

الباب السادس الكيمياء الكهربائية

الباب السادس

" الكيمياء الكهربية "

Electrochemistry

مقدمة :

تهتم الكيمياء الكهربية بدراسة الموصلات الأيونية ، وانتقال الشحنة بين الموصلات الأيونية والإلكترونية ، ودراسة انتقال الشحنة بين الموصلات الإلكترونية مثل المعادن والموصلات الأيونية يسمى علم الأقطاب ، فمثلاً إذا كان لدينا قطعة من الخارصين في محلول مائي من كلوريد الزنك . فنجد أن المحلول والمعدن يحتوي كل منها علي أيونات الزنك Zn^{2+} التي يمكنها الانتقال بينهما أي بين الصلب والسائل . مما يؤدي إلي تكوين فرق جهد كهربائي بين الصلب والسائل . ويمكن تقسيم المواد من حيث توصيلها للتيار الكهربائي إلي أربع مجموعات هي :

1- الموصلات :-

وهي تلك المواد التي تسمح بمرور التيار الكهربائي دون أن تتحلل به وهي العناصر مثل الكربون والمعادن .

2- المواد العازلة :-

وهي تلك المواد التي لا تسمح بمرور التيار الكهربائي بسهولة ، وهي مركبات تحتوي علي روابط تساهمية مثل المركبات العضوية كالسليكات .

3- أشباه الموصلات :-

وهي تلك المواد المتوسطة بين الموصلات والمواد العازلة .

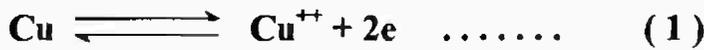
4- الأليكتروليينات :-

وهي مواد توصل التيار الكهربائي ولكنها تتحلل به ، كما أنها تتأين عند ذوبانها في الماء

نظرية نرنست :-

أوضح نرنست أنه عند وضع قضيب من النحاس Cu في الماء النقي فإن بعض

ذرات النحاس ستترك إلكتروناتها وتصبح في الماء كأيونات النحاس Cu^{++} وبذلك تزداد الشحنات السالبة علي القطب المعدني ويكون فرق في الجهد بين المعدن والمحلول . ثم نجد جزءاً من هذه الأيونات في المحلول تعود مرة أخرى الي القطب وتسترد إلكتروناتها وتصبح ذرات نحاس تترسب علي المعدن . وسوف يحدث حالة إتزان أيوني ذلك عندما يكون عدد أيونات النحاس التي تعود إلي القطب وتصبح ذرات نحاس يساوي عدد ذرات النحاس التي تتحول في المحلول الي أيونات أي أن :



وعلي ذلك فإن :

$$K = \frac{a_{\text{Cu}^{++}}}{a_{\text{Cu}}} \dots\dots\dots (2)$$

حيث K = ثابت الأتزان ، a = الفاعلية لكل من المواد المتفاعلة والنااتجة من التفاعل .

وهناك علاقة بين ثابت الأتزان الأيوني وبين التغير في الطاقة الحرة كما يلي :

$$\Delta F = \Delta F^\circ + RT \ln k \dots\dots\dots (3)$$

حيث :

ΔF = التغير في الطاقة الحرة .

ΔF° = التغير في الطاقة الحرة عند الظروف القياسية .

R = الثابت العام للغازات .

T = درجة الحرارة المطلقة .

وطبقاً للديناميكا الحرارية فإن التغير في الطاقة الحرة يساوي مقدار الشغل الكهربائي أي أن :

$$\Delta F = - n F E \dots\dots\dots (4)$$

حيث

n = عدد الالكترونات المنتقلة أثناء التفاعل .

F = عدد فارادي ويساوي 96.496 كولم .

E = الجهد الكهربائي بالفولت .

وعلي ذلك فإن :

$$\Delta F^\circ = - n F E_0 \quad \dots\dots\dots (5)$$

وبأخذ لوغاريتم المعادلة رقم (3) وبالتعويض عن الطاقة الحرة ΔF وكذلك ΔF° نجد أن :

$$- nFE = - n F E_0 - RT \ln \frac{a_{Cu^{++}}}{a_{Cu}}$$

أي أن :

$$E = E_0 - \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{Cu^{++}}}{a_{Cu}}$$

وبالتعويض في المعادلة السابقة عن قيم الثابت العام للغازات وعدد فارادي . أي أن :

$$E = E_0 - \frac{2.303(8.314)T}{(n)(96.496)} \text{Log} \frac{a_{Cu^{++}}}{a_{Cu}}$$

وبالتعويض عن درجة الحرارة بـ 298 كلفن فإن

$$E = E_0 - \frac{2.303(8.314)(298)}{(n)(96.496)} \text{Log} \frac{a_{Cu^{++}}}{a_{Cu}}$$

$$\therefore E = E_0 - \frac{0.0592}{n} \text{Log} \frac{a_{Cu^{++}}}{a_{Cu}}$$

أو

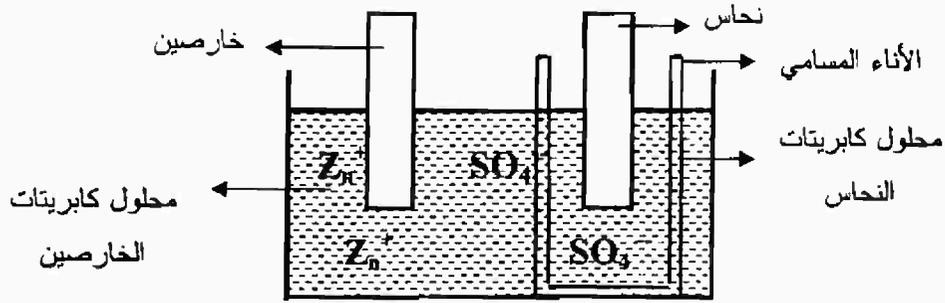
$$E = E_0 - \frac{0.0592}{n} \text{Log} K$$

وهذه المعادلة تسمى معادلة نرنست .

جهد القطب :-

تتكون الخلية الكهروكيميائية من قطبين . الأول عبارة عن إناء مسامي يحتوي علي قطب نحاس في محلول كبريتات النحاس وموضوع داخل إناء أكبر يحتوي علي قطب الخارصين في محلول كبريتات الخارصين كما في شكل (1) .

وحيث أن الأيونات الموجبة الموجودة في الأقطاب المعدنية دائماً الحركية . وعندما تكتسب كمية من الطاقة فإن هذه الأيونات تترك المعدن ومن ثم يتكون عليه عدد من الإلكترونات . ومثال ذلك أيون الخارصين الذي يترك القطب المعدني وعليه زوج من



شكل (1) خلية كهروكيميائية

الإلكترونات ثم تتجذب بعض أيونات الخارصين الي القطب السالب وترسب عليه ، وهكذا قطب النحاس الموجود في محلول يحتوي علي أيونات النحاس . فإننا نجد أن أيونات النحاس تميل بشدة الي الترسيب أكثر من ميلها الي البقاء في المحلول . أي أن النحاس يصبح مشحوناً بشحنة موجبة .

وهذه الظاهرة التي تزداد فيها قابلية المعدن للذوبان وذلك بإنخفاض تركيز أيوناته من المحلول الموجود فيه . وعند إنتقال أيونات المعدن الموجبة الي المحلول تتكون علي سطحه شحنة سالبة . وتزداد كمية هذه الشحنة وذلك بزيادة قابلية ذوبان المعدن . ويؤدي هذا الإنتقال الي تكوين جهد كهربائي .

