■ **الشكل 17** هذا الحديد الذي ترك في هذا القارب دون عناية مع وجود الكثير من الماء والأكسجين في الهواء، يتحول تلقائيًا إلى صدأ (Fe_2O_3).

القسم 5 – 2
تلقائية حدوث التفاعلات

مثال : لفهم العملية التلقائية أو غير التلقائية

العملية التلقائية	العملية غير التلقائية
☜ أي تغير كيميائي أو فيزيائي يبدأ في أي لحظة ما ، وبدون أي تدخل خارجي **مثال** : في الكمادات الساخنة : تفاعل طارد للحرارة $4Fe_{(s)} + 3O_{2(g)} \rightarrow 2Fe_2O_{3(s)} + 1625\ KJ$ **ملاحظة** : ينبغي توفير بعض الطاقة (مجرد طاقة تنشيط) من البيئات المحيطة من أجل بدء العملية .	☜ أي تغير كيميائي أو فيزيائي يبدأ في لحظة ما ، بواسطة تدخل خارجي . **مثال** : في التفاعل الإنعكاسي للكمادات الساخنة : تفاعل ماص للحرارة $2Fe_2O_{3(s)} + 1625\ KJ \rightarrow 4Fe_{(s)} + 3O_{2(g)}$ **ملاحظة** : يلزم طاقة هائلة من أجل بدء العملية ، وبدون هذه الطاقة فلن يحدث التفاعل . إذن التفاعل غير تلقائي .

يعتمد الكيميائيون على عاملين أساسيين لتوقع ما إذا كانت العملية (الكيميائية أو الفيزيائية) تحدث بطريقة تلقائية أو غير تلقائية

1 - التغير في طاقة التفاعل ΔH	2 – عشوائية (أنتروبي) الجسيمات في نظام التفاعل ΔS

قديماً صنّف العلماء التفاعل التقائي بأنه : أ – طارد للحرارة ب – انتروبي عالية

التفاعل الغير تلقائي بأنه : أ – الماص للحرارة ب – انتروبي منخفضة

غالباً :

في التفاعل الطارد للحرارة : التغير تلقائي

وفيه تسعى المواد أو الأجسام إلى طاقة وضع أقل (أكثر استقرار)

$$4Fe_{(s)} + 3O_{2(g)} \rightarrow 2Fe_2O_{3(s)} + 1625\ KJ$$

متفاعلات أعلى طاقة (أقل استقرار)

$4Fe_{(s)} + 3O_{2(g)}$

$\triangle H = -1625\ Kj$

$2Fe_2O_{3(s)}$

نواتج أقل طاقة (أكثر استقرار)

في التفاعل الماص للحرارة : التغير غير تلقائي

$$2Fe_2O_{3(s)} + 1625\ KJ \rightarrow 4Fe_{(s)} + 3O_{2(g)}$$

نواتج أعلى طاقة (أقل استقرار)

$4Fe_{(s)} + 3O_{2(g)}$

$\triangle H = +1625\ Kj$

متفاعلات أقل طاقة (أكثر استقرار)

$2Fe_2O_{3(s)}$

ملاحظة هامة : هناك بعض التغيرات الفيزيائية أو الكيميائية ماصة للحرارة ، ومع ذلك تحدث تلقائياً :

$H_2O_{(l)} \rightarrow H_2O_{(g)}$, $\Delta H = +40.7\ KJ$

وبالتالي *التغير في المحتوى الحراري ليس مقياساً أكيداً للتنبؤ بتلقائية التفاعل.*

الانتروبي S: هو قياس عدد الطرق التي يمكن أن يتم بها توزيع الطاقة عبر نظام ما ، ويرتبط ذلك بحرية جسيمات النظام في الحركة ، وعدد الطرق التي يتم تنظيمها به .
أو هو قياس عشوائية أو إضطراب أو عدم انتظام الجسيمات التي يتكون منها نظام معين

النظام العشوائي : هو النظام الذي ليس له ترتيب منتظم

مثال : جسيمات أكثر انتشاراً = ↑ زيادة الانتروبي

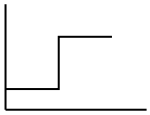
جسيمات أقل انتشاراً = ↓ نقصان الانتروبي

العوامل التي تتنبأ بالتغيرات في الإنتروبي :

1 – بواسطة التغير في المحتوى الحراري للمتفاعلات والنواتج :

$$\Delta H = H_{(P)\text{نواتج}} - H_{(r)\text{متفاعلات}}$$

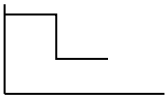
في التفاعل الماص للحرارة



$H_{p\ \text{نواتج}} > H_{r\ \text{متفاعلات}}$

$S_{p\ \text{نواتج}} > S_{r\ \text{متفاعلات}}$

في التفاعل الطارد للحرارة



$H_{r\ \text{متفاعلات}} > H_{p\ \text{نواتج}}$

$S_{r\ \text{متفاعلات}} > S_{p\ \text{نواتج}}$

$$\Delta S = S_{(P)\text{نواتج}} - S_{(r)\text{متفاعلات}}$$

∴ $\Delta S = +$ زيادة في الأنتروبي

$\Delta S = -$ نقصان في الأنتروبي

2 – بواسطة التغير في الحالة الفيزيائية : يزيد الإنتروبي من (S) ← (l) ← (g)

