

ثانياً: الكيمياء الكهربائية

obeikandi.com

الكيمياء الكهربية

الكيمياء الكهربية :

الكيمياء الكهربية بوجه عام هي دراسة التغيرات الكيميائية التي تحدث تحت تأثير الظواهر الكهربائية .

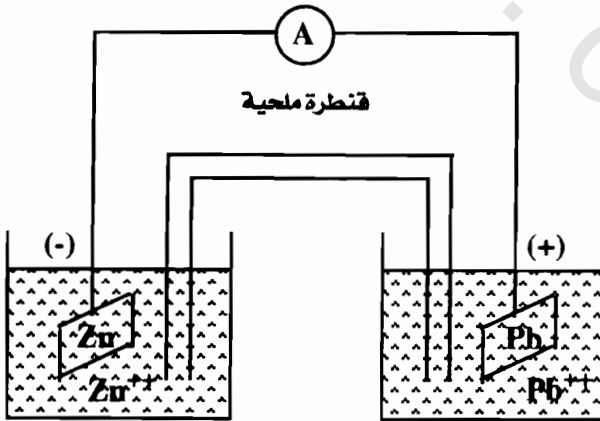
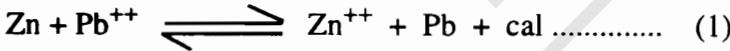
الخلايا الكهربية :

يمكن تقسيم الخلايا الكهربية إلى نوعين :

الخلايا الجلفانية وخلايا التحليل الكهربى . أما الخلايا الجلفانية فهي الخلايا التي تنتج التيار الكهربى نتيجة التفاعل الكيميائى ، أى هي الخلايا التي تحول الطاقة الكيميائية إلى طاقة كهربية . أما خلايا التحليل الكهربى فواضح من تسميتها أنها تعمل بحيث تحول الطاقة الكهربية إلى طاقة كيميائية ويحدث التحليل الكهربى للمحلول .

الخلايا الجلفانية :

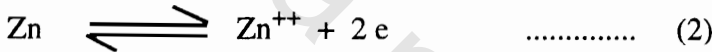
إذا وضعت قطعة من الخارصين فى محلول من نترات الرصاص فإن الخارصين يذوب (يتأكسد) بينما يترسب الرصاص (يختزل) مع انطلاق كمية من الحرارة حسب المعادلة :



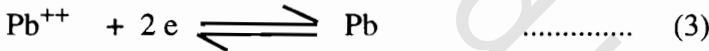
شكل (١)

أما إذا وجدنا قضيباً من الخارصين فى كأس يحتوى على محلول نترات الخارصين وقضيباً آخر من الرصاص فى محلول من نترات الرصاص ، ثم وصلنا المحلولين بواسطة قنطرة ملحية على شكل حرف U تحتوى على محلول من نترات البوتاسيوم تكونت خلية جلفانية ، كما فى شكل (١) فإذا وصلنا الفلزين بأسلاك موصلة وأميتر على التوالى فإننا نلاحظ أن مؤشر الأميتر انحرف دلالة على سريان الكهربية فى الخلية الجلفانية ومعنى ذلك أن قضيب الخارصين يبدأ فى الذوبان بينما يترسب الرصاص على قضيب الرصاص وتنتقل بعض من أيونات النترات من محلول نترات الرصاص إلى محلول نترات الخارصين للمحافظة على التعادل الكهربى للمحلولين .

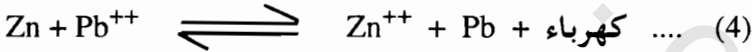
أى أنه فى هذه الحالة أيضاً يتأكسد الخارصين حسب المعادلة :



كما تختزل أيونات الرصاص حسب المعادلة :



فإذا جمعنا المعادلتين (2) ، (3) لحصلنا على المعادلة التالية :



وهى تمثل التفاعل الكلى للخلية ، وهو نفس التفاعل المبين فى المعادلة (1) إلا أن الطاقة المنطلقة من التفاعل فى هذه الحالة تكون فى صورة طاقة كهربية . أى أن الخلية الجلفانية هى جهاز يمكن بواسطته تحويل الطاقة الكيميائية إلى طاقة كهربية .

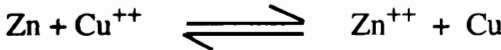
وتتكون الخلية الجلفانية من نصفى خلية أو قطبين ، أحدهما يتم عنده تفاعل التأكسد وهو القطب السالب والثانى يتم عنده تفاعل الاختزال وهو القطب الموجب .

وتنتقل الإلكترونات خلال الأسلاك الموصلة من القطب السالب إلى القطب الموجب . ففي نفس المثال السابق كان قضيب الخارصين المغمور في محلول نترات الخارصين هو القطب السالب وقضيب الرصاص المغمور .

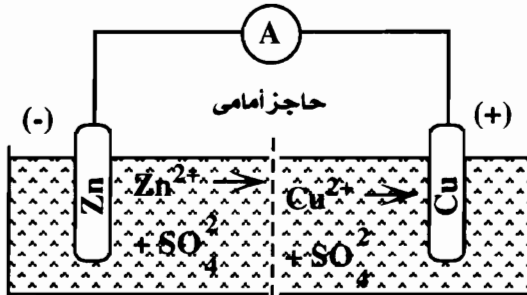
خلية دانيال :

من أبسط وأقدم الخلايا الجلفانية وهي تتكون من قطب من الخارصين مغمور في محلول كبريتات الخارصين وقطب من النحاس مغمور في محلول كبريتات النحاس ويفصل وعاء خزفي أحد المحلولين عن الآخر (كما في شكل ٢) وتبلغ القوة الدافعة الكهربائية emf لهذه الخلية حوالي واحد فولت ويكون قطب الخارصين فيها هو القطب السالب . وقطب النحاس هو القطب الموجب . ويمكن تفسير عمل الخلية إذا اخترنا التفاعل الأيوني عند كل قطب .

وعند انتقال القطب السالب يجرى التفاعل $Zn \rightleftharpoons Zn^{++} + 2e$ ويذوب الخارصين مكوناً أيوناته الموجبة وينطلق إلكترونات . أما عند القطب الموجب فإن أيونات النحاس تختزل إلى نحاس حسب التفاعل $Cu^{2+} + 2e \rightleftharpoons Cu$ وبذلك يكون التفاعل الكلي للخلية هو مجموع تفاعلين الأكسدة والاختزال :



وينطلق من هذه الخلية بناء على ذلك ٢ فاراداي عندما يذوب جرام ذرة من الخارصين أو يترسب جرام ذرة من النحاس .

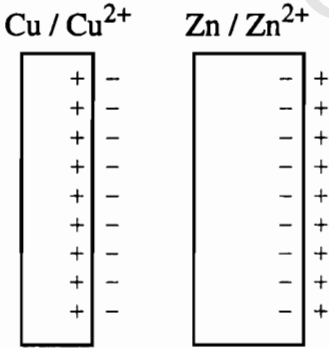


شكل (٢)

جهد القطب :

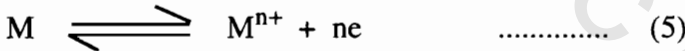
من المعروف أن التيار الكهربى لا ينتقل من نقطة إلى أخرى إلا إذا كان هناك فرق جهد بين نقطتين ، فمن البديهي إذن أنه لا بد من وجود فرق جهد بين القطبين فى أى خلية جلفانية سد هذا الفرق فى الجهد فى الحقيقة القوة الدافعة الكهربائية للخلية . ونظراً لأن القوة الدافعة الكهربائية تختلف من خلية إلى أخرى فقد استنتج نرنست (Nornct) أن لكل قطب جهد معين يعرف بجهد القطب ويتوقف على نوع الفلز وتركيز المحلول وقد أوضح نرنست كيف ينشأ جهد القطب كما يلى :

عند وضع فلز ما فى محلول يحتوى على أيوناته فإن الفلز يميل إلى الذوبان فى المحلول ، وفى نفس الوقت تميل أيونات الفلز الموجودة فى المحلول إلى الترسيب



على سطح الفلز ، وسرعان ما تنشأ حالة اتزان بين الفلز والمحلول عندما يتساوى عدد الأيونات التى تترك سطح الفلز فى الثانية مع عدد الأيونات التى ترسب عليه .

ويمكن تمثيل هذا الاتزان كالتالى :



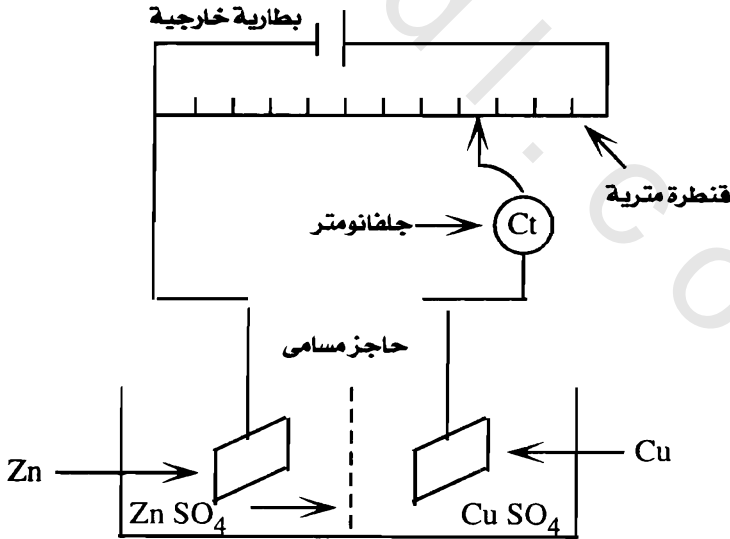
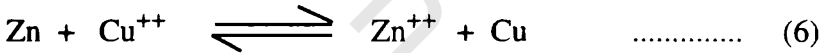
فإذا كان ميل ذرات الفلز إلى التأين يفوق ميل أيوناته للتحويل إلى ذرات . كما فى حالة الخارصين الملامس لمحلول من كبريتات الخارصين فنجد أن بعضاً من أيونات الفلز تنفصل منه وتتجه إلى المحلول . وبذلك يكتسب الفلز شحنة نتيجة لانتهاه بعض الأيونات عليه . ونتيجة لاختلاف الشحنة بين الفلز والمحلول ينشأ فرق جهد بينهما هو جهد القطب ويكون القطب فى هذه الحالة هو القطب السالب للخلية .

أما إذا كان ميل الأيونات للفلز للتحويل إلى ذرات يفوق ميل ذراته للتحويل إلى أيونات ، كما في حالة قطب النحاس الملامس لمحلول من كبريتات النحاس ، فنجد بعض أيونات الفلز ترسب على سطحه فتكسبه شحنة موجبة بينما يكتسب المحلول شحنة سالبة ويكون القطب في هذه الحالة القطب الموجب للخلية .

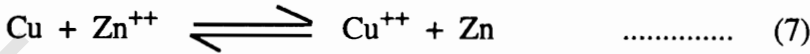
وجدير بالذكر أنه عند وضع فلز في المحلول يحتوى على أيونات فإن كمية الأيونات التي تنفصل منه أو ترسب عليه تكون ضئيلة جداً بحيث لا يمكن تمييزها بأدق الطرق الكيميائية ، أما فرق الجهد فيكون كبيراً بما فيه الكفاية بحيث يمكن قياسه .

الخلية العكسية وغير العكسية :

القوة الدافعة الكهربائية لخلية دانيال ١,٠٩ فولت والتفاعل للخلية هو :



وإذا أثرت قوة دافعة كهربية خارجية عكسية على هذه الخلية مقدارها ١,٠٩ فولت فإن التفاعل داخل الخلية يقف ، ولكن إذا زادت عن ١,٠٩ فولت يلاحظ أن التفاعل ينعكس داخل الخلية ويمثل بالمعادلة الآتية :

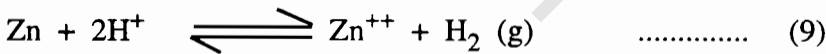


وتسمى الخلية في هذه الحالة بالخلية العكسية .

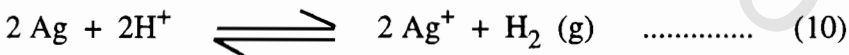
وإذا أثرت قوة دافعة كهربية مساوية للخلية من مصدر خارجي ، فإن التفاعل الكيميائي الذي يسرى داخل الخلية سوف يقف .

وإذا كانت القوة الدافعة الكهربية الخارجية أكبر من القوة الدافعة الكهربية للخلية ، فإن تياراً سوف يبدأ في السريان في الاتجاه العكسي ، وبالتالي ينعكس داخل الخلية .

وأى خلية أخرى لا تفي بهذه الشروط تصبح غير عكسية ، فمثلاً الخلية الآتية : (8) $\text{Zn} \text{ H}_2 \text{ SO}_4 \text{ aq} / \text{Ag}$ تعتبر خلية غير عكسية ، والتفاعل داخل الخلية هو :



ولكن عندما تتصل الخلية بمصدر خارجي جهده أعلى من جهد الخلية فإن التفاعل يصبح :



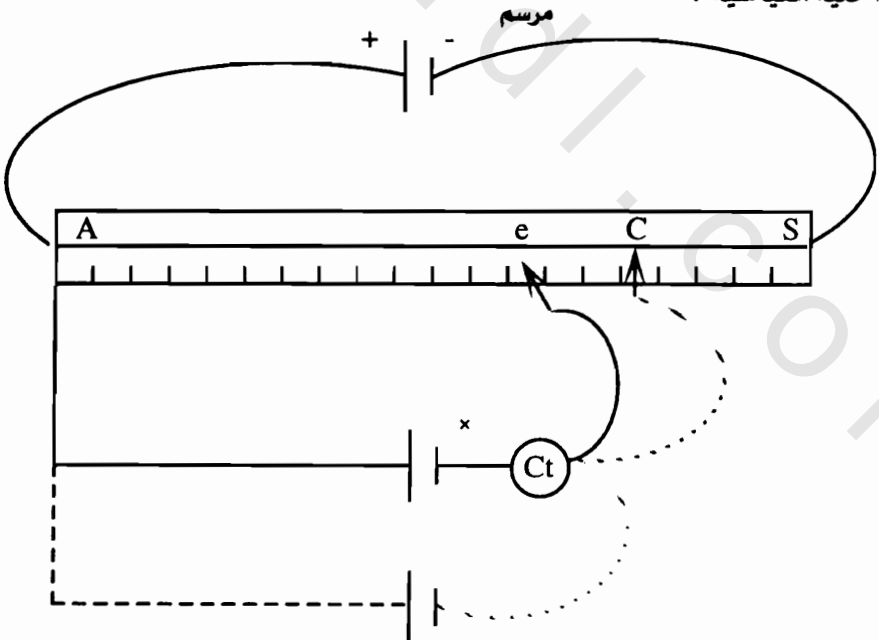
قياس القوة الدافعة الكهربية لخلية جلفانية :

لا يمكن قياس القوة الدافعة الكهربية لخلية جلفانية بواسطة فولتميتر ، لأن هذه الطريقة لا تعطي نتيجة دقيقة ، لأن التيار الذى يسحبه الفولتميتر يسبب تغيراً داخل الخلية يؤثر على قيمة الجهد المقاس .

ولقياس القوة الدافعة الكهربائية الناتجة عن الخلية الجلفانية بدقة تستخدم طريقة بوجندورف . وتتكون من مركز ذى جهد كهربى ثابت بطرفى سلك متجانس القطر فقط وتوصل الخلية المراد قياس القوة الدافعة الكهربائية emf لها بحيث يوصل قطبها الموجب بنفس الطرف المتصل بالقطب الموجب للمركم بينما يوصل قطبها السالب بجلفانومتر الذى ينتهى بموصل C يمكن انزلاقه على السلك كما هو واضح فى شكل (٣) وعندما لا ينحرف مؤشر الجلفانومتر فإن ذلك يعنى أن فرق الجهد بين النقطتين AC يتناسب مع القوة الدافعة الكهربائية للخلية باستعمال الخلية مرة أخرى ثم خلية ويتستون (الخلية القياسية) مرة ثانية يمكن حساب القوة الدافعة الكهربائية للخلية من العلاقة :

$$\frac{\text{emf of X}}{\text{emf of S}} = \frac{AC}{AC'} \quad \dots\dots\dots (11)$$

حيث إن القوة الدافعة الكهربائية للخلية القياسية معروفة وكذلك AC طول الشحنة عند استعمال الخلية المجهولة X ، AC2 هو طول السلك عند استعمال الخلية القياسية .



شكل (٣)

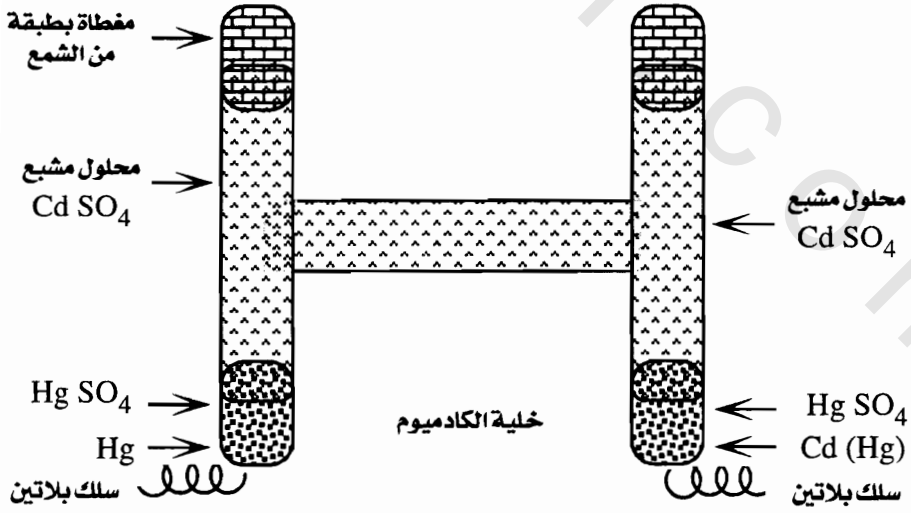
ومن القانون السابق يمكن تقدير قيمة القوة الدافعة الكهربية للخلية المجهولة X .

الخلايا القياسية :

إن دقة قياس القوة الدافعة الكهربية للخلايا الجلفانية يعتمد أساساً على دقة القوة الدافعة الكهربية للخلايا القياسية التي تستخدم كمرجع معروف في القياس . ومن مميزات الخلايا القياسية المستخدمة أنها خلايا عكسية وجهدها ثابت مع الزمن ولها معامل حرارى صغير ولا تسبب أى أخطاء أثناء مرور التيار الكهبرى . ومن أمثلة الخلايا القياسية خلية الكادميوم أو وستون ومنها نوعان المشبع وغير المشبع ولكن النوع الشائع فى الاستعمال هو النوع المشبع .

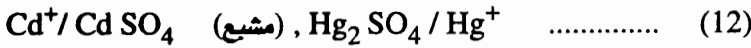
خلية وستون أو خلية الكادميوم :

هذه إحدى الخلايا القياسية الشائعة الاستعمال وتتكون من قطب من الكادميوم المستخدم (القطب السالب) مغمور فى محلول مشبع من كبريتات الكادميوم وقطب من الزئبق (القطب الموجب) مغطى بطبقة من كبريتات الزئبق بعدها محلول كبريتات الكادميوم المشبع كما فى شكل (٤) .

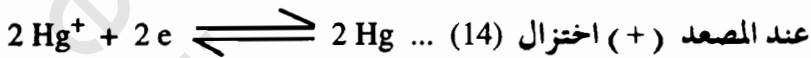
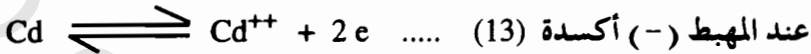


شكل (٤)

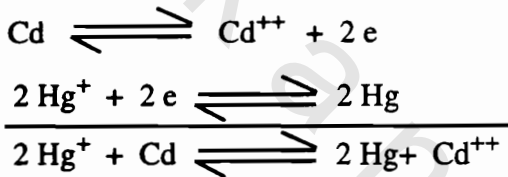
ويعبر عن هذا التركيب بالمعادلة الآتية :



فعند مرور التيار من هذه الخلية يذوب الكادميوم و يترسب الزئبق طبقاً لتفاعل الأكسدة والاختزال :



∴ التفاعل العام للخلية عبارة عن مجموع المعادلتين (13) ، (14) :



وهذا التفاعل يحدث عند خروج التيار الكهربى من الخلية ولكن عندما يمر تيار خارجى داخل الخلية يحدث التفاعل العكسى لها .

ومعنى ذوبان الكادميوم أنه يكون أيونات الكادميوم فى المحلول . ولما كان الأخير مشبعاً فإن أيونات الكادميوم تكون كبريتات الكادميوم التى تترسب . وبالمثل عند المصعد يترسب الزئبق نتيجة للتفاعل مع كبريتات الزئبقوز ولما كانت الأخيرة شحيحة الذوبان وعلى شكل راسب فمرور التيار يعنى أن تقل كمية الراسب وواضح أن درجة التركيب للمحلول المشبع وبذلك تظل القوة الدافعة الكهربية للخلية ثابتة عند درجة الحرارة الثابتة وهى تساوى ١,٠١٨٣ فولت عند درجة ٢٥° م .

تفاعل الخلية والقوة الدافعة الكهربية :

فى دراسة الخلايا الجلفانية يجب أن نعرف القوة الدافعة الكهربية لها والتفاعل الذى يتم عند الأقطاب وكذلك اتجاه سريان التيار الكهربى فى الخلية .

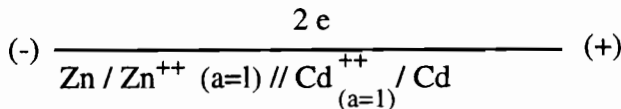
وعموماً فإن المتطلبات الرئيسية التي يجب توافرها في الخلية الجلفانية الناجحة هي :

١ - تتكون الخلية من نصفى خلية بحيث يحتوى كل منها على محلول وموصل كهربى (أى القطب) . وتحدث عملية أكسدة فى أحد نصفى الخلية بينما تحدث عملية اختزال فى النصف الآخر .

٢ - يكون العامل المختزل أو العامل المؤكسد فى نصفى الخلية هو القطب نفسه (كما فى خلية دانيال) ، أو غاز مكوّناً لفقاقيع حول القطب (يصل القطب فى هذه الحالة كموصل فقط) ، أو مادة ذائبة فى محلول وتغمر القطب (ويعمل القطب فى هذه الحالة كموصل فقط أيضاً) . وهناك أنواع أخرى من الأقطاب يمكن استخدامها .

٣ - يكون هناك اتصال بين محاليل نصفى الخلية بطريقة ما بحيث تسمح للأيونات أن تنتقل فيما بينها . ويستخدم الوعاء الفخارى المسامى فى خلية دانيال ، كما يوجد بعض البدائل مثل : الزجاج المسامى ، الألياف المشبعة بمحلول إلكترولىتى ، أو القنطرة الملحية التى يوضع فيها محلول إلكترولىتى قوى موضوع فى أنبوبة زجاجية على شكل حرف U ثم يوضع فرعى الأنبوبة فى نصفى الخلية .

ولتوضيح ذلك نفرض أن خلية جلفانية تتكون من قطب الزنك مغمور فى محلول من أيونات عندما يكون نشاط أيونات مساوية الوحدة وقطب الكاديوم المغمور فى محلول من أيوناته التى يكون نشاطها مساويا الوحدة ومن ناحية أخرى يمكن التعبير عن تركيب الخلية بالمعادلة الآتية :



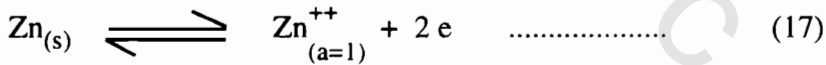
عند درجة ٢٥° م وجد أن قوتها الدافعة الكهربائية المقاسة بواسطة مقياس الجهد تساوى ٠,٣٥٩٠ فولت . ونلاحظ أن القطب الذى تتم عنده الأكسدة يكتب على اليسار بينما القطب الذى يتم عنده الاختزال يكتب على اليمين أى أن القطب السالب على اليسار والقطب الموجب على اليمين ويعنى الخط الرأسى المفرد أن القطب مفصول عن محلوله أو محللول عن آخر بينما الخطين المتوازيين فيمثلان أنبوبة الاتصال الملحية .

أما الأجزاء المؤكسدة فتوجد دائماً فى الوسط والأجزاء المختزلة توجد فى الأطراف أو عند النهايات .

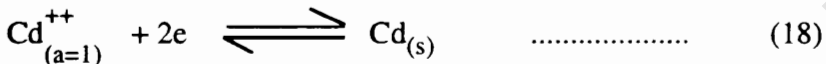
وفى معادلة (16) نجد أن قطب الزنك هو القطب السالب وتتم عنده الأكسدة ويوجد فى الطرف الأيسر من المعادلة أن تخرج منه الإلكترونات لتصل إلى القطب الموجب عن طريق الدائرة الخارجية .

وقطب الكادميوم هو القطب الموجب ويتم عنده الاختزال ويوجد فى الطرف الأيمن من المعادلة أى أنه يكتسب إلكترونات .

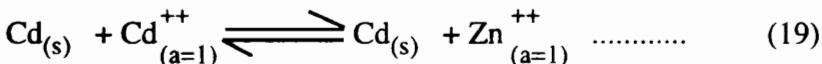
ولتوضيح ذلك نعبر عن تفاعل الأكسدة الذى يتم عند القطب السالب (قطب الزنك) بالمعادلة :



وتفاعل الاختزال الذى يتم عند القطب الموجب (قطب الكادميوم) يعبر عنه بالمعادلة :



وعند جمع معادلة (17) ، (18) ينتج أن :



ومعادلة (19) تعبر عن التفاعل العام للخلية الجلفانية ، أى أن القوة الدافعة الكهربائية للخلية تعتمد على التفاعل الذى يحدث عند الأقطاب وكذلك على نشاط الأيونات ودرجة الحرارة التى يتم عندها التفاعل .

العلاقة بين القوة الدافعة الكهربائية للخلايا الجلفانية والطاقة الحرة ΔG :
الشغل الكهربى المبذول عن طريق الخلايا الجلفانية يصحبه انخفاض فى الطاقة الحرة للتفاعل الكيميائى الذى يتم داخلها وعندما يصل هذا الشغل إلى أقصاه تصبح الخلية الجلفانية خلية عكسية وفى هذه الحالة نجد أن الانخفاض فى الطاقة الحرة للتفاعل لا بد أن يساوى الشغل الكهربى المبذول . ونعبر عن ذلك بالمعادلة الآتية :

$$\Delta G = - n E F \quad \dots\dots\dots (20)$$

حيث إن ΔG هى مقدار التغير فى الطاقة الحرة ، n عدد الفارادات من الإلكترونات فى أى من تفاعل القطبين (عدد الفارادات من الإلكترونات فى تفاعل كل قطب متساوية بحيث تتوازى فى التفاعل الكلى) ، F الفارادى أى أن واحد فارادى أى يساوى الشحنة على كل إلكترون ، E القوة الدافعة الكهربائية للخلية .

القوة الدافعة الكهربائية للخلية العكسية تقدر بواسطة التغير فى الطاقة الحرة للتفاعل الكيميائى الذى يحدث داخلياً طبقاً للمعادلة السابقة . ونلاحظ أن هذه المعادلة عبارة عن حلقة وصل بين الديناميكا الحرارية والكيمياء الكهربائية ، ومن خلالها أيضاً يمكن حساب التغير فى الخواص الديناميكية الحرارية للتفاعل الكيميائى الذى يحدث داخل الخلية عن طريق معرفة القوة الدافعة الكهربائية .

إذا كان التفاعل الكهربى فى الخلية الجلفانية تلقائياً عند ثبوت درجة الحرارة والضغط نجد أن التغير فى الطاقة الحرة ΔG يأخذ إشارة سالبة كذلك القوة

الدافعة الكهربائية تأخذ إشارة موجبة أما إذا كان غير تلقائي فإن ΔG تأخذ إشارة موجبة والقوة الدافعة تأخذ إشارة سالبة . وفي حالة الاتزان يكون كل من E , Δg مساوياً للصفر .

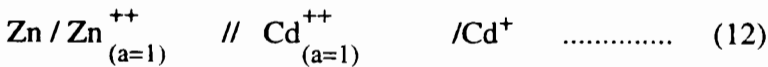
جدول (١) نوع التفاعل والعلاقة بين إشارتي E , ΔG :

E	ΔG	نوع التفاعل
+	-	تلقائي
-	+	غير تلقائي
صفر	صفر	اتزان

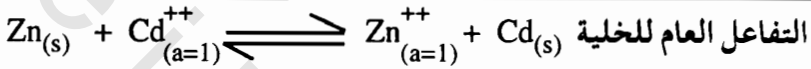
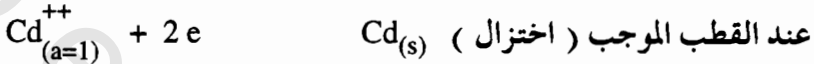
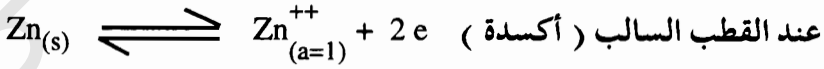
القوة الدافعة الكهربائية للخلايا الجلفانية التي نناقشها وندرسها الآن ناتجة عن التفاعلات التلقائية التي تحدث داخلياً ، وهي عبارة عن خلايا عكسية وقوتها الدافعة تأخذ إشارة موجبة . ولكي نحقق هذا الفرض نتبع التعليمات الآتية :

١ - تكتسب الخلية الجلفانية المكتسبة بشرط أن يكون القطب السالب على الطرف الأيسر والقطب الموجب على الطرف الأيمن . وبذلك تنتقل الإلكترونات من الطرف الأيسر إلى الطرف الأيمن خلال الدائرة الخارجية . وبذلك يكون التفاعل الذي يحدث داخل الخلية تلقائياً والقوة الدافعة الكهربائية للخلية تأخذ إشارة موجبة .

