

الباب الثالث

الكيمياء الكهربائية

Electrochemistry

الكيمياء الكهربائية تتعلق بدراسة توصيل الكهرباء عبر المادة، كما أن هذا العلم يدرس أيضًا الأكسدة والاختزال بناءً على أن جميع المواد تحتوي على إلكترونات وتدخل في جميع الأربطة الكيميائية كما تدرس العلاقة بين التغير الكيميائي والطاقة الكهربائية سواء عملياً أو نظرياً، وأيضاً تحويل مثل هذه الطاقات إلى طاقات أخرى مثل الكيميائية إلى كهربية والعكس كما في عملية التحليل الكهربائي حيث إن التفاعلات الكيميائية يمكن استغلالها في إنتاج طاقة كهربية كما في الخلايا الجلفانية.

التوصيل المعدني:

مبدئياً التيار الكهربائي ما هو إلا عبارة عن مرور شحنات كهربية وذلك عن طريق حامل لهذه الشحنات في المعدل الموصل، مثل الإلكترونات مثلاً، المعادن يكون التوصيل فيها بناءً على الإلكترونات، وهذا التيار من تطويع مصدر كهربائي (قوة دفع كهربية) وذلك من بطارية مثلاً، أو حاشدة ولا بد من دائرة كاملة لتعطي طاقة كهربية، والشكل العام للفلزات عبارة عن صفوف مترابطة من أيونات موجبة متوغلة في بحر من الإلكترونات (محاطة) السالبة، فلو تصورنا معدناً (M) مركزه (M^+) محاطاً بكمية من الإلكترونات السالبة (e^-) دائماً في حالة حرة للتحرك في أي مكان؛ ولكن بشرط الحيز الموجود للبلورة (قطعة من المعدن)، فعند وضع المعدن في مجال كهربائي مؤثر فإن (e^-) تهاجر من خلال الفلز وتدفع جميع الإلكترونات السالبة الحرة في أحد الأطراف، وعملياً من الصعب جداً أن تفصل الإلكترونات الحرة من الشحنات الموجبة إلا عند وجود كمية من الطاقة العالية، والتي تعرف بطاقة التآين ويلاحظ وجود مراحل لمثل هذه الطاقة وتزداد كما زادت مستويات التآين فالتآين الثاني أعلى من الأول، والثالث أعلى من الثاني وهكذا، كما أن الاهتزازات للبلورة تزداد مع زيادة درجة الحرارة كما يمثل التوصيل.

ويُقاس التيار الكهربائي بالأمبير [A] ، وتقاس كمية الشحنة الكهربائية بالكولوم [C] (coulombs) ، والذي يعرف بكمية الكهرباء التي تمر خلال نقطة في ثانية بمقدار كهرباء أمبير واحد [Amper] ، ولهذا

$$1 \text{ A} = 1 \text{ C/S}^{-1} \quad -1$$

$$\text{or } 1 \text{ C} = 1 \text{ A} \cdot \text{S} \quad -2$$

كما أن التيار يدفع خلال الدائرة بواسطة فرق جهد كهربائي والذي يقاس بالفولت (Volts)(V) ، وهو يستغرق جول واحد من الشغل لتحرك كولوم واحد من جهد أدنى إلى جهد أعلى عندما يكون فرق الجهد واحد فولت ويكون واحد فولت نصه كالتالي: مساوياً جول واحد/ كولوم، وواحد فولت، كولوم عبارة عن وحدة للطاقة ويساوي جول واحدًا.

$$1 \text{ V} = 1 \text{ J/C} \quad -3$$

$$1 \text{ V} \cdot \text{C} = 1 \text{ J} \quad -4$$

فرق الجهد بين نقطتين لسلك ، جورج أوم George Ohm في عام 1826 أوضح تقديرًا للعلاقة بين فرق الجهد (δ) بالفولت، التيار (I) بالأمبير. كما يلي:

$$I = \delta / R \quad -5$$

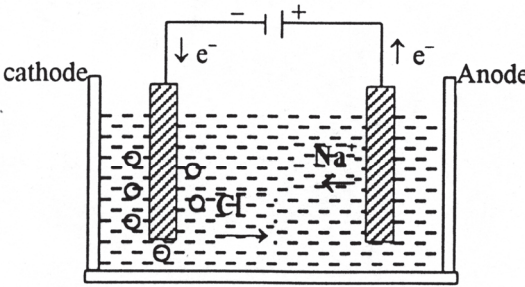
$$\text{or } \delta = I R \quad -6$$

حيث ثابت التناسب R - قانون أوم ، والذي يعرف بالمقاومة وتقاس المقاومة بالأوم (Ω) ، وهي الفولت المطلوب لدفع تيار أمبير واحد خلال مقاومة أوم واحد.

التوصيل الإليكتروليتي: Electrolytic conductance

ولكن بالنسبة لعملية التوصيل الإليكتروليتي في المحاليل حيث لا يحدث حملًا للشحنات بواسطة الأيونات إلا عندما تصبح هذه الأيونات للإليكتروليتي حرة للتحرك؛

لهذا التوصيل الإليكتروليتي يكتسب أساساً أملاحاً منصهرة وبواسطة المحلول المائي للإليكتروليتي، علاوة على ذلك يتطلب دعم التيار خلال مرور الإليكتروليتي الموصل أن يصاحبه تغييراً كيميائياً بتحريك الأيونات.

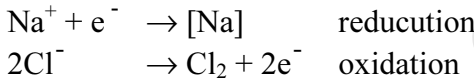


شکل (1)

هذه الأساسية للتوصيل الإليكترولتي يمكن توضيحها جيداً بهذه الخلية في الشكل (1) ، فبالنسبة لتحلل مصهور كلوريد الصوديوم بين أقطاب خاملة (لا تدخل في التفاعل)، حيث منبع التيار يدفع إلكترونات داخل الخلية، والتي تعتبر سالبة الشحنة، حيث الإلكترونات تنزح من ناحية اليسار (القطب الموجب)، حيث يتولد مجالاً كهربياً. كما أن أيون الصوديوم (الكاتيون الموجب) يتجه ناحية القطب السالب (ينجذب ناحيته) القطب الباحث عن الكاتيون، كما أن الكلوريد ينحرف ناحية القطب الموجب (الباحث عن الأنيون)، وأن الشحنة الكهربائية في التوصيل الإليكترولتي تتحرك بواسطة تحرك الكاتيونات تجاه الكاثود، والأنيونات تتحرك تجاه الإتجاه المعاكس للقطب الموجب الباحث عن السالب (الأنيونات السالبة).

وبالنسبة للدائرة الكاملة: تفاعلات القطب يجب أن يصاحبها تحركاً لأيونات فعند القطب الكاثود (الباحث عن الكاتيونات الموجبة) بعض الجسيمات الكيميائية يجب أن تكتسب إلكترونات ثم يحدث لها اختزال، وعند القطب الأنود (الباحث عن الأنيونات السالبة). حيث الإلكترونات يجب أن تسحب من بعض الأجسام الكيميائية أي يحدث لها عملية أكسدة.

كما يمكن تمثيل تفاعل الخلية كما يلي:



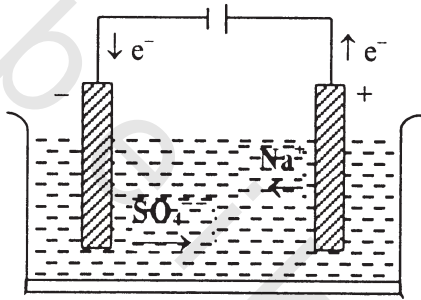
Electrolysis

التحليل:

التحليل الكهربائي لكلوريد الصوديوم (مصهورة) يعطينا خدمة كمصدر بخاري لمعدن الصوديوم وغاز الكلور، طرق أخرى مشابهة أيضاً يمكن استخدامها في إنتاج المعادن النشطة مثل البوتاسيوم، الكالسيوم، المغنسيوم..... في وجود بعض المحاليل المائية، وعموما الماء يدخل في تفاعلات الأقطاب مفضلاً عن الأيونات المشتقة من المذاب، كما أنه ليس من الضروري أن التيار يحمل بالأيونات ويفقد الشحنة عند الأقطاب.

ففي تحلل برمنجنات النحاس يمكننا إدراك هجرة الأيونات من خلال التوصيلات الإليكترولتيية التالية حيث أيونات النحاس (المهارة) وكذلك أنيونات البرمنجنات ذات

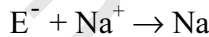
الشكل البنفسجي MnO_4^- ، وذلك في وجود محلول معدني (مثل حمض النتريك أو حمض معدني آخر). ثم يترك المحلول تحت تأثير الخلية المعدة لذلك، وبعد مرور التيار يلاحظ انتقال أيونات النحاس تتحرك داخل الخلية إلى القطب السالب الكاثود ويمكن الكشف عنه باليود (التجربة المعلومة)، كما أن أيونات البرمنجنات MnO_4^- تتحرك داخل الخلية ناحية القطب الموجب (الباحث عن الأنونات) الأنود حيث يلاحظ اللون البنفسجي.



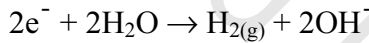
شكل (2)

وعلى العموم ففي تحلل كبريتات الصوديوم، حيث يتحرك أيون الصوديوم ناحية القطب السالب (الكاثود) وكما أن أيون الكبريتات يتحرك ناحية القطب الموجب (الأنود). وكلا من هذين الأيونين من الصعب فقد الشحنة عندما يحدث تحليل وتوصيل بين أقطاب خاملة، حيث يلاحظ

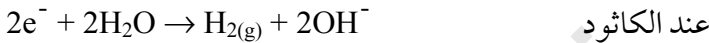
خروج غاز الأيدروجين عند القطب الكاثود، والمحلول المحاط بالقطب يصبح قلويًا، أي حدوث اختزال غير اختزال أيون الصوديوم.



ويكون حاصل التغير الحادث عبارة عن اختزال للماء

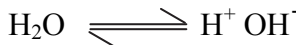
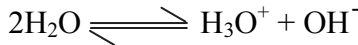


وعموماً بالتفاعل عند الأقطاب يتم هكذا



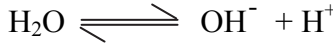
وكما هو معلوم بأن الماء إلكتروليتا ضعيفاً، وهذا مساويا للمقدار (2×10^{-7}) عند

تأينة عند $25^\circ C$.

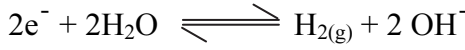


أو للاختصار

حيث تكون ميكانيكية التفاعل للكاثود في التحلل المائي لكبريتات الصوديوم غير معلومة ولربما يحدث أن أيونات أيروجين الماء أن تفقد الشحنة، وعليه فإن التفاعل يتم على هذه الطريقة.



وبضرب المعادلة التأيينية للماء في اثنين ليكون التفاعل التأييني هكذا:

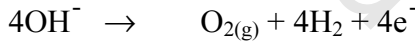


وعلى العموم فإن الماء يختزل عند الكاثود (ليحدث غازاً أيروجيناً صاعداً وأيوناً هيدروكسيل)، بينما كتيون الملح (المذاب) من الصعوبة بإمكان اختزاله عند الكاثود، ولماذا؟. حيث يقابل أيون الهيدروكسيل (OH⁻) مع أيون الكاتيون (Na⁺) ليكونا محلولاً قلوياً بناءً على المعادلة الآتية: وهو ما يظهر المحلول القلوي عند الكاثود.

وأما بالنسبة لعملية الأكسدة التي تحدث عند القطب الأنود، وعملية التحلل لكبريتات الصوديوم، نلاحظ هجرة الكبريتات SO₄⁻ تجاه قطب الأنود وأيضاً يصعب تأكسده.

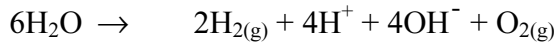
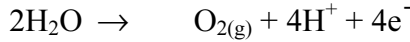
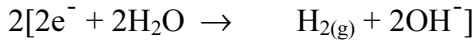


وعليه يحدث تفضيلاً لأكسدة الماء، والامتزاج لهذا التفاعل كالتالي:

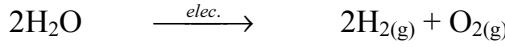


ولهذا يلاحظ تصاعد غاز الأكسجين عند هذا القطب، ويحدث أن يكون محلول هذا القطب حامضي؛ بمعنى أن عملية الأكسدة للماء عند الأنود تنتج غاز الأكسجين وأيون هيدروجين.

ويكون التفاعل التام لعملية تحلل كبريتات الصوديوم عند الأقطاب كما يلي:

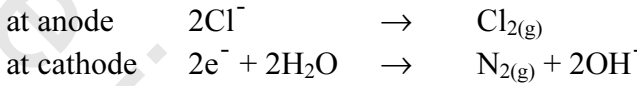


ولو تم خلط المحلول، فسوف يتم تعادل واحد مع الآخر وهو أيونه الأيدروجين وأيون الهيدروكسيل، ويكون حاصل ناتج الخلية هو:

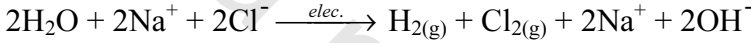


وهو ما يحدث في عملية تحلل الماء، ولكن في مجال التحليل، حيث إن الأيدروجين يهرب بعيداً عن الأنود، عند مكان تولده تجاه الكاثود، وفي السلوك نفسه، أيون الهيدروكسيل يرتحل تجاه الأنود، هذه الأيونات تعادل واحداً مع الآخر في المحلول الموجود بين الأقطاب.

وعملية التحلل لكلوريد الصوديوم في محلول مائي بين أقطاب خاملة [ملاحظة الأقطاب الخاملة يمكن أن تكون أقطاباً من الجرافيت مثلاً] والذي يعطينا فكرة عن عملية حيث الأنيون يفقد شحنته ولكن الكاتيون لا يحدث له ذلك.

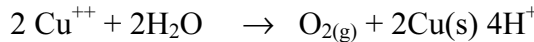
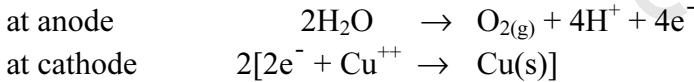


كما أن أيون الصوديوم يظل كما هو لا يفقد الشحنة في المحلول والتفاعل كالتالي:

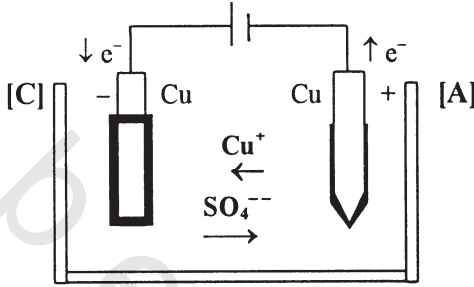
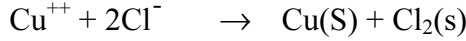
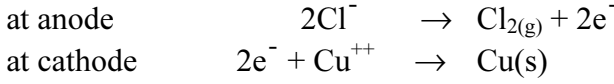


وهذه العملية تستخدم في إنتاج غاز الأيدروجين التجاري وغاز الكلور وكذلك في إنتاج هيدروكسيد الصوديوم بعد عملية تبخير للمحلول الموجود في الخلية عند القطب اليسار.

وتتم عملية تحلل كبريتات النحاس بين أقطاب خاملة، حيث التيار يحمل بواسطة النحاس Cu^{2+} والكبريتات (II) (SO_4^{2-}) ، والتيار الخامل للكاتيون يفقد الشحنة؛ ولكن الأنيون لا يحدث له ذلك أي فقد للشحنة.

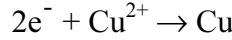


وبالطبع فمن الممكن إدراج عملية تحليلية بين أقطاب خاملة حيث كلا من الأيونين (الكاتيون والأنيون) يحدث لهما فقد للشحنة، وكمثال لمثل هذا النوع؛ تحلل كلوريد النحاس في محلول مائي بين أقطاب خاملة.

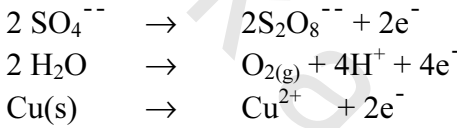


شكل (3)

وأيضًا من الممكن أخذ إلكتروليت نفسه يدخل في التفاعل، فلو أخذنا كبريتات النحاس في محلول مائي ويتم تحلله بين أقطاب من النحاس فإننا نلاحظ أيون النحاس يفقد شحنته عند الكاثود، وكما في الشكل (3).



