

1. **مقدمة:** ان القانون الاول للديناميكا الحرارية (قانون انحفاظ الطاقة) يدرس تبادلات الطاقة على شكل حرارة وعمل بين الوسط الخارجي والنظام أثناء التحولات دون النظر إلى امكانية هذا التحول أو اتجاهه، بمعنى آخر أن القانون الأول لا يجيب على السؤال التالي :

« هل يتم انتقال الحرارة من الجسم الساخن إلى البارد أم العكس »

بينما يبين الواقع أن الحرارة تنتقل تلقائياً فقط من الجسم الساخن إلى الوسط الأكثر برودة ويبقى الانتقال مستمر بينهما حتى يتم التوازن الحراري بينهما .
و لتغيير اتجاه انتقال الحرارة أي من الجسم البارد الى الجسم الساخن لا بد من بذل شغل أو طاقة ليتحول الى حرارة.
من هنا نجد أن القانون الثاني للديناميكا الحرارية قد حظي باهتمام علماء كثيرين بحيث توجد لهذا القانون عدة صيغ :

1- **الصيغة الاولى (كلاوسيوس):** « من المستحيل أن تنتقل كمية من الحرارة من الجسم عند

درجة حرارة منخفضة إلى جسم عند درجة حرارة مرتفعة إلا ببذل شغل من الخارج »

2- **الصيغة الثانية (كلفن - كلاوسيوس):** « من المستحيل تحويل الطاقة الحرارية بأكملها إلى شغل بواسطة عملية دورية »

II- **الانتروبي (العشوائية) S (مبدأ كارنو- كلاوسيوس):**

ان عبارة الانتروبي مرتبطة بكمية الحركة الممكنة للجزيئات على السلم المجهري للمادة (حركة دورانية او اهتزازية او حركة انتقالية) اي ان الأنتروبي هي مقياس مباشر لخاصية عدم الانتظام (درجة الفوضى أو العشوائية) بين الجسيمات (أيونات، ذرات أو جزيئات) المكونة للنظام.

يمكن ان نعبر رياضياً عن دالة جديدة لحلقة عكوسة لأي غاز مثالي و التي تسمى **الانتروبي** ويرمز لها بالرمز S ، بالعلاقة التالية :

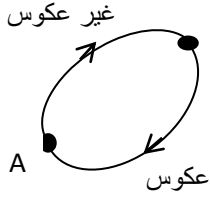
$$dS = \frac{dQ_{rev}}{T}$$

فالأنتروبي تعتمد على حالة النظام الابتدائية والنهائية، لذلك فالتغيير في الانتروبي لا يرتبط بالمسلك المتبع حيث:

$$\Delta S = S_f - S_i = \int_i^f \frac{dQ_{rev}}{T}$$

وحدتها هي: $J/K, cal/K$

في حالة حلقة غير عكوسة يكون لدينا:



$$\oint \frac{dQ}{T} < 0 \Rightarrow \int \frac{dQ_{rev}}{T} + \frac{dQ_{irr}}{T} < 0 \Rightarrow \int ds > \int \frac{dQ_{irr}}{T}$$

الاستنتاج:

- خلال تحول حقيقي (غير عكوس) أنتروبي النظام المعزول يزداد.
- خلال تحول عكوس أنتروبي النظام المعزول ثابت.
- الكون هو مثال لنظام معزول ومنه فإن أنتروبي الكون يبقى ثابتا عندما يكون تحول عكوس ويزداد بالنسبة للتحول غير العكوس ولا يمكن أن يتناقص أنتروبي الكون:

$$\Delta S_{univers} \geq 0$$

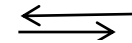
(الكون)

- حساب الانتروبي يسمح لن بمعرفة ما إذا كان تفاعل كيميائي يمكن أن يحدث تلقائياً أم لا عند ظروف معينة من الضغط ودرجة الحرارة. **فاذا زادت العشوائية يمكن ان تكون العملية الفيزيائية أو الكيميائية تلقائية**