لتوضيح هذه القاعدة نأخذ المثال الآتي :



٢ - تكتب الخلية بشرط أن يكون قطب الزنك السالب على الطرف الأيسر وقطب الكادميوم الموجب على الطرف الأيمن أى أن يحدث أكسدة عند قطب الزنك - واختزال عند قطب الكادميوم . ويعبر عن التفاعل عند كل قطب والتفاعل العام للخلية بالمعادلات الآتية :



. . القوة الدافعة الكهربية للخلية تساوى :

$$E_{25^\circ\text{C}} = E_{\text{Zn} / \text{Zn}^{++}} \text{ (أكسدة)} + E_{\text{Cd}^{++} / \text{Cd}} \text{ (اختزال)}$$

$$E_{25^\circ\text{C}} = +0.3590 \text{ Volt} \quad \text{(إشارة موجبة)}$$

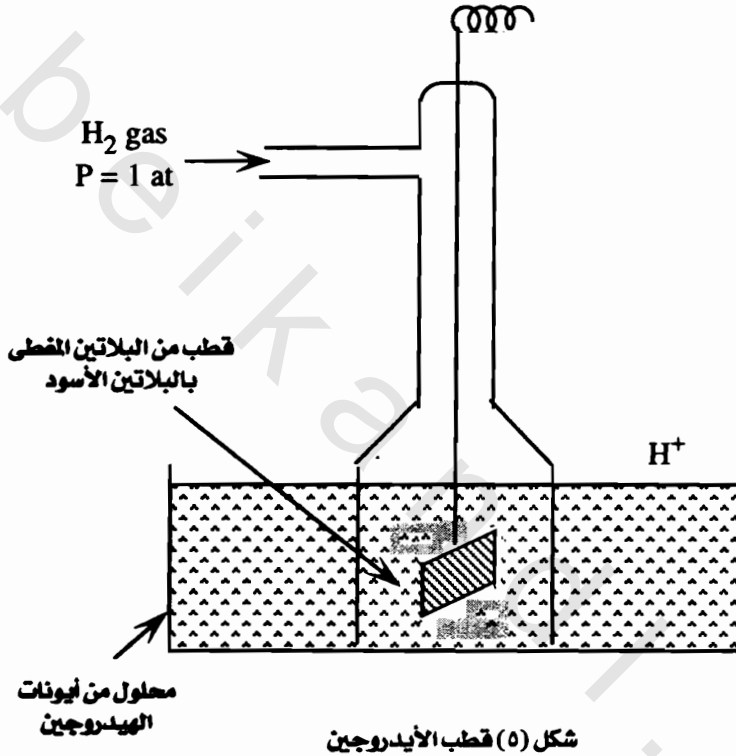
أما فى حالة عكس وضع الأقطاب فى المثال السابق نلاحظ فولت $E = -0.3590$ أى أن القوة الدافعة الكهربية تأخذ إشارة سالبة أى أن التفاعل الذى يتم داخلياً غير تلقائى .

وبالتالى لابد من عكس الأقطاب مرة أخرى لكى تصبح الخلية فى الوضع الصحيح .

تعيين جهد القطب :

تتكون الخلية الجلفانية من نصفى خلية ، كل منها يكون ما يسمى بالقطب وعلى أحد القطبين تحدث أكسدة وعند القطب الآخر يحدث اختزال . والجهد الناشئ بين القطب ومحلوله يسمى جهد القطب ، أو جهد نصفى الخلية . وبالرغم من وجود طريقة دقيقة سهلة نقياس الجهد الكلى لخلية جلفانية كاملة باستخدام مقياس الجهد ، إلا أنه لا يوجد طريقة دقيقة لقياس القطب بمفرده

للتغلب على هذه الصعوبة اعتبر قطب الأيدروجين (شكل ٥) أساساً لقياس
قيمة الأقطاب وأعطى قيمة صفر عندما يكون ضغط غاز الهيدروجين مساوياً ١
جو ونشاط أيون الهيدروجين مساوياً أيضاً الوحدة وعند درجة ٢٥ م° .



وتفاعل هذا القطب الهيدروجيني القياسي كجزء من الخلية الجلفانية هو :



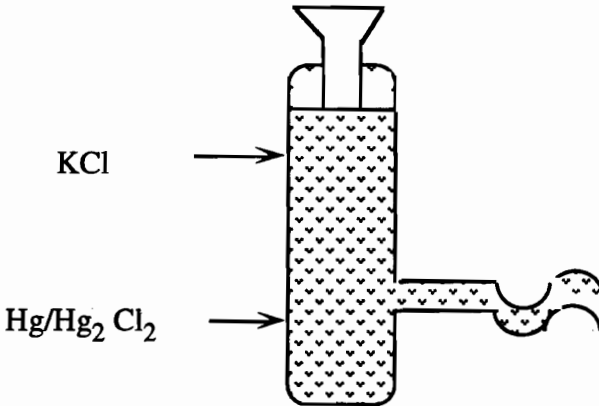
ويكون قطب الهيدروجين القطب السالب أو الموجب في الخلية الجلفانية
يعطى حسب قابلية نصف الخلية الأخرى في اكتساب أو فقد الإلكترونات ومن
الجدير بالذكر أن اعتبار جهد الهيدروجين مساوياً الصفر لا يعطى قابلية
التفاعلات في المعادلة السابقة للسريان من عدمه .

ولتعيين الجهد المجهول للقطب في محلوله . ننشئ خلية كاملة تتكون من القطب المجهول كنصف خلية والقطب الهيدروجين القياسي كنصف الخلية الآخر . ويكون الجهد الدافع هو جهد نصف الخلية المجهولة مباشرة لأن جهد قطب الهيدروجين يساوى صفراً .

وعلى وجه العموم وجد عملياً من الصعب تحضير قطب الهيدروجين القياسي واستخدامه في تعيين جهد الأقطاب ولكن يستخدم لهذا الغرض أقطاب أخرى قياسية مثل أقطاب الكالوميل .

قطب الكالوميل :

يتكون قطب الكالوميل من طبقة من الزئبق النقي ثم يوضع فوقها طبقة الزئبق النقي ثم يوضع فوقها طبقة من عجينة كلوريد الزئبقوز والزئبق ويغطي بمحلول كلوريد البوتاسيوم ، وكما أن جهد قطب الكالوميل يتوقف على درجة تركيز محلول كلوريد البوتاسيوم المستخدم في تحضير القطب ، ويوجد ثلاثة أنواع من قطع الكالوميل طبقاً لتركيز محلول كلوريد البوتاسيوم المستخدم فيها مثال القطب المشبع والقطب العياري والقطب غير العياري ولكن القطب المشبع هو أكثر الأنواع شيوعاً نظراً لسهولة تحضيره كما في الشكل (٦) .



شكل (٦)

وجهد أقطاب الكالوميل المختلفة المقاسة على أساس مقياس قطب الأيدروجين القياسي ممثلة في الجدول رقم (٢) ووجد أن هذه الجهود تتأثر بتغير درجة الحرارة وتركيز محلول كلوريد البوتاسيوم .

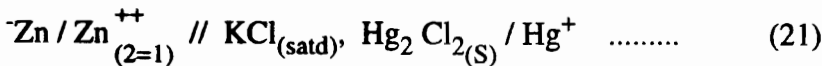
جدول (٢)

جهود أقطاب الكالوميل

الإلكترود	الرمز	$E_{25^{\circ}O}$	التفاعل
كولوم 0.1N	Hg / Hg ₂ Cl _{2(s)} KCl (0.1N)	0.3338	Hg ₂ Cl _{2(s)} + 2 e = 2 Hg _(l) + 2Cl ⁻ (0.1N)
كولوم 1N	Hg / Hg ₂ Cl _{2(s)} KCl (1 N)	0.2800	Hg ₂ Cl _{2(s)} + 2 e = 2 Hg _(l) + 2Cl ⁻ (1 N)
كولوم قياسي 1	Hg / Hg ₂ Cl _{2(s)} KCl, (satd)	0.2415	Hg ₂ Cl _{2(s)} + 2 e = 2 Hg _(l) + 2Cl ⁻ (setd)

ولقياس قطب الجهد المجهول في محلوله تنشأ خلية جلفانية تتكون من القطب المجهول كنصف خلية وقطب الكالوميل كنصف الآخر وبواسطة مقياس الجهد يعين جهد الخلية مع العلم أن جهد قطب الكالوميل المستخدم معروف قيمته بالضبط .

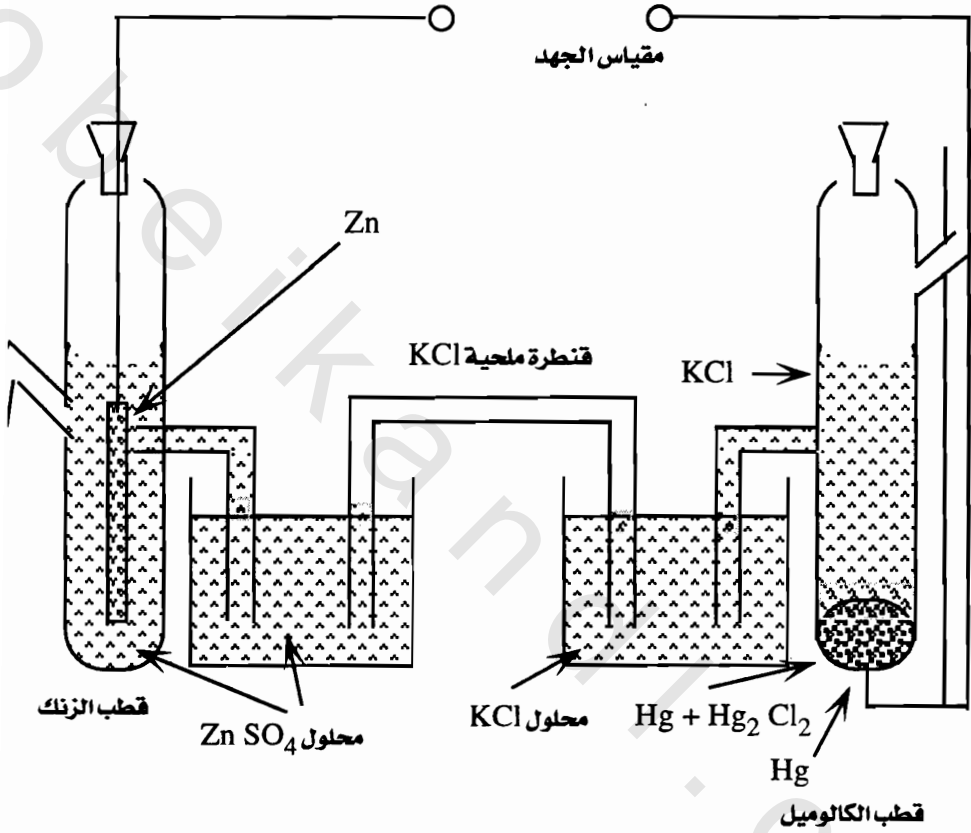
لتوضيح هذه الطريقة تستخدم خلية جلفانية تتكون من قطب الزنك وقطب الكالوميل كما في الشكل (٧) والمثلة بالمعادلة (22) .



توصل الخلية الجلفانية بمقياس الجهد كما في الطريقة السابقة . ثم تعين الجهد الكلي للخلية ومن معرفة جهد قطب الكالوميل يمكن تعيين جهد قطب الزنك .

$$E_{\text{Cell}} = E_{\text{Zn}} + E_{\text{Calomel}} \quad \dots\dots\dots (22)$$

$$E_{\text{Zn}} = E_{\text{Cell}} - E_{\text{Calomel}} \quad \dots\dots\dots (23)$$



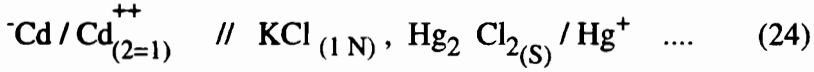
شكل (٧) قياس جهد قطب الزنك

ومن معادلة (23) نستنتج قيمة جهد قطب الزنك .

حساب جهود الأقطاب الفردية :

تستخدم الطريقة السابقة لحساب جهود الأقطاب الفردية المختلفة مع ملاحظة وضع هذه الأقطاب بالنسبة لقطب الكالوميل بالنسبة للخلايا الجلفانية المتكونة .

ولتوضيح ذلك نأخذ المثال الأول الممثل بالخلية الآتية :

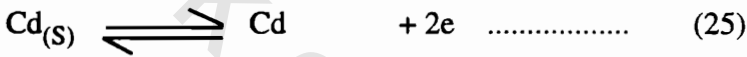


$E_{\text{Coll}} = 0.6830 \text{ Volt}$ جهد الخلية عند درجة ٢٥ م يساوى :

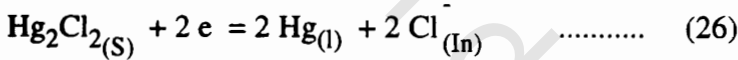
$E_{\text{Calomel}} = 0.2800 \text{ Volt}$ وجهد قطب الكالوميل عند ٢٥ م يساوى :

ونلاحظ الآتى :

١ - قطب الكادميوم يعتبر القطب السالب للخلية أى يحدث عنده أكسدة ويمثل تفاعل الأكسدة بالمعادلة :



٢ - قطب الكالوميل يعتبر القطب الموجب للخلية أى أن يحدث عنده اختزال ويمثل بالمعادلة :



٣ - القوة الدافعة الكهربائية لهذه الخلية تعطى بالمعادلة :

$$E_{\text{Cell}} = E_{\text{Cd}} + E_{\text{Calomel}} \dots\dots\dots (27)$$

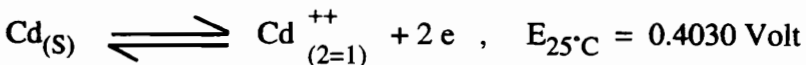
$$0.6830 = E_{\text{Cd}} + 0.2800$$

$$E_{\text{Cd}} = 0.6830 - 0.2800$$

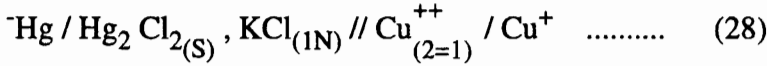
$$E_{\text{Cd}} = 0.4030 \text{ Volt.}$$

ومما سبق نجد أن التفاعل والقوة الدافعة الكهربائية عند درجة ٢٥ م لقطب

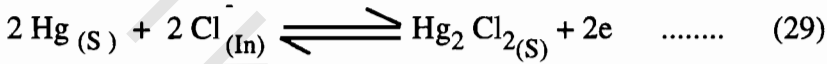
الكالوميل $\text{Cd} / \text{Cd}_{(2=1)}^{++}$ تعطى بالمعادلة الآتية :



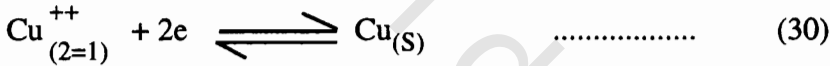
المثال الثاني : يمثل بالخلية التالية :



وتتكون الخلية من قطب من الكالوميل العياري وقطب من النحاس يغمر في محلول من أيوناته التي يكون نشاطها مساوي للوحدة ولقد وجد أن القوة الدافعة الكهربائية لهذه الخلية عند درجة ٢٥ م تساوي $E_{\text{Cell}} = 0.0570 \text{ Volt}$ مع العلم أن قطب الكالوميل هو القطب السالب أي أن يحدث عنده أكسدة ويمثل تفاعل الأكسدة بالمعادلة :



القوة الدافعة الكهربائية لقطب الكالوميل لتفاعل الأكسدة يساوي $E_{\text{Calomel}} 25^\circ \text{C} = - 0.2800 \text{ Volt}$: تفاعل الاختزال يتم عند قطب النحاس بالمعادلة :



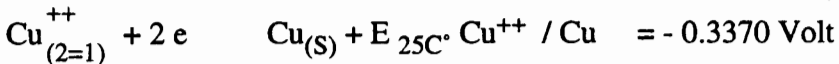
وجهد قطب النحاس المغمور $\text{Cu}^{++} / \text{Cu}$ يمكن استنتاجه من المعادلة العامة للخلية كما يلي :

$$E_{\text{Cell}} = E_{\text{Calomel}} + E_{\text{Cu}^{++} / \text{Cu}}$$

$$0.0570 = - 0.2800 + E_{\text{Cu}^{++} / \text{Cu}}$$

$$E_{\text{Cu}^{++} / \text{Cu}} = 0.0570 + 0.288 = 0.3370 \text{ Volt}$$

أي أن جهد قطب النحاس $\text{Cu} / \text{Cu}^{++}_{(a=1)}$ وتفاعله عند ٢٥ م يعطى بالمعادلة :



حساب القوة الدافعة الكهربائية للخلايا من جهود الأقطاب الضدية :
من الممكن حساب القوة الدافعة الكهربائية من معرفة جهود الأقطاب المختلفة وتفاعلاتها التي تتكون منها الخلايا المختلفة عند درجة حرارة معينة .

مثال (١) :

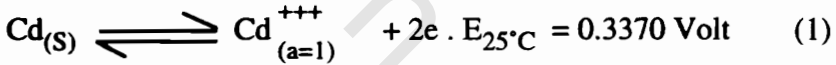
احسب القوة الدافعة الكهربائية للخلية $\text{Cd} / \text{Cd}_{(a=1)}^{++} // \text{Cu}_{(a=1)}^{++} / \text{Cu}$ مع

العلم أن جهد قطب $\text{Cd} / \text{Cd}_{(a=1)}^{++}$ يساوى $E_{\text{Cd} / \text{Cd}^{++}} = 0.4030 \text{ Volt}$ عند ٢٥ م .

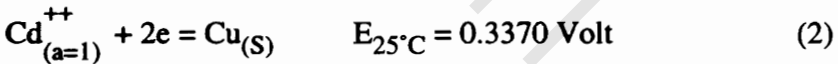
وكذلك قطب النحاس $\text{Cu} / \text{Cu}_{(a=1)}^{++}$ يساوى $E_{\text{Cu} / \text{Cu}^{++}} = - 0.337 \text{ Volt}$ عند ٢٥ م .

الحل

الخلية تتكون من قطب الكادميوم السالب وقطب النحاس الموجب أى أن تحدث أكسدة عند الكادميوم واختزال عند قطب النحاس ، وتفاعل الأكسدة يعطى بالمعادلة :



تفاعل الاختزال يعطى بالمعادلة :



عند جمع (1) و (2) يصبح التفاعل العام للخلية الذى يعطى :



∴ القوة الدافعة الكهربائية للخلية تساوى مجموع جهد قطب الكادميوم

وجهد قطب النحاس المثل بالمعادلة (4) :

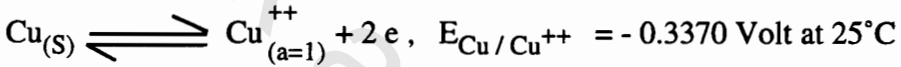
$$E_{\text{Cell}} = E_{\text{Cd} / \text{Cd}^{++}} + E_{\text{Cu}^{++} / \text{Cu}} \quad (4)$$

$$E_{\text{Cell}} = 0.4030 + 0.3370 + 0.7400 \text{ Volt} \cdot \text{at } 25^\circ\text{C}.$$

مما سبق نستنتج الآتى :

١ - إذا كانت القوة الدافعة الكهربائية للخلية الموجودة المحسوبة من جهود الأقطاب الفردية تعطى قيمة موجبة فإن هذا يدل على أن الخلية صحيحة وتلقائية وكذلك الأقطاب الفردية موضوعة فى أماكنها المناسبة .

٢ - أما إذا افترض أن قطب النحاس فى المثال السابق هو القطب السالب للخلية وقطب الكادميوم القطب الموجب نجد أن القوة الدافعة الكهربائية المحسوبة تعطى قيمة سالبة أى الخلية غير تلقائية وكذلك وضع الأقطاب غير صحيح فى تكون الخلية أى أن تفاعل الأكسدة الذى يتم عند قطب النحاس يعطى بالمعادلة :

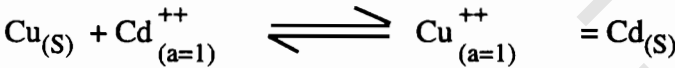


وتفاعل الاختزال الذى يتم عند قطب الكادميوم يعطى بالمعادلة :



∴ التفاعل العام للخلية عبارة عن مجموع تفاعل الأكسدة والاختزال الذى

يعطى بالمعادلة :



∴ القوة الدافعة الكهربائية للخلية تساوى مجموع جهد قطب النحاس

وجهد الكادميوم وتعطى بالمعادلة :

$$E_{\text{Coll}} = -0.3370 - 0.4050 = -7400 \text{ Volt.}$$

ونلاحظ أن القوة الدافعة الكهربائية لهذه الخلية ذى قيمة سالبة والتفاعل الحادث لها عبارة عن تفاعل غير تلقائى أى أن الخلية فى وضع غير صحيح ولكى نصحح هذا الخطأ لابد أن نعكس وضع الأقطاب ثم نستنتج بعد ذلك القيمة الصحيحة لقوتها الدافعة .

**ملخص القوانين التي تتحكم في تفاعلات الخلايا الجلفانية وقوتها الدافعة الكهربائية
التفاعل الذي يحدث في الخلية الجلفانية :**

١ - عبارة عن مجموع تفاعلين لقطبين فرديين ، أحدهما تفاعل أكسدة ويتم عند القطب السالب والآخر تفاعل اختزال ويتم عند القطب الموجب .

٢ - القوة الدافعة الكهربائية للخلية عبارة عن المجموع الجبري لجهد الأكسدة وجهد الاختزال .

٣ - عند كتابة الخلية لا بد أن يكون القطب السالب في الطرف الأيسر والقطب الموجب في الطرف الأيمن ، أى أن الإلكترونات تخرج من القطب السالب إلى القطب الموجب ، ومن (١) ، (٢) نستنتج القوة الدافعة الكهربائية للخلية وتفاعلاتها . وإذا كانت الخلية في وضعها الصحيح نجد أن التفاعل يكون تلقائياً والقوة الدافعة تأخذ إشارة موجبة .

٤ - عندما يكون افتراض الخلية الجلفانية في وضع الخطأ ، فإننا نجد التفاعل الذي يكون بداخلها غير تلقائى وقيمة القوة الدافعة سالبة ولكى نصحح هذا الخطأ لا بد أن نعكس وضع الأقطاب المكونة للخلية مع تغير إشارة جهود الأقطاب ثم نكرر البند الثانى على الوضع الجديد نجد أن الخلية تصبح فى الوضع الصحيح أى أن تفاعلها تلقائياً وقيمتها الدافعة الكهربائية تأخذ قيمة موجبة .

* * *

العلاقة بين القوة الدافعة الكهربية والخواص الديناميكية الحرارية

(التغير في المحتوى الحرارى ΔH ، التغير في الأنتروبيا ΔS)

إن التغير في الطاقة الحرة ΔG لأى تفاعل كيميائى يحدث داخل الخلية الجلفانية العكسية يكون مرتبطاً بالتغير في المحتوى الحرارى لهذا التفاعل طبقاً لمعادلة جينز هولمز :

$$\Delta G = \Delta H + T \left(\frac{\partial (\Delta G)}{\partial T} \right)_P \quad (31)$$

ومما سبق نجد أن العلاقة بين التغير في الطاقة الحرة والقوة الدافعة الكهربية للخلية الجلفانية العكسية يعطى بالمعادلة الآتية :

$$\Delta G = - nmf \quad \dots\dots\dots (20)$$

إذا فاضلنا معادلة (20) بالنسبة لدرجة الحرارة عند ثبوت الضغط نجد أن:

$$\left(\frac{\partial (\Delta G)}{\partial T} \right)_P = -nf \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_P \quad (32)$$

ومن معادلة (20) ، (32) ينتج أن :

$$-nHf = \Delta H - nTf \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_P \quad (33)$$

$$\Delta H = nTf \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_P - nHf \quad (34)$$

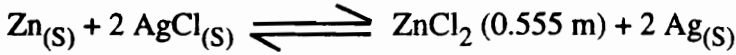
$$\Delta H = nf \left(T \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_P - E \right) \quad (35)$$

ومن المعادلة (35) يمكن حساب ΔH (التغير في المحتوى الحرارى) من قيمة القوة الدافعة الكهربية للخلية (E) والمعامل الحرارى للقوة الدافعة الكهربية $\left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_P$.

إن قيمة ΔH تصبح بالجول عندما تكون قيمة E بالفولت ، F بالكولوم . وكذلك $\left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_P$ المعامل الحرارى للقوة الدافعة بالفولت / درجة مطلقة.

مثال (١) :

احسب ΔH للتفاعل الآتي :



حيث $E_{O.C} = 1.015 \text{ Volt}$ بينما المعامل الحرارى للقوة الدافعة الكهربائية

$$\left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_P = - 4.02 \times 10^{-4} \text{ Volt Por } k^\circ \quad \text{يساوى}$$

الحل

من التفاعل السابق نلاحظ أن ٢ فارادى ناتجة من التفاعل أى أن :

$n = 2$ الفارادى يساوى جول $F = 96500$ وكذلك درجة الحرارة المطلقة T

تساوى $T = 273^\circ \text{K}$

$$\Delta H = nF \left(T \frac{\partial E}{\partial T} - E \right)$$

$$= 2 \times 96500 (275 \times - 7.02 \times 10^{-4} - 1.015)$$

$$= - 217100 \text{ جول}$$

$$= \frac{- 217100}{4.184 \times 100}$$

$$\Delta H = - 51.9 \text{ كيلو سعر}$$

عند قياس حرارة التفاعل السابق بواسطة مقياس الحرارة وجد أنها تساوى

كيلو سعر $\Delta H = 52.050$ مما سبق نلاحظ أن الحرارة الناتجة عن التفاعل

والحسوبة بواسطة القوة الدافعة الكهربائية متساويين تقريباً .

إن معادلة (31) تدل بوجه عام على أن ΔG تختلف عن ΔH بالمقياس

، وعند وضع معادلة (31) فى الصورة الآتية :

$$\Delta G - \Delta H = - nET \frac{\partial E}{\partial T} \quad (36)$$

نجد أن ΔG لأي تفاعل كهروكيميائي تساوي ΔH عند تكون $(\frac{\partial E}{\partial T})_p$ مساوية لقيمة الصفر .

ومن القانون الثاني للديناميكا الحرارية نجد أن :

$$\Delta G = \Delta H - T \Delta S \quad (37)$$

أى أن :

$$\Delta G - = \Delta H - T \Delta S \quad (38)$$

ومن المعادلتين (36) ، (38) نستنتج أن :

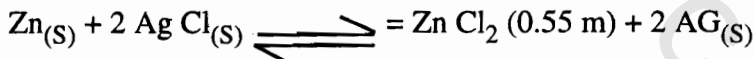
$$- T \Delta S = - nFT \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_p \quad (39)$$

$$\Delta S = nF \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_p \quad (40)$$

ومن معادلة (40) يمكن حساب ΔS (التغير في إنتروبيا التفاعل) من قيمة المجال الحرارى للقوة الدافعة الكهربائية .

مثال (٢) :

احسب ΔS (التغير في إنتروبيا التفاعل) للخلية الجلفانية التى لها التفاعل الآتى :



$$\left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_p = - 4.02 \times 10^{-4} \quad \text{إذا كان المعامل الحرارى يساوى}$$

الحل

$$n = 2$$

$$\begin{aligned} \Delta S &= nF \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_p \\ &= 2 \times 9.6500 \times 4.02 \times 10^{-4} \end{aligned}$$

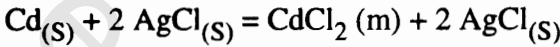
$$= - 77.59 \text{ Joules dgree}^{-1}$$

$$= \frac{- 77.59}{4.184}$$

$$\Delta S = - 18.55 \text{ سعر}$$

مثال (٣) :

احسب ΔH للتفاعل الآتى :



حيث إن القوة الدافعة الكهربية للخلية عند درجة ٢٥ م تساوى :

$$E_{25^\circ\text{C}} = 0.6785 \text{ Volt}$$

والمعامل الحرارى لها يساوى :

$$\left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_p = - 0.00065 \text{ Volt} / \partial \text{ gree}$$

الحل

$$\Delta H = nF \left(T \frac{\partial E}{\partial T} \right)_p = E$$

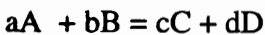
$$\Delta H = \frac{2 \times 96500}{4.183} (298 (- 0.00065) - 0.6785)$$

$$\Delta H = - 40.08 \text{ K. Cal.}$$

استنتاج معادلة جهد القطب بواسطة الخواص الديناميكية الحرارية (معادلة نرنست) :

إن جهود الأقطاب الفردية والخلايا الجلفانية لا تعتمد فقط على طبيعة ونوعية الأقطاب بل تعتمد كذلك على درجة حرارة ونشاط المحاليل المستخدمة فى الخلايا الجلفانية . ويمكن استنتاج القوة الدافعة الكهربية للخلايا الجلفانية لأى تفاعل كهروكيميائى من قوانين الديناميكا الحرارية .