كلما **زادت** حرية حركة الجسيمات **زادت** الأنتروبي S

$H_2O_{(l)} \rightarrow H_2O_{(g)}$ $\Delta S > 0$

$CH_3OH_{(s)} \rightarrow CH_3OH_{(l)}$ $\Delta S > 0$

كلما **قلت** حرية حركة الجسيمات **قلت** الأنتروبي S

$H_2O_{(g)} \rightarrow H_2O_{(l)}$ $\Delta S < 0$

$Br_{2\ (g)} \rightarrow Br_{2\ (l)}$ $\Delta S < 0$

3 – بواسطة عملية الذوبان :

أ - **ذوبان الصلب أو السائل** ينتج عنه زيادة في الإنتروبي **علل** لأنه عند ذوبان جسيمات الصلب المذاب تصبح(مشتتة) أكثر حرية (عشوائية) (عدم انتظامية) من حالة جسيماتها الصلبة مثل: $NaCl_{(s)} \rightarrow Na^{+}_{(aq)} + Cl^{-}_{(aq)}$, $\Delta S > 0$

ب- ***ذوبان الغاز في سائل*** ينتج عنها انخفاض في الإنتروبي **علل** لأن جسيمات الغاز كان لها حرية حركة (عشوائية) (أنتروبي) أكبر (S↑) ، وعند إذابتها تقل طاقة حركة الجسيمات فتقل حرية حركة (عشوائية) (أنتروبي) أقل (S↓)

$$O_{2\,(g)} \rightarrow O_{2\,(aq)} \quad , \quad \Delta S < 0$$

4 – مقارنة عدد مولات (المتفاعلات والنواتج):

أ - **في التفاعلات المتجانسة** : (التي يُفترض فيها ***عدم تغير الحالة الفيزيائية***) :

" يعتمد أنتروبي النظام على مقارنة عدد **مولات (المتفاعلات والنواتج)**"

$$2SO_{3(g)} \rightarrow 2SO_{2(g)} + O_{2(g)} \qquad \Delta S > 0$$

ب - **في التفاعلات المتجانسة** : (التي يُفترض فيها ***تغير الحالة الفيزيائية***) :

" يعتمد أنتروبي النظام على مقارنة انتروبي الجانبين (متفاعلات ونواتج)"

$$H_2O_{(s)} \rightarrow H_2O_{(l)} \qquad \Delta S > 0$$

$$2Mg_{(s)} + O_{2(g)} \rightarrow 2MgO_{(s)} \qquad \Delta S < 0$$

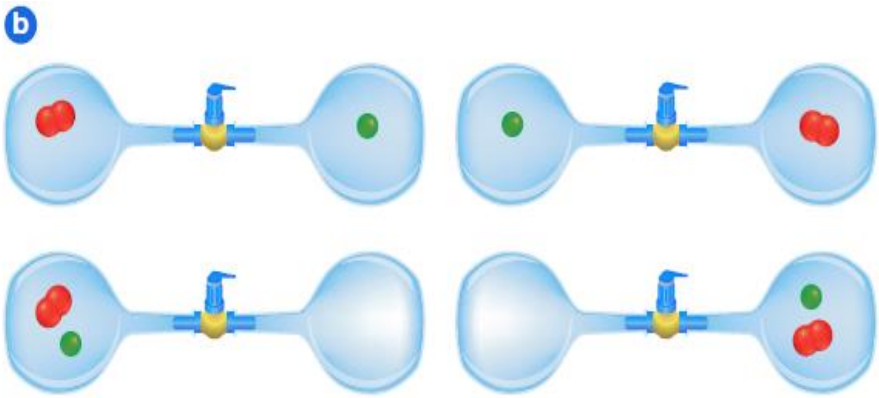
5 – درجة الحرارة : تزداد الإنتروبي برفع درجة الحرارة **علل** لأن زيادة الطاقة يعطي للجسيمات طاقة حركية أعلى ومن ثم انتشار وعشوائية وعدم انتظامية أكثر أي $\Delta S > 0$

6 – الضغط "للغازات" : تزداد الإنتروبي بخفض الضغط **علل** لأن خفض الضغط يؤدي لتباعد الجسيمات عن بعضها أكثر فتزداد طاقة حركتها ومن ثم انتشار وعشوائية وعدم انتظامية أكثر أي $\Delta S > 0$

مثال على زيادة الانتروبي :

دورق يحتوي على جزيء أكسجين والأخر يحتوي على ذرة هيليوم و عند فتح المحبس

هناك 4 احتمالات لتوزيع الجسيمات ، و يزداد عدد الترتيبات الممكنة بزيادة الحجم أو الطاقة أو عدد الجسيمات أو حرية الحركة .



