

الباب الثامن

العمليات عند الأقطاب

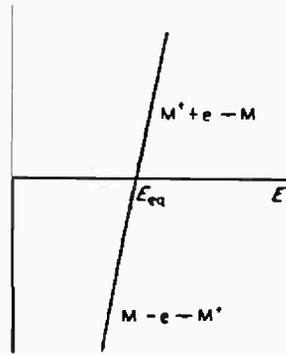
العمليات عند الأقطاب

جهود الأقطاب غير المتزنة:

سبق أن تكلمنا عن الجهود الانعكاسية التي تحدث بين القطب المعدني M عند غمسه في محلول يحتوى على أحد أيونات M^+ ، نحصل على جهد من وضع الاتزان التالى:



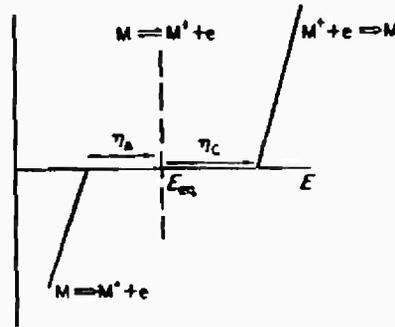
لا يمر تيار عند تساوى سرعتى التفاعلين الأمامى والخلفى فى هذا النظام وكلما زاد ميل الاتزان ناحية اليمين زادت سالبية جهد القطب. وعندما تصل إلى اتزان سريع يزداد جهد القطب. (جهود الأكسدة أو الاختزال)، بحيث تكون القيمة الجديدة أكبر من القيمة المتزنة. ويتسبب ذلك فى مرور التيار وينشأ هذا نتيجة للزيادة فى الجهد، ويؤدى ذلك إلى حدوث تفاعل موحد الاتجاه، ويعدل النظام نفسه بسرعة بحيث لا يحدث تغيير فى الجهد، وتبقى معادلة نرنست قابلة للتطبيق ويوضح الرسم التالى العلاقة بين شدة التيار وفرق الجهد شكل (8-1). والسبب فى هذا الميل البسيط هو البطء فى عمليات انتقال الكتلة بالمقارنة بمعدل التيار للإلكترون.



شكل (8-1) العلاقة بين شدة التيار وفرق الجهد للنظام التالى:



وإذا أمكن استخدام جهد عالي بحيث أن تيارا كبيرا يمر يختل الاتزان عند القطب حيث يحدث عنده التفكك. ولا بد للجهد أن يتغير إذا استمر التيار عند قيمة ثابتة. وتتخذ العمليات عند الأقطاب اتجاها واحدا ويقال عنها أنها غير انعكاسية ويكون الجهد أكثر سالبية للعمليات الكاثودية (الاختزال)، وأكثر موجبية للعمليات الأنودية (الأكسدة) ويعبر عن الفرق في الجهد في حالة الاتزان والجهد في حالة عدم الاتزان بما يسمى بفرق الفلطيية (الفلطيية الزائدة) ويرمز لها بالرمز η . وهناك بعض الأقطاب التي ليس لها جهودا انعكاسية عند ظروف التجربة العادية وذلك لبطء الوصول إلى حالة الاتزان. ويقال عن هذه العمليات أنها بطيئة ولا يقال عنها أنها غير انعكاسية. ولكي يمر تيار كاثودي أو أنودي فلا بد من استخدام جهد يزيد عن القيمة في الاتزان. وفي هذه الحالة نحصل على منحنى التيار- الفولت الشكل (8-2) المبين في الرسم التالي ويرمز للفلطيية الكاثودية والأنودية بالرمز (η_c) ، (η_a) على التوالي.



شكل (8-2): العلاقة بين شدة التيار وفرق الجهد.

والعلاقة بين شدة التيار وفرق الجهد لنظام بطى أو غير انعكاسى يتطلب فولطية زائدة η_C للعملية التالية:



η_A للتفاعل:



وفى هذه الحالات لانحصل على الاتزان الممثل بالعلاقة التالية:



وتكون القيمة E_{eq} افتراضية.

حركية الأقطاب (كيميائية)

للتفاعل التالى :



حيث k_1 ، k_{-1} هى ثابتى السرعة للتفاعل الأمامى والخلفى ويمكن كتابة سرعتى التفاعلين الأمامى والخلفى r_1 ، r_{-1} على الصورة التالية:

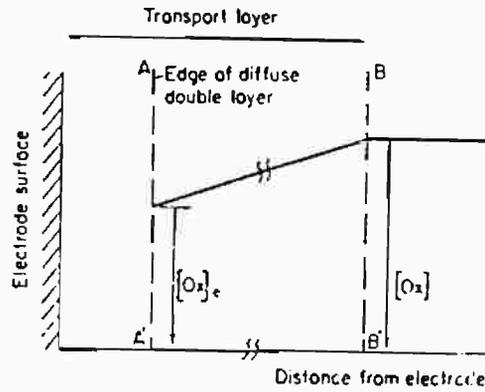
$$r_1 = k_1[OX]_e \quad ; \quad r_{-1} = k_{-1}[Red]_e$$

ويبدل الرمز e على أن هذه التركيزات تكون عند سطح القطب والتى هى حافة الطبقة الازدواجية المنتشرة شكل (8-3) وحيث أن التفسيرات الرياضية لهذه الجزئية ليست بالسهولة فإننا سنكتفى باعتبار تأثيرات الطبقة الازدواجية وذلك للتبسيط ونعتبر أن $[OX]_e$ ، $[Red]_e$ هى تركيزات الأصناف المؤكسدة والمختزلة المتواجدة بالقرب من سطح القطب. ويعبر عن سرعة التفاعلين الأمامى والخلفى بمعلومية الكثافات للتيار الكاثودى I_1 والأنودى I_{-1} وعلى الترتيب كالتالى:

$$r_1 = \frac{I_1}{nF} = k_1[OX]_e \quad (8-3)$$

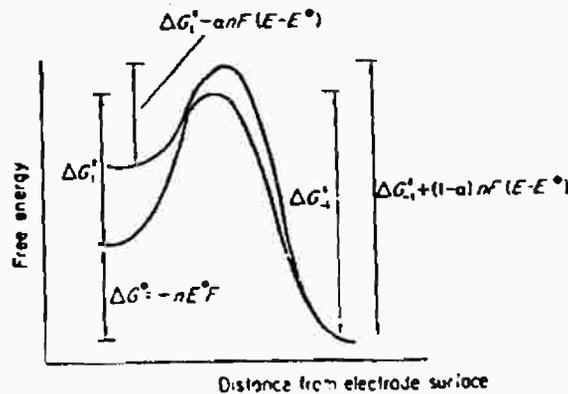
$$r_{-1} = \frac{I_{-1}}{nF} = k_{-1}[Red]_e \quad (8-4)$$

فإذا أخذنا في الاعتبار أن $r_1 > r_2$ وأن (OX) ترمز إلى أيونات الفلز، أن (Red) ترمز إلى الفلز نفسه فإن سرعة تعادل الشحنات يكون أكبر من سرعة الذوبان وتكون العملية غير انعكاسية، وتبتعد قيمة الجهد عن القيمة الانعكاسية بما قيمته η وهي تساوي $\eta = (E - E^\ominus)$ ويكون تأثير η مزدوج: فيسرع جزء منها من عملية التعادل للشحنات (تيار الكاثود الخالص)، ويعاكس الجزء الآخر عملية الذوبان.



شكل (8-3): التغير في التركيز في المنطقة المجاورة للقطب

ويتم ذلك بإنقاص حاجز طاقة التنشيط في الاتجاه الأمامي والزيادة في حاجز طاقة التنشيط للتفاعل الخلفي شكل (8-4).



