

**الفصل السابع : العلاقة بين طاقة جيبس الحرة وجهد الخلية**

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزازي

**الفصل السابع****العلاقة بين طاقة جيبس الحرة** **$E$  وجهد الخلية ( $\Delta G$ )****07<sup>th</sup> Chapter****The Relationship Between ( $\Delta G$ ) and  $E$**

**الفصل السابع : العلاقة بين طاقة جيبس الحرة وجهد الخلية**

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزازي

**الفصل السابع****العلاقة بين طاقة جيبس الحرة ( $\Delta G$ ) وجهد الخلية E**and  $E_{(\Delta G)}$  The Relationship Between

العلاقة بينهما هي :

$$\Delta G = - z \cdot E_{\text{electrode}} \cdot F$$

أو

$$\Delta G = - z \cdot E_{\text{cell}} \cdot F$$

حيث :

z : عدد الإلكترونات المتحركة (المشاركة) في تفاعل الخلية

الموزون.

F : ثابت فاراداي ويساوي (96500 C)

E : جهد القطب ( $E_{\text{electrode}}$ ) أو الخلية ( $E_{\text{cell}}$ )، ويحسب من

معادلة نيرنست :

$$E = E^{\circ} - \frac{RT}{ZF} \ln Q$$

ومن هذه المعادلة يتضح أن القوة الدافعة الكهربائية لأي خلية يمكن

تعيينها من مقدار التغير في الطاقة الحرة الذي يصحب التفاعل

الكيميائي التام بها.

**الفصل السابع : العلاقة بين طاقة جيبس الحرة وجهد الخلية**

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزازي

إن العلاقة ( $\Delta G = - z \cdot E \cdot F$ ) تمثل العلاقة بين الكيمياء الكهربائية والديناميكا الحرارية أو تمثل القنطرة بينهما، كذلك يمكن تعيين بعض قيم الديناميكا الحرارية من قيمة القوة الدافعة الكهربائية المقاسة.

وفي الظروف القياسية ( $P = 1 \text{ atm}$ ,  $a = 1$ ,  $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$ ) فإن العلاقة :

$$\Delta G^\circ = - z \cdot E_{\text{electrode}}^\circ \cdot F$$

أو

$$\Delta G^\circ = - z \cdot E_{\text{cell}}^\circ \cdot F$$

**ملحوظة على المعادلة :  $\Delta G = - z \cdot E_{\text{cell}} \cdot F$** 

من المعروف من الديناميكا الحرارية أن أي تفاعل كيميائي يتم تلقائياً (يتم كما هو مكتوب في معادلة التفاعل المعطاة) عند درجة حرارة وضغط ثابتين فإن هذا التفاعل يكون مصحوباً بنقص في الطاقة الحرة ( $\Delta G = -ve$ )، وإذا كان التفاعل يتم بشكل غير تلقائي فإن هذا التفاعل يكون مصحوباً بزيادة في الطاقة الحرة ( $\Delta G = +ve$ ). أما إذا كان التفاعل في حالة اتزان فإنه لا يكون هناك تغير في الطاقة الحرة ( $\Delta G = 0$ ).

**الفصل السابع : العلاقة بين طاقة جيس الحرة وجهد الخلية**

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزازي

وبناءً على ذلك وباستخدام العلاقة ( $\Delta G = -z \cdot E_{\text{cell}} \cdot F$ ) فإنه في حالة التفاعل الكيميائي الذي يتم تلقائياً تكون قيمة الجهد بالموجب ( $E = +ve$ )، أما إذا كان التفاعل غير تلقائي فإن قيمة الجهد تكون بالسالب ( $E = -ve$ ). وإذا كان التفاعل في حالة اتزان فإن قيمة ( $E = 0$ ).

**ويمكن تلخيص إشارات التغير في الطاقة الحرة وجهد الخلية كما يلي :**

- (١) التفاعل التلقائي هو الذي تكون قيمة جهد الخلية فيه بالموجب. وعندما تكون قيمة الجهد ( $E$ ) بالموجب فإن قيمة الطاقة الحرة ( $\Delta G$ ) تكون بالسالب.
- (٢) عندما يكون التفاعل غير تلقائي، فإن جهد الخلية يكون بالسالب، وبالتالي فإن قيمة الطاقة الحرة ( $\Delta G$ ) تكون بالموجب.
- (٣) عند اضمحلال الخلية ( $E = 0$ )، فإن الطاقة الحرة ( $\Delta G$ ) تساوي صفراً، وتفاعل الخلية في حالة اتزان.

