الباب الخامس

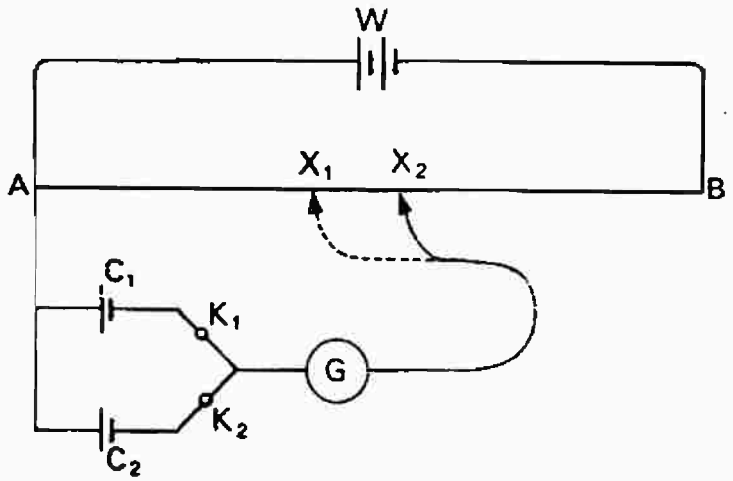
قياسات القوة الدافعة الكهربية للخلايا

قياسات القوة الدافعة الكهربية للخلايا

القوة الدافعة الكهربية هى فرق الجهد الكهربى الذى يسبب سريان التيار من قطب إلى الآخر.

وتستخدم طريقة التعويض لبوجيندورف Poggendrof لمعرفة القوة الدافعة الكهربية لخلية مجهولة فى حالة اتزان مع خلية أخرى معلومة الجهد عندما لا يمر تيار فى الدائرة. وتتكون الدائرة الكهربية كما هو موضح فى الشكل (1-5)، من مقياس للجهد، وسلك AB مشدود على مسطرة مدرجة طولها واحد متر. ويتصل طرفا السلك AB بمصدر للتيار المستمر (D.C) ولتكن البطارية C معلومة القوة الدافعة الكهربية E_1، والخلية (X) هى المطلوب معرفة قوتها الدافعة الكهربية "E".

وتتصل أطراف الخليتين C و X بنفس الطرف للسلك AB. أما الطرف المنزلق فيتصل بالطرف الآخر لـ X من خلال جلفانومتر، وتعين النقطة D (نقطة الاتزان) حيث قراءة الجلفانومتر تكون صفرا مما يعنى عدم مرور تيار. ثم تستبدل الخلية X بالخلية القياسية (S) معلومة القوة الدافعة الكهربية (E°)، ونحرك المنزلق حتى نصل إلى نقطة اتزان أخرى ` D.



شكل (1-5): طريقة بوجيندروف لقياس جهد الخلية (emf)

ونحسب فرق الجهد بين النقطتيـــن D و A بواســطة التيــاران المتســاويان والمتضادان فى الاتجاه من مصدرى الجهد C، X. لذلك نحصل على العلاقة التالية:

$$\frac{E}{E_1} = \frac{I.AD}{I.AB} \qquad (5\text{-}1)$$

$$\therefore \quad E = \frac{AD}{AB} E_1 \qquad (5\text{-}2)$$

وبالمثل تكون E° للخلية القياسية هى:

$$E^\circ = \frac{ED'}{AB} . E_1 \qquad (5\text{-}3)$$

أو

$$\frac{E}{E^o} = \frac{AD}{AD'} \qquad (5\text{-}4)$$

$$\therefore \quad E = \frac{AD}{AD'} . E^\circ \qquad (5\text{-}5)$$

حيث E° القوة الدافعة الكهربية للخلية القياسية معلومة القيمة، حيث AD`، AD هـــى أطوال يمكن قراءتها مباشرة من التدريج المترى للمسطرة وبذلك يمكن إيجاد قيمـة (E) (القوة الدافعة الكهربية للخلية المجهولة).

خلية (وستون – كادميوم) القياسية:

خلية وستون هى الخلية القياسية الأساسية المستخدمة فى أنحاء العالم باسم "خلية وستون" حيث أن المعامل الحرارى للقوة الدافعة الكهربية منخفـــض، ولاتتغـير القـــوة الدافعة الكهربية للخلية مع الزمن. وتصل قيمة القوة الدافعـــة الكهربيـــة لـــهذه الخليـــة (والمحضرة طبقا للقواعد العالمية) عند 20°C إلى 1.018 فولت، ومتوســـط المعـــامل الحرارى فى المدى من 0°C إلى 40°C هو (-5×10^{-5}) فولت لكل درجـــة. وتغـير القوة الدافعة الكهربية للخلية خلال مدى من درجات الحرارة يعبر عنها بالعلاقة:

$$E_t = 1.017964 - 4.06 \times 10^{-5} (t - 20) - 9.5 \times 10^{-7} (t - 20)^2$$

حيث t هى درجة الحرارة بالتدريج المئوى. وتكتب الخلية على النحو التالى:

$$Cd\ (12.5\%\ in\ mercury)\ /\ 3\ CdSO_4.8H_2O/Hg_2SO_{4(s)}\ |\ Hg_{(\ell)}$$
(sat. soln.)

ويكتب تفاعل الأقطاب على النحو التالى:

عند الأنود:

$$Cd_{(s)} + SO^{2-}_{4(aq)} \rightleftharpoons CdSO_{4(s)} + 2e^- \qquad (5\text{-}6)$$

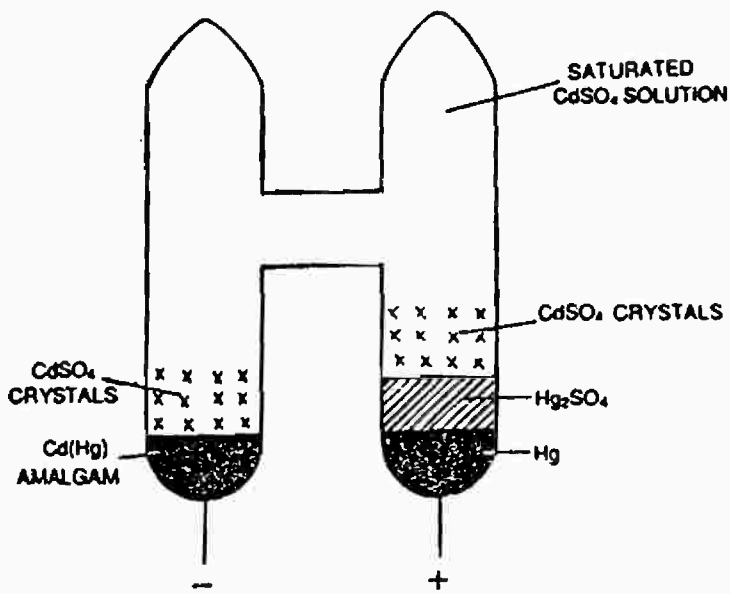
عند الكاثود:

$$Hg_2SO_{4(s)} + 2e^- \rightleftharpoons 2Hg_{(L)} + SO^{2-}_{4(aq)} \qquad (5\text{-}7)$$

$$Cd_{(s)} + Hg_2SO_{4(s)} \rightleftharpoons CdSO_{4(s)} + 2Hg_{(L)} \qquad (5\text{-}8)$$

التفاعل الكلى

ويمكن تصميم الخلية على شكل أنبوبتين متصلتين من المنتصف على شكل حرف H شكل (2-5)، وتحتوى الأنبوبة اليسرى على مملغم الكادميوم 12.5%، وبللورات صلبه من $3CdSO_4.8H_2O$. أما الأنبوبة اليمنى فتحتوى على الزئبق وعجينة من كبريتات الزئبقيك فى الزئبق. يليها طبقة من بللورات كبريتات الكادميوم الصلب وتملأ باقى الخلية بمحلول مشبع من كبريتات الكادميوم.

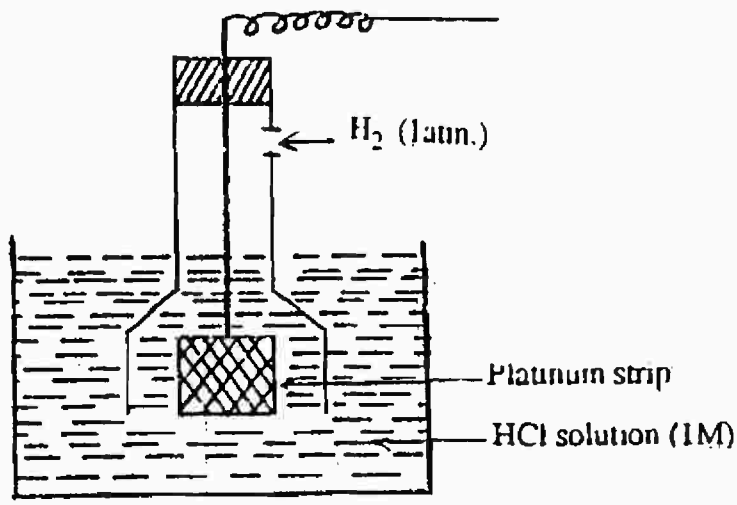


شكل (2-5): خلية وستون - كادميوم

تستخدم خلية "وستون" غير المشبعة كخلية قياسية حيث أن هذه الخلية لاتحتوى على بللورات من كبريتات الكادميوم الصلب ويستخدم محلول كبريتات الكادميوم كمحلول مشبع فقط عند 4°C حيث تقل القوة الدافعة الكهربية لهذه الخلية إلى 1.0186 فولت عند درجة حرارة الغرفة، والمعامل الحرارى له أقل منه لخلية وستون المشبعة.

قطب الهيدروجين القياسى

يتكون القطب الهيدروجينى من شريحة من البلاتين مطلية بأسود البلاتين ومغمورة فى حمض HCl تركيزه واحد مولر ويمرر غاز الهيدروجين على سطح الشريحة تحت ضغط قدرة واحد جو- ويسمى بقطب الهيدروجين القياسى (SHE) شكل (5-3).



شكل (3-5): قطب الهيدروجين القياسى

ويعبر عن قطب الهيدروجين القياسى، كالآتى:

$$Pt, H_{2(g.\ 1\ atm)} \mid H^{+}_{(C=1)}$$

وجهد قطب الهيدروجين يساوى صفر فولت عند كل درجات الحرارة. ويقاس جهد القطب المفرد بالنسبة لقطب الهيدروجين القياسى، وبذلك يعرف جهد القطب بأنه "القوة الدافعة الكهربية لخلية جلفانية يكون فيها القطب متصلا بقطب هيدروجينى قياسى".

