

تلقائية حدوث التفاعل الكيميائي

من خلال هذا القسم يمكن التنبؤ بإمكانية حدوث التفاعل تلقائي أم غير تلقائي

فمثلا صدأ الحديد هي عملية تلقائية يكون فيها التغير في المحتوى الحراري قيمة سالبة

ملاحظة هامة: يرتبط اسم العشوائية لجزيئات المادة بعد حدوث التغير بكلمة الأنثروبي

الأنثروبي: قياس عدد الطرق التي يمكن أن يتم بها توزيع الطاقة على نظام أو جزيئات المادة

القانون الثاني للديناميكا الحرارية: العمليات التلقائية تستمر بزيادة الأنثروبي

ويعتبر الأنثروبي مقياس لاضطراب جزيئات المادة

أنواع العمليات	عمليات تلقائية: هي أي تغير فيزيائي أو كيميائي يبدأ في أي لحظة دون أي تدخل خارجي
التلقائية والحرارة	عمليات غير تلقائية: هي أي تغير فيزيائي أو كيميائي لا يبدأ في أي لحظة دون أي تدخل خارجي
	العمليات الطاردة للحرارة: معظم العمليات الطاردة للحرارة عمليات (تلقائية)
	العمليات الماصة للحرارة: معظم العمليات الماصة للحرارة عمليات (غير تلقائية)
مثال	صدأ الحديد الصدأ عملية تلقائية، تحدث عندما يترك الحديد في الهواء الرطب. يصدأ الحديد تبعاً لنفس المعادلة التي تصف ما يحدث في الكمادة الساخنة $4\text{Fe} + 3\text{O}_2 \rightarrow 2\text{Fe}_2\text{O}_3$ $\Delta H = -1625\text{KJ}$ عند عكس اتجاه معادلة الصدأ، تتغير إشارة ΔH ويصبح التفاعل ماص للحرارة. $2\text{Fe}_2\text{O}_3 \rightarrow 4\text{Fe} + 3\text{O}_2$ $\Delta H = +1625\text{KJ}$ عكس العملية لن يؤدي إلى تحلل الصدأ تلقائياً ليتحول إلى حديد وأكسجين لأن هذه العملية ماصة للحرارة، والعمليات الماصة للحرارة تكون غير تلقائية. بعض التفاعلات التلقائية، تحتاج إلى طاقة من البيئة المحيطة لبدء العملية (مثال) نحتاج إلى عود تقاب لإشعال لهب بنزين في مختبر مدرستك بعض العمليات الماصة للحرارة تكون تلقائية (مثال) انصهار الثلج في درجة حرارة الغرفة
ملاحظات	

مقدمة	كما في مثال (الثلج المنصهر في درجة حرارة الغرفة) فإن بعض التفاعلات الماصة للحرارة تحدث بصورة تلقائية، وهذا يجعلنا نستخلص أن شيئاً آخر، عدا التغير في المحتوى الحراري ΔH يساعد على تحديد إمكانية حدوث التفاعل هذا الشيء هو الأنثروبي S
الأنثروبي S	الأنثروبي: هو قياس درجة عشوائية أو اضطراب الجسيمات في نظام ما.
العوامل المؤثرة	الأنثروبي: هو قياس عدد الطرق التي يمكن أن يتم بها توزيع الطاقة عبر نظام ما.
مثال توضيحي	يرتبط الأنثروبي ب: حرية جسيمات النظام في الحركة. عدد الطرق التي يتم تنظيمها بها. الشكل a: يحتوي الدورق الأول على جزي واحد أكسجين، ويحتوي الدورق الثاني على جزي واحد هيليوم وبينهم محبس (مغلق) الشكل b: عند فتح المحبس يصبح للجزيئات حرية الحركة بين الدورقين أي لا يمكن لها الانتشار في ضعف الحجم الأصلي لهذا يمكن العثور على الجزيئين في أي من الترتيبات الأربعة الموضحة. الاستنتاج (أنثروبي النظام) يكون أكبر عندما يكون المحبس مفتوحاً لأن عدد الترتيبات الممكنة للجسيمات وتوزيع طاقتها يزداد. - مع زيادة عدد الجسيمات يزداد عدد الترتيبات الممكنة بشكل كبير فلو كان في الدورقين 10 جسيمات فسوف يكون عدد يزداد عدد الترتيبات الممكنة بـ 1024 مرة. - يزداد عدد الترتيبات الممكنة لنظام ما في ظل الظروف التالية: ١- زيادة الحجم ٢- زيادة الطاقة ٣- زيادة عدد الجسيمات ٤- زيادة حرية حركة الجسيمات