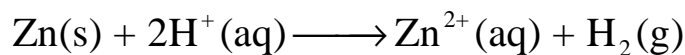
**ملخص**

$E_{\text{cell}}$	$\Delta G$	نوع التفاعل
+	-	تلقائي
-	+	غير تلقائي
0	0	في حالة اتزان

## الفصل السابع : العلاقة بين طاقة جيبس الحرة وجهد الخلية

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزازي

## مثال (٧-١)

احسب التغير القياسي في طاقة جيبس الحرة ( $\Delta G^\circ$ ) للتفاعل التالي :

علماً بأن جهود الإختزال القياسية :

$$(E_{\text{Zn}}^\circ = -0.7628 \text{ V}, E_{\text{H}_2}^\circ = 0.000 \text{ V})$$

## الحل

بتطبيق العلاقة :

$$\Delta G^\circ = -Z \cdot \underbrace{E_{\text{cell}}^\circ}_{E_{\text{cathode (H)}}^\circ - E_{\text{anode (Zn)}}^\circ} \cdot F$$

$$\Delta G^\circ = -2 \times (0 - (-0.7628)) \times 96500$$

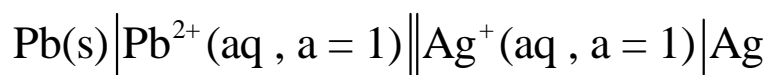
$$\Delta G^\circ = -2 \times (0.7628) \times 96500$$

$$\Delta G^\circ = -147220.4 \text{ J}$$

$$\Delta G^\circ = -147.220 \text{ kJ}$$

## مثال (٧-٢)

أكتب تفاعل الخلية التالية، واحسب قيمة جهدها عند (25 °C) والطاقة الحرة لتفاعل الخلية.



## الفصل السابع : العلاقة بين طاقة جيبس الحرة وجهد الخلية

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزازي

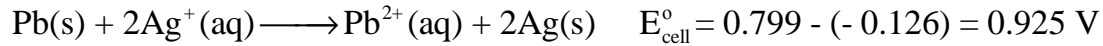
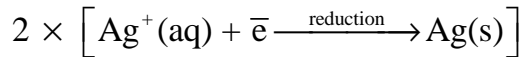
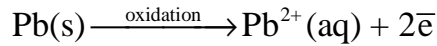
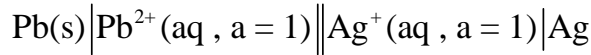
ووضح ما إذا كان التفاعل لهذه الخلية تلقائياً أم لا، وما معنى ذلك عملياً؟

علماء بأن جهود الإختزال كما يلي :

$$(E_{\text{Pb}} = -0.126 \text{ V}, E_{\text{Ag}} = 0.799 \text{ V})$$

## الحل

تفاعل الأكسدة والإختزال والتفاعل الكلي :



ولحساب الطاقة الحرة لتفاعل الخلية نتبع العلاقة :

$$\Delta G^{\circ} = -z E^{\circ} F$$

$$\Delta G^{\circ} = -2 \times 0.925 \times 96500$$

$$\Delta G^{\circ} = -178525 \text{ J}$$

$$\Delta G^{\circ} = -178.525 \text{ kJ}$$

وبما أن جهد الخلية بالموجب ( $E_{\text{cell}}^{\circ} = 0.925 \text{ V}$ ) ومقدار الطاقة

الحررة بالسالب ( $\Delta G^{\circ} = -178.525 \text{ kJ}$ )، فإن تفاعل الخلية تلقائي

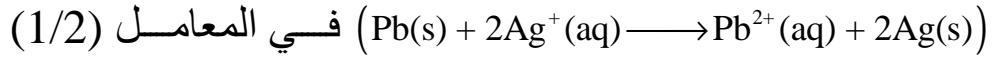
## الفصل السابع : العلاقة بين طاقة جيبس الحرة وجهد الخلية

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزازي

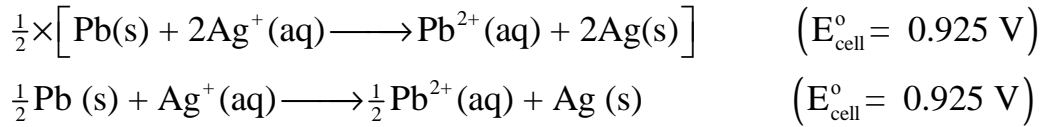
بمعنى أن الرصاص يرسب الفضة تلقائياً من محلول تكون فيه  
فعالية أيونات الفضة تساوي الوحدة.