ويعبر عن التفاعل العام بالآتى :



(41)

الذى يحدث داخل الخلية نتيجة لمرور n فارادى .

إن تغيراً فى الطاقة الحرة ΔG للتفاعل الكهروكيميائى يعتبر دالة لنشاط المواد الناتجة ونشاط المواد المتفاعلة الذى يعطى بالمعادلة التالية :

$$\Delta G = \Delta G^\circ + RT \ln \frac{a_C^c \times a_D^d}{a_A^a \times a_B^b} \quad (42)$$

حيث إن a, s عبارة عن نشاط المواد الناتجة والمواد المتفاعلة، ΔG° التغير فى الطاقة الحرة القياسية وهى عبارة عن التغير فى الطاقة الحرة عندما يكون نشاط المواد مساوى للوحدة .

ومما سبق نجد أن :

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

وفى الحالة القياسية تصبح المعادلة السابقة فى الصورة الآتية :

$$\Delta G^\circ = -n E^\circ f \quad (43)$$

حيث إن E° جهد القطب القياسى وهو عبارة عن جهد القطب عندما يكون نشاط أيوناته مساوياً للوحدة .

وبالتعويض فى معادلة (42) عن $\Delta G^\circ, \Delta G$ من المعادلتين السابقتين ينتج

أن :

$$-n E f = -n E^\circ f + RT \ln \frac{a_C^c \times a_D^d}{a_A^a \times a_B^b} \quad (44)$$

$$E = E^\circ - \frac{RT}{n f} \ln \frac{a_C^c \times a_D^d}{a_A^a \times a_B^b} \quad (45)$$

$$E = E^{\circ} - \frac{2.303 RT}{nf} \log_{10} \frac{a_C^c \times a_D^d}{a_A^a \times a_B^b} \quad (46)$$

معادلة (45) تعطي دالة جهد القطب أو جهد الخلية الجلفانية كدالة لنشاط المواد الناتجة والمتفاعلة . ونجد أن E° ثابته عند ثبوت درجة الحرارة وهي خاصية مميزة لجهود الأقطاب والخلايا الجلفانية حيث إن القوة الدافعة الكهربائية للأقطاب أو الخلايا الجلفانية تصبح في الحالة القياسية عندما يكون نشاط المواد المتفاعلة الناتجة مساوياً للوحدة .

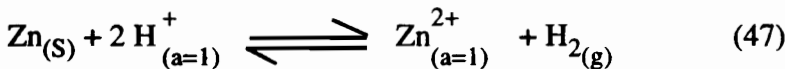
ومن المعادلة السابقة نجد أن E جهد القطب ، E° جهد القطب القياسي R ثابت الغازات وتأخذ القيمة 8.315 Joule ، T لدرجة الحرارة المطلقة ، n عدد الإلكترونات الخارجة أو الداخلة في التفاعل ، F الفاراداي يساوي 96500 كولومب .

تعيين جهد القطب القياسي :

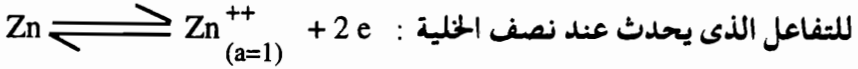
لتعيين الجهد القياسي للقطب . تنشأ خلية متكاملة تتكون من القطب المراد قياس جهده كنصف خلية وقطب الهيدروجين كنصف الخلية الآخر وجهد تلك الخلية يحدده مقياس الجهد مع العلم أن الجهد القياسي للهيدروجين يساوي صفرأى أن الجهد القياسي المقاس هو الجهد القطب الآخر . ولا بد أن يكون نشاط أيونات المحلول للقطب المراد قياسه مساوياً للوحدة .

تعيين جهد قطب الخارصين القياسي :

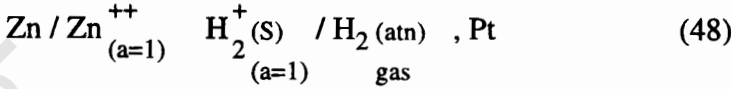
يغمر قطب الخارصين في محلول نشاطه الوحدة من أيونات الخارصين ويتصل مع قطب الهيدروجين القياسي لعمل خلية جلفانية وتجرى التفاعل طبقاً للمعادلة التالية :



وجهد الخلية المقاس بمقياس الجهد = 0.76 فولت وينسب قيمة هذا الجهد



وتمثله الخلية الجلفانية :

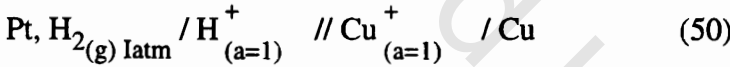


وإذا استبدلت نصف الخلية $\text{Zn} / \text{Zn}^{++}_{(a=1)}$ بنصف الخلية $\text{Cu} / \text{Cu}^{++}_{(a=1)}$ فإن

مقياس الجهد يقرأ 0.134 فولت ولكن تعكس التوصيلات الموصلة لمقياس الجهد فبينما كان التيار يسرى خلال الدائرة الكهربائية الخارجية من الخارصين إلى الهيدروجين فإنه في حالة النحاس يسرى من الهيدروجين إلى النحاس لأن قطب الهيدروجين له ميل أكبر لفقد الإلكترونات عن قطب النحاس وذلك فإن تفاعل الخلية يحدث كما يلي :



ويمثل الخلية ما يلي :



وبهذه الطريقة أمكن إيجاد جهود الأقطاب المفردة القياسية E° بترتيب

يتناقص فيه قيمة الجهود بالمقارنة مع جهد قطب الأيدروجين القياسي ، ويعنى التعبير القياسي أن جميع الأيونات نشاطها مساوياً للوحدة . وكتبت تفاعلات الأكسدة للأقطاب عند درجة حرارة ٢٥ م .

والقيمة المرادفة للجهد تسمى جهد التأكسد القياسي C والتفاعلات ذات

جهد التأكسد الأعلى وبالتالي ذات القابلية الأكثر لفقد الإلكترونات عن

التفاعل : $\text{H}_2 \rightleftharpoons 2\text{H}^+ + 2e$ ويوضع قبل قيمتها العلامة (+) وتلك

ذات جهد التأكسد الأقل من الهيدروجين يوضع قبلها العلامة (-) ونجد أن

الأقطاب مرتبة طبقاً للسلسلة الكهروكيميائية .

السلسلة الكهروكيميائية :

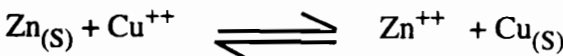
تقاس قابلية تفاعل القطب للسريان بقيمة جهده . وتقاس فاعلية العنصر بفاعليته للتحويل للحالة الأيونية .

ويميل الفلزات لفقد الإلكترونات بحيث إنه كلما كبر جهده الأكسدة بالنسبة له كلما كان العنصر أكثر فاعلية كلما أصبح عامل مختزل . وبذا فإن العناصر بالسلسلة الكهروكيميائية مرتبة بترتيب يتناقص فيها فاعليتها أى أن السلسلة الكهروكيميائية هي عبارة عن تقييم كمي لترتيب فاعلية الفلزات . وكلما كان العنصر موجوداً في مكان منخفض في الترتيب كان ذلك دليلاً على أنه عامل مؤكسد .

كما أن قدرة الخارصين لفقد الإلكترونات وتكوين أيونات Zn^{2+} في محلول أحادى النشاط مع أيوناته تقاس بقيمة الجهد $+0.76$ فولت . وبالنسبة للتفاعل العكسى فإن اكتساب الإلكترونات بواسطة أيونات الخارصين Zn^{2+} لتكوين فلز الخارصين $2 Zn (S) + 2 e = Zn^{2+}$ فإن القيمة المطلقة للجهد لا تتغير ولكن الذى يتغير هي الإشارة ويصبح مساوياً للمقدار -0.76 فولت وتعنى القيمة السالبة للجهد أن أيونات الخارصين Zn^{2+} فيها ميل أقل لاكتساب الإلكترونات وتصبح أيونات Zn^{2+} عوامل مؤكسدة فقيرة نسبياً أى أن معدن الخارصين يصبح عاملاً مختزلاً قوياً وعاملاً مؤكسداً ضعيفاً .

وعلى وجه العموم فإن الحالة المختزلة لعنصر يمكنها اختزال الحالة المؤكسدة لأى عنصر يليه في السلسلة الكهروكيميائية .

ونجد أن فلز الخارصين يختزل أيونات النحاس :

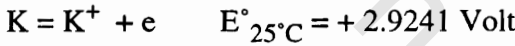


ولكن التفاعل العكسى لا يحدث تلقائياً لأن Cu لا يمكنه اختزال أيونات Zn^{2+} . وفي الخلايا الجلفانية نجد أن العنصر أو القطب الموجود فى أعلى السلسلة الكهروكيميائية سوف يصبح مصدراً للإلكترونات وبالتالي هو القطب السالب. بينما القطب الآخر الذى يليه فى السلسلة يصبح القطب الموجب.

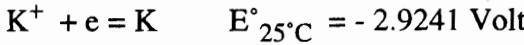
وعلى وجه العموم E° بالنسبة لقطب الأكسدة نأخذ من الجدول بإشارتها كما هى بينما E° بالنسبة لقطب الاختزال لا بد أن تعكس الإشارة الموجودة بالجدول.

مثال (١) :

تفاعل الأكسدة بالنسبة لقطب البوتاسيوم يعطى بالمعادلة التالية :



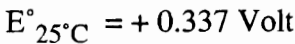
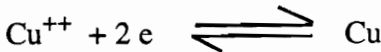
أى أن E° موجب ولكن إذا كان التفاعل حدث فى الاتجاه العكسى :



.° القيمة المطلقة للجهد واحدة ولكن تعكس الإشارة فى الحالة الثانية .

مثال (٢) :

فى حالة النحاس نجد أن تفاعل الاختزال يعطى بالمعادلة الآتية :



أى أن القيمة المطلقة للجهد القياسى ثابتة ولكن تعكس إشارتها ولكن فى

حالة تفاعل الأكسدة التى تعطى بالمعادلة التالية :



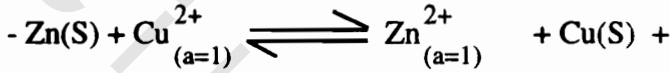
نجد أن :

$$E^{\circ}_{25^{\circ}\text{C}} = 0.357 \text{ Volt}$$

وهي قيمة الجهد القياسي لتأكسد قطب النحاس .

مثال (٣) :

احسب الجهد القياسي للخلية الجلفانية المثلة بالتفاعل الآتي :



مع العلم أن :

$$E^{\circ}_{\text{Cu}/\text{Cu}^{++}} = -0.3370 \text{ Volt} , E^{\circ}_{25^{\circ}\text{C}} \text{ Zn} / \text{Zn}^{2+}_{(a=1)} = +0.76108 \text{ Volt}$$

(قيم جهود الأقطاب دائماً توضح في حالة الأكسدة) .

الحل

جهد الخلية القياسي هو عبارة عن المجموع الجبري لجهود الأقطاب أي أن :

$$E_{\text{Cell}} = E^{\circ}_{\text{Zn}/\text{Zn}^{++}} + E^{\circ}_{\text{Cu}^{++}/\text{Cu}}$$

في الخلية السابقة نجد أن قطب الزنك يحدث عنده أكسدة أي أن E° للزنك

لابد أن تأخذ إشارة موجبة ولكن قطب النحاس يحدث عنده اختزال وقيمة E°

للنحاس تأخذ إشارة موجبة أيضاً أي أنه لابد أن تنعكس الإشارة

$$E_{\text{Cell}} = 0.7618 + 0.3370$$

$$E_{\text{Cell}} = + 1.0988 \text{ Volt}$$

تطبيق معادلة نرنست لحساب جهد القطب :

في معادلة جهد القطب (معادلة نرنست)

$$E = E^{\circ} - \frac{2.303 RT}{nF} \log_{10} \frac{\text{نواحيج } a}{\text{متفاعلات } a}$$

نجد أن العامل $\left(\frac{2.303 RT}{F} \right)$ يكون مقداراً ثابتاً عند ثبوت درجة الحرارة

المطلوبة للتفاعل وفيه R تأخذ بالجول . F الفاراداي يساوي 96500 كول .

$$\frac{2.303 RT}{F} = \left(2.303 \times \frac{8.315}{96500} \right) T = 1.9841 \times 10^{-4} T$$

ولحساب هذا المقدار في درجات الحرارة المختلفة يوضح بجدول (٤) قيم

في درجات الحرارة المختلفة . $\frac{2.303 RT}{F}$

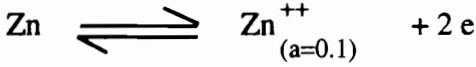
جدول (٤)

t° C	(2.303 RT) / F
0	0.054195
10	0.056180
15	0.057172
20	0.058164
25	0.059156
30	0.060148

لحساب جهد القطب بواسطة معادلة نرنست يجب أن نعرف قيمة E° لجهد القطب القياسي وكذلك قيمة نشاط المواد الناتجة والداخلية في التفاعل الكهروكيميائي المثلة للقطب .

مثال :

احسب جهد قطب الزنك Zn / Zn^{++} طبقاً للمعادلة التالية :
(a=0.1)



حيث إن $E^{\circ}_{25^{\circ}\text{C}}$ تساوى :

$$E^{\circ}_{\text{Zn} / \text{Zn}_{(a=0.1)}^{++}} = +0.7618$$

الحل

عند تطبيق معادلة نرنست لحساب جهد قطب الزنك نجد أن :

$$E_{\text{Zn} / \text{Zn}^{++}} = E^{\circ}_{\text{Zn} / \text{Zn}^{++}} + \frac{2.303 RT}{nF} \log_{10} \frac{a_{\text{Zn}^{++}}}{a_{\text{Zn}}}$$

وبالنسبة لهذا التفاعل نجد أن n , $a_{\text{Zn}^{++}} = 0.1$, حيث إن العامل $\frac{2.303 RT}{F}$

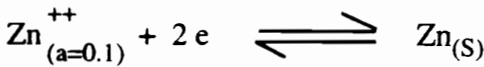
يساوى 0.05916 . ويلاحظ أن نشاط الفلزات دائماً يساوى الوحدة ، أى أن $a_{\text{Zn}} = 1$. وعند وضع هذه القيم فى المعادلة السابقة نستمد قيمة جهد الزنك .

$$E_{\text{Zn} / \text{Zn}^{++}} = 0.7618 - \frac{0.05916}{2} \log_{10} 0.1$$

$$E_{\text{Zn} / \text{Zn}^{++}} = 0.7914 \text{ Volt.}$$

وعند عكس هذا التفاعل نجد أن قطب الزنك يصبح قطباً موجباً أى يحدث

عند اختزال ويمثل التفاعل بالمعادلة التالية :



∴ جهد قطب الزنك للاختزال يساوى :

$$E_{\text{Zn} / \text{Zn}^{++}} = E^{\circ}_{\text{Zn} / \text{Zn}^{++}} - \frac{0.05916}{2} - \log_{10} \frac{a_{\text{Zn}^{++}}}{a_{\text{Zn}^{++}}}$$

$$E_{\text{Zn} / \text{Zn}^{++}} = -0.7618 - \frac{0.05916}{2} - \log_{10} \frac{1}{0.1}$$

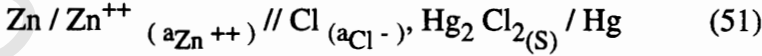
$$E_{\text{Zn} / \text{Zn}^{++}} = -0.7618 - 0.0296$$

$$= -0.7914 \text{ Volt .}$$

ونستنتج مما سبق أن جهد قطب الزنك في حالة الاختزال يحتوى على نفس القيمة ولكن بإشارة عكسية .

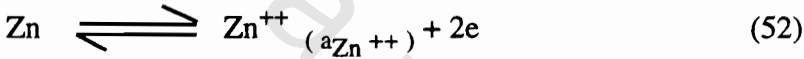
تطبيق معادلة نرنست لحساب القوة الدافعة الكهربائية للخلايا الجلفانية :

نفرض أن خلية جلفانية ممثلة بالمعادلة الآتية :



وتتكون من قطب الزنك وقطب الكالوميل ، حيث إن قطب الزنك هو القطب السالب للخلية أى يحدث عنده أكسدة وقطب الكالوميل هو القطب الموجب ويحدث عنده اختزال .

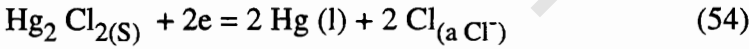
تفاعل الأكسدة يعطى بالمعادلة :



وجهد قطب الزنك يمثل بالمعادلة :

$$E_{\text{Zn}} = E^\circ_{\text{Zn}} - \frac{RT}{2F} \ln a_{\text{Zn}^{++}} \quad (53)$$

وكذلك تفاعل الاختزال يعطى بالمعادلة :

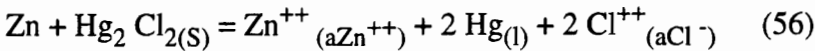


وجهد قطب الكالوميل يمثل بالمعادلة :

$$E_{\text{Cal}} = E^\circ_{\text{Cal}} - \frac{RT}{2F} \ln 2 \text{Cl}^- \quad (55)$$

وعند جمع المعادلتين (52) ، (54) تعطى التفاعل الكلى للخلية الممثل

بالمعادلة :



وبالمثل عند جمع المعادلتين (53) ، (55) ينتج القوة الدافعة الكهربائية

للخلية :

$$E_{\text{Cell}} = E_{\text{Zn}} + E_{\text{C}}$$

$$E_{\text{Cell}} = (E^{\circ}\text{Zn} - \frac{RT}{2F} \ln a_{\text{Zn}^{++}}) + (E^{\circ}\text{Cal} - \frac{RT}{2F} \ln a_{\text{Cl}^{-}}^2)$$

$$= (E^{\circ}\text{Zn} + E^{\circ}\text{Cal}) - \frac{RT}{2F} \ln (a_{\text{Zn}^{++}} \cdot a_{\text{Cl}^{-}}^2) \quad (57)$$

وحيث إن $E^{\circ}\text{Cell}$ القوة الدافعة الكهربية القياسية للخلية عبارة عن المجموع الجبري للجهود القياسية لقطب الزنك و قطب الكالوميل .

$$E^{\circ}\text{Cell} = E^{\circ}\text{Zn} + E^{\circ}\text{Cal} \quad (58)$$

وعند وضع معادلة (58) في معادلة (57) ينتج معادلة القوة الدافعة الكهربية للخلية :

$$E_{\text{Cell}} = E^{\circ}\text{Cell} - \frac{RT}{2F} \ln (a_{\text{Zn}^{++}} \cdot a_{\text{Cl}^{-}}^2) \quad (59)$$

وعند معرفة $E^{\circ}\text{Cell}$ عند درجة حرارة معينة ونشاط أيونات الزنك والكلوريد يمكن حساب القوة الدافعة الكهربية للخلية طبقاً للمعادلة (59) . وإذا كان الجهد القياسي لقطب الزنك في تفاعلات الأكسدة السابقة عند درجة ٢٥ م يساوى $E^{\circ}\text{Cell} = + 0.2680 \text{ Volt}$. وبالتالي نجد أن الجهد القياسي للخلية يساوى المجموع الجبري لجهود القطبين .

$$E^{\circ}\text{Cell} = 0.7618 + 0.2680$$

$$= 1.0298 \text{ Volts}$$

ومن معرفة قيمة $E^{\circ}\text{Cell}$ ونشاط أيونات الزنك الذى يساوى ($a_{\text{Zn}^{++}} = 0.1$) والكلوريد الذى يساوى $a_{\text{Cl}^{-}} = 0.2$ يمكن حساب القوة الدافعة للخلية طبقاً لمعادلة (59) .

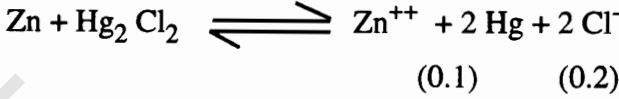
$$E_{\text{Cell}} = E^{\circ}\text{Cell} - \frac{RT}{2F} \ln a_{\text{Zn}^{++}} \cdot a_{\text{Cl}^{-}}^2$$

$$= 1.0298 - \frac{0.05916}{2} \log_{10} (0.1) (0.2)^2$$

$$= 1.0298 + = 1.1005 \text{ Volts.}$$

ويمكن الوصول إلى نفس النتيجة بجمع المعادلتين (52) ، (54) .

لإيجاد التفاعل الكلي للخلية :



وبتطبيق معادلة نرنست على تلك المعادلة ينتج :

$$E_{\text{Cell}} = E^{\circ}_{\text{Cell}} \ln \frac{0.05916}{8} \log x (0.1) x (0.2)_2$$

وهي نفس النتيجة السابقة التي حصلنا عليها بتطبيق معادلة نرنست على كل قطب على حدة ثم جمعهما لإيجاد الجهد الفعلي للخلية .

جهود الأقطاب القياسية وثوابت الاتزان :

إن جهود الأقطاب القياسية والقوة الدافعة الكهربائية للخلايا الجلفانية تستخدم في الحصول على ثوابت الاتزان . ومما سبق نجد أن ΔG° لأي تفاعل كهروكيميائي يعطى بالعلاقة الآتية :

$$\Delta G^{\circ} = -nE^{\circ} F \quad (43)$$

وكذلك ΔG° مرتبطة مع ثابت الاتزان للتفاعل الكهروكيميائي طبقاً للمعادلة التالية :

$$\Delta G^{\circ} = -RT \ln K_a \quad (60)$$

ومن المعادلتين السابقتين (43) ، (60) ينتج أن :

$$-nE^{\circ} F = -RT \ln K_a$$

$$\therefore E^{\circ} = \frac{RT}{2F} \ln K_a$$

من معادلة (61) يستنتج الآتي :

(أ) يمكن حساب ثابت الاتزان للتفاعل الكهروكيميائي عند معرفة قيمة E° للخلية .

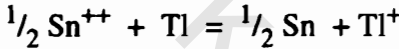
(ب) يمكن حساب القوة الدافعة الكهربية القياسية للخلية عند معرفة ثابت الاتزان .

مثال (١) :

عند اختزال أيونات القصدير Sn^{2+} بواسطة الثاليوم Tl نجد أن E° للخلية تساوى $E^\circ_{\text{Cell}} = + 0.196 \text{ Volt}$ عند درجة ٢٥ م . احسب ثابت الاتزان لهذا التفاعل ؟

الحل

التفاعل العام للخلية :



عند تطبيق معادلة (١) نجد أن :

$$E^\circ = \frac{RT}{2F} \ln K_a$$

$$0.196 = \frac{0.05916}{1} \log_{10} K_a$$

$$\log K_a = \frac{0.196}{0.05916}$$

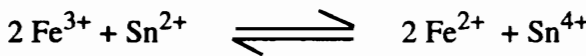
$$K_a = 2 \times 10^3$$

ولكن K_a لهذا التفاعل تساوى :

$$K_a = \frac{a_{\text{Tl}^+}}{a_{\text{Sn}}^{1/2}}$$

مثال (٢) :

احسب ثابت الاتزان للتفاعل الآتى :

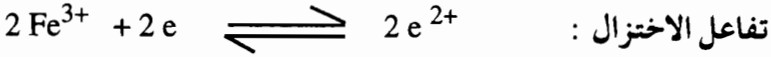
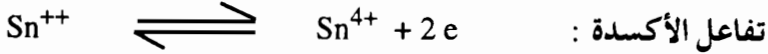


حيث إن E° لتفاعل الأكسدة تساوى $E^\circ_{\text{Sn}^{++} / \text{Sn}^{4+}} = - 0.15 \text{ Volt}$ عند

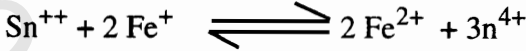
درجة ٢٥ م وكذلك E° لتفاعل الاختزال تساوى $E^\circ_{\text{Fe}^{3+} / \text{Fe}^{2+}} = 0.701 \text{ Volt}$

عند نفس الدرجة .

الحل



التفاعل العام للخلية يساوى مجموع تفاعلين الأكسدة والاختزال :



. : القوة الدافعة الكهربية القياسية للخلية يساوى مجموع جهود الأكسدة

$$E^\circ_{\text{Cell}} = E^\circ_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}} + E^\circ_{\text{Sn}^{2+}/\text{Sn}^{4+}} \quad \text{والاختزال :}$$

$$E^\circ_{\text{cell}} = 0.771 - 0.13 = +0.617$$

ونجد أن n فى التفاعل تساوى n = 2

عند تطبيق المعادلة (61) ينتج أن :

$$E^\circ_{\text{cell}} = \frac{0.05916}{2} \log^{10} K_a$$

$$\log K_a = \frac{2 \times E^\circ_{\text{Cell}}}{0.05916} = \frac{2 \times 0.617}{0.05916} = 20.86$$

$$K_a = 70.2 \times 10^{20}$$

ولحساب ثابت الاتزان للتفاعلات الكهروكيميائية فى الخلايا الجلفانية

يجب اتباع الخطوات الآتية :

١ - يقسم التفاعل الذى يحدث فى الخلية إلى تفاعلين . تفاعل الأكسدة

وتفاعل الاختزال بشرط أن يكون عدد الإلكترونات التى تخرج من

الأكسدة مساوياً لعدد الإلكترونات التى تنفصل فى تفاعل الاختزال .

٢ - التفاعل العام للخلية يساوى المجموع الجبرى لتفاعل الأكسدة والاختزال .

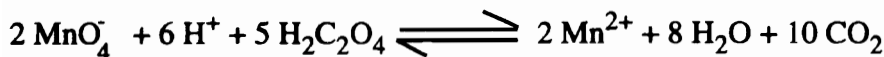
٣ - الجهد القياسى للخلية يساوى المجموع الجبرى لجهود الأقطاب القياسية

المكونة لها .

٤ - تطبيق المعادلة (61) لحساب ثابت الاتزان .

مثال (٣) :

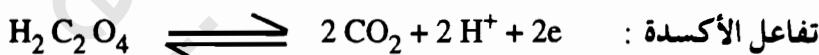
احسب ثابت الاتزان للتفاعل الآتى :



حيث إن E° للأكسدة تساوى $E^\circ = 0.49 \text{ Volt}$ وكذلك E° للاختزال

تساوى $E^\circ = 1.51$ عند درجة ٢٥ م .

الحل :

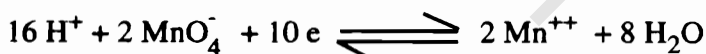
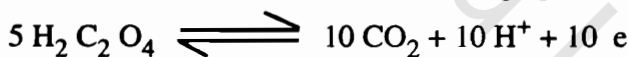


$$E^\circ_{25} = 0.49 \text{ Volt}$$



$$E^\circ_{25} = 1.51 \text{ Volt}$$

وحيث إن الإلكترونات غير متساوية في معادلات الأكسدة والاختزال إذا لابد أن نضرب معادلة الأكسدة فى 5 ومعادلة الاختزال فى اثنين لكى يكون عدد الإلكترونات الخارج والداخل فى التفاعلات الكهروكيميائية واحداً .



وبجمع المعادلتين السابقتين ينتج التفاعل العام للخلية :



والجهود القياسى فى الخلية عبارة عن مجموع الجهود القياسية للأكسدة والاختزال

$$E^\circ_{\text{Cell}} = E_{\text{Oxid}} + E_{\text{Red}}$$

$$= 0.49 + 1.51 = 2 \text{ Volt}$$

$$E^\circ_{\text{Cell}} = \frac{RT}{nF} \ln K_a \quad \text{وعدد الإلكترونات } n \text{ يساوى اثنين :}$$

$$\log_{10} K_a = \frac{2 \times 10}{0.05916} \quad 338$$

وكذلك :

أنواع الأقطاب

إن التفاعلات الكهروكيميائية التي تحدث داخل الخلايا الجلفانية تحتوي على أنواع مختلفة من الأقطاب . ويتوقف نوع الأقطاب المستخدمة لتكوين خلية ما على الغرض المستعمل من أجله تلك الخلية . وعلى وجه العموم فإن الأقطاب المستعملة في الخلايا المختلفة تنقسم إلى سبعة أنواع :

- ١ - الأقطاب المعدنية المغموسة في محلول من أيوناتها .
- ٢ - الأقطاب المملغمة .
- ٣ - الأقطاب غير المعدنية وغير الغازية .
- ٤ - الأقطاب الغازية .
- ٥ - الأقطاب المعدنية التي تحتوي على أملاحها الشحيحة الذوبان .
- ٦ - الأقطاب المعدنية التي تحتوي على أكاسيدها الشحيحة الذوبان .
- ٧ - أقطاب الأكسدة والاختزال .

وفيما يلي سوف نستعرض كل نوع على حدة :

١ - الأقطاب المعدنية المغموسة في محلول من أيوناتها

إن أقطاب هذا النوع تحتوي على الفلزات التي تكون في حالة اتزان مع محاليل من أيوناتها . ومن أمثلة هذا النوع أقطاب : الزنك ، الكادميوم ، النحاس التي تكون في حالة اتزان مع أيوناتها .

التفاعل العام لأقطاب هذا النوع يمثل بالمعادلة الآتية :



وجهد هذه الأقطاب يعطى بالصورة العامة (حسب معادلة نرنست) .

$$E_M = E_M^\circ - \frac{RT}{nF} \ln a_M^{+n}$$

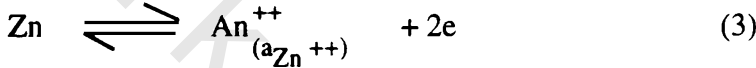
(حيث إن : $(a_M = 1)$)

وكل قطب من هذه الأقطاب يكون في حالة اتزان مع أيونات وجهه كل قطب يتوقف على نشاط أيونات الموجودة معه في المحلول .