وترتبط قيمة هذا الجهد الكهربائي بنوع المعدن وتركيزه ، درجة حرارة المحلول . وعملية ذوبان قطب الخارصين تكون كما يلي :

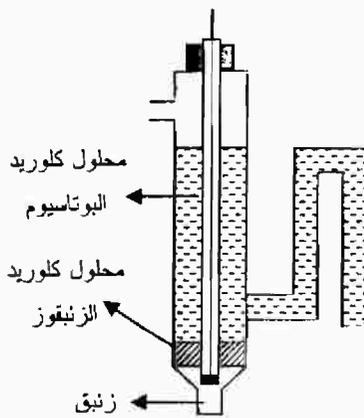


كما أن عملية ترسيب النحاس تكون كما يلي :

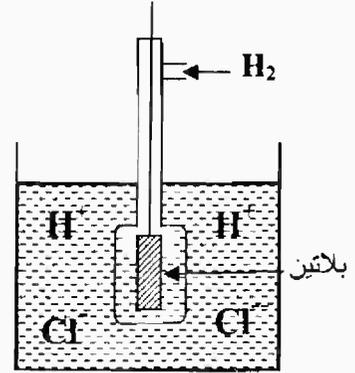


جهد القطب القياسي :-

هو ذلك الجهد الناتج عندما تكون فاعلية المكونات الموجودة وحدة واحدة . ولقد تم إختيار قطب الهيدروجين ، قطباً قياسياً . وذلك لأن قيمة جهد القطب القياسي لقطب الهيدروجين واحدة عند جميع درجات الحرارة . ويتكون قطب الهيدروجين القياسي من قطب الهيدروجين محاط بغاز الهيدروجين عند ضغط جوي واحد . وموجود في محلول يحتوي علي أيونات الهيدروجين عند فاعلية مقدارها وحدة واحدة . حيث يمرر غاز الهيدروجين علي قطب من البلاتين مغطي بالبلاتين الأسود ومغمور في محلول حمض الهيدروكلوريك تركيز واحد عياري وعند درجة حرارة 25م وفي التجارب العملية يفضل استخدام قطب الكالوميل بدلاً من قطب الهيدروجين القياسي . ويتكون قطب الكالوميل من قطب من الزئبق مغطي بكلوريد الزئبقوز مغمور في محلول أو عياري من كلوريد البوتاسيوم ونسبة قليلة من كلوريد الزئبق علماً بأن جهد قطب الكالوميل هو 0.333 فولت نسبة الي جهد قطب الهيدروجين القياسي الذي قيمته صفر فولت. والرسم التالي يوضح قطبي الهيدروجين القياسي والكالوميل :



شكل (3) قطب الكالوميل



شكل (2) قطب الهيدروجين

والجدول التالي يوضح قيم جهد الأقطاب القياسية لبعض المعادن :

المعدن	هيدروجين	بوتاسيوم	كاليوم	مغنسيوم	الزنك	كروم	حديد	كاديوم	النيكل	الزنك	كروم	كاديوم	بوتاسيوم	هيدروجين	الزئبق
جهد القطب فولت عند 25	0.0	2.9	2.8	2.4	1.7	1.05	0.76	0.71	0.44	0.4	0.24	0.34	0.0	0.79	

حساب الجهد الكهربائي

يمكن حساب الجهد الكهربائي للمعادن في محاليل أيوناتها باستخدام معادلة نرنست كما يلي :

بالنسبة للقطب الموجب

$$E = E_0 + \frac{2.303 RT}{nF} \text{Log } a^+ \dots\dots\dots (1)$$

بالنسبة للقطب السالب

$$E = E_0 + \frac{2.303 RT}{nF} \text{Log } a^- \dots\dots\dots (2)$$

حيث E = الجهد الكهربائي للقطب ، n = تكافؤ الأيون

E_0 = الجهد الكهربائي القياسي ، F = عدد فاراداي

a^+ ، a^- = تركيز الأيون الموجب والأيون السالب .

وبذلك تكون العلاقة بين الجهد القياسي للقطب وثابت الإتزان كما يلي :

$$\Delta F^\circ = - RT \ln k \dots\dots\dots (3)$$

حيث ΔF° = مقدار التغير في الطاقة الحرة عند الظروف القياسية

R = الثابت العام للغازات ، T = درجة الحرارة المطلقة

K = ثابت الإتزان

وأيضاً تكون العلاقة بين التغير في الطاقة الحرة عند الظروف القياسية وكمية الشغل الكهربائي المبذول عند الظروف العادية كما يلي :

$$\Delta F^\circ = - n F E_0 \dots\dots\dots (4)$$

حيث F = عدد فاراداي ، n = عدد الإلكترونات في التفاعل

E_0 = جهد القطب القياسي

ومن المعادلتين 3 ، 4 نجد أن :

$$E_0 - \frac{0.05916}{n} \text{Log } K$$

حساب القوة الدافعة الكهربائية

كذلك يمكن حساب القوة الدافعة الكهربائية (e . m . f) للخلية باستخدام معادلة

نرنست ، فمثلاً الخلية التالية :



نجد أن جهد الخلية يساوي المجموع الجبري لجهد القطبين أي أن

$$E_{\text{Cell}} = E_{\text{O}_1} + E_{\text{O}_2}$$

وحيث أن

$$E = E_0 - \frac{0.05916}{n} \text{Log } K$$

وبالتعويض

$$E_{\text{Zn}} = E_{\text{O Zn}} - \frac{0.05916}{n} \text{Log } \frac{a \text{Zn}^{++}}{a \text{Zn}^{\circ}}$$

$$E_{\text{Cu}} = E_{\text{O Cu}} - \frac{0.05916}{n} \text{Log } \frac{a \text{Cu}^{\circ}}{a \text{Cu}^{++}}$$

وبجمع المعادلتين السابقتين نجد أن :

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

$$E_{\text{O Zn}} + E_{\text{O Cu}} = E_{\text{O Cell}}$$

$$\therefore E_{\text{Cell}} = E_{\text{O Cell}} - \frac{0.05916}{n} \text{Log } \frac{(a \text{Zn}^{++})(a \text{Cu}^{\circ})}{(a \text{Zn}^{\circ})(a \text{Cu}^{++})}$$

$$E_{\text{Cell}} = E_{\text{O Cell}} - \frac{0.05916}{n} \text{Log } K \quad \text{أو}$$

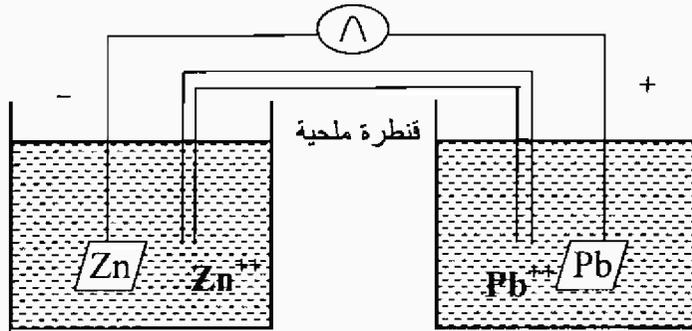
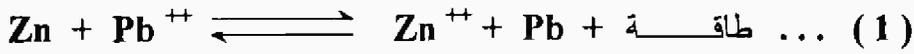
الخلايا الكهربائية :-

يمكن تقسيم الخلايا الكهربائية الي نوعين :

الخلايا الجلفانية وخلايا التحليل الكهربائي . أما الخلايا الجلفانية فهي الخلايا التي تنتج التيار الكهربائي نتيجة التفاعل الكيميائي . أي هي الخلايا التي تحول الطاقة الكيميائية الي طاقة كهربائية . أما خلايا التحليل الكهربائي فواضح من تسميتها إنها تعمل بحيث تحول الطاقة الكهربائية الي طاقة كيميائية ويحدث التحليل الكهربائي للمحلول وسيكون اهتمامنا هنا علي الخلايا الجلفانية فقط .

الخلايا الجلفانية :-

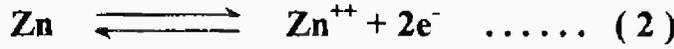
إذا وضعت قطعة من الخارصين في محلول من نترات الرصاص فإن الخارصين يذوب (يتأكسد) بينما يترسب الرصاص (يختزل) مع انطلاق كمية من الحرارة حسب المعادلة :



شكل (4)

أما إذا وضعنا قضيباً من الخارصين في كأس يحتوي علي محلول نترات الخارصين وقضيباً آخر من الرصاص في محلول نترات الرصاص ثم وصلنا المحلولين بواسطة قنطرة ملحية علي شكل حرف U تحتوي علي محلول من نترات البوتاسيوم تكونت خلية جلفانية . كما في الشكل (4) فإذا وصلنا الفلزين بأسلاك موصلة وأميتر علي التوالي فإننا نلاحظ أن مؤشر الأميتر انحرف دلالة علي سريان الكهرباء في الخلية الجلفانية ومعني ذلك أن قضيب الخارصين يبدأ في الذوبان بينما يترسب الرصاص علي قضيب الرصاص وتنتقل بعض من أيونات النترات من محلول نترات الرصاص الي

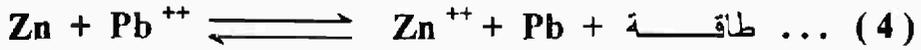
محلول نترات الخارصين للمحافظة علي التبادل الكهربائي للمحلولين . أي إنه في هذه الحالة أيضاً يتأكسد الخارصين حسب المعادلة :



كما تختزل أيونات الرصاص حسب المعادلة :



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



وهي تمثل التفاعل الكلي للخلية وهو نفس التفاعل المبين في المعادلة (1) إلا أن الطاقة المنطلقة من التفاعل في هذه الحالة تكون في صورة طاقة كهربية . أي أن الخلية الجلفانية هي جهاز يمكن بواسطته تحويل الطاقة الكيميائية الي طاقة كهربية وتتكون الخلية الجلفانية من نصفي خلية أو قطبين أحدهما يتم عنده تفاعل التأكسد وهو القطب السالب والثاني يتم عنده الأختزال وهو القطب الموجب وتنتقل الإلكترونات خلال الأسلاك الموصلة من القطب السالب الي القطب الموجب ففي المثال السابق كان قضيب الخارصين المغمور في محلول نترات الخارصين هو القطب السالب وقضيب الرصاص المغمور في محلول نترات الرصاص هو القطب الموجب . هذه الخلايا خلية دانيال .