شكل (8-4): تأثير الفلطيبة الزائدة على القطع الجانبي للطاقة الحرة للقطب

إذا كانت α هي الكسر من الفلطية الزائدة التي تساعد عملية التعادل وطاقة التشييط
(ΔG_1^*) اللازمة في حالة حدوث العملية بطريقة انعكاسية إلى القيمة:

$$\Delta G_1^* - \alpha nF(E - E^\ominus)$$

وبالمثل تزداد الطاقة الحرة ΔG_{-1} إلى

$$\Delta G_{-1}^* + (1 - \alpha) nF(E - E^\ominus)$$

ويمكن في هذه الحالة التعبير عن سرعة كل من التفاعل الأمامي والخلفي بالصورة
التالية:

$$r_1 = k_1[\text{OX}]_e \exp \left[\frac{-\Delta G_1^* - \alpha nF(E - E^0)}{RT} \right] \quad (8-5)$$

$$r_{-1} = k_{-1}[\text{Red}]_e \exp \left[\frac{-\Delta G_{-1}^* + (1 - \alpha)nF(E - E^0)}{RT} \right] \quad (8-6)$$

وبالتالي فإن قيم r_1 ، r_{-1} تكون كالتالي:

$$r_1 = k_1^\circ [\text{OX}]_e \exp \left[\frac{-\alpha nFE}{RT} \right] \quad (8-7)$$

$$r_{-1} = k_{-1}^\circ [\text{Red}]_e \exp \left[\frac{(1 - \alpha)nFE}{RT} \right] \quad (8-8)$$

حيث أن k_1° ، k_{-1}° هي ثوابت الجهد المستقلة المميزة لكلا التفاعلين وبمقارنة المعادلتين
(8-3) ، (8-4) بالمعادلتين (8-7) ، (8-8) نجد أن ثابتي السرعة k_1 ، k_{-1} يعتمدان على
الجهد الكهربى وبالتالي نحصل على العلاقات التالية:

$$k_1 = k_1^\circ \exp \left[\frac{-\alpha nFE}{RT} \right] \quad (8-9)$$

$$k_{-1} = k_{-1}^\circ \exp \left[\frac{(1 - \alpha)nFE}{RT} \right] \quad (8-10)$$

وعند جهد القطب القياس E^\ominus تكون قيم

$$k_f = k_{-f} = k^\ominus$$

ونحصل على قيمة ثابت سرعة تفاعل القطب القياسى كالتالى:

$$k^\ominus = k_f^\ominus \exp \left[\frac{-\alpha n F E^\ominus}{RT} \right] \quad (8-11)$$

$$= k_{-f}^\ominus \exp \left[\frac{(1-\alpha)n F E^\ominus}{RT} \right] \quad (8-12)$$

ويمكن التعبير عن سرعتى التفاعلين الأمامى والعكس بمعلومية ثابت السرعة المنفرد k^\ominus . وإذا قيس جهد القطب بالنسبة للقيمة E^\ominus فإنه يمكن التعبير عن سرعتى العمليتين كالتالى:

$$r_f = k^\ominus [\text{OX}]_c \exp \left[\frac{-\alpha n F (E - E^\ominus)}{RT} \right] \quad (8-13)$$

$$r_{-f} = k^\ominus [\text{Red}]_c \exp \left[\frac{-(1-\alpha)n F (E - E^\ominus)}{RT} \right] \quad (8-14)$$

كثافات التيار للعمليتين والمعطاة فى المعادلة (8-3)، (8-4) يمكن أن تعطى بالصورة التالية:

$$I_f = n F k^\ominus [\text{OX}]_c \exp \left[\frac{-\alpha n F (E - E^\ominus)}{RT} \right] \quad (8-15)$$

$$I_{-f} = -n F k^\ominus [\text{Red}]_c \exp \left[\frac{(1-\alpha)n F (E - E^\ominus)}{RT} \right] \quad (8-16)$$

وعليه فإن كثافة التيار الخالصة تكون كالتالى

$$I_1 = I_f + I_{-f} \quad (8-17)$$

بمعنى أن

$$I = nFk^{\circ} \left\{ [OX]_e \exp\left[\frac{-\alpha nF(E - E^-)}{RT}\right] - [Red]_e \exp\left[\frac{(1-\alpha)nF(E - E^-)}{RT}\right] \right\}$$

(8-18)

وبمقارنة المعادلة (8-18) بالمعادلتين (8-3)، (8-4) يتضح أنه يمكن التعبير عن ثلثتي السرعة k_1 ، k_{-1} بالقيم التالية:

$$k_1 = k^{\circ} \exp\left[\frac{-\alpha nF(E - E^-)}{RT}\right] \quad (8-19)$$

$$k_{-1} = k^{\circ} \exp\left[\frac{(1-\alpha)nF(E - E^-)}{RT}\right] \quad (8-20)$$

ومن المعادلتين (8-11)، (8-12) نرى أن

$$\frac{k_1^{\circ}}{k_{-1}^{\circ}} = \exp\left[\frac{nF E^-}{RT}\right] \quad (8-21)$$

أى أن

$$E^{\ominus} = \frac{RT}{nF} \ln \frac{k_1^{\circ}}{k_{-1}^{\circ}} \quad (8-22)$$

وعند القيمة E_e حيث تصل قيمة الجهد إلى الاتزان، فإن كثافة التيار الخالصة تساوى صفراً. أما كثافة التيار التبادلية والتي يرمز لها بالعلامة I_0 والذي يرمز بالتساوى في كلا الإتجاهين. (ويكون التدرج في التركيز عند سطح القطب أى أن

$$[Red]_e = [Red], [OX]_e = [OX]$$

وفى الحالة التي يتساوى فيها E مع E_e فإن

$$I_1 = L_1 = I_0$$

$$= nFk_1^{\circ} [OX] \exp\left[\frac{-\alpha nF E_e}{RT}\right] \quad (8-23)$$

$$= nFk_{-1}^{\circ} [\text{Red}] \exp \left[\frac{(1-\alpha)nF E_e}{RT} \right] \quad (8-24)$$

ونحصل على العلاقة التالية

$$\frac{k_1^{\circ}[\text{OX}]}{k_{-1}^{\circ}[\text{Red}]} = \exp \left[\frac{nF E_e}{RT} \right] \quad (8-25)$$

ومنها تأخذ E_e الصورة التالية:

$$E_e = \frac{RT}{nF} \ln \frac{k_1^{\circ}[\text{OX}]}{k_{-1}^{\circ}[\text{Red}]} = \frac{RT}{nF} \ln \frac{k_1^{\circ}}{k_{-1}^{\circ}} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{[\text{OX}]}{[\text{Red}]} \quad (8-26)$$

أو

$$E_e = E^{\ominus} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{[\text{OX}]}{[\text{Red}]} \quad (8-27)$$

والمعادلة (27) هي معادلة نرنست والتي تم اشتقاقها ثرموديناميكيا من قبل . ويمكن التعبير عن المعادلة رقم (22) بالصورة التالية:

$$\frac{nF E^-}{RT} = \ln \frac{k_1^{\circ}}{k_{-1}^{\circ}} \quad (8-28)$$

وبضرب طرفي المعادلة (28) في $(1-\alpha)$ نحصل على:

$$(1-\alpha) \frac{nF E^-}{RT} = (1-\alpha) \ln \frac{k_1^{\circ}}{k_{-1}^{\circ}} \quad (8-29)$$

من المعادلة (8-12)

$$= \ln \frac{k_1^{\circ}}{k_{-1}^{\circ}} \quad (8-30)$$

لذا فإن

$$k^{\circ} = k_{-1}^{\circ} \left(\frac{k_1^{\circ}}{k_{-1}^{\circ}} \right)^{1-\alpha} = (k_1^{\circ})^{1-\alpha} (k_{-1}^{\circ})^{\alpha} \quad (8-31)$$

ومن المعادلة رقم (8-24) نحصل على كثافة التيار التبادلية:

$$I_o = nF k_{-1}^{\circ} [\text{Red}] \exp \left[\frac{(1-\alpha)nF E_e}{RT} \right] \quad (8-32)$$

$$= nF k_{-1}^{\circ} [\text{Red}] \exp \left[(1-\alpha) \ln \left(\frac{k_1^{\circ} [\text{OX}]}{k_{-1}^{\circ} [\text{Red}]} \right) \right] \quad (8-33)$$

وبالتعويض عن nFE_e/RT من معادلة نرنست نحصل على كثافة التيار التبادلية بالصورة التالية:

$$I_o = nF k_{-1}^{\circ} [\text{Red}] \exp \left[(1-\alpha) \ln \left(\frac{k_1^{\circ} [\text{OX}]}{k_{-1}^{\circ} [\text{Red}]} \right) \right]^{(1-\alpha)} \quad (8-34)$$

$$= nF (k_{-1}^{\circ})^{\alpha} (k_1^{\circ})^{(1-\alpha)} ([\text{OX}])^{1-\alpha} ([\text{Red}])^{\alpha} \quad (8-35)$$

أو

$$I_o = nF k^{\circ} ([\text{OX}])^{1-\alpha} ([\text{Red}])^{\alpha} \quad (8-36)$$

وذلك بالتعويض من المعادلة رقم (8-31)

ومن ذلك يتضح أن كثافة التيار التبادلية دالة لكل من $[\text{OX}]$ ، $[\text{Red}]$ وهى

لا تعطى وصفا لسرعة التبادل بمفردها وتختار بذلك عن k° ، وعندما تساوى

$$[\text{OX}] = [\text{Red}], \quad E = E^{\ominus}$$

تأخذ المعادلة (8-36) الصورة التالية:

$$I_o^{\circ} = nF k^{\circ} \quad (8-37)$$

وتكون I_o° هى كثافة التيار التبادلية القياسية، وبذلك نكون فى وضع يسمح لنا بالتعبير عن كثافة التيار عند جهد قدره (E) وذلك باستخدام مصطلح كثافة التيار التبادلية عند أى جهد اتزان E_e وتعطى كثافة التيار الصافى (عندما تستخدم جهدا قدره (E) بالعلاقة التالية:

$$I = nF k_1^{\circ} [\text{OX}] \exp \left[\frac{-\alpha nF E}{RT} \right] - nF k_{-1}^{\circ} [\text{Red}] \exp \left[\frac{(1-\alpha)nF E}{RT} \right] \quad (8-38)$$

ويقسمة المعادلة (8-38) على المعادلة (8-24) نحصل على العلاقة التالية:

$$I = I_0 \left\{ \exp \left[\frac{-\alpha n F \eta}{RT} \right] - \exp \left[\frac{(1 - \alpha) n F \eta}{RT} \right] \right\} \quad (8-39)$$

حيث أن $\eta = (E - E^\ominus)$ هي الفولطية الزائدة وتسمى α بمعامل النقل.

