} = \Delta_r H^\circ - T_1 \times \Delta_r S^\circ \Rightarrow \frac{\Delta_r G^\circ_{T_1}}{T_1} = \frac{\Delta_r H^\circ}{T_1} - \Delta_r S^\circ$$

$$\Delta_r G^\circ_{T_2} = \Delta_r H^\circ - T_2 \times \Delta_r S^\circ \Rightarrow \frac{\Delta_r G^\circ_{T_2}}{T_2} = \frac{\Delta_r H^\circ}{T_2} - \Delta_r S^\circ$$

$$\frac{\Delta_r G^\circ_{T_2}}{T_2} - \frac{\Delta_r G^\circ_{T_1}}{T_1} = \Delta_r H^\circ \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right)$$

تسمح لنا هاته العلاقة بحساب الأنتالبية الحرة $\Delta_r G^\circ_T$ لتفاعل ما عند درجة حرارة T_2 تختلف T_1 .

تطبيق: التفاعل التالي لا تلقائي عند $298K$ ، أحسب درجة الحرارة التي يمكن أن يصبح فيه التفاعل تلقائيا في الشروط الاعتيادية.



$$\Delta_r G^\circ_{298} = 195,8 \text{ KJ/mol}$$

$$\Delta_r H^\circ_{298} = 235,9 \text{ KJ/mol}$$

يصبح التفاعل تلقائيا عندما يصبح $\Delta_r G^\circ_T \leq 0$. يمكن حساب T_2 باستغلال العلاقة التالية:

$$\frac{\Delta_r G^\circ_{T_2}}{T_2} - \frac{\Delta_r G^\circ_{T_1}}{T_1} = \Delta_r H^\circ \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right)$$

$$\frac{0}{T_2} - \frac{195,8}{298} = 235,9 \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{298} \right)$$

$$T_2 = 1755K$$

- عندما يكون التغير في $\Delta_r H^\circ_T$ و $\Delta_r S^\circ_T$ متعلق بدرجة الحرارة فإننا نكتب:

$$\Delta_r G^\circ_T = \Delta_r H^\circ_T - T \Delta_r S^\circ_T$$

نشتق الطرفين:

$$\frac{d}{dT} (\Delta_r G^\circ_T) = \frac{d}{dT} [\Delta_r H^\circ_T - T \Delta_r S^\circ_T]$$

$$\frac{d}{dT} (\Delta_r G^\circ_T) = \frac{d}{dT} (\Delta_r H^\circ_T) - \Delta_r S^\circ_T - T \frac{d}{dT} (\Delta_r S^\circ_T)$$

$$\frac{d}{dT} (\Delta_r G^\circ_T) = \Delta_r C^\circ_P - \Delta_r S^\circ_T - T \frac{\Delta_r C^\circ_P}{T}$$

$$-\Delta_r S^\circ_T = \frac{\Delta_r G^\circ_T - \Delta_r H^\circ_T}{T}$$

وأيا:

$$\frac{d}{dT} (\Delta_r G^\circ_T) = -\Delta_r S^\circ_T$$

إذن:

لدينا:

$$\frac{d\left(\frac{\Delta_r G^\circ_T}{T}\right)}{dT} = \frac{d\left(\Delta_r G^\circ_T \times \frac{1}{T}\right)}{dT} = \frac{1}{T} \frac{d\Delta_r G^\circ_T}{dT} + \Delta_r G^\circ_T \frac{d\left(\frac{1}{T}\right)}{dT}$$

$$\frac{d\left(\frac{\Delta_r G^\circ_T}{T}\right)}{dT} = \frac{1}{T} \left(\frac{d\Delta_r G^\circ_T}{dT}\right) - \frac{\Delta_r G^\circ_T}{T^2}$$

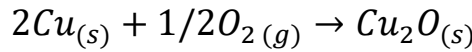
$$\frac{d\left(\frac{\Delta_r G^\circ_T}{T}\right)}{dT} = \frac{1}{T} \left(\frac{\Delta_r G^\circ_T - \Delta_r H^\circ_T}{T}\right) - \frac{\Delta_r G^\circ_T}{T^2}$$

$$\frac{d\left(\frac{\Delta_r G^\circ_T}{T}\right)}{dT} = \frac{\Delta_r G^\circ_T}{T^2} - \frac{\Delta_r H^\circ_T}{T^2} - \frac{\Delta_r G^\circ_T}{T^2} = -\frac{\Delta_r H^\circ_T}{T^2}$$

$$\frac{d}{dT} \left(\frac{\Delta_r G^\circ_T}{T}\right) = -\frac{\Delta_r H^\circ_T}{T^2}$$

تدعى العلاقة الأخيرة بعلاقة: **Gibbs-Helmholtz**.

