الفصل الأول

الأكسدة والاختزال

01st Chapter

Oxidation and Reduction

الفصل الأول
الأكسدة والإختزال
Oxidation and Reduction

الأكسدة (Oxidation)

الأكسدة هي فقد العنصر إلكتروناً أو أكثر (أو هي الزيادة في عدد الأكسدة).

الإختزال (Reduction)

الإختزال هو اكتساب العنصر إلكترونا أو أكثر (أو هو النقص في عدد الأكسدة).

العامل المؤكسد (Oxidizing Agent)

هو المادة التي تؤكسد مادة أخرى تتفاعل معها، وتحدث لها عملية اختزال (تكتسب إلكترونا أو أكثر).

العامل المختزل (Reducing Agent)

هو المادة التي تختزل مادة أخرى تتفاعل معها، وتحدث لها عملية أكسدة (تفقد إلكترونا أو أكثر).

المصعد (Anode)

هو القطب الذي :

- يحدث له أكسدة (وتحدث هذه العملية للمصعد في الخلية الجلفانية دائماً ، أما في خلية التحليل الكهربائي فإنه تحدث له الأكسدة عندما يكون غير خامل وأكسدته أسهل من أكسدة أيونات المحلول الإليكتروليتي).
- أو تتم عنده الأكسدة إذا كان خاملاً مثل البلاتين وهذا يحدث في خلية التحليل الكهربائي التي بها أقطاب خاملة حيث تتم الأكسدة حينئذ للأصناف في المحلول الإليكتروليتي بدلاً من أكسدة القطب.

المهبط (Cathode)

هو القطب الذي يحدث على سطحه الإختزال سواء في خلية التحليل الكهربائي أو في الخلية الجلفانية ودوره يكون فقط التوصيل الكهربائي.

مثال (**١-١**)

لديك الخلية المؤلفة من قطبي الهيدروجين والخارصين ذات التصميم الهندسي التالي :

الفصل الأول : الأكسدة والإختزال

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزازي

$$Zn(s)\left|Zn^{2+}(aq)\right\|H^{+}(aq)\left|H_2(g)\right|Pt(s)$$

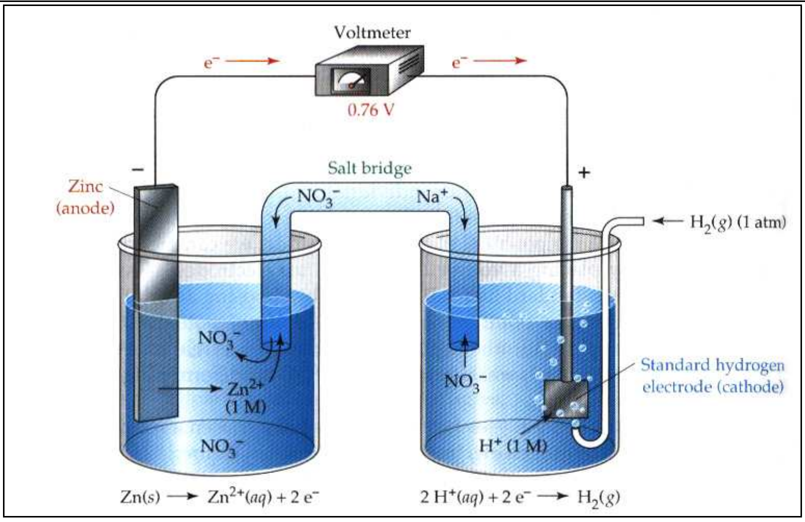


Fig. (1-1) : A galvanic cell consisting of a Zn/Zn^{2+} (1 M) half-cell and a standard hydrogen electrode. Electrons flow from the zinc anode to the S.H.E. (cathode). The measured standard cell potential at 25 °C is 0.76 V.

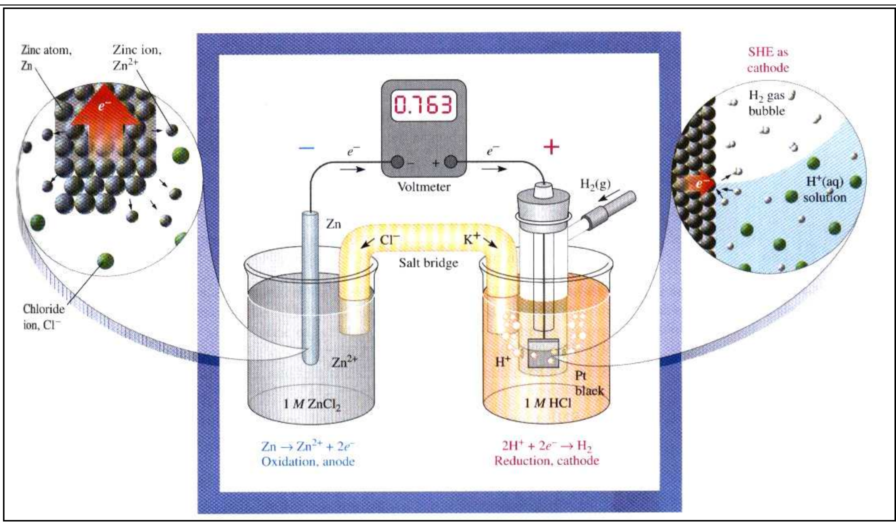


Fig. (1-2) : The $Zn(s)\left|Zn^{2+}(aq, 1\ M)\right\|H^{+}(aq, 1M); H_2(1\ atm)\left|Pt\right.$ in which the following net reaction occurs. $Zn(s) + 2H^{+}(aq) \longrightarrow Zn^{2+}(aq) + H_2(g)$. In this cell the standard hydrogen electrode functions as the cathode.

فإذا علم أن قطب الخارصين يمثل المصعد وقطب الهيدروجين يمثل المهبط ، فإنه يحدث تفاعل الأكسدة لمعدن الخارصين (عامل مختزل) والإختزال لأيون الهيدروجين (عامل مؤكسد) كما يلي :

نصف تفاعل الأكسدة : $Zn(s) \longrightarrow Zn^{2+} + 2\bar{e}$

نصف تفاعل الإختزال : $2H^{+}(aq) + 2\bar{e} \longrightarrow H_2(g)$

التفاعل الكلي : $2H^{+}(aq) + Zn(s) \longrightarrow Zn^{2+}(aq) + H_2(g)$

نلاحظ :

انتقال الإلكترونات من الخارصين الى الهيدروجين وبالتالي فإن :

- الخارصين هو العنصر الذي يتأكسد (يفقد الكترونات)، وبالتالي يعتبر عامل مختزل.
- أيونات الهيدروجين هي المادة التي تختزل (تكتسب إلكترونات)، وبالتالي تعتبر عامل مؤكسد.

مثال (٢-١)

لديك التفاعل التالي :

$$2Ag^{+}(aq) + Pb(s) \longrightarrow 2Ag(s) + Pb^{2+}(aq)$$

وفقاً لهذا التفاعل فإن :

- الرصـاص Pb يتأكسـد (كـل ذرة تفقـد إلكتـرونين) ويعتبـر عامـل مختزل.
- أيونات الفضة (Ag^{+}) تختزل (كل أيون يكتسب الكترون) وتعتبر عامل مؤكسد.

مثال (١-٣)

$$3Ni(s) + 2Cr^{3+}(aq) \longrightarrow 3Ni^{2+}(aq) + 2Cr(s)$$

- النيكـل (Ni) يتأكسـد (كـل ذرة تفقـد إلكتـرونين) ويعتبـر عامـل مختزل.
- أيونـات الكروم (Cr^{3+}) تختـزل (كل أيـون يكتسـب ٣ إلكترونـات) وتعتبر عامل مؤكسد.

مثال (١-٤)

$$2I^{-}(aq) + 2Fe^{3+}(aq) \longrightarrow I_2(s) + 2Fe^{2+}(aq)$$

- أيونـات اليود (I^{-}) تتأكسد (كل أيـون يفقد إلكترونـاً) ويعتبر عامل مختزل.
- أيونــات الحديـد (Fe^{3+}) (الحديـديك) تختـزل (كـل أيـون يكتسـب إلكترونـاً) وتعتبر عامل مؤكسد.

الفصل الأول : الأكسدة والإختزال

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزازي

مثال (١-٥)

بين نصفي تفاعل الأكسدة والإختزال للتفاعل الكلي التالي :

$$Zn(s) + Cu^{2+}(aq) \longrightarrow Zn^{2+}(aq) + Cu(s)$$

ثـم حـدد العنصـر المتأكسـد والمختـزل والعامـل المؤكسـد والعامـل المختزل

الحل

نصـــف تفاعـــل الأكســـدة : $Zn(s) \longrightarrow Zn^{2+}(aq) + 2\overline{e}$

نصـــف تفاعـــل الإخـــتزال : $Cu2+(aq) + 2\overline{e} \longrightarrow Cu(s)$

التفاعـــل الكلـــي $Cu^{2+}(aq) + Zn(s) \longrightarrow Zn^{2+}(aq) + Cu(s)$

المادة المتأكسدة = العامل المختزل = Zn

المادة المختزَلة = العامل المؤكسد = Cu^{2+}

الفصل الأول : الأكسدة والإختزال

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزازي

أعداد الأكسدة (Oxidation Number)

تعريف عدد(رقم) الأكسدة :

هو عدد الإلكترونات التي يمكن أن يفقدها أو تكتسبها أو تساهم بها ذرة العنصر خلال التفاعل.

وفي المركبات التساهمية : هي الشحنة التي تحملها الذرة لو حددنا إلكترونات الروابط التساهمية للذرة الأكثر سالبية كهربائية.

قواعد تحديد أعداد الأكسدة للعناصر

- عدد الأكسدة للعنصر النقي (الحر) غير المرتبط بغيره (ذرة أو جزيء) يساوي صفراً.

أمثلة :

الذرة أو الجزيء	S_8	O_2	Cl_2	H_2	Cu	Ag	Na
عدد الأكسدة	0	0	0	0	0	0	0

- عدد الأكسدة للأيونات أحادية الذرة يساوي شحنتها.

أمثلة :

الأيون	Cl^-	Na^+	Ca^{2+}	Al^{3+}	S^{2-}	O^{2-}
عدد الأكسدة	- 1	+ 1	+ 2	+ 3	-2	-2

الفصل الأول : الأكسدة والإختزال

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزازي

- مجموع أعداد الأكسدة لجميع الذرات في أيون يجب أن تساوي الشحنة الموجودة على ذلك الأيون.

أمثلة :

الأيون	NO_3^-	NH_4^+	PO_4^{3-}	SO_4^{2-}
عدد الأكسدة	- 1	+ 1	- 3	- 2

- مجموع أعداد الأكسدة لجميع الذرات في مركب متعادل (لا يحمل شحنة) يساوي صفراً.

أمثلة :

المركب المتعادل	H_2SO_4	$NaBrO_3$	NO_2	H_2O
مجموع عدد الأكسدة	0	0	0	0

- عدد الأكسدة للهيدروجين في جميع مركباته هو (1+) باستثناء هيدريدات الفلزات مثل هيدريد الصوديوم (NaH) وهيدريد الكالسيوم (CaH_2) فإن عدد الأكسدة له (1-).
- **<u>عدد الأكسدة للأكسجين في جميع مركباته (2 -) باستثناء :</u>**

أ) مركبات فوق الأكاسيد مثل فوق أكسيد الهيدروجين (H_2O_2) وفوق أكسيد الصوديوم (Na_2O_2) وفوق أكسيد البوتاسيوم (K_2O_2) وفوق

الفصل الأول : الأكسدة والإختزال

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزازي

أكسيد الكالسيوم (CaO_2)، فإن عدد الأكسدة للأكسجين فيها يساوي (-1).

ب) مركب فلوريد الأكسجين OF_2، وعدد الأكسدة للأكسجين فيه بالموجب (2 +)، لأن السالبية الكهربائية للفلور أعلى من الأكسجين.

ج) مركب سوبر أكسيد البوتاسيوم KO_2، عدد الأكسدة للأكسجين فيه $\left(-\frac{1}{2}\right)$

- عدد الأكسدة لعناصر المجموعة الفلزية (1 A) (الفلزات القلوية) في مركباته تساوي (1 +).

ومن أمثلة الفلزات القلوية : (Rb, K, Na, Li)

- عدد الأكسدة لعناصر المجموعة السابعة (الهالوجينات) غالباً تساوي (1 -).

ومن أمثلة على الهالوجينات : (F, Cl, Br, I)

أما إذا ارتبط الهالوجين بذرات ذات سالبية كهربائية أعلى منه مثل الأكسجين فإن عدد أكسدة الهالوجين سوف يأخذ عدد أكسدة موجب مثل :

Cl_2O عدد أكسدة الكلور = +1 ، $HClO_3$ عدد أكسدة الكلور = + 5

الفصل الأول : الأكسدة والإختزال

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزازي

مثال (١-٦)

احسب عدد الأكسدة للذرات في المركبات أو الأيونات التالية :

$$\begin{pmatrix} K_2Cr_2O_7,\ NH_4^+,\ S_2O_3^{2-},\ IO_3^-,\ H_2S,\ OF_2,\ NaH_2PO_4,\ Al_2O_3, \\ Na_2O_2,\ Fe(OH)_2^+, V_2O_5, Cr(OH)_6^{3-},\ PO_4^{3-},\ Pb(OH)_3 \end{pmatrix}$$

الحل

عدد الأكسدة	المركب أو الأيون
$2\times(+1) + 2X + 7\times(-2) = 0$ $+2 + 2X - 14$ $2X = -2 + 14 \Rightarrow X = \frac{12}{2} = 6$ **عدد الأكسدة للكروم Cr = + 6**	$\overset{2\times(+1)}{K_2}\overset{2X}{Cr_2}\overset{7\times(-2)}{O_7}$
$X + 4(+1) = +1$ $X + 4 = 1 \Rightarrow X = 1 - 4 = -3$ **عدد الأكسدة للنيتروجين N = (- 3)**	$\overset{X}{N}\overset{4\times(+1)}{H_4^+}$
$2X + 3\times(-2) = -2$ $2X + (-6) = -2$ $2X - 6 = -2$ $2X = 6 - 2$ $2X = 4 \Rightarrow X = +2$ **عدد الأكسدة للكبريت S = + 2**	$\overset{2X}{S_2}\overset{3\times(-2)}{O_3^{2-}}$
$X + 3\times(-2) = -1$ $X + (-6) = -1$ $X = 6 - 1 = +5$ **عدد الأكسدة لليود = + 5**	$\overset{X}{I}\overset{3(-2)}{O_3^-}$

الفصل الأول : الأكسدة والإختزال

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزازي

.... عدد الأكسدة للكبريت S =	H_2S
.... عدد الأكسدة للأكسجين O =	OF_2
.... عدد الأكسدة للفوسفور P =	NaH_2PO_4
.... عدد الأكسدة للألومنيوم Al =	Al_2O_3
.... عدد الأكسدة للصوديوم Na =	Na_2O_2

الفصل الأول : الأكسدة والإختزال

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزازي

$Fe(OH)_2^{+}$	.... عدد الأكسدة للحديد Fe =
V_2O_5	.... عدد الأكسدة للفناديوم V =
$Cr(OH)_6^{3-}$	.... عدد الأكسدة للكروم Cr =
PO_4^{3-}	.... عدد الأكسدة للفوسفور P =
$Pb(OH)_3$	.... عدد الأكسدة للرصاص Pb =

الفصل الأول : الأكسدة والإختزال

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزازي

تفاعلات الأكسدة والإختزال

Oxidation – Reduction Reactions

يمكن التمييز بين تفاعلات الأكسدة والإختزال وغيرها، وذلك من خلال تغير عدد الأكسدة للعنصر في المواد المتفاعلة عنه في المواد الناتجة.

مثال (١-٧)

وضح أي التفاعلات التالية تفاعل أكسدة واختزال :

1) $NaCl \longrightarrow Na^+ + Cl^-$

2) $2NaCl \longrightarrow 2Na + Cl_2$

3) $Fe_3O_4 + H_2 \longrightarrow 3FeO + H_2O$

4) $Na_2O + 2HCl \longrightarrow 2NaCl + H_2O$

5) $CH_4 + 2O_2 \longrightarrow CO_2 + 2H_2O$

الحل

في البداية تكتب أعداد الأكسدة لكل عنصر :

١) $NaCl \longrightarrow Na^+ + Cl^-$

$$\overset{+1}{Na}\,\overset{-1}{Cl} \longrightarrow \overset{+1}{Na^+} + \overset{-1}{Cl^-}$$

الفصل الأول : الأكسدة والإختزال

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزازي

وبذلك فإن عدد الأكسدة لم يتغير مما يعني أن التفاعل السابق ليس تفاعل أكسدة واختزال.

٢) $2NaCl \longrightarrow 2Na + Cl_2$:

$$2\overset{2(+1)}{Na}\overset{2(-1)}{Cl} \longrightarrow 2\overset{0}{Na} + \overset{0}{Cl_2}$$

$$2\overset{+2}{Na}\overset{-2}{Cl} \longrightarrow 2\overset{0}{Na} + \overset{0}{Cl_2}$$

فنلاحظ أن عدد الأكسدة للصوديوم للذرة الواحدة تغير بالنقصان من (+1) الى (0) مما يعني أن الصوديوم تأكسد، وبالمقابل فإن الكلور تغير عدد الأكسدة بالزيادة من (-1) للذرة الواحدة الى (0) مما يعني أن الكلور حدث له اختزال. وبالتالي فإن التفاعل السابق تفاعل أكسدة واختزال.

٣) $Fe_3O_4 + H_2 \longrightarrow 3FeO + H_2O$:

$$\overset{+8}{Fe_3}\overset{4(-2)}{O_4} + \overset{0}{H_2} \longrightarrow 3\overset{3(+2)}{Fe}\overset{3(-2)}{O} + \overset{2(+1)}{H_2}\overset{-2}{O}$$

$$\overset{+8}{Fe_3}\overset{-8}{O_4} + \overset{0}{H_2} \longrightarrow 3\overset{+6}{Fe}\overset{-6}{O} + \overset{+2}{H_2}\overset{-2}{O}$$

بسبب تغير عدد الأكسدة لبعض الذرات فإن التفاعل السابق تفاعل أكسدة واختزال.

٤) $Na_2O + 2HCl \longrightarrow 2NaCl + H_2O$:

$$\overset{2(+1)}{Na_2}\overset{-2}{O} + 2\,\overset{2(+1)}{H}\,\overset{2(-1)}{Cl} \longrightarrow 2\,\overset{2(+1)}{Na}\,\overset{2(-1)}{Cl} + \overset{2(+1)}{H_2}\overset{-2}{O}$$

$$\overset{+2}{Na_2}\overset{-2}{O} + 2\,\overset{+2}{H}\overset{-2}{Cl} \longrightarrow 2\,\overset{+2}{Na}\overset{-2}{Cl} + \overset{+2}{H_2}\overset{-2}{O}$$

٥) $CH_4 + 2O_2 \longrightarrow CO_2 + 2H_2O$:

$$\overset{-4}{C}\overset{4(+1)}{H_4} + 2\overset{2(0)}{O_2} \longrightarrow \overset{+4}{C}\overset{2(-2)}{O_2} + 2\,\overset{2x2(+1)}{H_2}\,\overset{2(-2)}{O}$$

$$\overset{-4}{C}\overset{+4}{H_4} + 2\overset{0}{O_2} \longrightarrow \overset{+4}{C}\overset{-4}{O_2} + 2\overset{+4}{H_2}\overset{-4}{O}$$

لاحظ أن أعداد الأكسدة تغيرت لبعض الذرات مما يعني أن التفاعل أكسدة واختزال

خطوات كتابة نصفي التفاعل لمعادلات الأكسدة والإختزال :

- التعرف على أعداد الأكسدة لكل عنصر في المعادلة.
- فصل العنصر الذي حصل له أكسدة وناتجة في معادلة، مع كتابة عدد الإلكترونات المفقودة في الجهة اليسرى (النواتج).
- فصل العنصر الذي حصل له اختزال وناتجة في معادلة، مع كتابة عدد الإلكترونات المكتسبة في الجهة اليسرى (المتفاعلات).

- وزن الإلكترونات في نصفي المعادلة وذلك بضرب المعادلتين في عدد بحيث تتساوى أعداد الإلكترونات.

مثال (١-٨)

أكتب نصفي تفاعل الأكسدة والإختزال للتفاعل التالي :

$$Al(s) + 2H^{+}(aq) \longrightarrow Al^{3+}(aq) + H_2(g)$$

الحل

$$2 \times \left[Al(s) \longrightarrow Al^{3+}(aq) + 3\bar{e}\right]$$

$$3 \times \left[2H^{+}(aq) + 2\bar{e} \longrightarrow H_2(g)\right]$$

$$2Al(s) + 6H^{+} \longrightarrow 2Al^{3+}(aq) + 3H_2(g)$$

وزن معادلات الأكسدة والإختزال

١) طريقة الأيون – إلكترون (طريقة نصف التفاعل)
٢) طريقة أعداد الأكسدة.

أولاً : طريقة الأيون – إلكترون (طريقة نصف التفاعل)
Ion – Electron (Half Reaction Method)

الخطوات :

١) تحديد أعداد الأكسدة لجميع الذرات، ومنها يحدد العنصر الذي تأكسد والعنصر الذي اختزل.

٢) وزن الذرات التي حصل لها أكسدة واختزال من خلال مقارنة أعداد الأكسدة للذرات. وإذا كانت هذه الذرات موزونة ننتقل للخطوة التالية مباشرة.

٣) كتابة نصفي تفاعل الأكسدة والإختزال كل على حدة.

٤) **وزن الأكسجين، وذلك بإضافة جزيء ماء** عن كل ذرة أكسجين ناقصة.

<u>٥) وزن الهيدروجين كما يلي :</u>

أ) **في الوسط الحامضي** يوازن النقص في ذرات الهيدروجين بإضافة أيون هيدروجين (H^+) عن كل ذرة هيدروجين ناقصة.

ب) في الوسط القاعدي يوازن النقص في ذرات الهيدروجين بإضافة جزيء ماء (H_2O) عن كل ذرة هيدروجين ناقصة وفي الجهة الأخرى يضاف أيون هيدروكسيد (OH^-) عن كل جزيء ماء تمت إضافته.

٦) نوازن الشحنات وذلك بإضافة إلكترونات الى كل نصف على حدة.

٧) توحيد عدد المعامل الحسابي للإلكترونات في حالة عدم تساوي عدد الإلكترونات المفقودة مع المكتسبة بحيث نضرب كل نصف تفاعل في عدد ما بحيث تتساوى أعداد الإلكترونات المفقودة والمكتسبة.

٨) نجمع نصفي التفاعل بعد التخلص من الإلكترونات في كلا المعادلتين.

مثال (١-٩)

أوزن المعادلة التالية في وسط حمضي بطريقة نصف التفاعل :

$$ClO^- + CrO_2^- \longrightarrow CrO_4^{2-} + Cl^-$$

الحل

١) نوجد عدد الأكسدة لجميع الذرات في المعادلة :

الفصل الأول : الأكسدة والإختزال

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزازي

$$\overset{+1}{Cl}\overset{-2}{O^-} + \overset{+3}{Cr}\overset{2(-2)}{O_2^-} \longrightarrow \overset{+6}{Cr}\overset{4(-2)}{O_4^{2-}} + \overset{-1}{Cl^-}$$

$$\Rightarrow \overset{+1}{Cl}\overset{-2}{O^-} + \overset{+3}{Cr}\overset{-4}{O_2^-} \longrightarrow \overset{+6}{Cr}\overset{-8}{O_4^{2-}} + \overset{-1}{Cl^-}$$

ونلاحظ أن عدد الذرات التي حدث لها أكسدة واختزال موزونة على طرفي المعادلة.

٢) كتابة نصفي تفاعل الأكسدة والإختزال :

$\overset{+3}{Cr}O_2^- \longrightarrow \overset{+6}{Cr}O_4^{2-}$ نصف تفاعل الأكسدة

$\overset{+1}{Cl}O^- \longrightarrow \overset{-1}{Cl^-}$ نصف تفاعل الإختزال

٣) نزن الأكسجين بإضافة جزيء ماء عن كل ذرة أكسجين ناقصة الى الطرف الناقص

$$CrO_2^- + 2H_2O \longrightarrow CrO_4^{2-}$$

$$ClO^- \longrightarrow Cl^- + H_2O$$

٤) نوزن الهيدروجين بإضافة أيون (H^+) عن كل ذرة هيدروجين ناقصة :

$$CrO_2^- + 2H_2O \longrightarrow CrO_4^{2-} + 4H^+$$

$$ClO^- + 2H^+ \longrightarrow Cl^- + H_2O$$

الفصل الأول : الأكسدة والإختزال

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزازي

٥) نوزن الشحنات بإضافة إلكترونات الى كل نصف على حدة :

$$\underbrace{CrO_2^- + 2H_2O}_{-1} \longrightarrow \underbrace{CrO_4^{2-} + 4H^+ + 3\bar{e}}_{-1}$$

$$\underbrace{ClO^- + 2H^+ + 2\bar{e}}_{-1} \longrightarrow \underbrace{Cl^- + H_2O}_{-1}$$

٦) توحيد عدد المعامل الحسابي للإلكترونات :

$$2 \times \left[CrO_2^- + 2H_2O \longrightarrow CrO_4^{2-} + 4H^+ + 3\bar{e}\right]$$

$$3 \times \left[ClO^- + 2H^+ + 2\bar{e} \longrightarrow Cl^- + H_2O\right]$$

وبالتالي تصبح المعادلات :

$$2CrO_2^- + 4H_2O \longrightarrow 2CrO_4^{2-} + 8H^+ + 6\bar{e}$$

$$3ClO^- + 6H^+ + 6\bar{e} \longrightarrow 3Cl^- + 3H_2O$$

٧) نجمع نصفي التفاعل بعد التخلص من الإلكترونات في كلا المعادلتين :

$$2CrO_2^- + 4H_2O \longrightarrow 2CrO_4^{2-} + 8H^+ + 6\bar{e}$$

$$3ClO^- + 6H^+ + 6\bar{e} \longrightarrow 3Cl^- + 3H_2O$$

$$2CrO_2^- + 4H_2O + 3ClO^- + 6H^+ + 6\bar{e} \longrightarrow 2CrO_4^{2-} + 8H^+ + 3Cl^- + 3H_2O + 6\bar{e}$$

وبحذف المكرر من الطرفين نحصل على المعالة النهائية التالية :

$$2CrO_2^- + 3ClO^- + H_2O \longrightarrow 2CrO_4^{2-} + 3Cl^- + 2H^+$$

مثال (١٠-١)

أوزن المعادلة في وسط قاعدي بطرية أيون – الكترون :

$$Cr_2O_7^{2-} + S \longrightarrow SO_2 + Cr_2O_3$$

الحل

١) إيجاد عدد الأكسدة لجميع الذرات في المعادلة :

$$\overset{2\,(6)}{Cr_2}\ \overset{7\,(-2)}{O_7^{2-}} + \overset{0}{S} \longrightarrow \overset{+4}{S}\ \overset{2(-2)}{O_2} + \overset{2\,(+3)}{Cr_2}\ \overset{3\,(-2)}{O_3}$$

$$\overset{12}{Cr_2}\ \overset{-14}{O_7^{2-}} + \overset{0}{S} \longrightarrow \overset{+4}{S}\ \overset{-4}{O_2} + \overset{+6}{Cr_2}\ \overset{-6}{O_3}$$

٢) كتابة نصفي تفاعل الأكسدة والإختزال كل على حدة :

$$Cr_2O_7^{2-} \xrightarrow{\text{oxidation}} Cr_2O_3$$

$$S \xrightarrow{\text{reduction}} SO_2$$

٣) وزن الأكسجين بإضافة جزيء ماء عن كل ذرة أكسجين ناقصة :

$$Cr_2O_7^{2-} \longrightarrow Cr_2O_3 + 4H_2O$$

$$S + 2H_2O \longrightarrow SO_2$$

الفصل الأول : الأكسدة والإختزال

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزازي

٤) وزن الهيدروجين بإضافة جزيء ماء عن كل ذرة هيدروجين ناقصة، وفي الجهة الأخرى يضاف أيون الهيدروكسيد عن كل جزيء ماء تمت إضافته :

$$Cr_2O_7^{2-} + 8H_2O \longrightarrow Cr_2O_3 + 4H_2O + 8OH^-$$
$$S + 2H_2O + 4OH^- \longrightarrow SO_2 + 4H_2O$$

٥) نوزن الشحنات وذلك بإضافة إلكترونات الى كل نصف على حدة :

$$Cr_2O_7^{2-} + 8H_2O + 6\overline{e} \longrightarrow Cr_2O_3 + 4H_2O + 8OH^-$$
$$S + 2H_2O + 4OH^- \longrightarrow SO_2 + 4H_2O + 4\overline{e}$$

٦) توحيد المعامل الحسابي للإلكترونات :

$$2\times\left[Cr_2O_7^{2-} + 8H_2O + 6\overline{e} \longrightarrow Cr_2O_3 + 4H_2O + 8OH^-\right]$$
$$3\times\left[S + 2H_2O + 4OH^- \longrightarrow SO_2 + 4H_2O + 4\overline{e}\right]$$

وبالتالي تصبح المعادلات بعد ضربها بالمعامل الحسابي :

$$2Cr_2O_7^{2-} + 16H_2O + 12\overline{e} \longrightarrow 2Cr_2O_3 + 8H_2O + 16OH^-$$
$$3S + 6H_2O + 12OH^- \longrightarrow 3SO_2 + 12H_2O + 12\overline{e}$$

الفصل الأول : الأكسدة والإختزال

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزازي

٧) نجمع نصفي التفاعل :

$$2Cr_2O_7^{2-} + 16H_2O + 12\overline{e} \longrightarrow 2Cr_2O_3 + 8H_2O + 16OH^-$$
$$3S + 6H_2O + 12OH^- \longrightarrow 3SO_2 + 12H_2O + 12\overline{e}$$

$$2Cr_2O_7^{2-} + 3S + 22H_2O + 12OH^- + 12\overline{e} \longrightarrow 2Cr_2O_3 + 3SO_2 + 20H_2O + 16OH^- + 12\overline{e}$$

٨) نختصر المتكرر في الطرفين :

$$2Cr_2O_7^{2-} + 3S + 2H_2O \longrightarrow 2Cr_2O_3 + 3SO_2 + 4OH^-$$

تطبيقات إضافية بحلول نهائية لوزن تفاعلات الأكسدة والإختزال بطرية الأيون – الكترون

مثال (١-١١)

١) أوزن المعادلة التالية في وسط حامضي بطريقة أيون – الكترون (طريقة نصف التفاعل) :

$$NO_3^- + Ca \longrightarrow N_2 + Ca^{2+}$$

الحل

الجواب : $5Ca + 2NO_3^- + 12H^+ \longrightarrow 5Ca^{2+} + N_2 + 6H_2O$

مثال (١-١٢)

أوزن المعادلة التالية في وسط قاعدي بطريقة أيون – الكترون (طريقة نصف التفاعل) :

$$Cl_2 + S_2O_3^{2-} \longrightarrow SO_4^{2-} + Cl^-$$

الحل

الجواب : $4Cl_2 + S_2O_3^{2-} + 10\,OH^- \longrightarrow 8Cl^- + 2SO_4^{2-} + 5H_2O$

الفصل الأول : الأكسدة والإختزال

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزازي

مثال (١-١٣)

أوزن نصف التفاعل التالي في وسط حمضي بطريقة أيون – الكترون :

$$IO_3^- \longrightarrow I_2$$

الحل

الجواب : $2IO_3^- + 12H^+ + 10\bar{e} \longrightarrow I_2 + 6H_2O$

مثال (١-١٤)

أوزن نصف التفاعل التالي في وسط قاعدي بطريقة أيون – الكترون :

$$CrO_4^{2-} \longrightarrow CrO_2^-$$

الحل

الجواب : $CrO_4^{2-} + 4H_2O + 3\bar{e} \longrightarrow CrO_2^- + 2H_2O + 4OH^-$

مثال (١-١٥)

أوزن نصف التفاعل التالي في وسط قاعدي بطريقة أيون – الكترون :

$$Pb(OH)_3^- \longrightarrow PbO_2$$

الحل

الجواب : $Pb(OH)_3^- + OH^- \longrightarrow PbO_2 + 2H_2O + 2\bar{e}$

الفصل الأول : الأكسدة والإختزال

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزازي

مثال (١-١٦)

أوزن المعادلات التالية في وسط قاعدي بطريقة أيون – الكترون (نصف التفاعل) :

$$1)\ Cl_2 + S_2O_3^{2-} \longrightarrow Cl^- + SO_4^{2-} +$$

$$2)\ MnO_4^- + N_2H_4 \longrightarrow MnO_2 + N_2$$

$$3)\ Br_2 \longrightarrow BrO_3^- + Br^-$$

$$4)\ Mn(OH)_2 \longrightarrow Mn_2O_3$$

الحل

$$1)\ 4Cl_2 + S_2O_3^{2-} + 10\ OH^- \longrightarrow 8\ Cl^- + 2SO_4^{2-} + 5H_2O$$

$$2)\ 4MnO_4^- + 3N_2H_4 \longrightarrow 4MnO_2 + 3N_2 + 4H_2O + 4OH^-$$

$$3)\ 6Br_2 + 12OH^- \longrightarrow 2BrO_3^- + 10\ Br^- + 6H_2O$$

$$4)\ 2Mn(OH)_2 + 2OH^- \longrightarrow Mn_2O_3 + 3H_2O + 2\bar{e}$$

مثال (١-١٧)

أوزن المعادلات التالية في وسط حامضي بطريقة أيون – الكترون (نصف التفاعل) :

$$1)\ IO_3^- + SO_3^{2-} \longrightarrow I_2 + SO_4^{2-}$$

$$2)\ Zn + NO_3^- \longrightarrow Zn^{2+} + NH_4^+$$

$$3)\ P_4 \longrightarrow H_2PO_4^-$$

$$4) H_3AsO_4 \longrightarrow As_2O_3$$

الفصل الأول : الأكسدة والإختزال

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزازي

الحل

1) $2IO_3^- + 2H^+ + 5SO_3^{2-} \longrightarrow I_2 + H_2O + 5SO_4^{2-}$

2) $4\,Zn + NO_3^- + 10H^+ \longrightarrow 4\,Zn^{2+} + NH_4^+ + 3H_2O$

3) $P_4 + 16H_2O \longrightarrow 4H_2PO_4^- + 24H^+ + 20\,\bar{e}$

4) $2H_3AsO_4 + 4H^+ + 4\bar{e} \longrightarrow As_2O_3 + 5H_2O$

ثانياً : طريقة أعداد الأكسدة

الخطوات :

١) وزن الذرات (باستثناء الهيدروجين والأكسجين) التي حصل بها أكسدة واختزال إذا كانت غير موزونة.

٢) تحديد أعداد الأكسدة لجميع الذرات في التفاعل. ومن هنا سوف يتبين العنصر الذي حدث له أكسدة والعنصر الذي حدث له اختزال.

٣) صل العنصر الذي حدث له أكسدة مع ناتج تأكسده، واكتب على الخط عدد الإلكترونات المفقودة. وصل العنصر الذي حصل له اختزال مع ناتج اختزاله بخط واكتب على اخط عدد الإلكترونات المكتسبة.

٤) وحد عدد المعامل الحسابي للإلكترونات في حالة عدم تساوي عدد الالكترونات المفقودة مع المكتسبة.

٥) يوازن النقص في ذرات الأكسجين بإضافة جزيء ماء عن كل ذرة أكسجين ناقصة.

٦) يوازن النقص في ذرات الهيدروجين حسب الوسط :

أ) في الوسط الحامضي يوازن النقص في ذرات الهيدروجين بإضافة أيون هيدروجين (H^+) عن كل ذرة هيدروجين ناقصة.

ب) في الوسط القاعدي يوازن النقص في ذرات الهيدروجين بإضافة جزيء ماء (H_2O) عن كل ذرة هيدروجين ناقصة وفي الجهة الأخرى يضاف أيون الهيدروكسيد (OH^-) عن كل جزيء ماء تمت إضافته.

٦) نختصر المتكرر في المواد المتفاعلة والناتجة.

مثال (١-١٨)

زن المعادلة التالية في وسط حمضي بطريقة تغير أعداد الأكسدة :

$$Fe^{2+} + NO_3^- \longrightarrow Fe^{3+} + NO$$

الحل

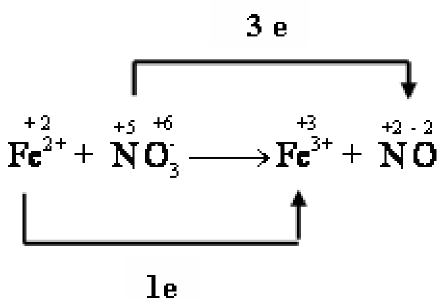
١) من المعادلة المعطاة في السؤال فإن الذرات التي حصل بها أكسدة واختزال موزونة.

٢) نحدد أعداد الأكسدة لجميع الذرات :

$$\overset{+2}{Fe^{2+}} + \overset{+5}{N}\overset{+6}{O_3^-} \longrightarrow \overset{+3}{Fe^{3+}} + \overset{+2}{N}\overset{-2}{O}$$

ونلاحظ أن الحديد قد زاد رقم الأكسدة له من (2+) الى (3+) وبالتالي حدث له أكسدة، وبالمقابل فإن النيتروجين نقص عدد الأكسدة له من (5+) الى (2+) مما يعني حدوث عملية اختزال له.

٣) نصل بخط بين (Fe^{2+}) الذي حصل له أكسدة مع ناتج الأكسدة (Fe^{3+}) مع كتابة عدد الإلكترونات المفقودة، ونصل بين (NO_3^-) الذي حدث له اختزال مع ناتج الإختزال (NO) بخط مع كتابة عدد الإلكترونات المكتسبة على الخط.



