

**الفصل السادس : تغيرات الإنثالبي والانتروبي**

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزازي

---

**الفصل السادس**

**حساب بعض دوال الديناميكا الحرارية**

**من قياس القوة الدافعة الكهربائية**

**”تغيرات الإنثالبي والانتروبي“**

06<sup>th</sup> Chapter

Changes of Enthalpy and Entropy

**الفصل السادس : تغيرات الإنثالبي والانتروبي**

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزازي

**الفصل السادس****حساب بعض دوال الديناميكا الحرارية  
من قياس القوة الدافعة الكهربائية****تغيرات الإنثالبي والانتروبي**

(Enthalpy and Entropy Changes)

من الديناميكا الحرارية فإن العلاقة بين التغير في الطاقة الحرة ( $\Delta G$ ) لأي عملية ما والتغير في المحتوى الحراري ( $\Delta H$ ) لهذه العملية يحدد من معادلة جيبس - هيلمهولتز (Gibbs-Helmholtz Equation) عند نفس درجة الحرارة :

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

ومنه فإن :

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

وإذا علمت أن التغير في الانتروبي ( $\Delta S$ ) يساوي :

$$\Delta S = zF \left( \frac{dE}{dT} \right)$$

حيث أن :

المعامل الحراري للخلاية ويسمى أيضاً بالمعامل

الحراري للقوة الدافعة الكهربائية.

### الفصل السادس : تغيرات الإنثالبي والأنتروبي

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزازي

■ وحينما يكون المعامل الحراري للخلية سالباً  $\left(\frac{dE}{dT} = -\right)$  فإن الخلية تطرد طاقة حرارية للمحيط (رفع درجة الحرارة يخفض من قوتها الدافعة).

■ وحينما يكون المعامل الحراري للخلية موجباً  $\left(\frac{dE}{dT} = +\right)$  فإن الخلية تمتص طاقة حرارية من المحيط.

وبالتعويض بالمعادلة  $\left(\Delta S = zF \left(\frac{dE}{dT}\right)\right)$  في المعادلة

نحصل على :  $(\Delta H = \Delta G + T\Delta S)$

$$\therefore \Delta H = \Delta G + T\Delta S$$

$$\therefore \Delta S = zF \left(\frac{dE}{dT}\right)$$

$$\Rightarrow \Delta H = \Delta G + T \left(zF \left(\frac{dE}{dT}\right)\right)$$

ومما سبق فإن العلاقة بين القوة الدافعة الكهربائية (E) لخلية ما، والتغير في الطاقة الحرة ( $\Delta G$ ) لهذه الخلية :

$$\Delta G = - z F E$$

وبالتعويض بالمعادلة  $(\Delta G = - z F E)$  في المعادلة

$$\Delta H = \Delta G + T \left(zF \left(\frac{dE}{dT}\right)\right) \text{ نحصل على :}$$

### الفصل السادس : تغيرات الإنثالبي والأنتروبي

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزازي

$$\therefore \Delta H = \Delta G + T \left( zF \left( \frac{dE}{dT} \right) \right)$$

$$\therefore \Delta G = - z F E$$

$$\Rightarrow \Delta H = - z F E + T \left( zF \left( \frac{dE}{dT} \right) \right)$$

$$\Rightarrow \left( \Delta H = - z F E + zFT \left( \frac{dE}{dT} \right) \right)$$

وبترتيب العلاقة  $\left( \Delta H = - z F E + zFT \left( \frac{dE}{dT} \right) \right)$  نحصل على صور

مختلفة لها كما يلي :

$$\bullet \Delta H = \Delta G + zFT \left( \frac{dE}{dT} \right)$$

$$\bullet \Delta H = - z F E + zFT \left( \frac{dE}{dT} \right)$$

$$\bullet \Delta H = - z F \left[ E - T \left( \frac{dE}{dT} \right) \right]$$

$$\bullet \Delta H = z F \left[ - E + T \left( \frac{dE}{dT} \right) \right]$$

$$\bullet \Delta H = z F \left[ T \left( \frac{dE}{dT} \right) - E \right]$$

**الفصل السادس : تغيرات الإنثالبي والأنتروبي**

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزازي

وبناءً على ذلك فإنه باستخدام أي الصور السابقة فإنه يمكن تعيين التغير في المحتوى الحراري (الإنثالبي  $(\Delta H)$ ) لأي تفاعل ما بمعرفة القوة الدافعة الكهربائية (E) للخلية، ومعامل تأثير درجة

الحرارة  $\left(\frac{dE}{dT}\right)$  على القوة الدافعة الكهربائية.

