

جامعة الانبار
كلية التربية الأساسية / حديثة
قسم العلوم العامة

اسم التدريسي: اوس زين عبدالمجيد

المرحلة الدراسية: الثانية – كيمياء

الفصل الدراسي: الاول

اسم المادة باللغة العربية: الكيمياء الفيزيائية

اسم المادة باللغة الإنكليزية: Physical chemistry

اسم المحاضرة باللغة العربية: القانون الثالث للثرموداينميك

اسم المحاضرة باللغة الإنكليزية: Third Law of thermodynamic

القانون الثالث للثرموداينميك :الأنتروبي القياسي Standard Entropy

ينص القانون الثالث للثرموداينميك على ان "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 ، بسبب أن جزيئات المواد الغازية أقل انتظاماً من جزيئات المواد الصلبة وطاقتها منتشرة على حجم أكبر أي 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

التغير في الأنتروبي القياسي (ΔS°) : هو الفرق بين مجموع قيم الأنتروبي القياسي لجميع المواد الناتجة ومجموع قيم الأنتروبي القياسي لجميع المواد المتفاعلة.

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

الطاقة الحرة The free energy :

تعزى جميع التغيرات في الطبيعة الى ميل الأنظمة للوصول الى اقصى حالة استقرار او ما يسمى بالاتزان، حيث ان جميع العمليات التلقائية تسير نحو الوصول الى حالة التوازن .وعندما يتم الوصول الى هذه الحالة يختفي الميل الى أي تغيرات أخرى، وعندئذ يمكن القول ان النظام أصبح مستقراً .وكلما كان النظام بعيداً عن حالة الاتزان كلما كان هنالك ميل أكبر للوصول الى تلك الحالة .ان النظام عند الاتزان لا ينجز شغلاً، ولكن النظام الذي في طريقه الى الاتزان يمكن ان ينجز شغلاً مفيداً .إذا تم التغير في النظام لا عكسياً فان الشغل المنجز يكون دائماً اقل من الشغل الأقصى الناتج من التغير العكسي ويظهر الفرق بشكل حرارة. وعلى الرغم من ان التغير في الانتروبي يمكن استخدامه مقياساً لقابلية الانظمة على التغيرات عند اغلب الظروف التي تصادفنا، الا انه يعد عاماً وفي كثير من الحالات لا يمكن دراسة التغير

في الانتروبي لعديد من الانظمة بسهولة. لذلك ادخلت دالات ثرموداينميكية اخرى أكثر ملائمة من الناحية العملية للإستدلال على اتجاه التفاعلات الكيميائية. ان هذه الدوال هي:

1- طاقة هلمهولتز الحرة (A) Helmholtz free energy

2- طاقة جيبس الحرة (G) Gibb's free energy

وكما ان الطاقة الداخلية عندما تجمع مع حاصل الضرب للضغط مع الحجم PV تعطي الانثالبي:

$$H = E + PV$$

فان طرح E من TS يعطي :

$$A = E - TS$$

وكذلك:

$$G = H - TS$$

وبما ان S و H و E هي دوال ثرموداينميكية (دوال حالة) ، فان G و A ايضاً تعدّان دوال للحالة المصاحبة لهذه الكميات بثبوت درجة الحرارة، اي انه بثبوت T فان :

$$\Delta A = \Delta E - T\Delta S$$

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

وكما بيّننا سابقاً وعند ثبوت الضغط بان:

$$\Delta H = \Delta E + P\Delta V$$

لذا يمكننا ان نعطي ΔG بالمعادلة التالية :

$$\Delta G = \Delta A + P\Delta V$$

وبما ان اغلب التحولات والتفاعلات الكيميائية تتم تحت ضغط ثابت، لذا فان الدالة ΔG تعد أكثر اهمية من الدالة ΔA وكما بيّننا سابقاً فان جميع التفاعلات التي تحتوي على مواد صلبة او سائلة تكون فيها $\Delta H = \Delta E$ بسبب عدم وجود شغل من نوع PV وبذلك يمكن ان تصبح المعادلة الأخيرة :

$$\Delta G = \Delta A$$

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

ذكرنا بان:

$$\Delta S = \frac{q_{rev}}{T}$$

ولقد بيّننا سابقاً بانه في العمليات العكسية فان:

$$\Delta H = q_{rev}.$$

وبما انه عند ثبوت الضغط:

$$\Delta G = q_{rev} - T \frac{q_{rev}}{T} = 0$$

لذا فان المعادلة تصبح:

حيث تنطبق هذه العلاقة على العملية العكسية التي تحدث تحت ضغط ودرجة حرارة ثابتين، اما في العملية غير العكسية

$$\Delta S > \frac{q}{T} \Rightarrow T \Delta S > q \quad \text{فان:}$$

وبما ان $\Delta H = q$ فان قيمة الطاقة الحرة لجيبس تصبح : $\Delta G < 0$

حيث تتناقص الطاقة الحرة في اي عملية تلقائية (غير عكسية) عند ثبوت درجة الحرارة والضغط. وسواء كانت العملية تلقائية ام لا عند ثبوت درجة الحرارة والضغط فان ΔG تعتمد على الحدين $T\Delta S$ و