في الدراسة السابقة اعتبرنا ضمنا أن العمليات الخاصة بالكاثود تعطى تيارا موجبا وقد أخذنا الجهود الانعكاسية في الاعتبار وللعملية عند القطب حيث $n = 1$ ، $\alpha = 0.35$ ، $I_0 = 1 \text{ mA}$ وباستخدام المعادلة (8-39).

وعندما تكون الفولطية الزائدة هي $+0.1 \text{ V}$ يأخذ التيار (i) العلاقة التالية:

$$i = \exp(-0.35 \times 38.95 \times 0.1) - \exp(0.65 \times 38.95 \times 0.1) \\ = 0.256 - 12.575 = -12.319 \text{ mA}$$

$$\text{باستخدام} \quad \frac{F}{RT} = \frac{38.95 \text{ C J}^{-1}}{298 \text{ K}}$$

وبالمثل يعطى تيار الكاثود على فرض قيمة الفولطية الزائدة هي (-0.1 V) بالقيمة التالية:

$$i = \exp[-0.35 \times 38.95 \times (-0.1)] - \exp[0.65 \times 38.95 \times (-0.1)] \\ = 3.909 - 0.080 = +3.829 \text{ mA}$$

وقد اعتبر كثير من الناس أنه من المنطقي إعطاء إشارة سالبة لتيارات الكاثود الناتجة من فولطية زائدة سالبة والعكس صحيح. ويتحقق ذلك بإعادة ترتيب الإشارات في المعادلة رقم (8-39) لتعطي القيم التالية:

$$i_a = 12.575 - 0.256 = +12.319 \text{ mA}$$

وذلك عند فولطية زائدة قدرها $+0.1 \text{ V}$

$$i_c = 0.080 - 3.909 = -3.829 \text{ mA}$$

وذلك عند فولطية زائدة قدرها -0.1 V

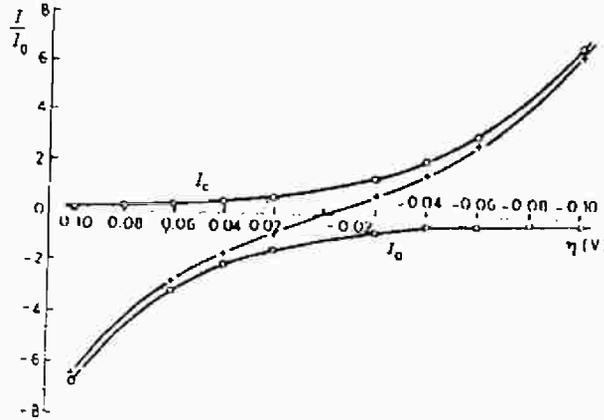
تأثير كثافة التيار على الفولطية الزائدة:

معادلة تافل:

إذا كانت الفولطية الزائدة قيمتها صغيرة فإن المقاطع الأسية للمعادلة (8-39) يمكن أن تمتد إلى جميع المصطلحات ما عدا الاثنان الأوليان. ويمكن تبسيط ذلك التعبير كما يلي:

$$I = \frac{I_0 nF \eta}{RT} \quad (8-40)$$

وعند قيم عالية من الفولطية الزائدة يمكن استخدام المعادلة (39) وفي الشكل (8-5) فإن القيم المحسوبة للنسبة I/I_0 يمكن رسمها كدالة للفولطية الزائدة وذلك عند قيم $(\alpha = 0.5)$ ومنحنيات I_c ، I_a هي نسب كثافة التيار التبادلي.



شكل (8-5): النسبة I/I_0 (محسوبة من المعادلة (8-39) ومرسومة كدالة للفولطية الزائدة η ، I_c ، I_a هي نسب كثافات التيار الكاثودية والأنودية الجزئية $\alpha = 0.5$.

وفي الشكل (8-6) يوجد منحنيان مشابهان لتلك المنحنيات في الشكل (8-5) وذلك عند قيم $\alpha = 0.75, 0.25$.

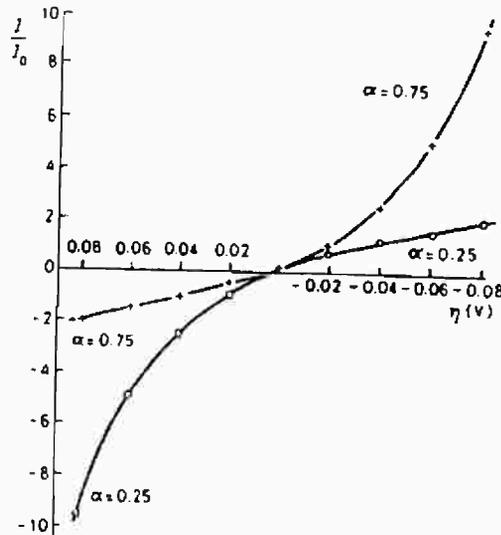
وفي كل الأحوال نجد أن قيمة النسبة $I/I_0 = 1$ صفراً عندما تكون قيمة η تساوى الصفر فإن القيمة الأسية الأولى في المعادلة (8-39) تكون ذات أهمية كبيرة أما القيمة الثانية فتكون صغيرة جداً بالمقارنة بالقيمة الأولى.

ويتضح ارتباط تيار الكاثود بالفولطية الزائدة من العلاقة التالية:

$$\ln I = \ln I_0 - \frac{\alpha n F \eta}{RT} \quad (8-41)$$

أو

$$\eta = \frac{2.303 RT}{\alpha n F} \log I_0 - \frac{2.303 RT}{\alpha n F} \log I \quad (8-42)$$



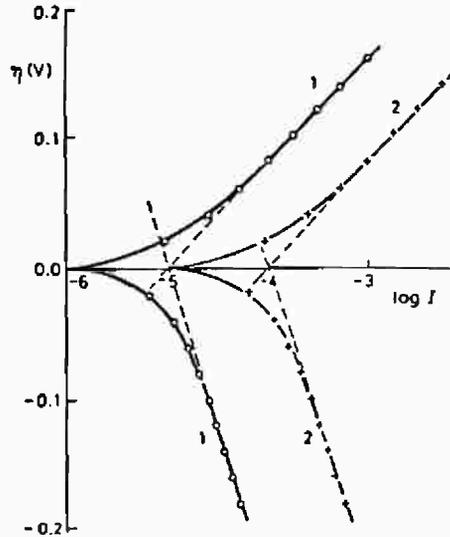
شكل (8-6): النسبة I/I_0 (محسوبة من المعادلة (8-39)) والمرسومة كدالة للفولطية الزائدة η وذلك لقيم $(\alpha = 0.75, \alpha = 0.25)$.

وعند قيم عالية للفولطية الزائدة للتفاعل عند الأنود تتضح أهمية القيمة الأسية الثانية في المعادلة (8-39) وبالمقارنة بالمعادلة (8-42) يمكن الحصول على العلاقة التالية:

$$\eta = -\frac{2.303 RT}{(1-\alpha)nF} \log I_0 + \frac{2.303 RT}{(1-\alpha)nF} \log I \quad (8-43)$$

المعادلتان (8-42)، (8-43) تشبهان المعادلة الأولية التي وضعها تافيل وهي

$$\eta = a + b \log I \quad (8-44)$$



شكل (8-7) منحنيات تافل: حيث القراءات مأخوذة من شكل (8-6).

والشكل (8-7) يوضح العلاقة بين η ، $\log I$ ومنحنيات تافل والأجزاء المستقيمة من المنحنيات تتوافق مع معادلة تافل وميل هذه الأجزاء والمسماة بميل تافل والمقابلة للقيمة (b) في المعادلة تساوي هذه القيمة في العمليات عند الكاثود القيمة التالية $2.303RT/\alpha nF$. أما عند الأنود فإنها تساوي $2.303RT/(1-\alpha)nF$.