تطبيق: أحسب التغير في الأنثالبية والأنتروبية القياسية عند 25°C للتفاعل التالي:



$$\Delta_r G^\circ_T = -40500 - 1,43T \ln T + 29,5T \text{ (Cal/mol)} \quad \text{يعطى:}$$

$$\frac{\Delta_r G^\circ_T}{T} = -\frac{40500}{T} - 1,43 \ln T + 29,5$$

$$\frac{d}{dT} \left(\frac{\Delta_r G^\circ_T}{T}\right) = \frac{40500}{T^2} - \frac{1,43}{T} = -\frac{\Delta_r H^\circ_T}{T^2} \quad \text{لدينا:}$$

$$\Delta_r H^\circ_T = -40500 + 1,43T$$

$$\Delta_r H^\circ_{298} = -40500 + 1,43 \times 298 = -40074 \text{ Cal/mol}$$

$$\frac{\partial \Delta_r G^\circ_T}{\partial T} = -1,43 \ln T - 1,43 + 29,5 = -1,43 \ln T + 28,07 = -\Delta_r S^\circ_T \quad \text{لدينا:}$$

$$\Delta_r S^\circ_{298} = -(-1,43 \ln 298 + 28,07) = -19,9 \text{ Cal/mol}$$

6 الكمون الكيميائي Potentiel Chimique

6.1 تعريف

لا يمكن لنظام مغلق أن يتبادل المادة مع الوسط الخارجي، لكن يمكن له في حالة تحول عكوس أن يتبادل عمل ($\delta W = -PdV$) أو حرارة $\delta Q = TdS$. يمكن أن نعبر عنه عن طريق مقياسين: درجة الحرارة T والضغط P أو الحجم V والأنثروبوية S . يعبر عن العبارات التفاضلية لدوال الحالة السابقة خلال تحولات عكوسة كالتالي:

$$dU = \delta Q + \delta W = -PdV + TdS$$

$$dH = d(U + PV) = dU + d(PV) = VdP + TdS$$

$$dF = d(U - TS) = dU - d(TS) = -PdV - SdT$$

$$dG = d(H - TS) = dH - d(TS) = VdP - SdT$$

في حالة جملة مفتوحة، يمكن أن تتبادل الجملة مادة مع الوسط الخارجي. يمكننا إدخال أو نزع أحد المكونات. التركيبة الكيميائية للجملة يمكن أن تكون متغيرة حسب المكونات المضافة أو المنزوعة، و في حالة تفاعل كيميائي يحدث اختفاء للمتفاعلات وتشكل للنواتج. لتعريف هذا النوع من الجمل لزم استعمال متغير حالة جديد متعلق بالتركيبة الكيميائية (عدد مولات كل مكون).

لنعتبر جملة متجانسة (أحادية الطور) تتكون من n_1 من مكون A_1 ، من n_2 من مكون A_2 ،، من n_i من مكون A_i . تتعلق الأنثالبية الحرة G (مقدار سعوي) بالتركيبة الكيميائية للجملة المعتمدة:

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

بما أن الأنثالبية الحرة G دالة حالة، فهي تقبل تفاضلا تاما: (بالعودة للعلاقتين في الصفحة 4 و 5)

$$dG = \left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_{T, n_i} dP + \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_{P, n_i} dT + \sum_i \left(\frac{\partial G}{\partial n_i}\right)_{P, T, n_{j \neq i}} dn_i$$

حيث:

$$dG = VdP - SdT + \sum_i \left(\frac{\partial G}{\partial n_i}\right)_{P, T, n_{j \neq i}} dn_i$$