٤) نساوي عدد الإلكترونات بضرب المواد المشتركة في الأكسدة (Fe^{2+}, Fe^{3+}) في العدد (3)، وبضرب المواد المشتركة في الإختزال (NO_3^-, NO) في العدد (1):

$$3Fe^{2+} + NO_3^- \longrightarrow 3Fe^{3+} + NO$$

٥) نوزن النقص في ذرات الأكسجين بإضافة جزيء ماء عن كل ذرة أكسجين ناقصة.

$$3Fe^{2+} + NO_3^- \longrightarrow 3Fe^{3+} + NO + 2H_2O$$

٦) نوزن النقص في ذرات الهيدروجين بإضافة H^+ عن كل ذرة هيدروجين ناقصة :

$$3Fe^{2+} + NO_3^- + 4H^+ \longrightarrow 3Fe^{3+} + NO + 2H_2O$$

مثال (١-١٩)

أوزن المعادلة التالية في وسط قاعدي بطريقة التغير في أعداد الأكسدة :

$$Fe_3O_4 + MnO_4^- \longrightarrow Fe_2O_3 + MnO_2$$

الحل

١) نزن الذرات التي يحصل بها كسدة واختزال (باستثناء ذرات الهيدروجين والأكسجين) :

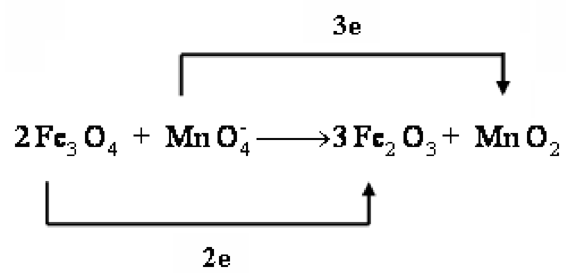
$$2Fe_3O_4 + MnO_4^- \longrightarrow 3Fe_2O_3 + MnO_2$$

٢) نوجد أعداد الأكسدة لجميع الذرات :

$$2\overset{+16}{Fe_3}\ \overset{2\times4\times(-2)}{O_4} + \overset{+7}{Mn}\ \overset{4\times(-2)}{O_4^-} \longrightarrow 3\overset{+18}{Fe_2}\ \overset{3\times3\times(-2)}{O_3} + \overset{+4}{Mn}\ \overset{2\times(-2)}{O_2}$$

$$2\overset{+16}{Fe_3}\overset{-16}{O_4} + \overset{+7}{Mn}\overset{-8}{O_4^-} \longrightarrow 3\overset{+18}{Fe_2}\overset{-18}{O_3} + \overset{+4}{Mn}\overset{-8}{O_2}$$

٣) نصل بين المادة التي حدث لها أكسدة (Fe_3O_4) مع ناتج الأكسدة (Fe_2O_3) ،مع كتابة عدد الإلكترونات المفقودة $(2\bar{e})$، ونصل المادة التي حدث لها اختزال (MnO_4^-) مع ناتج الإختزال (MnO_2) مع كتابة عدد الإلكترونات المكتسبة $(3\bar{e})$.



٤) نضرب عدد الإلكترونات المشتركة في الأكسدة (Fe_3O_4, Fe_2O_3) في (3)، ونضرب المواد المشتركة في الإختزال (MnO_4^-, MnO_2) في العدد (2).

$$6\,Fe_3O_4 + 2MnO_4^- \longrightarrow 9\,Fe_2O_3 + 2MnO_2$$

٥) نوزن النقص في ذرات الأكسجين بإضافة جزيء ماء عن كل ذرة أكسجين ناقصة :

$$6\,Fe_3O_4 + 2MnO_4^- \longrightarrow 9\,Fe_2O_3 + 2MnO_2 + H_2O$$

٦) نوزن النقص في ذرات الهيدروجين بإضافة جزيء ماء (H_2O) عن كل ذرة هيدروجين ناقصة وفي الجهة الأخرى يضاف أيون الهيدروكسيد (OH^-) عن كل جزيء ماء تمت إضافته.

$$6Fe_3O_4 + 2MnO_4^- + 2H_2O \longrightarrow 9Fe_2O_3 + 2MnO_2 + H_2O + 2OH^-$$

٧) بحذف المكرر في المواد المتفاعلة والناتجة نحصل على :

$$6Fe_3O_4 + 2MnO_4^- + H_2O \longrightarrow 9Fe_2O_3 + 2MnO_2 + 2OH^-$$

مثال (١-٢٠)

أوزن المعادلات التالية في وسط حمضي بطريقة أعداد الأكسدة :

1) $S + HNO_3 \longrightarrow SO_2 + NO$

2) $SO_3^{2-} + MnO_4^- \longrightarrow SO_4^{2-} + MnO_2$

3) $Zn + NO_3^- \longrightarrow Zn^{2+} + NH_4^+$

4) $MnO_4^- + C_2O_4^{2-} \longrightarrow Mn^{2+} + CO_2$

الحل

1) $3S + 4HNO_3 \longrightarrow 3SO_2 + 4NO + 2H_2O$

2) $3SO_3^{2-} + 2MnO_4^- + 2H^+ \longrightarrow 3SO_4^{2-} + 2MnO_2 + H_2O$

3) $4Zn + NO_3^- + 10H^+ \longrightarrow 4Zn^{2+} + NH_4^+ + 3H_2O$

4) $2MnO_4^- + 5C_2O_4^{2-} + 16H^+ \longrightarrow 2Mn^{2+} + 10CO_2 + 8H_2O$

الفصل الأول : الأكسدة والإختزال

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزازي

مثال (١-٢١)

أوزن المعادلات التالية في وسط قاعدي بطريقة أعداد الأكسدة :

1) $ClO^- + CrO_2^- \longrightarrow + Cl^- + CrO_4^{2-}$

2) $Cl_2 + S_2O_3^{2-} \longrightarrow Cl^- + SO_4^{2-}$

3) $MnO_4^- + N_2H_4 \longrightarrow MnO_2 + N_2$

4) $Cl_2 + S_2O_3^{2-} \longrightarrow Cl^- + SO_4^{2-}$

الحل

1) $3ClO^- + 2CrO_2^- + 2OH^- \longrightarrow 2CrO_4^{2-} + 3Cl^- + H_2O$

2) $4Cl_2 + S_2O_3^{2-} + 10\,OH^- \longrightarrow 8Cl^- + 2SO_4^{2-} + 5H_2O$

3) $4MnO_4^- + 3N_2H_4 \longrightarrow 4MnO_2 + 3N_2 + 4H_2O + 4OH^-$

4) $4Cl_2 + S_2O_3^{2-} + 10\,OH^- \longrightarrow 2SO_4^{2-} + 8Cl^- + 5H_2O$

الفصل الثاني

الخلايا الجلفانية

02nd Chapter

Galvanic Cells

الفصل الثاني
الخلايا الجلفانية
Galvanic Cells

مقدمة

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

ولقد عرفنا مما سبق أن عملية التأكسد تتضمن فقد إلكترونات بينما عملية الإختزال تتضمن اكتساب الكترونات، وعلى ذلك فإذا عملت الترتيبات أثناء حدوث تفاعل تأكسد – اختزال بحيث يمكن إمرار الإلكترونات التي تنتقل في تفاعل تلقائي من هذا النوع، خلال موصل فلزي فإنه يمكن استخدام هذا التفاعل كمصدر للطاقة الكهربائية (شكل (٢-١)، (٢-٢)) **ويمكن حدوث ذلك إذا منعت المواد المتفاعلة من الإتصال المباشر**، وفي حالة اتصالها المباشر فإن الطاقة تنطلق على هيئة طاقة حرارية بدلاً من الطاقة الكهربائية.

وعموماً فإن الخلايا الكهروكيميائية تستخدم لغرضين :

أ) تحويل الطاقة الكيميائية إلى طاقة كهربائية نتيجة لبعض التغيرات أو التفاعلات الكيميائية (خلايا جلفانية). ومن الأمثلة على

هذا النوع من الخلايا، الخلايا الجافة (خلايا لي كلانشيه) والتي يتم فيها تحويل الطاقة الكيميائية الى طاقة كهربائية (شكل (٢-٣)).

ب) تحويل الطاقة الكهربائية إلى طاقة كيميائية وفيها يتم الحصول على تفاعلات كيميائية نتيجة مرور تيار كهربائي في محلول، وتسمى بعملية التحليل الكهربائي (خلايا التحليل الكهربائي).

ومثال ذلك البطاريات أثناء شحنها وفيها يتم تحويل الطاقة الكهربائية إلى طاقة كيميائية.

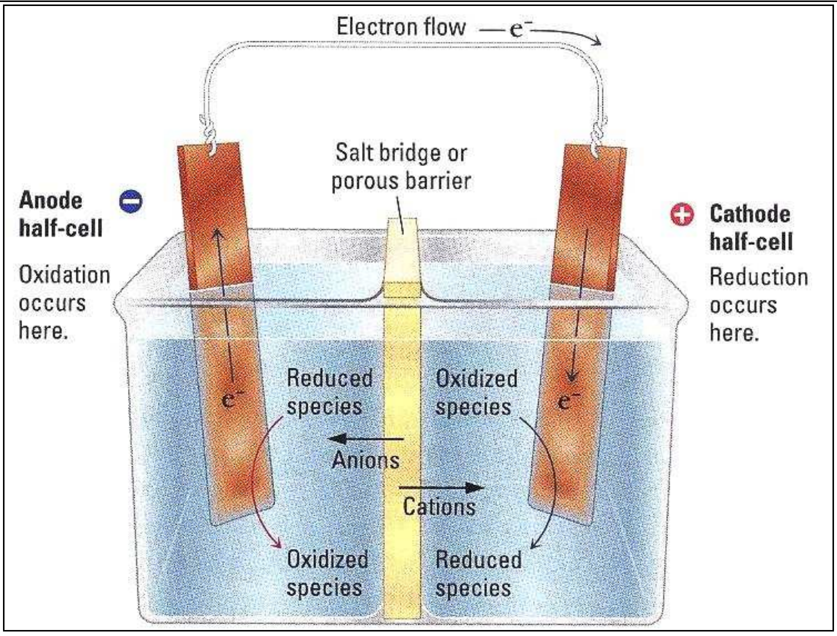


Fig. (2-1) : Summery of the terminology used in voltaic cells. Oxidation occurs at the anode, and reduction occurs at the cathode. Electrons move from the negative electrode (anode) to the positive electrode (cathode) through the external wire. The electrical circuit is completed in the solution by the movement of ions-anions move from the salt bridge compartment to the anode compartment, and cations move from the salt bridge compartment to the cathode compartment. The compartments can be separated either by a salt bridge or a porous barrier.

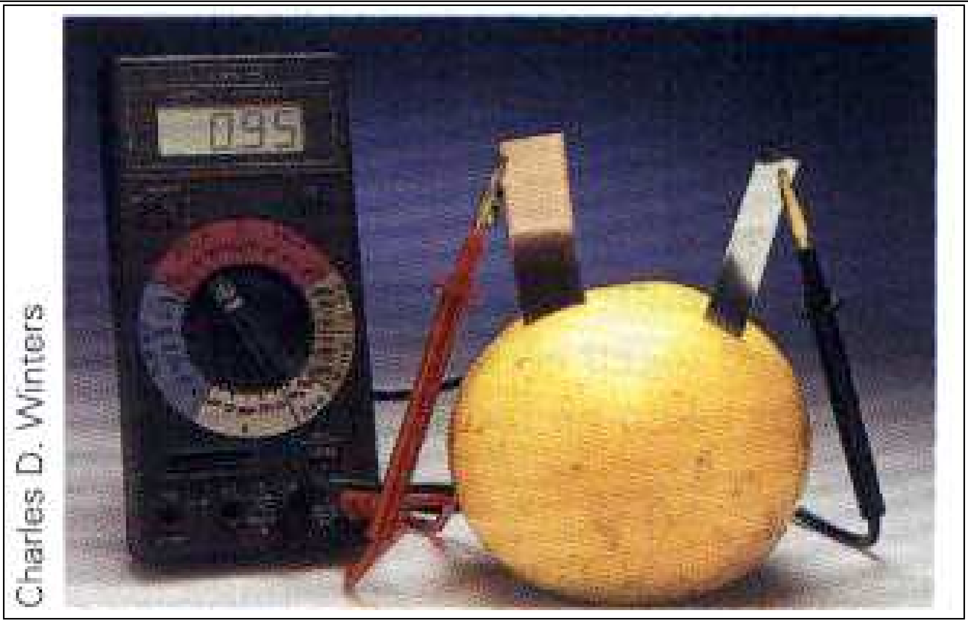


Fig. (2-2) : A grapefruit battery. A voltaic cell can be made by inserting zinc and copper electrodes into a grapefruit. A potential of 0.95 V is obtained. (The water and citric acid of the fruit allow for an ion conduction between electrodes). This cell is more complicated than the one in above figure.

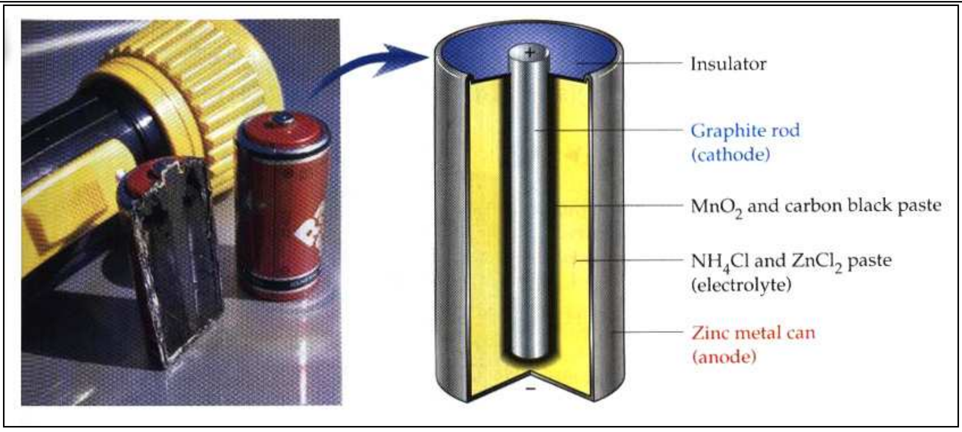


Fig. (2-3) : Leclanche' dry cell and a cutaway view.

ولكن ما الفرق بين الخلية والبطارية؟

يمكن التفريق بينهما بالقول بأن الخلية عبارة عن قطبين مغمورين في محلول إليكتروليتي قادر على إعطاء تيار كهربائي نتيجة لتفاعل كيميائي يتم داخل الخلية، **أما البطارية** فهي عبارة عن سلسلة من خليتين أو أكثر. ومثال ذلك بطارية الرصاص (٦ فولت) وهي البطارية المستخدمة في السيارات وهي عبارة عن سلسلة من خليتين كل منهما ذات جهد قدره "٢ فولت" (شكل (٢-٤)).

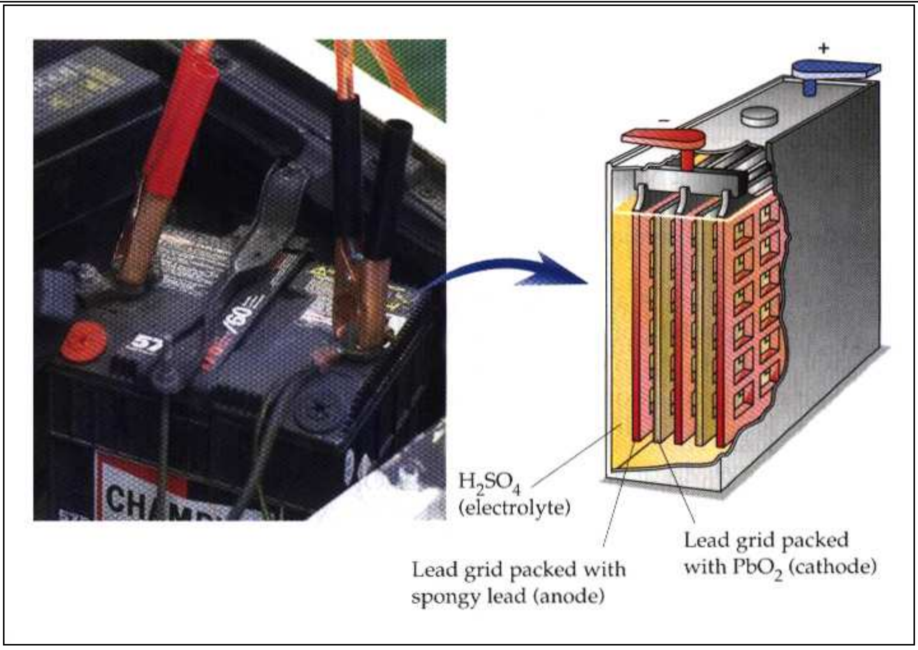


Fig. (2-4) : A lead storage battery and a cutaway view of one cell. Each electrode consists of several grids with a large surface area so that the battery can deliver the high currents required to start an automobile engine. The electrolyte is aqueous sulfuric acid.

مزيد من القراءة

في القرن الثامن عشر الميلادي وجد العالم الإيطالي جالفاني (Galvani) (١٧٣٧ – ١٧٩٨م)، وهو متخصص في مجال التشريح، أن انتفاضة لاإرادية تنتاب ضفدعاً حينما يتماس سلكان معدنيان موصولان بفخذيه.

هذه كانت واحدة من أشهر التجارب التي نمت وتطورت حتى صارت فرعاً من الفروع الهامة في الكيمياء الكهربائية.

وقد وجد أن حدوث بعض التفاعلات الكيميائية يصاحبه فقد إلكترونات من قبل احد المواد واكتسابها من قبل مادة أخرى. وتسمى هذه التفاعلات بتفاعلات الأكسدة **والاختزال باعتبار الأكسدة هي عملية فقد إلكترونات والاختزال عملية اكتساب إلكترونات.**

ومجالات الإستفادة من الكيمياء الكهربائية لا حصر لها ابتداءً من ألعاب الأطفال وحتى المركبات الفضائية.

هناك نوع من الخلايا يستفيد من التغيرات الفيزيائية والكيميائية في إنتاج الطاقة. وشكل الطاقة الناتجة هذا هو ذلك الشكل الذي يحرص عليه الإنسان ويرغب من خلاله التعامل مع الطاقة، لأسباب عديدة أهمها أنه شكل نظيف بالنسبة للإنسان والبيئة إضافة إلى أنه قليل التكلفة وهذا هو شكل الطاقة الكهربائية.

وفي هذا النوع من الخلايا يحدث تحويل للطاقة الكيميائية إلى طاقة كهربائية.

وكانت هذه الخلايا تسمى خلايا فولتا أو الخلايا الفولتية (Volta) الذي كان له قصب السبق في معرفة إمكانية الحصول على طاقة كهربائية من التفاعلات الكيميائية، ولكنها تعرف الآن **بالخلايا الجلفانية** نسبةً إلى جلفاني الذي كان له فضل في إيضاح فوائد هذا النوع من الخلايا.

والنوع الآخر من الخلايا يعرف بخلايا **التحليل الكهربي** وفيه يتم توصيل محاليل المواد الإليكتروليتية للتيار الكهربائي من خلال إحداث عمليات كيميائية (أكسدة واختزال) للأيونات السالبة والموجبة نتيجة لمرور التيار الكهربائي.

بكل بساطة، فإن الخلية الكهروكيميائية عبارة عن قطبين موصولين ببعض ومكونين لدائرة كهربائية.

أهمية الكيمياء الكهربائية وتطبيقاتها

الكيمياء الكهربائية تقدم تفسيراً لكثير من الظواهر ، مثل : تنقية المعادن (شكل (٢-٥)) ، تآكل المعادن (شكل (٢-٦)) تفاعلات الأيونات مع بعضها ومع المذيب في المحلول.

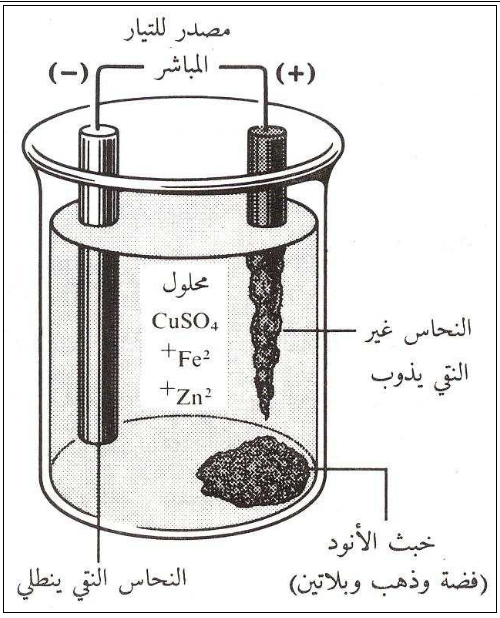
وللعمليات الإلكتروكيميائية أهمية عملية في الكيمياء وفي الحياة اليومية. فالخلايا الإلكتروليتية تمدنا بمعلومات حول البيئة الكيميائية، وكذلك عن الطاقة اللازمة لحدوث العديد من تفاعلات الأكسدة والإختزال المهمة. **هذا بالإضافة الى أن التحليل الكهربائي يستعمل لعمل العديد من المركبات الكيميائية الهامة** التي لها استعمالاتها في حياتنا، ومن أمثلتها، هيدروكسيد الصوديوم NaOH، الذي يستعمل لعمل الصابون، والورق، والعديد من الكيميائيات الأخرى، والمبيض السائل NaOCl.

ولسنوات عديدة، لا تزال الخلايا الفولتية مثل الخلية الجافة تزود الأضواء الومضية، والراديوهات، والحاسبات الإلكترونية وآلات التصوير، وألعاب الأطفال، بالقوة اللازمة لتشغيلها. وقد حققت بطارية التخزين الرصاصية المعتادة تطبيقات واسعة الإنتشار، خصوصاً في السيارات.

أما خلايا الوقود فهي حديثة (شكل (٢-٧))، وفيها يتم الحصول على الطاقة من احتراق الوقود، ويتم تحويل هذه الطاقة مباشرة الى

كهربـاء. ولهـذه الخلايـا اسـتعمالات عديـدة، خصوصـاً فـي سـفن الفضاء.

وقد سـاعدت المعرفـة الإلكتروكيميائيـة العلمـاء فـي إنتـاج الأجهـزة الحديثـة اللازمـة لتحليـل التلـوث وإجـراء الأبحـاث الطبيـة الحيويـة. وبمساعدة المجسات الإلكتروكيميائية الدقيقة بدأ العلمـاء فـي دراسـة التفاعلات الكيميائية التي تحدث في الخلايا الحية.



شكل (٢-٥) : تنقية النحاس بالتحليل الكهربائي.

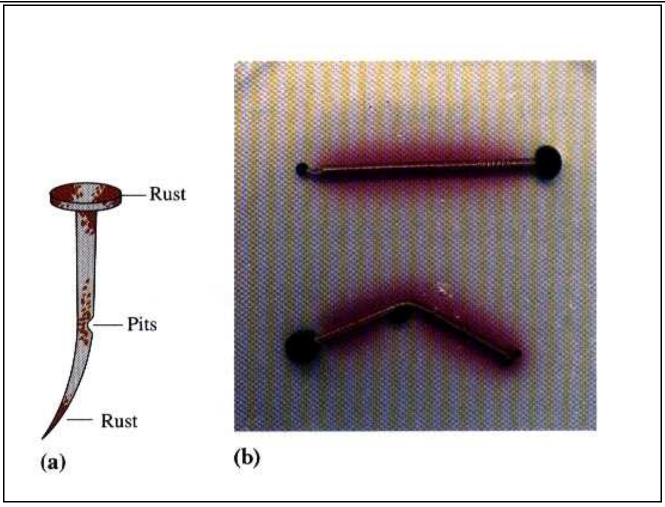
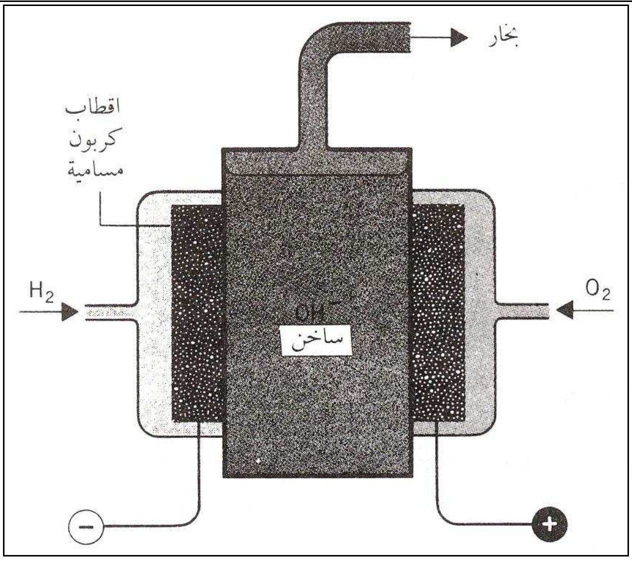


Fig. (2-6) :
a) A bent nail corrodes at points of strain and "active" metal atoms.
b) Two nails were placed in an agar gel that contained phenolphthalein and potassium ferricyanide, $K_3[Fe(CN)_6]$. As the nails corroded they produced Fe^{2+} ions at each end and at the bend. Fe^{2+} ions react with $[Fe(CN)_6]^{3-}$ ions to form $Fe_3[Fe(CN)_6]_2$, an intensely blue-colored compound. The rest of each nail is the cathode, at which water is reduced to H_2 and OH^- ions. The OH^- ions turn phenolphthalein pink.



شكل (٢-٧) : رسم مبسط لخلية وقود (هيدروجين – أكسجين).

الوحدات الكهربائية والعلاقة بينها

أمكن تطبيق قانون أوم على محاليل الإليكتروليتات، وينص هذا القانون على أن : "شدة التيار (I) تتناسب تناسباً طردياً مع القوة الدافعة الكهربائية المستخدمة (E)، وعكسياً مع المقاومة (R)، أي أن:

$$I = \frac{E}{R}$$

ويعبر عن شدة التيار(I) بوحدة الأمبير(A) ، والجهد (E) بالفولت(V)، والمقاومة (R) بالأوم (Ω).

أقسام تيار الكهرباء

هناك نوعان من تيار الكهرباء المستمر والمتردد.

- **التيار المتردد**

التيار المتردد هو التيار المستخدم في المنازل لكافة الأغراض من إنارة وتسخين وتشغيل للآلات – ويتولد من إدارة ملف من سلك النحاس في المجال المغناطيسي، **وفيه تتردد الإلكترونات في اتجاهين متضادين بسرعة**.

- **التيار المستمر**

يتولد التيار المستمر من مركم (بطارية) أو مقومات التيار المتردد وفيه تتحرك الإلكترونات في اتجاه واحد فقط.

تقسيم المواد من حيث توصيلها

١) الموصلات

وهي تلك المواد التي تسمح بمرور التيار الكهربائي دون أن تتحلل به وهي العناصر مثل الكربون والمعادن.

٢) المواد العازلة

وهي تلك المواد التي لا تسمح بمرور التيار الكهربائي، وهي مركبات تحتوي على روابط تساهمية مثل المركبات العضوية كالسيليكات.

٣) أشباه الموصلات

وهي تلك المواد المتوسطة بين الموصلات والمواد العازلة.

٤) الإليكتروليتات

وهي مواد توصل التيار الكهربائي ولكنها تتحلل به، كما أنها تتأين عند ذوبانها في الماء.

وإن من أهم ما تعنى الكيمياء الكهربائية بدراسته تفاعلات الأكسدة والإختزال.

تفاعلات الأكسدة والإختزال

تعريف الأكسدة (Oxidation)

مر معنا تعريفها في الفصل الأول وهو أن الأكسدة : " العملية التي يحدث فيها فقد إلكترونات، أو هي التفاعل الذي يؤدي الى جعل الأكسدة لذرة أو جزيء أو أيون أكثر إيجابية".

مثال توضيحي لتفاعل الأكسدة

$$\underbrace{Fe^{2+}}_{+2} \xrightarrow{\text{oxidation}} \underbrace{Fe^{3+} + \bar{e}}_{+3\,-1\,=\,+2}$$

$$\underbrace{Zn}_{0} \xrightarrow{\text{oxidation}} \underbrace{Zn^{2+} + 2\bar{e}}_{+2\,-\,2\,=\,0}$$

تعريف الإختزال (Reduction)

الإختزال هو العملية التي يحدث فيها اكتساب للإلكترونات أو هو التفاعل الذي تصبح فيه الحالة التأكسدية لأيون أو ذرة أو جزيء أقل إيجابية.

مثال توضيحي لتفاعل الإختزال

$$\underbrace{Fe^{3+} + \bar{e}}_{+3\,-1\,=\,+2} \xrightarrow{\text{reduction}} \underbrace{Fe^{2+}}_{+2}$$

$$\underbrace{Zn^{2+} + 2\bar{e}}_{+2\,-\,2\,=\,0} \xrightarrow{\text{reduction}} \underbrace{Zn}_{0}$$

ويلاحظ من المثالين السابقين أن عملية الإختزال هي التفاعل العكسي لعملية الأكسدة.

مثال توضيحي لتفاعل أكسدة واختزال

عند غمر قطعة خارصين (Zn) في محلول كبريتات نحاس ($CuSO_4$)

(شكل (٢-٨)، (٢-٩)) يحدث تفاعل تلقائي يتم بموجبه :

١) تذوب قطعة الخارصين تدريجياً (تتآكل ، تتأكسد).

نصف تفاعل الأكسدة – التآكل :

$$Zn\,(s) \xrightarrow[\text{dissolution}]{\text{oxidation}} Zn^{2+}(aq) + 2\overline{e}$$

٢) ترسيب النحاس (الذي يكون على هيئة أيونات في المحلول (Cu^{2+}) على قطعة الخارصين).

نصف تفاعل الإختزال – الترسيب :

$$Cu^{2+}(aq) + 2\overline{e} \xrightarrow[\text{deposition}]{\text{reduction}} Cu(s)$$

ويلاحظ أن لون محلول أيونات النحاس الأزرق بدأ يخف بسبب ترسب أيونات النحاس (اختزالها).

٣) يصاحب التفاعل انطلاق حرارة.

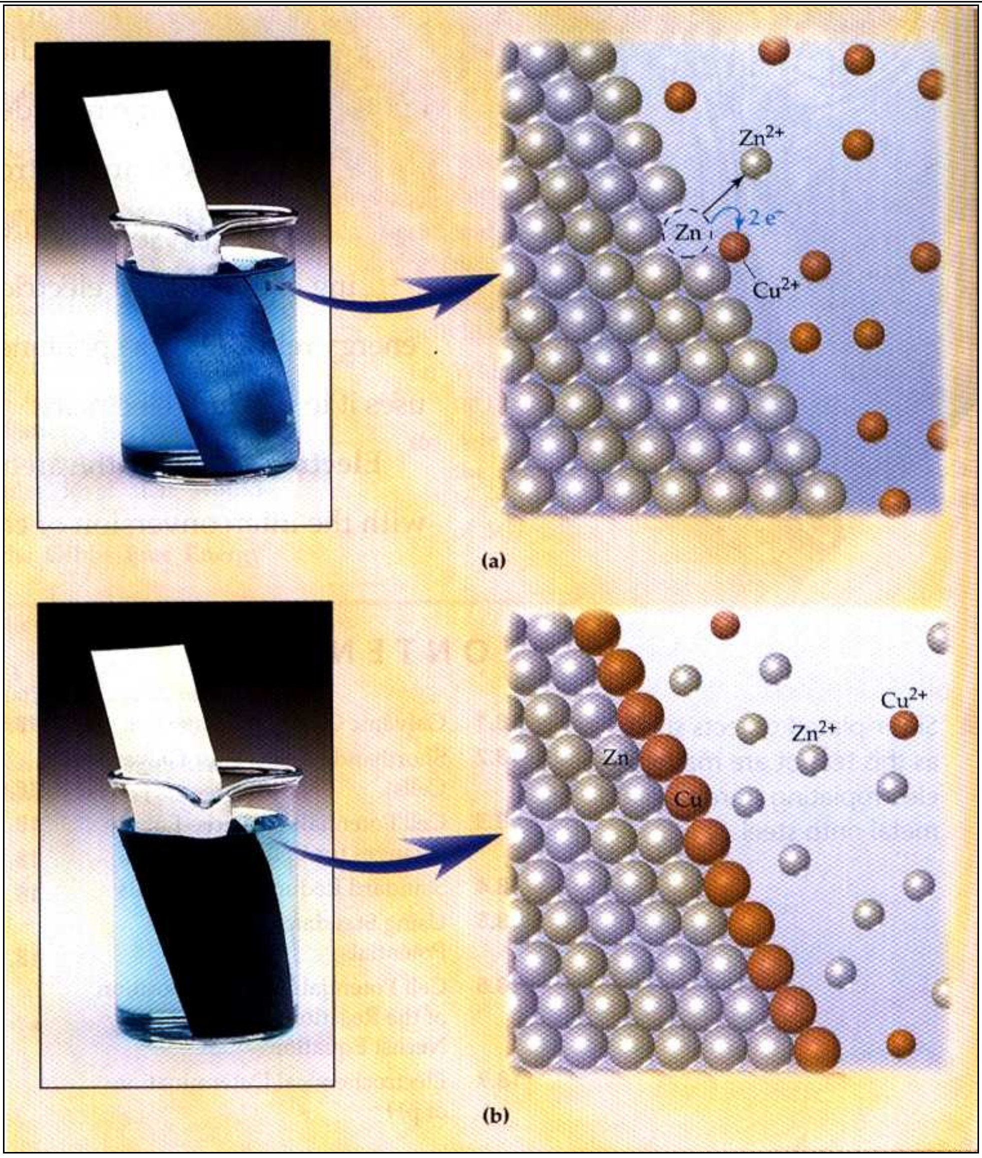


Fig. (2-8) :
a) A strip of zinc metal is immersed in an aqueous copper sulfate solution. The redox reaction takes place at the metal-solution interface and directly transfers two electrons from Zn atoms to Cu^{2+} ions.
b) As time passes, a dark colored deposit of copper metal appears on the zinc, and the blue color due to $Cu^{2+}(aq)$ fades from the solution.

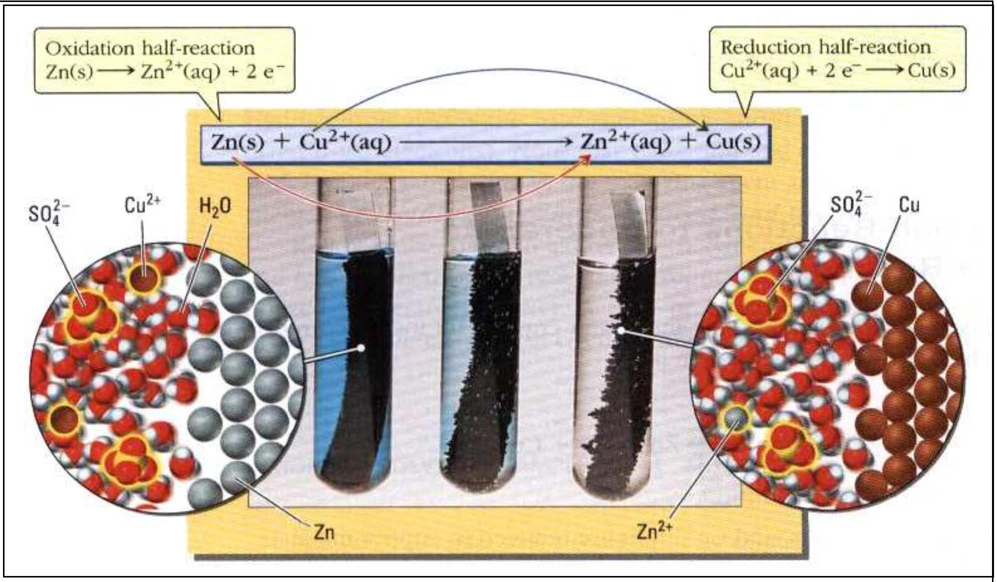


Fig. (2-9) : An oxidation-reduction. A strip of zinc is placed in a solution of copper (II) sulfate (left). The zinc reacts with the copper (II) ions to produce copper metal (the brown-colored deposit on the zinc strip) and zinc ions in solution. $Zn(s) + Cu^{2+}(aq) \longrightarrow Zn^{2+}(aq) + Cu(s)$
As copper metal accumulates on the zinc strip, the blue color due to the aqueous copper ions gradually fades (middle and right) as Cu^{2+} ions are reduced to metallic copper. The zinc ions I aqueous solution are colorless.

ويمكن أن يكتب التفاعل الكلي لنصفي التفاعل السابقين (الأكسدة – الإختزال) على الصورة التالية :

$$Zn(s) + CuSO_4(aq) \longrightarrow ZnSO_4(aq) + Cu(s)$$

أو تكتب مختصرة :

$$Zn(s) + Cu^{2+}(aq) \longrightarrow \underbrace{Zn^{2+}(aq)}_{\text{dissolution, corrosion (oxidation)}} + \underbrace{Cu(s)}_{\text{deposition (reduction)}}$$

والسؤال : بالنسبة للإلكترونات الناتجة عن عملية الأكسدة هل تتدفق في هذه الحالة (أي في حالة غمر قطب الخارصين في محلول كبريتات النحاس؟

والجواب : لا يحدث أي تدفق للإلكترونات نظراً لتلامس ذرات الخارصين ($Zn(s)$) وأيونات النحاس ($Cu^{2+}(aq)$) لذلك تفقد الطاقة الكهربائية على هيئة حرارة.

ويمكن الاستفادة من التفاعل :

$$Zn(s) + Cu^{2+}(aq) \longrightarrow \underbrace{Zn^{2+}(aq)}_{\text{corrosion (oxidation)}} + \underbrace{Cu(s)}_{\text{deposition (reduction)}}$$

كمصدر للتيار الكهربائي بتصميم خلية (cell) يتم من خلالها التفاعل، ويمكن للإلكترونات أن تتدفق عبر وسيلة اتصال خارجية. وكان أول من صمم خلية للإستفادة من التيار الكهربائي الناتج من هذا التفاعل هو العالم دانيال (شكل (٢-١٠)).

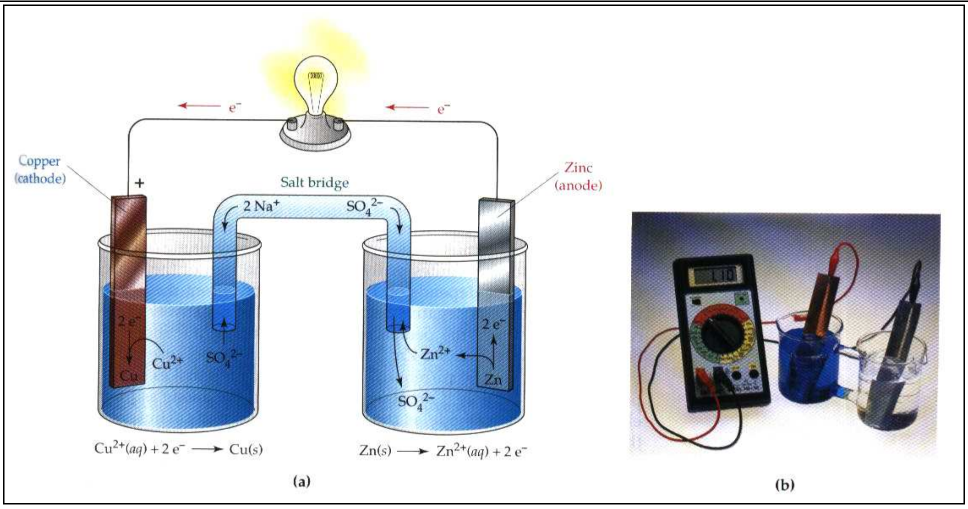


Fig. (2-10) :
a) A galvanic cell that uses the oxidation of zinc metal to Zn^{2+} ions and the reduction of Cu^{2+} ions to copper metal. Note that the negative particles (electrons in the wire and anions in solution) travel around the circuit in the same direction. The resulting electric current can be used to light a lightbulb.
b) An operating Daniell cell. The salt bridge in part (a) is replaced by a porous glass disk that allows ions to flow between the anode and cathode compartments but prevents bulk mixing, which would bring Cu^{2+} ions into direct contact with zinc and short-circuit the cell. The lightbulb in part (a) is replaced with a digital voltmeter.

