

الباب الثاني :

الخلايا الكهروكيميائية (Electrochemical Cells)

1- مقدمة

2- الجهد الكهروكيميائي وفرق الجهد الكهربائي بين طورين

(أ) قطب معدني M مغمور في محلول تحوي أيونات M^{2+}

(ب) غاز في توازن مع محلول أيونات

(ج) قطب لمعدن M مغطى بطبقة من ملح شحيح الذوبان

(د) أقطاب أكسدة-اختزال

(هـ) قطب الزجاج

(ز) الاتزان الغشائي

قطب الهيدروجين القياسي

قطب الكالوميل

3- الخلايا الكهروكيميائية

الخلايا الجلفانية

قياس القوة الدافعة الكهربائية

4- الخلايا الالكتروليزية

5- معادلة نيرنست

- 6- جهد القطب القياسي
7- تصنيف الخلايا الجلفانية
" الأسئلة "

obeikandi.com

الباب الثاني :

" الخلايا الكهروكيميائية " (Electrochemical Cells)

(1) مقدمة :

يعني تعبير الكيمياء الكهربائية بأنه دراسة الموصلات الأيونية وانتقال الشحنة بين الموصلات الأيونية والالكترونية. ويسمى المجال المتعلق بدراسة الموصلات الأيونية مثل الالكترونيات، ومنصهرات الأملاح بعلم الأيونات Ionics. أما المجال المتخصص بدراسة انتقال الشحنة بين الموصلات الالكترونية أي المعادن والموصلات الأيونية فيسمى بعلم الأقطاب Electrodictics .

فمثلاً إذا كان عندنا قطعة معدنية من الخارصين مغمورة في محلول مائي من $ZnCl_2$ وهنا يحتوي كل من المحلول والمعدن على أيونات Zn^{2+} يمكنها الانتقال بين هذين الطورين أي الصلب و السائل . ويحتوي المعدن أيضاً على الكترونات لكنها ليست حرة في دخول المحلول والأيون نفترض أن المحلول مخفف جداً. عندئذ في البداية تكون سرعة مغادرة أيونات Zn^{2+} للمعدن ودخولها المحلول أكبر من سرعة دخولها إلى المعدن من المحلول .

وإن النتيجة النهائية لفقدان أيونات Zn^{2+} من المعدن ستعطي شحنة سالبة أي زيادة من الالكترونيات على المعدن. هذه الشحنة السالبة ستعمل على إبطاء سرعة العملية : (محلول) $Zn^{2+} \rightarrow$ (معدن) Zn^{2+} وتسرع العملية : (معدن) $Zn^{2+} \rightarrow$ (محلول) Zn^{2+} وفي النهاية نصل إلى حالة التوازن حيث تتساوى هاتان العمليتان المتعاكستان وعندما سيمتلك المعدن شحنة سالبة .

كما أن انتقال الشحنة بين طورين سيودي إلى توليد فرق في الجهد الكهربائي بين هذين الطورين. وإن مقدار وإشارة هذا الفرق تعتمد على درجة الحرارة والضغط وعلى طبيعة المعدن والمذيب وتراكيز أيونات المعدن في المحلول.

(2) الجهد الكهروكيميائي وفرق الجهد الكهربائي بين طورين :

The Electrochemical Potential and Electric Potential difference between two Phases :

يعرف الجهد الكهروكيميائي $\bar{\mu}_i$ بالمعادلة التالية :

$$\bar{\mu}_i = \mu_i + z_i Ne\phi = \mu_i + z_i F\phi \quad \dots\dots (1)$$

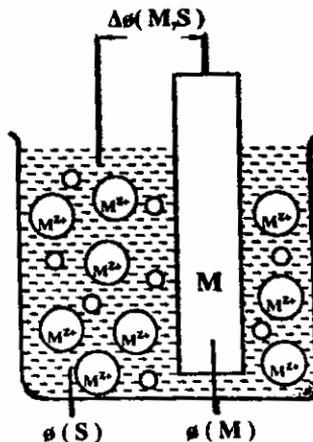
يشير (N) إلى عدد أفوجادرو ، (eN) تساوي ثابت فراداي F

(z) هو عدد الشحنة ، (φ) الجهد الكهربائي .

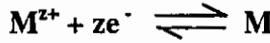
(μ_i) تمثل الجزء الكيميائي (أو الجهد الكيميائي) من الجهد الكهروكيميائي

ويلاحظ من هذه المعادلة بأن الجهد الكيميائي سيساوي $\bar{\mu}_i$ لحالة غير مشحونة (حيث تكون $z_i = 0$) ولتوضيح كيفية استخدام الجهد الكهروكيميائي. نأخذ الأمثلة التالية على الأقطاب المختلفة المستخدمة في الكيمياء الكهربية :

(أ) قطب معدني M مغمور في محلول تحوي أيوناته M^{2+} :
كما هو موضح بالشكل التالي :



ومثال على ذلك قطب الفضة في محلول نترات الفضة $Ag^+ | Ag$ أو قطب النحاس في محلول كبريتات النحاس $Cu^{2+} | Cu$ أو قطب الرصاص في محلول أيونات $Pb^{2+} | Pb$ أما الاتزان بين الأيونات M^{z+} في المحلول وذرات المعدن والالكترونات في القطب فيكتب كالتالي :



فعند التوازن تكون الجهود الكهروكيميائية للمواد المتفاعلة تساوي تلك للمواد الناتجة

أي أن :

$$\bar{\mu}_{M^{z+}}(S) + z \bar{\mu}_{e^-}(M) = \bar{\mu}_M(M) \quad \dots\dots (2)$$

حيث $\bar{\mu}(S)$ تمثل الجهد الكهروكيميائي في المحلول (والرمز S يشير إلى المحلول Solution) ، $\bar{\mu}(M)$ تشير إلى الجهد الكهروكيميائي في القطب المعدني (حيث M هي Metal معدن) وبالاتعانة بمعادلة (1) يمكننا كتابة معادلة (2) بالصيغة التالية :

$$[\mu_{M^{z+}}(S) + zF\phi(S)] + z [\mu_{e^-}(M) + (-1) F\phi(M)] = \mu_M(M) \dots (3)$$

حيث أن الجهد الكهروكيميائي للذرات M (أي $\bar{\mu}_M(M)$) هو نفسه جهدها الكيميائي وذلك لأنها أي الذرات غير مشحونة. وتمثل كل من $\phi(M)$ ، $\phi(S)$ الجهد الكهربائي في المحلول والقطب على التوالي. ونكتب المعادلة (3) بعد ترتيبها بالشكل التالي :

$$\Delta\phi = \phi(M) - \phi(S) = \frac{1}{zF} [\mu_{M^{z+}}(S) + z\mu_{e^-}(M) - \mu_M(M)] \dots\dots (4)$$

وعند التعبير عن الجهد الكيميائي للأيونات بدلالة فعالية هذه الأيونات. أي

$$\mu_{M^{z+}} = \mu^{\circ}_{M^{z+}} + RT \ln a_{M^{z+}} \quad \dots\dots (5)$$

(حيث μ° هو الجهد الكيميائي القياسي) .

نتمكن عندئذ من كتابة معادلة فرق الجهد (-4) بالصيغة التالية :

$$\Delta\phi = \frac{1}{zF} [\mu^{\circ}_{M^{z+}} + z\mu_{e^-}(M) - \mu_M(M)] + \frac{RT}{zF} \ln a_{M^{z+}} \quad \dots\dots (6)$$

أما فرق الجهد القياسي (حيث $a_{Mz+} = 1$) فيحصل عليه من المعادلة أعلاه. وهو:

$$\Delta\theta^{\circ} = \frac{RT}{zF} [\mu^{\circ}_{Mz+} + z\mu_{e^{-}}(M) - \mu_M(M)] \quad \dots\dots(7)$$

وهكذا إذا كان فرق الجهد القياسي معلومًا فيمكننا حساب فرق الجهد الكهربي لأي

فعالية أيونية أخرى وذلك من توحيد معادلتني (-6) و (-7) :

$$\Delta\theta = \Delta\theta^{\circ} + \frac{RT}{zF} \ln a_{Mz+} \quad \dots\dots(8)$$

(ب) غازي توازن مع محلول أيوناته :

وكمثال على هذا النوع، قطب الهيدروجين ويكتب $H^+_{(aq)} | H_{2(g)} | pt$ حيث يستخدم البلاطين عنا كمصدر أو جامع للالكترونات وهو لا يدخل في تفاعل القطب أو قطب الكلور الذي يمثل بـ $Cl_{(aq)} | Cl_{2(g)} | pt$.

هذا النوع من الأقطاب يعرف بالأقطاب الغازية Gas Electrodes والتوازنات لها

تكتب كما يلي :



والآن لنحاول استنتاج معادلتني فرق الجهد الكهربي $\Delta\theta$ للتوازنين أعلاه وكما يلي :

عند الاتزان تكون الجهود الكهروكيميائية μ للمواد المتفاعلة تساوي تلك للمواد الناتجة

وبذا نكتب لتوازن قطب الكلور الآتي :



ولتوازن قطب الهيدروجين :



ووفقاً لمعادلة (1) يكون عندنا :

$$\left. \begin{aligned} \mu_{H_2} (g) &= \mu_{H_2} (g) \\ \mu_{Cl_2} (g) &= \mu_{Cl_2} (g) \\ \mu_{e^-} (pt) &= \mu_{e^-} (pt) - F\phi (pt) \\ \mu_{Cl^-} (S) &= \mu_{Cl^-} (S) - F\phi (S) \\ \mu_{H^+} (S) &= \mu_{H^+} (S) + F\phi (S) \end{aligned} \right\} \dots\dots(11)$$

وعند التعويض عن الجهود الكهروكيميائية أعلاه بما يساويها من معادلة (11) في

معادلتني (10) ، (9) نحصل على :

$$\frac{1}{2} \mu_{Cl_2} (g) + [\mu_{e^-} (pt) - F\phi (pt)] = [\mu_{Cl^-} (S) - F\phi (S)] \quad \dots\dots(12)$$

$$[\mu_{H^+} (S) + F\phi (S)] + [\mu_{e^-} (pt) - F\phi (pt)] = \frac{1}{2} \mu_{H_2} (g) \quad \dots\dots(13)$$

وبعد ترتيب المعادلتين (13) ، (12) نكتب :

$$\Delta\phi = \phi (pt) - \phi(S) = \frac{1}{F} [\frac{1}{2} \mu_{Cl_2} (g) + \mu_{e^-} (pt) - \mu_{Cl^-} (S)] \quad \dots\dots(14)$$

$$\Delta\phi = \phi(pt) - \phi(S) = - \frac{1}{F} [\frac{1}{2} \mu_{H_2} (g) - \mu_{e^-} (pt) - \mu_{H^+} (S)] \quad \dots\dots(15)$$

ويمكن التعبير عن الجهود الكيميائية μ للأيونات والغازات بالمعادلات التالية :

$$\left. \begin{aligned} \mu_{Cl^-} &= \mu_{Cl^-}^{\circ} + RT \ln a_{Cl^-} \\ \mu_{H^+} &= \mu_{H^+}^{\circ} + RT \ln a_{H^+} \\ \mu_{H_2} (g) &= \mu_{H_2} + RT \ln \frac{f_{H_2}}{P^{\circ}} \\ \mu_{Cl_2} (g) &= \mu_{Cl_2} + RT \ln \frac{f_{Cl_2}}{P^{\circ}} \end{aligned} \right\} \dots\dots(16)$$

حيث f تمثل الضغط المكافئ Equivalent pressure أما P° فهو الضغط القياسي

وهو يساوي 1 atm . والآن نعوض عن الجهود الكيميائية μ بما يساويها من معادلات (16)

في معادلتني (15)، (14) لنحصل على :

$$\Delta\theta = \frac{1}{F} [\frac{1}{2} \mu^{\circ}_{Cl_2} + \mu_{e^-} (pt) - \mu^{\circ}_{Cl^-}] + \frac{RT}{F} \ln \left[\frac{(f_{Cl_2})^{1/2}}{(a_{Cl^-})} \right] \dots\dots(17)$$

$$\Delta\theta = \frac{1}{F} [\frac{1}{2} \mu^{\circ}_{H_2} - \mu_{e^-} (pt) - \mu^{\circ}_{H^+}] - \frac{RT}{F} \ln \left[\frac{(f_{H_2})^{1/2}}{(a_{H^+})} \right] \dots\dots(18)$$

أما فرق الجهد القياسي $\Delta\theta^{\circ}$ حيث فعالية الأيونات تساوي واحدًا والضغط المكافي للغازات يساوي واحدًا للقطبين الغازين فيعطي بالمعادلتين التاليتين :

$$\Delta\theta^{\circ} = \frac{1}{F} [\frac{1}{2} \mu^{\circ}_{Cl_2} + \mu_{e^-} (pt) - \mu^{\circ}_{Cl^-}] \dots\dots(19)$$

$$\Delta\theta^{\circ} = - \frac{1}{F} [\frac{1}{2} \mu^{\circ}_{H_2} - \mu_{e^-} (pt) - \mu^{\circ}_{H^+}] \dots\dots(20)$$

