

الباب الخامس

قياسات القوة الدافعة الكهربية للخلايا

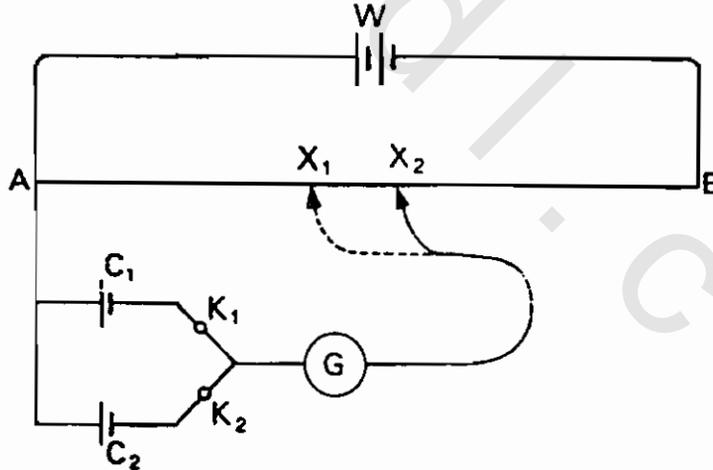
obeykandi.com

قياسات القوة الدافعة الكهربية للخلايا

القوة الدافعة الكهربية هي فرق الجهد الكهربي الذي يسبب سريان التيار من قطب إلى الآخر.

وتستخدم طريقة التعويض لبوجيندروف Poggendorf لمعرفة القوة الدافعة الكهربية لخلية مجهولة في حالة اتزان مع خلية أخرى معلومة الجهد عندما لا يمر تيار في الدائرة. وتتكون الدائرة الكهربية كما هو موضح في الشكل (5-1)، 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) هي 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 يعني عدم مرور تيار. ثم تستبدل الخلية X بالخلية القياسية (S) معلومة القوة الدافعة الكهربية (E^0)، ونحرك المنزلق حتى نصل إلى نقطة اتزان أخرى D'.



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

ونحسب فرق الجهد بين النقطتين D و A بواسطة التياران المتساويان والمتضادان فى الاتجاه من مصدرى الجهد C، X. لذلك نحصل على العلاقة التالية:

$$\frac{E}{E_1} = \frac{IAD}{IAB} \quad (5-1)$$

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

وبالمثل تكون E° للخلية القياسية هي:

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

أو

$$\frac{E}{E^\circ} = \frac{AD}{AD'} \quad (5-4)$$

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

حيث E° القوة الدافعة الكهربائية للخلية القياسية معلومة القيمة، حيث AD' ، AD هي أطوال يمكن قراءتها مباشرة من التدرج المترى للمسطرة وبذلك يمكن إيجاد قيمة (E) (القوة الدافعة الكهربائية للخلية المجهولة).

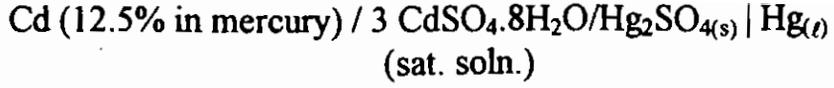
خلية (وستون - كادميوم) القياسية:

خلية وستون هي الخلية القياسية الأساسية المستخدمة فى أنحاء العالم باسم "خلية وستون" حيث أن المعامل الحرارى للقوة الدافعة الكهربائية منخفض، ولا تتغير القوة الدافعة الكهربائية للخلية مع الزمن. وتصل قيمة القوة الدافعة الكهربائية لهذه الخلية (والمحضرة طبقاً للقواعد العالمية) عند 20°C إلى 1.018 فولت، ومتوسط المعامل الحرارى فى المدى من 0°C إلى 40°C هو (-5×10^{-5}) فولت لكل درجة. وتغير

القوة الدافعة الكهربائية للخلية خلال مدى من درجات الحرارة يعبر عنها بالعلاقة:

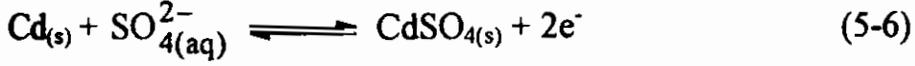
$$E_1 = 1.017964 - 4.06 \times 10^{-5} (t - 20) - 9.5 \times 10^{-7} (t - 20)^2$$

حيث t هي درجة الحرارة بالتدرج المئوى. وتكتب الخلية على النحو التالى:

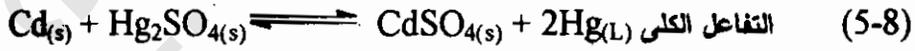
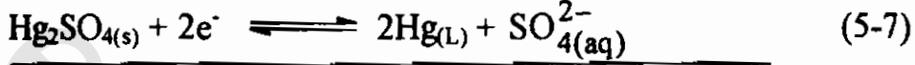


ويكتب تفاعل الأقطاب على النحو التالي:

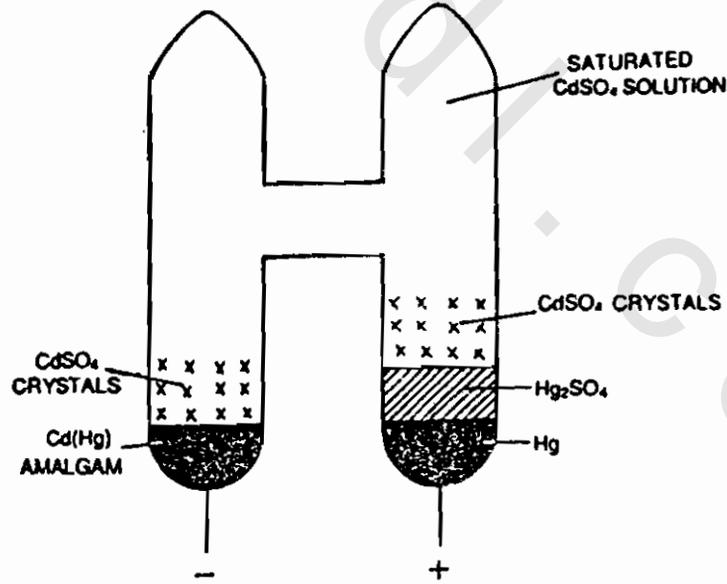
عند الأنود:



عند الكاثود:



ويمكن تصميم الخلية على شكل أنبوبتين متصلتين من المنتصف على شكل حرف H شكل (5-2)، وتحتوى الأنبوبة اليسرى على مملغم الكاديوم 12.5%، وبللورات صلبه من $3\text{CdSO}_4 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$. أما الأنبوبة اليمنى فتحتوى على الزئبق وعجينة من كبريتات الزئبق في الزئبق. يليها طبقة من بللورات كبريتات الكاديوم الصلب وتملأ باقى الخلية بمحلول مشبع من كبريتات الكاديوم.