وخط التجربة غير متصل ويتقاطع مع المحور $\log I$ حيث ترمز I إلى كثافة التيار الصافية وتقترب قيمتها من الصفر عندما تقترب η من الصفر وامتداد الخطوط المقاربة يتقاطع مع الخط حيث $\eta = 0$ عند $\log I_0$.

ومن الواضح أن I_0 تكون صغيرة جدا في العمليات الغير انعكاسية وتعطى I_0 بالقيمة التالية وذلك في حالة عدم استخدام الفولطية.

$$I_0 = ke^{-\Delta G^*/RT} \quad (8-45)$$

ويتضح من هذه العلاقة أنه إذا كانت قيمة ΔG^* كبيرة تكون I_0 صغيرة جدا وتكون النسبة I/I_0 بين المعادلة (8-39) كبيرة (حتى إذا كانت قيمة I صغيرة). وتختلف حينئذ قيمتى المقادير الأسية اختلافا كبيرا. ومن جهة أخرى فعندما تكون قيمة I_0 كبيرة كما هو الحال فى العمليات الانعكاسية فإن النسبة I/I_0 تكون دائما صغيرة وبدرجة عالية وتتساوى فى هذه الحالة القيمتين الأسييتين. ويتوافق هذا مع ظروف ترنست. وتستخدم معادلة ترنست عند قيم صغيرة لكثافة التيار الصافية مع الأخذ فى الاعتبار أن I تأخذ قيمة صغيرة جدا عن I_0 . ويعتبر I_0 مقياسا للحمود فى جهد القطب عن قيمته عند الإتزان. وذلك عند مرور تيار خارجى وكلما كان الحمود كبيرا كلما كلن تفاعل القطب بطيئا.

التحلل الكهربى والفولطية الزائدة:

من الأهمية أن نضع فى اعتبارنا عدد أصناف الفولطية الزائدة ومصدرها والعوامل التى تتحكم فيها وكذا الطريقة التى تؤثر بها فى خط سير التفاعل الكهروكيميائى.

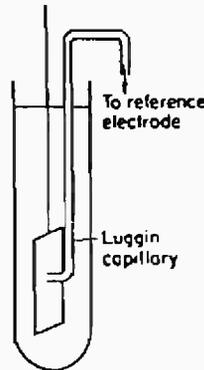
أ- فولطية التنشيط:

الانتقال الألكترونى البطئ تكون له طاقة تنشيط عالية. أما إذا كانت سرعة التفاعل كبيرة ونتج عنه كمية كافية من النواتج يتطلب ذلك زيادة فى قيمة الجهد الكهربى عن القيمة اللازمة لمرحلة الإتزان. ويسمى هذا الجهد الزائد الفولطية الزائدة للتنشيط. وتعتبر الخطوة البطيئة المحددة للسرعة فى العملية المذكورة هى عبارة عن

الانتقال الإلكتروني وذلك بسبب حاجز طاقة التنشيط العالي واللازم عبوره لكي تتم العملية إلى نهايتها. وهناك نوعان من الفولطية الزائدة ذات الأهمية الكبيرة وتحدثان متزامنتين مع فولطية التنشيط:

ب- فولطية المقاومة:

ينتج هذا الصنف الشائع من فولطية المقاومة من مرور التيار الكهربائي في محلول الكتروليتي في المنطقة القريبة من القطب وفي هذا المحلول يكون التوصيل محدودا ويظهر مقاومة للتيار المار في المحلول وتكون من نتيجته حدوث انخفاض أولى (iR) في الجهدين القطبين المستخدمين. ويمكن التخلص من هذا الأثر بعزل المحلول الخاص بالقطب المرجع عن (المحلول الفعال) باقي المحلول المستخدم، وذلك بإحاطة المحلول الأول بزجاج شعري دقيق تكون فتحة نهايته قريبة من سطح القطب المدروس ويكون متوافقا مع سطح هذا القطب وفي مجال قوى متجانس شكل (8-8).



The Luggin capillary (schematic).

شكل (8-8): طرف توصيل قطب شعري

ويخضع الوضع الأمثل لهذه الأنبوبة الشعرية لظروف التجربة. وهناك نوعان من الفولطية الأومية غير شائع وبسببه تتكون طبقة رقيقة من ناتج التفاعل تلتصق على

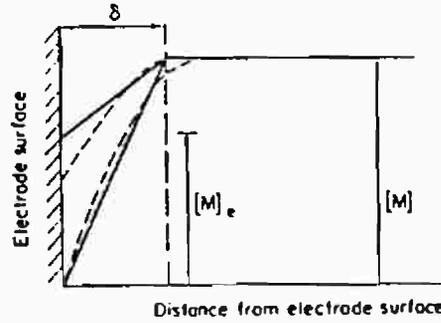
سطح القطب وتكون رديئة التوصيل للكهربية والمثال على ذلك طبقة الأكسيد الرقيقة المتكونة على سطح القطب. ويتولد عن المقاومة الناشئة عن هذه الطبقة الرقيقة فولتية زائدة تصل قيمتها إلى فئات من الفولطيات.

ج- فولتية التركيز:

ويكون هذا النوع بسيطا ولكن ذو أهمية كبيرة وينشأ ذلك عن التغيرات فى التركيز فى المنطقة المجاورة للقطب، وذلك نتيجة للتفاعلات الكهروكيميائية التى تحدث. ولتأخذ فى الاعتبار أبسط مثال لخلايا التحليل الكهربى وذلك وعندما يكون هناك قطبان متمثلان (M) مغموسين فى محلول يحتوى على أيونات (M^+). وإذا سمح للقطب بالوصول إلى حالة الاتزان بسرعة بدون جهد كهربى خارجى ولكن بتعريض الخلية لقصر فى الدائرة. وحيث أن جهدا القطبين واحدا فلن يمر تيار كهربى فى الخلية، وإذا استخدم فرقا فى الجهد بين القطبين يخلل الاتزان ويصير أحد القطبين كاثودا والآخر أنودا وتتبادل أيونات M^+ بسرعة عند الكاثود أكبر من سرعة الذوبان. أما عند الأنود فتذوب (M) فى المحلول بسرعة أكبر من سرعة تعادل الأيونات (M^+). ويمكن حساب كمية المادة المتعادلة عند الكاثود أو الذائبة عند الأنود باستخدام قوانين فاراداي وذلك بمعرفة كمية الكهرباء المارة فى المحلول. باستخدام آلية هيتورف للتحليل الكهربى، يترسب عند الكاثود جزءا من المادة ($t+$) والذى يكون قد وصل إلى الكاثود بالهجرة الإلكترونية. أما الجزء الباقى فإنه يتكون من طبقة المحلول المجاورة لسطح القطب ومنذ بداية التحليل يقل تركيز المحلول المجاور لسطح الكاثود.

ولكى تمر نفس كمية التيار وبنفس سرعة ترسيب (M^+) يتطلب الأمر كمية سالبة للجهد الكهربى، وبالمثل قدرا كبيرا من الجهد الكهربى الموجب عند الأنود ولكى يتم ذلك فإنه يتكون جزءا ($t+$) من أيونات الفلز وذلك بالنوبان ويتحرك بالهجرة. وبالتالي يزداد تركيز محلول الأنود، وينتج عن ذلك قوة دافعة كهربية وذلك للحفاظ على مرور التيار الكهربى. وبالتالي تزداد القوة الدافعة الكهربائية المستخدمة بنفس القدر، والقطب الذى يحيد جهده عن قيمة الاتزان لجميع هذه الأسباب، يقال عنه أنه مستقطب تركيزيا. ويساعد تقلب المحلول أو رجه أو اهتزاز أو دوران الأقطاب على تخفيض استقطاب التركيز ولكن هذه العمليات لا تلغيه بالكامل.

وعند سطح القطب توجد هناك طبقة انتشار يظهر المحلول خلالها اختلافاً في التركيز وذلك من سطح القطب وحتى حافة هذه الطبقة وللحساب التقريبي فإن هذا الاختلاف يعتبر طبقة منتظمة الاستقامة شكل (8-9).



شكل (8-9): رسم تخطيطي يوضح التدرج في التركيز في المنطقة المجاورة للقطب والتي تحدث فيها عملية الاختزال.

