

السلام عليكم ورحمة الله وبركاته

هذه مجموعة من التمارينات السهلة والبسيطة، بحلونها النموذجية، تخص التعامل مع الأنتالبي الحر  $\Delta G$  ، تمكن وتزيد الطالب فهما فيما يخص كيفية الحساب و التعامل مع إشارة طاقة جيبس وإمكانية أو عدم حصول التفاعلات.

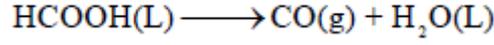
مراجعة مع فهم وتدريب مع تمكن ونجاحات وافرة في الدنيا والآخرة

بالتوفيق للجميع

الأستاذ جري الخضر

## تمارين إضافية

مثال (1): لديك التفاعل التالي:



إذا كانت قيمة  $(\Delta H)$  للتفاعل تساوي (15.79 kJ) ، والتغير في الأنثروبي  $(\Delta S)$  تساوي (232.63 J/K) احسب قيمة التغير في الطاقة الحرة  $(\Delta G)$  عند (25 C°) وهل التفاعل تلقائي؟

الحل: يمكن حل هذه المسألة بالعلاقة:

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

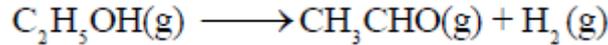
$$\Delta G = (15.79 \times 10^3 \text{ J/mol}) - (298 \text{ K} \times 232.63 \text{ J/K})$$

$$\Delta G = - 53533.74 \text{ J/mol}$$

$$\Delta G = - 53.53 \text{ kJ/mol}$$

وبما أن قيمة التغير في الطاقة الحرة بالسالب فالتفاعل تلقائي عند (25 C°).

مثال (2): لديك التفاعل التالي:



فإذا كانت قيمة التغير في الأنثالبي  $(\Delta H^\circ)$  للتفاعل تساوي (68.95 kJ) ، وقيمة التغير في الأنثروبي  $(\Delta S^\circ)$  تساوي (114.2 J/K) . احسب قيمة التغير في الطاقة الحرة  $(\Delta G^\circ)$  عند (25 C°) وهل التفاعل تلقائي؟

الحل:

بتطبيق العلاقة:

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

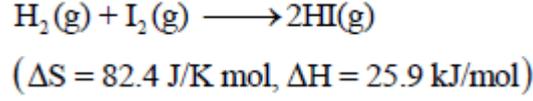
$$\Delta G^\circ = (68.95 \times 10^3 \text{ J/mol}) - (298 \text{ K} \times 114.2 \text{ J/K})$$

$$\Delta G^\circ = + 34918.4 \text{ J/mol}$$

$$\Delta G^\circ = + 34.918 \text{ kJ/mol}$$

ومن هنا فإن التفاعل غير تلقائي عند درجة حرارة (25 C°) لأن قيمة التغير في الطاقة الحرة  $\Delta G^\circ > 0$

**مثال (3):** لديك التفاعل التالي:



احسب:

(أ)  $\Delta G^\circ$  عند درجة حرارة (25 C°) وضغط جوي واحد  
(ب)  $\Delta G^\circ$  عند درجة حرارة (200 C°) وضغط جوي واحد  
نفرض ان  $\Delta H$  و  $\Delta S$  ثابتان في المجال [25°C-200°C]

**الحل:** (أ) بتطبيق العلاقة:

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

$$\Delta G = (25.9 \times 10^3 \text{ J/mol}) - (298 \text{ K} \times 82.4 \text{ J/K})$$

$$\Delta G = 1344.8 \text{ J/mol}$$

$$\Delta G = 1.34 \text{ kJ/mol}$$

وبما أن قيمة التغير في الطاقة الحرة بالموجب  $\Delta G^\circ > 0$  فالتفاعل السابق غير تلقائي عند درجة حرارة (25 C°)

**(ب) حساب التغير في الطاقة الحرة عند درجة حرارة (200 C°)**

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

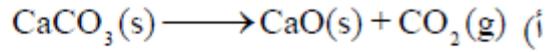
$$\Delta G = (25.9 \times 10^3 \text{ J/mol}) - (473 \text{ K} \times 82.4 \text{ J/K})$$

$$\Delta G = -13075.2 \text{ J/mol}$$

$$\Delta G = -13.1 \text{ kJ/mol}$$

وبما أن قيمة التغير في الطاقة الحرة بالسالب ( $\Delta G^\circ < 0$ ) فالتفاعل السابق يكون تلقائياً عند درجة حرارة (200 C°)

