

الباب الثالث :

تطبيقات على قياسات القوة الدافعة الكهربائية Applications of E. M. F Measurements

أولاً : تعيين كميات ثرموديناميكية

ثانياً تعيين ثوابت الاتزان

ثالثاً: معايرات قياس الجهد الكهربائي

(أ) معايرات حامض - قاعدة

(ب) معايرات أكسدة - اختزال

تطبيقات عملية للخلايا الكهروكيميائية

1- البطاريات

2- خلايا الوقود

3- الفولتية الإضافية

قياس الجهد الإضافي عملياً

أمثلة محلولة

الأسئلة

obeikandi.com

الباب الثالث :

تطبيقات على قياسات القوة الدافعة الكهربائية

Applications of E. M. F Measurements

تستعمل الخلايا الكهروكيميائية كأساس في تحديد مجموعة واسعة من الحسابات والقياسات في الكيمياء وستتطرق هنا إلى بعضها :

أولاً : تعيين كميات ثرموديناميكية :

تعتبر قياسات القوة الدافعة الكهربائية مصدرًا مناسبًا لمعلومات عن تغير الطاقة الحرة المولارية لجسب ΔG وتغير الانتالبي المولاري ΔH وتغير الانتروبي المولاري ΔS لتفاعل ما . كما أن قيم القياسية لهذه الكميات (ΔS° , ΔH° , ΔG°) هي القيم التي دائمًا نعنيها عمليًا فالتغير في الطاقة القياسية ΔG° يمكن إيجاده من القوة الدافعة الكهربائية القياسية المعينة عمليًا. أما العلاقة بين E°_{Cell} , ΔG° :

$$\Delta G^\circ = - nF E^\circ_{\text{Cell}} \quad \text{.....(78)}$$

أما علاقة ΔG° بـ ΔG (انظر معادلة 55) بالمعادلة التالية :

$$\Delta G = \Delta G^\circ + RT \ln [\prod (a_i)^{v_i}] \quad \text{..... (79)}$$

وعند تعريض معادلة (78) في معادلة (79) ومن ثم ربط المعادلة الناتجة مع معادلة

نيرست :

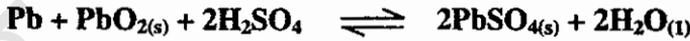
$$E_{\text{Cell}} = E^\circ_{\text{Cell}} - \frac{RT}{nF} \ln [\prod (a_i)^{v_i}]$$

فستحصل على :

$$\Delta G = -nFE$$

مثال (5) :

احسب قيم ΔG , ΔG° عند درجة حرارة 25°C للتفاعل التالي :



حيث لهذا التفاعل تكون $\text{pH} = 4$

الحل :

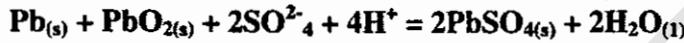
نكتب أولاً تفاعلات الأقطاب ونستعين بالجدول لإيجاد القطب الاختزالي القياسي :



$$E^\circ_{\text{R}} = 1.68 \text{ V (اختزالي)}$$



$$E^\circ_{\text{L}} = -0.4 \text{ V (اختزالي)}$$



$$E^\circ_{\text{Cell}} = E^\circ_{\text{R}} - E^\circ_{\text{L}} = 2.08 \text{ V} \quad , \quad \Delta G = -nFE^\circ_{\text{Cell}}$$

$$= 2 (96493 \text{ C mol}^{-1}) (2.08) = -403 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$E_{\text{Cell}} = E^\circ_{\text{Cell}} - \frac{RT}{2F} \ln \frac{[\text{a}(\text{PbSO}_4)]^2 [\text{a}(\text{H}_2\text{O})]^2}{[\text{a}(\text{Pb})][\text{a}(\text{PbO}_2)][\text{a}(\text{SO}_4^{2-})]^2 [\text{a}(\text{H}^+)]^4}$$

$$= E^\circ_{\text{Cell}} + \frac{RT}{2F} \ln \{ ([\text{a}(\text{H}^+)]^4 [\text{a}(\text{SO}_4^{2-})]^2) \}$$

والآن نحن نحتاج أن نعرف $\text{a}(\text{SO}_4^{2-})$ وللوصول إلى هذا نستخدم ما يلي :

$$\text{a}(\text{SO}_4^{2-}) = \gamma_{\pm} m(\text{SO}_4^{2-}) \quad , \quad \text{a}(\text{H}^+) = \gamma_{\pm} m(\text{H}^+)$$

$$m(\text{SO}_4^{2-}) \approx \frac{1}{2} m(\text{H}^+)$$

ومنها نحصل على :

$$a(\text{SO}_4^{2-}) \approx \frac{1}{2} \gamma_{\pm} m(\text{H}^+) = \frac{1}{2} a(\text{H}^+)$$

وهكذا نكتب :

$$\begin{aligned} E_{\text{Cell}} &= E^{\circ}_{\text{Cell}} + \frac{RT}{2F} \ln \{ [a(\text{H}^+)]^4 [\frac{1}{2} a(\text{H}^+)]^2 \} \\ &= E^{\circ}_{\text{Cell}} + \frac{3RT}{F} \ln \frac{a(\text{H}^+)}{4} \\ &= E^{\circ}_{\text{Cell}} - \frac{3RT}{F} \ln 4 + 2.303 \left(\frac{3RT}{F} \right) \log a(\text{H}^+) \\ &= E^{\circ}_{\text{Cell}} - \frac{3RT}{F} \ln 4 - 2.303 \left(\frac{3RT}{F} \right) \text{pH} \\ &= 2.08 - 3(0.02569) \ln 4 - 2.303(3 \times 0.02569) \times 4 \end{aligned}$$

والآن تعطي ΔG كالآتي :

$$\Delta G = -2 F E_{\text{Cell}} = -246 \text{ kJ mol}^{-1}$$

إن قيم دالة جيبس القياسية ΔG° (أو ما تعرف بالتغير في الطاقة الحرة القياسية لجيبس) لتفاعلات أيونية في محلول يمكن الحصول عليها من جداول دالات جيبس لتكوين الأيونات الداخلة في التفاعل. أما كيف تم الحصول على القيم الموجودة في الجداول فهو باختيار دالة جيبس قياسية لأيون على أساس أنها تساوي صفرًا وبالاعتماد على هذه القيمة الاختيارية ثم تدوين القيم لجميع الأيونات الأخرى.

ومن قياسات E°_{Cell} يمكن تعيين دالة جيبس لتكوين الأيونات الأخرى فمثلاً يمكن تعيينها لتكوين أيون Ag^+ في الماء من دالة جيبس القياسية ΔG° للتفاعل التالي :



حيث تكون ΔG° لهذا التفاعل :

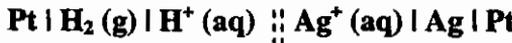
$$\Delta G^{\circ} = \Delta G^{\circ}(\text{H}^+, \text{aq}) + \Delta G^{\circ}(\text{Ag}, \text{s}) - \Delta G^{\circ}(\text{Ag}^+, \text{aq}) - \frac{1}{2} \Delta G^{\circ}(\text{H}_2, \text{g})$$

$$= 0 + 0 - \Delta G^{\circ} (\text{Ag}^+, \text{aq}) - 0$$

إذن :

$$\Delta G^{\circ} = - \Delta G^{\circ} (\text{Ag}^+, \text{aq}) \quad \text{..... (81)}$$

إن التفاعل المعطى في معادلة (80) يحدث في الخلية التالية :

حيث تمتلك هذه الخلية قوة دافعة كهربائية قياسية E°_{cell} كالآتي :

$$E^{\circ}_{\text{cell}} = E^{\circ}_{\text{R}} (\text{Ag}^+, \text{Ag}) - E^{\circ}_{\text{L}} (\text{H}^+, \text{H}_2) = E^{\circ}_{\text{R}} (\text{Ag}^+, \text{Ag})$$

ومن الجدول نأخذ جهد القطب (الاختزالي) القياسي لقطب Ag^+, Ag وهو يساوي

$$G^{\circ} = - nF E^{\circ}_{\text{cell}} \quad (78) \quad \text{ونستخدم الآن معادلة (78) :}$$

$$= - (96493 \text{ C mol}^{-1}) (0.7996 \text{ V}) = - 77.1 \text{ kJ mol}^{-1}$$

وإذن معادلة (81) تعطي :

$$\Delta G^{\circ} (\text{Ag}^+, \text{aq}) = 77.1 \text{ kJ mol}^{-1}$$

وهكذا فقد بينا كيف يمكننا إيجاد ΔG , ΔG° من قياسات القوة الدافعة الكهربائية .

أما الآن فتطرق إلى كيفية إيجاد التغير في الانتروبي ، والانتاليبي من قياسات القوة

الدافعة الكهربائية بواسطة المعادلة التي توضح إعتقاد ΔG° على درجة الحرارة T عند ثبوت

الضغط . وهو :

$$\left(\frac{\partial \Delta G^{\circ}}{\partial T} \right)_P = - \Delta S^{\circ} \quad \text{..... (82)}$$

نعوض هذه المعادلة في معادلة (78) لنحصل على :

$$\Delta S^{\circ} = nF \left(\frac{\partial E^{\circ}_{\text{cell}}}{\partial T} \right)_P \quad \text{..... (83)}$$

وبوضوح فإن قياس تغير E°_{cell} مع درجة الحرارة سيعطينا التغير في الانتروبي المولاري

القياسي ΔS° لتفاعل الخلية. والآن وبعد أن عرفنا ΔG° , ΔS° فإن ΔH° يمكن إيجادها من المعادلة التالية :

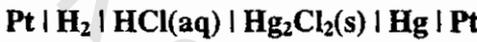
$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T \Delta S^\circ \quad \dots\dots (84)$$

ويمكن تطبيق نفس الطريقة على E_{cell} للحصول على ΔH . ΔS (أي سيكون) :

$$\Delta G = \Delta H - T \Delta S, \Delta S = nF \left(\frac{\partial E^\circ_{\text{cell}}}{\partial T} \right)_P$$

مثال (6) :

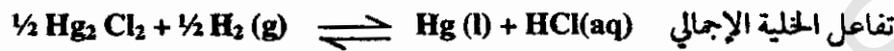
إذا كانت E_{cell} عند درجة حرارة 25°C للخلية .



هي 0.2669 V وعند درجة حرارة 30°C تساوي 0.2699 V أوجد قيم كل من ΔG° و ΔS° و ΔH° عند درجة حرارة 25°C .