- كلما كان الانتظام قليلاً في جزيئات النظام (العشوائية أكبر) كلما كانت قيمة الأنتروبي كبيرة. و كلما كانت جزيئات النظام أكثر انتظاماً (أقل عشوائية) كلما كانت قيمة الأنتروبي صغيرة.



$$\Delta S < 0$$

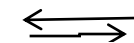


$$\Delta S > 0$$

أكثر إنتظام



$$\Delta S < 0$$



$$\Delta S > 0$$

تزداد المسافة
بين الجزيئات



تباعد الجزيئات
(لا انتظام)
فوضى

أنتروبي النظام أو الجملة

تعطي عبارة الانتروبي لنظام أو جملة بالعلاقة التالية:

علاقة
Jouguet



$$\Delta S = \Delta e S + \Delta \sigma$$

إذن فالأنتروبي هي عامل ممدد (extensive) حيث

ΔS : التغير في الأنتروبي لنظام في حالة تطور.

$\Delta e S$: التغير في الأنثروبي المكتسب من الوسط الخارجي والذي يسمى «بحد التبادل» أو جزئي التبادل .

$\Delta \sigma$ الأنثروبي المتكون داخل الجملة أو النظام ويسمى «بحد المنبع» أو جزئي المنبع.

- بما أن الأنثروبي دالة حالة فإن تغيرها أثناء حلقة يساوي الصفر ΔS_{cycle}

إذن :

$$\Delta e S = \frac{Q}{T_{ext}} \implies \Delta e S = \frac{\text{كمية الحرارة الممتصة من طرف الجملة}}{\text{حرارة المنبع الحراري المتصل بالجملة}}$$

يمكن تعيين قيمة ΔS وذلك بمعرفة قيمتي $\sigma \Delta$ و $\Delta e S$ حيث :

$$\Delta \sigma = \Delta S_{Syst} - \Delta e S$$

$$\Delta e S = \frac{Q_{Syst}}{T_{Source}} \quad \text{و} \quad \Delta S_{Syst} = \int \frac{d Q_{rev}}{T}$$

ومن خلال قيمة $\Delta \sigma$ يمكننا معرفة طبيعة أو نوع التحول:

$\Delta \sigma = 0$: التحول عكوس

$\Delta \sigma > 0$: التحول تلقائي (لا عكوس)

$\Delta \sigma < 0$: التحول مستحيل

- أنتروبي الكون

$$\Delta S_{univers} = \Delta S_{Syst} + \Delta S_{ext}$$



$\Delta S_{univers} < 0$: تحول مستحيل

$\Delta S_{univers} > 0$: تحول لا عكوس تلقائي

$\Delta S_{univers} = 0$: تحول عكوس

1-1- تطبيق المبدأ الثاني على غاز مثالي

1-1-1- عبارة التغير في الأنتروبي بدلالة T و V

ليكن لدينا n mole من غاز مثالي يخضع إلى تحول عكوس:

$$du = dW + dQ \rightarrow \textcircled{1} \quad \text{من المبدأ الأول :}$$

$$dS = \frac{dQ_{rev}}{T} \rightarrow \textcircled{2} \quad \text{المبدأ الثاني :}$$

$$dQ = du - dW \rightarrow \textcircled{3} \quad \text{من نجد :}$$

نعوض $\textcircled{3}$ في $\textcircled{2}$ نجد:

$$dS = \frac{du - dw}{T} \rightarrow \textcircled{4}$$

لدينا :

$$du = nC_V dT \quad \text{و} \quad dw = -PdV = -nRT \frac{dV}{V}$$

إذن :

$$dS = nC_V \frac{dT}{T} + nR \frac{dV}{V} \rightarrow \textcircled{5}$$

$$\Delta S = nC_V \ln \frac{T_f}{T_i} + nR \ln \frac{V_f}{V_i} \quad \Leftarrow \quad \Delta S = \int_{T_i}^{T_f} nC_V \frac{dT}{T} + \int_{V_i}^{V_f} nR \frac{dV}{V}$$

