

الفصل الثامن

جهد الخلية ودرجة الحرارة

08th Chapter
Cell Potential and
Temperature

الفصل الثامن : جهد الخلية ودرجة الحرارة

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزازي

الفصل الثامن**جهد الخلية ودرجة الحرارة****Cell Potential and Temperature**

بالنظر الى معادلة نيرنست التالية :

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

فإنه من الضروري مراعاة قيمة درجة الحرارة لأنها تؤثر على قيمة جهد الخلية، وبالتالي فإنه عند تطبيق المعادلة السابقة فلا بد من ملاحظة أن قيمة (E°) في هذه المعادلة هي قيمتها عند درجة حرارة (T).

مثال توضيحي

لو أردنا على سبيل المثال حساب جهد خلية ما عند درجة حرارة ($80^{\circ}C$)، فإنه من غير الصحيح التعويض عن قيمة (E°) للخلية من قيم الجهود القياسية الموجودة في السلسلة الكهروكيميائية، لأن تلك القيم هي قيم الجهود القياسية عند درجة حرارة الغرفة

الفصل الثامن : جهد الخلية ودرجة الحرارة

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزازي

(25 °C) ولا يجوز استخدامها على أنها قيم الجهود القياسية عند أي درجة حرارة أخرى غير هذه الدرجة.
ولكن كيف نحسب جهد الخلية القياسي (E°) عند درجة حرارة غير درجة حرارة الغرفة (25 °C)؟

من المعروف أن :

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

وهذا يعني أنه لو عرفنا (ΔG°) لتفاعل الخلية عند درجة الحرارة المحددة لعرفنا (E°) عند هذه الدرجة. ولكن كيف نحسب (ΔG°) عند درجة حرارة غير درجة حرارة الغرفة (25 °C)؟
من المعروف أن :

$$\Delta G^{\circ} = \Delta H^{\circ} - T\Delta S^{\circ}$$

الفصل الثامن : جهد الخلية ودرجة الحرارة

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزازي

وهذا يعني أنه لو عرفنا (ΔH°) و (ΔS°) للتفاعل لعرفنا (ΔG°) . وحساب (ΔH°) يتم من معرفة قيم إنثالبي التكوين للمواد الموجودة في معادلة التفاعل (ΔH_f°) ، حيث :

$$\Delta H^\circ = \sum \Delta H_f^\circ(\text{products}) - \sum \Delta H_f^\circ(\text{reactants})$$

أما حساب (ΔS°) فيتم من معرفة قيم الأنتروبي المطلق للمواد الموجودة في معادلة التفاعل (S°) حيث :

$$\Delta S^\circ = \sum S^\circ(\text{products}) - \sum S^\circ(\text{reactants})$$

ولكن تواجهنا عند حساب كل من (ΔH°) و (ΔS°) مشكلة، وهي أن قيمهما لا بد وأن تكون هي تلك القيم عند درجة الحرارة المحددة، في الوقت الذي لا توجد فيه لكل من (ΔH_f°) و (S°) إلا تلك القيم عند درجة حرارة الغرفة (25°C)، وهي قيم لن تعطينا إلا كلاً من (ΔH°) و (ΔS°) عند (25°C) في حين أننا

الفصل الثامن : جهد الخلية ودرجة الحرارة

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزازي

نريدهما عند درجة حرارة أخرى. فهل لو عرفنا (ΔH°) و (ΔS°) عند (25°C) يمكن حل ما هو مطلوب؟
تحديد معادلة كيرشهوف (Kirchhoff's Equation) التالية :

$$\Delta H_2 = \Delta H_1 + \Delta C_p (T_2 - T_1)$$

إن إنثالبي أي تفاعل (ΔH_2) عند درجة حرارة ما (T_2) يساوي إنثالبي التفاعل (ΔH_1) عند درجة حرارة أخرى (T_1) مضافاً إليه الحد :

$$\Delta C_p (T_2 - T_1)$$

حيث (ΔC_p) هو الفرق في السعة الحرارية بين المواد الناتجة والمتفاعلة :

$$\Delta C_p = \sum C_p (\text{products}) - \sum C_p (\text{reactants})$$

ي معادلة كيرشهوف السابقة افترض أن قيم (C_p) لا تتغير بتغير درجة الحرارة، وهو افتراض غير صحيح (100 %) ولكنه مقبول، لأن الفروقات في قيم (C_p) عند درجات الحرارة المختلفة ليست كبيرة.