تطبيقات القانون الثاني للديناميكا الحرارية

نصه	ينص القانون الثاني للديناميكا الحرارية على أن: ((العمليات التلقائية دائما ما تستمر بالطريقة التي يزداد بها انتروبي الكون))
اهميته	يفسر هذا القانون الميل نحو زيادة الانتروبي
ملاحظة	بما أن الانتروبي هو قياس الاضطراب وعشوائية الجسيمات التي يتكون منها نظام ما، لذلك فإن الجسيمات الأكثر انتشارا تعتبر أكثر اضطرابا مما يجعل الانتروبي للنظام أكبر مما لو كانت الجسيمات اقرب لبعضها البعض بعد إزالة الحاجز يزداد انتشار الجسيمات ويزداد الاضطراب مما يجعل الانتروبي للنظام أكبر
تذكر	القانون الأول للديناميكا الحرارية ينص هذا القانون على أنه في أي تفاعل كيميائي أو عملية فيزيائية يمكن أن تتحول الطاقة من شكل إلى آخر، ولكنها لا تستحدث ولا تفنى (أي أنه تعبير عن قانون حفظ الطاقة)

التغير في الانتروبي ΔS	• التغير في انتروبي خلال تفاعل او عمليه ما يساوي الانتروبي النواتج مطروحا منه انتروبي المتفاعلات									
حسب تغيرات الانتروبي	<table><tr><td>العلاقة</td><td>الانتروبي</td><td>إشارة ΔS للنظام</td></tr><tr><td>المتفاعلات S > النواتج S</td><td>يزداد</td><td>موجبة</td></tr><tr><td>المتفاعلات S < النواتج S</td><td>يقل</td><td>سالبة</td></tr></table>	العلاقة	الانتروبي	إشارة ΔS للنظام	المتفاعلات S > النواتج S	يزداد	موجبة	المتفاعلات S < النواتج S	يقل	سالبة
العلاقة	الانتروبي	إشارة ΔS للنظام								
المتفاعلات S > النواتج S	يزداد	موجبة								
المتفاعلات S < النواتج S	يقل	سالبة								

الربط بعلم الأحياء

العمليات التلقائية للأرض

إن البراكين والمنافذ البركانية والينابيع الساخنة والسخانات المائية الطبيعية ما هي إلا دليل على الطاقة الحرارية في باطن الأرض البراكين: عبارته عن فتحات في القشرة الأرضية تتدفق منها الصخور المنصهرة الماجما والبخار والمواد الأخرى المنافذ البركانية: هي تلك المنافذ في القشرة الأرضية التي يتدفق منها البخار وغازات أخرى مثل كبريتيد الهيدروجين والينابيع الساخنة: حين تتحرك مياه السطح نحو الأسفل عبر القشرة الأرضية فيمكنها أن تتفاعل مع الماجما والصخور الساخنة وحين يعود الماء إلى السطح تزيد درجة حرارته وتصبح أعلى من درجة حرارة الهواء المحيط

السخانات المائية الطبيعية: هي عبارته عن ينابيع ماء ساخن يتدفق منها الماء الساخن والبخار في الهواء

لاحظ: هذه العمليات البيئية الحرارية هي عمليات تلقائية يزداد فيها الانتروبي

ملاحظات هامة على عملية الانتروبي

أولاً: -

القاعدة	يزداد الانتروبي مع تغير حالة المادة من (صلبة الى سائلة) ومن (سائلة الى غازية)
التفسير	في المواد الصلبة تكون حركة الجسيمات محدودة، وفي السوائل تصبح للجسيمات حرية أكثر في الحركة اما في الغازات فتتحرك الجسيمات بحرية كبيرة جداً، وكلما زادت حرية الحركة زاد انتروبي النظام
مثال	تكون قيمة (ΔS النظام) موجبة في الحالات التالية: $H_2O(l) \rightarrow H_2O(g)$ تبخير الماء $CH_3OH(s) \rightarrow CH_3OH(l)$ انصهار الميثانول

ثانياً: -

القاعدة	ينخفض الانتروبي مع تغير حالة المادة من (سائلة الى صلبة) ومن (غازية الى سائلة)
التفسير	في الغازات تكون حركة الجسيمات بحرية كبيرة جداً وفي السوائل تصبح للجسيمات حرية أقل في الحركة اما في المواد الصلبة فتكون حركة الجسيمات محدودة، وكلما قلت حرية الحركة قل انتروبي النظام
مثال	تكون قيمة (ΔS النظام) سالبة في الحالات التالية: $H_2O(g) \rightarrow H_2O(l)$ تكثيف الماء $NH_3(l) \rightarrow NH_3(s)$ تجمد الامونيا
رسم توضيحي	

ثالثاً: -

القاعدة	ينخفض الانتروبي عند ذوبان غاز ما في مذيب
التفسير	تتحرك جسيمات الغاز بحرية كبيرة ولكن ذوبانها في سائل يقلل من حركتها وعشوائيتها
مثال	تكون قيمة (ΔS النظام) سالبة في ذوبان الاكسجين في الماء $O_2(g) \rightarrow O_2(aq)$
رسم توضيحي	