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 علي الآخر كما في الشكل (5) وتبلغ القوة الدافعة الكهربائية لهذه الخلية حوالي واحد فولت ويكون قطب الخارصين فيها هو القطب السالب

. وقطب النحاس هو القطب الموجب ويمكن تفسير عمل الخلية إذا إختبرنا التفاعل الأيوني عند كل قطب .

وعند إنتقال القطب السالب يجري التفاعل :



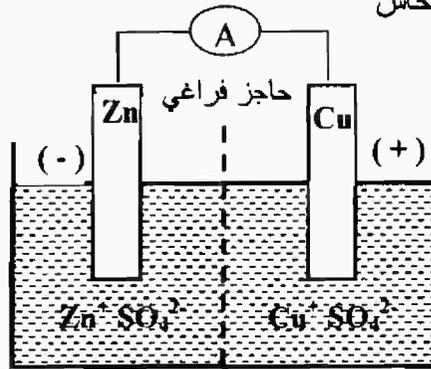
ويذوب الخارصين مكوناً أيوناته الموجبه وتتطلق الأليكترونات . إما عند القطب الموجب فإن أيونات النحاس تختزل الي نحاس حسب التفاعل



وبذلك يكون التفاعل الكلي للخلية هو مجموع تفاعلين الأكسدة : الإختزال :



وينطلق من هذه الخلية بناء علي ذلك 2 فاراداي عندما يذوب جرام ذرة من الخارصين أو يترسب جرام ذرة من النحاس



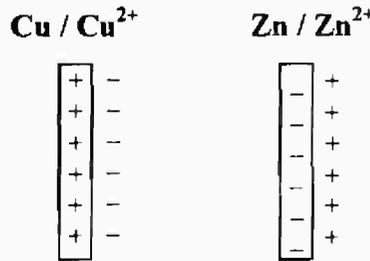
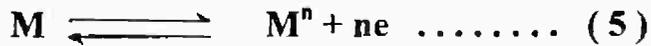
شكل (5)

جهد القطب :-

من المعروف أن التيار الكهربائي لا ينتقل من نقطة الي أخرى إلا إذا كان هنا فرق جهد بين نقطتين فمن البديهي إنن أنه لابد من وجود فرق جهد بين القطبين في أي خلية جلفانية حيث أن هذا الفرق في الجهد في الحقيقة القوة الدافعة الكهربائية للخلية . ونظراً لأن القوة الدافعة الكهربائية تختلف من خلية الي أخرى فقد أستنتج (نرنست) أن لكل

قَطْب جهد معين يعرف جهد القَطْب ويتوقف علي نوع الفلز وتركيز المحلول وقد أوضح (نرنست) كيف ينشأ جهد القَطْب كما يلي :

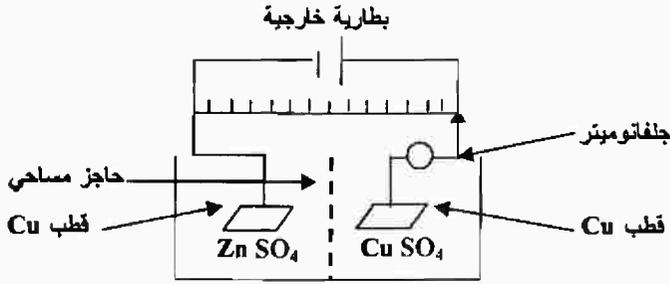
عندما وضع فلز ما في محلول يحتوي علي أيوناته فإن الفلز يميل الي الذوبان في المحلول وفي نفس الوقت تميل أيونات الفلز الموجودة في المحلول الي الترسيب علي سطح الفلز ، وسرعان ما تنشأ حالة إتزان بين الفلز والمحلول عندما يتساوي عدد الأيونات التي تترك سطح الفلز في الثانية مع عدد الأيونات التي تترسب عليه : ويكون تمثيل هذا الإتزان كالآتي :



فإذا كان ميل ذرات الفلز الي التأين يفوق ميل أيوناته للتحويل الي ذرات . كما في حالة الخارصين الملامس لمحلول كبريتات الخارصين فنجد أن بعضاً من أيونات الفلز تنفصل منه وتنتج الي المحلول . وبذلك يكتسب الفلز شحنة سالبة نتيجة لتراكم بعض الأيونات عليه كما يكتسب المحلول شحنة موجبة نتيجة لإنشار بعض الأيونات عليه ونتيجة لاختلاف الشحنة بين الفلز والمحلول ينشأ فرق جهد بينما هو جهد القَطْب ويكون القَطْب في هذه الحالة هو القَطْب السالب للخلية . أما إذا كان ميل أيونات الفلز للتحويل الي ذرات يفوق ميل ذراته للتحويل الي أيونات كما في حالة قَطْب النحاس الملامس لمحلول كبريتات النحاس ونجد بعض أيونات الفلز تترسب علي سطحه فتكسبه شحنة موجبة بينما يكتسب المحلول شحنة سالبة ويكون القَطْب في هذه الحالى القَطْب الموجب للخلية .

الخلية العكسية وغير العكسية :-

القوة الدافعة الكهربائية لخلية دانيال 1.09 فولت والنتفاعل داخل الخلية هو :



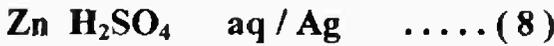
شكل (6)

وإذا أثرت قوة دافعة كهربية عكسية علي هذه الخلية مقدارها 1.09 فولت فإن التفاعل داخل الخلية يقف ، ولكن إذا زادت عن 1.09 فولت نلاحظ 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 يسري داخل الخلية سوف يقف . وإذا كانت القوة الدافعة الكهربائية الخارجية أكبر من القوة الدافعة الكهربائية أخرى لا تقي بهذه الشروط تعتبر غير عكسية فمكتلاً الخلايا الآتية :



تعتبر خلية غير عكسية والتفاعل داخل الخلية هو :



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

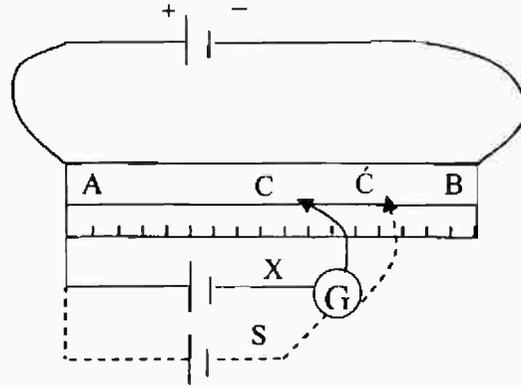


قياس القوة الدافعة الكهربائية لخلية جلفانية :-

لقياس القوة الدافعة الكهربائية الناتجة عن الخلية الجلفانية بدقة تستخدم جهاز يتكون من مرمك ذو جهد كهربى ثابت بطرفى سلك متجانس القطر . وتوصل الخلية المراد قياس القوة الدافعة الكهربائية لها بحيث يوصل قطبها الموجب بنفس الطرف المتصل بالقطب الموجب للمراكم بينما يوصل قطبها السالب بالجلفانوميتر الذي ينتهى بموصل C يمكن إنزلاقه على السلك كما هو واضح فى شكل (7) وعندما لا ينحرف مؤشر الجلفانوميتر فإن ذلك يعنى أن فرق الجهد بين النقطتين A C يتناسب مع القوة الدافعة الكهربائية للخلية بإستعمال الخلية مرة أخرى ثم خلية ويتستون (الخلية القياسية) مرة ثانية يمكن حساب القوة الدافعة الكهربائية للخلية من العلاقة :

$$\frac{e.m.f \text{ of } x}{e.m.f \text{ of } s} = \frac{AC}{AC'} \quad \dots\dots (11)$$

شكل (7)



حيث أن القوة الدافعة الكهربائية للخلية القياسية معروفة وكذلك طول السلك عند إستعمال الخلية المجهولة x ، AC' هو طول السلك عند إستعمال الخلية القياسية . ومن القانون السابق يمكن تقدير القوة الدافعة الكهربائية للخلية المجهولة x .