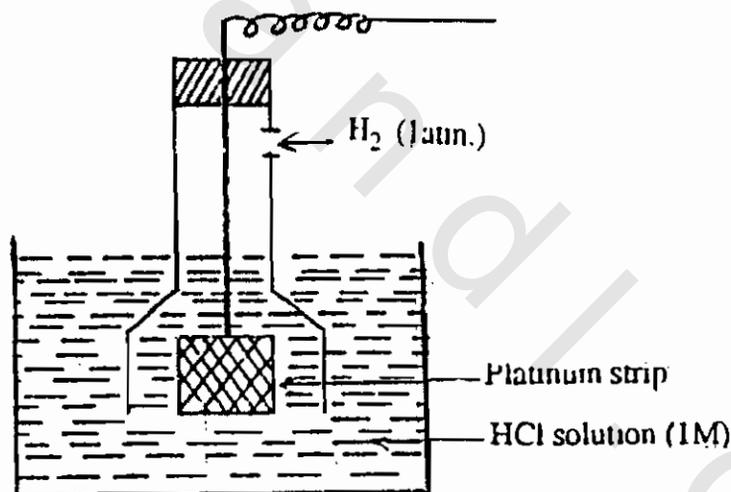


شكل (5-2): خلية وستون - كاديوم

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

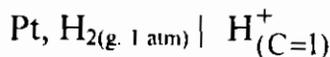
قطب الهيدروجين القياسي

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



شكل (5-3): قطب الهيدروجين القياسي

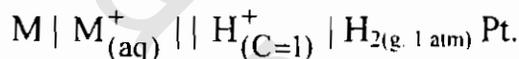
ويعبر عن قطب الهيدروجين القياسي، كالاتي:



وجهد قطب الهيدروجين يساوى صفر فولت عند كل درجات الحرارة. ويقاس جهد القطب المفرد بالنسبة لقطب الهيدروجين القياسي، وبذلك يعرف جهد القطب بأنه "القوة الدافعة الكهربائية لخلية جلفانية يكون فيها القطب متصلا بقطب هيدروجيني قياسي".

قياس جهد القطب:

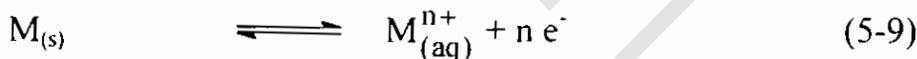
لقياس جهد القطب نقوم بتوصيل هذا القطب مع قطب هيدروجيني قياسي لتكوين خلية جلفانية. وحيث أن جهد قطب الهيدروجين القياسي ثابت ويساوى صفر، تكون القيمة المقاسة للقوة الدافعة الكهربائية للخلية الجلفانية هي نفسها قيمة جهد القطب المطلوب معرفته. ومثل هذه الخلية الجلفانية يمكن كتابتها كالاتي:



وإذا حدثت أكسدة على القطب الفلزي سيكون التفاعل كالاتي:

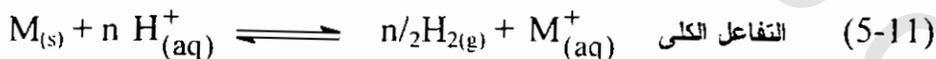
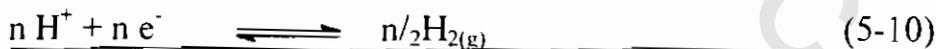
على القطب المعدني (أكسدة):

عند الأنود:



على قطب الهيدروجين (اختزال):

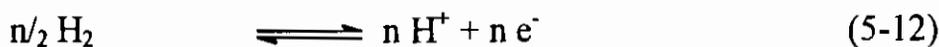
عند الكاثود:



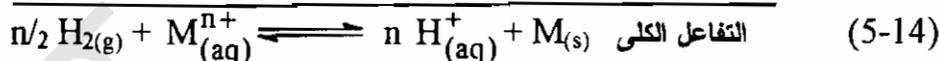
وإذا حدث اختزال على القطب الفلزي، ويكون التفاعل كالاتي:

عند قطب الهيدروجين القياسي (أكسدة):

عند الأنود:



عند الكاثود:



جهود الأقطاب القياسية:

أ- القطب القياسي:

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

ب- جهد القطب القياسي:

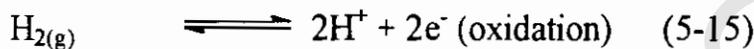
يعرف بأنه جهد القطب عندما تصبح فعالية المواد المتفاعلة والمواد الناتجة تساوى الوحدة، ويرمز لها بالرمز E° .

ج- إشارة جهد القطب:

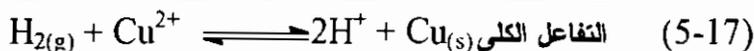
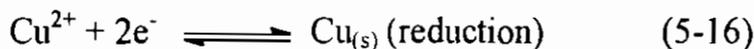
1- طبقا لنظام "IUPAC" تأخذ قيمة جهد القطب إشارة موجبة إذا كان تفاعل القطب هو تفاعل اختزال (عندما يتم توصيله مع قطب الهيدروجين القياسي هو تفاعل اختزال)، على سبيل المثال: عند توصيل قطب النحاس بالقطب الهيدروجين القياسي يحدث اختزال على قطب النحاس، كما يلي:

عند قطب الهيدروجين القياسي

عند الأنود:



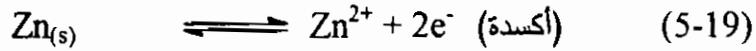
عند قطب النحاس (الكاثود):



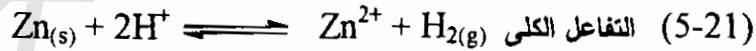
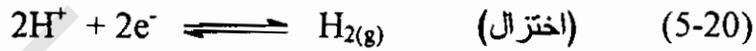
وبذلك فإن جهد قطب النحاس سيأخذ الإشارة الموجبة وتكون:

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

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):



عند قطب الهيدروجين القياسي:



وبذلك يكون جهد قطب الخارصين ذو إشارة سالبة.

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

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

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

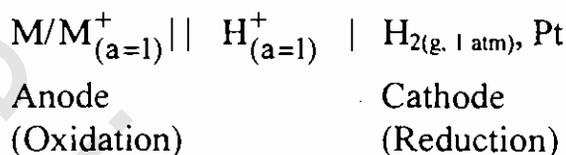
$$E^{\circ}_{(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu})} = +0.337 \text{ volt} \quad (5-24)$$

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

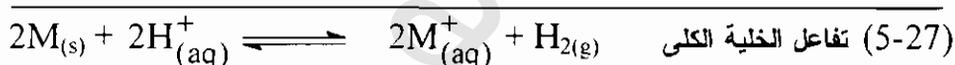
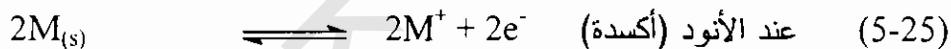
القياسات العملية لجهود الأقطاب القياسية (جهود الأكسدة و جهود الاختزال):
 جهود الأقطاب القياسية (أكسدة أو إختزال):

هي القوة الدافعة الكهربائية للخلية الجلفانية عندما يتصل القطب القياسي بقطب الهيدروجيني القياسي، وذلك على النحو التالي:
 أ- تعيين جهد الأكسدة القياسي:

حيث أن عملية الأكسدة تتم عند القطب الفلزى:



وتفاعلات أنصاف الخلايا تكون على النحو التالي:



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

أو

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

لكن

$$E^{\circ}_{(2H^+/H_2)} = 0 \quad (5-30)$$

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

حيث $E^{\circ}_{(M/M^+)}$ هي جهد الأكسدة القياسي

وبالتالى يمكن الحصول على جهد الاختزال القياسى للتفاعل



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

النقص في الطاقة الحرة للخلية = الشغل الكهربى المبذول

$$E n = \Delta G \quad (5-38)$$

$$\therefore E n = -\Delta G \quad (5-39)$$

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

العلاقة بين التغير فى الانتروپى " ΔS " والطاقة الكهربائية (ق.د.ك)

من دراستنا للديناميكا الحرارية، فإن

$$G = H - TS \quad (5-40)$$

حيث G: الطاقة الحرة لجيبس

H المحتوى الحرارى (الانتالپى)

S (الانتروپى) (العشوائية)

T درجة الحرارة المطلقة.

