$Zn + Cu^{2+} \leftrightarrow Zn^{2+} + Cu$ تقاس القوة الدافعة الكهربية ، وكذلك المقدار $(\frac{dE}{dT})_p$ ثم يمكن حساب ΔH° بعد ذلك بسهولة من المعادلة التالية:

$$\Delta H^\circ = -nE^\circ F + nFT\,(\frac{dE}{dT})_p$$

وأيضاً قيمة ΔS° من العلاقة التالية:

$$\Delta S^\circ = nF\,(\frac{dE}{dT})_p$$

وسوف نتحدث في القانون الثاني على طريقة اشتقاق هذه المعادلات بالتفصيل.

(ج)الحسابات:

تستخدم هذه الطريقة عندما تفشل الطريقتان السابقتان في قياس حرارة تكوين المركبات العضوية.

(د) طاقة الرابطة : Bond energy

وهي واحدة من أهم الطرق لقياس حرارة التفاعل ، تعتمد على طاقات الروابط وتستعمل هذه الطريقة أساساً للتفاعلات الغازية حيث تتميز هذه المواد بالروابط التساهمية، وتعتمد هذه الطريقة على فرضين أساسيين:

(1) طاقات كل الروابط المعينة متماثلة في نفس المركب أي أن الأربع روابط (C-H) في الميثان متماثلة تماماً.

(2) طاقات الروابط لا تعتمد على نوع المركب وهذا يعني أن أي رابطة (C-H) مثلاً متماثلة في أي مركب كان وعند استعمال هذه الطاقات للروابط تعطي اشارة موجبة للطاقة التي تستعمل في كسر الرابطة حيث تمتص حرارة وتعطي اشارة سالبة للطاقة التي تستعمل في تكوين رابطة جديدة حيث تنطلق كمية من الحرارة ،

والجدول التالي يبين قيمة ΔH للروابط المختلفة:

الرابطة	طاقة الرابطة (KJ/mol)	الرابطة	طاقة الرابطة (KJ/mol)
H-C	415	C=O	724
H-O	463	C-N	292
H-N	391	C=N	619
H-F	563	C≡N	879
H-Cl	432	C-C	348
H-Br	366	C=C	607
H-I	299	C≡C	833
C-O	356	C-Br	276
H-H	436	o-o	143

وتعرف طاقة الرابطة بانها كمية الطاقة الحرارية بالكيلوسعر أو بالكيلو جول اللازمة لكسر رابطة أو المنطلقة عند تكوين رابطة جديدة.وحرارة التفاعل باستخدام طاقة الرابطة كالتالي:

حرارة التفاعل(ΔH°)= مجموع الطاقات الممتصة في كسر الروابط – مجموع الطاقات المنطلقة نتيجة تكوين روابط جديدة

ولكن يوجد قيودعلى هذه الطريقة في حساب حرارة التفاعل وهي:

1-لا بد وأن تكون جميع الروابط المكسورة تساهمية.

2- لا بد وأن تكون المركبات المستخدمة في حالتها الغازية.

بعض أنواع الانثالبي:

(أ) **انثالبي التكوين القياسي: (ΔH°_{f})**

يعرف بأنه التغير في الانثالبي عند تكوين واحد مول من المركب من عناصره الأولية. وعادة توجد هذه العناصر في حالتها القياسية ، ولحرارات تكوين المركبات المستخدمة في تفاعل كيميائي علاقة هامة بحرارة التفاعل،وللأغراض الحسابية فقد اصطلح على اعتبار أن حرارة التكوين تساوي صفراً لجميع العناصر في حالاتها القياسية عند جميع درجات الحرارة. ويكون الانثالبي لمركب ما عندئذ مساوياً لحرارة تكوينه.

وعلى هذا الأساس فإنه يمكن حساب التغير الحراري لأي تفاعل بمعرفة حرارات تكوين المواد المشتركة في هذ التفاعل والناتجة منه،ولو اكتملت حرارات تكوين جميع المركبات الكيميائية لأمكن حساب حرارة أي تفاعل بدون اجرائه عملياً في مسعر. وفي الصورة العامة يمكن التعبير عن حرارة التفاعل كالآتي:

$$\Delta H^{\circ}\ (\text{التفاعل}) = \sum nH^{\circ}(\text{للنواتج}) - \sum nH^{\circ}(\text{للمتفاعلات})$$

مثـــال (15):

حرارة التفاعل التالي هي -94 كيلو سعر ، احسبي حرارة تكوين CO_2.

$$C + O_{2(g)} = CO_{2(g)} \quad , \quad \Delta H^{\circ}=-94Kcal.$$

$$-94= \Delta H^{\circ}_{f(CO2)} - (\Delta H^{\circ}_{f(C)} + \Delta H^{\circ}_{f(O2)})$$

$$= \Delta H^{\circ}_{f(CO2)} - (0+0)$$

$$\Delta H^{\circ}_{f(CO2)} = -94Kcal.$$

في هذا المثال نجد أن حرارة التفاعل هي نفسها حرارة التكوين.

(ب) **انثالبي الاحتراق:**

يمكن حرق المواد العضوية المحتوية على الكربون والهيدروجين والاكسجين في جو من الاكسجين لتعطي ثاني أكسيد الكربون والماء.

ويعرف انثالبي الاحتراق بأنه التغير في الانثالبي المصاحب للاحتراق الكامل لواحد مول من هذا المركب منسوباً إلى الحالة القياسية.وكما سنرى فيما بعد فإن لحرارة الاحتراق أهمية كبيرة بالنسبة لحساب حرارة تكوين المواد العضوية يصعب قياسها عملياً بطريقة مباشرة.

مثـــــــال (16):

حرارة احتراق واحد مول من البنزين لينتج $CO_{2(g)}$، $H_2O_{(l)}$هي 3271 KJ وعند عودة النواتج إلى $25^{\circ}C$، 1atm . ما هي حرارة التكوين القياسية للبنزين السائل بالكيلوجول لكل مول؟

الحـــــــــل

معادلة احتراق واحد مول من البنزين هي :

$$C_6H_{6(l)} + 7.5O_{2(g)} = 6CO_{2(g)} + 3H_2O_{(l)} \qquad \Delta H^{\circ} = 3271KJ$$

ولكن

$$\Delta H^{\circ} = [6\Delta H^{\circ}_{fCO2(g)} + 3\Delta H^{\circ}_{fH2O(l)}] - [\Delta H^{\circ}_{f}\, C_6H_{6(l)}]$$

باستخدام حرارات التكوين $CO_{2(g)}$، $H_2O_{(l)}$ من الجداول القياسية وبالتعويض نحصل على

$$\Delta H^{\circ}_{f}\, C_6H_{6(l)} = 49KJ/mol$$

(ج)<u>انثالبي الهدرجة</u>:

ويعرف بأنه الزيادة في الانثالبي منسوباً إلى الحالة القياسية عند تحويل واحد مول من مادة هيدروكربونية غير مشبعة إلى المادة المشبعة المقابلة لها بواسطة الهيدروجين، وتعطى المعادلات الكيميائية الحرارية التالية قيمة حرارات الهدرجة للأثيلين والبنزين

$$C_2H_{4(g)} + H_{2(g)} = C_2H_{6\,(g)} \qquad \Delta H^{\circ} = -32.28KCal$$

$$C_6H_{6(g)} + 3H_{2(g)} = C_6H_{12\,(g)} \qquad \Delta H^{\circ} = -49.80Kcal.$$

(د) <u>انثالبي الذوبان</u>:

يصاحب ذوبان مادة ما في أخرى إما امتصاص أو انطلاق حرارة ويسمى هذا التأثير الحراري بحرارة الذوبان للمادة لكل مول ، وتعتمد حرارة الذوبان عند أي درجة حرارة وضغط على كمية المذيب المستخدمة، لهذا السبب فإنه يعتبر ضرورياً عند ذكر حرارة الذوبان تحديد عدد مولات المذيب المستخدمة لكل مول من المادة المذابة مثلاً

$$H_2SO_{4(l)} + 10H_2O = H_2SO_4.(10H_2O) \qquad , \Delta H^{\circ} = 16.24Kcal$$

ومع ذلك فعندما تكون كمية المذيب لكل مول من المذاب كبيرة نجد أن اضافة مزيد من المذيب في هذه الحالة لا تؤدي إلى أي تغير حراري ، وعندما نصل إلى هذه الحالة من التخفيف يستخدم الرمز (aq) وتوضح القيمة المعينة لحرارة الذوبان كما يلي :

$$H_2SO_{4(l)} + aq = H_2SO_{4(aq)} \qquad , \Delta H^{\circ} = -22.99Kcal$$

ويعطى الفرق بين أي اثنين من حرارات الذوبان التغير في الحرارة أثناء تخفيف المادة من حالتها الأولى إلى حالتها النهائية وسمى هذا التغير بحرارة التخفيف للمادة.

(هـ)<u>انثالبي التعادل</u>:

هو التغير في الانثالبي الناتج عند تعادل واحد مكافئ جرامي من محلول مائي لحامض مع مثله من قلوي. وعندما يكون المحلول مخففاً لدرجة أن يكون كل من الحمض والقلوي والملح متأيناً تأيناً تاماً، فإن التفاعل الذي يحدث أثناء التعادل هو اتحاد أيون الهيدروجين بأيون الهيدروكسيد لتكوين جزئ الماء غير المتأين، وتكون المعادلة الكيميائية الحرارية عندئذ كما يلي:

$$H^+_{aq} + OH^-_{aq} = H_2O_{(l)} \qquad \Delta H = -55.8KJ$$

وبناء عليه فإن انثالبي التعادل لجميع الأحماض القوية مع القلويات القوية في المحاليل المخففة تكون عملياً ذات قيمة (55.8KJ).

أما في حالة اذا كان أي من الحمض أو القلوي ضعيفاً، أو كليهما ضعيفاً،اي يتأين تأيناً جزئياً، فإن حرارة التعادل تكون مختلفة لأن حرارة تأين الحمض أو القلوي يجب أن تضاف أيضا إلى حرارة اتحاد أيون الهيدروجين بأيون الهيدروكسيد.

الجدول التالي : يوضح حرارات التكوين القياسية لبعض المواد عند 25°C،وواحد جو.

المادة	$(\Delta H^\circ_f KJ/mol^{-1})$	المادة	$(\Delta H^\circ_f KJ/mol^{-1})$
$HBr_{(g)}$	36-	$NaI_{(s)}$	288-
$HI_{(g)}$	26	$NaOH_{(s)}$	426.8-
$H_2SO_{4(l)}$	813.8-	$NaHCO_{3(s)}$	947.7-
$KCl_{(s)}$	436-	$Na_2CO_{3(s)}$	1131-
$LiCl_{(s)}$	408.8-	$O_{3(g)}$	143
$MgCl_{2(s)}$	641.8-	$PbSO_{4(s)}$	920.1-
$NH_{3(g)}$	46-	$SiO_{2(s)}$	910-
$NaCl_{(s)}$	413-	$ZnO_{(s)}$	348-
$NaBr_{(s)}$	360-	$Zn(OH)_{2(s)}$	642.2-

قوانين الكيمياء الحرارية: Laws of thermochemistry

تعتمد حسابات حرارات التفاعل المبينة سابقاً على مبدأ الحفاظ على الطاقة (القانون الأول في الديناميكا الحرارية) ويعتمد قانونان من القوانين الهامة للكيمياء الحرارية على هذا المبدأ:

1-قانون لافوازيه ولابلاس:

سنة 1780 بناء على ملاحظات لافوازيه ولابلاس تبين أن " كمية الحرارة اللازمة لتحلل مركب إلى عناصره الأولية تساوي نفس الحرارة المنبعثة عند تكوين هذا المركب من عناصره" وهذا معناه أن حرارة تحلل مركب تساوي عددياً حرارة تكوينه ولكن بإشارة مخالفة.وأيضاً يمكن كتابة المعادلة الكيميائية بالعكس مع مخالفة إشارة الحرارة والابقاء على قيمتها العددية.

2- قانون هيس للجمع الحرارى الثابت: Hess's law of constant heat summation

ينص على أن التغير في الأنثالبي للتفاعل الكيميائي يكون كمية ثابتة سواء تم التفاعل في خطوة واحدة أو في عدة خطوات. وكنتيجة هامة لقانون هيس فإن المعادلات الكيميائية الحرارية يمكن استخدامها كمعادلات جبرية تُجمع وتُطرح وأيضاً تضرب وتقُسم.وبذلك فإنه يمكن حساب انثالبي التفاعل الذي يصعب تعيينه عملياً.

تغير ΔH ، ΔE مع درجة الحرارة:

معادلات كيرشوف: **Kirchhoff's equations:**

هذه المعادلات تعطي تغير حرارات التفاعل مع درجة الحرارة.

أولاً: عند ثبوت الحجم ، ΔE هي حرارة التفاعل حيث أن

$$\Delta E = E_2 - E_1$$

بتفاضل هذه المعادلة بالنسبة لدرجة الحرارة نحصل على:

$$\frac{d\Delta E}{dT} = \frac{dE2}{dT} - \frac{dE1}{dT}$$

ولكن عند ثبوت الحجم $C_v = \frac{dE}{dT}$

$$\therefore \frac{d\Delta E}{dT} = (C_v)_2 - (C_v)_1 = \Delta C_v \quad ---(1)$$

وهذه هي معادلة كيرشوف الأولى.