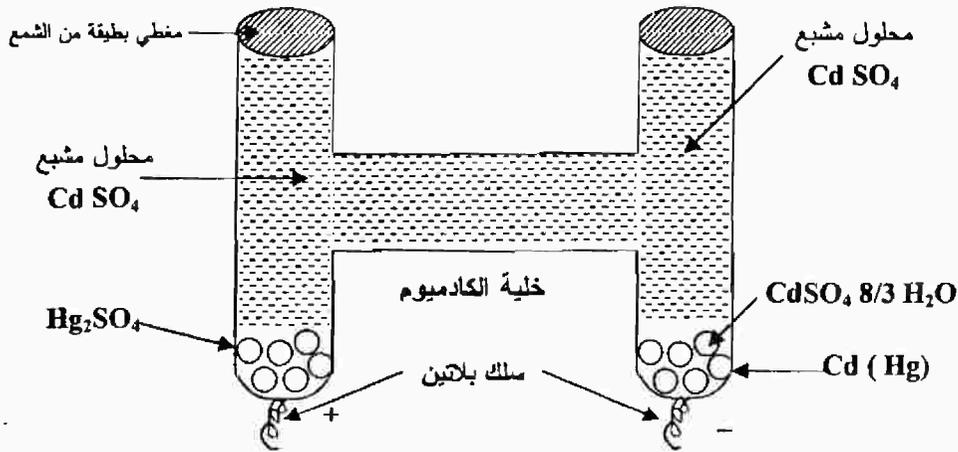
الخلايا القياسية :-

إن دقة قياس القوة الدافعة الكهربائية للخلايا الجلفانية يعتمد أساساً على دقة القوة الدافعة الكهربائية للخلايا القياسية التي تستخدم كمرجع معروف فى القياس . ومن

مميزات الخلايا القياسية المستخدمة أنها خلايا عكسية وجهدا ثابت مع الزمن ولها معامل حراري صغير ولا تسبب أي اخطاء أثناء مرور التيار الكهربائي . ومن أمثلة الخلايا القياسية خلية الكاديوم أو وستون ومنها نوعان المشبع وغير المشبع ولكن النوع الشائع في الإستعمال هو النوع المشبع .

خلية وستون أو خلية الكاديوم :-

هذه إحدى الخلايا القياسية شائعة الأستعمال وتتكون من قطب من الكاديوم المغمغ (القطب السالب) مغمور في محلول مشبع من كبريتات الكاديوم ، وقطب الزئبق (القطب الموجب) مغطى بطبقة من كبريتات الزئبقوز بعدها محلول كبريتات الكاديوم المشبع كما في شكل (8) .



شكل (8)

ويعتبر هذا التركيب بالمعادلة الآتية :



فعند مرور التيار من هذه الخلية يذوب الكاديوم ويترسب الزئبق لتفاعلي الأكسدة والإختزال :



عند المصعد (+) إختزال



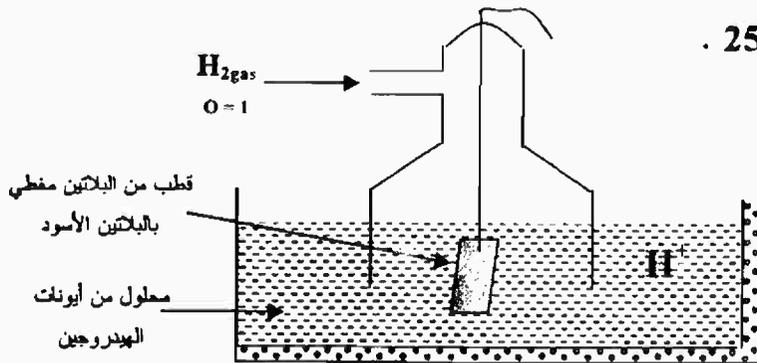
∴ التفاعل العام للخلية عبارة عن مجموع المعادلتين (13) ، (14)



وهذا التفاعل يحدث عند خروج التيار الكهربائي عن الخلية ولكن عندما يمر تيار كهربائي خارجي داخل الخلية يحدث التفاعل العكسي لها .

تعيين جهد القطب :-

تتكون الخلية الجلفانية من نصفي خلية ، كلاً منها يكون ما يسمى بالقطب وعلي أحد القطبين تحدث أكسدة وعند القطب الآخر يحدث إختزال ، والجهد الناشئ بين القطب ومحلوله ، يسمى جهد القطب أو جهد نصفي الخلية بالرغم من وجود طريقة دقيقة سهلة لقياس الجهد الكلي لخلية جلفانية كاملة بإستخدام مقياس الجهد إلا أنه لا يوجد طريقة دقيقة مقياس القطب بمفرده وللتغلب علي هذه الصعوبة إعتبر قطب الأيدروجين شكل (9) أساساً لقياس بقية الأقطاب وأعطي قيمة الصفر عندما يكون ضغط غاز الهيدروجين مساوياً 1 جو ونشاط أيون الهيدروجين مساوياً أيضاً الواحد وعند درجة 25 C° .



شكل (9) قطب الأيدروجين

وتفاعل هذا القطب الهيدروجيني القياسي كجزء من الخلية الجلفانية هو :

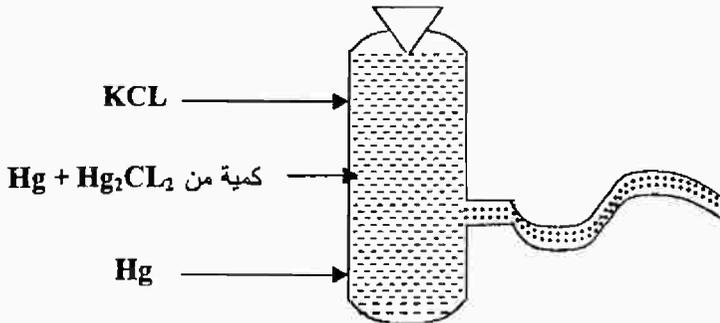


ويكون قطب الأيدروجين القطب السالب أو الموجب في الخلية الجلفانية علي حسب قابلية نصف الخلية الأخرى في إكتساب أو فقد الإلكترونات ومن الجدير بالذكر أن اعتبار جهد الهيدروجين مساوياً الصفر لا يعني أن قابليته للتفاعل في المعادلة السابقة للسريان منعدمة .

ولتعيين الجهد المجهول للقطب في محلوله تنشأ خطوة كاملة تتكون من القطب المجهول كنصف خلية وقطب الهيدروجين القياسي كنصف الخلية الآخر وجهد تلك الخلية يتم تعينه بعد جهاز قياس الجهد ويكون الجهد الناتج هو جهد نصف الخلية المجهولة مباشرة لأن جهد قطب الهيدروجين يساوي صفر .

قطب الكالوميل :-

ويتكون قطب الكالوميل من طبقة من الزئبق النقي تم وضع طبقة من عجينة كلوريد الزئبقوز والزئبق فوقها ويغطي بمحلول كلوريد البوتاسيوم ، وكما أن جهد قطب الكالوميل يتوقف علي درجة تركيز محلول كلوريد البوتاسيوم المستخدم في تحضير القطب . ويوجد ثلاثة أنواع من قطب الكالوميل طبقاً لتركيز محلول كلوريد الماغنسيوم المستخدم فيها . فيقال القطب المشبع والقطب العياري والقطب الغير عياري ولكن القطب المشبع هو الأكثر الأنواع شيوعاً نظراً لسهولة تحضيره كما في الشكل (10)



شكل (10)

وجهد أقطاب الكالوميل المختلفة المقاسة علي أساس مقياس قطب الهيدروجين القياسي ووجد أن هذه الجهود تتأثر بتغير درجة الحرارة وتركيز محلول كلوريد البوتاسيوم .

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

لتوضيح هذه الطريقة تستخدم خلية جلفانية تتكون من قطب الزنك وقطب الكالوميل كما في شكل (11) والممثلة بالمعادلة (17) .