## ملحوظة :

إن مضاعفات معاملات الخلية لا يغير من قيمة جهدها ولكنه يغير  
من قيمة الطاقة الحرة لأن المعامل (z) يدخل في معادلة الطاقة  
الحرة ( $\Delta G^\circ = -z E^\circ F$ ). فإذا ضرب التفاعل الكلي

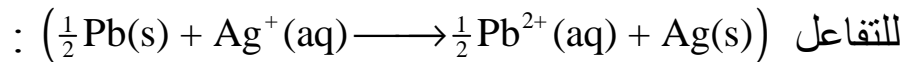


نصل على :



وجهد الخلية بقي ثابتاً.

بينما لحساب الطاقة الحرة



$$\Delta G^\circ = -n E^\circ F$$

$$\Delta G^\circ = \frac{1}{2}(-2 \times 0.925 \times 96500)$$

$$\Delta G^\circ = -89262.5 \text{ J}$$

$$\Delta G^\circ = -89.2625 \text{ kJ}$$

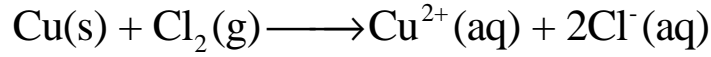
لأن ( $n = 1/2$ ) ونصف عدد الذرات متضمن في التفاعل المكتوب.

## الفصل السابع : العلاقة بين طاقة جيس الحرة وجهد الخلية

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزازي

## مثال (٧-٣)

صمم الخلية المقابلة للتفاعل التالي :

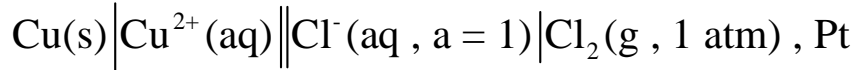


علماً بأن جهود الإختزال للأقطاب في الظروف القياسية :

$$(E_{\text{Cu}}^{\circ} = 0.337 \text{ V}, E_{\text{Cl}_2}^{\circ} = 1.36 \text{ V})$$

ثم احسب جهد الخلية القياسي والتغير في الطاقة الحرة لتفاعل الخلية عند (25 °C).

## الحل



جهد الخلية القياسي :

$$E_{\text{cell}}^{\circ} = \underbrace{E_{\text{cathode}}^{\circ}}_{\text{Cl}_2} - \underbrace{E_{\text{anode}}^{\circ}}_{\text{Cu}}$$

$$E_{\text{cell}}^{\circ} = 1.36 - 0.337$$

$$E_{\text{cell}}^{\circ} = 1.023 \text{ V}$$

ولحساب التغير في الطاقة الحرة لتفاعل الخلية :

$$\Delta G^{\circ} = -n E_{\text{cell}}^{\circ} F$$

$$\Delta G^{\circ} = -2 \times 1.023 \times 96500$$

$$\Delta G^{\circ} = -197439 \text{ J}$$

$$\Delta G^{\circ} = -197.439 \text{ kJ}$$

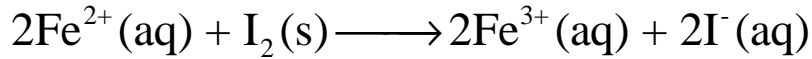
**الفصل السابع : العلاقة بين طاقة جيبس الحرة وجهد الخلية**

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزازي

وبالتالي فإنه من قيمة الجهد الموجب للخلية والطاقة الحرة السالبة يكون تفاعل النحاس والكلور تلقائياً، ليعطيا أيونات نحاسيك وأيونات كلوريد.