قياس جهد القطب:

لقياس جهد القطب نقوم بتوصيل هذا القطب مع قطب هيدروجينى قياسى لتكوين خلية جلفانية. وحيث أن جهد قطب الهيدروجين القياسى ثابت ويساوى صفر، تكون القيمة المقاسة للقوة الدافعة الكهربية للخلية الجلفانية هى نفسها قيمة جهد القطب المطلوب معرفته. ومثل هذه الخلية الجلفانية يمكن كتابتها كالآتى:

$$M \mid M^{+}_{(aq)} \mid\mid H^{+}_{(C=1)} \mid H_{2(g.\ 1\ atm)}\ Pt.$$

وإذا حدثت أكسدة على القطب الفلزى سيكون التفاعل كالآتى:

على القطب المعدنى (أكسدة):

عند الأنود:

$$M_{(s)} \rightleftharpoons M^{n+}_{(aq)} + n\ e^{-} \qquad (5\text{-}9)$$

على قطب الهيدروجين (اختزال):

عند الكاثود:

$$n\ H^{+} + n\ e^{-} \rightleftharpoons n/_{2}H_{2(g)} \qquad (5\text{-}10)$$

$$M_{(s)} + n\ H^{+}_{(aq)} \rightleftharpoons n/_{2}H_{2(g)} + M^{+}_{(aq)} \qquad (5\text{-}11)$$

التفاعل الكلى

وإذا حدث اختزال على القطب الفلزى، ويكون التفاعل كالأتى:

عند قطب الهيدروجين القياسى (أكسدة):

عند الأنود:

$$n/_2\ H_2 \rightleftharpoons n\ H^+ + n\ e^- \qquad (5\text{-}12)$$

عند الكاثود:

$$M^{n+}_{(aq)} + n\ e^- \rightleftharpoons M_{(s)} \qquad (5\text{-}13)$$

$$n/_2\ H_{2(g)} + M^{n+}_{(aq)} \rightleftharpoons n\ H^+_{(aq)} + M_{(s)} \quad \text{التفاعل الكلى} \qquad (5\text{-}14)$$

جهود الأقطاب القياسية:

أ- القطب القياسى:

يعرف بأنه القطب الذى تكون فعالية محلوله تساوى الوحدة. وإذا وجدت أصناف غازية تكون عند ضغط = 1 جو.

ب- جهد القطب القياسى:

يعرف بأنه جهد القطب عندما تصبح فعالية المواد المتفاعلة والمواد الناتجة تساوى الوحدة، ويرمز لها بالرمز $E°$.

جـ- إشارة جهد القطب:

1- طبقا لنظام "IUPAC" تأخذ قيمة جهد القطب إشارة موجبة إذا كان تفاعل القطب هو تفاعل اختزال (عندما يتم توصيله مع قطب الهيدروجين القياسى هو تفاعل اختزال)، على سبيل المثال: عند توصيل قطب النحاس بالقطب الهيدروجين القياسى يحدث اختزال على قطب النحاس، كما يلى:

عند قطب الهيدروجين القياسى

عند الأنود:

$$H_{2(g)} \rightleftharpoons 2H^+ + 2e^- \text{ (oxidation)} \qquad (5\text{-}15)$$

عند قطب النحاس (الكاثود):

$$Cu^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Cu_{(s)} \text{ (reduction)} \qquad (5\text{-}16)$$

$$H_{2(g)} + Cu^{2+} \rightleftharpoons 2H^+ + Cu_{(s)} \quad \text{التفاعل الكلى} \qquad (5\text{-}17)$$

وبذلك فإن جهد قطب النحاس سيأخذ الإشارة الموجبة وتكون:

$$E^{o}_{(Cu^{2+}/Cu)} = +0.337 \text{ volt} \qquad (5\text{-}18)$$

2- تأخذ قيمة جهد القطب إشارة سالبة إذا كان تفاعل القطب عندما يتم توصيله بالقطب الهيدروجيني القياسي هو تفاعل أكسدة. على سبيل المثال: قطب الخارصين عند توصيله بـ SHE، ستحدث الأكسدة عند قطب الخارصين.

عند قطب الخارصين (الأنود):

$$Zn_{(s)} \rightleftharpoons Zn^{2+} + 2e^{-} \quad \text{(أكسدة)} \qquad (5\text{-}19)$$

عند قطب الهيدروجين القياسي:

$$2H^{+} + 2e^{-} \rightleftharpoons H_{2(g)} \quad \text{(اختزال)} \qquad (5\text{-}20)$$

$$Zn_{(s)} + 2H^{+} \rightleftharpoons Zn^{2+} + H_{2(g)} \quad \text{التفاعل الكلي} \qquad (5\text{-}21)$$

وبذلك يكون جهد قطب الخارصين ذو إشارة سالبة.

$$E^{o}_{Zn^{2+}/Zn} = -0.76 \text{ volt} \qquad (5\text{-}22)$$

وقيمة جهود الأكسدة للأقطاب هى نفسها قيمة جهود الاختزال مع اختلاف الإشارة حيث أن:

$$E^{o}_{(Cu/Cu^{2+})} = -0.337 \text{ volt} \qquad (5\text{-}23)$$

$$E^{o}_{(Cu^{2+}/Cu)} = +0.337 \text{ volt} \qquad (5\text{-}24)$$

وعند ترتيب جهود الأقطاب القياسية (جهود الاختزال) تأخذ الأقطاب المكونة من فلزات أكثر نشاطا قيما أكثر سالبية. أما الأقطاب الأقل نشاطا فتأخذ القيم الموجبة، لذلك فإن قيمة جهود الأقطاب الاختزالية هى مقياس لقابلية هذه الأقطاب للاختزال. وتترتب جهود الاختزال للأقطاب فى سلسلة تسمى السلسلة الكهروكيميائية.

القياسات العملية لجهود الأقطاب القياسية (جهود الأكسدة وجهود الاختزال):

جهود الأقطاب القياسية (أكسدة أو إختزال):

هى القوة الدافعة الكهربية للخلية الجلفانية عندما يتصل القطب القياسى بقطب الهيدروجينى القياسى، وذلك على النحو التالى:

أ- تعيين جهد الأكسدة القياسى:

حيث أن عملية الأكسدة تتم عند القطب الفلزى:

$$M/M^{+}_{(a=1)} \,||\, H^{+}_{(a=1)} \,|\, H_{2(g,\ 1\ atm)}, Pt$$

Anode (Oxidation) — Cathode (Reduction)

وتفاعلات أنصاف الخلايا تكون على النحو التالى:

$$2M_{(s)} \rightleftharpoons 2M^{+} + 2e^{-} \quad \text{عند الأنود (أكسدة)} \qquad (5\text{-}25)$$

$$2H^{+} + 2e^{-} \rightleftharpoons H_{2(g)} \quad \text{عند الكاثود (إختزال)} \qquad (5\text{-}26)$$

$$2M_{(s)} + 2H^{+}_{(aq)} \rightleftharpoons 2M^{+}_{(aq)} + H_{2(g)} \quad \text{تفاعل الخلية الكلى} \qquad (5\text{-}27)$$

$$E^{o}_{cell} = E^{o}_{Anode} + E^{o}_{Cathode} \qquad (5\text{-}28)$$

أو

$$E^{o}_{cell} = E^{o}_{(M/M^{+})} + E^{o}_{(2H^{+}/H_2)} \qquad (5\text{-}29)$$

لكن

$$E^{o}_{(2H^{2}/H_2)} = 0 \qquad (5\text{-}30)$$

$$\therefore \quad E^{o}_{cell} = E^{o}_{(M/M^{+})} \qquad (5\text{-}31)$$

حيث $E^{o}_{(M/M^{+})}$ هى جهد الأكسدة القياسى

وبالتالى يمكن الحصول على جهد الاختزال القياسى للتفاعل

$$M^{+} + e \rightleftharpoons M_{(s)} \qquad (5\text{-}32)$$

ب- تعيين جهد الاختزال القياسى:

$$Pt, H_{2(g.\ 1\ atm)} \mid H^{+}_{(a=1)} \mid M^{+}_{(a=1)} \mid M$$

Anode Cathode

$$H_{2(g)} \rightleftharpoons 2H^{+} + 2e^{-} \quad \text{عند الأنود (أكسدة)} \qquad (5\text{-}33)$$

$$2M^{+} + 2e^{-} \rightleftharpoons 2M_{(s)} \quad \text{عند الكاثود (اختزال)} \qquad (5\text{-}34)$$

$$H_{2(g)} + 2M^{+} \rightleftharpoons 2M_{(s)} \quad \text{تفاعل الخلية الكلى} \qquad (5\text{-}35)$$

$$E^{o}_{cell} = E^{o}_{Anode} + E^{o}_{Cathode} \qquad (5\text{-}36)$$

$$= E^{o}_{ox.} + E^{o}_{red}$$

$$= E^{o}_{(H_2/2H^{+})} + E^{o}_{(M^{+}/M)}$$

$$= 0 + E^{o}_{(M^{+}/M)}$$

$$E^{o}_{cell} = E^{o}_{(M^{+}/M)} \qquad (5\text{-}37)$$

حيث $E^{o}_{(M^{+}/M)}$ جهد الاختزال القياسى

ولذلك فإن قيمة القوة الدافعة الكهربية (ق.د.ك) للخلية الجلفانية هو قيمة جهد الاختزال القياسى للقطب.

العلاقة بين التغير فى الطاقة الحرة والطاقة الكهربية (ق.د.ك)

إذا افترضنا ان ق.د.ك لخلية عكسية هى "E"، وان العملية التى تحدث فى الخلية مصحوبة بمرور "n" فاراداى من الكهرباء أى (nF) من الكولومات.

∴ الشغل الكهربى الذى يبذله النظام فى الخلية = الفولت × الكولوم

$$nFE = E \times nF = \text{جول}$$

حيث F تساوى 96500 كولوم)

∵ الخلية متعاكسة، فإن هذا الشغل الكهربى لايحدث شغل ميكانيكى نتيجة للتغير فى الحجم. فيمكن اعتبار ان هذا الشغل يساوى التغير فى الطاقة الحرة ΔG،

المصاحب لتفاعل الخلية، ونحن نعرف أنه أثناء تفاعل الخلية فإن الطاقة الحـــرة للخلية، تقل بمقدار ΔG.

النقص فى الطاقة الحرة للخلية = الشغل الكهربى المبذول

$$EFn = \Delta G \qquad (5\text{-}38)$$

$$\therefore \quad EFn - = \Delta G \qquad (5\text{-}39)$$

وتمثل هذه المعادلة العلاقة بين التغير فى الطاقة الحرة والقوة الدافعة الكهربيـــة للخلية (e.m.f).

العلاقة بين التغير فى الانتروبى "ΔS" والطاقة الكهربية (ق.د.ك)

من دراستنا للديناميكا الحرارية، فإن

$$G = H\text{-}TS \qquad (5\text{-}40)$$

حيث G: الطاقة الحرة لجبيس

H المحتوى الحرارى (الانثالبى)

S (الانتروبى) (العشوائية)

T درجة الحرارة المطلقة.