**مثال (4):** احسب التغير في كل من الإنثالبي والأنثروبي والإنثالبي الحر عند الظروف القياسية المصاحبة للتفاعلين:



$$\left( \begin{array}{l} \Delta H_f^\circ(\text{CaO}) = -635.1 \text{ kJ/mol}, \Delta H_f^\circ(\text{CO}_2) = -393.5 \text{ kJ/mol}, \\ \Delta H_f^\circ(\text{CaCO}_3) = -1206.9 \text{ kJ/mol} \end{array} \right)$$

$$\left( \begin{array}{l} S^\circ(\text{CaO}) = 38.1 \text{ J/K}, S^\circ(\text{CO}_2) = 213.7 \text{ J/K}, \\ S^\circ(\text{CaCO}_3) = 92.9 \text{ J/K} \end{array} \right)$$

$$\left( \begin{array}{l} \Delta G_f^\circ(\text{CaO}) = -603.5 \text{ kJ/mol}, \Delta G_f^\circ(\text{CO}_2) = -394.4 \text{ kJ/mol}, \\ \Delta G_f^\circ(\text{CaCO}_3) = -1128.8 \text{ kJ/mol} \end{array} \right)$$



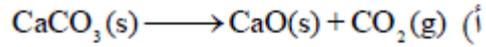
علماً بأن :

$$\left( \Delta H_f^\circ(\text{NH}_3) = -46 \text{ kJ/mol}, \Delta H_f^\circ(\text{N}_2) = 0, \Delta H_f^\circ(\text{H}_2) = 0 \right)$$

$$\left( S^\circ(\text{NH}_3) = 193 \text{ J/K}, S^\circ(\text{N}_2) = 191.5 \text{ J/K}, S^\circ(\text{H}_2) = 130.6 \text{ J/K} \right)$$

$$\left( \Delta G_f^\circ(\text{NH}_3) = -14.4 \text{ kJ/mol}, \Delta G_f^\circ(\text{N}_2) = 0, \Delta G_f^\circ(\text{H}_2) = 0 \right)$$

الحل:



$$1. \Delta H^\circ = \sum n_p (\Delta H_f^\circ)_p - \sum n_R (\Delta H_f^\circ)_R$$

$$\Delta H^\circ = [\Delta H_f^\circ (\text{CaO}) + \Delta H_f^\circ (\text{CO}_2)] - [\Delta H_f^\circ (\text{CaCO}_3)]$$

$$\Delta H^\circ = [(-635.1) + (-393.5)] - [(-1206.9)] = +178.3 \text{ kJ}$$

$$2. \Delta S^\circ = \sum n_p (S^\circ)_p - \sum n_R (S^\circ)_R$$

$$\Delta S^\circ = [S^\circ (\text{CaO}) + S^\circ (\text{CO}_2)] - [S^\circ (\text{CaCO}_3)]$$

$$\Delta S^\circ = [38.1 + 213.7] - [92.9] = 158.9 \text{ J/K}$$

$$3. \Delta G^\circ = \sum n_p (\Delta G_f^\circ)_p - \sum n_R (\Delta G_f^\circ)_R$$

$$\Delta G^\circ = [\Delta G^\circ (\text{CaO}) + \Delta G^\circ (\text{CO}_2)] - [\Delta G^\circ (\text{CaCO}_3)]$$

$$\Delta G^\circ = [(-603.5) + (-394.4)] - [(-1128.8)]$$

$$\Delta G^\circ = 130.9 \text{ kJ} \approx 131 \text{ kJ}$$

ويمكن حساب التغير في الأنتالبي الحر  $\Delta G^\circ$  باستخدام العلاقة:

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

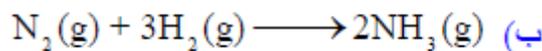
$$\Delta G^\circ = [178.3] - [(298)(158 \times 10^{-3})]$$

$$\Delta G^\circ = 131.2 \text{ kJ}$$

وهي نفس القيمة المحسوبة بالقانون:

$$\Delta G^\circ = \sum n_p (\Delta G_f^\circ)_p - \sum n_R (\Delta G_f^\circ)_R$$