وعندئذ فإن فرق الجهد الكهربائي لهذين القطبين الغازين عند أي ضغط مكافئ وأي فعالية للأيونات يكتب الآتي :

$$\Delta\theta = \Delta\theta^{\circ} + \frac{RT}{F} \ln \left[\frac{(f_{Cl^-})^{1/2}}{(a_{Cl^-})} \right] \dots\dots(21)$$

$$\Delta\theta = \Delta\theta^{\circ} - \frac{RT}{F} \ln \left[\frac{(f_{Cl^-})^{1/2}}{(a_{Cl^-})} \right] \dots\dots(22)$$

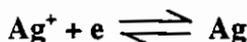
(ج) قطب معدن M مغطى بطبقة من ملحه شحيح الذوبان M_{v+} X_{v-} :

وهذا القطب مغمور في محلول كأن يكون ملح ذائب أو حامض يحتوي على الأيون السالب X^{2-} . والمثال الشائع هنا هو قطب فضة - كلوريد الفضة الذي يمثل

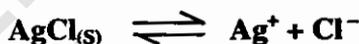


وقطب الكالوميل : $\text{Hg} \mid \text{Hg}_2\text{Cl}_2(\text{s}) \mid \text{Cl}^-(\text{aq})$. ويمكن أن نكتب تفاعل القطب هنا بخطوتين :

الأولى بين معدن القطب وأيونات هذا المعدن في الملح الشحيح الذوبان. أي لقطب الفضة نكتب :



والخطوة الثانية بين أيونات X^- في المحلول ونفس الأيونات في الملح الشحيح الذوبان. أي لنفس القطب نكتب :



وهذا سيكون التفاعل الكلي للقطب عند التوازن كما يلي :



وبصورة مشابهة نكتب تفاعل القطب الكلي عند الإتزان لقطب الكالوميل كالآتي:



والآن لتأخذ قطب الفضة ولنجد فرق الجهد الكهربائي له مثلما عملنا مع الأقطاب السابقة في أ، ب وكما يلي :

$$\bar{\mu}_{\text{AgCl}} + \bar{\mu}_{e^-}(\text{Ag}) = \bar{\mu}_{\text{Ag}}(\text{Ag}) + \bar{\mu}_{\text{Cl}^-}(\text{S}) \quad \dots\dots(23)$$

واستناداً لمعادلة (1) نكتب ما يلي :

$$\left. \begin{aligned} \bar{\mu}_{\text{AgCl}} &= \mu_{\text{AgCl}} \\ \bar{\mu}_{\text{Cl}^-} &= \mu_{\text{Cl}^-}(\text{S}) - F\phi(\text{S}) \\ \bar{\mu}_{e^-}(\text{Ag}) &= \mu_{e^-}(\text{Ag}) - F\phi(\text{Ag}) \\ \bar{\mu}_{\text{Ag}}(\text{Ag}) &= \mu_{\text{Ag}}(\text{Ag}) \end{aligned} \right\} \dots\dots(24)$$

وإذن يمكن كتابة معادلة (23) بالشكل التالي :

$$\mu_{\text{AgCl}} + \mu_{e^-}(\text{Ag}) - F\phi(\text{Ag}) = \mu_{\text{Ag}}(\text{Ag}) + \mu_{\text{Cl}^-}(\text{S}) - F\phi(\text{S})$$

أو بعد ترتيبها تصبح :

$$\Delta\theta = \theta(\text{Ag}) - \theta(\text{S}) = \frac{1}{F} [\mu_{\text{AgCl}} + \mu_{\text{e}^-}(\text{Ag}) - \mu_{\text{Cl}^-}(\text{S}) - \mu_{\text{Ag}}(\text{Ag})] \dots(25)$$

أما الجهود الكيميائية μ لكل من Cl^- والمادة الصلبة AgCl فتعطي كالآتي :

$$\mu_{\text{Cl}^-}(\text{S}) = \mu^{\circ}_{\text{Cl}^-}(\text{S}) + RT \ln a_{\text{Cl}^-} \dots\dots(26)$$

$$\mu_{\text{AgCl}} = \mu^{\circ}_{\text{AgCl}}$$

وهكذا يمكننا كتابة معادلة (25) بالصيغة التالية :

$$\Delta\theta = \frac{1}{F} [\mu^{\circ}_{\text{AgCl}} + \mu_{\text{e}^-}(\text{Ag}) - \mu^{\circ}_{\text{Cl}^-}(\text{S}) - \mu_{\text{Ag}}(\text{Ag})] - \frac{1}{F} \ln a_{\text{Cl}^-} \dots(27)$$

ومنها نحصل على $\Delta\theta^{\circ}$ (حيث $a_{\text{Cl}^-} = 1$) وكالآتي :

$$\Delta\theta^{\circ} = \frac{1}{F} [\mu^{\circ}_{\text{AgCl}} + \mu_{\text{e}^-}(\text{Ag}) - \mu^{\circ}_{\text{Cl}^-}(\text{S}) - \mu_{\text{Ag}}(\text{Ag})] \dots\dots(28)$$

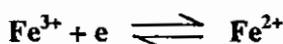
وعندئذ نكتب $\Delta\theta$ عند أية فعالية لأيونات Cl^- وكما يلي :

$$\Delta\theta = \Delta\theta^{\circ} - \frac{RT}{F} \ln a_{\text{Cl}^-} \dots\dots(29)$$

ومن هذا يتضح أن فرق الجهد الكهربائي لهذا النوع من الأقطاب يعتمد على فعالية الأيون السالب في المحلول (أي أيونات الكلوريد Cl^-)

(د) أقطاب أكسدة-اختزال Reduction-Oxidation (Redox) Electrodes :

ووجد عملياً أن جميع الأقطاب تتضمن على تفاعل أكسدة-اختزال. ولكن جرت العادة على أن أقطاب أكسدة-اختزال تشير إلى الحالة التي فيها يحتوي المحلول على نوعين من حالات الأكسدة. ويغمر في هذا المحلول قطب معدني يعمل كمصدر أو مستقبل للإلكترونات. فمثلاً يغمر سلك البلاتين في محلول يحتوي على Fe^{2+} و Fe^{3+} وقطب الأكسدة -اختزال الناتج يكتب بالشكل $\text{Pt} | \text{Fe}^{2+}(\text{aq}), \text{Fe}^{3+}(\text{aq})$ أما تفاعل القطب عند التوازن هو :



أو بصورة عامة نكتب :



حيث O_x هي الصيغة المؤكسدة (Fe^{3+} في مثالنا أعلاه) في حين Red هي الصيغة المختزلة (Fe^{2+} في نفس المثال) وتشير ν إلى عدد الإلكترونات المستخدمة في تفاعل القطب (وهي تساوي واحد في ايزان حديدك - حديدوز) أما شرط الاتزان فهو :

$$\bar{\mu}_{\text{Ox}}(\text{S}) + \nu \bar{\mu}_{e^-}(\text{pt}) = \bar{\mu}_{\text{Red}}(\text{S}) \quad \dots\dots (31)$$

أما الجهود الكهروكيميائية فتعطي كما يلي :

$$\left. \begin{aligned} \bar{\mu}_{\text{Ox}}(\text{S}) &= \mu_{\text{Ox}}(\text{S}) + zF\phi(\text{S}) \\ \bar{\mu}_{e^-}(\text{pt}) &= \mu_{e^-}(\text{pt}) - F\phi(\text{pt}) \\ \bar{\mu}_{\text{Red}}(\text{S}) &= \mu_{\text{Red}}(\text{S}) + (z - \nu) F\phi(\text{S}) \end{aligned} \right\} \quad \dots\dots (32)$$

وبعد التعويض عن الجهود الكهروكيميائية في معادلة (31) بما يساويها من معادلة (32)

نحصل على :

$$\mu_{\text{Ox}}(\text{S}) + zF\phi(\text{S}) + \nu \mu_{e^-}(\text{pt}) - \nu F\phi(\text{pt}) = \mu_{\text{Red}}(\text{S}) + (z - \nu) F\phi(\text{S})$$

وبعد ترتيبها تصبح بالصيغة التالية :

$$\Delta\phi = \phi(\text{pt}) - \phi(\text{S}) = \frac{1}{\nu F} [\mu_{\text{Ox}}(\text{S}) - \mu_{\text{Red}}(\text{S}) + \nu \mu_{e^-}(\text{pt})] \quad \dots\dots (33)$$

وكالسابق نعطي الجهود الكيميائية بالصيغ التالية :

$$\mu_{\text{Ox}}(\text{S}) = \mu_{\text{Ox}}^{\circ} + RT \ln a_{\text{Ox}}, \quad \mu_{\text{Red}}(\text{S}) = \mu_{\text{Red}}^{\circ} + RT \ln a_{\text{Red}} \quad \dots(34)$$

هذه الجهود عند تعويضها في معادلة (33) نحصل على :

$$\Delta\phi = \frac{1}{\nu F} [\mu_{\text{Ox}}^{\circ} - \mu_{\text{Red}}^{\circ} + \nu \mu_{e^-}(\text{pt})] + \frac{RT}{\nu F} \ln \left[\frac{a_{\text{Ox}}}{a_{\text{Red}}} \right] \quad \dots\dots(35)$$

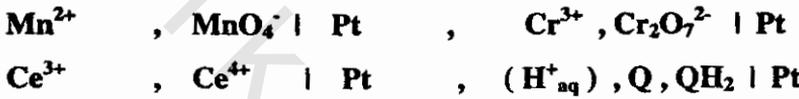
وعندما يكون $a_{ox} = a_{Red} = 1$ فإن $\Delta\theta = \Delta\theta^0$ أي أن :

$$\Delta\theta^0 = \frac{1}{vF} [\mu^0_{ox} - \mu^0_{Red} + v\mu_e^-(pt)] \quad \dots\dots(36)$$

ويربط معادلتني (-35) و (-36) نصل إلى :

$$\Delta\theta = \Delta\theta^0 + \frac{RT}{vF} \ln [\frac{a_{ox}}{a_{Red}}] \quad \dots\dots (37)$$

ومن الأمثلة الأخرى على هذا النوع من الأقطاب :



(حيث QH_2 تشير إلى الهيدرو كوينون)

(هـ) قطب الزجاج : Glass Electrode :

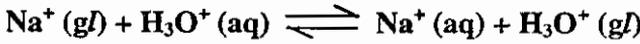
يستخدم هذا القطب لقياس pH المحاليل وهو يشتمل عملياً على متفخ رقيق يحتوي في داخله على قطب فضة - كلوريد الفضة (AgCl - Ag) مغمور في محلول مائي من HCl.

نعلم أن الزجاج يحتوي في تركيبه على شبكة من الارتباطات التساهمية بين ذرات من السليكون والأكسجين والشحنة الإجمالية لهذه الشبكة هي سالبة. ويوجد أيضاً أيونات موجبة مثلي Na^+ في فراغات موجودة ضمن الشبكة. وهذه الأيونات الموجبة لها القابلية على الانتقال خلال الزجاج.

كما أن وجود غشاء زجاجي رقيق يفصل بين محلولين مختلفين في قيم pH لكل منهما سيولد فرق جهد على جانبي الغلاف الزجاجي وهو يتناسب مباشرة مع الفرق في قيمتي الـ pH للمحلولين.

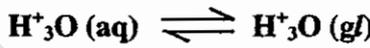
أما عمل الغشاء الزجاجي فيتضمن انتقال أيونات الصوديوم Na^+ الموجودة في مادة الغشاء الزجاجي إلى المحلول وانتقال أيونات الهيدروجين H^+ من المحلول إلى الغشاء

الزجاجي. وهذا الانتقال يعطي الاتزان التالي :



حيث gl تمثل الحالة الزجاجية و aq . الحالة المائية .

والآن لنرى كيف يتناسب فرق الجهد على جانبي الغشاء مباشرة مع الفرق في قيمتي ال pH لمحلولين مفصولين بهذا الغشاء الزجاجي



وله نكتب الكروكيمائية كالآتي :

$$\bar{\mu}_{\text{H}^+_{3\text{O}}} (aq) = \bar{\mu}_{\text{H}^+_{3\text{O}}} (gl)$$

وبدلالة الجهود الكيميائية تكون :

$$\mu_{\text{H}_3\text{O}^+} (aq) + F\phi (aq) = \mu_{\text{H}_3\text{O}^+} (gl) + F\phi (gl)$$

$$\phi (gl) - \phi (aq) = \frac{1}{F} [\mu_{\text{H}_3\text{O}^+} (aq) - \mu_{\text{H}_3\text{O}^+} (gl)]$$

وإذا أعطينا للمحلولين رقمين 2.1 في النظام الذي عندنا هنا والذي يتكون من :

محلول (1) | غشاء زجاجي | محلول (2) فسوف نحصل على :

$$\phi (gl,1) - \phi(1) = \frac{1}{F} [\mu^{\circ}_{\text{H}_3\text{O}^+} (aq) - \mu_{\text{H}_3\text{O}^+} (gl)] + \frac{RT}{F} \ln a_{\text{H}_3\text{O}^+} \quad (1)$$

$$\phi (gl,2) - \phi(2) = \frac{1}{F} [\mu^{\circ}_{\text{H}_3\text{O}^+} (aq) - \mu_{\text{H}_3\text{O}^+} (gl)] + \frac{RT}{F} \ln a_{\text{H}_3\text{O}^+} \quad (2)$$

حيث تشير ($gl,1$) و ($gl,2$) إلى جهود الغشاء الزجاجي عند السطوح البينية مع محلول (1) ومحلول (2) على التوالي .