الخلايا الجلفانية
Galvanic Cells

الخلية الجلفانية عبارة عن الوسيلة التي يتم بها تحويل الطاقة الكيميائية إلى طاقة كهربائية نتيجة لحدوث تفاعلات كيميائية (أو هي النظام الذي يمكن من خلاله الحصول على تيار كهربائي كنتيجة لبعض التغيرات أو التفاعلات الكيميائية).

والخلية الجلفانية تتكون من قطبين (احدهما سالب والآخر موجب) كل منهما على اتصال بمحلول يحتوي على أيونات هذا القطب. والقوة الدافعة الكهربائية (electromotive force) (e.m.f) لهذه الخلية تتناسب طردياً مع شدة التفاعل الكيميائي الذي يتم بها.

ويحتوي القطب السالب (المصعد anode) في الخلية الجلفانية على عدد كبير من الإلكترونات أكثر من التي يحتويها القطب الموجب (الكاثود cathode) وبناء على ذلك فإن **التيار الكهربائي يسري في الدائرة الخارجية من القطب السالب إلى القطب الموجب**. وبمعلومية اتجاه التيار فإنه يمكن بسهولة معرفة التفاعلات الكيميائية المسؤولة عن انطلاق الإلكترونات عند القطب السالب باكتساب إلكترونات من القطب الموجب وذلك من الطبيعة الكيميائية لمواد الأقطاب المستخدمة على أساس نظرية الأكسدة والإختزال.

إن العملية الكيميائية التي تتم عند القطب الموجب هي عملية اختزال (اكتساب إلكترونات)، بينما التي تتم عند القطب السالب هي عملية أكسدة (فقد إلكترونات) والمجموع الجبري لكلا التفاعلين الحادثين عند القطب السالب والموجب سوف يعطي التفاعل الكلي، **والمجموع الجبري لجهد القطبين سوف يعطي القوة الدافعة الكهربائية للخلية.**

تركيب خلية دانيال الجلفانية

تتألف خلية دانيال الجلفانية (Daniel cell) من قطبين :

- قطب خارصين (زنك Zn) مغمور في محلول أيوناته (مثاله قطب خارصين مغمور في محلول كبريتات خارصين $ZnSO_4$).
- قطب نحاس (Cu) يغمر في محلول أيوناته (مثاله قطب نحاس مغمور في محلول كبريتات نحاس $CuSO_4$).

ويفصل بين المحلولين(($ZnSO_4$ (aq), $CuSO_4$ (aq)) فاصل (حاجز، غشاء) مسامي (شكل (٢-١١)، (٢-١٢)) يسمح فقط بتبادل الأيونات بين المحلولين (عند مرور التيار الكهربائي) ولكنه يمنع الإمتزاج الميكانيكي بينهما.

ويمكن أن يوضع المحلولان في وعائين (إنائين) منفصلين (two beakers) ويسمى كل إناء بنصف خلية (half cell)، وأحياناً

يسمى بقطب الخلية (cell electrode). ويسمى التفاعل الحاصل في نصف الخلية بتفاعل نصف الخلية (half cell reaction). ويوصلان بأنبوبة (قنطرة (جسر) ملحية (salt bridge على شكل حرف (U) (الأشكال (٢-١٣) – (٢-١٩)) وتملأ القنطرة الملحية بمحلول مشبع من محلول إليكتروليتي لمادة أيونية مثل نترات البوتاسيوم (KNO_3) أو كلوريد البوتاسيوم (KCl) **واللذان لا يحدث لهما أي تغيير (تفاعلات) عند توصيل الخلية.**

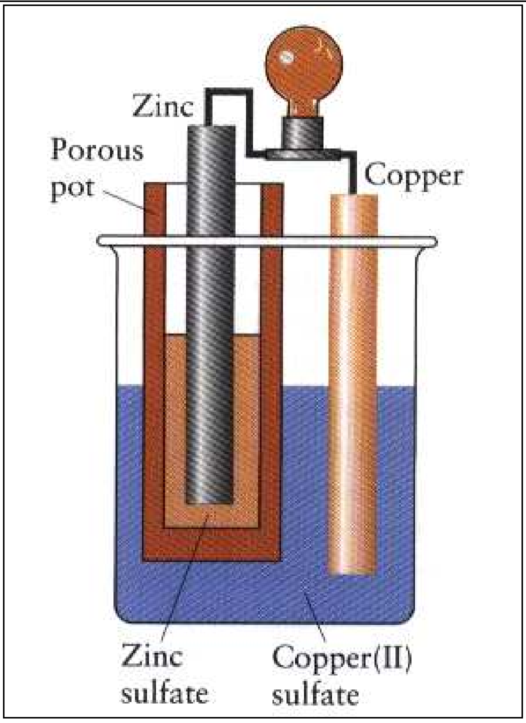
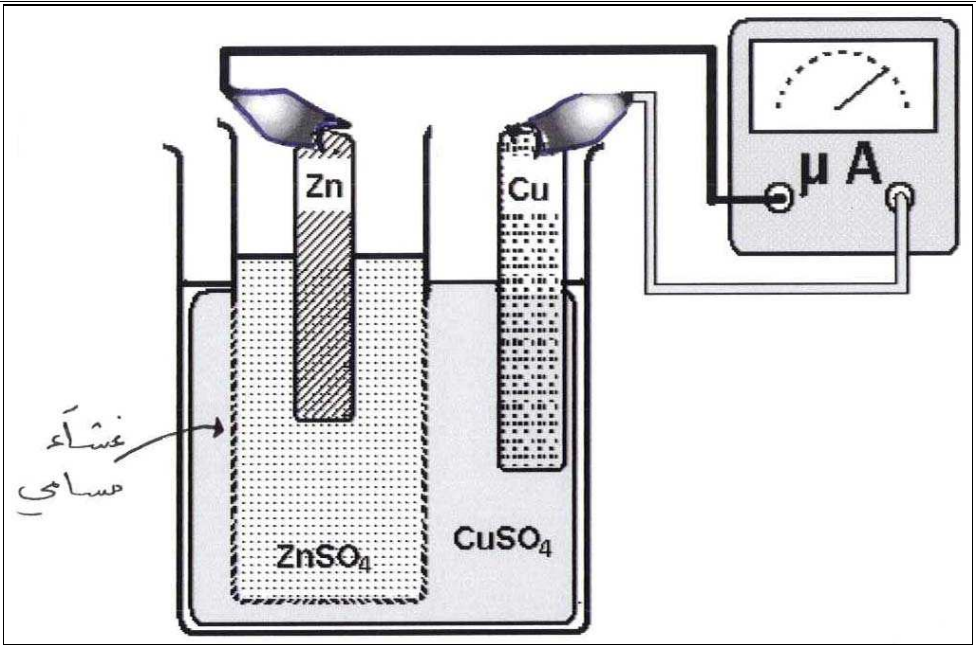
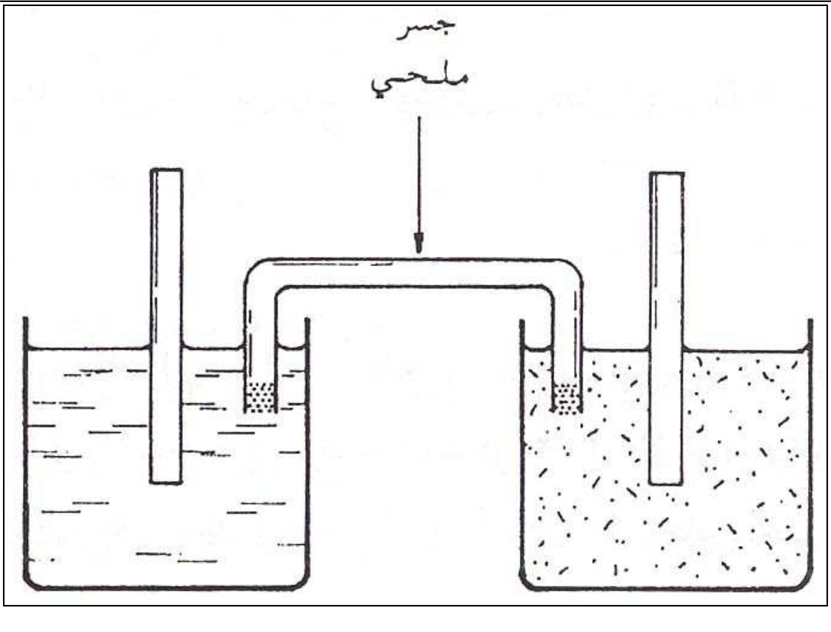


Fig. (2-11) : The Daniel cell consists of copper and zinc electrodes dipping into solutions of copper(II) sulfate and zinc sulfate, respectively. The two solutions make contact through the porous pot, which allows ions to pass through to complete the electrical circuit.



شكل (٢-١٢) : خلية دانيال، وفيها يستخدم غشاء مسامي



شكل (٢-١٣أ) : وصل المحلولين بجسر إلكتروليتي

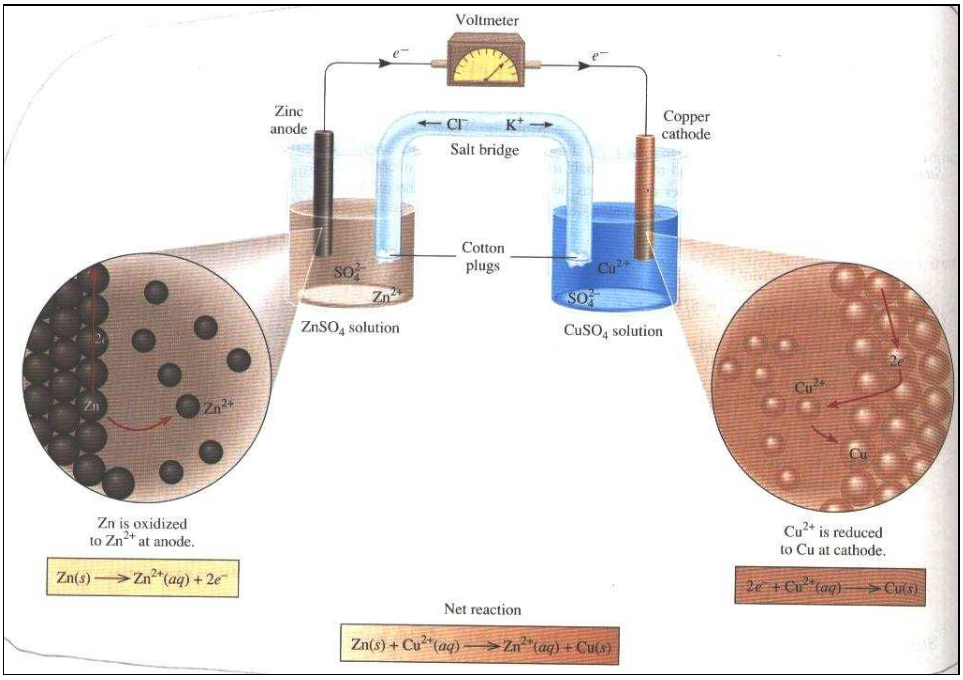


Fig. (2-13 B) : A galvanic cell. The salt bridge (an inverted U tube) containing a KCl solution provides an electrically conducting medium between two solutions. The openings of the U tube are loosely plugged with cotton balls to prevent the KCl solution from flowing into the containers while allowing the anions and cations to move across. Electrons flow externally from the Zn electrode (anode) to the Cu electrode (cathode).

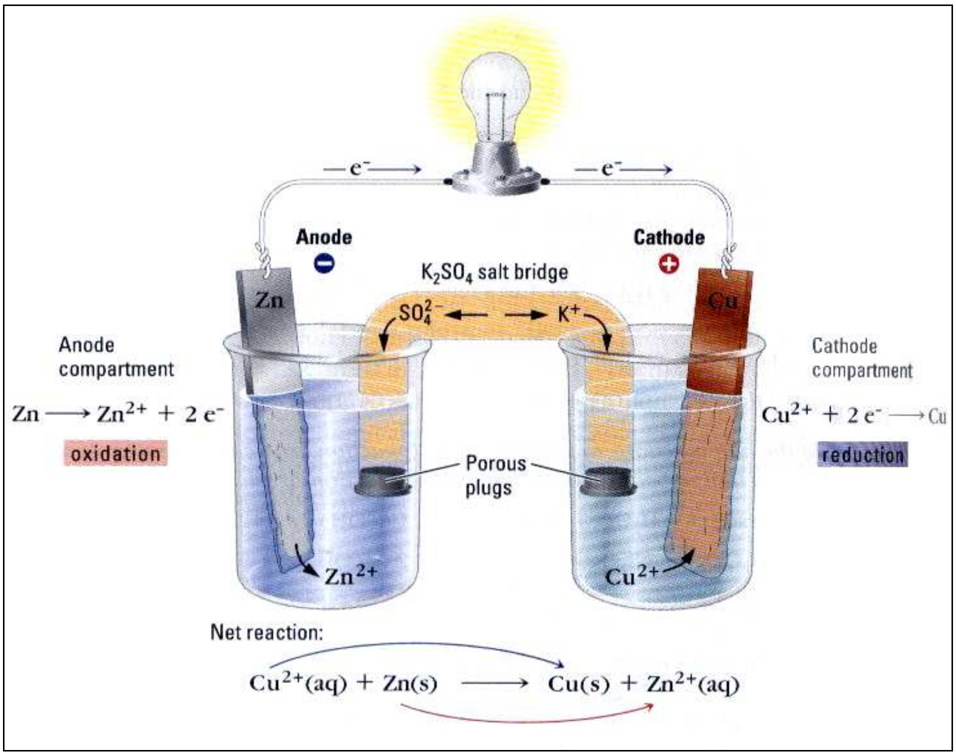


Fig. (2-14) : A simple electrochemical cell. The cell consists of a zinc electrode in a solution containing Zn^{2+} ions (left), a copper electrode in a solution containing Cu^{2+} ions (right), and a salt bridge that allows ions to flow into and out of the two solutions. When the two metal electrodes are connected by a conducting circuit, electrons flow from the zinc electrode, where zinc is oxidized, to the copper electrode, where copper ions from the solution are reduced.

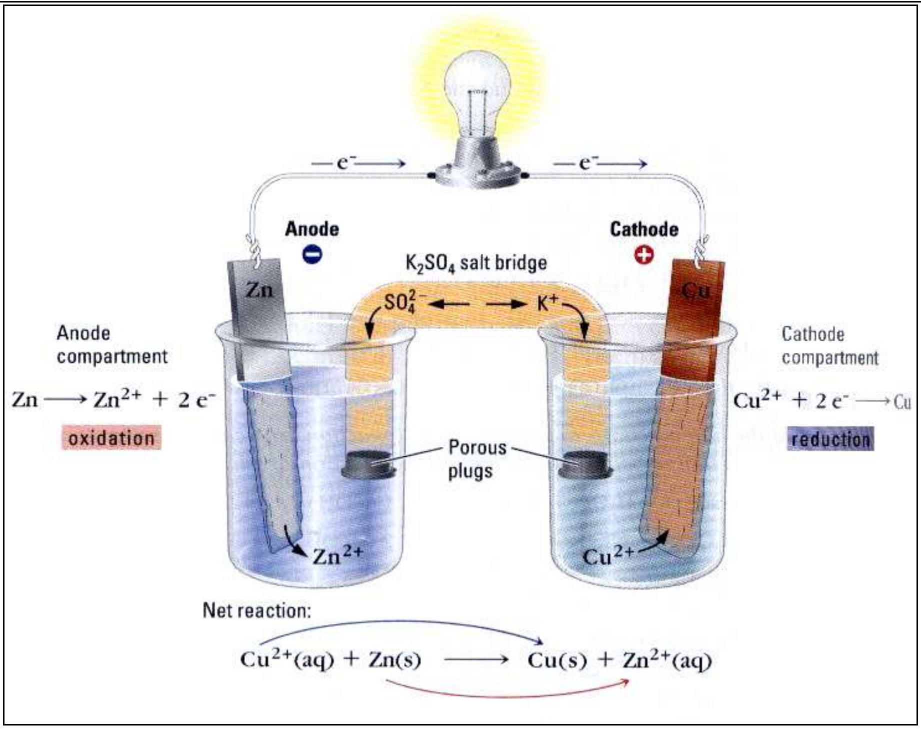


Fig. (2-15) : A simple electrochemical cell. The cell consists of a zinc electrode in a solution containing Zn^{2+} ions (left), a copper electrode in a solution containing Cu^{2+} ions (right), and a salt bridge that allows ions to flow into and out of the two solutions. When the two metal electrodes are connected by a conducting circuit, electrons flow from the zinc electrode, where zinc is oxidized, to the copper electrode, where copper ions from the solution are reduced.

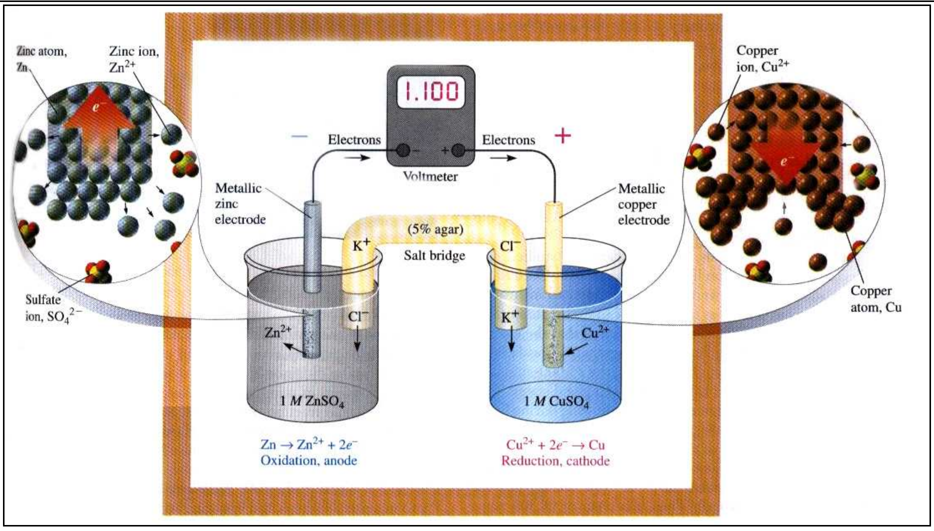


Fig. (2-16) : The zinc-copper voltaic cell utilizes the reaction : $Zn(s) + Cu^{2+}(aq) \longrightarrow Zn^{2+}(aq) + Cu(s)$. The standard potential of this cell is 1.10 volts.

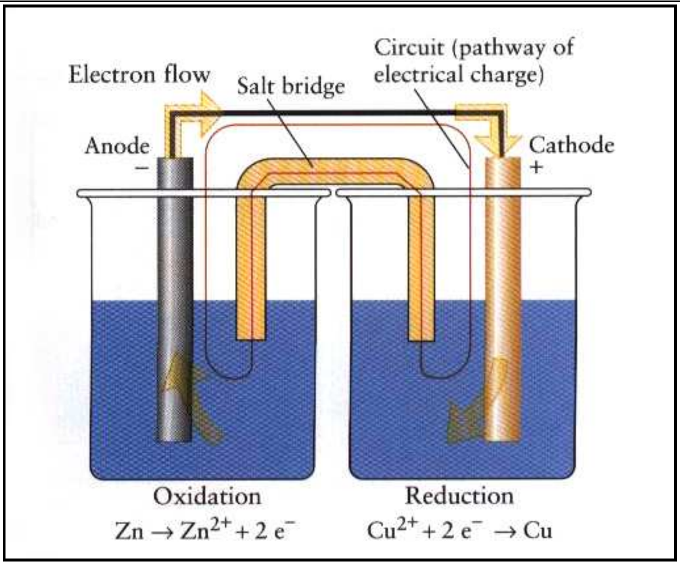


Fig. (2-17) : Electrons produced by oxidation leave a galvanic cell at the anode (-), travel through the external circuit, and reenter the cell at the cathode (+), where they cause reduction. The circuit is completed inside the cell by migration of ions through the salt bridge. A salt bridge is unnecessary when the two electrodes share a common electrolyte. The narrow red line outlines the electrical circuit formed by the movement of electrons (through the external wire) and ions (through the cell and salt bridge).

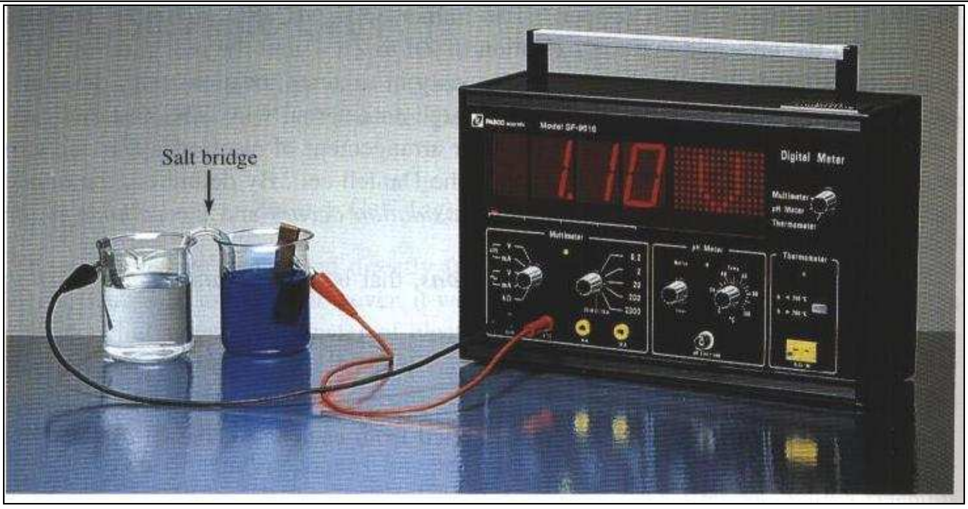


Fig. (2-18) : Practical setup of the galvanic cell described in above figure. Note the U tube (salt bridge) connecting the two beakers. When the concentrations of $ZnSO_4$ and $CuSO_4$ are 1 molar (1 M) at 25 C, the cell voltage is 1.10 V.

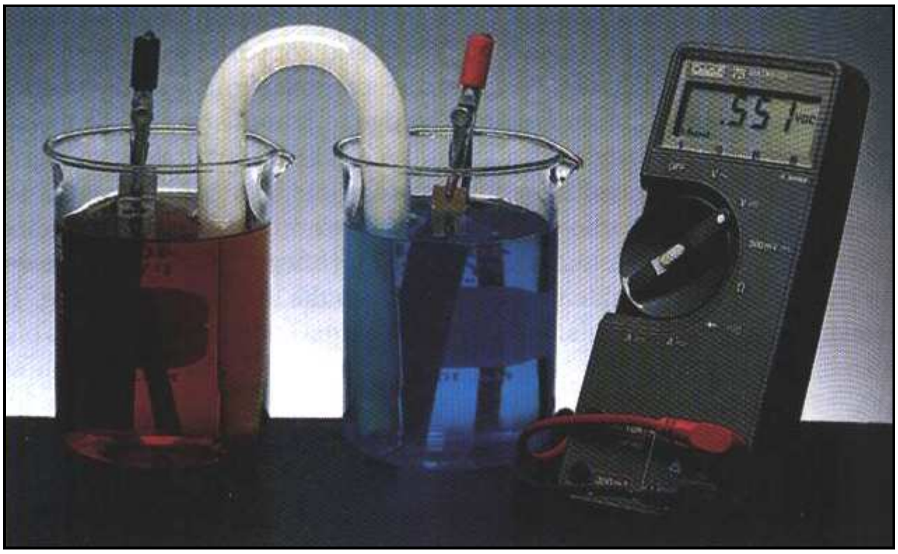
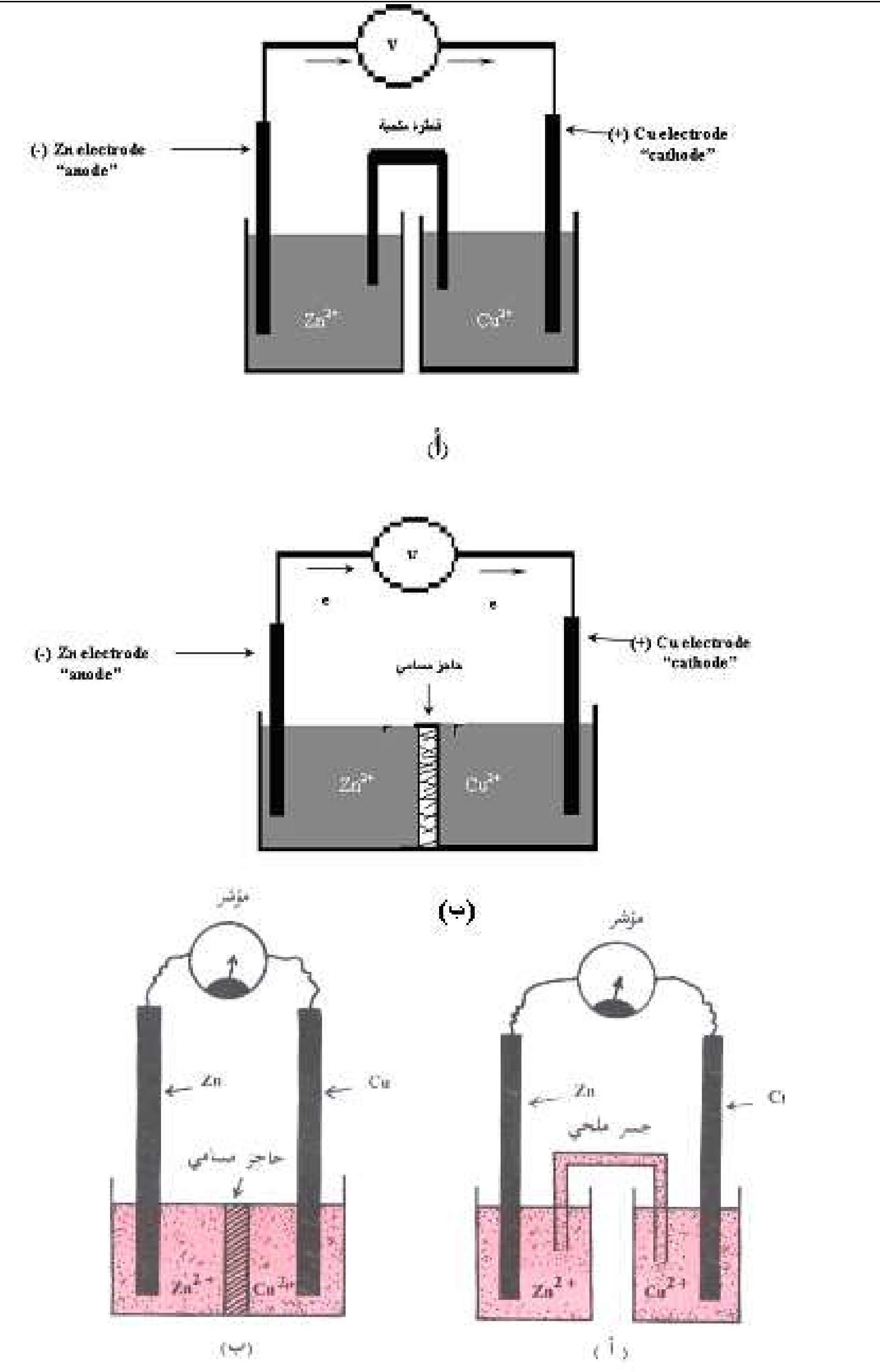


Fig. (2-19) : The cell potential is measured with an electronic voltmeter, a device that draws negligible current so that the composition of the cell does not change during the measurement. The display shows a positive value when the (+) terminal of the meter is connected to the cathode of the galvanic cell.

وظيفة القنطرة الملحية

- توصيل الدائرة الكهربائية للسماح بانتقال الإلكترونات.
- تعويض نقص الأيونات في المحاليل، وذلك بأن يسمح المحلول فيها بانتقال الأيونات بين الإناءين من أجل المحافظة على تعادل المحاليل كهربائياً (أي يتساوى في المحلول عدد الشحنات الموجبة وعدد الشحنات السالبة وتكون المحصلة صفراً – أي متعادلة كهربائياً).
- منع التماس (الإتصال) المباشر بين المواد المتفاعلة والمواد الناتجة.

يوصل القطبان خارجياً عن طريق دائرة خارجية تتألف من موصل معدني (سلك كهربائي) متصل بجلفانومتر (فولتاميترV) (أو أي جهاز لقياس شدة التيار) وتسري الإلكترونات عبر هذا الموصل.



شكل (٢-٢٠) : رسم يوضح خلية جلفانية بتصميمين مختلفين.

مزيد من القراءة

وصل الأقطاب (Connecting Electrodes)

لما كان القطب يتكون من قضيب لمادة ما مغموراً في محلول، فإن وصل قطب بآخر لتكوين خلية، يتطلب وصل القضيبين ببعض والمحلولين ببعض أيضاً. وسيؤدي ذلك إلى تكوين خلية جلفانية تتحرك فيها الإلكترونات من أحد القضيبين إلى الآخر وذلك بقوة كهربائية معينة تسمى القوة الدافعة الكهربائية (electromotive force). ويرمز لها بالرمز (ق. د. ك) (e. m. f) وهي تساوي الفرق في الجهد الكهربائي بين النقطتين اللتين يتم بينهما انتقال الإلكترونات. وبالنسبة لوصل القضيبين من الخارج فيتم عادة بموصل فلزي وهذه عملية سهلة ولا تمثل معضلة كبرى في الموضوع.

ولذلك، ولكي يكون الفرق في الجهد الكهربائي بين هاتين النقطتين هو نفسه الفرق في الجهد الكهربائي بين القطبين قبيل وصلهما ببعض، فإنه لا بد لعملية وصل المحلولين ألا تساهم – سلباً أو إيجاباً – في جعل الجهد بين النقطتين بعد الوصل مختلفاً عنه قبل الوصل.

ويعد تحقيق الشرط السابق بأقصى ما يمكن فناً كهروكيميائياً بحد ذاته، ولكنه فن علمي، ونتعرض له فيما يلي بإيجاز.

تعتمد طريقة وصل المحلولين بصورة مبدئية على نوع القطبين المكونين للخلية.

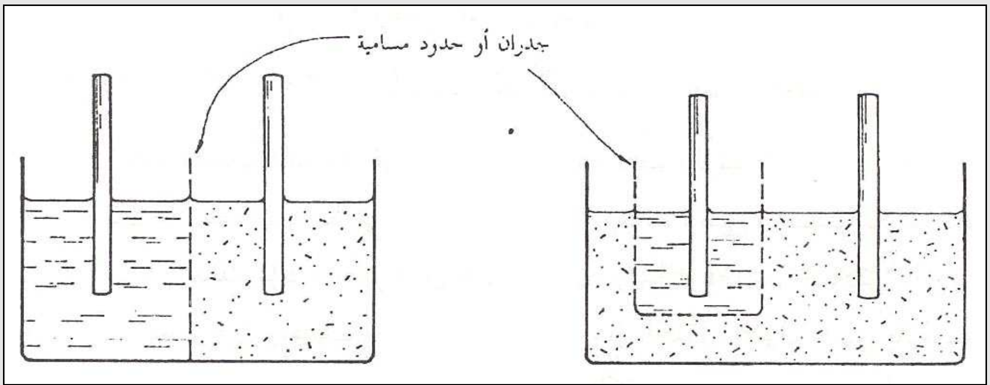
مثال ذلك الحالات التالية :

١) قضيبان لنفس المعدن مغمورين في محلولين لنفس المادة مختلين في التركيز، أو لمعدنين مختلفين مغمورين في محلولين مختلفين.

لا بد في مثل هذه الحالة من وصل المحلولين ببعض ويتم ذلك بإحدى الطريقتين التاليتين :

الطريقة الأولى :

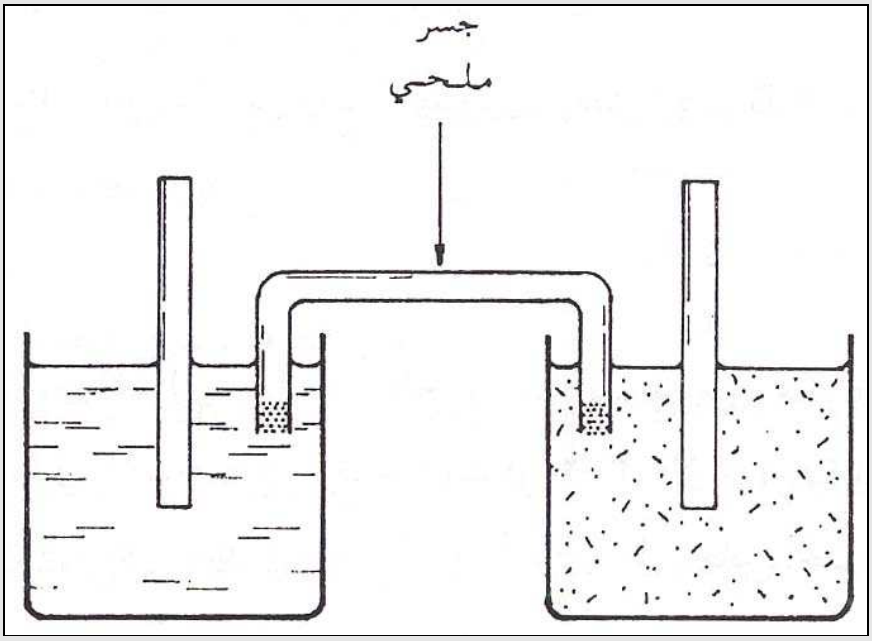
أن يفصل بين المحلولين جدار أو سطح أو غشاء يسمح بمرور مكونات المحلولين من خلاله التي يوضحها الشكل (٢-٢١) إلا أن الخلية المتكونة سينشأ فيها جهد كهربائي جديد في منطقة تماس المحلولين على جانبي الحدود.



شكل (٢-٢١) : وصل المحلولين بواسطة حدود مسامية

الطريقة الثانية

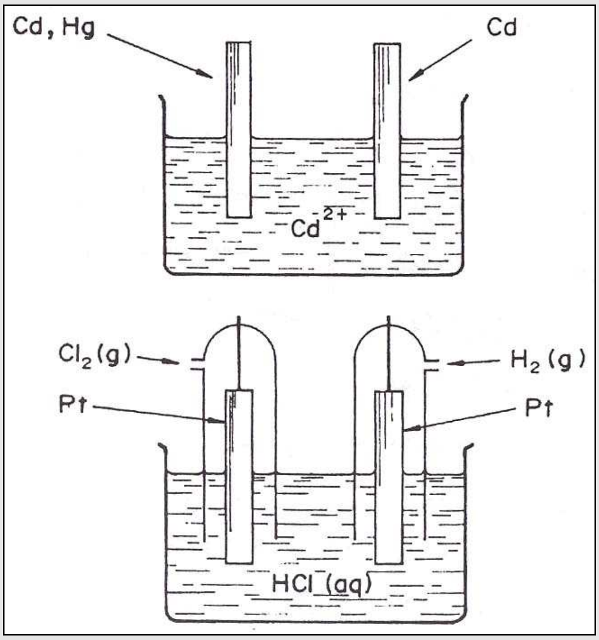
أن يستخدم جسر أو قنطرة من محلول إليكتروليتي ثالث تتحرك خلاله الأيونات بالاتجاهين كما في شكل (٢-٢٢) وعادة ما يكون المحلول الثالث لملح معين. وتمتاز هذه الطريقة أن الجهد الذي ينشأ عند حدود تماس القنطرة مع أي من المحلولين يمكن الحد منه ليكون ذا مقادير يمكن إهمالها. ويتم ذلك بالتحكم بعدد من المؤثرات أهمها نوع الملح المستخدم.



شكل (٢-٢٢) وصل المحلولين بجسر إليكتروليتي

مثال ذلك

- قضيب كادميوم نقي (Cd) وقضيب كادميوم مملغم بالزئبق (غير نقي). في مثل هذه الحالة فإن كلا القضيبين عكسي بالنسبة لنفس الأيونات وهي أيونات الكادميوم الثنائي (Cd^{2+})، ولذلك فإنهما يغمران في نفس المحلول.
- قضيب البلاتين الذي يمر عليه غاز الهيدروجين وقضيب بلاتين آخر يمر عليه غاز الكلور. الأول عكسي بالنسبة لأيونات الهيدروجين والآخر عكسي بالنسبة لأيونات الكلوريد ويمكن الحصول على هذين الأيونين معاً في محلول حمض كلوريد الهيدروجين. ويوضح الشكل(٢-٢٣) هذه الأمثلة.



شكل (٢-٢٣) : وصل قطبين عكسيين بالنسبة لأيونات موجودة في محلول واحد

وفي الواقع فإن وصل الأقطاب يعد من الأمور ذات الأهمية البالغة فـي موضـوع الخلايـا الجلفانيـة، فحسـب طريقـة الوصـل يمكـن الحصول علـى خلايا جلفانيـة متنوعـة، بمعنـى أن هذا التنـوع سببه هو طريقة الوصل نفسها. وكذلك فإنه تبعاً لطريقة الوصل ستكون الخلية الجلفانية قادرة على تأدية وظائف محدودة ومعينة.

ولكن من الضروري في هذا الصدد التأكيد علـى أن وصـل المحلـولين **بالطريقة الأولى** لا بد وأن يؤدي إلـى نشـوء جهد كهربـائي فـي منطقـة التمـاس أو الإتصـال، ويسـمى هـذا الجهـد بجهـد الإتصـال السـائل أو اختصاراً جهد الإتصال (potential liquid junction)، كمـا يسـمى أحياناً جهد الوصـلة السـائلة، وعـادة مـا يكـون مقدار هذا الجهد فـي حـدود (0.15 V). فـي حين سيؤدي استعمال محلـول ثالـث حسـب الطريقة الثانية إلى إلغاء هذا الجهد أو إلى خفضه إلى مقـادير يمكـن إهمالها.