وتدل قيمتها الموجبة على أن التفاعل ليس لديه القابلية لأن يحدث تلقائياً عند الظروف القياسية (25 C°, 1atm)



بنفس إجراء الخطوات السابقة نحصل على القيم التالية:

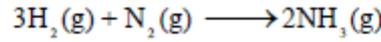
$$\Delta H^\circ = - 91.8 \text{ kJ}$$

$$\Delta S^\circ = - 200 \text{ J/K}$$

$$\Delta G^\circ = - 32.2 \text{ kJ}$$

وتدل القيمة السالبة للتغير في الطاقة الحرة القياسية ( $\Delta G^\circ = -32.2 \text{ kJ}$ ) أن التفاعل لديه القابلية أن يحدث عند درجة حرارة الغرفة.

**مثال (5):** احسب الإنثالبي الحر القياسي ( $\Delta G^\circ$ ) لمول من غاز النشادر إذا علمت أن:



المادة	$\text{NH}_3$	$\text{N}_2$	$\text{H}_2$
$\Delta H$ (kJ/mol)	- 46.2	0	0
$S^\circ$ (J/mol. K)	192.6	191.5	130.5

الحل: أولاً: نحسب التغير في الأنتروبي القياسي كما يلي:

$$\begin{aligned}\Delta S^\circ &= \sum n_p S_p^\circ - \sum n_r S_r^\circ \\ \Delta S^\circ &= [2S^\circ(\text{NH}_3)] - [3S^\circ(\text{H}_2) + S^\circ(\text{N}_2)] \\ \Delta S^\circ &= [2(192.6)] - [3(130.5) + (191.5)] \\ \Delta S^\circ &= - 197.8 \text{ J/K}\end{aligned}$$

ثانياً: نحسب التغير في الإنثالبي كما يلي:

$$\begin{aligned}\Delta H^\circ &= \sum n_p (\Delta H_f^\circ)_p - \sum n_r (\Delta H_f^\circ)_r \\ \Delta H^\circ &= [2\Delta H_f^\circ(\text{NH}_3)] - [3\Delta H_f^\circ(\text{H}_2) + \Delta H_f^\circ(\text{N}_2)] \\ \Delta H^\circ &= [2(- 46.2)] - [3(0) + (0)] \\ \Delta H^\circ &= - 92.4 \text{ kJ}\end{aligned}$$

ثالثاً: لحساب الأنتالبي الحر القياسي

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

$$\Delta G^\circ = [(-92.4 \times 10^3 \text{ J})] - [298 \text{ K} \times (-197.8 \text{ J/K})]$$

$$\Delta G^\circ = -33455.6 \text{ J}$$

$$\Delta G^\circ = -33.46 \text{ kJ}$$

وهذه القيمة ( $\Delta G^\circ = -33.46 \text{ kJ}$ ) تعبر عن طاقة التكوين الحرة لمولين من النشادر كما في المعادلة السابقة، ولذلك للحصول على الأنتالبي الحر القياسي لمول من غاز النشادر نقسم هذه القيمة على (2):

$$\Delta G^\circ = \frac{-33.46 \text{ kJ}}{2}$$

$$\Delta G^\circ = -16.73 \text{ kJ/mol}$$

مثال (6): لديك التفاعل التالي:



هل يحدث هذا التفاعل تلقائياً عند درجة حرارة (298K) علماً بأن:

المادة	CO	Ti	C	TiO <sub>2</sub>
$\Delta S^\circ$ (J/K. mol)	197.5	30.6	5.7	50.3
$\Delta H^\circ$ (kJ/mol)	-110.5	0	0	-943.9

الحل: أولاً: نحسب التغير في الإنتالبي القياسي ( $\Delta H^\circ$ )

$$\Delta H^\circ = \sum n_p (\Delta H_f^\circ)_p - \sum n_r (\Delta H_f^\circ)_r$$

$$\Delta H^\circ = [\Delta H_f^\circ(\text{Ti}) + 2\Delta H_f^\circ(\text{CO})] - [\Delta H_f^\circ(\text{TiO}_2) + 2\Delta H_f^\circ(\text{C})]$$

