جامعة الانبار
كلية التربية الأساسية / حديثة
قسم العلوم العامة

اسم التدريسي: اوس زبن عبدالمجيد

المرحلة الدراسية: الثانية – كيمياء

الفصل الدراسي: الاول

اسم المادة باللغة العربية: الكيمياء الفيزياوية

اسم المادة باللغة الإنكليزية: Physical chemistry

اسم المحاضرة باللغة العربية: القانون الثالث للثرموداينميك

اسم المحاضرة باللغة الإنكليزية: Third Law of thermodynamic

م.م اوس زبن عبدالمجيد

القانون الثالث للثرموداينميك :الأنتروبي القياسيStandard Entropy

ينص القانون الثالث للثيرموديناميك على ان "الأنتروبي لأي مادة نقية متبلورة عند درجة الصفر المطلق (0K) يساوي صفراً." وهذا افتراض مبني على أن الجزيئات تكون منتظمة تمام اً 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.

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

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 عكسيا فان الشغل المنجز يكون دائما 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 عامّا وفي كثير من الحالات لا يمكن دراسة التغير

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

1- طاقة هلمهولتز الحرة **(A) Helmholtz free energy**

2- طاقة جبس 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 وE هي دوال ثرموداينميكية(دوال حالة) ، فان G وA 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 بيّنّا 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 بينا 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 :

$$\Delta G = \Delta A$$

ذكرنا بان: $$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$$

ولقد بيّنّا سابقاً بانه في العمليات العكسية فان: $$\Delta S = \frac{q\ rev}{T}$$

وبما انه عند ثبوت الضغط: $$\Delta H = qrev.$$

لذا فان المعادلة تصبح: $$\Delta G = q\ rev - T\frac{q\ rev}{T} = 0$$

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

فان: $$\Delta S > \frac{q}{T} \qquad \Longrightarrow \qquad T\ \Delta S > q$$

وبما ان $\Delta H = q$ فان قيمة الطاقة الحرة لجبس 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 فانΔG تعتمد على الحدين $T\Delta S$ و

ΔHحيث يمكن من خلالهما معرفة إمكانية حدوث التفاعل، اذ ان اي تفاعل يكون مفضّلاً اذا كانت التغيرات تجري بتناقص في الطاقة وزيادة في العشوائية اي ان قيمةΔH تكون سالبة وΔS تكون موجبة . ويمكن معرفة اشارة ΔG بالاعتماد على قيمΔH و $T\Delta S$ حيث:

اذا كانت$T\Delta S < \Delta H$ فان اشارة ΔG تعتمد علىΔH (يحدث عند T واطئة)

اذا كانت$T\Delta S > \Delta H$ فان اشارة ΔG تعتمد علىΔS (يحدث عند T عالية)

اذا كانت $T\Delta S = 0$ °K فان $\Delta H = \Delta G$

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

التفاعل يسير في الاتجاه الامامي $\Delta G = -$ $A + B \longrightarrow C + D$

التفاعل يسير في الاتجاه العكسي $\Delta G = +$ $A + B \longrightarrow C + D$

التفاعل في حالة اتزان(عملية عكسية) $\Delta G = 0$ $A + B \rightleftharpoons C + D$

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 .ان قيمة التغير في طاقة جبس الحرة لهذه العملية تساوي صفر .ويمكن توضيح ذلك فعندما يتبخر الماء في عملية عكسية فان القانون الثاني يحدد ان:

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

وبما ان : $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$

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

س/ للتفاعل التالي: $C(diamond) + O2\ (g) \longrightarrow CO2\ (g)$

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

الطاقة الحرة القياسية للتكوين° ΔGf :

يمكن ايجاد التغيرات في الطاقة الحرة القياسية من معرفة قيم الانثالبي°ΔH القياسية والانتروبي القياسية °ΔS للتفاعل عند درجة حرارة معينة باستخدام المعادلة: $\Delta G° = \Delta H° - T\Delta S°$

وتعرف الطاقة الحرة القياسية لتكوين مركب بانها **التغير في الطاقة الحرة الذي يصاحب تكوين المركب عند فعالية مقدارها واحد ابتداءاً من عناصره الاولية عند فعالية مقدارها واحد ايضاً**. فمثلا تبين المعادلة التالية ان مقدار التغير في الطاقة الحرة لتكوين 1 مول من الماء$H2O_{(l)}$ عند فعالية مقدارها واحد لكل