$$\Delta S = nR \ln \frac{V_f}{V_i}$$

• من أجل تحول isotherme ($T = \text{cte}$)

$$\Delta S = nR \ln \frac{T_f}{T_i}$$

• تحول بثبوت الحجم (v = cte) isocho

2-1-1- عبارة التغير في الأنتروبي بدلالة T, P

$$dH = dU + d(PV) = dU + P dV + V dP \quad \text{لدينا :}$$

$$dU = T dS + dW = T dS - P dV \quad \text{ولدينا من } \textcircled{4} :$$

$$dH = T dS - \cancel{P dV} + V dP + \cancel{P dV}$$

$$dH = T ds + V dP$$

$$dS = \frac{dH}{T} - V \frac{dP}{T} \quad \text{إذن :}$$

لدينا من قانون الغازات المثالية

$$V = n \frac{RT}{P} \implies dS = \frac{dH}{T} - nR \frac{dP}{P}$$

لدينا :

$$dH = n c_p dT$$

ومنه:

$$dS = n C_P \frac{dT}{T} - nR \frac{dP}{P} \rightarrow \textcircled{6}$$

$$\Delta S = n c_p \ln \frac{T_f}{T_i} - n R \ln \frac{P_f}{P_i} \quad \text{إذن :}$$

$$\Delta S = n C_P \ln \frac{T_f}{T_i} \quad \bullet \text{ تحول بثبوت الضغط :}$$

$$\Delta S = 0 \quad \bullet \text{ تحول عكوس كظومي :}$$

$$\frac{T_f}{T_i} = \left(\frac{v_i}{v_f}\right)^{\gamma-1} \iff T_2 - V_i^{\gamma-1} = T_f \cdot V_f^{\gamma-1} \quad \text{لاثبات ذلك نستخدم العلاقة التالية :}$$

ولدينا :

$$\Delta S = n C_V \ln \frac{T_f}{T_i} + n R \ln \frac{V_f}{V_i}$$

$$\Delta S = n C_V \ln \left(\frac{v_i}{v_f}\right)^{\gamma-1} + n R \ln \frac{V_f}{V_i} \implies \Delta S = n C_V (\gamma - 1) \ln \left(\frac{v_i}{v_f}\right) - n R \ln \frac{V_i}{V_f}$$

$$\Delta S = n [C_V (\gamma - 1) - R] \ln \frac{V_i}{V_f} = 0$$

لان

$$C_V = \frac{R}{\gamma-1} \implies C_V (\gamma - 1) = R$$

1-3- عبارة الانتروبي بدلالة p و v

$$n C_P \frac{dT}{T} - n R \frac{dP}{P} = n C_V \frac{dT}{T} + n R \frac{dV}{V} \quad \text{من } \textcircled{5} \text{ و } \textcircled{6}$$

$$nR \frac{dT}{T} = nR \left(\frac{dP}{P} + \frac{dV}{V} \right) \Rightarrow \frac{dT}{T} = \frac{dP}{P} + \frac{dV}{V} \rightarrow \textcircled{7}$$