ويكون سمك الطبقة والتي يرمز لها بالرمز δ في حدود 0.05 cm عند الظروف الساكنة ولكن عند التقليل السريع للمحلول يقل هذا السمك إلى حوالي 0.01 cm. وعند ثبوت التيار في الخلية تنخفض الطبقة السطحية للمحلول عند الكاثود وذلك بانتشار المادة من وسط المحلول. ونصل إلى حالة الثبات عندما يتساوى عدد الأيونات M^+ المتعادلة والتي تنفصل من المحلول، مع عدد الأيونات التي تصل وذلك من طريق الهجرة الإلكترونية أو الانتشار وتأخذ سرعة وصول الأيونات M^+ بالانتشار

الوحدات التالية $\text{mol cm}^{-2} \text{S}^{-1}$:

وتعطى بالقيمة التالية:

$$\frac{D(M) - [M]_e}{\delta} \quad (8-46)$$

حيث (D) هي معامل التوزيع للأيونات (M^+) وهي كمية الأيونات M^+ التي تنتقل لوحدة المساحات خلال طبقة الانتشار ويكون التدرج في التركيز مقداره الوحدة في وحدة الزمن.

وتقدر سرعة وصول الأيونات M^+ إلى الكاثود بالهجرة عند كثافة تيار قدرها I بالقيمة التالية:

$$\frac{t_+ I}{nF} \quad (8-47)$$

ومن ذلك يتضح أن تصل الكمية الكلية للمادة المترسبة (I/nF) وينتج عن ذلك

أنه عند ظروف من حالة الثبات نحصل على العلاقة التالية:

$$\frac{I}{nF} = \frac{t_+ I}{nF} + \frac{D(M) - [M]_e}{\delta} \quad (8-48)$$

وإذا زاد فرق الجهد بين القطبين تزداد كثافة التيار باستمرار وذلك باستمرار التدرج في التركيز خلال طبقة الانتشار وذلك للمحافظة على استمرار وجود (M^+) وبذلك تصل إلى نقطة يصل فيها تركيز $[M]_e$ إلى الصفر. وحيث أن التدرج في التركيز وصل إلى نهايته العظمى، فإن سرعة إمداد M^+ بالانتشار سوف تصل إلى قيمتها العظمى ولا تزداد سرعة العملية عند الأقطاب أكثر من ذلك وتكتب المعادلة (8-48) في الصورة التالية:

$$\frac{I_{lim}}{nF} = \frac{t_+ I_{lim}}{nF} + \frac{D[M]}{\delta} \quad (8-49)$$

بمقارنة المعادلة (8-49) بالمعادلة (8-48) فإننا نصل إلى النسبة التالية:

$$\frac{I(1 - t_+)/nF}{I_{lim}(1 - t_+)/nF} = \frac{([M] - [M]_e)}{[M]} \quad (8-50)$$

أو

$$\frac{[M]}{[M]_e} = \frac{I_{lim}}{I_{lim} - I} \quad (8-51)$$

وعليه تأخذ فولطية التركيز القيمة التالية:

$$\Delta E = \frac{RT}{nF} \ln \frac{[M]}{[M]_e} = \frac{RT}{nF} \ln \frac{I_{lim}}{I_{lim} - I} \quad (8-52)$$

ظاهرة الفولطية الزائدة وخصائصها المميزة:

يعبر الفولطية عن الزائدة للقطب المنفرد بأنها مجموعة لثلاث مساهمات تشتمل على كل من الطاقة والتركيز والطبقة الرقيقة المقاومة وبذلك نحصل عليها كالتالي:

$$\eta = \eta_A + \eta_C + \eta_R \quad (8-53)$$

وباستخدام شعريه لاجين يمكن التخلص من مساهمة i_R وبالتالي تختفى i_R . وهناك عددا من الخصائص أو الصفات المميزة للصور الثلاث للفولطية الزائدة السابق ذكرها والتي تعطى فرصة لدراسة التأثيرات عمليا.

(أ) بخلاف كل من η_A ، η_C فإن η_R تظهر وتختفى مترامنة مع وجود أو غياب الدائرة المستقطبة.

(ب) تزداد (η_A) وبسرعة وبطريقة أسية وذلك بعد السماح للتيار المستقطب أن يمر وتقل بطريفة محسنة عندما يتوقف مرور التيار. وتكون الزيادة الأسية أو النقص الأس تبعاً لكون η_A دالة لطاقة التنشيط في العمليات عند الأقطاب. وتتأثر قيمة η_A كثيراً بالطبيعة الفيزيائية أو الكيميائية لمادة القطب.

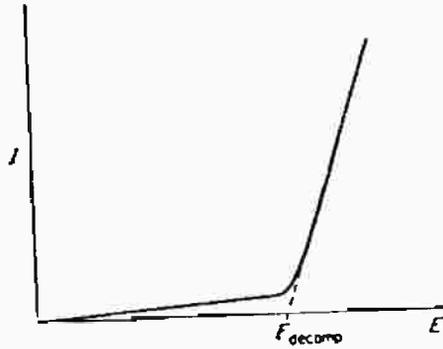
(ج) تنمو η_C أو تضحل ببطء وذلك عند السماح للتيار بالمرور أو عند انقطاع مرور التيار وذلك بسرعة تتصل بمعاملات الانتشار للأصناف المتفاعلة. وتتفرد η_C بأنها النوع الوحيد من الفولطية الزائدة التي تتأثر بتقليب المحلول ولا تتأثر بطبيعة سطح مادة القطب.

الفولطية الزائدة للأكسوجين والهيدروجين:

من الظواهر المعروفة انبعاث غازى الهيدروجين والأكسوجين أثناء عملية التحلل الكهربى لمحاليل مخففة من الأحماض والقواعد بين أقطاب معدنية خاملة. وإذا استخدمت أقطاب بلاطينية نقية لعملية التحلل الكهربى فإن القيمة الصغرى لفرق الجهد المستخدم بينهم قبل ظهور الفقاعات الغازية يقترب من 1.7 V وإذا حصلنا على قيمة مماثلة فليس بمستغرب لأنه تحدث نفس العملية الكيميائية وهى تفكك الماء.

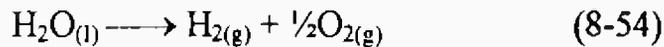
(1) جهود التفكك والفولطية الزائدة:

يرسم العلاقة بين التيار أو كثافة التيار والجهد شكل (8-10) نحصل على منحني التفكك ولا يمكن تجديد جهد التفكك ولكن يمكن الحصول عليه بمد الجزء الرأسي من المنحنى على استقامته إلى محور الجهد. مع ذلك فإن القيمة التقريبية 1.7 V للتحلل الكهربى للماء تكون مختلفة اختلافا كبيرا عن القيمة النظرية حيث أن هذه القيمة (1.7 V) تدل على أن بالخلية فولطية زائدة عالية حتى لو أخذنا تأثيرات المقاومة والتركيز فى الاعتبار. ويمكن حساب جهد التفكك نظريا وذلك على النحو التالى:



شكل (8-10): منحني التفكك E_{decomp} هو أقل فرق جهد يمكن استخدامه بين زوج من القطبين قبل أن يحدث التفكك ويمر التيار الكهربى E_{decomp} ليس لها معنى نظريا حيث أنها تتكون من جهدى القطب المنفرد والفولطية الزائدة المرافقة.

فالتفاعل الذى يحدث فى خلية التحليل هو:



وتكون قيمة ΔG° لهذا التفاعل هى ~ 238140 Joules

$$\Delta G^\ominus = -nFE^\ominus \quad (8-55)$$

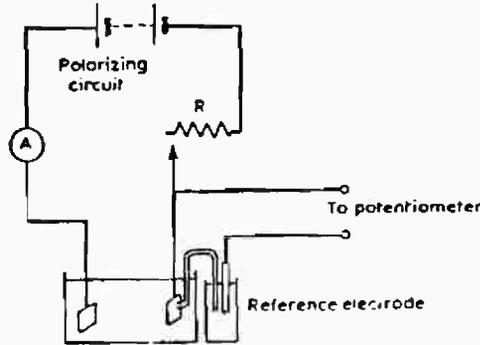
حيث أن E^\ominus هي قيمة القوة الدافعة الكهربية القياسية للخلية هيدروجين/أكسجين وتعطى بالقيمة التالية:

$$E^\ominus = \frac{238140}{2 \times 96500} = -12.3 \text{ V} \quad (8-56)$$

والفولطية الزائدة عند استخدام قطبين بلايتين نقيين في الخلية المشاهدة تصل إلى (0.5V). وقيمة فولطية التفكك المحسوبة عمليا ليس لها معنى نظريا في ذاتها حيث أنها مكونة من جهدى الكتروليت متضمنة انخفاضاً في iR فيما بينهما، والجهدان الفرديتان المشار إليهما تتكونان من قيم ترموديناميا متكبة بجانب الفولطية الزائدة وتشتمل الأخيرة على مساهمات كل من التنشيط، التركيز ومقاومة الغشاء الرقيق.