لدراسة التغير عند درجة حرارة ثابتة فإن:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \qquad (5\text{-}41)$$

$$\Delta G - \Delta H = -T\Delta S \qquad (5\text{-}42)$$

وطبقا لمعادلة جيبس - هيلمهولتز

$$\Delta G = \Delta H + T\left(\frac{\partial \Delta G}{\partial T}\right)_P \qquad (5\text{-}43)$$

$$\Delta G - \Delta H = T\left(\frac{\partial \Delta G}{\partial T}\right)_P \qquad (5\text{-}44)$$

بمقارنة المعادلتان (5-42) و (5-44)

$$-T\Delta S = T\left(\frac{\partial \Delta G}{\partial T}\right)_P \qquad (5\text{-}45)$$

$$\Delta S = - \left(\frac{\partial \Delta G}{\partial T} \right)_P \qquad (5\text{-}46)$$

ولكن

$$\Delta G = -nFE \qquad (5\text{-}47)$$

$$\therefore \quad \Delta S = - \left(\frac{\partial (-nFE)}{\partial T} \right)_P \qquad (5\text{-}48)$$

$$\Delta S = nF \left(\frac{\partial E)}{\partial T} \right)_P \qquad (5\text{-}49)$$

وهذه هى العلاقة بين التغير فى الانتروبى والطاقة الكهربية، وبذلك يمكن حساب التغير فى الانتروبى من معرفة المعامل الحرارى للقوة الدافعة الكهربية للخلية $\left(\frac{\partial E)}{\partial T} \right)_P$.

العلاقة بين التغير فى المحتوى الحرارى "ΔH" والطاقة الكهربية (ق.د.ك)

طبقا لمعادلة جيبس- هيلمهولتز، والتى تطبق على التغيرات المتعاكسة، فإن:

$$\Delta G = \Delta H + T \left(\frac{\partial \Delta G}{\partial T} \right)_P \qquad (5\text{-}50)$$

حيث أن

$$\Delta G = -nFE$$

وعند درجة حرارة ثابتة T تكون:

$$\therefore \quad -nFE = \Delta H + T \left(\frac{\partial (-nFE)}{\partial T} \right)_P \qquad (5\text{-}51)$$

$$-nFE = \Delta H - nFT \left(\frac{\partial E)}{\partial T} \right)_P \qquad (5\text{-}52)$$

$$\Delta H = - nFE + nFT \left(\frac{\partial E)}{\partial T} \right)_P \qquad (5\text{-}53)$$

$$\Delta H = -nF \left[E - T \left(\frac{\partial E)}{\partial T} \right)_P \right] \qquad (5\text{-}54)$$

وهكذا يمكن حساب التغير فى حرارة التفاعل (الانثالبى) من قياسات ق.د.ك. (جهد للخلية) ومعرفة المعامل الحرارى لجهد الخلية.

وللتعليق على العلاقة السابقة ننظر إلى سلوك الخلية العكسية، هناك ثلاث حالات ترتبط بقيمة المعامل الحرارى للقوة الدافعة الكهربية للخلية وهى:

أ- إذا كانت $\left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_p = 0$

∴ المعادلة رقم (5-54) تصبح على الصورة

$$\Delta H = -nFE \quad -\Delta H = nFE \qquad (5\text{-}55)$$

وهذا يعنى: أثناء عمل الخلية، فإن التغير فى الطاقة الحرة للتفاعل داخل الخلية يساوى التغير فى المحتوى الحرارى.

ب- إذا كانت $\left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_p > 0$

أى أن قيمتها موجبة

أى أن emf للخلية تزداد بإرتفاع درجة الحرارة

$$\therefore \quad nFE >> \Delta H$$

وهذا يعنى: أن الخلية أثناء عملها سوف تمتص حرارة من الوسط المحيط وإذا لم يتواصل إعطاء الحرارة فإن درجة الحرارة للخلية سوف تقل.

(جـ) إذا كانت $\left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_p < 0$

أى أنها سالبة القيمة. أى أن emf الخلية تقل بإرتفاع درجة الحرارة.

∴ $\Delta H >> nFE$ وهذا يعنى أن الخلية سوف تعطى حرارة للوسط المحيط أثناء تشغيلها.

الديناميكا الحرارية للخلايا العكسية:

العلاقة بين emf وفاعلية مكونات الخلية العكسية:

القوة الدافعة الكهربية لقطب أو خلية عندما تكون فاعلية المواد المتفاعلة

والناتجة تساوى الوحدة تسمى بجهد القطب القياسى أو جهد الخلية القياسى ويرمز لـــها بالرمز E°.

إذا تم التفاعل بمرور n فاراداى. فإن التغير فى الطاقة الحرة القياســية ΔG° تمثل بالعلاقة:

$$\Delta G^\circ = -nFE^\circ \qquad (5\text{-}56)$$

حيث E° هى emf القياسية للخلية أو للقطب.

ولنفترض التفاعل العكس التالى:

$$aA + bB \rightleftharpoons cC + dD \qquad (5\text{-}57)$$

وبتطبيق قانون فعل الكتلة:

$$K_{eq} = \frac{a_C^c . a_D^d}{a_A^a . a_B^b} \qquad (5\text{-}58)$$

حيث a: هى الفعالية للمتفاعلات والنواتج، K_{eq} هو ثابت الاتزان الكيميائى

وطبقا للتفاعل الحرارى لفانت – هوف، فإن:

$$-\Delta G = RT \ln K - RT \ln \frac{a_C^c . a_D^d}{a_A^a . a_B^b} \qquad (5\text{-}59)$$

وعندما تكون فعالية المواد المتفاعلة والناتجة تساوى الوحدة، فإن

$$\therefore \quad -\Delta G^\circ = RT \ln K - RT \ln 1 \qquad (5\text{-}60)$$

وحيث $\ln 1 = 0$

فإن

$$\therefore \quad -\Delta G^\circ = RT \ln K \qquad (5\text{-}61)$$

$$\therefore \quad -\Delta G = -\Delta G^\circ - RT \ln \frac{a_C^c . a_D^d}{a_A^a . a_B^b} \qquad (5\text{-}62)$$

$$\because \quad -\Delta G = nFE \ , \ -\Delta G^\circ = -nFE^\circ$$

$$\therefore \quad nFE = nFE^\circ - RT \ln \frac{a_C^c . a_D^d}{a_A^a . a_B^b} \qquad (5\text{-}63)$$

وبقسمة طرفى المعادلة على nF، نحصل على:

$$\therefore \quad E = E^\circ - \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_C^c . a_D^d}{a_A^a . a_B^b} \qquad (5\text{-}64)$$

أو

$$E = E^\circ - \frac{2.303\,RT}{nF} \log \frac{a_C^c . a_D^d}{a_A^a . a_B^b} \qquad (5\text{-}65)$$

وهذه هى المعادلة العامة للقوة الدافعة الكهربية (لجهد) الخلية العكسية أو جـــهد قطب عكسى، وتعرف هذه المعادلة بمعادلة نيرنست.

تطبيقات معادلة نيرنست على حالات جزيئية:

1- إذا وضع معدن النحاس فى محلول كبريتات النحاس يكون تفاعل القطب هو:

$$Cu \rightleftharpoons Cu^{2+} + 2\,e^- \qquad (n = 2) \qquad (5\text{-}66)$$

يمكن كتابة جهد القطب بالمعادلة التالية:

$$E_{Cu/Cu^{2+}} = E^\circ_{Cu/Cu^{2+}} - \frac{2.303\,RT}{nF} \log \left[\frac{a_{Cu^{2+}}}{a_{Cu}} \right] \qquad (5\text{-}67)$$

$$= E^\circ_{Cu/Cu^{2+}} - \frac{0.05916}{2} \log a_{Cu^{2+}} \qquad (5\text{-}68)$$

لأن فعالية معدن النحاس = 1 ، $a_{Cu} = 1$

2- فى حالة وجود الأكسجين مع محلول يحتوى على أيونات OH^- الهيدروكسيد، يكون تفاعل القطب كالتالى:

$$\tfrac{1}{2}O_2 + H_2O + 2e^- \rightleftharpoons 2OH^- \qquad (n = 2) \qquad (5\text{-}69)$$

$$E_{(O_2/OH^-)} = E^\circ_{(O_2/OH^-)} - \frac{2.303\,RT}{2F} \log \left\{ \frac{a^2_{OH^-}}{a^{1/2}_{O_2} . a_{H_2O}} \right\} \qquad (5\text{-}70)$$

وبضرب المعادلة (5-69) فى (2) تكتب المعادلة فى الصورة التالية:

$$O_2 + 2H_2O + 4e^- \rightleftharpoons 4OH^- \qquad (n = 4) \qquad (5\text{-}71)$$

وبالتالى يأخذ جهد القطب الصورة التالية:

$$E_{O_2/OH^-} = E^o_{O_2/OH^-} - \frac{2.303\,RT}{4F} \log \left\{ \frac{a^4_{OH^-}}{a_{O_2} . a^2_{H_2O}} \right\} \quad (5\text{-}72)$$

$$E_{O_2/OH^-} = E^o_{O_2/OH^-} - \frac{0.05916}{4} (4) \log a_{OH^-} \quad (5\text{-}73)$$

حيث $a_{O_2=1}$ ، $a_{H_2O=1}$

اشتقاق معادلة نيرنست لجهد القطب بمعلومية الضغط الأزموزى وضغط المحلول:

نفترض فلز M تكافؤه "n_+" مغموس فى محلول يحتوى على أيونات M^{n+}، يكون تفاعل القطب:

$$M \rightleftharpoons M^{n+} + n\,e^- \quad (5\text{-}74)$$

نفترض أن:

π: الضغط الأزموزى للمحلول الذى يحتوى على أيونات الفلز

P: ضغط محلول الفلز

E: جهد القطب

وكمية الكهرباء اللازمة لإذابة واحد جرام أيون من الفلز = nF كولوم

والشغل الكهربى المبذول (W_1) عند فرق جهد "E" = nFE جول

وعند تخفيف المحلول ينخفض الضغط الأزموزى للمحلول من π إلى $(\pi - d\pi)$، وفى نفس الوقت ينخفض جهد القطب من E إلى (E-dE).

∴ الشغل الكهربى (W_2) الذى يبذل عند فرن جهد (E-dE) لكى يذيب واحد جم أيون من الفلز يكون:

$$w_2 = nF(E - dE) \text{ Joules} \quad (5\text{-}75)$$

$$w_1 - w_2 = nFE - nF(E - dE) \quad (5\text{-}76)$$

$$dw = nF\,dE \quad (5\text{-}77)$$

لكن dw: الشغل الأزموزى المبذول لنقل واحد جرام أيون من الفلز من ضغـــط أزموزى π إلى (π-dπ) يكون كالتالى:

$$\therefore \quad dw = V.d\pi \qquad (5\text{-}78)$$

من المعادلتان (5-77)، (5-78) نحصل على:

$$nFdE = V.d\pi \qquad (5\text{-}79)$$

وبالنسبة لمحلول مثالى يحتوى على واحد جرام أيون من الفلز، فإن:

$$\pi V = RT \qquad (5\text{-}80)$$

أو

$$V = \frac{RT}{\pi} \qquad (5\text{-}81)$$

$$\therefore \quad nF\,dE = RT\left(\frac{d\pi}{\pi}\right) \qquad (5\text{-}82)$$

بتكامل المعادلة السابقة، نحصل على:

$$nF\int dE = RT\int\frac{d\pi}{\pi} \qquad (5\text{-}83)$$

$$nFE = Rt\ln\pi + const \qquad (5\text{-}84)$$

ولكن عند: $E = 0$ $\therefore$ $\pi = P$, at

وبالتعويض عن هذه القيم:

$$\therefore \quad nF \times 0 = RT\ln P + Const.$$

$$\therefore \quad Const. = -RT\ln P \qquad (5\text{-}85)$$

بالتعويض من (5-85) فى (5-84)

$$nFE = RT\ln\pi - RT\ln P \qquad (5\text{-}86)$$

$$nFE = RT\ln\left(\frac{\pi}{P}\right) \qquad (5\text{-}87)$$

$$E = \frac{2.303\,RT}{nF}\log\frac{\pi}{P} \qquad (5\text{-}88)$$

وتسمى هذه المعادلة بمعادلة "نيرنست" لجهد القطب.

