مدرسة البيان الشاملة – طمرة
تخصص- كيمياء
صف الثاني عشر

عارضة بموضوع

" الطاقة بوتيرة الكيمياء "

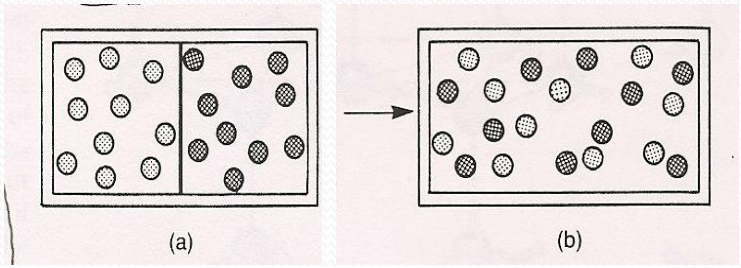
الانتروبيا وتلقائية التفاعل

اعداد :
الاستاذ محمد شحادة

تفاعل تلقائي: هو تفاعل لديه القدرة ان يحدث . باللحظة التي يبدأ بها التفاعل التلقائي بالحدوث فهو يستمر بالحدوث دون تدخل أي عامل خارجي.

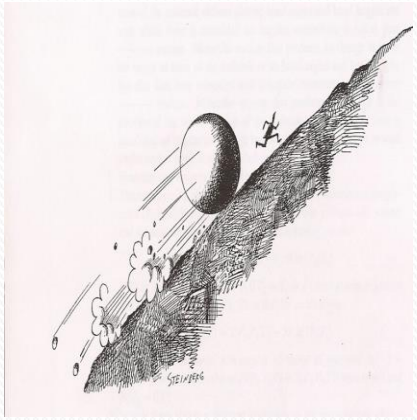
أمثلة : احتراق المغنيسيوم ، جفاف بقعة ماء، احتراق المفرقعات ، انصهار الجليد، ، احتراق شمعة.احتراق الغابات ، تفاعلات الترسيب .

مثال : اختلاط الغازات هو تفاعل تلقائي .
الغاز ينتشر ويأخذ حجم الوعاء الموجود فيه .

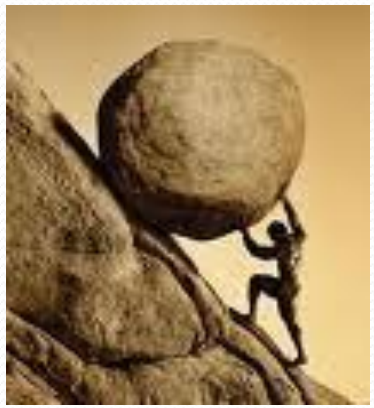


تفاعل غير تلقائي : لا يحدث الا اذا كان هناك تدخل مستمر لعامل خارجي معين .

امثلة : تبريد الهواء في غرفة بواسطة مكيف ، تجمد الماء داخل المجمد ، شد المطاط ، تسامي اليود .



صخرة تصعد للاعلى عملية غير طبيعية



يجب بذل طاقة بشكل مستمر لحدوث هذه العملية

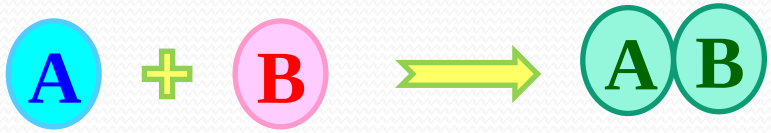
*** اذا كان التفاعل المباشر تلقائي فان التفاعل العكسي هو غير تلقائي . والعكس ايضا صحيح.

متى يكون التفاعل تلقائي

ومتى لا يكون تلقائي

?

كيف تشرح حدوث تفاعل ما تلقائياً ؟

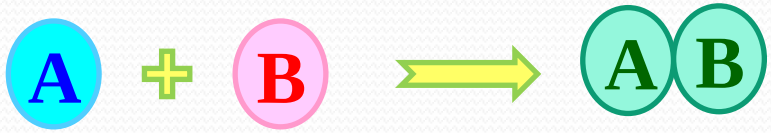


هذا التفاعل يحدث لان الذرات المنفصلة تفقد طاقة عند ارتباطها ببعض وهذا يؤدي الى انخفاض مستوى الطاقة في الجسيم الناتج لذا الجسيم الناتج يكون اكثر استقراراً من حيث الطاقة من الذرات المنفصلة.

لذا هذا التفاعل قد يحدث تلقائياً .