(2) الفولطيات الزائدة الفردية للقطب:

الفولطيات الزائدة الفردية للقطب يمكن تقديرها عمليا وذلك بقياس جهد الأقطاب الفردية عند قيمة معينة لكثافة التيار. وتوضح الدائرة المستخدمة في الشكل (8-11).



شكل (8-11): تقدير الفولطية الزائدة المفردة للقطب والتخلص من مساهمة iR_X يتطلب العمل في هذه الخلية استخدام كثافة تيار ثابتة وذلك عن طريق بطارية عالية الضغط متصلة بمقاومة وذلك لاستقطاب الأقطاب.

ويتصل كل قطب على التوالي مع قطب مرجعي وتقاس القوة الدافعة الكهربية للخليتين من خلال مقياس الجهد وحيث أن جهد القطب المرجعي معروفة فإن جهد كل من الأنود والكاثود يمكن تقديرها عند كثافة التيار المستخدم.

وتستخدم شعيرة لاجين بالقرب من سطوح الأقطاب وذلك للتخلص من مساهمة iR للفولطية الزائدة المقاسة.

وبهذه الطريقة فإن الفولطية الزائدة للخلية وتصل إلى $0.5V$ هي عبارة عن فولطية زائدة قدرها $0.1V$ عند الكاثود وحوالي $0.4V$ عند الأنود والجدول التالي يوضح قيم الفولطيات الزائدة التقريبية للهيدروجين لأقطاب من مختلف المواد في محلول مخفف لحمض الكبريتيك.

جدول (8-1): الفولطيات الزائدة المختارة للهيدروجين لأقطاب من مختلف المواد باستخدام محلول حمض الهيدروكلوريك المخفف.

Metal	η (V)
Hg	0.78
Zn	0.70
Sn	0.53
Cu	0.23
Ni	0.21
Pt (bright)	0.10
Pt (platinized)	0.005

بعض النظريات للفولطيات الزائدة للهيدروجين

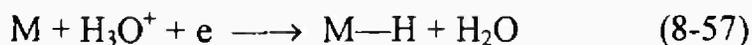
المراحل الأساسية في العملية الكلية لتعادل أيونات الهيدروجين وانبعث غاز

الهيدروجين عند الكاثود تتكون من الخطوات التالية:

- (1) تنتشر أيونات الهيدرونيوم H_3O^+ من وسط المحلول إلى حافة الطبقة المزدوجة.
- (2) تنتقل أيونات الهيدرونيوم عبر الطبقة المزدوجة.
- (3) تتخلص أيونات الهيدرونيوم من جزيئات الماء.
- (4) تستقبل أيونات الهيدروجين إلكترونات من القطب.

تتضمن المراحل (5)، (3)، (4) تفاعلات التعادل والتي يمكن التعبير عنها كما

يلي:



ذرات الهيدروجين ممتزة على سطح القطب

(5) تكون جزيئات الهيدروجين من ذرات الهيدروجين المنفردة ويحدث هذا بإحدى

الطرق الآتية:



(تسمى بالتفاعلات المحفزة)

أو



(أيونات الهيدرونيوم تتفاعل على سطح القطب

ويسمى هذا التفاعل بالتفاعل الكهروكيميائي)

(6) انتزاع أو فصل جزيئات الهيدروجين من على سطح القطب.

(7) تكوين فقاعات من الغاز المتصاعد.

وتكمن المشكلة في تقدير أي من المراحل السابقة هي الخطوة المحددة لسرعة

التفاعل.

فإذا كانت الخطوة (1) هي الخطوة المحددة للسرعة تتمدد العملية ككل بالانتشار

وذلك بسبب فولطية التركيز. وفي العادة تكون إحدى الخطوات من (2) إلى (5) هي

أبطأ خطوة ويتوقف ذلك على كثير من العوامل مثل ظروف التشغيل وطبيعة القطب

المستخدم.

(1) نظرية العامل الحفاز:

اقترح تافل أن الخطوة البطيئة هي الخطوة [i(5)] في المراحل السابقة. وحيث

أن الجهد القياسي لقطب الهيدروجين القياس يساوى صفراً فإن الجهد عند ظروف

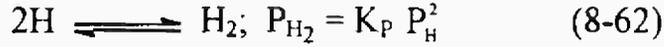
مختلفة عن الظروف القياسية يمكن أن يأخذ القيم التالية:

$$E = \frac{RT}{F} \ln \frac{a_{H^+}}{a_{H_2}^{1/2}} \quad (8-60)$$

$$E = \frac{2.303 RT}{F} a_{H^+} - \frac{2.303 RT}{2F} \log P_{H_2} \quad (8-61)$$

ويعبر عن نشاطية الغاز بالضغط الجزئي للغاز ويمكن أن يعبر عن المعادلة

(8-61) بمعلومية ذرات الهيدروجين المتكونة حيث أن:



وبذلك تصبح المعادلة (8-61) كالتالي:

$$E = K - \frac{2.303 RT}{2F} \log P_H^2 \quad (8-63)$$

حيث تشير k إلى ثابتا معين وتُعطى سرعة تكوين جزيئات الهيدروجين بالمعادلة التالية:

$$-\frac{d[H]}{dt} = k P_H^2 = F(I) \quad (8-64)$$

k وهو ثابت السرعة. وهذه السرعة تكون دالة لكثافة التيار، حيث أن

$$I = k' - P_H^2 \quad (8-65)$$

أو

$$\log I = \log k' + \log P_H^2 \quad (8-66)$$

وبالتالي نحصل على المعادلة التالية:

$$E = k' - \frac{2.303 RT}{2F} \log I \quad (8-67)$$

المعادلة (8-67) هي صورة من معادلة تاغل (8-44) والتي تشير إلى أن قيمة

b تقريبا 0.03. وهذه القيمة نادرا ما تتحقق من الناحية العملية رغم أنها تحققت في

حالة استخدام البلاتين المبلتن كقطب. وهذه الدراسة لا تسمح بالحقيقة القائلة بوجود

تحويل الرقم الهيدروجيني للمحلول pH بالعمليات الامتزازية وتُعطى التركيزات النسبية

للذرات الحرة والممتزة بأيزوثيرم فريندليشن.

$$[H_{ads}] = k P_H^{1/n} \quad (8-68)$$

ويتطلب هذا التحديد تحويل المعادلة (8-67) لتصير في الصورة التالية:

$$E = k' - \frac{2.303 RT}{2F} \log I \quad (8-69)$$

(2) نظرية التعادل البطيئة:

تعتبر هذه النظرية أن الخطوة المحددة للسرعة ضمن المراحل من (2) إلى (4) في النظام السابق وأن هذه الخطوة هي تعادل الشحنات الموجبة للهيدروجين في صورة أيونات الهيدرونيوم. وإذا أخذت الطبقة المزدوجة في الاعتبار وأن الجزء من فرق الجهد والذي يقع في نطاق المسافة المنتشرة من الطبقة ولايساهم في انتقال الشحنة خلال طبقة هلمهولتز فإن فرق الجهد المؤثر يساوي القيمة التالية:

($\psi - \xi$) ويمكن حينئذ أن يعبر عن سرعة التعادل بالصورة التالية:

$$I = (ka_{H_3O^+} e^{\xi F/RT}) e^{\alpha(\psi - \xi)F/RT} \quad (8-70)$$

ويتضح من هذه العلاقة أن الجزء الثاني من التغير الأسى يكون بنفس الشكل السابق أى أنه في الصورة الكهروكيميائية لمعادلة أرهينيوس. أما الجزء الأول من الدالة الأسية فيعبر عن تأثير الطبقة الازدواجية المنتشرة على سرعة التفاعل. وذلك بتأثيرها على عدد أيونات الهيدرونيوم H_3O^+ المتاخمة لعملية اختزال فإذا اعتبرنا α تساوى تقريباً 0.5 يمكن أن نحصل على المعادلة التالية:

$$I = (ka_{H_3O^+} e^{\xi F/RT}) (e^{(\psi - \xi)F/2RT}) \quad (8-71)$$

$$I = (ka_{H_3O^+} e^{\xi F/RT}) (e^{\psi F/2RT}) \quad (8-72)$$

وفي هذه الحالة تكون ψ للطبقة الازدواجية مقابلة للقيمة (E) لذا فإنه يأخذ لوغاريتم العلاقة الأخيرة نحصل على العلاقة التالية:

$$\ln \frac{I}{Ka_{H_3O^+}} = \frac{\xi F}{2RT} + \frac{EF}{2RT} = \frac{F}{2RT} (\xi + E) \quad (8-73)$$

أو

$$(E + \xi) = \frac{2RT}{F} \ln I - \frac{2RT}{F} \ln a_{H_3O^+} + \text{constant} \quad (8-74)$$