معادلة نيرنست (emf) لخلية عكسية مكونه من قطبين متماثلين مغمورين فى محلولين مختلفين فى التركيز تحتويان على أيونات الفلز

لنفترض الخلية العكسية الأتية:

$$M \mid M^{n+}_{(C_1)} \parallel M^{n+}_{(C_2)} \mid M$$

والمكونة من قطبين من فلزين متماثلين مغمورين فى محلولين مختلفى التركيز يحتويان على أيونات الفلز، حيث أن: E_1: جهد القطب الأول، E_2: جهد القطب الثانى.

وطبقا لمعادلة نيرنست لجهد القطب المفرد، فإن:

$$E_1 = \frac{2.303\,RT}{nF}\log\left(\frac{(\pi)_1}{P}\right) \qquad (5\text{-}89)$$

$$E_2 = \frac{2.303\,RT}{nF}\log\left(\frac{(\pi)_2}{P}\right) \qquad (5\text{-}90)$$

وكما نعلم فإن أحد أقطاب الخلية تحدث عنده عملية أكسدة والآخر تحدث عنده عملية اختزال، وتكون القوة الدافعة الكهربية (emf) للخلية هى فرق الجهد بين القطبين:

$$E_1 - E_2 = \frac{2.303\,RT}{nF}\left\{\log\left(\frac{(\pi)_1}{P}\right) - \log\left(\frac{(\pi)_2}{P}\right)\right\} \qquad (5\text{-}91)$$

$$E_{cell} = \frac{2.303\,RT}{nF}\log\left(\frac{\pi_1}{\pi_2}\right) \qquad (5\text{-}92)$$

وبما أن الضغط الأسموزى يتناسب تناسبا طرديا مع تركيز المحلول، فإن:

$$\therefore \quad (\pi)_1 \alpha\, C_1 \quad , \quad (\pi)_2 \alpha\, C_2$$

$$E_{cell} = \frac{2.303\,RT}{nF}\log\left(\frac{C_1}{C_2}\right) \qquad (5\text{-}93)$$

السلسلة الكهروكيميائية: Electrochemical series

رتبت قيم جهود الأقطاب القياسية على التدريج الهيدروجينى، وسمى هذا الترتيب بالسلسلة الكهروكيميائية، واستخدمت عادة جهود الاختزال القياسية للأقطاب كما فى الجدول (1-5):

جدول (1-5): جهود الأقطاب القياسية عند 25°C.

Electrode	E°	Half Cell Reaction
$Li^+ \mid Li$	−3.045	$Li^+ + e = Li$
$K^+ \mid K$	−2.925	$K^+ + e = K$
$Na^+ \mid Na$	−2.714	$Na^+ + e = Na$
$Mg^{2+} \mid Mg$	−2.37	$\frac{1}{2}Mg^{2+} + e = \frac{1}{2}Mg$
$Th^{4+} \mid Th$	−1.90	$\frac{1}{4}Th^{4+} + e = \frac{1}{4}Th$
$Al^{3+} \mid Al$	−1.66	$\frac{1}{3}Al^{3+} + e = \frac{1}{3}Al$
$Zn^{2+} \mid Zn$	−0.763	$\frac{1}{2}Zn^{2+} + e = \frac{1}{2}Zn$
$Fe^{2+} \mid Fe$	−0.440	$\frac{1}{2}Fe^{2+} + e = \frac{1}{2}Fe$
$Cr^{3+}, Cr^{2+} \mid Pt$ [b,c]	−0.41	$Cr^{3+} + e = Cr^{2+}$
$Cd^{2+} \mid Cd$	−0.403	$\frac{1}{2}Cd^{2+} + e = \frac{1}{2}Cd$
$Br^- \mid PbBr_2(s) \mid Pb$	−0.280	$\frac{1}{2}PbBr_2 + e = \frac{1}{2}Pb + Br^-$
$Ni^{2+} \mid Ni$	−0.250	$\frac{1}{2}Ni^{2+} + e = \frac{1}{2}Ni$
$I^- \mid AgI(s) \mid Ag$	−0.151	$AgI + e = Ag + I^-$
$Sn^{2+} \mid Sn$	−0.140	$\frac{1}{2}Sn^{2+} + e = \frac{1}{2}Sn$
$Pb^{2+} \mid Pb$	−0.126	$\frac{1}{2}Pb^{2+} + e = \frac{1}{2}Pb$
$D^+ \mid D_2 \mid Pt$	−0.0034	$D^+ + e = \frac{1}{2}D_2$
$H^+ \mid H_2 \mid Pt$	0.0000	$H^+ + e = \frac{1}{2}H_2$
$Ti^{4+}, Ti^{3+} \mid Pt$	0.04	$Ti^{4+} + e = Ti^{3+}$
$Br^- \mid AgBr(s) \mid Ag$	0.095	$AgBr + e = Ag + Br^-$
$Sn^{4+}, Sn^{2+} \mid Pt$	0.15	$\frac{1}{2}Sn^{4+} + e = \frac{1}{2}Sn^{2+}$
$Cu^{2+}, Cu^+ \mid Pt$	0.153	$Cu^{2+} + e = Cu^+$
$Cl^- \mid AgCl(s) \mid Ag$	0.2224	$AgCl + e = Ag + Cl^-$
$Cl^- \mid Hg_2Cl_2(s) \mid Hg$ [d]	0.268	$\frac{1}{2}Hg_2Cl_2 + e = Hg + Cl^-$
$Cu^{2+} \mid Cu$	0.337	$\frac{1}{2}Cu^{2+} + e = \frac{1}{2}Cu$
$OH^- \mid O_2 \mid Pt$	0.401	$\frac{1}{4}O_2 + \frac{1}{2}H_2O + e = OH^-$
$H^+ \mid C_2H_4(g), C_2H_6(g) \mid Pt$	0.52	$H^+ + \frac{1}{2}C_2H_4(g) + e = \frac{1}{2}C_2H_6(g)$
$Cu^+ \mid Cu$	0.521	$Cu^+ + e = Cu$
$I^- \mid I_2(s) \mid Pt$	0.5355	$\frac{1}{2}I_2 + e = I^-$
$H^+ \mid$ quinhydrone$(s) \mid Pt$	0.6996	$\frac{1}{2}C_6H_4O_2 + H^+ + e = \frac{1}{2}C_6H_6O_2$
$Fe^{3+}, Fe^{2+} \mid Pt$	0.771	$Fe^{3+} + e = Fe^{2+}$
$Hg_2^{2+} \mid Hg$	0.789	$\frac{1}{2}Hg_2^{2+} + e = Hg$
$Ag^+ \mid Ag$	0.7991	$Ag^+ + e = Ag$
$Hg^{2+}, Hg_2^{2+} \mid Pt$	0.920	$Hg^{2+} + e = \frac{1}{2}Hg_2^{2+}$
$Br^- \mid Br_2(l) \mid Pt$	1.0652	$\frac{1}{2}Br_2(l) + e = Br^-$
$Cl^- \mid Cl_2(g) \mid Pt$	1.3595	$\frac{1}{2}Cl_2(g) + e = Cl^-$
$Pb^{2+} \mid PbO_2 \mid Pb$	1.455	$\frac{1}{2}PbO_2 + 2H^+ + e = \frac{1}{2}Pb^{2+} + H_2O$
$Au^{3+} \mid Au$	1.50	$\frac{1}{3}Au^{3+} + e = \frac{1}{3}Au$
$F^- \mid F_2(g) \mid Pt$	2.87	$\frac{1}{2}F_2(g) + e = F^-$
$HF(aq) \mid F_2(g) \mid Pt$	3.06	$H^+ + \frac{1}{2}F_2(g) + e = HF(aq)$

تطبيقات على جهود الأقطاب القياسية

1- السهولة النسبية لمعرفة حالات الأكسدة والاختزال:

العناصر ذات القيمة الأعلى لجهود الاختزال القياسية تكون أكثر قابلية لتكون فى الصورة المختزلة.

أ- الإشارة الموجبة لجهد الاختزال تشير إلى أن تفاعل القطب يحدث فى الاتجاه الطردى (اتجاه الاختزال). لذلك يكون الفلور له أعلى قيمة موجبة فى جدول جهود الاختزال القياسية وله قابلية كبرى تجاه عملية الاختزال .

ب- الإشارة السالبة لجهد الاختزال تشير إلى أن تفاعل القطب يسير فى الاتجاه المضاد (اتجاه الأكسدة). وهذا يعنى أن الصورة المختزلة للعنصر لها قابلية كبرى لفقد إلكترونات لتصبح فى الصورة المؤكسدة. ولذلك فالليثيوم له أعلى قيمة سالبة لجهود الاختزال وله قابلية كبرى لفقد الإلكترونات.