تعليق ومناقشة :

1 – يمكن أن ينتشر جسيم الغاز في ضعف الحجم الأصلي
2 – يمكن العثور على الجسيمين في أي من الترتيبات الأربعة الموضحة
3 – **إنتروبي النظام يكون أكبر حين يكون المحبس مفتوحاً علل** لأن عدد الترتيبات الممكنة للجسيمات وتوزيع طاقتها يزيد
4 – ومع زيادة عدد الجسيمات : يزيد عدد الترتيبات الممكنة لمجموعة من الجسيمات بشكل أكبر
فمثلاً : إذا كان عدد الجسيمات في الدورقين = 10 ، فسيكون عدد الترتيبات الممكنة أكثر بـ 1024 مرة

بوجه عام : تزداد الإنتروبي بزيادة عدد الترتيبات الممكنة لنظامٍ ما في ظل الظروف التالية :

أ – عند زيادة الحجم　　ب – عند زيادة الطاقة
ج – عند زيادة عدد الجسيمات　　د – عند زيادة حرية حركة الجسيمات

س 44 : تنبأ بإشارة ΔS لكل من التغيرات التالية :

أ – $ClF_{(g)} + F_{2(g)} \rightarrow ClF_{3(g)}$　　ب – $NH_{3(g)} \rightarrow NH_{3(aq)}$

ج - $CH_3OH_{(l)} \rightarrow CH_3OH_{(aq)}$　　د – $C_{10}H_{8(l)} \rightarrow C_{10}H_{8(s)}$

(أ – (-) ، ب - (-) ، ج - (-) ، د - (-))

س 45 : ما تنبؤك بشأن إشارة ΔS للتفاعل :

$$Fe_{(s)} + Zn^{2+}_{(aq)} \rightarrow Fe^{2+}_{(aq)} + Zn_{(s)}$$

(ΔS_{system} حالات مادتي التفاعل متطابقة في كلا طرفي المعادلة ، وبالتالي من المستحيل بالنسبة للمعادلة بمفردها التنبؤ بإشارة)

أسئلة خارجية :

س : توقع أنتروبية التغيرات التالية ، مع كتابة ما إذا كانت ΔS أكبر من أو أقل من الصفر

1 – تجمد الماء السائل　　2 – تبخر الإيثانول　　3 – ذوبان نيترات الصوديوم في الماء

4 – تبريد غاز الأكسجين　　5 – $2H_{2(g)} + O_{2(g)} \rightarrow 2H_2O_{(g)}$　　6 - $I_{2(s)} \rightarrow I_{2(g)}$

7 – $2Mg_{(s)} + O_{2(g)} \rightarrow 2MgO_{(s)}$

(1 - $\Delta S < 0$　2 - $\Delta S > 0$　3 - $\Delta S > 0$　4 - $\Delta S < 0$　5 - $\Delta S < 0$　6 - $\Delta S > 0$　7 - $\Delta S < 0$)

س : رتب الأنظمة التالية حسب الزيادة في الأنتروبي (العشوائية) :

أ – مول من بخار الماء　　ب – مول من الماء السائل　　ج – مول من الثلج

الترتيب : الأقل أنتروبية : ..... ← ..... ← ..... الأقل أنتروبية

(ثلج ← سائل ← بخار)

س : ما إشارة الإنتروبي في العمليات التالية :

أ – تكون راسب من تفاعل محلولي NaCl مع $AgNO_3$

ب – خلط ورق اللعب

ج – بلْوَرة مذاب من محلول

(أ – (-)　ب - (+)　ج - (-))

س : أوجد التغير في الإنتروبي ΔS^o للتفاعلات التالية :

1 – ~~$C_{(graphite)} + O_{2(g)} \rightarrow CO_{2(g)}$~~ (**ملاحظة خارجية** : أنتروبي الجزيئات الكبيرة بصفة عامة أكبر من أنتروبي الجزيئات الصغيرة)

2 - $2NO_{(g)} + O_{2(g)} \rightarrow 2NO_{2(g)}$　　3 - $2NH_{3(g)} \rightarrow N_{2(g)} + 3H_{2(g)}$

4 – $H_2O_{(g)} \rightarrow H_2O_{(l)}$　　5 - $Br_{2(l)} \rightarrow Br_{2(g)}$

(أ – (+)　ب - (-)　ج - (+)　د - (-)　هـ - (+))

س : ماذا تتوقع بالنسبة لإشارة ΔS^o لكل من التفاعلات التالية :

أ – $Fe_{(s)} + 1/2\ O_{2(g)} \rightarrow FeO_{(s)}$　　ب - $O_{2(g)} \rightarrow 2O_{(g)}$

ج – $O_{2(g)}$ 20 atm $\rightarrow$ $O_{2(g)}$ 10 atm　　د – $NaBr_{(s)} \rightarrow NaBr_{(aq)}$

هـ - تبخر الماء السائل　　و – انصهار الجليد

ل – تكثف بخار الماء　　م – تمدد غاز مثالي في الهواء　　ن – بلْوَرة سكر

(أ – (-)　ب - (+)　ج - (+)　د - (+)　هـ - (+)　و - (+)　ل – (-)　م – (+)　ن - (-))

س : تخير الإجابة الصحيحة مما يلي :

1 – جميع التغيرات التالية تلقائية عدا : (ج)