ثانياً: عند ثبوت الضغط :ΔH هي حرارة التفاعل حيث أن

$$\Delta H = H_2 - H_1$$

$$\frac{d\Delta H}{dT} = \frac{dH2}{dT} - \frac{dH1}{dT}$$

ولكن عند ثبوت الضغط $C_P = \frac{dH}{dT}$

$$\therefore \frac{d\Delta H}{dT} = (C_P)_2 - (C_P)_1 = \Delta C_P \text{-------(2)}$$

وهذه هي معادلة كيرشوف الثانية.

وباستخدام هذه المعادلات ، يمكن تعيين الطريقة التي بها تتغير حرارة التفاعل مع درجة الحرارة.

مثال (17):

التغير في الانثالبي عندما يتجمد واحد مول من الماء عند $273\ K$ هو $-6KJ$، وإذا كانت $C_{p,\ H2O} = 75.3 JK^{-1} mol^{-1}$ وللثلج $C_{p,\ ice} = 37.6 JK^{-1}\ mol^{-1}$. احسبي التغير في الانثالبي عندما يتجمد الماء عند $253K$.

الحـــــــل:

$$H_2O_{(l)} \longrightarrow H_2O_{(S)}$$

$$\Delta H_2 = \Delta H_1 + \Delta C_p (T_2 - T_1)$$

$$\Delta H_2 = -6000 + (37.6 - 75.3)(253 - 273)$$

$$\Delta H_2 = -6000 + (754J) = -5.2KJ.$$

مثال (18):

حرارة تكوين الماء السائل $\Delta H°_f$ عند $25\ °C$ وواحد ضغط جو هو 68.3 كيلو سعر احسبي $\Delta H°_f$ عند $100\ °C$ علما بأن $C_{p(H2,g)}=6.89$, $C_{p(O2,g)}=6.97$ and

$C_{p(H2O,l)}=18cal/deg/mol$

الحـــــــل:

$$H_{2(g)}+\frac{1}{2}O_{2(g)}=H_2O_{(l)}$$

$$\Delta H=\Delta H_2-\Delta H_1=\Delta C_p(T_2-T_1)$$

$$\Delta C_{p(reaction)}=[C_{p(H2O,l)}-(C_{p(H2,g)}+\frac{1}{2}\quad C_{p(O2,g)}]$$

$$\Delta C_{p(reaction)}=[18-(6.89+\frac{1}{2}\ x\ 6.97)]$$

$$=7.63x10^{-3}Kcal/deg/mol$$

$$\therefore\Delta H_2=-68.3+7.63x10^{-3}(373-298)=-67.7Kcal.$$

الأنتروبى والقانون الثانى للديناميكا الحرارية

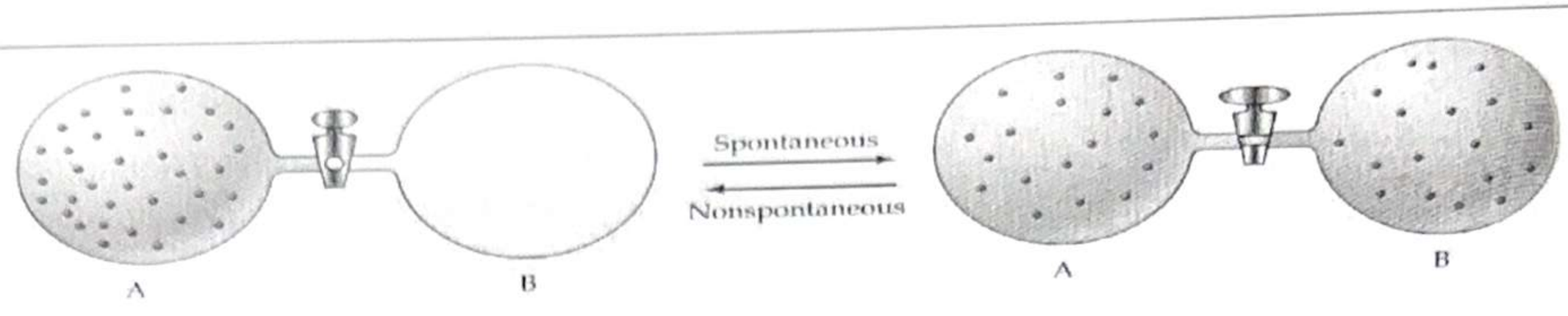
العمليات التلقائيةSpontaneous Processes

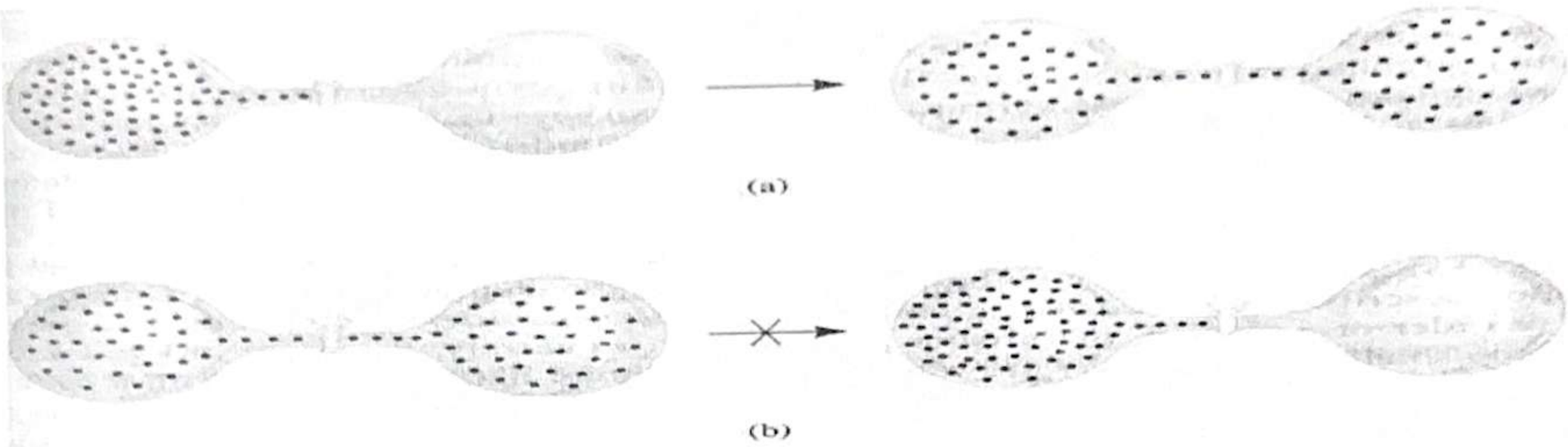
تعرف بأنها :

العملية (الفيزيائية أو الكيميائية) التي يمكن أن تحدث من تلقاء نفسها عند ظروف معنية(دون تأثير من أي عامل خارجي)

أمثلة للعمليات التلقائية.