الحل :

نكتب تفاعلات الأقطاب وتفاعل الخلية الإجمالي كالآتي :



$$\Delta G^\circ = - nF E^\circ_{\text{cell}} \quad \text{: (78) نستخدم معادلة}$$

(حيث هنا n تساوي واحد) وعند درجة حرارة 20°C تكون ΔG°_1 كما يلي :

$$\Delta G^\circ_1 = - (96493 \text{ C mol}^{-1}) (0.2699 \text{ V}) = - 2604 \text{ kJ mol}^{-1}$$

وعند درجة حرارة 30°C تكون ΔG° كالآتي :

$$\Delta G^\circ_2 = - (96493 \text{ C mol}^{-1}) (0.2669 \text{ V}) = - 25.75 \text{ kJ mol}^{-1}$$

أن معدل قيمتي ΔG°_1 , ΔG°_2 سيعطينا ΔG° عند درجة حرارة 25°C أي أن :

$$\Delta G^{\circ} (298 \text{ K}) = \frac{(26.04) + (25.75)}{2} = -25.90 \text{ kJ mol}^{-1}$$

والآن نستخدم معادلة (82) من أجل الحصول على ΔS° عند درجة حرارة 25°C :

$$\Delta S^{\circ} = - \left(\frac{\partial \Delta G^{\circ}}{\partial T} \right)_P$$

$$= - \frac{[(25.75) - (26.04)] \text{ kJ mol}^{-1}}{(303 - 293) \text{ K}} - 29.0 \times 10^{-3} \text{ kJ K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$

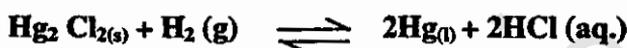
ونستخدم معادلة (84) من أجل الحصول على ΔH° عند درجة حرارة 25°C :

$$\Delta H^{\circ} = \Delta G^{\circ} + T \Delta S^{\circ}$$

$$= (-25.9 \text{ kJ mol}^{-1}) + (298 \text{ K}) (-29.0 \times 10^{-3} \text{ kJ K}^{-1} \text{ mol}^{-1})$$

وإذا أردنا حساب التغير في الطاقة الحرة والانتالبي والانتروبي القياسية لتفاعل الخلية

الذي يتضمن انتقال الكترونين أي :



ففي مثل هذه الحالة نضرب قيم ΔG° , ΔS° , ΔH° (المحصل عليها أعلاه بـ 2 وعندئذ

سيكون عند درجة حرارة 25°C :

$$\Delta G^{\circ} = -51.80 \text{ kJ mol}^{-1} \quad \Delta S^{\circ} = -85.00 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$\Delta H^{\circ} = -69.18 \text{ kJ mol}^{-1}$$

ومن الجدير ذكره هنا أيضًا هو أنه قد جرى الاتفاق على اختيار الانتروبي القياسي

$$S^{\circ}(\text{H}^+, \text{aq}) = 0 \quad \text{أي : قيمة مساوية لصفر.}$$

وعلى ضوء هذا الافتراض فقد تم الحصول على قيم الانتروبي القياسي للأيونات.

وقائمة للانتروبي القياسي للأيونات في الماء .

ثانياً : تعيين ثوابت الاتزان Determination of Equilibrium Constants

إن معرفة E°_{cell} لخلية يساعدنا في إيجاد ΔG° وثابت التوازن K_a لتفاعل الخلية الكيميائي ،

حيث أن :

$$\Delta G^{\circ} = - RT \ln K_a \quad \dots\dots (85)$$

وعند ربط هذه المعادلة مع معادلة (78) $\Delta G^{\circ} = - nF E^{\circ}_{\text{cell}}$ ينتج لنا :

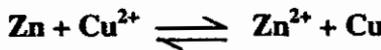
$$\ln K_a = - \frac{nF E^{\circ}_{\text{cell}}}{RT} \quad \dots\dots (86)$$

أو بصيغة أسية :

$$K_a = \exp (nF E^{\circ}_{\text{cell}} / RT) \quad \dots\dots (87)$$

ولقد ذكرنا من قبل أن تفاعل الأنود في خلية هو تفاعل أكسدة وتفاعل الكاثود هو اختزال، ولكن ليس ضرورياً أن يكون تفاعل الخلية الكلي تفاعل أكسدة - اختزال وهذا يعني أن معادلة (86) هي ليست محددة فقط لتفاعلات أكسدة - اختزال .

أما أنواع ثوابت الاتزان التي يمكن تعيينها من قياسات القوة الدافعة الكهربائية للخلية فتتضمن ثابت اتزان تفاعلات أكسدة - اختزال K_a ، وحاصل الإذابة (Solubility Product) K_{sp} وثابت تأين الماء K_w° وثابت تأين الحوامض K_a° والقواعد K_b° فمثلاً لتفاعل أكسدة - اختزال التالي :



نعطي E°_{cell} كما يلي :

$$E^{\circ}_{\text{cell}} = 0.34 - (- 0.76) = 1.10 \text{ V}$$

وعند تعويض هذه القيمة في معادلة (86) ينتج لنا :

$$\ln K_a = \frac{2 (96493 \text{ C mol}^{-1}) (1.10 \text{ J C}^{-1})}{RT} = 85.6 \quad , \quad K_a = 1.5 \times 10^{37}$$

(حيث أن : $1V = 1J/C$) وهذا يعني أن :

$$K_a = \left(\frac{a(Zn^{2+})}{a(Cu^{2+})} \right)^e = 1.5 \times 10^{37}$$

وتبين أن أكسدة معدن الزنك واختزال أيونات النحاس ستستمر إلى أن تصبح النسبة $\frac{a(Zn^{2+})}{a(Cu^{2+})}$ في المحلول تقريباً 10^{37} . عندئذ سينخفض جهد الخلية E_{cell} إلى صفر بسبب وصول التفاعل إلى حالة الاتزان التام فإذا كان جهد اختزال لقطب أو بالأخرى لنصف خلية : $M^{2+} + z.e \rightleftharpoons M$ أكبر ساليه أي له قيمة سالبة عالية ، فسيكون هناك ميل أكبر للعنصر M لأن يتأكسد وهكذا فإن عنصرًا سيحل في المحلول محل تلك العناصر الواقعة تحته في الجدول ، فالعناصر الواقعة فوق قطب الهيدروجين في الجدول ستزيع H^+ من المحلول وستذوب مباشرة في الحوامض المائية مولدة بذلك غاز H_2 .

مثال (7) :

هل بإمكان الزنك إزاحة النحاس والمغنسيوم في محلولي $CuSO_4$ ، $MgSO_4$ المائين .

الحل :

من الجدول نحصل على :

$$E^\circ (Cu^{2+}, Cu) = -0.337 V , E^\circ (Mg^{2+}, Mg) = -2.37 V$$

$$E^\circ (Zn^{2+}, Zn) = -0.763 V$$

من هذه القيم يتضح أن قطب الزنك الاختزالي لقياس أكبر ساليه من جهد قطب النحاس الاختزالي القياسي وأقل ساليه من جهد قطب المغنسيوم الاختزالي القياسي ، أي أن :

$$E^\circ (Zn^{2+}, Zn) > E^\circ (Cu^{2+}, Cu)$$

$$E^\circ (Zn^{2+}, Zn) < E^\circ (Mg^{2+}, Mg)$$

وبذا فإن الزنك يزيع النحاس ولا يمكنه ذلك مع المغنسيوم . ولكي يتم تعيين حاصل

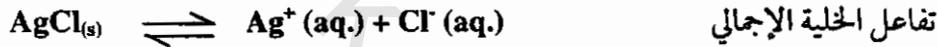
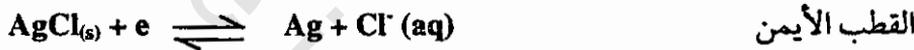
الإذابة K_{sp} لملح $AgCl$ عند درجة حرارة $25^{\circ}C$ فإننا نحتاج خلية تفاعلها كالتالي :



ويمكن كتابة الخلية كما يلي :



ولها نكتب تفاعلات الأقطاب كالآتي :



حيث عند الأنود أي القطب الأيسر ، تتأكسد الفضة ، وعند الكاثود أي القطب الأيمن فإن الفضة أي الموجودة في $AgCl$ قد اختزلت ، ولذا فإن تفاعل الخلية الكلي هو ليس تفاعل أكسدة - اختزال . وبالإستعانة بالجدول نأخذ :

$$E^{\circ}_L (Ag^{+} , Ag) = 0.799 \text{ V} . E^{\circ}_R (Cl^{-} , AgCl , Ag) = 0.222 \text{ V}$$

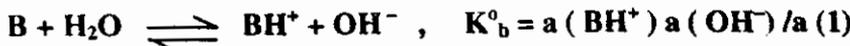
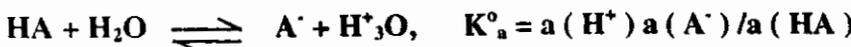
وعندئذ ستكون E°_{cell} :

$$E^{\circ}_{cell} = E^{\circ}_R - E^{\circ}_L = 0.222 - 0.799 = - 0.577 \text{ V}$$

ولإيجاد K_{sp} نستخدم معادلة (86) :

$$\ln K_{sp} = \frac{1(96493 \text{ C mol}^{-1})(0.577 \text{ V})}{(8.314 \text{ JK}^{-1})(298 \text{ K})} = - 22.5 , K_{sp} = 1.76 \times 10^{-10}$$

ويمكن تعريف الأحماض والقواعد حسب برونستد - لوري Bronsted - Lowry على أساس أن الحامض (HA) يعتبر مانح للبروتون والقاعدة (B) مستقبل للبروتون ولنأخذ التورانات التالية :

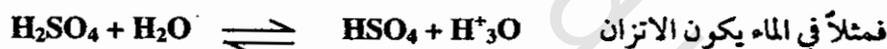


حيث اعتبرت فعالية الماء $a(\text{H}_2\text{O}) = 1$ وقد أدخلت ضميمةً في الثابت $K_a \cdot K_b$. وهذه الثوابت تعرف بثوابت التفكك .

وفي حالة الأحماض المتعددة البروتونات الحامضية مثل حامض H_2SO_4 الذي يمكنه منح أكثر من بروتون إلى مستقبل البروتونات ، فإن من الضروري التمييز بين ثابت التفكك الأول والثاني و..... الخ فمثلاً :



وبصورة عامة تكون $K_{a1}^\circ > K_{a2}^\circ$ بسبب صعوبة إزاحة البروتون الثاني من HA^- وإن قوة حامض أو قاعدة في وسط ما يشار إليها من قيمة ثابت تفككه فلاحماض القوية هي المانحة القوية للبروتون ولها تكون K_a° كبيرة والقواعد القوية هي المستقبلة القوية للبروتون ولها تكون K_b° كبيرة .