**مثال (٧-٤)**

هل تختزل أيونات الحديدوز اليود إلى أيون يوديد عند (25 °C) وفقاً للمعادلة التالية :

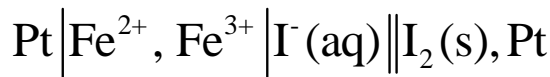
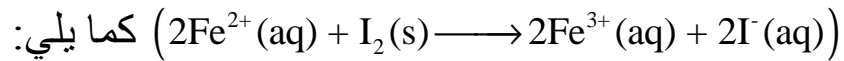


صمم خلية مناسبة، واقتراح حلاً مناسباً إذا لم يتم الإختزال. علماً بأن جهود الإختزال القياسية هي :

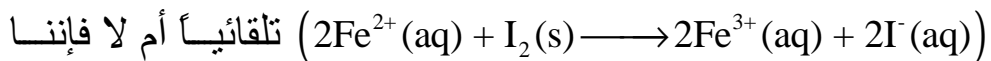
$$\left( E^{\circ}_{\text{I}_2/\text{I}^{-}} = 0.5355 \text{ V}, E^{\circ}_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}} = + 0.771 \text{ V} \right)$$

**الحل**

يمكن تصميم الخلية للتفاعل



لمعرفة ما إذا كان التفاعل



نحسب جهد الخلية وفقاً لهذا التفاعل كما يلي :

## الفصل السابع : العلاقة بين طاقة جيبس الحرة وجهد الخلية

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزاري

$$E_{\text{cell}}^{\circ} = \underbrace{E_{\text{cathode}}^{\circ}}_{\text{I}_2/\text{I}^-} - \underbrace{E_{\text{anode}}^{\circ}}_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}$$

$$E_{\text{cell}}^{\circ} = 0.5355 - 0.771$$

$$E_{\text{cell}}^{\circ} = - 0.2355 \text{ V}$$

وبحساب الطاقة الحرة للتفاعل السابق :

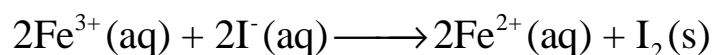
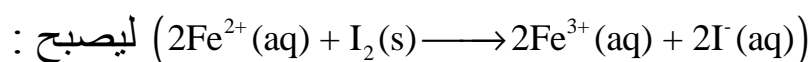
$$\Delta G^{\circ} = - n E_{\text{cell}}^{\circ} F$$

$$\Delta G^{\circ} = - 2 \times (- 0.2355) \times 96500$$

$$\Delta G^{\circ} = + 45451.5 \text{ J}$$

$$\Delta G^{\circ} = + 45.45 \text{ kJ}$$

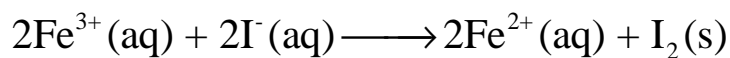
وبالتالي فإن التفاعل السابق غير تلقائي لأن جهد الخلية بناء على التفاعل السابق بالسالب، وقيمة الطاقة الحرة بالموجب، ومنه فإن أيونات الحديدوز غير قادرة على اختزال اليود إلى أيونات يوديد. وإذا عكس التفاعل السابـق



فإنه يكون تلقائياً ويكون جهد الخلية بالموجب والطاقة الحرة للتفاعل بالسالب :

## الفصل السابع : العلاقة بين طاقة جيبس الحرة وجهد الخلية

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزاري



$$E_{\text{cell}}^{\circ} = \underbrace{E_{\text{cathode}}^{\circ}}_{\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}} - \underbrace{E_{\text{anode}}^{\circ}}_{\text{I}_2/2\text{I}^{-}}$$

$$E_{\text{cell}}^{\circ} = 0.771 - 0.5355$$

$$E_{\text{cell}}^{\circ} = + 0.2355 \text{ V}$$

$$\Delta G^{\circ} = - n E_{\text{cell}}^{\circ} F$$

$$\Delta G^{\circ} = - 2 \times ( 0.2355 ) \times 96500$$

$$\Delta G^{\circ} = - 45451.5 \text{ J}$$

$$\Delta G^{\circ} = - 45.45 \text{ kJ}$$

ومنه فإن أيونات اليوديد قادرة على اختزال أيونات الحديدك إلى أيونات الحديدوز. ويكون تصميم الخلية كالتالي :