سادساً:-

القاعدة	ينخفض الانتروبي حيث يكون عدد مولات الغاز الناتجة () من عدد مولات الغاز المتفاعلة.
التفسير	لان نقص عدد الجسيمات يؤدي الى انخفاض العشوائية والاضطراب مما يقلل الانتروبي
مثال	تكون قيمة (ΔS النظام) سالبة في التفاعل التالي: $(3\text{mol})2\text{SO}_2(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g}) \rightarrow 2\text{SO}_3(\text{g})(2\text{mol})$
رسم توضيحي	

سابعاً:-

القاعدة	يزداد الانتروبي كلما زادت درجة الحرارة وتكون قيمة ΔS موجبة
التفسير	بزيادة درجة الحرارة تزداد الطاقة الحركية للجسيمات ، زيادة الطاقة الحركية يعني زيادة سرعة حركة الجسيمات وزيادة عشوائيتها مما يزيد من الانتروبي

ثامناً:-

القاعدة	ينخفض الانتروبي كلما قلت درجة الحرارة وتكون قيمة ΔS سالبة
التفسير	بنقصان درجة الحرارة تقل الطاقة الحركية للجسيمات، نقصان الطاقة الحركية يعني انخفاض سرعة حركة الجسيمات وانخفاض عشوائيتها مما يقلل من الانتروبي
رسم توضيحي	

الزيادة في الانتروبي ($\Delta S = +$)	الانخفاض في الانتروبي ($\Delta S = -$)
• التبخير (l) $\rightarrow$ (g)	• التكثيف (g) $\rightarrow$ (l)
• الانصهار (s) $\rightarrow$ (l)	• التجمد (l) $\rightarrow$ (s)
• ذوبان صلب او سائل في مذيب (s . l) $\rightarrow$ (aq)	• ذوبان غاز في مذيب (g) $\rightarrow$ (aq)
• عدد مولات الغاز الناتجة (أكبر) من عدد المولات المتفاعلة	• عدد مولات الغاز المتفاعلة (أكبر) من عدد المولات الناتجة
• ارتفاع درجة حرارة المادة	• انخفاض درجة حرارة المادة

تدريبات ٢٠

تنبأ بإشارة النظام ΔS لكل من التغيرات والتفاعلات التالية مستعملاً الكلمات التالية (موجبة - سالبة - لا يمكن التنبؤ)

التنبؤ	التغير	التنبؤ	التغير
.....	$\text{ClF}(\text{g}) + \text{F}_2(\text{g}) \rightarrow \text{ClF}_3(\text{s})$		$\text{FeS}(\text{s}) \rightarrow \text{Fe}^{2+}(\text{aq}) + \text{S}^{2-}(\text{aq})$
.....	$\text{SO}_2(\text{g}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l}) \rightarrow \text{H}_2\text{SO}_4(\text{aq})$		$\text{CH}_3\text{OH}(\text{l}) \rightarrow \text{CH}_3\text{OH}(\text{aq})$
.....	$\text{NH}_3(\text{g}) \rightarrow \text{NH}_3(\text{aq})$		$\text{C}_{10}\text{H}_8(\text{l}) \rightarrow \text{C}_{10}\text{H}_8(\text{s})$
.....	$\text{CaCO}_3(\text{s}) \rightarrow \text{CaO}(\text{s}) + \text{CO}_2(\text{g})$		$\text{Fe}(\text{s}) + \text{Zn}^{2+}(\text{aq}) \rightarrow \text{Fe}^{2+}(\text{aq}) + \text{Zn}(\text{s})$
.....	ذوبان مكعب من السكر في كوب من الشاي		تدفق الحمم البركانية