منحازاً بصورة شبه كاملة نحو اليمين ($K_{a1}^\circ \rightarrow \infty$) ولكن لحامض الخليك عند درجة حرارة 25°C يكون $K_a^\circ = 1.8 \times 10^{-5}$ أما للقاعدة كالأمونيا في الماء فيكون $K_b^\circ = 1.77 \times 10^{-5}$. وصحيح أن هذا الثابت ليس كبيراً لكنه أكبر بكثير من قيمة ثابت تفكك اليوريا في الماء ($K_b^\circ = 1.5 \times 10^{-14}$) وهي قاعدة أضعف بكثير من الأمونيا . كما إن المدى الواسع لقيم K_a° , K_b° جعل من استعمالها بشكلها الحالي غير مرغوب به وقد تمكن التغلب على عدم الملاءمة هذه وذلك باستعمال الكميتين التاليتين PK_a° , PK_b° وهما يجردان كما يلي :

$$\text{PK}_a^\circ = -\log K_a^\circ , \quad \text{PK}_b^\circ = -\log K_b^\circ$$

ومن المعروف ان الماء يسلك حامض وقاعدة لذلك فإنه يوجد اتزان لتفكك بروتوني ذاتي Autoprptolysis أي :



حيث أن فعالية الماء تساوي واحد وقد أدخلت ضمناً في الثابت K_w^0 وعند درجة حرارة 25°C وجد أن $K_w^0 = 1.008 \times 10^{-14}$ ومنه نستنتج أن جزءاً صغيراً جداً من الماء قد تفكك وطالما أن تركيز الأيونات منخفضة فإننا نستطيع استخدام مولارية الأيونات بدلاً من فعاليتها، وسيكون :

$$K_w^0 \approx \left(\frac{m(H^+)}{m^0} \right) \left(\frac{m(OH^-)}{m^0} \right) , \quad (m^0 = 1 \text{ mol kg}^{-1} \text{ حيث})$$

ونظراً لكون السائل متعادلاً كهربائياً فإن $m(H^+) = m(OH^-)$ وهكذا ستكون مولارية البروتونات بالماء النقي وعند درجة حرارة 25°C كالآتي :

$$m(H^+) \approx (K_w^0)^{1/2} = 1.004 \times 10^{-7} \text{ mol kg}^{-1}$$

وتلعب مولارية البروتونات أو بالأحرى فعالية البروتونات دوراً أساسياً في العديد من العمليات الكيميائية وإن مقاديرها ضمن مدى واسع فمثلاً: نجد إن وجود حامض قوي عند مولارية تساوي 1 mol kg^{-1} يعطي برتونات ذات مولالية تساوي 1 mol kg^{-1} تقريباً وفي الماء النقي تكون حوالي $10^{-7} \text{ mol kg}^{-1}$. أما وجود قاعدة قوية عند مولالية 1 mol kg^{-1} سيعطي $m(OH^-) \approx 1 \text{ mol kg}^{-1}$ وستنخفض مولالية البروتون إلى حوالي

$$\frac{K_w^0}{m(OH^-)} \approx 10^{-14} \text{ mol kg}^{-1}$$

$$(1 \text{ mol kg}^{-1})$$

إن هذا المدى الواسع في القيم يمكن اختزاله إلى مدى (0-14) وذلك باستخدام

التعبير pH الذي في البداية كان يعرف على أساس أنه $-\log \left(\frac{m(H^+)}{(mol \text{ kg}^{-1})} \right)$ ولكن الآن

يعبر عنه بدلالة الفعالية وكما يلي :

$$\text{pH} = -\log a(H^+)$$

وبما أن فعالية البروتونات في الماء وعند درجة حرارة 25°C تساوي

لذا فإن الـ pH تساوي 7.00 وتعود هذه القيمة إلى حالة $a(H^+) = (K_w^0)^{1/2} = 1.00 \times 10^{-7}$

التعادل عند درجة حرارة 25°C . وفي محاليل الحوامض المائية تكون $a(\text{H}^+)$ أكبر مما في حالة الماء النقي وعندئذ ستكون الـ pH أكبر من 7.00 ولأجل تعيين الـ pH نأخذ الخلية التالية :



والتي تتكون من قطب الكالوميل القطب الأيمن وقطب الهيدروجين المغمور في المحلول المائي X حيث فعالية أيونات الهيدروجين لهذا المحلول هي $a_x(\text{H}^+)$ أما تفاعل الخلية فيكتب كما يلي :



أما القوة الدافعة الكهربائية لهذه الخلية ونرمز لها $E_{\text{cell. X}}$ انظر معادلة (63) كالآتي :

$$E_{\text{cell. X}} = E_{\text{J. X}} + E^\circ_{\text{cell}} - \frac{RT}{F} [\ln a_x(\text{H}^+) + \ln a(\text{Cl}^-) - \frac{1}{2} \ln \{ P(\text{H}_2)/P^\circ \}]$$

حيث $E_{\text{J. X}}$ يمثل جهد التماس أو جهد الالتقاء بين محلول X والمحلول المشبع من KCl والآن إذا حضرنا خلية أخرى ماثلة للأولى ما عدا أن المحلول X قد استبدل بمحلول S. عندئذ نعطي القوة الدافعة الكهربائية لهذه الخلية كما يلي :

$$E_{\text{cell. S}} = E_{\text{J. S}} + E^\circ_{\text{cell}} - \frac{RT}{F} [\ln a_s(\text{H}^+) + \ln a(\text{Cl}^-) - \frac{1}{2} \ln \{ P(\text{H}_2)/P^\circ \}]$$

حيث $a_s(\text{H}^+)$ تمثل فعالية H^+ في المحلول S. وعند طرح المعادلتين نحصل على :

$$E_{\text{cell. X}} - E_{\text{cell. S}} = E_{\text{J. X}} - E_{\text{J. S}} - \frac{RT}{F} [\ln a_x(\text{H}^+) - \ln a_s(\text{H}^+)]$$

وبعد ترتيبها تصبح :

$$\frac{2.303 RT}{F} [-\log a_x(\text{H}^+) + \log a_s(\text{H}^+)] = E_{\text{cell. X}} - E_{\text{cell. S}} + E_{\text{J. S}} - E_{\text{J. X}}$$

وعند درجة حرارة 25°C نكتب هذه المعادلة بالصيغة التالية :

$$\text{pH}_{(\text{X})} = \text{pH}_{(\text{S})} + \frac{E_{\text{cell. X}} - E_{\text{cell. S}}}{0.0591} + \frac{E_{\text{J. S}} - E_{\text{J. X}}}{0.0591} \quad \dots\dots (89)$$

(حيث أن $\text{pH}_{(X)} = -\log a_x (H^+)$, $\text{pH}_{(S)} = -\log a_s (H^+)$)

وإذا كان المحلولان X , S متشابهين بدرجة مقبولة فإن جهدي التقاء السائل $E_{J.S} \cdot E_{J.X}$ وسيكونان تقريباً متساويين وبالتالي سيؤدي ذلك إلى إهمال الحد الأخير من المعادلة (89) لتصبح :

$$\text{pH}_{(X)} = \text{pH}_{(S)} + \frac{E_{\text{cell}.X} - E_{\text{cell}.S}}{0.0591} \quad \dots\dots (90)$$

في هذه المعادلة تمثل $\text{pH}_{(S)}$ قيمة pH المحدودة لمحلول S القياسي وقيمة $\text{pH}_{(S)}$ لمحلول بفر المائي من $m (\text{NaHCO}_3) = 0.25 \text{ mol/kg}$, $m (\text{Na}_2\text{CO}_3) = 0.025 \text{ mol/kg}$ هي 10.012 عند درجة حرارة 25°C وضغط 1 atm .

إن الـ $\text{pH}_{(X)}$ المحصل عليها وفقاً لمعادلة (90) تختلف لدرجة ما عن $-\log a_x (H^+)$ وذلك لأن الفرق بين جهدي التقاء السائل $(E_{J.X} - E_{J.S})$ ليس صفرًا بالضبط وكذلك إن قيم $\text{pH}_{(S)}$ المعينة لمحاليل قياسية ليس بالتام مساوية إلى $-\log a_s (H^+)$ لذا فإن تعريف الـ pH المعطي في معادلة (90) هو بالأساس لإعطاء كمية يمكن قياسها بسهولة . وعملياً وجد أن قطب الهيدروجين لا يكون ملائماً لقياسات في أنظمة الأكسدة والاختزال . أو في عدة محاليل غروية لذا استخدم قطب الزجاج بدلاً يمكن الاعتماد عليه . وهنا نكتب تمثيل الخلية التخطيطي :



ثم يستبدل المحلول X (محلول الـ pH) في الخلية أعلاه بمحلول منظم S قياسي (محلول بفر S) أما المعادلة التي تحدد الـ $\text{pH}_{(X)}$ فهي نفسها معادلة (90) أما لإيجاد ثابت تأين الحامض (K°_a) فسوف نتابعه من خلال السؤال الحسابي التالي :

مثال (8) :

إذا كان لدينا الخلية التالية .



(حيث الأيون A^- هو أيون الخلات CH_3COO^-) والمطلوب :

1- أثبت أن :

$$E_{\text{cell}} = E^{\circ}_{\text{cell}} + \frac{RT}{F} \ln \frac{\gamma(\text{Cl}^-)m(\text{Cl}^-)\gamma(\text{HA})m(\text{HA})K_a^{\circ}}{\gamma(\text{A}^-)m(\text{A}^-)m^{\circ}}$$

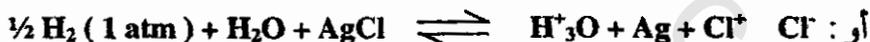
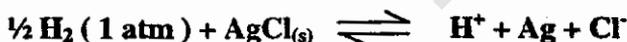
2- وعندما تكون القوة الأيونية الكلية (I) للالكتروليت مساوية إلى صفر فقد وجد عندها أن :

$$E_{\text{cell}} = E^{\circ}_{\text{cell}} + \frac{RT}{F} \ln \left[\frac{m(\text{HA})m(\text{Cl}^-)}{m(\text{A}^-)m^{\circ}} \right] = 0.2814 \text{ V (at } 25^{\circ} \text{ C)}$$

احسب قيمة K_a° لحامض الخليك عند درجة 25°C .

الحل:

أولاً : تشتمل الخلية على قطب هيدروجين مع قطب Ag , AgCl , Cl^- الذي يمثل نصف الخلية الأخرى. وتشتمل على الكتروليت يحتوي على مزيج من حامض الخليك وملح الصوديوم للحامض وكلوريد الصوديوم. والتفاعل العام للخلية هو :



ومعادلة نيرنست لهذا التفاعل تكتب كالاتي :

$$E_{\text{cell}} = E^{\circ}_{\text{cell}} - \frac{RT}{F} \ln [a(\text{H}^+) a(\text{Cl}^-)]$$

أما ثابت تفكك K_a° للحامض فيكتب كالاتي :

$$K_a^{\circ} = \frac{a(\text{H}^+)a(\text{A}^-)}{a(\text{HA})}$$

$$a(\text{H}^+) = \frac{a(\text{HA})}{a(\text{A}^-)} K_a^{\circ}$$

ومنها نحصل على :

وتصبح معادلة نيرنست بالصيغة التالية :

$$E_{\text{cell}} = E^{\circ}_{\text{cell}} - \frac{RT}{F} \ln \left[\frac{a(\text{HA}) a(\text{Cl}^-) K_a^{\circ}}{a(\text{HA})} \right] \quad \dots\dots (91)$$

وبما أن :

$$a(\text{HA}) = \left[\frac{m(\text{HA})}{m^{\circ}} \right] [\gamma(\text{HA})] \quad a(\text{Cl}^-) = \left[\frac{m(\text{Cl}^-)}{m^{\circ}} \right] [\gamma(\text{Cl}^-)]$$

$$a(\text{A}^-) = \left[\frac{m(\text{A}^-)}{m^{\circ}} \right] [\gamma(\text{A}^-)]$$

عندئذ يمكن إعادة كتابة معادلة (91) بالشكل التالي :

$$E_{\text{cell}} = E^{\circ}_{\text{cell}} - \frac{RT}{F} \ln \left[\frac{\gamma(\text{Cl}^-) m(\text{Cl}^-) \gamma(\text{HA}) m(\text{HA}) K_a^{\circ}}{\gamma(\text{A}^-) m(\text{A}^-) m^{\circ}} \right]$$