المواد مستقرة اكثر عندما تحتوي على اقل ما يمكن من الطاقة

نستنتج من الشريحة السابقة :



تفاعلات مشعة تحدث تلقائياً لان المواد الناتجة تحتوي على طاقة داخلية اقل من المواد المتفاعلة لذا المواد الناتجة تكون اكثر استقراراً من حيث الطاقة من المواد المتفاعلة.

لذا التفاعل المشع قد يحدث تلقائياً .

امثلة لتفاعلات مشعة وتلقائية :

تفاعل احتراق غاز البوتان (غاز الطبخ)

$$CH_{4(g)} + 2O_{2(g)} \rightarrow CO_{2(g)} + 2H_2O_{(g)} \qquad \Delta H < 0$$

تفاعل احتراق الماغنيسيوم

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

تفاعل اذابة كلوريد الكالسيوم $CaCl_{2(s)}$ في الماء

$$CaCl_{2\,(s)} \xrightarrow{H_2O\ (l)} Ca^{+2}_{(aq)} + 2Cl^{-1}_{(aq)} \qquad \Delta H < 0$$

تجربة اذابة ملح الطعام $NaCl_{(s)}$ في الماء:

عند تنفيذ التجربة نرى ان بلورات الملح اختفت اي ان الملح ذاب في الماء. كذلك ننتبه ان درجة حرارة الماء (المذيب - البيئة) انخفضت . اي ان تفاعل اذابة ملح الطعام هو تفاعل ماص للطاقة .

$$NaCl_{(s)} \xrightarrow{H_2O_{(l)}} Na^{+1}_{(aq)} + Cl^{-1}_{(aq)} \qquad \Delta H > 0$$

هذا التفاعل حدث تلقائيا. كيف يمكن شرح حدوثه

لشرح حدوث تفاعلات ماصة تلقائياً

سنتعامل مع مصطلحاً جديداً وهو :

الانتروبيا

الانتروبيا S^0 :

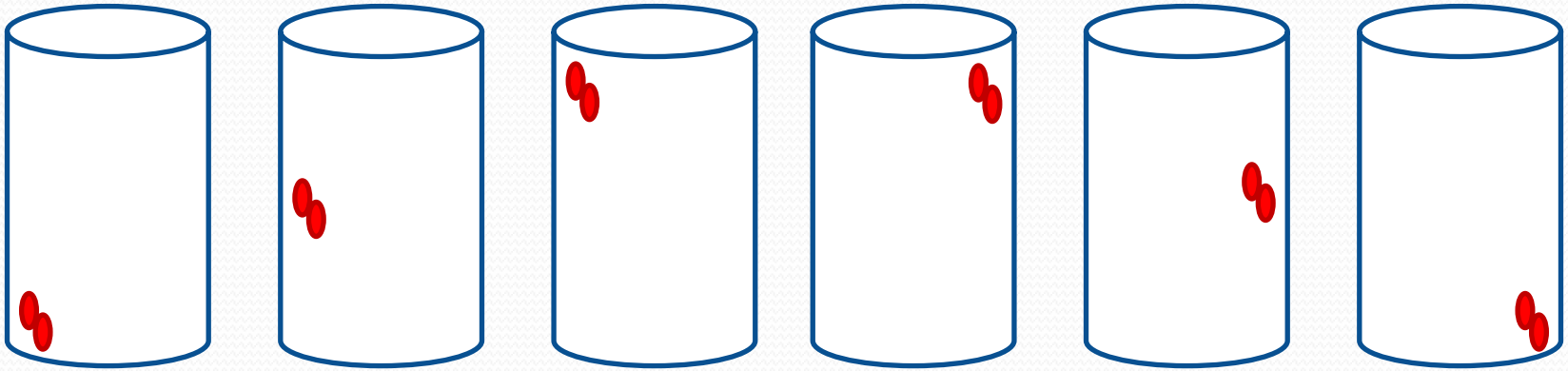
هي مقياس لتوزيع الطاقة في المادة ، كلما كان توزيع الطاقة في المادة اكبر كانت المادة اكثر استقراراً .

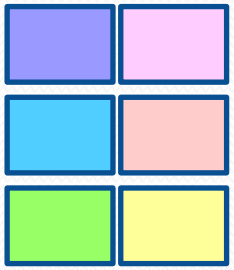
الانتروبيا تتناسب طرديا مع عدد امكانيات وصف الحالات الجسيمية الممكنة.

ما المقصود بامكانيات الوصف :

كل جسيم يستطيع ان يتواجد باكثر من وضعية واحدة بسبب حركته المستمرة وحركة الجسيمات التي تحيط به .