مثال (١) :

قطب الزنك : Zn / Zn^{++}
($a_{Zn^{++}}$)

التفاعل الذي يحدث عند غمس قطب الزنك في محلول من أيونات عند درجة ٢٥ م يمثل بالآتي :



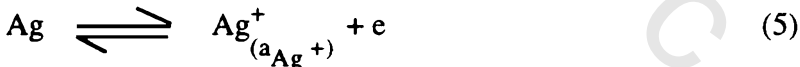
وجهه القطب يعطى بالمعادلة :

$$E_{Zn / Zn^{++}} = E^{\circ}_{Zn / Zn^{++}} - \frac{RT}{2F} \ln a_{Zn^{++}} \quad (4)$$

مثال (٢) :

قطب الفضة : Ag / Ag

التفاعل الذي يحدث عند غمس قطب الفضة في محلول من أيونات الفضة يعطى بالمعادلة الآتية :



∴ جهد قطب الفضة يمثل بالمعادلة الآتية :

$$E_{Ag / Ag^{+}} = E^{\circ}_{Ag / Ag^{+}} - \frac{RT}{2F} \ln a_{Ag^{+}} \quad (6)$$

٢ - الأقطاب المملغمة

القطب المملغم عبارة عن محلول من المعدن النقي في الزئبق . ومن مميزات هذا القطب :

١ - إنه أنشط من القطب الفلزى النقي ويحدث الاتزان مع أيوناته ويعتبر هذا القطب عكسياً بالنسبة لأيوناته الموجودة معه في الخلول .

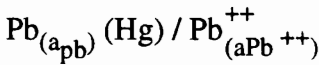
٢ - نجد أن بعض الفلزات مثل الصوديوم والبوتاسيوم والكالسيوم يكون نشاطها في الخاليل المائية كبيراً جداً ولذلك من الصعب عمل قياسات عليها وهى فى حالتها النقية ولكن عند مملغمتها نجد أن نشاطها يصبح متوسطاً وبالتالي يمكن استخدامها فى الخاليل المائية .

٣ - إن الأقطاب المعدنية تعطى نتائج شاذة عندما تحتوى على نسبة قليلة من الشوائب ولكن عند مملغمتها تعطى نتائج أفضل .

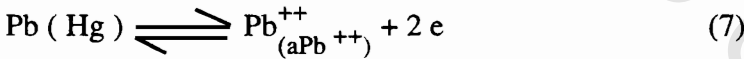
ومن أمثلة هذا النوع من الأقطاب المملغمة قطب الرصاص المملغم .

ويتكون القطب من مملغم الرصاص Pb (Hg) المغموس فى محلول من أيونات

الرصاص ويعبر عن القطب بالرمز :



والتفاعل الذى يحدث عند هذا القطب يمثل بالمعادلة :



وجهد القطب المملغم E_a يعطى :

$$E_a = E^\circ_{\text{Pb}} - \frac{RT}{2P} \ln \frac{a_{\text{Pb}}^{++}}{a_{\text{Pb}}} \quad (8)$$

حيث إن :

E_a = جهد القطب المملغم

E°_{Pb} = جهد قطب الرصاص القياسى

$a_{Pb^{++}} =$ نشاط أيونات الرصاص
 $a_{Pb} =$ نشاط معدن الرصاص
الموجود في الملمغم
ولا يساوى الوحدة .

ملحوظة : نشاط الفلزات النقية يساوى الوحدة ما عدا نشاط المعادن الملمغمة ويمكن كتابة معادلة (6) على النحو التالي :

$$E_a = E^\circ_{Pb} - \frac{RT}{2F} \left(\ln a_{Pb^{++}} + \ln \frac{1}{a_{Pb}} \right)$$
$$E_a = E^\circ_{Pb} - \frac{RT}{2F} \ln a_{Pb^{++}} - \frac{RT}{2F} \ln \frac{1}{a_{Pb}}$$
$$= \left(E^\circ_{Pb} + \frac{RT}{2F} \ln a_{Pb} \right) - \frac{RT}{2F} \ln a_{Pb^{++}}$$
$$= E^\circ_a - \frac{RT}{2F} \ln a_{Pb^{++}} \quad (9)$$

والقيمة E°_a جهد القطب القياسى الملمغم الرصاص وتساوى :

$$E^\circ_a = \left(E^\circ_{Pb} + \frac{RT}{2F} \ln a_{Pb} \right)$$

ولتقدير $E^\circ_{Pb/Pb^{++}}$ قيمة (الجهد القياسى لقطب الرصاص) تتبع الطريقة الآتية :

تقاس بالقوة الدافعة الكهربائية لخلية مكونة من قطبين أحدهما من الرصاص والآخر قطب الرصاص الملمغم ويغمس القطبان في محلول من أيونات الرصاص الذى يحتوى على نفس الترتيب :

(i) جهد قطب الرصاص النقى :

$$E_{Pb/Pb^{++}} = E^\circ_{Pb/Pb^{++}} - \frac{RT}{2F} \ln a_{Pb^{++}} \quad (10)$$

(ii) جهد قطب الرصاص الملمغم :

$$E_a = E^{\circ}_a - \frac{RT}{2F} \ln a_{Pb^{++}} \quad (11)$$

(iii) القوة الدافعة الكهربية للخلية الفرق بين الجهدين وتعطى بالمعادلة الآتية :

$$E_{Cell} = E^{\circ}_{Pb} - E_a \quad (12)$$

بالتعويض عن قيم E_a , E_{Pb} بالمعادلتين 10, 11 ينتج أن :

$$E_{Cell} = E^{\circ}_{Pb/Pb^{++}} = \frac{RT}{2F} \ln a_{Pb^{++}} - E^{\circ}_a + \frac{RT}{2F} \ln a \quad (13)$$

$$E_{Cell} = E^{\circ}_{Pb/Pb^{++}} - E^{\circ}_a \quad (14)$$

$$E^{\circ}_{Pb/Pb^{++}} = E_{Cell} + E^{\circ}_a \quad (15)$$

لقد وجه العالم جارمودى عند استخدام الطريقة السابقة أن جهد القطب القياسى المملغم بالرصاص $Pb(Hg) / Pb^{++}$ يساوى 0.1207 Volt عند درجة ٢٥ م وكذلك القوة الدافعة الكهربية للخلية تساوى 0.0058 Volt . ثم استنتج قيمة جهد الرصاص القياسى طبقاً لمعادلة (15) عند درجة ٢٥ م .

$$\begin{aligned} E^{\circ}_{Pb/Pb^{++}} &= E_{Cell} + E^{\circ}_a \\ &= 0.0058 + 0.1207 \\ &= 0.1265 \text{ Volt} \end{aligned}$$

٣ - الأقطاب غير المعدنية وغير الغازية

ومن أمثلة هذا النوع من الأقطاب قطب اليود الصلب المغموس فى محلول من أيونات اليود الموجودة فى حالة الإنزان وكذلك قطب البروم السائل المغموس فى أيونات البروميد . ونجد أن هذه الأقطاب عكسية بالنسبة لأيوناتها . وتتكون هذه الأقطاب من وعاء زجاجى فى أسفله طبقة مكثفة من المادة غير المعدنية وغير الغازية ويوضع الوعاء فى محلول من أيونات هذه الأقطاب ويتصل بأسفل الوعاء الزجاجى سلك من البلاتين الذى يمتد حتى القمة لكى يتصل بالدائرة الخارجية .

قطب اليود :

يغمس اليود فى محلول من أيوناته ونجد هذا القطب عكسى بالنسبة لأيوناته والتفاعل الذى يحدث عند هذا القطب يعبر عنه :



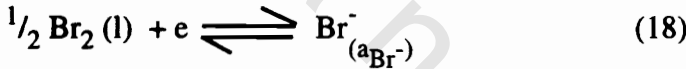
جهد قطب اليود يعطى بالمعادلة :

$$E_{I_2 / I^-} = E^\circ_{I_2} - \frac{RT}{F} \ln (a_{I^-}) \quad (17)$$

حيث إن $a_{I^-}^{1/2}$ تساوى الوحدة .

قطب البروم :

يغمس البروم السائل فى محلول من أيوناته حيث إن هذا القطب عكسى لأيونات البروميد ويمثل تفاعل هذا القطب :



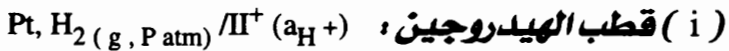
جهد قطب البروم يعطى بالمعادلة :

$$E_{Br_2 / Br^-} = E^\circ_{Br_2} - \frac{RT}{F} \ln a_{Br^-} \quad (19)$$

حيث $a_{Br_2}^{1/2}$ تساوى الوحدة ونجد أن E° لهذه الأقطاب .

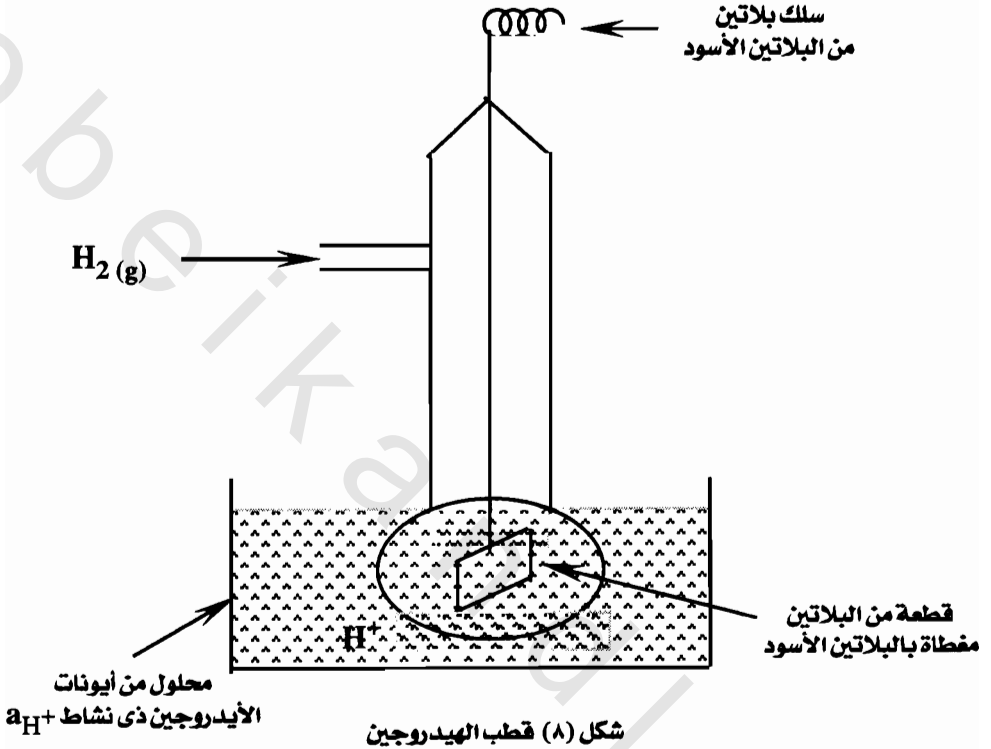
٤ - الأقطاب الغازية

الأقطاب الغازية تتكون من فقائيع الغاز حول سلك أو طبقة رقيقة من البلاتين المغطى بطبقة البلاتين الأسود المغموس فى محلول من أيونات الغاز . ونجد أن هذه الأقطاب عكسية بالنسبة لأيوناتها الموجودة فى المحلول ما عدا قطب الأكسجين الذى يكون عكسياً بالنسبة لأيونات الهيدروكسيل .

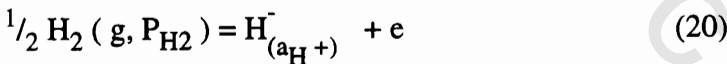


يعتبر قطب الهيدروجين من أفضل الأمثلة للأقطاب الغازية وهو قطب عكسى لأيونات الهيدروجين - ويتكون من صفيحة رقيقة من معدن البلاتين المغطاة بطبقة رقيقة من البلاتين الأسود ويلامسها غاز الهيدروجين ثم يغمس فى

محلول من أيونات الهيدروجين . ويوجد أشكال كثيرة لقطب الهيدروجين ولكن أكثرها شيوعاً الموجود في الشكل (٨) .



تفاعل قطب الهيدروجين :



وجهد قطب الهيدروجين يقدر بالجهد القياسي لقطب الهيدروجين ونشاط

أيونات الهيدروجين ويعطى بالمعادلة :

$$E_{\text{H}_2} = E^{\circ}_{\text{H}_2} - \frac{RT}{F} \ln \frac{a_{\text{H}^+}}{P^{\circ}_{\text{H}_2} \frac{1}{2}} \quad (21)$$

وحيث إن $E^{\circ}_{\text{H}_2}$ الجهد القياسي لقطب الأيدروجين عندما يكون ضغط الغاز

(جوى ونشاط أيونات الهيدروجين تساوى الوحدة) يساوى الصفر . فإن

المعادلة (21) تؤول إلى :

$$E_{H_2} = - \frac{RT}{F} \ln \frac{a_{H^+}}{P_{H_2}^{1/2}} \quad (22)$$

$$= \frac{RT}{F} \ln a_{H^+} + \frac{RT}{F} \ln P_{H_2}^{1/2} \quad (23)$$

وعندما يكون ضغط غاز الأوكسجين يساوى ١ جوى $P_{H_2}^{1/2} = 1$ وبالتالى

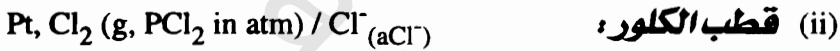
$$\ln P_{H_2}^{1/2} = \text{Zero}$$

∴ معادلة (23) تزول إلى :

$$E_{H_2} / H^+ = - \frac{RT}{F} \ln a_{H^+} = \left(\frac{RT}{F} \times 2.303 \right) P_H \quad (24)$$

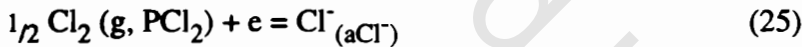
ونجد أن جهد قطب الأيدروجين فى معادلة (24) يعتمد فقط على نشاط

أيونات الهيدروجين الموجودة فى المحلول أى الرقم الهيدروجينى (PH) .



قطب الكلور مثل قطب الهيدروجين فى سلوكه فهو قطب عكسى بالنسبة

لأيوناته ويعبر عن تفاعل الاختزال بالنسبة لقطب الكلور الممثل بالآتى :



جهد قطب الكلور يعطى بالمعادلة :

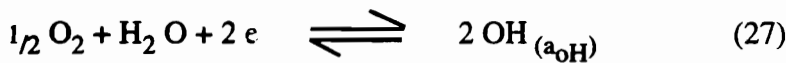
$$E_{Cl_2} = E^\circ_{Cl_2} - \frac{RT}{F} \ln \frac{a_{Cl^-}}{P_{Cl_2}^{1/2}} \quad (26)$$

ونجد أن E_{Cl_2} / Cl لا تساوى الصفر بل تساوى 1.2595 عند درجة ٢٥ م .



تفاعل قطب الأوكسجين هو تفاعل اختزال وهو قطب عكسى بالنسبة

لأيونات الهيدروكسيل ويمثل بالتفاعل الآتى :



وجهد قطب الأوكسجين يعطى بالمعادلة :

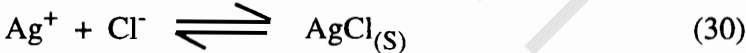
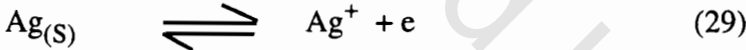
$$E_{O_2} = E^\circ_{O_2} - \frac{RT}{F} \ln \frac{a_{OH^-}}{P_{O_2}^{1/2}} \quad (28)$$

٥ - أقطاب الفلزات المغطاة بطبقة من أحد أملاحها شحيحة الذوبان

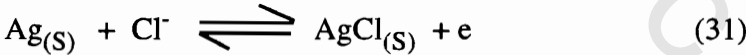
تضمن أقطاب بعض الفلزات المغطاة بطبقة من أحد أملاحها شحيحة الذوبان ويغمس في محلول من أحد الأملاح المشترك مع الملح الشحيح الذوبان في شقه الحامضى من أقطاب الكالوميل (الكالوميل هو الاسم التجارى الذى يطلق على ملح كلوريد الزئبقوز KCl , $Hg / Hg_2 Cl_2(S)$ ، وقطب الفضة المغطى بطبقة من كلوريد الفضة المغموس في كلوريد البوتاسيوم KCl , $Ag / Ag Cl(S)$ ، وقطب الرصاص المغطى بطبقة من كبريتات الرصاص المغموس في محلول من كبريتات البوتاسيوم $K_2 SO_4$, $Pb / Pb SO_4(S)$ وغيرها من الأقطاب الأخرى . ويسلك هذا النوع من الأقطاب مسلكاً عكسياً بالنسبة للأيونات السالبة وهى بذلك تعتبر أكثر فاعلية ودقة من أقطاب اللافلزات .

مثال (١) :

قطب $Ag / AgCl(S), Cl^-$ كمثال لقطب عكسى لأيونات الكلوريد ، ويتم التفاعل على خطوتين :



. . . التفاعل العام للقطب يعبر عن مجموع المعادلتين السابقتين :



وجهد هذا القطب يعبر عنه بالمعادلة الآتية :

$$E_{Ag / AgCl / Cl^-} = E^{\circ}_{Ag / AgCl / Cl^-} - \frac{RT}{F} \ln \frac{1}{a_{Cl^-}} \quad (32)$$

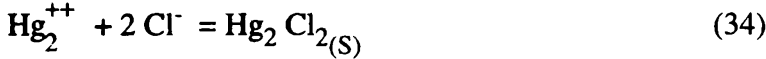
مثال (٢) :

قطب الكالوميل : $Hg / Hg Cl_{Hg}, Cl^-$ وهو قطب عكسى لأيونات

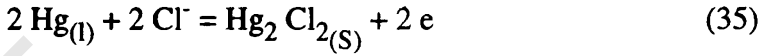
الكلوريد حيث التفاعل هو :



ثم يتبع ذلك التفاعل التالي :



والشغل العام للقطب عبارة عن مجموع هاتين المعادلتين السابقتين :

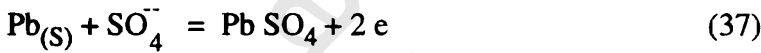


ويكون جهد هذا القطب معبراً عنه بالمعادلة الآتية :

$$E_{\text{Hg} / \text{Hg}_2 \text{Cl}_{2(\text{S})}} = E^\circ_{\text{Hg} / \text{Hg}_2 \text{Cl}_2} - \frac{RT}{F} \ln \frac{1}{a_{\text{Cl}}} \quad (36)$$

مثال (٣) :

قطب $\text{Pb} / \text{Pb SO}_{4(\text{S})} \text{SO}_4$ وهذا القطب عكسي بالنسبة لأيونات وتفاعل هذا القطب يمثل بالآتي :

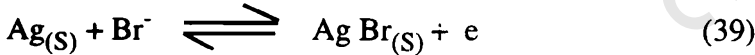


وجهد القطب يعطى بالمعادلة :

$$E_{\text{Pb} / \text{Pb SO}_4} - E^\circ_{\text{Pb} / \text{Pb SO}_4} - \frac{RT}{F} \ln \frac{1}{a_{\text{SO}_4^{--}}} \quad (38)$$

مثال (٤) :

قطب $\text{Ag} / \text{AgBr}_{(\text{S})}, \text{Br}^-$ وهذا القطب عكسي بالنسبة لأيونات البروميد وتفاعل القطب يمثل بالآتي :



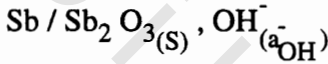
وجهد القطب يعطى بالآتي :

$$E_{\text{Ag} / \text{AgBr}} = E^\circ_{\text{Ag} / \text{AgBr}} - \frac{RT}{F} \ln \frac{1}{a_{\text{Br}^-}} \quad (40)$$

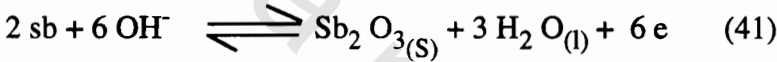
وجميع هذه الأقطاب يعبر عنها بتفاعلات الأكسدة .

٦ - الأقطاب المعدنية التي تحتوى على أكاسيدها شحيحة الذوبان

هذا النوع من الأقطاب يشبه الأقطاب المعدنية التي تحتوى على أملاحها شحيحة الذوبان ولكن فى هذه الحالة نجد أن الفلز يغطى بطبقة من أكسيده والذى يسلك مسلكاً عكسياً بالنسبة لأيونات الهيدروجين H^+ أو أيونات الهيدروكسيل OH^- ومن أهم هذه الأقطاب قطب الأنتيمون وهو يتكون من فلز الأنتيمون المغطاة بطبقة من ثالث أكسيد الأنتيمون وهى ناتجة من أكسدة الأنتيمون بواسطة الأكسجين ويرمز لقطب الأنتيمون بالرمز :



١ - تفاعل قطب الأنتيمون $Sb / Sb_2 O_3, OH^-_{(a_{OH^-})}$ العكسى بالنسبة لأيونات الهيدروكسيد OH^-

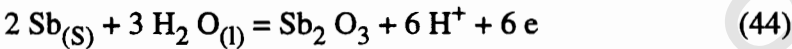


وجهد هذا القطب يعطى بالمعادلة :

$$E_{Sb / Sb_2 O_3} = E^{\circ}_{Sb / Sb_2 O_3} - \frac{RT}{6 F} \ln \frac{1}{a_{OH^-}} \quad (42)$$

$$= E^{\circ}_{Sb / Sb_2 O_3} - \frac{RT}{F} \ln \frac{1}{a_{OH^-}} \quad (43)$$

٢ - تفاعل قطب الأنتيمون $Sb / Sb_2 O_3, H^+_{(a_{H^+})}$ العكسى بالنسبة لأيونات H^+ يمثل بالمعادلة :



وجهد القطب العكسى بالنسبة لأيونات H^+ يعطى بالمعادلة :

$$E_{Sb} = E^{\circ}_{Sb} - \frac{RT}{6 F} \ln a_{H^+}^6 \quad (45)$$

$$E_{Sb} = E^{\circ}_{Sb} - \frac{RT}{F} \ln a_{H^+}^6$$

ويوجد علاقة بين E°_{Sb} , E°_{Sb} يعطى بالمعادلة التالية :

$$E^{\circ}_{Sb} = E^{\circ}_{Sb} - \frac{RT}{F} \ln K_w \quad (46)$$

ونجد أن K_w عبارة عن الحاصل الأيوني علمًا بأن E°_{Sb} عند درجة ٢٥ م تساوى - 0.1445 Volt .

$$\begin{aligned} E^{\circ}_{Sb} &= - 0.1445 - 0.05916 \log_{10} (1.008 \times 10^{-14}) \\ &= + 0.6835 \text{ Volt} \end{aligned}$$

ويعبر عن هذا النوع من الأقطاب بتفاعلات الأكسدة .

٧ - أقطاب الأكسدة والاختزال

وتتكون هذه الأقطاب من طبقة رقيقة من البلاتين التي لا تتفاعل مع المحاليل المغمورة بينما تحتوى هذه المحاليل على مخلوط من أيونات ذات رقم أكسدة مختلف ومن نفس النوع . مثل وضع البلاتين في محلول يحتوى على أيونات الحديدوز والحديديك : $Pt / Fe^{++}, Fe^{+++}$ أو محلول يحتوى على أيونات القصديروز والقصديريك $Pt / Sn^{++}, Sn^{++++}$.

ونجد أن القوة الدافعة الكهربائية لهذه الأقطاب ناتجة من قابلية انتقال الأيونات من تكافؤ إلى تكافؤ آخر أكثر ثباتًا .

التفاعل العام لأقطاب الأكسدة والاختزال يمثل بالآتى :

$$A_{a_1}^{n_1} + nc = A_{a_2}^{n_2} \quad (47)$$

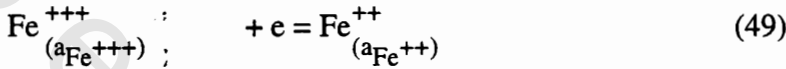
حيث إن n_1 رقم التأكسد للأيون المؤكسد ، n_2 تمثل رقم الأكسدة للأيون المختزل بينما n هى عبارة عن التغير فى التكافؤ الذى يحدث نتيجة تفاعل الأكسدة والاختزال أى أن عدد الإلكترونات التى تدخل أو تنتقل من التفاعل . والقوة الدافعة لهذه الأقطاب تعطى بالمعادلة الآتية :

$$E = E^{\circ} - \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_2}{a_1} \quad (48)$$

أى أن القوة الدافعة الكهربائية لأقطاب الأكسدة والاختزال تعتمد على النسبة بين النشاط للأيونات المختلفة التكافؤ .

مثال (١) :

قطب التأكسد والاختزال لنظام الحديدك والحديدوز $Pt / Fe^{+++}, Fe^{++}$
(i) تفاعل القطب :



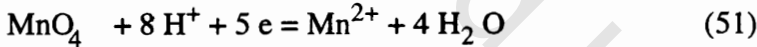
(ii) جهد القطب :

$$E_{Fe^{+++}, Fe^{++}} = E^{\circ}_{Fe^{+++}, Fe^{++}} - \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{Fe^{++}}}{a_{Fe^{+++}}} \quad (50)$$

مثال (٢) :

قطب التأكسد والاختزال لبرمنجنات البوتاسيوم الموجودة في وسط حامضى : $Pt / MnO_4^-, Mn^{2+}$

تفاعل القطب :



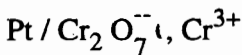
والجهد القياسى لهذا القطب مقاس عند $PH = Zero$

. . . جهد قطب التأكسد والاختزال للبرمنجنات يعطى بالمعادلة :

$$E = E^{\circ} - \frac{RT}{5F} \ln \frac{a_{Fe^{2+}}}{a_{MnO_4^-} \cdot a_{H^+}^8} \quad (52)$$

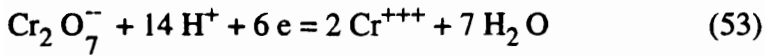
مثال (٣) :

قطب التأكسد والاختزال لبيكرومات البوتاسيوم في الوسط الحامضى :



وكذلك الجهد القياسى لهذا القطب مقاس عند $PH = Zero$

تفاعل القطب :



∴ جهد القطب يعطى بالمعادلة :

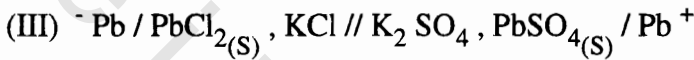
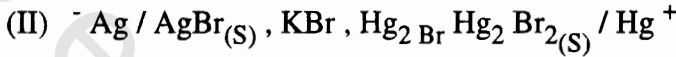
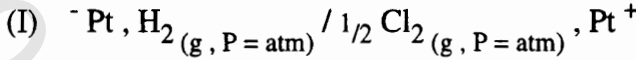
$$E = E^\circ - \frac{RT}{5F} \ln \frac{a_{\text{Cr}^{3+}}^2}{a_{\text{Cr}_2 \text{O}_7^{2-}} a_{\text{H}^+}^{14}} \quad (52)$$

* * *

أمثلة محلولة

مثال (١) :

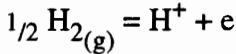
استنتج التفاعل الذي يحدث عند كل قطب من الأقطاب المختلفة والتفاعل العام للخلايا الآتية :



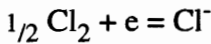
ثم استنتج القوة الدافعة الكهربية لكل خلية من الخلايا السابقة .

الحل :

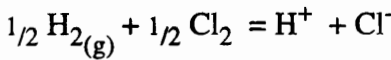
١- التفاعل الذي يحدث عند القطب السالب (أكسدة)



التفاعل الذي يحدث عند القطب الموجب (اختزال)



∴ التفاعل العام للخلية :

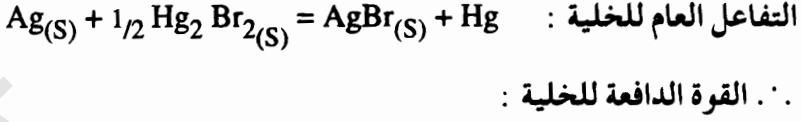


∴ القوة الدافعة الكهربية للخلية :

$$E_{\text{Cell}} = E^{\circ}_{\text{Cell}} - \frac{RT}{F} \ln \frac{a_{\text{H}^+} a_{\text{Cl}^-}}{a_{\text{H}_2}^{1/2} a_{\text{Cl}_2}^{1/2}}$$

ولكن $E^{\circ}_{\text{H}_2}$ تساوى صفراً .