بتعويض $\textcircled{7}$ في $\textcircled{5}$ نجد

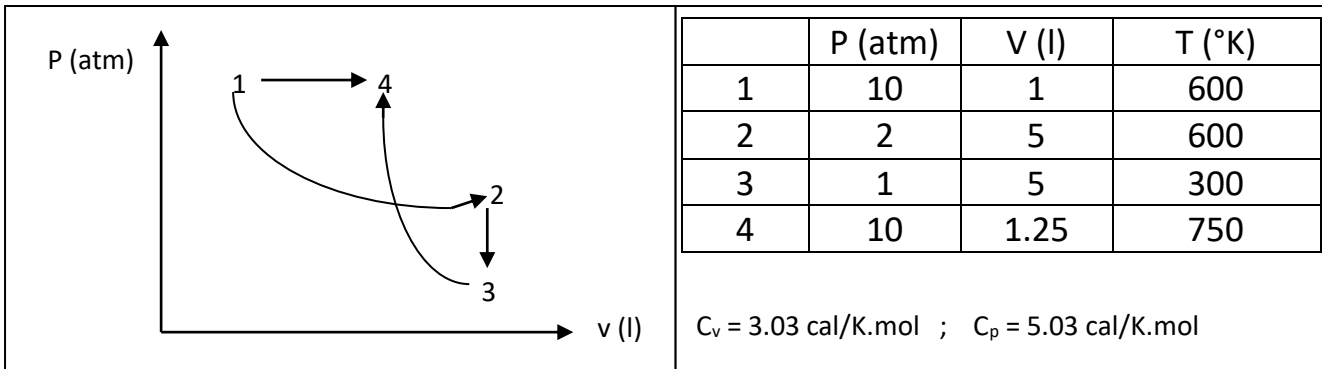
$$dS = nC_v \frac{dP}{P} + n(R + C_v) \frac{dV}{V}$$

$$dS = nC_v \frac{dP}{P} + nC_p \frac{dV}{V} \quad \text{مع } C_p = R + C_v \quad \text{يصبح لدينا}$$

$$\Delta S = n c_v \ln \frac{p_f}{p_i} + n C_p \ln \frac{V_f}{V_i}$$

مثال :

ليكن مخطط كلايرون الممثل لسلسلة التحولات العكوسة لواحد مول من غاز مثالي مع معطيات الجدول التالي :



- احسب ΔS من اجل كل تحول ثم للحلقة.

2- التغير في الانتروبي بتغير الحالة الفيزيائية

أثناء تغير حالة جسم نقي يمكن أن يبقى الضغط و درجة الحرارة ثابتين و هما نفسهما حرارة و ضغط الوسط الخارجي (مثل ذوبان الجليد و تبخر الماء)، إذن في هذه الحالة يمكن اعتبار هذا التحول عكوس، و هي حالة خاصة لتحول حقيقي (غير عكوس) له خاصية عكوس

$$\Delta S = \Delta eS = Q/T \quad \text{ومنه} \quad \sigma \Delta = 0 \leftarrow \text{تحول عكوس}$$

$$\Delta S = \Delta eS = \frac{mL}{T}$$

حيث L تمثل الحرارة اللاتية

مثال 1: حرارة ذوبان 1 مول من الجليد $H_2O(s)$ عند $T = 273^\circ K$ و $p = 1 \text{ atm}$ هي $\Delta H_{fus} = 1440 \text{ cal}$

احسب التغير في انتروبي تحول الجليد عند $273^\circ K$

الحل

$$\Delta S = \Delta_e S = \frac{nL_{fus}}{T} = \frac{\Delta H_{fus}}{T} = \frac{1440}{273} = 5.27 \text{ cal/K}$$

مثال 2:

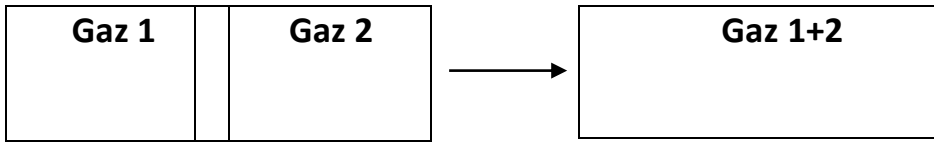
- احسب التغير في الانتروبي ΔS خلال تفاعل 1 مول من اليود الصلب عند درجة حرارة $25^\circ C$ الى اليود الغازي في الدرجة $180^\circ C$ و ذلك تحت الضغط الجوي.