من H2(g) و ½ O2(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.

$$H_{2\ (g)} + 1/2\ O_{2\ (g)} \longrightarrow H_{2(l)} \qquad \Delta G^{\circ}_{(298\ ^{\circ}K)} = -56.96\ cal.$$

أي ان :

$$\Delta G^{\circ} = \Sigma\ nj\ \Delta G^{\circ}\ (prod.) - \Sigma\ ni\ \Delta G^{\circ}\ (react.)$$

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

$$CH3(l) + 3/2\ O2\ (g) \longrightarrow CO2(g) + 2\ H2O\ (l)$$

مستعينا بجدول الطاقة الحرة القياسية للتكوين .؟

ان طاقة جبس الحرة تأخذ قيماً مختلفة عند درجات الحرارة المختلفة .فاذا كان لدينا ضغطين معلومين P1 و P2 يمكن الحصول على المعادلة التالية لحساب قيمة ΔG :

$$\Delta G = RT \ln \frac{P2}{P1}$$

س/ تمدد مول من غاز مثالي عند27 °م 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 K و ΔG :

للتفاعل العام الغازي التالي:

$$aA + bB \rightleftharpoons cC + dD$$

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

$$G = G^{\circ} + RT \ln Pi$$

حيث Pi يمثل الضغط الجزئي للغاز .ولما كانت الطاقة الحرة لنظام معين مساوية لمجموع الطاقات الحرة للمكونات، يمكن التعبير عنها بالشكل التالي:

$$G = \Sigma ni\ Gi$$

حيث Gi الطاقة الحرة ، ni عدد المولات ، وبربط المعادلتين اعلاه نحصل على المعادلة التالية :

$$G = \Sigma ni\ G^{\circ} + RT\ \Sigma ni \ln Pi$$

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:

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

حيث ان:

$$\Delta G^{\circ} = (\Sigma ni\ G^{\circ}i\ _{(prod)} - \Sigma ni\ G^{\circ}i\ _{(reactant)}$$

يمكن ترتيب المعادلة بالشكل الاتي:

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

وعند الاتزان :

$$\Delta G = 0$$

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

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

$$\Delta G° = - RT \ln K_P$$

والتي تعرف بمعادلة فانت 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^o من خلال الجداول .

س/ احسب ثابت الاتزان للتفاعل الاتي:

$$½\ N2\ (g) + 1/2\ O2\ (g) \rightleftharpoons (g) \qquad \Delta H^o\ 298 = 89.61\ KJ.mol^{-1}$$

اذا علمت بان قيمة الانتروبي القياسية لاوكسيد النتروجين والاوكسجين والنتروجين هي 210.7 و 205.1و 192.3 جول مطلقة $^{-1}$مول $^{-1}$على التوالي عند 298° مطلقة؟

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:

$$\Delta G° = - RT \ln KP$$

$$\ln KP = -\frac{\Delta G°}{RT}$$

وبعد اجراء عدة اشتقاقات نحصل على المعادلة التالية:

$$\frac{\partial lnKP}{\partial T} = \frac{\Delta H°}{RT^2}$$

حيث تمثل هذه المعادلة معدل تغير ثابت الاتزان مع درجة الحرارة وتسمى بمعادلة فانت هوف .وبإجراء التكامل لهذه العلاقة على فرض ان $\Delta H°$هو مقدار ثابت لا تتغير بتغير درجة الحرارة نحصل على المعادلة التكاملية التالية :

$$\ln KP = -\frac{\Delta H°}{RT} + constant$$

يمكن اجراء التكامل لمعادلة فانت هوف بين نقطتين T1, KP و T2, KP كما يلي

$$\ln\frac{(K_P)_2}{(K_P)_1} = \frac{\Delta H°}{R}\left[\frac{T2-T1}{T2.T1}\right]$$

للتفاعل التالي : $N2 + 3H2 \rightleftharpoons 2NH3$ إذا علمت ان ثابت الاتزان بدلالة الضغوط $1.64x10^{-4}$ عند 400 °م و 0.144 عند 500 ° م احسب حرارة التكوين لمول واحد من الامونيا من عناصره في هذه المدى من الحرارة؟