

الباب العاشر الكيمياء الكهربائية

مقدمة :

الكيمياء الكهربائية هي ذلك الفرع من الكيمياء الذي يهتم بدراسة التحولات الكيميائية الناتجة عن مرور التيار الكهربى، وكذا إنتاج الكهرباء عن طريق التحولات الكيميائية.

وتضع الكيمياء الكهربائية تفسيراً لكثير من الظواهر مثل: تنقية المعادن وتآكلها وتفاعلات الأيونات مع بعضها ومع المذيب في المحلول.

والظاهرة المعروفة في الكيمياء الكهربائية ولها أهمية كبيرة هي ظاهرة التحليل الكهربى، ويسمى المحلول الموصل للتيار الكهربى بالمحلول الإلكتروليتى، والقطب التى تتجه ناحيته الأيونات يسمى الأنود، والقطب الذى تتجه نحوه الكاتيونات يسمى الكاثود.

شكل (1) : خلية تحليل كهربى

الوحدات الكهربائية والعلاقة بينها:

أمكن تطبيق قانون أوم على محاليل الإلكتروليتات، وينص هذا القانون على:
أن شدة التيار I تتناسب تناسباً طردياً مع القوة الدافعة الكهربائية المستخدمة E ،
وعكسياً مع المقاومة R ، أى أن:

$$I = \frac{E}{R} \quad (1)$$

ويعبر عن I بوحدات الأمبير، و E بالفولت، و R بالأوم.
 الأمبير الدولي : هو كمية الكهرباء التي إذا أمرت لمدة ثانية واحدة في محلول ملح من أملاح الفضة ترسبت 1.118 مليجرام من الفضة.
 الأوم الدولي : هو مقاومة عمود من الزئبق طوله 106.3 سنتيمتر ووزنه 14.45 جرام، وذا مقطع متجانس.
 الفولت الدولي : هو ذلك الفولت اللازم لإمرار تيار قدره واحد أمبير دولي خلال مقاومة، مقدارها واحد أوم دولي. وتقاس كمية الكهرباء بالكولوم الدولي، وهي كمية الكهرباء التي تنتقل بتأثير تيار قدره أمبير واحد في الثانية الواحدة.

والشحنة الكهربائية Q المحمولة بتيار I في زمن t من الثواني هي:

$$Q = I t \quad (2)$$

وكمية الكهرباء على واحد مول من الإلكترونات هي 96.500 كولوم، وتسمى الفاراداي.

قانونا فاراداي والمكافئات الكهربائية الكيميائية :

أجرى فاراداي دراسة كمية على العلاقة بين كمية التحلل الناتجة بالتيار الكهربى وكمية الكهرباء. وقد لخص دراسته هذه في قانونين سميا باسمه.
 القانون الأول لفاراداي : وينص على أن "كتلة المادة الداخلة في أى تفاعل (أو المترسبة) عند الأقطاب تتناسب تناسباً طردياً مع كمية الكهرباء المارة خلال المحلول الإلكتروني":

$$m \propto Q \quad (3)$$

$$m \propto It \quad (4)$$

$$m = zIt \quad (5)$$

حيث m هي كتلة الأيون المنطلق عند مرور تيار شدته I أمبير لمدة t ثانية، z هو ثابت التناسب ويسمى المكافئ الكيميائى الكهربى، وعندما تكون (I=1)، (t=1) فإن m=z.

ويعرف المكافئ الكيميائي بأنه: كتلة الأيون المترسبة نتيجة مرور تيار قدره واحد أمبير لمدة ثانية واحدة، وهذا القانون يكون صالحاً للتطبيق عندما تمر الكهرباء خلال موصل إلكتروليتي، ولا يعتمد على درجة الحرارة أو الضغط أو طبيعة المذيب.

القانون الثاني ل فاراداي : ينص هذا القانون على أن " أوزان المواد المختلفة المترسبة بالكمية نفسها من الكهربائية تتناسب تناسباً طردياً مع الأوزان المكافئة لهذه المواد".

الأوزان المكافئة في علاقة فاراداي هي الوزن الذري للمادة مقسوماً على عدد الإلكترونات الداخلة لتكوين واحد مول من المادة في تفاعل القطب، فإذا مر تيار في الوقت نفسه خلال محاليل كبريتات النحاس و نترات الفضة، فإن كميات النحاس والفضة المترسبة عند الكاثود تتناسب مع المكافئات الكيميائية لها، أي تكون ، 107.8 و 31.78 جراماً على التوالي

شكل (2) : خلية تحليل كل من نترات الفضة وكبريتات النحاس

التفاعل عند الأقطاب لحلول يحتوى على أيونات النحاسيك :



وحيث إن هناك إلكترونين في هذا التفاعل والنحاس ثنائى التكافؤ يكون :

$$31.78 = \frac{6356}{2} = \text{الوزن المكافئ للنحاس}$$

أما في المحلول المحتوى على أيونات الفضة، يكون تفاعل القطب هو :



حيث إن هذا التفاعل يتضمن إلكترونات واحداً فقط والفضة أحادية التكافؤ.

الوزن المكافئ للفضة هو الوزن الذرى نفسه أى 107.89.

مثال (1): أمرر تيار ثابت الشدة في محلول يحتوى على أيونات كلوريد الذهب Au Cl

بين قطبين من معدن الذهب، وبعد عشر دقائق زاد وزن الكاثود بمقدار 1.314 جرام.

ما كمية الشحنة المارة في المحلول وكذا شدة التيار المار؟

الحل : عند الكاثود تم إختزال أيون الذهب إلى معدن الذهب كما يلى :



$$\frac{1314 \text{ gm Au}}{197 \text{ gm/mole}}$$

$$= 6.67 \times 10^{-3} \text{ mole Au}$$

$$Q = (6.67 \times 10^{-3} \text{ mole Au}) \times \left(\frac{3 \text{ mole electron}}{\text{mole Au}} \right) = 2.00 \times 10^{-2}$$

Faraday

$$I = Q/t = \frac{(2.00 \times 10^{-2} \text{ F})(96.500 \text{ C/F})}{60 \text{ s}} = 3.22$$

Amperes

التوصيل المعدنى:

التيار الكهربى هو عبارة عن إنسياب الشحنة الكهربائية، ففى المعادن تحمل الشحنة بالإلكترونات، ويسمى التوصيل الكهربى فى هذه الحالة بالتوصيل المعدنى. فعندما تندفع الإلكترونات فى إحدى نهايات السلك المعدنى، فإن الإلكترونات الداخلة تزيح الإلكترونات الموجودة فى السحابة، وتأخذ الإلكترونات المزاحة أماكن أخرى جديدة، وهذا التأثير ينتقل بطول السلك حتى يتم طرد الإلكترونات من السلك فى النهاية الأخرى له. ويعتبر مصدر التيار الكهربى مضخة إلكترونية تساعد على دفع إلكترونات فى إحدى نهايات الدائرة وتخرجها من النهاية الأخرى.

وفى كل موضع من السلك لابد من الإحتفاظ بما يسمى بالتعادل الكهربى، حيث إن معدل دخول الإلكترونات يتساوى مع معدل خروجها، وعليه فالتشابه بين إنسياب الكهربائية وإنسياب سائل يكون كبيراً حيث يندفع التيار الكهربى خلال الدائرة الكهربائية نتيجة الإختلاف فى الجهد الكهربى والذى يقاس بالفولت، ويلزم شغل قدره (1) جول لتحريك (1) كولوم من جهد منخفض إلى جهد عال، عندما يكون الفرق فى الجهد بين نقطتين قدره (1) فولت. فالفولت = جول / كولوم. والجول هو وحدة الطاقة، وتساوى الفولت × الكولوم، وإهتزاز أيونات الفلز حول مواقعها فى الشبكة البلورية للمعدن يقاوم إنسياب الكهرباء فى المعدن.