$$C_p (l_{2,s}) = 54.6 \text{ J/K.mol} ; C_p (l_{2,l}) = 81.5 \text{ J/K.mol} ; \Delta H_{fus} = 15.633$$

$$\text{J/mol} ; T_{fus} = 113.6^\circ C ; \Delta H_{vap} = 25.498 \text{ J/mol} ; T_{vap} = 184^\circ C$$

3 - انتروبي الخليط

➤ حالة غازين من نفس الطبيعة وعند ضغط ثابت و درجة حرارة مختلفة



$$\Delta S = n c_p \ln \frac{T_f}{T_i} - n R \ln \frac{P_f}{P_i} \quad \text{لدينا}$$

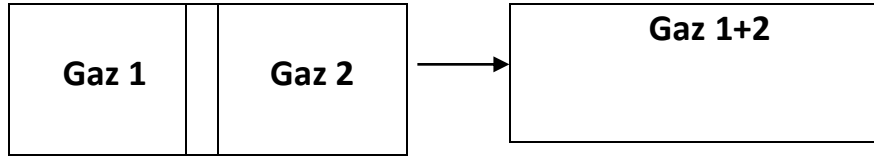
$$\Delta S = n c_p \ln \frac{T_f}{T_i} \quad \text{فان } P = \text{Cte} \quad \text{بما ان}$$

$$\Delta S_{tot} = \Delta S_1 + \Delta S_2 \quad \left\{ \begin{array}{l} \Delta S_1 = n c_p \ln \frac{T_f}{T_1} \\ \Delta S_2 = n c_p \ln \frac{T_f}{T_2} \end{array} \right.$$

$$\Delta S_{tot} = n c_p \ln \frac{T_f^2}{T_1 T_2} \Leftrightarrow \Delta S_{tot} = n c_p \ln \frac{T_f}{T_1} + n c_p \ln \frac{T_f}{T_2}$$

$$\Delta S_{tot} = n c_p \ln \frac{(T_1 + T_2)^2}{4 T_1 T_2} \quad \text{فان } T_F = \frac{T_1 + T_2}{2} \quad \text{بما ان}$$

➤ حالة غازين مختلفين وعند درجة حرارة ثابتة وضغط ثابت



$$dS = nC_v \frac{dT}{T} + nR \frac{dV}{V}$$

$$T = \text{cte} \Rightarrow dS = nR \frac{dV}{V} \Rightarrow \Delta S = nR \ln \frac{V_f}{V_i}$$

$$\Delta S_{tot} = \Delta S_1 + \Delta S_2 \quad \left\{ \begin{array}{l} \Delta S_1 = n_1 R \ln \frac{V_1 + V_2}{V_1} \\ \Delta S_2 = n_2 R \ln \frac{V_1 + V_2}{V_2} \end{array} \right.$$

$$\Delta S_{tot} = R \left[n_1 \ln \left(1 + \frac{V_2}{V_1} \right) + n_2 \ln \left(1 + \frac{V_1}{V_2} \right) \right]$$

$$\left\{ \begin{array}{l} P_1 V_1 = n_1 RT \\ P_2 V_2 = n_2 RT \end{array} \right. \Rightarrow \frac{P_1 V_1}{P_2 V_2} = \frac{V_1}{V_2} = \frac{n_1}{n_2} \quad / P_1 = P_2 = P_{tot}$$

و لدينا

$$\Delta S_{tot} = R \left[n_1 \ln \left(1 + \frac{n_2}{n_1} \right) + n_2 \ln \left(1 + \frac{n_1}{n_2} \right) \right]$$

$$\Delta S_{tot} = R \left(n_1 \ln \frac{n_1 + n_2}{n_1} + n_2 \ln \frac{n_1 + n_2}{n_2} \right)$$

$$\Delta S_{tot} = -R (n_1 \ln x_1 + n_2 \ln x_2)$$

$$\Delta S_{tot} = -R \sum n_i \ln x_i$$

حيث

$$x_i = \frac{n_i}{\sum n_i} \quad (\text{الكسر المولي})$$

مثال :

لدينا وعائين A و B معزولان حراريا و مصولان بواسطة صنبور. في الحالة الابتدائية يحتوي الوعاء A على 1 مول من الكسجين (غاز مثالي) في درجة حرارة 25°C و ضغط 1 atm و الوعاء B يحتوي على 1 مول من نفس الغاز تحت ضغط 4 atm. نفتح الصنبور و نوصل الوعائين فيما بينهما.