ولكن توجد عدة احتمالات ممكنة للأكسدة عند الأنود:

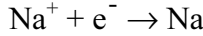


أكسدة معدن النحاس للقطب يلاحظ حدوثها من ثم عند الأنود نحاس القطب (الخارج منه) يدخل المحلول على هيئة أيون، ثم يرحل إلى الكاثود أيون النحاس $[\text{Cu}^{2+}]$ ثم يفقد الشحنة على سطح القطب، هذه العملية تستخدم لإنتاج نحاس نقي أو تنقيته. حيث يستخدم النحاس المحمل بالشوائب كأنود في خلية، ثم يستخدم محلول من كبريتات النحاس، كما أنه توجد ملاحظة مهمة في التوصيل المعدني والتوصيل الإليكتروليتي؛ وهي زيادة درجة الحرارة في التحليل الإليكتروليتي تزداد عملية التوصيل، ولربما يعود إلى تأيين مهمين وهما:

١- يزداد متوسط الطاقة الحركية للأيونات في المحلول بزيادة درجة الحرارة، وحركة الأيونات تزداد عشوائيًا.

٢- لزوجة السائل تقل أيضًا مع ارتفاع درجة الحرارة وكذلك التوتر السطحي وعلى ذلك تكون الأيونات حرة الحركة ومقاومة المحلول لها تكون أقل مما يسرع في هجرة الأيونات من قطب إلى قطب على حسب نوع الشحنة، وهذا التأثير يعتبر الأكثر أهمية.

أول من تناول العلاقات الكمية بين الكهربية والتغير الكيميائي والتي وصفها هو ميشيل فراداي Michael Faraday ، ويعد شغل فراداي هو الأحسن والمتفق عليه بالمراجع لأنصاف التفاعل التي تحدث خلال التحليل في الخلية، فالتغير عند الكاثود في عملية تحلل مصهور كلوريد الصوديوم.



فمن الملاحظ أن إلكترونًا واحدًا مطلوب لإنتاج ذرة صوديوم، وبالتالي فإن مول واحد من الإليكترونات (عدد أفوجادرو للإليكترونات) مطلوب لإنتاج مول واحد من معدن الصوديوم $(\sim 23(g) \text{ Na})$. كمية الشحنة المكافئة لمول واحد من الإليكترونات تعرف فراداي (F). وهذه القيمة وجدت مساوية 96.500 كولوم [C].

$$1 \text{ F} = 96.500 \text{ C}$$

ولو أن (2 F) من الكهرباء استخدمت فيكون الناتج (2 Na). وهي الكمية المكافئة لفراداي واحد من الكهرباء أضيفت إلى الكاثود، فسينزح العدد نفسه والكمية نفسها المكافئة للإليكترون من الأنود أي إن:



وهذا يعني استهلاك لفراداي واحد من الكهرباء، تحدث مول واحد من أيون الكلور (Cl^-) وبالتالي تنتج نصف مول من غاز الكلور. وهذا يفيد أن استهلاك (2 F) - ينتج مولاً واحداً من غاز الكلور أي تكون كافية لفقد شحنة مول واحد من الكلور.

والعلاقة بين المولات من المادة والفراداي للكهربائية هما الأساس لحسابات أو علاقات قياسية التي تدخل في التحليل، ولنا أن نتذكر أن واحد أمبير (A) مساوياً لواحد كولوم لكل ثانية ومن القياسات السابقة لنا أن نسوق نص ما تم شرحه سابقاً في عدة قوانين:

١ - كمية المادة المتكونة عند الأقطاب تتناسب طردياً مع كمية الكهرباء التي تستهلك في الخلية.

٢ - كمية المادة الناتجة خلال عملية التحليل بواسطة كمية من الكهرباء تتناسب مع أوزانها المكافئة.

مثال (١): إذا علم بأن الشحنة على إلكترون أحادي هي $1.602 \times 10^{-19} C$ احسب عدد أفوجادرو من هذه المعلومة، علماً بأن فاراداي واحد مساوياً $96.500 C$.

الحل

$$\begin{aligned} \text{عدد الإلكترونات} &= 96.500 \times 10^3 C \left(\frac{1 \text{ electron}}{1.6022 \times 10^{-19} C} \right) \\ &= 6.023 \times 10^{23} \text{ electrons} \end{aligned}$$

مثال (٢): كم عدد جرامات النحاس التي تترسب على الكاثود عند تحليل كبريتات النحاس بواسطة كمية من الكهرباء مساوية $(0.750 A)$ في 10.00 min .

الحل

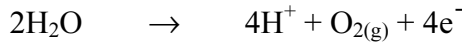
عدد فاراداي

$$\begin{aligned} \text{No. of } F &= 10.0 \text{ min} \left(\frac{60 \text{ s}}{1 \text{ min}} \right) \left(\frac{0.750 \text{ C}}{1 \text{ s}} \right) \left(\frac{1 F}{96.500 \text{ C}} \right) \\ &= 0.00466 F \end{aligned}$$

At Cathode the reaction is $Cu^{2+} + 2e^- \rightarrow Cu(s)$
وهذا يعني $(2 F)$ ترسب مولاً واحداً من النحاس. (63.5 g) - نحاس

$$\text{No. of (g) of Cu} = 0.00466 F \left(\frac{63.5 \text{ g}}{2F} \right) = 0.1479 \text{ (g)}$$

مثال (٣): احسب حجم الأكسجين الصاعد عند الأنود عند معدل الضغط ودرجة الحرارة في المثال السابق، ثانياً: لو أن 100 ml من 1 mol من $CuSO_4$ في الخلية، فما هو تركيز أيون الأيدروجين عند نهاية التحليل. باعتبار عدم حدوث تغير للمحلول خلال التجربة وكذلك لتفاعل الأنود وهو:



الحل

من المعلوم أنه يوجد $(2O_2)$ في مركب كبريتات النحاس $(CuSO_4)$ وعليه (4) فاراداي تنتج مولاً واحداً من (O_4g) - 22.4 لتر عند STP

$$\begin{aligned} \text{No. of L. } O_{2(g)} &= 0.00466 F \left(\frac{22.4 O_{2(g)}}{4F} \right) \\ &= 0.0261 \text{ L. } O_{2(g)} \end{aligned}$$

4- فاراداي تنتج 4 مول من (H^+_{aq})

$$\text{No. of } H^+ \text{ eg} = 0.00466 F \left(\frac{4 \text{ mol } H^+ \text{ eg}}{(4F)} \right)$$

$$= 0.00466 \text{ mol } \dots\dots (H^+_{aq})$$

وكمية الأيدروجين (H^+) الناتجة من الماء يمكن إهمالها لصغرهما.

$$\text{No. of mol of } H^+ \text{ eq} = 1000 \text{ mL sol} \left(\frac{0.00466 \text{ mol } H^+ \text{ eq}}{(100 \text{ mL sol.})} \right)$$

$$= 0.0466 \text{ mol } (H^+ \text{ eq})$$

وبالتالي يكون المحلول يحتوي على 0.0466 مولار من أيون الأيدروجين

مثال (٤): كم عدد الجرامات من غاز الكلور التي تنتج عند مرور تيار شدته 10

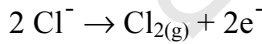
أمبير لمدة 5.0 دقيقة لمصهور كلوريد الصوديوم؟

الحل

$$\text{No. of Coulomb; } = 10. \text{ A} \times 5.0 \text{ min} \times 60 \text{ s} = 3000 \text{ C.}$$

$$\text{No. of F} = \frac{3000}{96.500} = 0.0311 \text{ Faraday}$$

والتفاعل في الخلية عند الأنود هو:



لذا فإن مولاً واحداً من الكلور (Cl_2) يتطلب $(2 F)$ لذلك

$$\text{No. of mole of } \text{Cl}_2 = 0.0311 F \times \left(\frac{1 \text{ mol of } \text{Cl}_2}{2 F} \right)$$

$$= 0.0156 \text{ mol}$$

ويكون عدد الجرامات هو:

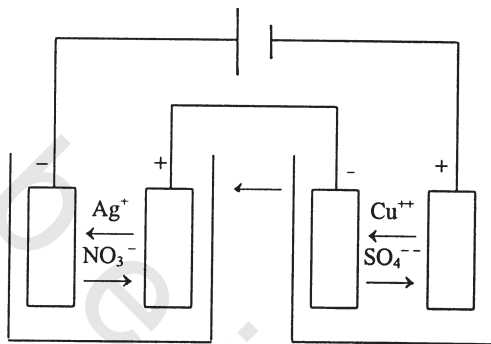
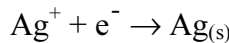
$$= 0.0156 \times \frac{2 \times 35.45}{1 \text{ mol } \text{Cl}_2} = 1.11 \text{ g}$$

ولتبيين التجربة الآتية التي تحقق القانون الثاني من قانونا فاراداي للأوزان المكافئة،

فلو أخذنا خليتين على التوالي والكهرباء تمر خلال إحدى الخليتين أولاً وذلك بناءً على

وجود مصدر كهربائي ثم بعد ذلك تمر خلال الخلية الثانية قبل أن تعود للمصدر الكهربائي.

فلو أن أحدهما هو محلول من نترات الفضة في إحدى الخلايا وبالتالي التفاعل عند الكاثود هو:



شكل (4)

وبالتالي يحدث ترسيباً للفضة على سطر القطب المستخدم، وبوزن القطب قبل عملية التحليل وبعد عملية التحليل، يمكننا حساب كمية الفضة المترسبة وكذلك عدد الكولوم التي استنفذت لعملية الترسيب وحيث إن فاراداي واحد يرسب ما مقداره من الفضة (107.868 g).

والذي يكافئ كولوماً واحداً. حيث نفس العدد من الكولوم سوف يمر خلال الخليتين شكل (4).

مثال (5): ما هي كتلة النحاس التي تترسب عند تحليل CuSO_4 والتي في الوقت نفسه تترسب تترسب جراماً واحداً من الفضة ولو استخدمنا أمبيراً واحداً فما هو الزمن المطلوب لترسيب هذه الكمية من النحاس بالدقيقة.

الحل

أ- من التفاعل نجد أن (2 F) ترسب 63.5 g من النحاس Cu كما أن (1 F) يرسب (107.868 g) من الفضة.

$$\text{No. of Cu(g)} = 1.00 \text{ g Ag} \frac{(1 F)}{(107.9 \text{ g Ag})} \times \left(\frac{63.5 \text{ g Cu}}{2 F} \right)$$

$$= 0.294 \text{ g Cu}$$

$$\text{No. of min. required} =$$

$$= 1.00 \text{ g Ag} \left(\frac{96.500}{(107.9 \text{ g Ag})} \right) \times \left(\frac{1 \text{ min}}{605} \right)$$

$$= 14.9 \text{ min}$$

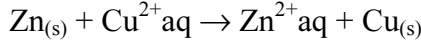
ب-

الخلية الفلتائية - الجلفانية

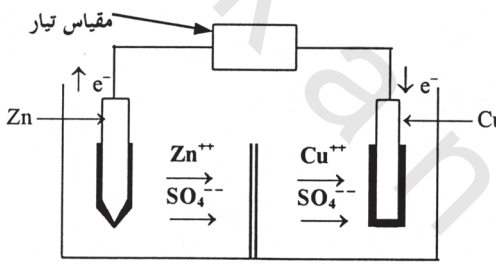
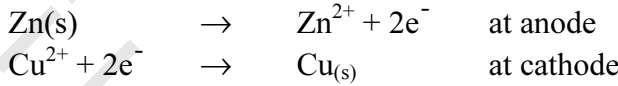
Galvanic cells

الخلية التي يستخدم فيها منبع للطاقة الكهربائية تعرف بالخلية الفلتائية أو الجلفانية [Alessandra Volta (1800)] أو (Luigi Galvani 1780) هما أول من طوع التغيير الكيميائي لإنتاج كهرباء.

فالتفاعل بين معدن الزنك (Zn) وأيونات النحاس في محلول عبارة عن تفسير للتغيير المستمر في انتقال الإلكترونات.



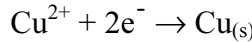
وعلى العموم الميكانيزم الدقيق لعملية انتقال الإلكترون غير معلوم، ويمكن على الأقل الإشارة إلى التفاعل السابق باعتباره ارتباطاً لتفاعلات أنصاف خلية كالتالي:



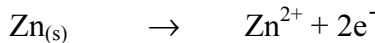
شكل (5)

ففي الخلية الفلتائية هذه التفاعلات التي تحدث عند أقطاب مختلفة ولهذا يحدث عملية انتقال الإلكترون خلال الدائرة الخارجية مفضلاً عن المرور مباشرة بين الأقطاب (أي بين معدن الزنك

وأيون النحاس) شكل (5) يبين شكلاً تخطيطياً لخلية مصممة لعمل مثل هذا التفاعل لإنتاج تيار كهربائي حيث يمثل قطب النحاس كاثود أو الباحث عن الكاتيون والتفاعل عنده يتم كالتالي:



ويترسب النحاس كما هو ملاحظ على شكل القطب والأنود هو قطب الزنك والذي يتحلل ويهاجر إلى المحلول مُصدراً أيون الزنك في المحلول والتفاعل عنده يتم على هذه الصورة.



وهذا النوع من الخلايا يعرف بخلية دانيال Daniell cell فعندما يتصل القطب الزنك وقطب النحاس بواسطة سلك فإن الإلكترونات تتدفق من قطب الزنك إلى قطب

النحاس، وفي هجرة القطب للزنك يتأكسد الزنك ليعطي أيونات الزنك (Zn^{2+}) - الأنود، والإلكترونات الناتجة من الأكسدة تخرج تاركة الخلية من هذا القطب، أي أن الإلكترونات تأخذ مساراً خارجياً عبر السلك الخارجي إلى قطب النحاس، الذي يستخدم فيما بعد لاختزال أيونات النحاس (Cu^{2+}) إلى معدن النحاس، والذي يترسب على سطح القطب من الخارج والذي يعرف بالكاثود، بمعنى أن الإلكترون يدخل الخلية ليحدث اختزالاً وبالتالي. فإن القطب الناتج للإلكترون يعرف بالأنود أو بالقطب السالب، وعندما ترحل الإلكترونات من القطب السالب إلى القطب الموجب من خلال الدائرة الخارجية يعرف بالكاثود، أو بالقطب الموجب والذي عليه فقدت تلك الشحنة السالبة.

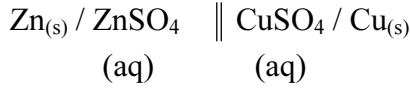
وهذا يقود إلى معلومة هي أن القطب المولد للإلكترون يعرف بالأنود وهذه الإلكترونات تذهب إلى الشحنة المخالفة لها في الإشارة والذي يعني القطب الموجب، ومن أول وهلة، تدهش تلك الأيونات الحاملة للشحنة السالبة، سوف ترحل تجاه الأنود وهو القطب السالب والعكس الكاثيونات والتي تحمل شحنة موجبة تتجه ناحية الكاثود والحامل للشحنة الموجبة ليقابل الإلكترونات الخارجية لتعادل معها .

وللإجابة على هذه المشكلة؛ عند الأنود أيونات الزنك من الواضح أنها تنتج إلكترونات تاركة إيها في داخل المعدن (الزنك - القطب) وفي الوقت نفسه التعادل الكهربائي يظل ثابتاً للمحلول، داخل المحلول المحيط بالقطب يجب وجود شحنات سالبة بناءً على وجود الأيونات مثل ما هو وجود شحنات موجبة من الكاثيونات، وعليه SO_4^{-} تتحرك ناحية الأنود لتعادل تأثير أيونات الزنك الناتجة، في الوقت نفسه أيونات النود لتعادل تأثير أيونات الزنك الناتجة، في الوقت نفسه أيونات الأنود لتعادل تأثير أيونات الزنك الناتجة، في الوقت نفسه أيونات الزنك تأخذ مكاناً بعيداً من الأنود ناحية الأنود، وعند الكاثود الإلكترونات تستخدم في تعادل أو في اختزال أيونات النحاس وعليه معظم الأيونات الموجبة (Cu^{2+}) تتحرك ناحية وحول القطب الأيونات الموجبة الكاثود، ولو لم يحدث هذا فيكون هناك فيض من أنيونات الكبريتات SO_4^{-} حول الكاثود، وأما المانع المسامي الموجود داخل الخلية لعملية الخلط بين المحلولين، وعدم وجوده فسوف يحدث اختلالاً في الخلية وليحدث عملية فقد الشحنات داخل المحلول ولا تذهب الإلكترونات خارج الخلية ولا يحدث تياراً خارج الخلية.