2- إحلال عنصر محل آخر:

العناصر التى لها أكبر سالبية لجهود الاختزال يمكن أن تحل محل العناصر ذات السالبية الأقل أو ذات جهود الاختزال الموجبة فى محاليلها. فعنصر الليثيوم له أعلى قيمة سالبه لجهد الاختزال، لذلك فيمكنه أن يحل محل كل العناصر فى محاليلها. وعلى سبيل المثال:

$$E^{o}_{Cu^{2+}/Cu} = +0.337 \text{ volt} \qquad (5\text{-}94)$$

والإشارة الموجبة تشير إلى أن النحاس له قابلية أكبر ليصبح فى الصورة المختزلة. أى أنه يكتسب إلكترونات أما فى حالة قطب الخارصين حيث جهد القطب يعبر عنه بالقيمة $E^{o}_{(Zn^{2+}/Zn)} = -0.76$ volt والإشارة السالبة هنا تشير إلى أن الخارصين له قابلية كبرى ليصبح فى الصورة المؤكسدة أى أنه يفقد إلكترونات ولذلك إذا وضع الخارصين فى محلول من $CuSO_4$ فإن الخارصين يطرد النحاس من محلوله طبقا للتفاعل الآتى:

$$Zn_{(s)} \rightleftharpoons Zn^{2+} + 2e^- \quad \text{عند الأنود:} \quad (5\text{-}95)$$

$$Cu^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Cu_{(s)} \quad \text{عند الكاثود:} \quad (5\text{-}96)$$

$$Zn_{(s)} + Cu^{2+} \rightleftharpoons Zn^{2+} + Cu_{(s)} \quad \text{التفاعل الكلى} \quad (5\text{-}97)$$

تختزل أيونات النحاس الموجودة فى محلول كبريتات النحاس وتترسب ذرات النحاس على سطح فلز الزنك.

$$E^{o}_{(Cl_2/2Cl^-)} = +1.36 \text{ volt} \quad (5\text{-}98)$$

$$Cl_2 + 2e^- \rightleftharpoons 2Cl^- \quad (5\text{-}99)$$

Oxidized form — Reduced form

الصورة المؤكسدة — الصورة المختزلة

$$E^{o}_{(Br_2/2Br^-)} = +1.06 \text{ volt}$$

$$Br_2 + 2e^- \rightleftharpoons 2Br^- \quad (5\text{-}100)$$

الصورة المؤكسدة — الصورة المختزلة

من المعلومات السابقة يتضح لنا ان الكلور له جهد اختزال أعلى فى القيمة الموجبة. لذلك تكون قابليته ليصبح فى الصورة المختزلة أعلى من البروم لذلك يمكن للكلور أن يحل محل البروم فى محاليله طبقا للمعادلة التالية:

$$Cl_2 + 2e^- \rightleftharpoons 2Cl^- \quad \text{اختزال} \quad (5\text{-}101)$$

$$2Br^- \rightleftharpoons Br_{2(g)} + 2e^- \quad \text{أكسدة} \quad (5\text{-}102)$$

$$Cl_{2(g)} + 2Br^- \rightleftharpoons 2Cl^- + Br_{2(g)} \quad \text{التفاعل الكلى} \quad (5\text{-}103)$$

3- حساب القوة الدافعة الكهربية (emf) القياسية لخلية:

باستخدام جهود الأقطاب القياسية للأنود والكاثود يمكن حساب القوة الدافعة الكهربية emf للخلية. ولنفترض الخلية الجلفانية الآتية:

$$Zn \mid Zn^{2+}_{(a=1)} \parallel Cu^{2+}_{(a=1)} \mid Cu$$

وكما هو مصطلح، فالقطب الموجود فى الطرف الأيسر هو الأنود الذى تحدث عنده عملية الأكسدة، والقطب الموجود فى الطرف الأيمن هو الكاثود والذى تحدث عنده عملية الاختزال. لذلك فإن:

$$E^{o}_{cell} = E^{o}_{anode} + E^{o}_{cathode} \qquad (5\text{-}104)$$

$$= E^{o}_{(Zn/Zn^{2+})} + E^{o}_{(Cu^{2+}/Cu)}$$

ومن السلسلة الكهروكيميائية:

$$E^{o}_{(Zn^{2+}/Zn)} = -0.76 \text{ volt} \qquad \text{(اختزال)}$$

$$E^{o}_{(Zn/Zn^{2+})} = +0.76 \text{ volt} \qquad \text{(أكسدة)}$$

$$E^{o}_{(Cu^{2+}/Cu)} = +0.34 \text{ volt} \qquad \text{(اختزال)}$$

$$\therefore \quad E^{o}_{cell} = E^{o}_{(Zn/Zn^{2+})} + E^{o}_{(Cu^{2+}/Cu)} \qquad (5\text{-}105)$$

$$= 0.76 + 0.34 = 1.10 \text{ volt}$$

4- التنبؤ بإمكانية حدوث تفاعل الخلية (التلقائية):

فى الخلية الجلفانية، عندما تنتج الخلية طاقة كهربية يحدث انخفاض فى الطاقة الحرة، وتساوى الطاقة الكهربية الناتجة من الخلية المقدار (nFE)، ويساوى الانخفاض فى الطاقة الحرة ($-\Delta G$). وحيث أن الانخفاض فى الطاقة الحرة = الشغل الكهربى.

$$\therefore \quad -\Delta G = nFE \qquad (5\text{-}106)$$

$$\text{or} \quad \Delta G = -nFE \qquad (5\text{-}107)$$

وفى الحالة القياسية

$$\Delta G^{\circ} = -nFE^{\circ} \qquad (5\text{-}108)$$

ومن المعادلة السابقة يمكننا أن نستنتج الآتى:

أ- إذا كانت $\Delta G = -ve$ سالبه، $E = +ve$ موجبة، فإن تفاعل الخلية يصبح ممكنـــا وتلقائيا (spontaneous).

ب- إذا كانت $\Delta G = +ve$ موجبة، $E = -ve$ سالبة، يكون تفاعل الخلية غير ممكـــن وغير تلقائى (nonspontaneous).

جـ- إذا كانت $\Delta G = 0$ صفر، $E = 0$ صفر، يكون تفاعل الخلية فى حالة الاتزان.

مثال:

وضح ما إذا كان التفاعل الآتى ممكنا وتلقائيا أم لا:

$$Zn_{(s)} + Cu^{2+}_{(aq)} \rightleftharpoons Zn^{2+}_{(aq)} + Cu_{(s)} \qquad (5\text{-}109)$$

إذا علم أن: $E^{o}_{(Cu^{2+}/Cu)} = +0.34$ volt و $E^{o}_{(Zn^{2+}/Zn)} = -0.76$ V

الحل:

فى التفاعل السابق، وكما هو واضح فإن الخارصين تأكسد والنحاس اختزل.

$$Zn_{(s)} \rightleftharpoons Zn^{2+}_{(aq)} + 2e^{-} \quad , E^{o}_{(Zn/Zn^{2+})} = +0.76 \text{ volt}$$

$$Cu^{2+}_{(aq)} + 2e^{-} \rightleftharpoons Cu_{(s)}, \; E^{o}_{(Cu^{2+}/Cu)} = +0.34 \text{ volt}$$

$$Zn_{(s)} + Cu^{2+}_{(aq)} \rightleftharpoons Zn^{2+}_{(aq)} + Cu_{(s)}$$

$$E^{o}_{cell} = (+0.76) + (0.34) = 1.10 \text{ volt}$$

وبما أن E^{o}_{cell} موجبة، اذن تفاعل الخلية يكون ممكنا وتلقائيا.

5- تعيين التغير فى الطاقة الحرة القياسية للتفاعل:

يمكن تعيين التغير فى الطاقة الحرة القياســية (ΔG^{o}) للتفــاعل مــن جــهود الأقطاب القياسية. فإذا كان لدينا الخلية التالية:

$$Cd_{(s)} \mid Cd^{2+}_{(a=1)} \quad || \quad Cu^{2+}_{(a=1)} \mid Cu_{(s)}$$

أنود (أكسدة) كاثود (اختزال)

علما بان:

$$E^{o}_{(Cu^{2+}/Cu)} = +0.34 \text{ volt} \qquad E^{o}_{(Cd^{2+}/Cd)} = -0.4 \text{ volt}$$

عند الأنود (الطرف الأيسر): تحدث أكسدة

$$Cd_{(s)} \rightleftharpoons Cd^{2+}_{(a=1)} + 2e^{-} \quad , \quad E^{o}_{(Cd/Cd^{2+})} = +0.4 \text{ volt}$$

عند الكاثود (الطرف الأيمن): يحدث اختزال

$$Cu^{2+}_{(a=1)} + 2e^{-} \rightleftharpoons Cu_{(s)} \quad , \quad E^{o}_{(Cu^{2+}/Cu)} = +0.34 \text{ volt}$$

بجمع المعادلتان : نحصل على :

$$Cd_{(s)} + Cu^{2+}_{(a=1)} \rightleftharpoons Cd^{2+}_{(a=1)} + Cu_{(s)}$$

$$E^{o}_{cell} = E^{o}_{anode} + E^{o}_{cathode}$$

$$= (+0.4) + (0.34) = + 0.74 \text{ volt}$$

وحيث أن E^{o}_{cell} موجبة، اذن تفاعل الخلية يكون تلقائيا وممكنا

$$\Delta G^{\circ} = -nFE^{\circ}$$

$$\Delta G^{\circ} = -2 \times 96500 \times 0.74$$

$$\Delta G^{\circ} = -142820 \text{ volt coulomb}$$

$$\Delta G^{\circ} = -142820 \text{ Joule} \quad , \quad (\text{Coulomb. Volt} = \text{Joule})$$

$$\Delta G^{\circ} = -142.820 \text{ K Joule}$$

6- تعيين ثابت الاتزان لتفاعل:

يمكن استخدام جهود الأقطاب القياسية لتعيين ثابت الاتزان.

$$\because \quad -\Delta G^{\circ} = RT \ln K \qquad (5\text{-}110)$$

$$\because \quad -\Delta G^{\circ} = nFE^{\circ} \qquad (5\text{-}111)$$

$$\therefore \quad RT \ln K = nFE^\circ \qquad (5\text{-}112)$$

$$2.303\ RT \log K = nFE^\circ$$

$$\therefore \quad \log K = \frac{nF\,E^\circ}{2.303\ RT} \qquad (5\text{-}113)$$

حيث: $R = 8.314$ Joule/mol. °K

وبالنسبة للتفاعل:

$$Cd_{(s)} + Cu^{2+}_{(a=1)} \rightleftharpoons Cd^{2+}_{(a=1)} + Cu_{(s)} \qquad (5\text{-}114)$$

$$E^{o}_{cell} = +0.74 \text{ volt at } 25^\circ C$$

$$\log K = \frac{2 \times 96500 \times 0.74}{2.303 \times 8.314 \times 298}$$

$$\therefore \quad K = 1.072 \times 10^{25}$$

7- التنبؤ بتفاعل الفلزات مع الأحماض ليتصاعد غاز الهيدروجين:

بمساعدة جهود الأقطاب القياسية للفلزات يمكن التنبؤ بإمكانية تفاعل الفلز مع الحمض لكى ينتج غاز الهيدروجين أم لا. على سبيل المثال : دعنا نسأل هل تتفاعل الفضة مع حمض الهيدروكلوريك المخفف أم لا:

يمكن كتابة التفاعل على النحو الآتى:

$$2Ag + 2HCl \rightleftharpoons 2AgCl + H_{2(g)} \qquad (5\text{-}115)$$

أو

$$2Ag + 2H^+ \rightleftharpoons 2Ag^+ + H_{2(g)}$$

وبتقسيم التفاعل السابق إلى نصفى تفاعل:

عند الأنود:

$$2Ag \rightleftharpoons 2Ag^{+} + 2e^{-} \quad , \quad E^{o}_{(Ag/Ag^{+})} = -0.80 \text{ volt}$$

عند الكاثود:

$$2H^{+} + 2e^{-} \rightleftharpoons H_{2(g)} \quad , \quad E^{o}_{2H^{+}/H_2} = 0.00 \text{ volt}$$

$$\therefore \quad E^{o}_{cell} = (-0.80) + (0.00) = -0.80 \text{ volt}$$

وحيث أن E^{o}_{cell} سالبه، فإن التفاعل غير ممكن وغير تلقائى. أى أن تفـــاعل الفضة مع حمض الهيدروكلوريك المخفف غير ممكن.