- احسب درجة الحرارة في الحالة النهائية.
- احسب التغير في الانتروبي لهذا الغاز

II- الانتالبي الحر ΔG

غالبًا ما يكون من الصعب الوصول إلى التغير في الانتروبي للوسط الخارجي وبالتالي في الكون. ولذلك تم ادخال دالة ترموداينمكية جديدة تسمى **بالانتالبي الحر** او **المحتوى الحراري الحر** ويرمز لها بالرمز G وتعرف بالعلاقة التالية:

$$G = H - TS$$

ويعرف التغير في الانتالبي الحر **بعلاقة جيبس** وهي خاصية ترموداينمكية تربط بين التغير في الانتالبي والتغير في الانتروبي عند درجة حرارة وضغط ثابتين وبما أن S و H هي دوال حالة فان G هي دالة حالة أيضا أي أنها تعتمد على الحالة الابتدائية والنهائية ويمكن كتابة التغير في طاقة جيبس الحر بثبوت درجة الحرارة والضغط كما يلي

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

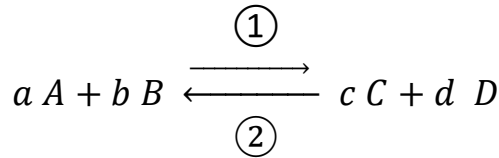
تسمح لنا طاقة جيبس امكانية حدوث التحول من عدمه أو ان كان التحول تلقائي أو غير تلقائي وذلك من خلال اشارة ΔG بحيث :

- $\Delta G < 0$: تحول تلقائي (لا عكوس)
- $\Delta G = 0$: تحول عكوس (حالة توازن)
- $\Delta G > 0$: تحول مستحيل (غير تلقائي)

الخلاصة	إشارة ΔG	إشارة ΔS	إشارة ΔH
تحول تلقائي في جميع درجات الحرارة	-	+	-
تحول مستحيل (غير تلقائي) في جميع درجات الحرارة	+	-	+
$\textcircled{1}$ غير تلقائي $\Delta G > 0 \leq T \Delta S < \Delta H$ $\textcircled{1}$ غير تلقائي $\Delta G > 0 \leq T \Delta S < \Delta H$		-	-
$\textcircled{1}$ تلقائي $\Delta G < 0 \leq T \Delta S > \Delta H$ $\textcircled{2}$ غير تلقائي $\Delta G > 0 \leq T \Delta S < \Delta H$		+	+

➤ في حالة التفاعلات الكيميائية

ΔG يمكننا من التنبؤ باتجاه التفاعل أي :



$\Delta G < 0$: يحدث التفاعل في الاتجاه الأمامي (الاتجاه (1)) ؛ فهو تلقائي

إذا $\Delta G > 0$: يحدث التفاعل في الاتجاه المعاكس (الاتجاه (2))

إذا $\Delta G = 0$: كان النظام في حالة توازن ، يحدث التفاعل في كلا الاتجاهين.