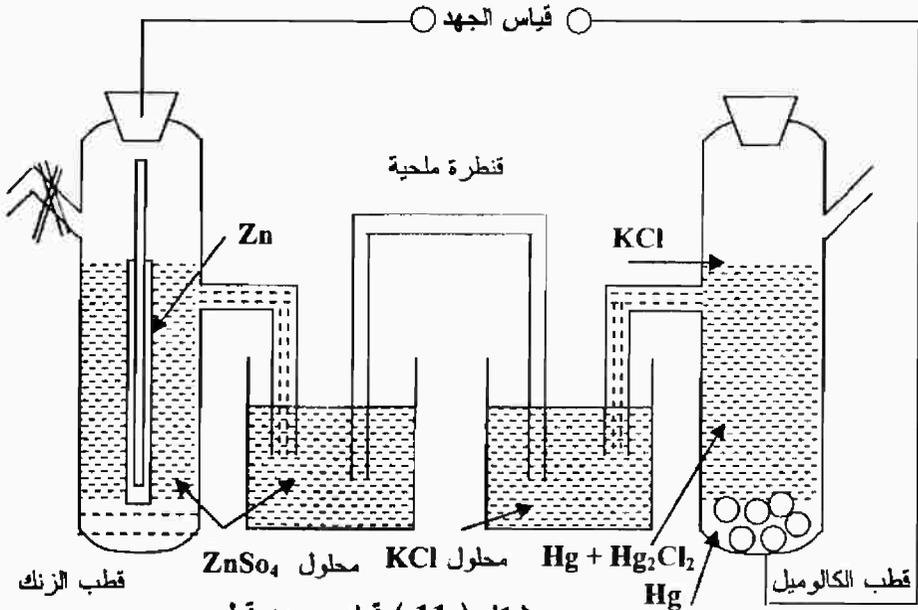


توصل الخلية الجلفانية بمقياس الجهد كما في الطريقة السابقة . ثم يعين الجهد الكلي للخلية من معرفة جهد قطب الكالوميل ويمكن تعيين جهد قطب الزنك .

$$E_{\text{خلية}} = E_{\text{Zn}} + E_{\text{كالوميل}} \dots\dots (17)$$

$$E_{\text{Zn}} = E_{\text{خلية}} - E_{\text{كالوميل}} \dots\dots (18)$$

ومن المعادلة (18) نستنتج قيمة جهد قطب الزنك .



أنواع الأقطاب :-

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

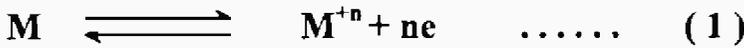
- 1- الأقطاب المعدنية المغموسة في محلول من أيوناتها .
- 2- الأقطاب المملغمة .
- 3- الأقطاب غير المعدنية وغير الغازية .
- 4- الأقطاب الغازية .
- 5- الأقطاب المعدنية التي تحتوي علي أملاحها الشحيحة الذوبان .
- 6- الأقطاب المعدنية التي تحتوي علي أكاسيدها الشحيحة الذوبان .
- 7- أقطاب الأكسدة والأختزال .

وفيما يلي سوف نستعرض مناقشة كل نوع علي حدة :

1- الأقطاب المعدنية المغموسة في محلول من أيوناتها .

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

التفاعل العام لأقطاب هذا النوع يمثل بالمعادلة الآتية :



وجهد هذه الأقطاب يعطي بالصورة العامة (حسب معادلة نرنست)

$$E_M = E_M^\circ - \frac{RT}{nf} \ln a_M^{+n} \quad \dots\dots (2)$$

حيث أن ($a_M = 1$)

وكل قطب من هذه الأقطاب يكون في حالة إتزان مع أيوناته وجهد كل قطب يتوقف على نشاط أيوناته الموجودة معه في المحلول .

2- الأقطاب المملغمة .

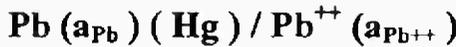
القطب الملمغم عبارة عن محلول من المعدن النقي في الزئبق ، ومن مميزات هذا القطب ما يلي :-

1- إنه أنشط من القطب الفلزي النقي ويحدث الأتزان مع أيوناته ويعتبر هذا القطب عكسي بالنسبة لأيوناته الموجودة معه في المحلول .

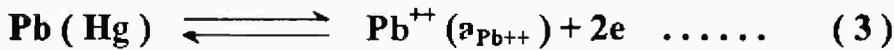
2- نجد أن بعض الفلزات مثل الصوديوم والبوتاسيوم والكالسيوم يكون نشاطها في المحاليل المائية كبيراً جداً ولذلك من الصعب عمل قياسات عليها وهي في حالتها النقية ولكن عند مملغمتها نجد أن نشاطها يصبح متوسط وبالتالي يمكن إستخدامها في المحاليل المائية .

3- أن الأقطاب المعدنية تعطي نتائج شاذة تحتوي على نسبة قليلة من الشوائب ولكن عند مملغمتها تعطي نتائج أفضل .

ومن أمثلة هذا النوع من الأقطاب المملغمة قطب الرصاص الملمغم . ويتكون القطب من ملمغم الرصاص (Hg) Pb المغموس في محلول من أيونات الرصاص ويعبر عن القطب بالرمز



والتفاعل الذي يحدث عند هذا القطب يمثل بالمعادلة :



وجهد القطب الملمغم E_0 يعطي بالمعادلة :

$$E_a = E^\circ_{Pb} - \frac{RT}{2F} \ln \frac{a_{Pb^{++}}}{a_{Pb}} \dots\dots (4)$$

حيث أن :

E_a = قطب الجهد المملغم

E°_{Pb} = جهد قطب الرصاص القياسي

$a_{Pb^{++}}$ = نشاط أيونات الرصاص

a_{Pb} = نشاط معدل الرصاص الموجود في المملغم ولا يساوي الوحدة

ملحوظة :

نشاط الفلزات النقية يساوي الوحدة ما عدا نشاط المعادن المملغمة ويمكن كتابة

معادلة (4) علي النحو التالي :

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

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

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

$$= E^\circ_a - \frac{RT}{2F} \ln a_{Pb^{++}} \dots\dots (5)$$

والقيمة E°_a = جهد القطب القياسي المملغم بالرصاص وتساوي :

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

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

تقاس القوة الدافعة الكهربائية لخلية مكونة من قطبين أحدهما من الرصاص والآخر قطب الرصاص المملغم ويغمس القطبين في محلول من أيونات الرصاص الذي يحتوي على نفس التركيب .
 (i) جهد قطب الرصاص الناتج .

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

(ii) جهد قطب الرصاص المملغم :

$$E_a = E^{\circ}_a - \frac{RT}{2F} \ln a_{Pb^{++}} \dots\dots (7)$$

(iii) القوة الدافعة الكهربائية للخلية هي الفرق بين الجهدين وتعطي بالمعادلة الآتية :

$$E_{\text{خلية}} = E_{Pb} - E_a \dots\dots (8)$$

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

$$E_{\text{خلية}} = E^{\circ}_{Pb/Pb^{++}} - \frac{RT}{2F} \ln a_{Pb^{++}} + E^{\circ}_a - \frac{RT}{2F} \ln a_{Pb^{++}} \dots (9)$$

$$E_{\text{خلية}} = E^{\circ}_{Pb/Pb^{++}} - E^{\circ}_a \dots (10)$$

$$E^{\circ}_{Pb/Pb^{++}} = E_{\text{خلية}} + E^{\circ}_a \dots (11)$$

لقد وجد بين العلماء أنه عند استخدام الطريقة السابقة نجد أن جهد القطب القياسي المملغم الرصاص $Pb(Hg)/Pb^{++}$ يساوي 0.1207 فولت عند درجة حرارة $25^{\circ}C$ وكذلك القوة الدافعة الكهربائية للخلية تساوي 0.0058 فولت . ثم أن قيمة جهد الرصاص القياسي تكون طبقاً للمعادلة (11) عند درجة $25^{\circ}C$

$$\begin{aligned}
E_{\text{Pb/Pb}^+}^{\circ} &= E_{\text{خلية}} + E_a^{\circ} \\
&= 0.0058 + 0.1207 \\
&= 0.1265 \quad \text{فولت}
\end{aligned}$$

3- الأقطاب غير المعدنية وغير الغازية :-

ومن أمثلة هذا النوع من الأقطاب قطب اليود الصلب المغموس في محلول من أيونات اليود الموجودة في حالة إتزان وكذلك قطب البروم السائل المغموس من أيونات البروميد ونجد أن هذه الأقطاب عكسية بالنسبة لأيوناتها وتتكون هذه الأقطاب من وعاء زجاجي في أسفله طبقة مكثفة من المادة غير المعدنية وغير الغازية ويوضع الوعاء في محلول من أيونات هذه الأقطاب ويتصل بأسفل الوعاء الزجاجي سلك البلاتين الذي يمتد حتى القمة لكي يتصل بالدائرة الخارجية .