أو بعد ترتيبها تصبح :

$$E_{\text{cell}} - E^{\circ}_{\text{cell}} + \frac{RT}{F} \ln \left[\frac{m(\text{HA}) m(\text{Cl}^-)}{m(\text{A}^-) m^{\circ}} \right] = - \frac{RT}{F} \ln K_a^{\circ} - \frac{RT}{F} \ln \left[\frac{\gamma(\text{HA}) \gamma(\text{Cl}^-)}{\gamma(\text{A}^-)} \right]$$

ثانياً : عند $I = 0$ تصبح معاملات الفعالية في الطرف الأيمن من المعادلة أعلاه مساوية إلى واحد وعندئذ يكون : $0.2814 \text{ V} = - 0.0591 \log K_a^{\circ}$ (at 25°C) ومنها نحصل على :

$$K_a^{\circ} = 1.75 \times 10^{-5}$$

ثالثاً : معايرات قياس الجهد الكهربائي Potentiometric Titrations :

يعرف فرع التحليل الكمي المتضمن حساب المواد في المحلول بواسطة قياس الجهد الكهربائي بالتحليل أو المعايرة البوتنشيوميترية والتي يمكن تسميتها بالمعايرة الجهدية الكهربائية ، والمعايرات عادة تكون مصنفة إلى عدة أنواع . سنتناول هنا بعضها :

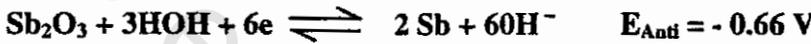
(أ) معايرات حامض - قاعدة : Acid - base titrations :

يمكن متابعة عملية المعايرات باستخدام قطب الأنثيمون أو قطب زجاجي كما هو مبين

لخلية التالية :



وقطب الكالوميل هو قطب عكوسي مع أيونات OH^- ويمكن كتابة تفاعل القطب :



أما القوة الدافعة الكهربية لهذه الخلية E_{cell} فهي :

$$E_{\text{cell}} = E_{\text{cal.}} - E_{\text{Anti.}} = E_{\text{cal.}} - \left(E_{\text{Anti.}}^{\circ} - \frac{RT}{F} \ln [\text{OH}^-] \right)$$

ويتضح أن التغير في E_{cell} خلال فترة المعايرة يعتمد على التغير في تركيز أيون (OH^-) .

أما عملية المعايرة فتم بإضافة المحلول القاعدي من السحاحة إلى المحلول الحامضي وبعد كل إضافة صغيرة تقاس E_{cell} . وعند نقطة التعادل تظهر زيادة في قيمة القوة الدافعة الكهربية للخلية وذلك بسبب الزيادة في تركيز أيونات OH^- وإذا رسم هذا التغير في E_{cell} مقابل حجم القاعدة المضاف يعطينا منحنى يعرف بمنحنى المعايرة البوتنشيوميترية وله أكبر ميل عند نقطة التعادل .

ومما يجدر ذكره هنا هو أن قطب الأنثيمون لا يفضل استخدامه مع محاليل حامضية أو قاعدية مركزة وذلك بسبب تأثيرها على طبقة الأوكسيد (أي Sb_2O_3) الذي يغطي الأنثيمون Sb . أما الخلية المركبة من قطبي الزجاج والكالوميل (حيث سبق وأن ذكرناها) فهي :



أما E_{cell} لهذه الخلية ستكون :

$$\begin{aligned} E_{\text{cell}} &= E_{\text{cal}} - E_{(\text{Ag}, \text{AgCl}, \text{Cl}^-)} + E_{(\text{HCl}, \text{gl}, \text{X})} \\ &= E_{\text{cal}} - E_{(\text{Ag}, \text{AgCl}, \text{Cl}^-)} + [\theta (\text{gl}, \text{X}) - \theta (\text{gl}, \text{HCl})] + \frac{2.303 RT}{F} \end{aligned}$$

$$[\text{pH} (x) - \text{pH} (\text{HCl})] = E_{\text{cal}} - E_{\text{gl}} + \left(\frac{2.303 RT}{F} \right) \text{pH} (x)$$

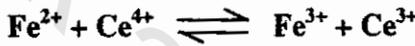
حيث تكون E_{gl} ثابتة بالنسبة لقطب زجاجي معين .

ويتضح أن E_{cell} تعتمد على تركيز أيون H^+ في محلول X . وهذا يعني أن مراقبة الـ pH بواسطة جهاز قياس الأس الهيدروجيني (pH meter) . سيساعدنا في تحديد نقطة التعادل .

(ب) معايرات أكسدة - اختزال Redox - Titrations :

إن أكسدة أيون Fe^{2+} بإضافة العامل المؤكسد أيون Ce^{4+} سيكون مثالنا هنا وإن التفاعل

الكلي هو :



ويمكن التعامل مع كل نوع من الأيونات على أساس نصف خلية وكما يلي :



أما ثابت الاتزان للتفاعل الكلي عند 25°C عندئذ سيساوي :

$$E^{\circ}_{\text{cell}} = \frac{RT}{F} \ln K$$

ومنها نحصل على :

$$(1.61 - 0.771) = 0.0591 \log K \quad \therefore K = 1.52 \times 10^{14}$$

ومن هذه القيمة يتبين أن اختيارنا للسيريوم من أجل المعايرة هو اختيار سليم بسبب كبر قيمة ثابت التوازن وتوجه التفاعل باتجاه الناتج Fe^{3+} . وعند نقطة التعادل فقد أضيفت كمية كافية من Ce^{4+} لإزالة Fe^{2+} ويبقى علينا مراقبة القوة الدافعة الكهربائية من أجل تشخيص نقطة التعادل هذه والخلية المستخدمة هنا تتركب من قطب مرجعي ملائم وغالبًا ما يكون قطب الكالوميل ، وقطب آخر يتكون من مزيج المعايرة وقد غمرنا في هذا المزيج قطب البلاتين وقد ربطنا القطبان داخليًا بواسطة جسر ملحي من قطب الكالوميل .

إن وجود أيونات الحديد ستولد جهد قطب (Fe^{3+} , Fe^{2+}) ووجود أيونات السيريوم يعطي جهد قطب (Ce^{4+} , Ce^{3+}) E ولكن بما أن هذه الأيونات جميعها تشترك في نفس القطب وأن القطب الواحد له جهد واحد فقط لذا يجب أن يكون الجهدان المذكوران أعلاه متساويين. ويمكننا عندئذ أن نكتب جهد القطب E عند أي مرحلة من المعايرة كما يلي :

$$E = E^{\circ} (Ce^{4+}, Ce^{3+}) + \frac{RT}{F} \ln \left(\frac{a(Ce^{4+})}{a(Ce^{3+})} \right)$$

$$= E^{\circ} (Fe^{3+}, Fe^{2+}) + \frac{RT}{F} \ln \left(\frac{a(Ce^{4+})}{a(Ce^{3+})} \right)$$

والآن لو فرضنا أن كمية Fe^{2+} في البداية هي c . وعند إضافة Ce^{4+} سيؤدي إلى نقصان كمية Fe^{2+} إلى $c(1-x)$ وسيكون بالمقابل Ce^{3+} من Ce^{4+} حيث x تعتمد على كمية Ce^{4+} المضافة). وعند أية مرحلة وسطية من المعايرة سيكون للقطب جهد مساو إلى :

$$E = E^{\circ} (Fe^{3+}, Fe^{2+}) + \frac{RT}{F} \ln \left(\frac{cx}{c(1-x)} \right)$$

وإذا كانت x صغيرة جدًا فإن الدالة $\ln \frac{x}{1-x}$ ستساوي تقريباً $\ln x$ وهو عدد كبير سالب أما عند جوار $x = \frac{1}{2}$ فإن الدالة $\ln \frac{x}{1-x}$ ستساوي صفرًا في حين تكون الدالة كبيرة وموجبة عندما تقترب x من الواحد ($x \rightarrow 1$) إن التغير في سلوك الدالة $\ln \frac{x}{1-x}$ هذا يشير إلى أن جهد القطب عند البداية هو سالب، وعند إضافة Ce^{4+} يزداد هذا الجهد بسرعة ليقترب من $E^{\circ} (Fe^{3+}, Fe^{2+})$ وعند الاستمرار في إضافة Ce^{4+} فإن جهد القطب سيرتفع ببطء في بداية الأمر ومن ثم بالارتفاع الحاد، مبتعدًا بذلك عن جهد القطب من منطقة $E^{\circ} (Fe^{3+}, Fe^{2+})$ (وهي $0.771 V$).

ويمكننا معرفة كم سيرتفع جهد القطب عاليًا؟ حيث نجد أنه بعد إضافة كمية كافية من Ce^{4+} لإزالة Fe^{2+} ، يكون ممكنًا متابعة جهد القطب بدلالة تركيز السيريوم أو بالأحرى

فعالية السيريوم فإذا افترضنا كمية Ce^{4+} المضافة هي ω فإن الكمية الموجودة في المحلول ستكون $w - c$ أي: تساوي كمية Ce^{4+} المضافة مطروحاً منه كمية Ce^{4+} المستهلكة لأكسدة كمية c من Fe^{2+} . أما كمية Ce^{3+} المتكونة فتساوي c . وبذا يمكن أن نكتب جهد القطب كالاتي:

$$E = E^{\circ} (Ce^{4+}, Ce^{3+}) + \frac{RT}{F} \ln \left(\frac{\omega - c}{c} \right)$$

فعندما تكون كمية Ce^{4+} المضافة هي ضعف الكمية اللازمة للوصول إلى نقطة التعادل أي بكلمة أخرى عندما تكون $w = 2c$ فإن جهد القطب سترتفع إلى $E^{\circ} (Ce^{4+}, Ce^{3+})$ وهي 1.7 V وهذا واضح من المعادلة أعلاه .

حيث عندما تكون $w = 2c$ فإن $\ln \left(\frac{\omega - c}{c} \right)$ سيساوي $\ln 1 = 0$ وعند إضافة كمية أكثر من Ce^{4+} فإن جهد القطب يزداد ببطء (والسبب هو عندما تكون $w \gg c$ فإن $\ln \ln w \approx \ln \left(\frac{\omega - c}{c} \right)$ وإن $\ln w$ هي دالة تزداد ببطء مع زيادة w). وكل ما نحتاج إليه في تشخيص نقطة التعادل هو بملاحظة التغير السريع في القوة الدافعة الكهربائية للخلية عندما يتقل جهد قطب البلاتين من منطقة $E^{\circ} (Fe^{3+}, Fe^{2+})$ إلى $E^{\circ} (Ce^{4+}, Ce^{3+})$.

تطبيقات عملية للخلايا الكهروكيميائية :

(1) البطاريات : Batteries :

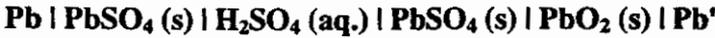
إن كلمة بطارية تعني إما خلية جلفانية منفردة أو عدد من الخلايا الجلفانية المرتبطة على التوالي التي لها تكون الفولتية مساوية إلى مجموع فولتية الخلايا الجلفانية المرتبطة على التوالي. ويوجد نوعان من البطاريات :

النوع الأول : هو مركم (أو بطارية) الخزن الرصاصي **Lead Storage Battery**

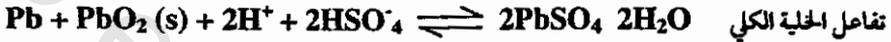
أما النوع الثاني فهو خلايا ليكلانش الجافة **Leclanche' Dry Cells** .