- انتقال الحرارة من جسم حار الى جسم بارد، ولكن عكس ذلك لا يحدث تلقائياً أبداً .
- تتدحرج الأجسام من المواقع المرتفعة الى المنخفضة ولكنها لا يمكن أن تصعد الى المواقع المرتفعة تلقائياً .
- ذوبان السكر في القهوة تلقائياً ولكن السكر المذاب لا يتجمع تلقائياً في شكله الإبتدائي .
- مرور التيار الكهربي من الجهد العالي الى الجهد المنخفض .
- تتمدد الغازات من الضغط العالي الى الضغط المنخفض. كذلك يتمدد الغاز تلقائياً في الإناء المفرغ من الهواء، والعملية العكسية لهذه العملية لا تحدث تلقائياً .





a) A spontaneous process

b) A nonspontaneous process

أمثلة للتغيرات الكيميائية التلقائية:

يحترق الألماس في جو من الأكسجين (O_2) ويعطي CO_2 ولكن لا يمكن أن يعطي (CO_2) ألماساً وأكسجين حتى لو سخن عند درجات حرارة عالية جداً. عندما يتعرض الحديد تلقائياً للماء والأكسجين يصدأ ولكن صدأ الحديد لا يمكن أن يتحول تلقائياً الى حديد.

س: ما السبب الذي يجعل بعض العمليات تحدث تلقائياً؟

من الإجابات على هذا السؤال هو افتراض أن العمليات التلقائية هي تلك العمليات التي يرافقها انخفاض في طاقة النظام للوصول إلى وضع أقل في الطاقة(أكثر استقراراً) أي أن طاقة النواتج أقل من طاقة المتفاعلات.

الأنتروبى Entropy

تعريفه: الأنتروبي يرمز له(بالرمز(S)

هو مقياس مباشر لخاصية عدم الانتظام(درجة الفوضى- العشوائية)

بين الجسيمات(أيونات، ذرات أو جزيئات)المكونة للنظام **أو باختصار الأنتروبي هو: مقياس للعشوائية(مقياس لعدم الإنتظام)**

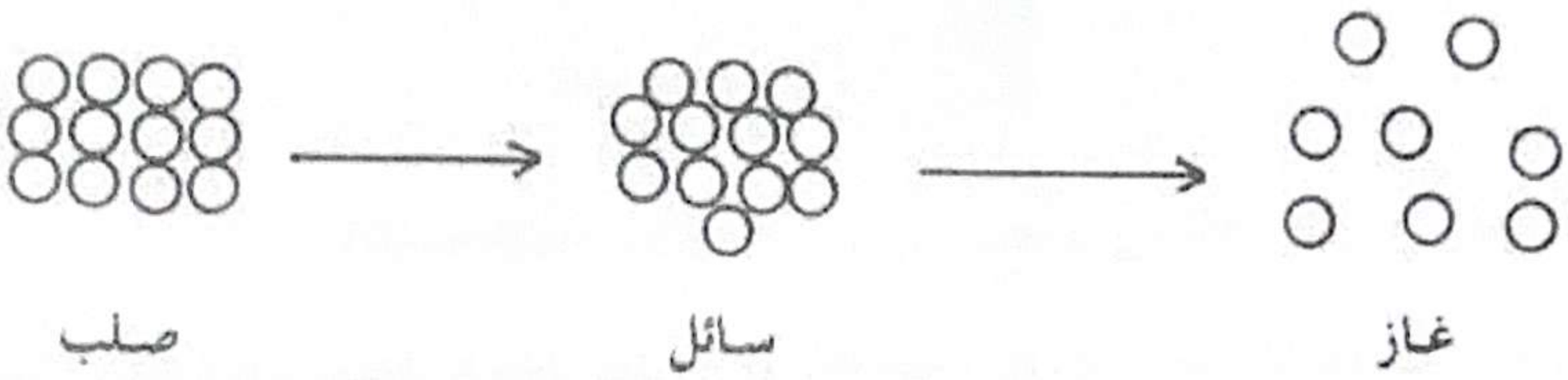
تعريف أدق للأنتروبي

الأنتروبي تصف الى أي مدى تصل درجة الفوضى وعدم انتظام جسيمات **(S) :** خاصية ثيرموديناميكية انتظام النظام

وتشتت الطاقة المصاحبة لهذه الجسيمات.وكلما كان الانتظام قليلاً في النظام (العشوائية أكبر) كلما كانت قيمة الانتروبي كبيرة، وكلما كان النظام أكثر انتظاماً(أقل عشوائية) كلما كانت قيمة الانتروبي صغيرة.

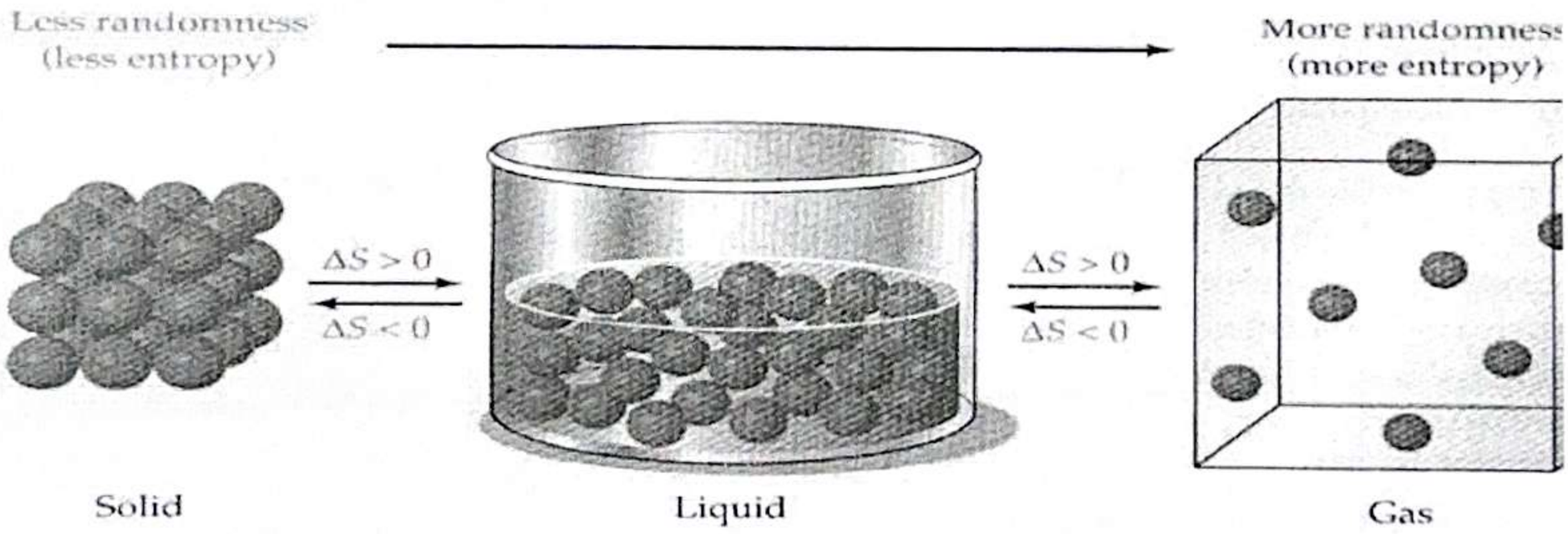
س :ما فائدة قيمة الأنتروبي؟

يستفيد منه الكيميائيون في معرفة ما إذا كان تفاعل كيميائي يمكن أن يحدث تلقائياً أم ،لا ، عند ظروف معينة من الضغط ودرجة الحرارة .