$$\Delta H^\circ = [0 + 2(-110.5)] - [(-943.9) + 2(0)]$$

$$\Delta H^\circ = (-221) - (-943.9)$$

$$\Delta H^\circ = +722.9 \text{ kJ}$$

$$\Delta H^\circ = +722.9 \times 10^3 \text{ J}$$

ثانياً: نحسب التغير في الأنتروبي القياسي ( $\Delta S^\circ$ )

$$\Delta S^\circ = \sum n_p S_p^\circ - \sum n_r S_r^\circ$$

$$\Delta S^\circ = [S^\circ(\text{Ti}) + 2S^\circ(\text{CO})] - [S^\circ(\text{TiO}_2) + 2S^\circ(\text{C})]$$

$$\Delta S^\circ = [(30.6) + 2(197.5)] - [(50.3) + 2(5.7)]$$

$$\Delta S^\circ = +363.9 \text{ J/K}$$

ثالثاً: نحسب التغير في الأنتالبي الحر القياسي ( $\Delta G^\circ$ )

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

$$\Delta G^\circ = [(+722.9 \times 10^3 \text{ J})] - [298 \text{ K} (+363.9 \text{ J/K})]$$

$$\Delta G^\circ = 614457.8 \text{ J}$$

$$\Delta G^\circ = 614.46 \text{ kJ}$$

وحيث أن قيمة الأنتالبي الحر بالموجب، لذلك فالتفاعل السابق غير تلقائي عند درجة حرارة 298 K

مثال (7): حسب التفاعل التالي:



بالاستعانة بالمعلومات التالية عند درجة حرارة (25 C°)

المركب	$\Delta H^\circ$ (kJ/mol)	$\Delta S^\circ$ (J/mol. K)
$C_2H_5OH(L)$	- 277.6	161
$O_2(g)$	0	205
$CO_2(g)$	- 393.5	213.7
$H_2O(L)$	- 285.8	69.9

احسب:

(أ)  $(\Delta H^\circ)$

(ب)  $(\Delta S^\circ)$

(ج)  $(\Delta G^\circ)$

(د)  $\Delta G$  عند درجة حرارة  $(100\text{ C}^\circ)$  بافتراض أن  $(\Delta H^\circ = \Delta H, \Delta S^\circ = \Delta S)$

الحل: (أ) حساب التغير في الإنثالبي القياسي  $(\Delta H^\circ)$ :

$$\begin{aligned}\Delta H^\circ &= \sum n_p (\Delta H_f^\circ)_p - \sum n_R (\Delta H_f^\circ)_R \\ \Delta H^\circ &= [2\Delta H_f^\circ(CO_2) + 3\Delta H_f^\circ(H_2O)] - [\Delta H_f^\circ(C_2H_5OH) + 3\Delta H_f^\circ(O_2)] \\ \Delta H^\circ &= [2(-393.5) + 3(-285.8)] - [(-277.6) + 3(0)] \\ \Delta H^\circ &= (-1644.4) - (-277.6) \\ \Delta H^\circ &= -1366.8 \text{ kJ} \\ \Delta H^\circ &= -1366.8 \times 10^3 \text{ J}\end{aligned}$$

(ب) حساب التغير في الإنتروبي القياسي  $(\Delta S^\circ)$ :

$$\begin{aligned}\Delta S^\circ &= \sum n_p (S_p^\circ) - \sum n_R (S_R^\circ) \\ \Delta S^\circ &= [2S^\circ(CO_2) + 3S^\circ(H_2O)] - [S^\circ(C_2H_5OH) + 3S^\circ(O_2)] \\ \Delta S^\circ &= [2(213.7) + 3(69.9)] - [(161) + 3(205)] \\ \Delta S^\circ &= (637.1) - (776) \\ \Delta S^\circ &= -138.9 \text{ J}\end{aligned}$$

(ج) حساب التغير في الطاقة الحرة القياسية  $(\Delta G^\circ)$ :

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

$$\Delta G^{\circ} = [(-1366.8 \times 10^3 \text{ J})] - [298 \text{ K} (-138.9 \text{ J/K})]$$

$$\Delta G^{\circ} = -1325407.8 \text{ J}$$

$$\Delta G^{\circ} = -1325.41 \text{ kJ}$$

وبما أن قيمة التغير الأنتالبي الحر بالسالب ( $\Delta G^{\circ} < 0$ ) فالتفاعل تلقائي عند درجة حرارة (25 C°)

(د) حساب  $\Delta G$  عند درجة حرارة (100 C°):