أ – تفاعل الصوديوم مع الماء　　ب – ذوبان السكر في الماء

ج – انتقال الحرارة من جسم بارد إلى جسم ساخن　　د – تدحرج الكرة من قمة جبل إلى قاع الوادي

2 – تُرتب الحالات التالية حسب الانتروبي كما يلي : (ج)

أ – صلب > سائل > غاز　　ج – غاز > سائل > صلب

ب – سائل > غاز > صلب　　د – صلب > غاز > سائل

3 – تكون العملية تلقائية إذا كانت قيمة ΔS^o الكلية : (أ)

أ – موجبة　　ب – سالبة　　ج – تساوي صفر

4 – الاتجاه المفضل للتغيرات الفيزيائية هو : (أ)

أ – الذي يزداد فيه الانتروبي　　ب – يقل فيه الانتروبي

ج – يثبت فيه الانتروبي　　د – لا توجد إجابة صحيحة

5 – يكون الانتروبي : (ب)

أ – للجوامد أكبر من السوائل　　ب – للسوائل أكبر من الجوامد

ج – للجزيئات الصغيرة أكبر من الجزيئات الكبيرة　　د – للسوائل أكبر من الغازات

6 – أحد العمليات التالية يصاحبها زيادة في الانتروبي : (ب)

أ – تجمد الماء　　ب – تبخر الايثانول　　ج – ترسب كلوريد الفضة في الماء　　د – تبريد غاز الأكسجين

7 – ترتب الأنظمة العشوائية حسب الزيادة في العشوائية كما يلي : (ب)

أ – بخار الماء ← ماء سائل ← ثلج　　ب – ثلج ← ماء سائل ← بخار الماء

ج – ماء سائل ← ثلج ← بخار الماء　　د - ماء سائل ← بخار الماء ← ثلج

(الإنتروبي والكون) و (الطاقة الحرة)

☺(الإنتروبي والكون)☺

كان المبدأ الأساسي الذي اعتمده الكيميائيون بخصوص تلقائية التفاعل ، معتمداً على عاملين أساسيين :

1 – التفاعل الطارد للحرارة

اعتماداً على أن غالبية التفاعلات الحادثة في الكون طاردة للحرارة .

2 – التغير المصاحب لزيادة في الأنتروبي

اعتماداً على أن غالبية التغيرات الحادثة في الكون يصاحبها زيادة في الإنتروبي .

تلقائي

لكن

تم اكتشاف تغيرات تلقائية ماصة للحرارة مثل :

$H_2O_{(l)} + 40.7kj \rightarrow H_2O_{(g)}$

هناك **عمليات حيوية** تتصف بالتلقائية ، ويصاحبها نقص في الإنتروبي مثل **نمو الخلايا والأعضاء**

وبمقارنة الظواهر الكونية التي تخضع لمعلية الانتروبي أو الانتظام :

نجد أن معظم ظواهر الكون المؤثرة ، مثل التفاعلات الحادثة داخل الشمس والنجوم .... عالية الانتروبية .

إذن : النتيجة النهائية هي أنه يوجد زيادة في الانتروبي " عدم الانتظام " .

وكتعليق عام على مناقشة الفقرة السابقة ، تم صياغة **"القانون الثاني للديناميكا الحرارية" :والذي نصُّه :**

" تزيد إنتروبي الكون نتيجة للعمليات والتفاعلات التلقائية ($\Delta S_{الكون} > 0$) "

هام : النص الكامل للقانون :" في جميع الأنظمة المعزولة ، يوجد ميل للوصول إلى الحالة القصوى في عدم الانتظام "الانتروبية" وكل عملية تحدث في نظام معزول يصاحبها زيادة في الإنتروبي "

لا تنسى قديماً: المعيار العام لتلقائية التفاعلات بغض النظر عن درجة الحرارة هو :

1 – زيادة في الإنتروبي $\Delta S(+)$ 2 – التغيرات الطاردة للحرارة $\Delta H(-)$

ناقش المثال التالي : معتمداً على المعيار العام لتلقائية التفاعل ، وبرأيك هل المثال يوافق القانون الثاني للديناميكا الحرارية أو يحتاج إلى المزيد من المعلومات للإقرار التام بتلقائية التفاعلات من عدمها .

$$N_{2(g)} + 3H_{2(g)} \leftrightarrows 2NH_{3(g)} + \text{حرارة}$$

$\Delta H_{\text{نظام}} = -91.8$ KJ

∴ التفاعل تلقائي

←عدد المولات للنظام يقل

←الانتروبي تقل

←هناك ميل لأن يكون التفاعل غير تلقائي

∴ التفاعل غير تلقائي

♣أي الميلين سيطغى على الآخر ؟ ، وخاصةً أن☺ **درجة حرارة النظام لم تكن في الحسبان☺!!**

☺ **معادلة لطاقة الحرة لجيبس سوف تنهي هذا الخلاف .**

حديثاً : عاملي ΔS و ΔH ليسا كافيين لتحديد تلقائية العمليات

فما الحل ؟؟

☺ (الطاقة الحرة) (دالة الطاقة الحرة للعالم جيبس) ($\Delta G_{النظام}$) ☺

♣ هي دالة علاقة تربط بين التغير في المحتوى الحراري ΔH والأنتروبي ΔS عند درجة حرارة معينة (بالكلفن)