$$S_{(s)} < S_{(L)} < S_{(g)}$$

$S_{(g)}$:أنتروبي المادة الغازية ،$S(L)$:أنتروبي المادة السائلة ،$S(s)$: أنتروبي المادة الصلبة



س :هل الأنتروبي دالة للحالة؟

نعم، الأنتروبي دالة للحالة (أي يعتمد على الحالة الإبتدائية والحالة النهائية ولا يعتمد على المسار الذي يسلكه النظام)، لذا فإنه يقاس التغير فيه (ΔS)لأي عملية يتم فيها تغير النظام من حالته الإبتدائية الى حالته النهائية : $\Delta S = S_f - S_i$

<u>وحدات الأنتروبى</u> :

من المعادلة : $\Delta S = \frac{q}{T}$

فإن الأنتروبي يقاس بوحدة (J/K) ولمول واحد من المادة

بوحدات (J/K mol.).

وتتم دورة ماكينة الحرارة في أربع خطوات :

(أ)تمدد أيزوثيرمالي انعكاسي (Reversible Isothermal Expansion)،

يتم خلاله تمدد الغاز من حالة (1) إلى حالة (2) وامتصاصه حرارة ($+q_2$) من المستودع الساخن عند (T_2) والقيام بعمل شغل (W_{12}) على محيطه وقيمة هذا الشغل سالبة.

$$\Delta E = 0 \text{ ،} \qquad q_2 = RT_2 \ln \frac{V2}{V1} \qquad \text{،} W_{12} = -\int_{V1}^{V2} PdV$$

$$\therefore \ W_{12} = -RT_2 \ln \frac{V2}{V1}$$

(ب) تمدد أديباتي انعكاسي (Reversible Adiabatic Expansion)،

يتم خلاله تمدد الغاز من الحالة (2) إلى الحالة (3) دون أن يفقد النظام أو يكتسب حرارة ($q=0$)بينما يقوم الغاز بعمل شغل (W_{23}) على الوسط المحيط وقيمة هذا الشغل سالبة.

$$q_2 = 0 \text{ ,} \qquad W_{23} = -\int_{V2}^{V3} PdV$$

$$\Delta E = W_{23} = -\int_{T2}^{T1} CvdT$$

$$\therefore \ W_{23} = -C_v(T_1 - T_2)$$

(ج) انضغاط أيزوثيرمالي انعكاسي (Irreversible Isothermal Compression)،

وفيه يتحول الغاز من حالة (3) إلى حالة (4). والحرارة الممتصة(q_1) لها قيمة سالبة حيث تسري الحرارة من الغاز إلى المستودع البارد عند (T_1)والشغل على الغاز(W_{34}) قيمته موجبة، حيث يقوم الوسط المحيط بالشغل على الغاز.

$$\Delta E = 0 \text{ ،} \qquad q_1 = RT_1 \ln \frac{V4}{V3} \qquad \text{،} W_{34} = -\int_{V3}^{V4} PdV$$

$$\therefore \ W_{34} = -RT_1 \ln \frac{V4}{V3}$$

(د) انضغاط أديباتي انعكاسي (Irreversible Adiabatic Compression)،

وفيه يتحول الغاز من حالة (4) إلى الحالة (1) الإبتدائية عند (T_2). وحيث أن النظام معزول حرارياً فإن ($q=0$) والشغل على الغاز (W_{41}) قيمته موجبة، حيث يقوم الوسط المحيط بالشغل على الغاز.

$$q_1 = 0 \text{ ,} \qquad W_{41} = -\int_{V4}^{V1} PdV$$

$$\mathbf{E\,\Delta = W_{41} = -\int_{T1}^{T2} Cv dT}$$

$$\therefore \mathbf{W_{41} = -\,C_v(T_2 - T_1)}$$

وحيث أن الغاز قد عاد في نهاية الدورة لحالته الإبتدائية ، فإنه تبعاً للقانون الأول في الثيرموديناميك

$$\Delta \mathbf{E} = 0 = q_1 + q_2 + w_{12} + w_{23} + w_{34} + w_{41}$$

$$= q_1 + q_2 + w$$

حيث w ترمز إلى محصلة الشغل المبذول على الغاز.أي أن

$$W_{cycle} = w_{12} + w_{23} + w_{34} + w_{41}$$

$$W_{cycle} = -RT_2 \ln\frac{V2}{V1} + -RT_1 \ln\frac{V4}{V3}$$

كفاءة الآلة الحرارية (ε): (Efficiency of a heat engine)

تُعرف على أنها تساوي النسبة بين الشغل المبذول على الوسط المحيط إلى الحرارة الممتصة من مستودع الحرارة الساخن عند (T_2) أي أن : $\varepsilon = \frac{-W}{q2} = \frac{q1+q2}{q2}$

وبالتعويض عن قيمة q_1, q_2 نحصل على

$$\varepsilon = \frac{-RT2\ln\frac{V2}{V1} + -RT1\ln\frac{V4}{V3}}{-RT2\ln\frac{V2}{V1}}$$

$$\therefore \varepsilon = \frac{T2-T1}{T2}$$

$$= 1 - \frac{T1}{T2}$$

حيث أن $\frac{V4}{V3} = \frac{V2}{V1}$

وهذه المعادلة تعطينا الكفاءة القصوي لماكينة يمكن تشغليها بين مستودعي حرارة، كما أنها توضح أن جميع الماكينات الانعكاسية التي تعمل بين درجتي حرارة تتساوى في الكفاءة.

أي أن الحرارة الممتصة من المستودع الساخن مقسومة على درجة حرارته تساوي الحرارة الممتصة من المستودع منخفض الحرارة مقسومة على درجة حرارته.