في هذه الحالة تم افتراض أن ( $\Delta H^{\circ} = \Delta H$ ,  $\Delta S^{\circ} = \Delta S$ )

بالتالي فإن التغير في الطاقة الحرة يحسب من العلاقة:

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

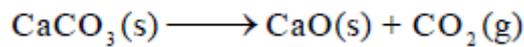
$$\Delta G = [(-1366.8 \times 10^3 \text{ J})] - [373 \text{ K} (-138.9 \text{ J/K})]$$

$$\Delta G = -1314990.3 \text{ J}$$

$$\Delta G = -1314.99 \text{ kJ}$$

وبما أن قيمة الطاقة الحرة بالسالب فالتفاعل تلقائي عند درجة الحرارة (100 C°)

مثال (8): (أ) احسب  $\Delta G^{\circ}$  التفاعل التالي:



باستخدام المعلومات التالية:

المركب	CaCO <sub>3</sub> (s)	CaO(s)	CO <sub>2</sub> (g)
$\Delta H^{\circ}$ (kJ/mol)	-1206.9	-635	-393.5
$S^{\circ}$ (J/mol. K)	92.9	39.8	213.6

(ب) وإذا كان التفاعل غير تلقائي، فما درجة الحرارة التي يكون عندها التفاعل تلقائياً؟

الحل: أولاً: حساب التغير في الإنثالبي القياسي ( $\Delta H^\circ$ ):

$$\begin{aligned}\Delta H^\circ &= \sum n_p (\Delta H_r^\circ)_p - \sum n_R (\Delta H_r^\circ)_R \\ \Delta H^\circ &= [\Delta H_r^\circ(\text{CaO}) + \Delta H_r^\circ(\text{CO}_2)] - [\Delta H_r^\circ(\text{CaCO}_3)] \\ \Delta H^\circ &= [(-635) + (-393.5)] - [(-1206.9)] \\ \Delta H^\circ &= (-1028.5) - (-1206.9) \\ \Delta H^\circ &= +178.4 \text{ kJ} \\ \Delta H^\circ &= +178.4 \times 10^3 \text{ J}\end{aligned}$$

ثانياً: حساب التغير في الأنتروبي القياسي ( $\Delta S^\circ$ ):

$$\begin{aligned}\Delta S^\circ &= \sum n_p (S_p^\circ) - \sum n_R (S_R^\circ) \\ \Delta S^\circ &= [S^\circ(\text{CaO}) + S^\circ(\text{CO}_2)] - [S^\circ(\text{CaCO}_3)] \\ \Delta S^\circ &= [(39.8) + (213.6)] - [92.9] \\ \Delta S^\circ &= (253.4) - (92.9) \\ \Delta S^\circ &= +160.5 \text{ J}\end{aligned}$$

ثالثاً: حساب التغير الإنثالبي الحر القياسي ( $\Delta G^\circ$ ):

$$\begin{aligned}\Delta G^\circ &= \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ \\ \Delta G^\circ &= [(178.4 \times 10^3 \text{ J})] - [298 \text{ K} (160.5 \text{ J/K})] \\ \Delta G^\circ &= +130571 \text{ J} \\ \Delta G^\circ &= +130.571 \text{ kJ}\end{aligned}$$

(ب) ولمعرفة درجة الحرارة التي يكون فيها التفاعل تلقائياً:

نحدد درجة الحرارة التي يكون ( $\Delta G = 0$ ) (وبفرض ان قيم ( $\Delta H^\circ = \Delta H$  ,  $\Delta S^\circ = \Delta S$ ) أى لا تتغير درجة الحرارة

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

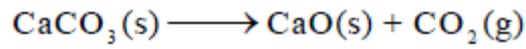
$$0 = \Delta H - T\Delta S$$

$$\Delta H = T\Delta S$$

$$T = \frac{\Delta H}{\Delta S}$$

$$T = \frac{178.4 \times 10^3}{160.5} = 1111.53\text{K}$$

وبالتالي فإنه عند الدرجة (1111.53 K) تكون ( $\Delta G = 0$ ) ويكون التفاعل متزنًا، وتكون الدرجة من الحرارة التي يكون فيها التفاعل:



تلقائياً هي ( $T > 1111.53 \text{ K}$ ) أي درجة حرارة أعلى من (1111.53 K)