قوة الدفع الكهربائية

Electromotive force. (E.M.F)

في الخلية السابقة (5) - دانيال محلول لمول واحد من كبريتات الزنك ومول واحد من كبريتات النحاس، وتكون الخلية بالوصف التالي:



ومن المعلوم مبدئياً أن ما يكتب أول اليسار هو الأنود ثم توضع المحاليل في المنتصف إلى أن تصل إلى الكاثود وهو أقصى اليمين.

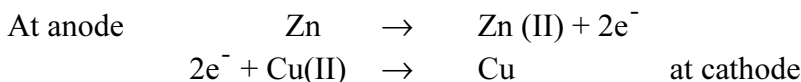
والتيار الكهربائي الناتج بواسطة هذه الخلية الفلتائية عبارة عن ناتج قوة دافعة كهربية (emf) للخلية والذي يقاس بالفولت وكلما زادت القوة الدافعة، مالت الخلية للتفاعل، والقوة الدافعة تعتمد على التركيز للمواد ودرجة الحرارة أيضاً، القوة الدافعة الكهربائية القياسية (emf) تتعلق بالقوة الدافعة للخلية، من حيث إن كل المواد المتفاعلة والناتجة في الحالة القياسية وهذه القيمة القياسية (emf) دائماً ما تقاس عند 25°C والحالة القياسية وتكون نقية، وبالنسبة للغازات أو المواد في المحاليل تكون في حالة مثالية ونشاطيتها مساوية للوحدة، وأي تغير أو انحراف عند المثالية ويكون ناتج عن تفاعل الجزيئات فيما بينها أو التجاذب الأيوني، والخلية القياسية التي تحتوي على أيونات لمول واحد من التركيز والغاز عند واحد ضغط جو.

والقوة الدافعة الكهربائية (emf) عبارة عن مقياس موثوق به لقياس ميل لحدوث تفاعل الخلية، وأكبر قيمة ممكنة تؤخذ من الفولت لهذه الخلية عند هذه الاعتبارات.

وعندما تكون (emf) أكبر من مقياس الجهد؛ فإن الإلكترونات سوف تنساب في الاتجاه الطبيعي لفقد شحنة الخلية على الدوام لهذا النوع، وعلى الجانب الآخر لو أن (emf) لمقياس منبع جهد التيار أكثر من هذه الخلية، فإن الإلكترونات سوف تنساب عكسياً، وتفاعل الخلية يصبح عكسياً لو كان كل منهما في حالة اتزان، سيحدث عدم انسياب إلكترونات هذا الفولت يكون عكسياً لقوة الدفع الكهربائية للخلية والقوة الدافعة الكهربائية لخلية دانيال القياسية هي 1.10 Volt .

ويطبق قانون فاراداي لتفاعل الخلية الفلتائية وأيضاً الإليكترولتيية. ولكن أحد الأمور يجب ملاحظتها؛ تتولد الكهرباء بواسطة الأكسدة والاختزال المستمرة لنصف

الخلية عند كل من الأنود والكاثود على التوالي، وذلك بواسطة أكسدة مول واحد من الزنك عند الأنود مع اختزال مول واحد من أيون النحاس (II) عند الكاثود في الوقت نفسه. ويكون التفاعل الجزئي هو:



فعند قراءتنا لأنصاف تفاعلات الخلية نلاحظ مرور عدد أفوجادور للإلكترونات مرتين أو نتاج 2 F من الكهرباء.

كمية الطاقة الكهربائية بالجول الناتجة عن الخلية ما هي إلا ناتج لكمية الكهرباء الداخلة بالكولوم، والقوة الدافعة الكهربائية (emf) للخلية بالفولت.

$$2 (96.500 \text{ f}) (1.10 \text{ V}) = 212.000 \text{ j} = 212 \text{ kj}$$

$$\text{One volt} - \text{coulomb} = \text{Joule}$$

وأقصى شغل مبذول يمكن الحصول عليه من التفاعل الكيميائي عند ثابت الحرارة والضغط يكون مقياساً للنقص في الطاقة الحرة لجيبس للنظام، وبالنسبة لخلية دانيال القياسية تكون ΔG^0 هي -212 kJ .

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

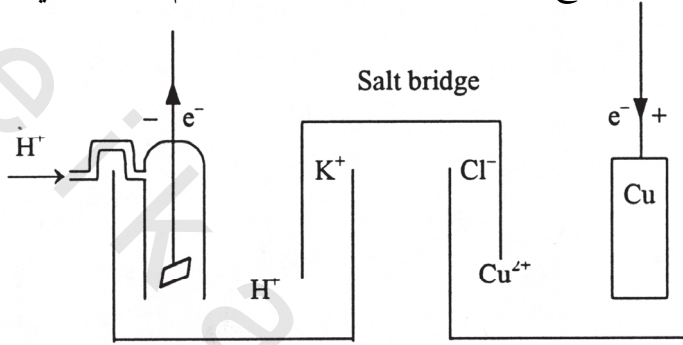
حيث n - عدد المولات للإلكترونات المنتقلة في التفاعل F - قيمة فاراداي، E - قوة الدافعة الكهربائية (emf). فلو اعتبرنا F مساوية $[96.500C]$ ، ΔG تؤخذ بالجول والتغير في الطاقة الحرة المشتقة من القوة الدافعة الكهربائية القياسية E^0 تعطي هذا الرمز ΔG^0 .

Electrode Potential

جهد القطب

كما نوقش سابقاً في تفاعل الخلية ما هو إلا مجموع لتفاعل أنصاف للخلية، والقوة الدافعة الكهربائية ربما يعتقد أنها مجموع لأنصاف جهد الخلية، وعلى أي حال، من الممكن تعيين القيمة المطلقة لجهد نصف الخلية، حيث يفترض مبدئياً التدرج النسبي (المرجعي) وذلك بأخذ قيمة صفر لجهد نصف الخلية القياسية والتعبير للنصف الثاني من الخلية بناءً على القطب المرجعي، والقطب المرجعي (القياسي) المستخدم هو القطب الهيدروجين القياسي والذي يتكون من غاز الهيدروجين، عند ضغط جو واحد مدمص على قطب بلاتين (مغلف ببودرة من البلاتين حتى تزيد من مساحة سطح البلاتين) مغموس في

محلول حمضي يحتوي على (H^+) - مائي ونشاطية مساوية للوحدة والخلية القياسية للأيدروجين تتخذ قطعة من البلاطين 1×1 سم مربع $(1 \text{ cm} \times 1 \text{ cm})$ كما هو مبين بالخلية، ويعتبر القطب الثاني النحاس الكاثود مغموراً في كبريتات النحاس والخليتان منفصلتان عن بعضهما في المحلول، وتوجد قنطرة ملحية تتكون من ملح مركز/ محلول ودائماً ما يتخذ ملح كلوريد البوتسيوم في مثل هذه الأنواع من القنطرة الملحية ثم توضع قطعة من القطن على فوهة الأنبوبة من الطرفين والتي عليها توصيل التيار الكهربائي بين أنصاف الخلية وأيضاً تمنع عملية الخلط بين المحلولين، وترسم الخلية كما يلي:

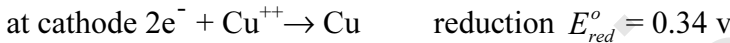
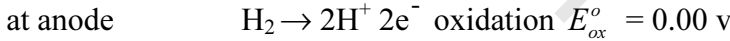


شكل (6)



وتعتبر القوة الدافعة الكهربائية مجموع أنصاف جهد الخلية للأكسدة لتفاعل

الخلية E_{ox}^o . والتفاعل الثاني للخلية وهو الاختزال E_{red}^o للخلية السابقة كما يلي:

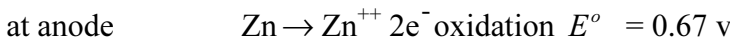


وتعتبر القيمة بجهد الأيدروجين صفراً، وهي القياسية له وبالنسبة لجهد الداخل في

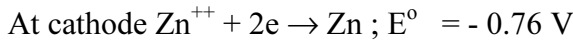
الخلية ما هو إلا عبارة عن قطب النحاس Cu^{2+}/Cu والقيمة (0.34 V) . وتعتبر القيمة

القياسية لقطب النحاس، وعندما يتخذ معدناً آخر وليكن الزنك بدلا من النحاس Zn^{++}/Zn ، ففي هذه الحالة يعتبر الأخير هو الأنود، والأيدروجين هو الكاثود. والقيمة

الكلية للخلية (0.76 v) . ويكون التفاعل كما يلي:



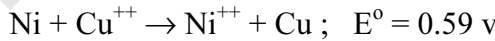
والقيمة (0.76 v) تعرف بجهد التأكسد لنصف الخلية ولو أخذنا جهد القطب لحالة اختزالية Zn^{++}/Zn فلنا أن غير القيمة الجهدية بإشارة بالسالب فقط.



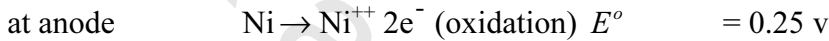
ولذلك فمن الضروري استخدام خلية قياسية لإيجاد جهد الخلية القياسي كمثال: إيجاد الجهد القياسي لقطب النيكل، فيمكن استخدام قطباً قياسياً آخر لقياس الجهد القياس له.



والقوة الدافعة الكهربية لهذه الخلية (0.59 v) وكما هو واضح أن النيكل هو الأنود كما هو متفق عند كتابة الخلية.



وإذا علم أن جهد النحاس القياسي هو 0.34 v فيكون جهد النيكل Ni/Ni^{++} كما يلي:

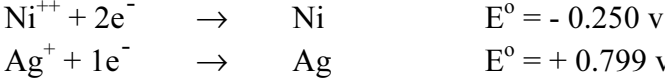


جدول (١) جهود الأقطاب القياسية عند 25° C .

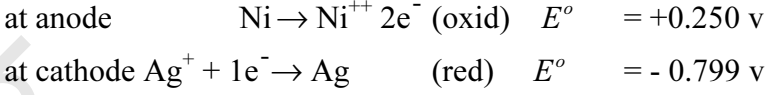
$Li^{+} + e^{-} \longrightarrow$	Li	- 3.045
$K^{+} + e^{-} \longrightarrow$	K	- 2.925
$Ba^{++} + 2e^{-} \longrightarrow$	Ba	- 2.906
$Ca^{++} + 2e^{-} \longrightarrow$	Ca	- 2.866
$Na^{+} + e^{-} \longrightarrow$	Na	- 2.714
$Mg^{++} + 2e^{-} \longrightarrow$	Mg	- 2.363
$Al^{+3} + 3e^{-} \longrightarrow$	Al	- 1.662
$Zn^{++} + 2e^{-} \longrightarrow$	Zn	- 0.7628
$Fe^{++} + 2e^{-} \longrightarrow$	Fe	- 0.4402
$2H^{+} + 2e^{-} \longrightarrow$	H_2	0.000
$Cu^{2+} + 2e^{-} \longrightarrow$	Cu	+ 0.337
$Cu^{+} + e^{-} \longrightarrow$	Cu	+ 0.521
$Fe^{++} + e^{-} \longrightarrow$	Fe	+ 0.771
$Ag^{+} + e^{-} \longrightarrow$	Ag	+ 0.7991
$Cl_2 + 2e^{-} \longrightarrow$	$2Cl^{+}$	+ 1.3591
$F_2 + 2e^{-} \longrightarrow$	$2F^{-}$	+ 2.870
Half reaction		$E^{\circ} = \text{volt}$

جهود الأقطاب القياسية المدونة في هذا الجدول، والجدول ينظم مع معظم جهود الأقطاب الموجبة (الميل لعملية الاختزال) آخر الجدول (الأقطاب الباحثة عن الكاتيون - الكاثود). وما هو مدون أعلى الميل لعملية الأكسدة (الأنود) ولو أخذنا هذا المثال: لتركيبة الخلية من الأقطاب Ag^{+}/Ag و Ni/Ni^{++} .

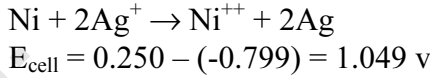
وبالتالي يمكن أخذ القيم من الجدول



وكما يتبع في تركيب الخلية ما فوق الأيدروجين يعتبر أنود (أكسدة) وما تحته يعتبر كاثود (اختزال) في اليمين.



وتكون القوة الدافعة الكهربائية للخلية الكلية بعد كتابة تفاعل الخلية كما يلي:

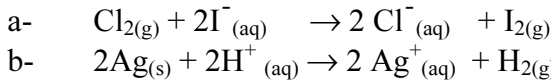


ملاحظة مهمة: كان من المفروض ضرب عملية الاختزال للفضة في (2) قبل عملية الإضافة، ولهذا فإن الإلكترون يفقد ويكتسب في داخل نصف الخلية ولهذا تستبعد.

الجهد القطبي أيضاً يستخدم لتقييم تفاعلات الأكسدة - الاختزال التي تحدث خلال الخلايا الكهروكيميائية (electrochemical cells)، وعلى العامل المؤكسد وهو المادة التي تحضر حول الأكسدة وفي التفاعل يحدث لها اختزال، والعامل المؤكسد القوي هو الذي يملك جهداً اختزالياً عالٍ موجب E_{red} ، والعامل المؤكسد القوي يقع في أدنى الجدول كما هو ملاحظ (F_2) له $\text{emf} = 2.87 \text{ v}$ وأما بالنسبة للعامل المختزل هو الذي يحضر حول الاختزال وفي الوقت نفسه هو الذي يحدث له الأكسدة، وأقوى عامل مختزل هو (Li) -3.045 v ، وأفضل العوامل المختزلة ما يقع في أعلى الجدول للعناصر النشطة حتى الصوديوم وأيضاً المغنسيوم.

مثال (٦): مستخدماً جهود الأقطاب لإيجاد ما هو التفاعل الآتي التلقائي بفرض أن

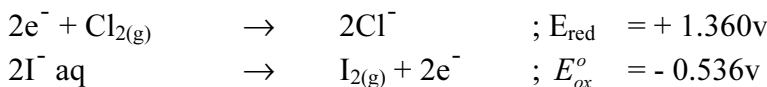
كل المواد الموجودة نشاطيتها الوحيدة



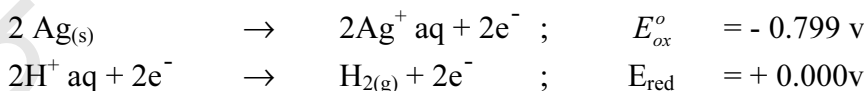
الحل

في التفاعل الأول (Cl_2) يختزل إلى Cl^{-} (يتخذ E_{red} لنصف هذه الخلية)، وكذلك

(2I^{-}) يؤكسد إلى I_2 ويكون له E_{ox} لنصف الخلية

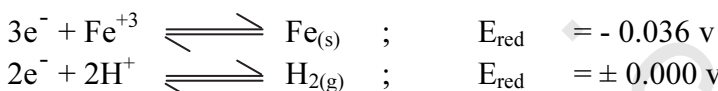


Cl_{2(g)} + 2I⁻ → I_{2(g)} + 2Cl⁻ E → = 0.824v
 وبالتالي يلاحظ أن قيمة emf موجبة مما يدل على أن التفاعل تلقائي وفي التفاعل (b) يكون التفاعل كما يلي:

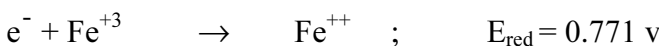


2Ag_(s) + 2H⁺(aq) → 2Ag⁺_(s) + H_{2(g)}; E = - 0.799v
 والملاحظ أن التفاعل في مثل هذه الخلية ليس تلقائياً، ولكن يحدث العكس ففي الخلايا يكون التفاعل عكسي في هذه الخلية بين كل Ag⁺ والأيدروجين) وبالتالي الخلية تلقائية أيضاً. (+0.799v).