وبالتالى فإن جهد الهيدروجين الانعكاسى يأخذ الصورة التالية:

$$E_R = \frac{RT}{F} \ln a_{H_3O^+} \quad (8-75)$$

وبالتعويض عن المعادلة (8-75) وعن العلاقة (8-76):

$$\eta = (E - E_R) \quad (8-76)$$

في المعادلة (8-74) نصل إلى العلاقة التالية:

$$\xi + \eta = \frac{2RT}{F} \ln I - \frac{RT}{F} \ln a_{H_3O^+} + \text{constant} \quad (8-77)$$

لذا فإننا نحصل على المعادلة التالية:

$$\eta = \text{constant} + \frac{2 \times 2.303 RT}{F} \log I = \text{constant} + b \log I \quad (8-78)$$

حيث أن $b = 0.118$ عند 298 K

وقد لوحظ أن قيمة (b) هذه تنطبق على العديد من الزيادة الفولطية لعدد من العناصر. وقد ثبت صحة هذه النظرية (نظرية التعادل البطئ للشحنات). وذلك من ملاحظة العلاقة الخطية بين قيم الفولطية الزائدة وطاقة الإمتزاز لقطاع كبير من العناصر. وإذا كانت طاقة الإمتزاز عالية القيمة فإن طاقة التنشيط لتفاعل التعادل تكون صغيرة. وهذا يعنى فى الحقيقة سرعة إتمام هذه العملية لدرجة يصعب معها تحديد الخطوة المحددة للسرعة فى النظام المدروس والدليل على موافقة هذه الآلية كون أن القيمة $(\alpha) = 0.5$.

ولكن إذا أخذنا طاقة التداخل الإلكتروستاتيكي بين الشحنات للطبقة الازدواجية

فى الاعتبار نجد أن هذه الطاقة تأخذ القيمة التالية:

$$\text{Energy} = \frac{1}{2} \times \text{charge} \times \text{potential difference} \quad (8-79)$$

طاقة التداخل الالكتروستاتيكي تأخذ القيمة:

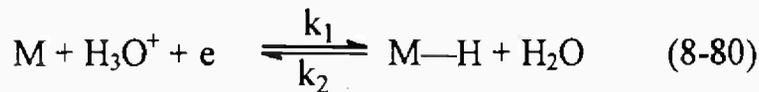
$$\frac{1}{2} \times \text{الشحنة} \times \text{فرق الجهد}$$

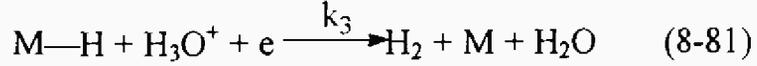
وعليه فإن طاقة التداخل الإلكتروستاتيكي للفولطية الزائدة η هى $nF/2RT$ ، وبهذه الكمية يتضح انخفاض طاقة التنشيط لتفاعل القطب.

(3) النظرية الكهروكيميائية:

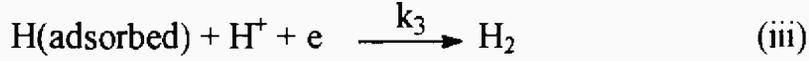
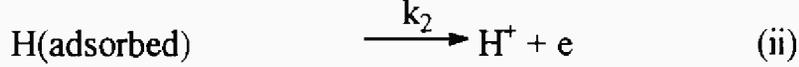
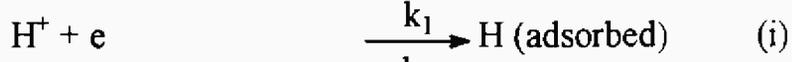
تبعاً لهذه النظرية تعتبر الخطوة (5ii) هى الخطوة المحددة لسرعة التفاعل.

ولإتمام هذا التفاعل فإنه تكون لفرات الهيدروجين وصفا إستراتيجيا مهما على سطح القطب ويكون من الأهمية أن نأخذ فى الاعتبار ثلاث عمليات كما يلى:





ولأهمية نزع الماء من البروتونات تؤخذ الخطوات التالية في الاعتبار.



إذا اعتبرنا أن طاقات التنشيط للمراحل الثلاث السابقة هي على التوالي:

$$\Delta G_3^* , \quad \Delta G_2^* , \quad \Delta G_1^*$$

وإذا كانت $(\alpha = 0.5)$ في كل حالة وذلك للفولطية الزائدة η لذا فإن السرعات

المفردة تعطى بالقيم التالية:

$$r_1 = k_1 [H^+] e^{-(\Delta G_1^* - \frac{1}{2}\eta F)/RT} \quad (8-82)$$

$$r_2 = k_2 [H] e^{-(\Delta G_2^* - \frac{1}{2}\eta F)/RT} \quad (8-83)$$

هذا التفاعل هو عكس (i) وبالتحديد فإن α هي الكسر من الجهد المستخدم لمعاكسة هذه العملية).

$$r_3 = k_3 [H][H^+] e^{-(\Delta G_3^* - \frac{1}{2}\eta F)/RT} \quad (8-84)$$

وبتطبيق نظرية ثبات الحالة على سرعة انبعاث الهيدروجين

$$[H] = \text{constant}$$

$$k_1 [H^+] e^{\eta F/2RT} - k_2 [H] e^{\eta F/2RT} - k_3 [H][H^+] e^{\eta F/2RT} = 0 \quad (8-85)$$

وبقيم القيمة الأسية $e^{-\Delta G^*/RT}$ على قيم k

$$[H] \text{ adsorbed} = \frac{k_1 [H^+] e^{\eta F/2RT}}{k_2 e^{-\eta F/2RT} + k_3 [H^+] e^{\eta F/2RT}} \quad (8-86)$$

وهذه القيمة يمكن التعويض بها في المعادلة (8-84) لتعطي

$$r_3 = \frac{k_1 k_3 [H^+]^2 e^{\eta F/2RT}}{k_2 e^{-\eta F/2RT} + k_3 [H^+] e^{\eta F/2RT}} \quad (8-87)$$

وإذا أخذنا في الاعتبار أنه يمكن أن نهمل k_2 بالمقارنة بالقيمة k_3 نحصل على العلاقة التالية:

$$r_3 = k_1 [H^+] e^{nF/2RT} \quad (8-88)$$

وهذه المعادلة تعتبر صورة أخرى من معادلة تافل حيث أن $b = 0.118$ عند $(2980k)$ وحيث أن هذه العلاقة تنطبق في حالة قيم صغيرة للثابت k_2 وبدل هذا على صغر قيمة كثافة التيار ومن ذلك يتضح أهمية استخدام هذا العنصر كعامل حفاز بكفاءة عالية. وإذا أهملنا القيمة الثانية في مقام المعادلة (8-87) بالمقارنة بالقيمة الأولى نحصل على العلاقة التالية:

$$r_3 = \frac{k_1 k_3}{k_2} [H^+] e^{3\eta F/2RT} \quad (8-89)$$

وهذه صورة أخرى من معادلة تافل تساوى فيها k عند 0.04 عند $2.98k$. من الواضح أنه لا توجد نظرية واحدة تنطبق على جميع السلوكيات عند مختلف الظروف. فللعناصر ذات القيمة المنخفضة للفولطية الزائدة وجد أن العملية الحفزية هي المحددة للسرعة. أما في العناصر ذات الفولطية العالية فإن نظرية التبادل للشحنات البطيئة هي التي تستخدم لتغيير السلوك المشاهد. ونادرا ما تكون النظرية الكهروكيميائية هي المفيدة ويتضح ذلك عند تفسير سلوكيات الفضة والنيكل في المحلول القلوي حيث أن η تكون دالة للأس الهيدروجيني pH للمحلول كما هو مطلوب بالمعادلة السابقة. ولمواد الأقطاب ذات النشاط الحفزي وجد أن الخطوة البطيئة في عملية انبعاث غاز الهيدروجين هي التخلص من جزيئات الهيدروجين من على سطح القطب بعملية الانتشار.

مسائل وحلولها

(1) إذا كانت ثوابت تافل a ، b هي على التوالي 1.54 V ، 0.119 V وذلك في عملية اختزال أيونات الهيدروجين على قطب الرصاص. احسب قيم كلا من معامل الانتقال α ، كثافة التيار التبادلي.

الحل:

$$\eta = a + b \log I$$

$$a = -\frac{0.0591}{\alpha} \log I_0;$$

$$b = \frac{0.0591}{\alpha}$$

لذا تكون

$$\alpha = \frac{0.0591}{0.114} = 0.497$$

$$1.54 = -\frac{0.0591}{0.497} \log I_0$$

نجد أن

$$\log I_0 = -12.451,$$

$$I_0 = 1.12 \times 10^{-13} \text{ A cm}^{-2}$$

(2) عند إجراء التحليل الكهربى لمحلول مخفف من هيدروكسيد الصوديوم باستخدام قطب النيكل. وجد أن الفولطية الزائدة تصل قيمتها إلى 0.394 V وذلك للإبقاء على كثافة تيار قدرها 0.01 A cm^{-2} . فى حين أن الفولطية الزائدة 0.148 V هي اللازمة للإبقاء على كثافة التيار عند 0.0001 A cm^{-2} . احسب معامل الانتقال (α) وكذا كثافة التيار وذلك لاتزان هيدروجين/أيونات الهيدروجين عند قطب النيكل فى هذا المحلول.