8- يمكن التنبؤ بالترسيب الكهربى للفلزات من أملاحها:

يمكن التنبؤ بالترسيب الكهربى للفلزات من أملاحها بمساعدة جهود الأقطـــاب حيث ان الفلزات ذات الجهود الأعلى سالبية يمكن أن تحل محـــل تلـــك الفلـــزات ذات الجهود الموجبة أو الأقل سالبية من أملاحها.

$$\because \quad E^{o}_{(Zn^{2+}/Zn)} = -0.76 \text{ volt}$$

$$E^{o}_{(Cu^{2+}/Cu)} = 0.34 \text{ volt}$$

إذن يحل الخارصين محل النحاس فى المحاليل التى تحتـــوى علـــى أيوناتـــه، ويترسب النحاس على سطح الخارصين.

$$\because \quad E^{o}_{(Zn^{2+}/Zn)} = -0.76 \text{ volt}$$

$$E^{o}_{(Mg^{2+}/Mg)} = -2.73 \text{ volt}$$

∵ جهد الماغنسيوم أكثر سالبية من الخارصين

∴ فالماغنسيوم يحل محل الخارصين فى محلول كبريتات الخارصين.

الخلايا الكيميائية Chemical cells

تسمى الخلايا التى ينتج جهدها عن تفاعل كيميائى بالخلايا الكيميائية. وتنقسم تلك الخلايا إلى نوعين:

أ- خلايا كيميائية بدون نقل.

ب- خلايا كيميائية بنقل.

أولا: خلايا كيميائية بدون نقل: Chemical cells without transference

فى هذا النوع من الخلايا لايوجد جهد وصلة السائل، لأن كلا القطبين مغمور فى نفس المحلول بحيث يكون أحدهما متعاكس بالنسبة للكاتيون والقطب الآخر متعاكس بالنسبة لأنيون الإلكتروليت المشترك. على سبيل المثال:

a) $Pt, H_{2(g)} \mid HCl_{(aq.)} \mid Cl_{2(g)}, Pt$

b) $Pt, H_{2(g)} \mid HCl_{(aq)}, AgCl_{(s)} \mid Ag$

ولنفترض أن هذه الخلية الكيميائية بدون نقل

$Pt, H_{2(g)} \mid HCl_{(aq)}, AgCl_{(s)} \mid Ag$

الكاثود (اختزال) الأنود (أكسدة)

عند الأنود: $\frac{1}{2}H_{2(g)} \rightleftharpoons E^{o}_{a_{H^+}} + e^-$ $(n = 1)$

عند الكاثود: $AgCl_{(s)} + e^- \rightleftharpoons Ag_{(s)} + Cl^-_{a_{Cl^-}}$ $(n = 1)$

ولتعيين جهود هذه الأقطاب:

$$E_{anode} = E^{o}_{(\frac{1}{2}H_2 / H^+)} - \frac{2.303\,RT}{F} \log \left\{ \frac{a_{H^+}}{P^{\frac{1}{2}}_{H_2}} \right\}$$

$\because \quad E^{o}_{(\frac{1}{2}H_2 / H^+)} = 0$

$$\therefore \quad E_{anode} = - \frac{2.303\,RT}{F} \log \left\{ \frac{a_{H^+}}{P^{\frac{1}{2}}_{H_2}} \right\}$$

$$E_{cathode} = E^{o}_{(AgCl/Ag)} - \frac{2.303\ RT}{F} \log \left\{ \frac{a_{Cl^-} \cdot a_{Ag}}{a_{AgCl}} \right\}$$

ولكن: $a_{Ag} = 1$, $a_{AgCl} = 1$

$$\therefore \quad E_{cathode} = E^{o}_{(AgCl/Ag)} - \frac{2.303\ RT}{F} \log a_{Cl^-}$$

∵ تفاعل الخلية الكلى هو مجموع تفاعلى القطبين

$$\tfrac{1}{2} H_{2(g)} + AgCl_{(s)} \rightleftharpoons Ag_{(s)} + \underset{a_{Cl^-}}{Cl^-} + \underset{a_{H^+}}{H^+}$$

وجهد الخلية الكلى هو المجموع الجبرى لجهدى القطبين الأنود والكاثود

$$E_{cell} = E_{anode} + E_{cathode}$$

$$E_{cell} = - \frac{2.303\ RT}{F} \log \left\{ \frac{a_{H^+}}{P^{1/2}_{H_2}} \right\} + E^{o}_{(AgCl/Ag)} - \frac{2.303\ RT}{F} \log a_{Cl^-}$$

$$= E^{o}_{(AgCl/Ag)} - \frac{2.303\ RT}{F} \left[\log \left(\frac{a_{H^+}}{P^{1/2}_{H_2}} \right) + \log a_{Cl^-} \right]$$

$$= E^{o}_{(AgCl/Ag)} - \frac{2.303\ RT}{F} \left[\log \frac{a_{H^+} \times a_{Cl^-}}{P^{1/2}_{H_2}} \right]$$

لكن: $a_{H^+} \times a_{Cl^-} = a_{HCl}$

$$\therefore \quad E_{cell} = E^{o}_{(AgCl/Ag)} - \frac{2.303\ RT}{F} \log \frac{a_{HCl}}{P^{1/2}_{H_2}} \qquad (5\text{-}116)$$

ومن المعادلة السابقة يتضح لنا ان جهد الخلية يعتمد على

١- فعالية حمض الهيدروكلوريك فى المحلول

٢- ضغط غاز الهيدروجين

ثانيا: خلايا كيميائية بنقل (بوصله سائل):

Chemical cells with transference

فى مثل هذا النوع من الخلايا تكون القوة الدافعة الكهربية emf للخليـــة نتيجـــة تفاعل كيميائى يحدث داخل الخلية لكن هناك وصله سائل بين محلوليـــن لألكـــتروليتين مختلفين، ولذلك، فإن emf للخلية يمكن حسابها كالآتى:

$$E_{cell} = E_{anode} + E_{cathode} + E_j \qquad (5\text{-}117)$$

حيث E_j جهد وصله السائل

ومثال لذلك، الخلية التالية:

$$Zn \mid Zn^{2+}_{(aq)} \;:\; Cd^{2+}_{(aq)} \mid Cd$$

خلايا التركيز: Concentration Cells

فى هذا النوع من الخلايا تتولد الطاقة الكهربية نتيجة التغير الفيزيائى للمادة مـن أحد التركيزات إلى الآخر . والاختلاف فى التركيز إما أن يكون فى مادة القطب أو فـــى تركيز الإلكتروليت. لذلك فهناك نوعان من خلال التركيز

1- خلايا التركيز الإلكترودية:

2- خلايا التركيز الإلكتروليتيه:

أولا: خلايا التركيز الإلكترودية: Electrode Concentration Cells

وهى تتكون فى قطبين (إلكترودين) من نفس المادة، لكن يختلفان فى التركـــيز، ومغمورين فى إلكتروليت واحد.

وهناك نوعان ومن هذه الخلايا:

أ- خلايا التركيز ذات الأقطاب (الإلكترودات) الملغمة:

Electrode amalgam concentration cells

فى هذه الخلايا يكون التغير فى تركيز مادة القطب بالنسبة للملغم، مثل:

$$Zn(Hg)_{(a_{Zn} = a_1)} / ZnSO_{4(a_{Zn^{2+}})} / Zn(Hg)_{(a_{Zn} = a_2)}$$

تفاعل القطب الأيسر (الأكسدة):

$$Zn_{(a_1)} \rightleftharpoons Zn^{2+} + 2e^- \qquad (n = 2) \qquad (5\text{-}118)$$

$$E_{1(Zn/Zn^{2+})} = E^{o}_{(Zn/Zn^{2+})} - \frac{2.303RT}{2F} \log \left\{ \frac{a_{Zn^{2+}}}{a_1} \right\} \qquad (5\text{-}119)$$

تفاعل القطب الأيمن (الاختزال):

$$Zn^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Zn_{(a_2)} \qquad (n = 2) \qquad (5\text{-}120)$$

$$E_{2(Zn^{2+}/Zn)} = E^{o}_{(Zn^{2+}/Zn)} \frac{2.303RT}{2F} \log \left\{ \frac{a_2}{a_{Zn^{2+}}} \right\} \qquad (5\text{-}121)$$

التفاعل الكلى للخلية:

$$Zn_{a_1} \rightleftharpoons Zn_{a_2} \qquad (5\text{-}122)$$

ويمكن حساب القوة الدافعة الكهربية للخلية emf كالآتى:

$$E = E_1 + E_2$$

$$E = E_{Zn/Zn^{2+}} + E_{Zn^{2+}/Zn}$$

$$E_{cell} = -\frac{2.303RT}{2F} \left[\log \left\{ \frac{a_{Zn^{2+}}}{a_1} \right\} + \log \left\{ \frac{a_2}{a_{Zn^{2+}}} \right\} \right] \qquad (5\text{-}123)$$

$$E_{cell} = -\frac{2.303RT}{2F} \log \frac{a_2}{a_1} \qquad (5\text{-}124)$$

ويتضح لنا من هذه المعادلة النقاط الثلاث التالية:

1- جهد الخلية emf ناتج عن انتقال فيزيائى للخارصين من المملغم ذو الفعالية a_1 إلـى المملغم ذو الفعالية a_2.

2- جهد الخلية emf يعتمد على نسبة فعالية الخارصين فى المملغمين وليس على فعاليـة أيونات الخارصين فى الإلكتروليت.

3- لاتعتمد حسابات جهد الخلية على الجهد القياسى $E°$.

ب- خلايا تركيز الغاز Gas concentration cells

تتكون هذه الخلايا من أقطاب من غازات عند ضغوط جزئية مختلفـــة. وهـذه الأقطاب تكون مغمورة فى محلول يحتوى على أيونات الغاز، مثل:

$$Pt, H_{2(P_1)} / \text{solution of } H^+_{a_{H^+}} / H_{2(P_2)}, Pt$$

تفاعل القطب الأيسر (أكسدة):

$$\tfrac{1}{2}H_{2(P_1)} \rightleftharpoons H^+ + e^- \quad (n = 1) \qquad (5\text{-}125)$$

$$E_{1(\frac{1}{2}H_2/H^+)} = E^o_{(\frac{1}{2}H_2/H^+)} - \frac{2.303RT}{F} \log \left\{ \frac{a_{H^+}}{P_1^{\frac{1}{2}}} \right\} \qquad (5\text{-}126)$$

تفاعل القطب الأيمن (اختزال):

$$H^+ + e^- \rightleftharpoons \tfrac{1}{2}H_{2(P_2)} \quad (n = 1) \qquad (5\text{-}127)$$

$$E_{2(H^+/\frac{1}{2}H_2)} = E^o_{(H^+/\frac{1}{2}H_2)} - \frac{2.303RT}{F} \log \left\{ \frac{P_2^{\frac{1}{2}}}{a_{H^+}} \right\} \qquad (5\text{-}128)$$

والتفاعل الكلى للخلية:

$$\tfrac{1}{2}H_{2(P_1)} \rightleftharpoons \tfrac{1}{2}H_{2(P_2)}$$

والقوة الدافعة (الكلية) للخلية:

$$E_{cell} = E_1 + E_2$$

$$E_{cell} = E_{\frac{1}{2}H_2/H^+} + E_{H^+/\frac{1}{2}H_2}$$

$$\therefore \quad E_{cell} = E^o_{(\frac{1}{2}H_2/H^+)} + E^o_{(H^+/\frac{1}{2}H_2)} - \frac{2.303RT}{F} \left[\log \left\{ \frac{a_{H^+}}{P_1^{1/2}} \right\} + \log \left\{ \frac{P_1^{1/2}}{a_{H^+}} \right\} \right]$$

والتفاعل الكلى للخلية:

$$\tfrac{1}{2}H_{2(P_1)} \rightleftharpoons \tfrac{1}{2}H_{2(P_2)}$$

$$\because \quad E^o_{(\frac{1}{2}H_2/H^+)} + E^o_{(H^+/\frac{1}{2}H_2)} = 0$$

$$\therefore \quad E_{cell} = -\frac{2.303RT}{2F} \log \left(\frac{P_2}{P_1}\right)^{1/2}$$

$$E_{cell} = -\frac{2.303RT}{2F} \log \frac{P_2}{P_1}$$

ومن هذه المعادلة نستنتج مايلى:

1- يعتمد جهد الخلية emf على الضغوط الجزئية للغاز P_1، P_2 ولايعتمد على فعالية أيونات الهيدروجين فى المحلول.