وبطرح المعادلتين الأخيرتين من بعضهما الآخر يتج لنا :

$$\theta(2) - \theta(1) = [\theta(gl,2) - \theta(gl,1)] + \frac{2.303 RT}{F} [\log a_{H_3O^+}(2)]$$

وبما أن :

$$- \log a_{H_3O^+}(1) = \text{pH}(1) \quad , \quad - \log a_{H_3O^+}(2) = \text{pH}(2)$$

عندئذ نكتب :

$$\theta(2) - \theta(1) = [\theta(gl,2) - \theta(gl,1)] + \frac{2.303 RT}{F} [\text{pH}(2) - \text{pH}(1)]$$

وعلميًا عندما يكون المحلولان (1) و (2) متشابهين لدرجة معقولة فإن فرق الجهد المولد عبر الغشاء الزجاجي [$\theta(gl,2) - \theta(gl,1)$] يكون صغير وهو يعتمد على الخواص الفيزيائية للزجاج .

(ز) الاتزان الغشائي : Membrane Equilibrium :

إذا كان عندنا محلولان من KCl (ل نرمز للمحلول الأكثر تركيزًا بـ i والأقل تركيزًا بـ j) مفصولين بغشاء يسمح بمرور أيونات K^+ ولا يسمح بمرور جزيئات المذيب ولا أيونات Cl^- . وإذا كان أيونات K^+ ستنتقل خلال الغشاء من المحلول i إلى المحلول j . وهذا سيؤدي إلى ظهور الشحنة الموجبة على المحلول j والشحنة السالبة على المحلول i .

وطبيعي فإن ظهور الشحنة السالبة على المحلول i سيعمل على إعطاء عملية نفاذ أيونات K^+ (تجاذب) خلال الغشاء إلى الجهة الثانية وبالمقابل فإنها تعمل على تسريع انتقال هذه الأيونات من محلول j إلى i . وفي النهاية سنصل إلى حالة الاتزان التي عندها يكون معدل نفاذ أيونات البوتاسيوم K^+ بالاتجاهين متساويًا .

وعند الاتزان يكون الجهد الكهروكيميائي لأيونات K^+ متساويًا عند جهتي الغشاء أي أن :

$$\bar{\mu}_{K^+}(i) = \bar{\mu}_{K^+}(j) \quad \dots\dots (38)$$

وبدلالة الجهود الكيميائية تكون :

$$\mu_{K^+}(i) + F\theta(i) = \mu_{K^+}(j) + F\theta(j)$$

أو :

$$\Delta\phi = \phi(i) - \phi(j) = \frac{1}{F} [\mu_{K^+}(j) - \mu_{K^+}(i)] \quad \dots\dots(39)$$

وبما أن :

$$\mu_{K^+}(j) = \mu_{K^+}^0(j) + RT/na_{K^+}(j)$$

$$\mu_{K^+}(i) = \mu_{K^+}^0(i) + RT/na_{K^+}(i) \quad \dots\dots (40)$$

لذا يمكن كتابة المعادلة (39) بالصيغة التالية :

$$\Delta\phi = \frac{1}{F} [\mu_{K^+}^0(j) - \mu_{K^+}^0(i)] + \frac{RT}{F} \ln \left[\frac{a_{K^+}(j)}{a_{K^+}(i)} \right] \quad \dots\dots(41)$$

ويسمى $\Delta\phi$ بالجهد الغشائي membrane potential ، وإذا كان المذيب هو نفسه في المحلولين (في i و j) فإن $(\mu_{K^+}(i) = \mu_{K^+}^0(i))$ وهذا سيجعل معادلة (41) تختزل للصيغة التالية :

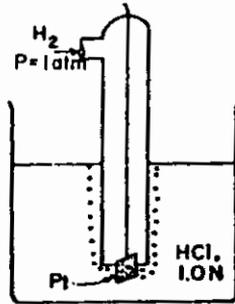
$$\Delta\phi = \frac{RT}{F} \ln \left[\frac{a_{K^+}(j)}{a_{K^+}(i)} \right] \quad \dots(42) \quad \text{(حيث المذيب هو نفسه في المحلولين)}$$

نلاحظ إن الغشاء هنا لا يسمح بنفاذ جزيئات المذيب والتوازن في هذه الحالة يسمى بالاتزان الغشائي اللازموزي Nonsmotic Membrane Equilibrium . ولكن الأكثر شيوعًا هو أن الغشاء يسمح لنفاذ جزيئات المذيب إضافة إلى أيون أو أكثر من الأيونات الموجودة في المحلول . الاتزان في مثل هذه الحالة يعرف بالاتزان الغشائي اللازموزي (ويعرف أيضًا بالاتزان الغشائي لدونان) (Donnan Membrane Equilibrium) .

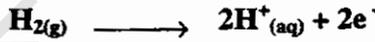
وقبل أن نتقل إلى الخلايا الكهروكيميائية نود أن نذكر بصورة وجيزة حول مصطلح الأقطاب المرجعية الذي يكثر ذكره في مجال الكيمياء الكهربائية حيث أن من بين الأقطاب المرجعية المهمة ما نذكره هنا : قطبي الهيدروجين القياسي والكالوميل فقط .

قطب الهيدروجين القياسي :

وهو كما مبين بالشكل أدناه :



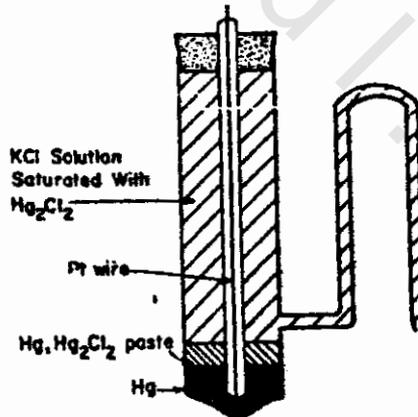
أما تفاعل القطب هو :



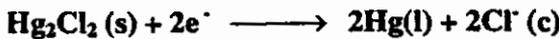
وبالتأكيد فإن هذا التفاعل لا يحدث ما لم يرتبط هذا القطب إلى نصف خلية أخرى. وقد تم إعطاء هذا القطب القياسي جهدًا اختياريًا مساويًا لصفر.

قطب الكالوميل :

وهو موضح أدناه :



أما تفاعل القطب فهو.



حيث الرمز c على أيون الكلوريد يشير إلى تركيز Cl^{-} . أما جهد هذا القطب فيعتمد على تركيز أيونات Cl^{-} وندون أدناه جهود أقطاب الكالوميل في هذا الجدول :

القطب	الجهد عن $t^{\circ}\text{C}$	التفاعل
$\text{KCl}(0.1\text{M})[\text{Hg}_2\text{Cl}_2 - \text{Hg}(\text{s}) \mid \text{Hg}(\text{l})]$	$0.3338 - 7 \times 10^{-5} (t - 25)$	$\text{Hg}_2\text{Cl}(\text{s}) + 2\text{e}^- \rightarrow$ $2\text{Hg}(\text{l}) + 2\text{Cl}^- (0.1 \text{ M})$
$\text{KCl}(1\text{M})[\text{Hg}_2\text{Cl}_2 - \text{Hg}(\text{s}) \mid \text{Hg}(\text{l})]$	$0.2800 - 2.4 \times 10^{-4} (t-25)$	$\text{Hg}_2\text{Cl}_2 (\text{s}) + 2\text{e}^- \rightarrow$ $2\text{Hg}(\text{l}) + 2\text{Cl}^- (1 \text{ M})$
$\text{KCl} [\text{Hg}_2\text{Cl}_2 - \text{Hg} (\text{s}) \mid \text{Hg} (\text{l})]$ (محلول مشبع)	$0.2415 - 7.6 \times 10^{-4} (t - 25)$	$\text{Hg}_2\text{Cl}_2 (\text{s}) + 2\text{e}^- \rightarrow$ $2\text{Hg} (\text{l}) + 2\text{Cl}^- (\text{مشبع})$

مثال (1) :

إمرار غاز الكلور فوق قطب البلاتين المغمور في محلول NaCl عند درجة حرارة 25°C أوجد التغير في $\Delta\theta$ عندما ازداد ضغط غاز الكلور من 1 atm إلى 2 atm مفترضاً أن الغاز يسلك سلوكاً مثاليًا عند الضغوط المذكورة أعلاه .

الحل :

نطبق معادلة (21):

$$\Delta\theta = \Delta\theta^{\circ} + \frac{RT}{F} \ln \left[\frac{(f_{\text{Cl}_2})}{(a_{\text{Cl}^-})} \right]^{\frac{1}{2}}$$

ونرمز لفرق الجهد الكهربائي عند الضغط 1 atm بـ $\Delta\theta_1$ ولفرق الجهد الكهربائي عند الضغط 2 atm بـ $\Delta\theta_2$.

أما السلوك المثالي للغاز فهو يجعل f (الضغط المكافئ) مساوية للضغط الاعتيادي أما فعالية أيونات Cl^- فقد بقيت ثابتة. وعندئذ نكتب :

$$\Delta\theta_2 - \Delta\theta_1 = \frac{RT}{F} \ln \left[\frac{(f_2)}{(f_1)} \right]^{\frac{1}{2}}$$

$$= (0.025 \text{ V}) \left(\frac{1}{2} / n \right) = 0.0089 \text{ V}$$

(حيث $1 \text{ J} = 1 \text{ V.C}$: 1 جول = 1 فولت . كولوم).

مثال (2) :

لدينا قطب فضة - كلوريد الفضة مغمور في محلول مشبع بـ AgCl عند درجة حرارة 25°C (المولالية لأيونات Cl^- فيه تساوي $10^{-5} \text{ mol kg}^{-1}$) وعندما أضيف له محلول كلوريد البوتاسيوم ازدادت المولالية لتصبح $10^{-2} \text{ mol kg}^{-1}$ وإذا كان معامل الفعالية عند هذين التركيزين متساويين إلى 0.996 و 0.906 على التوالي. فأحسب التغير في $\Delta\phi$ من جراء التغير في التركيز.

الحل :

نستخدم معادلة (29) :

$$\Delta\phi = \Delta\phi^\circ - \frac{RT}{F} \ln a_{\text{Cl}^-} = \Delta\phi^\circ - \frac{RT}{F} \ln (m_{\text{Cl}^-} \gamma_{\text{Cl}^-})$$

فبالنسبة للتركيز الأول تكون $\Delta\phi_1$

$$\Delta\phi_1 = \Delta\phi^\circ - \frac{(8.31)(298)}{(96493)} \ln (0.996 \times 10^{-5})$$

وللتركيز الثاني تكون $\Delta\phi_2$

$$\Delta\phi_2 = \Delta\phi^\circ - \frac{(8.31)(298)}{(96493)} \ln (0.906 \times 10^{-2})$$

أما التغير في $\Delta\phi$ فهي :

$$\Delta\phi_2 - \Delta\phi_1 = - \frac{(8.31)(298)}{(96493)} \ln \frac{0.906 \times 10^{-2}}{0.996 \times 10^{-5}}$$

$$= -0.175 \text{ V (فولت)}$$

مثال (3) :

لوحظ أن الغشاء في الخلية العصبية للكائن الحي تكون أكثر نفاذية لأيونات K^+ مما لأيونات أخرى (مثل Na^+ و Cl^-). وقد وجد عند درجة حرارة $25^\circ C$ أن مولية أيونات K^+ في المحلول داخل الخلية حوالي 30 أو 40 مرة أكبر مما هو خارج الخلية. فما هو فرق الجهد عبر الغشاء .