أسئلة مجال عليها

- كل خليط من غازات ، إذا جرت مقارنته بالغازات منفردة يكون :
 - أكثر عشوائية ☐ أقل عشوائية ☐ بالعشوائية نفسها ☐ أكثر ترتيباً ☐
- التفاعل الذي يمتلك $\Delta H = -500 \text{ kJ}$ يكون :
 - تلقائياً بشكل أكيد ☐ تلقائياً بشكل محتمل ☐ غير تلقائي بشكل أكيد ☐ غير تلقائياً بشكل محتمل ☐
- النظام الذي يتغير تلقائياً دون تغير في المحتوى الحراري :
 - يتمص حرارة ☐ يطلق حرارة ☐ يصبح أكثر عشوائية ☐ يصبح أكثر انتظاماً ☐
- ما الذي يجعل التفاعلات تلقائية ؟
 - تخفيض ΔH وتخفيض ΔS ☐ تخفيض ΔH وزيادة ΔS ☐
 - زيادة ΔH وزيادة ΔS ☐ زيادة ΔH وتخفيض ΔS ☐
- يكون التفاعل تلقائي إذا كانت ΔG ؟
 - صفرأ ☐ موجبة ☐ سالبة ☐ أكبر من ΔH ☐
- يكون التفاعل أكثر تلقائية بقيم موجبة كبيرة لـ :
 - ΔG ☐ ΔH ☐ ΔS ☐ درجة الحرارة المطلقة ☐
- أي من المواد التالية لها الأنتروبي الأعلى ؟
 - بخار ماء ☐ ماء سائل ☐ ماء متجمد ☐ ثلج مجروش ☐
- أي مما يلي يعتمد فقط على الحالة الابتدائية والحالة النهائية لتفاعل أكثر من اعتماده على العمليات الوسيطة :
 - ΔH فقط ☐ ΔS فقط ☐ $T\Delta S$ ☐ ΔH , ΔS معاً ☐
- يكون التفاعل التالي طارد للحرارة تحت ضغط ثابت : $2\text{NO(g)} \longrightarrow \text{N}_2\text{O}_4\text{(g)}$
 - أي العبارات التالية يصف التفاعل المذكور أعلاه ؟
 - التفاعل يكون تلقائياً عند درجات الحرارة المنخفضة ☐ التفاعل يكون تلقائياً عند درجات الحرارة المرتفعة ☐
 - التفاعل تلقائي دائماً ☐ التفاعل لا يكون تلقائياً مطلقاً ☐
- إذا علمت أن $\Delta H_{\text{النظام}} = 145 \text{ kJ}$ ، $\Delta S_{\text{النظام}} = 322 \text{ J/K}$ ، لتفاعل ما .
 - ما أقل درجة حرارة بالكلفن يكون عندها التفاعل تلقائياً ؟
 - 375°K ☐ 382°K ☐ 450°K ☐ 451°K ☐
- بارتفاع درجة الحرارة المادة يزداد جميع ما يلي عدا ؟
 - درجة التنظيم في المادة ☐ المحتوى الحراري ☐
 - الأنتروبي ☐ تباعد الجسيمات ☐
- تميل التغيرات الفيزيائية والكيميائية نحو :
 - المحتوى الحراري الأكبر ☐ المحتوى الحراري الأصغر ☐
 - التغيرات الماصة للحرارة ☐ التغيرات الماصة للحرارة ☐
- أكبر أنتروبي للماء تكون والماء في حالة ؟
 - السائل ☐ البخار ☐ الثلج ☐ الجليد ☐
- الأنتروبي والذي يرمز له بالحرف S تعبر عن ؟
 - درجة حرارة النظام ☐ درجة حرارة النظام ☐
 - درجة الفوضى في النظام ☐ المحتوى الحراري للمادة ☐
- يميل الأنتروبي إلى الزيادة في التفاعلات التي :
 - التي يكون فيها العدد الإجمالي للجسيمات الناتجة أقل منه للجسيمات المتفاعلة ☐ التي يكون فيها عدد المولات الناتجة أكبر منه في المواد المتفاعلة ☐
 - التي تؤدي إلى تكوين نواتج ☐ التي يكون فيها عدد المولات الناتجة أكبر منه في المواد المتفاعلة ☐

- تنخفض الانتروبي عندما :
 ✗ ينخفض الضغط ✗ تنخفض درجة الحرارة ✗ ترتفع درجة الحرارة ✗ يحرك النظام
- أي العمليات التالية هي ذات ΔS سالبة ؟
 ✗ تجمد 1 mol من السائل ✗ تبخر 1 mol من السائل
 ✗ رفع درجة حرارة 1 L من الماء من 295K إلى 350K ✗ لا شيء مما سبق

- احسب درجة الحرارة التي تكون عندها للنظام $\Delta G^\circ = -34.7 \text{ kJ}$
 إذا كان $\Delta H^\circ_{\text{النظام}} = -28.8 \text{ kJ}$ و $\Delta S^\circ_{\text{النظام}} = -22.2 \text{ J/K}$
 ✗ 347 °K ✗ 288 °K ✗ 222 °K ✗ 266 °K

- تفتت المادة يعمل على :
 ✗ زيادة الانتروبي لها وكذلك زيادة السطح ✗ زيادة المحتوى الحراري لها وكذلك مساحة السطح ✗ تقليل الانتروبي لها وكذلك مساحة السطح ✗ تقليل المحتوى لها وكذلك مساحة السطح
- عند التحليل الكهربائي للماء $2\text{H}_2\text{O(l)} \longrightarrow 2\text{H}_2\text{(g)} + \text{O}_2\text{(g)}$ فإن الانتروبي :
 ✗ يزداد ✗ يقل ✗ يبقى ثابتاً ✗ يقل ثم يزداد

- عندما يتبخر الماء من المحلول الملحي لكوريد الصوديوم فإن الانتروبي :
 ✗ يقل ✗ يزداد ✗ يبقى ثابتاً ✗ يقل ثم يزداد
- يعتمد تغير الطاقة الحرة على :
 ✗ تغير الانتروبي فقط ✗ تغير درجة الحرارة فقط