2- لكى يستمر تفاعل الخلية يجب أن تكون قيمة التغير فى الطاقة الحرة ΔG سالب، لأن القوة الدافعة الكهربية E يجب ان تكون قيمتها موجبة. لذا فلا بد ان تكون P_1 أكبر من P_2 وحينئذ يتمدد الغاز من P_1 إلى P_2.

ثانيا: خلايا التركيز الإلكتروليتيه: Electrolyte – Concentration Cells

تتكون هذه الخلايا من قطبين (من مادة واحدة) مغمورين فى محلولين مختلفى التركيز من إلكتروليت واحد، وينقسم هذا النوع من الخلايا إلى :

أ- خلايا تركيز إلكتروليتيه بدون نقل:

Electrolyte concentration cells without transference

فى هذه الخلايا، حيث محلولى الإلكتروليت ليسا على اتصال مباشر ولايتم انتقال الأيونات من محلول أحد الإلكتروليتات إلى محلول الإلكتروليت الآخر مباشرة. ويكون جهد الخلية emf ناتج عن الاختلاف فى تركيز محاليل الالكتروليتين. ويمكن تصميم هذا النوع من الخلايا بصورة مبسطه وذلك بدمج خليتين، – كل منهما مكونه من أقطاب متعاكسة بالنسبة للأيونات المكونة للإلكتروليت – بشكل معاكس، ولنفترض أن الخلية الكيميائية البسيطة والتى تكون أقطابها متعاكسة لأيونات H^+، Cl^-.

$$Pt, H_{2(g,\ 1\ atm)}/HCl_{(a_1)}, AgCl_{(s)}/Ag$$

تفاعل الخلية يكون على النحو التالى:

عند الأنود: $\frac{1}{2}H_{2(g)} \rightleftharpoons H^+_{a_1} + e^-$ (n = 1)

عند الكاثود: $AgCl_{(s)} + e^- \rightleftharpoons Ag_{(s)} + Cl^-_{a_1}$ (n = 1)

التفاعل الكلى: $\frac{1}{2}H_{2(g)} + AgCl_{(s)} \rightleftharpoons H^+ + Ag_{(s)} + Cl^-$

أو

$$\frac{1}{2}H_{2(1\ atm)} + AgCl_{(s)} \rightleftharpoons Ag_{(s)} + HCl_{(a_1)}$$

$$(\text{emf of the cell})\ E_1 = E^o_1 - \frac{2.303RT}{F} \log \left[\frac{a_{HCl} \times a_{Ag(s)}}{P^{1/2}_{H_2} \times a_{AgCl(s)}} \right]$$

وبما أن فعالية الأصناف الصلبة تساوى الوحدة وفعالية الغاز تساوى ضغطه وضغط الغاز يساوى = 1 ضغط جوى ($P^{1/2}_{H_2} = 1$ atm)

$$E_1 = E^o_1 - \frac{2.303RT}{F} \log a_1$$

حيث: $a_1 = a_{HCl}$

نفترض خلية أخرى بفعالية مختلفة لحمض HCl ولتكن a_2 وفى اتجاه معاكس للخلية الأولى:

$$Ag/AgCl_{(s)}, HCl_{(a_2)}/\ H_{2(g,1\ atm.)}\ , Pt$$

ويكون تفاعل الخلية الكلى هو:

$$Ag_{(s)} + HCl_{(a_2)} \rightleftharpoons \frac{1}{2}H_{2(1\ atm.)} + AgCl_{(s)} \qquad (5\text{-}129)$$

ويكون جهد هذه الخلية E_2

$$E_2 = E^o_2 - \frac{2.303RT}{F} \log \left[\frac{P^{1/2}_{H_2} \times a_{AgCl(s)}}{a_{Ag(s)} \times a_2} \right]$$

$$\because \quad a_{AgCl} = 1 \quad , \quad a_{Ag} = 1 \quad , \quad P_{H_2}^{1/2} = 1$$

$$\therefore \quad E_2 = E_2^o - \frac{2.303RT}{F} \log \frac{1}{a_2} \qquad (5\text{-}130)$$

وبتوصيل الخليتان السابقتان معا نحصل على خلية تركيز بدون نقل على النحو التالى:

$$Pt.\ H_{2(1\ atm)}/HCl_{(a_1)},\ AgCl_{(s)}/Ag\text{-}Ag \mid AgCl_{(s)},\ HCl_{(a_2)}/H_{2(1\ atm)},\ Pt$$

والتفاعل الكلى للخلية السابقة (بدون نقل) هو مجموع تفاعلى الخليتين السابقتين:

$$\tfrac{1}{2}H_{2(1\ atm)} + AgCl_{(s)} \rightleftharpoons Ag_{(s)} + HCl_{(a_1)} \qquad (5\text{-}131)$$

$$Ag_{(s)} + HCl_{(a_2)} \rightleftharpoons \tfrac{1}{2}H_{2(1\ atm)} + AgCl_{(s)} \qquad (5\text{-}132)$$

$$HCl_{(a_2)} \rightleftharpoons HCl_{(a_1)} \qquad (5\text{-}133)$$

وعليه يكون الجهد الكلى للخلية بدون نقل هو مجموع جهدى الخليتين E_1، E_2.

$$E_{cell} = E_1 + E_2$$

$$= \left[E_1^o - \frac{2.303RT}{F} \log a_1\right] + \left[E_2^o - \frac{2.303RT}{F} \log a_2\right] \qquad (5\text{-}134)$$

$$E_1^o \text{ for the cell } (E_1) = E^o_{AgCl/Ag}$$

$$E_2^o \text{ for the cell } (E_2) = E^o_{Ag/AgCl}$$

$$E_1^o + E_2^o = 0$$

$$E_{cell} = \frac{2.303RT}{F}\left[\log a_1 + \log \frac{1}{a_2}\right]$$

$$= \frac{2.303RT}{F} \log \frac{a_1}{a_2}$$

أو

$$E_{cell} = \frac{2.303RT}{F} \log \frac{a_2}{a_1}$$

ولكى تظل قيمة E_{cell} موجبة، ويجب أن تكون $a_2 > a_1$

ب- خلايا تركيز إلكتروليتية بنقل (بوصله سائل):

Electrolyte concentration cells with transference:

تتكون هذه الخلايا من قطبين متماثلين ومتعاكسين ومغمورين فى محلولين لإلكتروليت واحد تركيزاتهما مختلفة ومتصلين خلال وصلة سائل مثل:

$$Pt, H_{2(1\ atm)}/HCl_{(a_1)} : HCl_{(a_2)}/H_{2(1\ atm)}, Pt$$

حيث (:) تمثل وصلة السائل بين الإلكتروليتين وتكون تفاعلات الأقطاب على النحو التالى:

عند القطب الأيسر (أكسدة):

$$\tfrac{1}{2}H_2 \rightleftharpoons H^+_{a_1} + e^- \qquad (5\text{-}135)$$

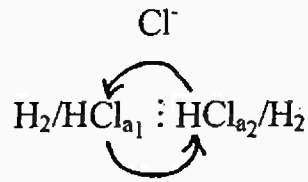
عند القطب الأيمن (اختزال):

$$H^+_{a_2} + e^- \rightleftharpoons \tfrac{1}{2}H_2 \qquad (5\text{-}136)$$

والتفاعل الكلى للخلية: (5-135)

$$H^+_{a_2} \rightleftharpoons H^+_{a_1}$$

عندما يمر التيار الكهربى، فإن أيونات الهيدروجين المتولدة عند القطب الأيسر تستهلك عند القطب الأيمن وبما أن المحلولين لإلكتروليتين على اتصال تام ببعضهما البعض، فإن أيونات H^+، Cl^- تكون حرة الحركة من محلول إلى الآخر بمرور التيار فى الخلية. وهذا التيار يكون نتيجة لمرور أيونات Cl^- من الطرف الأيمن إلى الطرف الأيسر، ومرور أيونات H^+ من الطرف الأيسر إلى الطرف الأيمن عبر وصلة السائل:



$$[\tfrac{1}{2}H_2 \rightleftharpoons H^+_{a_1}] \longrightarrow \qquad [H^+_{a_2} \longrightarrow \tfrac{1}{2}H_2] \tag{5-137}$$

وبفرض أن t_a: أعداد النقل للأنيونات Cl^-

t_c: أعداد النقل للكاتيونات H^+

فيكون، لكل كمية كهرباء مقدارها واحد فاراداى تمر خلال الخلية، فإن t_c فاراداى يكون محمولا بواسطة t_c جرام من أيونات H^+ من اليسار إلى اليمين. أى من محلول فعاليته a_1 إلى محلول فعالية a_2.

$$t_c.H^+_{a_1} \rightleftharpoons t_cH^+_{a_2} \tag{5-138}$$

أيضا كمية الكهرباء t_a فاراداى تكون محمولة بواسطة t_a جرام من أيونات Cl^- من اليمين إلى اليسار أى من محلول فعاليته a_2 إلى a_1.

$$t_aCl^-_{a_2} \rightleftharpoons t_aCl^-_{a_1} \tag{5-139}$$

ولكى نحصل على الانتقال الكلى للمادة نجمع المعادلات (5-135)، (5-137)، (5-138).

$$H^+_{a_2} + t_c\,H^+_{a_1} + t_a\,Cl^-_{a_2} = H^+_{a_1} + t_c\,H^+_{a_2} + t_a\,Cl^-_{a_1} \tag{5-140}$$

$$\because \quad t_a + t_c = 1$$

$$t_c = (1 - t_a)$$

بالتعويض عن قيمة t_c فى المعادلة (5-140) نحصل على :

$$H^+_{a_2} + (1 - t_a)\,H^+_{a_1} + t_a\,Cl^-_{a_2} = H^+_{a_1} + (1 - t_a)\,H^+_{a_2} + t_a\,Cl^-_{a_1}$$

$$H^+_{a_2} + H^+_{a_1} - t_aH^+_{a_1} + t_aCl^-_{a_2} = H^+_{a_1} + H^+_{a_2} - t_aH^+_{a_2} + t_aCl^-_{a_1}$$

$$- t_a H^+_{a_1} + t_a Cl^-_{a_2} = - t_a H^+_{a_2} + t_a Cl^-_{a_1}$$

$$t_a H^+_{a_2} + t_a Cl^-_{a_2} = t_a H^+_{a_1} + t_a Cl^-_{a_1}$$

$$t_a[H^+_{a_2} + Cl^-_{a_2}] = t_a[H^+_{a_1} + Cl^-_{a_1}]$$

$$t_a HCl_{a_2} = t_a HCl_{a_1} \qquad (5\text{-}141)$$

ومن المعادلة (5-141) يتضح أنه عند مرور كمية مقدارها فاراداى من الكهرباء يحدث انتقال لكمية مكافئة من $t_a(HCl)$ من محلول فعاليته a_2 إلى محلول فعاليته a_1.