الحل :

نتيجة لوجود أيونات Na^+ و Cl^- فإن الشدات الأيونية $ionic\ strengths$ داخل وخارج الخلية تكون متساوية تقريباً. وبذا يمكننا أخذ معامل الفعالية (γ) لأيونات K^+ أنها متساوية على جانبي الغشاء .
والآن نستخدم معادلة (42) :

$$\Delta\phi = \frac{RT}{F} \ln \left[\frac{a_{K^+}(j)}{a_{K^+}(i)} \right]$$

$$= \frac{(8.31 \text{ JK}^{-1} \text{ mol}^{-1})(298 \text{ K})}{(96493 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1})} \ln \frac{1 \times \gamma_{K^+}}{35 \times \gamma_{K^+}}$$

$$= -0.091 \text{ V} \quad \text{فولت} \quad = -91 \text{ mV} \quad \text{ملي فولت}$$

في حين أن القيمة الملحوظة لجهد الغشاء هي -70 ملي فولت. وهذا الاختلاف يعود إلى أن أيونات K^+ في المحاليل في الكائنات الحية ليست في توازن .

(3) الخلايا الكهروكيميائية: Electrochemical Cells:

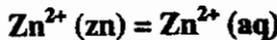
تشمل الخلية الكهروكيميائية على نظامين يتكون كل منهما من قطب - محلول أيوني ويسمى كل من هذين النظامين بنصف خلية $half\ cell$ اللذين يرتبطان سوية بواسطة حاجز مسامي مثلاً، وكما يربط كل قطب في الخلية : بواسطة سلك نحاسي ويوصل إلى

جهاز مقياس الجهد **Potentiometer** وهو يعطي فرق الجهد بين طرفي القطبين والذي يساوي مجموع الجهود المتولدة عن السطح المشترك لكل قطب - محلول أيوني - **Electrode-Liquid Solution Interface Potential** مضافاً إليه جهد التقاء المحلولين الأيونيين - **Liquid-junction potential** أما إذا كان القطبان مغمورين في محلول أيوني مشترك ففي هذه الحالة لا يوجد جهد التقاء سائل - سائل .

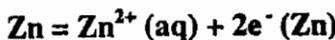
إن القطب الذي يسلك كمصدر للالكترونات يسمى الكاثود **Cathode** والآخر الذي يستقبل الالكترونات يسمى الأنود **Anode** أما الخلايا التي فيها تتحول الطاقة الكيميائية إلى طاقة كهربائية (أي الخلايا التي تنتج تيار) فتسمى بالخلايا الجلفانية **Galvanic Cells** (أو الخلايا الفولتية **Voltaic Cells**) في حين تعرف الخلايا التي تأخذ الطاقة كهربائية من مصدر خارجي لاستخدامه في حدوث تفاعل كيميائي بالخلايا الالكترونية **Electrolyte Cells** .

الخلايا الجلفانية :

من الأمثلة على هذا النوع من الخلايا نأخذ خلية دانيال . هذه الخلية تتضمن وجود حاجز مساحي يفصل حجيرة حاوية على قضيب من **Zn** مغمور في محلول **ZnSO₄** عن أخرى حاوية على قضيب من **Cu** مغمور في محلول **CuSO₄** هذا وأن القطبين **Zn** , **Cu** قد ربطا إلى سلكين نحاسيين **Cu'** , **Cu''** (هذين السلكين يعرفان بأطراف التوصيل **Terminals**) ويسمح الحاجز المسامي بمرور الأيونات من محلول إلى آخر فقط ولناخذ الآن حالة الدائرة الكهربائية المفتوحة ولا تسمح بمرور التيار الكهربائي ، فنجد عند قطب الخارصين يتولد اتزان بين أيونات **Zn²⁺** في المحلول وأيونات **Zn²⁺** في معدن القطب أي أن :



وعند إضافة هذه المعادلة إلى الاتزان بين أيونات الخارصين وذرات الخارصين في معدن الزنك [**Zn = Zn²⁺ (zn) + 2e⁻ (Zn)**] سنحصل على الاتزان عند السطح المشترك بين القطب - محلول أيوناته أي بين **Zn - ZnSO₄** ، هذا الاتزان هو :



وما دام إن فرق الجهد بين القطب Zn والمحلل $ZnSO_4$ لا يمكن قياسه مباشرة فإننا لا نعرف فيما إذا كان Zn له جهد أعلى أو أقل مما هو لمحلل $ZnSO_4$. ولكن لنفترض أنه هناك خسارة في أيونات Zn^{2+} من القطب إلى المحلول. هذه الخسارة تترك شحنة سالبة على القطب Zn وبذا تجعله عند جهد أقل مما هو للمحلل أي أن: $\theta (Zn) < \theta (aq. ZnSO_4)$.
وبصورة مماثلة يحدث اتزان عند السطح المشترك بين النحاس ومحلل كبريتات النحاس . والمعروف هو أن معدن النحاس أقل فعالية من معدن الزنك وأن ميل انتقال Cu^{2+} من القطب إلى المحلول $CuSO_4$ أقل بكثير من ميل انتقال أيونات Zn^{2+} من قطب Zn إلى محلول $ZnSO_4$. ولذا فنحن نتوقع لتركيز متقاربة من محلولي $CuSO_4$ و $ZnSO_4$ إن قطب النحاس عند التوازن سيمتلك شحنة سالبة أصغر (أو أقل) مما لقطب Zn .

وآذن لنفترض أنه الاتزان يكون جهد قطب Cu أكبر مما هو لمحلل $CuSO_4$ أي أن: $\theta (Cu) > \theta (aq. CuSO_4)$ والآن ماذا يجري عند نقطة التقاء القطب بالسلك الموصل ؟ نجد أنه يحدث تبادل متوازن للالكترونات بين قطب الزنك والسلك Cu' متكوناً بذلك فرق جهد بين هذين الطورين. وبما أن فرق الجهد بين طورين مختلفي التركيب لا يمكن قياسه مباشرة لذا فإن قيمة فرق الجهد هذا هي غير معروفة ولكنه من الأكثر احتمالاً أن يكون :

$$\theta (Cu') < \theta (Zn)$$

أما عند نقطة التقاء قطب النحاس بالسلك الموصل Cu'' فإنه لا يوجد فرق في الجهد بينها لأنها من نفس المعدن. حيث أن :

$$\mu_e (Cu) - F \theta (Cu) = \mu_e (Cu'') - F \theta (Cu'')$$

وبما أن : $\mu_e (Cu) = \mu_e (Cu'')$ فسيكون آذن :

$$\theta (Cu) = \theta (Cu'') \text{ or } \Delta \theta = 0$$

وهناك فرق جهد عند . التقاء محلولي $ZnSO_4$ و $CuSO_4$ ومع ذلك فإن فرق الجهد هذا هو صغير مقارنة بفروق الجهود الأخرى في الخلية معتبرين أن :

$$\emptyset (\text{aq ZnSO}_4) = \emptyset (\text{aq. CuSO}_4)$$

وتبين أن فرق الجهد لخلية المقاس بين طرفي التوصيل Cu' و Cu'' عندما لا يوجد جريان للتيار يسمى بالقوة الدافعة الكهربائية للخلية **Electromotive force** وبالنسبة لمثالنا هنا تكون القوة الدافعة الكهربائية E (أو يرمز لها غالبًا بـ **e.m.f**) للخلية :

$$E = \emptyset (\text{Cu}'') - \emptyset (\text{Cu}') = \emptyset (\text{Cu}) - \emptyset (\text{Cu}')$$

وعند طرح وإضافة كل من $\emptyset (\text{Zn})$, $\emptyset (\text{aq. ZnSO}_4)$, $\emptyset (\text{aq. Cu SO}_4)$ على جهة اليمين للمعادلة أعلاه سنصل إلى :

$$E = [\emptyset (\text{Cu}) - \emptyset (\text{aq. CuSO}_4)] + [\emptyset (\text{aq. CuSO}_4) - \emptyset (\text{aq. ZnSO}_4)] \\ + [\emptyset (\text{aq. ZnSO}_4) - \emptyset (\text{Zn})] + [\emptyset (\text{Zn}) - \emptyset / \text{Cu}']$$

ويمكن كتابتها أيضًا بالصيغة التالية :

$$E = \Delta\emptyset_1 (\text{Cu, CuSO}_4 \text{ aq.}) + \Delta\emptyset_2 (\text{CuSO}_4 \text{ aq., ZnSO}_4 \text{ aq.}) + \Delta\emptyset_3 \\ (\text{Zn, ZnSO}_4 \text{ aq}) + \Delta\emptyset_4 (\text{Zn, Cu}')$$

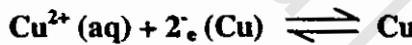
ومن هذه المعادلة يتضح إن القوة الدافعة الكهربائية تمثل مجموع فروق الجهد عند السطوح المشتركة بين الأطوار التالية :

$$\text{Cu} - \text{CuSO}_4 (\text{aq.}) \quad , \quad \text{CuSO}_4 (\text{aq.}) - \text{ZnSO}_4 (\text{aq.}) \\ \text{ZnSO}_4 (\text{aq.}) - \text{Zn} \quad , \quad \text{Zn} - \text{Cu}'$$

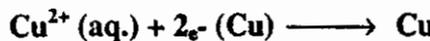
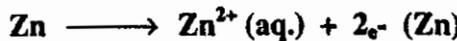
إن فروق الجهد $\Delta\emptyset_1$, $\Delta\emptyset_3$, $\Delta\emptyset_4$ جميعها موجبة أما $\Delta\emptyset_2$ فهي صغيرة (وسنهمل مقدارها) ولذا فإن القوة الدافعة الكهربائية E ستكون موجبة وإن الطرف الموصل المرتبط بفضة النحاس (أي Cu'') سيكون عند جهد أعلى مما هو للطرف الموصل المرتبط بقطب الزنك (أي الموصل Cu') ونضع علامة (+) عند طرف قطب النحاس والإشارة (-) عند صرف قطب الزنك .

ولنأخذ الآن ما يحدث عندما نكمل الدائرة الكهربائية لخلية دانيال بعد وضع مقاومة R بين الطرفين الموصلين . لقد بينا أن طرف التوصيل Cu' (المرتبط بقطب الزنك) يكون عند جهد أقل مما يكون عنده طرف التوصيل Cu'' (المرتبط بقطب النحاس) ولهذا فالإلكترونات ستضطر للسريان خلال المقاومة R من Cu' إلى Cu'' (حيث أن الإلكترونات السالبة الشحنة تتحرك أتيًا من منطقة الجهد المنخفض إلى أخرى ذات جهد أعلى) وعندما تترك الإلكترونات طرف التوصيل Cu' فإن الاتزان سيضطرب عند السطح المشترك Zn - Cu' مسببًا بذلك سريان الكترولونات من Zn إلى Cu' وهذا بالتالي سيؤثر في الاتزان الذي يحدث عند السطح المشترك (Zn - ZnSO₄ (aq)) $Zn \rightleftharpoons Zn^{2+} + 2e^-$ (Zn) وهذا يسبب دخول كمية إضافية من Zn²⁺ (من القطب Zn) إلى المحلول تاركة الكترولونات على القطب Zn من أجل التعويض عن تلك التي انتقلت إلى Cu' .

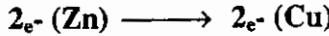
هذا من جهة ومن جهة أخرى فإن انتقال الإلكترونات إلى القطب الآخر (قطب Cu) من الدائرة الكهربائية الخارجية سيسبب في اتحاد أيونات Cu²⁺ من المحلول CuSO₄ مع الإلكترونات المتقلة إلى قطب Cu . وسترسب ذرات النحاس على هذا القطب أي :



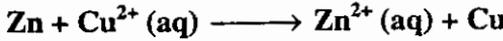
وهكذا نرى أنه في المنطقة المحيطة بقطب النحاس يتعرض محلول CuSO₄ إلى إفراغ أو إزالة في أيونات Cu²⁺ في حين يظهر في المنطقة المحيطة بقطب الزنك (حيث يوجد محلول ZnSO₄) تعزيزًا أو زيادة في أيونات Zn²⁺ . ونتيجة لذلك يتكون فرق جهد بين منطقتي المحلولين المذكورين وسيؤدي إلى جريان الأيونات الموجبة خلال المحلولين من القطب Zn إلى القطب Cu واتيًا تنتقل الأيونات السالبة (ومن خلال المحلولين) باتجاه القطب Zn . وينتقل التيار خلال المحلول بواسطة أيونات Zn²⁺ و Cu²⁺ و SO₄²⁻ وخلال عمل الخلية فإن التفاعلات الكهروكيميائية التي تجري هي :



أما جريان الإلكترونات فيكتب كالآتي :

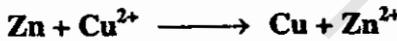


ويجمع هذه المعادلات الثلاث نحصل على التفاعل الكلي للخلية الكلفانية :



وبما أن الأكسدة Oxidation هي فقدان الإلكترونات والاختزال Reduction هي اكتساب الإلكترونات لذا يكون التفاعل $\text{Zn} \rightarrow \text{Zn}^{2+} (\text{aq}) + 2e^- (\text{Zn})$ تفاعل أكسدة والأخر $\text{Cu}^{2+} (\text{aq}) + 2e^- (\text{Cu}) \rightarrow \text{Cu}$ تفاعل اختزال . ويعرف القطب التي تحدث عنده الأكسدة بالأنود (وهنا سيكون القطب الزنك) والذي يحدث عند الاختزال يدعى بالكاثود (أي قطب النحاس) .