مثال : جزيء الاوكسجين في وعاء .

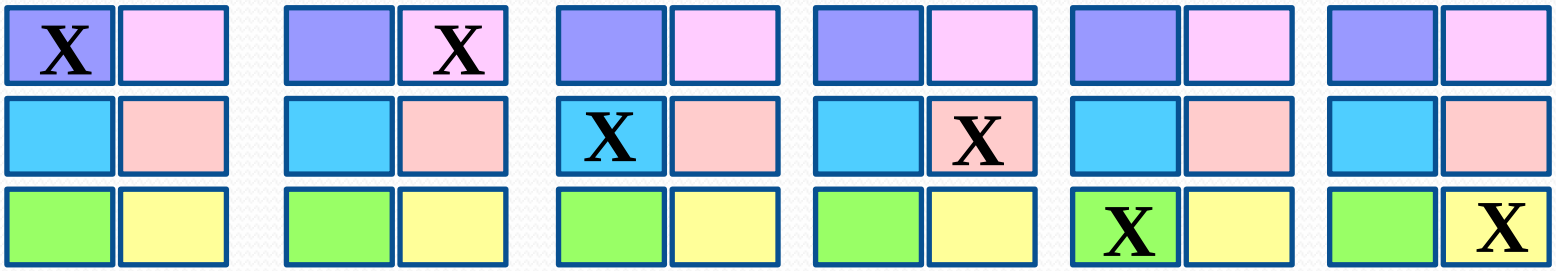




مثال 1 : (ليس من عالم الكيمياء)

صف موقع جلوس الطالب X في الصف التالي :

الحل :



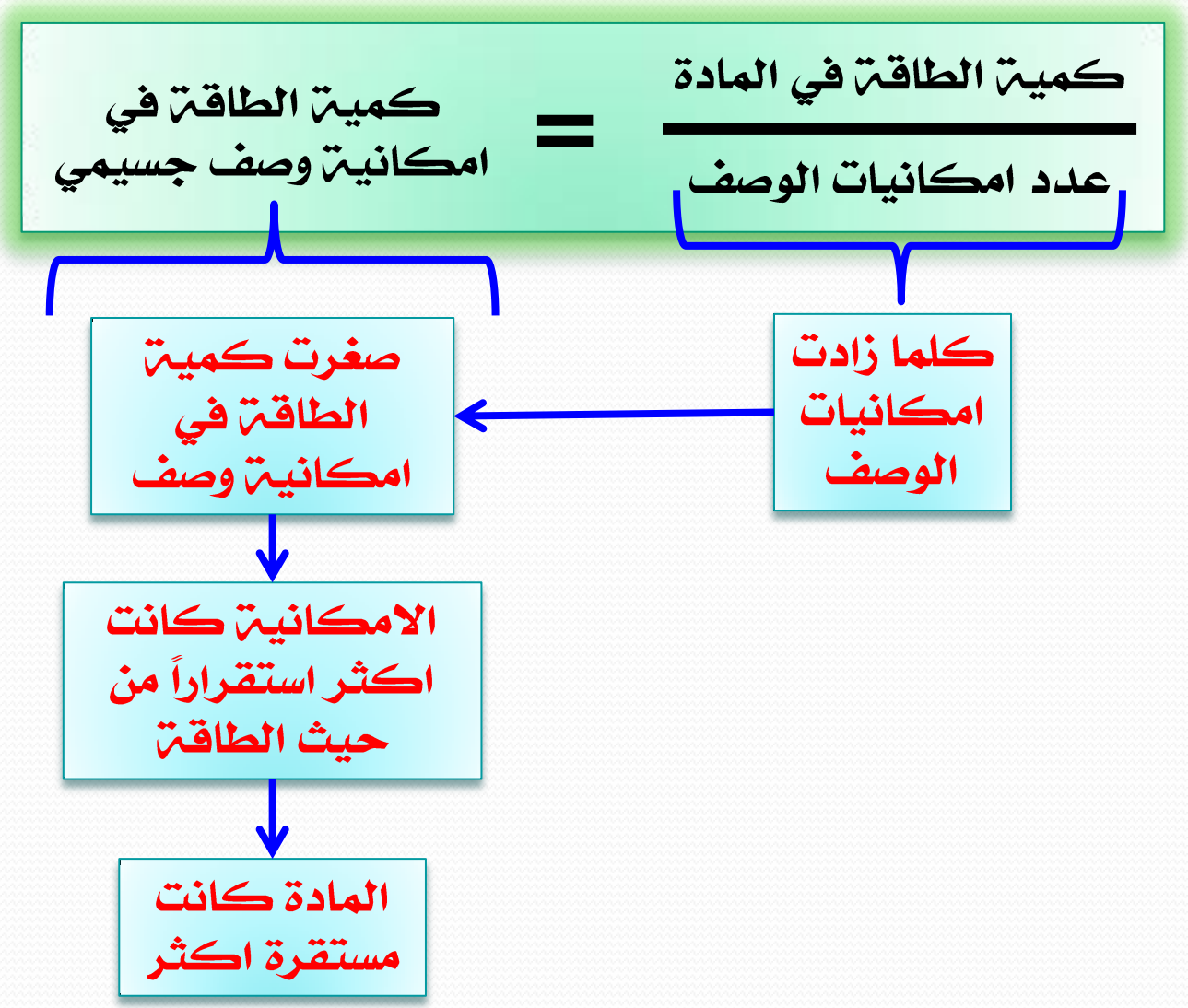
الاجابة : هنالك 6 امكانيات وصف لموقع جلوس الطالب في هذا الصف