وتتداخل هذه الإهتزازات مع حركة الإلكترونات وتقاوم التيار. وقد وجد أن رفع درجة الحرارة يزيد من الحركة الإهتزازية للأيونات فى الفلز، وبالتالي تزداد مقاومة المعادن لمرور التيار الكهربى.

التوصيل الإلكتروليتى Electrolytic conduction :

تحمل الشحنة الكهربائية بالأيونات الحرة الحركة، حيث يظهر التوصيل الإلكتروليتى فى مصهور الأملاح، وفى المحاليل المائية للإلكتروليتات، فالتيار المار فى موصل إلكتروليتى يتطلب تغيراً كيميائياً مصاحباً لحركة الأيونات، ويتضح التوصيل الإلكتروليتى من الشكل (3)، وذلك للتحليل الكهربى لمصهور كلوريد الصوديوم بين قطبين خاملين.

شكل (3): التحليل الكهربى لمصهور كلوريد الصوديوم

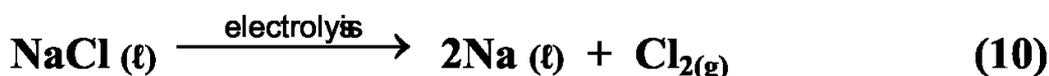
يضخ مصدر التيار إلكترونات في القطب الأيسر، الذى يعتبر سالب الشحنة وتسحب الإلكترونات من القطب الأيمن الموجب، وفى المجال الكهربى فإن كاتيونات الصوديوم الموجبة تتجه ناحية القطب السالب (الكاثود)، أما أيونات الكلوريد (الأنيونات) فتجذب ناحية القطب الموجب الأنود. فعند الكاثود تستقبل الأيونات الكيميائية إلكترونات ويتم إختزالها، أما عند الأنود فإن الأيونات الكيميائية تفقد إلكترونات وبالتالي تتأكسد، ففى الخلية الموضحة بالرسم تختزل أيونات الصوديوم الموجبة:



وتتأكسد أيونات الكلوريد السالبة عند الأنود:



ويجمع التفاعلات الحادثة عند الأقطاب، نحصل على التفاعل الكلى للخلية كالتالى:



ففي العملية التي تتم في الخلية التجارية لإنتاج فلز الصوديوم، يضاف كلوريد الكالسيوم لخفض درجة إنصهار كلوريد الصوديوم وتستخدم الخلية عند 600°C ، ويكون معدن الصوديوم الناتج منصهراً عند هذه الدرجة. ويعتمد التوصيل الإلكتروني على حركة الأيونات، ومن العوامل المؤثرة على التوصيل الإلكتروني:

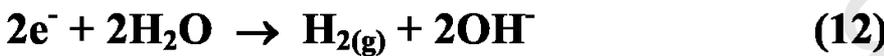
(1) قوة التجاذب بين الأيونات. (2) مذابو الأيونات. (3) لزوجة المذيب.

وتقل مقاومة الموصلات الإلكترونية برفع درجة الحرارة، أي يزداد التوصيل وتستخدم طرق مشابهة لتحضير عناصر شديدة النشاط مثل: البوتاسيوم والكالسيوم. وعند إتمام عملية التحليل الكهربى في وسط مائى، يمكن أن تدخل الماء في تفاعلات الأقطاب، فضلاً عن الأيونات الناتجة من المادة المذابة.

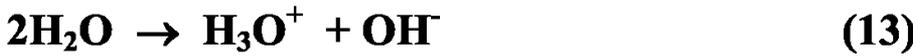
ففي التحليل الكهربى لمحلول كبريتات الصوديوم، تتحرك أيونات الصوديوم ناحية الكاثود، بينما تتجه أيونات الكبريتات السالبة ناحية الأنود. ومن الصعب على كلا الأيونين أن يفقدا شحناتهما، فعندما يتم التحليل في وجود أقطاب خاملة، ينطلق غاز الهيدروجين عند الكاثود، ويكون المحلول المحيط بالقطب قليلاً. وفضلاً عن إختزال أيونات الصوديوم الموجبة عند الكاثود:



فإن التغير النهائى الذى يحدث هو إختزال جزيئات الماء:



وحيث إن الماء إلكتروليت ضعيف جداً، فيتأين من الماء النقى حوالى $2 \times 10^{-7} \%$ عند 25°C ، طبقاً للمعادلة التالية :

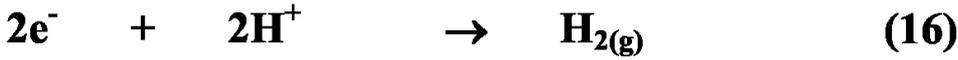


والتي يمكن كتابتها على الصورة التالية:



وتتعاقد أيونات الهيدروجين الناتجة عن تفكك الماء كما يلى :





بجمع المعادلتين (15) ، (16) نحصل على المعادلة التالية :



ينتج عن إختزال الماء عند الكاثود تصاعد غاز الهيدروجين، وتكون أيونات الهيدروكسيد السالبة. تحدث عملية الأكسدة عند الأنود، وفي التحلل المائي لكبريتات الصوديوم تتجه الأنيونات SO_4^{--} ناحية الأنود، ومن الصعوبة أكسدة الكبريتات التي عندما تتأكسد تتبع التفاعل التالي:

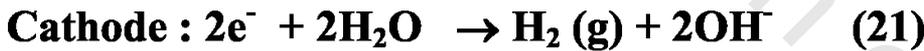
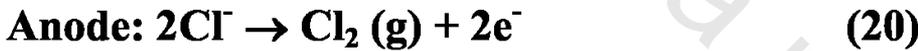


ولهذا فإن الماء يتأكسد عند الأنود، ويكون الشكل النهائى للتفاعل كما

يلى:



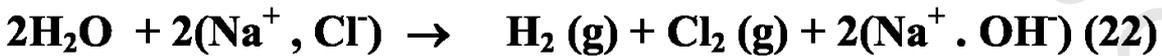
ويتصاعد غاز الأكسجين عند الأنود، ويصبح المحلول المحيط بالقطب حامضياً. وإذا أجرى التحليل الكهربى لمحلول كلوريد الصوديوم بين أقطاب خاملة، يحدث تعادل للأنيونات دون الكاتيونات، ويظهر كما يلى :



بجمع النعادلتين: $2H_2O + 2Cl^- \rightarrow H_2 (g) + Cl_2 (g) + 2OH^-$

وحيث إن أيونات الصوديوم تبقى في المحلول دون تغير يذكر، فإنه يحدث

التفاعل التالى:

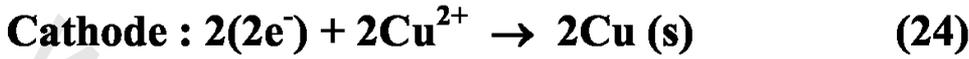
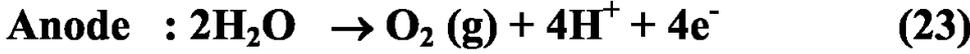


وتعتبر هذه الطريقة مصدراً تجارياً لغاز الهيدروجين وغاز الكلور، وبعد تبخير المحلول بعد عملية التحليل الكهربى نحصل على هيدروكسيد الصوديوم.