والآن لنرى ماذا يحدث للخلية عند تركها مفتوحة الدائرة الكهربائية. إن ما يحدث هو نتيجة للانتشار البطيء لأيونات Cu^{2+} خلال محلول ZnSO_4 سيسمح بالنهاية بوصول هذه الأيونات إلى قطب الزنك مسبباً في حدوث تفاعل الأكسدة - الاختزال (التلقائي) :



من دون مرور الإلكترونات خلال السلك. وهذا سيؤدي إلى تحطيم الخلية ولذا فبدلاً من ذلك تبقى المقاومة موصلة بين طرفي التوصيل، حيث أنه خلال عمل الخلية سيدفع المجال الكهربائي في المحلول أيونات Cu^{2+} بعيداً عن قطب Zn. ولذا تتضمن الخلايا الجلفانية الحديثة مثل البطاريات تفاعلات أقطاب حاوية على أملاح غير ذائبة. حيث يساعد هذا على إمكانية ترك هذا النوع من الخلايا مفتوح الدائرة الكهربائية والسؤال هو كيف يكون تمثيل الخلية الجلفانية تخطيطياً والواقع أنه يوضع متصل عمودي يعرف بحدود الطور بين طورين مختلفين . ويوضع خط منقط عمودي ليفصل بين سائليين قابلين للامتزاج . وتوضع فاصلة بين الأيونات أو الجزئيات المختلفة والتي تكون موجودة بنفس الطور. فمثلاً نمثل خلية دانيال تخطيطياً كالآتي :



ونلاحظ أنه لم ندخل في مخطط الخلية أعلاه الطرف الموصل Cu'' عند جهة اليمين وذلك لأن هذا الطرف الموصل وقطب النحاس يكونان في طور واحد .

وعلى العموم . معظم التمثيلات التخطيطية للخلايا تهمل ذكر أطراف التوصيل ولكنها تؤكد على ذكر مولالية المحاليل الموجودة في الخلية .

ويمكن تحديد القوة الدافعة الكهربائية (E) والتفاعل للخلية الممثلة بتخطيط معين تكون :

$$E = \phi_R - \phi_L \quad \text{أولاً :}$$

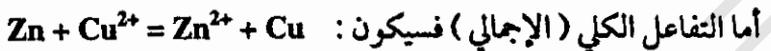
حيث ϕ_R و ϕ_L هما جهدي الاختزال في حالة الدائرة الكهربائية المفتوحة لطرفي التوصيل عند جهة اليمين وجهة اليسار لمخطط الخلية .

ثانياً : تفاعل الخلية يتضمن تفاعل أكسدة عند قطب الجهة اليسرى في مخطط الخلية وتفاعل اختزال عند قطب الجهة اليمنى .

وبالنسبة لمخطط خلية دانيال تكون :

$$E = \phi (\text{Cu}) - \phi (\text{Cu}')$$

وقد لاحظنا سابقاً أن : $\phi (\text{Cu}) > \phi (\text{Cu}')$ لذا ستكون E موجبة والتفاعل عند



ولو افترضنا أننا كتبنا مخطط الخلية بالشكل التالي :



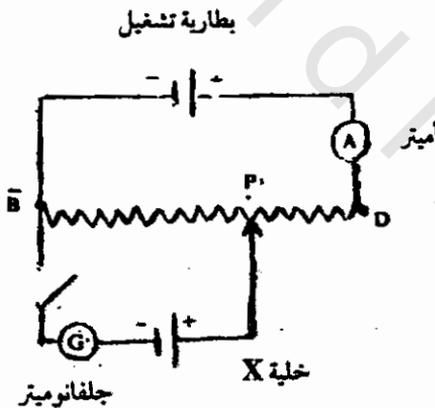
فإن القوة الدافعة الكهربائية ستكون :

$$E = \theta_R - \theta_L = \theta (\text{Cu}') - \theta (\text{Cu})$$

وبما أن $\theta (\text{Cu}) > \theta (\text{Cu}')$ لذا فإن E لمخطط الخلية هذا ستكون سالبة . والتفاعل عن القطب الأيسر هو $\text{Cu} = \text{Cu}^{2+} + 2e^-$ وعند القطب الأيمن $\text{Zn} = \text{Zn}^{2+} + 2e^-$ وسيكون التفاعل الكلي: $\text{Zn}^{2+} \text{ Cu} = \text{Cu}^{2+} + \text{Zn}$

قياس القوة الدافعة الكهربائية :

إن الطريقة الأكثر شيوعاً في قياس القوة الدافعة الكهربائية لخلية جلفانية هي تلك التي تستخدم جهاز مقياس الجهد Potentiometer حيث تتضمن موازنة القوة الدافعة الكهربائية E للخلية من قبل فرق جهد معاكس بشكل نجعل التيار المار خلال الخلية مساوياً إلى صفر. وهكذا فقياسنا لفرق الجهد المعاكس سيعطينا القوة الدافعة الكهربائية للخلية. ويوضح الشكل التالي الرسم التخطيطي لدائرة الجهد الكهربائي :



حيث يتضمن وجود بطارية تشغيل Working Battery حديثة ذات قوة دافعة كهربائية أكبر من تلك للخلية المراد قياسها (نرمز لهذه الخلية بـ X) وسلك مقاومة منتظم (سلك انزلاق) يمتد بين النقطتين D و B وإن المقاومة الكلية لهذه السلك يرمز لها بـ R .
والآن عند غلق المفتاح K نقوم بضبط الاتصال المتحرك P إلى أن لا يظهر أي انحراف Deflection في الجلفانوميتر (G) وهذه تسمى بنقطة الخمود أو التعادل. ويعني هذا أن التيار

المرار خلال الخلية X يساوي صفراً وأن طرق التوصيل الموجب للخلية X يكون له نفس جهد الاتصال المتحرك P (المضبط عند انحراف في الجلفانوميتر مساو إلى صفر) أما طرف التوصيل السالب للخلية X فيكون مساوياً إلى الجهد عند النقطة B وعندئذ فإنه عند نقطة الخمود تعادل القوة الدافعة الكهربائية للخلية X مع فرق الجهد $\Delta\theta$ بين النقطتين B و P. أي أن :

$$E_x = |\Delta\theta| IR_x$$

حيث I هي التيار المرار في الدائرة الكهربائية العليا وإن R_x هي مقاومة السلك بين النقطتين B و P. وهي تعطي كالآتي :

$$\frac{R_x}{R} = \frac{BP}{BD}$$

(في حالة سلك مقاومة منتظم تتناسب المقاومتين R_x و R مباشرة مع الأطوال BP و BD على التوالي) وهكذا فإن قياس التيار I (من جهاز الأميتر A الموجود في الدائرة الكهربائية العليا) والمقاومة R_x سيعطينا مقدار E_x .

وعملياً تقاس القوة الدافعة الكهربائية للخلية X وذلك بإعادة الخطوات السابقة (أي تضييق الاتصال المتحرك P بحيث يكون انحراف الجلفانوميتر مساوياً إلى صفر) مرة مع خلية قياسية (نرملها بـ S) معلومة القوة الدافعة الكهربائية (ولتكن E_x) ومرة ثانية مع الخلية X فعند نقطة الخمود سنحتاج إلى المقاومتين R_x و R لموازنة القوة الدافعة الكهربائية E_s للخلية القياسية S والقوة الدافعة الكهربائية E_x للخلية X على التوالي. وعندئذ سيكون :

$$E_x = IR_x \quad , \quad E_s = IR_s$$

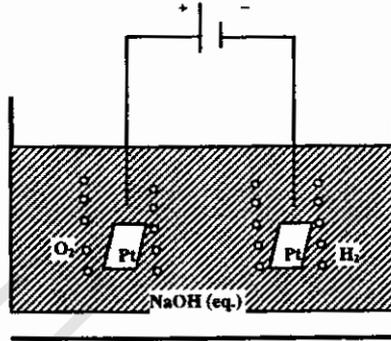
أو أن :

$$\frac{E_x}{E_s} = \frac{R_x}{R_s} = \frac{BP}{BP'}$$

ومنها يمكن معرفة E_x . وهناك أجهزة تجارية تستعمل فيها مقاييس مدرجة تمكننا من قراءة قيم E_x بصورة مباشرة .

(4) الخلايا الالكتروليزية :

من الأمثلة على هذا النوع من الخلايا هو الخلية الموضحة في الشكل التالي :



الذي يتضمن وجود قطبين من البلاتين مغمورين في المحلول المائي لهيدروكسيد الصوديوم وهذين القطبين متصلين بطرفي توصيل يواصلهما إلى مصدر قوة دافعة كهربائية فالإلكترونات القادمة من مصدر القوة الدافعة الكهربائية تنتقل إلى قطب البلاتين السالب وعنده سيتحرر غاز الهيدروجين وفقاً للتفاعل التالي :

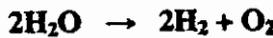


في حين يتحرر غاز الأوكسجين عند القطب الموجب كما هو موضح بالتفاعل التالي :



وبذا فإن تفاعل التحلل الكهربائي الكلي للخلية يكتب (بعد توحيد معادلتها تفاعلات

القطبين أعلاه) كما يلي :



وكما هو واضح من الشكل فإن الكاثود هنا هو القطب السالب (في حين كان الكاثود

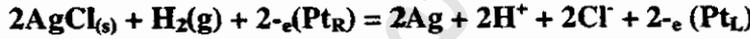
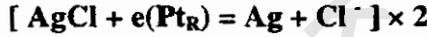
في الخلايا الجلفانية قطباً موجباً) .

(5) معادلة نيرنست : Nernst Equation :

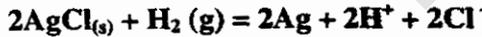
إن معادلة نيرنست تربط القوة الدافعة الكهربائية للخلية بفاعليات المواد المشاركة في تفاعل الخلية. ولنأخذ الخلية الجلفانية المتعكسة (Reversible Galvanic Cell) مع ذكر طرفي التوصيل) :



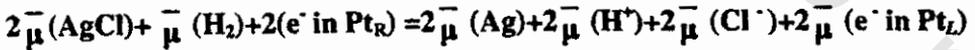
(حيث تشير الرموز السفلية L و R إلى اليسار Left واليمين Right على التوالي) أما تفاعلات الأقطاب والتفاعل الكلي للخلية (ذو الدائرة الكهربائية المفتوحة) فتكتسب كما يلي :



في الدائرة الكهربائية المفتوحة ، حيث طرفي التوصيل غير مربوطين لا يحدث جريان للإلكترونات من Pt_L إلى Pt_R ولهذا فقد تضمن تفاعل الخلية أعلاه على الإلكترونات ونسمى هذا النوع من التفاعل بالتفاعل الكهروكيميائي للخلية من أجل تمييزه عن التفاعل الكيميائي للخلية :



والآن شرط الاتزان لتفاعل الخلية هو :



أو تكتب كالآتي :

$$0 = -2\bar{\mu}(\text{e}^- \text{ in Pt}_R) + 2\bar{\mu}(\text{e}^- \text{ in Pt}_L) - 2\bar{\mu}(\text{AgCl}) - \bar{\mu}(\text{H}_2) + 2\bar{\mu}(\text{H}^+) + 2\bar{\mu}(\text{Cl}^-) \dots (44)$$

وبشكل مختصر تصبح هذه المعادلة كما يلي :

$$0 = \sum_i \nu_i(\bar{e}) - (\bar{e}) + \sum_i \nu_i \bar{\mu}_i \dots (45)$$

حيث أن ν (نيو nu) تمثل معامل الاتحاد العنصري **Stoichiometric Coefficient**. وتكون أعداد سالبة للمواد المتفاعلة وموجبة للمواد الناتجة .