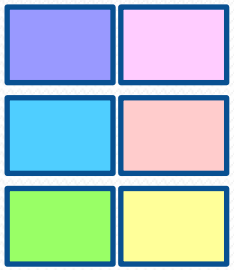
استنتاجات

زيادة في عدد امكانيات الوصف يؤدي الى زيادة في توزيع الطاقة .

كمية الطاقة في المادة تساوي لمجموع كميات الطاقة في جميع امكانيات الوصف الجسيمي لجسيمات المادة .

$$\text{كمية الطاقة في امكانية وصف جسيمي} = \frac{\text{كمية الطاقة في المادة}}{\text{عدد امكانيات الوصف}}$$

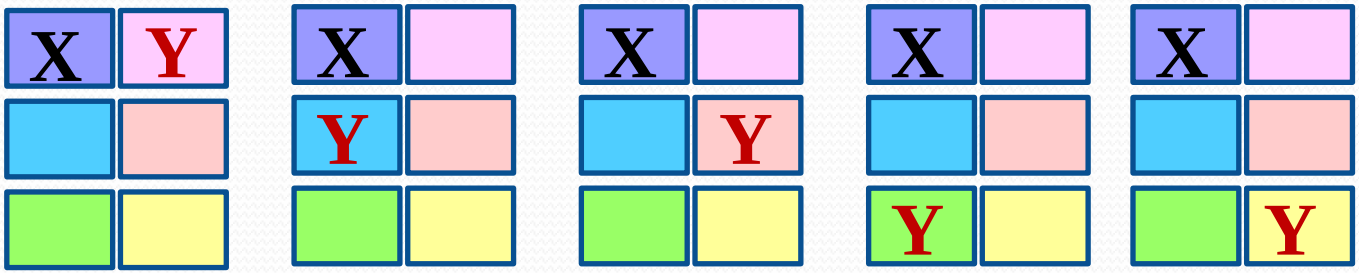

كمية الطاقة في امكانية وصف جسيمي
=
كمية الطاقة في المادة
عدد امكانيات الوصف
كلما زادت امكانيات الوصف
صغرت كمية الطاقة في امكانية وصف
الامكانية كانت اكثر استقراراً من حيث الطاقة
المادة كانت مستقرة اكثر



مثال 2 : (ليس من عالم الكيمياء)

صف موقع جلوس الطالب X والطالب Y في الصف التالي :

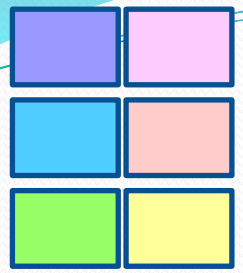
مثال 2 :



لكل امكانية لموقع X هنالك 5 امكانيات لموقع Y لذا عدد الامكانيات لوصف موقع X وY هو :

6 * 5 = 30

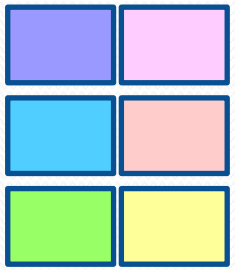
الاجابة : هنالك 30 امكانيات وصف لموقع جلوس الطالب X في هذا الصف .



مثال : (ليس من عالم الكيمياء)

صف موقع جلوس الطالب X في الصف التالي :

الاجابة : هنالك 6 امكانيات وصف لموقع جلوس الطالب X في هذا الصف



مثال : (ليس من عالم الكيمياء)

صف موقع جلوس الطالب X والطالب Y في الصف التالي :

الاجابة : هنالك 30 امكانيات وصف لموقع جلوس الطالب X في هذا الصف .