الدالة مشتقة الأنثالبية الحرة G بدلالة التغير في كمية المادة n_i (عدد مولات المكون A_i) عند ثبات T و P تعرف ب: الكمون الكيميائي μ_i Potentiel chimique للمكون A_i :

$$\mu_i = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{P,T,n_{j \neq i}}$$

إذن يمكن تعريف الكمون الكيميائي μ_i (Gibbs, 1875) للمكون A_i على أنه الأنتالبية المولية العنصرية. بالتعدي يمكن كتابة:

$$dU = -PdV + TdS + \sum_i \mu_i dn_i$$

$$dH = VdP + TdS + \sum_i \mu_i dn_i$$

$$dF = -PdV - SdT + \sum_i \mu_i dn_i$$

$$dG = VdP - SdT + \sum_i \mu_i dn_i$$

انطلاقاً من العلاقات الأربع يمكن تعميم تعريف الكمون الكيميائي μ_i على دوال الحالة المدروسة:

$$\mu_i = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{P,T,n_{j \neq i}} = \left(\frac{\partial U}{\partial n_i} \right)_{P,T,n_{j \neq i}} = \left(\frac{\partial H}{\partial n_i} \right)_{P,T,n_{j \neq i}} = \left(\frac{\partial F}{\partial n_i} \right)_{P,T,n_{j \neq i}}$$

6.2 شرط تطور جملة كيميائية بصفة تلقائية

لدينا عبارة dG التي تأخذ بعين الاعتبار التغير في التشكيلة الكيميائية:

$$dG = VdP - SdT + \sum_i \mu_i dn_i$$

شرط تطور تلقائي لأي تحول ما، حيث W' يمثل العمل غير الميكانيكي $(\delta W' \neq -PdV)$:

$$dG - VdP + SdT \leq \delta W'$$

$$\sum_i \mu_i dn_i \leq \delta W'$$

- في حالة تحول عند ضغط ودرجة حرارة ثابتين فإن شرط التطور التلقائي يعطى كالتالي:

$$dG = \sum_i \mu_i dn_i < \delta W'$$

- في حالة ما لم يتم تبادل أي عمل مفيد مع النظام فإن شرط التطور التلقائي يعطى كالتالي:

$$dG < 0$$

6.3 الكمون الكيميائي والأنتالبية الحرة

الأنتالبية الحرة الكلية لجملة كيميائية متعلقة مباشرة بالكمونات الكيميائية لمكونات الجملة. في حالة تكون جملة كيميائية من مكون واحد:

$$G_i = \mu_i n_i$$

$$\mu_i = \frac{G_i}{n_i} = G_{m,i}$$

نلاحظ أن الكمون الكيميائي μ_i عبارة عن أنتالبية حرة مولية $G_{m,i}$.

في حالة جملة مكونة من عدة مكونات، فإن عبارة G تعطى كالتالي:

$$G = \sum_i n_i \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{P,T,n_{j \neq i}} = \sum_i n_i d\mu_i$$

6.4 تغير الكمون الكيميائي مع الضغط

لنعتبر التحول الإيزوترمي لـ $n \text{ mol}$ من غاز مثالي، التغير في G بدلالة الضغط P يعطى:

$$\left(\frac{\partial G}{\partial P} \right)_{T,n} = V = \frac{nRT}{P}$$

بالتكامل نجد:

$$G(P, T, n) = G(P_0, T, n) + nRT \ln\left(\frac{P}{P_0}\right)$$

$$\mu_{(P,T)} = \mu(P_0, T) + RT \ln\left(\frac{P}{P_0}\right)$$

- حالة الشروط الاعتيادية:

$$\mu_{(P,T)} = \mu^\circ(P^\circ, T) + RT \ln\left(\frac{P}{P^\circ}\right)$$

- حالة مزيج لغازات مثالية يتكون من A_i مكون عند $P^\circ = 1 \text{ bar}$:

$$\mu_{(P,T)} = \mu^\circ (P^\circ, T) + RT \ln\left(\frac{P}{P^\circ}\right)$$

$$G(T, P) = \sum_i \mu_i n_i = \sum_i n_i \mu_i^\circ + RT \sum_i n_i \ln P_i$$

6.5 العلاقة العامة للكمون الكيميائي ومفهوم الفعالية *Activité*

يمكن أن تتكون الجمل الترموديناميكية من مكون واحد أو عدة مكونات، كما يمكن أن تكون المكونات صلبة، سائلة أو غازية. أيضا، يمكنها أن تشكل عدة أطوار، وتكون مواد نقية أو مذابة في محلول، شاردية أو جزيئية، إلخ. العلاقة العامة للكمون الكيميائي تمكن من وصف جميع الحالات السابقة كالتالي:

$$\mu_i = \mu_i^\circ + RT \ln \frac{a_i}{a_i^\circ}$$

μ_i : الكمون الكيميائي للمكون i . μ_i° : الكمون الكيميائي المرجعي (القياسي) للمكون i .