- ✗ درجة الحرارة وتغير الانتروبي والتغير في المحتوى الحراري ✗ تغير المحتوى الحراري فقط
- تختلف كمية طاقة الوضع الكامنة في الشمعة عنها في البروبان بسبب اختلاف كل مما يلي ماعدا ؟
 ✗ درجة الاشتعال ✗ ترتيب الذرات ✗ عدد ونوع الذرات ✗ قوة وعدد الروابط

- تفتت المادة يعمل على :
 ✗ زيادة الانتروبي لها وكذلك زيادة السطح ✗ زيادة المحتوى الحراري لها وكذلك مساحة السطح ✗ تقليل الانتروبي لها وكذلك مساحة السطح ✗ تقليل المحتوى لها وكذلك مساحة السطح
- عند التحليل الكهربائي للماء $2\text{H}_2\text{O(l)} \longrightarrow 2\text{H}_2\text{(g)} + \text{O}_2\text{(g)}$ فإن الانتروبي :
 ✗ يزداد ✗ يقل ✗ يبقى ثابتاً ✗ يقل ثم يزداد

- عندما يتبخر الماء من المحلول الملحي لكوريد الصوديوم فإن الانتروبي :
 ✗ يقل ✗ يزداد ✗ يبقى ثابتاً ✗ يقل ثم يزداد
- يعتمد تغير الطاقة الحرة على :
 ✗ تغير الانتروبي فقط ✗ تغير درجة الحرارة فقط

- ✗ درجة الحرارة وتغير الانتروبي والتغير في المحتوى الحراري ✗ تغير المحتوى الحراري فقط

الانتروبي والكون :

ينص القانون الثاني للديناميكا الحرارية على ان: ((العمليات التلقائية دائما تستمر بالطريقة التي يزداد بها انتروبي الكون))
لذلك فان ما يحدث في الكون من عمليات مثل (كسر بيضة - تحول حظيرة مهجورة الى كومة اخشاب -تفتت منحوتة بفعل ماء المطر) وغيرها كثير من العمليات كلها تؤدي الى زيادة انتروبي في الكون نتيجة تحول النظام المرتب الى فوضى
من هنا يمكننا القول ان انتروبي الكون تزداد ($S > 0$) نتيجة للعمليات والتفاعلات التلقائية.
وحيث ان [الكون = المحيط النظام] لذلك فان أي تغير في الانتروبي للكون هو مجموع التغيرات التي تحدث في النظام والمحيط.

$$\Delta S_{\text{المحيط}} + \Delta S_{\text{النظام}} = \Delta S_{\text{الكون}}$$

الطبيعة تميل ان تكون قيمة ΔS موجبة، في التفاعلات والعمليات في ظل الظروف التالية:

1	زيادة انتروبي المحيط وبالتالي تكون قيمة المحيط ΔS موجبة ويحدث هذا حين يكون التفاعل او العمليه طاردة للحرارة اي تكون قيمة النظام ΔH سالبة لان الحرارة الناتجة تزيد من حرارة المحيط ومن ثم تزيد من انتروبي المحيط.
2	زيادة انتروبي النظام وبالتالي تكون قيمة النظام ΔS موجبة

الطاقة الحرارية لجيبس

تحدث العمليات ف الطبيعة في اتجاهين اثنين:

- نحو الحد الأدنى من الطاقة

- نحو الحد الأعلى من العشوائية

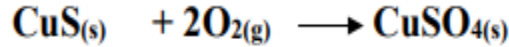
- عندما تتعارض هاتان العمليتان يحدد العامل الاغلب فيها وجهة التغير.

- لتحديد اى العاملين يكون الغالب ف نظام معين، تم تعريف داله علاقة تربط بين عاملي التغير في : - المحتوى الحرارى ΔH

الطاقة الحرة النظام G	• هي علاقة تربط بين المحتوى الحراري والانتروبي للتفاعلات والعمليات التي تحدث عند ضغط وحرارة ثابتين • هي الطاقة المتاحة للقيام بشغل															
التغير في الطاقة الحرة النظام ΔG	هو الطاقة الحرة الممتصة او المنطلقة من تفاعل ما، ويساوى الفرق بين التغير في المحتوى لحرارى ونواتج حاصل ضرب التغير في الانتروبي (بالجول لكل كلفن) في درجة حرارة (بالكلفن)															
معادله الطاقة الحرة	النظام ΔG = ΔH النظام - TΔS النظام															
	<table><tr><th>الرمز</th><th>الدلالة</th><th>وحدة القياس</th></tr><tr><td>النظام ΔG</td><td>التغير في الطاقة الحرة للنظام</td><td>كيلو جول (KJ)</td></tr><tr><td>النظام ΔH</td><td>التغير في المحتوى الحرارى للنظام</td><td>كيلو جول (KJ)</td></tr><tr><td>T</td><td>درجة الحرارة</td><td>كلفن (K)</td></tr><tr><td>النظام ΔS</td><td>التغير في انتروبي النظام</td><td>جول لكل كلفن (J/K)</td></tr></table>	الرمز	الدلالة	وحدة القياس	النظام ΔG	التغير في الطاقة الحرة للنظام	كيلو جول (KJ)	النظام ΔH	التغير في المحتوى الحرارى للنظام	كيلو جول (KJ)	T	درجة الحرارة	كلفن (K)	النظام ΔS	التغير في انتروبي النظام	جول لكل كلفن (J/K)
	الرمز	الدلالة	وحدة القياس													
	النظام ΔG	التغير في الطاقة الحرة للنظام	كيلو جول (KJ)													
	النظام ΔH	التغير في المحتوى الحرارى للنظام	كيلو جول (KJ)													
	T	درجة الحرارة	كلفن (K)													
النظام ΔS	التغير في انتروبي النظام	جول لكل كلفن (J/K)														
خصائص الطاقة الحرة	الطاقة الحرة تكون (مفيدة مفيدة)، لانها تساعد على القيام بالشغل، عكس الطاقة المتعلقة بالانتروبي والتي تكون غير مفيدة لانها تنتشر في البيئة المحيطة (تشتتت) ولا يمكن استعادتها للقيام بالشغل.															