سريان التيار في الخلايا الجلفانية
Flow of Current in Galvanic Cells

س) صف ما يحدث في خلية دانيال من تفاعلات.

عند توصيل قطبي الخلية عن طريق دائرة خارجية (سلك + جلفانومتر) نلاحظ مرور تيار كهربائي مع حدوث التغيرات الآتية :

- **نقص وزن قطب الخارصين**

عند قطب الخارصين (Zn) تنتج الإلكترونات بسبب أكسدة (ذوبان) معدن الخارصين الى أيونات خارصين (تفقد ذرات الخارصين إلكتروناتها متحولة إلى أيونات) حسب التفاعل التالي :

$$Zn(S) \longrightarrow Zn^{2+}(aq) + 2\overline{e}$$

وبالتالي يزداد تركيز أيونات الخارصين في المحلول (Zn^{2+}).

وهذا القطب هو الذي يدفع الإلكترونات في الدائرة الخارجية ولذلك يسمى مصعداً (آنوداً anode) ويوصف بأنه سالب لتولد الإلكترونات عنده.

وقيمة جهد هذا القطب في السلسلة الكهروكيميائية أكثر سالبية من جهد قطب النحاس $\left(E^{o}_{Zn} = -\ 0.763\ V,\ E^{o}_{Cu} = +\ 0.337\ V\right)$. وينشأ نتيجة لذلك فرق جهد يسمى جهد الخارصين.

- تنتقل الإلكترونات المتولدة عند قطب المصعد (Zn) عبر الموصل الخارجي (السلك المعدني)، وبالتالي تصل الى القطب الآخر في

الخلية (قطب النحاس)، ويسمى هذا القطب مهبطاً (كاثوداً cathode) ، ويوصف بأنه قطب موجب.

- **زيادة وزن قطب النحاس**

عند وصول الإلكترونات الى هذا القطب فإنها ستقوم باختزال أيونات النحاس المتصلة بالقطب (الموجودة في محلول كبريتات النحاس) طبقاً للتفاعل التالي:

$$Cu^{2+}(aq) + 2\bar{e} \longrightarrow Cu(s)$$

فتتحول إلى ذرات نحاس تترسب على قطب النحاس، مما ينتج عنه نقص في تركيز أيونات النحاس (Cu^{2+}) في منطقة المهبط. وزيادة في وزن قطب النحاس. ويسمى هذا التفاعل بتفاعل قطب النحاس وينشأ فرق جهد يسمى جهد قطب النحاس.

وعلى هذا الأساس يعتبر النحاس في هذه الخلية هو المهبط (cathode).

الفصل الثاني : الخلايا الجلفانية

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزازي

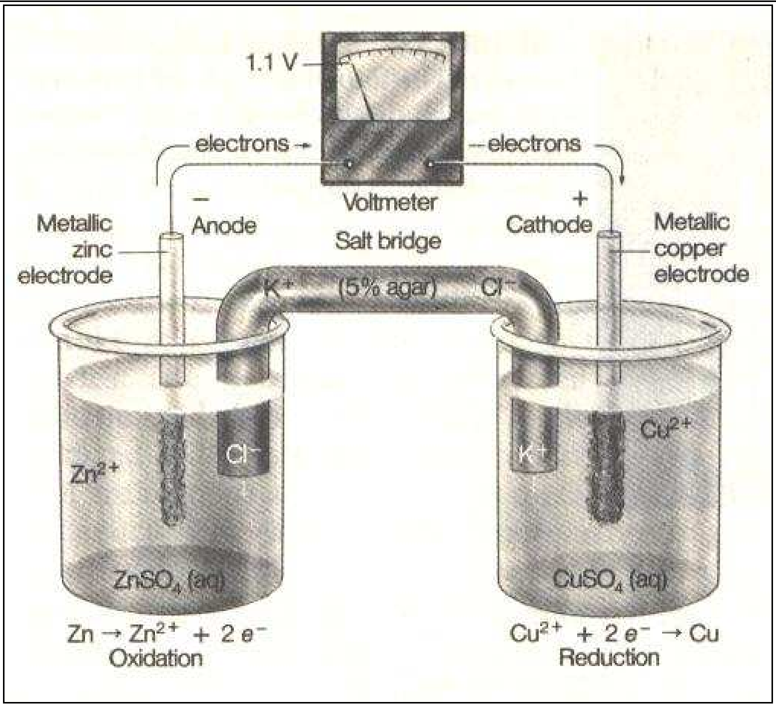


Fig. (2-24) : The zinc/copper voltaic cell utilizes the reaction : $Zn(S) + Cu^{2+}(aq) \longrightarrow Zn^{2+}(aq) + Cu(s)$. The potential of this cell is 1.10 volts.

وباستمرار التفاعلين :

تفاعل الأكسدة $\left(Zn\ (s) \longrightarrow Zn^{2+}(aq) + 2\overline{e}\right)$

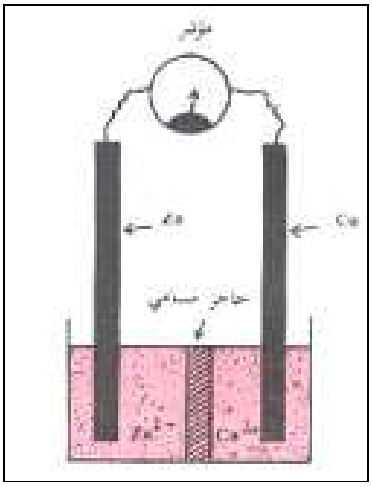
وتفاعل الإختزال $\left(Cu^{2+}(aq) + 2\overline{e} \longrightarrow Cu\ (s)\right)$

تتولد كمية وافرة من أيونات الخارصين (Zn^{2+}) عند المصعد (مما يزيد من إيجابية المحلول)، بينما تستهلك كمية مكافئة من أيونات النحاس عند المهبط (مما يزيد من سالبية المحلول).

وما يحدث من زيادة في إيجابية أو سالبية المحلول **يخالف مبدأ أن المحاليل دائماً متعادلة كهربائياً أي أن عدد أيوناتها الموجبة يساوي عدد أيوناتها السالبة**.

وهذا المبدأ لكي يتحقق في محاليل خلية دانيال فإنه :

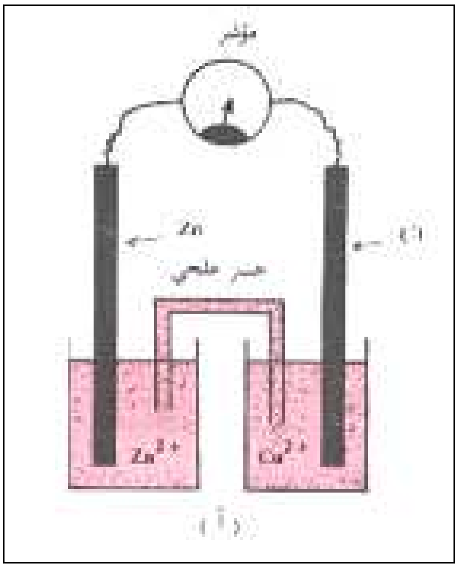
أولاً : في حالة الخلية المصممة بغشاء مسامي :



- تنتقل الكاتيونات (cations) (الأيونات الفائضة من أيونات Zn^{2+}) من منطقة المصعد (anode) إلى منطقة المهبط (cathode) وبالتالي تعوض النقص في أيونات النحاس(Cu^{2+}) في تلك المنطقة.
- أو بدلاً من ذلك تنتقل الأنيونات (anions) (الكبريتات SO_4^{2-})من منطقة المهبط إلى منطقة المصعد لتعادل الشحنات الفائضة (Zn^{2+}) في تلك المنطقة.

وعملياً فإن الأيونات (الكاتيونات والأنيونات) تنتقل في الإتجاهين.

ثانياً : في حالة الخلية المصممة بقنطرة ملحية



فإن الأيونات في هذه القنطرة تهاجر الى نصفي الوعاءين لتحافظ على التعادل الكهربائي، فإذا كان الملح الموجود بالقنطرة هو (KCl) فإن أيونات (Cl^-) تغادر الى منطقة المصعد (الأكثر ايجابية) لتعادل المحلول، وأيونات (K^+) تغادر الى منطقة المهبط (الأكثر سالبية) لتعادل المحلول.

ويكون التفاعل في الخلية السابقة هو بجمع معادلتي تفاعل الأكسدة والإختزال جمعاً جبرياً كما يلي :

$$Zn\ (s) \longrightarrow Zn^{2+}(aq) + 2\overline{e}$$

$$Cu^{2+}(aq) + 2\overline{e} \longrightarrow Cu\ (s)$$

$$Zn\ (s) + Cu^{2+}(aq) \longrightarrow Zn^{2+}(aq) + Cu\ (s) \downarrow$$

ويستمر مرور التيار الكهربائي بين قطب الخارصين وقطب النحاس **حتى يتم ذوبان كل قطب الخارصين في محلول كبريتات الخارصين أو ترسيب كل أيونات النحاس من محلول كبريتات النحاس** فيتوقف مرور التيار الكهربائي في الدائرة الخارجية.

ومما سبق فإن الخلية الجلفانية تتألف من قطبين معدنيين مختلفين مغمورين في محاليل أملاحهما، ويمكن تعريف القطبين كما يلي :

١) المصعد (الآنود anode) :

وهو قطب الخلية الجلفانية الذي تحدث عنده عملية انطلاق الأيونات الموجبة من القطب الى المحلول، وبذلك يكون القطب سالب التكهرب لاكتساب إلكترونات سالبة، بينما يكون المحلول موجب التكهرب لاكتساب أيونات موجبة.

٢) المهبط (الكاثود cathode) :

وهو القطب الذي يتم عنده اختزال الأيونات الموجبة بإلكترونات هذا القطب ليصبح القطب موجب التكهرب، بينما يكون المحلول سالب التكهرب لفقد أيونات موجبة.

س) لماذا نعمل على أن تصميم الخلية الجلفانية (خلية دانيال) يكون فيه انتقال للإلكترونات من قطب الخارصين (Zn) الى أيونات (Cu^{2+})؟

ج) للاستفادة من هذا الإنتقال للحصول على شغل (work) بدلاً من فقدان الطاقة على هيئة حرارة.

س) هل يمكن استبدال قطب النحاس بسلك بلاتيني؟

ج) نعم يمكن للمهبط أن يكون أي معدن (بلاتين Pt أو غيره) بشرط أن لا يذوب في المحلول الذي يوضع فيه. وفي حالة وضع Pt في محلول أيونات نحاس والتوصيل بين المعدنين (Zn – Pt) فإن أيونات النحاس ستترسب على قطب Pt بيسر وسهولة كما لو كان قطب البلاتين هو قطب نحاس.

س) هل يمكن استبدال محلول كبريتات الخارصين ($ZnSO_4$) بمحلول آخر (أيون موجب آخر) في منطقة المصعد (المنطقة المحيطة بقطب الخارصين)؟

ج) نعم يمكن ذلك، لكن بتحقق شرطين :

١) أن لا يتفاعل مع أيونات الخارصين ومن أمثلة المحاليل التي لا تتفاعل :

- كبريتات البوتاسيوم (K_2SO_4)
- نترات الصوديوم ($NaNO_3$).

٢) أن لا يذوب قطب الخارصين فيه، ومن المحاليل التي يمكن له الذوبان فيها :

- نترات الفضة ($AgNO_3$)
- كبريتات النحاس ($CuSO_4$) .

س) علل : من الأهمية ألا تكون أيونات النحاس على صلة بقطب الخارصين (Zn)؟

ج) بسبب أن حدوث مثل ذلك يجعل تفاعلي الأكسدة والإختزال :

$$Zn\ (s) \xrightarrow{\text{oxidation}} Zn^{2+}(aq) + 2\overline{e}$$

و

$$Cu^{2+}(aq) + 2\overline{e} \xrightarrow{\text{reduction}} Cu\ (s)$$

يحدثان على سطح (Zn) وبالتالي فلن تتدفق الإلكترونات في الدائرة الخارجية ويفقد الشغل على هيئة حرارة.

س) كيف تمنع أيونات النحاس في منطقة المهبط من الانتقال الى منطقة المصعد؟

- بوضع حاجز مسامي بين المحلولين.
- أو بوضع المحلولين في إناءين منفصلين وتوصيلهما بقنطرة ملحية.

س) الى متى يستمر التفاعل في خلية دانيال؟

يتوقف التفاعل في خلية دانيال بعد فترة من الزمن عندما :

أ) تنتهي كمية قطب الخارصين Zn الذي يمنح الإلكترونات.

ب) تنتهي كمية أيونات النحاس (Cu^{2+}) التي تستقبل الإلكترونات.

مزيد من القراءة

فائدة

الكلمة الإنجليزية (cathode) وتعني مهبط هي كلمة مشتقة من كل من:

- (-kata) وهي مقطع يوناني يعني أسفل.
- و(hodos-) وهي مقطع يوناني يعني طريق أو مسار

ومن المقطعين (kata-hodos) اشتقت كلمة كاثود (cathode) وترجمتها الطريق نحو الأسفل (أي المهبط).

وكلمة مصعد (anode) فهي مشتقة من كل من :

- مقطع (-ana) ويعني فوق
- (hodos-) يعني كما مر معنا آنفاً طريق أو مسار.

ومن المقطعين (ana-hodos) جاءت كلمة (anode) وترجمتها الطريق نحو الأعلى (أي المصعد).

فالمهبط (الكاثود) والمصعد (الآنود) **هما مساران أو طريقان للإلكترونات أو الكهرباء أحدهما تسير فيه الإلكترونات صاعدة نحو الأعلى بعيداً عن المحلول والآخر هابطة فيه نحو الأسفل باتجاه المحلول.**

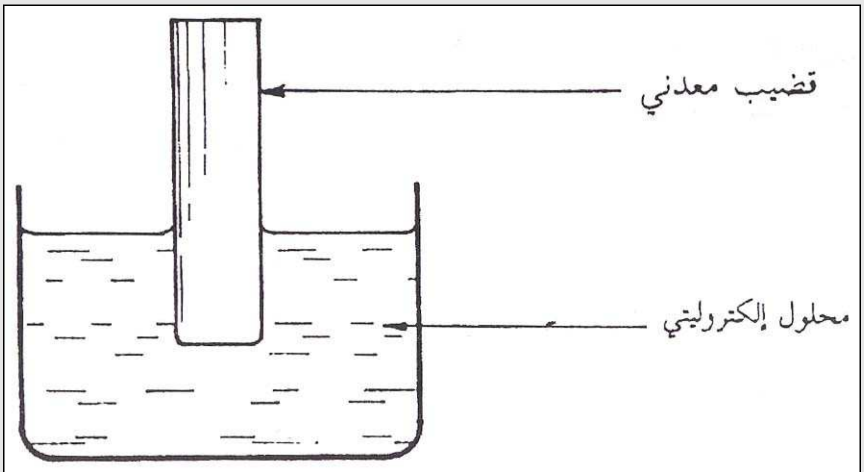
وتطلق كلمة قطب على كل من المهبط والمصعد. وهي تعني بالإنجليزية (electrode) وهي كلمة مشتقة من كل من :

- كلمة (electricity) وتعني كهرباء
- وكلمة (hodos-) وتعني طريق أو مسار

إذاً فالقطب (الإلكترود) هو مسار أو طريق الإلكترونات أو الكهرباء.

ولذلك فمن المعقول جداً استعمال بعض الكيميائيين العرب مصطلح (مسرى كهربائي) للدلالة على ما تعنيه كلمة (electrode) وسيكون مفهوماً المقصود عندئذ ما تعنيه المصطلحات التالية : (مسرى سالب)، (مسرى موجب).

يتضح من كل ما سبق أن قطب الخلية الجلفانية يتكون من قضيب معدني مغمور في محلول مادة إلكتروليتية كما في الشكل (٢-٢٥). ويسمى هذا النظام أيضاً نصف الخلية (half cell) باعتبار أن الخلية الكهروكيميائية تتكون من قطبين.



شكل (٢-٢٥) : رسم تخطيطي لقطب خلية جلفانية

علامات (تعليم أو ترميز) الخلايا الكهروكيميائية
Cell Representation

للتبسيط فإننا نلجأ أحياناً إلى طريقة الترميز في تصميم الخلايا بدلاً من التصميم الهندسي الذي يأخذ وقتاً وجهداً ومساحة على ورقة الإجابة للطالب. وهناك مجموعة قواعد تتبع من أجل تبسيط هذه الطريقة.

قواعد ترميز الخلايا الكهروكيميائية

١) يوضع خط مائل يفصل بين طورين (|)، ويدل على اتصالهما كالذي يوجد بين المعدن والمحلول ($Pt|Fe^{2+},Fe^{3+}$) أو على السطح بين محلولي سائلين غير ممتزجين مثل محلول من كبريتات الخارصين $ZnSO_4$ يلامس محلولاً من كبريتات النحاس $CuSO_4$

٢) تستعمل الفاصلة (,) لتدل على وجود أيونات مختلفة أو جزيئات مختلفة موجودة في نفس الطور ($Pt|Fe^{2+}, Fe^{3+}$)

٣) يرمز للجسر الملحي أو القنطرة الملحية (salt bridge) الفاصلة بين نصفي الخلية (أو أجزائها) بالرمز (||) ويوضع عادة في هذه القنطرة الملحية محلول خامل مثل (KCl)

٤) تستعمل الأقواس لوصف الحالة الفيزيائية (s, g, L) والتركيز أو الضغط (aq , 1 M).

٥) المنطقة على يسار القنطرة الملحية **تمثل منطقة المصعد** والتي تحدث فيها عملية الأكسدة.

٦) المنطقة التي على يمين القنطرة الملحية **تمثل منطقة المهبط** والتي يحدث عندها عملية الإختزال.

وبالتالي فإنه يمكن الترميز لخلية دانيال التي سبق تصميمها والمؤلفة من قطبي الخارصين والنحاس كما يلي :

$$Zn(s)\,|\,ZnSO_4(aq, 1M)\,\|\,CuSO_4(aq, 1\,M)\,|\,Cu(s)$$

أو تكتب بصورة مختصرة :

$$Zn(s)\,|\,Zn^{2+}(aq, 1M)\,\|\,Cu^{2+}(aq, 1\,M)\,|\,Cu(s)$$

حيث أن :

$$\underbrace{Zn(s)\,|\,Zn^{2+}(aq\,,1M)}_{\text{zinc electrode - anode}}\quad\underbrace{\|}_{\text{salt bridge}}\quad\underbrace{Cu^{2+}(aq\,,1\,M)\,|\,Cu(s)}_{\text{copper electrode - cathode}}$$

$$\downarrow \qquad\qquad\qquad\qquad \downarrow$$

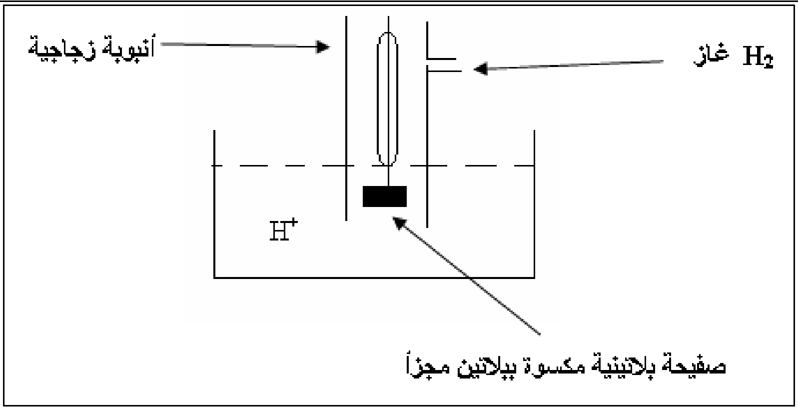
$$Zn(s) \xrightarrow[\text{تفاعل الأكسدة}]{\text{oxidation}} Zn^{2+}(aq) + 2\bar{e} \qquad Cu^{2+}(aq) + 2\bar{e} \xrightarrow[\text{تفاعل الإختزال}]{\text{reduction}} Cu(s)$$

ويلاحظ أن تراكيز المحاليل ($ZnSO_4$, $CuSO_4$) في الخلية السابقة عبر عنها بتركيز (1 M) وهو ما نسميه الوحدة. **وعندما يكون التركيز لمحلولي منطقة المصعد والمهبط متساويين أو**

(يساويان الوحدة) فإن جهود الأقطاب يعبر عنها بالجهود القياسية وتؤخذ قيمها مباشرة من السلسلة الكهروكيميائية، وهي سلسلة رتبت فيها جهود العناصر على أساس تفاعلات الإختزال منسوبة الى جهد اختزال قطب الهيدروجين **الذي افترض اعتباطاً أنه يساوي صفر** $\left(E_H^o = 0\right)$ **عند جميع درجات الحرارة. ويتألف** قطب الهيدروجين (شكل (٢-٢٦)) من :

١) قطب بلاتيني على صلة بأيونات الهيدروجين (من حمض HCl) تركيزها يساوي الوحدة.

٢) غاز هيدروجين عند ضغط جوي قدره واحد جو (1 atm).



شكل (٢-٢٦) : قطب الهيدروجين القياسي

مثال (٢-١)

لديك الخلية التالية التي ترميزها كالتالي :

$$Cd\,|Cd^{2+}(aq\,,\,0.01M)\|HCl(aq,\,1M)|H_2(g\,,\,1\,atm)|Pt$$

من الترميز أعلاه حدد المصعد والمهبط مع كتابة تفاعلاتهما والتفاعل الكلي للخلية.

الحل

المصعد هو قطب الكادميوم (Cd) بينما المهبط هو قطب الهيدروجين.

$$\underbrace{Cd(s)\,|Cd^{2+}(aq\,,\,0.01M)}_{\text{cadimium electrode(anode)- oxidation}}\;\underbrace{\|}_{\text{salt bridge}}\;\underbrace{HCl(aq,\,1M)|H_2(g\,,\,1atm)|Pt}_{\text{hydrogen electrode (cathode)- reduction}}$$

$$\underbrace{Cd(s)\xrightarrow{\text{oxidation}}Cd^{2+}(aq)+2\bar{e}\qquad 2H^+(aq)+2\bar{e}\xrightarrow{\text{reduction}}H_2(g)\uparrow}$$

$$Cd(s)+2H^+(aq)\xrightarrow{\text{overall reaction}}Cd^{2+}(aq)+H_2(g)\uparrow$$

أو بصورة أكثر وضوحاً :

$$Cd\,(s)\longrightarrow Cd^{2+}(aq)+\cancel{2}\bar{e} \qquad \text{oxidation reaction}$$

$$2H^+(aq)+\cancel{2}\bar{e}\longrightarrow H_2(g)\uparrow \qquad \text{reduction reaction}$$

$$Cd(s)+2H^+(aq)\longrightarrow Cd^{2+}(aq)+H_2(g) \qquad \text{overall reaction}$$

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزازي

س) لماذا تكررت العلامة(|) جهة قطب الهيدروجين في الترميز :

$$Cd \mid Cd^{2+}(aq\ ,\ 0.01M) \parallel HCl(aq,\ 1M) \mid H_2(g\ ,\ 1\ atm) \mid Pt$$

ج) لوجود ثلاثة أطوار هي محلول ((HCl (aq) ، غاز الهيدروجين ((H_2(g) وقطب البلاتين الصلب ((Pt(s)

س) هل يشارك قطب البلاتين في التفاعل؟

ج) لا، لا يشارك قطب البلاتين في التفاعل ، لذلك بعض المراجع تضع علامة "," بينه وبين الغاز كما يلي : H_2(g, atm), Pt

مزيد من القراءة

تمثيل القطب (Electrode Representation)

يقصد بتمثيل القطب طريقة كتابته، أي كيف نعبر عن مكوناته على الورق بشكل مختصر.

تعتمد طريقة التعبير عن مكونات قطب ما على أساس أن أحد مكونات القطب (ذرات النحاس مثلاً) يكون موجوداً بهيئة مختزلة (reduced form)، والآخر (أيونات النحاس الموجبة مثلاً) يكون موجودة بهيئة مؤكسدة (oxidized form)، ولذلك تكتب الهيئتان معاً بجانب بعضهما البعض **بحيث تكون الهيئة المختزلة هي التي على اليمين والمؤكسدة على اليسار** ويوضع بين الهيئتين خط رأسي يفصل بين القضيب والمحلول الإليكتروليتي المغمور فيه القضيب.

- فقطب النحاس المكون من قضيب نحاس مغموراً في محلول يحتوي على أيونات النحاس الأحادية يمثل كما يلي :

$$Cu^{+}|Cu$$

- والمكون من قضيب نحاس مغموراً في محلول يحتوي على أيونات النحاس الثنائي يمثل كما يلي :

$$Cu^{2+}|Cu$$

- والمكون من قضيب بلاتين مغموراً في محلول يحتوي على أيونات النحاس الأحادي والثنائي يمثل كما يلي :

$$Cu^{2+}, Cu^{+} | Pt$$

حيث نلاحظ أنه تم الفصل بين الأيونين بفاصلة وليس بخط رأسي لأن كليهما موجوداً في المحلول.

- وقد لا يكون القضيب المغمور في المحلول فلزاً صرفاً بل مملغماً، أي مخلوطاً معه زئبق مثل قطب الكادميوم المملغم المغمور في محلول يحتوي على أيونات الكادميوم ويمكن تمثيله كما يلي :

$$Cd^{2+} | Cd , Hg$$

وهنا نلاحظ أيضاً أنه فصلت بين الكادميوم والزئبق فاصلة وليس خطاً رأسياً لأنهما يمثلان القضيب.

- وهناك أقطاب تكون المادة التي تذوب في المحلول من على القطب غازاً والأيونات التي تتجه نحو القطب تتحول إلى غاز، وفي مثل هذه الأقطاب فإن القضيب يكون معدناً خاملاً مثل البلاتين ويمرر على سطحه الغاز مثل غاز الهيدروجين ويكون مغموراً في محلول يحتوي على أيونات الهيدروجين، ويكون تمثيله عندئذ كما يلي :

$$H^{+} | H_2, Pt$$

حيث نلاحظ عدم الفصل بين البلاتين وغاز الهيدروجين بخط رأسي بل بفاصلة لأنهما معاً يمثلان القضيب المغمور في المحلول. وفي الواقع فإنه من غير المتوقع تقديم مختلف حالات تمثيل الأقطاب، غير أن ما سبق يمثل أغلب الحالات وأكثرها شيوعاً.
كما تسمى طريقة كتابة القطب على الورق باسم آخر غير تمثيل القطب، وهو مخطط القطب (electrode diagram).

تمثيل الخلية (Cell Representation)

يقصد بتمثيل الخلية ما يقصد بتمثيل القطب، أي كيفية التعبير عن مكونات الخلية على الورق بشكل مختصر.
ويعتمد ذلك على طريقة توصيل قطبي الخلية. ويتم ذلك بتمثيل القطبين حسب الطريقة التي ذكرت في تمثيل القطب، حيث سيكون أحدهما إلى اليمين والآخر إلى اليسار. والأمثلة التالية توضح ذلك :
١) قطب النحاس / أيونات النحاس الثنائي الموصول عبر جدار مسامي بقطب الخارصين/ أيونات الخارصين الثنائي :
نختار أحد القطبين (وليكن النحاس) ليكون الأيمن وعندئذ سيكتب بالصورة $(Cu^{2+}|Cu)$، أي بحيث تكون الهيئة المختزلة إلى اليمين. والآخر (وهو الخارصين) سيكون الأيسر وعندئذ سيكتب

بالصـورة $\left(Zn|Zn^{2+}\right)$، أي بحيـث تكـون الهيئـة المختزلـة إلـى اليسار. ثم يوضح بينهما خط رأسي متقطع (⁝) للدلالة على أن المحلولين متصلان ببعض عبر غشاء مسامي، وستكون الخلية على النحو التالي :

$$Zn|Zn^{2+} \vdots Cu^{2+}|Cu$$

إلا أنه جرت العادة أن يضاف إلى التمثيل ما يدل على التراكيز بالنسبة للمحلولين، فلو كان تركيز المحلول الأيمن (0.15 mol/L) والأيسر (0.24 mol/L) مثلاً، فإن تمثيل الخلية هو :

$$Zn|Zn^{2+}\left(0.24\ mol/L\right) \vdots Cu^{2+}\left(0.15\ mol/L\right)|Cu$$

٢) نفس القطبين السابقين فيما عدا أنهما موصولان ببعض عبر جسر أو قنطرة ملحية :

في هذه الحالة لن يختلف الأمر عما ورد سابقاً إلا في طريقة تمثيل الجسر. ويمثل الجسر بخطين رأسيين متوازيين (||) ولذلك فإن تمثيل الخلية سيكون :

$$Zn|Zn^{2+}\left(0.24mol/L\right)\|Cu^{2+}\left(0.15mol/L\right)|Cu$$

٣) حينما يكون القطبان مغمورين في نفس المحلول مثل الخلية المكونة من قطب الهيدروجين $\left(H^{+}|H_2, Pt\right)$ وقطب الكلور $\left(Cl^{-}|Cl_2, Pt\right)$:

نختار أحدهما إلى اليمين والآخر إلى اليسار ونحدد تركيز المحلول وضغطي الغازين ويكون تمثيل الخلية كما يلي :

$$Pt, H_2\ (0.5\ atm)|HCl\ (0.5 mol/L)|Cl_2 (1 atm), Pt$$

حيث نلاحظ في الوسط وجود محلول واحد هو محلول (HCl) المغمور به قطب الهيدروجين العكسي بالنسبة لأيونات الهيدروجين الموجودة في المحلول، وكذلك قطب الكلور العكسي بالنسبة لأيونات الكلوريد الموجودة في نفس المحلول أيضاً.

تسمى طريقة كتابة الخلية على الورق باسم آخر غير تمثيل الخلية، وهو مخطط الخلية (cell diagram).

قياس القوة الدافعة الكهربائية

Measurements of Electromotive Force for A Galvanic Cell

مرور التيار الكهربائي يعني مرور إلكترونات سالبة التكهرب في الدائرة الخارجية من الآنود إلى الكاثود تتبعه هجرة الأيونات داخل المحلول (الكاتيونات موجبة التكهرب تتجه الى المهبط، والأنيونات سالبة التكهرب تتجه الى المصعد).

وإذا وصل جلفانومتر (مقياس للجهد) بقطبي الخلية الكهربائية من الخارج وقفلت الدائرة بينهما فإننا نلاحظ أن الجلفانومتر سوف تنحرف إبرته (حالياً تستخدم جلفانومترات رقمية) وهذا يدل على مرور تيار كهربائي (I) من أحد الأقطاب الى القطب الآخر. **ومرور هذا التيار الكهربائي في الدائرة يدل على وجود فرق جهد كهربائي بين القطبين** وذلك لأنه بدون هذا الجهد لن يمر تيار كهربائي في الدائرة. وفرق الجهد المسؤول عن مرور التيار في الخلية **من قطب ذي جهد مرتفع إلى قطب ذي جهد منخفض يسمى بالقوة الدافعة الكهربائية للخلية** (electromotive force e.m.f) **ويقاس بوحدة الفولت.**

ويمكن تطبيق قيمة التيار الكهربائي المار بتطبيق قانون أوم التالي :

$$I = \frac{E}{R}$$

حيث أن :

E : القوة الدافعة الكهربائية مقدرة بالفولت.

R : المقاومة مقدرة بالأوم.

وفي حالة الخلية الجلفانية فإن :

$$R = R_e + R_i$$

حيث أن :

R_e : ($R_{external}$) مقاومة الدائرة الخارجية (الأسلاك + الجلفانوميتر).

R_i : ($R_{internal}$) : أي المقاومة الداخلية للخلية.

وبذلك تكون قيمة (I) تساوي :

$$I = \frac{E}{\left(R_e + R_i\right)}$$

وباستمرار مرور التيار الكهربائي واستمرار تغير المقاومة الداخلية نتيجة لتغيير أوزان الأقطاب، وتغير تركيز المحاليل داخل الخلية، فإن القوة الدافعة الكهربائية (e.m.f) تتناقص باستمرار حتى تصل في النهاية الى الصفر، فيقف مرور التيار الكهربائي.

طرق تعيين جهد الخلية

▪ **الطريقة الفولتامترية** (Voltametric Method)

الطريقة الشائعة لقياس فرق الجهد (طريقة الفولتاميتر) هي إدماج فولتاميتر في الدائرة ثم يقاس الجهد مباشرة. وطريقة الفولتاميتر عند تطبيقها على الخلايا الكهربائية فإنها تلاقي بعض الصعوبات ومنها :

أ) سحب جزء من تيار الخلية وهذا يسبب تفاعلات كيميائية عند الأقطاب وبذلك يحدث تغير في تركيز الإلكتروليت عند الأقطاب وعلى ذلك **فإن الجهد المقيس يكون أقل من الجهد الحقيقي للخلية**.

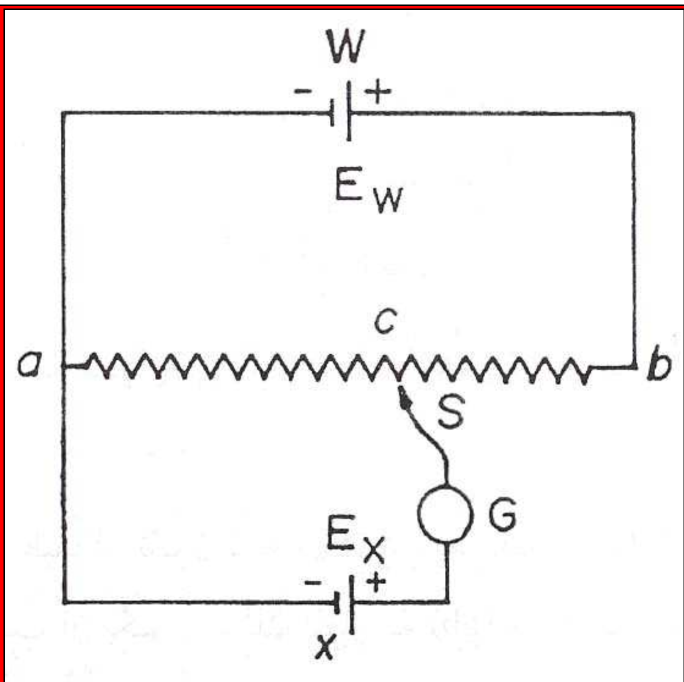
ب) نتيجة لمرور تيار في الخلية فإن جزءاً من القوة الدافعة الكهربائية سوف يستغل في التغلب على المقاومة الداخلية للخلية وبذلك يكون الجهد المقيس أقل من القوة الدافعة الكهربائية للخلية.

ويتضح من تلك المناقشة أن طريقة الفولتاميتر لا تصلح لقياس القوة الدافعة الكهربائية للخلية بدقة.

▪ **الطريقة الجهدية** (Potentiometric Method)

تقاس القوة الدافعة الكهربائية عموماً بواسطة الطريقة الجهدية. وتعتمد هذه الطريقة أساساً على قاعدة بوجوندريف للتعويض (Poggendorff compensation principle) ، وفي هذه الطريقة

يـتم توصـيل الخليـة القياسـية (مثـل خليـة وسـتون القياسـية التـي سنناقشها في موضع آخر من هذا المقرر) والخليـة المطلوب تعيين (e.m.f) (الخلية المجهولة) لها على التوازي مع الخلية المستخدمة في الدائرة (potentiometer cell) (شكل (٢-٢٧)).



شكل (٢-٢٧) : مخطط بوجندروف لقياس جهد الخلية

يتم توصيل الخلية القياسية أولاً في الدائرة ويتم معادلة قيمتها أولاً علـى القنطـرة المسـتخدمة وذلـك بتحريـك سـلك الجلفـانوميتر (G) على القنطرة بحيث يصبح التيـار صـفراً، ولنفرض أن جهد الخليـة القياسـية (E_s) يعـادل الطـول (AB). وباسـتخدام مفتـاح عـاكس يـتم توصيل الخلية المجهولة بدلاً من الخلية القياسية ويتم معادلة جهدها

بـنفس الطريقـة السـابقة ولنفـرض أنـه يعـادل الطـول (AB') علـى القنطرة.

ولتعيين قيمة القوة الدافعة الكهربائية للخلية (E_u) يحرك السلك (S) على طول السلك (ab) وذلك حتـى لا يمـر تيـار فـي الجلفـانوميتر.

وعند الإتزان يكون :

$$E_s \ \alpha \ AB$$

$$E_u \ \alpha \ AB'$$

$$\frac{E_s}{E_u} = \frac{AB}{AB'}$$

E_s : ($E_{standard}$) لقياسية (معلوم).

E_u : ($E_{unknown}$) المجهولة.

ومن العلاقة $\left(\frac{E_s}{E_u} = \frac{AB}{AB'}\right)$ يمكن حساب (E_u) للخلية المطلوب تعيين قيمة القوة الدافعة الكهربائية لها كما يلي :

$$\frac{E_s}{E_u} = \frac{AB}{AB'}$$

$$\Rightarrow E_u = \left(\frac{AB'}{AB}\right)E_s$$

ومن هذه الطريقة يتضح أننـا تغلبنـا علـى الصـعوبات السـابقة التـي ذكرت في الطريقة الفولتامترية.

مزيد من القراءة

قياس ق. د. ك (Measurement of E. M. F)

سيؤدي توصيل قطبي أي خلية جلفانية بجلفانومتر(galvanometer) إلى حرف (تحريك) مؤشر الجلفانومتر دلالة على سريان التيار الكهربائي. ولو أردنا قياس الفرق في الجهد الكهربائي الذي أدى إلى ذلك وهو نفسه (ق. د. ك) فإنه من المتوقع أن يفي بذلك مقياس الفولتية (voltmeter). إلا أن ذلك العمل لن يؤدي إلى إعطاء قراءة صحيحة أو دقيقة للجهد المراد قياسه ولذلك فإنه لا يلجأ إلى هذه الطريقة.