ويكون جهد الخلية E هو:

$$E = -\frac{2.303RT}{F} \log \frac{a_1^{t_a}}{a_2^{t_a}}$$

$$= -\frac{2.303RT}{F} \log \left(\frac{a_1}{a_2}\right)^{t_a}$$

$$E_{cell} = \frac{2.303RT}{F}\, t_a \log \frac{a_2}{a_1}$$

ولكن تظل قيمة E موجبة يجب أن تكون $a_2 > a_1$

وكما نعلم فإن $a = m\gamma$

$$a_{H^+} = m_+\gamma_+ \quad , \quad a_{Cl^-} = m_-\gamma_- \quad , \quad a_{HCl} = m^2\gamma^2$$

$$\therefore E_{cell} = \frac{2.303RT\, t_a}{F} \log \frac{m_2^2\gamma_2^2}{m_1^2\gamma_1^2}$$

$$E_{cell} = \frac{2t_a \times 2.303RT}{F} \log \frac{m_2\gamma_2}{m_1\gamma_1} \qquad (5\text{-}142)$$

جهد وصلة السائل: Liquid-junction potential

أ- ما هو جهد وصلة السائل؟

عندما يكون لدينا محلولين إلكتروليتين مختلفى التركيز ومتصلان مع بعضهما من خلال وصلة سائل، يكون هناك فرق جهد عند وصلة السائل. وينشأ هذا الجهد عن الاختلاف فى معدل انتشار الأيونات عبر وصلة السائل، أو بمعنى آخر يكون هناك فرق فى الجهد، وذلك نتيجة للاختلاف فى سرعة هجرة الأيونات.

ففى الخلية التالية:

$$\underset{\text{I}}{Pt, H_{2(g)}/HCl_{(a_1)}} \; \vdots \; \underset{\text{II}}{HCl_{(a_2)}/H_{2(g)}, Pt}$$

حيث $a_1 > a_2$

ينتشر الإلكتروليت من المحلول الأعلى تركيز إلى الأقل تركيز. وحيث أن الأيونات المختلفة تنتشر بسرعات مختلفة، وبذلك تنفذ خلال وصلة السائل بسرعات مختلفة حيث تنتشر كل من أيونات H^+، Cl^-، من المحلول المركز إلى الأقل تركيز. وبما أن سرعة انتشار أيونات H^+ أكبر من سرعة انتشار أيونات Cl^-. فإن انتشار أيونات H^+ يكون أسرع من a_1 إلى a_2، وعليه تصبح الغرفة (II) موجبة الشحنه بالنسبة للغرفة (I)، وبالتالى فإن الغرفة I سالبة الشحنة، وذلك لوجود زيادة من Cl^-. وحينئذ تتكون الطبقة المزدوجة الكهربية عند وصلة السائل بين المحلولين. وينشأ من ذلك فرق فى الجهد الكهربى عند الوصلة.

ويمكن تلخيص ذلك على النحو الآتى:

1- ينتج جهد وصلة السائل عن الاختلاف فى سرعة الأيونات.

2- تعتمد قيمة جهد وصلة السائل على النسبة بين سرعة الأيونات.

3- إذا تساوت سرعة تحرك الأيونات الموجبة والسالبة فلن يكون هناك جهد لوصلة السائل.

4- جهد وصلة السائل لايمكن قياسها عمليا بل يمكن تقديرها حسابيا.

ب- حساب جهد وصلة سائل:

يمكن حساب جهد وصلة سائل وذلك بفرض قياس جهد خلية تركيز بوصلة سائل وجهد خلية تركيز بدون وصلة سائل، والفرق بين الجهدين يعطينا قيمة جهد وصلة السائل.

حيث جهد الخلية ذات وصلة السائل

$$E_{with} = (E_1 + E_2 + E_{junc.})$$

وجهد الخلية بدون وصلة السائل

$$E_{without} = (E_1 + E_2)$$

$$\therefore \quad E_j = E_{with} - E_{without}$$ جهد وصلة السائل

$$= [E_1 + E_2 + E_{junc.}] - [E_1 + E_2]$$

ولنفترض خلية تركيز بوصلة سائل على النحو التالى:

$$Pt, H_{2(g,\ 1\ atm.)}/HCl_{(a_1)} : HCl_{(a_2)}/H_{2(g,\ 1\ atm)}, Pt$$

$$\downarrow$$

Liquid junction

والتفاعل الكلى للخلية:

$$H^+_{(a_2)} \rightleftharpoons H^+_{(a_1)}$$

$$t_a\ HCl_{(a_2)} = t_a\ HCl_{(a1)}$$

$$E = E_1 + E_2 + E_j = \frac{2t_a \times 2.303RT}{F} \log \frac{m_2\gamma_2}{m_1\gamma_1} \qquad (5\text{-}143)$$

وإذا استخدمنا نفس الخلية بدون نقل (بدون وصلة سائل) وليكن باستخدام القنطرة الملحية كالتالى:

$$Pt, H_{2(g,\ 1\ atm)}/HCl_{(a_1)} \parallel HCl_{(a_2)}/H_{2(g,\ 1\ atm)}, Pt$$

Salt Bridge

والتفاعل الكلى للخلية:

$$H^+_{(a_2)} \rightleftharpoons H^+_{(a_1)}$$

$$E_{without} = E_1 + E_2 = \frac{2.303RT}{F} \log \frac{a_2}{a_1}$$

$$E_{without} = \frac{2.303RT}{F} \log \frac{m_2\gamma_2}{m_1\gamma_1} \qquad (5\text{-}144)$$

وبطرح المعادلة (5-144) من المعادلة (5-143)

$$E_{with} - E_{without} = E_j = \frac{2.303RT}{F} \log \frac{m_2\gamma_2}{m_1\gamma_2} [2t_a - 1]$$

$\because \quad t_a + t_c = 1$

$\therefore \quad 2t_a - 1 = (t_a - t_c)$

$$E_j = \frac{2.303RT(t_a - t_c)}{F} \log \frac{m_2\gamma_2}{m_1\gamma_1} \qquad (5\text{-}145)$$

ومن المعادلة (5-145) يمكن استنتاج الآتى:

1- إشارة E_j تعتمد على أعداد الانتقال للأنيونات والكاتيونات

2- إذا كانت $t_a = t_c$ فإن $E_j = 0$

3- إذا كانت $t_a > t_c$ فإن $E_j = +ve$، وستضاف E_j إلى جهد الخلية.

4- إذا كانت $t_a < t_c$ فإن $E_j = -ve$، وستطرح E_j من جهد الخلية

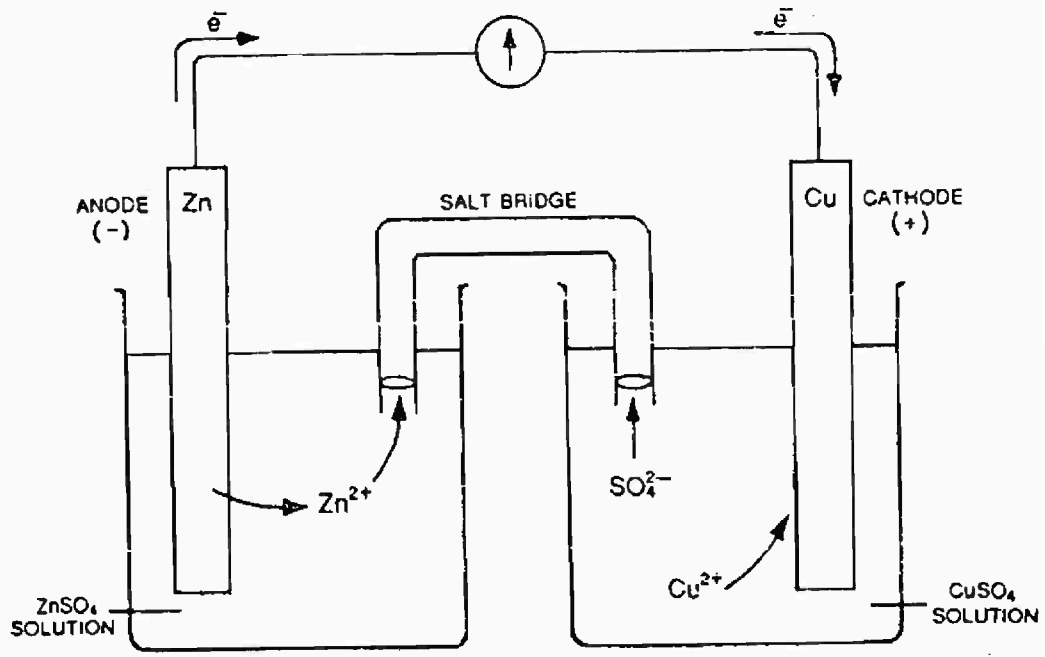
استبعاد جهد وصلة السائل:

كما ذكرنا سابقا فإنه لايمكن قياس جهد وصلة السائل E_j منفصلا. لذلك فيجب ان يستبعد جهد وصلة السائل باستخدام القنطرة الملحية.

القنطرة الملحية: Salt Birdge

تستخدم هذه القنطرة لإضعاف جهد وصلة السائل. وتحضر القنطرة من محلول الآجار آجار، والذى يحتوى على أحد الأملاح KCl أو KNO_3 أو NH_4Cl أو NH_4NO_3. وتقوم القنطرة الملحية بالتوصيل بين الالكتروليتين فى الخلية (شكل 4-5)، وهى تأخذ شكل الحرف U المقلوبة:

$$Zn \mid ZnSO_{4(soln.)} \parallel CuSO_{4(soln)} \mid Cu$$



شكل (4-5): خلية دانيال التى تحتوى على قنطرة ملح

والسبب فى إلغاء جهد قنطرة الملح والتى تعمل بمثابة وصلة سائل هو تساوى سرعتى أيونات K^+، Cl^-. ولذلك فقد اصطلح على أنه إذا وضعت (/) شرطة واحدة: تعنى وجود وصلة سائل. وإذا وضعت شرطتان مثل (//) تعنى وجود قنطرة ملحية.