أمثلة محلولة

هل تفاعل تحول كبريتيد النحاس (II) إلى كبريتات نحاس (II) في ظل ظروف قياسية تلقائي ؟



علماً بأن : $\Delta H^\circ_{\text{rxn}} = -718.3 \text{ kJ}$ و $\Delta S^\circ_{\text{rxn}} = -368 \text{ J/K}$ الجواب : تلقائي في ظل الظروف القياسية

تفاعل في الحالة الغازية لـ CO_2 , H_2 ينتج CO , H_2O ، قيمة ΔH لهذا التفاعل 11kJ وقيمة $\Delta S = 41 \text{ J/K}$

هل يكون التفاعل تلقائياً عند درجة حرارة 298K ؟ الجواب : $\Delta G = -1.2 \text{ kJ}$ ، تلقائي

وصف ميل تفاعل إلى الحدوث بدلالة الطاقة الحرة؟

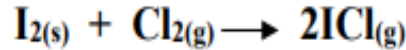
الجواب : عندما تكون الطاقة الحرة سالبة يكون التفاعل تلقائياً، وعندما تكون موجبة يكون التفاعل غير تلقائي

وضح كيف يؤثر الإنتروبي في ميل تفاعل ما إلى الحدوث؟

الجواب : تقيس الإنتروبي درجة العشوائية لجسيمات نظام في الطبيعة تتجه العمليات نحو زيادة عشوائية النظام لذلك يرجح حدوث التفاعل الذي تزيد فيه الإنتروبي أكثر من التفاعل الذي تنقص فيه الإنتروبي

تدريبات :

لـ يمكن للهالوجينات أن تتحد مع هالوجينات أخرى لتكون عدة مركبات غير مستقرة . لناخذ المعادلة التالية :



المعطى : $\Delta H_f^\circ = +18.0 \text{ kJ/mol}$, $\Delta G^\circ = -5.4 \text{ kJ/mol}$

أ- أي التفاعلين المرجح تبعاً لقيمة ΔH الأمامي أم العكسي ؟ العكسي

ب- هل يحدث التفاعل الأمامي أم العكسي تلقائياً تحت الشروط القياسية ؟ الأمامي

ج- هل يفضل التفاعل الأمامي أم العكسي تبعاً لعامل الإنتروبي ؟ الأمامي

د- احسب قيمة $T\Delta S$ لهذا النظام ؟ $+23.4 \text{ kJ}$

د- احسب قيمة ΔS لهذا النظام عند 25°C ؟ 0.0785 kJ/K

لـ ما الإنتروبي وما علاقتها بتلقائية التفاعلات ؟

الجواب : الإنتروبي هو مقياس للعشوائية ، الزيادة في الإنتروبي ترجح حدوث تفاعل تلقائي

لـ لما يزداد الإنتروبي في التفاعل : $\text{NH}_4\text{Cl}_{(\text{s})} \longrightarrow \text{NH}_{3(\text{g})} + \text{HCl}_{(\text{g})}$

الجواب : لأن تحول مول واحد من المادة الصلبة إلى مولين من الغاز

للم - متى يعطي دائماً ناتج قيمتي ΔH ، ΔS تغيراً سالباً في الطاقة الحرة ؟

الجواب : ΔH سالبة ، ΔS موجبة

للم - وضح العلاقة بين درجة الحرارة وإمكانية حدوث تفاعل تلقائي ؟

الجواب : يكون $T\Delta S$ عند درجات الحرارة المنخفضة صغيراً بشكل عام بالمقارنة مع ΔH لذلك إشارة ΔG عند درجات الحرارة المرتفعة

قد يكون العامل كبيراً إلى درجة يزيد فيها عن قيمة ΔH وبذلك يسمح لإشارة ΔS وقيمتها أن تقرر تلقائية التفاعل .