الحل:

لكثافات التيار I_1 ، I_2 والفولطيات η_1 ، η_2

$$\therefore \eta_1 = a + b \log I_1 \quad , \quad \eta_2 = a + b \log I_2$$

$$(\eta_2 - \eta_1) = b(\log I_2 - \log I_1)$$

لذا

$$0.394 - 0.148 = b[-2.000 - (-4.000)];$$

$$b = 0.123 = \frac{0.0591}{\alpha}$$

$$0.394 = a + (0.123 \times -2.00), a = 0.640 \text{ V}$$

$$b = 0.123$$

$$\alpha = 0.480$$

$$a = -\frac{0.0591}{0.48} \log I_0,$$

$$\log I_0 = -5.198$$

$$I_0 = 6.34 \times 10^{-6} \text{ A cm}^{-2}$$

(3) عند قيم الفولطية الزائدة للكاثود أمكن الحصول على القيم التالية للتيار الكاثودي باستخدام قطب من البلاطين مساحته 1.5 cm^2 ومغموسا في محلول يحتوى على أيونات الحديدوز Fe^{2+} والحديديك Fe^{3+} عند 298 K . استخدم هذه القراءات لحساب معامل الانتقال α وكذا كثافة التيار التبادلية.

$\eta(\text{V})$	0.02	0.05	0.07	0.10	0.12	0.15	0.20
$i(\text{mA})$	3.20	9.95	17.03	35.18	55.89	110.78	343.62

الحل:

ينشأ جدول لكل من $\ln I$ ، η

$\eta(V)$	0.02	0.05	0.07	0.10	0.12	0.15	0.20
$I(mA cm^{-2})$	2.13	6.63	11.35	23.45	37.26	73.85	229.08
$\ln I(mA cm^{-2})$	0.756	1.892	2.429	3.115	3.618	4.302	5.434

نرسم العلاقة بين $\ln I$ ، η الميل = $-22.78 = -\alpha F/RT$

لذا نجد أن $\alpha = 0.58$ ، $\ln I_0 = 0.90$ ميل الجزء المستقيم

$$I_0 = 2.45 mA cm^{-2}$$

(4) وجد أن ثوابت تافل لتفكك الخارصين على البلاتين هي على التوالي $(b = 0.059 V, a = 0.280 V)$. برهن على أنه لا يمكن تغطية البلاتين بالخارصين وذلك بالتحلل الكهربى لمحلول ملح الخارصين عند فعالية تساوى الوحدة فى محلول متعادل عند كثافة تيار قدرها $1 mA cm^{-2}$.

الحل:

$$E = E^\ominus = -0.760 V \quad \text{for } I = 1 mA cm^{-2}$$

$$\begin{aligned} \therefore \eta &= 0.280 + 0.0591 \log (0.001) \\ &= 0.280 - 0.177 = 0.101 V \end{aligned}$$

لذا يحدث الطلاء عند:

$$-0.670 - 0.101 = -0.861 V$$

فى المحلول المتعادل يكون $pH = 7$ لذا تكون $[H^+] = 10^{-7} mol dm^{-3}$

$$E = E^\ominus + \frac{RT}{F} \ln a_{H^+} \sim -0.0591 \log (10^{-7}) = -0.414 V$$

وهكذا لا يمكن طلاء الخارصين عند $-0.861 V$ وذلك لأن الهيدروجين يتصاعد عند فولتية أكثر موجبية عن $0.45 V$.

(5) باستخدام قيم كل من α ، I_0 الناتجة في المسألة رقم (3) لقطب $Pt|Fe^{3+}, Fe^{2+}$. احسب كثافة التيار لفولطية الأنود قيمتها 0.07 V.

الحل:

أنظر المعادلة رقم (8-29)

$$\frac{I}{I_0} = \exp \left[\frac{-\alpha F \eta}{RT} \right] - \exp \left[\frac{(1-\alpha)F \eta}{RT} \right]$$

للقيمة η

$$\therefore \eta = 0.07; I/I_0 = 0.206 - 3.143 = -2.937$$

$$I = 2.937 \times 2.5 = 7.34 \text{ mA cm}^{-2}$$

(6) لتعادل أيونات الهيدروجين في محلول مخفف من حمض الكبريتيك عند قطب بلاتين عند 298 k. حصلنا على القيم التالية لكثافة التيار عند مختلف القيم من الفولطيات الكاثودية والموضحة في الجدول التالي:

$\eta(\text{mV})$	20	50	70	100	120	150	200	250
$I(\text{mA cm}^{-2})$	0.57	1.40	2.05	3.36	4.56	7.16	15.05	31.55

من منحنى تافل المرسوم. احسب معامل النقل.

الحل:

أعمل الجدول التالي:

$\eta(\text{mV})$	20	50	70	100	120	150	200	250
$I(\text{mA cm}^{-2})$	-0.562	0.336	0.718	1.212	1.517	1.969	2.711	3.452

مقطع الجزء المستقيم = $\ln I_0 = -0.25$

$$I_0 = 0.779 \text{ mA cm}^{-2}$$

$$\frac{\ln I}{\eta} = \frac{\alpha F}{RT} = 38.95 \alpha = 14.808 \text{ V}^{-1} \text{ (from graph)}$$

لذا، نجد أن:

$$\alpha = \frac{14.808}{38.95} = 0.38$$

(7) قيمة كثافة التيار المبادلة للقطب $Pt/Ce^{4+}, Ce^{3+}$ هي $4.0 \times 10^{-5} \text{ A cm}^{-2}$ حيث أن معامل النقل α هو 0.75 بفرض أن قيمة الجهد القياسي للقطب المذكور هي $+0.61 \text{ V}$ وأن فعالية الأيونات هي الوحدة. احسب التيارات المارة خلال قطب مساحته 1 cm^2 باستخدام فروق جهد قيمتها على التوالي هي: 1.90, 1.80, 1.70, 1.61, 1.50, 1.40, 1.30 V

الحل:

باستخدام المعادلة رقم (29-8) يمكن رسم الجدول التالي للفولطية الزائدة الأنودية والكاثودية والمقابلة لقيم الجهد المستخدم.

E (V)	1.30	1.40	1.50	1.61	1.70	1.80	1.90
η (V)	0.31	0.21	0.11	0.00	-0.09	-0.19	-0.29
I/I_0	-20.46	-7.73	-2.88	0.00	13.45	257.18	4777.21
i (mA)	-0.82	-0.30	-0.12	0.00	0.54	10.29	191.1

أخذين في الاعتبار أن التيارات الأنودية تكون سالبة

(8) إذا كانت قيمة معامل النقل (α) للقطب المتزن



هي 0.5، كثافة التيار المتبادل هي 2.5×10^{-5} أحسب ثوابت تافل عند 298 K . ثم احسب الفولطية الزائدة اللازمة لترسيب النحاس من محلول فعاليته الوحدة عند درجة الحرارة المذكورة وباستخدام تيار كثافته $5 \times 10^{-3} \text{ A cm}^{-2}$.

الحل:

$$\eta = \frac{-2.303 RT}{\alpha nF} \ln I_0 + \frac{2.303 RT}{\alpha nF} \ln I$$

$$\eta = 0.278 + 0.059 \log I, a = 0.278, b = 0.059$$

$$\eta = 0.278 + 0.059 \log (5 \times 10^{-3}) = 0.142 \text{ V}$$

أسئلة عامة

- (1) تكلم عن جهود الأقطاب الغير انعكاسية. ارسم شكلا يوضح العلاقة بين شدة التيار وفرق الجهد لنظام غير انعكاسي.
- (2) اشرح حركية الأقطاب.
- وضع كيفية الحصول بالمعادلات على قيمة كثافة التيار التبادلية القياسية.
- (3) اشرح معادلة تافل.
- (4) تكلم عن أصناف الفولطية الزائدة.
- (5) أذكر الصفات المميزة للفولطية الزائدة.
- (6) وضع كيفية تقدير الفولطيات الزائدة الفردية للقطب عمليات.
- (7) اشرح المراحل الأساسية في العملية الكلية لتعادل أيونات الهيدروجين وانبعائه عند الكاثود.
- (8) تكلم عن النظريات التي وضعت لتفسير الخطوة البطيئة والمحددة للسرعة للتفاعلات عند الأقطاب.