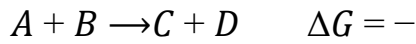
ΔH حيث يمكن من خلالهما معرفة إمكانية حدوث التفاعل، إذ أن أي تفاعل يكون مفضلاً إذا كانت التغيرات تجري بتناقص في الطاقة وزيادة في العشوائية أي أن قيمة ΔH تكون سالبة و ΔS تكون موجبة . ويمكن معرفة إشارة ΔG بالاعتماد على قيم ΔH و $T\Delta S$ حيث:

إذا كانت $T\Delta S < \Delta H$ فإن إشارة ΔG تعتمد على ΔH (يحدث عند T واطئة)

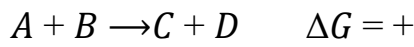
إذا كانت $T\Delta S > \Delta H$ فإن إشارة ΔG تعتمد على ΔS (يحدث عند T عالية)

إذا كانت $T\Delta S = 0$ °K فإن $\Delta H = \Delta G$

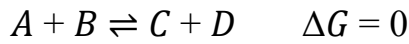
أن احتمالات التغير في الطاقة الحرة عند ثبوت كل من درجة الحرارة والضغط هي:



التفاعل يسير في الاتجاه الامامي



التفاعل يسير في الاتجاه العكسي



التفاعل في حالة اتزان (عملية عكسية)

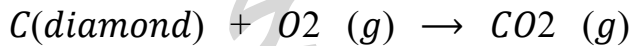
فلو نأخذ عملية تحدث عند الاتزان مثل تبخر كمية متناهية في الصغر من الماء . حيث تنتقل جزيئات الماء من الطور السائل الى طور الغاز المشبع ببخار الماء عند درجة حرارة وضغط ثابتين . إن قيمة التغير في طاقة جيبس الحرة لهذه العملية تساوي صفر . ويمكن توضيح ذلك فعندما يتبخر الماء في عملية عكسية فإن القانون الثاني يحدد أن:

$$\Delta S = \frac{q_{rev}}{T} = \frac{\Delta H_v}{T} = \frac{40629.6}{373} = 108.93 \text{ J.K}^{-1}\text{mol}^{-1}$$

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad \text{وبما أن :}$$

$$\Delta G = 40629.6 - (373 \times 108.93) = 0 \quad \text{فالنتيجة تكون:}$$

س/ للتفاعل التالي:



هل يمثل تحول الماس الى ثاني اوكسيد الكربون عند درجة 25 °م وضغط 1 جو عملية تلقائية، اذا علمت ان قيمة كل من $\Delta S = 0.006 \text{ KJ.K}^{-1} \cdot \text{Mol}^{-1}$ و $\Delta H = -393.4 \text{ KJ/mol}$ ؟

الطاقة الحرة القياسية للتكوين ° ΔG_f :

يمكن ايجاد التغيرات في الطاقة الحرة القياسية من معرفة قيم الانثالبي ΔH° القياسية والانثروبي القياسية

$$\Delta S^\circ \text{ للتفاعل عند درجة حرارة معينة باستخدام المعادلة: } \Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ$$

وتعرف الطاقة الحرة القياسية لتكوين مركب بأنها التغير في الطاقة الحرة الذي يصاحب تكوين المركب عند فعالية مقدارها واحد ابتداءً من عناصره الأولية عند فعالية مقدارها واحد ايضاً. فمثلاً تبين المعادلة التالية ان مقدار التغير في الطاقة الحرة لتكوين 1 مول من الماء $H_2O_{(l)}$ عند فعالية مقدارها واحد لكل

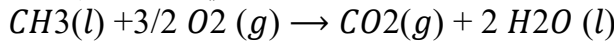
من $\frac{1}{2} O_2(g)$ و $H_2(g)$ ولو فرضنا ان قيم الطاقات الحرة لتكوين العناصر في حالتها القياسية تساوي صفراً، فان قيمة ΔG° المعطاة في المعادلة تمثل الطاقة الحرة القياسية لتكوين الماء من عناصره.



أي ان :

$$\Delta G^\circ = \sum n_j \Delta G^\circ (\text{prod.}) - \sum n_i \Delta G^\circ (\text{react.})$$

س/ يستخدم تفاعل اكسدة الميثانول في خلايا الوقود . احسب الطاقة الحرة القياسية للتفاعل التالي عند 25°C :



مستعينا بجدول الطاقة الحرة القياسية للتكوين ؟.