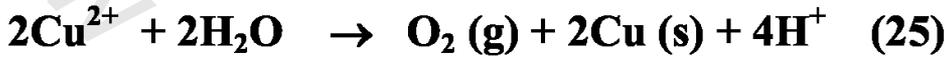
وفي عملية التحليل الكهربى لمحلول كبريتات النحاس بين قطبين خاملين، كما

في الجانب الأيمن من الشكل (4) يحمل التيار كلاً من أيونات النحاسيك Cu^{2+}

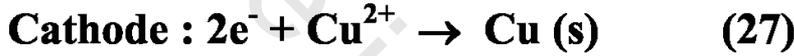
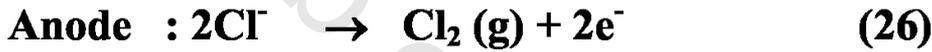
والكبريتات SO_4^- ، وتتعاقد في ذلك الكاتيونات الحاملة للتيار، ولا يحدث ذلك بالنسبة للأيونات:



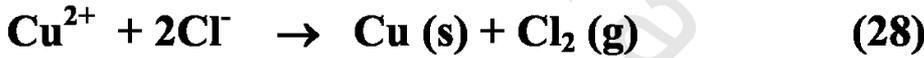
بجمع المعادلتين:



أما في التحليل الكهربى لمحلول مائى من كلوريد النحاسيك بين قطبين خاملين يتعاقد كلا الأيونان Cl^- ، Cu^{2+} هكذا :



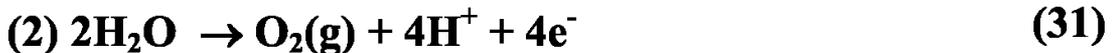
بجمع المعادلتين:



وفى بعض الأحيان يمكن للقطب نفسه أن يدخل فى تفاعلات الأقطاب، ويتضح ذلك عند إجراء التحليل الكهربى لمحلول كبريات النحاس، بين قطبين من النحاس، شكل (4) وتختزل أيونات النحاسيك Cu^{2+} عند الكاثود كما يلى :



ولكن عند الأنود، توجد ثلاثة احتمالات لتفاعل الأكسدة:



شكل (4): التحليل الكهربى لمحلول كبريتات النحاس بين قطبين من النحاس

حدثت أكسدة لعنصر النحاس (مادة القطب) عند الأنود، حيث انفصلت أيونات النحاس من مادة القطب إلى المحلول، وعند الكاثود تترسب أيونات النحاس كـنحاس صلب على مادة القطب، وتستخدم هذه الطريقة في تنقية النحاس، فالنحاس المحتوى على شوائب من عناصر أخرى يكون مادة الأنود في خلية التحليل الكهربى، ويجرى تحليل محلول كبريتات النحاس كهربياً، ويتم الطلاء بترسيب النحاس النقى على الكاثود.

وتستخدم الأقطاب النشطة، ففي الطلاء بالفضة يستخدم قطب الفضة كـأنود.

التوصيل النوعى والتوصيل المكافئ:

المادة التى لها مقاومة كهربية عالية تكون موصلاً رديناً للكهربية وقدرة المادة على توصيل التيار الكهربى تتناسب عكسياً مع مقاومتها، والتوصيل هو عبارة عن مقلوب المقاومة، ولها وحدات مقلوب الأوم $\left(\frac{1}{ohm}\right)$.

$$\xi = I R \quad \text{ومن قانون أوم} \quad (33)$$

$$R = \frac{\xi}{I} \quad (34)$$

$$\text{Conductance} = \frac{1}{R} = \frac{1}{\zeta} \quad (35)$$

يكون التوصيل للمحلول مساوياً للتيار (I)، عندما يساوى فرق الجهد واحد فولت (E=IV). وتتم قياسات التوصيل باستخدام تيار متردد سريع (الذى فيه ينعكس اتجاه التيار عند فترات زمنية منتظمة) للتقليل من تأثير تفاعلات الأقطاب، والتي قد تسبب تغيراً في تركيب المحلول.

ويختلف توصيل المحلول باختلاف أبعاد الخلية، حيث إن التوصيل يتناسب طردياً مع مساحة القطبين (A) وعكسياً مع المسافة بينهما (d)، وهكذا نجد أن:

$$\text{Conductance} = \frac{l}{R} = \frac{KA}{d} \quad (36)$$

ويعتبر ثابت التناسب K هو التوصيل النوعى، وتأخذ قيمة الثابت K وحدات

عندما تكون المساحة: (A) هي 1 سم² والمسافة (d) هي 1 سم. وتعرف

القيمة الثابتة $\frac{1}{a}$ بأنها ثابت الخلية (k).

قياس التوصيل النوعى :

لقياس التوصيل النوعى تقاس مقاومة المحلول الذى تكون له قيمة K له معروفة فى خلية ما، ويمكن حساب ثابت الخلية، ويعطى ثابت الخلية القيمة التالية:

$$K = \frac{K}{R} \quad (37)$$

وبمعرفة ثابت الخلية يمكن تحول المقاومة المقاسة فى هذه الخلية إلى التوصيل النوعى، وحيث إن المقاومة وبالتالي التوصيل النوعى يختلفان باختلاف درجات الحرارة، فإن قياسات التوصيل يجب أن تجرى عند درجة حرارة ثابتة.

قياس التوصيل المكافئ A:

يعرف التوصيل المكافئ بأنه التوصيل بين قطبين المسافة بينهما 1 سم لحجم من المحلول يحتوى على واحد جرام مكافئ من المذاب، وعلى ذلك فهي توصيل لكل

الكاتيونات والأيونات المساوي لعدد أفوجادرو من الشحنات الموجبة وعدد أفوجادرو من الشحنات السالبة، وحيث إن K هي توصيل 1cm^3 من المحلول. فإن توصيل (1) لتر من المحلول يساوي 1000K .

$$\Lambda = \frac{100K}{N} \quad (38)$$

حيث N هي عيارية المحلول، وهي عدد الجرامات المكافئة لكل لتر/ لذا فإن Λ تأخذ الوحدات التالية $\text{m}^2/\text{ohm equivalent}$:

مثال (2): قيسست مقاومة خلية التوصيل المملوءة بمحلول 0.02N من KCl، وجدت أنها تساوي 63.3 أوم عند 25°C . وعندما تملأ بمحلول نترات الفضة عياريته 0.05N ، كانت المقاومة هي 78.5 أوم، والتوصيل النوعي لمحلول 0.02N من KCl هو $2.768 \times 10^{-3} \text{ ohm.cm}$.

(a) إحسب التوصيل النوعي لمحلول نترات الفضة عياريته 0.5N ؟

(b) ما قيمة التوصيل المكافئ لهذا المحلول؟

الحل: (a) ثابت الخلية k هو: $k = \frac{K}{R}$

$$K = kR = (2.768 \times 10^{-3} \text{ ohm cm}) (163.3 \text{ ohm}) = 0.4520 / \text{cm}$$

لمحلول نترات الفضة عياريته 0.05N ، تكون:

$$k = \frac{0.4520 / \text{cm}}{78.5 \text{ ohm}} = 5.76 \times 10^{-3} / \text{ohm cm}$$

$$\Lambda = \frac{1000k}{N} \quad (b)$$

$$= \frac{(1000 \text{ cm}^3 / \text{litre})(5.76 \times 10^{-3} / \text{ohm cm})}{5.00 \times 10^{-2} \text{ equivalent/litre}}$$

$$= 115 \text{ cm}^2/\text{ohm equivalent}$$

ويوضح الجدول (1) قيم التوصيلات المكافئة لبعض المحاليل الإلكتروليتية عند 25 درجة مئوية.