♣ هي الطاقة المتاحة (المتوفرة) للقيام بشغل (طاقة مفيدة)

ملاحظة : بعض الأنتروبي مرتبطة بطاقة تنتشر في البيئة المحيطة مثل الحركة العشوائية للجسيمات ، ولا يمكن استغلالها لعمل مفيد .

$$\Delta G^{o}_{النظام} = \Delta H^{o}_{النظام} - T\,\Delta S^{o}_{النظام}$$

- ΔG = التغيرفي طاقة جيبس الحرة (kJ / mol)
- ΔH = التغير في المحتوى الحراري (KJ/mol)
- ΔS = التغيرفي الانتروبي (J / K)
- T = درجة الحرارة المطلقة (K)

- ΔG = (0) حالة اتزان
- ΔG = إشارة (-) تفاعل تلقائي
- ΔG = إشارة (+) تفاعل غير تلقائي

التغير في الطاقة الحرة : هو الفرق بين (التغير في المحتوى الحراري للنظام ΔH) و (ناتج حاصل ضرب درجة الحرارة بالكلفن في التغير في الإنتروبي $T\,\Delta S$)

حل مشكلة : مثال يوضح أهمية طاقة جيبس الحرة لتحديد تلقائية تفاعل الأمونيا :

$$N_{2(g)} + 3H_{2(g)} \leftrightarrows 2NH_{3(g)} + \text{حرارة}$$

في المثال الحالي : هناك احتمالان للتلقائية : (1 – التفاعل طارد للحرارة = تلقائي) (2 - ΔS سالبة = غير تلقائي)

فأي الاحتمالين يطغى على الآخر ؟ يحل المشكلة قانون طاقة جيبس الحرة كما يلي :

$\Delta H = -91.8\ KJ$, $T = 298\ K$, $\Delta S = 197\ J/K$ (لابد من توحيد الوحدات أثناء الحل)

$$\Delta G^{o} = \Delta H^{o} - T\ \Delta S^{o}$$

$$= -91.8\ KJ - (298\ K \times -0.197\ KJ / K) = -33.1\ KJ$$

∴ التفاعل تلقائي

انتروبي الكون :

القانون الثاني للديناميكا الحرارية :" العمليات التلقائية دائماً ينتج عنها زيادة في إنتروبي الكون ($\Delta S_{الكون} > 0$)

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

لو: العملية تلقائية ⇦ ∴ إشارة ΔS (+)

مناقشة قيم ΔS للنظام والمحيط :

أ – النظام طارد للحرارة $\Delta S_{النظام} < 0$

- نظام طارد للحرارة (-) $\Delta S_{النظام} < 0$ ← ∴تزداد انتروبي المحيط $\Delta S_{المحيط} > 0$

تلقائي

ب - النظام ماص للحرارة $\Delta S_{النظام} > 0$

- نظام ماص للحرارة (+) $\Delta S_{النظام} > 0$ ← ∴تقل انتروبي المحيط $\Delta S_{المحيط} < 0$

غير تلقائي

مثال 7 : حدد تلقائية التفاعل لعملية معينة :$\Delta H_{\text{النظام}}$ = 145KJ و $\Delta S_{\text{النظام}}$ =322 J / K عند 382K

الحل : لابد من توحيد الوحدات

$$322J/K \times \frac{1\,KJ}{1000J} = 0.322\ KJ/K$$

$$\Delta G^{o}_{\text{النظام}} = \Delta H^{o}_{\text{النظام}} - T\,\Delta S^{o}_{\text{النظام}} = 145KJ - (382K \times 0.322\ KJ/K) = 145\ KJ - 123\ KJ = +22\ KJ$$

قيمة ΔG موجبة ⇦ ∴ العملية غير تلقائية

استنتاج تلقائية التفاعل من خلال معادلة جيبس للطاقة الحرة

الجدول 6 : تلقائية التفاعل : $\Delta G^{o}_{\text{النظام}} = \Delta H^{o}_{\text{النظام}} - T\,\Delta S^{o}_{\text{النظام}}$

$\Delta H^{o}_{\text{النظام}}$	$\Delta S^{o}_{\text{النظام}}$	$\Delta G^{o}_{\text{النظام}}$	تلقائية التفاعل
-	+	سالب دائماً	تلقائي دائماً
-	-	موجب أو سالب	تلقائي في درجات حرارة منخفضة
+	+	موجب أو سالب	تلقائي في درجات حرارة مرتفعة
+	-	موجب دائماً	غير تلقائي دائماً

س 46 : حدد ما إذا كان كل تفاعل من التفاعلات التالية التلقائياً :

a : $\Delta H^{o}_{\text{النظام}}$ = -75.9 KJ , T = 273K , $\Delta S^{o}_{\text{النظام}}$ = 138 J/K

b : $\Delta H^{o}_{\text{النظام}}$ = -27.6 KJ , T = 535K , $\Delta S^{o}_{\text{النظام}}$ = -55.2 J/K

c : $\Delta H^{o}_{\text{النظام}}$ = 365 KJ , T = 388K , $\Delta S^{o}_{\text{النظام}}$ = -55.2 J/K

d : $\Delta H^{o}_{\text{النظام}}$ = 452 KJ , T = 165K , $\Delta S^{o}_{\text{النظام}}$ = 55.7 J/K