قطب اليود :-

يغمس اليود في محلول من أيوناته ونجد هذا القطب عكسي بالنسبة لأيوناته والتفاعل الذي يحدث عند هذا القطب يعبر عنه :



جهد قطب اليود يعطي بالمعادلة :

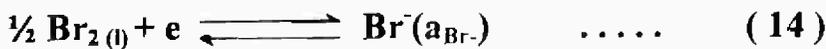
$$E_{\text{I}_2/\text{I}^-} = E_{\text{I}_2}^{\circ} - \frac{RT}{f} \ln(\text{aI}^-) \quad \dots\dots (13)$$

حيث أن :

$$\text{aI}^- \text{ يساوي الوحدة}$$

قطب البروم :-

يغمس البروم السائل في المحلول من أيوناته حيث أن هذا القطب عكسي لأيونات البروميد ويمثل تفاعل هذا القطب :



جهد قطب البروم يعطي بالمعادلة :

$$E_{\text{Br}_2/\text{Br}^-} = E^\circ_{\text{Br}_2} - \frac{RT}{f} \ln (a_{\text{Br}^-}) \dots\dots (15)$$

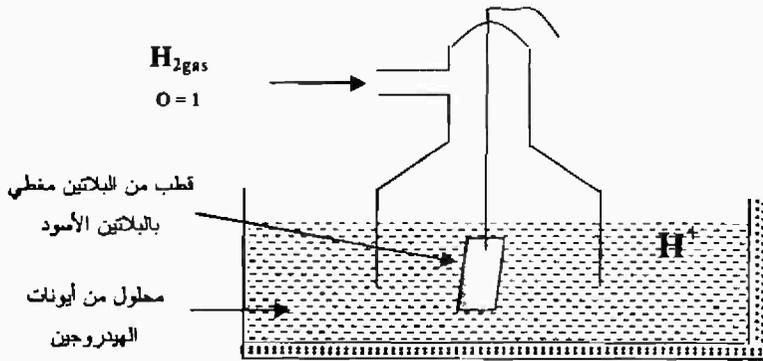
حيث أن : $a^{\frac{1}{2}}_{\text{Br}_2}$ يساوي الوحدة

4- الأقطاب الغازية :-

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

قطب الهيدروجين :- $\text{Pt}, \text{H}_2 / \text{H}^+ (a_{\text{H}^+})$

يعتبر قطب الأيدروجين من أفضل الأمثلة للأقطاب الغازية وهو قطب عكسي لأيونات الهيدروجين ويتكون من صحيفة رقيقة من معدن البلاتين المغطاه بطبقة من البلاتين الأسود ويلامسها غاز الهيدروجين ثم يغمس في محلول من أيونات الهيدروجين . ويوجد أشكال كثيرة لقطب الهيدروجين ولكن أكثرها شيوعاً الموضحة في شكل (12) .



شكل (12) قطب الأيدروجين

تفاعل قطب الهيدروجين :



وجهد قطب الهيدروجين يقدر بالجهد القياسي لقطب الهيدروجين ونشاط أيونات الهيدروجين ويعطى بالمعادلة :

$$E_{H_2} = E^{\circ}_{H_2} - \frac{RT}{f} \ln \frac{a_{H^+}}{P^{1/2}_{H_2}} \dots\dots (17)$$

وحيث أن $E^{\circ}_{H_2}$ الجهد القياسي لقطب الأيدروجين (عندما يكون ضغط الغاز 1 جو ونشاط أيونات الهيدروجين تساوي الوحدة) يساوي الصفر . فإن المعادلة (17) تؤول الي :

$$E_{H_2} = \frac{RT}{f} \ln \frac{a_{H^+}}{P^{1/2}_{H_2}} \dots\dots (18)$$

$$E_{H_2} = - \frac{RT}{f} \ln a_{H^+} + \frac{RT}{f} \ln P^{1/2}_{H_2} \dots\dots (19)$$

وعندما يكون ضغط غاز الأوكسجين يساوي 1 جوي $P^{1/2}_{H_2} =$ وبالتالي : $\ln P^{1/2}_{H_2} =$ صفر
 ∴ معادلة (19) تؤول الي :

$$E_{H_2} / H^+ = \frac{RT}{f} \ln a_{H^+} = \left(\frac{RT}{f} \times 2.303 \right) \text{pH} \dots\dots (20)$$

ونجد أن جهد قطب الأيدروجين في معادلة (20) يعتمد فقط علي نشاط أيونات الهيدروجين الموجودة في المحلول أي الرقم الهيدروجيني (pH)

قطب الكلور :-



قطب الكلور مثل قطب الهيدروجين في سلوكه فهو قطب عكسي بالنسبة لأيوناته ويعبر عن تفاعل الإختزال بالنسبة لقطب الكلور الممثل بالآتي :



جهد قطب الكلور يعطي بالمعادلة :

$$E_{\text{CL}_2} = E^\circ_{\text{CL}_2} - \frac{RT}{f} \ln \frac{a_{\text{CL}^-}}{p^{1/2}_{\text{Cl}_2}}$$

ونجد أن $E^\circ_{\text{CL}_2} / \text{CL}$ لا يساوي الصفر بل يساوي 1.2595 عند درجة 25°C .

قطب الأكسجين :-



وتفاعل قطب الأكسجين هو تفاعل إختزال وهو قطب عكسي بالنسبة لأيونات الهيدروكسيل ويمثل بالتفاعل الآتي :



وجهد قطب الأكسجين يعطي بالمعادلة :

$$E_{\text{O}_2} = E^\circ_{\text{O}_2} - \frac{RT}{f} \ln \frac{a_{\text{OH}^-}}{p^{1/2}_{\text{O}_2}} \quad \dots\dots (23)$$

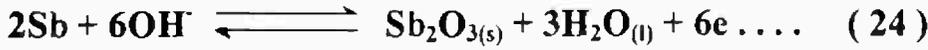
5- الأقطاب المعدنية التي تحتوي علي أملاحها الشحيحة الذوبان :-

تتضمن أقطاب بعض الفلزات المغطاة بطبقة من أحد أملاحها شحيحة الذوبان ويغمس في محلول من أحد الأملاح المشترك مع الملح الشحيح الذوبان في شقة الحامضي مثل أقطاب الكالوميل (الكالوميل هو الاسم التجاري الذي يطلق علي ملح كلوريد الزئبقوز) KCL , $\text{Hg} / \text{Hg}_2 \text{CL}_{2(s)}$ وقطب الفضة المغطي بطبقة من كلوريد الفضة المغموس في كلوريد البوتاسيوم KCL , $\text{Ag} / \text{Ag CL}_{(s)}$ وقطب الرصاص المغطي بطبقة من كبريتات الرصاص المغموس في محلول من كبريتات البوتاسيوم K_2SO_4 , $\text{Pb} / \text{PbSO}_{4(s)}$ وغيرها من الأقطاب الأخرى . ويسلك هذا النوع من الأقطاب مسلكاً عكسياً بالنسبة لأيونات السالبة وهي بذلك تعتبر أكثر فاعلية ودقة من أقطاب اللافلزات .

6- الأقطاب المعدنية التي تحتوي علي أكاسيدها الشحيحة الذوبان :-

هذا النوع من الأقطاب يشبه الأقطاب المعدنية التي تحتوي علي أملاحها شحيحة الذوبان ولكن في هذه الحالة نجد أن الفلز يغطي بطبقة من أكسيده والذي يسلك مسلك عكسي بالنسبة لأيونات الهيدروجين H^+ أو أيونات الهيدروكسيل OH^- ومن أهم هذه الأقطاب قطب الأنثيمون وهو يتكون من فلز الأنثيمون المغطاة بطبقة من ثالث أكسيد الأنثيمون وهي ناتجة من أكسدة الأنثيمون بواسطة الأكسجين ويرمز لقطب الأنثيمون بالرمز $(a_{OH^-}) , OH^- , Sb/Sb_2O_3(s)$. ومن الجدير بالذكر توضيح ما يحدث من تفاعلات ، وهما تفاعلات كما يلي :

أولاً :- تفاعل قطب الأنثيمون $Sb/Sb_2O_3 , OH^-$ العكسي بالنسبة لأيونات الهيدروكسيل OH^- .

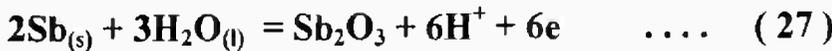


وجهد هذا القطب يعطي بالمعادلة :

$$E_{Sb/Sb_2O_3} = E^\circ_{Sb/Sb_2O_3} - \frac{RT}{6F} \ln \frac{1}{a_{OH^-}^6} \dots (25)$$

$$= E^\circ_{Sb/Sb_2O_3} - \frac{RT}{F} \ln \frac{1}{a_{OH^-}} \dots (26)$$

ثانياً :- تفاعل قطب الأنثيمون $Sb/Sb_2O_3 , H^+$ العكسي بالنسبة لأيونات H^+ .
يمثل بالمعادلة :



وجهد القطب العكسي بالنسبة لأيونات H^+ يعطي بالمعادلة :

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

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

علماً بأن E°_{Sb} عند درجة حرارة $25C^{\circ}$ تساوي -0.3445 فولت .
يعبر عن هذا النوع من الأقطاب بتفاعلات الأكسدة .