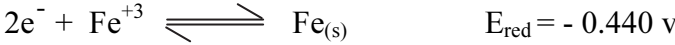
وعند استخدامنا لجدول جهد القطب للتنبؤ عن التفاعل الكيميائي يجب أن نتوخى الحذر؛ لأن التغير للجهد (E) مع تغير التركيز، كما يوجد عدة مؤكيدات لا تحفز التفاعلات التي تحدث بواسطة التغير في التركيز، إضافة لذلك بعض النظريات تفضل إجراء التفاعلات عند معدل منخفض (بطيئة) التي ليس لها عواقب عملية، وأفضل الاستخدام للجدول أيضاً المطالبة بأن كل أنصاف التفاعل الوثيقة الصلة بالمعادن قبل أي عمل. وعلى هذا الأساس للتفاعل النصفية الآتي:



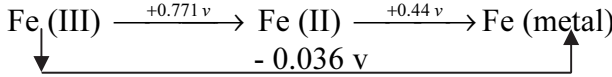
فمن الملاحظ أن التفاعل التام لهذه الخلية هو بين الحديدك Fe⁺³ والأيدروجين H⁺ فإن (emf) الكلية هي (+ 0.036 v)، حالة الأكسدة للحديدوز (Fe+2) ما هي إلا حالة تقع بين معدن الحديد (Fe) وحالة الأكسدة للحديدك (III)، وفي أي لحظة ذرة الحديد تفتقد إلكترونين لتصبح Fe⁺⁺ أيوناً، علاوة على ذلك يحدث العكس في الأكسدة بمعنى اختزال ربما يحدث كما هو متبع من المعادلة الآتية:



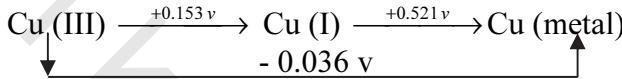
إذاً التفاعل ينتج Fe^{+2} فقط، هذه الحقيقة يمكن الإشارة إليها بواسطة الفحص لنصف هذه الخلية.



ولإنتاج أيون الحديدوز (Fe^{++}) من التفاعل السابق أي من معدن الحديد وأيون الأيدروجين (H^+) هو الأكثر عن إنتاج أيون الحديديك ($+0.0366\text{v}$)، ويمكن تلخيص جهد الأقطاب للحديد وأيوناته المشتقة كما يلي:



وهذه العملية تشير وتبرهن في الحال، لو أننا تذكرنا أن الأوكسدة هي عكس للعلاقة المطابقة لجهد الأقطاب، وبالنسبة لجهد قطب النحاس يمكن تناوله على هذه الصورة:



ونلاحظ من هذا السياق أن $Cu(I)$ ليس ثابتاً. وبالنسبة له مع المادة ($Cu(I)$) غير متناسب مع كل من معدن النحاس وحتى $Cu(II)$.



وقيمة القوة الدافعة الكهربائية لهذا التحويل هي ($0.521 - 0.153 = 0.368 \text{ v}$).

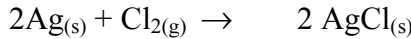
التغير في الطاقة الحرة والقوة الدافعة الكهربائية:

القوة الدافعة الكهربائية الانعكاسية للخلية مقياس للنقص في الطاقة الحرة لتفاعل الخلية.

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

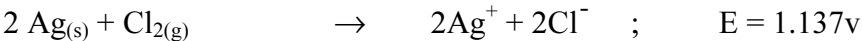
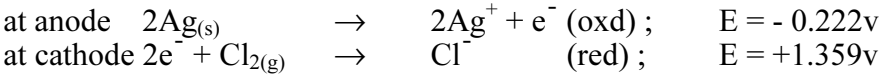
وعليه يمكن استخدام الجهد للقطب لحساب ΔG° .

مثال (٧): استخدم الجهد للقطب لحساب ΔG° . لهذا التفاعل.



الحل

تفاعل الخلية للمعادلة السابقة كما يلي:



ملاحظة (2) (n = 2) حيث يلاحظ مرور (2) مول من الإلكترون.

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

$$\Delta G^{\circ} = -2 \times 96500 \times 1.137 (C \times V) = 219.400j = -219.4 \text{ kj}$$

ملاحظة: جول واحد = كولوم واحد × فولت

مثال (8): احسب طاقة الإنتروبي القياسية للتفاعل السابق إذا علم أن حرارة

التفاعل القياسية (الإنتالبي) هي (-254.0 kJ) عند 25°C .

الحل

باستخدام العلاقة القياسية التي تربط بين طاقة الحرارة والإنتالبي والإنتروبي للدوال

الثيرموديناميكية التالية.

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

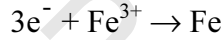
$$-219.4 = -254.0 - 298 \times \Delta S^{\circ}$$

$$-34.6 \text{ kJ} = 298 \Delta S^{\circ}$$

$$\therefore \Delta S^{\circ} = -116.10 \text{ j}$$

وهذا يعني أن التفاعل مرتب جيداً بناءً على الإشارة السالبة (أقل عشوائية).

مثال (9) – للتفاعل



احسب E_{red}° لهذه الخلية النصفية من القيم المجدولة

الحل

$$[E^{\circ} = 0.44 \text{ v}] 2e^{-} + Fe^{2+} \rightarrow Fe ; \quad \Delta G^{\circ} = -2 \times -0.44 F = 0.88F$$

$$[E^{\circ} = 0.771 \text{ v}] e^{-} + Fe^{3+} \rightarrow Fe^{2+} ; \quad \Delta G^{\circ} = -1 \times +0.771 F = 0.771F$$

ملاحظة أن E_{red}° لخلية التفاعل النصفية الثالثة قد وجدت من قيم الطاقة الحرة

+0.109F . لذا يلزم 3 إلكترونات قد اكتسبت وبالتالي n = 3 .

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

$$0.109 F = -3F E_{red}^{\circ}$$

$$E_{red}^{\circ} = \frac{0.109}{-3} = -0.036 \text{ volt.}$$

كما أن جهد الإلكترود قد يستخدم لإيجاد ثابت الاتزان باستخدام هذه العلاقة:

$$\Delta G^{\circ} = -2.303 RT \log K$$

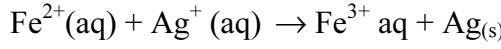
$$-nFE^{\circ} = -2.303 RT \log K$$

$$-E^{\circ} = \frac{2.303 RT}{nF} \log K$$

$$= \frac{2.303 \times 8.314 \times 298}{n \times 96.500} \log K$$

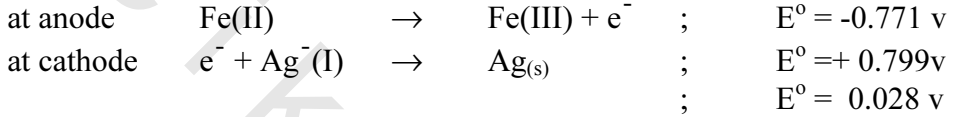
$$E = \frac{0.0591}{n} \log K$$

مثال (١٠): احسب ثابت الاتزان [K] للتفاعل التالي عند 25°C .



$$k = \frac{Fe(III)}{Fe(II) \times Ag(I)}$$

الحل



$$0.028 \text{ v} = \frac{0.0591}{1} \log K$$

$$\log k = 0.47377$$

$$k = 2.9769$$

ملاحظة نشاطية المادة الصلبة تؤول للوحدة.

تأثير التركيز على جهد الخلية: Effect of concentration on cell potentials:

من المعلوم أن الطاقة الحرة لجيبس لأي نظام عند حالة الاتزان، يكون استخدامها لتقييم حالة الاتزان للتفاعلات الكيميائية، والطاقة الحرة ΔG هي التغير في الطاقة الحرة للتفاعلات الكيميائية، وتكون في حالة قياسية عندما تكون K is 8.314 j/k.mol ودرجة الحرارة المطلقة، وعلى العموم توجد علاقة تربط كلاً من الطاقة الحرة لجيبس (G) والطاقة الحرة القياسية لجيبس هي:

$$G = G^{\circ} + RT \ln K$$

$$G = G^{\circ} + RT \ln K$$

وعند حالة الاتزان G تؤول للصفر وبالتالي:

$$G = G^{\circ} + RT \ln K$$

ولكن بالنسبة للشغل هنا نحن نفترض أن نشاطية المادة في المحلول بالتركيز المولاري

ونشاطية الغاز مساوية للضغط الجزئي للغاز في الجو.

إذاً $\Delta G = -n F E$, $\Delta G^{\circ} = -n F E^{\circ}$ Since

وبالتعويض في المعادلة الثانية

$$\begin{aligned}\Delta G &= \Delta G^{\circ} + RT \ln K \\ -n F E &= -n F E^{\circ} + RT \ln K \\ E &= E^{\circ} - \frac{RT \ln K}{n F} \\ &= E^{\circ} - 0.0591 \ln K\end{aligned}$$

على اعتبار $n = 1$ وإذا كانت $n = 2$ فإن الثابت يؤول 0.02955 وهذه المعادلة تعرف بمعادلة نرنست 1889 (walther Nernst) ، وعندما تؤول نشاطية كل المواد للوحدة عند حالة قياسية إذا $(\log K = 0)$, $E = E^{\circ}$ ، وبالتالي يمكن حساب emf من الخلية التركيبية من أقطاب ليست قياسية أو حساب جهد القطب من تفاعل الخلية النصفية وذلك باعتبار أن كل الأجسام ليست موجودة عند الوحدة.

مثال (١١): احسب جهد القطب لقطب Zn^{2+}/Zn ، مع العلم بأن تركيز أيونات الزنك 0.1M .

الحل

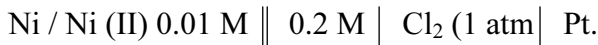


$$E = E^{\circ} - \frac{0.0591}{2} \log \frac{Zn(s)}{Zn^{++}} \quad \text{ومن المعادلة}$$

ومن الجدول (emf) نجد قيمة جهد القطب النصفية لقطب Zn^{++}/Zn^{-} - 0.76 v وبالتعويض .

$$\begin{aligned}E &= -0.76 - 0.02995 \times \log \frac{1}{0.1} \\ &= -0.76 - 0.02955 = -0.78955 \text{ v}\end{aligned}$$

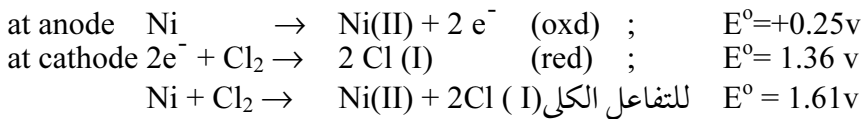
مثال (١٢): إذا علم أن الخلية الآتية تم تركيبها كما يلي:



فما هو جهد هذه الخلية؟

الحل

التفاعل النصفية للخلية هو



كما هو ملاحظ أن $n = 2$ وبالتعويض في المعادلة

$$E = E^{\circ} - \frac{0.0592}{2} \log \frac{(0.2)^2 (0.01)}{Cl_2(1) \times Ni(s)(1)}$$

$$E = 1.61 - 0.0296 \times \log 0.0004$$

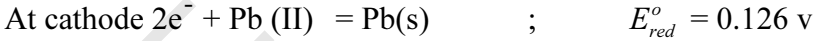
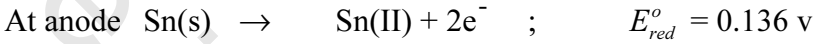
$$E = 1.61 + 0.1005 = 1.7105$$

مثال (١٣): احسب (emf) لهذه الخلية:

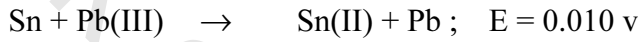


الحل

من الجدول لإيجاد (E°) القياسية لنصفي الخلية وهما:



والتفاعل الكلي للخلية



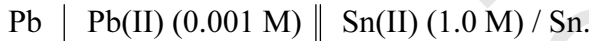
$$E = E^{\circ} - \frac{0.0592}{2} \log \frac{Sn(II)}{Pb(II)}$$

$$= 0.101 - 0.0296 \log \frac{1.0}{0.001}$$

$$E = - (0.0296 \times 3) = - 0.0788 v$$

هذه النتيجة تدل على أن هذه الخلية ليست مهيأة للعمل ولا تأخذ هذا السلوك على

هذا الشكل، بمعنى أن التفاعل سيكون انعكاسياً، ولربما يكون العمل بها على هذا الشكل.

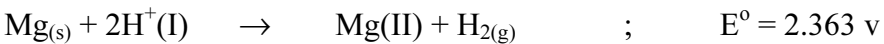


أو يمكن تغيير التركيز بمعنى أن يكون تركيز القصدير هو الأقل والرصاص أعلى

تركيزاً.

مثال (١٤): احسب تركيز أيون الأيدروجين (H^{+}) من الخلية: إذا كان

$Mg(II) = 1.0M$ وضغط الأيدروجين واحد ضغط جو، إذا كان (emf) للخلية الكلية هو 2.099v الآتية:



الحل

بالتعويض في المعادلة

$$E = E^{\circ} - \frac{0.0592}{n} \log \frac{Mg(II)(PH_2)}{(H^+)^2 \times Mg_{(s)}}$$

$$+ 2.099 = 2.363 - 0.0296 \log \frac{1 \times 1}{(H^+)^2}$$

$$= 2.363 - 0.0296 \log (H^+)$$

$$2.099 - 2.363 = - 0.029 \times - 2 \log H^+$$

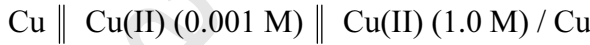
$$\frac{2.264}{0.0596} = \log H^+ \quad ; \quad \log H^+ = - 4.43$$

$$\therefore H^+ = 3.715 \times 10^{-5} M.$$

Concentration cells

خلايا التركيز

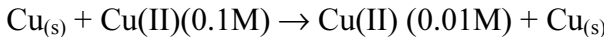
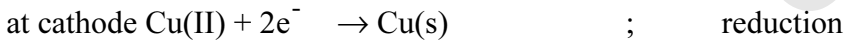
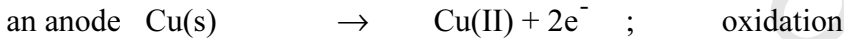
من المعروف أن الجهد القطبي يعتمد على تركيز الأيونات في القطب، ويمكن أن نصمم دائرة ذات أقطاب متشابهة لنفس النوع ولكن أنصاف الخلية تحتوي على تركيزات مختلفة كما يلي في هذه الخلية.



والتفاعل عند الكاثود،



وعلى أساس قاعدة ليشاتيلية يمكن لنا أن نبين أن زيادة تركيز أيون Cu(II) يدفع التفاعل إلى الناحية اليمين وينشأ جهد الاختزال، بينما النقص في تركيز أيون Cu(II) سوف يدفع التفاعل إلى اليسار وينشأ جهد التأكسد (أو يخفض جهد الاختزال). ولو أخذنا ثاني تركيز الخلية فسيكون القطب اليسار التركيز هو الأقل والعكس القطب اليمين التركيز أعلى، وهذا يعني أن القطب اليسار سيكون له ميل للأكسدة والآخر له ميل للاختزال.



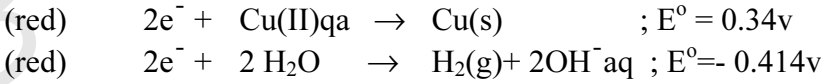
وتكون (E°) لهذه الخلية مساوية للصفر حيث إن القطبين في الخلية واحد لأنصاف الخلية . إذاً:

$$E = 0.0 - \frac{0.0592}{2} \log \left(\frac{0.01}{0.1} \right)$$

$$= - 0.0296 \times (- 1) = + 0.0296 \text{ v}$$

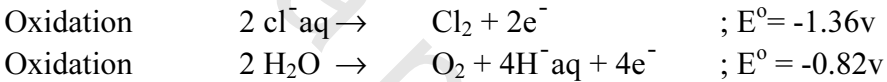
من الواضح أن قيمة (emf) المحسوبة للخلية من جهد الأقطاب هي أقصى قيمة تنتج من الخلية، وهذا يعني من إيجاد قيم جهد الأقطاب معرفة ماذا كانت الأقطاب تحدث تحليلاً أم لا.

فلنعتبر تحليل كلوريد النحاس المائي، نلاحظ وجود تفاعلين ممكنين عند الكاثود وهما:



جهد القطب لاختزال الماء يجب أن يكيف بواسطة استخدام معادلة نرنست وذلك في تعادل المحلول المائي $[\text{OH}^-] = 10^{-7}\text{M}$ ، وليس (1.0M) ، وبوضوح عملية اختزال أيون النحاس يكون أسهل من عملية اختزال الماء، وبالتالي تتم عملية اختزال أيون النحاس عند الكاثود.