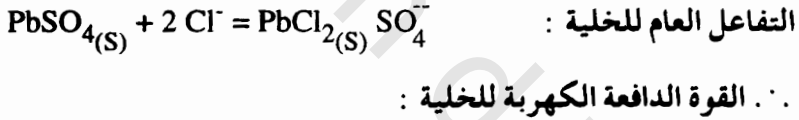
$$E_{\text{Cell}} = E^{\circ}_{\text{Cl}_2(\text{g}) / \text{Cl}^-} - \frac{RT}{F} \ln \frac{a_{\text{HCl}}}{a_{\text{H}_2}^{1/2} a_{\text{Cl}_2}^{1/2}}$$



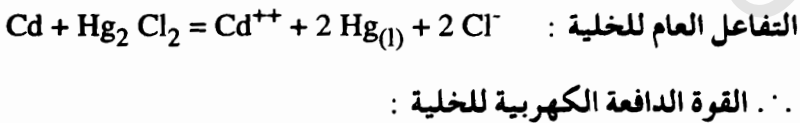
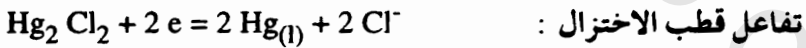
$$E_{\text{Cell}} = E^{\circ}_{\text{Cell}} - \frac{RT}{F} \ln \frac{a_{\text{AgBr}} \cdot a_{\text{Hg}_{(l)}}}{a_{\text{Ag}_{(S)}} \cdot a_{\text{Hg}_2 \text{Br}_{2(S)}}$$

ولكن نشاط الفلزات والسوائل يساوى الوحدة :

$$E_{\text{Cell}} = E^{\circ}_{\text{Cell}}$$



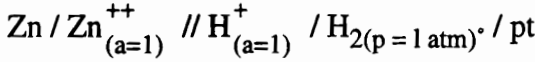
$$E_{\text{Cell}} = E^{\circ}_{\text{Cell}} - \frac{RT}{2F} \ln \frac{a_{\text{SO}_4^{--}}}{a_{\text{Cl}^-}^2}$$



$$E_{\text{Cell}} = E^{\circ}_{\text{Cell}} - \frac{RT}{2F} \ln a_{\text{Cd}^{++}} \cdot a_{\text{Cl}^-}^2$$

مثال (٢) :

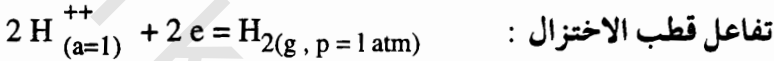
إذا كانت القوة الدافعة الكهربية للخلية :



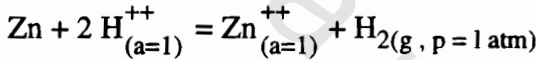
تساوى 0.7611 Volt عند درجة ٢٥ م . احسب الجهد القياسي لقطب

الزنك $\text{Zn} / \text{Zn}^{++}$ عند نفس الدرجة ؟

الحل :



التفاعل العام للخلية :



القوة الدافعة الكهربية للخلية :

$$E_{\text{Cell}} = E^\circ_{\text{Cell}} - \frac{RT}{2F} \ln \frac{a_{\text{Zn}^{++}}}{a_{\text{H}^+}^2}$$

$$E_{\text{Cell}} = E^\circ_{\text{Cell}} - 0.05916 \log_{10} \frac{a_{\text{Zn}}}{a_{\text{H}^+}^2}$$

$$E_{\text{Cell}} = E^\circ_{\text{Cell}} - 0.05916 \log_{10} 1$$

$$E_{\text{Cell}} = E^\circ_{\text{Cell}} - \ln$$

$$E_{\text{Cell}} = E^\circ_{\text{Zn} / \text{Zn}^{++}} + E^\circ_{\text{H}_2/\text{H}^+}$$

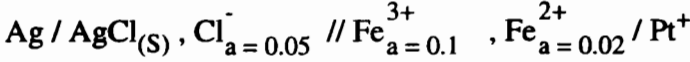
ولكن $E^\circ_{\text{H}_2/\text{H}^+}$ تساوى صفراً :

$$E^\circ_{\text{Cell}} = E^\circ_{\text{Zn} / \text{Zn}^{++}}$$

$$E^\circ_{\text{Zn} / \text{Zn}^{++}} + 0.7611 \text{ Volt}$$

مثال (٣) :

احسب القوة الدافعة الكهربية للخلية :



والتفاعل الذى يحدث عند كل قطب والتفاعل الكلى للخلية مع العلم أن :

$$E^{\circ}_{\text{Ag} / \text{AgCl}} =$$

تساوى 0.2225 Volt - و Fe^{+++} , $E^{\circ}_{\text{Fe}^{++}}$ تساوى 0.771 - عند درجة ٢٥ م

الحل :



التفاعل العام للخلية :



القوة الدافعة الكهربية للخلية تساوى :

$$E_{\text{Cell}} = E^{\circ}_{\text{Cell}} - \frac{RT}{2F} \ln \frac{a_{\text{Fe}^{++}}}{a_{\text{Fe}^{+++}} \cdot a_{\text{Cl}^-}}$$

$$E_{\text{Cell}} = E^{\circ}_{\text{Cell}} - 0.05916 \log_{10} \frac{0.02}{0.1 \times 0.05}$$

$$= E^{\circ}_{\text{Cell}} - 0.05916 \log_{10} 4$$

$$E_{\text{Cell}} = E^{\circ}_{\text{Cell}} - 0.836$$

$$E^{\circ}_{\text{Cell}} = E^{\circ}_{\text{oxid}} + E^{\circ}_{\text{red}} \quad \text{ولكن } E^{\circ}_{\text{Cell}} \text{ تساوى} :$$

$$= -0.2225 + 0.7710$$

$$E^{\circ}_{\text{Cell}} = a + 0.5485$$

$$E_{\text{Cell}} = 0.5485 - 0.0356$$

$$E_{\text{Cell}} = 0.5129 \text{ Volt}$$

الخلايا الكهروكيميائية

عند ربط الأقطاب المختلفة مع بعضها ينتج نوعان من الخلايا الكهروكيميائية وهما الخلايا الكيميائية والخلايا التركيزية . أما الخلايا الكيميائية فإن قوتها الدافعة ناتجة عن التفاعلات الكيميائية التي تحدث داخلها ولكن الخلايا التركيزية قوتها الدافعة ناتجة عن انخفاض في الطاقة الحرة نتيجة لانتقال المادة من جزء إلى جزء آخر في الخلية . كل نوع من هذه الأنواع ينقسم داخلياً إلى نوعين : أحدهما خلايا غير انتقالية والنوع الآخر خلايا انتقالية .

١ - الخلايا الكيميائية

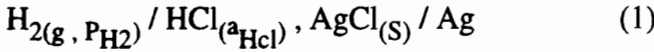
(أ) الخلايا الكيميائية غير الانتقالية:

تتكون خلايا هذا النوع من محلول إلكتروليتي وقطبين مختلفين بشرط أن يكون أحدهما عكسياً للأيونات الموجبة والآخر عكسياً للأيونات السالبة للإلكتروليتي . ولتوضيح ذلك نفترض خلية كيميائية تتكون من حامض الهيدروكلوريك كمحلول إلكتروليتي وقطبين أحدهما عكسي لأيونات الهيدروجين مثل قطب الهيدروجين والآخر عكسي لأيونات الكلوريد مثل قطب الكلور أو أقطاب الكولوميل . بأنواعه المختلفة . وإذا أخذنا حامض الكبريتيك كمحلول إلكتروليتي فسوف يكون أحد الأقطاب عكسياً لأيونات الهيدروجين مثل قطب الهيدروجين والآخر عكسياً لأيونات الكبريتات مثل قطب SO_4 , $\text{Pb/PbSO}_4(\text{s})$ أو قطب SO_4 , $\text{Hg/Hg}_2(\text{s})$ وعندما نأخذ بروميد الزنك ZnBr_2 كمحلول إلكتروليتي فإن قطب الزنك يكون عكسياً لأيونات الزنك والقطب الآخر عكسياً لأيونات البروميد مثل قطب البروم .

وما سبق نستنتج أن القوة الدافعة الكهربائية لهذه الخلايا تعتمد أساساً على نشاط المحلول الإلكتروني المستخدم فيها .

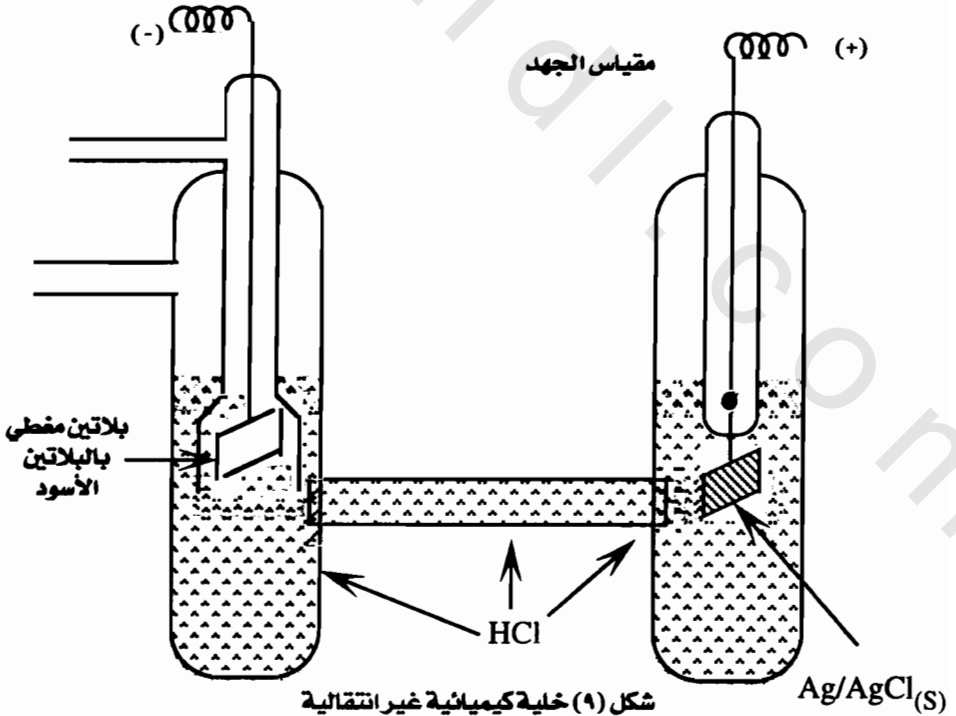
١ - مثال توضيحي للخلايا الكهروكيميائية غير الانتقالية (بدون تماس

السائل) :



وهذه الخلية تتكون من قطب الهيدروجين وقطب الفضة - كلوريد الفضة - مغمورة في حامض الهيدروكلوريك الذي يعتبر محلول إلكتروليتي . ونجد أن الأقطاب المستخدمة أقطاب عكسية لأيونات الإلكتروليت المستخدمة في الخلية . وعندما نغمس الأقطاب مباشرة في حامض الهيدروكلوريك ينتج خلية كيميائية غير انتقالية (بدون تماس السائل) وقوتها الدافعة ناتجة من تفاعل الأقطاب مع المحلول الإلكتروليتي مباشرة .

وتحدث الأكسدة عند قطب الهيدروجين حيث إنه القطب السالب للخلية :



وجهد قطب الهيدروجين يمثل بالمعادلة :

$$E_{H_2} = - \frac{RT}{F} \ln \frac{a_{H^+}}{P_{H_2}^{1/2}} \quad (3)$$

ويحدث الاختزال عند قطب الفضة - كلوريد الفضة حيث إن القطب

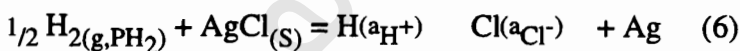
الموجب للخلية :



وجهد قطب الفضة - كلوريد الفضة يعطى بالمعادلة :

$$E_{Ag - AgCl} = E^\circ_{Ag - AgCl} - \frac{RT}{F} \ln a_{Cl^-} \quad (5)$$

عند جمع المعادلات (2) ، (4) ينتج التفاعل العام للخلية الممثل بالآتي :



والقوة الدافعة الكهربائية للخلية عبارة عن مجموع المعادلتين (3) ، (5) :

$$E_{Cell} = E^\circ_{Ag - AgCl} - \frac{RT}{F} \ln \frac{a_{H^+} a_{Cl^-}}{P_{H_2}^{1/2}} \quad (7)$$

وفي معادلة (7) نجد أن a_{H^+} ، a_{Cl^-} تساوى a_{HCl}

$$E_{Cell} = E^\circ_{Ag - AgCl} - \frac{RT}{F} \ln \frac{a_{HCl}}{P_{H_2}^{1/2}} \quad (8)$$

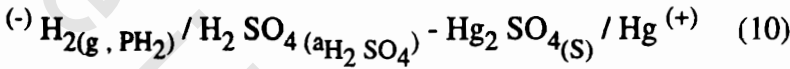
المعادلة (6) تدل على أن القوة الدافعة الكهربائية لهذه الخلية ناتجة من التفاعل الكيميائي الذي يحدث داخل الخلية الممثل باختزال كلوريد الفضة بواسطة غاز الهيدروجين إلى الفضة الصلبة وحامض الهيدروكلوريك ($H^+ + Cl^-$) في المحلول . وهذه الخلية لا تحتوى على تماس السائل وبالتالي تعتبر خلية كيميائية غير انتقالية . أما المعادلة (8) تدل على أن القوة الدافعة الكهربائية للخلية تعتمد على نشاط حامض الهيدروكلوريك في المحلول وكذلك على ضغط غاز

الهيدروجين . وعندما يصبح ضغط غاز الهيدروجين ساوياً / جوى تحت ظروف التجربة نجد أن معادلة (8) تؤول إلى :

$$E_{\text{Cell}} = E^{\circ}_{\text{Ag} - \text{AgCl}} - \frac{RT}{F} \ln a_{\text{HCl}} \quad (9)$$

وفى هذه الحالة فإن القوة الدافعة الكهربائية للخلية تعتمد فقط على نشاط حامض الهيدروكلوريك فى المحلول .

مثال (١) :



تتكون الخلية من قطب الهيدروجين وقطب الزئبق - كبريتات الزئبقوز وحامض الكبريتيك الذى يعتبر المحلول الإلكتروليتى للخلية . ونلاحظ أن قطب الهيدروجين عكسى لأيونات الهيدروجين وقطب الزئبق - كبريتات الزئبقوز عكسى لأيونات الكبريتات السالبة .

(أ) تفاعل الأكسدة يحدث عند القطب السالب (قطب الهيدروجين) .

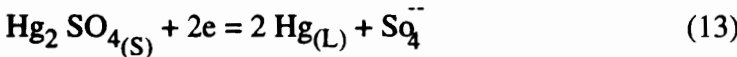


(ب) جهد قطب الأكسدة :

$$E_{\text{H}_2} = - \frac{RT}{2F} \ln \frac{a_{\text{H}}^2}{\text{PH}_2} \quad (12)$$

(ج) تفاعل الاختزال يحدث عند القطب الموجب (قطب الزئبق -

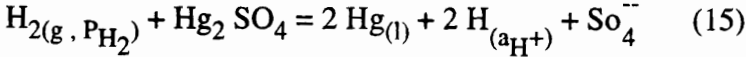
كبريتات الزئبقوز) .



(د) جهد قطب الاختزال :

$$E_{\text{Hg}} - \text{Hg}_2 \text{SO}_4 = E^{\circ}_{\text{Hg} - \text{Hg}_2 \text{SO}_4} - \frac{RT}{2F} \ln a_{\text{SO}_4^{--}} \quad (14)$$

(هـ) التفاعل العام للخلية عبارة عن مجموع المعادلتين (11) ، (13) .



(و) القوة الدافعة الكهربية للخلية عبارة عن مجموع المعادلتين (12) ، (14) .

$$E_{\text{Call}} = E^\circ_{\text{Hg} - \text{Hg}_2 \text{SO}_4} - \frac{RT}{2F} \ln \frac{a_{\text{H}^+}^2 \cdot a_{\text{SO}_4}^{1/2-}}{P_{\text{H}_2}} \quad (16)$$

وعندما يكون ضغط غاز الهيدروجين مساوياً واحداً جوى تحت ظروف التجربة نجد أن المعادلة (16) تؤول إلى المعادلة الآتية :

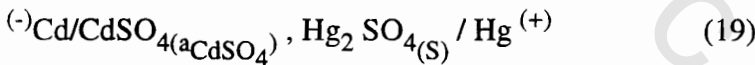
$$E_{\text{Call}} = E^\circ_{\text{Hg} - \text{Hg}_2 \text{SO}_4} - \frac{RT}{2F} \ln a_{\text{H}^+}^2 \cdot a_{\text{SO}_4}^{--} \quad (17)$$

ولكن $a_{\text{H}_2 \text{SO}_4}$ تساوى $a_{\text{H}^+}^2 \cdot a_{\text{SO}_4}^{--}$

$$E_{\text{Call}} = E^\circ_{\text{Hg} - \text{Hg}_2 \text{SO}_4} - \frac{RT}{2F} \ln a_{\text{H}_2 \text{SO}_4} \quad (18)$$

المعادلة (15) تدل على أن القوة الدافعة الكهربية ناتجة من اختزال كبريتات الزئبق بواسطة غاز الهيدروجين أى الزئبق والكبريتيك ($2 \text{Hg}^+ + \text{SO}_4^{--}$) فى المحلول وأن هذه الخلية لا تحتوى على تماس السائل وبذلك تعتبر خلية كيميائية غير انتقالية . أما معادلة (18) تدل على أن القوة الدافعة الكهربية الناتجة تعتمد أساساً على نشاط حامض الكبريتيك فى المحلول (أى الإلكترونات المكون للخلية) .

مثال (٢) :



تتكون الخلية من قطب الكادميوم وقطب الزئبق - كبريتات الزئبقوز والمحلل الإلكتروليتى كبريتات الكادميوم . ونلاحظ أن قطب الكادميوم عكسى لأيونات الكادميوم وقطب الزئبق - كبريتات الزئبقوز عكسى لأيونات الكبريتات .

(أ) تفاعل الأكسدة يحدث عند قطب الكادميوم (القطب السالب) .

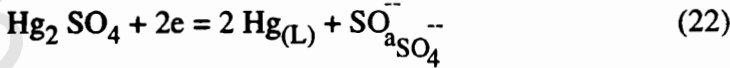


جهد قطب الأكسدة :

$$E_{Cd} = E^{\circ}_{Cd} - \frac{RT}{2F} \ln a_{Cd^{++}} \quad (21)$$

(ب) تفاعل الاختزال يحدث عند قطب الزئبق - كبريتات الزئبقوز

(القطب الموجب) .

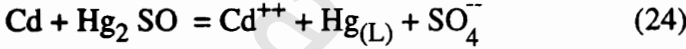


جهد قطب الاختزال :

$$E_{Hg - Hg_2 SO_4} = E^{\circ}_{Hg - Hg_2 SO_4} - \frac{RT}{2F} \ln a_{SO_4^{--}} \quad (23)$$

(ج) التفاعل العام للخلية عبارة عن مجموع تفاعل الأكسدة وتفاعل

الاختزال .



∴ القوة الدافعة الكهربائية للخلية تساوى مجموع جهود أقطاب الأكسدة

والاختزال .

$$E_{Cell} = E^{\circ}_{Cell} - \frac{RT}{2F} \ln a_{Cd^{++}} a_{SO} \quad (25)$$

$$a_{Cd SO_4} = a_{Cd^{++}} \cdot a_{SO_4^{--}} \quad \text{ولكن :}$$

$$E_{Cell} = E^{\circ}_{Cell} - \frac{RT}{2F} \ln a_{Cd SO_4}$$

$$E^{\circ}_{Cell} = E^{\circ}_{Cd/Cd^{++}} + E^{\circ}_{Hg/Hg_2 SO_4} \quad \text{حيث إن :}$$

معادلة (24) تدل على أن القوة الدافعة الكهربائية للخلية ناتجة من التفاعل

الذى يحدث لاختزال كبريتات الزئبقوز بواسطة الكاديوم إلى زئبق وكبريتات

الكاديوم ($Cd^{++} + SO_4^{--}$) فى المحلول . وتعتبر هذه الخلية من الخلايا الكيميائية

غير الانتقالية (بدون تماس السائل) .

أما المعادلة (26) تدل على أن القوة الدافعة الكهربائية الناتجة تعتمد على نشاط

المحلول الإلكتروليتى الموجود داخل الخلية .

تطبيقات على الخلية الكيمائية غير الانتقالية

في الخلايا الكيمائية غير الانتقالية يمكن تقدير جهد القطب القياسى وكذلك معامل النشاط المتوسط للمحلول الإلكتروليتى .

لو أخذنا خلية من الخلايا السابقة وبالأخص :

$$P^+ , H_2(g, PH_2) / HCl_{(a_{HCl})} , AgCl_{(S)} / Ag$$
$$E = E^{\circ}_{Ag - AgCl} - \frac{RT}{F} \ln a_{HCl} \quad (1)$$

عند ضغط الهيدروجين يساوى ٠,١ ،

ونجد أن المشكلة فى هذه المعادلة كيفية تفسير $E^{\circ}_{Ag - AgCl}$ وكذلك معامل النشاط المتوسط لتركيزات مختلفة من حمض وتشمل :

$$a_{HCl} = a_{H^+} \cdot a_{Cl^-} \quad \text{أولاً: نجد أن نشاط HCl يساوى}$$

$$a_{H^+} = a_{Cl^-} = a_{\pm} \quad \text{ولكن:}$$

$$m_{\pm} \nu_{\pm} \quad \text{حيث } a_{\pm} \text{ القيمة المتوسطة لنشاط HCl وهى تساوى}$$

$$a_{HCl} = m_{\pm}^2 \nu_{\pm}^2$$

$$m_{\pm} = \text{متوسط معامل النشاط} \times \text{المولارية}$$

ومن هذه المعادلة نجد أن

$$a_{HCl} = m_{\pm}^a \nu_{\pm}^2 \quad (2)$$

$$m_{\pm} = \text{متوسط المولارية of HCl}$$

معامل النشاط المتوسط = ν ، المعامل = \pm

وتقع هذه المعادلة بدلاً من a_{HCl} فى المعادلة رقم (1) . نجد أن المعادلة تأخذ

شكلاً جديداً وهو :

$$E = E^{\circ}_{\text{Ag} - \text{AgCl}} - \frac{RT}{F} \ln m_{\pm}^2 \nu_{\pm}^2 \quad (3)$$

$$E = E^{\circ}_{\text{Ag} - \text{AgCl}} - \frac{2RT}{F} \ln m_{\pm} - \frac{2RT}{F} \ln \nu_{\pm}^2 \quad (4)$$

$$(E_{\text{Cell}} + \frac{2RT}{F} \ln m_{\pm}) = E^{\circ}_{\text{Ag} - \text{AgCl}} - \frac{2RT}{F} \ln \nu_{\pm}^2 \quad (5)$$

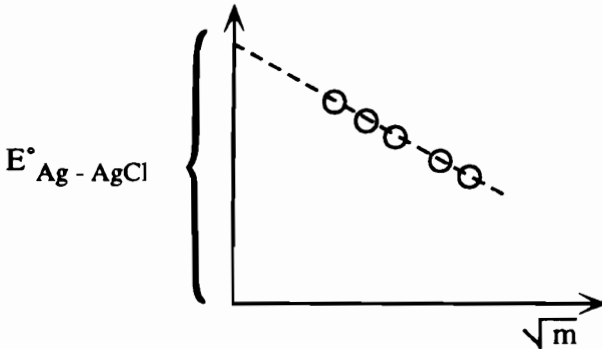
ومن هذه المعادلة يمكن معرفة قيمة الطرف الأيسر بطرق عملية . أما الطرف الأيمن نجد أنه إذا علمت قيمة $E^{\circ}_{\text{Ag} - \text{AgCl}}$ يمكن حساب ν_{\pm} وهو معامل النشاط المتوسط للإلكتروليت عند أى تركيز للإلكتروليتى HCl .

وبحساب $E^{\circ}_{\text{Ag} - \text{AgCl}}$ نرسم منحنى بين $(E_{\text{Cell}} + \frac{2RT}{F} \ln m_{\pm})$ كمحور صادى و \sqrt{I} كمحور سنى للمحلول .

حيث I هى القوة الأيونية للوسط وفى حالة HCl يعبر عنها بالمولال m ويمكن تعيين $E^{\circ}_{\text{Ag} / \text{AgCl}}$ من الجزء المقطوع من محور الصادات حيث عنده $\sqrt{m} \rightarrow 0$ أى يصبح المحلول ذو تخفيف لا نهائى وبذلك تؤول ν_{\pm} إلى الوحدة ويصبح $\ln \nu_{\pm} = 0$. ومن المعادلة (5) نجد أن الطرف الأيمن يؤول فقط $E^{\circ}_{\text{Ag} - \text{AgCl}(S)}$ إلى وبعد ذلك يسهل تعيين قيمة ν_{\pm} لـ HCl عند أى تركيز بعد معرفة $E^{\circ}_{\text{Ag} / \text{AgCl}}$.

ومن رسم $E_{\text{Cell}} + \frac{2RT}{F} \ln m_{\pm}$ مع \sqrt{m} يعطى خطاً مستقيماً، الجزء المقطوع من محور الصادات يساوى $E^{\circ}_{\text{Ag} - \text{AgCl}}$ ومن معرفة E° يمكن حساب معامل النشاط المتوسط .

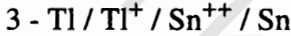
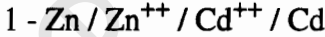
$$E_{\text{Cell}} + \frac{2RT}{F} \ln m_{\pm}$$



الخلية الكيميائية الانتقالية

في هذه الخلايا الانتقالية نجد أن القوة الدافعة الكهربائية الناتجة عن تفاعل كيميائي داخل الخلية ونتيجة لتلامس المحاليل مع بعضها لأقطاب في الإلكتروليتات المختلفة يحدث جهداً آخر وهو جهد الاتصال .

مثال للخلية الكيميائية الانتقالية :



القوة الدافعة الكلية للخلية تساوي مجموع جهد الأقطاب + جهد الاتصال . أى :

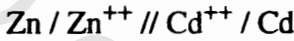
$$E_{Cell} = E_1 + E_2 + E_J$$

وجهد الاتصال ناتج عن تلامس محاليل الإلكتروليتات المختلفة في التركيز والأيونات وهذه تسبب جهد الاتصال E_J وهذا الجهد ناتج من انتشار الأيونات غير غشاء الاتصال بين المحلولين لأن التركيز الأعلى أى الأيونات الأعلى تركيز تنتشر حتى يتساوى تركيزها بين المحلولين إذا كانت سرعة الأيونات واحدة الانتشار فهذا لا يسبب تعقيدات ولكن إذا كانت سرعة أيون أسرع من الثانى فى هذه الحالة تنفصل الشحنات وفصل الشحنات يسبب جهد الاتصال وللتخلص منه أو تقليله تستعمل Salt Bridge القنطرة الملحية تتكون من $KHCl_{(sal)}$ أو $HN_4 NO_4$.

والقنطرة الملحية تقلل من جهد الاتصال وهى عبارة عن محلول إلكتروليت مكون من أيونات K^+ , Cl^- متساوية السرعة بالمثل .

حساب جهد الخلية - لخلية كيميائية ذى انتقال

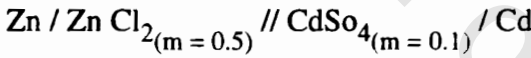
لحساب هذه الخلية لابد أن نستخدم القنطرة الملحية التى تقلل جهد الاتصال حتى ينعدم كلياً وفى هذه الحالة تكون القوة الدافعة الكهربائية للخلية تساوى مجموع القطبين وفى هذه الحالة نضع خطين رأسيين بين الأقطاب لتدل على انعدام جهد الاتصال :



وعند وجود جهد الاتصال يوجد خط رأسى واحد فقط .

ومن خواص الخلية الكهروكيميائية الانتقالية أنها تحتوى على قوة دافعة كهربية تعتمد على نشاط الأيونات وليس على النشاط الكلى للإلكتروليت .
وهذه الخلايا يمكن فيها حساب النشاط ومعامل النشاط لأيون واحد فقط .

مثال :



ونجد أن $m =$ المولية للمحلولين .

$$E = E^\circ - \frac{RT}{2F} \ln a_{\text{Zn}^{++}} / a_{\text{Cd}^{++}}$$

$$a_{\text{Zn}^{++}} = m_{\text{Zn}^{++}} \cdot V_{\text{Zn}^{++}}$$

$$a_{\text{Cd}^{++}} = m_{\text{Cd}^{++}} \cdot V_{\text{Cd}^{++}}$$

$$E = E^\circ - \frac{RT}{2F} \ln m_{\text{Zn}^{++}} \cdot V_{\text{Zn}^{++}} / m_{\text{Cd}^{++}} \cdot V_{\text{Cd}^{++}}$$

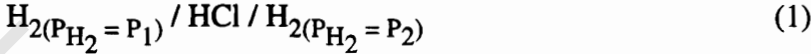
خلايا التركيز

تنشأ القوة الدافعة الكهربائية لخلايا التركيز من انتقال المادة من أحد الأقطاب إلى القطب الآخر أى أن القوة الدافعة الكهربائية ناتجة عن اختلاف التركيز بينهم وهذا الاختلاف فى التركيز إما أن يكون ناتجاً عن وضع قطبين متماثلين فى نفس

المحلول مع اختلاف تركيز القطبين .

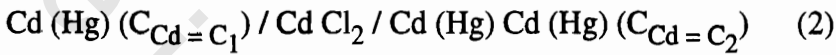
مثال ذلك : خلية تتكون من قطبين من الهيدروجين مع اختلاف ضغط

الهيدروجين مغموسين في : محلول واحد من أيونات الهيدروجين .



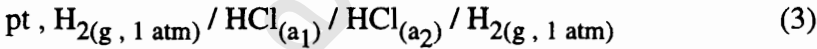
مثال آخر : قطبين من الكاديوم المملغم المختلفين في التركيز مغموسين في

نفس المحلول من أيونات الكاديوم مثال ذلك :



ويمكن أن يكون الاختلاف في التركيز نتيجة لاختلاف تركيز المحاليل

الموضوعة بينهم مثال ذلك هذه الخلايا :



والخلايا ١ ، ٢ هما خلايا تركيزية غير انتقالية .