(a . تفاعل تلقائي b . تفاعل غير تلقائي c . تفاعل غير تلقائي d . تفاعل غير تلقائي)

س 47 :إذا علمت أن $\Delta S^{o}_{\text{النظام}}$=-36.8 J/K و $\Delta H^{o}_{\text{النظام}}$= -144 KJ لتفاعل ما ، حدد أقل درجة حرارة بالكلفن يكون التفاعل عندها تلقائيا .
(في هذه الحالة ΔG^{o} = 0 ، تلقائي عند درجة حرارة أعلى من 3910K)

س 48 : قارن بين التفاعلات التلقائية والتفاعلات غير التلقائية . يحدث أي تفاعل بشكل تلقائي فقط في حالة تغير درجة الحرارة والانتروبي ضمن النظام **وحين يتسبب تبادل الطاقة بين النظام والبيئة المحيطة في زيادة انتروبي الكون .**

س 51 : حدد ما إذا كان النظام التالي تلقائي أو غير تلقائي : (التفاعل تلقائي)

$\Delta H^{o}_{\text{النظام}}$ = -20.5 KJ , T = 298 K , $\Delta S^{o}_{\text{النظام}}$ = -35.0 J/K

س 52 : لخص ما جاء في هذا القسم على صورة الأفكار والعناوين الرئيسية والفرعية .

س 49 : كيف تتغير انتروبي نظام ما إذا أصبح النظام أكثر اضطراباً خلال عملية ما ؟

يزداد انتروبي النظام

س 50 : قرر : هل تزيد أو تقل إنتروبي أي نظام ما عند ذوبان مكعب من السكر في كوب من الشاي ؟

عرف النظام وفسّر إجابتك يزداد انتروبي النظام ، يتكون النظام من السكر والشاي . تزداد العشوائية أو الاضطراب كلما تشتت جزيئات السكر ، التي كانت في الأصل محتفظة بموقعها في الهيئة الصلبة لمكعب السكر في الشاي .

3 التقويم

التحقق من الاستيعاب

أعط للطلاب هذه المعادلة الخاصة بتكون كربيد السيليكون من الرمل وفحم الكوك.
$624.7\ kJ + SiO_2(s) + 3C(s) \rightarrow SiC(s) + 2CO(g)$
اطلب إليهم كتابة التغير في المحتوى الحراري للنظام والتنبؤ بإشارة التغير في الإنتروبي
$\Delta H^{\circ}_{rxn} = 624.7\ kJ,\ \Delta S_{system}$
يكون موجبًا. **تعلم**

إعادة التدريس

قم بحرق قطعة خشبية واسأل الطلاب كيف يتغير إنتروبي النظام والبيئات المحيطة به؟ يزداد كل منهما. يكون التفاعل طاردًا للحرارة مما يزيد من الإنتروبي للبيئة المحيطة. إنتروبي الرماد أكبر من إنتروبي الخشب. **تعلم**

س 95 : في أي ظروف يُحتمل أن يكون التفاعل الكيميائي الماص للحرارة والذي تزداد فيه انتروبي النظام تلقائيا ؟
(عند درجات الحرارة المرتفعة)

مثال هام : صنف التفاعلات التالية حسب الإمكانية إلى تفاعلات تلقائية وغير تلقائية حسب قيمة ΔG المتوقعة عند درجات حرارة عالية أو منخفضة .

1) $C_6H_{6(l)} + 7.5\ O_{2(g)} \rightarrow 6CO_{2(g)} + 3H_2O_{(g)}$, $\Delta H < 0$

2) $N_{2\,(g)} + 2\ O_{2(g)} \rightarrow 2NO_{2(g)}$, $\Delta H > 0$

3) $3H_{2\,(g)} + N_{2(g)} \rightarrow 2NH_{3(g)}$, $\Delta H < 0$

4) $N_2\ O_{4\,(g)} \rightarrow 2NO_{2(g)}$, $\Delta H > 0$

(الحل : 1 – تلقائي عند أي درجة حرارة 2 – غير تلقائي عند أي درجة حرارة 3 - تلقائي عند درجة حرارة منخفضة ، غير تلقائي عند درجة حرارة عالية 4 - تلقائي عند درجة حرارة عالية ، غير تلقائي عند درجة حرارة منخفضة)

س : إذا كان لدينا تفاعل يمتاز بأن : $\Delta S < 0$, $\Delta H < 0$ ، فأي حالة يكون فيها التفاعل تلقائياً : (ج:2)

(1) $\Delta H > T\,\Delta S$ (2) $\Delta H < T\,\Delta S$

س : حدد إشارات ΔS , ΔG , ΔH للتفاعل التلقائي التالي: $AB_{(s)} + B_{2(g)} \rightarrow AB_{3(s)}$ عند 298K ، ثم بيّن هل تزداد أم تنخفض ΔG بارتفاع درجة الحرارة ؟ (ج : $\Delta H \leq 0$, $\Delta G \leq 0$, $\Delta S \leq 0$)