لدراسة التغير عند درجة حرارة ثابتة فإن:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (5-41)$$

$$\Delta G - \Delta H = -T\Delta S \quad (5-42)$$

وطبقا لمعادلة جيبس - هيلمهولتز

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

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

بمقارنة المعادلتان (5-42) و (5-44)

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

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

ولكن

$$\Delta G = -nFE \quad (5-47)$$

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

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

وهذه هي العلاقة بين التغير في الانتروبي والطاقة الكهربائية، وبذلك يمكن حساب التغير في الانتروبي من معرفة المعامل الحرارى للقوة الدافعة الكهربائية للخلية

$$\left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_P$$

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

طبقاً لمعادلة جيبس - هيلمهولتز، والتي تطبق على التغيرات المتعاكسة، فإن:

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

حيث أن

$$\Delta G = -nFE$$

وعند درجة حرارة ثابتة T تكون:

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

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

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

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

وهكذا يمكن حساب التغير في حرارة التفاعل (الانتالي) 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:

$$1- \text{-- إذا كانت } \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_p = 0$$

∴ المعادلة رقم (5-54) تصبح على الصورة

$$\Delta H = -nFE \quad -\Delta H = nFE \quad (5-55)$$

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

$$2- \text{ب- إذا كانت } \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_p > 0$$

أى أن قيمتها موجبة

أى أن emf للخلية تزداد بارتفاع درجة الحرارة

$$\therefore nFE \gg \Delta H$$

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

$$3- \text{ج- إذا كانت } \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_p < 0$$

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

∴ $\Delta H \gg nFE$ 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

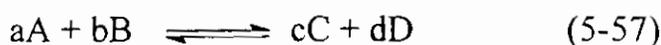
والنااتجة تساوى الوحدة تسمى بجهد القطب القياسى أو جهد الخلية القياسى ويرمز لها بالرمز E° .

إذا تم التفاعل بمرور n فارادى. فإن التغير فى الطاقة الحرة القياسية ΔG° تمثّل بالعلاقة:

$$\Delta G^\circ = -nFE^\circ \quad (5-56)$$

حيث E° هى emf القياسية للخلية أو للقطب.

ولنفترض التفاعل العكس التالى:



وبتطبيق قانون فعل الكتلة:

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

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

وطبقا للتفاعل الحرارى لفانت - هوف، فإن:

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

وعندما تكون فعالية المواد المتفاعلة والنااتجة تساوى الوحدة، فإن

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

وحيث $\ln 1 = 0$

فإن

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

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

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

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

وبقسمة طرفي المعادلة على nF ، نحصل على:

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

أو

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

وهذه هي المعادلة العامة للقوة الدافعة الكهربائية (لجهد) الخلية العكسية أو جهد قطب عكسي، وتعرف هذه المعادلة بمعادلة نيرنست.

تطبيقات معادلة نيرنست على حالات جزئية:

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



يمكن كتابة جهد القطب بالمعادلة التالية:

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

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

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

2- في حالة وجود الأكسجين مع محلول يحتوي على أيونات OH^{-} الهيدروكسيد، يكون

تفاعل القطب كالتالي:



$$E_{(\text{O}_2/\text{OH}^{-})} = E^{\circ}_{(\text{O}_2/\text{OH}^{-})} - \frac{2.303 RT}{2F} \log \left\{ \frac{a_{\text{OH}^{-}}^2}{a_{\text{O}_2}^{1/2} \cdot a_{\text{H}_2\text{O}}} \right\} \quad (5-70)$$

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



وبالتالى يأخذ جهد القطب الصورة التالية:

$$E_{O_2/OH^-} = E_{O_2/OH^-}^{\circ} - \frac{2.303 RT}{4F} \log \left\{ \frac{a_{OH^-}^4}{a_{O_2} \cdot a_{H_2O}^2} \right\} \quad (5-72)$$

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

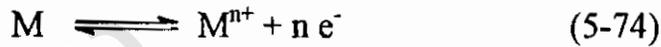
$$a_{H_2O}=1, a_{O_2}=1$$

حيث

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:



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 فرق جهد $(E-dE)$ لى يذيب واحد جم أيون

من الفلز يكون:

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

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

$$dw = nF dE \quad (5-77)$$

لكن dw : الشغل الأزموزى المبذول لنقل واحد جرام أيون من الفلز من ضغط أزموزى π إلى $(\pi-d\pi)$ يكون كالتالى:

$$\therefore dw = V.d\pi \quad (5-78)$$

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

$$nFdE = V.d\pi \quad (5-79)$$

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

$$\pi V = RT \quad (5-80)$$

أو

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

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

بتكامل المعادلة السابقة، نحصل على:

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

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

ولكن عند: $E = 0$ ، $\therefore \pi = P$ ،

وبالتعويض عن هذه القيم:

$$\therefore nF \times 0 = RT \ln P + \text{Const.}$$

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

بالتعويض من (5-85) فى (5-84)

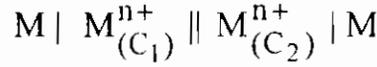
$$nFE = RT \ln \pi - RT \ln P \quad (5-86)$$

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

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

وتسمى هذه المعادلة بمعادلة "بيرنست" لجهد القطب.

معادلة نيرنست (emf) لخلية عكسية مكونة من قطبين متماثلين مغمورين في محلولين مختلفين في التركيز تحتويان على أيونات الفلز لنفترض الخلية العكسية الآتية:



والمكونة من قطبين من فلزين متماثلين مغمورين في محلولين مختلفي التركيز يحتويان على أيونات الفلز، حيث أن: E_1 : جهد القطب الأول، E_2 : جهد القطب الثاني.

وطبقا لمعادلة نيرنست لجهد القطب المفرد، فإن:

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

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

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

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

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

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

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

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

السلسلة الكهروكيميائية: Electrochemical series

رتبت قيم جهود الأقطاب القياسية على التدرج الهيدروجيني، وسمى هذا

الترتيب بالسلسلة الكهروكيميائية، واستخدمت عادة جهود الاختزال القياسية للأقطاب

كما في الجدول (5-1):