والخلايا ٣ ، ٤ هما خلايا تركيزية انتقالية .

خلايا التركيز عديمة الانتقال

تنقسم إلى نوعين وهما :

(خلايا التركيز القطبية غير الانتقالية)

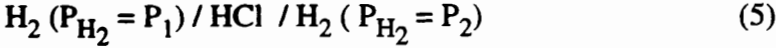
(خلايا التركيز الإليكترونيتية غير الانتقالية)

النوع الأول : خلايا التركيز القطبية غير الانتقالية

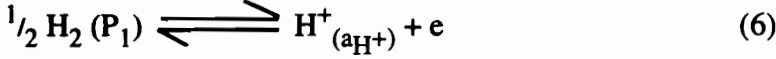
القوة الدافعة الكهربائية لهذا النوع تعتمد على اختلاف تركيز الأقطاب

المتماثلة المغموسة في نفس المحلول (أي أن نفس الإليكتروليت للأقطاب) .

مثال ذلك الخلية التي أمامك :



١ - الأكسدة تتم على القطب الموضوع في الجهة اليسرى .

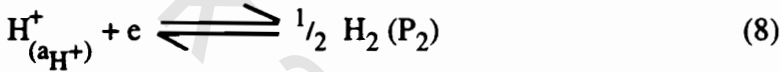


كما سبق صفر $E^\circ_{\text{H}_2}$

أى أن القوة الدافعة الكهربائية لقطب الأكسدة تساوى :

$$E_1 = - \frac{RT}{F} \ln \frac{\text{a}_{\text{H}^+}}{P_1^{1/2}} \quad (7)$$

الاختزال على القطب الموضوع في الجهة اليمنى والتفاعل الآتى :



والقوة الدافعة الكهربائية لهذا القطب تساوى :

$$E_2 = - \frac{RT}{F} \ln \frac{P_2^{1/2}}{\text{a}_{\text{H}^+}} \quad (9)$$

٣ - وعند جمع معادلة رقم (6) ومعادلة رقم (8) نجد أن الناتج يساوى :



٤ - كذلك القوة الدافعة الكهربائية للخلية ناتجة من جمع المعادلتين (7) ، (9) ،

$$E = - \frac{RT}{2F} \ln \frac{\text{a}_{\text{H}^+}}{P_1^{1/2}} - \frac{RT}{2F} \ln \frac{P_2^{1/2}}{\text{a}_{\text{H}^+}}$$

$$E = - \frac{RT}{2F} \ln \frac{P_2}{P_1} = \frac{RT}{2F} \ln P_1 / P_2 \quad (11)$$

$(P_1 > P_2)$

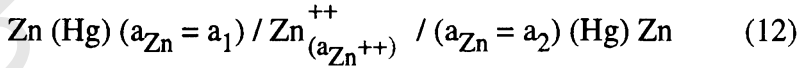
من التفاعل العام للخلية نجد أنه نتج عن انتقال نصف جزيء جرام من غاز

الهيدروجين الذى له ضغط P_1 إلى غاز الهيدروجين ذى الضغط P_2 وهى عملية

تلقائية تحدث من تمدد غاز الهيدروجين من الضغط الأعلى P_1 إلى الضغط الأقل

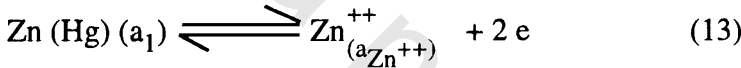
P_2 . ومن المعادلة رقم (11) نجد أن القوة الدافعة للخلية ناتجة عن اختلاف ضغط غاز الهيدروجين الموجود في القطبين وقيمتها لا تعتمد على نشاط أيونات الهيدروجين .

مثال آخر:



وهذه الخلية تتكون من قطبين من مملغم الزنك المختلفين في نشاط الزنك الذي يساوى a_1 في القطب الأول ، a_2 في القطب الثانى المغموسين فى نفس المحلول من أيونات حيث : $a_1 > a_2$

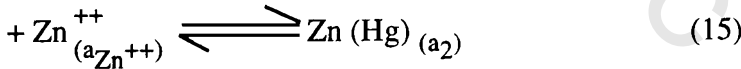
١ - الأكسدة تتم على القطب الموضوع فى الجهة اليسرى ويعطى بالمعادلة الآتية :



٢ - القوة الدافعة الكهربية لقطب الأكسدة :

$$E_1 = E^\circ_{\text{Zn/Zn}^{++}} - \frac{RT}{2F} \ln \frac{a_{\text{Zn}^{++}}}{a_1} \quad (14)$$

٣ - الاختزال يتم على القطب الموضوع فى الجهة اليمنى ويعطى بالمعادلة الآتية :

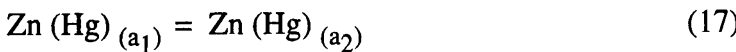


٤ - القوة الدافعة الكهربية للاختزال :

$$E_2 = E^\circ_{\text{Zn/Zn}^{++}} - \frac{RT}{2F} \ln \frac{a_2}{a_{\text{Zn}^{++}}} \quad (16)$$

$$E_{\text{Zn/Zn}^{++}} = - E^\circ_{\text{Zn/Zn}^{++}} \quad \text{ولكن}$$

٥ - التفاعل العام للخلية :



٦ - القوة الدافعة الكهربية للخلية ناتجة عن جمع معادلة رقم (14) ومعادلة

رقم (16) كالآتي :

$$\begin{aligned} E &= E^{\circ}_{Zn/Zn^{++}} - \frac{RT}{2F} \ln \frac{a_{Zn^{++}}}{a_1} - E^{\circ}_{Zn/Zn^{++}} - \frac{RT}{2F} \ln \frac{a_2}{a_{Zn^{++}}} \\ E &= - \frac{RT}{2F} \ln \frac{a_2}{a_1} \\ &= + \frac{RT}{2F} \ln a_1 / a_2 \end{aligned} \quad (18)$$

٧ - ومن المعادلة رقم (17) نجد أن القوة الدافعة الكهربية للخلية ناتجة عن

انتقال الزنك من الملمغم الذى يحتوى على نشاط a_1 إلى الملمغم الذى يحتوى على نشاط a_2 ومن المعادلة رقم (18) نجد أن القوة الدافعة الكهربية تعتمد على نسبة نشاط فى الملمغم بين القطبين ولا تعتمد على نشاط أيونات الزنك الموجود فى المحلول .

٨ - وهذا النوع من خلايا التركيز لا يحتوى على E° وهذه حقيقة بالنسبة

لكل خلايا التركيز أى أن E° تساوى الصفر وذلك لأنها تتكون من قطبين من نفس النوع أى نفس قيمة الجهد القياسى .
∴ فالفرق فى قيمتها يساوى صفراً .

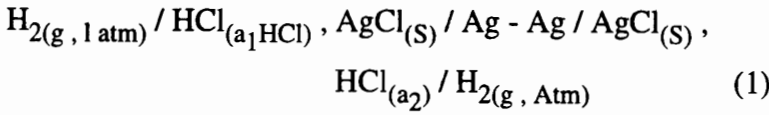
٩ - المعادلة العامة لخلايا التركيز غير الانتقالية القطبية تعطى كالآتى :

$$E_{Cell} = - \frac{RT}{2F} \ln \frac{a_2}{a_1} \quad (19)$$

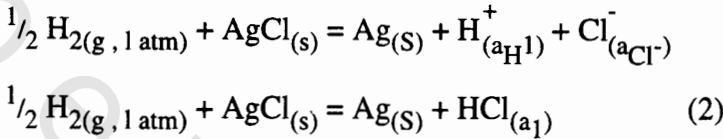
خلايا التركيز الإلكتروليتية غير الانتقالية

تتكون كل خلية من خليتين كل منهما كيميائية غير انتقالية تحتوى على نفس التركيب ولكن وضعهما عكس بعض وكذلك كل خلية كيميائية تحتوى على إلكتروليت ولكن ذات نشاط مختلف . (كل خلية تحتوى على نفس الإلكتروليت) .

مثال ذلك :



١ - التفاعل العام بالنسبة للخلية الكيميائية الأولى :

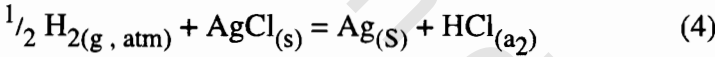


٢ - القوة الدافعة الكهربائية للخلية الأولى :

$$E_1 = E^\circ_{\text{Ag} - \text{AgCl}} - \frac{RT}{F} \ln a_1 \quad (3)$$

٣ - التفاعل العام بالنسبة للخلية الثانية التي تحتوى على نفس التركيب

ولكن مختلفة فى النشاط الإلكتروليتى .

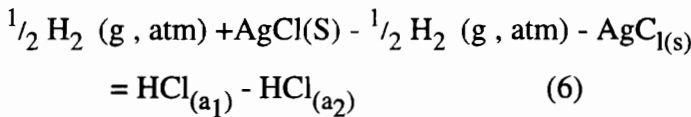


٤ - القوة الدافعة الكهربائية للخلية :

$$E_2 = E^\circ_{\text{Ag} - \text{AgCl}} - \frac{RT}{F} \ln a_2 \quad (5)$$

٥ - لكن وضع الخليتين عكس بعضهما أى أنه عند طرح معادلة (4) من

معادلة (2) يكون الناتج كالاتى :



٦ - القوة الدافعة الكهربائية للخلية التركيبية تساوى الفرق بين E_1 ، E_2

$$E_{\text{Cell}} = A^\circ_{\text{Ag}} - \frac{RT}{F} \ln a_1 - E^\circ_{\text{Ag}} + \frac{RT}{F} \ln a_2$$

$$E_{\text{Cell}} = - \frac{RT}{F} \ln a_1 + \frac{RT}{F} \ln a_2$$

$$E_{\text{Cell}} = - \frac{RT}{F} (\ln a_1 - \ln a_2)$$

$$E_{\text{Cell}} = - \frac{RT}{F} \ln \frac{a_1}{a_2} \quad (8)$$

حيث : $a_2 > a_1$

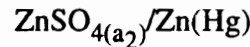
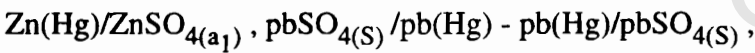
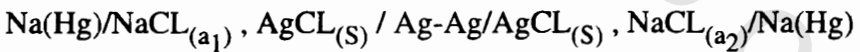
٧ - وطبقاً للمعادلة (7) التي تمثل التفاعل العام للخلية التركيبية الإلكتروليتية غير الانتقالية وهي عبارة عن انتقال كل فاراداي من الخلية ينتقل معه ١ جزيغرام من حمض HCl من المحلول الذي يحتوى على نشاط a_2 إلى المحلول الذي يحتوى على نشاط a_1 .

٨ - إن القوة الدافعة الكهربائية للخلية ناتجة عن اختلاف تركيزات الإلكتروليت وأن القوة الدافعة الكهربائية لا بد أن تكون موجبة .

٩ - من معادلة رقم (8) نجد أن $a_2 > a_1$ أى أن الانتقال عملية تلقائية من المحلول الإلكتروليتي الأكثر تركيزاً إلى الأقل تركيز .

١٠ - خلايا التركيز غير الانتقالية من هذا النوع تتكون من خلايا كيميائية غير انتقالية .

أمثلة أخرى لهذا النوع :



ومن هذه الخلايا يمكن أن نقدر معامل النشاط للإلكتروليتات المختلفة التي تحتويها هذه الخلايا . ولتحقيق هذا الغرض لا بد أن نثبت تركيز أحد الإلكتروليتات والتركيز الآخر بتغيير .

نفرض أن a_1 & a_2 هما نشاطا HCl في المحلول الأول والثاني تم تثبيت a_1 وتغيير تركيز a_2 .

حيث : $m_{\pm} \cdot v_{\pm}$

هما القيم المتوسطة للتركيز ومعامل النشاط .

$$a_1 = m_{\pm 1}^2 v_{\pm 1}^2$$

$$a_2 = m_{\pm 2}^2 v_{\pm 2}^2$$

$$E_{\text{Cell}} = v \frac{RT}{F} \ln \frac{m_{\pm 1}^2 v_{\pm 1}^2}{m_{\pm 1}^2 v_{\pm 1}^2}$$

$$= \frac{RT}{F} \ln \frac{m_{\pm 1}^2 v_{\pm 1}^2}{m_{\pm 2}^2 v_{\pm 2}^2}$$

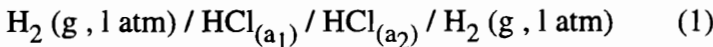
$$= \frac{RT}{F} \ln \frac{m_{\pm 2}^2}{m_{\pm 1}^2} + \frac{RT}{F} \ln \frac{v_{\pm 2}^2}{m_{\pm 1}^2}$$

$$E_{\text{Cell}} = \frac{2RT}{F} \ln \frac{m_{\pm 2}}{m_{\pm 1}} + \frac{RT}{F} \ln \frac{v_{\pm 2}}{m_{\pm 1}}$$

من المعادلة رقم (9) نجد أن التركيزات $(m_{\pm 2})$ ، $(m_{\pm 1})$ معروفة ثم نثبت التركيز $m_{\pm 1}$ وبالتالي $v_{\pm 1}$ تكون معروفة قيمتها ثم ممكن أن نغير من قيمة $m_{\pm 2}$ وبالتالي نعرف قيمة $v_{\pm 2}$ من النسبة بين $v_{\pm 2} / v_{\pm 1}$.

خلايا التركيز الانتقالية

مثال لهذا النوع :

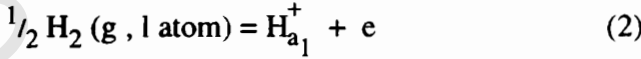


١ - وتتكون هذه الخلية من قطبين متماثلين من الهيدروجين مغموسين في محلولين من حمض الهيدروكلوريك المختلف عن التركيز .

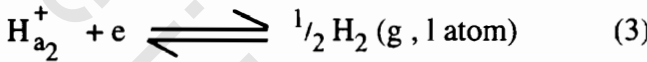
٢ - نجد أن القوة الدافعة الكهربائية لهذه الخلية تتكون من جهد القطبين وكذلك جهد الاتصال الناتج عن اختلاف تركيز الإلكتروليت HCl .

ولفهم هذه الخلية لابد أن تكتب كل التفاعلات التي تحدث بداخلها .

(أ) تفاعل الأكسدة الذي يتم عند القطب الأيسر .



(ب) تفاعل الاختزال الذي يتم عند القطب الأيمن .



(ج) التفاعل العام للأقطاب .



(د) عندما تنتقل الإلكترونات في الدائرة الخارجية من الشمال إلى اليمين في نفس الوقت تنتقل داخل الخلية إلكترونات من اليمين إلى الشمال لكي تكمل الدائرة . أى أن الإلكترونات لابد أن تمر من سائل الاتصال وهذا التيار الذى يمر داخل الخلية يكون من أيونات سالبة وليس من إلكترونات كما قلنا وهذا للتبسيط أى أن Cl^- يتحرك من اليمين إلى الشمال وكذلك الأيونات الموجبة تتحرك من الشمال إلى اليمين عن طريق اتصال السائل أى أن التيار الكهربى محمول بواسطة الأيونات داخل المحلول وإذا قلنا أن t_- يكون هو عدد الانتقال لأيونات الكلوريد لكل فارادى يمر خلال الخلية من المحلول الذى يحتوى على نشاط a_2 أى أن المحلول الذى يحتوى على نشاط a_1 أى أن :

$$t_- \text{Cl}_{(a_2)} = t_{\pm} \text{Cl}_{(a_1)} \quad (5)$$

وبالمثل تنتقل أيونات H^+ من الطرف الأيسر إلى الطرف الأيمن أى أن تنتقل

من a_1 إلى a_2 :

$$t_+ \text{H}_{(a_1)} = t_+ \text{H}_{(a_2)} \quad (6)$$

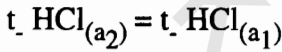
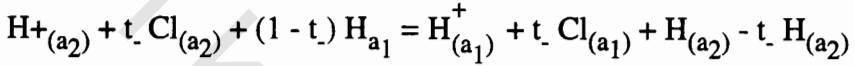
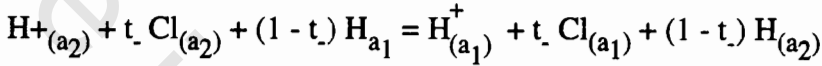
$$t_+ + t_- = 1 \quad \text{حيث :}$$

$$t_+ = 1 - t_- \quad (6)$$

بالتعويض :

$$(1 - t_-) H_{(a_1)} = (1 - t_-) H_{(a_2)} \quad (7)$$

(هـ) لكي نحصل على الانتقال الكلى للمادة لا بد أن تجمع معادلات (4) ، (5) مع بعضهم :



ومن معادلة (8) التى تعطى تفاعل الخلية التركيبية الانتقالية أى أن انتقال t_- المكافئ لحمض الهيدروكلوريك الذى ينتقل من نشاط a_2 إلى نشاط a_1 لكل واحد فاراداي من الكهرباء .

(و) القوة الدافعة الكهربائية للخلية تساوى :

$$E = - \frac{RT}{F} \ln \frac{a_1^{t_-}}{a_2^{t_-}}$$

$$= - \frac{t_- RT}{F} \ln \frac{a_1}{a_2}$$

$$E = - \frac{t_- RT}{F} \ln \frac{a_2}{a_1} \quad (9)$$

ومن الممكن أن نعبر عن النشاط بمعامل النشاط والتركيز فى معادلة (9) :

$$E_{\text{Cell}} = \frac{t_- RT}{F} \ln \frac{m_2^2 v_2^2}{m_1^2 v_1^2}$$

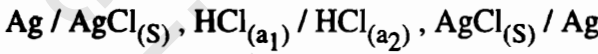
$$E_{\text{Cell}} = \frac{2 t_- RT}{F} \ln \frac{m_2 v_2}{m_1 v_1} \ln \frac{m = m_{\pm}}{v = v_{\pm}}$$

. القوة الدافعة الكهربائية لهذه الخلية تحسب من معرفة التركيز ومعامل النشاط المتوسط وكذلك عدد الانتقال للأيونات .

وهذه الخلية عبارة عن خلية تركيزية انتقالية في نفس الوقت الأقطاب عكسية بالنسبة للأيونات الموجبة .

مثال آخر:

خلية تركيزية انتقالية والأقطاب عكسية للأيونات السالبة .



التفاعل العام للخلية كالآتي :

$$t_+ \text{HCl}_{(a_1)} = t_+ \text{HCl}_{(a_2)}$$

والقوة الدافعة الكهربائية للخلية :

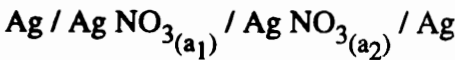
$$E = - \frac{RT}{F} \ln \frac{a_2 t_+}{a_1 t_+}$$

$$E_{\text{Cell}} = \frac{t_+ RT}{F} \ln \frac{m_1^2 v_1^2}{m_2^2 v_2^2}$$

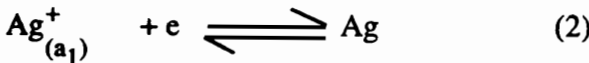
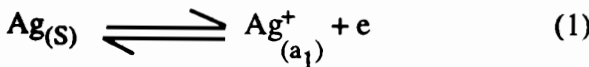
$$= \frac{2 t_+ RT}{F} \ln \frac{m_1 v_1}{m_2 v_2} \quad (a_1 > a_2)$$

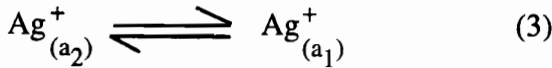
مثال آخر:

خلية تركيز انتقالية :



خلية تركيزية انتقالية والأقطاب عكسية للأيونات الموجبة .





$$t_- \text{NO}_{3(a_2)}^+ = t_- \text{NO}_3^- \quad (4)$$

$$t_+ \text{Ag}_{(a_1)}^+ = t_+ \text{Ag}_{(a_2)}^+ \quad (5)$$

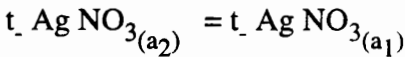
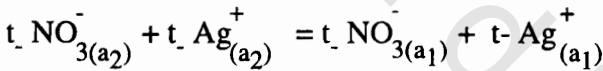
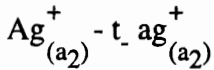
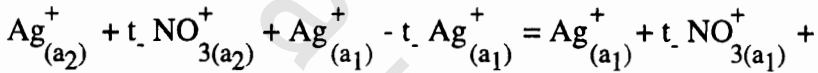
$$t_+ = 1 - t_- \quad \text{ولكن :}$$

∴ بالتعويض في معادلة (5) بمعادلة رقم (6) :

$$(1 - t_-) \text{Ag}_{(a_1)}^+ = (1 - t_-) \text{Ag}_{(a_2)}^+ \quad (6)$$

وبجمع معادلة (3) ، (5) ، (7) :

∴ التفاعل العام للخلية :



$$E_{\text{Cell}} = - \frac{RT}{F} \ln \frac{a_1 t_+}{a_2 t_-}$$

$$E_{\text{Cell}} = - \frac{t_+ RT}{F} \ln \frac{a_1}{a_2}$$

$$E_{\text{Cell}} = - \frac{t_+ RT}{F} \ln \frac{m_1^2 v_1^2}{m_2^2 v_2^2}$$

$$E_{\text{Cell}} = - \frac{2 t_+ RT}{F} \ln \frac{m_1 v_1}{m_2 v_2}$$

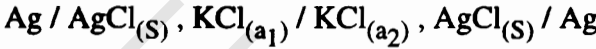
$$\therefore E_{\text{Cell}} = - \frac{2 t_+ RT}{F} \ln \frac{m_2 v_2}{m_1 v_1}$$

أى أن القوة الدافعة الكهربية ناتجة عن انخفاض فى الطاقة الحرة الناتجة عن انتقال (مكافئ) من AgNO_3 من المحلول الذى يحتوى على نشاط a_3 إلى المحلول الذى يحتوى على نشاط a_1 لكل فارادى يمر داخل الخلية .

$$a_2 > a_1 \quad \therefore \text{لابد أن تكون :}$$

الخلايا التركيزية الانتقالية (الأقطاب عكسية للأيونات السالبة)

مثال آخر :



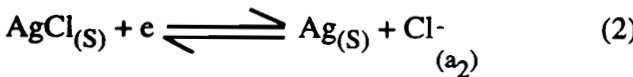
هذه الخلية تتكون من قطبين بشرط أن يكون $a_1 > a_2$ والأقطاب تكون عكسية بالنسبة للأيونات السالبة وكذا تكون محاليل HCl متلامسة مع بعضها البعض .

∴ الانتقال يتم من جهة إلى أخرى فى الخلية فى وجود الاتصال السائلى .

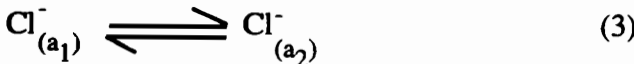
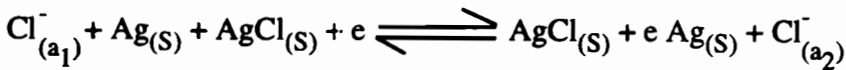
١ - الأكسدة تتم عند القطب الموضوع على الجهة اليسرى من الخلية للمعادلة الآتية :



٢ - الاختزال يتم عند القطب الموضوع على الجهة اليمنى من الخلية طبقاً للمعادلة الآتية :



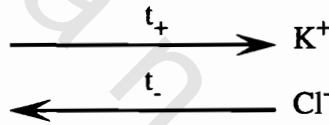
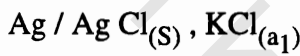
٣ - التفاعل العام للأقطاب عبارة عن مجموع المعادلة رقم (1) + المعادلة رقم (2)



أى تنتقل الإلكترونات من الجهة اليسرى للخلية إلى الجهة اليمنى في الدائرة الخارجية ولكى تكتمل الدائرة إذن لابد من انتقال الأيونات السالبة من الجهة اليمنى إلى الجهة اليسرى عبر اتصال السائل وبالمثل تنتقل الأيونات الموجبة من الطرف الأيسر إلى الطرف الأيمن عبر اتصال السائل أيضاً ويحدث ذلك داخل الخلية .

$$t^- Cl^-_{(a_2)} = t^- Cl^-_{(a_1)}$$

$$t^+ k^+_{(a_1)} = t^+ k^+_{(a_2)}$$



الانتقال عبر السائل

ولكن :

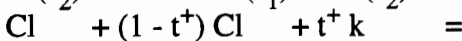
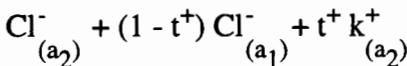
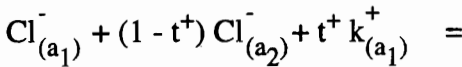
$$t^+ + t^- = 1 \quad (6)$$

$$t^- = 1 - t^+ \quad (7)$$

عند وضع معادلة (7) في معادلة رقم (4) ينتج الآتى :

$$(1 - t^+) Cl^-_{(a_2)} = (1 - t^+) Cl^-_{(a_1)} \quad (8)$$

ويجمع معادلة (3) ، (5) ، (8) ينتج التفاعل العام للخلية :



$$\text{Cl}^-_{(a_1)} + \text{Cl}^-_{(a_2)} - t^+ \text{Cl}^-_{(a_2)} + t^+ k^-_{(a_1)} =$$

$$\text{Cl}^-_{(a_2)} + \text{Cl}^-_{(a_1)} - t^- \text{Cl}^-_{(a_1)} + t^+ k^+_{(a_2)}$$

$$\text{Cl}^-_{(a_1)} + t^+ k^+_{(a_1)} + t^+ \text{Cl}^-_{(a_2)} + \text{Cl}^-_{(a_2)} =$$

$$\text{Cl}^-_{(a_2)} + \text{Cl}^-_{(a_1)} + t^+ \text{Cl}^-_{(a_2)} + t^+ k^+_{(a_2)}$$

$$t^+ \text{KCl}_{(a_1)} = t^+ \text{KCl}_{(a_2)} \quad (9)$$

∴ القوة الدافعة الكهربائية للخلية التركيزية الانتقالية العكسية للأيونات

السالبة تساوى :

$$E = - \frac{RT}{F} \ln \frac{a_2 t^+}{a_1 t_+}$$

$$E = - \frac{RT}{F} \ln \frac{a_2 t^+}{a_1 t_+}$$

$$E = - t_+ \frac{RT}{F} \ln \frac{a_2}{a_1}$$

$$a_2 = m_{\pm 2}^2 v_{\pm 2}^2$$

$$a_1 = m_{\pm 1}^2 v_{\pm 1}^2$$

$$E = - t^+ \frac{RT}{F} \ln \frac{m_2^2 v_2^2}{m_1^2 v_1^2}$$

$$E = - 2 t_+ \frac{RT}{F} \ln \frac{m_2 v_2}{m_1 v_1}$$

$$E = - 2 t_+ \frac{RT}{F} \ln \frac{m_1 v_1}{m_2 v_2}$$

∴ لابد أن تكون القوة الدافعة الكهربائية للخلية موجبة أى أن القطب الأيسر

هو مصدر الإلكترونات وكذلك مصدر التيار الموجب الذى ينتقل داخل الخلية من

الطرف الأيسر إلى الطرف الأيمن وعند مرور ٢ فارادى داخل الخلية ينتج الآتى :

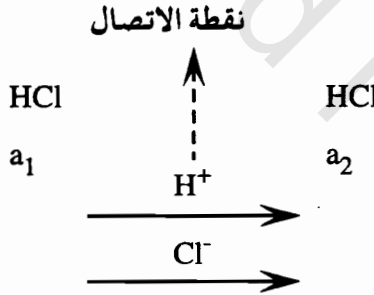
ينتقل t^+ جرام - أيون من الأيونات (k^+) من الطرف الأيسر a_1 إلى الطرف الأيمن a_2 أى من المحلول (a_1) إلى المحلول (a_2). وكذلك ينتقل t^- جرام - أيون من الأيونات السالبة (Cl^-) فى الاتجاه العكسى أى من الطرف الأيمن إلى الطرف الأيسر .

أى أن القوة الدافعة الكهربائية تعتمد على انتقال t^+KCl من الطرف الأيسر (a_1) إلى الطرف الأيمن (a_2). أى أن القوة الدافعة الكهربائية للخلية ناتجة عن انخفاض فى الطاقة الحرارية للخلية نتيجة لمرور ١ فاراداي فى الخلية ويحدث انتقال واحد مكافئ t^+KCl من الطرف الأيسر (a_1) إلى الطرف الأيمن (a_2) .

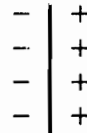
جهد الاتصال

جهد الاتصال :

هو ذلك الجهد الناتج عن انتقال الأيونات الموجبة والسالبة عبر اتصال السائل بسرعات مختلفة .



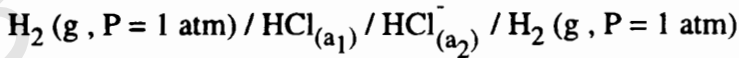
يفرض أن سرعة أيون الكلوريد أكبر من سرعة أيون الهيدروجين لنتج من عملية الانتقال طبقة مزدوجة من الشحنة الموجبة والسالبة على طرفى نقطة الاتصال وتكون ما يشبه بالمكثف الكهربى :



وأى مكثف كهربى له فرق جهد وبالتالي فإنه ينشأ فرق جهد عند نقطة الاتصال يسمى بجهد الاتصال .