الفصل الثامن : جهد الخلية ودرجة الحرارة

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزازي

أما فيما يخص (ΔS) ، فقد وجد أن :

$$\Delta S_2 = \Delta S_1 + \Delta C_p \ln \frac{T_2}{T_1}$$

أي أن أنتروبي التفاعل (ΔS_2) عند درجة حرارة ما (T_2) ، يساوي أنتروبي التفاعل (ΔS_1) مضافاً إليه الحد :

$$\left(\Delta C_p \ln \frac{T_2}{T_1} \right)$$

وكذلك الأمر هنا أيضاً، فقد افترض ثبات قيم (C_p) عند درجات الحرارة المختلفة.

وهكذا بمعرفة (ΔH) و (ΔS) عند درجة الحرارة المحددة يمكن معرفة (ΔG) وبالتالي (E) عند هذه الدرجة.

الفصل الثامن : جهد الخلية ودرجة الحرارة

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزازي

مثال (٨-١)

احسب الجهد القياسي للخلية التالية عند (80 °C) :

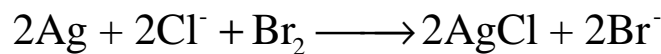
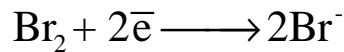
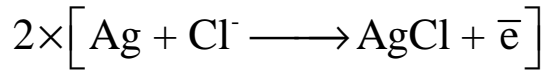


علماً بأن جهد الخلية القياسي يساوي (0.8428 V)، والتوابع
الثيرموديناميكية عند (25 °C) هي :

substance	(ΔH_f°) kJ/mol	(S°) J/K. mol	(C_p°) J/K. mol
Br ⁻	- 121.55	82.4	- 141.8
AgCl	- 127.07	96.11	50.74
Br ₂	0	152.23	75.69
Ag	0	42.55	25.35
Cl ⁻	- 167.16	56.5	136.4

الحل

تفاعل الخلية السابقة على النحو التالي :

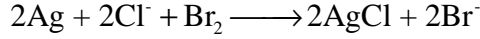


الفصل الثامن : جهد الخلية ودرجة الحرارة

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزازي

وعند درجة (25 °C) يمكن حساب التوابع الثيرموديناميكية على

النحو التالي :



$$\Delta H_1^\circ = \sum \Delta H_f^\circ (\text{products}) - \sum \Delta H_f^\circ (\text{reactants})$$

$$\Delta H_1^\circ = \left[(2\Delta H_f^\circ (\text{Br}^-)) + (2\Delta H_f^\circ (\text{AgCl})) \right] - \left[(2\Delta H_f^\circ (\text{Ag})) + (2\Delta H_f^\circ (\text{Cl}^-)) + (\Delta H_f^\circ (\text{Br}_2)) \right]$$

$$\Delta H_1^\circ = \left[(2 \times (-121.55)) + (2 \times (-127.07)) \right] - \left[(2 \times 0) + (-167.16) + (2 \times 0) \right]$$

$$\Delta H_1^\circ = -162.92 \text{ kJ}$$

$$\Delta S_1^\circ = \sum S^\circ (\text{products}) - \sum S^\circ (\text{reactants})$$

$$\Delta S_1^\circ = \left[(2S^\circ (\text{Br}^-)) + (2S^\circ (\text{AgCl})) \right] - \left[(S^\circ (\text{Br}_2)) + (2S^\circ (\text{Ag})) + (2S^\circ (\text{Cl}^-)) \right]$$

$$\Delta S_1^\circ = \left[(2 \times 82.4) + (2 \times 96.11) \right] - \left[(152.23) + (2 \times 42.55) + (2 \times 56.5) \right]$$