Electrode	E°	Half Cell Reaction
$\text{Li}^+ \text{Li}$	-3.045	$\text{Li}^+ + e = \text{Li}$
$\text{K}^+ \text{K}$	-2.925	$\text{K}^+ + e = \text{K}$
$\text{Na}^+ \text{Na}$	-2.714	$\text{Na}^+ + e = \text{Na}$
$\text{Mg}^{2+} \text{Mg}$	-2.37	$\frac{1}{2}\text{Mg}^{2+} + e = \frac{1}{2}\text{Mg}$
$\text{Th}^{4+} \text{Th}$	-1.90	$\frac{1}{4}\text{Th}^{4+} + e = \frac{1}{4}\text{Th}$
$\text{Al}^{3+} \text{Al}$	-1.66	$\frac{1}{3}\text{Al}^{3+} + e = \frac{1}{3}\text{Al}$
$\text{Zn}^{2+} \text{Zn}$	-0.763	$\frac{1}{2}\text{Zn}^{2+} + e = \frac{1}{2}\text{Zn}$
$\text{Fe}^{2+} \text{Fe}$	-0.440	$\frac{1}{2}\text{Fe}^{2+} + e = \frac{1}{2}\text{Fe}$
$\text{Cr}^{3+}, \text{Cr}^{2+} \text{Pt}^{\text{b.o}}$	-0.41	$\text{Cr}^{3+} + e = \text{Cr}^{2+}$
$\text{Cd}^{2+} \text{Cd}$	-0.403	$\frac{1}{2}\text{Cd}^{2+} + e = \frac{1}{2}\text{Cd}$
$\text{Br}^- \text{PbBr}_2(s) \text{Pb}$	-0.280	$\frac{1}{2}\text{PbBr}_2 + e = \frac{1}{2}\text{Pb} + \text{Br}^-$
$\text{Ni}^{2+} \text{Ni}$	-0.250	$\frac{1}{2}\text{Ni}^{2+} + e = \frac{1}{2}\text{Ni}$
$\text{I}^- \text{AgI}(s) \text{Ag}$	-0.151	$\text{AgI} + e = \text{Ag} + \text{I}^-$
$\text{Sn}^{2+} \text{Sn}$	-0.140	$\frac{1}{2}\text{Sn}^{2+} + e = \frac{1}{2}\text{Sn}$
$\text{Pb}^{2+} \text{Pb}$	-0.126	$\frac{1}{2}\text{Pb}^{2+} + e = \frac{1}{2}\text{Pb}$
$\text{D}^+ \text{D}_2 \text{Pt}$	-0.0034	$\text{D}^+ + e = \frac{1}{2}\text{D}_2$
$\text{H}^+ \text{H}_2 \text{Pt}$	0.0000	$\text{H}^+ + e = \frac{1}{2}\text{H}_2$
$\text{Ti}^{4+}, \text{Ti}^{3+} \text{Pt}$	0.04	$\text{Ti}^{4+} + e = \text{Ti}^{3+}$
$\text{Br}^- \text{AgBr}(s) \text{Ag}$	0.095	$\text{AgBr} + e = \text{Ag} + \text{Br}^-$
$\text{Sn}^{4+}, \text{Sn}^{2+} \text{Pt}$	0.15	$\frac{1}{2}\text{Sn}^{4+} + e = \frac{1}{2}\text{Sn}^{2+}$
$\text{Cu}^{2+}, \text{Cu}^+ \text{Pt}$	0.153	$\text{Cu}^{2+} + e = \text{Cu}^+$
$\text{Cl}^- \text{AgCl}(s) \text{Ag}$	0.2224	$\text{AgCl} + e = \text{Ag} + \text{Cl}^-$
$\text{Cl}^- \text{Hg}_2\text{Cl}_2(s) \text{Hg}^{\text{d}}$	0.268	$\frac{1}{2}\text{Hg}_2\text{Cl}_2 + e = \text{Hg} + \text{Cl}^-$
$\text{Cu}^{2+} \text{Cu}$	0.337	$\frac{1}{2}\text{Cu}^{2+} + e = \frac{1}{2}\text{Cu}$
$\text{OH}^- \text{O}_2 \text{Pt}$	0.401	$\frac{1}{4}\text{O}_2 + \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O} + e = \text{OH}^-$
$\text{H}^+ \text{C}_2\text{H}_4(g), \text{C}_2\text{H}_6(g) \text{Pt}$	0.52	$\text{H}^+ + \frac{1}{2}\text{C}_2\text{H}_4(g) + e = \frac{1}{2}\text{C}_2\text{H}_6(g)$
$\text{Cu}^+ \text{Cu}$	0.521	$\text{Cu}^+ + e = \text{Cu}$
$\text{I}^- \text{I}_2(s) \text{Pt}$	0.5355	$\frac{1}{2}\text{I}_2 + e = \text{I}^-$
$\text{H}^+ \text{quinhydrone}(s) \text{Pt}$	0.6996	$\frac{1}{2}\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2 + \text{H}^+ + e = \frac{1}{2}\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_2$
$\text{Fe}^{3+}, \text{Fe}^{2+} \text{Pt}$	0.771	$\text{Fe}^{3+} + e = \text{Fe}^{2+}$
$\text{Hg}_2^{2+} \text{Hg}$	0.789	$\frac{1}{2}\text{Hg}_2^{2+} + e = \text{Hg}$
$\text{Ag}^+ \text{Ag}$	0.7991	$\text{Ag}^+ + e = \text{Ag}$
$\text{Hg}^{2+}, \text{Hg}_2^{2+} \text{Pt}$	0.920	$\text{Hg}^{2+} + e = \frac{1}{2}\text{Hg}_2^{2+}$
$\text{Br}^- \text{Br}_2(l) \text{Pt}$	1.0652	$\frac{1}{2}\text{Br}_2(l) + e = \text{Br}^-$
$\text{Cl}^- \text{Cl}_2(g) \text{Pt}$	1.3595	$\frac{1}{2}\text{Cl}_2(g) + e = \text{Cl}^-$
$\text{Pb}^{2+} \text{PbO}_2 \text{Pb}$	1.455	$\frac{1}{2}\text{PbO}_2 + 2\text{H}^+ + e = \frac{1}{2}\text{Pb}^{2+} + \text{H}_2\text{O}$
$\text{Au}^{3+} \text{Au}$	1.50	$\frac{1}{3}\text{Au}^{3+} + e = \frac{1}{3}\text{Au}$
$\text{F}^- \text{F}_2(g) \text{Pt}$	2.87	$\frac{1}{2}\text{F}_2(g) + e = \text{F}^-$
$\text{HF}(aq) \text{F}_2(g) \text{Pt}$	3.06	$\text{H}^+ + \frac{1}{2}\text{F}_2(g) + e = \text{HF}(aq)$

تطبيقات على جهود الأقطاب القياسية

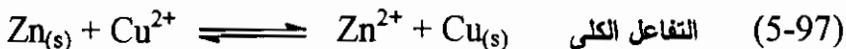
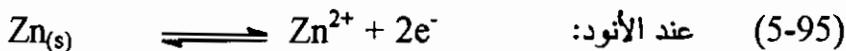
1- السهولة النسبية لمعرفة حالات الأكسدة والاختزال:

- العناصر ذات القيمة الأعلى لجهود الاختزال القياسية تكون أكثر قابلية لتكون في الصورة المختزلة.
- أ- الإشارة الموجبة لجهود الاختزال تشير إلى أن تفاعل القطب يحدث في الاتجاه الطردى (اتجاه الاختزال). لذلك يكون الفلور له أعلى قيمة موجبة في جدول جهود الاختزال القياسية وله قابلية كبرى تجاه عملية الاختزال .
- ب- الإشارة السالبة لجهود الاختزال تشير إلى أن تفاعل القطب يسير في الاتجاه المضاد (اتجاه الأكسدة). وهذا يعنى أن الصورة المختزلة للعنصر لها قابلية كبرى لفقد إلكترونات لتصبح في الصورة المؤكسدة. ولذلك فالليثيوم له أعلى قيمة سالبة لجهود الاختزال وله قابلية كبرى لفقد الإلكترونات.
- ### 2- إحلال عنصر محل آخر:

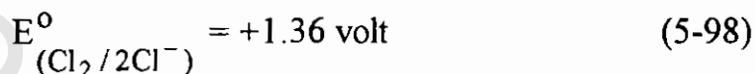
العناصر التي لها أكبر سالبية لجهود الاختزال يمكن أن تحل محل العناصر ذات السالبية الأقل أو ذات جهود الاختزال الموجبة في محاليلها. فعنصر الليثيوم له أعلى قيمة سالبة لجهود الاختزال، لذلك فيمكنه أن يحل محل كل العناصر في محاليلها. وعلى سبيل المثال:



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

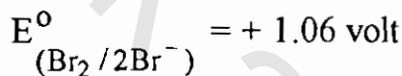


تختزل أيونات النحاس الموجودة في محلول كبريتات النحاس وتترسب نرات النحاس على سطح فلز الزنك.