وأيضاً يمكن اعتبار تفاعلين عند الأنود وهما:



جهد القطب لأكسدة الماء يجب أن يكيف بواسطة استخدام معادلة نرنست وذلك لتعادل المحلول المائي $[\text{OH}^-] = 10^{-7}\text{M}$ ، وليس (1.0M) ، من هذه القيمة لنا أن نلاحظ أن أكسدة الماء يمكن أن تحدث، ولكن في الحقيقة أن أكسدة أيون الكلور لنصف الخلية هو الملاحظ.

وكمية الجهد المطلوبة لعملية التحليل يجب أن تكون أعلى من القيمة المحسوبة من جهد الأقطاب والتي تعرف بأقصى جهد، وأقل جهد متطلب للتحليل هي لعملية تحليل كلوريد النحاس من القيم السابقة في الأكسدة والاختزال.

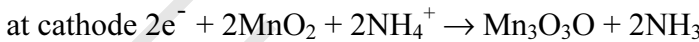
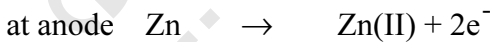
$$E^{\circ} = E^{\circ}_{red} + E^{\circ}_{oxd} = 0.34 - 1.36 = -1.02\text{v}$$

وهذا يعني أن هذه القيمة المطلوبة وأعلى قيمة للجهد عن هذه والتي تستخدم بعناية أقصى جهد وكذلك أيضاً تعارض المقاومة الداخلية للخلية، كما يتغير ناتج التحليل مع التركيز للأيونات في المحلول، وعليه فإن (emf) تعتمد على التركيز، وكمثال عند تحليل محلول مخفف من الكلورايد ينتج غاز الأكسجين عند الأنود بدلاً من الكلور، أضف إلى

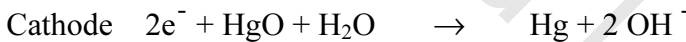
ذلك، بعد تفاعل القطب الأولي وحدوثه من حيث انتقال الإلكترون، يمكن تكوين هذه المركبات: أكاسيد الكلور مثل (ClO^-) ، (ClO_3^-) وذلك بتفاعل غاز الكلور (Cl_2) مع أيونات الهيدروكسيل (OH^-) .

بعض الخلايا التجارية (الفلتائية) الجلفانية

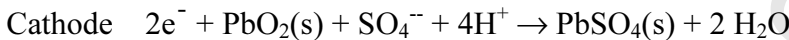
بعض الخلايا التجارية المهمة - الخلية الجافة - والتي تتكون من معدن الزنك كصندوق والذي يستخدم كقطب أنود يملأ مادة عجينية مبللة من كلوريد الأمونيوم وكلوريد الزنك ويحتوي على قطب جرافيت (كاثود) مغطى بثاني أكسيد المنجنيز. والتفاعل القطبي يعتبر مركز (معقد)، ويمكن تمثيل التفاعل بالمعادلات الآتية:



وقيمة الجهد لهذه الخلية تتراوح ما بين (1.3 → 1.5 v). وأحدث الخلايا الجافة الصغيرة التي وجدت لاستخدامها لإحداث كهرباء (مثل ساعات الأذن)؛ حيث يكون الزنك كوعاء - أنود، قطب كربون - كاثود والعجينة المستخدمة الوسطية هي أكسيد الزئبق مخلوط مع هيدروكسيد البوتاسيوم مبطنة بورقة مسامية لحفظ أكسيد الزئبق من قطب الزنك، وهذا الخلية تنتج جهداً قطعياً قدره 1.35 v. والتفاعلات النصفية كما يلي:

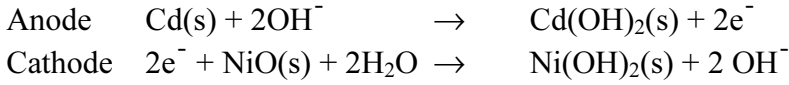


وخلية المستودع الرصاصية تتكون من الرصاص - أنود وألواح الرصاص تعلق بثاني أكسيد الرصاص - كاثود، والمحلول الوسط حمض الكبريتيك، ويكون التفاعل النصفية لهذه الخلية هو



وهذه الخلية تتكون من عدة ألواح مترابطة بجانب بعضها لوح من الرصاص وآخر من ثاني أكسيد الرصاص متصلة مع بعضها على التوالي. كل خلية واحدة تنتج جهداً قدره (2v). وهذه السلسلة من البطارية تنتج (12 v). وهذه البطارية يمكن إعادة شحنها عدة مرات، كما أن حمض الكبريتيك يمكن أن يستهلك ويعاد تجديده مرة أخرى لإعطاء تيار وعملية تغيير البطارية تعتمد أساساً على كثافة المحلول للبطارية.

كذلك يوجد نوعاً آخر من البطاريات وهي خلية التخزين نيكل - كادميوم وهذه البطارية أو الخلية تأخذ وقتاً أكثر من خلية التخزين الرصاصية، ولكن هذه البطارية مكلفة صناعياً، والتفاعل النصفى لها كما يلي:

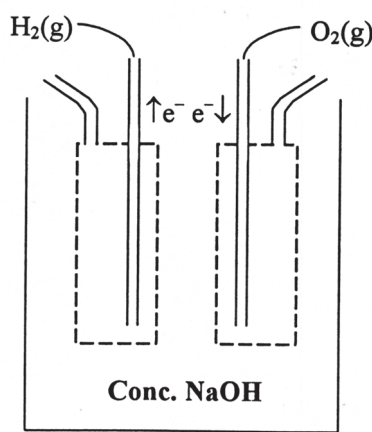


وجهد كل خلية من خلايا هذه البطارية تقريباً (1.4 v)، ويمكن إعادة شحن هذه البطارية عدة مرات.

Fuel cells

خلايا الوقود

في توليد الطاقة الكهربائية حرارة الوقود قد تستخدم لتحويل الماء إلى بخار (الوقود يمكن أن يكون فحمًا أو زيتًا، أو غازًا طبيعيًا) والبخار الصاعد قد يستخدم لإسراع المحرك (التربينة) والتي تلف أو تحرك المولد لإنتاج تيار كهربائي، في كل خطوة من هذه الخطوات كما هو ملاحظ وجود فقد أو انخفاض في الحرارة، وكما هو واضح من هذه النتيجة إنتاج كمية من الكهرباء تكافئ من (30% - 40%) من الوقود المستغل، الخلايا الكهربائية المصممة لذلك هي لتحويل الطاقة من احتراق الوقود مثل الأيدروجين، ثاني أكسيد الكربون أو غاز الميثان إلى طاقة كهربائية، وهي كما تعرف بخلايا الوقود، إذاً في النظرية 100% للطاقة الحرة المتحررة بواسطة الاحتراق يجب الحصول على (ΔG) - طاقة حرة من خلايا الوقود الفعالة. وهناك أبحاث مضمينة لهذا التطور في خلايا الوقود تجرى بعناية، وإلى الآن وصلت هذه الأبحاث إلى



شكل (7)

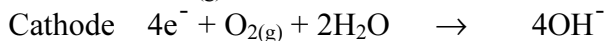
الحصول على 60% أو 70% من حجم الوقود المستغل، خلايا الوقود الحالية والتي لها قوة مرتين من الكفاءة في استخدام حرارة الاحتراق لتوليد كهرباء بالوسائل الميكانيكية.

وكما هو متبع في خلايا وقود الأيدروجين والأكسجين تخرج على هيئة فقاعات خلال قطب مسامي من الكربون إلى محلول مركز من هيدروكسيد الصوديوم أو هيدروكسيد البوتاسيوم، عوامل مساعدة قد تدمج في الأقطاب.

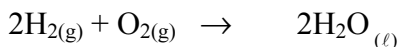


ويمكن تركيب هذه الخلية كما يلي: شكل (7).

المادة الغازية قد تستهلك باستمرار والتي تزود باستمرار، ويكون التفاعل كالتالي:



والتفاعل التام للخلية هو:

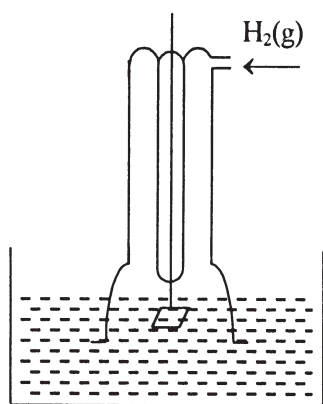


وتثبت الخلية عند درجة حرارة عالية، كما أن الماء عند تكوينه باستمرار يتبخر وخلية الأكسجين - أيدروجين قد تستخدم في تزويد كهرباء السفن الفضائية، ووجود هذه الخلايا مكلفة جداً وليست تجارية في الوقت الحاضر، والمشكلة في هذا التصميم تشتمل أقطاب متطورة للعوامل المساعدة والتي تؤدي لتفاعل القطب لكي تحدث بسرعة، وهذا يعني تصميم خلية تعمل في وسط حراري معتدل، وتطوير لطريقة استخدام السائل الإلتافي مثل هيدروكسيد البوتاسيوم كوسط، وغازات تحت ضغط معين.

Type of electrodes

أنواع الأقطاب

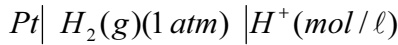
جميع أنواع الخلايا تتكون من قطبين، وكل قطب مرتبط بالوسط الموجود فيه والذي يسمى بنصف الخلية، ودائماً ما تستخدم أقطاب ذات مواصفات قياسية والتي تعتبر مرجعاً لأقطاب أخرى، ومن قياسات جهد الأقطاب الكلية للخلية وبمعلومية جهد القطب القياسي يمكن إيجاد جهد القطب غير المعروف، أول أنواع الأقطاب الغازية هو:



شكل (8)

١- القطب الأيدروجيني: ويتكون هذا القطب من معدن خامل ودائماً ما يتخذ من البلاتين وهو شديد إدمصاص غاز الأيدروجين، وهذه القطعة البلاتينية قياسية الطول والعرض ودائماً ما تكون (1 cm × 1 cm) متصلة بسلك من البلاتين من خلال أنبوبة مقفلة الطرفين كل ذلك مغطى بقميص آخر - حماية له من الكسر - في داخل أنبوبة البلاتين يوضع زئبق للتأكد من عملية اللحام الجيد كما في الشكل (8)،

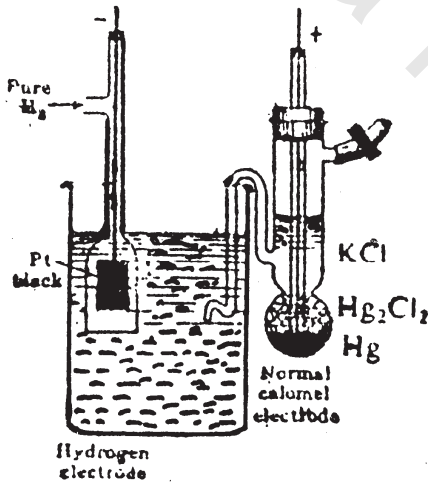
ولكي يتم الادمصاص جيداً بتغطية سطح البلاتين بطبقة من البلاتين الأسود، وتقريباً يوضع البلاتين (صفيحة) في محلول من كلوريد البلاتين وبالتمرير الكهربائي، ودائماً ما يحضر غاز الأيدروجين من تفاعل حمض الكلوريد وحمض النتريك، وغاز الأيدروجين يضغط باستمرار في المحلول حتى يتم الادمصاص كاملاً على سطح البلاتين ولا يدخل معدن البلاتين في التفاعل (عامل مساعد) فقط $H_2(g) \rightarrow 2H^+ + 2e^-$ ، وكما هو معلوم بأن جهد هذا القطب مساوياً للصفر كما هو مبين من جدول السلسلة الكهروكيميائية لجهد الأقطاب، والتركيب النصفية له في الخلية كما يلي:



Calomel electrode

٢-قطب الكالوميل

وهذا النوع من الأقطاب وهو الأكثر شيوعاً يتكون من أنبوبة زجاجية كما هو مبين في شكل (9) - محتوية على كمية من الزئبق مغطاة بعجينة من كلوريد الزئبقوز ثم يوضع فوق محلول مشبع من كلوريد البوتاسيوم، متصل مع الدائرة بسلك من البلاتين مغموس حتى منطقة الزئبق، وجهد هذا القطب



شكل (9)

حوالي 0.2415 فولت، وجهد القطب الكالوميل مع الأيدروجين كمرجع ولقياس الأس الأيدروجيني لمحلول يتخذ القطب الكالوميل والأيدروجين في المحلول ويعتبر قطب الأيدروجين الأنود، وتقاس القوة الدافعة الكهربية للخلية ككل، بحسب قيمة القطب القياس، ومنها يعين غير المعلوم وباتخاذ المعادلة الآتية والمعامل الحراري لهذه الخلية $4.06 \times 10^{-5} V/T$ وتركيب هذه الخلية كما يلي:

$$E_{cell} = E_c + E_H$$

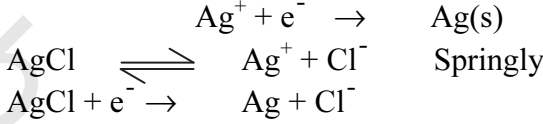


Silver/Silver Chloride electrode

٣-قطب الفضة / كلوريد الفضة



وهذا النوع من الأقطاب من السهل صناعته وهو وضع سلك الفضة في محلول من كلوريد الأيدروجين نصف ساعة فيتكون على السطح طبقة من كلوريد الفضة وتركيب القطب في الخلية هو $Ag | AgCl | Cl^-(mol)$ ويكون التفاعل النصفى لهذه الخلية.

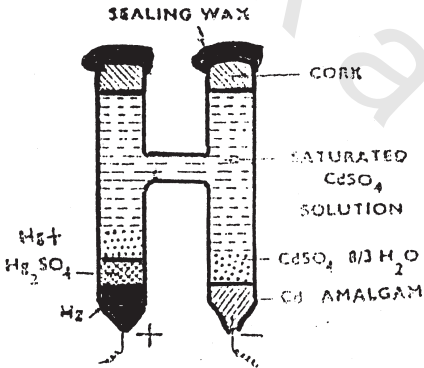


وهذا التفاعل النصفى للخلية المتغير الرئيسي هو أيون الكلور في مقابل القطب

. Ag/Ag^+

Weston cell

٤-خلية ويستون



شكل (10)

تعد من الخلايا الأكثر شيوعاً في مجال الكيمياء الكهربية وهي خلية ثابتة ولا تتغير قيمة تغير الجهد لها، وقيمة (emf) تظل ثابتة لمدة طويلة، وحتى مع ارتفاع درجة الحرارة تقل بكمية صغيرة جداً لا تذكر، وقيمة (emf) لهذه الخلية ثابتة وهي 1.018 فولت عند $25^\circ C$ وتتكون الخلية من أنبوبة زجاجية على شكل (H) أخذ الأطراف يعتبر قطباً مملغماً والآخر سلكاً بلاتينا متصلاً أيضاً بالزئبق .

والقطب السالب للخلية كما هو مبين من شكل (١٠) مملغم الكادميوم 12.5% كادميوم وكبريتات الكادميوم المشبعة بنسبة عالية - عجينة تقريباً والقطب الموجب سلك + زئبق، عجينة مكونة من زئبق + كبريتات الزئبق، وتضع وذلك بطحن الزئبق مع كبريتات الكادميوم المشبعة، ثم يعلق طرفي الخلية بسداد وزيادة في الاحتياط تغلف بالشمع.

Glass electrode

٥-القطب الزجاجي

وهذا النوع من الأقطاب يستخدم في المعامل بكثرة إلا أنها حساسة جداً وقابلة



شكـل (11)

للكسر، ولذلك عند استخدامه يجب توخي الحذر وهذا النوع مصنع من الزجاج ينتهي بانتفاخ ذي جدار رقيق جداً. والانتفاخ به سائل منظم، كما يوجد سلك من الفضة داخل هذه الأنبوبة متصل بهذا السائل وجدار القطب الرقيق يعمل كغشاء شبه منفذ بالنسبة لأيونات الأيدروجين وبعد الاستعمال توضع على هذا الغشاء جراباً من البلاستيك خوفاً عليه من الكسر بعد غسيل القطب جيداً من السائل الذي عليه. وهذا القطب عند استعماله يتصل بجهاز لقياس الأس الأيدروجيني مباشرة لقراءته .