ومركم الرصاص يتكون من ثلاث أوست خلايا جلفانية مرتبطة على التوالي معطية قوة دافعة كهربائية كلية للبطارية مقدارها 6V أو 12 V . وكل خلية جلفانية تتكون من قطب

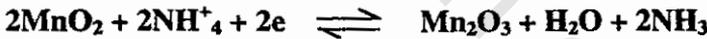
رصاص وقطب ثاني أكسيد الرصاص مغمورين في حامض الكبريتيك :



أما تفاعلات الأقطاب فهي :

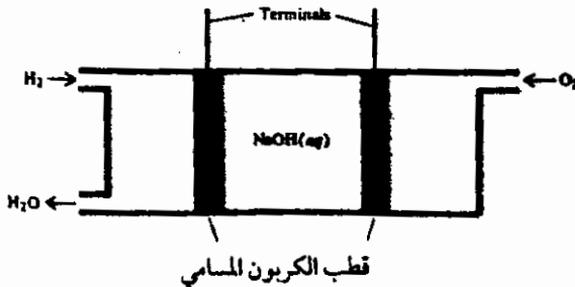


أما النوع الثاني فيمتلك فولتية حوالي 1.6V ويتركب من علبة خارصين تحتوي على قطب كربون محاطًا بثاني أكسيد المنجنيز والجرافيت مغمورًا في عجينة نشا حاوية على كلوريد الخارصين وزيادة من كلوريد الأمونيوم الصلب أما تفاعلات الأقطاب فتكتسب كما يلي :



(2) خلايا الوقود : Fuel Cells :

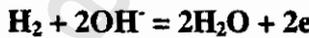
في هذا النوع من الخلايا تقوم بتغذية الأقطاب باستمرار بالمواد المتفاعلة من خارج الخلية. والشكل التالي أدناه يعطي خلية وقود هيدروجين - أوكسجين الذي يكون تمثيلها التخطيطي :



والأقطاب المستعملة هنا مصنوعة من الجرافيت المسامي **Porous Graphite** والذي يعتبر موصل جيد ، أما الغازين H_2 , O_2 ، فياستمرار يدفغان ليشترأ خلال مسامات القطب . وإن كل قطب يكون مشرباً بمادة محفزة لتسريع تفاعل الأكسدة أو الاختزال . أما المحفزات المستخدمة فهي البلاتين أو الفضة أو أكاسيد فلزية والآن ماذا يحدث عند الأقطاب ؟ ونرى أنه يحدث عند مسامات الأنود أكسدة الهيدروجين H_2 إلى أيونات H^+ وفقاً للمعادلة $H_2 \rightarrow 2H^+ + 2e$ وإن أيونات H^+ الناتجة يتم معادلتها من قبل أيونات OH^- (من الالكتروليت) أي أن :



ويكون التفاعل النهائي عند الأنود كما يلي :



وعند الكاثود يختزل الأوكسجين كما يلي :

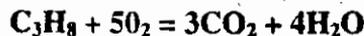


وسيكون التفاعل الإجمالي للخلية :



والقوة الدافعة الكهربائية للخلية هي : V_1 .

وقد استخدم في بعض خلايا الوقود هيدروكربونات (مثل CH_4 , C_2H_6 وغيرها) كوقود محل الهيدروجين . فإذا استخدم البروبان C_3H_8 محل H_2 فستكون تفاعلات الأقطاب الخلية الكلي كما يلي :



إن أكسدة الهيدروكربون يتطلب وجود Pt كعامل مساعد محفز وبسبب كلفته العالية

جعل إنتاج هذا النوع من الخلايا عملياً غير اقتصادي . أما خلايا وقود هيدروجين -
أوكسجين فقد استخدمت في السفن الفضائية في الولايات المتحدة الأمريكية لتجهيز الطاقة
للتدفئة والإنارة والاتصالات الراديوية . كما أن الماء الناتج من تفاعل الخلية فيختبر إلى خارج
الخلية ومن ثم يجري تكثيفه لأجل استخدامه للشرب من قبل الملاحين .

مثال (9) :

إذا كانت القوة الدافعة الكهربائية $E_{\text{cell.X}}$ عند درجة حرارة 25°C للخلية التالية :



تساوي 0.612 V . وعند استبدال محلول X بمحلول بفرسفات القياسي (التي يمتلك
pH مساوية إلى 6.86) أصبحت القوة الدافعة الكهربائية $E_{\text{cell.S}}$ مساوية إلى 0.741 V أو وجد
pH محلول X .

الحل :

نستخدم معادلة (90) :

$$\text{pH}_{(\text{X})} = \text{pH}_{(\text{S})} + \frac{E_{\text{cell.X}} - E_{\text{cell.S}}}{0.0591} = 6.86 + \frac{(0.612 - 0.741)}{0.0591} = 4.86$$

مثال (10) :

عندنا خلية ذات التمثيل التخطيطي التالي :



والمطلوب :

أولاً : وضع أن :

$$E_{\text{cell}} = E^\circ_{\text{cell}} - \frac{RT}{F} \ln a (\text{H}^+) a (\text{Cl}^-)$$

وبين أيضاً أن :

$$E_{\text{cell}} = E^{\circ}_{\text{cell}} - \frac{RT}{F} \ln \left[\frac{\gamma(\text{Cl}^-) m(\text{Cl}^-) K_w^{\circ}}{\gamma(\text{OH}^-) m(\text{OH}^-)} \right]$$

حيث K_w° هو ثابت تأين الماء .

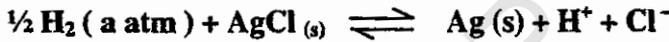
ثانياً : وعندما تكون القوة الأيونية الكلية للالكتروليت (المتكون من مزيج NaOH , NaCl) مساوية لصفر فقد وجد عندما أن :

$$E_{\text{cell}} = E^{\circ}_{\text{cell}} + \frac{RT}{F} \ln \left[\frac{m(\text{Cl}^-)}{m(\text{OH}^-)} \right] = 0.8279 \text{ V (at } 25^{\circ}\text{c)}$$

احسب K_w° عند درجة حرارة 25°c .

الحل :

(1) تفاعل الخلية هو :



ومعادلة نيرنست لهذا التفاعل هو :

$$E_{\text{cell}} = E^{\circ}_{\text{cell}} - \frac{RT}{F} \ln a(\text{H}^+) a(\text{Cl}^-)$$

أما K_w° (الحاصل الأيوني للماء) فيعطي كالآتي : $K_w^{\circ} a(\text{H}^+) a(\text{OH}^-)$

$$a(\text{H}^+) = \frac{K_w^{\circ}}{a(\text{OH}^-)}$$

ومنها نكتب

وتصبح معادلة نيرنست كما يلي :

$$E_{\text{cell}} = E^{\circ}_{\text{cell}} - \frac{RT}{F} \ln \left[\frac{a(\text{Cl}^-) K_w^{\circ}}{a(\text{OH}^-)} \right]$$

$$a(\text{Cl}^-) = \left[\frac{m(\text{Cl}^-)}{m^{\circ}} \right] [\gamma(\text{Cl}^-)]$$

وبما أن :

$$a(\text{OH}^-) = \left[\frac{m(\text{OH}^-)}{m^{\circ}} \right] [\gamma(\text{OH}^-)]$$

عندئذ نعيد كتابة معادلة نيرنست بالصيغة التالية :

$$E_{\text{cell}} = E^{\circ}_{\text{cell}} - \frac{RT}{F} \left[\frac{\gamma(\text{Cl}^-) m(\text{Cl}^-) K_w^{\circ}}{\gamma(\text{OH}^-) m(\text{OH}^-)} \right]$$

(2) وبعد ترتيبها تكون :

$$E_{\text{cell}} - E^{\circ}_{\text{cell}} + \frac{RT}{F} \ln \left[\frac{m(\text{Cl}^-)}{m(\text{OH}^-)} \right] = - \frac{RT}{F} \ln K_w^{\circ}$$

$$- \frac{RT}{F} \ln \left[\frac{\gamma(\text{Cl}^-)}{\gamma(\text{OH}^-)} \right]$$

وعندما تكون القوة الأيونية مساوية لصفر فهذا يعني أن جميع معاملات الفعاليات (γ)

تكون مساوية إلى واحد وعليه تختزل المعادلة الأخيرة إلى الصيغة التالية :

$$0.8279 \text{ V} = - 0.0591 \text{ Log } K_w^{\circ} \quad (\text{at } 25^{\circ}\text{c}) \quad \therefore K_w^{\circ} = 1.003 \times 10^{-4}$$

مثال (11) :

احسب القوة الدافعة الكهربائية E°_{cell} لخلية وقود (برويان - أكسجين) عكسية

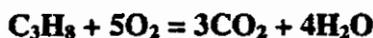
العمل . علماً أن ΔG° للبرويان والأوكسجين وثاني أوكسيد الكربون والماء هي

23.49 ، - ، 0.0 ، - 394.38 ، - 237.19 (و بحدات kJ mol^{-1}) على التوالي عند درجة حرارة

25°c وضغط 1 atm .

الحل :

إن التفاعل الكيميائي لهذه الخلية هو :



$$\Delta G^{\circ}_{\text{التفاعل}} = 3\Delta G^{\circ}_{(\text{CO}_2)} + 4\Delta G^{\circ}_{(\text{H}_2\text{O})} - \Delta G^{\circ}_{(\text{C}_3\text{H}_8)} - 5\Delta G^{\circ}_{(\text{O}_2)}$$

$$= 3(-394.38) + 4(-237.19) - (-23.49) - 0.0$$

$$= -2108 \text{ kJ mol}^{-1} = -2108 \times 10^3 \text{ J mol}^{-1}$$

هذا التفاعل يتضمن انتقال 20 إلكترون .

والآن نستخدم معادلة (78) :

$$\Delta G^\circ = - nF E^\circ_{\text{cell}}$$

$$E^\circ_{\text{cell}} = - \frac{\Delta G^\circ}{nF} = - \frac{(-2108 \times 10^3 \text{ mol}^{-1})}{20 (96493 \text{ C mol}^{-1})} = 1.092 \text{ V} \quad \text{أو :}$$

(3) الفولتية الإضافية : Over voltage :

إن العمليات التي تحدث عند الأقطاب هي عمليات ديناميكية لأن الإلكترونات تنتقل باستمرار في كلا الاتجاهين أي من القطب إلى المحلول أو من المحلول إلى القطب ، وعندما يكون القطب - المحلول في حالة توازن فإن الإلكترونات تستمر بالانتقال ولكن المحصلة النهائية هي صفر. وعلى النقيض من ذلك فإنه عندما تكون خلية متتجة تيارًا فسيكون هناك عدم موازنة بالانتقالات، أي سيكون هناك محصلة انتقالات من الإلكترونات تتجه أما نحو المحلول (مصاحبة للاختزال عند الكاثود) أو نحو القطب (مصاحبة للاكسدة عند الأنود) .
ومن هذا يتضح أن انتقال التيار النهائي للقطب يعتمد على المقدار الذي عنده يختلف فرق الجهد عند القطب $\Delta\theta_e$ هذا الفرق يعرف بالفولتية الإضافية أو الجهد الإضافي (وعادة يرمز لها η) وإذن نكتب :

$$\eta = \Delta\theta - \Delta\theta_e \quad \dots\dots (92)$$

وإذا أردنا أن نحث تيارًا للانتقال خلال خلية (وكما هو الحال عندما يراد ترسيب معدن على آخر) يجب تسليط فرق جهد أكبر من قيمته التوازن (نعني بقيمة التوازن هي قيمة فرق الجهد عند حالة التوازن) من أجل الحصول على انتقال صاف للتيار . وإن مقدار التيار المتقل (وبالتالي مقدار ترسيب المعدن أو مقدار الغاز المتحرر) تعتمد على هذا الجهد الإضافي .