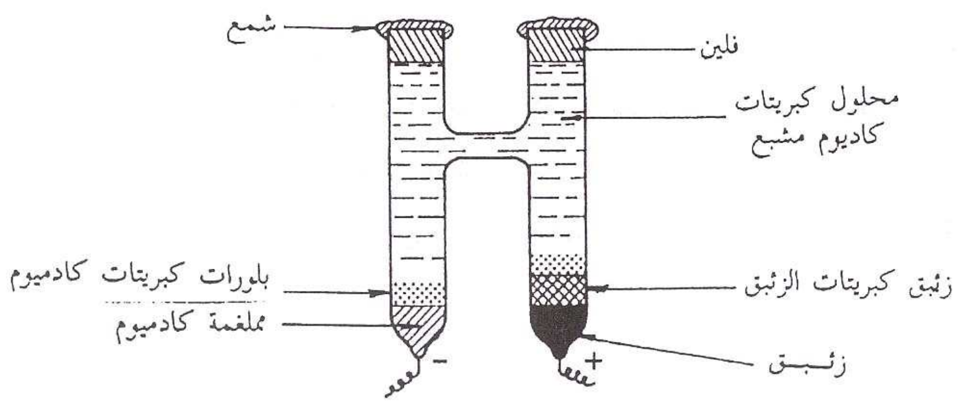
وسبب الاعتراض على هذه الطريقة أن مقياس الفولتية نفسه سيقوم أثناء عملية القياس بسحب جزء من التيار الكهربائي المار معطياً إثر ذلك قراءة للجهد لا يمكن أن تتفق مع الجهد الحقيقي المراد قياسه.

إضافة إلى أن هذه العملية لا تأخذ بعين الاعتبار الجهد الذي يؤخذ من (ق.د.ك) للتغلب على مقاومة الخلية – المراد قياس قوتها الدافعة الكهربائية – لمرور التيار الكهربائي خلالها. ولهذا السبب فإن قياسات (ق. د. ك) لا يمكن أن تتم بواسطة المقاييس الفولتية (voltmeters) ما لم تكن ذات معاوقة عالية (high impedience) تحد من مرور التيار الكهربائي داخلها.

وعوضاً عن مقياس الفولتية يستعمل مقياس الجهد (potentiometer) الذي لا يحتاج للاتزان (balance) إلا قدراً ضئيلاً جداً من التيار الكهربائي.

يصمم مقياس الجهد (البوتنشيومتر) المستعمل لقياس (ق. د. ك) لخلية جلفانية اعتماداً على مبدأ التعويض لبوجندروف (poggendroff compensation principle). ولذلك تستعمل خلية قياسية أو مرجعية (بمعنى أن قوتها الدافعة الكهربائية معلومة) لمعاكسة القوة الكهربائية الدافعة المجهولة للخلية التي يراد قياس (ق. د. ك) لها. وقبل شرح طريقة القياس فإنه من المفيد إعطاء فكرة عن الخلية القياسية التي تستعمل عادة لهذا الغرض وهي المعروفة بخلية وستون (Weston cell).

يوضح الشكل (٢-٢٨) مخططاً لخلية وستون



شكل (٢-٢٨) : خلية وستون المشبعة

وهي عبارة عن إناء زجاجي بشكل الحرف (H)، ويمثل ذراعاه قطبي الخلية الأيمن والأيسر. القطب الأيمن الموجب يتكون من زئبق مغطى بعجينة من مخلوط الزئبق مع كبريتات الزئبق الأحادي وتنتثر فوقه بلورات من كبريتات الكادميوم ($CdSO_4.8/3H_2O$). أما القطب الأيسر السالب فيتكون من ملغمة الكادميوم بنسبة وزنية من الكادميوم تتراوح بين 12% إلى 14% منثوراً فوقها – كما في القطب الأيمن – طبقة من بلورات كبريتات الكادميوم.

أما المحلول الإليكتروليتي الذي يملأ الذراعين معاً فهو محلول مائي مشبع بملح كبريتات الكادميوم. وتقفل النهايتان من الأعلى بفلين ثم يحكم القفل بالتشميع. أما نهايتا الذراعين الزجاجيين السفليين فإنه مغروس بهما سلكان من معدن البلاتين لغرض التوصيل. وتكون تفاعلات الأقطاب وتفاعل الخلية كما يلي :

$$\text{Right}\quad Hg_2SO_4 + 2\bar{e} \longrightarrow 2Hg + SO_4^{2-}$$

$$\text{Left}\quad Cd \longrightarrow Cd^{2+} + 2\bar{e}$$

$$\text{Cell}\quad Hg_2SO_4 + Cd \longrightarrow 2Hg + Cd^{2+} + SO_4^{2-}$$

وبما أن المحلول مشبع بكبريتات الكادميوم فإن أيونات الكادميوم الثنائي والكبريتات الناتجة في تفاعل الخلية تكتسب جزيئات ماء من المحلول وتتبلور ليكون تفاعل الخلية لهذا السبب كما يلي :

$$Hg_2SO_4 + Cd + \tfrac{8}{3}H_2O \longrightarrow 2Hg + CdSO_4.\tfrac{8}{3}H_2O$$

ولذلك فإن خلية وستون غير المشبعة سيكون تفاعلها هو التفاعل الأول حيث لن تتبلور كبريتات الكادميوم.

تتميز خلية وستون المشبعة :

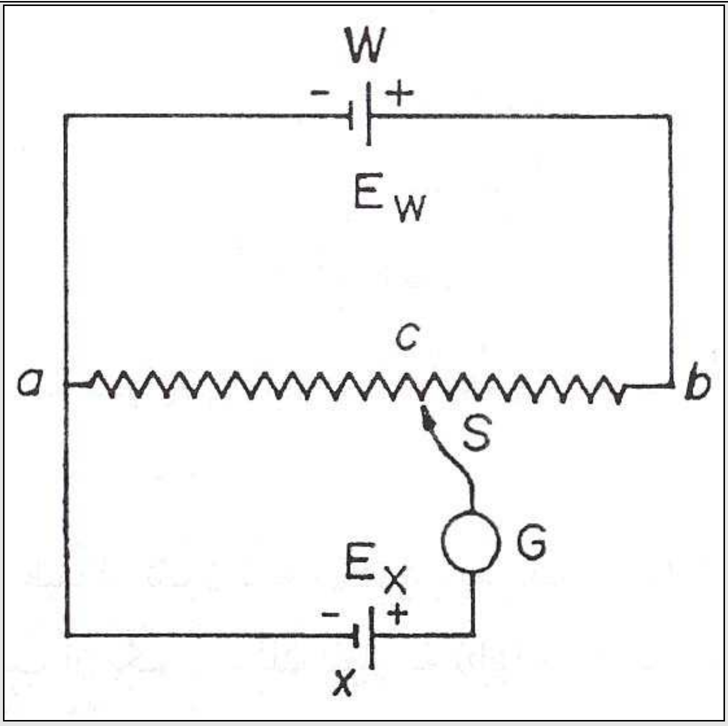
- بأنها عكسية
- جهدها يستعاد عند نفس القيمة دائماً (reproducible)
- لا يتغير جهدها بمرور الزمن
- إضافة إلى أن جهدها معروف بدقة.

وتمثل هذه المميزات صفات الخلية القياسية.

وقد أمكن استنباط علاقة رياضية يمكن بها تحديد جهد خلية وستون عند درجة الحرارة القياسية :

$$E = 1.01830 - 4.06 \times 10^{-5}\ (t - 20) - 9.5 \times 10^{-7}\ (t - 20)^2$$

ولذلك فالجهد عند (25 ºC) يساوي (1.01807 V).



شكل (٢-٢٩) : مخطط بوجندروف لقياس جهد الخلية

طريقة قياس جهد الخلية المجهولة باستخدام خلية وستون

توضع خلية وستون القياسية في دائرة كهربائية مع الخلية المجهولة – التي يراد قياس قوتها الدافعة الكهربائية – كما في الشكل (٢-٢٩) حيث يعاكس اتجاه مرور تيار أحدهما اتجاه مرور تيار الأخرى. وكما في الشكل السابق (٢-٢٩) فإن تيار خلية وستون (W) سيمر في الدائرة الكهربائية الخاصة به ومن ضمنها المسار (ab) الذي يمثل مقاومة متجانسة المقدار في كل نقاط (ab). وهذا يعني أن (ق. د. ك) لخلية وستون أي (E_W) يتناسب مع طول (ab). أما الخلية المجهولة (X) فإن تيارها لن يمر في كل (ab)

بل في جزء منه هو من النقطة (a) إلى النقطة (c)، وهي نقطة تماس الموصل المتحرك (S) مع المقاومة (ab). وهذا يعني أن (ق. د. ك) للخلية المجهولة أي (E_x) يتناسب مع طول (ac).

وهكذا فإنه لإيجاد قيمة (E_x) يحرك الموصل (S) على طول (ab) حتى النقطة التي لا يعطى عندها مؤشر الجلفانومتر أي قراءة مما يشير إلى أنها نقطة الاتزان (balance) ولذلك فإنه لما كانت :

$$E_W \ \alpha \ ab$$

$$E_X \ \alpha \ ac$$

فإن :

$$\frac{E_W}{E_X} = \frac{ab}{ac}$$

$$E_X = E_W \left(\frac{ac}{ab}\right)$$

وحيث أن (E_W) معلومة وطول كل من (ab) و (ac) يمكن قياسه فإن قيمة (E_X) يمكن إيجادها من المعادلة السابقة.

من الضروري طبعاً :

- أن تكون قيمة (E_W) أكبر من قيمة (E_X).
- كما أن الحصول على أدق قياس ممكن يتطلب أن يكون سلك المقاومة (ab) متجانساً، وأن يكون الجلفانومتر المستعمل حساساً حتى يمكن تحديد النقطة (c) بسرعة دون الحاجة إلى سريان أو استهلاك كثير من التيار الكهربائي.

الفصل الثالث

حساب جهد الخلية الجلفانية

" القوة الدافعة الكهربائية"

03rd Chapter

(Determination of EMF Electromotive Force)

الفصل الثالث

حساب جهد الخلية الجلفانية " القوة الدافعة الكهربائية"
(Electromotive Force) EMF

لحساب جهد الخلية، القوة الدافعة للإلكترونات، فإنه يستخدم قيم جهود الإختزال القياسية للعناصر والمرتبة في جداول السلسلة الكهروكيميائية، وهي بوحدة الفولت، ويطبق عليها العلاقة التالية :

$$E^o_{cell} = E^o_{cathode} - E^o_{anode}$$

حيث أن :

E^o_{cell} جهد الخلية القياسي

$E^o_{cathode}$: جهد الإختزال القياسي لقطب المهبط

E^o_{anode} : جهد الإختزال القياسي لقطب المصعد.

حيث أن قيمة جهد الإختزال لقطب ما هي نفس قيمة جهد الأكسدة لذلك القطب ولكن بعكس الإشارة. وهذا هو السبب في وضع إشارة سالب قبل جهد الإختزال لقطب المصعد (E^o_{anode}) في المعادلة ($E^o_{cell} = E^o_{cathode} - E^o_{anode}$)، وذلك لأن القيمة المأخوذة له هي جهد اختزال والإشارة السالبة تعطي قيمة جهد الأكسدة، بمعنى آخر أن جهد الخلية يمكن أن يحسب بإحدى طريقتين :

الفصل الثالث : حساب جهد الخلية الجلفانية

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزازي

١) جهد الخلية = جهد الإختزال لقطب المهبط + جهد الأكسدة لقطب المصعد.

$$E^{o}_{cell} = E^{o}_{cathode} + E^{o}_{anode}$$

٢) جهد الخلية = جهد الإختزال لقطب المهبط - جهد الإختزال لقطب المصعد.

$$E^{o}_{cell} = E^{o}_{cathode} - E^{o}_{anode}$$

وسنتبع الطريقة الثانية في جميع حساباتنا خشية اللبس أي العلاقة :

$$E^{o}_{cell} = E^{o}_{cathode} - E^{o}_{anode}$$

فستعطى جميع جهود الأقطاب على هيئة جهود اختزال.

وفي حالة الترميز فإن :

١) قطب المهبط (الكاثود cathode) يكون إلى جهة اليمين لذلك يمكن أن يستبدل الرمز $(E^{o}_{cathode})$ بالرمز (E^{o}_{R}) حيث (R) تعني يمين (right).

٢) قطب المصعد (الآنود anode) يكون إلى جهة اليسار لذلك يمكن أن يستبدل الرمز (E^{o}_{anode}) بالرمز (E^{o}_{L}) حيث (L) تعني يسار (left).

وبالتالي فإن جهد الخلية يحسب بأحد الصيغتين :

$$E^{o}_{cell} = E^{o}_{cathode} - E^{o}_{anode}$$

أو

$$E^{o}_{cell} = E^{o}_{R} - E^{o}_{L}$$

ورتبت العناصر في جدول السلسلة الكهروكيميائية (جدول ٣-٣) على أساس تفاعلات الإختزال، وبالتالي فإن القيم تؤخذ مباشرة من الجدول بدون تغيير إشارة الجهد (عندما يكون التفاعل تفاعل أكسدة) بسبب ما ذكر أعلاه. **ويكون القطب الذي له جهد اختزال أكبر هو المهبط والقطب الذي له جهد اختزال أصغر هو المصعد وفقاً للعلاقة التالية :**

$$E^{o}_{cathode} > E^{o}_{anode}$$

ملحوظة :

- قيمة القوة الدافعة الكهربائية (جهد الخلية الجلفانية) دائماً موجبة ($E^o = +$) في حالة التفاعلات التلقائية (القابلة للحدوث في ظروف التجربة).
- حالة التفاعلات الغير قابلة للحدوث (الغير تلقائية) فإن قيمة جهد الخلية تكون بالسالب ($E^o = -$).
- جهد القطب يمكن أن يكون سالباً أو موجباً.

مزيد من القراءة

جهد الاختزال أم جهد الأكسدة

Reduction Potential or Oxidation Potential

يعرف الجهد الكهربائي بأنه القدرة على اكتساب شحنة موجبة. فماذا يعني القول بأن جهد قطب ما يفوق أو يقل عن جهد قطب الهيدروجين القياسي بمقدار كذا؟

والجواب ذلك يعني " أن القطب الذي يفوق جهده جهد قطب الهيدروجين هو القطب الأقدر على اكتساب شحنة موجبة والعكس صحيح".

ولكن ماذا لو أن تعريفنا للجهد الكهربائي هو عكس التعريف السابق أي أن الجهد الكهربائي هو " لقدرة على اكتساب شحنة سالبة، عندئذ ستنعكس الأمور تبعاً لذلك.

وهذا يقودنا إلى ضرورة اختيار أحد التعريفين ومن ثم الانطلاق في الحديث عن جهود الأقطاب اعتماداً على الاختيار. فأي التعريفين نختار؟ وللإجابة على هذا السؤال نأخذ مثالاً وليكن قطب النحاس المغمور في محلول لأيونات النحاس الثنائي عند الظروف القياسية الموصول بقطب الهيدروجين القياسي. إن هذا النظام عبارة عن خلية كهروكيميائية وقد وجد أن قوتها الدافعة تساوي (0.337 V). فماذا يعني ذلك؟

أولاً : يمثل هذا الجهد الكهربائي مقدار الفرق بين جهدي القطبين المذكورين. أي أن جهد أحد القطبين يفوق الجهد الآخر بمقدار (0.337 V). ولكن أي القطبين جهده هو الأعلى؟

ثانيـاً : اتفق أو اصطلح أو افترض أن جهد قطب الهيدروجين القياسي يساوي صفراً. وهذا يعني أن جهد النحاس سيكون إما (V 0.337 +) إذا كان جهده يفوق جهد قطب الهيدروجين أو (V 0.337 -) إن كان الأمر هو العكس ذلك. فأي القيمتين تمثل جهد قطب النحاس القياسي؟

لن يكون بالإمكان الإجابة عن السؤال الأخير ما لم نحدد بالضبط نوع جهد قطب النحاس ذلك الذي نسأل عنه. فهل لجهد قطب النحاس أنواع؟

الإجابة هي نعمن لأن قطب النحاس سيكون إما أكثر قدرة أو أقل قدرة من قطب الهيدروجين على أن تحدث عنده عملية الاختزال (أو الأكسدة). فإن كانت الأولى – أي انه أكثر قدرة أن تحدث عنده عملية الاختزال – فإن ما سيحدث للنحاس هو عملية الاختزال التالية :

$$Cu^{2+} + 2\overline{e} \longrightarrow Cu$$

وما سيحدث لقطب الهيدروجين هو عملية الأكسدة التالية :

$$H_2 \longrightarrow 2H^+ + 2\overline{e}$$

وفي هذه الحالة يسمى قطب النحاس قطب الاختزال (reduction electrode) وقطب الهيدروجين قطب الأكسدة (oxidation electrode).

أما إن كانت الثانية، أي أن قطب النحاس أقل قدرة من قطب الهيدروجين على أن تحدث عنده عملية الاختزال فإن ما سيحدث لقطب النحاس هو عملية الأكسدة التالية :

$$Cu \longrightarrow Cu^{2+} + 2\overline{e}$$

وما سيحدث لقطب الهيدروجين هو عملية الاختزال التالية :

$$2H^+ + 2\overline{e} \longrightarrow H_2$$

ويكون النحاس هو قطب الأكسدة والهيدروجين هو قطب الاختزال.

فإذا كان من المعلوم أن قطب النحاس أكثر قدرة من قطب الهيدروجين على أن تحدث عنده عملية الاختزال فإن هذا يعني تبعاً لذلك – وبنفس المقدار – أقل قدرة أن تحدث عنده عملية الأكسدة.

وهذا يعني أن جهد قطب النحاس يفوق جهد قطب الهيدروجين بمقدار (0.337 V) بالنسبة لعملية الاختزال، ويقل عنه بمقدار (0.337 V) بالنسبة لعملية الأكسدة.

النتيجة إذاً هي أن جهد قطب النحاس حينما يكون (0.337 V +) فهو جهد اختزال لقطب النحاس، بينما حينما يكون (0.337 V -) فهو جهد الأكسدة لقطب النحاس.

لـذلك فـإن السـؤال التـالي : " هـل جهـد قطـب النحـاس يسـاوي (0.337 V +) أم (0.337 V -)؟ سـؤال غيـر دقيـق أو غيـر صحيح. لأنه إن كان السؤال عن جهد الاختزال لقطب النحـاس فـإن الجواب هو (0.337 V +)، وإن كـان السـؤال عن جهد الأكسـدة لقطب النحاس فإن الجواب هو (0.337 V -). لذلك فإنـه لا بـد مـن تحديد نوع الجهد المتحدث حوله أو المسؤول عنه أهو جهد اختزال أم جهد أكسدة.

وإذا عدنا الى السؤال الأول الذي طرح " ماذا يعنـي القول إن جهد قطب ما يفوق أو يقل عن جهد قطب الهيدروجين القياسـي بمقدار كـذا؟" لوجـدنا أنـه لا معنـى لمضـمون السـؤال بسـبب عـدم تحديـد السؤال لنوع الجهد (جهد اختزال أم جهد أكسدة).

جهد الخلية (Cell Potential)

إن الجهد الذي حدده جهاز قياس الجهد الكهربـائي لخليـة مؤلفـة مـن قطب النحاس وقطب الهيدروجين هو نفسه القوة الدافعـة الكهربائيـة للخليـة ويرمـز لـه بـالرمز (E^o_{cell}) فمـاذا يمثـل هـذا الجهـد بالنسـبة لجهدي قطبي الخلية؟

لنفترض أن لدينا خلية مكونة من قطب النحاس المغمور في أيونات النحاس الثنائي وقطب الخارصين (الزنك) المغمور في أيونات الخارصين الثنائي وذلك عند الظروف القياسية. هذه الخلية هي ما يعرف بخلية دانيال (Daniel cell). وعند الظروف القياسية يكون جهد الخلية أو قوتها الكهربائية الدافعة (1.0998 V) أو تقريباً (1.1 V).

من المعروف أن جهد الاختزال لقطب النحاس القياسي يساوي (0.337 V +)، مما يعني أن جهد الأكسدة له يساوي (0.337 V -)، في حين أن جهد الاختزال لقطب الخارصين القياسي يساوي (0.7628 V-)، مما يعني أن جهد الأكسدة له يساوي (0.7628 V+). هذه المعلومات تعني أن قطب النحاس/أيونات النحاس الثنائي لأقدر من قطب الخارصين/أيونات الخارصين الثنائي على أن تحدث عنده عملية الاختزال التالية :

$$Cu^{2+} + 2\bar{e} \longrightarrow Cu$$

والثاني هو الأقدر على أن تحدث عنده عملية الأكسدة التالية :

$$Zn \longrightarrow Zn^{2+} + 2\bar{e}$$

وذلك عند الظروف القياسية.

ويمكن التعبير عن جهود الأقطاب والخلية بأحد الطريقتين التاليتين :

الطريقة الأولى :

أن نأخذ جهد الاختزال للقطب الذي تحدث عنده عملية الاختزال، وجهد الأكسدة للقطب الذي تحدث عنده عملية الأكسدة، ويكون عندئذ جهد الخلية هو حاصل جمع الجهدين وليس الفرق بينهما، ويعبر عن ذلك بالصورة التالية :

$$(1)\quad Cu^{2+} + 2\bar{e} \longrightarrow Cu \qquad E^{o}_{red} = +\,0.337\ V$$

$$(2)\quad Zn \longrightarrow Zn^{2+} + 2\bar{e} \qquad E^{o}_{oxi} = +\,0.7628\ V$$

$$Cu^{2+} + Zn \longrightarrow Cu + Zn \qquad E^{o}_{cell} = +\,1.0998\ V$$

أي أن جهد الخلية يساوي جهد الاختزال للقطب الذي تحدث عنده عملية الاختزال مضافاً إليه جهد الأكسدة للقطب الذي تحدث عنده عملية الأكسدة، أي أن :

$$E^{o}_{cell} = E^{o}_{(1)} + E^{o}_{(2)}$$

الطريقة الثانية :

أن نأخذ للقطبين اللذين تحدث عند أحدهما عملية الاختزال وعند الآخر عملية الأكسدة نفس النوع من الجهد أي إما جهد الأكسدة لهما معاً أو جهد الاختزال لهما معاً. ويكون عندئذ جهد الخلية هو

الفرق بين هذين الجهدين، ويعبر عن ذلك بالصورة التالية حسب نوع الجهد المأخوذ :

أ) جهود الأكسدة :

$$(1)\ Cu^{2+} + 2\bar{e} \longrightarrow Cu \qquad E^{o}_{oxi} = -\,0.337\ V$$

$$(2)\ Zn \longrightarrow Zn^{2+} + 2\bar{e} \qquad E^{o}_{oxi} = +\,0.7628\ V$$

$$Cu^{2+} + Zn \longrightarrow Cu + Zn \qquad E^{o}_{cell} = +\,1.0998\ V$$

أي أن جهد الخلية يساوي جهد الأكسدة للقطب الذي تحدث عنده عملية الأكسدة مطروحاً منه جهد الأكسدة للقطب الذي تحصل عنده عملية الاختزال، أي أن :

$$E^{o}_{cell} = E^{o}_{(2)} - E^{o}_{(1)}$$

ب) جهود الاختزال :

$$(1)\ Cu^{2+} + 2\bar{e} \longrightarrow Cu \qquad E^{o}_{red} = +\,0.337\ V$$

$$(2)\ Zn \longrightarrow Zn^{2+} + 2\bar{e} \qquad E^{o}_{red} = -\,0.7628\ V$$

$$Cu^{2+} + Zn \longrightarrow Cu + Zn \qquad E^{o}_{cell} = +\,1.0998\ V$$

أي أن جهد الخلية يساوي جهد الاختزال للقطب الذي تحدث عنده عملية الاختزال مطروحاً منه جهد الاختزال للقطب الذي تحدث عنده عملية الأكسدة، أي أن :

$$E^{o}_{cell} = E^{o}_{(1)} - E^{o}_{(2)}$$

مما سبق فإن طريقة حساب جهد الخلية تعتمد على نوع الجهد (اختزال أو أكسدة) المأخوذ لكل قطب. ولكن مهما اختلفت الطريقة فإن جهد الخلية كما هو بديهي سيظل نفسه.

اتفاقية الإشارة (Sign Convention)

في احد المؤتمرات العلمية المتخصصة في هذا المجال تم التوقيع على اتفاقية علمية تم من خلالها اعتماد واحدة من هذه الطرق. والطريقة التي اتفق على اعتمادها هي الطريقة الثانية التي سبق شرحها أعلاه، وهي التي يتم فيها أخذ نفس الجهد للقطبين، بحيث يساوي جهد الخلية الفرق بين جهدين من نفس النوع للقطبين أي الفرق بين إما جهدي الأكسدة أو جهدي الاختزال. كما تم الاتفاق إثر ذلك على اختيار أحد النوعين فقط وكان الاختيار من نصيب جهد الاختزال. وهذا يعني أنه في أي خلية جلفانية يكون القطب الذي تحدث عنده عملية الاختزال هو القطب ذو جهد الاختزال الأعلى، في حين أن القطب الآخر الذي تحدث عنده عملية الأكسدة هو القطب ذو جهد الاختزال الأقل. وهكذا تكون حركة الإلكترونات هي من القطب الأغنى بها (وهو الأقل في جهد الاختزال) إلى القطب الأفقر بها (وهو الأعلى في جهد الاختزال). وبناء على ذلك فإن الاتفاقية العلمية دعت إلى أن يتم حساب جهد الخلية الجلفانية من حساب الفرق بين جهدي الاختزال لقطبيها.

يعني ذلك الاتفاق أن جهد الخلية يحسب من طرح جهد الاختزال للقطب الذي تحدث عنده عملية الأكسدة من جهد الاختزال للقطب الذي تحدث عنده عملية الاختزال.

ولقد اتفق علمياً أنه في حالة التصميم أو الترميز للخلية الكهروكيميائية فإن القطب الأيمن (الأيمن بالنسبة للقاريء) هو القطب الذي تحدث عنده عملية الاختزال دائماً، والقطب الأيسر (الأيسر بالنسبة للقاريء) هو الذي تحدث عنده عملية الأكسدة دائماً. ولذلك يرمز لجهد الاختزال الخاص بالقطب الأيمن الذي تحدث عنده عملية الاختزال بالرمز (E_{right}) أو (E_R)، في حين يرمز لجهد الاختزال الخاص بالقطب الأيسر الذي تحدث عنده عملية الأكسدة بالرمز (E_{left}) أو (E_L). ولمنع النسيان فإنه يمكن ملاحظة أن كلمتي (يمين) و (اختزال) باللغة الإنجليزية تبدآن بنفس الحرف وهو (R)، ولذلك فالقطب الأيمن هو قطب اختزال : (right→reduction) وتبعاً له يكون القطب الأيسر هو قطب أكسدة.

وبهذا الاصطلاح تتحدد معادلة حساب جهد الخلية على النحو التالي :

$$E^o_{cell} = E^o_{(R)} - E^o_{(L)}$$

تطبيقات على حساب جهد الخلية القياسي

مثال (٣-١)

لديك جهود الإختزال القياسية التالية :

$$(E^{o}_{Zn} = -0.7628\ V,\ E^{o}_{Cd} = -0.4029\ V)$$

أ) حدد أي القطبين هو المصعد وأيها المهبط؟

ب) أكتب تفاعل الأكسدة والإختزال والتفاعل الكلي لخلية مؤلفة من القطبين أعلاه.

ج) احسب جهد الخلية القياسي (E^{o}_{cell}).

الحل

بمقارنة قيمة جهد الإختزال للقطبين فإن جهد اختزال الكادميوم أكبر من جهد اختزال الخارصين :

$$\underbrace{E^{o}_{Cd}(-0.4029\ V)}_{\text{cathode - reduction}} > \underbrace{E^{o}_{Zn}(-0.7628\ V)}_{\text{anode - oxidation}}$$

لذلك فالكادميوم يحدث عند سطحه الإختزال، بينما الخارصين يحدث له أكسدة (تآكل) :

$$Zn(s) \longrightarrow Zn^{2+}(aq) + 2\bar{e} \qquad \text{oxidation reaction}$$
$$Cd^{2+}(aq) + 2\bar{e} \longrightarrow Cd(s) \qquad \text{reduction reaction}$$

ويكون التفاعل الكلي للخلية هو مجموع التفاعلين السابقين :

$$Zn(s) + Cd^{2+}(aq) \longrightarrow Zn^{2+}(aq) + Cd(s)$$

ولحساب جهد الخلية القياسي $\left(E^o_{cell}\right)$ نتبع العلاقة :

$$E^o_{cell} = E^o_{cathode} - E^o_{anode}$$
$$E^o_{cell} = \left[\underbrace{E^o_{cathode}}_{Cd}\right] - \left[\underbrace{E^o_{anode}}_{Zn}\right]$$
$$E^o_{cell} = \left[(-0.4029)\right] - \left[(-0.7628)\right]$$
$$E^o_{cell} = 0.3599\ V$$

وجهد الخلية $\left(E^o_{cell} = 0.3599\ V\right)$ يسمى بجهد الخلية القياسي.

والقياسي تعني :

١) **تركيز المحلولين متساوٍ :** $\left[Zn^{2+}\right]=\left[Cd^{2+}\right]$، أو تركيز المحلولين يساوي الوحدة $(1\ M)$

٢) درجة الحرارة التي تقاس عندها التجربة هي درجة حرارة الغرفة أي $(25\ ^{o}C = 298\ K)$

٣) وفي حالة الغازات فإن شروط القياسية تعني أيضاً ضغطاً مقداره $(1\ atm)$.

وفي حالة مخالفة الشروط السابقة كأن يختلف تركيز المحلولين $\left[Zn^{2+}\right] \neq \left[Cd^{2+}\right]$ مثلاً فإننا لحساب جهد الخلية $\left(E_{cell}\right)$ نطبق علاقة نيرنست التي سندرسها لاحقاً إن شاء الله في الفصل الرابع، وصيغتها الرياضية هي :

$$E_{cell} = \underbrace{E^o_{cell}}_{E^o_{cathode} - E^o_{anode}} - \frac{RT}{z\,F}\ln Q$$

حيث أن :

R : ثابت الغازات ويساوي (8.314 J/mol. K).

T : درجة الحرارة المطلقة (حيث الدرجة المطلقة بالكالفن = الدرجة المئوية + ٢٧٣).

z : عدد المولات المشاركة في التفاعل الكلي (أو تفاعل القطب إذا كان المحسوب هو جهد القطب).

F : ثابت فاراداي ويساوي (96500 C).

Q : رائز التفاعل

جهد القطب القياسي E^o

هو مقياس لقابلية المصعد للتأكسد أو مادة المهبط للاختزال عند الظروف القياسية.

جهود الأقطاب المفردة

Single Electrode Potentials

من المعروف أن التيار الكهربائي لا ينتقل من نقطة الى أخرى إلا إذا كان هناك فرق جهد بين نقطتين، لذلك فمن البديهي إذاً أنه **لا بد من وجود فرق جهد بين القطبين في أي خلية جلفانية حيث أن هذا الفرق في الجهد هو القوة الدافعة الكهربائية للخلية**. ونظراً لأن القوة الدافعة الكهربائية تختلف من خلية لأخرى فقد استنتج العالم (نيرنست Nernest) **أن لكل قطب جهد معين يعرف بجهد القطب، ويتوقف على نوع الفلز وتركيز المحلول.**

الجهد القطبي ومنشأه

Origin of Potential Electrode

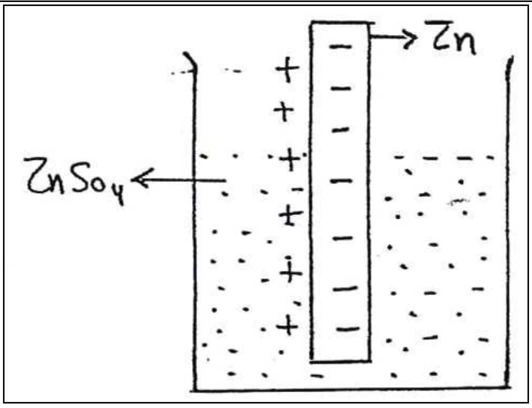
الإتزان بين المعدن وأيوناته في المحلول يشبه الإتزان بين السائل وبخاره، فعند درجة حرارة معينة نجد أن السائل له ضغط بخاري معين وهو ضغط البخار المتزن مع السائل عند نفس درجة الحرارة. فإذا زاد الضغط البخاري عن ضغط الإتزان (equilibrium pressure) نجد أن الجزيئات تهرب من البخار إلى السائل حتى يحدث الإتزان. وإذا قل ضغط البخار يحدث العكس أي أن الجزيئات تهرب من السائل وتتحول الى البخار حتى

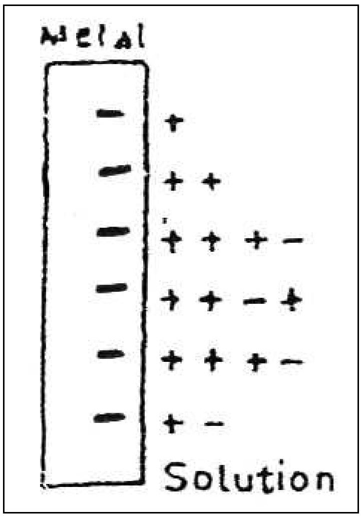
يحدث الإتزان. وسنقارن هذا السلوك بالنسبة للمعادن النشطة والأقل نشاطاً المغمورة في محاليلها.

العناصر النشطة

ونجد نفس الشيء بالنسبة للعناصر النشطة (active metals) مثل (Na, K, Zn, Fe) حيث أن الذرات أقل ترابطاً مع بعضها البعض وعندها القابلية للهروب إلى المحلول في صورة أيونات موجبة (positive ions) وطبقاً لهذا إذا وضع أي من المعادن السابقة في محلول أيوناته، **نجد تكون شحنات سالبة على المعدن نتيجة لتراكم الإلكترونات**. ومن الناحية الأخرى نجد أن المحلول يحتوي على شحنات موجبة، ونجد تكون طبقة مزدوجة (electrical double layer) كما هو موضح بالشكل (٣-١) في حالة غمس قطب الخارصين في محلول أيوناته، أو بالشكل (٣-٢) في حالة غمس قطب (M) في محلول أيوناته. ويتكون مجال كهربائي نتيجة ذوبان المعدن :

$$M \longrightarrow M^{z+} + z\bar{e}$$



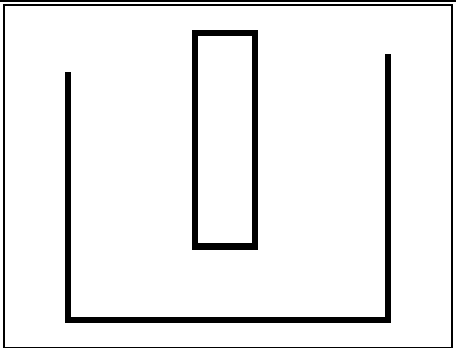


شكل (٣-١)

العناصر الأقل نشاطاً

- وفي حالة العناصر الأقل نشاطاً (less active metals) مثل (الذهب Au، والفضة Ag والنحاس Cu...الخ)، نجد أن الذرات مرتبطة ارتباطاً قوياً مع بعضها ولذلك لها قابلية أقل للهروب إلى المحلول في صورة أيونات موجبة، ونجد أن

الأيونات الموجودة في المحلول لها قابلية للهروب من المحلول وتترسب على المعدن وتتكون طبقة مزدوجة من الشحنات الموجبة والسالبة بين المحلول والمعدن كما هو موضح من الشكل (٣-٢).



شكل (٣-٢)

ويمكن شرح السلوك السابق على أساس أن الشبكة البلورية لأي فلز تتكون من أيونات هذا الفلز وإلكتروناته الحرة الحركة، **وطبقاً لذلك يكون لأيونات هذه الفلز ما يسمى بالجهد الكيميائي (chemical potential)** في القطب أو في المحلول، **وعليه فإن :**

- **أيونات الفلز تمر من طبقة القطب الى المحلول إذا كان الجهد الكيميائي لأيوناته في طبقة القطب أكبر من الجهد الكيميائي لأيونات هذا الفلز في المحلول** وعلى هذا الأساس تتكون طبقة كهربائية مزدوجة (electrical double layer) بين سطح القطب والمحلول وبذلك ينشأ فرق جهد عبر هذه الطبقة الكهربائية ويعرف باسم جهد القطب (electrode potential).

وتعتمد إشارة هذا الجهد على الفرق بين الجهد الكيميائي لأيونات الفلز في كل من طبقة القطب والمحلول.

مثال توضيحي

عند عمل خلية جلفانية مؤلفة من قطبي الخارصين والنحاس كل منهما مغمور في محلول أيوناته (كبريتات خارصين، كبريتات نحاس) ووصل بينهما بدائرة خارجية وبين محاليلهما بقنطرة ملحية فإنه يلاحظ الآتي :

- **بسبب أن الجهد الكيميائي لأيونات الخارصين في الشبكة البلورية أكبر من الجهد الكيميائي لأيونات الخارصين في المحلول**، فإن أيونات الخارصين تمر من سطح القطب إلى المحلول تاركة طبقة من الإلكترونات على سطح القطب ويكون التفاعل الحادث هو :

$$Zn(s) \longrightarrow Zn^{2+}(aq) + 2\overline{e}$$

وبذلك تنشأ طبقة كهربائية مزدوجة من الإلكترونات على سطح القطب وأيونات الخارصين الموجبة في المحلول والقريبة من سطح القطب. ويكون فرق الجهد الناشيء عبر هذه الطبقة هو جهد قطب الخارصين ويكون سالباً (انظر شكل (٣-١)).

- **بسبب أن الجهد الكيميائي لأيونات النحاس في المحلول أكبر من الجهد الكيميائي لأيونات النحاس في الشبكة البلورية**، فإن

أيونـات النحـاس تتجـه الـى سـطح قطـب النحـاس لتتفاعـل مـع الإلكترونات على سطحه ويترسب النحاس الأيوني علـى سطح القطب على هيئة ذرات متعادلة على سطح القطب.

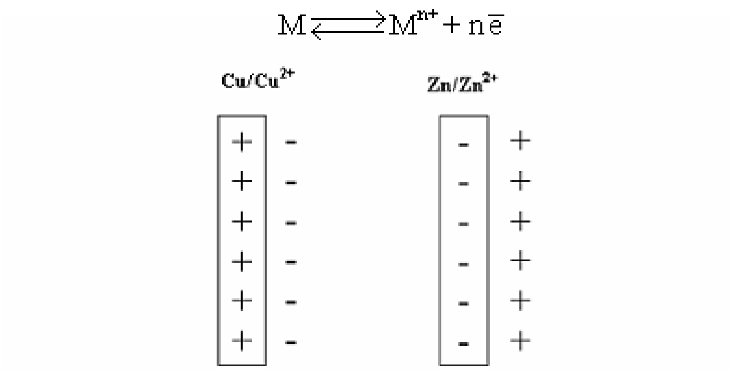
$$Cu^{2+} + 2\overline{e} \longrightarrow Cu\ (s)$$

ونتيجـة لـذلك تنشـأ الطبقـة الكهربائيـة المزدوجـة، وتتكـون طبقـة موجبـة مـن أيونـات النحـاس علـى سـطحه وطبقـة مـن الإلكترونـات القريبة من سطح القطب في المحلول. ويكون فرق الجهد الناشـيء عبر هذه الطبقة هو جهد قطب النحاس ويكون موجباً (انظر شكل (٣-٢)).