للم - هل تزيد أم تقل إنتروبي نظام ما عند ذوبان مكعب من السكر في كوب من الشاي ؟ عرف النظام وفسر إجابتك ؟

الجواب : يزداد إنتروبي النظام، والنظام هو نظام السكر- الماء (الصلب- سائل) حيث يزداد إنتروبي النظام بذوبان السكر في

الماء بزيادة عشوائية النظام

- كل التغيرات الكيميائية في النظم الحية وغير الحية تخضع لقوانين الديناميكا الحرارية ويتم تقديرها بواسطة التغير في طاقة جيبس الحرة والتي بدورها يتم تقديرها بواسطة التغير في المحتوى الحراري والتغير في الإنتروبي والتغير في درجة الحرارة . املأ الفراغات في الجدول أدناه بما يناسبه من $[\Delta G , \Delta H , \Delta S]$

ΔS	قياس التغير في العشوائية
ΔG	قياس تلقائية التفاعل
ΔH	قياس الحرارة الممتصة والمنبعثة
ΔH	العلاقة الوطيدة بقوة الرابطة

ملاحظة على تلقائية التفاعل :

الظروف القياسية (1atm, 298 k)	حين يحدث تفاعل او عمليه ما في الظروف القياسية يمكننا التعبير عن (التغير القياسي في الطاقة الحرة) كما يلي: $\Delta G^\circ_{\text{النظام}} = \Delta H^\circ_{\text{النظام}} - T\Delta S^\circ_{\text{النظام}}$																				
إشارة الطاقة الحرة وتلقائية التفاعل	إذا كانت إشارة التغير في الطاقة الحرة النظام ΔG° : • سالبة يكون التفاعل (تلقائياً) • موجبة يكون التفاعل (غير تلقائي)																				
احتمالات تلقائية التفاعل	يمكن لكل من النظام ΔS° و النظام ΔH° في معادلة الطاقة الحرة ان يأخذ قيما سالبة او موجبة مما يؤدي الى وجود أربعة احتمالات لتلقائية التفاعل. <table><tr><th>طبيعة التفاعل</th><th>ΔG</th><th>ΔS</th><th>ΔH</th></tr><tr><td>تلقائي دائما</td><td>سالبة دائما</td><td>قيمة موجبة (أكثر عشوائية)</td><td>قيمة سالبة (تفاعل طارد للحرارة)</td></tr><tr><td>تلقائي عند درجات الحرارة المنخفضة</td><td>سالبة او موجبة</td><td>قيمة سالبة (اقل عشوائية)</td><td>قيمة سالبة (تفاعل طارد للحرارة)</td></tr><tr><td>تلقائي عند درجات الحرارة المرتفعة</td><td>سالبة او موجبة</td><td>قيمة موجبة (أكثر عشوائية)</td><td>قيمة موجبة (تفاعل ماص للحرارة)</td></tr><tr><td>غير تلقائي دائما</td><td>موجبة دائما</td><td>قيمة سالبة (اقل عشوائية)</td><td>قيمة موجبة (تفاعل ماص للحرارة)</td></tr></table>	طبيعة التفاعل	ΔG	ΔS	ΔH	تلقائي دائما	سالبة دائما	قيمة موجبة (أكثر عشوائية)	قيمة سالبة (تفاعل طارد للحرارة)	تلقائي عند درجات الحرارة المنخفضة	سالبة او موجبة	قيمة سالبة (اقل عشوائية)	قيمة سالبة (تفاعل طارد للحرارة)	تلقائي عند درجات الحرارة المرتفعة	سالبة او موجبة	قيمة موجبة (أكثر عشوائية)	قيمة موجبة (تفاعل ماص للحرارة)	غير تلقائي دائما	موجبة دائما	قيمة سالبة (اقل عشوائية)	قيمة موجبة (تفاعل ماص للحرارة)
طبيعة التفاعل	ΔG	ΔS	ΔH																		
تلقائي دائما	سالبة دائما	قيمة موجبة (أكثر عشوائية)	قيمة سالبة (تفاعل طارد للحرارة)																		
تلقائي عند درجات الحرارة المنخفضة	سالبة او موجبة	قيمة سالبة (اقل عشوائية)	قيمة سالبة (تفاعل طارد للحرارة)																		
تلقائي عند درجات الحرارة المرتفعة	سالبة او موجبة	قيمة موجبة (أكثر عشوائية)	قيمة موجبة (تفاعل ماص للحرارة)																		
غير تلقائي دائما	موجبة دائما	قيمة سالبة (اقل عشوائية)	قيمة موجبة (تفاعل ماص للحرارة)																		