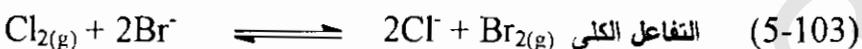
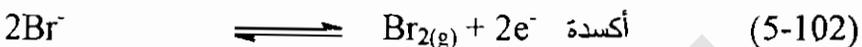
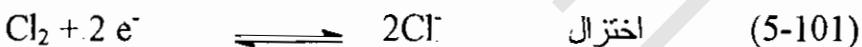
Oxidized form Reduced form

الصورة المؤكسدة الصورة المختزلة



الصورة المؤكسدة الصورة المختزلة

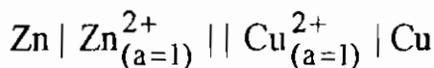
من المعلومات السابقة يتضح لنا ان الكلور له جهد اختزال أعلى فسي القيمة الموجبة. لذلك تكون قابليته ليصبح في الصورة المختزلة أعلى من البروم لذلك يمكن للكلور أن يحل محل البروم في محاليله طبقاً للمعادلة التالية:



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:



وكما هو مصطلح، فالقطب الموجود في الطرف الأيسر هو الأنود الذي تحدث عنده عملية الأكسدة، والقطب الموجود في الطرف الأيمن هو الكاثود والذي تحدث عنده عملية الاختزال. لذلك فإن:

$$E_{\text{cell}}^{\circ} = E_{\text{anode}}^{\circ} + E_{\text{cathode}}^{\circ} \quad (5-104)$$

$$= E_{\text{(Zn/Zn}^{2+})}^{\circ} + E_{\text{(Cu}^{2+}/\text{Cu)}}^{\circ}$$

ومن السلسلة الكهروكيميائية:

$$E_{\text{(Zn}^{2+}/\text{Zn)}}^{\circ} = -0.76 \text{ volt} \quad (\text{اختزال})$$

$$E_{\text{(Zn/Zn}^{2+})}^{\circ} = +0.76 \text{ volt} \quad (\text{أكسدة})$$

$$E_{\text{(Cu}^{2+}/\text{Cu)}}^{\circ} = +0.34 \text{ volt} \quad (\text{اختزال})$$

$$\therefore E_{\text{cell}}^{\circ} = E_{\text{(Zn/Zn}^{2+})}^{\circ} + E_{\text{(Cu}^{2+}/\text{Cu)}}^{\circ} \quad (5-105)$$

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

4- التنبؤ بإمكانية حدوث تفاعل الخلية (التلقائية):

في الخلية الجلفانية، عندما تنتج الخلية طاقة كهربائية يحدث انخفاض في الطاقة الحرة، وتساوى الطاقة الكهربائية الناتجة من الخلية المقدار (nFE) ، ويساوى الانخفاض في الطاقة الحرة $(-\Delta G)$. وحيث أن الانخفاض في الطاقة الحرة = الشغل الكهربائي.

$$\therefore -\Delta G = nFE \quad (5-106)$$

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

وفي الحالة القياسية

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

ومن المعادلة السابقة يمكننا أن نستنتج الآتى:

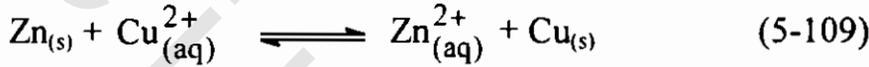
أ- إذا كانت $\Delta G = -ve$ سالبة، $E = +ve$ موجبة، فإن تفاعل الخلية يصبح ممكناً وتلقائياً (spontaneous).

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

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

مثال:

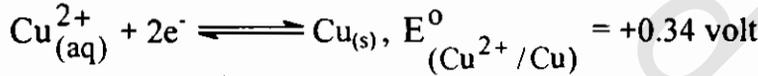
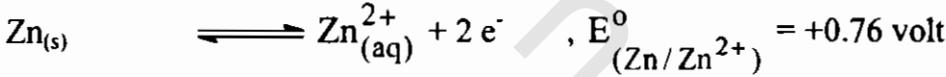
وضح ما إذا كان التفاعل الآتى ممكناً وتلقائياً أم لا:



إذا علم أن: $E^0_{(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu})} = +0.34 \text{ volt}$ و $E^0_{(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn})} = -0.76 \text{ V}$

الحل:

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



$$E^0_{\text{cell}} = (+0.76) + (0.34) = 1.10 \text{ volt}$$

وبما أن E^0_{cell} موجبة، إذن تفاعل الخلية يكون ممكناً وتلقائياً.

5- تعيين التغير فى الطاقة الحرة القياسية للتفاعل:

يمكن تعيين التغير فى الطاقة الحرة القياسية (ΔG^0) للتفاعل من جهود

الأقطاب القياسية. فإذا كان لدينا الخلية التالية:

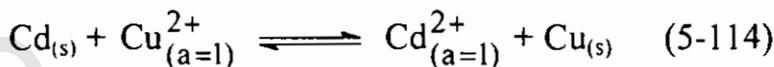
$$\therefore RT \ln K = nFE^\circ \quad (5-112)$$

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

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

حيث: $R = 8.314 \text{ Joule/mol. }^\circ\text{K}$

وبالنسبة للتفاعل:



$$E_{\text{cell}}^\circ = +0.74 \text{ volt at } 25^\circ\text{C}$$

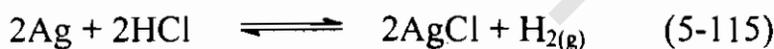
$$\log K = \frac{2 \times 96500 \times 0.74}{2.303 \times 8.314 \times 298}$$

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

7- التنبؤ بتفاعل الفلزات مع الأحماض ليتصاعد غاز الهيدروجين:

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

يمكن كتابة التفاعل على النحو الآتي:

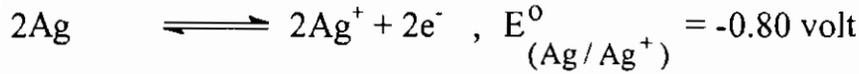


أو



ويُنقسم التفاعل السابق إلى نصفى تفاعل:

عند الأنود:



عند الكاثود:



$$\therefore E^0_{\text{cell}} = (-0.80) + (0.00) = -0.80 \text{ volt}$$

وحيث أن E^0_{cell} سالبه، فإن التفاعل غير ممكن وغير تلقائي. أى أن تفاعل الفضة مع حمض الهيدروكلوريك المخفف غير ممكن.

8- يمكن التنبؤ بالترسيب الكهربى للفلزات من أملاحها:

يمكن التنبؤ بالترسيب الكهربى للفلزات من أملاحها بمساعدة جهود الأقطاب حيث ان الفلزات ذات الجهود الأعلى سالبية يمكن أن تحل محل تلك الفلزات ذات الجهود الموجبة أو الأقل سالبية من أملاحها.

$$\therefore E^0_{(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn})} = -0.76 \text{ volt}$$

$$E^0_{(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu})} = 0.34 \text{ volt}$$

إن يحل الخارصين محل النحاس فى المحاليل التى تحتوى على أيونات، ويترسب النحاس على سطح الخارصين.

$$\therefore E^0_{(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn})} = -0.76 \text{ volt}$$

$$E^0_{(\text{Mg}^{2+}/\text{Mg})} = -2.73 \text{ volt}$$

∴ جهد الماغنسيوم أكثر سالبية من الخارصين

∴ فالماغنسيوم يحل محل الخارصين فى محلول كبريتات الخارصين.