استنتاج:

زيادة في عدد الجسيمات يؤدي الى زيادة في امكانيات الوصف .

استنتاجات

كلما زاد عدد امكانيات الوصف قلت كمية الطاقة الداخلية لامكانية الوصف الجسيمي .

كلما كانت كمية الطاقة الداخلية لامكانية وصف جسيمي اصغر كانت هذه الامكانية اكثر استقراراً من حيث الطاقة .

زيادة بامكانيات الوصف تؤدي الى زيادة بتوزيع الطاقة اي الانتروبيا تكون اكبر

هكذا يمكن شرح سبب حدوث تفاعل ماص تلقائياً

تجربة اذابة ملح الطعام $NaCl_{(s)}$ في الماء:

$$NaCl_{(s)} \xrightarrow{H_2O_{(l)}} Na^{+1}_{(aq)} + Cl^{-1}_{(aq)} \qquad \Delta H > 0$$

في هذا التفاعل تتحول المادة الصلبة $NaCl_{(s)}$ الى ايونات مميئة. وامكانيات وصف الايونات المميئة اكبر من امكانيات وصف الايونات في النسيج الايوني الصلب. وذلك لان الايونات المميئة قادرة على التنقل من مكان لاخر وكذلك تستطيع الدوران والاهتزاز بينما الايونات في النسيج الايوني تستطيع فقط الاهتزاز .

لذا توزيع الطاقة للايونات المميئة اكبر من توزيع الطاقة في النسيج الايوني لذا التفاعل يحدث تلقائي .

هل قيمة الانتروبيا ثابتة ام تتغيّر من مادة الى اخرى

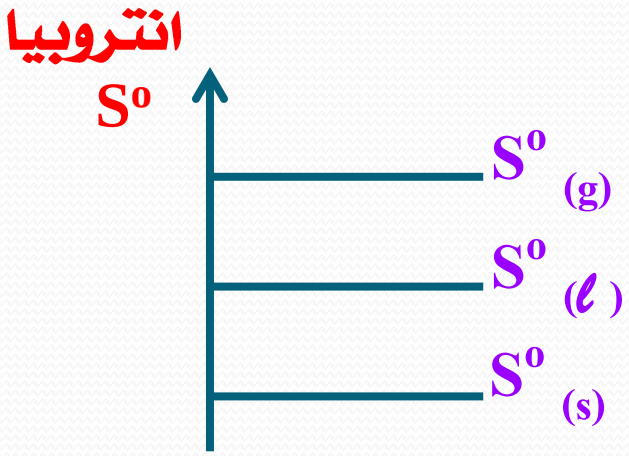
العوامل التي تؤثر على قيمة الانتروبيا :

- حالة المادة .
- الضباب الالكتروني .
- عدد الذرات في الجزيء الواحد .
- قوة الاربطة .

العوامل التي تؤثر على قيمة الانتروبيا :

- حالة المادة .

في الغاز تكون انواع الحركة اكثر : تذبذب ، دوران وانتقال ، ولهذا فان توزيع الطاقة في جسيمات المادة يكون اكبر ، وعدد الامكانيات لوصف الحالات الجسيمية الممكنة للمادة يكون اكبر.



لذلك : $S(g) > S(l) > S(s)$.

العوامل التي تؤثر على قيمة الانتروبيا :

- **الضباب الالكتروني** . كلما كان الضباب الالكتروني اكبر كانت امكانيات الوصف الجسيمي اكبر وكانت الانتروبيا اكبر. " علاقة طردية "

مثال : لأي من الجسيمات التالية يوجد الانتروبيا الاكبر

فلوريد الهيدروجين $HF_{(g)}$		كلوريد الهيدروجين $HCl_{(g)}$
$10\ e^-$	<	$18\ e^-$

لذا امكانيات الوصف كلوريد الهيدروجين اكبر من امكانيات الوصف فلوريد الهيدروجين لذا لكلوريد الهيدروجين يوجد الانتروبيا الاكبر

العوامل التي تؤثر على قيمة الانتروبيا :

• عدد الذرات في الجزيء الواحد . كلما كان عدد الذرات في الجزيء اكبر كانت امكانيات الوصف الجسيمي اكبر وكانت الانتروبيا اكبر. " علاقة طردية "