لا تنسونا بالدعاء : مدرس الكيمياء بمدرسة بيت المقدس الدولية الخاصة

بعض حلول المسائل

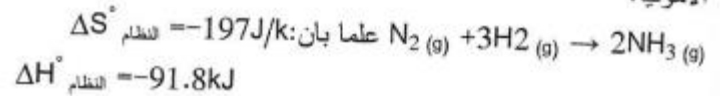
عملية معينة $\Delta S^\circ_{\text{النظام}} = 322 \text{ J/K}$ $\Delta H^\circ_{\text{النظام}} = 145 \text{ KJ}$ هل العملية تلقائية عند 382 K

الحل

$\Delta S^\circ_{\text{النظام}} = 322 \text{ J/K} \cdot \frac{1 \text{ KJ}}{1000 \text{ J}} = 0.322 \text{ KJ/K}$	تحويل النظام ΔS° من [J/K] الى [KJ/K]
$\Delta G^\circ_{\text{النظام}} = \Delta H^\circ_{\text{النظام}} - T \Delta S^\circ_{\text{النظام}}$ $\Delta G^\circ_{\text{النظام}} = 145 \text{ KJ} - (382 \text{ K})(0.322 \text{ KJ/K})$ $\Delta G^\circ_{\text{النظام}} = 145 \text{ KJ} - 123 \text{ KJ} = 22 \text{ KJ}$	حساب قيمة النظام ΔG°
قيمة النظام ΔG° موجبة لذا فان هذا التفاعل (غير تلقائي)	الاستنتاج
لاحظ ان قيمة النظام ΔH° وقيمة النظام ΔS° موجبتان، لذلك النظام ΔG° قد تكون موجبة او سالبة اعتمادا على درجة الحرارة T وحيث ان درجة الحرارة هنا ليست مرتفعة بما يكفي لجعل النصف الثاني من المعادلة اكبر من النصف الأول لذا النظام ΔG° تكون موجبة	لاحظ

مسألة أخرى

كيف تؤثر التغيرات في المحتوى الحراري والانتروبي على تغير الطاقة الحرة وعلى تلقائية لتفاعل بين الهيدروجين والنيتروجين لتكوين الامونيا:



$$\Delta S^\circ_{\text{النظام}} = -197 \text{ J/K} \cdot \frac{1 \text{ KJ}}{1000 \text{ J}} = -0.197 \text{ KJ/K}$$

تحويل النظام ΔS° من

[J/K] الى [KJ/K]

حساب قيمة النظام ΔG°

$$\Delta G^\circ_{\text{النظام}} = \Delta H^\circ_{\text{النظام}} - T \Delta S^\circ_{\text{النظام}}$$

$$\Delta G^\circ_{\text{النظام}} = -91.8 \text{ KJ} - (298 \text{ K})(-0.197 \text{ KJ/K})$$

$$\Delta G^\circ_{\text{النظام}} = -91.8 \text{ KJ} + 58.7 \text{ KJ} = -33.1 \text{ KJ}$$

قيمة النظام ΔG° سالبة لذا فان هذا التفاعل (تلقائي)

الاستنتاج

يوضح هذا التفاعل ان انتروبي النظام يمكن ان تقل اثناء العملية التلقائية

ومع ذلك لن يحدث هذا الا اذا زادت انتروبي البيئة المحيطة بأكثر من

المقدار الذي انخفضت به انتروبي النظام

من ثم فان انتروبي الكون (النظام + البيئة المحيطة) دائما يزيد في أي

لاحظ

عملية تلقائية

حدد قيمة ΔS للتفاعل $\text{SO}_3 (\text{g}) + \text{H}_2\text{O} (\text{l}) \rightarrow \text{H}_2\text{SO}_4 (\text{l})$ مستخدماً البيانات التالية

المركب	الانتروبي (J / mol . K)
$\text{SO}_3 (\text{g})$	256.8
$\text{H}_2\text{O} (\text{l})$	70.0
$\text{H}_2\text{SO}_4 (\text{l})$	156.9

انتروبية التفاعل = انتروبية النواتج - انتروبية المتفاعلات

$$\Delta S = [1 \text{ mol H}_2\text{SO}_4 \times 156.9] - [(1 \text{ mol SO}_3 \times 256.8) + (1 \text{ mol H}_2\text{O} \times 70)]$$
$$= -169.3 \text{ J / mol . K}$$

احسب الانتروبية المولارية لتبخير يوديد الهيدروجين السائل عند درجة غليانه (-34.55°C)



عند درجة الغليان يتواجد الطور السائل والغازي في اتزان ومنها $\Delta G = 0$

$$T = 273 \text{ K} + T_p = 273 \text{ K} + (-34.55^\circ\text{C}) = 238 \text{ K}$$

$$\Delta H = T\Delta S \text{ أي } \Delta G = \Delta H - T\Delta S$$

$$\Delta S = \frac{\Delta H}{T} = \frac{19.76 \text{ kJ/mol}}{238 \text{ K}} \times \frac{1000 \text{ J}}{1 \text{ kJ}} = 83.0 \text{ J/mol . K}$$

مع أطيب تمنياتي بالتوفيق والنجاح

ودنتحاء الوحدة الأولى