س) كيف ينشأ جهد القطب ؟

ج) أوضح نيرنست كيف ينشأ جهد القطب كما يلي :

عند وضع فلز ما في محلول يحتوي على أيوناته **فإن الفلز يميل الى الذوبان في المحلول، وفي نفس الوقت تميل أيونات الفلز الموجودة في المحلول الى الترسب على سطح الفلز**، وسرعان ما تنشأ حالة اتزان بين الفلز والمحلول عندما يتساوى عدد الأيونات التي تترك سطح الفلز في الثانية مع عدد الأيونات التي تترسب عليه ، ويكون تمثيل هذا الإتزان في حالة قطب الخارصين المغمور في محلول كبريتات الخارصين، وقطب نحاس مغمور في محلول أيونات نحاس (شكل ٣-٣) كالآتي :



شكل (٣-٣)

وفي حالة تكوين خلية جلفانية مؤلفة من قطبي الخارصين والنحاس وتوصيل القطبين مع بعضهما عن طريق الدائرة الخارجية (سلك معدني) :

أولاً :

إذا كان **ميل ذرات الفلز الى التأين يفوق ميل أيوناته للتحول الى ذرات،** كما في حالة الخارصين (Zn) الملامس لمحلول كبريتات

الخارصين($ZnSO_4$)، فنجد أن بعضاً من أيونات الفلز تنفصل عنه وتتجه الى المحلول. وبذلك يكتسب الفلز شحنة سالبة نتيجة لتراكم بعض الأيونات عليه كما يكتسب المحلول شحنة موجبة نتيجة لانتشار بعض الأيونات عليه. **ونتيجة لاختلاف الشحنة بين الفلز والمحلول ينشأ فرق جهد ويكون القطب في هذه الحالة هو القطب السالب للخلية** (شكل (٣-٤)).

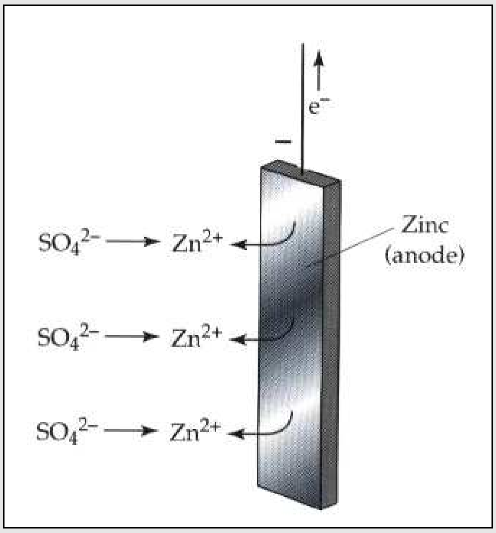


Fig. (3-4) : Anions move toward the anode to neutralize the positive charge of the cations produced in solution when zinc metal is oxidized.

ثانياً :

أما إذا كان ميل أيونات الفلز للتحول الى ذرات يفوق ميل ذراته للتحول الى أيونات كما في حالة قطب النحاس الملامس لمحلول كبريتات النحاس، فنجد أن بعض أيونات المحلول تترسب على سطحه فيكتسب شحنة موجبة، بينما يكتسب المحلول شحنة سالبة ويكون القطب في هذه الحالة القطب الموجب للخلية.

يتضح مما سبق أنه عند غمر قطب من فلز ما في محلول أيوناته (مثل غمر معدن النحاس في محلول يحوي أيونات النحاس، أو غمر معدن الخارصين في محلول يحوي أيونات الخارصين) فإننا نجد اتزاناً بين المحلول والمعدن بسبب أن فرق جهد ينشأ على السطح الفاصل بين القطب ومحلوله (metal/solution interface). وبهذه الطريقة نجد أن المعدن يستخدم كقطب (electrode) وقيمة الجهد الناتج يسمى بجهد القطب (electrode potential). وقيمة الجهد تعتمد على المعدن المستخدم وتركيز أيونات المحلول.

س) هل يمكن قياس جهد القطب المفرد "المطلق"؟

ج) لا يمكن قياسه تجريبياً، ولكن يمكن قياس الفرق في الجهد بين القطبين المكونين للخلية.

س) كيف يتم قياس جهود الأقطاب؟

لتعيين جهد أي قطب ما فإنه لا بد من إدماجه في خلية مع قطب آخر يكون جهده صفراً (قطب قياسي اختياري بحيث يكون قطباً مرجعاً (reference electrode) تقارن به جهود الأقطاب المختلفة)، وبالتالي فإن القوة الدافعة الكهربائية لهذه الخلية تساوي جهد هذا القطب. **ولأنه لا يوجد قطب ذو جهد حقيقي يساوي صفراً، لذلك اصطلح عالمياً على اعتبار أن جهد قطب الهيدروجين القياسي يساوي صفراً عند جميع درجات الحرارة المختلفة ونسبت اليه جميع جهود الأقطاب**. ولقد أخذ قطب الهيدروجين (hydrogen electrode) على أنه القطب المرجع.

مزيد من القراءة

نشوء جهد القطب

(Development of Electrode Potential)

إن الجهد في حقيقة الأمر ما هو إلا طاقة وضع النظام، وحيث أن النظام الذي نتحدث عنه هو نظام كهربائي فإننا لو أخذنا قدرته على اكتساب شحنة كهربائية سالبة مثلاً (أي إلكترون) على أنها هي جهده الكهربائي، فإن القطب – تبعاً لذلك – سيكون ذا جهد كهربائي مرتفع إذا كانت قدرته على اكتساب الشحنة السالبة عالية، في حين إذا كان القطب ذا قدرة منخفضة على اكتساب هذه الشحنة فإنه سيكون ذا جهد كهربائي منخفض.

وتبعاً لذلك فإنه كلما كان القطب أكثر سالبية كلما كان أقل جهداً، أي أقل قدرة على اكتساب شحنة كهربائية سالبة. ولكن لو أخذنا قدرة القطب على اكتساب شحنة موجبة على أنها هي جهده الكهربائي **فإن القطب سيكون ذا جهد مرتفع كلما كان أكثر سالبية والعكس صحيح.**

وحيث أن الكهرباء هي عبارة عن حركة الإلكترونات، وحيث أن الإلكترونات ستتحرك من النقطة الغنية بها إلى النقطة الفقيرة بها، فإنه لكي تكون النقطة الأغنى بالإلكترونات هي الأعلى جهداً كهربائياً والأفقر بالإلكترونات هي الأخفض جهداً كهربائياً، **فإنه لا بد من تعريف الجهد الكهربائي على أنه القدرة على اكتساب شحنة موجبة**.

ولكن يبقى السؤال التالي : سواءً كان جهد القطب منخفضاً أو مرتفعاً، **كيف ينشأ هذا الجهد؟ أي كيف يكون سالباً أو موجباً؟** وللإجابة على ذلك لنبدأ بطرح الأمثلة، ولنفترض أن قضيباً من النحاس غمر في محلول مائي لكبريتات النحاس (يسمى هذا النظام بقطب النحاس). هنا يوجد النحاس في القضيب المعدني على هيئة ذرات، وفي المحلول على هيئة أيونات، فما الذي يحدث في هذا النظام؟

ستحدث العمليتان التاليتان :

العملية الأولى :

سيحدث ذوبان لذرات المعدن الموجود على هيئة شبكة في الحالة الصلبة، مغادرة سطح القضيب نحو المحلول على هيئة أيونات موجبة تاركة إلكتروناتها على القضيب مما يؤدي إلى اكتساب القضيب – تدريجياً – مزيداً من الشحنات السالبة. هذه العملية تحدث سريعة في البداية، ولكن كلما اكتسب القضيب مزيداً من الشحنات السالبة كلما قلت فرصة اكتسابه للإلكترونات أي فرصة التأين، ولذلك تسمى هذه العملية بعملية التأين (ionization process).

العملية الثانية :

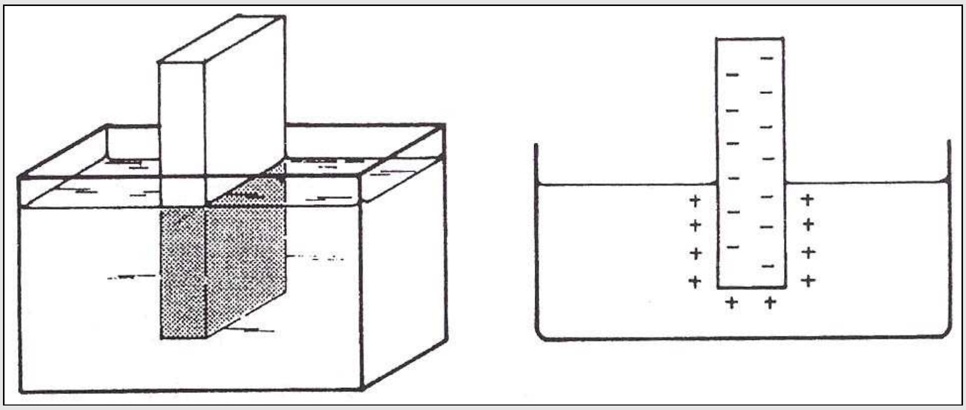
سيحدث ترسيب لأيونات المعدن الموجود في المحلول على سطح القضيب، مغادرةً المحلول لتترسب على القضيب على هيئة ذرات باكتساب إلكترونات من القضيب مما يؤدي إلى فقدان المحلول – تدريجياً – مزيداً من الشحنات الموجبة. هذه العملية تحدث سريعة في البداية، ولكن كلما فقد المحلول مزيداً من الشحنات الموجبة كلما قلت فرصة تخليه عن الأيونات الموجبة، ولذلك تسمى هذه العملية بعملية الإخلاء الأيوني (ion-discharge process).

علينا أن نلاحظ بالنسبة للعملية الأولى، أن حدوثها يؤدي إلى ازدياد الشحنة الموجبة في المحلول مقابل ازدياد الشحنة السالبة على القضيب، وأن هذه العملية – وإن كان النظام متعادلاً كهربائياً – قد أدت إلى حدوث انفصال في الشحنات الكهربائية وذلك في منطقة الالتقاء أو التماس بين القضيب المعدني والمحلول.

يمكن أن نلاحظ بالنسبة للعملية الثانية، أن حدوثها يؤدي إلى انخفاض الشحنة السالبة على القضيب مقابل انخفاض الشحنة الموجبة في المحلول، وأن هذه العملية تؤدي أيضاً إلى حدوث انفصال في الشحنات الكهربائية في منطقة التماس.

وهكذا فأي عملية من العمليتين ستؤدي إلى انفصال الشحنات الكهربائية (charge separation). وهذه الشحنات عبارة عن

إلكترونات سالبة على سطح القضيب المعدني وأيونات موجبة في المحلول وكلاهما ليس حر الحركة في حدود منطقة الإلتقاء المذكورة وذلك بسبب التجاذب الكهربائي الساكن بينهما (electrostatic attraction)، الأمر الذي يؤدي إلى تكون غلاف من الأيونات الموجبة أو طبقة منها على طول السطح المعدني. يسمى هذا التوزيع الكهربائي في المنطقة بالطبقة الكهربائية المزدوجة (electrical double layer). ويوضح ذلك الشكل (٣-٥).



شكل (٣-٥) : تكون طبقة محيطة بالقضيب المعدني مزدوجة كهربائياً

إنه وعند لحظة غمر القضيب في المحلول حيث لم تكن أي من العمليتين قد شرعت في الحدوث فإن الفرق في الجهد بين القضيب والمحلول يساوي صفراً. ولكن سيؤدي حدوث العملية الأولى إلى حدوث ازدياد في جهد أحدهما وانخفاض في جهد الآخر وسينشأ فرق بين الجهدين وهذا الفرق يتزايد باستمرار حدوث هذه العملية،

إلا أن معدل هذا التزايد سيأخذ بالتناقص نتيجة لانخفاض معدل حدوث العملية نفسها كما مر معنا سابقاً. ومن ناحية أخرى فإن العملية الثانية ستؤدي إلى حدوث نفس الأمر ولكن بالاتجاه المعاكس.

نستنتج من كل ما سبق حدوث عمليتين متعاكستين :

الأولى :

$$Cu \longrightarrow Cu^{2+} + 2\overline{e}$$

الثانية :

$$Cu^{2+} + 2\overline{e} \longrightarrow Cu$$

وأن هاتين العمليتين تحدثان بشكل متزامن، وأن سرعة حدوثهما تكون عالية في بداية الأمر ثم تبدأ بالتناقص إلى أن تتساوى سرعتا حدوثهما، وهذا يعني أن محصلة ما يحدث في خاتمة المطاف هو حدوث توازن تمثله المعادلة التالية :

$$Cu \rightleftharpoons Cu^{2+} + 2\overline{e}$$

وسيكون موضع التوازن :

١) إما منحرفاً نحو اليمين، بمعنى أن عملية الأكسدة التالية :

$$Cu \longrightarrow Cu^{2+} + 2\overline{e}$$

تكون قد حدثت بمعدل أعلى من معدل حدوث العملية المعاكسة، وعندئذ فإن شحنة القضيب ستكون عند التوازن سالبة وبالتالي يكون جهده قد ازداد عما كان علية في بداية العملية (حيث أن الجهد هو القدرة على اكتساب الشحنة الموجبة).

٢) أو منحرفاً نحو اليسار، بمعنى أن عملية الاختزال التالية :

$$Cu^{2+} + 2\overline{e} \longrightarrow Cu$$

تكون قد حدثت بمعدل أعلى من معدل حدوث العملية المعاكسة، وعندئذ فإن شحنة القضيب ستكون عند التوازن موجبة وبالتالي يكون جهده قد انخفض عما كان عليه في بدية العملية.

يقود ما سبق إلى استنتاج أنه عند التوازن سيكتسب القضيب شحنة كهربائية معينة والمحلول سيكتسب الشحنة الكهربائية المعاكسة أي سيحدث عند التوازن انفصال في الشحنة (charge separation)، وهذا يؤدي إلى نشوء فرق في الجهد – عند التوازن – بين القضيب والمحلول المغمور فيه، وهذا الفرق في الجهد عند التوازن هو ما يعرف بفرق الجهد للقطب العكسي (reversible electrode potential) أو اختصاراً جهد القطب.

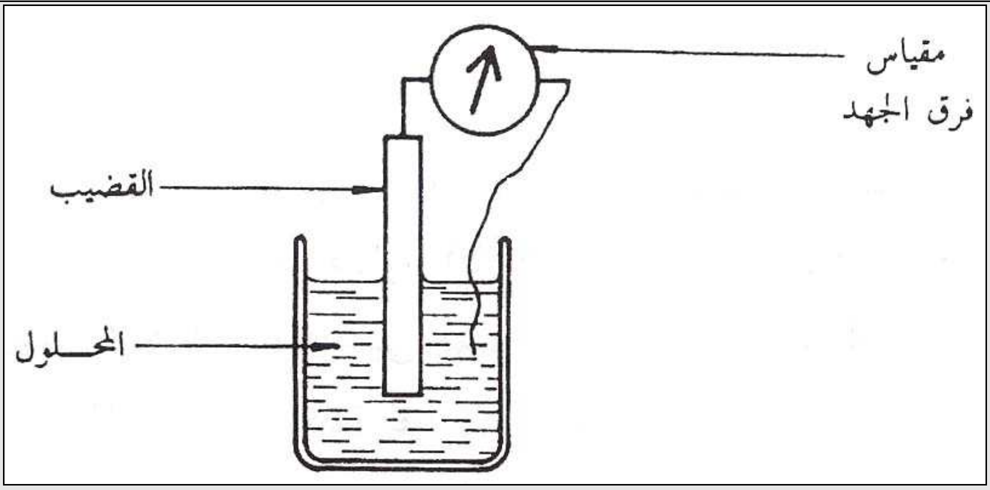
ومما لا شك فيه أن فرق الجهد الناشيء سيختلف في المقدار حسب نوع القطب حتى لو كانت الظروف (التركيز ودرجة الحرارة والضغط) هي نفسها.

قياس جهد القطب

(Measurement of Electrode Potential)

وجدنا فيما سبق أنه تحدث عمليات كيميائية تؤدي في نهاية المطاف إلى إحداث ما يسمى انفصال الشحنات. وأن هذا يؤدي بدوره إلى جعل القضيب مشحوناً بشحنة كهربائية معينة الأمر الذي يعني نشوء ما يسمى بجهد القطب.

عند محاولة قياس فرق الجهد بين القضيب والمحلول فإن العملية ستؤدي كما يتضح من شكل (٣-٦) إلى جعل جهاز قياس فرق الجهد يكون مع القطب المراد قياس فرق جهده خلية كهروكيميائية. ولذلك فإن قيمة الجهد الكهربائي الذي يقرأه الجهاز يمثل في حقيقة الأمر فرق الجهد بين القطب – المراد قياس جهده – وسلك الجهاز المغمور في المحلول. وبمعنى آخر فإن ما يقاس لا يمثل جهد القطب المراد قياسه أصلاً، أي أنه من المستحيل عملياً قياس جهد القطب (أي فرق الجهد بين القضيب والمحلول).



شكل (٣-٦) : مقياس الجهد يكون خلية كهروكيميائية مع القطب

وللتغلب على المعضلة السابقة فليس من حل إلا التخلي عن الرغبة في قياس الجهد المطلق للقطب والاكتفاء بمعرفة الفرق بين جهد القطب وجهد أي قطب آخر. وعندئذ سنعرف بكم يزيد أو بكم ينقص جهد أي قطب بالنسبة لجهد أي قطب آخر.

ولو أخذنا قطباً معيناً وافترضنا قيمة معينة لجهده فإننا تبعاً لذلك سنحصل على قيم جهود بقية الأقطاب بالنسبة لهذه القيمة المفترضة. ولكن علينا أن نتذكر دائماً أن هذه القيم ليست القيم المطلقة لجهود الأقطاب ولكنها قيم نسبية والفرق بينها هو نفسه الفرق بين القيم المطلقة غير المعروفة.

الأقطاب القياسية

Standard Electrodes

أولاً : قطب الهيدروجين القياسي

يتكون قطب الهيدروجين (**الأشكال (٣-٧) – (٣-١٠)**) من قطعة من البلاتين على هيئة صفيحة من البلاتين مكسوة ببلاتين مجزأ وتحاط بغاز الهيدروجين (تحت ضغط جو واحد) ومغمورة في محلول يحتوي على أيونات الهيدروجين (H^+) مثل محلول حمض الكلور (HCl) ذو تركيز يساوي الوحدة.

ويوصف قطب الهيدروجين بأنه قطب قياسي (standard electrode) إذا كان ضغط الغاز يساوي ضغط جوي واحد (1 atm) (عند 25 °C) وفعالية أيونات الهيدروجين تساوي مولاً واحداً (الوحدة)، وذلك عند جميع درجات الحرارة. **ولقد اتفق على أن يعطى جهد الإختزال القياسي له قيمة تساوي صفراً.**

ويمكن قياس جهد أي قطب غير معلومة قيمته بتكوين خلية من هذا القطب مع قطب الهيدروجين القياسي، ثم قياس قيمة القوة الدافعة الكهربائية (e.m.f) لهذه الخلية، وحيث أن قيمة جهد قطب الهيدروجين القياسي تساوي الصفر، فعلى هذا فإن قيمة (e.m.f) للخلية تساوي قيمة جهد القطب غير المعلومة قيمته، وتسمى هذه القيمة بالجهد النسبي لهذا القطب (relative electrode potential).

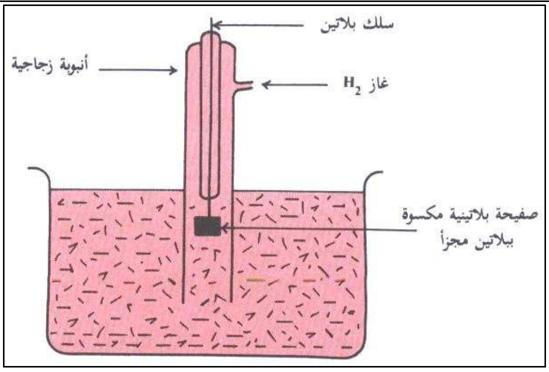
تفاعلات الأكسدة والإختزال لقطب الهيدروجين

تفاعل الأكسدة لقطب الهيدروجين :

$$H_2(g) \longrightarrow 2H^+(aq) + 2\bar{e}$$

تفاعل الإختزال لقطب الهيدروجين :

$$2H^+(aq) + 2\bar{e} \longrightarrow H_2(g)$$



شكل (٣-٧) : قطب الهيدروجين القياسي

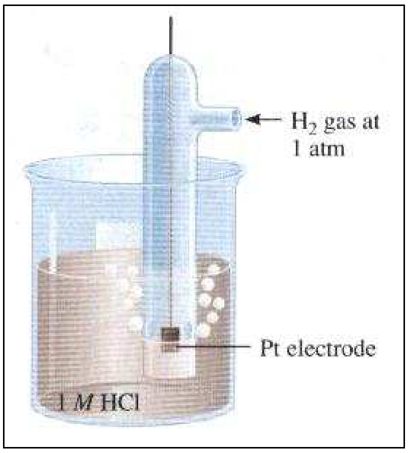


Fig. (3-8) : A hydrogen electrode operating under standard-state conditions. Hydrogen gas at 1 atm is bubbled through a 1 M HCl solution. The platinum electrode is part of the hydrogen electrode.

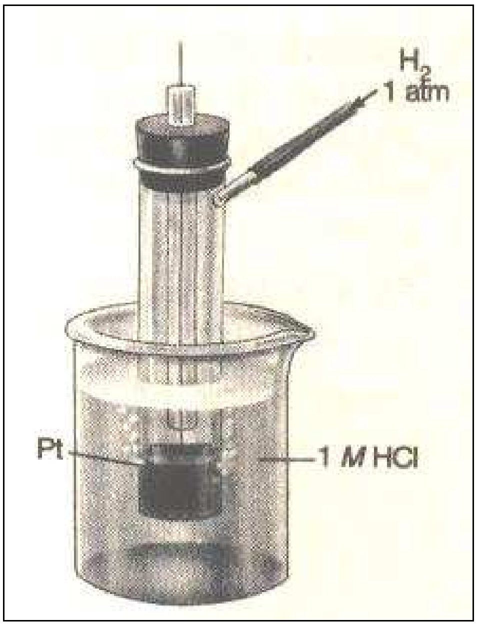


Fig. (3-9) : The standard hydrogen electrode.

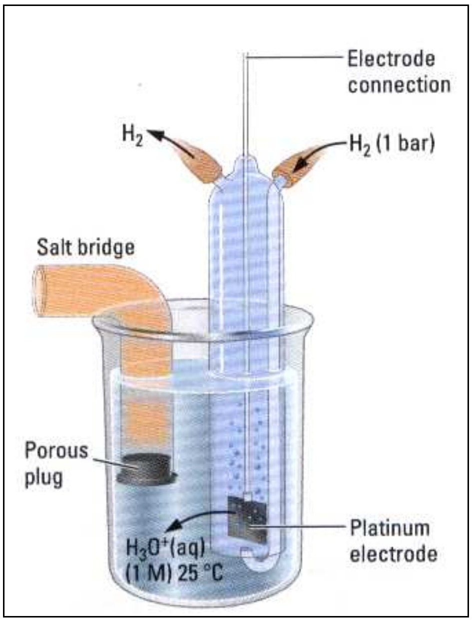


Fig. (3-10) : The standard hydrogen electrode. Hydrogen gas at 1 atm pressure bubbles over an inert platinum electrode that is immersed in a solution containing exactly 1 M H^+ ions at 25 °C. The potential for this electrode is defined as exactly 0 V.

ومع ذلك فإن هناك أقطاباً قياسية أخرى تستخدم بدلاً من قطب الهيدروجين تعرف بالأقطاب المرجعية (القياسية) الثانوية (secondary reference electrodes) في كثير من الأحيان .

س) علل : يستبدل قطب الهيدروجين القياسي في كثير من الأحايين بالأقطاب المرجعية الثانوية؟

أو بتعبير آخر : ما هي عيوب قطب الهيدروجين القياسي؟

ج) يعود سبب استبدال قطب الهيدروجين بالأقطاب القياسية الثانوية بسبب عيوبه المتمثلة في الآتي :

- صعوبات تواجه تحضير واستعمال قطب الهيدروجين القياسي.
- حساسية قطب الهيدروجين للشوائب أياً كانت.
- تأثر جهده، حيث أن جهده غير ثابت مع مرور الزمن وبالتالي لا يمكن الإحتفاظ به مدة طويلة بدون تغير في قيمة جهده. ومن أهم الصفات التي ينبغي أن يتصف بها القطب القياسي أن يكون ذا جهد ثابت.

وبسبب الصعوبات التي تنشأ من تحضير واستعمال قطب الهيدروجين، استخدمت أنواع أخرى من الأقطاب أكثر حساسية ودقة بالمقارنة مع قطب الهيدروجين، سميت بالأقطاب الثانوية **(Secondary Electrodes).**

والأقطاب المرجعية الثانوية قيست جهودها الإختزالية نسبة الى قطب الهيدروجين (عينت جهودها بمعايرتها بقطب الهيدروجين) كما هو حال بقية الأقطاب في جداول السلسلة الكهروكيميائية.

ومن أمثلة هذه الأقطاب الثانوية القياسية :

- قطب الكالوميل القياسي (calomel electrode).
- قطب الفضة/كلوريد الفضة (القطب الزجاجي glass electrode) والمستخدم في جهاز مقياس الحموضة (pH meter).
- قطب الكوينهيدرون القياسي لقياس pH للمحاليل.

مزيد من القراءة

اتفق أو اصطلح على اتخاذ ما يعرف بقطب الهيدروجين القياسي (standard hydrogen electrode) ويرمز له بالرمز (SHE) ليكون هو القطب الذي تقاس بالنسبة لجهده جهود بقية الأقطاب. وقد أعطي جهده قيمة افتراضية هي صفر فولت (0.0000 V). **ولا بد هنا من تحديد المقصود بكلمة القياسي" فهي تعني وجود المادة بحالتها القياسية". والحالة القياسية للمادة هي الحالة الفيزيائية لها التي تكون فيها أكثر استقراراً وتكون كذلك عند درجة حرارة (25 ºC) وحينما تكون فعاليتها مساوية للوحدة**. ويتحقق ذلك للمواد الصلبة والسائلة متى كانت نقية، وللغاز المثالي عندما ضغطه يساوي (1 atm)، وللغاز الحقيقي يتحقق ذلك تجاوزاً عندما يكون ضغطه (1 atm) أيضاً. أما للمحاليل فقد اصطلح أن ذلك يتحقق على وجه التقريب عندما يكون تركيزها يساوي (1 mol /kg) (أي واحد مولال).

إن تكوين خلية كهربائية من قطبين أحدهما قطب الهيدروجين القياسي يؤدي إلى الحصول على جهد كهربائي هو جهد هذه الخلية وهو يمثل جهد القطب الآخر بالنسبة لجهد قطب الهيدروجين. ويسمى جهد هذا القطب بجهد القطب القياسي.

إن اختيار قطب الهيدروجين جاء لأنه يحقق شرط القطب المرجع أو المرجعي الذي ستقاس – بالنسبة لجهده – جهود الأقطاب الأخرى، **وهذا الشرط هو ألا يكون القطب قابلاً للإستقطاب.**

الأقطاب القياسية الثانوية الأخرى

(Other Reference Electrode)

الشروط اللازم توافرها في القطب القياسي

من أهم الشروط التي يجب توافرها في الأقطاب القياسية الثانوية :

١) أن يكون ذا جهد ثابت لا يتأثر بالوقت ولا بدرجة الحرارة.

٢) أن لا يكون قابلاً للإستقطاب (أو على الأقل أن يكون أقل استقطاباً (لا تحدث تفاعلات جانبية على سطحه تغير من قيمة جهده).

٣) أن يكون تفاعل القطب عكسياً.

٤) أن يكون القطب سهل التحضير.

وهناك أقطاب قياسية ثانوية كثيرة تمتاز بمميزات أفضل مما يتميز به قطب الهيدروجين القياسي ومنها :

١) سهولة التصميم

٢) انخفاض التكلفة

٣) عدم تغير الجهد بمرور الوقت

٤) عدم استعمال غاز الهيدروجين القابل للإشتعال.

ومن أهم هذه الأقطاب القياسية :

أولاً : قطب الكالوميل القياسي
(Calomel Reference Electrode)

الكالوميل هو كلوريد الزئبق الأحادي (Hg_2Cl_2). وهذا القطب تكون من زئبق بحالة تماس مع الكالوميل مغموراً في محلول يحتوي على أيونات الكلوريد (عادة محلول كلوريد البوتاسيوم).
ويمكن تمثيل الترميز لهذا القطب كما يلي :

$$Hg\left|Hg_2Cl_2\right|KCl$$

ويستخدم هذا القطب كقطب قياسي لتعيين قيمة الجهد لأي قطب آخر غير معلوم جهده. وتعتمد قيمة جهد قطب الكالوميل على تركيز كلوريد البوتاسيوم KCl (تركيز أيون الكلوريد Cl^-) الموجود في الإناء الزجاجي.

تركيب قطب الكالوميل

يتألف قطب الكالوميل **كما في الأشكال (٣-١١) و (٣-١٣))** من الزئبق المغطى بطبقة رقيقة من عجينة من الزئبق (Hg) وكلوريد الزئبقوز(Hg_2Cl_2) ثم يملأ الإناء بعد ذلك بمحلول كلوريد البوتاسيوم KCl (المشبع مثلاً) الذي يعلو العجينة. ويتصل بهذه المكونات سلك بلاتين للتوصيل.

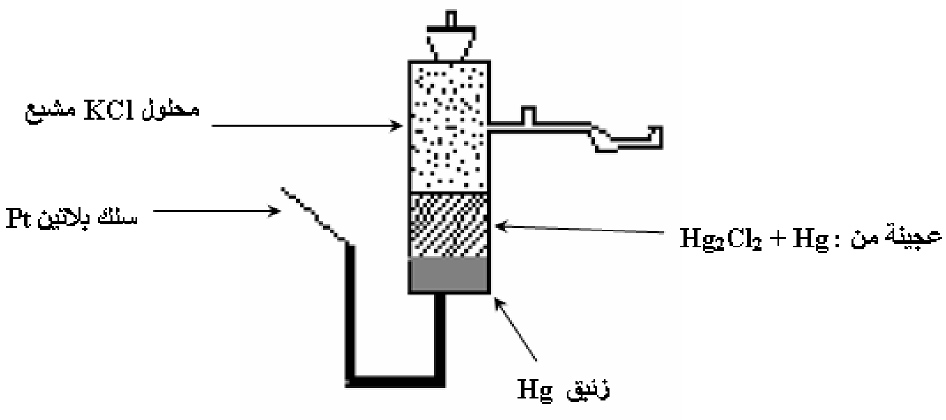
وهناك ثلاثة تراكيز لمحلول كلوريد البوتاسيوم (KCl) يكون قطب الكالوميل القياسي ذا جهد ثابت عندها وهي :

(KCl saturated, KCl (1 mol/L), KCl (0.1 mol/L)

وطبقاً لتركيز كلوريد البوتاسيوم فإنه توجد ثلاثة أقطاب قياسية من الكالوميل كل منهم ذات جهد مختلف عن الآخر عند درجة حرارة ثابتة. والجدول التالي (٣-١) يبين قيمة جهد قطب الكالوميل عند تراكيز مختلفة من أيون الكلوريد عند درجة حرارة (25 ºC).

جدول (٣-١)

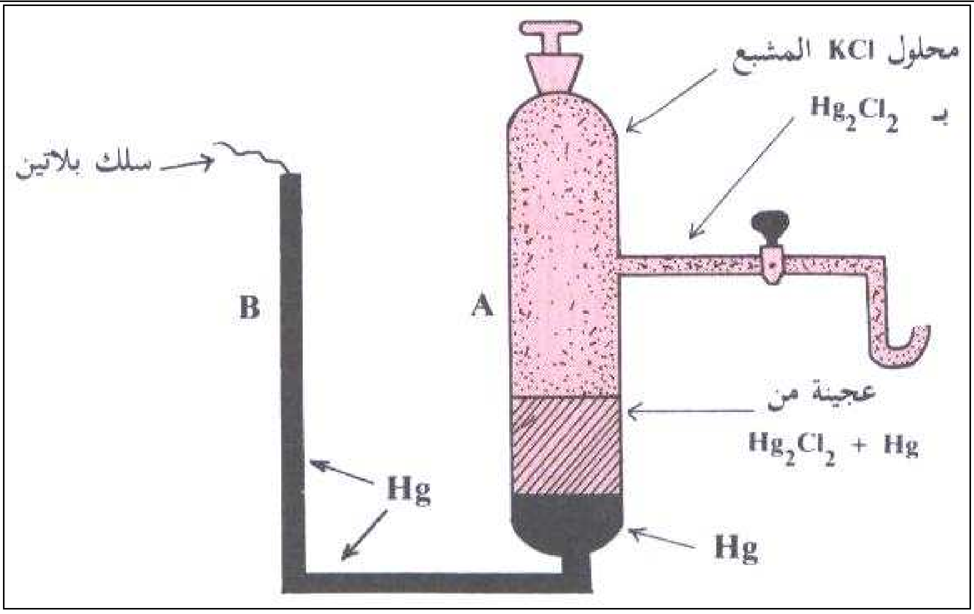
تركيز KCl	جهد قطب الكالوميل
saturated مشبع	0.2415 V
1 N	0.2800 V
0.1 N	0.3338 V



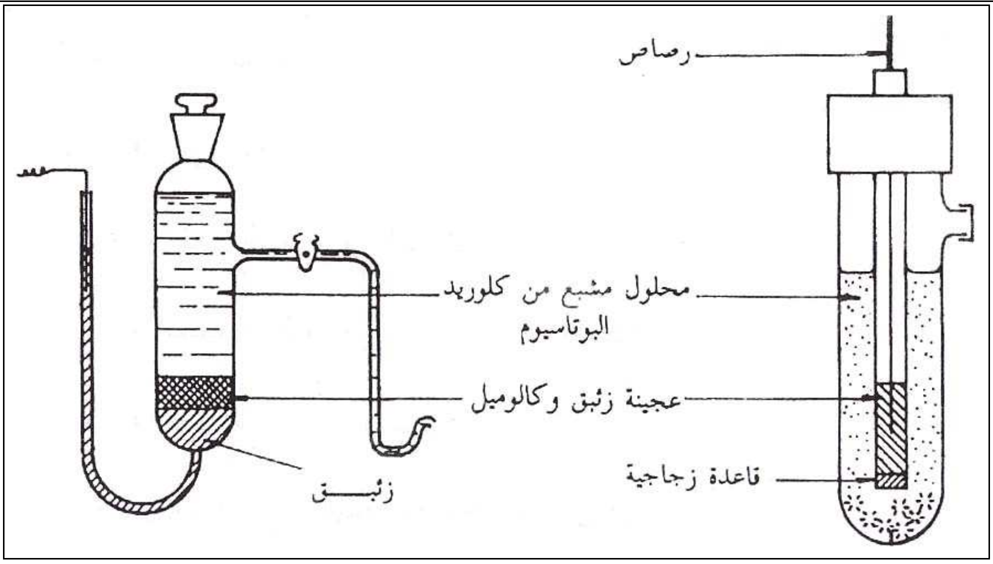
شكل (٣-١١)

الفصل الثالث : حساب جهد الخلية الجلفانية

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزازي



شكل(٣-١٢) : قطب الكالوميل القياسي



شكل (٣-١٣) : أقطاب كالوميل وفيها يتضح الكالوميل الصلب والزئبق على هيئة عجينة وبحالة تماس مع محلول كلوريد البوتاسيوم ويتم وصلها بالقطب الآخر المراد قياس جهده الكهربائي.

تفاعلات الأكسدة والإختزال لقطب الكالوميل

عندما يكون قطب الكالوميل مصعداً يحدث له تفاعل الأكسدة التالي :

$$2Hg(L) + 2Cl^{-}(aq) \longrightarrow Hg_2Cl_2(s) + 2\bar{e}$$

وعندما يكون مهبطاً يحدث له تفاعل الإختزال التالي :

$$Hg_2Cl_2(s) + 2\bar{e} \longrightarrow 2Hg(L) + 2Cl^{-}(aq)$$

ويعين جهد هذا القطب بتوصيله بقطب الهيدروجين وعمل خلية من هذين القطبين :

$$Pt|H_2(g, 1\ atm)|HCl(aq\ , a = 1)\ \|KCl(aq\ , a = 1)|Hg_2Cl_2(s)Hg(L)$$

وتفاعلات الأكسدة والإختزال والتفاعل الكلي لهذه الخلية على النحو التالي :

$$H_2(g) \longrightarrow 2H^{+}(aq) + 2\bar{e} \qquad \text{(oxidation)}$$

$$Hg_2Cl_2(s) + 2\bar{e} \longrightarrow 2Hg(L) + 2Cl^{-}(aq) \qquad \text{(reduction)}$$

$$H_2(g) + Hg_2Cl_2(s) \longrightarrow 2H^{+}(aq) + 2Hg(L) + 2Cl^{-}(aq)$$

ثانياً : **قطب الفضة** / **كلوريد الفضة**

(Silver/Silver Chloride Electrode)

ويتكون من قضيب فضة محاط بكلوريد فضة صلب مغموراً في محلول يحتوي على أيونات الكلوريد.

يمكن استخدام قطب الفضة/كلوريد الفضة كقطب قياسي مثل الكالوميل لتعيين قيمة الجهد لأي قطب بتكوين خلية منه ومن القطب المراد حساب قيمة جهده ومن ثم تعيين قيمة (e.m.f) للخلية، وحيث أن قيمة جهد قطب الفضة معلومة فإنه يمكن تعيين قيمة جهد القطب الآخر. ويعتمد جهد قطب الفضة/كلوريد الفضة على تركيز أيون الكلوريد كما هو الحال في قطب الكالوميل (جدول ٣-٢).