وقد استطاع بتلر Butler وفولمر Volmer من إيجاد علاقة كمية تربط التيار (أو بالأحرى كثافة التيار) بالجهد الإضافي وكما هو معبر عنه بمعادلة بتلر - فولمر التالية :

$$j = j_c - j_a = j_e [e^{-\alpha\eta F/RT} - e^{(1-\alpha)\eta F/RT}] \quad \dots\dots (93)$$

حيث أن :

j هي كثافة التيار النهائية أو الصافية (Net Current Density)

j_a هي كثافة التيار الأنودية أو التيار الأنودي (Anodic Current)

j_c هي كثافة التيار الكاثودية أو التيار الكاثودي (Cathodic Current)

j_e فتعرف بكثافة تيار التبادل (Exchange Current Density)

أما α فتدعي بمعامل الانتقال Transfer Coefficient أو عامل التماثل Symmetry Factor وقيمه تقع ضمن المدى من صفر إلى واحد. وقد وجد عملياً أنه غالباً يكون حوالي 0.5 . ويمكن كتابة معادلة بتلر - فولر (93) بصيغ أخرى وذلك بالاعتماد على قيمة الجهد الإضافي وكما يلي :

1- إذا كان الجهد الإضافي (η) صغيراً جداً (أقل من 0.01V) فيمكن فتح الحدود الأسية في معادلة (94) باستخدام $e^x \approx 1 + x$ وبذا تصبح معادلة (93) كالآتي :

$$j \approx j_e [1 - (\alpha \eta F / RT)] - [1 + (1 - \alpha) \eta F / RT] \approx - j_e \eta F / RT \dots\dots(94)$$

مثال (12) :

إذا كانت كثافة تيار التبادل للقطب $Pb | H_2 | H^+$ هي 0.79 m A cm^{-2} فما هو التيار المتقل خلال قطب قياسي مساحته الكلية هي 5 cm^2 علماً أن فرق جهد القطب ($\Delta\theta$) يساوي 5 m V وفعالية أيونات H^+ تساوي واحد وإن درجة حرارة هي 25°C .

الحل :

إن فرق الجهد لقطب الهيدروجين (حيث $a(H^+) = 1$) عند التوازن ($\Delta\theta_e$) يساوي

صفرًا، عندئذ :

$$\eta = \Delta\theta - \Delta\theta_e = 5 \text{ m V} = 0.005 \text{ V}$$

والآن نستخدم معادلة (94) لإيجاد كثافة التيار النهائية j :

$$j = - (0.79 \text{ mA cm}^{-2}) (0.005 \text{ V}) \left[\frac{(96493 \text{ C mol}^{-1})}{(8.314 \text{ JK}^{-1} \text{ mol}^{-1})(298 \text{ K})} \right]$$

$$= - 0.154 \text{ mA cm}^{-2}$$

والآن نحول كثافة التيار j إلى تيار I وذلك باستخدام معادلة (81) :

$$= j \frac{I}{A} \quad (\text{حيث } A \text{ هي مساحة القطب})$$

$$I = jA = (- 0.154 \text{ mA cm}^{-2}) (5 \text{ cm}^2) = - 0.77 \text{ mA}$$

إن وجود الإشارة السالبة أمام مقدار التيار يعني أن الانتقال من القطب وليس إليه (أي بعيداً عنه) .

ثانياً : إذا كان الجهد الإضافي كبيراً (أكبر من حوالي 0.1V) فسوف تأخذ معادلة (93) الصيغ التالية :

أ- إذا كان η كبيراً وموجباً فإن الحد الأسّي الأول في معادلة (93) سيكون أصغر بكثير من الحد الأسّي الثاني ولذلك فسوف نهمل الحد الأول وستصبح معادلة (93) كما يلي :

$$j \approx j_e (- e^{(1-\alpha)\eta F/RT})$$

وإذا كنا نريد مقدار كثافة التيار النهائية فقط يمكننا إهمال الإشارة السالبة، أي نكتب :

$$j \approx j_e (e^{(1-\alpha)\eta F/RT}) \quad \dots\dots (95)$$

وإذا أخذنا اللوغاريتم لطرفي هذه المعادلة نحصل على :

$$\ln j \approx \ln j_e + (1 - \alpha) \eta F / RT \quad \dots\dots (96)$$

وإذا رسمنا لوغاريتم كثافة التيار $\ln j$ مقابل الجهد الإضافي η (هذا الرسم يعرف بمخطط تافيل البياني Tafel plot) سيعطي كثافة تيار التبادل j_0 وذلك من تقاطع الخط البياني مع محور البياني مع محور التيار أما معامل التماثل α فيحصل عليه من ميل الخط البياني إذا كان الجهد الإضافي كبيراً وسالباً فيكون الحد الأسّي الأول في معادلة (93) هو المهم

(ويهمل الحد الأسّي الثاني) وعندئذ تختزل معادلة (93) للصيغة التالية : $j \approx j_e (e^{-\alpha\eta F RT})$

وسيستخدم مخطط تافيل البياني على :

$$\ln j \approx \ln j_e - \alpha\eta F RT \quad \dots\dots (97)$$

مثال (13) :

لقطب بلاتين (مساحته 2 cm^2) مغمور في محلول Fe^{2+} , Fe^{3+} عند درجة حرارة 25°C

ندون النتائج التالية :

$\eta \text{ (m V)}$	50	100	150	200	250
$I \text{ (mA)}$	8.8	25.0	58.0	131	298

أوجد كثافة تيار التبادل j_e ومعامل الانتقال α للعملية التي تحدث عند القطب .

الحل :

نحول التيار الموجودة في النتائج المدونة أعلاه إلى كثافة التيار وذلك بقسمة كل من قيم I

على مساحة القطب (حيث $j = \frac{I}{A}$) وكذلك نأخذ لوغاريتم وتصيح النتائج بالشكل

التالي :

$\eta \text{ (m V)}$	50	100	150	200	250
$j \text{ (mA cm}^{-2} \text{)}$	4.4	12.5	29.0	65.4	149
$\ln j \text{ (mA cm}^{-2} \text{)}$	1.50	2.53	3.37	4.18	5.00

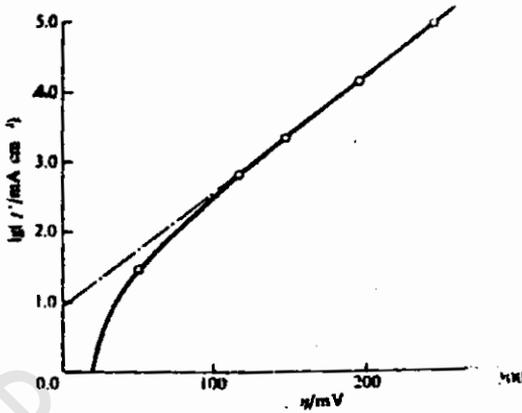
أما العملية التي تحدث عند القطب (تفاعل تفريغ) فيمكن التعبير عنها بالشكل

$\text{Fe}^{2+} + e \rightarrow \text{Fe}^{2+}$ وهي تتضمن انتقال أحادي الالكترين في الخطوة المحددة لسرعة

هذه العملية .

والآن نستخدم معادلة (96) لرسم مخطط تافيل البياني بين $\ln j$ مقابل η وعند عمل هذا

فإننا سنحصل على الرسم التالي :



وتعطي منطقة الجهد الإضافي العالية خطأً مستقيمًا يقطع المحور العمودي عند 0.916

أما الميل فيساوي $(\text{mV})^{-1} 0.0163$ وهذا يعني أنه من المقدار الأول نحصل على :

$$\ln j_e = 0.916$$

$$j_e = 2.5 \text{ mA cm}^{-2}$$

ومن المقدار الثاني يكون عندنا

$$(1 - \alpha) F/RT = 0.0163$$

وعند درجة حرارة 25°C تكون قيمة α كالآتي:

$$(1 - \alpha) \left[\frac{(96493 \text{ C mol}^{-1})}{(8.314 \text{ JK}^{-1} \text{ mol}^{-1})(298 \text{ K})} \right] = 0.0163 \times 10^3 \text{ V}^{-1}$$

$$1 - \alpha = 0.42$$

$$\therefore \alpha = 0.58$$

قياس الجهد الإضافي عملياً :

إن الطريقة النموذجية لقياس الجهد الإضافي عملياً تتضمن استخدام الأجهزة هذه الأجهزة تحتوي على ثلاثة أقطاب، ويسمى المعنى (الذي هو تحت الدراسة) بقطب التشغيل **Working Electrode**. أما التيار المتقل من هذا القطب أو إليه فيتم السيطرة عليه من مصدر خارجي. وإذا كانت مساحة القطب A والتيار هو I فإن كثافة التيار المارة خلال سطح القطب المغمور في المحلول هي $j = \frac{I}{A}$ أما فرق الجهد لهذا القطب فلا يمكن قياسه مباشرة وإنما يمكن تعيينه نسبة إلى القطب الثالث (وهو قطب مرجعي **Reference Electrode**).

وفي البداية نقيس فرق الجهد العكوسي لقطب التشغيل نسبة إلى قطب الكالوميل بواسطة جهاز مقياس الجهد عند حالة عدم مرور تيار خلال خلية التحلل الكهربائي. وعندما نغير التيار المتقلة خلال دائرة التشغيل الكهربائية فإن هذا سوف يسبب في تغيير جهد قطب التشغيل .

وإن فرق الجهد الجديد لهذا القطب نسبة إلى قطب الكالوميل يمكن قياسه أيضًا من البوتشيوميتر. والفرق بين القيمتين يعطي الجهد الإضافي. أما عندما نستمر بالتغيير في كمية التيار فإننا سنحصل بالمقابل على قيم مناظرة لها من الجهود الإضافية. وعندئذ نستطيع رسم مخطط تافيل البياني الذي منه حصلنا على قيم عامل التائل α وكثافة تيار التبادل j_0 .

ووجد أن الأقطاب التي تمتلك فروق جهد ذات قيم تعتمد اعتمادًا ضعيفًا على كمية التيار المار خلال هذه الأقطاب تسمى بالأقطاب غير المستقطبة **Non-Polarizable Electrodes**. أما تلك المعتمدة - اعتمادًا قويًا على كمية التيار فتدعي بالأقطاب المستقطبة **Polarizable Electrodes**. ووفقًا لمعادلة (94) التي يمكن إعادة كتابتها بالصيغة التالية :

$$\eta \approx \left(\frac{RT}{F} \right) \left(\frac{j}{j_0} \right)$$

كما يتضح أن معيار الاستقطابية المنخفضة هو كثافة تيار تبادل j_0 عال (بحيث η يمكن أن تكون صغير حتى ولو كانت j كبيرة) والأقطاب غير المستقطبة تمتلك تركيبًا يسمح بتنظيم الشحنة بسرعة كبيرة. وتعتبر أقطاب الكالوميل و Pt / H_2 أقطاب عالية الاستقطاب. وهو أحد الأسباب التي جعل استخدامها واسعًا في قياسات الكيمياء الكهربائية عند حالة التوازن .