- معنى ذلك أن الكفاءة دائماً أقل من الواحد الصحيح من العلاقة التالية: $\varepsilon = 1 - \frac{T1}{T2}$

- الكفاءة = صفر عندما $T_1=T_2$ أي أن الماكينة لن تنجز شغل خلال الدورة،
- والكفاءة 100% كلما اقتربت T_1 من الصفر المطلق.
- عندما $T_1=0$ فإن $T_2=\infty$ وهذا مستحيل الحدوث لأنه لا يمكن تحقيق أي من الحالتين حتى تصبح $\varepsilon=1$ وهذه النتيجة تؤكد مرة أخرى أن كفاءة الآلة يجب أن تظل دائماً أقل من الواحد كما أنه لا يمكن تحويل كل الحرارة الممتصة عند درجة حرارة عالية إلى شغل ولكن يمكن تحويل جزء منها.
- كفاءة الآلة في دورة كارنوت لا تعتمد على المادة الشغالة أو العاملة المستخدمة بل تعتمد على الفرق بين درجتي الحرارة التي تعمل الآلة بينهما وكلما كان الفرق كبير بين درجتي الحرارة التي تعمل الآلة بينهما كلما كانت الكفاءة أعلى.

أهمية آلة كارنوت :

1 – تعميق فهم الآلات الحرارية عمليا ونظريا .

2 – تساعد في تحديد كيفية زيادة فعالية الآلات الحرارية .

مثال (19):

إذا كان الماء يغلي عند درجة حرارة $255\ ^{\circ}C$ ، $100^{\circ}C$ عند الضغط (50 atm) ، (1atm) على التوالي .فاحسبي كفاءة الآلة البخارية إذا كانت درجة حرارة المكثف تساوي $40\ ^{\circ}C$ عندما:

(أ) تعمل الآلة عند درجة حرارة $255\ ^{\circ}C$ وضغط (50atm)،

(ب) تعمل الآلة عند درجة حرارة $100\ ^{\circ}C$ وضغط (1atm) ،

(ج) احسبي كمية الحرارة التي يمكن أخذها من المصدر الحراري لينتج شغل قدره (1000J)في كل حالة.

الحـــــــل:

(أ) $\varepsilon=1-\frac{T1}{T2}$

$T_1=273+40=313k$

$T_2=273+255=528k$

$\varepsilon=1-\frac{313}{528}=1-0.582=0.42$

(ب) $T_1=273+40=313k$

$T_2=273+100=373k$

$\varepsilon=1-\frac{313}{373}=1-0.839=0.16$

(ج) $\varepsilon = \frac{W}{q1}$

من(أ) $q_1 = \frac{1000}{0.42} = 2393.3J$

من (ب) $q_1 = \frac{1000}{0.16} = 6211.2\ J$

ويتضح أن كفاءة الآلة تعتمد بشكل أساسي على الفرق بين درجتي الحرارة للمصدر والمكثف.

التغير في الأنتروبي للعمليات الانعكاسية (التحول الطوري):

Entropy change in reversible processes:

مثل انصهار صلب ، تبخر سائل ،اتزان بين حالتين متبلرتين يمكن ايجاد ΔS من العلاقة التالية:

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

مثال (20): احسبي التغير في الأنتروبي ΔS للتحول التالي:

$$H_2O_{(L)} \leftrightarrow H_2O_{(g)} \quad , \quad \Delta H^\circ = 40617.1\ J/mol$$

عند ضغط جوي واحد، ودرجة غليان الماء العادية (100 °C).

الحل

$$\Delta S = \frac{\Delta H}{T} = \frac{40617.1}{100+273}$$

$$\Delta S = 108.9\ J/K.mol$$

مثال(21)

احسب التغير في الأنتروبي المرافق لتبخر مول واحد من غاز(Ar) إذا علمت أن التغير في الإنثالبي (ΔH) للتبخير يساوي(6519 J/mol)عند درجة غليان الآرجون الإعتيادية (85.7- °C)وهل هذا التغير زيادة في الأنتروبي أو نقص؟

الحـــــــل

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

$$\Delta S = \frac{6519}{(273-85.7)}$$

$$\Delta S = 74.67 \text{ J/K.mol}$$

وتدل قيمة التغير في الأنتروبي الموجبة ،على أن أنتروبي الآرجون قد ازداد بمقدار 74.5 J/K. mol.

التغير في الأنتروبي للعمليات الأدياباتية الانعكاسية:

العمليات الأدياباتية الانعكاسية تتميز بعدم وجود أي فرصة للتبادل الحراري مع الوسط المحيط (q=0) لذا كثيراً ما تسمى العمليات الأدياباتية بالعمليات ثابتة الأنتروبي(ΔS=0)

التغير في الأنتروبي للغاز المثالي:

في العمليات الأنعكاسية وفي حالة استخدام الغاز المثالي كمادة شغالة .

من القانون الأول $dE=dq-dw$ **(1)-------**

$$\therefore \quad dq=dE+dw$$

ولكن $dE=C_v dT$ ، $dw=pdV$ **(2)-------**

بالتعويض من معادلة (2) في معادلة (1)

$$dq= C_v dT+ pdV \quad \text{(3)----------}$$

بالنسبة لغاز مثالي (عندما n=1 mole)

$$PV=RT \Leftarrow P =RT/V \quad \text{(4)--------}$$

بالتعويض من معادلة (4) في معادلة (3) نحصل على

$$\therefore dq= C_v dT + RTdV/V$$

بقسمة طرفي المعادلة على T

$$\therefore dq/T= C_v dT/T + RdV/V$$

ولكن $dS=dq/T$ **من القانون الثاني**

$$ds= C_v dT/T + RdV/V$$

$$ds= C_v dlnT + RdlnV$$

بتكامل طرفي المعادلة باستخدام الحدود مع افتراض أن C_v في مدى درجات الحرارة الضيق.

$$\int_{S1}^{S2} dS = C_v \int_{T1}^{T2} dlnT \quad + R\int_{V1}^{V2} dlnV$$

$$(5)\text{----------}\Delta S= C_v \ln\frac{T2}{T1} + R \ln\frac{V2}{V1}$$

يمكن أيجاد التغير في الأنتروبي بدلالة الضغط ودرجة الحرارة من المعادلة العامة للغازات المثالية

$$(6)\text{---------}\frac{P1V1}{T1} = \frac{P2V2}{T2}$$

وبالتعويض من معادلة (6) في معادلة (5) نحصل على حيث أن $C_p+C_v=R$

$$(7)\text{----------}\quad \Delta S= C_p \ln\frac{T2}{T1} + R \ln\frac{P1}{P2}$$

وتعتبر المعادلتان (5)، (7) هما المعادلتان الأساسيتان اللازمتان لحساب التغير في الأنتروبي للعمليات أو التغيرات التي تشمل الغاز المثالي.