س : إذا كانت قيمة ΔH تساوي 92.5 KJ و ΔS تساوي 182 J/K للتفاعل التالي : $HCOOH_{(l)} \rightarrow CO_{(g)} + H_2O_{(l)}$

1 – احسب قيمة ΔG عند 298K (ج : 38.26 kj / mol)

2 – افترض أن قيمة ΔH و ΔS لا تتغير مع درجة الحرارة . احسب ΔG عند 500^oC (ج : -48.29 kj / mol)

3 – ماذا تستنتج من الحالتين (1) و (2)

- - - - -

96. تنبأ كيف يتغير إنتروبي النظام للتفاعل
$CaCO_3(s) \rightarrow CaO(s) + CO_2(g)$ فسر إجابتك.

97. أي من هذه التفاعلات تتوقع أن يكون تلقائيًا في درجات حرارة عالية نسبيًا؟ وأيهم تتوقع أن يكون تلقائيًا في درجات حرارة منخفضة نسبيًا؟ فسر إجابتك.

a. $2NH_3(g) \rightarrow N_2(g) + 3H_2(g)$ $\quad \Delta H_{النظام} = 92\ kJ$

b. $2NO_2(g) \rightarrow N_2O_4(g)$ $\quad \Delta H_{النظام} = -58\ kJ$

c. $CaCO_3(g) \rightarrow CaO(s) + CO_2(g)$ $\quad \Delta H_{النظام} = 178\ kJ$

98. وضح كيف يغير تفاعل طارد للحرارة إنتروبي البيئة المحيطة به؟ هل التغير في المحتوى الحراري لهذا التفاعل يزيد أم يقل $\Delta G_{النظام}$؟

إتقان المسائل

99. احسب $\Delta G_{النظام}$ لكل عملية، ووضح ما إذا كانت العملية تلقائية أم غير تلقائية.

a. $\Delta H_{النظام} = 145\ kJ,\ T = 293\ K,\ \Delta S_{النظام} = 195\ J/K$

b. $\Delta H_{النظام} = -232\ kJ,\ T = 273\ K,\ \Delta S_{النظام} = 138\ J/K$

c. $\Delta H_{النظام} = -15.9\ kJ,\ T = 373\ K,\ \Delta S_{النظام} = -268\ J/K$

100. احسب درجة الحرارة التي تكون عندها $\Delta G_{النظام} = 0$ إذا كان $\Delta S_{النظام} = 55.2\ J/K$ و $\Delta H_{النظام} = 4.88\ kJ$.

101. بالنسبة لتغير الحالة $H_2O(l) \rightarrow H_2O(g)$ تكون $\Delta G^\circ_{النظام} = 8.557\ kJ$ و $\Delta H^\circ_{النظام} = 44.01\ kJ$. ما قيمة $\Delta S^\circ_{النظام}$ لهذا التغير؟

102. هل تفاعل تحويل كبريتيد النحاس (II) إلى كبريتات النحاس(II) في ظل ظروف قياسية تلقائي؟

$CuS(s) + 2O_2(g) \rightarrow CuSO_4(s)$. $\Delta H^\circ_{rxn} = -718.3\ kJ,\ \Delta S^\circ_{rxn} = -368\ J/K$.
فسر إجابتك.

103. احسب درجة الحرارة التي تكون عندها $\Delta G^\circ_{النظام} = -34.7\ kJ$ إذا كان $\Delta H^\circ_{النظام} = 28.8\ kJ$ و $\Delta S^\circ_{النظام} = 22.2\ kJ$.

98. ترفع الحرارة الناتجة عن التفاعل الطارد للحرارة من إنتروبي الأوساط المحيطة. يقلل هذا التفاعل ΔG_{System} حيث أن ΔH_{System} سالب في المعادلة $\Delta G^\circ_{system} = \Delta H^\circ_{system} - T\Delta S^\circ_{system}$

إتقان حل المسائل

99.a 87.9 kJ غير تلقائي

b. 270 kJ− تلقائي

c. 84.1 kJ غير تلقائي

96. نظرًا لتكوّن مركب غازي، فمن المرجح أن يزداد إنتروبي النظام.

97. بالنسبة للتفاعل التلقائي، يجب أن يكون ΔG_{system} سالبًا كما تم حسابه في $\Delta G^\circ_{system} = \Delta H^\circ_{system} - T\Delta S^\circ_{System}$. التفاعلان **a** و **c** كلاهما له قيمة موجبة ΔH_{System}. بالرغم من هذا، فإن كلا التفاعلين لهما عدد مولات أكثر في النواتج الغازية عن المواد المتفاعلة الغازية، مما يُشير إلى زيادة الإنتروبي عند تكون النواتج. لذلك، فإن درجات الحرارة المرتفعة تميل إلى جعل هذه التفاعلات تفاعلات تلقائية (قيمة سالبة ΔG_{System}). ومن الناحية الأخرى، فإن التفاعل **b** له عدد مولات غازية أقل على طرف النواتج، مما يُشير إلى انخفاض الإنتروبي بينما تتكون النواتج. ولكن نظرًا لأن ΔH_{System} سالب في هذا التفاعل، فإنه سيميل لأن يكون تلقائيًا في درجات الحرارة المنخفضة.