جدول (٣-٢)

تركيز KCl	جهد قطب الفضة/كلوريد الفضة
مشبع saturated	0.200 V
1 N	0.222 V

وتكون تفاعلات الأكسدة (كمصعد) والإختزال (كمهبط) لهذا القطب على النحو التالي :

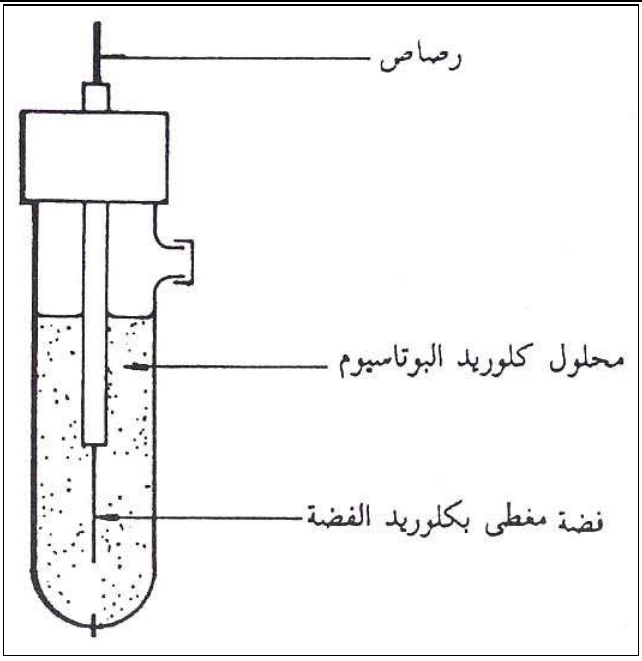
$$AgCl + \bar{e} \longrightarrow Ag(s) + Cl^{-}(aq) \qquad \text{(reduction)}$$

$$Ag(s) + Cl^{-}(aq) \longrightarrow AgCl + \bar{e} \qquad \text{(oxidation)}$$

ويوضح شكل (٣-١٤) قطب الفضة/ كلوريد الفضة.

الفصل الثالث : حساب جهد الخلية الجلفانية

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزازي



شكل (٣-١٤) : قطب الفضة/كلوريد الفضة

ويعين جهد هذا القطب بتوصيله بقطب الهيدروجين وعمل خلية من هذين القطبين

$$Pt|H_2(g, 1\ atm)|HCl(aq\ ,\ a = 1)\ ||KCl(aq\ ,\ a = 1)|AgCl(s)|Ag\,(s)$$

وتفاعلات الأكسدة والإختزال والتفاعل الكلي لهذه الخلية على النحو التالي :

$$H_2(g) \longrightarrow 2H^+(aq) + 2\bar{e} \qquad (oxidation)$$

$$2 \times \left[AgCl + \bar{e} \longrightarrow Ag(s) + Cl^-(aq)\right] \qquad (reduction)$$

$$H_2(g) + 2AgCl \longrightarrow 2H^+(aq) + 2Ag(s) + 2Cl^-$$

ثالثاً : القطب الزجاجي (Glass Electrode)

يعتبر جهاز قياس الحموضة (pH meter) من أنسب الطرق لقياس تركيز أيون الهيدروجين في المحلول. ويعتمد الجهاز على قياس أيونات الهيدروجين $[H^+]$ في محلول مجهول وذلك بقياس فرق الجهد بين قطبين أحدهما قطب قياسي (قطب الكالوميل) والآخر القطب الزجاجي.

تركيب القطب الزجاجي

يتكون القطب الزجاجي من غشاء زجاجي رقيق ذو حساسية لأيون الهيدروجين (**أنظر الأشكال (٣-١٥) - (٣-١٧)**) ولا يسمح الغشاء الزجاجي بنفاذ أيونات الهيدروجين من المحلول.
لكن فرق تركيزي أيونات الهيدروجين بين المحلول الخارجي والمحلول داخل القطب يحدث فرقاً في جهد القطب عبر الغشاء الزجاجي. ويحدث فرق الجهد في منطقة من الغشاء الزجاجي التي تتكون من خمسة أجزاء :

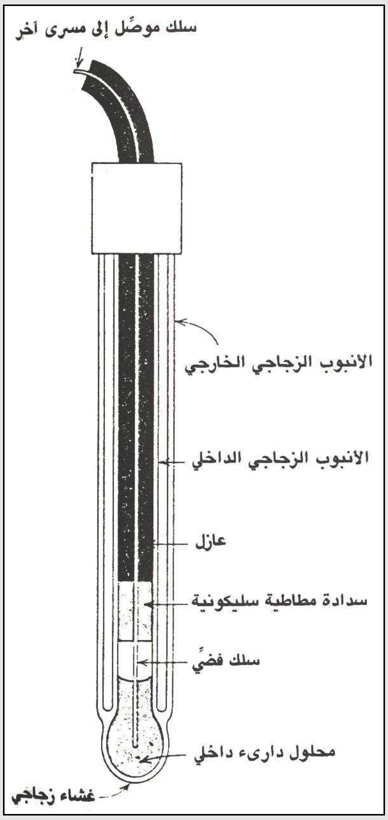
محلول خارجي | طبقة جيلاتين مائي | طبقة زجاجية جافة | طبقة جيلاتين مائي| محلول داخلي

ويتكون جيلاتين الزجاج المائي من حمض السيليكا H_2SiO_4 الذي يحدث به الإتزان التالي أثناء مرور التيار :

$$\underbrace{H^+Gl^-}_{\text{solid}} \rightleftharpoons \underbrace{H^+}_{\text{solution}} + \underbrace{Gl^-}_{\text{solid}}$$

وقد يحدث تبادل لأيون العنصر القلوي في الزجاج بأيون الهيدروجين. ويمر تيار الكهرباء أثناء تحرك أيونات العنصر القلوي من اختلاف تراكيز أيونات الهيدروجين.

ويمر عبر القطب الزجاجي تيار صغير جداً ينشأ من فرق الجهد الناتج على جانبي الغشاء. **ويتحمل قطب الزجاج الإستخدام لفترة طويلة قد تمتد لعدة سنوات**. وبمعايرة جهاز قياس الحموضة pH باستخدام محلول منظم له حموضة محددة يمكن بعدها قياس pH من قراءة مباشرة على الجهاز وبانحراف صغير لا يتعدى الخطأ فيه (± 0.01) من وحدات pH.



شكل (٣-١٥) : قطب الزجاج.

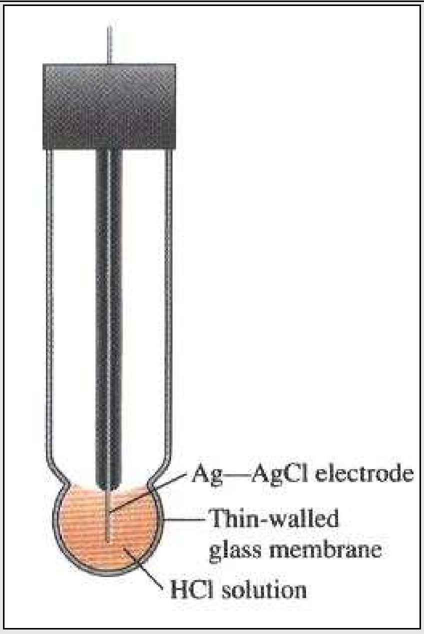


Fig. (3-16) : A glass electrode that is used in conjunction with a reference electrode in a pH meter.

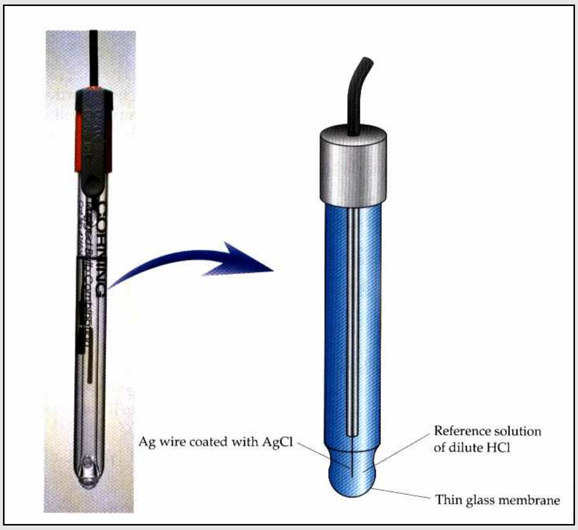


Fig. (3-17) : A glass elect ode consists of a silver wire coated with silver chloride that dips into a reference solution of dilute hydrochloric acid. The hydrochloric is separated from the test solution of unknown pH by a thin glass membrane. When a glass electrode is immersed in the test solution, its electrical potential depends linearly on the difference in the pH of the solutions on the two sides of the membrane.

تطبيقات حسابية على جهود الأقطاب
باستخدام الأقطاب القياسية

مثال (٣-٢)

احسب قيمة جهد قطب الكادميوم من الخلية التالية :

$$Cd\left|Cd^{2+}(a=1)\right\|KCl\ (1\ N)\left|Hg_2Cl_2\ (s)\right|Hg$$

إذا علمت أن القوة الدافعة الكهربائية لهذه الخلية تساوي **(0.683 V)** عند درجة حرارة (25 ^oC)، علماً بأن جهد قطب الكالوميل القياسي يساوي (0.28 V).

الحل

$$E^o_{cell} = \underbrace{E^o_{Cathode}}_{Hg_2Cl_2} - \underbrace{E^o_{anode}}_{Cd}$$

$$\underbrace{E^o_{anode}}_{Cd} = \underbrace{E^o_{Cathode}}_{Hg_2Cl_2} - E^o_{cell}$$

$$\underbrace{E^o_{anode}}_{Cd} = 0.28 - 0.638$$

$$\underbrace{E^o_{anode}}_{Cd} = -0.358\ V$$

مثال (٣-٣)

للحصول على الجهد القياسي لقطب الخارصين أو النحاس نكون خلية من هذا القطب مع قطب قياسي آخر مثل الكالوميل ثم تقاس قيمة (e.m.f) للخلية، وحيث أن قيمة القطب القياسي معلومة فإنه

يمكن قياس قيمة الجهد لقطب الخارصين أو النحاس. فإذا علمت أنه تم تكوين الخليتين التاليتين :

$$Zn(s)|ZnSO_4\ (a=1)||KCl\ (1\ N)|Hg_2Cl_2\ (s)|Hg\ (L)$$

$$Hg\ (L)|Hg_2Cl_2(s)|KCl\ (1\ N)||CuSO_4(aq)|Cu(s)$$

وإذا علمت أن جهد الخلية المؤلفة من قطب الكالوميل والخارصين يساوي (1.083 V)، وجهد الخلية المؤلفة من قطب الكالوميل والنحاس يساوي (0.018 V)، وجهد قطب الكالوميل القياسي يساوي (0.281 V).

فاحسب الجهد القياسي لكل من :

أ) الخارصين ب) النحاس.

الحل

خلية (الكالوميل – النحاس) $Hg\ (L)\|Hg_2Cl_2(s)\|KCl\ (1\ N)\|\|CuSO_4(aq)\|Cu(s)$	خلية (الخارصين – الكالوميل) $Zn(s)\|ZnSO_4\ (a=1)\|\|KCl\ (1\ N)\|Hg_2Cl_2\ (s)\|Hg\ (L)$
$E^o_{cell} = \underbrace{E^o_{Cathode}}_{Cu} - \underbrace{E^o_{anode}}_{Hg_2Cl_2}$ $\underbrace{E^o_{Cathode}}_{Cu} = E^o_{cell} + \underbrace{E^o_{anode}}_{Hg_2Cl_2}$ $\underbrace{E^o_{Cathode}}_{Cu} = 0.018 + 0.281$ $\underbrace{E^o_{Cathode}}_{Cu} = 0.299\ V$	$E^o_{cell} = \underbrace{E^o_{Cathode}}_{Hg_2Cl_2} - \underbrace{E^o_{anode}}_{Zn}$ $\underbrace{E^o_{anode}}_{Zn} = \underbrace{E^o_{Cathode}}_{Hg_2Cl_2} - E^o_{cell}$ $\underbrace{E^o_{anode}}_{Zn} = 0.281 - 1.083$ $\underbrace{E^o_{anode}}_{Zn} = -0.802\ V$

مثال (٣-٤)

عند عمل خلية مؤلفة من قطب الكالوميل وقطب الهيدروجين :

$$Pt(s)|H_2(g, 1\ atm)|HCl(aq, 1M)\|KCl(aq)|Hg_2Cl_2(s)|Hg(L)$$

أ) حدد المصعد والمهبط

ب) أكتب تفاعلات الأكسدة والإختزال والتفاعل الكلي.

الحل

إن الكالوميل يمثل قطب المهبط (يرسم على يمين الترميز) بينما الهيدروجين يمثل قطب المصعد (يرسم على يسار الترميز).

$$\underbrace{Pt(s)|\ H_2(g, 1\ atm)|\ HCl(aq\ ,\ 1M)}_{\text{hydrogen electrode - anode}} \quad \| \quad \underbrace{KCl(aq)|\ Hg_2Cl_2(S)|\ Hg(L)}_{\text{calomel electrode - cathode}}$$

$$\underbrace{H_2(g) \xrightarrow[\text{تفاعل الأكسدة}]{\text{oxidation}} 2H^+(aq) + 2\bar{e} \qquad Hg_2Cl_2(s) + 2\bar{e} \xrightarrow[\text{تفاعل الإختزال}]{\text{reduction}} 2Hg(L) + 2Cl^-(aq)}$$

$$H_2(g) + Hg_2Cl_2(s) \xrightarrow[\text{التفاعل الكلي للخلية}]{\text{overall reaction}} 2H^+(aq) + 2Hg(L) + 2Cl^-(aq)$$

مثال (٣-٥)

احسب جهد الإختزال لقطب الكادميوم المتصل بقطب الكالوميل ذي التركيز (1 N) حيث يكون قطبا الخلية الممثلة كما يلي :

$$Cd(s)|\ Cd^{2+}(aq, 1M)\ \|\ KCl(aq, 1N)|\ Hg_2Cl_2(s)|\ Hg(L)|\ Pt(s)$$

أ) أكتب تفاعلات الأكسدة والإختزال والتفاعل الكلي للخلية.

ب) احسب جهد قطب الكادميوم القياسي E^o_{Cd}

علماً بأن جهد قطب الكالوميل العياري هو $\left(E^o_{cal} = 0.2676\ V\right)$،

وجهد الخلية عند الدرجة (298 K) هو $\left(E^o_{cell} = 0.6830\ V\right)$.

الحل

أ)

$$\underbrace{Cd(s)|\ Cd^{2+}(aq, 1M)}_{\text{cadmium electrode - anode}} \quad \| \quad \underbrace{KCl(aq, 1N)|\ Hg_2Cl_2(s)|\ Hg(L)|\ Pt(s)}_{\text{calomel electrode - cathode}}$$

$$\downarrow \qquad\qquad\qquad\qquad \downarrow$$

$$\underbrace{Cd(s) \xrightarrow[\text{تفاعل الأكسدة}]{\text{oxidation}} Cd^{2+}(aq) + 2\bar{e} \qquad Hg_2Cl_2(s) + 2\bar{e} \xrightarrow[\text{تفاعل الإختزال}]{\text{reduction}} 2Hg(L) + 2Cl^-(aq)}$$

$$Cd(s) + Hg_2Cl_2(s) \xrightarrow[\text{التفاعل الكلي للخلية}]{\text{overall reaction}} Cd^{2+}(aq) + 2Hg(L) + 2Cl^-(aq)$$

ب) لحساب جهد قطب الكادميوم نتبع العلاقة :

$$E^o_{cell} = E^o_{Cal} - E^o_{Cd}$$
$$E^o_{Cd} = E^o_{Cal} - E^o_{cell}$$
$$E^o_{Cd} = 0.2676 - 0.6830$$
$$E^o_{Cd} = -0.4154\ V$$

مثال (٣-٦)

لديك الخلية التالية المؤلفة من قطبي النحاس والكالوميل :

$$Pt(s)/Hg(L)/Hg_2Cl_2(s)/KCl(aq, 1N)//Cu^{2+}(aq, 1N)/Cu(s)$$

أ) أكتب تفاعلات الأكسدة والإختزال والتفاعل الكلي للخلية

ب) احسب جهد قطب النحاس إذا علمت أن جهد الخلية القياسي هو $\left(E^o_{cell} = +0.0570V\right)$، وجهد الإختزال لقطب الكالوميل $\left(E^o_{Cal} = +0.2676\ V\right)$

الحل

$$\underbrace{Pt(s)\left|Hg(L)\right|Hg_2Cl_2(s)\left|KCl(aq,\ 1N)\right.}_{\text{calomel electrode (anode) - oxidation}} \quad \| \quad \underbrace{Cu^{2+}(aq,\ 1N)\left|Cu(s)\right.}_{\text{copper electrode(cathode) - reduction}}$$

$$\underbrace{2Hg(L) + 2Cl^-(aq) \xrightarrow[\text{تفاعل الأكسدة}]{\text{oxidation}} Hg_2Cl_2(S) + 2\overline{e} \qquad Cu^{2+}(aq) + 2\overline{e} \xrightarrow[\text{تفاعل الإختزال}]{\text{reduction}} Cu(S)}_{Cu^{2+}(aq) + 2Hg(L) + 2Cl^-(aq) \xrightarrow[\text{تفاعل الخلية الكلي}]{\text{overall reaction}} Cu(s) + Hg_2Cl_2(s)}$$

ب) يمكن حساب جهد قطب النحاس باتباع العلاقة التالية :

$$E^o_{cell} = E^o_{Cu} - E^o_{Cal}$$
$$E^o_{Cu} = E^o_{cell} + E^o_{Cal}$$
$$E^o_{Cu} = (0.0570) + (0.2676)$$
$$E^o_{Cu} = 0.3246\ V$$

مثال (٣-٧)

a) Write the chemical equation for the cell reaction resulting from the following half-reactions :

$$Hg_2^{2+}(aq) + 2\overline{e} \longrightarrow 2Hg(L)$$
$$2Hg(L) + 2Cl^-(aq) \longrightarrow Hg_2Cl_2(s) + 2\overline{e}$$

b) Write the cell diagram and draw a schematic picture of the cell and its contents, label the anode and cathode, and indicate the direction of electron flow. Assume that the cell contains a salt bridge filled with a KCl gel.

الحل

Answer :

a)

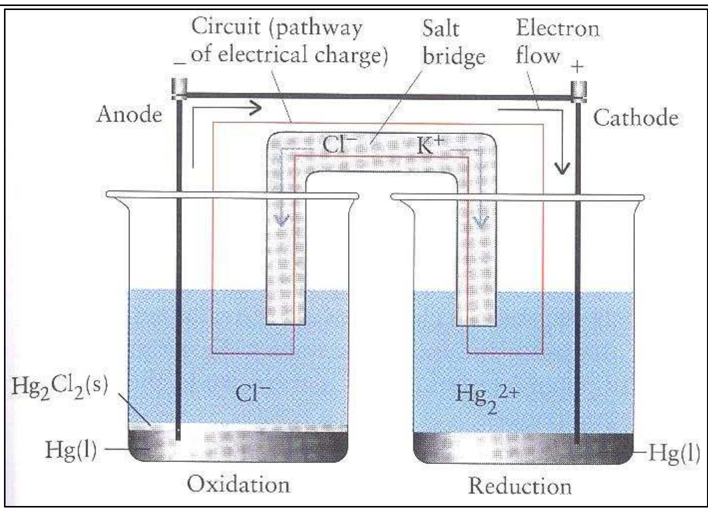
$$Hg_2^{2+}(aq) + 2\cancel{e} \longrightarrow 2\cancel{H}g(L)$$

$$2\cancel{H}g(L) + 2Cl^-(aq) \longrightarrow Hg_2Cl_2(s) + 2\cancel{e}$$

$$Hg_2^{2+}(aq) + 2Cl^-(aq) \longrightarrow Hg_2Cl_2(s)$$

b)

$$Hg(L)|Hg_2Cl_2(s)|HCl(aq)||Hg_2(NO_3)_2(aq)|Hg(L)$$



شكل (٣-١٨)

السلسلة الكهروكيميائية
Electrochemical Series

رتبت جهود الأقطاب القياسية والتي يرمز لها بالرمز (E^o)في الجداول بناءً على التناقص في قيم جهود تفاعلات الإختزال (أنظر جدول ٣-٣)، أي التزايد في الإيجابية. **وعند كتابة تفاعل أكسدة فإن قيمة الجهد تساوي لما هو مكتوب في جداول الإختزال إلا أنها بعكس الإشارة.**

وترتيب الجداول بناء على جهود الإختزال (reduction potential) سبقه ترتيب الجداول بناء على جهود الأكسدة (oxidation potential) وفيه ترتب الجهود بصورة معاكسة لجهود الإختزال أي يبدأ بالأقطاب الأكثر إيجابية ثم تتناقص قيمة الأكسدة. **<u>وتسمى الجداول المؤلفة من جهود اختزال أو جهود أكسدة بالسلسلة الكهروكيميائية، أو سلسلة الإزاحة، أو سلسلة القوة الدافعة الكهربائية.</u>**

ولقد اعتمدت أخيراً جداول الإختزال في مؤتمر عالمي عقد في استكهولم بحيث أن جميع الجهود التي تعطى في المسائل هي جهود اختزال.

وإذا أعطيت عنصرين عرف جهدا اختزالهما، **فإن العنصر الذي جهد اختزاله أكبر يمثل المهبط (cathode)، والعنصر الذي جهد اختزاله أصغر يمثل المصعد (anode) أي أن :**

$$\left(E^{o}_{cathode} > E^{o}_{anode}\right)$$

ولقد تم الإتفاق على أن يكون قطب الهيدروجين هو القطب المرجع، أي يتم مقارنة جهود الأقطاب مع قطب الهيدروجين، وقد تم الإتفاق أيضاً على أن قيمة جهد قطب الهيدروجين القياسي تساوي صفراً وذلك تسهيلاً للحسابات. (ويقصد بالقياسي أي في الظروف القياسية للمادة حيث الضغط للغاز يكون (1 atm) وتركيز أيونات الهيدروجين المغمور فيها البلاتين الذي يمرر عليه غاز الهيدروجين يكون مساوياً للوحدة (1 M)) .

مزيد من القراءة

تختص الأقطاب التي تفقد إلكتروناتها بسهولة أكثر من قطب الهيدروجين القياسي بجهود اختزال سالبة (-)، وتختص الأقطاب التي تفقد إلكتروناتها بصعوبة أكثر من قطب الهيدروجين القياسي بجهود اختزال موجبة (+).

ولا يتوقف جهد الإختزال على التغير الكيميائي الذي يحدث عند القطب فحسب بل يتوقف أيضاً على درجة تركيز الأيونات المحيطة بالقطب، وعلى درجة الحرارة.

وجميع جهود الإختزال في جدول السلسلة الكهروكيميائية تشير الى فعالية أيونية مقدارها الوحدة، والى درجة حرارة ($25\ ^oC$) وأقطاب من الجوامد أو السوائل أو الغازات تحت ضغط جوي واحد. ولتأكيد حقيقة أن الأيونات لها وحدة فعالية تساوي الوحدة ($a = 1$) يرمز عادة لجهود الإختزال النسبية المقابلة بالرمز $\left(E^o\right)$. وتختلف وحدة الفعالية عن التركيز الجزيئي الجرامي في اللتر (المولاري mol/L) إلا أنها تقاربها في المحاليل المخففة. ونظراً إلى أن محاليلنا المستخدمة هي محاليل مخففة لذا فإن الفعالية تساوي تقريباً المولارية لذلك سنستخدم تعبير المولارية في حساباتنا والذي يرمز له بالرمز [ ].

كلما كان وضع القطب متقدماً في جدول السلسلة الكهروكيميائية كانت قابليته لإطلاق الإلكترونات (الأكسدة) عالية (بفرض ترتيب قيم جهود الإختزال من القيم الأكثر سالبية الى القيم الأكثر إيجابية).

إن قيمة جهد الإختزال لعنصر ما مقياساً للسهولة التي يفقد بها العنصر أو الأيون إلكتروناته.

مثال توضيحي :

قيمة جهد الإختزال القياسي للخارصين $\left(E^{o}_{Zn} = -\,0.763\text{ V}\right)$ وقيمة جهد الإختزال لقطب الأكسدة والإختزال $(Pt/\ Fe^{2+},\ Fe^{3+})$ هي (0.771 V). وبما أن جهد اختزال الخارصين أكثر سالبية فإن الخارصين يحدث له أكسدة فيتآكل (يذوب، ينحل) ويتحول الى أيونات في المحلول، بينما أيونات الحديديك (Fe^{3+}) يحصل لها اختزال باكتساب الإلكترونات التي منحها الخارصين عند ذوبانه فتترسب على قطب البلاتين (الخامل الذي لا يشارك في تفاعل الأكسدة والإختزال ومهمته فقط التوصيل) وتكون التفاعلات على النحو التالي :

$$Zn(s) \longrightarrow Zn^{2+}(aq) + 2\bar{e} \qquad \text{(oxidation)}$$

$$2\times\left[Fe^{3+}(aq) + \bar{e} \longrightarrow Fe^{2+}(aq)\right] \qquad \text{(reduction)}$$

$$Zn(s) + 2Fe^{3+}(aq) \longrightarrow Zn^{2+}(aq) + 2Fe^{2+}(aq)$$

ولا تقتصر فائدة جداول الإختزال على التنبؤات الكيفية، بل تتعداها إلى الحسابات الكمية لحالة الإتزان لتفاعل الخلية.

وتقسم الخلية الكهروكيميائية الى صنفين، خلية تحليل كهربائي وخلية جلفانية. وكلتاهما تتألفان من مصعد تحدث عنده عملية الأكسدة، ومهبط تحدث عنده عملية الإختزال. إلا أن الخلية الجلفانية تعتبر مصدراً للكهرباء، بينما خلية التحليل الكهربائي يزود فيها التيار من مصدر خارجي، ويغذي الكاثود بالإلكترونات التي تسحب من الآنود.

وجهد الإختزال لقطب يساوي جهد الأكسدة إلا نهما يختلفان في الإشارة.

مثال توضيحي :

$$Li(s) \xrightarrow{\text{oxidation}} Li^{+}(aq) + \bar{e} \qquad E^{o} = \underbrace{+\,3.045\ V}_{\text{جهد أكسدة}}$$

$$Li^{+}(aq) + \bar{e} \xrightarrow{\text{oxidation}} Li(s) \qquad E^{o} = \underbrace{-\,3.045\ V}_{\text{جهد اختزال}}$$

ولقد أوصى الإتحاد الدولي للكيمياء النظرية والتطبيقية (IUPAC) في اجتماعه في استوكهولم (يوليو 1953) بالاحتفاظ بلفظ جهد القطب لجهود الإختزال وبناء جداول السلسلة الكهروكيميائية على أساس جهود الإختزال.

إن أي عنصر في السلسلة الكهروكيميائية (electrochemical series) يستطيع إزاحة أي عنصر أسفل منه

في السلسلة من محلوله. **لأن العنصر الأكثر سالبية عنده القدرة لتكوين أيونات موجبة في المحلول.** وإذا أخذنا جهود الإختزال القياسية للنحاس والفضة كمثال $(E^o_{Cu} = 0.337\ V,\quad E^o_{Ag} = 00.799\ V)$ وعند تكوين خلية جلفانية منهما، نجد أن النحاس الصلب يطرد أيونات الفضة في المحلول والتي تترسب على هيئة ذرات متعادلة صلبة على قطب الفضة (المهبط) بينما قطب النحاس الصلب يذوب في محلوله على هيئة أيونات موجبة (كاتيونات) ويفقد الكتروناته التي تتدفق من منطقة المصعد الى منطقة المهبط عبر أسلاك التوصيل المعدنية (النحاس مثلاً). ويمكن تمثيل التفاعلات على النحو التالي :

$$Cu(s) \longrightarrow Cu^{2+}(aq) + 2\overline{e} \qquad \text{oxidation}$$

$$2 \times \left[Ag^{+}(aq) + \overline{e} \longrightarrow Ag(s) \right] \qquad \text{reduction}$$

$$Cu(s) + 2Ag^{+}(aq) \longrightarrow Cu^{2+}(aq) + 2Ag(s)$$

ويكن أن تحدث نفس التفاعلات إذا غمسنا قطب النحاس (Cu) مباشرة في محلول أيونات الفضة (Ag^{+}) فنجد أن أيونات الفضة تترسب على قطب النحاس، وبالمقابل يذوب النحاس في محلول أيونات الفضة ملوثاً بذلك محلول أيونات الفضة ليصبح محلولاً يحتوي على أيونات الفضة وأيونات النحاس في آن واحد. **من هنا فإنه من الخطورة حفظ محاليل أيونات الفضة في أوعية مصنوعة**

من النحاس أو في أي وعاء مصنوع من معدن له جهد اختزال أكثر سالبية مما لجهد اختزال الفضة لأنه سيحدث نفس الشيء من تلوث محلول أيونات الفضة بذلك المعدن بسبب ذوبانه فيه وترسب أيونات الفضة على سطحه.

ملحوظة :

السلسلة الكهروكيميائية تصلح فقط تحت الظروف القياسية $(a = 1, T = 25\ ^{o}C)$.

جدول (٣-٣)
جهود الإختزال القياسية لبعض الأقطاب عند 25 °C
Standard Potentials at 25 °C
Electrochemical Series (السلسلة الكهروكيميائية)

Species	Reduction half-reaction	E°, V
N_2/N_3^-	$\frac{3}{2}N_2 + H^+ + \bar{e} \longrightarrow HN_3(g)$	- 3.40
N_3^-/N_2	$\frac{3}{2}N_2 + \bar{e} \longrightarrow N_3^-$	- 3.20
N_2/N_3^-	$\frac{3}{2}N_2 + H^+ + \bar{e} \longrightarrow HN_3(aq)$	- 3.09
Li^+/Li	$Li^+ + \bar{e} \longrightarrow Li$	- 3.045
K^+/K	$K^+ + \bar{e} \longrightarrow K$	- 2.925
Rb^+/Rb	$Rb^+ + \bar{e} \longrightarrow Rb$	- 2.925
Cs^+/Cs	$Cs^+ + \bar{e} \longrightarrow Cs$	- 2.923
Ra^{2+}/Ra	$Ra^{2+} + 2\bar{e} \longrightarrow Ra$	- 2.916
Ba^{2+}/Ba	$Ba^{2+} + 2\bar{e} \longrightarrow Ba$	- 2.906
Sr^{2+}/Sr	$Sr^{2+} + 2\bar{e} \longrightarrow Sr$	- 2.888
Ca^{2+}/Ca	$Ca^{2+} + 2\bar{e} \longrightarrow Ca$	- 2.866
Na^+/Na	$Na^+ + \bar{e} \longrightarrow Na$	- 2.714
Ac^{3+}/Ac	$Ac^{3+} + 3\bar{e} \longrightarrow Ac$	- 2.6
La^{3+}/La	$La^{3+} + 3\bar{e} \longrightarrow La$	- 2.522
Ce^{3+}/Ce	$Ce^{3+} + 3\bar{e} \longrightarrow Ce$	- 2.483
Pr^{3+}/Pr	$Pr^{3+} + 3\bar{e} \longrightarrow Pr$	- 2.462
Nd^{3+}/Nd	$Nd^{3+} + 3\bar{e} \longrightarrow Nd$	- 2.431
Pm^{3+}/Pm	$Pm^{3+} + 3\bar{e} \longrightarrow Pm$	- 2.423
Sm^{3+}/Sm	$Sm^{3+} + 3\bar{e} \longrightarrow Sm$	- 2.414
Eu^{3+}/Eu	$Eu^{3+} + 3\bar{e} \longrightarrow Eu$	- 2.407
Gd^{3+}/Gd	$Gd^{3+} + 3\bar{e} \longrightarrow Gd$	- 2.397
Tb^{3+}/Tb	$Tb^{3+} + 3\bar{e} \longrightarrow Tb$	- 2.391
Y^{3+}/Y	$Y^{3+} + 3\bar{e} \longrightarrow Y$	- 2.372
Mg^{2+}/Mg	$Mg^{2+} + 2\bar{e} \longrightarrow Mg$	- 2.363

Dy^{3+}/Dy	$Dy^{3+} + 3\bar{e} \longrightarrow Dy$	- 2.353
Am^{3+}/Am	$Am^{3+} + 3\bar{e} \longrightarrow Am$	- 2.320
Ho^{3+}/Ho	$Ho^{3+} + 3\bar{e} \longrightarrow Ho$	- 2.319
Er^{3+}/Er	$Er^{3+} + 3\bar{e} \longrightarrow Er$	- 2.296
Tm^{3+}/Tm	$Tm^{3+} + 3\bar{e} \longrightarrow Tm$	- 2.278
Yb^{3+}/Yb	$Yb^{3+} + 3\bar{e} \longrightarrow Yb$	- 2.267
Lu^{3+}/Lu	$Lu^{3+} + 3\bar{e} \longrightarrow Lu$	- 2.255
H_2/H^-	$\frac{1}{2}H_2 + \bar{e} \longrightarrow H^-$	- 2.25
H^+/H	$H^+ + \bar{e} \longrightarrow H(g)$	- 2.1065
Sc^{3+}/Sc	$Sc^{3+} + 3\bar{e} \longrightarrow Sc$	- 2.077
AlF_6^{-3}/Al	$AlF_6^{3-} + 3\bar{e} \longrightarrow Al + 6F^-$	- 2.069
Pu^{3+}/Pu	$Pu^{3+} + 3\bar{e} \longrightarrow Pu$	- 2.031
Th^{+4}/Th	$Th^{4+} + 4\bar{e} \longrightarrow Th$	- 1.899
Np^{3+}/Np	$Np^{3+} + 3\bar{e} \longrightarrow Np$	- 1.856
Be^{2+}/Be	$Be^{2+} + 2\bar{e} \longrightarrow Be$	- 1.847
U^{3+}/U	$U^{3+} + 3\bar{e} \longrightarrow U$	- 1.789
$HfO_2, H^+/Hf$	$HfO_2 + 4H^+ + 4\bar{e} \longrightarrow Hf + 2H_2O$	- 1.7
Hf^{4+}/Hf	$Hf^{4+} + 4\bar{e} \longrightarrow Hf$	1.70
Al^{3+}/Al	$Al^{3+} + 3\bar{e} \longrightarrow Al$	- 1.662
Ti^{2+}/Ti	$Ti^{2+} + 2\bar{e} \longrightarrow Ti$	- 1.628
Zr^{4+}/Zr	$Zr^{4+} + 4\bar{e} \longrightarrow Zr$	- 1.529
$SiF_6^{2-}/Si, F^-$	$SiF_6^{2-} + 4\bar{e} \longrightarrow Si + 6F^-$	- 1.24
Yb^{3+}/Yb^{2+}	$Yb^{3+} + \bar{e} \longrightarrow Yb^{2+}$	- 1.21
$TiF_6^{2-}/Ti, F^-$	$TiF_6^{2-} + 4\bar{e} \longrightarrow Ti + 6F^-$	- 1.191
V^{2+}/V	$V^{2+} + 2\bar{e} \longrightarrow V$	- 1.186
Mn^{2+}/Mn	$Mn^{2+} + 2\bar{e} \longrightarrow Mn$	- 1.180
Sm^{3+}/Sm^{2+}	$Sm^{3+} + \bar{e} \longrightarrow Sm^{2+}$	- 1.15
Nb^{3+}/Nb	$Nb^{3+} + 3\bar{e} \longrightarrow Nb$	- 1.099
WO_4^{2-}/W	$WO_4^{2-} + 4H_2O + 6\bar{e} \longrightarrow W + 8\,OH^-$	- 1.05
$PaO^{2+}/Pa, H_2O$	$PaO^{2+} + 4H^+ + 5\bar{e} \longrightarrow Pa + 2H_2O$	- 1.0
Po/H_2Po	$Po + 2H^+ + 2\bar{e} \longrightarrow H_2Po$	> - 1.00

Se/Se^{2-}	$Se + 2\bar{e} \longrightarrow Se^{2-}$	- 0.92
TiO^{2+}/Ti	$TiO^{2+} + 2H^+ + 4\bar{e} \longrightarrow Ti + H_2O$	- 0.882
H_3BO_3/B	$H_3BO_3(aq) + 3H^+ + 4\bar{e} \longrightarrow B + 3H_2O$	- 0.8698
H_3BO_3/B	$H_3BO_3(s) + 3H^+ + 3\bar{e} \longrightarrow B + 3H_2O$	- 0.869
SiO_2/Si	SiO_2 (quartz) $+ 4H^+ + 4\bar{e} \longrightarrow Si + 2H_2O$	- 0.857
Ta_2O_3/Ta	$Ta_2O_3 + 10H^+ + 10\bar{e} \longrightarrow 2Ta + 5H_2O$	- 0.812
OH^-/H_2	$2H_2O + 2\bar{e} \longrightarrow H_2 + 2OH^-$	- 0.809
Zn^{2+}/Zn	$Zn^{2+} + 2\bar{e} \longrightarrow Zn$	- 0.7628
$Zn^{2+}/Zn(Hg)$	$Zn^{2+} + Hg + 2\bar{e} \longrightarrow Zn(Hg)$	0.7627
TI/Tl	$TlI + \bar{e} \longrightarrow Tl + I^-$	- 0.752
Cr^{3+}/Cr	$Cr^{3+} + 3\bar{e} \longrightarrow Cr$	- 0.744
Te/H_2Te (aq)	$Te + 2H^+ + 2\bar{e} \longrightarrow H_2Te(aq)$	- 0.739
Te/H_2Te (g)	$Te + 2H^+ + 2\bar{e} \longrightarrow H_2Te(g)$	- 0.718
SbO_2^-/Sb	$SbO_2^- + 2H_2O + 3\bar{e} \longrightarrow Sb + 4OH^-$	- 0.67
$Tl, Br/Tl, Br^-$	$TlBr + \bar{e} \longrightarrow Tl + Br^-$	- 0.658
Nb_2O_3/Nb	$Nb_2O_3 + 10H^+ + 10\bar{e} \longrightarrow 2Nb + 5H_2O$	- 0.644
U^{+4}/U^{+3}	$U^{+4} + \bar{e} \longrightarrow U^{3+}$	- 0.607
As/AsH_3	$As + 3H^+ + 3\bar{e} \longrightarrow AsH_3(g)$	- 0.607
$TlCl/Tl, Cl^-$	$TlCl + \bar{e} \longrightarrow Tl + Cl^-$	- 0.5568
Ga^{3+}/Ga	$Ga^{3+} + 3\bar{e} \longrightarrow Ga$	- 0.529
Sb/SbH_3	$Sb + 3H^+ + 3\bar{e} \longrightarrow SbH_3$	- 0.510
H_3PO_2/P	$H_3PO_2 + H^+ + \bar{e} \longrightarrow P(white) + 2H_2O$	- 0.508
H_3PO_3/H_3PO_2	$H_3PO_3(aq) + 2H^+ + 2\bar{e} \longrightarrow H_3PO_2(aq) + H_2O$	- 0.499
S/S^{2-}	$S + 2\bar{e} \longrightarrow S^{2-}$	- 0.447
Fe^{2+}/Fe	$Fe^{2+} + 2\bar{e} \longrightarrow Fe$	- 0.4402
Eu^{3+}/Eu^{2+}	$Eu^{3+} + \bar{e} \longrightarrow Eu^{2+}$	- 0.429
$Cr^{3+}, Cr^{2+}/Pt$	$Cr^{3+} + \bar{e} \longrightarrow Cr^{2+}$	- 0.408
Cd^{2+}/Cd	$Cd^{2+} + 2\bar{e} \longrightarrow Cd$	- 0.4029
Se/H_2Se	$Se + 2H^+ + 2\bar{e} \longrightarrow H_2Se(aq)$	- 0.399
$Ti^{3+}, Ti^{2+}/Pt$	$Ti^{3+} + \bar{e} \longrightarrow Ti^{2+}$	- 0.369
PbI_2/Pb	$PbI_2 + 2\bar{e} \longrightarrow Pb + 2I^-$	- 0.365