مثال: التفاعل الماص للحرارة



غير تلقائي عند درجة 25°C

باستخدام علاقة جيبس علل كيف يمكنك تحويل هذا التفاعل إلى تلقائي ؟

1 - الانتالبي الحر بدلالة T و P

لدينا

$$G = u + PV - TS \quad \Leftrightarrow \begin{cases} G = H - TS \\ H = u + PV \end{cases} \quad \text{و}$$

إذن

$$dG = dU + P dV + V dp - T dS - S dT$$

من جهة أخرى لدينا

$$U = Q + W \Rightarrow du = dQ + dW = dQ - P dV$$

$$dS = \frac{dQ}{T} \Rightarrow dQ = T dS$$

$$\Rightarrow dG = T ds - p dv + p dv + v dp - T ds - s dT$$

$$dG = V dP - S dT$$

ملاحظات :

$$\textcircled{1} \Delta G = \int V dP \Leftrightarrow dG = V dP \Leftrightarrow T = Cte$$

بالنسبة للغازات المثالية

$$V = \frac{nRT}{P}$$

$$\Rightarrow \Delta G = \int nRT \frac{dP}{P} \Rightarrow$$

$$\Delta G = nRT \ln \frac{P_f}{P_i}$$

$$\Delta G = G_f - G_i \Rightarrow$$

$$G_f = G_i + nRT \ln \frac{P_f}{P_i}$$

❖ في حالة خليط غازي لدينا :

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

و حسب قانون جول الثاني

$$\Delta H = 0, \quad T = Cste \quad \Leftarrow \quad \Delta G = -T \Delta S$$

من جهة اخرى لدينا :

$$\Delta S = -R \sum n_i \ln x_i$$

حيث $x_i = \frac{n_i}{\sum n_i}$ (الكسر المولي) و n_i : عدد مولات الغاز

إذن:

$$\Delta G_{\text{خليط}} = G_{\text{خليط}} - G_i$$

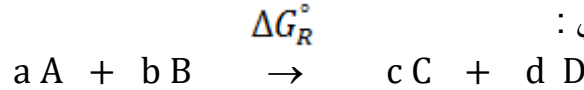
$$\Delta G_{\text{خليط}} = RT \sum n_i \ln x_i$$

$$\textcircled{2} \quad \Delta G = \int -s dT \quad \Leftarrow \quad dG = -S dT \quad \Leftarrow \quad P = Cte$$

2- تطبيق الأنطالبي الحرة على التفاعلات الكيميائية

1- الأنطالبي الحرة للتشكل ΔG_f°

ليكن التفاعل الكيميائي التالي :



يمكننا حساب طاقة جيبس الحرة القياسية باستخدام قيم طاقة جيبس الحرة للتكوين القياسية باستخدام و

ذلك بتطبيق علاقة Hess :

$$\Delta G_R^\circ = \sum \alpha_i \Delta G_{f(\text{Products})}^\circ - \sum B_i \Delta G_{f(\text{Reactant})}^\circ$$

حيث : α_i و β_i تمثل المعاملات الستوكيومترية في التفاعل .

$$\Delta G_R = G_f - G_i = c \Delta G_{f(c)}^\circ + d \Delta G_{f(D)}^\circ - a \Delta G_{f(A)}^\circ - b \Delta G_{f(B)}^\circ$$

في الشروط القياسية : $T = 298^\circ K$ و $P = 1 \text{ atm}$

$$\Delta G_{R,298}^\circ = \sum \alpha_i \Delta G_{f(298)}^\circ - \sum B_i \Delta G_{f,298}^\circ$$

نواتج متفاعلات

ملاحظات:

①- $\Delta G_{f,298}^{\circ}$ للمركبات البسيطة و النقية في الشروط المعيارية معدوم.

$$; \Delta G_{f,298}^{\circ} (\text{H}_2)_g = 0 ; , \Delta G_{f,298}^{\circ} (\text{Na})_s = 0 \Delta G_{f,298}^{\circ} (\text{C}_s)_{\text{graphit}} = 0$$