أولاً: عند ثبوت درجة الحرارة :

أي أن $T_2=T_1$ بالتعويض في المعادلتان (5,7)

$$\textbf{(8)}\text{---------}\quad \Delta S_T= R \ln\frac{V2}{V1}$$

$$(9)\text{--------}\quad \Delta S_T= R \ln\frac{P1}{P2}$$

مثال (22):

احسبي ΔS لواحد مول من غاز مثالي عندما يتمدد إنعكاسياً من حجم واحد لتر إلى حجم 10لتر عند $25^{\circ}C$.

الحـــــــل

$$\Delta S= nR \ln\frac{V2}{V1} =2.303nR\log\frac{V2}{V1}$$

$$=2.303(1)(8.314)\log 10/1$$

$$\therefore \Delta S=19.15 Jk^{-1}mol^{-1}$$

ثانياً: <u>اعتماد الأنتروبي على درجة الحرارة:</u>

(أ) **<u>عند حجم ثابت:</u>** بما أن الحجم ثابت فإن $V_1=V_2$

بالتعويض في معادلة (5)

$$(10)\ \text{---------}\Delta S_v= \mathbf{C_v}\ \ln\frac{T2}{T1}$$

هذه المعادلة تبين تغير الأنتروبي مع درجة الحرارة عند ثبوت الحجم.

(ب) <u>عند ثبات الضغط:</u>

بما أن الضغط ثابت فإن $P_1=P_2$ بالتعويض في معادلة (7) نحصل على

$$\mathbf{(11)\text{--------}\Delta S_p= C_p\ \ln\frac{T2}{T1}}$$

هذه المعادلة تبين تغير الأنتروبي مع درجة الحرارة عند ثبوت الضغط .

<u>القانون الثالث للديناميكا الحرارية:</u> <u>الأنتروبي القياسي</u> Standard Entropy

<u>القانون الثالث للثيرموديناميك</u>: ينص على:

"الأنتروبي لأي مادة نقية متبلورة عند درجة الصفر المطلق(0K) يساوي صفراً".

وهذا افتراض مبني على أن الجزيئات تكون منتظمة تماماً عند درجة الصفر المطلق وليس لديها أي حركة حرارية.

ويمكن أن يصاغ القانون الثالث بأنه:

"لا يمكن خفض درجة الحرارة لأي نظام الى درجة الصفر المطلق في عدد محدود من الخطوات". وعندما ترتفع درجة الحرارة عن الصفر المطلق فسوف يختل النظام بسبب الإثارة الحرارية

للجسيمات الكلية .ويعرف أنتروبي المادة عند هذه الدرجة بالأنتروبي المطلق(S°) ويعني ذلك أن **الأنتروبي المطلق(S°)** لأي مادة في درجة حرارة أعلى من الصفر المطلق ذات قيمة موجبة بسبب فقدان حالة النظام التي تسود فقط عند الصفر المطلق. إذ أنه كلما ارتفعت درجة الحرارة ازداد معها الأنتروبي المطلق للمادة.

- أنتروبي الغازات بشكل عام أكبر من أنتروبي المواد الصلبة أو السائلة) عللي؟

بسبب أن جزيئات المواد الغازية أقل انتظاماً من جزيئات المواد الصلبة، وطاقتها منتشرة على حجم أكبر أي أن طاقة جزيئات الغاز منتشرة بشكل أكبر من انتشار الطاقة المصاحبة لحركة الجزيئات في المادة الصلبة.

- أنتروبي المواد السائلة تقع بين أنتروبي المواد الغازية والصلبة.
- أنتروبي المواد ذات الجزيئات الكبيرة عادة ما تكون أكبر من أنتروبي المواد صغيرة الجزيئات.

تغير الأنتروبى فى التفاعلات الكيميائية: Entropy Change in Chemical Reactions

التغير فى الأنتروبى القياسى (ΔS^o):

هو الفرق بين مجموع قيم الأنتروبي القياسي لجميع المواد الناتجة ومجموع قيم الأنتروبي القياسي لجميع المواد المتفاعلة.

$$\Delta S^\circ = \Sigma n_P (S^\circ)_P - \Sigma n_R (S^\circ)_R$$

$(S^\circ)_P$: الأنتروبي المولي القياسي للمادة الناتجة.

$(S^\circ)_R$: الأنتروبي المولي القياسي للمادة المتفاعلة.

طاقة جبس الحرة Gibbs Free Energy

يرمز لطاقة جبس الحرة بالرمز(G)، تعرف من العلاقة :

$(G = H - TS)$ وكلها كميات تخص النظام فقط.

وطاقة جبس الحرة هي خاصية ثيرموديناميكية تجمع بين أنتروبي وإنثالبي النظام من أجل تحديد ما إذا كان تفاعل ما تلقائي.ووحدات الطاقة الحرة G هي وحدات الطاقة أي الجول .

ويمكن كتابة التغير في طاقة جبس الحرة(التغير في الطاقة الحرة):

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

وبما أن (S, H) تابعان للحالة، فإنGتابع للحالة أيضاً، أي أنها تعتمد فقط على الحالة الإبتدائية و النهائية للنظام أي أن :

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

ولكي يكون تفاعل ما تلقائياً يجب أن تكون قيمة (G_f) أصغر من قيمة (G_i)أي أن قيمة (ΔG) سالبة

س) بالإعتماد على المعادلة: $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$ كيف يمكن التنبؤ بتلقائية التفاعل من عدمها ؟

الجواب:

1-إذا كان التفاعل مصحوباً بانخفاض في الإنثالبي ΔHأي $(\Delta H = -)$ ،وزيادة في الأنتروبيΔS ،أي أن ΔS $(+=$ فإن :

$\Delta G = \Delta H - T\Delta S < 0$وبالتالي فإن قيمة ΔG تكون سالبة ، وهذا يعني أن التفاعل سوف يحدث تلقائياً عند جميع درجات الحرارة

2- إذا كان التفاعل مصحوباً بزيادة في الإنثالبي ΔH أي($\Delta H=+$) ،وانخفاض في الأنتروبي ΔSأي أن- ($\Delta S = -$)

فإن: $\Delta G = \Delta H - T\Delta S > 0$

وبالتالي فإن قيمة ΔG تكون موجبة ، وهذا يعني أن التفاعل سوف يكون غير تلقائي عند جميع درجات الحرارة.

3-إذا كانت قيمة كل من ($\Delta S = +$) و ،($\Delta H = +$)

فإن قيمة درجة الحرارة تلعب دوراً في تحديد ما إذا كان التفاعل تلقانياً أم لا؟

أ) فإذا كانت درجة الحرارة (T) عالية بشكل يجعل الحد فإن ($T\Delta S$) أكبر من الحد (ΔH) :

$\Delta G < 0$ وبالتالي فإن التفاعل يحدث تلقائياً.