7- أقطاب الأكسدة والإختزال :-

وتتكون هذه الأقطاب من طبقة رقيقة من البلاتين التي لا تتفاعل مع المحاليل المغموره فيها وتحتوي هذه المحاليل علي مخلوط من أيونات ذات رقم أكسدة مختلف ومن نفس النوع مثل وضع البلاتين في محلول يحتوي علي أيونات الحديدوز والحديديك $Pt/Fe^{++}, Fe^{+++}$ أو محلول يحتوي علي أيونات القصديروز والقصديريك Pt/Sn^{++} ، Sn^{+++} ، ونجد أن القوة الدافعة الكهربية لهذه الأقطاب ناتجة من قابلية إنتقال الأيونات من تكافؤ الي تكافؤ آخر أكثر ثباتاً . التفاعل العام لأقطاب الأكسدة والإختزال يمثل بالآتي :



حيث أن n_1 رقم التأكسد للأيون المؤكسد ، n_2 تمثل رقم الأكسدة للأيون المختزل بينما n هي عبارة عن التغير في التكافؤ الذي يحدث نتيجة لتفاعل الأكسدة والإختزال أي أن عدد الإلكترونات التي تدخل أو تنتقل من التفاعل والقوة الدافعة لهذه الأقطاب تعطى بالمعادلة الآتية :

$$E = E^{\circ} - \frac{RT}{2F} \ln \frac{a_2}{a_1}$$

أي أن القوة الدافعة الكهربية لأقطاب الأكسدة والإختزال تعتمد علي النسبة بين النشاط للأيونات المختلفة التكافؤ .

قياس الأس الهيدروجيني pH :-

عند توصيل نصف خلية الهيدروجين القياسية مع قطب الكالوميل العياري ، فإن جهد الخلية الناتج يساوي 0.2816 فولت عند 25°C . فإذا وضعنا قطب الهيدروجين في محلول غير معلوم تركيز أيونات الهيدروجين به . فيمكن إستخدام جهد الخلية المقاس لحساب تركيز أيونات الهيدروجين وبالتالي الأس الهيدروجيني كما يلي :

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

$$E_{\text{H}_2} = E_{\text{Cell}} - E_{\text{Calomel}}$$

$$E_{\text{H}_2} = E^{\circ}_{\text{H}_2} - \frac{0.05916}{1} \text{Log} \frac{a_{\text{H}^+}}{a_{\text{H}_2}}$$

فإذا كان ضغط الغاز يساوي واحد جو فعند ذلك يكون $1 = a_{\text{H}_2}$ وأيضاً $E^{\circ}_{\text{H}_2} = \text{صفر}$

$$E_{\text{H}_2} = - 0.051916 \text{Log} a_{\text{H}^+}$$

$$\text{pH} = - \text{Log} a_{\text{H}^+}$$

$$E_{\text{H}_2} = + 0.051916 \text{pH}$$

فإذا كان E_{ref} يمثل جهد القطب المرجح

$$\therefore E_{\text{Cell}} = E_{\text{H}_2} + E_{\text{ref}}$$

$$E_{\text{Cell}} = 0.051916 \text{pH} + E_{\text{ref}}$$

$$\text{pH} = \frac{E_{\text{Cell}} - E_{\text{ref}}}{0.05916} .$$

والطريقة السابقة في إيجاد الأس الهيدروجيني أكثر دقة من طريقة إستخدام الكواشف الملونة .

الجهد الزائد : Overoltage :-

الجهد الزائد يتكون عندما تكون القوة الدافعة الكهربائية لخلية (مثل الكلور -

هيدروجين القياسية) أقل من جهد التحلل لتكوين هيدروجين وكلور بالتحليل الكهربائي Electrolysis أي أن جهد التحليل أكبر بكثير من جهد الخلية وهذا الفرق هو الجهد الزائد . ويعتمد علي طبيعة القطب المستعمل وسطحه . بمعنى أنه عندما يكون سطح القطب أملس يزيد من الجهد الزائد وعندما يكون السطح خشناً يقلل من الجهد الزائد . كما يزداد الجهد الزائد بزيادة كثافة التيار الكهربائي ويقل بزيادة درجة الحرارة . وعند استعمال قطبين من أسود البلاتين يكون الجهد 1.23 فولت في كل حالة عند تحلل الماء بإضافة الكتروليتات مختلفة من الأحماض والقواعد إذا كان تركيز أيونات الهيدروجين واحد مولر وهو يساوي الجهد لخلية قياسية من الأكسجين والهيدروجين كما يلي :

$$E_{\text{Cell}} = E_{\text{H}_2} + E_{\text{O}_2}$$

$$E_{\text{Cell}} = \text{O} + E_0 (\text{O}_2) - \frac{0.05916}{1} \text{Log} (\text{OH})^-$$

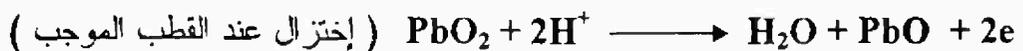
$$E_{\text{Cell}} = \text{O} + 0.401 - 0.05916 \text{Log} (10^{-14}) .$$

$$= 1.229 \text{ فولت}$$

حيث الجهد القياسي التأكسدي للأكسجين = 0.401 فولت .

بطاريات الخزن: Storage Batteries :-

أغلب بطاريات الخزن تصنع من شبكية رصاصية تحتوي علي الأنتيمون والباريوم أو معادن أخرى وتتكون من قطب سالب مغطى بالرصاص الأسفنجي الرمادي وقطب موجب مشبع بثاني أكسيد الرصاص PbO_2 في حمض الكبريتيك بتركيز قدره 37% وتكون التفاعلات الكيميائية من أكسدة وإختزال عند الأقطاب كما يلي :



وتتكون كبريتات الرصاص علي كلا اللوحين نتيجة التفاعل



وهناك أنواع أخرى من بطاريات الخزن وهي بطارية خزن (نيكل - كادميوم)
وتستخدم هذه البطارية للراديو الصغير ومصابيح الجيب الكهربائية .

تآكل المعادن : Corrosion :-

التآكل ظاهرة تحدث للمعدن ويعني ذلك تلفها أو تحطمها نتيجة لتفاعل كيميائي ، وقد يحدث مباشر بين المعدن ومادة كيميائية مثل تفاعل غاز الكلور مع الماغنسيوم ، تفاعل غاز الأوكسجين مع الكالسيوم والماغنسيوم عند درجات الحرارة العادية ، بينما يحدث هذا التفاعل بين الأوكسجين والمعادن الأخرى عند درجات حرارة عالية ويسمي هذا بالتآكل الجاف ولكن أغلب حالات التآكل تحدث نتيجة للتفاعلات الكيميائية في الخلية الكهربائية ويسمي بالتآكل الرطب . وهناك بعض العوامل المهمة المؤثرة علي التآكل والتي لها علاقة بالمعدن وهي : الجهد الكهروكيميائي ، وجود معدن أو مادة أخرى ، تعمل كقطب سالب ، زيادة جهد المعدن ، نقاوة المعدن ، الحالة الطبيعية للمعدن ، المسافة النسبية لسطح المعدن في حالة القطبين ، قابلية ذوبان المواد الناتجة من عمليات التآكل ، وجود الرطوبة .

مواد التآكل : Corrosion Inhibit :-

هذه المواد تعتبر إحدى الطرق لمعالجة عدد من المشاكل الناتجة عن التآكل وهي مركبات عضوية وغير عضوية ومن المواد غير العضوية مثلاً السيليكات والكرومات والفوسفات والبيورات .

ويمكن توضيح أثر استخدام سليكات الصوديوم كمانع للتآكل . وذلك عند استخدام شركات البترول لأنبوب طويل جداً لتصريف المياه المالحة وعند ظهور التآكل بهذه الأنبوب يؤدي إلي تبديله وهذا يكلف آلاف الدولارات . ولكن عند إضافة سليكات الصوديوم بتركيز منخفض الي هذا الماء المالح يؤدي الي تقليل التآكل بنسبة كبيرة.

كذلك يمكن إستخدام نترات الصوديوم منفردة أو مع الفوسفات وذلك لمنع تآكل خطوط الأتابيب ، وناقلات المشتقات البترولية الكيميائية .

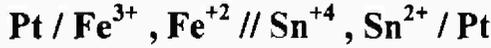
كذلك يمكن إستخدام بنزوات الصوديوم لحماية الفولاذ الطري من التآكل . وأيضاً يستخدم الجير المطفي Ca(OH)_2 كمانع للتآكل

أما موانع التآكل العضوية فمنها المواد الغردية والقواعد العضوية مثل الأمينات والبريدين ومشتقاتها تكون أيونات موجبة تحتوي علي مجموعات وشقوق حرة ذات طبيعة طاردة للماء . وهناك بعض الأملاح العضوية مثل السترات والنافثينات والمشتقات الأخرى تستخدم كموانع للتآكل .