100. 88.4 K

101. +0.119 kJ/K

102. نعم. التفاعل تلقائي في ظل ظروف قياسية.

103. 266 K

الكتابة في ◀ الكيمياء

117. وقود بديل استخدم عدة مصادر لتوضيح كيف يتم إنتاج الهيدروجين ونقله واستخدامه كوقود للسيارات. لخص مزايا وعيوب استخدام الهيدروجين كوقود بديل لمحركات الاحتراق الداخلي.

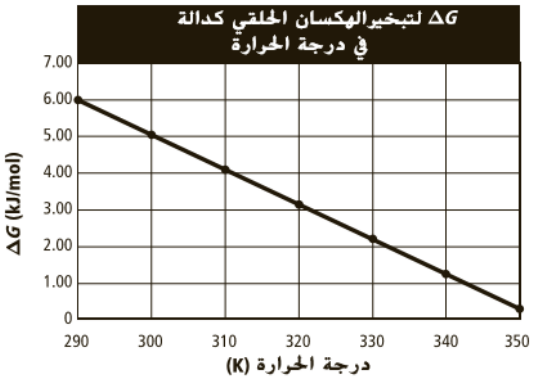
118. طاقة الرياح أجر بحثًا عن استخدام الرياح كمصدر للطاقة الكهربائية. اشرح مزايا وعيوب استخدامها.

117. قد يكتب الطلاب أن أفضل استخدام للهيدروجين هو استخدامه كوقود للسيارات في خلايا الوقود. يمكن تكييف العديد من التقنيات المستخدمة لمعالجة غازي الميثان والبروبان لاستخدامها مع الهيدروجين. معظم الهيدروجين المتاح حاليًا هو منتج ثانوي للصناعات البتروكيميائية. لاستخدام الهيدروجين على نطاق واسع كوقود للسيارات وغيرها من احتياجات الطاقة الأخرى، قد يتم إنتاج الهيدروجين عن طريق التحليل الكهربائي للماء باستخدام مصادر الطاقة المتجددة كقوة الرياح أو الطاقة الشمسية. المنتج الوحيد الناتج عن احتراق الهيدروجين هو الماء، لذا فإنه مصدر غير ملوث من مصادر الطاقة.

118. سوف يلاحظ الطلاب أن الرياح مصدر غير دائم للطاقة وسوف تكون حاجة دائمة إلى مصادر بديلة. طاقة الرياح مصدر غير ملوث. قد يعترض بعض الناس حيث تُعيق طواحين الهواء الجمال الطبيعي للمناظر الطبيعية. يمكن لطواحين الهواء أيضًا أن تقتل الطيور. عند وضع طواحين الهواء بعيدًا عن الشاطئ، فقد يتأثر السمك سلبًا بهذه الهياكل والتراكيب.

اختيار من متعدد

استخدم الرسم البياني أدناه للإجابة على الأسئلة من 1 إلى 3.



1. في نطاق درجات الحرارة الموضحة، فإن تبخر الهكسان الحلقي
- **A.** لا يحدث مطلقًا.
- **B.** سوف يحدث تلقائيًا.
- **C.** غير تلقائي.
- **D.** يحدث فقط في درجات الحرارة العالية .

2. ما الطاقة الحرة القياسية لتبخير الهكسان الحلقي ΔG°_{vap} عند 300 K؟
- **A.** 5.00 kJ/mol
- **B.** 4.00 kJ/mol
- **C.** 3.00 kJ/mol
- **D.** 2.00 kJ/mol

3. عندما يتم رسم ΔG°_{vap} مقابل درجة الحرارة فإن ميل الخط يساوي ΔS°_{vap} فما قيمة ΔS°_{vap}؟
- **A.** −50.0 J/mol·K
- **B.** −10.0 J/mol·K
- **C.** −5.0 J/mol·K
- **D.** −100 J/mol·K

(D - 3 A - 2 C - 1)

اختبار الكفاءة الدراسية (SAT) في مادة: الكيمياء

14. الحرارة النوعية للإيثانول هي 2.44 J/g•°C. فكم كيلو جول من الطاقة يلزم لتسخين 50.0 g من الإيثانول من −20.0°C إلى 68.0°C؟
- **A.** 10.7 kJ
- **B.** 8.30 kJ
- **C.** 2.44 kJ
- **D.** 1.22 kJ
- **E.** 5.86 kJ

15. إذا تم وضع 300 g من رقائق الألمنيوم في فرن وتم تسخينها من 20.0°C إلى 662.0°C وامتصت 1723 J من الحرارة، فما هي الحرارة النوعية للألمنيوم؟
- **A.** 0.131 J/g•°C
- **B.** 0.870 J/g•°C
- **C.** 0.897 J/g•°C
- **D.** 2.61 J/g•°C
- **E.** 0.261 J/g•°C

(C - 15 A - 14)