ب) إذا كانت درجة الحرارة منخفضة بحيث ($\Delta H > T\Delta S$)

فإن: $\Delta G > 0$ويكون التفاعل غير تلقائي.

4-إذا كانت قيمة كل من ($\Delta S = -$) و ،($\Delta H = -$) :

أ)عند درجات الحرارة المنخفضة فإن:($\Delta G < 0$) سالبة ويكون التفاعل تلقائياً .

ب) عند درجات الحرارة العالية تكون$\Delta G > 0$ موجبة ويكون التفاعل غير تلقائي

5) إذا كانت قيمة $\Delta G = 0$

فإن هذا يعني أن التفاعل ليس لديه القابلية أن يحدث سواء في الإتجاه المباشر أو الإتجاه المعاكس، أي أن التفاعل في حالة توازن.

س :ما العاملان الواجب توافرهما حتى تكون عملية ما تلقائية، بغض النظر عن درجة حرارتها؟

أن تكون : ($\Delta H < 0, \Delta S > 0$)

مسائل محلولة :

1) لديك التفاعل التالي:

$$HCOOH_{(L)} \longrightarrow CO_{(g)} + H_2O_{(L)}$$

فإذا كانت قيمة (ΔH)للتفاعل تساوي (15.79 kJ)، والتغير في الأنتروبي (ΔS) تساوي (232.63 J/K) ،احسبي قيمة التغير في الطاقة الحرة (ΔG)عند (25°C)، وهل التفاعل تلقائي؟

الحـــــل :

$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$ بالتعويض عن القيم المعلومة نحصل علي

$$\Delta G = - 53.53 \text{ kJ/mol}$$

وبما أن قيمة التغير في الطاقة الحرة بالسالب فالتفاعل تلقائي عند (25°C).

---

2) لديك التفاعل التالي:

$$C_2 H_5OH_{(g)} \longrightarrow CH_3 CHO_{(g)} + H_{2\,(g)}$$

فإذا كانت قيمة التغير في الأنثالبي (ΔH^o)تساوي(68.95 kJ) ، وقيمة التغير في الأنتروبي(ΔS°) تساوي (114.2J/K)، احسب قيمة التغير في الطاقة(ΔG^o) عند 25 °C.وهل التفاعل تلقائي؟

الحـــــــل

بتطبيق العلاقة التالية

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

$$\Delta G^\circ = + 34.918 \text{ kJ/mol}$$

قيمة التغير في الطاقة الحرة بالموجب فإن التفاعل غير تلقائي عند درجة حرارة 25 °C.

---

3) حرارة تسامي CO_2 هي (16.2 kJ/mol) وقيمة الأنتروبي للتسامي هو(88.5 J/mol. K)، ما درجة الحرارة التي يتسامى عندهاCO_2 ؟

الحـــــــل:

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

$$T=\frac{\Delta H}{\Delta S} \qquad = \frac{16.2x1000}{88.5} = 183.05 \qquad k$$

$$T = - 89.95 \ ^\circ C$$

أي أن CO_2 يصبح غاز عند درجة حرارة تحت الصفر(- 89.95 °C).

---

4) إذا كانت حرارة انصهار البنزين تساوي (11kJ/mol)، احسبي التغير في الأنتروبي عندما يتحول البنزين من الحالة الصلبة الى الحالة السائلة،علماً بأن درجة انصهار البنزين (5.5 °C).

الحـــــــل

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

$$\Delta S = \frac{11x1000}{(5.5+273)}$$

$$\Delta S = 39.5 \text{ J/mol. K}$$

---

5) الحرارة اللازمة لصهر كلوريد الصوديوم هي 30.3kJ/mol ، والزيادة في الأنتروبي (8.2 J/mol K)،احسبي درجة الإنصهار .

الحـــــــل

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

$$T = \frac{\Delta H}{\Delta S} = \frac{30.3x1000}{8.2}$$

$$T = 1074.47 \text{ K}$$

$$T = 801.47\ ^{\circ}C$$

---

6) احسبي التغير في الأنتروبي الناتج من تحويل واحد مول من الثلج عند 0 $^{\circ}C$ وضغط واحد جو ، الانثالبي للإنصهار لكل واحد مول هو 6008جول / مول.

الحـــــــل:

$$\Delta S_f = \frac{\Delta Hf}{Tf}$$

$$\Delta S_f = 6008/273 = 22 JK^{-1}mole^{-1}$$

بما أن ΔS_f موجبة نجد أن عملية الانصهار تلقائية ويفسر ذلك

$$S_{solid} < S_{liquid}$$

مسائل غير محلولة:

1) احسبي النسبة المئوية بين درجتي الحرارة T_1 ، T_2 التي تكون عندها كفاءة الآلة تساوي 20%.

2) أضيف أحد الأحماض إلى معدن ما فحدث تفاعل نتج عنه كمية من غاز الهيدروجين قدرها (10 لتر) . احسبي الشغل المنجز من قبل الغاز للتغلب على الضغط الجوي المسلط الذي قدره (2جو) افترضي ثبات درجة الحرارة

3) إذاعلمت أن التغيرات الكيميائية والفيزيائية التالية تحدث عند ضغط ثابت ، فحددي في كل مرة هل الشغل يعمل من قبل النظام على المحيط أو يعمل من قبل المحيط على النظام ،أو أن كمية الشغل مهملة.

1 - $Sn_{(s)} + 2\,F_{2(g)} \rightarrow Sn\,F_{4(s)}$

2 - $Ag\,NO_{3(aq)} + NaCl_{(aq)} \rightarrow AgCl_{(s)} + NaNO_{3(aq)}$

3 - $C_{(s)} + O_{2(g)} \rightarrow CO_{2(g)}$

4 - $SiI_{4(g)} \rightarrow Si_{(s)} + 2\,I_{2(g)}$

4)أحسبي الطاقة بوحدة السعر الحراري المطلوبة لزيادة حجم مادة بمقدار $1.0\ cm^3$ والتي تكون معاكسة لضغط قدره واحد 1atom ؟

6) إذا تمدد لتران من غاز H_2 تحت الظروف القياسية من الضغط ودرجة الحرارة إلى حجم نهائي = 4 لتر ، فما هو الشغل المبذول إذا كانت عملية التمدد هذه متعاكسة وتحت ثبوت درجة الحراة .

7) سمح لكمية محددة من غاز أن تتمدد أدياباتيا وإنعكاسياً عند درجة $25\,^{\circ}C$ من ضغط 200 جو إلى 20 جو .احسبي درجة الحرارة النهائية معطيا $C_P = 7\ cal.mol^{-1}.deg^{-1}$

8) كم يكون الشغل اللازم لكي يضغط غاز من حجم 5لتر إلى حجم 2.5لتر وذلك بتأثير ضغط ثابت قدرة 1جو؟