" أمثلة محلولة "

مثال (1) :

ما هو التفاعل المتمثل في الخلية الكهروكيميائية التالية :



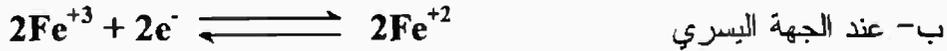
وما هي تفاعلات أنصاف هذه الخلية ؟

الحل :

يمكن تمثيل تفاعل هذه الخلية كما يلي :



ونلاحظ أن الكترودين قد رافقا عملية إختزال أيون Sn^{+4} الي أيون Sn^{+2} وعليه فإن الإتزان الألكتروني للمعادلة لابد أن يكون مصحوباً بتكافؤين لأيون Fe^{2+} . أما التفاعلات المنفردة والخاصة بنصفي الخلية فهي :



مثال (2) :

أوجد قيمة القوة الدافعة الكهربية القياسية E° للخلية التالية :



علماً بأن قيم E° لنصفي الخلية المذكورة $\text{Pt} / \text{Fe}^{3+}, \text{Fe}^{2+}$ و $\text{Pt} / \text{H}^+, \frac{1}{2}\text{H}_2$ هي 0.77 فولت وصفر فولت علي التوالي .

الحل :

من العلاقة العامة التالية :

$$E^\circ_{\text{Cell}} = E^\circ_{\text{right}} - E^\circ_{\text{left}}$$

$$E^{\circ}_{\text{Cell}} = 0.77 - 0 = 0.77 \text{ Volt}$$

ولذلك فإن القيمة الموجبة لـ E° تعني بأن مقدار التغير في الطاقة الحرة القياسية سيكون سالب حسب المعادلة :

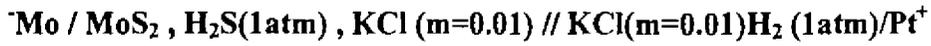
$$\Delta G^{\circ} = - n F E^{\circ}$$

وعليه فإن التفاعل سوف يجري بصورة تلقائية في إتجاه إختزال أيون Fe^{3+} كما يلي :



مثال (3) :

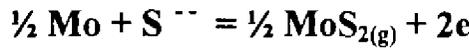
إذا أعطيت الخلية الكهروكيميائية التالية :



فما هو أفضل تمثيل لتفاعل الخلية المذكورة .

الحل :

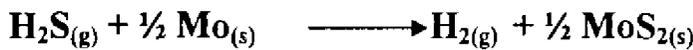
أن الجهة اليسرى من الخلية (القطب السالب) ستكون مصحوب بالتفاعلات التالية :



بينما سيتحرر غاز الهيدروجين حول الجهة اليمنى لنفس الخلية (القطب الموجب) طبقاً للتفاعل الآتي :



وعليه فإن تفاعل الخلية الكلي يمثل بالمعادلة :



مثال (4) :

إذا أعطيت خلية التركيز الآتية :



حيث // تعبر عن غشاء يسمح بمرور أيونات الهيدروجين

أ- إكتب المعادلات الخاصة بكل من : تفاعلات الأقطاب ، التغير الحاصل في الخلية تبعاً لانتقال أيونات الهيدروجين ثم التفاعل التام للخلية .

ب- إحسب مقدار القوة الدافعة الكهربية E وذلك عند درجة 25 م .

الحل :

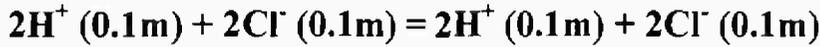
أ - تفاعلات الأقطاب :



التفاعل الناشئ من انتقال أيونات الهيدروجين هو :



تفاعل الخلية التام :



ب- باستخدام معادلة نرنست :

$$E = E^\circ - \frac{RT}{nF} \ln \left(\frac{[\text{H}^{+2}][\text{Cl}^{-2}]}{[\text{H}^{+2}][\text{Cl}^{-2}]} \right)$$

فعند التعويض عن القيم المناسبة لهذه المعادلة مع الأخذ بعين الاعتبار أن قيم كل من :

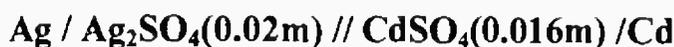
$$E^\circ = 0, R = 8.314 \text{ JK}^{-1} \text{ mol}^{-1}, n = 2$$

حيث أن E° تساوي صفر لكافة الخلايا المسماة بخلايا التركيز

$$\therefore E = 0 - \frac{0.05915}{2} \text{Log} \frac{(0.1)^4}{(0.1)^4} = 0.118 \text{ Volt}$$

مثال (5) :

في الخلية الكهروكيميائية التالية :



تبلغ قيم جهد أنصافها عند درجة 25 م° كما يلي :



أ - أكتب معادلة التفاعل الخاصة بالقطبين السالب والموجب ثم مثل بمعادلة أخرى عن التفاعل الكامل للخلية ؟

ب- أحسب قيم E و E° للخلية عند درجة حرارة 25 م° .

ج- أوجد مقدار ثابت الإتزان عند نفس الدرجة للتفاعل التالي :



د- إذا كانت قيمة E° لا تتغير تبعاً لدرجة الحرارة ، فوضح فيما لو تكون قيمة E أكبر أو أصغر أو أنها ثابتة عند درجة الحرارة 25 م° .

الحل :



ب- طبقاً للتفاعل المذكور تستخدم معادلة نرنست علي النحو التالي :

$$E = E^\circ \text{Ag}/\text{Ag}^+ - E^\circ \text{Cd}/\text{Cd}^{+2} - \frac{2.303RT}{nF} \text{Log} \left(\frac{[\text{Ag}^{+2}]}{[\text{Cd}^{+2}]} \right)$$

وبالتعويض نجد أن

$$E = (-0.8-0.4) - \frac{2.303 \times 8.314 \times 298}{2 \times 96500} \text{Log} \frac{[0.04]^2}{0.016}$$

$$E = -1.2 + 0.0295 = -1.17 \text{ Volt.}$$

$$\therefore E^\circ = -0.8-0.4 = -1.2 \text{ Volt.}$$

ج- لإستخراج المعادلة الخاصة بثابت الأتزان :

$$\Delta G^\circ = -n F E^\circ \quad , \quad \Delta G^\circ = -RT \ln k$$

وبالتعويض عن ΔG° في أحدهما نحصل علي المعادلة :

$$n F E^\circ = R T \ln k$$

أي أن :

$$\text{Log } k = \frac{2 \times 96500 \times (-1.2)}{2.303 \times 8.314 \times 298} = -40.57$$

$$\therefore K = 1.73 \times 10^{-41}$$

د- بغض النظر عن قيمة E° لا تتغير تبعاً لدرجة الحرارة فإن معامل لوغاريتم المقطع في معادلة نرنست يتناسب طردياً مع درجة الحرارة وعندها ستزداد قيمة هذا المقطع بارتفاع درجة الحرارة وعند أخذ الإشارة بعين الإعتبار فإن قيمة E عند درجة حرارة 35 م° ستصبح أقل سالبية أي أنها أكبر عدداً من قيمتها عند درجة 25 م° .

" الأسئلة "

- 1- إستنتج معادلة نرنست ؟
- 2- أكتب مذكرات واضحة عن :
 - أ- جهد القطب .
 - ب- جهد القطب القياسي .
- 3- وضح رياضياً كيف يمكن :
 - أ- حساب الجهد الكهربي .
 - ب- حساب القوة الدافعة الكهربية .
- 4- تكلم بالتفصيل عن الخلية الجلفانية مع الرسم ؟
- 5- أكتب ما تعرفه عن :
 - أ- خلية دانيال .
 - ب- الخلية العكسية وغير العكسية .
- 6- إشرح مع الرسم خلية وستون أو خلية الكادميوم ؟
- 7- تكلم بإيجاز عن :
 - أ- تعيين جهد القطب
 - ب- قطب الكالوميل
- 8- أكتب مذكرات واقعية عن :
 - أ- الأقطاب المملغمة .
 - ب- الأقطاب غير المعدنية وغير الغازية .
 - ج- الأقطاب الغازية .
 - د- قطب الهيدروجين .
- 9- تكلم عن الأقطاب المعدنية التي تحتوي علي أكاسيدها شحيحة الزوبان .
- 10- وضح بالتفصيل كل من الجهد الزائد ، تآكل المعادن مع ذكر موانع التآكل .