مثال : لأي من الجسيمات التالية يوجد الانتروبيا الاكبر

فلوريد الهيدروجين $HF_{(g)}$	امونيا $NH_{3\ (g)}$
2 ذرات	4 ذرات

$$2 < 4$$

لذا امكانيات وصف الامونيا اكبر من امكانيات وصف فلوريد الهيدروجين

لذا لالامونيا يوجد الانتروبيا الاكبر

العوامل التي تؤثر على قيمة الانتروبيا :

- **قوة الاربطة** . كلما كانت الاربطة اقوى، كلما كانت الانتروبيا اصغر . "علاقة عكسية"

مثال : لأي من الجسيمات التالية يوجد الانتروبيا الاكبر

دو ميثيل ايثر $CH_3OCH_3\ (l)$	ايثانول $CH_3CH_2OH\ (l)$
فاندر فالس	فاندرفالس وهيدروجيني

لذا امكانيات الوصف للايثانول اقل لذا لدوميثيل ايثر يوجد الانتروبيا الاكبر

العوامل التي تؤثر على قيمة الانتروبيا :

- الحالات التراكمية . $S(s) < S(l) < S(g)$
- الضباب الالكتروني . " علاقة طردية "
- عدد الذرات في الجزيء الواحد . " علاقة طردية "
- قوة الاربطة . "علاقة عكسية "

هل الانتروبيا ترتفع ام تنخفض عند حدوث التفاعلات التالية

$H_2O_{(l)} \rightarrow H_2O_{(g)}$	ترتفع
$NH_{3\,(g)} \rightarrow NH_{3\,(l)}$	تنخفض
$Na_2O_{(s)} \rightarrow Na_2O_{(l)}$	ترتفع
$CaCl_{2\,(s)} \xrightarrow{H_2O_{(l)}} Ca^{+2}_{(aq)} + 2Cl^{-1}_{(aq)}$	ترتفع
$C_3H_{8(g)} + 5O_{2(g)} \rightarrow 3CO_{2(g)} + 4H_2O_{(g)}$	ترتفع
$2Mg_{(s)} + O_{2(g)} \rightarrow 2MgO_{(s)}$	تنخفض

حدد اشارة ΔS لتفاعلات التالية

$$CO_{2\,(g)} \rightarrow CO_{2\,(aq)}$$

$$2SO_{2\,(g)} + O_{2(g)} \rightarrow 2SO_{3\,(g)}$$

$$Li^{+1}{}_{(aq)} + F^{-1}{}_{(g)} \rightarrow LiF_{(s)}$$

$$NaCl_{(s)} \xrightarrow{H_2O\ (l)} Ca^{+2}{}_{(aq)} + Cl^{-1}{}_{(aq)}$$

$$N_2H_{4\,(g)} + O_{2(g)} \rightarrow N_{2\,(g)} + 2H_2O_{\,(g)}$$

$$C_6H_{12}O_{6(s)} + 6O_{2(g)} \rightarrow 6CO_{2(g)} + 6H_2O_{(g)}$$

حساب التغيير في انتروبيا النظام

$\Delta S_{نظام}$ ⟸ تُعبِّر عن التَغيُّر في انتروبيا النظام

$$\Delta S_{نظام} = \Sigma\, n^* S_{مواد\ ناتجة} - \Sigma\, n^* S_{مواد\ متفاعلة}$$

مثال : احسب قيمة التغيّر بالانتروبيا للتفاعل التالي :

$$2A_{(g)} + B_{(g)} \rightarrow 2C_{(g)}$$

$$\Delta S_{نظام} = (2^*S_C) - (2^*S_A + 1^*S_B)$$

التغيّر بانتروبيا النظام يتعلق بالمعادلة وبنسبة الاتحاد .

عند ضرب عدد المولات ب 2، نضرب الانتروبيا ايضا ب 2

حساب التغيير في انتروبيا النظام

مثال : احسب قيمة التغيّر بالانتروبيا للتفاعل التالي :

$$N_2H_{4\,(g)} + O_{2(g)} \rightarrow N_{2\,(g)} + 2H_2O_{\,(g)}$$

معطى :

$N_2H_{4\,(g)}$	$O_{2(g)}$	$N_{2\,(g)}$	$H_2O_{\,(g)}$	المادة
121.2	205.1	191.4	188.7	S^o(J/mol•K

الحل :

$$\Delta S_{\text{نظام}} = (1 \bullet S_{N_2} + 2 \bullet S_{H_2O}) - (1 \bullet S_{N_2H_4} + 1 \bullet S_{O_2})$$

$$= (1 \bullet 191.4 + 2 \bullet 188.7) - (1 \bullet 121.2 + 1 \bullet 205.1)$$

$$= (568.8) - (326.3)$$

$$= 242.5 \text{ J/mol•K}$$

حساب التغيير في انتروبيا النظام

مثال : احسب قيمة التغيّر بالانتروبيا للتفاعل التالي :

$$CO_{2\,(g)} \rightarrow CO_{2\,(aq)}$$

معطى :