$$\Delta S_1^\circ = 6.69 \text{ JK}^{-1}$$

$$\Delta C_p^\circ = \sum C_p (\text{products}) - \sum C_p (\text{reactants})$$

$$\Delta C_p^\circ = \left[(2C_p^\circ (\text{Br}^-)) + (2C_p^\circ (\text{AgCl})) \right] - \left[(C_p^\circ (\text{Br}_2)) + (2C_p^\circ (\text{Ag})) + (2C_p^\circ (\text{Cl}^-)) \right]$$

$$\Delta C_p^\circ = \left[(2 \times (-141.8)) + (2 \times 50.74) \right] - \left[(75.69) + (2 \times 25.35) + (2 \times -136.4) \right]$$

$$\Delta C_p^\circ = -35.71 \text{ J/K}$$

وبالتالي يمكن حساب التغير في الطاقة الحرة عند

(25 °C = 298 K) كما يلي:

$$\Delta G_1^\circ = -z E^\circ F$$

$$\Delta G_1^\circ = -2 \times 0.8428 \times 96500$$

$$\Delta G_1^\circ = -162660.4 \text{ J}$$

$$\Delta G_1^\circ = -162.660 \text{ kJ}$$

الفصل الثامن : جهد الخلية ودرجة الحرارة

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزازي

وبالتالي وباستخدام قانون كيرشهوف يمكن حساب $(\Delta H_2^\circ, \Delta S_2^\circ)$

عند $(80^\circ\text{C} = 333\text{ K})$ كما يلي :

$$\Delta H_2^\circ = \Delta H_1^\circ + \Delta C_p^\circ (T_2 - T_1)$$

$$\Delta H_2^\circ = (-162.92 \times 10^3) + (-35.611 \times (353 - 298))$$

$$\Delta H_2^\circ = -164878.605\text{ J}$$

$$\Delta H_2^\circ = -164.879\text{ kJ}$$

$$\Delta S_2^\circ = \Delta S_1^\circ + \Delta C_p^\circ \ln\left(\frac{T_2}{T_1}\right)$$

$$\Delta S_2^\circ = 6.69 + \left(-35.611 \ln\left(\frac{353}{298}\right)\right)$$

$$\Delta S_2^\circ = 0.658\text{ J/K}$$

وبالتالي يمكن حساب (ΔG_2°) من العلاقة التالية :

$$\Delta G_2^\circ = \Delta H_2^\circ - T\Delta S_2^\circ$$

$$\Delta G_2^\circ = (-164.879 \times 10^3) - (353 \times 0.658)$$

$$\Delta G_2^\circ = -165111.274\text{ J}$$

$$\Delta G_2^\circ = -165.111\text{ kJ}$$

الفصل الثامن : جهد الخلية ودرجة الحرارة

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزازي

وجهد الخلية القياسي عند درجة حرارة (353 K) يحسب كما يلي :

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

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

$$E^{\circ} = - \frac{(- 165.111 \times 10^3)}{2 \times 96500}$$

$$E^{\circ} = 0.8555 \text{ V}$$

في مثالنا السابق أفترض أن قيمة السعة الحرارية (C_p) هي نفسها عند درجات الحرارة المختلفة، والواقع غير ذلك، ولهذا السبب فإنه لو أردنا مزيداً من الدقة فإن علينا عند حساب كل من (ΔH_2) أو (ΔS_2) إجراء تكامل يأخذ بالإعتبار التغير في قيمة (C_p) بتغير درجة الحرارة من الدرجة الأولى (T_1) إلى الدرجة الثانية (T_2)، وذلك لأن قيمة (C_p) تتأثر بدرجة الحرارة. وقد وجد أن هذا التأثير تحكمه العلاقة الرياضية التالية :

$$C_p = a + bT + cT^2 + dT^3$$

أو العلاقة الرياضية التالية :

$$C_p = a' + b'T + \frac{c'}{T^2}$$

حيث تمثل الرموز (a, b, c, d, a', b', c') ثوابت وهي ثوابت موجودة لكثير من المواد في الجداول الثيرموديناميكية.