أمثلة محلولة

مثال (14) :

لقد وجد للخلية $\text{Cu} | \text{CuCl}_2 (m) | \text{AgCl} | \text{Ag}$ عند درجة حرارة 25°C بأن القوة الدافعة الكهربائية تساوي 0.191 V عندما تكون $m = 10^{-4}$ وتساوي 0.074 V في حالة

$m = 0.2$ والمطلوب كتابة تفاعلات القطبين والخلية الإجمالية ثم حساب معدل معامل الفعالية لـ $0.2m \text{ CuCl}_2$.

الحل :



$\text{Cu} + 2\text{AgCl} = 2\text{Ag} + \text{Cu}^{2+} (m) + 2\text{Cl}^- (2m)$ تفاعل الخلية الاجمالي
ومن معادلة نيرنست تكتب :

$$E = E^\circ - \frac{0.059}{2} \log [a (\text{Cu}^{2+}) \{ a (\text{Cl}^-) \}^2]$$

$$= E^\circ - 0.0295 \log (\gamma^3 [\text{Cu}^{2+}] [\text{Cl}^-]^2)$$

$$= E^\circ - 0.0295 \times 3 \log \gamma - 0.0295 \log ([\text{Cu}^{2+}] [\text{Cl}^-]^2)$$

والآن نأخذ الحالة الأولى عندما تكون $m = 10^{-4}$ وهنا يكون مقبولاً إذا اعتبرنا γ مساوية لوحد وعندئذ :

$$0.191 = E^\circ - 0.0295 \log ((10)^{-4} (2 \times 10^{-4})^2) = E^\circ + 0.335$$

ومنها نحصل على :

$$E^\circ = - 0.144 \text{ V}$$

ونأخذ الحالة الثانية حيث $m = 0.2$

$$- 0.074 = - 0.144 - 0.0295 \times . \log \gamma + - 0.0295 \log ((0.2) (2 \times 0.2)^2)$$

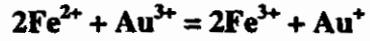
ومنها نحصل على :

$$\text{Log } \gamma = - 0.295 \quad , \quad \gamma = 0.51$$

مثال (15) :

من النتائج المدونة أدناه احسب ثابت التوازن K للتفاعل :

التائج عند درجة حرارة 25°C



Half-Cell نصف خلية	E°
$\text{Au} = \text{Au}^+ + e$	-1.68
$\text{Au} = \text{Au}^{3+} + 3e$	-1.50
$\text{Fe}^{2+} = \text{Fe}^{3+} + e$	-0.77

الحل:

$$\begin{aligned}
 1) \text{Au} &= \text{Au}^+ + e^- & E^\circ_1 &= -1.68 \\
 2) \text{Au} &= \text{Au}^{3+} + 3e^- & E^\circ_2 &= -1.50 \\
 3) \text{Au}^+ &= \text{Au}^{3+} + 2e^- & E^\circ_3 &= -(3E^\circ_2 - E^\circ_1) \\
 & & 2E^\circ_3 &= -(3E^\circ_2 - E^\circ_1) / 2 \\
 & & &= (-4.50 + 1.68) / 2 \\
 & & &= -1.42
 \end{aligned}$$

(ملاحظة المعادلة (3) أعلاه نتجت من طرح معادلة (1) من معادلة (2) أما وزن أي من E° أعلاه فيتحدد بالاعتقاد على عدد الإلكترونات الموجودة في تفاعل نصف الخلية حيث ضربنا E°_1 بواحد و E°_2 بثلاثة و E°_3 باثنين) .
أما الآن فللتفاعل :



$$E^\circ = \frac{0.059}{n} \log K \quad 0.65 = \frac{0.059}{2} \log K$$

$$\log K = 22 \quad K = 10^{22}$$

مثال (16):

ما هو تركيز Ag^+ (الموجودة في محلول يحوي 0.1 m Cu^{2+}) الذي عنده يترسب المعدنان (الفضة والنحاس) سوية في عملية الترسيب الكهربائي عند درجة حرارة 25°C علماً بأن معاملي الفعالية لـ Ag^+ , Cu^{2+} يمكن اعتبارها هما متماثلة وتساوي 0.8 أما قيم E° فهي :

$$\text{Cu} / \text{Cu}^{2+} - 0.345 \text{ V} , \text{Ag} / \text{Ag}^+ - 0.80 \text{ V}$$

الحل :

حتى يترسب المعدنان سوية فإنه يجب أن يكون جهد الاختزال (أو الأكسدة) لكلاهما متساويين أي:

$$E_1 = E^{\circ}_{Cu/Cu^{2+}} - \frac{0.059}{2} \log a_{Cu^{2+}}$$

$$E_2 = E^{\circ}_{Ag/Ag^+} - \frac{0.059}{2} \log (a_{Ag^+})^2, \quad E_1 = E_2$$

$$-0.345 - \frac{0.059}{2} \log a_{Cu^{2+}} = -0.80 - \frac{0.059}{2} \log (a_{Ag^+})^2$$

$$-0.345 + 0.80 = \frac{0.059}{2} \log \frac{a_{Cu^{2+}}}{(a_{Ag^+})^2}$$

$$= \frac{0.059}{2} \log ([Cu^{2+}] / [Ag^+]^2) + \frac{0.059}{2} \log \frac{1}{0.8}$$

ومنها نكتب :

$$\log ([Cu^{2+}] / [Ag^+]^2) = 15.4$$

$$[Cu^{2+}] / [Ag^+]^2 = 2.5 \times 10^{15}$$

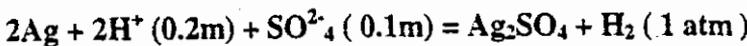
$$[Ag^+] = 6.3 \times 10^{-9}$$

مثال (17) :

أوجد للخلية $Ag | Ag_2SO_4 | H_2SO_4 (0.1 m) | H_2 (1 atm) | Pt$ عند درجة حرارة $25^\circ C$ أن E°, E تساوي $-0.7 V, -0.63 V$ على التوالي. احسب الفرق $E^\circ - E$ عند درجة حرارة $35^\circ C$.

الحل :

نكتب أولاً تفاعل الخلية الإجمالي كالآتي :



ونكتب معادلة نيرنست :

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

إن $[\prod (a_i)^{v_i}]$ نفسها لا تتغير مع تغير درجة الحرارة .

وهذا يؤدي إلى أن $E - E^\circ$ تتغير مع درجة الحرارة T وعندئذ نكتب :

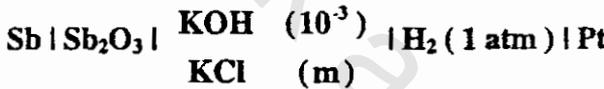
$$\frac{(E - E^\circ)_{298}}{(E - E^\circ)_{308}} = \frac{298}{308}$$

ومن هنا نحصل على :

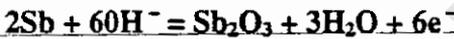
$$(E - E^\circ)_{368} = (-0.7 + 0.63 \times \frac{298}{308}) = -0.072 \text{ V}$$

مثال (18) :

عندنا الخلية ذات المخطط التالي :



حيث E° تساوي 0.66V عند درجة حرارة 25°C للتفاعل :



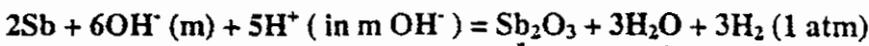
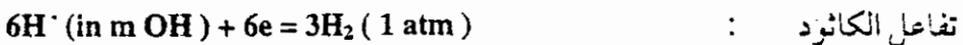
والمطلوب :

أ- كتابة تفاعلات القطبين والخلية الإجمالية .

ب- حساب القوة الدافعة الكهربائية للخلية عند 25°C (وأهمل تأثيرات معامل الفعالية) .

ج- إذا ازداد تركيز KCl من 0.01m إلى 0.1m فهل ستكون نتيجة الفقرة (ب) أعلاه في زيادة أو نقصان أو من دون تغيير .

الحل :



ب) ونكتب الآن معادلة نيرنست لتفاعل الخلية الإجمالية .

$$E_{\text{cell}} = E^{\circ} \text{Sb} | \text{Sb}_2\text{O}_3 - \frac{0.059}{6} \log \frac{1}{(H^+)^6 (OH^-)^6}$$

أو :

$$E_{\text{cell}} = 0.6 + 59 \log K_w = - 0.17V$$

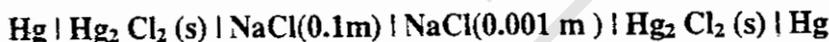
(ملاحظة: لقد عوضنا عن (OH^-) بـ (H^+) بـ K_w (الحاصل الأيوني) وهو يساوي 10^{-14}).

إن ازدياد تركيز KCl سوف (وفقاً لقانون التحديد لديباي - هيكل):

وهو القانون الذي يوضح العلاقة بين معدل معامل الفعالية الأيونية والقوة الأيونية γ (لـ H^+ , OH^-). وعلى اعتبار أن K_w هو بالأساس الثابت الثرموديناميكي عندئذ للالكتروليت في تركيز 0.1m سيكون حاصل ضرب التركيزين (H^+) (OH^-) ينبغي أن تكون أكبر من 10^{-14}) وهكذا نتوقع الجواب في الفقرة (ب) أن يكون في زيادة (أي يكون موجبا أكثر من -0.17 V).

مثال (19):

عندنا الخلية التالية :



(حيث يشير الخط المتقطع إلى التقاء السائل (liquid junction))

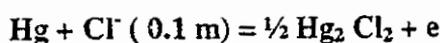
والمطلوب :

أ) كتابة تفاعلات القطبين والخلية الإجمالية .

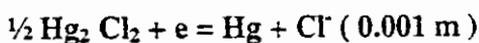
ب) إيجاد القوة الدافعة الكهروكيميائية لهذه الخلية عند 25°C إذا كان عدد الانتقال $t_+ = 0.40$ لمحلولي NaCl. وإن معدل معامل الفعالية لمحلول 0.1m NaCl يساوي 0.60 (ولمحلول 0.001 m NaCl يساوي واحد) .

ج- كم ستكون القوة الدافعة الكهروكيميائية لهذه الخلية عندما يزال الجهد الناشئ من التقاء السائل .