وإذا عبر عن (E) بالفولت، و (F) بالفاراداي، فإن  $(\Delta H)$  تكون بالجول.

ومن العلاقتين :

$$\left( \Delta H = \Delta G + zFT \left( \frac{dE}{dT} \right) \right)$$

و

$$\Delta S = zF \left( \frac{dE}{dT} \right)$$

فإن :

$\left(\frac{dE}{dT}\right)$  يعبر عن معدل التغير في القوة الدافعة الكهربائية بالنسبة لدرجة الحرارة. وهذا يعني أن التغير في جهد الخلية بتغير درجة الحرارة ضرورية لحساب كل من التغير في الإنثالبي والتغير في الأنتروبي.

### الفصل السادس : تغيرات الإنثالبي والأنتروبي

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزازي

ومن العلاقة  $\left( \Delta H = \Delta G + zFT \left( \frac{dE}{dT} \right) \right)$  فإنه عندما

$$\left( \frac{dE}{dT} = 0 \right) \text{ فإن } *$$

$$\therefore \Delta H = \Delta G + zFT \left( \frac{dE}{dT} \right)$$

$$\text{when : } \left( \frac{dE}{dT} \right) = 0$$

$$\Rightarrow \Delta H = \Delta G$$

وهكذا يمكن حساب  $(\Delta G, \Delta H, \Delta S)$  لتفاعل خلية من قياسات القوة الدافعة الكهربائية ومن المعامل الحراري للقوة الدافعة الكهربائية  $\left( \frac{dE}{dT} \right)$ .

ونظراً لأن هذه الطريقة تكون دائماً أكثر ملاءمة للحصول على هذه الخواص الديناميكية الحرارية من طريقة القياسات السعيرية المباشرة، أمكن الحصول على كثير من المعلومات الديناميكية الحرارية لأنظمة تتضمن أيونات في محاليل مائية.

\* المعامل  $\left( \frac{\partial E}{\partial T} \right)_p$  يمثل التغير في الجهد الكهربائي بالنسبة لدرجة الحرارة. وهذا يعني لو أن

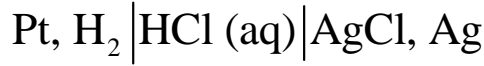
$$\left( \left( \frac{\partial E}{\partial T} \right)_p = 0 \right) \text{ الجهد الكهربائي لا يتغير بتغير درجة الحرارة فإن :}$$

### الفصل السادس : تغيرات الإنثالبي والأنتروبي

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزاري

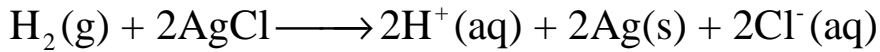
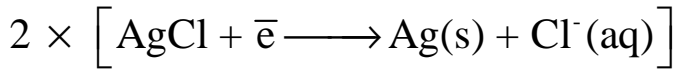
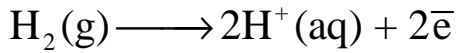
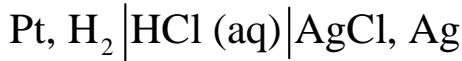
#### مثال (١-٦)

لديك الخلية التالية :



لها قوة دافعة كهربائية قياسية عند فاعلية مساوية للوحدة مقدارها (0.2224 V) عند درجة حرارة (25 °C)، والمعامل الحراري

$$\left( \frac{dE}{dT} = -6.45 \times 10^{-4} \text{ V K}^{-1} \right) \text{، ويكون تفاعل الخلية :}$$



ومن هذه المعلومات يمكن حساب ( $\Delta G^\circ$ ,  $\Delta H^\circ$ ,  $\Delta S^\circ$ ) كما يلي :

$$\Delta G^\circ = -z F E^\circ = -2 \times 96500 \times 0.2224 = -42923.2 \text{ J}$$

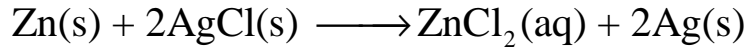
$$\Delta S^\circ = z F \left( \frac{dE}{dT} \right) = 2 \times 96500 \times (-6.45 \times 10^{-4}) = -124.485 \text{ J K}^{-1}$$

$$\Delta H^\circ = \Delta G^\circ + T\Delta S^\circ = (-42923.2) + [298(-124.485)] = -80019.73 \text{ J}$$

وبهذه الطريقة أمكن حساب الثوابت الديناميكية الحرارية للتفاعلات الكيميائية التي تتكون فيها محاليل أيونية.