. . تقدير جهد الاتصال فى خلية تركيزية انتقالية (الأقطاب عكسية للأيونات

الموجبة) . القوة الدافعة الكهربائية للخلية التى أمامك : $(a_2 > a_1)$



التى تعطى بالمعادلة الآتية :

$$E_{\text{Cell}} = \frac{2 t RT}{F} \ln \frac{m_2 v_2}{m_1 v_1} \quad (1)$$

ونجد أن القوة الدافعة الكهربائية للخلية نجد أن مجموع جهد القطبين وجهد

الاتصال .

$$E_{\text{Cell}} = E_1 + E_2 + E_J \quad (2)$$

E_{Cell} : القوة الدافعة الكهربائية للخلية :

E_1 : جهد قطب الأكسدة :

E_2 : جهد قطب الاختزال :

E_J : جهد الاتصال :

ولكن مجموع جهد القطبين يساوى :

$$E_1 + E_2 \quad (3)$$

لأن التفاعل العام للقطبين يساوى :



$$E_1 + E_2 = - \frac{RT}{F} \ln - \frac{(a_{\text{H}^+})_1}{(a_{\text{H}^+})_2} \quad (5)$$

$$= - \frac{RT}{F} \ln - \frac{(a_{\text{H}^+})_2}{(a_{\text{H}^+})_1} \quad (6)$$

$$= - \frac{RT}{F} \ln - \frac{(m_{H^+} v_{H^+})_2}{(m_{H^+} v_{H^+})_1} \quad (7)$$

∴ جهد اتصال السائل يساوى :

$$E_J = E_{Cell} - (E_1 + E_2) \quad (8)$$

$$E_J = \frac{2 t^- RT}{F} \ln \frac{m_{\pm 2} v_{\pm 2}}{m_{\pm 1} v_{\pm 1}} - \frac{88 RT}{F} \ln \frac{(m_{H^+} v_{H^+})_2}{(m_{H^+} v_{H^+})_1} \quad (9)$$

$(m_{H^+})_1 = m_{\pm 1}$

وكذلك معامل النشاط للأيون يساوى معامل النشاط المتوسط للإلكتروليت :

$$(V_{H^+})_2 = V_2$$

$$(V_{H^+})_1 = V_1$$

∴ من معادلة (9) تصبح كالتالى :

$$E_J = \frac{2 t^- RT}{F} \ln \frac{m_2 v_2}{m_1 v_1} - \frac{RT}{F} \ln \frac{m_2 v_2}{m_1 v_1}$$

$$E_J = (2 t^- - 1) \frac{RT}{F} \ln \frac{m_2 v_2}{m_1 v_1}$$

ولكن $t^+ + t^- = 1$, ∴ $t^+ + t^- = 1$ تحل محل واحد .

من المعادلة السابقة (11) :

$$E_J = (2 t^- + t^+ - t^+ - t^-) \frac{RT}{F} \ln \frac{m_2 v_2}{m_1 v_1}$$

$$E_J = (t^- + t^+) \frac{RT}{F} \ln \frac{m_2 v_2}{m_1 v_1} \quad (12)$$

ونجد أن المعادلة رقم (12) تعطى جهد الاتصال وجهد الاتصال يعتمد على

نشاط الإلكتروليت وكذلك على الفرق فى عدد الانتقال بين الأيونات السالبة .

والموجبة للإلكتروليت . وعندما يكون الإلكتروليت مكون من أيونات لها نفس

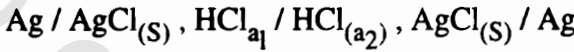
السرعة أى لها نفس مدة الانتقال ($t^+ = t^-$) فى هذه الحالة يكون جهد الاتصال

يساوى : صفر .

وهذه حقيقة وعندما نستخدم KCl كقنطرة ملحية في الخلايا التي تحتوى على جهد اتصال فإننا نجد أن عدد الانتقال متساوى بالنسبة للأيونات أى أن $t^+ = t^-$

١١ - تقدير جهد الاتصال فى خلية تركيزية انتقالية (الأقطاب عكسية للأيونات السالبة)

$$(a_1 > a_2)$$



الخلية التى أمامك عبارة عن خلية تركيزية انتقالية (الأقطاب عكسية للأيونات السالبة) .

$$E_{\text{Cell}} = \frac{2 t^- RT}{F} \ln \frac{m_1 v_1}{m_2 v_2} \quad (1) \quad \text{القوة الدافعة الكهربائية للخلية :}$$

$$\text{Cl}^-_{(a_1)} = \text{Cl}^-_{(a_2)} \quad (2) \quad \text{تفاعل الأقطاب :}$$

جهود الأقطاب :

$$E_1 + E_2 = - \frac{RT}{F} \ln \frac{m_2 v_2}{m_1 v_1} = - \frac{RT}{F} \ln \frac{m_1 v_1}{m_2 v_2} \quad (3)$$

جهد الاتصال E_j يساوى : (5)

$$E_j = E_{\text{Cell}} + E_{(1+2)} \quad (5)$$

$$E_j = 2 t^+ - \frac{RT}{F} \ln \frac{m_1 v_1}{m_2 v_2} - \frac{RT}{F} \ln \frac{m_1 v_1}{m_2 v_2} \quad (6)$$

$$E_j = (2 t^+ - 1) \frac{RT}{F} \ln \frac{m_1 v_1}{m_2 v_2} \quad (7)$$

تطبيقات على القوة الدافعة الكهربية

تقدير عدد الانتقال من القوة الدافعة الكهربية للخلايا :

ونجد أن الخلايا التركيزية الانتقالية تحوى قوتها الدافعة على عدد الانتقال الذى يمكن حسابه من نشاط الإلكتروليت وقيمة القوة الدافعة للخلية كما فى المعادلات التى أمامك :

$$E_{\text{Cell}} = \frac{t - RT}{F} \ln \frac{a_2}{a_1} \quad (1)$$

(خلية تركيزية انتقالية والأقطاب عكسية للأيونات الموجبة)

$$E_{\text{Cell}} = \frac{t - RT}{F} \ln \frac{a_1}{a_2} \quad (2)$$

(خلية تركيزية انتقالية والأقطاب عكسية للأيونات السالبة)

ومن الممكن حساب الانتقال t^+ & t^- من قياسات القوة الدافعة الكهربية للخلايا بدون معرفة نشاط الإلكتروليت .

١ - بالنسبة للخلية التركيزية الانتقالية (الأقطاب عكسية للأيونات الموجبة) :

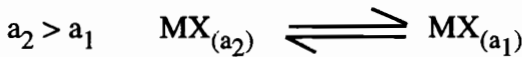
مثل : $M / MX_{(a_1)} / MX_{(a_2)} / M$

القوة الدافعة الكهربية :

$$E_t = \frac{t - RT}{F} \ln \frac{a_2}{a_1} \quad (1)$$

لو أخذنا نفس الخلية التركيزية السابقة بدون انتقال (مثال ذلك) :

$M / MX_{(a_1)} / X - X / MX_{(a_2)} / M$



∴ القوة الدافعة الكهربية للخلية :

$$E_{\text{Cell}} = \frac{RT}{F} \ln \frac{a_2}{a_1} \quad (2)$$

وبقسمة معادلة (1) بواسطة معادلة (2) ينتج الآتي :

$$\frac{E_t}{E} = \frac{t_- RT/T \ln a_2/a_1}{RT/F \ln a_2/a_1} \quad (3) \quad , t_- = E_t / E$$

$$t_- = \frac{E_t}{E} \quad (4)$$

ومن المعادلة السابقة نجد أن t_- عبارة عن النسبة بين القوة الدافعة الكهربية للخلية التركيزية الانتقالية والقوة الدافعة الكهربية للخلية التركيزية غير انتقالية المناظرة .

ويمكن بحساب t_- معرفة t_+ حيث $t_+ = 1 - t_-$

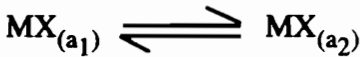
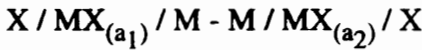
٢ - بالنسبة للخلايا التركيزية الانتقالية (الأقطاب عكسية للأيونات السالبة) :

مثال ذلك : $a_1 > a_2 \quad X/MX_{(a_1)} / MX_{(a_2)} / X$

القوة الدافعة الكهربية لهذه الخلية :

$$E = \frac{t_a + RT}{F} \ln \frac{a_1}{a_2} \quad (1)$$

لو أخذنا الخلية التركيزية غير انتقالية المناظرة :



∴ القوة الدافعة الكهربية للخلية :

$$E = \frac{RT}{F} \ln \frac{a_1}{a_2} \quad (2)$$

عند قسمة معادلة (1) بواسطة معادلة (2) ينتج أن :

$$\frac{E_t}{E} = \frac{t^+ RT/T \ln a_1/a_2}{RT/F \ln a_1/a_2} = t_+ \quad (3)$$

وبالمثل يمكن حساب t_- حيث $t_- = 1 - t_+$

الجهود القياسية وثوابت الاتزان

الجهد القياسى والقوة الدافعة الكهربائية للخلية تستخدم أيضاً فى الحصول على ثوابت الاتزان . وطبقاً للمعادلة الآتية :

$$\Delta F^\circ = - n F E^\circ \quad (1)$$

وهذه المعادلة تستخدم لتقدير ΔF° لأى تفاعل كهروكيميائى . وكذلك توجد معادلة أخرى تربط ΔF° بثابت الاتزان K_a الذى يعطى بالمعادلة الآتية :

$$\Delta F^\circ = - RT \ln K_a \quad (2)$$

من معادلة (1) ومعادلة (2) ينتج الآتى :

$$- n F E^\circ = - RT \ln K_a \quad (3), \quad F^\circ = \frac{RT}{F} \ln K_a$$

ومن هذه المعادلة يمكن حساب K_a من E° للخلية أو حساب E° للخلية من ثابت الاتزان ولتعيين ثابت الاتزان لأى تفاعل عند درجة حرارة معينة يجرى الآتى :

(أ) يعتبر التفاعل المعطى تفاعل كلى للخلية الموجبة لهذا الغرض .

(ب) يمكن اشتقاق معادلة لكل قطب بنفسه يعادل التفاعل فى قطبين أحدهما أكسدة والآخر اختزال .

(ج) يمكن بواسطة معرفة نوع معادلة القطب الاستدلال على نوع القطب وكذلك قطبيته أى إذا كان التفاعل هو تفاعل أكسدة فيكون القطب المناظر هو القطب السالب . وإذا كان التفاعل هو تفاعل اختزال فيكون هو القطب الموجب وهكذا .

ولتعيين ثابت الاتزان لأى تفاعل عند درجة حرارة معينة يجرى الآتى :

(أ) نعتبر التفاعل المعطى تفاعلاً كلياً .

(ب) يمكن اشتقاق معادلة لكل قطب بتقسيم معادلة التفاعل إلى تفاعلين أحدهما أكسدة والآخر اختزال .

وكان معادلة التفاعل الكلى أعيد إرجاعها إلى معادلتى تفاعل الأقطاب .

(جـ) يمكن بواسطة معرفة نوع معادلة القطب الاستدلال على نوع القطب وكذلك قطبيته أى إذا كان التفاعل هو تفاعل أكسدة فيكون القطب المناظر القطب السالب . وإذا كان التفاعل هو تفاعل اختزال فيكون هو القطب الموجب وهكذا .

(د) يمكن حساب الجهد القياسى للخلية من المعادلة :

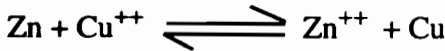
$$E^{\circ}_{\text{Cell}} = E^{\circ}_{\text{oxidn}} + E^{\circ}_{\text{redn}}$$

وبعدها يمكن حساب ثابت الاتزان كما سبق .

وفيما يلى أمثلة كيفية تطبيق النقاط السالفة .

مثال (١) :

احسب ثابت الاتزان للتفاعل :



حيث :

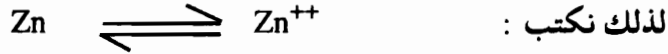
$$E^{\circ}_{\text{Zn/Zn}^{++}} = + 0.7 \text{ Volt} , E^{\circ}_{\text{Cu/Cu}^{++}} = - 0.3 \text{ Volt}$$

الحل

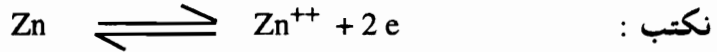
نعتبر التفاعل تفاعلاً كلياً خلية يراد تصميمها وأول خطوة هو تقسيم هذا التفاعل إلى تفاعلين أحدهما أكسدة والآخر اختزال .

نلاحظ أن كل حد فى الطرف الأيسر وناظرها حد فى الطرف الأيمن فمثلاً

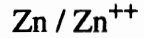
Zn فى الطرف الأيسر وناظره Zn^{++} .



وبعد ذلك نوزن المعادلة من ناحية الذرات (وليس الأيونات) ثم من ناحية الشحنات فنجد أنها موزونة من ناحية الذرات ولكي نوزنها من ناحية الشحنات



وهذا هو تفاعل الأكسدة ومن معرفتنا لأنواع الأقطاب نجد أنه قطب الزنك



وهذا هو تفاعل الخلية الموجب (الاختزال) .



.∴ الخلية المراد تصميمها هي : $\text{Zn} / \text{Zn}^{++} // \text{Cu}^{++} / \text{Cu}$

$$E^{\circ}_{\text{Cell}} = E^{\circ}_{\text{Zn}/\text{Zn}^{++}} + E^{\circ}_{\text{Cu}^{++}/\text{Cu}} \quad \text{or}$$

$$E^{\circ}_{\text{Cell}} = E^{\circ}_{\text{Zn}/\text{Zn}^{++}} - E^{\circ}_{\text{Cu}/\text{Cu}^{++}}$$

$$E^{\circ}_{\text{Cell}} = 0.7 - (-0.3) = 1 \text{ Volt} \quad \text{بالتعويض نجد أن :}$$

$$E^{\circ}_{\text{Cell}} = \frac{0.05916}{Z} \log K \quad \text{ولكن :}$$

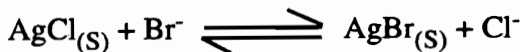
ويمكن حساب K وهي تساوى :

$$\log K = \frac{E^{\circ}_{\text{Cell}} \cdot 2}{0.05916}$$

$$\log K = \frac{2 \times 1}{0.05916} = 33.8006 \quad \therefore K = x 10^{33}$$

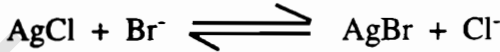
مثال (٢) :

احسب ثابت الاتزان للتفاعل :



الحل

نعتبر التفاعل هو عبارة عن تفاعل كلي للخلية المراد تصميمها ونحدد كل الحدود المناظرة في طرفي المعادلة :



ويجىء دورنا لوزن المعادلتين من ناحيتى الذرات ثم الشحنات فى النصف الأول بنقص المعادلة فى طرفها الأيمن ذرة فضة .



ومن ناحية وزن الشحنات ينقص إلكترون فى الطرف الأيسر وبذلك يصبح



وهو تفاعل الاختزال والقطب هو : $\text{Ag} / \text{AgCl} / \text{Cl}^-$

وكذلك بالنسبة للنصف الثانى : $\text{Br}^- + \text{Ag} \rightleftharpoons \text{AgBr} + e$

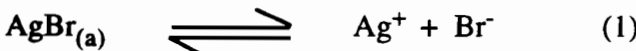
وهو القطب السالب . $\text{Ag} / \text{AgBr} / \text{Br}^-$

∴ الخلية هى : $\text{Ag} / \text{AgBr} / \text{Br}^- // \text{Cl}^- / \text{AgCl} / \text{Ag}$

$$E^\circ_{\text{Cell}} = E^\circ_{\text{Ag} / \text{AgBr} / \text{Br}^-} - E^\circ_{\text{Ag} / \text{AgCl} / \text{Cl}^-}$$

حاصل الإذابة والقوة الدافعة الكهربائية

إذابة أى ملح شحيح الذوبان مثل AgBr يعطى بالمعادلة الآتية :

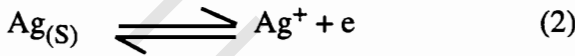


ونجد أن الناتج من حاصل ضرب نشاط الأيونات الموجبة والسالبة يساوى حاصل الإذابة وحاصل الإذابة K_s هو عبارة عن ثبات الاتزان الذى يحدث بين

أيونات الفضة والبروميد مع الملح الشحيح الذوبان . بروميد الفضة $AgBr_{(S)}$.
ويوجد علاقة تربط الجهد القياسى للخلية مع حاصل الإذابة .

ومن ثم نحضر قطبين بشرط أن التأثير عبارة عن التفاعل السابق ومن
معادلة الخلية ممكن حساب حاصل الإذابة لبروميد الفضة $AgBr_{(a)}$ ولكي نحصل
على التفاعل السابق لابد أن نحضر قطبين أحدهما قطب الفضة والآخر
 $Ag/AgBr_{(S)}$, Br^- قطب الفضة وبروميد الفضة .

(١) بالنسبة لقطب الفضة فيتم الأكسدة عند هذا القطب .



(٢) بالنسبة لقطب الفضة ، وبروميد الفضة يتم الاختزال عند هذا :



والتفاعل العام للخلية عبارة عن جمع معادلة (2) ومعادلة (3)



والمعادلة (4) عبارة عن المعادلة رقم (1) ومن جدول جهد الأقطاب القياسية

يمكن حساب E° لكل من قطب الفضة وقطب بروميد الفضة :

$$E^\circ_{Cell} = E^\circ_{Ag} + E^\circ_{Ag / Ag Br_{(S)}}$$

$$E^\circ_{Cell} = -0.7991 + 0.0711 = -0.7280 \text{ Volts at } 25^\circ C.$$

ومن المعادلة رقم (4) ممكن حساب حاصل الإذابة لبروميد الفضة :

$$E^\circ_{Cell} = \frac{RT}{nF} \cdot \ln K_S$$

$$= 0.7280 = 0.05916 \log_{10} K_S$$

$$\log_{10} K_S = \frac{-0.7280}{0.05916}$$

$$\log_{10} K_S = -12.3056 = 13.6944$$

$$\therefore K_S = 4.9477 \times 10^{-13} \text{ gm mole}^2 / l^2$$

وهذه القيمة لحاصل الإذابة K_s من هذه المعادلة تتقارب مع القيمة الحقيقية

$$K_s = 7.7 \times 10^{-13} \quad \text{لحاصل الإذابة الذى يساوى :}$$

وتوجد طريقة أخرى لحساب حاصل الإذابة وتعد هذه الطريقة لحساب حاصل الإذابة للملح شحيح الذوبان من قياس جهد القطب الذى يكون عكسياً مع أحد أيونات الملح الشحيح الذوبان . ويغمس قطب الفضة فى محلول ٠,١ ع كلوريد البوتاسيوم المشبع بمحلول كلوريد الفضة بواسطة إضافة نقطتين من نترات الفضة على محلول ٠,١ ع كلوريد البوتاسيوم - ويتصل بهذا القطب قطب آخر موجب هو قطب .

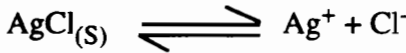
.∴ الخلية تركيبها كالتالى :

قطب الكالوميل // AgCl (0.1 N) , saturated by AgCl / Ag / KCl (0.1 N)

حيث إن : قطب الكالوميل عبارة عن 0.1 N كولوم .

أى يمكن كتابة الخلية على النحو التالى : $\text{Ag} / \text{Ag}^+ // \text{calomel}$

وهنا يوجد اتزان بين فلز الفضة وأيونات الفضة الناتجة عن تحلل .



.∴ القوة الدافعة للخلية عند درجة ٢٥ م تساوى 0.0494 Volt

$$E_{\text{Cell}} = E_{\text{Ag} / \text{Ag}^+} + E_{\text{calomel}} \quad 0.0494 = E_{\text{Ag}} + 0.3338$$

$$E_{\text{Ag}} = 0.0494 - 0.3338 \quad E_{\text{Ag}} = - 0.2844 \text{ Volt.}$$

$$E_{\text{Ag}} = E^\circ_{\text{Ag}} - \frac{RT}{F} \ln a_{\text{Ag}^+} \quad \text{ولكن } E_{\text{Ag}} \text{ تساوى :}$$

.∴ نشاط أيونات الفضة الموجودة فى المحلول يساوى :

$$- 0.2844 = - 0.7991 - 0.05916 \log a_{\text{Ag}^+}$$

$$\log_{10} a_{\text{Ag}^+} = - \frac{0.5147}{0.05916} = - 8.700 \quad \therefore a_{\text{Ag}^+} = 2.00 \times 10^{-9}$$

وبالنسبة لنشاط أيونات الكلوريد فنأخذ من التركيز ٠,١ ع ومعامل النشاط المتوسط لكلوريد البوتاسيوم الموجود عند هذا التركيز ويساوى 0.769 .

∴ يمكن حساب حاصل الإذابة K_s لكلوريد الفضة عند درجة ٢٥ م

$$\begin{aligned} \text{من هذه المعادلة :} \\ K_s = a_{Ag} + a_{Cl^-} \\ = (2.00 \times 10^{-9}) (0.1 \times 0.769) = 1.54 \times 10^{-10} \text{ gm mole}^2 / I^2 \end{aligned}$$

وهذه القيمة تتقارب مع قيمة K_s الناتجة من حساب الكيمياء الحرارية عند

$$\text{درجة ٢٥ م التي تساوى : } 1.76 \times 10^{-10} \text{ gm mole}^2 / I^2$$

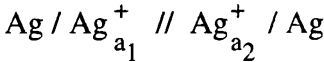
وهناك طريقة ثالثة (استخداماتها فى المعمل) ولذلك باستخدام خلية

التركيز الانتقالية :



$$\left(\begin{array}{c} m = 0.1 \\ \gamma = 0.8 \end{array} \right) \quad \left(\begin{array}{c} m = 0.1 \\ \gamma = 0.9 \end{array} \right)$$

وهنا يمكن كتابة الخلية على النحو التالى :



$$E_{\text{Cell}} = \frac{0.059}{1} \log \frac{a_2}{a_1}$$

$$a_2 = (m \nu) AgNO_3 = 0.1 \times 0.5$$

وحيث إن a_1 مجهولة وتقريباً $E_{\text{Cell}} = 0.42 \text{ Volt}$

∴ يمكن حساب : $(a_{Ag^+}) AgCl = a_1$

وبذلك يمكن حساب K_s على أساس :

$$K_s = (a_{Ag^+})_{AgCl} \times (a_{Cl^-})_{KCl} = a_1 \times (m^\ominus)_{KCl}$$
$$= a_1 \times (0.1 \times 0.8)$$

قياس رقم الهيدروجين للمحاليل بواسطة جهود الأقطاب

ومن أهم التطبيقات على القوة الدافعة الكهربائية تقدير الرقم الهيدروجيني للمحاليل المختلفة . والخلية التي تستخدم لتعيين الرقم الهيدروجيني للمحاليل بواسطة فرق جهد الأقطاب تتكون من قطب عكسي لأيونات الهيدروجين وهذا القطب يغمس في المحلول المراد تعيين رقمه الهيدروجيني بينما القطب الآخر عبارة عن قطب الكالوميل . والاتصال بين الأقطاب إما عن طريق القنطرة الملحية (Salt bridge) أو غمس قطب قياسى مباشرة فى المحلول المراد تعيين رقمه الأيدروجيني .

والقوة الدافعة الكهربية للخلية E تقاس بواسطة فرق الجهد بين القطبين . وعند طرح جهد الكالوميل من القوة الدافعة الكهربية للخلية ينتج جهد قطب الهيدروجين الذى منه يحسب الرقم الهيدروجيني بالمحلول .

ويوجد ثلاثة أقطاب لتعيين الرقم الهيدروجيني للمحاليل عن طريق فرق الجهد وهذه الأقطاب كالتالى :

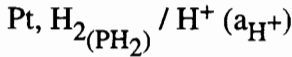
قطب الهيدروجين - قطب كوين هيدرون - قطب الزجاج .

ويوجد قطب آخر هو $Sb/Sb_2O_3(S)$ أنتيمون - ثالث أكسيد أنتيمون ، وهذا القطب مناسب لتعيين نقطة التعادل بين الحمض والقاعدة بواسطة فرق الجهد وغير مناسب لتعيين الرقم الهيدروجيني للمحاليل .

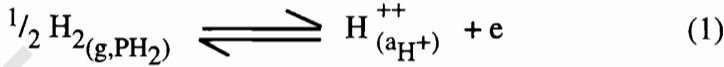
قطب الهيدروجين

ويعتبر قطب الهيدروجين قطباً غازياً يكون فى حالة اتزان مع أيونات الهيدروجين الموجودة فى المحلول المراد قياس رقمه الهيدروجيني ويساعد على ذلك وجود عامل مساعد وهو قطب البلاتين المغطى بطبقة من البلاتين الأسود .

وقطب الهيدروجين يمثل بالرمز الآتي :



. . . التفاعل الذي يحدث عند ذلك القطب يعطى بالمعادلة الآتية :



وجهد قطب الهيدروجين يعبر عنه بالمعادلة :

$$E_{\text{H}_2/\text{H}^+} = E^\circ_{\text{H}_2/\text{H}^+} - \frac{RT}{F} \ln \frac{a_{\text{H}^+}}{P_{\text{H}_2}^{1/2}} \quad (2)$$

$$E_{\text{H}_2/\text{H}^+} = E^\circ_{\text{H}_2/\text{H}^+} - \frac{RT}{F} \ln a_{\text{H}^+} + \frac{RT}{F} \ln P_{\text{H}_2}^{1/2} \quad (3)$$

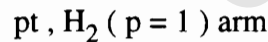
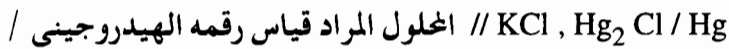
والمعادلة الأخيرة تعطى قطب الهيدروجين عند ضغط P_{H_2} أيونات الهيدروجين نشاطها يساوى a .

ولكن $E_{\text{H}_2/\text{H}^+} = 0$ عند 1 جوى

$$E_{\text{H}_2/\text{H}^+} = - \frac{RT}{F} \ln a_{\text{H}^+}$$

. $E_{\text{H}_2/\text{H}^+} = 0.05916 \text{ pH}$ عند درجة 25 م .

أى أن جهد قطب الهيدروجين يعتمد على رقم الهيدروجين للمحلول ولكى تكتمل الدائرة لابد من اتحاده مع قطب آخر وهو قطب الكالوميل القياسى وبالتالي تقاس القوة الدافعة الكهربائية للخلية :



. . . القوة الدافعة الكهربائية للخلية تعطى بالمعادلة :

$$E_{\text{Cell}} = E_{\text{H}_2/\text{H}^+} + E_{\text{Calomel}}$$

. $E_{\text{Cell}} = 0.05916 \text{ pH} + E_{\text{Calomel}}$ عند درجة 25 م .

$$\text{PH} = \frac{E_{\text{Cell}} - E_{\text{Calomel}} (\text{redu.})}{0.05916}$$

ولكن قيم E_{Calomel} وجهد الخلية E_{Cell} معرفة وبالتالي يمكن معرفة قيمة pH للمحلول المراد قياسه .

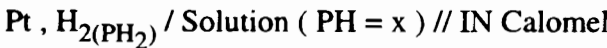
العوامل التي تؤثر على قطب الهيدروجين وتجعله غير عكسي :

١ - يتأثر قطب الهيدروجين بالشوائب الفلزية مثل H_2S , Ag_3H وغازات أخرى ويسلك سلوك غير عكسي ولذلك يجب إشعال تيار من الهيدروجين النقي حول القطب . ويحضر غاز الهيدروجين النقي من تفاعل الحامض مع الخارصين وبين الغاز في محلول قلوي من برمنجنات البوتاسيوم للتخلص من الشوائب وفي محلول البيروجالول القلوي للتخلص من الأكسجين ثم في محلول مخفف من حامض الكبريتيك للتخلص من أى رذاذ قلوي ثم في الماء للتخلص من أى أثر حمض ثم في عينة صغيرة من المحلول المراد قياس رقمه الهيدروجيني ثم بعد ذلك في المحلول ذاته .

٢ - لا يمكن استعمال قطب الهيدروجين في المحاليل التي تتأثر كيميائياً بالغاز فلا يجوز استعماله في المحاليل المؤكسدة مثل النترات والكلورات والبرمنجنات والبيكروبوما وأملاح الحديدك .

٣ - لا يمكن استخدام المحاليل التي تحتوى على أيونات الفلزات النبيلة مثل الذهب والفضة والزرنيق .

لتوضيح حساب الهيدروجيني من قطب الهيدروجين نأخذ هذا المثال :



$$E_{\text{Cell}} = 0.5164 \text{ Volt at } 25^\circ\text{C}. \quad E_{\text{Cell}} = E_{\text{H}_2} / \text{H}^+ + E_{\text{Calomel}}$$

$$E_{\text{H}_2} / \text{H}^+ = E_{\text{Cell}} - E_{\text{Calomel}} = 0.5164 - 0.2800$$

$$E_{\text{H}_2} / \text{H}^+ = 0.2364 \text{ Volt.}$$

ونجد أن القوة الدافعة الكهربائية المقاسة لتعيين الرقم الهيدروجيني تعتمد كذلك على ضغط الهيدروجين الخارج من المحلول والضغط البارومتري لغاز الهيدروجين .

نجد أن الضغط البارومتري = ضغط الهيدروجين + ضغط بخار الماء .