جدول (1): التوصيلات المكافئة Λ لمختلف المحاليل الإلكتروليتية

عند 25°C بالوحدات cm²/ohm equiv.

Concentration Equivalent / litre				
Electrolyte	0.000	0.001	0.010	0.100
NaCl	126.5	123.7	118.5	106.7
KCl	149.9	147.0	141.3	129.0
BaCl ₂	140.0	134.3	123.9	105.2
CuSO ₄	133.0	115.2	83.3	50.5

يزداد التوصيل المكافئ لمحلول NaCl بنقصان التركيز، ويصل إلى قيمة محددة Λ_0 عند تخفيف ما لانهاية، بسبب التجاذب بين الأيونات، حيث يكون كل أيون محاطاً بأيونات كثيرة ذات شحنة مخالفة، لذلك فإن حركة هذه الأيونات في المجال الكهربى تكون معاقة. وعند تخفيف ما لانهاية تكون الأيونات بعيدة عن بعضها، بحيث يعمل كل أيون بصفة مستقلة.

تمثل قياسات التوصيل المكافئ إحدى طرق قياس درجة التأين (α) للإلكتروليت الضعيف، ففي إلكتروليت ضعيف مثل حمض الخليك يمكن كتابة معادلة التفكك كما يلي :



يزداد الجزء المتواجد من الحمض في الصورة الأيونية بزيادة التخفيف، فالإلكتروليت الضعيف يكون عادة متأيناً بدرجة 100% عند تخفيف ما لانهاية، وعند التركيزات العادية تكون تركيزات الأيونات في المحلول الإلكتروليتى صغيرة جداً، بحيث يمكن إهمال التجاذب بين الأيونات، فالجزيئات غير المفككة لا تساهم في التوصيل، حيث إنها تكون غير مشحونة، والتوصيل المكافئ للمحلول يرجع للكسر من المركب في صورته الأيونية، وحيث إن Λ_0 هي التوصيل المكافئ الذى يمثل التأين الكامل.

$$\Lambda = \alpha \Lambda_0 \quad (40)$$

$$\alpha = \Lambda / \Lambda_0 \quad (41)$$

فيمكن الحصول على التوصيل المكافئ عند تخفيف ما لانهاية Λ_0 للإلكتروليت القوي، وذلك بتمديد المنحنى على إستقامه الخط الذي يمثل العلاقة بين التوصيل والتركيز. وهذه الطريقة تكون قليلة الفائدة في حالة الإلكتروليتات الضعيفة، حيث إن قيم التوصيل للمحاليل عند تركيزات عادية تكون منخفضة ثم ترتفع بسرعة عند تخفيف عالي، فإذا كان المطلوب معرفة Λ_0 للإلكتروليت الضعيف فهي تمثل مجموع التوصيلات المكافئة للأيونات التي يتكون منها المركب، ويتضح ذلك في المثال التالي :

مثال (3) : قيم Λ_0 عند 25°C للمركبات التالية هي :

HCl	426.2 cm ² / ohm equivalent
NaC ₂ H ₃ O ₂	91.0 cm ² / ohm equivalent
NaCl	126.5 cm ² / ohm equivalent

ما قيمة Λ_0 لحمض الخليك HC₂H₃O₂ عند 25°C ؟

الحل :

$$\begin{aligned} \Lambda_0 (\text{HC}_2\text{H}_3\text{O}_2) &= \Lambda_0 (\text{HCl}) + \Lambda_0 (\text{NaC}_2\text{H}_3\text{O}_2) - \Lambda_0 (\text{NaCl}) \\ &= (426.2 + 91.0 - 126.5) \text{ cm}^2 / \text{ohm equiv.} = 390.7 \text{ cm}^2 / \text{ohm} \\ &\text{equivalent.} \end{aligned}$$

مثال (4): التوصيل المكافئ لمحلول 0.1 عياري من HC₂H₃O₂ هو 5.2 cm²/ohm equivalent، ما درجة التفكك (α) للمحلول، علماً بأن Λ_0 لحمض الخليك هي 390.7 cm²/ohm equivalent ؟

الحل :

$$\alpha = \frac{\Lambda}{\Lambda_0} = \frac{5.2 \text{ cm}^2 / \text{ohm equiv.}}{395.7 \text{ cm}^2 / \text{ohm equiv.}} = 0.013$$

نسبة التآين لمحلول حمض الخليك عيارته 0.1 عيارى هي: 1.3%.

تعيين التوصيل المكافئ للمحلول بطريقة عملية :

تعتمد طريقة تعيين التوصيل المكافئ للمحلول عملياً على الخطوات التالية :

(1) تعيين $\frac{1}{a}$ للخلية، وهذه القيمة تسمى ثابت الخلية، ويرمز له بالرمز k، وتستخدم

في ذلك محاليل من كلوريد البوتاسيوم 1D، 0.1D، 0.01D: حيث إن التوصيل النوعى لمحاليل كلوريد البوتاسيوم عند هذه التركيزات مقاسة بطريقة دقيقة، ويرمز D إلى ديمال (المحلول 1 ديمال، يدل على محلول 1مول من كلوريد البوتاسيوم، موجود في 1 ديسم3 من المحلول عند درجة الصفر المئوى).

(2) تعيين قيمة (R): تعيين مقاومة المحلول الإلكتروليتى (R) بالإستعانة بقطرة

هويتستون، والترتيب العام لهذا الجهاز موجود في الشكل (5): R_x هو صندوق المقاومات، النقطة D هي نظام يستخدم للدلالة على نقطة الاتزان، إستبدلت السماعات التى كانت تستخدم فيما مضى بأوسيلوسكوب أشعة الكاثود، يحضر المحلول الإلكتروليتى المراد قياس توصيله في مياه توصيل تم تحضيرها بتقطير الماء، تحت ضغط منخفض 42 مرة، ووجد أن التوصيل النوعى للماء المحضر بهذه الطريقة، هو :

$$. \quad 0.043 \times 10^{-6} \quad \text{Ohm}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$$

يستخدم تيار متردد منخفض الشدة عدد ذبذباته تتراوح بين 1000-2000 ذبذبة لكل ثانية، ولا يستخدم تيار مستمر في قياسات التوصيل، لأنه يتسبب في إحداث قوة دافعة كهربية مستقطبة تعاكس مرور التيار، وخلية التوصيل المستعملة هي عبارة عن زجاج من النوع البيركس، بها أقطاب بلاتين مبلتنة، فعلى إعتبار أن R هي مقاومة المحلول، ومن معادلة قطرة هويتستون عند لحظة الاتزان نجد أن :

$$\frac{R}{bd} = \frac{R_x}{cd}$$

شكل (5) قنطرة هويتستون

مثال (5) : خلية تحتوى على 1 جم مكافئ من KCl في 1000 مل عند 25°C، مقاومتها 3468.9 أوم، التوصيل النوعى للمحلول 0.012856 أوم⁻¹ cm⁻¹ عند 25°C، محلول 0.1 عيارى لمادة أخرى في الخلية نفسها، مقاومتها 4573.5 أوم. إحسب التوصيل النوعى لهذا المحلول، عند هذا التركيز (توصيل الماء صغير جداً لدرجة أنه يمكن إهماله)؟

الحل : المقاومة R لمحلول KCl = 3468.9 أوم:

Specific conductance (التوصيل النوعى) = K = 0.012856

$$k = K \cdot R = 0.012856 \times 3468.9 = 44.597 \text{ cm}^{-1}$$

ويكون التوصيل النوعى للإلكتروليت الجديد هو:

$$K = k / R = \frac{44.597}{4573.4} = 0.009751 \text{ ohm}^{-1} \text{ cm}^{-1}$$

$$\Lambda = 1000 K/c$$

والتوصيل المكافئ Λ :