ملحوظة: المحلول المنظم هو محلول ثابت تركيز الأيدروجين له، ويقاوم أي تغير في تركيز الأيدروجين، وهذا الجهاز يقيس الأس الأيدروجيني للمحلول وذلك بوضع القطب الزجاجي والقطب الكالومييل في المحلول ثم يوصلا بالجهاز للقراءة مباشرة، وفي الأجهزة الحديثة لا يوضع القطب الزجاجي والكالومييل معا في قطب واحدة وهذه الأجهزة تعطي قراءات لعدة دلائل، منها الأس الأيدروجين، الحرارة، التركيز، ثابت التفكك..... إلخ .

٦- خلية كلارك القياسية

هذه الخلية تعتبر من الخلايا القياسية والثابتة والمعامل الحراري لها تقريباً

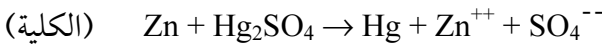
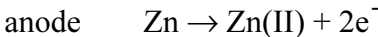
$$1.20 \times 10^{-3} \text{V/T}$$

وهذه الخلية تركيبها كالتالي:



وعند توصيل هذه الخلية للتيار يحدث تياراً بناءً على عملية ذوبان الزنك في

ملمغم الزئبق (الأنود) ويتآكل، وعلى الجانب الآخر يحدث ترسيباً على القطب الآخر الكاثود. ممثل في التفاعل التالي:



وجهد هذه الخلية تقريباً (1.4324 volt) .

الخلايا الكهروكيميائية

Electrochemical Cells

من المعلوم أن الخلية تتكون من قطبين أحدهما أنود والثاني كاثود، ومن خلال ذلك التعريف يمكن تقسيم الخلايا الكهروكيميائية إلى قسمين وهما:

chemical cell

Conc cell

خلية كيميائية:

خلية تركيز:

خلية كيميائية: والتي يحدث فيها تفاعل كيميائي لتحدث قوة دافعة كهربائية. وخلية التركيز: وفيها تكون القوة الدافعة الكهربية (emf) ناتجة عن النقص في الطاقة الحرة للخلية (G) وهذا ناشئ عن ترسيب أو انتقال المادة مما يحدث اختلافًا في التركيز عند أسطح الأقطاب.

والخلية الكهروكيميائية تنقسم إلى قسمين بناءً على ما سبق شرحه:

١- خلايا تركيز قطبية: وفيها تؤدي عملية التفاعل الكيميائي للخلية إلى نقص في تركيز أو تخفيف مادة القطب ذاته.

٢- خلايا تركيز إلكتروليتيّة Electrolyte concentration cells

وهذا النوع من الخلايا التركيز أيضًا ينقسم إلى قسمين وهما:

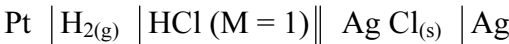
أ- خلايا تركيز بدون انتقال: Concentration cells without transference or concentration cell without liquid junction وفيها تكون مكونات "الخلية المحلول الإليكتروليتي" لنصفي الخلية واحد.

ب- خلايا تركيز بالحمل أو بجهد اتصال Concentration cell with transference or with liquid junction. وفيها تكون مكونات الخلية «المحلول الإليكتروليتي» لنصفي الخلية مختلفة عن الآخر.

ومثال هذا النوع (أ) المثال رقم ٦

وكمثال نوع (ب) المثال رقم ٨

الخلية (أ) تركيبها هو



الخلية (ب) تركيبها هو

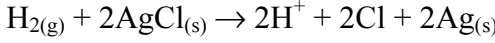


Determination of standard electrode potentials **تعيين جهد القطب القياسي**

لنعتبر الخلية الآتية:



التفاعل العام لهذه الخلية كما يلي:



وبالتعويض لمعادلة نرنست

$$E = E^\circ - \frac{RT}{nF} \ln K$$

حيث [K] ثابت الاتزان . ملاحظة Ag(s) , AgCl(s) مساوية للوحدة حيث إنهما مواد صلبة، وأما بالنسبة لغاز الأيدروجين (H₂) فهو مساو للوحدة أيضًا، عند ضغط واحد جو .

$$= E^\circ - \frac{RT}{nF} \ln \frac{(a_{\text{H}^+})^2 (a_{\text{Cl}^-})^2}{1 \times 1}$$

وباستعمال معامل النشاطية γ^{\pm} لحمض HCl وبالتعويض في المعادلة

$$= E^\circ - \frac{RT}{nF} \log \gamma^{\pm} m$$

$$= E^\circ - 0.0592 \times 2 \log \gamma m$$

$$= E^\circ - 0.1184 \log (\gamma m)$$

$$= E^\circ - 0.1184 \log \gamma - 0.1184 \log m$$

$$+ E^\circ + 0.1184 \log m = E^\circ - 0.1184 \log \gamma$$

ملاحظة قياس هذه الخلية عند 25° C ، n = 1

ومن المعلوم أن معامل النشاطية للمحاليل المخففة جدًا وخصوصًا بالنسبة لمواد أحادية التكافؤ مساوية للوحدة أي إن $\gamma = 1$, m تقريبًا صفر وفي النهاية تصل إلى $E = E^\circ$. ولإيجاد (E⁰) القياسية فإننا نستخدم عدة محاليل بتركيزات مختلفة ونقيس مباشرة فرق الجهد (E) لهذه المحاليل مقابل التركيزات المختلفة ومن نظرية ديبي - هيكلمر المباشر إليها في الأبواب السابقة فإن

$$\text{Log } \gamma = - 0.5 z^2 \sqrt{u}$$

حيث (u) - تمثل القوة الأيونية للمحلول innic strength و (u) - تمثل بهذه

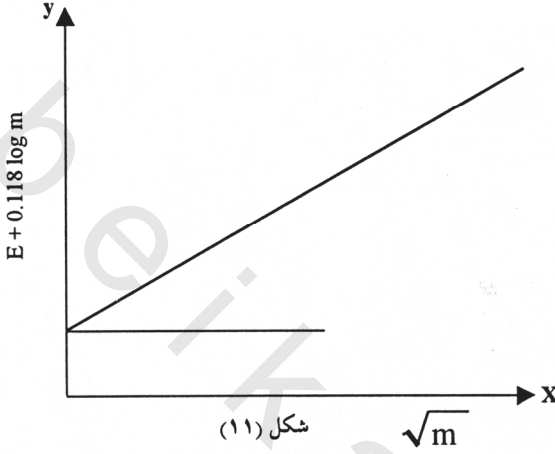
العلاقة

$$u = \frac{1}{2} \sum m z^2$$

حيث (m) - تركيز المحلول الإليكتروليتي، z - الشحنة الأيونية.

وبالتعويض في المعادلة السابقة يمكننا كتابتها كالتالي:

$$E + 0.118 \log m = E^{\circ} - 0.1184 \times (-0.5 z^2 \sqrt{u})$$



وإذا رسمنا علاقة من إجراء القياسات السابقة في الشكل رقم (12) يلاحظ خط مستقيم لا يمر بنقطة الأصل، ومن الجزء المقطوع من المحور - (y) يمثل قيمة E° - القياسية، ويعتبر E° - جهد الخلية المقاس وهو يساوي مجموع جهود القياس لكلا القطبين، ومن الملاحظ أن جهد الخلية القياسي

للأيدروجين، وكما هو مبين من الجدول emf مساوياً للصفر، أي إن :

$$E_{cell}^{\circ} = E_H^{\circ} + E_A^{\circ}, E_H^{\circ} = zero$$

$$E_{cell}^{\circ} = E^{\circ} \text{ القطب } Ag | Ag Cl_2, Cl^{-}$$

ومن هذه القياسات يمكن أيضاً قياس معامل الفعالية للمحلول الإليكتروليتي، وأيضاً يمكن إيجاد معامل النشاطية لمحلول إلكتروليتي الذي يحتوي على مذيبات غير مائية، وذلك باستخدام المعادلة الآتية:

$$E + 0.118 \log m = E^{\circ} - 0.1184 \log \gamma$$

حيث (E) تعين من القراءات مباشرة من الخلية، m - تركيز الإليكتروليت حتى التخفيف النهائي، E° - من الرسم البياني (الجز المقطوع) وأما γ - يمكن تعينها بعد ذلك.

تعيين ثابت التفكك الترموديناميكي

Determination of thermodynamic dissociation constants

ثابت التفكك لحمض ضعيف (Ka) يمكن تعيينه بطريقة كهربية؛ وذلك بمعايرة تركيز معلوم من الحمض المراد تعيينه مقابل قاعدة قوية معلومة التركيز، وذلك بقياس

تركيز أيون الأيدروجين بواسطة استخدام قطب زجاجي بعد إضافة محلول القاعدة القياسي، وباستخدام المعادلة.

$$P_{ka} = - \log K_a$$

K_a - ثابت التفكك لحمض ، ويمكن اشتقاقها كما يلي: عندما يتفكك الحمض الضعيف إلى أيوناته في المحلول



$$\therefore K_a = \frac{[H^+][A^-]}{[HA]}$$

وبأخذ لوغاريتم هذه المعادلة

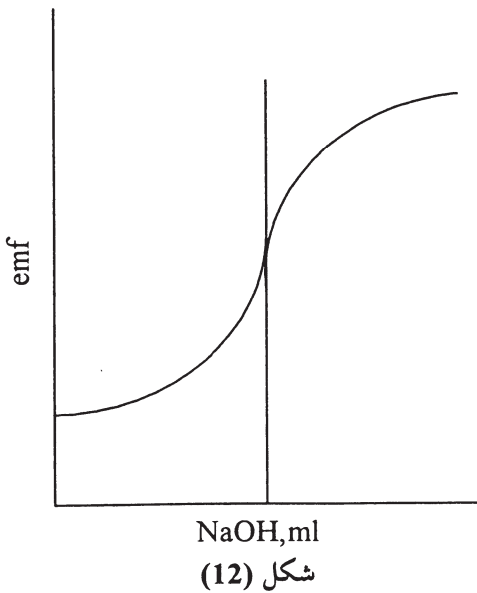
$$\log K_a = \log [H^+] + \log \frac{[A^-]}{[HA]}$$

$$- \log K_a = - \log [H^+] + \log \frac{[A^-]}{[HA]}$$

ومن المعلوم أن $PH = - \log [H^+]$ ، $- \log K_a = P_{ka}$ وبالتعويض في المعادلة السابقة

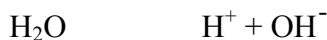
$$PH = P_{ka} + \log \frac{[A^-]}{[HA]}$$

وعند إجراء التعادل والوصول إلى المنتصف نلاحظ تركيز الملح $[A^-]$ مساوياً لتركيز الحمض $[HA]$ أي إن $1 = \frac{[A^-]}{[HA]}$ ونحصل في النهاية على $P_{ka} = PH$ ومنها يمكن إيجاد ثابت التفكك للحمض الضعيف، وهو معيار بوتنشوميتري «مقياس فرق الجهد» شكل (12) وعند نقطة التعادل أو الانحراف الشديد يلاحظ أن تركيز الحمض مساوياً لتركيز القاعدة، ومنها إيجاد قيمة P_{ka} .



تقييم حاصل التفكك الأيوني للماء Evaluation of the ionic products of water

من المعروف بأن الماء النقي لا يوصل التيار، ولذا نجد أن تأينه ضعيف، وعمومًا يمكن توضيح التأين له كما يلي:



وبتطبيق فعل الكتلة يلاحظ أن

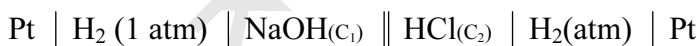
$$K = \frac{[H^+][OH^-]}{[H_2O]}$$

ثابت التفكك

ومن المعلوم أن $[H_2O]$ تركيزها ثابت في المحلول إذا:

$$K_{H_2O} = [H^+][OH^-] = K_w$$

حيث إن K_{H_2O} أو K_w يعتبر الحاصل الأيوني لتفكك الماء، وأيضًا يمكن إيجاد من حساب القوة الدافعة الكهربية باستخدام قطب أيدروجيني كما في الخلية الآتية:



وكما هو ملاحظ من تركيز الخلية (C_2 , C_1) أي خلية تركيز.

ومن المعادلة (نرنست).

$$K^o = -\frac{RT}{nF} \ln \left(\frac{{}^a H^+}{{}^a H^+} \right)_z$$

$$K_w = [H^+][OH^-] \text{ or } [H^+] = \frac{K_w}{[OH^-]}$$

$$\therefore E = \frac{RT}{nF} \ln \frac{({}^a H^+)_2 (OH^-)}{K_w}$$

يمكن حساب قيمة $K_w = 1 \times 10^{-14}$ ، معلومة، $(OH^-) = 10^{-7}$ ، E قراءات من الخلية والثابت معلوم، ومنها

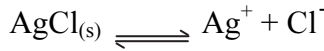
تعيين قيمة حاصل الإذابة لمخ شحيح الذوبان

Determination of solubility product

ولنأخذ تركيبة الخلية التالية:



وبالنسبة لإيجاد حاصل الإذابة لمخ شحيح الذوبان، لنأخذ كلوريد الفضة أو أي ملح يترسب من المجاميع القاعدية.

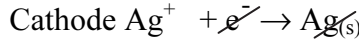
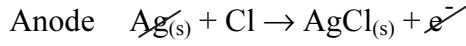


وبتطبيق قانون فعل الكتلة:

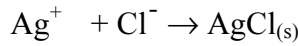
$$K = \frac{[\text{Ag}^+][\text{Cl}^-]}{[\text{AgCl}]} = K_{\text{AgCl}} = [\text{Ag}^+][\text{Cl}^-]$$

حيث $K_{sp} = [\text{Ag}^+][\text{Cl}^-]$ - حاصل الإذابة،

والتفاعل النصفى للخلية يمكن تمثيله كما يلي:



الكلي



وبمعادلة نرنست:

$$E^{\circ} = -\frac{RT}{nF} \ln \frac{(\text{AgCl})_s}{[\text{Ag}^+][\text{Cl}^-]}$$

$$E^{\circ} = +\frac{RT}{nF} \ln \frac{1}{\text{Ag}^+ \times \text{Cl}^-}$$

حيث (a) للمادة الصلبة مساوية للوحدة

$$E^{\circ} = +\frac{RT}{nF} \ln(\text{Ag}^+) \times (\text{Cl}^-)$$

ملاحظة (a_{Ag^+}) فاعليته أيون الفضة لمحلول نترات الفضة، (a_{Cl^-}) فاعلية أيون

الكلور لمحلول كلوريد البوتاسيوم، E° - جهد الخلية القياسي من الجداول المعدة لذلك

ويمكن حسابها كما يلي:

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

$$= 0.7991 - (+ 0.2225)$$



$$E^{\circ} = 0.577 \text{ v}$$

وبما أن KCl محلول مشبع بملح كلوريد الفضة فإنه بالتعويض في معادلة نرنست

$$E = 0.577 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{(a_{Ag^+})_{AgNO_3}}{(a_{Ag^+})_{KCl}}$$

$$a_{Cl^-} \times a_{Ag^+} = K_{sp} \text{ حيث}$$

والخلية السابقة هذه المعادلة خلية تركيز بدون انتقال وعليه فإنه يمكن كتابة معادلة

نرست كما يلي:

$$E = 0.0592 \log \frac{(a_{Ag^+})_{NO_3}}{(a_{Ag^+})_{KCl}}$$

ومن المعادلتين بالتساوي (1,2) نحصل على

$$-0.0577 = 0.0592 \log K_{sp}$$

ومنها نحصل على قيمة K_{sp}

$$K_{sp} = 1.7921 \times 10^{-10}$$

وهذه تجربة عملية يمكن إجراؤها معملياً.

التحضيرات:

محلول من نترات الفضة وليكن 0.1M KCl, 0.1M

الخلية تركيبها كما سبق ، عبارة عن قضبان من الفضة ، كما يمكن تحضير كلوريد

الفضة وذلك بإضافة نقاط من نترات الفضة إلى محلول KCl وتقاس القوة الدافعة الكهربية ، بمقياس الجهد، وهكذا .