الخلايا الكيمائية Chemical cells

تسمى الخلايا التي ينتج جهدا عن تفاعل كيميائي بالخلايا الكيمائية. وتنقسم تلك الخلايا إلى نوعين:

أ- خلايا كيمائية بدون نقل.

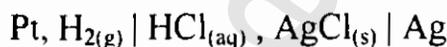
ب- خلايا كيمائية بنقل.

أولاً: خلايا كيمائية بدون نقل: Chemical cells without transference

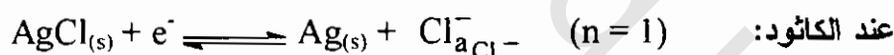
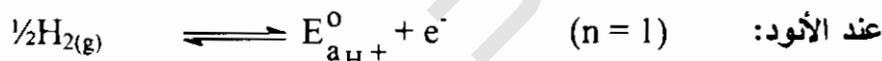
في هذا النوع من الخلايا لا يوجد لايوجد جهد وصلة السائل، لأن كلا القطبين مغمور في نفس المحلول بحيث يكون أحدهما متعاكس بالنسبة للكاثيون والقطب الآخر متعاكس بالنسبة لأنيون الإلكتروليت المشترك. على سبيل المثال:



ولنفترض أن هذه الخلية الكيمائية بدون نقل



الكاثود (اختزال) الأنود (أكسدة)



ولتعيين جهود هذه الأقطاب:

$$E_{\text{anode}} = E_{\left(\frac{1}{2}\text{H}_2 / \text{H}^+\right)}^{\circ} - \frac{2.303 RT}{F} \log \left\{ \frac{a_{\text{H}^+}}{P_{\text{H}_2}^{1/2}} \right\}$$

$$\therefore E_{\left(\frac{1}{2}\text{H}_2 / \text{H}^+\right)}^{\circ} = 0$$

$$\therefore E_{\text{anode}} = - \frac{2.303 RT}{F} \log \left\{ \frac{a_{\text{H}^+}}{P_{\text{H}_2}^{1/2}} \right\}$$

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

$a_{\text{Ag}} = 1$, $a_{\text{AgCl}} = 1$ ولكن:

$$\therefore E_{\text{cathode}} = E_{(\text{AgCl}/\text{Ag})}^{\circ} - \frac{2.303 RT}{F} \log a_{\text{Cl}^-}$$

∴ تفاعل الخلية الكلي هو مجموع تفاعلي القطبين



وجهد الخلية الكلي هو المجموع الجبري لجهدى القطبين الأنود والكاثود

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

$$E_{\text{cell}} = - \frac{2.303 RT}{F} \log \left\{ \frac{a_{\text{H}^+}}{P_{\text{H}_2}^{1/2}} \right\} + E_{(\text{AgCl}/\text{Ag})}^{\circ} - \frac{2.303 RT}{F} \log a_{\text{Cl}^-}$$

$$= E_{(\text{AgCl}/\text{Ag})}^{\circ} - \frac{2.303 RT}{F} \left[\log \left(\frac{a_{\text{H}^+}}{P_{\text{H}_2}^{1/2}} \right) + \log a_{\text{Cl}^-} \right]$$

$$= E_{(\text{AgCl}/\text{Ag})}^{\circ} - \frac{2.303 RT}{F} \left[\log \frac{a_{\text{H}^+} \times a_{\text{Cl}^-}}{P_{\text{H}_2}^{1/2}} \right]$$

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

لكن:

$$\therefore E_{\text{cell}} = E_{(\text{AgCl}/\text{Ag})}^{\circ} - \frac{2.303 RT}{F} \log \frac{a_{\text{HCl}}}{P_{\text{H}_2}^{1/2}} \quad (5-116)$$

- ومن المعادلة السابقة يتضح لنا ان جهد الخلية يعتمد على
- ١- فعالية حمض الهيدروكلوريك في المحلول
 - ٢- ضغط غاز الهيدروجين
- ثانيا: خلايا كيميائية بنقل (بوصله سائل):

Chemical cells with transference

في مثل هذا النوع من الخلايا تكون القوة الدافعة الكهربائية emf للخلية نتيجة تفاعل كيميائي يحدث داخل الخلية لكن هناك وصله سائل بين محلولين لألكتروليتين مختلفين، ولذلك، فإن emf للخلية يمكن حسابها كالتالي:

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

حيث E_j جهد وصله السائل

ومثال لذلك، الخلية التالية:



خلايا التركيز: Concentration Cells

في هذا النوع من الخلايا تتولد الطاقة الكهربائية نتيجة التغير الفيزيائي للمادة من أحد التركيزات إلى الآخر . والاختلاف في التركيز إما أن يكون في مادة القطب أو في تركيز الإلكتروليت. لذلك فهناك نوعان من خلايا التركيز

1- خلايا التركيز الإلكترودية:

2- خلايا التركيز الإلكتروليتية:

أولا: خلايا التركيز الإلكترودية: Electrode Concentration Cells

وهي تتكون في قطبين (إلكترودين) من نفس المادة، لكن يختلفان في التركيز، ومغمورين في إلكتروليت واحد. وهناك نوعان ومن هذه الخلايا:

أ- خلايا التركيز ذات الأقطاب (الإلكترودات) المملغمة:

Electrode amalgam concentration cells

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



تفاعل القطب الأيسر (الأكسدة):



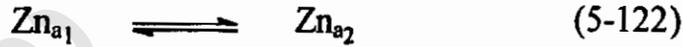
$$E_{1(\text{Zn}/\text{Zn}^{2+})} = E^\circ_{(\text{Zn}/\text{Zn}^{2+})} - \frac{2.303RT}{2F} \log \left\{ \frac{a_{\text{Zn}^{2+}}}{a_1} \right\} \quad (5-119)$$

تفاعل القطب الأيمن (الاختزال):



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

التفاعل الكلي للخلية:



ويمكن حساب القوة الدافعة الكهربية للخلية emf كالآتي:

$$E = E_1 + E_2$$

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

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

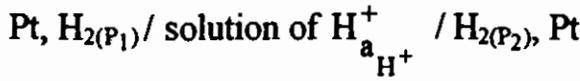
$$E_{\text{cell}} = -\frac{2.303RT}{2F} \log \frac{a_2}{a_1} \quad (5-124)$$

ويتضح لنا من هذه المعادلة النقاط الثلاث التالية:

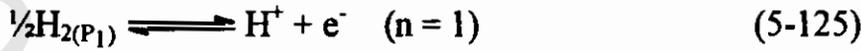
- 1- جهد الخلية emf ناتج عن انتقال فيزيائي للخارصين من المملغم ذو الفعالية a_1 إلى المملغم ذو الفعالية a_2 .
- 2- جهد الخلية emf يعتمد على نسبة فعالية الخارصين في المملغمين وليس على فعالية أيونات الخارصين في الإلكتروليت.
- 3- لاتعتمد حسابات جهد الخلية على الجهد القياسي E° .