**الفصل السادس : تغيرات الإنثالبي والأنتروبي**

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزازي

**مثال (٢-٦)**احسب ( $\Delta H, \Delta S$ ) للخلية ذات التفاعل التالي :

علماً بأن جهد الخلية يساوي ( $E_{\text{cell}} = 1.015 \text{ V}$ ) عند درجة الصفر المئوي، ومعامل الخلية يساوي

$$\left( \frac{dE}{dT} \right) = -4.02 \times 10^{-4} \text{ V/K}$$

**الحل**يمكن حساب ( $\Delta H$ ) من العلاقة :

$$\Delta H = zF \left[ T \left( \frac{dE}{dT} \right) - E \right]$$

$$\Delta H = 2 \times 96500 \left[ 273 \times (-4.020 \times 10^{-4}) - 1.015 \right]$$

$$\Delta H = -217075.978 \text{ J}$$

$$\Delta H = -217.076 \text{ kJ}$$

$$\Delta H = -51.9 \text{ kcal}$$

ولحساب التغير في الأنتروبي ( $\Delta S$ ) نتبع العلاقة التالية :

$$\Delta S = zF \left( \frac{dE}{dT} \right)$$

$$\Delta S = 2 \times 96500 \times (-4.020 \times 10^{-4} \text{ V/K})$$

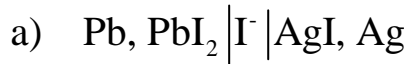
$$\Delta S = -77.59 \text{ J/K}$$

**الفصل السادس : تغيرات الإنثالبي والأنثروبي**

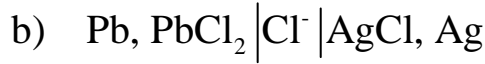
إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزازي

**مثال (٣-٦)**

إذا كان جهد الخلية ومعامل درجة الحرارة للخليتين التاليتين هو على التوالي :



$$E = 0.211 \text{ V}, \quad \frac{dE}{dT} = 1.27 \times 10^{-4} \text{ VK}^{-1}$$



$$E = 0.4902 \text{ V}, \quad \frac{dE}{dT} = -1.86 \times 10^{-4} \text{ VK}^{-1}$$

أ) اكتب تفاعل كل خلية.

ب) احسب التغير في كل من الطاقة الحرة والأنثروبي والإنثالبي لكل من التفاعلين.

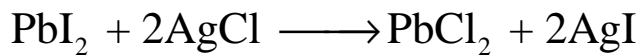
**الحل**

a) 33.3 kJ, - 105.3 kJ, 25 J k<sup>-1</sup>

b) - 40.74 kJ, - 9461 kJ, 25 J k<sup>-1</sup>

**مثال (٤-٦)**

بناءً على ما ورد في السؤال السابق (مثال ٣-٦) ومن إجابته، احسب للتفاعل التالي عند نفس الظروف :



### الفصل السادس : تغيرات الإنثالبي والأنتروبي

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزازي

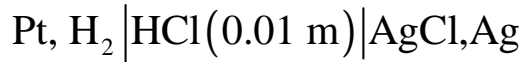
$$\left( E, \Delta G, \Delta S, \Delta H, \left( \frac{\partial E}{\partial T} \right)_p \right) : \text{كلاً من}$$

**الحل**

$$\left( \begin{array}{l} E = 0.2791 \text{ V}, \Delta G = - 53.87 \text{ kJ}, \Delta S = - 61 \text{ JK}^{-1} \\ \Delta H = - 72 \text{ kJ}, \left( \frac{\partial E}{\partial T} \right) = 3.16 \times 10^{-5} \text{ VK}^{-1} \end{array} \right)$$

### مثال (٥-٦)

من معرفة جهد الخلية التالية ومعامل درجة الحرارة لها :



$$E = 0.2002 \text{ V}$$

$$\left( \frac{\partial E}{\partial T} \right) = - 8.665 \times 10^{-5} \text{ VK}^{-1}$$

أ) اكتب التفاعل

ب) احسب التغير في كل من الطاقة الحرة والأنتروبي والإنثالبي.

**الحل**

$$\left( \Delta G = - 44.3 \text{ kJ}, \left( \frac{\partial E}{\partial T} \right) = - 8.4 \text{ JK}^{-1}, \Delta H = - 41.8 \text{ kJ} \right)$$