وحيث إن المحلول 0.1 عيارى، تكون $C = 0.1$ equiv/litre،

$$\Lambda = \frac{1000 \times 0.009751}{0.1} = 97.51 \text{ ohm}^{-1} \text{ cm}^2$$

تطبيقات على قياسات التوصيل الكهربى :

يكون توصيل المحلول صغيراً عندما يكون مخففاً. وعلى جانب آخر يزداد التوصيل المكافئ والتوصيل المولارى بالتخفيف عند حد معين، بالنسبة للإلكتروليتات القوية مثل الأملاح والأحماض المعدنية مثل HCl، HNO₃، H₂SO₄، فتكون لها قيم توصيل مكافئ عالية منذ البداية وتزداد زيادة طفيفة بزيادة التخفيف، أما الإلكتروليتات الضعيفة أمثال حمض الخليك والأحماض العضوية الأخرى والتي لها قيم توصيل مكافئ منخفضة عند تركيزات عالية تزيد قيمتها زيادة ملحوظة شكل (6)، أعطى كولوراوش المعادلة الإبتدائية التي تربط بين التوصيل المكافئ Λ_0 للإلكتروليت، وكذا التوصيل المكافئ الأيونى للأنيونات والكاتيونات.

$$\Lambda_0 = \lambda_0^+ + \lambda_0^- \quad (42)$$

حيث λ_0^+ ، λ_0^- هما التوصيل الأيونى عند تخفيف ما لانهاية، وتسمى هذه المعادلة قانون كولوراوش للهجرة المستقلة للأيونات

Kholorowshi's Law for independent migration of ions.

Equivalent Conductance
($\text{Ohm}^{-1} \text{cm}^2$)

0 0.05 0.10 0.15 0.20 0.25 0.30

$\sqrt{C} \longrightarrow$

شكل (6): التوصيل المكافئ للإلكتروليتات القوية والضعيفة

$$\alpha = \frac{\Lambda}{\Lambda_0} = \frac{\text{moles ionised}}{\text{total moles}} \quad (43)$$

جدول (2): التوصيل المكافئ الأيوني، عند تخفيف ما لانهاية عند 25°C .

ions	λ_0^+	Ions	λ_0^-
كاتيونات		أيونات	
K^+	73.52	Cl^-	76.34
Na^+	50.11	Br^-	78.40
Li^+	38.69	NO_3^-	71.44
H^+	349.82	$\frac{1}{2}\text{SO}_4^-$	79.80

نسبة التوصيل (درجة التفكك):

عند أي تركيز يكون الكسر من الإلكتروليت المتأين (α)، هي النسبة بين التوصيل المكافئ، عند هذا التركيز إلى التوصيل المكافئ عند تخفيف ما لانهاية:

$$\alpha = \frac{\Lambda}{\Lambda_0} = \frac{\text{mole ionised}}{\text{total moles}} \quad (44)$$

وتستخدم هذه الطريقة لحساب قيمة (α) للإلكتروليت الضعيف، فهي تستخدم في حساب ثابت التناسب للأحماض الضعيفة، يقاس التوصيل المكافئ Λ بقياس توصيل محلول يحتوى على تركيز معروف للحمض، Λ_0 يمكن حسابها من مجموع التوصيلات الأيونية، فلحمض HA نجد أن:

$$\Lambda_0 = \lambda_{H^+} + \lambda_{A^-}$$

مثال (6): التوصيلات المكافئة لخلات الصوديوم وحمض الهيدروكلوريك وكوريد الصوديوم عند تخفيف ما لانهاية هي على التوالي: 91، 426.16، 126.45 ohm^{-1} عند 25°C . إحسب درجة التوصيل المكافئ عند تخفيف ما لانهاية لحمض الخليك؟

الحل :

$$\lambda_0 \text{ CH}_3\text{COONa} = \lambda_0 \text{ CH}_3\text{COO}^- + \lambda_0 \text{ Na}^+ = 91.0 \text{ ohm}^{-1}$$

$$\lambda_0 \text{ HCl} = \lambda_0 \text{ H}^+ + \lambda_0 \text{ Cl}^- = 426.16 \text{ ohm}^{-1}$$

$$\lambda_0 \text{ NaCl} = \lambda_0 \text{ Na}^+ + \lambda_0 \text{ Cl}^- = 126.45 \text{ ohm}^{-1}$$

$$\lambda_0 \text{ CH}_3\text{COOH} = \lambda_0 \text{ H}^+ + \lambda_0 \text{ CH}_3\text{COO}^- + \lambda_0 \text{ H}^+$$

$$+ \lambda_0 \text{ Cl}^- - \lambda_0 \text{ Na}^+ + \lambda_0 \text{ Cl}^-$$

$$\lambda_0 \text{ CH}_3\text{COOH} = \lambda_0 \text{ CH}_3\text{COONa} + \lambda_0 \text{ HCl} - \lambda_0 \text{ NaCl}$$

$$= 91.0 + 426.16 - 126.45 = 390.71 \text{ ohm}^{-1}$$

التوصيل المكافئ لحمض الخليك عند تخفيف ما لانهاية هو: 390.71 ohm^{-1}

عند 25°C

تعيين ذوبانية الأملاح شحيحة الذوبان في الماء :

توجد أملاح شحيحة الذوبان في الماء مثل BaSO_4 ، AgCl ، PbS ، والتي تتأين بطريقة مبسطة. إذا كانت S هي ذوبانية الملح بالجرام مكافئ / لتر، K هي التوصيل النوعي للمحلول المشبع، ففي المحلول المخفف بدرجة كبيرة تكون قيمة Λ_0 هي التوصيل المكافئ عند تخفيف ما لانهاية.

$$\Lambda_0 = \frac{1000 \text{ K}}{S} \quad (45)$$

$$\therefore S = \frac{1000 \text{ K}}{\Lambda_0} \quad (46)$$

وعليه إذا عرفنا Λ_0 من الجداول، فإنه يمكن تعيين الذوبانية.

مثال (7) : وجد أن قيمة K لمحلول مشبع من كلوريد الفضة هي $3.41 \times 10^{-6} \text{ ohm}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ عند 1 cm^{-1}

25°C للماء المستخدم في تحضير المحلول هي: $1.6 \times 10^{-6} \text{ ohm}^{-1} \text{ cm}^{-1}$.
إحسب ذوبانية Ag Cl في الماء بالمول / لتر عند 25°C . علماً بأن Λ_0 لكلوريد الفضة عند 25°C هي :

$$138.3 \text{ ohm}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1} \text{ equiv}^{-1} ?$$

الحل : التوصيل النوعي الحقيقي لكلوريد الفضة :

$$K_{\text{AgCl}} = K_{\text{solution}} - K_{\text{H}_2\text{O}}$$

$$K_{\text{AgCl}} = (3.41 - 1.60) \times 10^{-6} \\ = 1.81 \times 10^{-6} \text{ ohm}^{-1} \text{ cm}^{-1}$$

$\lambda_0 \text{ AgCl at } 25^\circ \text{C is } 138.3 \text{ ohm}^{-2} \text{ cm}^{-1} \text{ equiv}^{-1}$

$$\therefore S = \frac{1000 \times k}{\Lambda_0} = \frac{1000 \times 1.81 \times 10^{-6}}{138.3}$$

$$= 1.31 \times 10^{-5} \text{ gm equiv/litre}$$

في هذا المثال نعتبر أن كلاً من الجرام المكافئ والمول لهما نفس المعنى ،
وعليه فذوبانية كلوريد الفضة هي 1.31×10^{-5} مول / لتر عند 25°C .