ب- خلايا تركيز الغاز Gas concentration cells

تتكون هذه الخلايا من أقطاب من غازات عند ضغوط جزئية مختلفة. وهذه الأقطاب تكون مغمورة في محلول يحتوي على أيونات الغاز، مثل:

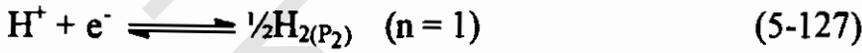


تفاعل القطب الأيسر (أكسدة):



$$E_{1(\frac{1}{2}\text{H}_2/\text{H}^+)} = E^{\circ}_{(\frac{1}{2}\text{H}_2/\text{H}^+)} - \frac{2.303RT}{F} \log \left\{ \frac{a_{\text{H}^+}}{P_1^{1/2}} \right\} \quad (5-126)$$

تفاعل القطب الأيمن (اختزال):



$$E_{2(\text{H}^+/\frac{1}{2}\text{H}_2)} = E^{\circ}_{(\text{H}^+/\frac{1}{2}\text{H}_2)} - \frac{2.303RT}{F} \log \left\{ \frac{P_2^{1/2}}{a_{\text{H}^+}} \right\} \quad (5-128)$$

والتفاعل الكلي للخلية:



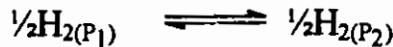
والقوة الدافعة (الكلية) للخلية:

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

$$E_{\text{cell}} = E_{\frac{1}{2}\text{H}_2/\text{H}^+} + E_{\text{H}^+/\frac{1}{2}\text{H}_2}$$

$$\therefore E_{\text{cell}} = E^{\circ}_{(\frac{1}{2}\text{H}_2/\text{H}^+)} + E^{\circ}_{(\text{H}^+/\frac{1}{2}\text{H}_2)} - \frac{2.303RT}{F} \left[\log \left\{ \frac{a_{\text{H}^+}}{P_1^{1/2}} \right\} + \log \left\{ \frac{P_1^{1/2}}{a_{\text{H}^+}} \right\} \right]$$

والتفاعل الكلي للخلية:



$$\therefore E^{\circ}_{(\frac{1}{2}\text{H}_2/\text{H}^+)} + E^{\circ}_{(\text{H}^+/\frac{1}{2}\text{H}_2)} = 0$$

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

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

ومن هذه المعادلة نستنتج مايلي:

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

2- لكي يستمر تفاعل الخلية يجب أن تكون قيمة التغير في الطاقة الحرة ΔG سالبة، لأن القوة الدافعة الكهربائية E يجب أن تكون قيمتها موجبة. لذا فلا بد أن تكون P_1 أكبر من P_2 وحينئذ يتمدد الغاز من P_1 إلى P_2 .

ثانياً: خلايا التركيز الإلكتروليتية: Electrolyte – Concentration Cells

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

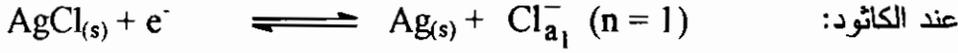
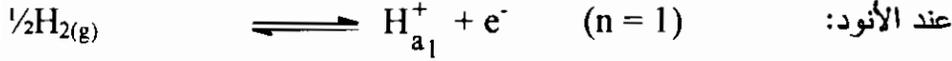
أ- خلايا تركيز إلكتروليتية بدون نقل:

Electrolyte concentration cells without transference

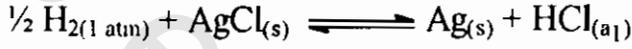
في هذه الخلايا، حيث محلولي الإلكتروليت ليسا على اتصال مباشر ولا يتم انتقال الأيونات من محلول أحد الإلكتروليتات إلى محلول الإلكتروليت الآخر مباشرة. ويكون جهد الخلية emf ناتج عن الاختلاف في تركيز محاليل الإلكتروليتين. ويمكن تصميم هذا النوع من الخلايا بصورة مبسطة وذلك بدمج خليتين، - كل منهما مكونة من أقطاب متعاكسة بالنسبة للأيونات المكونة للإلكتروليت - بشكل معاكس، ولنفتراض أن الخلية الكيمائية البسيطة والتي تكون أقطابها متعاكسة لأيونات H^+ ، Cl^- .



تفاعل الخلية يكون على النحو التالي:



أو



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

وبما أن فعالية الأصناف الصلبة تساوى الوحدة وفعالية الغاز تساوى ضغطه

وضغط الغاز يساوى = 1 ضغط جوى ($P_{H_2}^{1/2} = 1 \text{ atm}$)

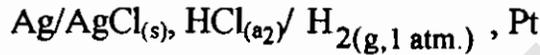
$$E_1 = E_1^{\circ} - \frac{2.303RT}{F} \log a_1$$

$$a_1 = a_{HCl}$$

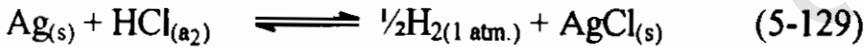
حيث:

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

للخلية الأولى:



ويكون تفاعل الخلية الكلى هو:



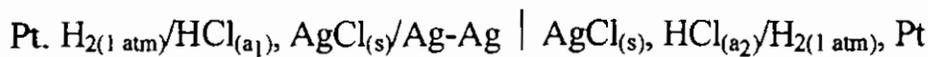
ويكون جهد هذه الخلية E_2

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

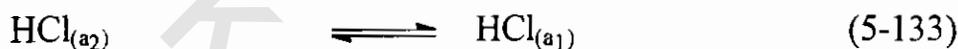
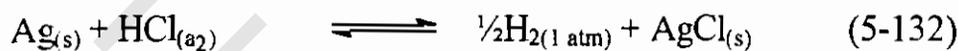
$$\therefore a_{\text{AgCl}} = 1, \quad a_{\text{Ag}} = 1, \quad P_{\text{H}_2}^{1/2} = 1$$

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

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



والتفاعل الكلي للخلية السابقة (بدون نقل) هو مجموع تفاعلي الخليتين السابقتين:



وعليه يكون الجهد الكلي للخلية بدون نقل هو مجموع جهدي الخليتين E_1, E_2 .

$$\begin{aligned} E_{\text{cell}} &= E_1 + E_2 \\ &= \left[E_1^\circ - \frac{2.303RT}{F} \log a_1 \right] + \left[E_2^\circ - \frac{2.303RT}{F} \log a_2 \right] \quad (5-134) \end{aligned}$$

$$E_1^\circ \text{ for the cell } (E_1) = E_{\text{AgCl}/\text{Ag}}^\circ$$

$$E_2^\circ \text{ for the cell } (E_2) = E_{\text{Ag}/\text{AgCl}}^\circ$$

$$E_1^\circ + E_2^\circ = 0$$

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

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

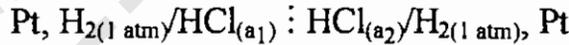
ولكى تظل قيمة E_{cell} موجبة، ويجب أن تكون $a_2 > a_1$

ب- خلايا تركيز إلكتروليتيّة بنقل (بوصلة سائل):

Electrolyte concentration cells with transference:

تتكون هذه الخلايا من قطبين متماثلين ومتعاكسين ومغمورين في محلولين

لإلكتروليت واحد تركيزاتها مختلفة ومتصلين خلال وصلة سائل مثل:



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

عند القطب الأيسر (أكسدة):



عند القطب الأيمن (اختزال):