a_i : فعالية (Activité) المكون i في الظروف القياسية. a_i° : فعالية (Activité) المكون i في الظروف القياسية.

- حالة الغاز المثالي: $P_i^\circ = 1 \text{ atm}$

$$\frac{a_i}{a_i^\circ} = \frac{P_i}{P_i^\circ}; P_i^\circ = 1 \text{ atm}$$

- حالة المحاليل المثالية: نعر عبر عن الفعالية كالتالي:

$$\frac{a_i}{a_i^\circ} = \frac{x_i}{x_i^\circ}; x_i^\circ = 1 \quad \text{الكسر المولي:}$$

$$\frac{a_i}{a_i^\circ} = \frac{C_i}{C_i^\circ}; C_i^\circ = 1 \text{ mol/L} \quad \text{التركيز المولي:}$$

$$\frac{a_i}{a_i^\circ} = \frac{m_i}{m_i^\circ}; m_i^\circ = 1 \text{ mol/Kg} \quad \text{المولالية:}$$

- إذا كان المكون يتكون من طور واحد كمادة صلبة نقية، أو موجودة بكمية كبيرة يهمل تغييرها أثناء تقدم التفاعل:

$$\frac{a_i}{a_i^\circ} = 1$$

7 ملحق: جدول لقيم الأنتالبيات الحرة المولية للتشكل عند 298 K

TABLEAU 5.2 - QUELQUES VALEURS
D'ENTHALPIE LIBRE STANDARD MOLAIRE DE FORMATION À 298 K.

$\Delta_r G_{f,298}^0$ (kJ.mol ⁻¹)		$\Delta_r G_{f,298}^0$ (kJ.mol ⁻¹)	
H ₂ (g)	0	CaO (s)	- 603,3
H (g)	203,3	CaCO ₃ (calcite)	- 1128,8
H ⁺ (aq)	0	FeO (s)	- 240,8
OH ⁻ (aq)	- 157,3	Fe ₂ O ₃ (s)	- 742,2
O ₃ (g)	163,2	Fe ₃ O ₄ (s)	- 1015,4
H ₂ O (ℓ)	- 237,1	FeCl ₂ (s)	- 302,3
H ₂ O (g)	- 228,6	FeCl ₃ (s)	- 334,0
H ₂ O ₂ (ℓ)	- 120,4	Hg ₂ Cl ₂ (s)	- 210,7
H ₂ O ₂ (g)	- 105,6	C (diamant)	2,9
NH ₃ (g)	- 16,4	CO (g)	- 137,2
NH ₄ ⁺ (aq)	- 79,4	CO ₂ (g)	- 394,4
N ₂ H ₄ (g)	159,4	CH ₄ (g)	- 50,3
NO ₂ (g)	51,3	CH ₃ Br (g)	- 26,3
N ₂ O ₅ (s)	113,9	CH ₃ OH (ℓ)	- 166,6
Br ₂ (g)	3,1	CH ₃ NH ₂ (g)	32,7
Br (g)	82,4	C ₂ H ₂ (g)	210,7
HF (g)	- 275,4	C ₂ H ₄ (g)	68,4
HCl (aq)	- 131,2	C ₂ H ₆ (g)	- 31,9
HCl (g)	- 95,3	C ₂ H ₅ OH (ℓ)	- 174,8
HBr (g)	- 53,4	Cyclohexane (ℓ)	24,3
SO ₂ (g)	- 300,1	Cyclohexane (g)	- 31,8
SO ₃ (g)	- 371,1	Benzène (ℓ)	124,5
AgCl (s)	- 109,8	Benzène (g)	129,6