والمعادلة (45) تتضمن حدين . الأول يشتمل على مجموع حدود الالكترونات الموجودة في معادلة (44). أما الحد الثاني فيشير إلى مجموع الحدود الأخرى في معادلة (45) . ولتأخذ الحد الأول في معادلة (45):

$$\sum_e \nu (\bar{e}) \bar{\mu} (\bar{e}) = -n \bar{\mu} (\bar{e} \text{ in Pt}_R) + n \bar{\mu} (\bar{e} \text{ in Pt}_L) \quad \dots\dots (46)$$

حيث n تمثل عدد الشحنة لتفاعل الخلية (وهي عدد الالكترونات المنتقلة للتفاعل الكهروكيميائي . كما هو مكتوب للخلية وهنا يساوي اثنين) وعند الاستعانة بمعادلة (1-) يمكن التعبير عن الجهود الكهروكيميائية $\bar{\mu}$ للالكترونات (بعد التعويض عن i بـ e وعن z_i بـ -1) كما يلي :

$$\mu (e \text{ in Pt}_R) = \mu (e \text{ in Pt}_R) - F\phi_R$$

$$\mu (e \text{ in Pt}_L) = \mu (e \text{ in Pt}_L) - F\phi_L$$

حيث ϕ_L, ϕ_R تمثلان الجهدين الكهربائين على طرفي التوصيل الأيمن والأيسر على التوالي والآن نعوض هذه الجهود الكهروكيميائية في معادلة (46) :

$$\sum_e \nu (\bar{e}) \bar{\mu} (\bar{e}) = -n \bar{\mu} (\bar{e} \text{ in Pt}_R) + n F\phi_R + n \mu (\bar{e} \text{ in Pt}_L) - n F\phi_L \quad \dots\dots (47)$$

وبما أن طرفي التوصيل لها نفس التركيز الكيميائي لذا فإن :

$$\mu (\bar{e} \text{ in Pt}_R) = \mu (\bar{e} \text{ in Pt}_L) \quad \dots\dots (48)$$

وبذا فسوف نحترز معادلة (47) إلى الصيغة التالية :

$$\sum_e \nu (\bar{e}) \bar{\mu} (\bar{e}) = nF (\phi_R - \phi_L) = nFE \quad \dots\dots (49)$$

[حيث E هي القوة الدافعة الكهربائية للخلية وهي تمثل فرق الجهد المقاس بين طرفي التوصيل (أي أن $E = \phi_R - \phi_L$) .]

والآن نعوض معادلة (49) في معادلة (45) لنحصل على :

$$\sum_i \nu_i \bar{\mu}_i = -nFE \quad \dots\dots (50)$$

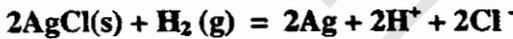
وبما أن الخلية هي عكوسية وإن جميع الأيونات في تفاعل الخلية تحدث في نفس الطور لذا فإن الجهود الكهروكيميائية μ_i في المعادلة (50) يمكن استبدالها بجهود كيميائية μ_i أي أن :

$$\sum_i \nu_i \bar{\mu}_i = \sum_i \nu_i \mu_i$$

ولإثبات ذلك تتبع ما يلي (بالاعتقاد على معادلة (1)) :

$$\begin{aligned} \sum_i \nu_i \bar{\mu}_i &= \sum_i \nu_i (\mu_i + z_i F\phi) \\ &= \sum_i \nu_i \mu_i + F\phi \sum_i \nu_i z_i \quad \dots\dots (51) \end{aligned}$$

لنرى ماذا تساوي $\sum_i \nu_i z_i$ بالنسبة للتفاعل الكيميائي لخليتنا :



$$\sum_i \nu_i z_i = -2(0) - 1(0) + 2(0) + 2(+1) + 2(-1) = 0$$

وهكذا فإن معادلة (51) تصبح : $\sum_i \nu_i \bar{\mu}_i = \sum_i \nu_i \mu_i$ وهو المطلوب .

ونرجع إلى معادلة (50) لنكتبها بالصيغة التالية :

$$\sum_i \nu_i \mu_i = -nFE \quad \dots\dots (52)$$

هذه المعادلة تربط القوة الدافعة الكهربائية E بالجهود الكيميائية للمواد المشاركة في

تفاعل الخلية الكيميائي. أي لخليتنا نكتب :

$$- 2\mu(\text{AgCl}) - \mu(\text{H}_2) + 2\mu(\text{Ag}) + 2\mu(\text{H}^+) + 2\mu(\text{Cl}^-) = - 2FE$$

وتدعي الكمية $\sum_i \nu_i \mu_i$ بالتغير في الطاقة الحرة لجيبس Gibbs Free Energy Change ΔG ويرمز لها بـ ΔG وهكذا يمكن كتابة معادلة (52) بالصيغة التالية :

$$\sum_i \nu_i \mu_i = \Delta G = -nFE$$

لقد أوضحنا سابقاً بأن طرفي التوصيل في الخلية يجب أن يكونا من نفس المعدن. والسؤال الذي يمكن أن يبادر للذهن هنا هو هل تعتمد القوة الدافعة الكهربائية للخلية على نوع معدن طرفي التوصيل. فمثلاً إذا استخدمنا البلاديوم كطرفي توصيل بدلاً من البلاتين فماذا يحدث للقوة الدافعة الكهربائية E ؟ والجواب هو أن E تعتمد فقط على الجهود الكيميائية للمواد المشاركة في التفاعل الكيميائي للخلية (كما توضحه معادلة (52) وبذا فإن E لا تعتمد على نوع المادة التي يصنع منها أطراف التوصيل Terminals. والآن نرجع للمعادلة (52): نعوض عن الجهود الكيميائية μ_i بدلالة الفعاليات a_i حيث أن $\mu_i = \mu_i^\circ + RT/\ln a_i$ لتصبح معادلة (52) بالشكل التالي :

$$\sum_i \nu_i \mu_i = \sum_i \nu_i \mu_i^\circ + RT \sum_i \nu_i \ln a_i \quad \dots\dots (53)$$

إن الحد الثاني في طرف يمين هذه المعادلة يمكن كتابته كما يلي :

$$\begin{aligned} \sum_{i=1}^m \nu_i \ln a_i &= \nu_1 \ln a_1 + \nu_2 \ln a_2 + \dots + \nu_m \ln a_m = \ln(a_1)^{\nu_1} (a_2)^{\nu_2} \dots (a_m)^{\nu_m} \\ &= \ln \left[\prod_i (a_i)^{\nu_i} \right] \end{aligned}$$

[حيث m عدد المواد المشاركة في تفاعل الخلية وهكذا نكتب معادلة (53) بالصيغة التالية :

$$\sum_i \nu_i \mu_i = \sum_i \nu_i \mu_i^\circ + RT \ln \left[\prod_i (a_i)^{\nu_i} \right] \quad \dots\dots (54)$$

إن الكمية $\sum_i \nu_i \mu_i^\circ$ تعرف بالتغير بالطاقة الحرة القياسية لجيبس

ويرمز لها $-\Delta G$ - وعندئذ سيكون :

$$\sum_i \nu_i \mu_i = \Delta G^\circ + RT \ln \left[\prod_i (a_i)^{\nu_i} \right] \quad \dots\dots (55)$$

وعندئذ تعويض معادلة (55) في معادلة (52) سيكون لدينا :

$$E = - \frac{\Delta G^\circ}{nF} - \frac{RT}{nF} \ln \left[\prod_i (a_i)^{\nu_i} \right] \quad \dots\dots (56)$$

وبما أن :

$$\Delta G^\circ = - nFE^\circ \quad \dots\dots (57)$$

(حيث E° هي القوة الدافعة الكهربائية القياسية للخلية) لذا يمكن إعادة كتابة معادلة (56)

كالآتي :

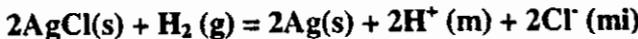
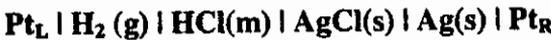
$$E = E^\circ - \frac{RT}{nF} \ln \left[\prod_i (a_i)^{\nu_i} \right] \quad \dots\dots (58)$$

وهذه المعادلة تعرف بمعادلة نيرنست .

وإذا افترضنا أن المواد الكيميائية في الخلية موجودة بحالاتها القياسية فإن الفعاليات a_i ستكون مساوية إلى واحد وأن الحد اللوغاريتمي في معادلة (58) سيختفي وتكون عندئذ $E = E^\circ$. إن هذا الافتراض ليس ممكن التحقيق منه بهذه البساطة حيث من الصعب تحضير خلية تكون فيها جميع المواد بحالاتها القياسية .

وعلى العموم فإن تعيين E° بهذه الطريقة إذن ليس عملياً لأننا قلنا أنه من غير المؤكد ضمان كينونة $\gamma_1 m_1$ (حيث γ_1 معامل الفعالية و m_1 المولالية) أن تساوي 1 mol kg^{-1} لكل مادة كيميائية في الخلية .

ويمكن إيجاد E° من قياسات القوة الدافعة الكهربائية للخلية وذلك باستخدام طريقة الاستكمال البياني **Extrapolation Procedure** ولناخذ التفاعل الكيميائي لخليقتنا في هذا الجزء :



وله نكتب معادلة نيرنست

$$E = E^{\circ} - \frac{RT}{2F} \ln [a(H^+)]^2 [a(Cl^-)]^2 [a(Ag)]^2 [a(AgCl)]^{-2} [a(H_2)]^{-1}] \dots (59)$$

حيث كما ذكرنا سابقاً أن ν_i تمثل أعداد سالبة للمواد المتفاعلة وموجبة للمواد الناتجة. وعند ضغط 1 atm. فإن فعاليات المواد الصلبة النقية Ag, AgCl تساوي واحد أما فعالية غاز الهيدروجين فهي :

$$\Delta(H_2) = \frac{f(H_2)}{P^{\circ}}$$

حيث P° تعرف بالضغط القياسي وتساوي 1 atm. أما f فتمثل الضغط المكافئ (وتسمى أيضاً بمقياس انفلات الغاز المحصور Fugacity) وعند ضغوط قريبة من 1 atm (الغازات المثالية) يمكننا استبدال $f(H_2)$ بـ $P(H_2)$ أما فعالية الأيونات a_i فيمكن التعبير عنها بدلالة المولالية m_i ومعامل الفعالية γ_i وكما يلي :

$$a_i = \gamma_i m_i / m^{\circ} \dots (60)$$

(حيث أن $m^{\circ} \equiv 1 \text{ mol kg}^{-1}$)

وباستخدام هذه المعادلة نكتب ما يلي :

$$\begin{aligned} \Delta(H^+) a(Cl^-) &= \frac{\nu(H^+) m(H^+) \nu(Cl^-) m(Cl^-)}{(m^{\circ})^2} \\ &= \frac{\nu + \nu - (m)^2}{(m^{\circ})^2} = \nu^2 \pm \left(\frac{m}{m^{\circ}} \right)^2 \end{aligned}$$

والآن نكتب معادلة (59) بالصيغة التالية :

$$E = E^{\circ} - \frac{RT}{2F} \ln \left(\nu^2 \pm \left(\frac{m}{m^{\circ}} \right)^2 \right) \left(\frac{P(H_2)}{P^{\circ}} \right)$$

وبعد ترتيبها يصبح :

$$E + \frac{2RT}{F} \ln \left(\frac{m}{m^{\circ}} \right) - \frac{RT}{2F} \ln \left(\frac{P(H_2)}{P^{\circ}} \right) = E^{\circ} - \frac{2RT}{F} \ln \gamma \pm \dots (61)$$

وحسب نظرية ديبياي - هيكل فإنه لالكتروليت من نوع MX (أي واحد X لواحد M مثل HCl) في محلول مخفف جدًا يكون :

$$\text{Log } \gamma_{\pm} = -0.509 \left(\frac{m}{m^{\circ}} \right)^{1/2}$$

وعند تعويضها في معادلة (61) ينتج لنا :

$$\begin{aligned} E + \frac{2RT}{F} \ln \left(\frac{m}{m^{\circ}} \right) - \frac{RT}{2F} \ln \left(\frac{P(H_2)}{P^{\circ}} \right) &= E^{\circ} \\ &= \left(\frac{2.34 RT}{F} \right) \left(\frac{m}{m^{\circ}} \right)^{1/2} \dots\dots (62) \end{aligned}$$

ونجد إن الكميات في الجهة اليسرى من هذه المعادلة هي معلومة وإذا رسمناها مقابل $\left(\frac{m}{m^{\circ}} \right)^{1/2}$ فسنحصل على خط مستقيم . وإن توصيل هذا الخط المستقيم للحد $m = 0$ حيث نقطة التقاطع تمثل E° .

وإن القوة الدافعة الكهربية المعطاة بمعادلة نيرنست (58) هي لخلية لا تتضمن جهد التقاء السائل **liquid Junction Potential** (الذي يرمز له بـ E_J) وإذا أخذنا خلية دانيال . فإن هذا الجهد E_J . يعطي كالآتي :

$$E_J = \phi(\text{aq. CuSO}_4) - \phi(\text{aq. ZnSO}_4)$$

وإن القوة الدافعة الكهربية لهذه الخلية يجب أن تتضمن جهد التقاء السائل E_J إضافة إلى القوة الدافعة الكهربية المعطاة بمعادلة نيرنست (58) أي أن :

$$E = E_J + E^{\circ} - \frac{RT}{nF} \ln [\Pi (a_i)^{\nu_i}] \dots\dots (63)$$

إن جهود التقاء السائل بصورة عامة هي صغيرة ولكن لا يمكن إهمالها عندما يتطلب حسابات دقيقة . وعند ربط المحلولين بواسطة جسر ملحي Saltbridge فإن جهد التقاء

السائل سيتضاءل. والجسر الملحي هو عبارة عن محلول مشبع لكلوريد البوتاسيوم أو نترات البوتاسيوم مضاف إليها مادة صمغية مثل آجار ويدل عليه في مخطط الخلية عادة بوضع خطين عموديين (أحيانًا تكتب بشكل || أو |||) .