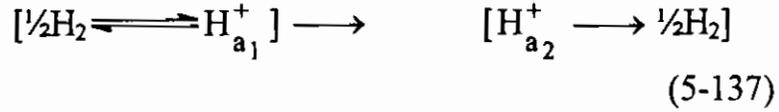
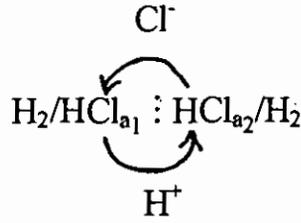
عندما يمر التيار الكهربى، فإن أيونات الهيدروجين المتولدة عند القطب الأيسر

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

في 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:



وبفرض أن t_a : أعداد النقل للأنيونات Cl^-

t_c : أعداد النقل للكاتيونات H^+

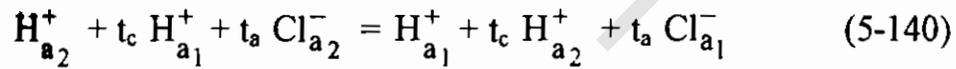
فيكون، لكل كمية كهرباء مقدارها واحد فاراداي تمر خلال الخلية، فإن t_c فاراداي يكون محمولا بواسطة t_c جرام من أيونات H^+ من اليسار إلى اليمين. أي من محلول فعاليته a_1 إلى محلول فعاليته a_2 .



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



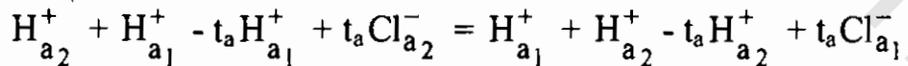
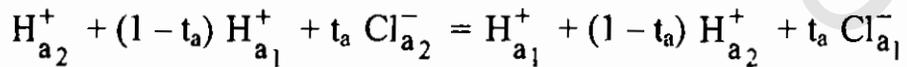
ولكى نحصل على الانتقال الكلي للمادة نجمع المعادلات (5-135)، (5-137)، (5-138).



$$\therefore t_a + t_c = 1$$

$$t_c = (1 - t_a)$$

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



$$-t_a H_{a_1}^+ + t_a Cl_{a_2}^- = -t_a H_{a_2}^+ + t_a Cl_{a_1}^-$$

$$t_a H_{a_2}^+ + t_a Cl_{a_2}^- = t_a H_{a_1}^+ + t_a Cl_{a_1}^-$$

$$t_a [H_{a_2}^+ + Cl_{a_2}^-] = t_a [H_{a_1}^+ + Cl_{a_1}^-]$$

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

ومن المعادلة (5-141) يتضح أنه عند مرور كمية مقدارها فاراداي 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:

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

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

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

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

$$a = m\gamma$$

وكما نعلم فإن

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

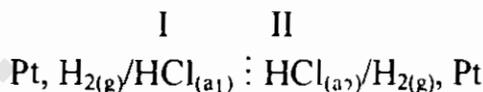
$$\therefore E_{\text{cell}} = \frac{2.303RT}{F} t_a \log \frac{m_2^2 \gamma_2^2}{m_1^2 \gamma_1^2}$$

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

جهد وصلة السائل: Liquid-junction potential

أ- ما هو جهد وصلة السائل؟

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



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 الشحنة بالنسبة للغرفة (I)، وبالتالي فإن الغرفة I سالبة الشحنة، وذلك لوجود زيادة من Cl^- . وحينئذ تتكون الطبقة المزدوجة الكهربائية عند وصلة السائل بين المحلولين. وينشأ من ذلك فرق في الجهد الكهربائي عند الوصلة.

ويمكن تلخيص ذلك على النحو الآتي:

- 1- ينتج جهد وصلة السائل عن الاختلاف في 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 لا يمكن قياسها عملياً بل يمكن تقديرها حسابياً.

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

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

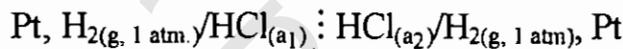
وجهد الخلية بدون وصلة السائل

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

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

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

ولنفترض خلية تركيز بوصلة سائل على النحو التالي:



Liquid junction

والتفاعل الكلي للخلية:

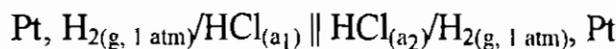


$$t_a \text{HCl}_{(\text{a}_2)} = t_a \text{HCl}_{(\text{a}_1)}$$

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

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

الملحية كالتالي:



Salt Bridge

والتفاعل الكلي للخلية:



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

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

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

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

$$\therefore t_a + t_c = 1$$

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

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

ومن المعادلة (5-145) يمكن استنتاج الآتي:

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

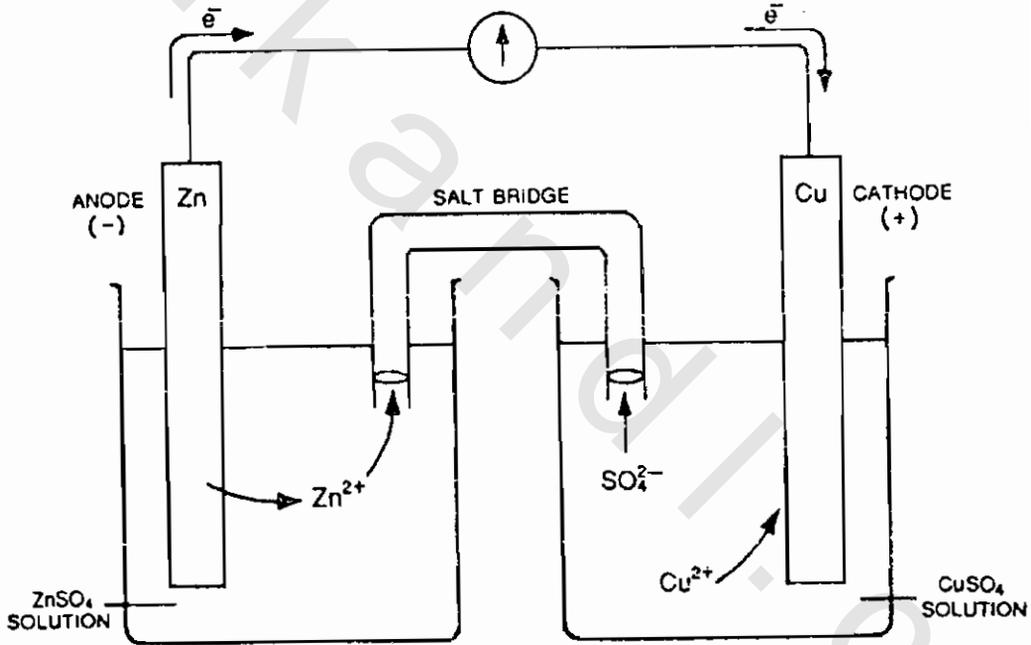
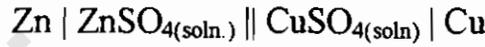
استبعاد جهد وصلة السائل:

كما ذكرنا سابقا فإنه لا يمكن قياس جهد وصلة السائل E_j منفصلا. لذلك فيجب

أن يستبعد جهد وصلة السائل باستخدام القنطرة الملحية.

القنطرة الملحية: Salt Birdge

تستخدم هذه القنطرة لإضعاف جهد وصلة السائل. وتحضر القنطرة من محلول الأجار آجار، والذي يحتوى على أحد الأملاح KCl أو KNO₃ أو NH₄Cl أو NH₄NO₃. وتقوم القنطرة الملحية بالتوصيل بين الالكتروليتين فى الخلية (شكل 4-5)، وهى تأخذ شكل الحرف U المقلوبة:



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

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