ان طاقة جيبس الحرة تأخذ قيماً مختلفة عند درجات الحرارة المختلفة . فاذا كان لدينا ضغطين معلومين P_1

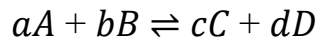
$$\Delta G = RT \ln \frac{P_2}{P_1}$$

و P_2 يمكن الحصول على المعادلة التالية لحساب قيمة ΔG :

س/ تمدد مول من غاز مثالي عند 27°C ايزوثيرمياً وعكسياً من 10 بار الى 1 بار مقابل ضغط اخذ

بالتناقص تدريجياً . احسب كل من ΔS و ΔA و ΔG و ΔH و ΔE و w و q ؟

العلاقة الكمية بين ΔG و K :



للتفاعل العام الغازي التالي:

ترتبط الطاقة الحرة لمول واحد من الغاز المثالي من خليط من الغازات بالضغط الجزئي وحسب المعادلة

$$G = G^\circ + RT \ln P_i$$

التالية:

حيث P_i يمثل الضغط الجزئي للغاز . ولما كانت الطاقة الحرة لنظام معين مساوية لمجموع الطاقات الحرة

$$G = \sum n_i G_i$$

للمكونات، يمكن التعبير عنها بالشكل التالي:

حيث G_i الطاقة الحرة ، n_i عدد المولات ، ويربط المعادلتين اعلاه نحصل على المعادلة التالية :

$$G = \sum n_i G^\circ + RT \sum n_i \ln P_i$$

ان التغير في الطاقة الحرة لتفاعل ما يساوي مجموع قيم الطاقة الحرة للمواد الناتجة مطروحاً منه مجموع

قيم الطاقة الحرة للمواد الداخلة في التفاعل والتي يعبر عنها رياضياً بالشكل الاتي:

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

$$\Delta G^\circ = (\sum n_i G^\circ_i (\text{prod}) - \sum n_i G^\circ_i (\text{reactant}))$$

حيث ان:

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

يمكن ترتيب المعادلة بالشكل الاتي:

$$\Delta G = 0$$

وعند الاتزان :

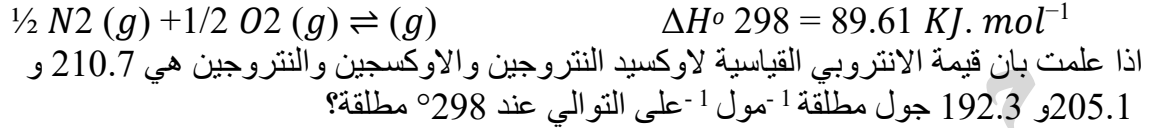
$$\Delta G^\circ = - RT \ln \ln \frac{P_C^c \cdot P_D^d}{P_A^a \cdot P_B^b}$$

وبما ان قيمة ΔG° هي كمية ثابتة عند ثبوت درجة الحرارة ، وان R ثابتة ايضا لذلك تصبح المعادلة بالشكل التالي:

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K_P$$

والتي تعرف بمعادلة فانن هوف ايزوثيرم *Vant Hoff's Isotherm* والتي من خلالها يمكن حساب قيمة ثابت الاتزان للتفاعل دون الحاجة الى اجراء التجربة وذلك عند معرفة قيمة ΔG° من خلال الجداول .

س/ احسب ثابت الاتزان للتفاعل الاتي:



تغير ثابت الاتزان مع درجة الحرارة:

ان ثابت الاتزان لتفاعل معين على الرغم من كونه ثابتا عند درجة حرارية معينة فانه يتغير بدرجة ملموسة مع تغير درجة الحرارة . ولقد بينا سابقا بان ثابت التوازن يرتبط بالطاقة الحرة وبالشكل التالي:

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K_P$$

$$\ln K_P = -\frac{\Delta G^\circ}{RT}$$

وبعد اجراء عدة اشتقاقات نحصل على المعادلة التالية:

$$\frac{\partial \ln K_P}{\partial T} = \frac{\Delta H^\circ}{RT^2}$$

حيث تمثل هذه المعادلة معدل تغير ثابت الاتزان مع درجة الحرارة وتسمى بمعادلة فانن هوف . وباجراء التكامل لهذه العلاقة على فرض ان ΔH° هو مقدار ثابت لا تتغير بتغير درجة الحرارة نحصل على

$$\ln K_P = -\frac{\Delta H^\circ}{RT} + \text{constant}$$

المعادلة التكاملية التالية :

يمكن اجراء التكامل لمعادلة فانن هوف بين نقطتين T_1, K_P و T_2, K_P كما يلي

$$\ln \frac{(K_P)_2}{(K_P)_1} = \frac{\Delta H^\circ}{R} \left[\frac{T_2 - T_1}{T_2 T_1} \right]$$

للتفاعل التالي : $N_2 + 3H_2 \rightleftharpoons 2NH_3$ إذا علمت ان ثابت الاتزان بدلالة الضغوط 1.64×10^{-4} عند 400° م و 0.144 عند 500° م احسب حرارة التكوين لمول واحد من الامونيا من عناصره في هذه المدى من الحرارة؟