المادة	$CO_{2(g)}$	$CO_{2\,(aq)}$
S^o(J/mol•K	213.6	117.6

الحل :

$$\Delta S_{\text{نظام}} = (1 \bullet S_{CO_2\,(aq)}) - (1 \bullet S_{CO_2\,(g)})$$

$$= (1 \bullet 117.6) - (1 \bullet 213.6)$$

$$= (117.6) - (213.6)$$

$$= -96 \text{ J/mol•K}$$

مهمة بيتية

معطى :

المادة	$CH_3OH_{(g)}$	$CO_{2(g)}$	$H_{2(g)}$	$H_2O_{(g)}$	$N_{2(g)}$	$O_{2(g)}$	$N_2H_{4(g)}$
S^o(J/mol•K)	219	213.6	130.6	188.7	191.4	205.1	121.2

اسئلة : احسب قيمة التغيّر بالانتروبيا للتفاعلات التالية :

$$N_{2\,(g)} + 2H_{2(g)} \rightarrow N_2H_{4\,(g)}$$

$$2H_{2\,(g)} + O_{2(g)} \rightarrow 2H_2O_{\,(g)}$$

$$2CH_3OH_{\,(g)} + 3O_{2(g)} \rightarrow 2CO_{2(g)} + 4H_2O_{\,(g)}$$

حساب التغيير في انتروبيا النظام

مسؤال : ميثانول $CH_3OH_{(g)}$ يستعمل في صناعة الصمغ . معطى امامك تفاعليين :

1- $CO_{(g)} + H_{2(g)} \rightarrow CH_3OH_{(g)}$ $\Delta H^o = -5.4\ kJ$

2- $CO_{2(g)} + H_{2(g)} \rightarrow H_3O_{(g)} + CO_{(g)}$ $\Delta H^o = -5.4\ kJ$

أ- هل انتروبا ال ميثانول $CH_3OH_{(g)}$ اكبر/اصغر ام مساوية لانتروبيا اول اكسيد الكربون $CO_{(g)}$ ؟ علل

ب- معطى قيمتان للتغير في الانتروبيا ΔS^o . هما :

$\Delta S^o = -109.5\ J/mol•K$; $\Delta S^o = 42.4 J/mol•K$

لائم بين التفاعلات اعلاه وبين قيم التغيّر الانتروبيا .

ج- امامك قيم الانتروبيا للمواد المشتركة في التفاعل 1 . استعن بهذه المعطيات واحسب قيمة الانتروبيا للميثانول ($S_{CH_3OH(g)}$) .

المادة	$H_{2\,(g)}$	$CO_{(g)}$
S^o(J/mol•K	130.6	197.9

تجربة احتراق شريط الماغنيسيوم $Mg_{(s)}$:

عند تنفيذ التجربة نرى ان شريط الماغنيسيوم يبدأ بالاشتعال بعد تعرضه لالنار لفترة من الزمن وبعدها يستمر في الاشتعال دون ان نبذل طاقة .

$$2Mg_{(s)} + O_{2\,(g)} \longrightarrow 2MgO_{(s)} \qquad \Delta H < 0$$

هذا التفاعل حدث تلقائيا.

كيف يمكن شرح حدوثه بمصطلحات الانتروبيا ؟

$$\Delta S_{\text{نظام}} < 0$$

التفاعلات التي تحدث على ارض الواقع :

القانون الثاني للتيرموديناميكا :

التفاعلات التي تحدث فعلا هي فقط التفاعلات التي تزيد فيها انتروبيا الكون .

أي ان التغيير في انتروبيا الكون يكون اكبر من صفر

$$\Delta S_{\text{كون}} > 0$$

- **التغيير في انتروبيا الكون :**

$$\Delta S_{\text{كون}} = \Delta S_{\text{نظام}} + \Delta S_{\text{بيئة}}$$

انتروبيا البيئة:

عند حدوث تفاعل فأن التفاعل يطلق طاقة الى البيئة او يستوعب طاقة من البيئة ولذلك كمية الطاقة في البيئة تتغير . وبالتالي جسيمات المادة المكونة للبيئة تفقد / تستوعب طاقة لذا توزيع الطاقة في جسيمات البيئة يتغيير . اي الانتروبيا في البيئة تتغير .