Potentiometric titration

أ-المعايرة باستخدام مقياس الجهد

عند إجراء المعايرة معملياً بين حمض وقاعدة يجب اتخاذ أدلة مناسبة لإيجاد نقطة

التعادل بين الحمض والقاعدة، أما عند استخدام قياسات فرق الجهد أيضاً يمكن تعيين

نقطة التعادل بهذه الوسيلة، وهي مناسبة وصحيحة وتعرف هذه الطريقة بـ (الطريقة

البوتنشوميترية)؛ وفيها يتم تسجيل فرق الجهد بعد كل إضافة من المحلول القياسي

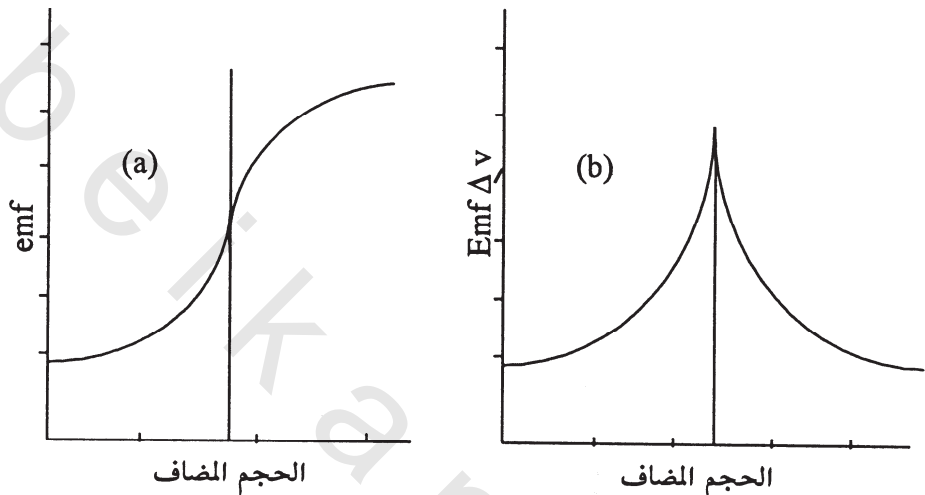
الموجود بالسحاحة، وهذه الطريقة تعتبر طريقة مناسبة لأي معايرة (التعادل ، الترسيب

والأكسدة والاختزال) مع الوضع في الاعتبار وجود القطب المناسب لكل عملية معايرة

أو الذي يتأثر الجهد بتغير تركيز الأيونات في المحلول ، وتمتاز هذه المعايرة الجهدية عند

عدم توفير دليل مناسب يستخدم أو المحاليل التي يوجد فيها ألوان.

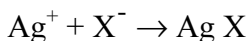
ولتعيين نقطة التعادل يجب بعد كل إضافة المحلول القياسي متابعة قياس فرق الجهد وما يقابلها من حجم، وكلما كان حجم إضافة المحلول القياسي صغيراً نتوصل إلى نتائج جيدة، وحتى يتسنى رسم منحني دقيقاً، وفي بادئ الإضافة يكون تغير فرق الجهد بسيط وبطيء وقبل قرب الوصول إلى نقطة التعادل يكون التغير سريع والفرق واضح. ونقطة التعادل يمكن تعيينها من نصف المسافة في الجزء الصاعد من منحني المعايرة شكل (13).



شكل (13a, b)

ب- المعايرة بواسطة الجهد لتفاعلات الترسيب

معايرة الهاليدات باستخدام الأدلة باستخدام نترات الفضة يمكن إجراؤها معملياً. والتفاعلات الحادثة هي:



حيث $\text{X} = \text{F, I, Br, Cl}$

ولكن عندما تعابير بواسطة الأجهزة البوتنشوميترية؛ يستخدم قطب من الفضة كقطب قياس، وبالطريقة المستخدمة في معايرة التعادل يقاس الجهد عند أي نقطة إضافة في المعايرة وهو:

$$E = E^0 + 0.0592 \log [\text{Ag}^+]$$

ومن علاقة حاصل الإذابة السابقة:

$$K_{sp} = [\text{Ag}^+][\text{Cl}^-]$$

$$[A_g^+] = \frac{K_{sp}}{[Cl^-]}$$

وبالتعويض في المعادلة السابقة

$$E = E^{\circ} + 0.0592 \log K_{sp} [Cl^-]$$

$$E = E^{\circ} + 0.0592 [\log K_{sp} - \log [Cl^-]]$$

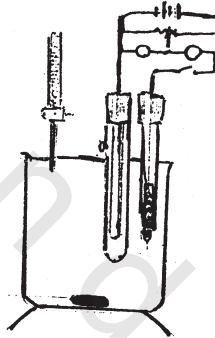
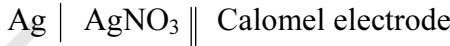
وعند نقطة التعادل يكون جميع التركيزات متساوية بمعنى:

$$[Ag^+] = [X^-] = \sqrt{K_{sp}}$$

$$P_{Ag} = P_x - \sqrt{P_{K_{sp}}}$$

ويمكن تركيب الخلية المستخدمة في معايرة أيون الكلوريد بواسطة أيون الفضة

كالتالي:



جهاز المعايرة البوتنشوميترية

ج - تفاعلات الأكسدة والاختزال ومعايرتها بوتنشوميترية

هذه الطريقة المستخدمة في معايرة الأكسدة والاختزال بطريقة بوتنشوميترية يستخدم فيها قطب البلاتين كدليل، وذلك لحمل الإليكترونات الداخلة في تفاعل الأكسدة والاختزال والخلية المستخدمة.



وهذه الخلية تستخدم في تقدير تركيز أيون الحديدوز أو الكرموز أو النحاسوز مثلاً وهكذا، فبالنسبة للحديدوز مثلاً يستخدم محلول البرمنجنات القياسي ويكون محضراً حديثاً ويُعاير أولاً بأكسالات الصوديوم أو حمض الأكساليك، كما أن قطب البلاتين يعتمد على معدل Fe^{III}/Fe^{II} وتزداد هذه النسبة بإضافة محلول البرمنجنات، وعند الوصول إلى

نقطة التعادل تكون كل أيونات الحديدوز قد تحولت إلى حديدك، ويكون التغيير في الطاقة الحرة في معادلة برنست القياسية هي:

$$G^{\circ} = - R T \ln K$$

$$-nF E^{\circ} = - R T \ln K$$

$$\ln K = \frac{n F E^{\circ}}{R T}$$

ومن هذه القيم يمكن حساب [K]

وعموماً $\frac{Fe II}{Fe III}$ حيث إن الأقطاب غازية ومساوية ضغط جو واحد.

قانون فاراداي وكفاءة التيار

ومن المعلوم أنه عند إمرار تيار من خلال قطبين يلاحظ عمليات تحليل عادية في الخلية أو المطلوبة، وهذه العمليات تتبع قانونا فاراداي، بينما يلاحظ في بعض الأحيان تفاعلات أخرى جانبية أو يقال عنها تفاعلات ثانوية منها ما يكون معلوماً والآخر يكون غير معلوم.

Faraday's Laws

قانونا فاراداي

القانون الأول: وقد تم تعريفه سابقاً، أما شكله الرياضي فهو كما يلي:

$$\text{Weight} \propto I \times t \quad \text{or} \quad = I \times t \times K$$

حيث (I) شدة التيار، t - الزمن اللازم لعملية التحليل الكهربائي، K - ثابت التناسب - كما يعرف بالمكافئ الكهربائي ومقداره.

$$K = A / n F$$

حيث A - الوزن الذري للعنصر، n - التكافؤ، F - فاراداي وقيمه 96500

كولوم، وعندما تؤول كل الوحدات المتغيرة للوحدة بمعنى شدة التيار أمبير واحد، (t) ثانية واحدة فإن المقدار (كمية المادة المتكونة) التي تمر من خلال الأقطاب تصبح مساوية للمقدار الثابت [K]. وهذا ما يعرف بالمكافئ الكيميائي الكهربائي electrochemical equivalents، وتوجد جداول خاصة بذلك للمكافئ الكهربائي لبعض العناصر، فلو أخذنا بعض من هذه العناصر مثل $H_2, O_2, Na, Cl_2, Ag, Zn, Cu, Ni, Fe, k, Hg$ ، فإن قيم المكافئ الكهربائي على التوالي هي: 0.367، 0.2382، 0.0829، 0.01045، 0.3292، 0.3041، 0.2894، 0.4052، 1.240، 1.1180، 0.3387، 0.3292، 0.3041، 0.2894، 0.4052

القانون الثاني: تم تعريفه سابقاً ، ولكن لنا أن نعرف أنه بمرور 96500 كولوم، فإنه يحول مثلاً 107.88 g من الفضة أو من النحاس يترسب 31.77 جرام على الكاثود، وهو ما يساوي مكافئاً جراماً واحداً، وهذا يعني أن كفاءة التيار 100% ، ولكن في بعض الأحيان يحدث أن كمية التيار المارة عملياً ليست نظرياً في التفاعلات الكيميائية وعملية التحويل، فالكمية التي تستخدم فعلياً أثناء التحليل الكهربائي وإحداث تفاعلات كيميائي تعرف بـ (Faradic current) والتي تخرج على خلاف الهدف تعرف بـ (non. Faradic current) ومثلها في أي عملية حسابية لإيجاد الكفاءة، كما يلي:

$$\text{Current efficiency} = \frac{\text{Observed electricity}}{\text{Theoretical electricity}}$$

ومن العوامل التي تسبب أو تؤدي إلى انخفاض كفاءة التيار هي:

١- إعادة تكوين النتائج الابتدائية

Recombination of primary electrode products

يلاحظ في خلايا التحليل لمصهور كلوريد الصوديوم بواسطة خلايا الزئبق - كاثود، يكون الناتج الأولي للكاثود هو Na/Hg؛ لذا يجب أخذ بعض الاحتياطات اللازمة لعدم تلامس الناتج مع غاز الكلور عند الأنود حتى لا يعاد مرة أخرى اتحاد الصوديوم مع الكلور ليعطي كلوريد الصوديوم، وهذا يعني استهلاك كمية من الكهرباء غير المخصصة لها.

٢- تفاعلات كيميائية أو فيزيائية يمكن حدوثها مع القطب أو الإليكتروليت.

Chemical or physical reaction occurs with electrodes or with electrolytes.

في بعض الأحيان أو هي تفاعلات يمكن حدوثها وهو أن غاز الكلور ربما يهاجم أقطاب البلاتين أو الجرافيت - أنود، ثم يذوب في المحلول مكوناً مواد مثل هيبوكلورات، أو تفاعل مع الأيدروجين مع أي قاعدة عند الكاثود.

٣- عدم ثبات الناتج الابتدائي

Instability of Primary electrode products

وهو (Na/Hg)

من الملاحظ هذا القطب المتكون الابتدائي نشط جداً بناءً على تكوين معدن الصوديوم؛ ولذلك يجب حماية هذا القطب بعيداً عن الهواء أو لرطوبة الجو.

٤ - حدوث تفاعلات قطبية غير مشمرة

Unproductive electrode reactions

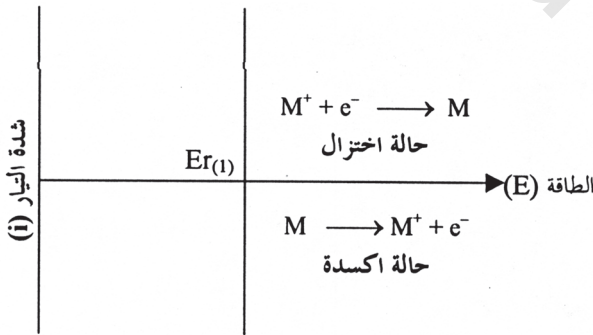
عند إجراء التجارب يجب أن نتوخى الحذر، بمعنى يجب أن يكون التيار مناسباً لعملية التحليل، فمثلاً في بطارية السيارة إذا كان التيار عال يلاحظ إتلاف للبطارية؛ لذا يجب الالتزام بمعدل ثابت للتيار من خلال البطارية، حتى يلاحظ أن البطارية ارتفعت درجة حرارتها بناءً على الشحن الزائد، ففي حالة استخدام تيار ذي شدة عالية لعملية مثل تحليل كبريتات النحاس في وجود قطب نحاس نجد أن التيار يستهلك بعضه في إنتاج الأيدروجين، بدلاً من ترسيب النحاس. وإذا تم استخدام قطب من النحاس غير نقى كأنود يلاحظ أيضاً كمية من التيار تستخدم لذوبان الشوائب؛ مما يقلل من كفاءة التيار.

٥- أخيراً وهذا أيضاً كما نوهت سابقاً في أي خلية يوجد فيها تفاعلات ناتجة عن مرور تيار ويلاحظ تولد حرارة، وهذا أيضاً يقلل من كفاءة التيار.

Irreversible electrode potentials

القوة الدافعة غير الانعكاسية للأقطاب

إذا أعطت النتائج للوصول إلى الجهد الثابت steady state pot. عند ذلك يعرف القطب بأنه وصل في تفاعله عند حالة اتزان أو انعكاسي، وتكون محصلة التيار صفراً (reversible electrode)، وكيناتيكا يمكن أن نقول معدل التفاعل الأمامي مساوياً للانعكاسي، أو كهربيًا معدل التأكسد مساو لمعدل الاختزال $M \rightleftharpoons M^+ + e^-$ ويمكن



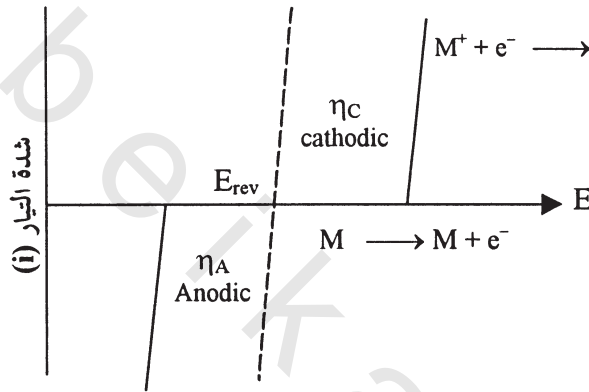
شكل (14)

توضيح ذلك بالرسم وهذا هو التفاعل الطبيعي المؤدي لمرور التيار، وإذا حدث أن التفاعل سار بمعدل سريع فإن هذا يؤدي في بعض الأحيان إلى إعطاء فوران عند القطب أو فقائع مثل تصاعد غاز الأوكسجين أو ترسيب بعض

عناصر الأملاح الإليكتروليتيّة، فلا بد من التغير في الجهد حتى يمر التيار في المسار الطبيعي، بمعنى الحيود عن قانون فارادي، وكلما كان التيار يسير بسرعة كان التغير في الجهد كبيراً وفي هذه الحالة يكون التغير للقطب انعكاسياً، شكل (14) وعلى العموم

يمكن قياس درجة الانعكاسية بمقياس ويتبين انحرافها عن جهد الاتزان أو الجهد المتزن للخلية، هذا الفرق في الجهد يعطي أكثر سالبية للكاثود (مرحلة اختزال) ويكون أكثر موجبة للأنود (أكسدة). وحالة الفرق بين هذين الموقعين يعرف بالاستقطاب أو الجهد الفوقي ويرمز (η) أو الفيضان الجهدي.

$$\eta = E_{\text{irrev.}} - E_{\text{rev.}}$$



شكل (15)

أو يقال: إن الأقطاب

المغموسة في المحلول حدث لها استقطاب بناءً على المحاليل الإليكتروليتيّة وحدث لها تحلل، وجهدّها أصبح أعلى (polarization - للأقطاب) - وألها (over voltage). فاضت

عن الحد المسموح به من

الجهد. وعموماً يجب أن يكون فيه قيمة زائدة عن الجهد والتي تؤدي إلى مرور التيار في الخلية والتي تعرف حركياً بالطاقة الحرة، الجهد الحر. فإذا كان جهد الاتزان له قيمة فإن قيمة الجهد الحر يجب أن تكون أعلى منها أو تساويها بالإضافة إلى قيمة الاتزان، وعليه يمكن توضيح ذلك بالرسم الذي يبين علاقة الجهد - التيار لفرق قيمة الجهد - للكاثود [η_c] وقيمه الجهد للأنود (η_A) وهذه القيمة كما هو ملاحظ أقل من قيمة جهد الاتزان؛ لذا يتطلب قيمة في جهد فرق الجهد للكاثود وللأنود حتى يمر التيار شكل (15)، وكما ذكر سابقاً لكي يتم التأين يجب أن يحدث مروراً للطاقة الحرة لعملية التأين فوق حالة الاتزان، وفي الوقت نفسه حدوث عملية اختزال وعند الوصول إلى تلك الطاقة تعرف بالطاقة الحرة (ΔG[±]) - للتنشيط - وهي اللازمة لتأين الفلز M → M⁺ + e⁻ أو اختزال كاتيونات الفلز M⁺ + e⁻ → M والفرق بينهما يعرف بـ (طاقة التنشيط الحرة)، وعموماً G⁺ = - n F E* وعند حالة الاتزان [للتفاعل الأمامي ΔG_F* = -n F E_b* يجب أن تكون مساوية للتفاعل الانعكاسي [ΔG_F* = -n F E_b*] وبمعنى أن قيمة معدل (k₁) مساوية

(k_2) وعليه فإن الفرق في الطاقة الحرة لكل منهما عند حالة الاتزان مساوية للصفر -
حركيا .