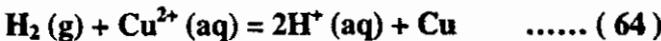
(6) جهد القطب القياسي: Standard Electrode Potential

إن التعبير قطب نعني به نصف خلية Half-Cell وجهد القطب إذن هو جهد نصف خلية. هذا الجهد ليس بالإمكان قياسه بصورة مطلقة ولكن يمكن قياسه نسبة إلى جهد قطب مرجعي مربوط معه لتكوين خلية. كما إن كل قطب عكسي يمكن استخدامه كقطب مرجعي. والقطب المرجعي المختار عند العمل في المحاليل المائية هو قطب الهيدروجين. $Pt | H_2(g) | H^+(aq)$ ، حيث اختيرت قيمة الجهد القياسي لهذا القطب وحيث فيه تكون فعالية الأيونات مساوية إلى واحد وضغط الغاز مساو إلى واحد وعلى أساس أنها تساوي صفر.

أما الجهد القياسي لتفاعل قطب وهو جهد القطب القياسي عند درجة حرارة T وضغط P فقد حدد على أنه يساوي الجهد القياسي E° للخلية (عند P , T) التي تتكون من قطب الهيدروجين في جهة يسار تمثيل الخلية التخطيطي ومن القطب المعنى على جهة اليمين وتكون فعالية أي من المواد المشاركة في هذه الخلية تساوي واحد. ولتأخذ الخلية التالية :



لهذه الخلية نكتب التفاعل الكيميائي التالي :

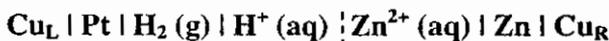


وعملياً وجد أن E° لهذه الخلية مساوية إلى $0.34 V$ + عند درجة حرارة $25^{\circ}C$ وضغط $1 atm$. وعندئذ يكون :

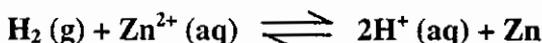
$$E^{\circ}_{cell} = 0.34 V = E^{\circ}_{Cu^{2+}/Cu} - E^{\circ}_{H^+,H_2}$$

وبما أن $E^{\circ}_{H^+, H_2} = 0$ لذا يكون جهد القطب القياسي $E^{\circ}_{Cu^{2+}/Cu}$ مساوياً إلى

+ 0.34 V . ولنأخذ الخلية التالية :



والتفاعل الكيميائي لهذه الخلية هو :



أما E°_{cell} فوجدت من التجربة بأنها تساوي -0.6 V وهذا يؤدي إلى :

$$E^\circ_{\text{cell}} = -0.76 \text{ V} = E^\circ_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}} - E^\circ_{\text{H}^+/\text{H}_2}$$

ومنها نحصل على :

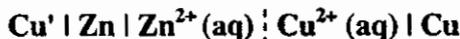
$$E^\circ_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}} = -0.76 \text{ V}$$

وهكذا عند استخدام قطب مرجعي يمكننا إيجاد جهد القطب القياسي للأقطاب وطلما أننا حددنا القطب الذي نريد قياس جهد القطب القياسي له بالقطب الذي يقع في الجهة اليمنى من مخطط الخلية ويقع القطب المرجعي في الجهة اليسرى. لذا فإن التفاعل الكيميائي الذي يحدث عند ذلك القطب هو تفاعل اختزال وبالتالي فجهد القطب القياسي هو جهد الاختزال القياسي. والآن إذا طرحنا معادلة (64) من معادلة (65) يتبع لنا :



$$E^\circ_{\text{Cu}^{2+}} - E^\circ_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}} = 0.34 - (-0.67) = 1.1\text{V}$$

هذه المعادلة الأخيرة هي نفسها معادلة التفاعل الكيميائي لخلية دانيال :



وإذن ستكون E°_{cell} لها :

$$E^\circ_{\text{cell}} = 1.1\text{V} = E^\circ_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}} - E^\circ_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}}$$

أو بصورة عامة نكتب :

$$E^\circ_{\text{cell}} = E^\circ_{\text{R}} - E^\circ_{\text{L}} \quad \dots\dots (66)$$

حيث E°_L و E°_R تمثلان جهدي الاختزال القياسي لنصفي الخلية الأيمن والأيسر على التوالي . والمعادلة (66) يمكن استخدامها (عند أية درجة حرارية ثابتة لإيجاد E°_{cell} لأية من قيم جهد القطب القياسي عند تلك درجة الحرارة .

مثال (1) :

لدينا خلية تفاعلها كما يلي :



عند درجة حرارة 25°C وضغط 1 atm .

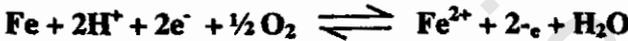
(1) أي اتجاه لهذا التفاعل سيكون تلقائي عندما تكون $a(\text{Fe}^{2+}) = 1, a(\text{H}^+) = 1$

(2) ثم ما هي فعالية Fe^{2+} التي عندها يتوقف الحديد من الذوبان في المحيط الحامضي حيث

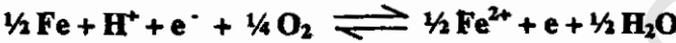
$$a(\text{H}^+) = 1$$

الحل :-

إن التفاعل الكهروكيميائي للخلية يمكن كتابته كالآتي :



أو :



وهذه المعادلة ناتجة من جمع تفاعلي القطبين (الأيمن والأيسر) الكهروكيميائيين التاليين :



وبالاستعانة بالجدول الخاص بالجهد القياسي لبعض الأقطاب :

جهد القطب القياسي (اختزال) للقطب الأيمن يساوي 1.229 V .

جهد القطب القياسي (أكسدة) للقطب الأيسر يساوي 0.44 V .

وبما أن :

$$E^{\circ}_{\text{cell}} = E^{\circ}_{\text{R}} - E^{\circ}_{\text{E}} \quad \therefore E^{\circ} = 1.229 - (- 0.440) = 1.669 \text{ V}$$

وبما أن $E^{\circ}_{\text{cell}} > 0$ فإن الاتجاه التلقائي للتفاعل سيكون من اليسار إلى اليمين :

هذه النتيجة تنطبق عندما تكون $a(\text{Fe}^{2+}) = 1, a(\text{H}^+) = 1$ ولكن كلما تقدم التفاعل بالاستمرار فإنه سنصل إلى حالة تتغير عندها فعاليات الأيونات لدرجة تجعل الاتجاه التلقائي نحو اليمين غير موجود (وإن $E_{\text{cell}} = 0$) وسيتوقف التفاعل . ولحل الجزء الثاني من السؤال نستخدم معادلة نيرست :

$$E = E^{\circ} - \frac{RT}{nF} \ln [\prod_i (a_i)^{n_i}]$$

$$= 1.669 - \frac{3.303(8.31 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1})(298 \text{ K}^{-1})}{2(96493 \text{ C mol}^{-1})}$$

$$[a(\text{Fe}^{2+})] [a(\text{H}_2\text{O})] [a(\text{Fe})]^{-1} [a(\text{H}^+)]^{-2} [a(\text{O}_2)]^{-1/2}$$

$$= 1.669 - \frac{0.0592}{2} \log a(\text{Fe}^{2+})$$

والآن بما أن $E = 0$ حيث المطلوب هو أن نجد (Fe^{2+}) عندما يتوقف ذوبان الحديد (أي يتوقف التفاعل) وهكذا سنحصل على :

$$0 = 1.669 - \frac{0.0592}{2} \log a(\text{Fe}^{2+})$$

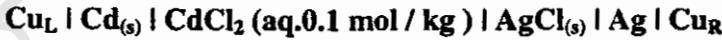
ومنها ينتج :

$$a = a_{\text{Fe}^{2+}} = 2.5 \times 10^{56}$$

هذه النتيجة العالية تبين وكان الحديد سيستمر بالذوبان في حامض الهيدروكلوريك القوي .

مثال (2) :

إذا كان معامل الفعالية γ_i لكلوريد الكاديوم في محلوله المائي (مولالية المحلول 0.1 mol kg^{-1}) عند درجة حرارة 25°C وضغط 1 atm يساوي 0.228 . أوجد كل من $E_{\text{cell}}^\circ, E_{\text{cell}}$ للخلية التالية :

الحل :

كما ذكرنا سابقًا. بأن المتفق عليه هو أن القطب الأيسر يتضمن أكسدة وطبعي سيكون عند القطب الأيمن تفاعل اختزال. وكما يلي :



والآن نستعين بالجدول لمعرفة جهد القطب الأيسر القياسي E_L° وهو -0.403 V وجهد القطب الأيمن القياسي E_R° وهو 0.222 V (ملاحظة هذين الجهدين هما جهدي اختزال قياسيين).

$$E_{\text{cell}}^\circ = E_R^\circ - E_L^\circ = 0.222 - (-0.403) = 0.625 \text{ V}$$

والآن معادلة نيرنست (58) :

$$E_{\text{Cell}} = E_{\text{Cell}}^\circ - \frac{0.0592}{2} \log \left\{ \frac{[a(\text{Ag})]^2 [a(\text{Cd}^{2+})] [a(\text{Cl}^-)]^2 [a(\text{Cd})]^1}{[a(\text{AgCl})]^2} \right\}$$

وهذه تختزل إلى :

$$E_{\text{Cell}} = E_{\text{Cell}}^\circ - \frac{0.0592}{2} \log \left\{ [a(\text{Cd}^{2+})] [a(\text{Cl}^-)]^2 \right\}$$

لأن فعاليات المواد الصلبة النقية Cd , AgCl , Ag تساوي واحد عند ضغط (1 atm) أما الحدود الموجودة بين القوسين فتعطي كالاتي :

لاكتروليت من نوع $M_{v+} X_{v-}$ نكتب :

$$(a_+)^{v+} (a_-)^{v-} = (v_+)^{v+} (v_-)^{v-} (\gamma_i m_i / m^\circ)^{v+ + v-}$$

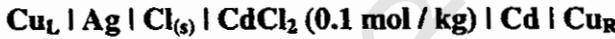
وهكذا بالنسبة إلى $CdCl_2$ يكون :

$$[a(Cd^{2+})] [a(Cl^-)]^{-2} = 1^1 \cdot 2^2 \cdot [(0.228)(0.1 / (1.0))]^3 \\ = 4.75 \times 10^{-5}$$

وعندئذ نكتب :

$$E_{Cell} = 0.625 - \frac{0.0592}{2} \log (4.75 \times 10^{-5}) = 0.753 \text{ V}$$

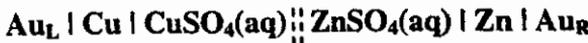
أما إذا تبادلت الأقطاب مواقعها. أي يكون عندنا خلية ذات التمثيل التخطيطي التالي :



فإن E_{Cell} , E°_{Cell} لهذه الخلية يساويان -0.625 V و -0.753 V على التوالي .

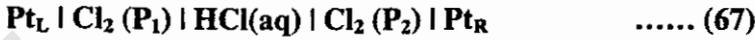
(7) تصنيف الخلايا الجلفانية: Classification of Galvaric Cells :

إن الخلايا الجلفانية تتكون من ربط نظامين وكل نظام يسمى نصف خلية. فإذا كانت التفاعلات الكهروكيميائية في نصفي الخلية مختلفة فإن تفاعل الخلية الإجمالي وهو تفاعل كيميائي وتسمى الخلية عندئذ بالخلية الكيميائية Cell Chemical ومثال على هذا النوع من الخلايا هو :

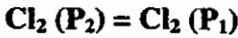


أما إذا كانت التفاعلات الكهروكيميائية في نصفي الخلية متشابهة ولكن تركيز المذاب يختلف في كل نصف خلية. فإن الخلية المتكونة من هذا النوع من أنصاف الخلايا سيكون له قوة دافعة كهربائية لا تساوي صفرًا وإن التفاعل الكلي لها هو تفاعل فيزيائي يعادل انتقال المذاب

من تركيز إلى آخر، هذا النوع من الخلايا يعرف بخلايا التركيز Concentration Cells ومثال على هذا النوع هو خلية متكونة من قطبي كلور ويكون فيها غاز الكلور عند ضغط مختلف في كل نصف خلية .



