

كيف يمكن التنبؤ بتلقائية التفاعل من عدمها ؟

* سير التفاعل بشكل تلقائي يعتمد على أكثر من عامل حسب قانون جيبس للطاقة الحرة ، ولا يعتمد فقط على التغير في الإنثالبي (ΔH) للتفاعل ، وبناء على قانون جيبس فإن النظام يسير بشكل تلقائي عندما تكون الطاقة الحرة (ΔG) للنظام بإشارة سالبة ، ولا يسير بشكل تلقائي إذا كانت إشارتها موجبة ، وتعتمد الطاقة الحرة للنظام على التغير في الإنثالبي (ΔH) والتغير في الإنتروبي (العشوائية) (ΔS) ودرجة الحرارة المطلقة (T) للنظام والعلاقة الرياضية لهذا القانون هي :

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

وللتوضيح :

١- إذا كان التفاعل مصحوباً بإنخفاض في الإنثالبي ($\Delta H = -$) (التفاعل طارد للحرارة) ، وزيادة في الإنتروبي ($\Delta S = +$) فإن :

$$(\Delta G = \Delta H - T \Delta S) < 0$$

وبالتالي تكون قيمة (ΔG) سالبة وهذا يعني أن التفاعل سوف يحدث تلقائياً عند جميع درجات الحرارة .

٢- إذا كان التفاعل مصحوباً بزيادة في الإنثالبي ($\Delta H = +$) (التفاعل ماص للحرارة) ، وإنخفاض في الإنتروبي ($\Delta S = -$) فإن :

$$(\Delta G = \Delta H - T \Delta S) > 0$$

وبالتالي تكون قيمة (ΔG) موجبة وهذا يعني أن التفاعل غير تلقائي عند جميع درجات الحرارة .

٣- إذا كانت قيمة كل من الإنتالبي ($\Delta H = +$) (التفاعل ماص للحرارة) ، الإنتروبي ($\Delta S = +$) فإن قيمة الحرارة تلعب دوراً في تحديد ما إذا كان التفاعل تلقائياً أم لا .
 (أ) فإذا كانت درجة الحرارة (T) مرتفعة بشكل يجعل القيمة ($T\Delta S$) أكبر من القيمة (ΔH) فإن :

$$\Delta G < 0$$

أي أن قيمة ($\Delta G = -$) وبالتالي يحدث التفاعل بشكل تلقائي .

(ب) فإذا كانت درجة الحرارة (T) منخفضة بشكل يجعل القيمة ($T\Delta S$) أقل من القيمة (ΔH) فإن :

$$\Delta G > 0$$

أي أن قيمة ($\Delta G = +$) وبالتالي يكون التفاعل غير تلقائي .

٤- إذا كانت قيمة كل من الإنتالبي ($\Delta H = -$) (التفاعل طارد للحرارة) ، الإنتروبي ($\Delta S = -$) فإن قيمة الحرارة تلعب دوراً في تحديد ما إذا كان التفاعل تلقائياً أم لا .
 (أ) فإذا كانت درجة الحرارة (T) منخفضة بشكل يجعل القيمة ($T\Delta S$) أقل من القيمة (ΔH) فإن :

$$\Delta G < 0$$

أي أن قيمة ($\Delta G = -$) وبالتالي يحدث التفاعل بشكل تلقائي .

(ب) فإذا كانت درجة الحرارة (T) مرتفعة بشكل يجعل القيمة ($T\Delta S$) أكبر من القيمة (ΔH) فإن :

$$\Delta G > 0$$

أي أن قيمة ($\Delta G = +$) وبالتالي يكون التفاعل غير تلقائي .

٥- إذا كانت قيمة ($\Delta G = 0$) فإن هذا يعني أن التفاعل ليس لديه القابلية أن يحدث في الإتجاه الطردى أو في الإتجاه العكسي .