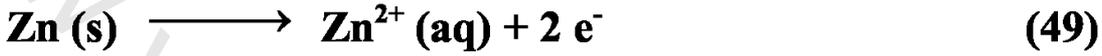
الخلايا الفلتانية (الجلفانية) Galvanic cell:

تسمى الخلية المستخدمة كمصدر للطاقة الكهربائية خلية فلتانية أو خلية جلفانية، وذلك نسبة إلى كل من العالم فولتا وجلفاني أول من عملا على تحويل الطاقة

الكيميائية إلى طاقة كهربية، فالتفاعل بين معدن الخارصين وأيونات النحاس (II) في المحلول يمثل تغيراً تلقائياً، وفيه تنتقل الإلكترونات كما يلي :



ويمكن تمثيل التفاعل السابق كما لو كان جميعاً لنصفى تفاعل هكذا :



وفي الخلية الفلتانية يسمح لنصفى التفاعل أن يحدثا عند الأقطاب، بحيث يتم إنتقال الإلكترونات عبر الدائرة الكهربائية الخارجية، وليست مباشرة بين معدن الخارصين وأيونات النحاسيك. وصممت الخلية الموضحة في الشكل (7) لكي يستخدم هذا التفاعل لإنتاج تيار كهربى، ويحتوى نصف الخلية الأيسر على قطب من معدن الخارصين فى محلول كبريتات الخارصين، أما نصف الخلية الأيمن فهو عبارة عن قطب من معدن النحاس فى محلول كبريتات النحاس.

شكل (7): خلية لإنتاج تيار كهربى (خلية دانيال)

ويفصل نصفى الخلية حاجز مسامى يمنع الخلط الميكانيكى بين المحلولين، ويسمح بمرور الأيونات تحت تأثير تدفق الكهرباء. فعندما يتصل قطبا النحاس

والخارصين بسلك خارجي، تنساب الإلكترونات من قطب الخارصين إلى قطب النحاس. فعند قطب الخارصين يتأكسد معدن الخارصين إلى أيونات الخارصين، وهذا يمثل الأنود، وتتفرد الإلكترونات التي هي من نواتج الأكسدة، وتعبّر الدائرة الخارجية إلى قطب النحاس، حيث إنها تستخدم في إختزال أيونات النحاس إلى معدن النحاس وقطب النحاس هو الكاثود، وحيث إن الإلكترونات تنتج عند قطب الخارصين، يعتبر الأنود هو القطب السالب، فالطاقة الكهربائية الناتجة من الخلية بالجول هي عبارة عن حاصل ضرب كمية الكهرباء المستقبلة بالكولوم، وقيمة emf للخلية بالفولت، فالطاقة الكهربائية الناتجة عن تفاعل 1 مول من الخارصين مع 1 مول من أيونات النحاس يمكن حسابها كما يلي :

$$E = - 2 (96.500 \text{ coulombs}) (1.10 \text{ V}) = - 212.000 \text{ J}$$

وحيث إن: $1 \text{ cal} = 4.181 \text{ J}$

$$\therefore E = \frac{-212.000 \text{ J}}{4.181 \text{ J/cal}} = - 50.700 \text{ cal.}$$

والقيمة ($- 50.700 \text{ cal}$) هي الشغل الأقصى الذي يمكن الحصول عليه بتشغيل خلية من هذا النوع. أما أقصى شغل تام يحصل عليه من تفاعل كيميائي عند ثابت الضغط والحرارة فهو مقياس النقص في طاقة جيبس الحرة للنظام، وعليه تكون:

$$\Delta G = - nF\xi_0 \quad (51)$$

حيث إن n تمثل عدد مولات الإلكترونات المنتقلة في التفاعل (أو عدد الفاراداي الناتجة)، F هي قيمة فاراداي بالوحدات المناسبة، ξ هي القوة الدافعة الكهربائية للخلية بالفولت. فإذا اعتبرنا F تساوي 96.487 كولوم. فإن ΔG يعبر عنها بالجول. وإذا عبرنا عن F بالقيمة 23.06 cal/v فتكون ΔG بالسعر.

والتغير في الطاقة الحرة المشتقة من القوة الدافعة الكهربائية القياسية ξ° تأخذ الرمز ΔG° ، فالتغير في الطاقة الحرة للتفاعل يعتبر مقياساً لميل التفاعل لكي يحدث، فإذا كان هناك شغل لابد أن يبذل على النظام لإحداث تغير، فإن التغير لا يكون تلقائياً.

القوة الدافعة الكهربائية : Electromotive force

إذا إستخدمنا محلولاً (1) مولار من كبريتات الخارصين وآخر (1) مولار من كبريتات النحاس فى خلية دانيال (شكل7)، يمكن للخلية أن تأخذ الشكل التالى:



تمثل الخطوط الرأسية الحواجز بين الأصناف، تكتب المواد التى تمثل الأنود أولاً ثم تتبعها المواد الأخرى المكونة للخلية بالترتيب، بحيث تبدو أنها تسير من الأنود إلى الكاثود، فالخلية الفلتانية تنتج تياراً كهربياً نتيجة القوة الدافعة الكهربائية للخلية المقاسة بالفولت.

كلما كان ميل تفاعل الخلية للحدوث كبيراً كانت قيمة القوة الدافعة الكهربائية كبيرة، وتعتمد القوة الدافعة الكهربائية للخلية على تركيزات المواد المستخدمة فى الخلية. والقوة الدافعة الكهربائية القياسية للخلية E° هى عبارة عن القوة الدافعة الكهربائية عند 25°C والتى يكون فيها المتفاعلات والنواتج فى حالتها القياسية، والحالة القياسية للصلب أو السائل هى الحالة النقية لهما، والحالة القياسية للغاز أو أى مادة فى محلول هى الحالة ذات الفعالية الأحادية، وفى هذا المجال يمكن تمثيل فعالية الأيونات بالتركيز المولارى، وفعالية الغازات بالضغط بالجو، وتبعاً لذلك تحتوى الخلية القياسية على أيونات تركيزها واحد مولار وغازات عند ضغط 1 جو، وفى كتابة تركيب الخلية توضح التركيزات فقط إذا اختلفت عن قيم القياسية.

ومن الأفضل أن تقاس القوة الدافعة الكهربائية للخلية دون أى إنسياب للكهربية خلال الخلية. ولا يتم ذلك إلا بإستخدام ما يسمى بمقياس الجهد، وتتضمن دائرة مقياس الجهد مصدراً للتيار مختلف الجهد (الفولت) ووسيلة لقياس ذلك الفولت، فالخلية المراد دراستها تتصل بدائرة مقياس الجهد بطريقة تجعل القوة الدافعة الكهربائية لمصدر التيار لمقياس الجهد تضاد القوة الدافعة الكهربائية للخلية، فإذا كانت emf للخلية أكبر من تلك الخاصة بمقياس الجهد فإن الإلكترونات سوف تتحرك فى الإتجاه الطبيعى لتفريغ الخلية تلقائياً.