أخس:



(أ) تفاعل الأنود:



تفاعل الكاثود:

من الانتقال:

$$t_- \text{Cl}^- (0.001 \text{ m}) = t_- \text{Cl}^- (0.1 \text{ m})$$

$$t_+ \text{Na}^+ (0.1 \text{ m}) = t_+ \text{Na}^+ (0.001 \text{ m})$$

تفاعل الخلية الإجمالي:

$$t_+ \text{Na}^+ (0.1 \text{ m}) + \text{Cl}^- (0.1 \text{ m}) - t_- \text{Cl}^- (0.1 \text{ m}) = t_+ \text{Na}^+ (0.001 \text{ m})$$

$$+ \text{Cl}^- (0.001 \text{ m}) - t_- \text{Cl}^- (0.001 \text{ m})$$

$$t_+ \text{Na}^+ (0.1 \text{ m}) + t_+ \text{Cl}^- (0.1 \text{ m}) = t_+ \text{Na}^+ (0.001 \text{ m}) + t_+ \text{Cl}^-$$

(ب)

$$E_{\text{cell}} = - \frac{0.059}{1} \log \left[\frac{(0.001)^2 (\gamma_{\pm})_{0.001}^2}{(0.1)^2 (\gamma_{\pm})_{0.1}^2} \right]$$

$$= - 0.059 \times 0.40 \log \left[\frac{10^{-6} \times 1}{10^{-2} \times 0.36} \right] = 0.84 \text{ V}$$

(ج) وإذا أهملنا ذلك الجزء من تفاعل الخلية الناشئ من الانتقال (وهذا يمثل إهمالنا لجهد التقاء السائل) فإنه نحصل على:

$$E = - 0.059 \log \left[\frac{0.001}{0.1} \right] = 0.118 \text{ V}$$

(ملاحظة: من الضروري إهمال معاملات الفعالية هنا لأننا لا نملك قيم معاملات الفعالية لأيون واحد أي لا نملك γ_- وإنما γ).

مثال (20) :

وجد للخلية التالية : $\text{Pt} | \text{H}_2 (1 \text{ atm}) | \text{NaOH} (m) | \text{HgO}(s) | \text{Hg}$

إن القوة الدافعة الكهربائية عند درجة حرارة 25°C تساوي 0.924 V

والمطلوب :

(أ) كتابة تفاعلات القطبين والخلية الإجمالي .

(ب) حساب E_{cell}° عند درجة حرارة 25°C (أو 298 K) .

(ج) حساب E_{cell} عند درجة حرارة 35°C (أو 308 K) إذا كانت ΔH لتفاعل الخلية تساوي

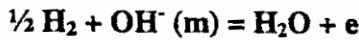
-35 k Cal .

(د) بين باختصار ماذا سيحدث للقوة الدافعة الكهربائية إذا أضفنا كميات صغيرة من

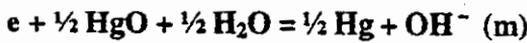
حامض النتريك لكي يعادل جزئياً القاعدة NaOH .

ملاحظة : إن $E_{398 \text{ K}}^\circ$ لـ $\text{Hg} | \text{Hg}^{2+}$ تساوي -0.854 V .

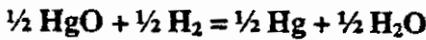
الحل :



تفاعل الأنود :



تفاعل الكاثود



تفاعل الخلية الاجمالي

(ب) كما هو واضح من تفاعل الخلية الإجمالي أعلاه بأن جميع الأنواع المشتركة فيه هي مواد

نقيه لها فعالية تساوي واحداً وهذا يعني أن الحد اللوغاريتمي في معادلة نيرنست

سيساوي صفراً، أي أن :

$$E_{\text{cell}}^\circ = E_{\text{cell}} = 0.724 \text{ V at } 25^\circ\text{C} \text{ (or } 298 \text{ K)}$$

$$\Delta H = -35 \text{ kcal} = 35000 \text{ cal} = -147000 \text{ J}$$

(ج)

(حيث أن : $1J = 0.23g \text{ cat}$)

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$$

$$-nFE = \Delta H - T\Delta S$$

عند 25°C :

$$-1 \times 96500 \times 0.924 = -147000 - 298 \times \Delta S$$

ومنها نحصل على :

$$\Delta S = -195 \text{ J}$$

أما الآن فعند 35°C :

$$\Delta G = -147000 - 308 \times (-195) = -87500 \text{ J}$$

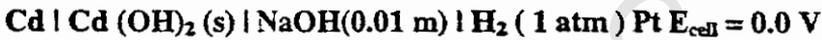
$$\Delta G = -nFE, \quad -87500 = -1 \times 96500 \times E, \quad E = 0.91 \text{ V at } 35^\circ\text{C}.$$

(د) طالما أن $\text{HgO}_{(s)}$ بقي . ثابتاً. فإن التعادل الجزئي لهيدروكسيد الصوديوم NaOH سوف لا يؤثر في تفاعل الخلية الإجمالي .

(لاحظ أن $[\text{OH}^-]$ لا تظهر في تفاعل الخلية الإجمالي) .

مثال (21) :

عندنا الخلية التالية :

وإن $E^\circ_{\text{Ca}/\text{Ca}^{2+}}$ عند درجة حرارة 25°C تساوي 0.4V .

والمطلوب :

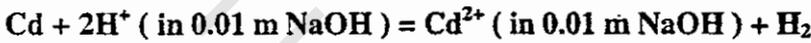
(أ) كتابة تفاعلات القطبين والخلية الإجمالي .

(ب) حساب حاصل الإذابة K_{sp} لـ $\text{Cd}(\text{OH})_2$.(ج) حساب ΔH لتفاعل الخلية $\frac{dE}{dT} = 0.002 \text{ V K}^{-1}$.

الحل :



: أو :



(ب) والآن نكتب معادلة نيرنست عند درجة حرارة 25°C لهذه الخلية كالآتي :

$$E_{cell} = 0.0 = E^{\circ}_{Cd/Cd^{2+}} - \frac{0.059}{2} \log \frac{[Cd^{2+}]}{[H^+]^2}$$

أما حاصل إذابة (K_{sp}) هيدروكسيد الكاديوم $Cd(OH)_2$ فيعبر عنه كالآتي :

$$K_{sp} = [Cd^{2+}][OH^-]^2 \quad \text{or} \quad [Cd^{2+}] = K_{sp} / [OH^-]^2$$

وبذا نكتب معادلة نيرنست أعلاه بالصيغة التالية :

$$0.0 = 0.4 - \frac{0.059}{2} \log \frac{K_{sp}}{[H^+]^2 [OH^-]^2}$$

$$0.0 = 0.4 - \frac{0.059}{6} \log \frac{K_{sp}}{K_w^{sp}} \quad \text{أو :}$$

ومنها نحصل على :

$$\frac{K_{sp}}{K_w^{sp}} = 3.5 \times 10^{13} \quad \text{or} \quad K_{sp} = 3.5 \times 10^{-15} \quad , \quad \Delta G = \Delta H - T\Delta S$$

$$-nFE = \Delta H - T \left(nF \left(\frac{dE}{dT} \right) \right)$$

$$0 = \Delta H - 298 (2 \times 96500 \times 0.002)$$

$$\Delta H = 115000 \text{ J}$$

ومنها نحصل على :

مثال (22) :

أوجد للتفاعل عند درجة حرارة 25°C أن E° تساوي 0.152 V

وللتفاعل $\text{Ag} = \text{Ag}^+ + e$ تساوي -0.80 V فاحسب حاصل إذابة K_{sp} يوديد الفضة AgI .

الحل :



ويطرح المعادلتين من بعضهما البعض نحصل على :

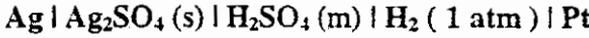


$$0.952 = -RT \ln K_{sp}$$

$$-0.952 = \frac{RT}{F} \ln K_{sp} \quad = 0.059 \log K_{sp} \quad K_{sp} = 1.2 \times 10^{-17}$$

الأمثلة

(1) عندنا الخلية التالية :



التي تمتلك E°_{cell} عند 25°C مساوية لـ 0.627 V - والمطلوب :

أ - كتابة تفاعلات القطبين والخلية الإجمالية .

ب- احسب E_{cell} . عند درجة حرارة 25°C إذا كانت $m = 0.1$

ج- أعد طريقة حساب E_{cell} المتبعة في الفقرة (ب) ولكن هنا استخدم معدل معامل فعالية لـ $0.1 \text{ m H}_2\text{SO}_4$ مساويًا لـ 0.70 .

(2) عندنا الخلية التالية :



وإن جهدي نصفي الخلية عند 25°C هما :



والمطلوب :

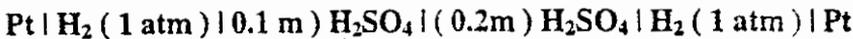
أ- كتابة تفاعلات القطبين والخلية الإجمالية .

ب- حساب E_{cell} و E°_{cell} عند 25°C

ج- إيجاد ثابت توازن عند 25°C لتفاعل الخلية الإجمالية

د - إذا كانت E°_{cell} لا تتغير مع درجة الحرارة. فهل تصبح E_{cell} للخلية أعلاه أكبر أو أصغر أو لا تتغير عند 35°C .

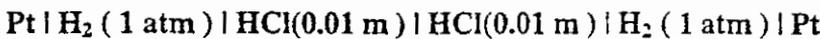
(3) عندنا خلية التركيز التالية :



أ) كتابة تفاعلات القطبين والتغيرات جراء الانتقال وتفاعل الخلية الإجمالية .

ب) حساب E_{cell} إذا كان t_+ تساوي 0.18 لمحلول H_2SO_4 (أهمل تأثيرات معامل الفعالية)

(4) عندنا الخلية التالية :



والمطلوب :

(أ) بعد إهمال التأثيرات الانتقالية انظر فقط في تفاعلات القطبين واحسب القوة الدافعة الكهربائية اثنانظرة لها (الجواب: $E_{\text{cell}} = 0.0$).

(ب) ادخل التغييرات الناشئة من الانتقال واحسب القوة الدافعة الكهربائية العائدة بهذه التغييرات (أي حساب جهد التواء السائل) أخذًا t_{\pm} مسار 0.80 (ودرجة الحرارة هي 25°C). (الجواب: 0.035V).

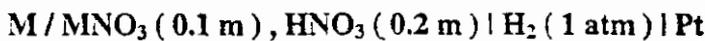
(5) من الناتج التالية عند درجة حرارة 25°C .

التفاعل	E°_{cell}	$\frac{dE^\circ}{dE}$
$\text{Cu} = \text{Cu}^+ + e$	- 0.52	- 0.050
$2\text{NH}_3 + \text{Cu} = \text{Cu} (\text{NH}_3)_2^+$	0.11	- 0.003
$\text{Cu} = \text{Cu}^{2+} + 2e$	- 0.35	- 0.0035

أوجد ما يلي :

(أ) ثابت توازن التفاعل $\text{Cu} + \text{Cu}^{2+} = 2\text{Cu}^+$ (ب) قيم ΔH° , ΔS° , ΔG° للتفاعل $2\text{NH}_3 + \text{Cu}^+ = \text{Cu} (\text{NH}_3)_2^+$ عند درجة حرارة 25°C .

(6) إن الأيون M^+ (لمعدن معين) يشكل مع النترات ملحًا ذائبًا ومع الكلوريد ملحًا شحيح الذوبان. والخلية التالية



تمتلك قوة دافعة كهربائية تساوي 0.5V - عند درجة حرارة 25°C وقد وجد عند إضافة كمية كافية من KCl الصلب لجعل محلول الخلي يحتوي 0.25m K^+ (مع ترسب MCl) إن القوة الدافعة الكهربائية قد تغيرت وأصبحت 0.1V - عند درجة حرارة 25°C احسب K_{sp} لـ MCl (وأهمل تأثيرات معامل التفاعلية)