توضيح للجدول (٣) ص ٨٨

تأثير الإنثالبي والإنتروبي ودرجة الحرارة على تلقائية التفاعل

إمكانية حدوث التفاعل	$\Delta G = \Delta H - T \Delta S$	التغير في الانتروبي ΔS	التغير في الانثالبي ΔH
يحدث التفاعل بشكل تلقائي عند جميع درجات الحرارة	سالبة	المواد الناتجة أكثر فوضى $\Delta S = +$ (تزداد) - (مفضل)	تفاعل طارد الحرارة $\Delta H = -$ (يتناقص) - (مفضل)
لا يحدث التفاعل تلقائي عند جميع درجات الحرارة	موجبة	المواد الناتجة أكثر فوضى $\Delta S = -$ (تقل) - (غير مفضل)	تفاعل ماص الحرارة $\Delta H = +$ (يزداد) - (غير مفضل)
لا يحدث التفاعل تلقائي	موجبة (عند درجات الحرارة المنخفضة)	المواد الناتجة أكثر فوضى $\Delta S = +$ (تزداد) - (مفضل)	تفاعل ماص الحرارة $\Delta H = +$ (يزداد) - (غير مفضل)
يحدث التفاعل بشكل تلقائي	سالبة (عند درجات الحرارة المرتفعة)		
يحدث التفاعل بشكل تلقائي	سالبة (عند درجات الحرارة المنخفضة)	المواد الناتجة أكثر فوضى $\Delta S = -$ (تقل) - (غير مفضل)	تفاعل طارد الحرارة $\Delta H = -$ (يتناقص) - (مفضل)
لا يحدث التفاعل تلقائي	موجبة (عند درجات الحرارة المرتفعة)		

بشكل عام يكون التفاعل تلقائياً بغض النظر عن درجة الحرارة أن تكون :

$$\Delta H < 0 \quad , \quad \Delta S > 0$$

بشكل عام يكون التفاعل غير تلقائياً بغض النظر عن درجة الحرارة أن تكون :

$$\Delta H > 0 \quad , \quad \Delta S < 0$$

توضيح آخر للجدول (٣) ص ٨٨

تأثير الإنثالبي والإنتروبي ودرجة الحرارة على تلقائية التفاعل

امكانية حدوث التفاعل	التغير في الانتروبي ΔS	التغير في الانثالبي ΔH
<u>تلقائي</u> عند جميع درجات الحرارة	المواد الناتجة أكثر فوضى $\Delta S = +$ (تزداد) (مفضل)	تفاعل طارد الحرارة $\Delta H = -$ (يتناقص) (مفضل)
<u>تلقائي</u> عند درجات الحرارة المنخفضة <u>غير تلقائي</u> عند درجات الحرارة المرتفعة	المواد الناتجة أقل فوضى $\Delta S = -$ (تقل) (غير مفضل)	تفاعل طارد الحرارة $\Delta H = -$ (يتناقص) (مفضل)
<u>غير تلقائي</u> عند درجات الحرارة المنخفضة <u>تلقائي</u> عند درجات الحرارة المرتفعة	المواد الناتجة أكثر فوضى $\Delta S = +$ (تزداد) (مفضل)	تفاعل ماص الحرارة $\Delta H = +$ (يزداد) (غير مفضل)
<u>غير تلقائي</u> عند جميع درجات الحرارة	المواد الناتجة أقل فوضى $\Delta S = -$ (تقل) (غير مفضل)	تفاعل ماص الحرارة $\Delta H = +$ (يزداد) (غير مفضل)

ص ٨٩ كتاب الطالب :

مراجعة الدرس (٢-١) س ٤ يمكن تطبيق قانون جيبس للطاقة الحرة وإعتبار درجة الحرارة (298 K)

الإنتروبي القياسي (S°) لبعض المواد عند درجة حرارة (25°C) وضغط (101.3 kPa)

S° (kJ / K.mol)	المادة	S° (kJ / K.mol)	المادة
0.186	HCl (g)	0.152	Br ₂ (l)
0.205	H ₂ S (g)	0.0056	C(s)
0.260	I ₂ (g)	0.186	CH ₄ (g)
0.117	I ₂ (s)	0.213	CO ₂ (g)
0.191	N ₂ (g)	0.088	CaCO ₃ (s)
0.192	NH ₃ (g)	0.039	CaO (s)
0.210	NO (g)	0.223	Cl ₂ (g)
0.240	NO ₂ (g)	٠,١٨٨	H ₂ O (g)
0.136	Na ₂ CO ₃ (s)	٠,٠٩٢	H ₂ O (l)
0.072	NaCl (s)	0.069	H ₂ O(s)
0.205	O ₂ (g)	0.090	Fe ₂ O ₃ (s)
0.248	SO ₂ (g)	0.027	Fe (s)
0.256	SO ₃ (g)	0.203	F ₂ (g)