وعلى الجانب الآخر إذا كانت emf لمصدر تيار مقياس الجهد أكبر منه فى الخلية، فإن الإلكترونات سوف تتحرك فى الإتجاه العكسى مسببة إنعكاس تفاعل الخلية. وعندما تتساوى قيم emf للخلية ومقياس الجهد فلا تتحرك الإلكترونات،

ويكون الجهد (الفولت) هو القوة الدافعة الكهربائية الإنعكاسية للخلية، وتطبق قوانين فاراداي على تفاعلات الخلية الفلتانية والإلكتروليزية، مع مراعاة أن الكهربائية تنشأ عن أنصاف تفاعلات الأكسدة والإختزال التلقائية، وكلاهما يحدث إذا كانت الخلية تستقبل تياراً وتنتج 2 فاراداي من الكهربائية بأكسدة واحد مول من الخارصين عند الأنود، وإختزال واحد مول من أيونات النحاسيك Cu^{2+} عن الكاثود. فالتفاعلات عند الأقطاب هي :



وعند قراءة هذه التفاعلات بالمول، فهي تمثل إنسياب إثنين من عدد أفوجادرو من الإلكترونات، أو إنتاج 2F من الكهربائية التلقائي وهو الذي نحصل منه على الشغل التام، وعليه فلاى تفاعل تلقائي فإن الطاقة الحرة للنظام تقل، وتكون قيمة ΔG سالبة، حيث إن $\Delta G = - nFE$ فإذا كانت قيمة E موجبة يكون تفاعل الخلية تلقائياً ويستخدم كمصدر للطاقة الكهربائية.

جهود الأقطاب :

حيث إن التفاعل الكلى للخلية هو عبارة عن مجموع نصفى تفاعلين، فالقوة الدافعة الكهربائية ما هي إلا مجموع نصفى جهدى الخلية. فكما أنه من المستحيل تحديد القيمة المطلقة لجهد نصف الخلية، فإنه قد صمم مقياس يعتبر جهد نصف خلية قياسية مرجعية تساوى قيمته صفرأ، ونصف الخلية المرجعية المستخدمة هي قطب الهيدروجين القياسى، والمشمتمل على غاز الهيدروجين عند ضغط 1 جو يحدث فقاقيع مستمرة على قطب بلاتينى مغطى بطبقة من أسود البلاتين لزيادة مساحة السطح ومغموس فى محلول حمضى، يحتوى على أيونات الهيدروجين H^+ (aq) فعاليتها تساوى الوحدة.

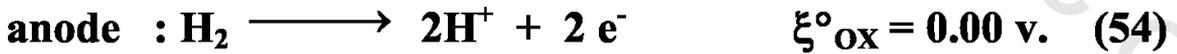
وفى الشكل (8)، يكون قطب الهيدروجين القياسى متصلاً بقطرة ملحية بقطب نحاس قياسى Cu^{2+}/Cu . والقطرة الملحية هي أنبوبة زجاجية مملوءة بمحلول مركز من الملح (فى العادة يكون محلول كلوريد البوتاسيوم)، الذى يوصل التيار بين نصفى الخلية، ولكن يمنع خلط محاليل نصفى الخلية، ويمكن كتابة الخلية الجلفانية على الصورة التالية بالرموز، حيث إن الخط المزدوج يمثل القطرة الملحية:



ويكون قطب الهيدروجين هو الأنود وقطب النحاس هو الكاثود، والقوة الدافعة الكهربية للخلية تساوى 0.34 فولت. القوة الدافعة الكهربية للخلية تعتبر مجموع جهود نصفى الخلية لنصف تفاعل الأكسدة.

شكل (8): قطب هيدروجين قياسي وقطب نحاس

والذى يرمز له بالرمز (ξ_{ox}) ، وجهد نصف الخلية لنصف تفاعل الإختزال، ويرمز له بالرمز (ξ) دون علامة، وللخلية الموضحة فى الشكل (8) نجد أن:



وحيث إن جهد قطب الهيدروجين القياسى يعطى القيمة صفراً، فإن القوة الدافعة الكهربية للخلية يساوى جهد قطب النحاس القياسى، والقيمة +0.34V هى قيمة جهد قطب النحاس القياسى، وتلاحظ النقاط التالية :

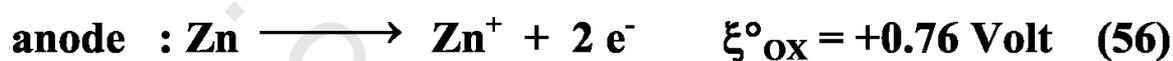
(1) قطب النحاس هو قطب موجب (كاثود).

(2) أيونات لنحاس الموجبة Cu^{2+} أكثر نشاطاً في إستقبال الإلكترونات، تتفوق في ذلك على أيونات الهيدروجين H^+ (أكثر ميلاً للاختزال).

(3) إختزال أيونات النحاس هو التغير التلقائي لقطب النحاس في الخلية.

وإذا كونا خلية من قطب الهيدروجين القياسي وقطب الخارصين القياسي Zn^{2+}/Zn ، يكون قطب الخارصين هو الأنود، والقوة الدافعة الكهربائية للخلية هي 0.76 فولت.

وتكون تفاعلات نصفى الخلية كما يلي :



وتسمى القيمة 0.76 V جهد التأكسد، حيث إنها تؤول إلى نصف تفاعل الأكسدة، وجهد القطب هو جهد الإختزال. وللحصول على جهد قطب الخارصين $(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn})$ يجب تغيير إشارة جهد التأكسد، حيث يشير الجهد إلى عكس نصف التفاعل، أى إلى الإختزال:



والإشارة السالبة لجهد القطب يمكن تفسيرها بطرق عديدة :

(1) قطب الخارصين هو القطب السالب الأنود.

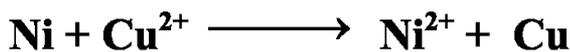
(2) أيونات الخارصين تكون أقل نشاطاً في إستقبال الإلكترونات عن أيونات الهيدروجين (أقل ميلاً للاختزال).

(3) أكسدة الخارصين (وليس إختزال أيونات الخارصين) هو الإتجاه التلقائي للتغير لقطب الخارصين في هذه الخلية، فليس من الضروري إستخدام خلية تحتوى على قطب الهيدروجين القياسي للحصول على جهد قطب قياسي، فعلى سبيل المثال يمكن تعيين جهد قطب النيكل القياسي Ni^{2+}/Ni من الخلية التالية :



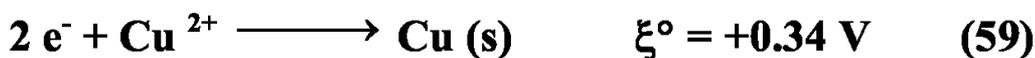
وتساوى القوة الدافعة الكهربائية للخلية ما قيمته 0.59 فولت، ويعمل قطب

النيكل كأنود في التفاعل التالى :



$$\xi^{\circ} = +0.59 \text{ V} \quad (58)$$

وقد قيس جهد قطب النحاس Cu^{++}/Cu ووجد أنه يساوى :



فإذا أنقصنا تفاعل نصف الخلية Cu^{+}/Cu من التفاعل الكلى للخلية، وأنقصنا جهد نصف الخلية من القوة الدافعة الكهربائية emf نحصل على :



وعليه يكون جهد القطب المجهول هو :



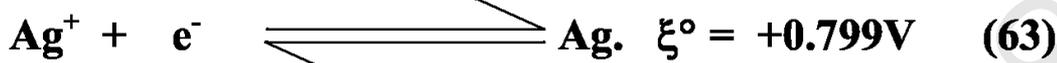
وتوجد فى الجدول (3) قائمة لجهود الأقطاب القياسية و تكون فيه جهود الأقطاب الأكثر موجبية (الأكثر ميلاً للإختزال) مدونة أسفل الجدول.

وعند إستعمال زوج من الأقطاب لعمل خلية جلفانية، فإن نصف تفاعل الإختزال (الكاثود) للخلية يكون هو القطب المدون أسفل الجدول. أما نصف تفاعل الأكسدة (الأنود) يكون هو القطب المدون أعلى الجدول.