Electrode kinetic equations

معادلات حركية الأقطاب

في أي تفاعل إذا تم - وإن حدث - يكون معدل التفاعل الأمامي أسرع من معدل التفاعل الانعكاسي ويصل بالتفاعل إلى حالة الاتزان، فيمكن القول أن هذا التفاعل انعكاسي (تفاعل متزن)؛ ولكن بالنسبة لتفاعلات الخلايا توجد أكسدة واختزال عند الأقطاب فإذا كان تأين الفلز (أكسدة الفلز) أسرع من الاختزال، فسوف تكون العملية غير، وفي هذه الحالة تحدث إزاحة عن القيمة المطلوبة للجهد الانعكاسي بقيمه (η) - وهذه القيمة كما ذكرنا سابقاً (الجهد الفوقي، الاستقطابية)، وهذه القيمة الزائدة تساعد على ذوبان الفلز أو خروج غازات حول الأقطاب، وبالتالي هذا الفرق في القيمة الاستقطابية يؤدي إلى عدم اختزال الفلز، وهذا التأثير الزائد يمكن تخفيض طاقة التنشيط الحرة من ΔG_1^\pm إلى المقدار ($\Delta G^\pm - n F \eta$)، وهذه الطاقة الزائدة تضاف إلى طاقة التنشيط الحرة لعملية اختزال الفلزات الأيونية وهي ما تمثل ΔG_1^\pm إلى المقدار ($\Delta G_2^\pm + (1 - n) F \eta$)، والمقدار (n) كسر الجهد الفوقي، ويمكن لنا أن نتصور هذه الظروف التي تعمل عندها الخلية عملية غير انعكاسية، وبأخذ المعادلات المشابهة لمعادلة أرهينوس:

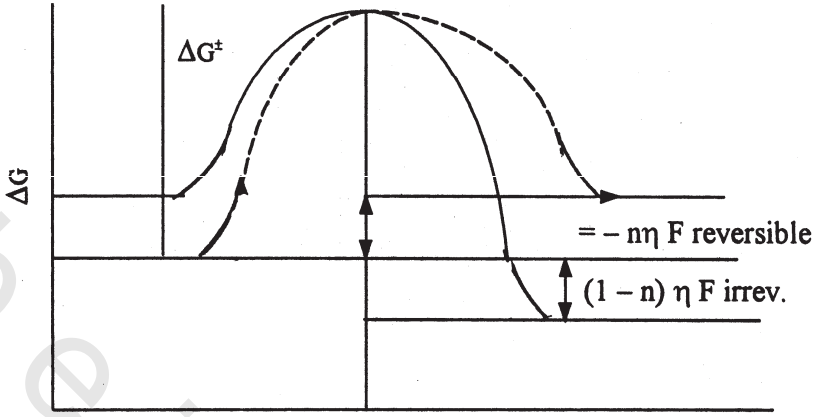
$$u_1 = K_1 e^{-\frac{[G_1^\pm - n\eta F]}{RT}} = u_1 e^{n\eta F / RT}$$

$$u_2 = K_2 e^{-\frac{[G_1^\pm - (n-1)\eta F]}{RT}} = u_2 e^{\frac{(n\eta F - \eta F)}{RT}}$$

وكمية التيار المارة خلال الخلية تمثل سرعة التفاعل أو تمثل ذوبان الفلز أو اختزال الكاثيونات تكون قيمة صفر $\eta >$. وإذا استبدلنا $[u]$ بالرمز (i) - شدة التيار والفرق بينهما تمثل بهذه العلاقة

$$\Delta I = i_1 - i_2 = i_0 e^{n\eta F / RT} - i_0 e^{n\eta F - \eta F / RT}$$

وهذه العلاقة تعرف بعلاقة باتلر وفولمر Butler - volmer relation ويمكن توضيح هذه العلاقات بطريقة بيانية كما يلي (شكل 16) .



البعد عن سطح القطب - شكل (16)

ومن المعادلة يمكن استنباط بعض الأوجه:

أولاً: إذا كانت $\eta < 0.02v$ بمعنى العلاقة تؤول إلى:

$$i_a = (i_1 - i_2) = \frac{i_o \eta F}{RT} = ic$$

anode cathode

ثانياً: إذا كانت $\eta > 0.05v$ فإن المعادلة (فرق شدة التيار) للحد الثاني صغير بكفاية

وبالتالي يهمل وتكون المعادلة إلى:

$$\eta = \frac{2.303RT}{nF} \log i_o + \log i_o \frac{2.303}{nF} \log i$$

ويمكن أن تكتب بهذه الصورة:

$$\eta = a + b \log i \quad (\text{Tafel equation})$$

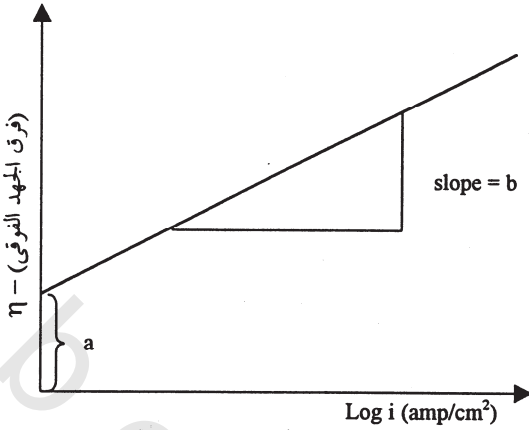
حيث الثابت

$$a = \frac{2.303RT}{nF} \log i_o \quad (a, b)$$

$$b = \frac{2.303RT}{nF}$$

ثالثاً: إذا كانت η عالية، شدة التيار تغيرها بسيط، تكون في هذه الحالة $(\log i)$

موازية مع η وتصبح معادلة تافل على الصورة:



شكل (17)

$$\eta = a^- + b^- i$$

حيث إن كلا من a^- , b^- ثوابت، ويعبران على شدة التيار المستخدمة، وهذا يعني إذا كانت شدة التيار صغيرة (مدى شدة التيار) η Current density range تكون خطية، وعليه يمكن إيجاد شدة التيار الانعكاسي (i_0).

كما توجد بعض الثوابت وهي

$(i_c = i_a = i_0)$ لتفاعل غاز الأيدروجين على بعد أقطاب فلزات مختلفة في محلول إلكتروليتي من حمض الكبريتيك تركيز 1M، جدول (2).

جدول (2)

Metals	$I_0, A/$
Palladium, Platinum	8
Rhodium, Iridium	2
Tungsten	1×10^{-2}
Nickel	3×10^{-2}
Niobium	1×10^{-3}
Titanium	6×10^{-5}
Mercury	6×10^{-9}

من هذا الجدول نلاحظ الفرق الشاسع

بين المعادن وبعضها لهذه القيمة للمقدار (i_0)، فمثلا قيمة صغيرة لتصاعد غاز الأيدروجين على الزئبق، بينما البلاتين، الرصاص يلاحظ القيمة العالية، مما يؤكد الدور المهم في التفاعلات القطبية؛ لذلك يلاحظ بعض الأيونات والتي لها جهداً أكبر يمكن أن تفقد شحنتها على الزئبق،

مفضلاً عن تصاعد الأيدروجين. ومما سبق، نجد استخدام البلاتين وحتى في التفاعلات الحفزية أن يتخذ البلاتين كسطح جيد لادمصاص الأيدروجين وكذلك في دراسة الخلايا الكهروكيميائية الانعكاسية.

ولقد تبين بالتجربة أن قيمة الثابت (b) تقريباً 0.051 وأن هذا المقدار يقابله (n) يساوي 0.5، وبالرغم من هذه القيمة التي وجدت في تصاعد (H_2) على قطب الزئبق إلا أنها وجدت في عنصر البلاتين والبلاتين يساوي 0.125.

ويمكن تفسير ذلك، وهو اقتراح لميكانيكية هذه الظواهر:

فلو فرضاً أن (H_2) يمتاز على سطح القطب بسهولة كما في البلاتين ويكون الشكل العام $(M-H)$ ، وأيضاً إذا كانت عملية التصعيد أيضاً سهلة، وبفرض أنها عالية بالنسبة لشدة التيار فإن قيمة التيار لها كالتالي:

$$\begin{aligned} i_a &= K_a(H^+) & ; & & i_a/K_a = H^+ \\ i_c &= K_c(M-H) & ; & & i_c/K_c = (M-H) \end{aligned}$$

أي من العلاقة النسبية بين هاتين العملية هي:

$$(M-H) = \frac{K_a i_c}{K_c i_a} [H^+]$$

ومن العلاقات السابقة وبلاستبدال نحصل على (للتفاعل الأمامي والتفاعل الانعكاسي).

$$\begin{aligned} (M-H) &= \frac{K_a \eta^{F/RT}}{K_c^{-(1-n)\eta^{F/RT}}} [H^+] \\ &= K_a / K_c \eta^{R/RT} [H^+] \end{aligned}$$

وتعتبر هذه المعادلة هي الخطوة المحددة لعملية معدل تصاعد غاز الأيدروجين على قطب البلاتين أو البلاديوم، والتفاعل هنا على سطح الفلز يكون بين ذرتين من الهيدروجين، وبالتالي يحدث تصاعداً للغاز، وأن معدل هذه العملية تكون من الأفضل مناسبة مع مربع التركيز المدمص على سطح الفلز $(M-H)^2$ ، وعليه فإن معدل الادمصاص مساوياً لمعدل التصاعد وتصبح المعادلة كالتالي مع محصلة شدة التيار:

$$i = K (M-H)^2 = K \frac{K_a^2}{K_c^2} E^{2n\eta^{R/RT}}$$

وللحصول على صورة معادلة تافيل لمحاليل لها أس ثابت للأيدروجين

$$\eta = C + \frac{RT}{2F} \log i$$

حيث (C) ثابت (الجزء المقطوع) من رسم العلاقة (η) مقابل $\log i$ ، والميل $\left(\frac{RT}{2F}\right)$ والقيمة تساوي 0.13 تقريباً وهذه القيمة النظرية تناسب القيمة التجريبية . بالنسبة لتصاعد H_2 على Pt أو Pd .

الجهد الفوقي والتحليل الكهربائي Over voltage and electrolysis

توجد عدة أنواع من الجهد الفوقي لها دور واضح على تفاعل الكيمياء الكهربائية وهي:

- أ- الجهد الفوقي للتنشيط Activation over voltage
 - ب- الجهد الفوقي للمقاومة Resistance over voltage
 - ج- الجهد الفوقي للتركيز Concentration over voltage
- وسوف نتناول كل واحد بشيء من التعريف.

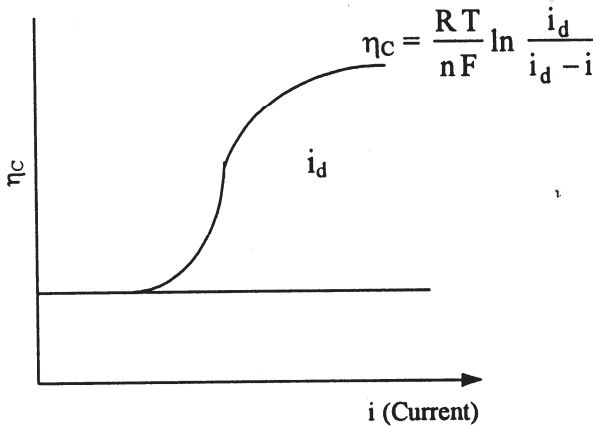
أ- الجهد الفوقي للتنشيط: من المعلوم عندما تكون عملية التفاعل فيها سريعة تكون طاقة التنشيط قليلة والعكس بالعكس، وهذا ما نجده أيضاً في عملية انتقال الإلكترونات (electron transfer) بطيئة (low) عند أي عملية للأقطاب يقابلها طاقة تنشيط مرتفعة، ويحدث تصاعداً لغاز كل من الأيدروجين والأكسجين، ومن الملاحظ أن جميع الخطوات التي تتم في الخلية بطيئة، وحتى عملية تصاعد الغازات بطيئة أيضاً. وعلى أي الأحوال يجب أن تكون هناك خطوة محددة للتفاعل - معينة للتفاعل خطوة التعيين لأي معدل تفاعل rate determining . وطاقة التنشيط تعرف بأنها الطاقة اللازمة لعبور مرحلة الحالة النشطة (activation state) أو اللازمة لعبور حاجز الطاقة (energy barrier) وعليه نجد التفاعل يتجه ناحية اليمين أو إزاحة عن الجهد الانعكاسي أو جهد الاتزان وهذه المرحلة تعرف بالجهد الفوقي للتنشيط .

ب- الجهد الفوقي للمقاومة: بناءً على مقاومة المحلول للتيار يحدث ما يسمى بـ (الجهد الفوقي) نتيجة لذلك يحدث نقصاً في الجهد (IR) ودائماً ما بين القطب العامل والقطب القياسي (working and refrance electrode) وللوصول إلى تلاشي هذا الحدث تستخدم أنبوبة وهذه الأنبوبة لها فتحة ضيقة في المحلول وشديدة القرب لمسافة من سطح القطب العامل وهذه الأنبوبة موصلة بالقطب القياسي، وتعرف (بأنبوبة ليوجين) (lugging capillary) .

كما تنشأ في بعض الأحيان مقاومة للتيار؛ مما تسبب وجود جهد فوقى وذلك راجع إلى تكوين بعض الرواسب الأكاسيدية على سطح الفلز أو أي شيء من هذا القبيل؛ لذلك يجب بعد كل فترة إزالة هذه الشوائب من على سطح القطب، وهذا النوع يعتمد على شدة التيار ويعتمد على طبيعة الوسط والتركيز.

ج- الجهد الفوقى للتركيز: تنقل الإلكترونات إلى سطح بعدة أمور وهي بالتقليب بـ

(استخدام مقلب)، عملية الانتشار والهجرة الأيونية، وهي تعتمد على معدل التحليل؛ فإذا وجد أن معدل التحليل أعلى من معدل وصول الأيونات إلى سطح القطب، فإننا نلاحظ أن كمية الأيونات الواصلة إلى سطح القطب أقل بكثير من الموجودة داخل الإليكتروليت ففي حالة القطب الكاثودي يحدث ترسيباً Cathodic deposition، وفي هذه الحالة يكون التركيز عند القطب أقل منها في المحلول، وكما في القطب الكاثودي يحدث العكس عند القطب الآتي حيث يحدث تفككاً anodic dissolution وفي كلتا الحالتين يحدث أن تنتقل الأيونات بواسطة الانتشار، وبناءً عليه يجب أن يحدث داخل المحلول بما يسمى بـ (الجهد الانعكاسي للقطب) (reversible electrode potential) الذي يجب أن يعدل بناءً على الفرق بين التركيزين عن القطب والمحلول، لكي يتم سريان التفاعل على ما هو مؤهل له، وهذا الجهد المعدل هو ما يعرف بالجهد الفوقى للتركيز (η_c) كما توجد علاقة للربط بين η_c وشدة التيار المحددة i_d وهي determining current i_d .



حيث i - شدة التيار عند أي نقطة فترة زمنية قبل الوصول إلى حالة الثبات (i_d) - كما في الشكل التالي (18).

شكل (18)

المراجع

- ١- كيناتيكية التفاعلات
تأليف كيث ليدلير ١٩٦٦ م
- ٢- كيناتيكية التفاعلات الأولية
تأليف لاثام وبروجيس ١٩٧٧ م
- ٣- الكيمياء الفيزيائية
تأليف جيراسيموف ١٩٧٤ م
- ٤- الكيمياء - المجلد السادس
تأليف شارلز مورتيمر ١٩٨٦ م

* * *