- **التغيير في انتروبيا البيئة :**

$$\Delta S_{\text{بيئة}} = -\Delta H / T$$

- **التغيير في انتروبيا النظام :**

$$\Delta S_{\text{نظام}} = S_{\text{مواد ناتجة}} - S_{\text{مواد متفاعلة}}$$

وهو يتعلق بعدد المولات ونسبة المولات .

(عند ضرب عدد المولات ب 2، نضرب الانتروبيا ايضا ب 2)

- **التغيير في انتروبيا البيئة :**

$$\Delta S_{\text{بيئة}} = -\Delta H / T$$

- **التغيير في انتروبيا الكون :**

$$\Delta S_{\text{كون}} = \Delta S_{\text{نظام}} + \Delta S_{\text{بيئة}}$$

تزداد انتروبيا النظام ($\Delta S_{نظام} > 0$) خلال حدوث التفاعلات الاتية :

- عمليات صهر المواد. (تحويل مادة من الحالة الصلبة الى الحالة السائلة).
- عمليات التبخير.(تحويل مادة من الحالة السائلة الى الحالة الغازية).
- عمليات التسامي .(تحويل مادة من الحالة الصلبة الى الحالة الغازية).
- عمليات اذابة مادة صلبة .
- عندما نحصل على كمية اكبر من المواد الغازية في المواد الناتجة مقارنة بالمواد المتفاعلة . (عدد المولات الكلي للغاز يزيد خلال حدوث التفاعل)
- عندما ترتفع درجة حرارة المادة .

امكانيات حدوث تفاعلات تفاعلات تلقائية او غير تلقائية :

تلقائية التفاعل التفاعل تلقائي عندما $\Delta S_{كون} > 0$	ΔH	$\Delta S_{نظام}$	$\Delta S_{بيئة}$	$\Delta S_{كون}$
التفاعل تلقائي في درجات حرارة عالية	+	+	–	– او +
التفاعل غير تلقائي في كل درجات الحرارة	+	–	–	–
التفاعل تلقائي في كل درجات الحرارة	–	+	+	+
التفاعل تلقائي في درجات حرارة منخفضة	–	–	+	+ او –

المقصود بالاشارة (+ او –) هو قيمة العددية للمعطى

تلقائية التفاعلات

تلقائي

لديه القدرة ان يحدث . عندما يبدأ التفاعل فانه يستمر بدون تدخل عامل خارجي

يحدث على ارض الواقع

يحدث بدون حاجة لعامل خارجي لبدأ التفاعل

أمثلة :

تفاعلات الترسيب

تاكل الحديد

انتشار الاسيتون

يحدث بوجود عامل خارجي لبدأ التفاعل

أمثلة:

أحتراق مفرقعات.

احتراق الغابات.

احتراق المغنيسيوم

انتاج ماء من عناصرها

لا يحدث على ارض الواقع

مثال :

احتراق الماس . التفاعل يحتاج الى طاقة تفعيل مرتفعة جدا . والماس عادة لا يصل الى درجات حرارة عالية جدا.

غير تلقائي

لا يحدث الا بوجود تدخل مستمر لعامل خارجي.

يحدث على ارض الواقع

امثلة:

الكتروليزا الماء، تحليل الماء لاوكسجين وهيدروجين.

انتاج حديد من اوكسيد الحديد .

لا يحدث على ارض الواقع

مثال:

تفكك ثاني اوكسيد الكربون الى ماس واوكسجين .

قوانين التيرموديناميكا

تيرمو - حرارة ، ديناميكا - حركة .

تيرموديناميكا - تحويل الحرارة الى حركة .

القانون	معناه	سنة اكتشافه
0	الاتزان الحراري : تنتقل الطاقة من جسم ذو درجة حرارة اعلى الى جسم ذو درجة حرارة اقل ، عند تلامسهما حتى تتساوى درجات حرارتهما .	1931
1	قانون حفظ الطاقة : طاقة الكون ثابتة. كمية الطاقة المنطلقة من تفاعل اكزوتيرمي مساوية لكمية الطاقة التي تستوعبها البيئة المحيطة .	1850
2	تفاعل تلقائي هو تفاعل ترتفع فيه انتروبيا الكون. التغيير في انتروبيا الكون يكون اكبر من صفر .	1840
3	الانتروبيا للمواد في درجة حرارة الصفر المطلق (صفر كيلفن) 0K ، هي صفر . مع انخفاض درجة الحرارة تنخفض انتروبيا المادة وتكون الانتروبيا صفر في درجة حرارة الصفر المطلق .	1906