وتكون التفاعلات التي تحصل عند الأقطاب هي :



إن القوة الدافعة الكهربائية القياسية (E°_{Cell}) لمثل هذا النوع من الخلايا يساوي صفرًا لأن جهدي القطبين (الأيمن والأيسر) القياسيين متشابهين أي أن $E^\circ_R = E^\circ_L$ وبالتالي فإن $E^\circ_{\text{Cell}} = E^\circ_R - E^\circ_L = 0$

أما معادلة نيرست لهذه الخلية فهي :

$$E_{\text{Cell}} = - \frac{RT}{2F} \ln a(\text{Cl}_2)_L a(\text{Cl}_2)_R^{-1}$$

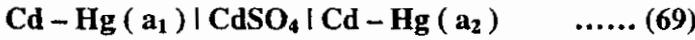
$$P^\circ \equiv 1 \text{ atm} \quad \text{حيث} \quad = \left(a(\text{Cl}_2) \frac{f(\text{Cl}_2)}{P^\circ} \right)$$

وإذا افترضنا أن ضغوط الغازات قريبة من 1 atm فإننا نستطيع استخدام $P(\text{Cl}_2)$ بدلاً من $f(\text{Cl}_2)$ وتصبح معادلة نيرست عندئذ :

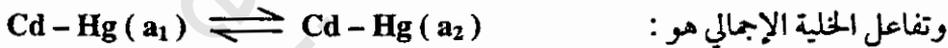
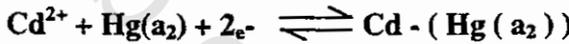
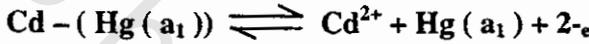
$$E_{\text{Cell}} = - \frac{RT}{2F} \ln (P_1)(P_2)^{-1}$$

وفي حالة $P_1 = P_2$ فإن E_{Cell} ستساوي صفر أما عندما تكون $P_1 < P_2$ فإن E_{Cell} ستكون موجبة .

ومثال آخر على خلايا التركيز هو الخلية المتكونة قطبين مملغين **Amalgam Electrodes** مختلفي التركيز وفي اتصال مع محلول يحتوي على أيونات المعدن الذائب في الملمغ فمثلاً :



وتفاعلات الأقطاب هي :



حيث لا يحدث تغير كيميائي والتفاعل يتضمن انتقال الكاديوم من ملمغ ذي تركيز معين إلى الآخر المختلف التركيز .

أما معادلة نيرنست فهي :

$$E_{\text{Cell}} = - \frac{RT}{2F} \ln (a_2) (a_1)^{-1}$$

إن الخلية الحاوية على سطح ييني من التقاء سائل - سائل (أو ما يعرف بسطح التقاء السائل) تتضمن انتقال الأيونات عبر هذا السطح، هذه الخلية يقال عنها بخلية مع انتقال **Cell with Transference** . وتعتبر خلية دانيال خلية كيميائية مع انتقال ، أما الخلية التالية :



فهي خلية كيميائية بدون انتقال **Chemical Cell With Our Transference** ونفس الحال مع خلايا التركيز. حيث تعد الخليتان الممثلتان في معادلتني (67) و (69) خليتي تركيز بدون انتقال **Concentration cells with Out Transference** . والخلية التالية :



تمثل خلية تركيز مع انتقال في الخلية يكون $m_1 < m_2$ أما التفاعلات الكهروكيميائية عند الأقطاب فهي :



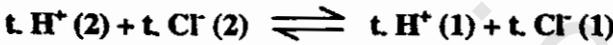
حيث يشيرا (1)، (1) إلى محلول الطرف الأيسر والطرف الأيمن على التوالي والسؤال المطروح الآن هو ماذا يحدث عند مرور فراداي واحد خلال الخلية ويمكننا القول بأن ما يحدث هو :

1- انتقال مواد واحد من أيونات H^+ من المحلول الأكثر تركيزًا (m_2) إلى الأقل تركيزًا (m_1) كنتيجة لعمليات القطب .

2- انتقال t مول من أيونات Cl^- خلال سطح التقاء السائل وبالاتجاه من اليمين إلى اليسار .

3- انتقال t_+ مول من أيونات H^+ خلال سطح التقاء السائل وبالاتجاه المعاكس (أي من اليسار إلى اليمين) .

وهكذا فالمحصلة النهائية عند القطب الأيسر زيادة مقدارها ($1 - t_+$) أو t مول من أيونات H^+ وأيضًا t مول من أيونات Cl^- . وبالمقابل فهناك نقصان مقداره t مول لكل من H^+ و Cl^- في منطقة القطب الأيمن كما هو موضح في المعادلة التالية :



ونكتب القوة الدافعة الكهربائية لهذه الخلية التركيزية التي تمتلك $E^\circ_{\text{Cell}} = 0$ كما يلي :

$$E_{\text{Cell}} = - \frac{RT}{F} \ln \{ (a_+) _1 (a_-) _1 (a_+) _2^{-1} (a_-) _2^{-1} \}^t$$

أو بعد ترتيبها تصبح :

$$E_{\text{Cell}} = t \left(\frac{RT}{F} \right) \ln \frac{(a_+) _2 (a_-) _2}{(a_+) _1 (a_-) _1} \quad \dots\dots (71)$$

وعند استخدام معدل الفعالية (a_+) , Nean Activity للأيونات الذي يعرف لـ A_x

كالاتي :

$$(a_{\pm})^{x+y} = (a_+)^x (a_-)^y$$

وبالنسبة لـ HCl يكون معدل الفعالية : $(a_{\pm})^2 = (a_+) (a_-)$ وعندئذ تكتب المعادلة (71-) بالصيغة التالية :

$$E_{\text{Cell}} = 2t \cdot \left(\frac{RT}{F} \right) \ln \left[\frac{(a_{\pm})_2}{(a_{\pm})_1} \right] \quad \dots\dots (72)$$

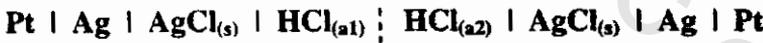
أما العلاقة بين فعالية الألكتروليت HCl ومعدل الفعالية للأيونات H^+ و Cl^- فتكتب

$$a_1 = (a_{\pm})_1^2, \quad a_2 = (a_{\pm})_2^2 \quad \text{كالآتي :}$$

وهكذا تصبح معادلة (72) بدلالة فعالية الألكتروليت HCl بالشكل التالي :

$$E_{\text{Cell}} = t \cdot \left(\frac{RT}{F} \right) \ln \frac{a_2}{a_1}$$

يتضح أن E_{Cell} لهذه الخلية يعتمد على عدد انتقال الأيون السالب (وهو Cl^-) وعلى النسبة بين فعالية الأيونات. وبصورة عامة إذا كانت أقطاب خلية التركيز عكوسية نسبة إلى الأيون الموجب (في خليتنا أعلاه الأيون الموجب هو H^+) فإن عدد الانتقال الذي ينبغي أن يظهر في معادلة القوة الدافعة الكهربية لتلك الخلية هو عدد انتقال الأيون السالب .
أما الخلية التالية :



فإن الأقطاب هنا تكون عكوسة نسبة إلى الأيون السالب (Cl^-) وعليه تصبح معادلة القوة الدافعة الكهربية كالآتي :

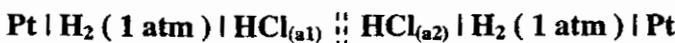
$$E_{\text{Cell}} = 2t_+ \left(\frac{RT}{F} \right) / n = t_+ \left(\frac{RT}{F} \right) / n \frac{a_1}{a_2} \quad \dots\dots (74)$$

وهي تعتمد على انتقال الأيون الموجب (H^+)

إن المعادلة (74) أو (72) إذن هي لإيجاد القوة الدافعة الكهربية لخلية تركيز من انتقال

تتضمن جهد التقاء بين محلولي حامض الهيدروكلوريك .

وإذا استطعنا إزالة التقاء السائل (كأن نستخدم جسر ملحي وهو يخفض جهد التقاء السائل إلى مقدار صغير يمكن إهماله) فإن معادلة القوة الدافعة الكهربائية لخلية التركيز المناظرة (أي لتلك المعطاة في معادلة (70) :



ستكون :

$$E_{\text{Cell}} = \frac{RT}{F} \ln \left[\frac{(a_{\pm})_2}{(a_{\pm})_1} \right] \quad \dots\dots (75)$$

حيث أن تفاعل الخلية الإجمالي (على افتراض عدم وجود تفاعلات عند سطح التقاء السائل) هو :



فإذا افترضنا أن أيونات H^+ ، Cl^- تمتلك نفس الفعالية عندئذ فإن a_{\pm} تساوي معدل الفعالية الأيونية a_{\pm} لأن $[(a_{\pm})^2 = (a_+) (a_-)]$. وبذلك نكتب معادلة (75) بالصيغة التالية :

$$E_{\text{Cell}} = \frac{RT}{F} \ln \left[\frac{(a_{\pm})_2}{(a_{\pm})_1} \right] \quad \dots\dots (76)$$

وإن الفرق بين المعادلتين (76) ، (72) عندئذ سيعطي جهد التقاء السائل (E_J) أي أن :

$$E_J = (2t_- - 1) \frac{RT}{F} \ln \left[\frac{(a_{\pm})_2}{(a_{\pm})_1} \right] \quad \dots\dots (77)$$

مثال (3) :

أحسب جهد التقاء السائل عند درجة حرارة 25°C بين محلولي HCl لكل منهما معدل فعالية أيونية 0.1 ، 0.01 على التوالي. علماً أن عدد انتقال الأيون الموجب يساوي 0.828 .

الحل :

$$t_+ + t_- = 1$$

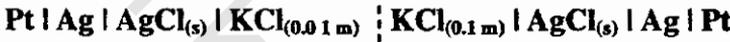
$$t_- = 1 - 0.828 = 0.172$$

والآن نستخدم معادلة (77):

$$E_J = (2 \times 0.172 - 1) (0.059) \log \frac{0.01}{0.1} = 0.039 \text{ V}$$

مثال (4) :

عندنا خلية تركيز مع انتقال :

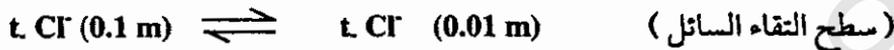
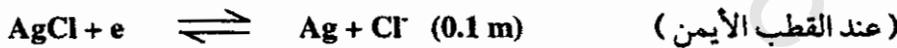


اكتب تفاعلات الخلية ثم أحسب القوة الدافعة الكهربائية عند درجة حرارة 25°C

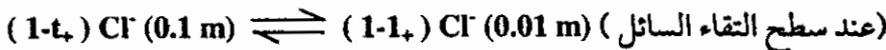
معتبراً أن $t_- = 0.6$ وأن معدل معاملات الفعالية هي: $0.9, 0.8$ لتركيزي $0.1 \text{ m}, 0.01 \text{ m}$ من KCl على التوالي .

الحل :

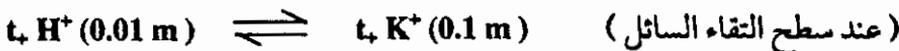
نكتب التفاعلات أولاً :



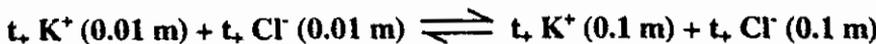
أو :



وأيضاً :



التفاعل الكلي للخلية



$$E_{\text{Cell}} = - \frac{RT}{F} / n \left[\frac{(a_+)_2 (a_-)_2}{(a_+)_1 (a_-)_1} \right]^{t_+}$$

وبما أن $t_+ + t_- = 1$ إذن يكون $t_+ = 0.4$ وبالتالي فإن :

$$E_{\text{Cell}} = - (0.4)(0.0591) \log \left[\frac{(0.1)^2 (\gamma_{\pm})^2_2}{(0.01)^2 (\gamma_{\pm})^2_1} \right] = - 0.0236 \log$$

$$\left[100 \times \frac{(0.8)^2}{(0.9)^2} \right] = - 0.045 \text{ V}$$

الأسئلة

- 1- تكلم عن الجهد الكهروكيميائي وفرق الجهد الكهربائي بين طورين من خلال شرح عملية وجود قطب معدني M مغمور في محلول يحتوي علي أيونات M^{+2} . وكذا غاز في توازن مع محلول أيوناته .
- 2- وضح بالمعادلات والشرح الوافي عملية وجود قطب لمعدن M مغطي بطبقة من ملحه شحيح الذويان X_2^- , M_2^+ .
- 3- تكلم بالتفصيل موضحاً إيجابتك بالمعادلات أقطاب أكسدة – اختزال . وكذا قطب الزجاج .
- 4- اكتب مذكرات عن كل مما يأتي :
 - أ- الاتزان الغشائي .
 - ب- قطب الهيدروجين القياسي
 - ج- قطب الكالوميل
- 5- وضع بالمعادلات الخلايا الكهروكيميائية وخاصة الخلايا الجلفانية ثم بين كيف يمكن قياس القوة الدافعة الكهربية مع الرسم .
- 6- بالرسم والمعادلات تكلم بالتفصيل عن الخلايا الالكتروليئية ؟
- 7- اشرح بالتفصيل معادلة نيرنست ؟
- 8- وضح بالأمثلة كيف يمكن إيجاد جهد القطب القياسي .
- 9- " أن الخلية الجلفانية تتكون من ربط نظامين وكل نظام يسمى نصف خلية " اشرح هذه العبارة بالمعادلات .