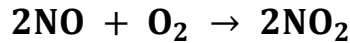
②- إذا كان التفاعل يجري في درجة حرارة تختلف عن 298 °K فإن :

$$\Delta G_{R,T}^{\circ} = \Delta H_{R,T}^{\circ} - T \Delta S_{R,T} \left\{ \begin{array}{l} \Delta H_{R,T} = \Delta H_{R,298}^{\circ} + \int_{298}^T \Delta C_p dT \\ \Delta S_{R,T} = \Delta S_{R,298}^{\circ} + \int_{298}^T \Delta C_p \frac{dT}{T} \end{array} \right.$$

$$\Delta S_{R,298}^{\circ} = \sum_{\text{نواتج}} \alpha_i S_i^{\circ} - \sum_{\text{متفاعلات}} B_i S_i^{\circ} \quad \text{و}$$

مثال 1

أحسب التغير في الانتالبي الحرة ΔG°_r للتفاعل التالي وذلك عند الظروف القياسية

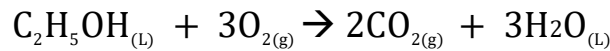


بين هل هذا التفاعل يحدث تلقائيا ام لا يحدث

$$\Delta G^{\circ}_{f \text{ NO}} = 87\text{KJ/mol}, \quad \Delta G^{\circ}_{f \text{ NO}_2} = 52\text{KJ/mol}$$

مثال 2 :

ليكن التفاعل التالي



احسب ΔH°_R و ΔS°_R و ΔG°_R لهذا التفاعل يعطى:

المادة	ΔH°_f (kJ/mol)	S° (J / K .mol)
C ₂ H ₅ OH	-278	161
O ₂	0	205
CO ₂	- 394	214
H ₂ O	- 286	70

2- الانطالي الحررة خلال تفاعل كيميائي تحت ضغط معين

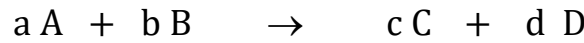
تعطى علاقة الانتالبي الحر الذي يرافق تحول من غاز مثالي حيث يتغير الضغط من P1 الى P2 تحت درجة حرارة ثابتة , كمايلي:

$$\Delta G = n RT \ln \frac{P_2}{P_1}$$

اذا كان الضغط الابتدائي 1atm فتصبح العلاقة :

$$\Delta G = G_T^P - G_T^\circ = n RT \ln P \Rightarrow G_T^P = G_T^\circ + n RT \ln P$$

ليكن التفاعل العام التالي :



تعطى علاقة الانتالبي الحر للحالة الابتدائية و الحالة النهائية كما يلي :

$$G_A^P + G_B^P = G_A^\circ + G_B^\circ + RT \ln (P_A^a) \ln (p_B^b) : \text{الحالة الابتدائية}$$

$$G_D^P + G_C^P = G_D^\circ + G_C^\circ + RT \ln (P_D^d) \ln (p_C^c) : \text{الحالة النهائية}$$

و بما ان :

$$\Delta G_R = G_f - G_i$$

ومنه :

$$\Delta G_R = \Delta G^\circ + RT \ln \frac{P_C^c P_D^d}{P_A^a P_B^b}$$

❖ في حالة التوازن $\Delta G_R = 0$

$$\Delta G^\circ = - RT \ln \frac{P_C^c P_D^d}{P_A^a P_B^b}$$

يسمى $K_{P(T)} = \frac{P_C^c P_D^d}{P_A^a P_B^b}$ ثابت التوازن الديناميكي الحراري و يتغير فقط بتغير درجة الحرارة.

و منه تصبح علاقة الانتالبي الحر الذي يرافق تحول كيميائي لغاز مثالي كما يلي :

$$\Delta G_R = \Delta G^\circ + RT \ln K_{P(T)}$$

مثال :

وعاء ذو حجم 0.5 l يحتوي على 0.003 مول غاز PCl_5 في درجة حرارة قدرها $45^\circ C$. الضغط الكلي عند التوازن يساوي 194 mmHg .



احسب :

- النسب المولية لكل مركب عند التوازن.
- الضغوط الجزئية لكل مركب في الخليط عند التوازن.
- ثابت التوازن
- الانتالبي الحر القياسي للتفاعل عند 1 atm
- في اي اتجاه يتحول التوازن