. . ضغط الهيدروجين = الضغط البارومتري - ضغط بخار الماء

$$P_{\text{barometer}} = P_{\text{H}_2} + P_{\text{H}_2\text{O}}$$

ولكن : $P_{\text{barometer}} = 754.1 \text{ mm Hg}$ $P_{\text{H}_2\text{O}} \text{ at } 25^\circ\text{C} = 23.8 \text{ mm Hg}$

$$P_{\text{barometer}} = 754.1 \text{ mm Hg}$$

$$P_{\text{H}_2} = 730.3 = \frac{730.3}{760} = 0.961 \text{ atm}$$

$P_{\text{H}_2} = 0.2364$, $P_{\text{H}_2} = 0.9611 \text{ atm.}$ ولكن :

$$E_{\text{H}_2/\text{H}^+} = - \frac{RT}{F} \ln a_{\text{H}^+} + \frac{RT}{F} \ln P_{\text{H}_2}^{1/2}$$

$$E_{\text{H}_2/\text{H}^+} = 0.05916 \text{ pH} + \frac{0.05916}{2} \log_{10} 0.961$$

$$E_{\text{H}_2/\text{H}^+} = 0.05916 \text{ pH} + 0.0298 \log_{10} 0.961$$

$$0.2364 = 0.05916 \text{ pH} + 0.02980 (-0.01728)$$

$$0.2364 = 0.05916 \text{ pH} - 0.0005$$

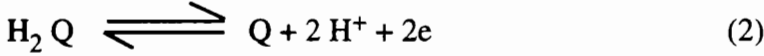
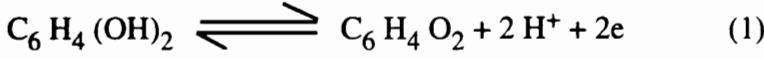
$$0.05916 \text{ pH} = 0.2364 + 0.0005 \quad \text{pH} = \frac{0.05916}{2}$$

ونجد أن الضغط الصحيح بالنسبة للقوة الدافعة الكهربائية ذى قيمة صغيرة جداً .

قطب الكوبنهدرون

وهذا القطب يستخدم فى تعيين الرقم الهيدروجينى للمحاليل . ويتكون القطب السالب من سلك من البلاتين أو الذهب ثم يغمس فى المحلول المراد قياس رقمه الهيدروجينى بشرط أن يكون هذا المحلول مشبع بالركب العضوى الشحيح الذوبان وهو الكوبنهدرون .

ونجد أن الكوبنهدرون عبارة عن خليط متساوى التركيز من الكوبنهدرون والكوبنين ونجد هذا عند إذابته فى المحلول المراد قياس رقمه الهيدروجينى . ويمكن تمثيل تفاعل القطب بالمعادلة الآتية :



ويعتبر قطب الكوبنهيدرون قطب أكسدة واختزال .

∴ جهد قطب الكوبنهيدرون يعطى بالمعادلة الآتية :

$$E_Q = E^\circ_Q - \frac{RT}{2F} \ln \frac{A_{\text{H}^+}^2 A_Q a_{\text{H}^+}^2 \cdot a_Q}{2_{\text{H}_2\text{Q}} a_{\text{H}_2\text{Q}}} \quad (3)$$

E_Q = جهد الكوبنهيدرون للأكسدة والاختزال

E°_Q = الجهد القياسي للكوبنهيدرون

a_{H^+} = نشاط أيونات الهيدروجين في المحلول

$a_{\text{H}_2\text{Q}}$ = نشاط الكوبنهيدرون a_Q = نشاط الكوبنيون

$a_Q = a_{\text{H}_2\text{Q}}$ ولكن نجد أن :

$$E_Q = E^\circ_Q - \frac{RT}{2F} \ln a_{\text{H}^+}^2 + \quad (4)$$

$$E_Q = E^\circ_Q - \frac{RT}{F} \ln a_{\text{H}^+} \quad (5)$$

$$E_Q = E^\circ_Q - 0.05916 \log_{10} \text{H}^+ \quad (6)$$

$$E_Q = E^\circ_Q + 0.05916 \text{ pH} \quad (7)$$

معنى ذلك أن جهد هذا القطب يعتمد على رقمه الهيدروجيني للمحلول المراد

قياسه وبمقارنة جهد قطب الكوبنهيدرون وقطب الهيدروجين أمكن حساب E°_Q .

(أكسدة) $E^\circ_Q = -0.6994 \text{ Volt}$ (اختزال) $E^\circ_Q = 0.6994 \text{ Volt}$ عند درجة ٢٥ م .

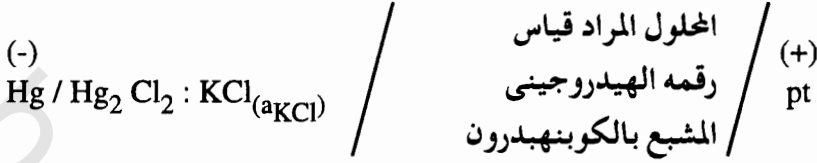
ولقياس رقم الهيدروجين للمحاليل نوصل قطب الكالوميل مع قطب

الكوبنهيدرون ونجد أن وضع قطب الكوبنهيدرون في الخلية يعتمد على pH المحلول

المراد قياسه .

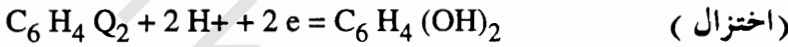
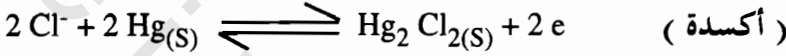
الوضع الأول :

عند pH أقل من 7.1 نجد أن قطب الكالوميل يحدث له أكسدة وقطب الكوبنهايدرون يحدث له اختزال ويصبح الوضع هو :



$$pH < 7.1$$

والتفاعل الذي يحدث في الخلية يمكن تمثيله على النحو التالي :



$$E_{Cell} = E_{Calomel} + E_Q = E_{Calomel} - E_Q$$

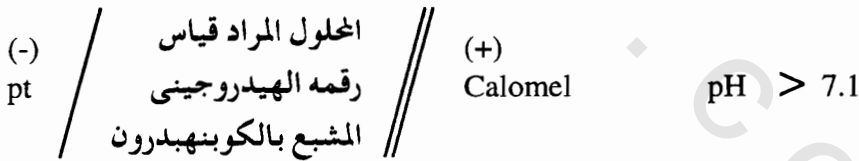
$$E_{Cell} = E_{Calomel} - E^{\circ}_Q - 0.05916 pH$$

$$E_{Cell} = - 0.2420 + 0.6994 - 0.05916 pH$$

$$0.05916 pH = 0.4574 - E_{Cell} \quad \therefore pH = \frac{0.4574 - E_{Cell}}{0.05916}$$

الوضع الثاني :

عند pH أكبر من 7.1 نجد أن قطب الكالوميل يحدث له اختزال وقطب الكوبنهايدرون يحدث له أكسدة .



$$E_{Cell} = E_Q + E_{Calomel}$$

$$E_{Cell} = E^{\circ} + 0.05916 pH + E_{Calomel}$$

$$E_{Cell} = - 0.6994 + 0.05916 pH + 0.242 = - 0.4574 + 0.05916 pH$$

$$pH = \frac{0.4574 - E_{Cell}}{0.05916}$$

ومن المشاهدات العملية وجد أن قيمة E موجبة عندما يكون الكوبنهايدرون قطباً موجباً وسالبة عندما يكون قطب الكوبنهايدرون سالباً .

الوضع الثالث :

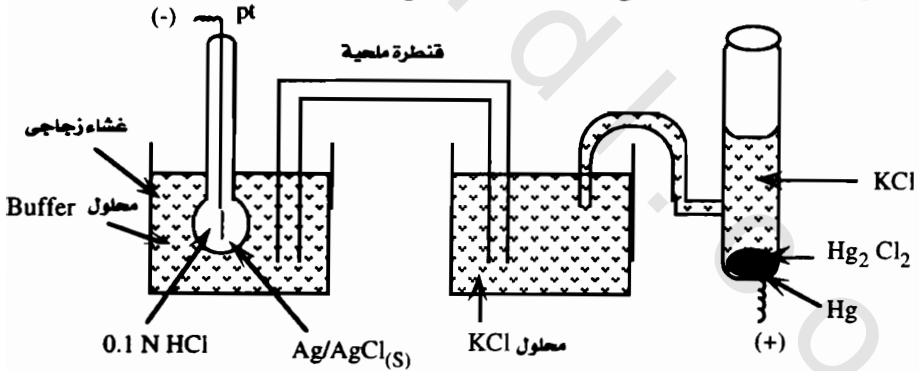
وعند قيمة $pH = 7.1$ نجد أن قيمة $E = 0$ وبالتالي تستخدم أى معادلة من المعادلتين السابقتين لتعيين pH للمحاليل بواسطة الكوبنهايدرون .
ويستخدم قطب الكوبنهايدرون فى الحالات التى لا يمكن أن يستخدم فيها قطب الهيدروجين .

القطب الزجاجى

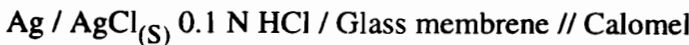
لقد لاحظ العالم هابر عندما يوجد محلولين مختلفين فى الرقم الهيدروجينى ويفصلهما غشاء زجاجى ينشأ فرق جهد عند هذا الغشاء وقيمة هذا الجهد تعتمد أساساً على الاختلاف فى الرقم الهيدروجينى للمحلولين .
ومن القاعدة السابقة أمكن تصميم القطب الزجاجى الذى يكون فيه رقم الهيدروجين لأحد المحلولين ثابتاً والآخر متغير وكذلك يكون الجهد الناشئ للقطب يعطى بالمعادلة الآتية :

$$E_Q = E^0_Q + 0.05916 \text{ pH at } 25^\circ\text{C}$$

والقطب الزجاجى يتكون من قطب الفضة وكلوريد الفضة $Ag, AgCl$ فى محلول HCl 0.1 الثابت فى رقمه الهيدروجينى وهذا المحلول يحفظ داخل الغشاء .



ويتصل القطب الزجاجى مع قطب الكالوميل بواسطة قنطرة ملحية



المحلول المراد قياس رقمه الهيدروجينى لتكوين الخلية :



المحلول المراد رقمه الهيدروجينى

∴ جهد الخلية تعطى بالمعادلة الآتية : $E_{\text{Cell}} = E_G + E_{\text{Calomel}}$

∴ قيمة E_G يمكن تقديرها من القوة الدافعة الكهربية للخلية وبالتالي فإن

قيمة pH للمحلول يمكن تعيينها . ونجد أن هذا القطب مناسب لتقدير pH للمحاليل المختلفة .

ويعتبر القطب الزجاجي قطب عالمي لقياس pH للمحاليل ويحتوى على مدى واسع من القياس يبدأ من الصفر حتى pH تساوى 14 .

أمثلة محلولة

١ - إذا وضع قطب الهيدروجين فى محلول من فيثالات البوتاسيوم الهيدروجينى $C_8 H_5 O_4 K$ الذى يحتوى على pH تساوى 4 . وعند اتحاد قطب الهيدروجين مع قطب الكالوميل المشبع بمحاليل KCl وجد أن القوة الدافعة الكهربية للخلية تساوى 0.4765 Volt عند درجة ٢٥ م . وإذا استبدل محلول فيثالات البوتاسيوم الهيدروجينية بمحلول آخر فى نفس الخلية وجد أن القوة الدافعة الكهربية للخلية تساوى 0.7243 Volt عند نفس الدرجة . احسب pH المحلول الجديد .

الحل

$$(pH)_1 = \frac{E_{\text{Cell}} - E_{\text{Cal}}}{0.05916} \cong 4 \quad E_{\text{Cal}} = 0.2399 \text{ Volt}$$

$$(pH)_2 = \frac{0.7243 - 0.2399}{0.05916} \cong 8$$

٢ - عند اتحاد قطب الكوبنهدرون الذى يحتوى على محلول غير معروف رقمه الهيدروجينى pH مع قطب الكالوميل (0.1 N) KCl وجد أن القوة الدافعة الكهربية للخلية تساوى 0.3395 Volts عند درجة ٢٥ م . احسب pH

$$E_{\text{Hg} / \text{Hg}_2\text{Cl}_2(\text{S})} : \text{KCl}_{(0.1 \text{ N})} = - 0.337 \text{ Volt}, \quad \text{مع العلم أن :}$$

$$E^\circ_G = + 0.6994 \text{ Volt}$$

الحل

$$E_{\text{Cell}} = 0.6994 - 0.05916 \text{ pH} - 0.3338$$

$$\text{pH} = \frac{0.6994 - 0.3338 - 0.3398}{0.05916} \cong 0.45$$

٣ - إذا كانت القوة الدافعة الكهربية للخلية :

Ag / AgCl(s) , HCl(0.1 N) / Glass membrane // KCl (salt),

Buffer solution Hg₂ Cl₂(s) / Hg

تساوى 0.1120 Volt عند درجة ٢٥ م . وعند استبدال المحلول المنظم الذى له pH تساوى 4 بمحلول غير معروف رقمه الهيدروجينى وجد أن القوة الدافعة الكهربية للخلية تساوى 0.3865 عند نفس الدرجة . احسب الـ pH للمحلول المنظم الجديد مع العلم أن E_{Cal} عند درجة ٢٥ م تساوى 0.2415 Volt .

الحل

(أ) فى الحالة الأولى (المحلول المعروف قيمته pH)

$$E_G = E^{\circ}_G + 0.05916 \text{ pH at } 25^{\circ}\text{C} \quad \text{نجد أن :}$$

$$E_G = E^{\circ}_G + 0.05916 \times 4 = E^{\circ}_G + 0.2366$$

$$E_{\text{Cell}} = E_G + E_{\text{Calomel}} \quad E_G = E_{\text{Cell}} \quad \text{ولكن :}$$

$$E^{\circ}_G + 0.2366 = 0.1120 - 0.2415 \quad E^{\circ}_G + 0.2366 = - 0.1295$$

$$E^{\circ}_G = - 0.2366 - 0.1293 \quad E^{\circ}_G = - 0.3661$$

(ب) فى الحالة الثانية (المحلول غير المعروف قيمته pH)

$$E_G = E_{\text{Cell}} - E_{\text{Cal}} = 0.3865 - 0.2415 = 0.1450$$

$$0.1450 = - 0.3661 + 0.05916 \text{ pH}$$

$$\text{pH} = \frac{0.5111}{0.05916} \cong 8.6$$

المراجع

1. K. J. Laidler, **Reaction Kinetics**, Iand II, Pergamon Press, Oxford 1970.
2. W. J Moore, **Physical Chemistry** 5th Ed., Longman Ltd, London 1972.
3. M. F. R. Mulcahy, **Gas Kinetics**, Nelson, London, 1973.
4. J. Nicholas, **Chemical Kinetics**, Harper and Row, London, 1976.
5. M. J. Pilling, **Reaction Kinetics**, Clasendon Press, Oxford, 1975.
6. H. Eyring, S.H.lin, S.M, Lin, **Basic Chemical Kinetics**, John Wiley and Sons, New York 1980.
7. J. H. Espenson, **Chemical Kinetics and Reaction Mechanism**, McGraw - Hill Book Company, New York, 1981.
8. H. E. Avery, **Basic Reaction Kinetics and Mechanism**, The Macmillan Press Ltd, London, 1977.
9. S. W. Benson, **Thermochemical Kinetics**, John Wiley and Sons Inc., New York, 1968.
10. H. E. Avery and D. J. Shaw, **Basic Physical Chemistry Calculations**, Butteworths and co. London, 1973.
11. A. K. Vijn, **Electrochemistry of Metals and Semiconductors**, Marcel Dekker, Inc., 1973.
12. Z. G. Alus, **Fundamentals of Electrochemical Analysis**, Jahn Wiley and Sons. 1976.
13. R. Geef, R. Peat, L. M. Peter, D. Pletcher and J. Robinson, **Instrumental Methods in Electrochemistry**, John Wiley and Sons, 1985.

14. B. E. Conway and J. O'M Bockris, **Modern Aspects of Electrochemistry**. No. 11, Plenum Press, 1975.
15. R. N. Adams, **Electrochemistry at solid Electrodes**, Marcel Dekker, Inc., 1969.
16. A. J. Bard and L. R. Faulkner, **Electrochemical Methods - Fundamentals and Applications**, John Wiley and Sons, 1st ed. 1980.
17. M. Whitfield and D. Jagner, **Marine Electrochemistry**, John Wiley and Sons, 1981.
18. J. Robbins, Inos in Solution, **An Introduction to Electrochemistry**, Oxford University Press, 1972.
19. C. W. Davies, **Ion Association**, William Clowes and Sons, 1976.
20. C. W. Davies, **Electrochemistry**. 1st Ed. William and Sons, 1967.

obeikandi.com

الملاحق

obeikandi.com

المصطلحات العملية

Kinetics	الحركيات
Science Of Motion	علم الحركة
Dynamics	الديناميكا
Rate Of Reaction	سرعة التفاعل
Mechanism	ميكانيكية
Initial State	الحالة الابتدائية
Final State	الحالة النهائية
System	نظام
Closed System	نظام مغلق
Open System	نظام مفتوح
Flow System	نظام إنسيابي
Derivative	مشتقة
Order	رتبه
Pseudo	كاذب
Pseudo - First Order	تفاعل كاذب من الرتبة الأولى .
Meleculasity	الجزئية .
Bimolecular	ثنائي الجزئية
Termolecular	ثلاثي الجزئية
Rate Constant	ثابت السرعة

Specific Rate Constant	ثابت السرعة النوعي
Constant	ثابت
Trial Method	طريقة المحاولة
The Differential Method	الطريقة التفاضلية
Complex Reactions	التفاعلات المعقدة
Parallal	متوازي
Side	جانبي
Consecutive	متعاقب
Comptitive	متنافسة
Reversible	عكسية
Coupled	مزدوجة
Catalytic	محفزة
Initiation	البدء
Propagation	الإنتشار
Termination	الإنهاء
Branching Chain	سلسلة متشعبة
Explosion	إنفجار
Ignition	حرق
Activation Energy	طاقة التنشيط
Pre - Exponential Factor	العامل السابق للمقدار الأسّي
Reactor	مفاعل

Stirring	تحريك
Theory	نظرية
Collision	تصادم
Product	ناج
Activated	منشط
Degree Of Freedom	درجة الحرية
Frequency Factor	عامل التردد
Valleys	وديان
Saddle	مرتفع
Plateau	هضبة
Saddle Or Barrier	حاجز
Entropy	إنتروبي
Relaxation	الارتخاء
Flash Photolysis	الوميض الضوئي
Shock Method	طريقة الصدمة
Half - Life	عمر النصف
Electrolysis	تحليل كهربائي
Corrosion	تآكل
Glase Electrode	قطب زجاجي
Calomel	كالوميل
Potentiometric Determination of pH	

قياس الأس الهيدروجيني للمحاليل بواسطة جهود الأقطاب

Salt Bridge	قنطرة محلية
Hydrogen Electrode	قطب الهيدروجين
Standard Potentials	الجهد القياس
Concentration Cells	خلايا التركيز
Chemical Cell	خلية كيميائية
Transference	انتقالية
Liquid Junction	اتصال السائل
The Junction Potential	جهد الاتصال
Electrochemical Cell	خلية كهروكيميائية
Application	تطبيقات
Oxidation - Reduction Electrodes	أقطاب الأكسدة والإختزال
Metal Electrodes	أقطاب معدنية
Amalgam Electrodes	أقطاب مملغمة
Gaseous Electrodes	أقطاب غازية
Standard Cell	خلية قياسية
Galvanic Cell	خلية جلفانية
Reversible And Irreversible Cell	خلية عكسية وغير عكسية
Electromotive Series	السلسلة الكهروكيميائية
Conductance	التوصيل
Resistance	المقاومة
Current	تيار

Dielectric Constant	ثابت العزل
Electric Field Intensity	شدة المجال الكهربائي
Electrolytic Dissociation	التفكك الإلكتروليتي
Ionization Theory	نظرية التأين
Electromotive Force	القوة الدافعة الكهربائية
Equivalent Conductance	التوصيلة المكافئة
Ionization Potential	جهد التأين
Potential (Electric)	الجهد الكهربائي
Quantity of Electricity	الكمية الكهربائية
Resistance	المقاومة
Conductivity Cells	خلايا التوصيل
Ion - Association	التجمع الأيوني
Degree of Dissociation	درجة التفكك
Transport Numbers	أعداد الانتقال
The Charge Density	كثافة الشحنة
Anode and Cathode	القطب الموجب والسالب

جدول (١) بعض الثوابت الفيزيائية
بوحدة SI

الثابت	الرمز	القيمة والوحدة
سرعة الضوء	c	$2.998 \times 10^8 \text{ ms}^{-1}$
شحنة الإلكترون	e	$1.602 \times 10^{-19} \text{ Coloumb}$
كتلة الإلكترون	m_e	$9.109 \times 10^{-31} \text{ kg.}$
قوة التجاذب	G	$1.660 \times 10^{-11} \text{ Nm}^2 \text{ kg.}$
كتلة البروتون	m_p	$1.6605 \times 10^{-27} \text{ kg.}$
ثابت بولتزمان - ستيفان	δ	$5.669 \times 10^{-8} \text{ W m}^{-2} \text{ K}^{-4}$
ثابت بولتزمان	$K = R/NA$	$1.381 \times 10^{-23} \text{ JK}^{-1}$
ثابت بلانك	h	$6.626 \times 10^{-34} \text{ J. S}$
ثابت أفوجادرو	NA	$6.023 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$
ثابت فارادى	F	$9.649 \times 10^4 \text{ C mol}^{-1}$
ثابت الغاز	R	$8.314 \text{ JK}^{-1} \text{ mol}^{-1}$

جدول (٢) معاملات التحويل

الكمية	الكمية	تعريفها بوحدة SI
الطول	انجستروم	$10^{-10} \text{ m} = 10^{-1} \text{ nm}$
الحجم	الليتر	$10^{-3} \text{ m}^3 = \text{dm}^3$
الضغط	ضغط جو	$1.013 \times 10^5 \text{ Nm}^{-2}$
	ملم زئبق	$1.333 \times 10^2 \text{ Nm}^{-2}$
طاقة التنشيط	سعر	4.184 J
درجة الحرارة	درجة مئوية	$T = (t + 273.15) \text{ K}$
النتروبية	بواز	$100^{-1} \text{ Kg m}^{-1} \text{ S}^{-1}$
التركيز	مول لترا	$10^3 \text{ mol m}^{-3} = \text{mol dm}^{-3}$

جدول (٢) بعض الكميات وتعريفها

بنظام SI

تعريف الوحدة بنظام SI	الوحدة	رمزها	الكمية
kgm s^{-2} $= \text{J.m}^{-1}$	N نيوتن	F	القوة
$\text{Kgm}^{-1}\text{S}^{-2}$ $= \text{Nm}^{-2}$	Pa باسكال	P	الضغط
$\text{kgm}^2 \text{S}^{-2}$	J جول	E	الطاقة
$\text{kgm}^2 \text{S}^{-3}$ $= \text{J S}^{-1}$	W واط	P	القدرة
A . S	C كولوم	Q	الشحنة الكهربائية
$\text{kg m}^2 \text{S}^{-3} \text{A}^{-1}$ $= \text{J A}^{-1} \text{S}^{-1}$	V فولت	V	فرق الجهد الكهربى
$\text{kg m}^2 \text{S}^{-3} \text{A}^{-2}$ $= \text{V} . \text{A}^{-1}$	Ω اوم	R	المقاومة الكهربائية
$\text{A}^2 \text{S}^2 \text{m}^{-2} \text{kg}^{-2}$ $= \text{As V}^{-1}$	S سيمنس	C ⁻¹	التوصيل الكهربى
$\text{A}^2 \text{S}^4 \text{kg}^{-1} \text{m}^{-2}$ $= \text{A V}^{-1}$	F فراد	C	السعة الكهربائية
S^{-1}	Hz هرتز		التردد
$\text{JK}^{-1} \text{mol}^{-1}$	-	S	الانترولى
$\text{mol m}^{-3} \text{S}^{-1}$	-	r	معدل السرعة
$\text{M}^{3n} \text{mol}^{-n} \text{S}^{-1}$	(n + 1)	k	ثابت معدل السرعة
Jmol^{-1}	- عند الرتبة	E	طاقة التنشيط
$\text{m}^{-3} \text{S}^{-1}$	-	Z	معدل سرعة التصادم
بدون وحدة	-	Φ	منتوج الكم

جدول (٤) قيم التوصيل الأيونى المكافئ
لبعض الأيونات فى الماء عند ٢٥°م

λ_0^-	الأيون	λ_0^+	الأيون
١٩٧,٨	OH ⁻	٣٤٩,٨	H ⁺
٧٦,٣٥	Cl ⁻	٣٨,٦٦	L ⁺
٧٨,٢٠	Br ⁻	٥٠,١٠	Na ⁺
٧٦,٠	I ⁻	٧٣,٥٢	K ⁺
٧١,٣٤	NO ₃ ⁻	٧٧,٨٠	Rb ⁺
٥٥,٨٤	BrO ₃ ⁻	٧٧,٣٠	Cs ⁺
٤٠,٧٥	IO ₃ ⁻	٦٢,١	Ag ⁺
٦٧,٣	ClO ₄ ⁻	٧٣,٥	NH ₄ ⁺
٤٠,٩	Ac ⁻	٧٤,٧	Tl ⁺
٥٥,٤	F ⁻	٥٣,٠٦	Mg ²⁺
٥٤,٥	IO ₄ ⁻	٥٩,٥٠	Ca ²⁺
٦٤,٦	ClO ₃ ⁻	٥٠,٤٦	Sr ²⁺
٥٤,٦	HCO ₂ ⁻	٦٣,٦٤	Ba ²⁺
٤٤,٥	HOCO ₂ ⁻	٥٤	Cu ²⁺
٣٩,٨	ClCH ₂ CO ₂ ⁻	٥٣,٧	Ni ²⁺
٤١,٨	CNCH ₂ CO ₂ ⁻	٥٣,٥	Co ²⁺
٣٥,٨	C ₂ H ₅ CO ₂ ⁻	٥٣,١	Mn ²⁺
٣٢,٦	C ₂ H ₇ CO ₂ ⁻	٥٩,٠	Zn ²⁺
٤٠,٢	HCO ₂ CO ₂ ⁻	٥٢,٧	Cd ²⁺
٣٢,٣	Benzoate ⁻	٦٩,٤٥	Pb ²⁺
٧٤,١٥	Ox ²⁻	٦٩,٦	La ³⁺
٨٠,٠	SO ₄ ²⁻	٦٩,٣٥	Nd ³⁺
٩٩,١	Fe(CN) ₆ ³⁻	٦٩,٩	Ce ³⁺
٨٣,٦	P ₃ O ₉ ³⁻	٩٩,٢	Co(NH ₃) ₆ ³⁺
١١٣,١	Fe(CN) ₆ ⁴⁻	٤٤,٩	N(CH ₃) ₄ ⁺
٩٣,٧	P ₄ O ₁₂ ⁴⁻	٣٢,٦	N(C ₂ H ₅) ₄ ⁺

جدول (٥) قيم التوصيل الكهربى المكافئ لبعض الأيونات فى المثنول عند ٢٥ م

λ_0^-	الأيون	λ_0^+	الأيون
٤٠,٢	F ⁻	١٤٣	H ⁺
		٣٩,٥	Li ⁺
٥٢,٣٥	Cl ⁻	٤٥,٦	Na ⁺
		٥٣	K ⁺
٥٦,٥	Br ⁻	٥٧,٤	Rb ⁺
		٦٢,٣	Cs ⁺
٦١	I ⁻	٥٠,٣	Ag ⁺
		٦٠,٥	Tl ⁺ 4
٦١	NO ₃ ⁻	٥٩	NH ₄ ⁺
		٦٩	Me ₄ N ⁺
٧٠	ClO ₄ ⁻	٥٤	Et ₄ N ⁺
٦٠	CNS ⁻	٤٤	n-Pr ₄ N ⁺
٣٦,٥	Ph ₄ B ⁻	٣٩,٤	n-Bu ₄ N ⁺
٤٧	picrate ⁻	٥٧,٦	Mg ²⁺
		٦٠	Ca ²⁺
		٥٩	Sr ²⁺
		٦٠	Ba ²⁺
		٥٩,٦	Zn ²⁺
		٥٧,٤	Cd ²⁺

جدول (٦) بعض الثوابت الفيزيائية للمذيبات

الإلكترونية عند ٢٥°

المذيب	الكثافة	ثابت العزل	اللزوجة
الماء	٠,٩٩٧٠٧	٧٨,٥	٠,٠٠٨٩٣
الكحول الميثيلي	٠,٧٨٦٦	٣٢,٦	٠,٠٠٥٤٥
الكحول الأثيل	٠,٧٨٥١	٢٤,٣	٠,٠١٠٩
البنزين	٠,٨٧٣٧	٢,٣	٠,٠٠٦٠
الدايوكسات	١,٠٢٨٠	٢,٢	٠,٠١١٩٦
ثنائي كلوريد الأثيلين	١,٢٤٥٣	١٠,١	٠,٠٠٧٨٥
البيريدين	٠,٩٧٧٩	١٢,٠	٠,٠٠٨٨٢
الأسيتون	٠,٧٨٤٥	٢٠,٧	٠,٠٠٣٠٤
النيتروروبنزين	١,١٩٨٦	٣٤,٥	٠,٠١٨١١
الفورمالدهيد	١,١٢٩٢	١٠,٩٠	٠,٠٣٣٠
حامض الكبريتيك	١,٨٢٥٥	١١,٠٠	٠,٢٤٥٤