فعلى سبيل المثال نعتبر خلية مكونة من قطب النيكل والفضة القياسية:

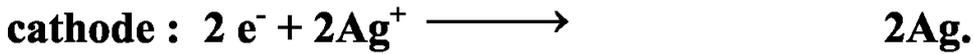


ونتائج جهود الأقطاب هى كالتالى :



يعتبر أيون الفضة الأكثر ميلاً للإختزال. فيكون قطب الفضة Ag^{+}/Ag هو الكاثود، وقطب النيكل هو الأنود. ونصف التفاعل الحادث عند الأنود هو الأكسدة وجهد نصف الخلية هو جهد التأكسد.





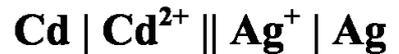
$$\xi^{\circ} = +0.799\text{V} \quad (65)$$

وبالجمع نحصل على التفاعل الكلى للخلية، وكذا القوة الدافعة الكهربية للخلية كالتالى:



لاحظ أن نصف التفاعل المتضمن إختزال أيونات الفضة Ag^{+} ضرب فى 2، وذلك لى تحذف الإلكترونات المفقودة والمكتسبة عند جمع (64) ، (65).

أما الطريقة الثانية والمستخدم فيها جهود الأقطاب فى حساب القوة الدافعة الكهربية، فتتضمن طرح جهد قطب الأنود (القيمة القريبة من قمة الجدول) من جهد الكاثود (القيمة القريبة من قاع الجدول). وهذه الطريقة الرياضية تؤدي إلى النتيجة نفسها المستخدم فيها تغيير إشارة جهد قطب الأنود. وبالتحقيق يكون الأنود للخلية موجوداً على يسار الخلية، وبالتالي يكون قطب الكادميوم هو أنود الخلية:



ويكون التفاعل الكلى للخلية هو:



وتكون القوة الدافعة الكهربية القياسية هي :

$$\xi^{\circ} = \xi^{\circ} (\text{right}) - \xi^{\circ} (\text{left}) \quad (68)$$

وبالتعويض من القيم الموجودة فى الجدول :

$$\xi^{\circ} = (+ 0.799) - (- 0.403) = + 1.202 \text{ volt} \quad (69)$$

والقيمة الموجبة للقوة الدافعة الكهربية تدل على أن الخلية تعمل، وأن التفاعل يسير كما هو موضح. أما إذا رسمت الخلية بطريق الخطأ على الصورة :



والتي تؤدي إلى التفاعل التالى :

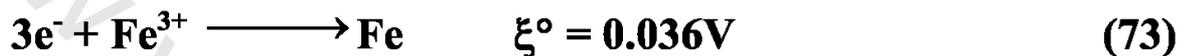


وتكون النتيجة كالتالى :

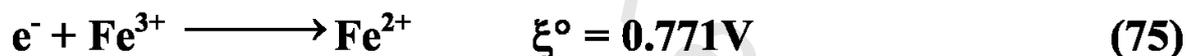
$$\xi^\circ = \xi^\circ (\text{right}) - \xi^\circ (\text{left}) \quad (71)$$

$$= (-0.403) - (+0.799) = -1.202\text{V}. \quad (72)$$

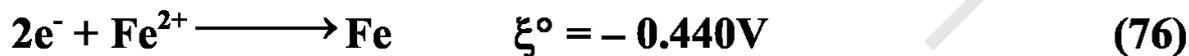
والإشارة السالبة للقوة الدافعة الكهربائية للخلية تعنى أن الخلية لا تعمل في الإتجاه الموضح عاليه. ويكون تفاعل الخلية هو عكس التفاعل المكتوب وأيضاً نعكس رسم الخلية، قبل الوصول إلى نتيجة مناسبة.



ويمكن استنتاج أن غاز الهيدروجين وأيونات الحديدك هي ناتج اتحاد الحديد مع أيونات الهيدروجين (ξ° للتفاعل التام هي $+0.036\text{V}$)، حيث إن حالة الحديد الكترولان (II) تقع بين الحديد العنصرى وحالة الحديد (III). وعندما تفقد ذرة الحديد إلكترونان وتتحول إلى Fe^{2+} ، تعاكس أى زيادة فى الأكسدة، وذلك كما هو مبين فى المعادلة التالية:



حيث يعطى التفاعل أيونات Fe^{2+} فقط، ويمكن إستيضاح ذلك الأمر باختبار نصف التفاعل التالى :



ويكون ξ°_{ox} لتحضير أيونات الحديدوز Fe^{2+} من اتحاد عنصر الحديد مع أيونات الهيدروجين (0.440V)، وهى أكبر من تلك القيمة المصاحبة لإنتاج Fe^{3+} ($+0.036\text{V}$)، وبذلك يكون الإحتمال الأول هو الأنسب.

جدول (3) : السلسلة الكهروكيميائية للعناصر
(جهود الأقطاب القياسية للعناصر)

E° (volts)	Half-reaction		
2.87	$F_2 + 2e^-$		$2F^-$
2.00	$S_2O_8^{2-} + 2e^-$		$2SO_4^{2-}$
1.78	$H_2O_2 + 2H^+ + 2e^-$		$2H_2O$
1.69	$PbO_2 + SO_4^{2-} + 4H^+ + 2e^-$		$PbSO_4 + 2H_2O$
1.49	$8H^+ + MnO_4 + 5e^-$		$Mn^{2+} + 4H_2O$
1.47	$2ClO_3^- + 12H^+ + 10e^-$		$Cl_2 + 6H_2O$
1.36	$Cl_2 (g) + 2e^-$		$2Cl^-$
1.33	$Cr_2O_7^{2-} + 14H^+ + 6e^-$		$2Cr^{3+} + 7H_2O$
1.28	$MnO_2 + 4H^+ + 2e^-$		$Mn^{2+} + 2H_2O$
1.23	$O_2 + 4H^+ + 4e^-$		$2H_2O$
1.09	$Br_2 (aq) + 2e^-$		$2Br^-$
0.80	$Ag^+ + e^-$		Ag
0.77	$Fe^{3+} + e^-$		Fe^{2+}
0.54	$I_2 (aq) + 2e^-$		$2I^-$
0.52	$Cu^+ + e^-$		Cu
0.34	$Cu^{2+} + 2e^-$		Cu
2.27	$Hg_2Cl_2 + 2e^-$		$2Hg + 2Cl^-$
0.22	$AgCl + e^-$		$Ag + Cl^-$
0.00	$2H^+ + 2e^-$		H_2
-0.04	$Fe^{3+} + 3e^-$		Fe
-0.13	$Pb^{2+} + 2e^-$		Pb
-0.14	$Sn^{2+} + 2e^-$		Sn
-0.25	$Ni^{2+} + 2e^-$		Ni
-0.36	$PbSO_4 + 2e^-$		$Pb + SO_4^{2-}$
-0.44	$Fe^{2+} + 2e^-$		Fe
-0.74	$Cr^{3+} + 3e^-$		Cr
-0.76	$Zn^{2+} + 2e^-$		Zn
-0.83	$2H_2O + 2e^-$		$H_2 + 2OH^-$
-1.03	$Mn^{2+} + 2e^-$		Mn
-1.67	$Al^{3+} + 3e^-$		Al
-2.38	$Mg^{2+} + 2e^-$		Mg

-2.71	Na⁺ + e⁻		Na
-2.76	Ca⁺ + 2e⁻		Ca
-2.90	Ba²⁺ + 2e⁻		Ba
-2.92	K⁺ + e⁻		K
-3.05	Li⁺ + e⁻		Li