الفصل الثالث : حساب جهد الخلية الجلفانية

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزازي

Pb, $PbSO^4/SO_4^{2-}$	$PbSO_4 + 2\bar{e} \longrightarrow Pb + SO_4^{2-}$	- 0.3588
$Cd^{2+}/Cd(Hg)$	$Cd^{2+} + Hg + 2\bar{e} \longrightarrow Cd(Hg)$	- 0.3516
$PbSO_4/Pb(Hg)$	$PbSO_4 + Hg + 2\bar{e} \longrightarrow Pb(Hg)$	- 0.3505
Tl^+/Tl	$Tl^+ + \bar{e} \longrightarrow Tl$	- 0.3363
Co^{2+}/Co	$Co^{2+} + 2\bar{e} \longrightarrow Co$	- 0.277
Ni^{2+}/Ni	$Ni^{2+} + 2\bar{e} \longrightarrow Ni$	- 0.250
$Mo^{3+/}Mo$	$Mo^{3+} + 3\bar{e} \longrightarrow Mo$	- 0.20
Sn^{2+}/Sn	$Sn^{2+} + 2\bar{e} \longrightarrow Sn$	- 0.136
Pb^{2+}/Pb	$Pb^{2+} + 2\bar{e} \longrightarrow Pb$	- 0.126
Ag, AgBr/Br-	$AgBr + \bar{e} \longrightarrow Ag + Br^-$	- 0.0713
$Ti^{4+}, Ti^{3+}/Pt$	$Ti^{4+} + \bar{e} \rightleftarrows Ti^{3+}$	- 0.04
D^+/D_2, Pt	$D^+ + \bar{e} \longrightarrow 1/2D_2$	- 0.0034
H^+/H_2, Pt	$H^+ + \bar{e} \longrightarrow \frac{1}{2}H_2$	±0.000
Ge^{2+}/Ge	$Ge^{2+} + 2\bar{e} \longrightarrow Ge$	+ 0.01
$Sn^{4+}, Sn^{2+}/Pt$	$Sn^{4+} + 2\bar{e} \longrightarrow Sn^{2+}$	+ 0.15
$Cu^{2+}, Cu^+/Pt$	$Cu^{2+} + \bar{e} \longrightarrow Cu^+$	+ 0.153
Ag, $AgCl/Cl^-$	$AgCl + \bar{e} \longrightarrow Ag + Cl^-$	+ 0.2224
Hg, Hg_2Cl_2/Cl^-	$Hg_2Cl_2 + 2\bar{e} \longrightarrow 2Hg + 2Cl^-$	+ 0.2678
Cu^{2+}/Cu	$Cu^{2+} + 2\bar{e} \longrightarrow Cu$	+ 0.337
$Fe(CN)_6{}^{4-}, Fe(CN)_6{}^{3-}/Pt$	$Fe(CN)_6^{4-} + \bar{e} \longrightarrow Fe(CN)_6^{3-}$	+ 0.36
OH^-/O_2, Pt	$O_2 + H_2O + 2\bar{e} \longrightarrow 2OH^-$	+ 0.401
Cu^+/Cu	$Cu^+ + \bar{e} \longrightarrow Cu$	+ 0.521
I^-/I_2, Pt	$I_2 + 2\bar{e} \longrightarrow 2I^-$	+ 0.5355
Te^{4+}/Te	$Te^{4+} + 4\bar{e} \longrightarrow Te$	+ 0.56
$MnO_4^-, MnO_4{}^{2-}/Pt$	$MnO_4^- + \bar{e} \longrightarrow MnO_4^{2-}$	+ 0.564
Rh^{2+}/Rh	$Rh^{2+} + 2\bar{e} \longrightarrow Rh$	+ 0.60
O/O^-	$O_2 + 2H^+ + 2\bar{e} \longrightarrow H_2O_2$	+ 0.68
$Fe^{3+}, Fe^{2+}/Pt$	$Fe^{3+} + \bar{e} \longrightarrow Fe^{2+}$	+ 0.771
$Hg_2{}^{2+}/Hg$	$Hg_2^{2+} + 2\bar{e} \longrightarrow 2Hg$	+ 0.788
Ag^+/Ag	$Ag^+ + \bar{e} \longrightarrow Ag$	+ 0.7991
Hg^{2+}/Hg	$Hg^{2+} + 2\bar{e} \longrightarrow Hg$	+ 0.854

$Hg^{2+}, Hg^{+}/Pt$	$Hg^{2+} + \bar{e} \longrightarrow Hg^{+}$	+ 0.91
N^{5+}/N^{2+}	$NO_3^{-} + 4H^{+} + 3\bar{e} \longrightarrow NO + 2H_2O$	+ 0.96
Pd^{2+}/Pd	$Pb^{2+} + 2\bar{e} \longrightarrow Pd$	+ 0.987
$Br^{-}/Br_2, Pt$	$Br_2 + 2\bar{e} \longrightarrow 2Br^{-}$	+ 1.0652
Pt^{2+}/Pt	$Pt^{2+} + 2\bar{e} \longrightarrow Pt$	+ 1.2
O/O^{2-}	$O_2 + 4H^{+} + 4\bar{e} \longrightarrow 2H_2O$	+ 1.229
$Mn^{2+}, H^{+}/MnO_2, Pt$	$MnO_2 + 4H^{+} + 2\bar{e} \longrightarrow Mn^{2+} + 2H_2O$	+ 1.23
$Tl^{3+}, Tl/Pt$	$Tl^{3+} + 2\bar{e} \longrightarrow Tl^{+}$	+ 1.25
MnO_2/Mn^{2+}	$MnO_2 + 4H^{+} + 2\bar{e} \longrightarrow Mn^{2+} + 2H_2O$	1.28
$Cr^{3+}, Cr_2O_7^{2-}, H^{+}/Pt$	$Cr_2O_7^{2-} + 14H^{+} + 6\bar{e} \longrightarrow 2Cr^{3+} + 7H_2O$	+ 1.33
$Cl^{-}/Cl_2, Pt$	$Cl_2 + 2\bar{e} \longrightarrow 2Cl^{-}$	**+ 1.3595**
$Au^{3+}, Au^{+}/Pt$	$Au^{3+} + 2\bar{e} \longrightarrow Au^{+}$	+ 1.402
$Pb^{2+}, H^{+}/PbO_2, Pt$	$PbO_2 + 4H^{+} + 2\bar{e} \longrightarrow Pb^{2+} + 2H_2O$	+ 1.455
ClO_3^{-}/Cl_2	$2ClO_3^{-} + 12H^{+} + 10\bar{e} \longrightarrow Cl_2 + 6H_2O$	+ 1.47
Au^{3+}/Au	$Au^{3+} + 3\bar{e} \longrightarrow Au$	+ 1.498
$Mn^{3+}, Mn^{2+}/Pt$	$MnO_4^{2-} + 8H^{+} + 5\bar{e} \longrightarrow Mn^{2+} + 4H_2O$	+ 1.51
$Mn^{3+}, Mn^{2+}/Pt$	$Mn^{3+} + \bar{e} \longrightarrow Mn^{2+}$	+ 1.51
$Ce^{4+}, Ce^{3+}/Pt$	$Ce^{4+} + \bar{e} \longrightarrow Ce^{3+}$	+ 1.61
Cl^{+}/Cl	$2HOCl + 2H^{+} + 2\bar{e} \longrightarrow Cl_2 + H_2O$	+ 1.63
$SO_4^{2-}, H^{+}/PbSO_4, PbO_2, Pb$	$PbO_2 + SO_4^{2-} + 4H^{+} + 2\bar{e} \longrightarrow PbSO_4 + 2H_2O$	+ 1.682
Au^{+}/Au	$Au^{+} + \bar{e} \longrightarrow Au$	+ 1.691
$O^{-1}/O^{-2}/Pt$	$H_2O_2 + 2H^{+} + 2\bar{e} \longrightarrow 2H_2O$	+ 1.776
$Co^{3+}, Co^{2+}/Pt$	$Co^{3+} + \bar{e} \longrightarrow Co^{2+}$	+ 1.808
$S_2O_8^{2-}/SO_4^{2-}$	$S_2O_8^{2-} + 2\bar{e} \longrightarrow 2SO_4^{2-}$	+ 2.00
O/O^{2-}	$O_3 + 2H^{+} + 2\bar{e} \longrightarrow O_2 + H_2O$	+ 2.07
$H^{-}/H_2, Pt$	$H_2(g) + 2\bar{e} \longrightarrow 2H^{-}(aq)$	+ 2.2
$Hg_2Cl_2/Hg, Cl^{-}$	$Hg_2Cl_2(s) + 2\bar{e} \longrightarrow 2Hg(L) + 2Cl^{-}(aq)$	+ 2.27
$F^{-}/F_2, Pt$	$F_2(g) + 2\bar{e} \longrightarrow 2F^{-}(aq)$	+ 2.87

ملحوظات هامة على السلسلة الكهروكيميائية

- كلما نقصت جهود الإختزال القياسية للأقطاب كلما كانت قابلية المادة للأكسدة أعلى من قابليتها للاختزال (تزداد قدرتها كعوامل اختزال)، ومن جدول السلسلة الكهروكيميائية (جدول ٣-٣) فإن أقوى العوامل المختزلة (أسهل العناصر أكسدة) هو الليثيوم (Li) حيث جهد اختزاله يساوي $\left(E^{o}_{Li} = -3.045\right)$.
- **كلما قلت قيمة جهد الإختزال كلما زادت قوة المادة كعامل مختزل**
- كلما زادت قيم جهود الإختزال للأقطاب كلما كانت قابلية المادة للاختزال أعلى من قابليتها للأكسدة (تزداد قدرتها كعوامل أكسدة). وأقوى العوامل المؤكسدة (أسهل العناصر اختزالاً) هو الفلور F_2، حيث جهد اختزاله يساوي $\left(E^{o}_{Li} = +2.87\right)$.

كلما زاد قيمة جهد الإختزال كلما زادت قوة المادة كعامل مؤكسد

- في أي نظام (خلية كهروكيميائية) يحتوي على قطبين، فإن القطب ذو جهد الإختزال الأكبر يمثل المهبط، ويمثل الى جهة اليمين في هندسة الخلية، بينما القطب ذو جهد الإختزال الأصغر فيمثل المصعد، ويمثل الى الجهة اليسار.

- يحدد القطب الذي يحدث له أكسدة والذي يحدث له اختزال من خلال قيم جهود الإختزال وفقاً للعلاقة التالية :

$$E^{o}_{cathode} > E^{o}_{anode}$$

فلو كان لدينا قطبا الرصاص والكلور، وكانت جهودهما الإختزالية :

$$\left(E^{o}_{Cl_2/2Cl^-} = 1.3595\ V,\ E^{o}_{Pb^{2+}/Pb} = -\ 0.1260\ V\right)$$

فنلاحظ أن :

$$\underbrace{E^{o}_{Pb}(-\ 0.1260\ V)}_{\text{anode}} < \underbrace{E^{o}_{Cl_2}(1.3595\ V)}_{\text{cathode}}$$

$$\underbrace{Pb(s) \xrightarrow[\text{التفاعل الأكسدة}]{\text{oxidation}} Pb^{2+}(aq) + 2\overline{e} \qquad Cl_2(g) + 2\overline{e} \xrightarrow[\text{تفاعل الإختزال}]{\text{reduction}} 2Cl^-(aq)}_{Pb(s) + Cl_2(g) \xrightarrow[\text{التفاعل الكلي للخلية}]{\text{overall reaction}} Pb^{2+}(aq) + 2Cl^-(aq)}$$

$$\downarrow$$

$$E^{o}_{cell} = E^{o}_{Cl_2} - E^{o}_{Pb}$$

$$E^{o}_{cell} = 1.3595 - (-\ 0.1260) = 1.4855\ V$$

إذا كانت قيمة جهد الإختزال للقطب بالموجب فإنه مقارنة بأيون الهيدروجين (الذي جهد اختزاله يساوي الصفر) يصبح هذا القطب سهل الإختزال (إذا كان على صورة أيونات) وصعب التأكسد (إذا كان على صورة صلبة أو أيونية لها أكثر من تكافؤ) ولذلك يصبح أقل نشاطاً من الهيدروجين، أي لا يستطيع أن يحل محل الهيدروجين في مركباته مثل الماء والأحماض في الظروف العادية، والشكل (٣-١٩) يوضح ذلك.

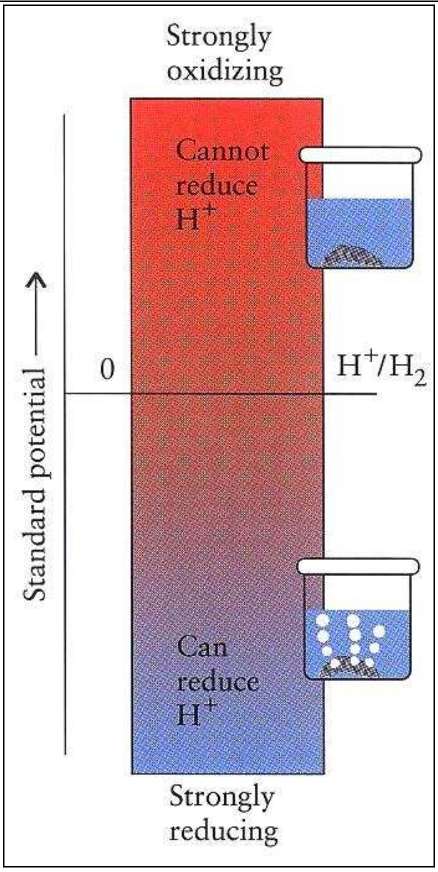


Fig. (3-19) : The significance of standard potentials. Only couples with negative standard potentials (and hence lying below hydrogen) can reduce hydrogen ions to hydrogen gas. The reducing power increases as the standard potential becomes more negative.

مثال توضيحي

علـــــى ســــــبيل المثـــــال النحــــاس الــــــذي جهـــــد اختزالـه $\left(E^{o}_{Cu^{2+}/Cu} = +\ 0.337\ V\right)$ لا يسـتطيع طـرد الهيـدروجين (من محاليله والذي يكون على صورة أيونات هيدروجين H^{+}) لأن جهد اختزال النحاس أكبر من الصفر :

$$Cu(s) + 2HCl \longrightarrow (no\ reaction)$$

أو

$$Cu(s) + 2H^{+}(aq) \longrightarrow (no\ reaction)$$

- إذا كانـت قيمـة جهـد الإختـزال للقطـب بالسـالب (أصـغر مـن الصـفر) فإنـه مقارنـة بـأيون الهيـدروجين (الـذي جهـد اختزالـه يساوي الصفر) **يصبح صعب الإختزال (إذا كانت على صورة أيونات) وسهل التأكسد (إذا كان على صورة صلبة أو أيونية لها أكثر من تكافؤ)** ولذلك يصبح أكثر نشاطاً من الهيدروجين، أي يستطيع أن يحل محل الهيدروجين في مركباته مثل الماء والأحماض في الظروف العادية.

مثال توضيحي

علـى سبيل المثـال الخارصـين (الزنـك) Zn الـذي جهـد اختزالـه $\left(E^{o}_{Zn} = -\ 0.7624\ V\right)$ يسـتطيع طـرد الهيـدروجين (مـن محاليلـه

والذي يكون على صورة أيونات هيدروجين H^+) لأن جهد اختزال الخارصين أصغر من الصفر :

$$Zn(s) + 2HCl(aq) \longrightarrow ZnCl_2(aq) + H_2(g)\uparrow$$

أو

$$Zn(s) + 2H^+(aq) \longrightarrow Zn^{2+}(aq) + H_2(g)\uparrow$$

- **إذا ضربت المعادلة في معامل ما فإن جهد الإختزال لا يتغير :**

مثال توضيحي

$$Zn^{2+}(aq) + 2\overline{e} \longrightarrow Zn(s) \qquad E^o = -0.7624\ V$$
$$2\left[Zn^{2+}(aq) + 2\overline{e} \longrightarrow Zn(s)\right] \qquad E^o = -0.7624\ V$$

- يختلف جهد الأكسدة عن جهد الإختزال في الإشارة فقط :

$$Zn^{2+}(aq) + 2\overline{e} \xrightarrow{\text{reduction}} Zn(s) \qquad E^o = -0.7624\ V$$
$$Zn(s) \xrightarrow{\text{oxidation}} Zn^{2+}(aq) + 2\overline{e} \qquad E^o = +0.7624\ V$$

- الفرق بين جهد المهبط القياسي وجهد المصعد القياسي يعبر عن جهد الخلية. **وجهد الخلية هو مقياس لقدرة الخلية على القيام بجهد كهربائي، أو هو مقياس لقدرة المواد المتفاعلة على التفاعل عند الشروط القياسية.**

والشروط القياسية هي :

أ) تركيز المحلول (1 molar)

ب) درجة الحرارة 25 °C

ج) ضغط الغازات 1 atm

العوامل المؤثرة في جهد الخلية

هناك عدة عوامل تؤثر على قيمة جهد الخلية ومنها :

أ) تراكيز الأيونات في نصفي الخلية.

ب) الضغط الجزئي للغاز المشارك في تفاعلات الخلية.

ج) درجة الحرارة.

وعند الظروف الغير قياسية فإن جهد الخلية يحسب وفقاً لمعادلة نيرنست التالية :

$$E_{cell} = \underbrace{E^o_{cell}}_{E^o_{cathode} - E^o_{anode}} - \frac{RT}{ZF} \ln Q$$

حيث أن :

E_{cell} : جهد الخلية في غير الظروف القياسية.

E^o_{cell} : جهد الخلية القياسي.

R : ثابت الغازات العام (R = 8.314 J/mol K)

T : درجة الحرارة المطلقة بالكالفن (K = ºC + 273) z : عدد الإلكترونات المشاركة في التفاعل (سواء تفاعل أكسدة أو اختزال أو تفاعل كلي بعد توحيد المعاملات في معادلتي الأكسدة والإختزال).

F : ثابت فاراداي (1 F = 96500)

Q : رائز التفاعل وهو عبارة عن النسبة بين حاصل ضرب تراكيز النواتج الأيونية و حاصل ضرب تركيز المتفاعلات الأيونية.

ln : اللوغاريتم الطبيعي (ويكافيء بقيمة اللوغاريتم العشري $(\ln = 2.303 \log_{10}$.

وستدرس هذه العلاقة وتطبيقاتها في موضع آخر من هذا الكتاب إن شاء الله تعالى (الفصل الرابع).

دلالة قيمة جهد الخلية

تدل قيمة جهد الخلية على قابلية المواد المتفاعلة لتكوين مواد ناتجة.

- إذا كانت قيمة جهد الخلية بالموجب (E_{cell} = +) فإن التفاعل يكون تلقائياً (spontaneous) أي أن اتجاه الإلكترونات يكون من اليسار الى اليمين، أي يحدث التفاعل كما هو مكتوب في معادلة التفاعل المعطاة بالمسألة.

- إذا كانت قيمة جهد الخلية بالسالب (E_{cell} = -) فإن التفاعل يكون غير تلقائي (non spontaneous) أي أن اتجاه الإلكترونات يكون من اليمين الى اليسار، أي يحدث التفاعل عكس ما هو مكتوب في معادلة التفاعل المعطاة بالمسألة.

مثال توضيحي

لديك التفاعل التالي :

$$2Ag(s) + Cu^{2+}(aq) \longrightarrow 2Ag^{+}(aq) + Cu(s) \quad E^{o}_{cell} = -0.442\ V$$

فهذا التفاعل غير تلقائي لأن قيمة جهد الخلية بالسالب، وبالتالي فإن التفاعل التلقائي هو عكسه أي :

$$2Ag^{+}(aq) + Cu(s) \longrightarrow 2Ag(s) + Cu^{2+}(aq) \quad E^{o}_{cell} = +0.442\ V$$

ونلاحظ أنه عند عكس التفاعل فإن قيمة جهد التفاعل تعكس.

مثال (٣-٨)

لديك الخلية التالية :

$$Cd(s) \mid Cd^{2+}(aq, a = 1) \parallel Cu^{2+}(aq, a = 1) \mid Cu(s)$$

عند درجة حرارة 298 K ، فإذا علمت أن جهود الإختزال القياسية هي :

$$\left(E^{o}_{Cd} = -0.4029\ V, E^{o}_{Cu} = +0.337\ V\right)$$

أكتب تفاعل الخلية واحسب جهدها.

الحل

$$\underbrace{Cd\,(s)\,|\,Cd^{2+}(aq\,,\,a=1)}_{\text{cadmium electrode - anode}} \;\|\; \underbrace{Cu^{2+}(aq\,,\,a=1)\,|\,Cu\,(s)}_{\text{copper electrode - cathode}}$$

$$\downarrow \qquad\qquad\qquad \downarrow$$

$$\underbrace{Cd(s) \xrightarrow[\text{تفاعـــــل الأكســـدة}]{\text{oxidation}} Cd^{2+}(aq) + 2\overline{e} \qquad Cu^{2+}(aq) + 2\overline{e} \xrightarrow[\text{تفاعـــــل الإخــــتزال}]{\text{reduction}} Cu(s)}_{Cd(s) + Cu^{2+}(aq) \xrightarrow[\text{التفاعـــــل الكلـــــي للخليـــــة}]{\text{overal reaction}} Cd^{2+}(aq) + Cu(s)}$$

ولحساب جهد الخلية نتبع العلاقة :

$$E^{o}_{cell} = E^{o}_{Cu} - E^{o}_{Cd}$$

$$E^{o}_{cell} = (0.337) - (-\,0.4029)$$

$$E^{o}_{cell} = 0.7399\ V$$

مثال (٣-٩)

لديك الجهود الإختزالية القياسية التالية :

$$\left(E^{o}_{I_2/2I^-} = 0.5360V,\ E^{o}_{Cl_2/2Cl^-} = 1.3595V,\ E^{o}_{MnO_4^{2-}} = 1.5200V\right)$$

1. $Cl_2(g,\ 1\ atm) + 2I^-(aq,\ 1M) \longrightarrow 2Cl^-(aq,1M) + I_2(s)$

2. $MnO_4^-(aq,1M) + 8H^+(aq,1M) + 5Cl^-\ (aq,1M) \longrightarrow Mn^{2+}(aq) + 4H_2O(L) + \frac{5}{2}Cl_2(g,1atm)$

أ) أكتب تفاعلات الأكسدة والإختزال من معادلة التفاعل الكلي للتفاعلين (١، ٢).

ب) احسب جهد الخلية القياسي.

الحل

بالنسبة للمعادلة (١) :

$$Cl_2(g,\ 1\ atm) + 2I^-(aq,\ 1M) \longrightarrow 2Cl^-(aq,1M) + I_2(s)$$

$$2I^-(aq) \xrightarrow[\text{تفاعل الأكسدة}]{oxidation} I_2(s) + 2\overline{e}$$

$$Cl_2(g) + 2\overline{e} \xrightarrow[\text{تفاعل الإختزال}]{reduction} 2Cl^-(aq)$$

$$E^o_{cell} = E^o_{cathode} - E^o_{anode}$$

$$E^o_{cell} = E^o_{Cl_2} - E^o_{I_2}$$

$$E^o_{cell} = 1.3595 - 0.5360$$

$$E^o_{cell} = 0.8235\ V$$

أما المعادلة (٢) :

$$MnO_4^-(aq,1M) + 8H^+(aq,1M) + 5Cl^-\ (aq,1M) \longrightarrow Mn^{2+}(aq) + 4H_2O(L) + \frac{5}{2}Cl_2(g,1atm)$$

$$5Cl^-\ (aq,1M) \xrightarrow[\text{تفاعل الأكسدة}]{oxidation} \frac{5}{2}Cl_2(g,1atm) + 5\overline{e}$$

$$MnO_4^-(aq,1M) + 8H^+(aq,1M) + 5\overline{e} \xrightarrow[\text{تفاعل الإختزال}]{reduction} Mn^{2+}(aq) + 4H_2O(L)$$

$$E^o_{cell} = E^o_{cathode} - E^o_{anode}$$

$$E^o_{cell} = E^o_{MnO_4^-} - E^o_{Cl_2}$$

$$E^o_{cell} = 1.5200 - 1.3595$$

$$E^o_{cell} = 0.1605\ V$$

ملحوظة

عندما يكون لدينا معادلة فإننا نحدد قطب المصعد أو المهبط بناءً على المعادلة وليس على قيم جهود الإختزال المعطاة. وقد توافق المعادلة نفس دلالات قيم جهود الإختزال القياسية وقد تخالفها. **وعند موافقتها لها فإن جهد الخلية تكون قيمته بالموجب**

ويوصف التفاعل بأنه تلقائي الحدوث. أما عندما يكون جهد الخلية بالسالب فيوصف التفاعل المعطى بأنه غير تلقائي.

مثال (٣-١٠)

أرسم الخلية الكهروكيميائية التي يحدث فيها التفاعل التالي :

$$Fe(s) + Ni^{2+}(aq) \longrightarrow Fe^{2+}(aq) + Ni(s)$$

ثم بين:

أ) المصعد والمهبط واتجاه حركة الإلكترونات على الرسم.

ب) التفاعلات الحادثة على كل قطب.

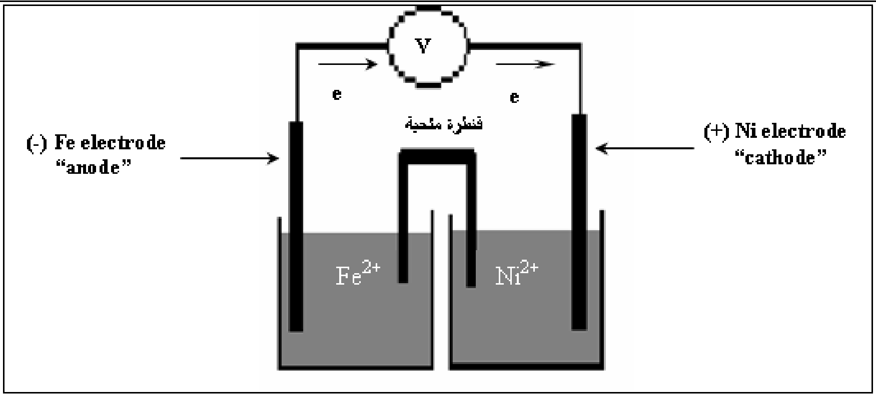
ج) الجهد القياسي للخلية علماً بأن جهد الإختزال القياسي :

$$\left(E^{o}_{Fe} = -\ 0.44\ V,\ E^{o}_{Ni} = -\ 0.250\ V\right)$$

د) هل التفاعل تلقائي أم لا؟ ولماذا؟

الحل

أ) التصميم (الرسم) الهندسي للخلية الكهروكيميائية (شكل ٣-٢٠) :



شكل (٣-٢٠)

ب) التفاعلات الحادثة عند الأقطاب :

١) عند قطب المصعد (الحديد) يحدث تفاعل الأكسدة :

$$Fe(s) \longrightarrow Fe^{2+}(aq) + 2\overline{e}$$

٢) عند قطب المهبط (النيكل) يحدث تفاعل الإختزال :

$$Ni^{2+}(aq) + 2\overline{e} \longrightarrow Ni(s)$$

٣) التفاعل الكلي للخلية السابقة :

$$Fe(s) + Ni^{2+}(aq) \longrightarrow Fe^{2+}(aq) + Ni(s)$$

ج) حساب جهد الخلية القياسي :

$$E^{o}_{cell} = E^{o}_{Ni} - E^{o}_{Fe}$$
$$E^{o}_{cell} = -0.25 - (-0.44) = +0.19\ V$$

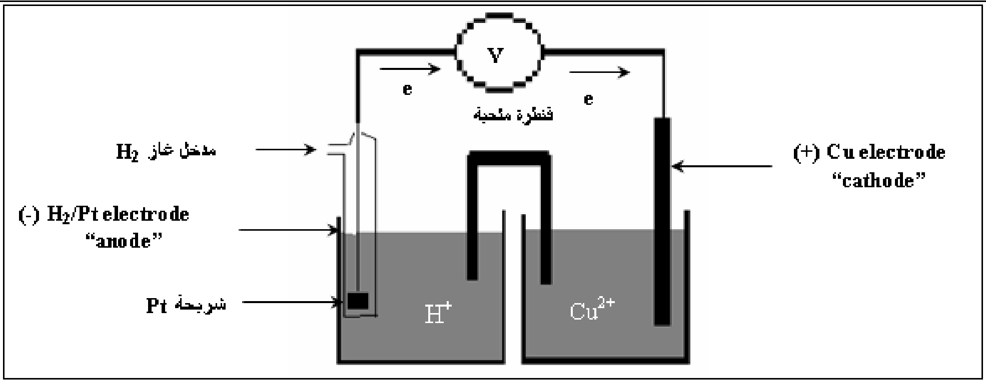
د) تفاعل الخلية تلقائي، لأن جهد الخلية بالموجب (+ 0.19 V)

مثال (٣-١١)

أرسم نموذجاً لخلية كهروكيميائية (جلفانية) مكونة من قطب النحاس(II)، ومن غاز الهيدروجين في محلول حمض الكبريت، فإذا كان جهد الإختزال القياسي للنحاس هو $\left(E^{o}_{Cu} = +0.34\ V\right)$، فاكتب التفاعلات الحادثة عند كل قطب في الظروف القياسية. واحسب الجهد القياسي للخلية.

الحل

الأشكال ((٣-٢١) – (٣-٢٦)) تمثل تصميماً لخلية كهروكيميائية مؤلفة من قطبي الهيدروجين والنحاس.



شكل (٣-٢١) : خلية كهروكيميائية (جلفانية) تتألف من قطبي النحاس والهيدروجين.

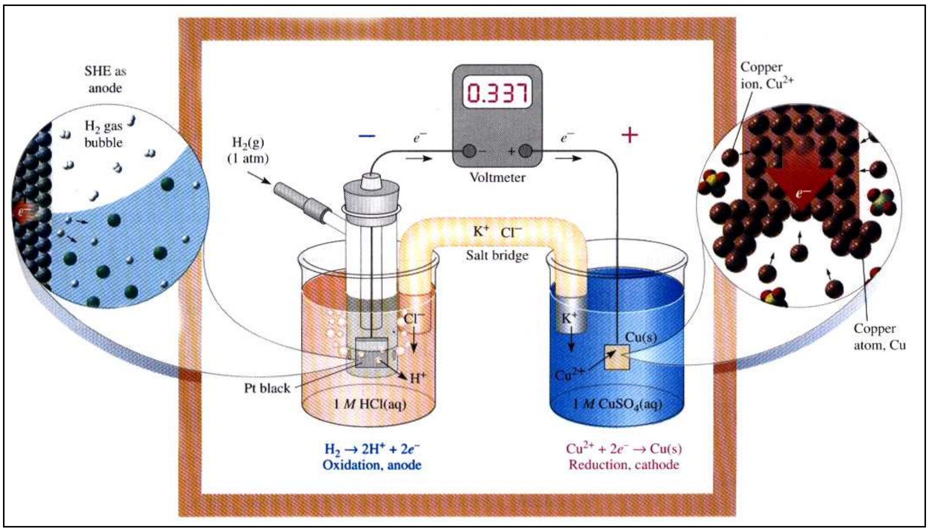


Fig. (3-22) : The standard copper-SHE cell :

$$Pt|H^+(aq, 1\ M); H_2(1\ atm)\|Cu^{2+}(aq, 1\ M)|Cu(s)$$

In this cell, the standard hydrogen electrode functions as the anode. The net reaction is $H_2(g) + Cu^{2+}(aq) \longrightarrow 2H^+(aq) + Cu(s)$

الفصل الثالث : حساب جهد الخلية الجلفانية

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزازي

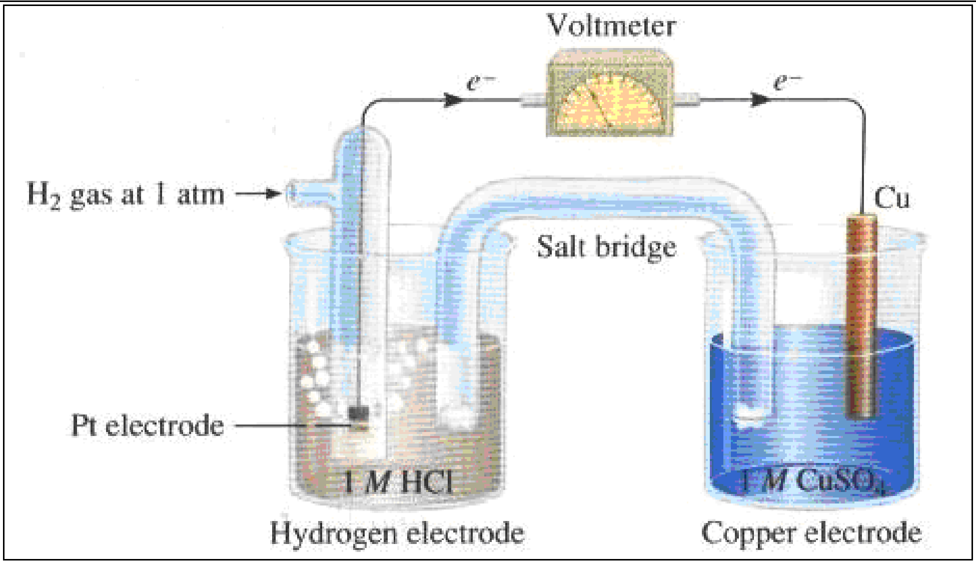


Fig. (3-23) : A cell consisting of a copper electrode and a hydrogen electrode. This cell is operating under standard-state conditions. SHE acts as anode.

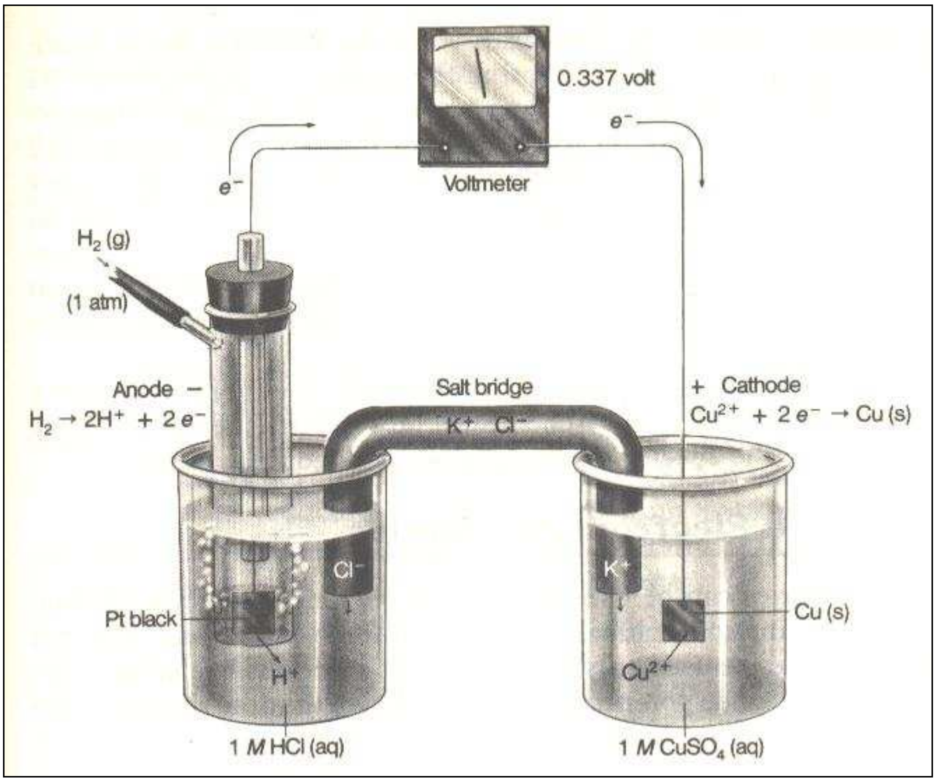


Fig. (3-24 : The standard Cu/SHE cell

الفصل الثالث : حساب جهد الخلية الجلفانية

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزازي

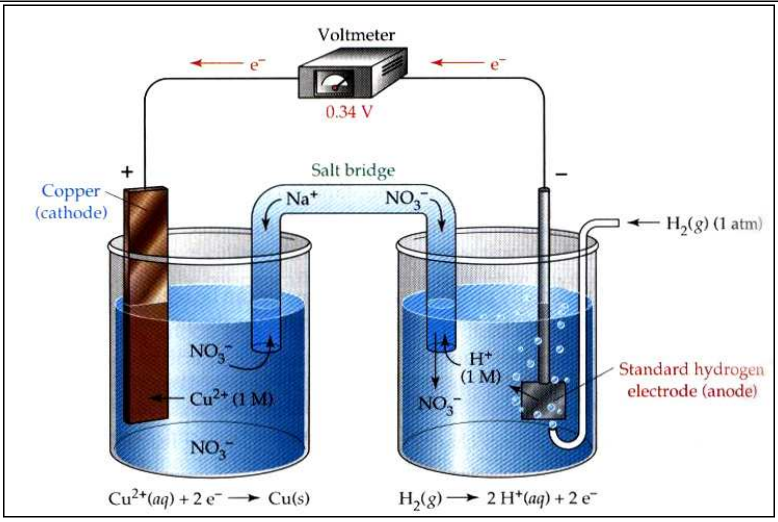


Fig. (3-25) : A galvanic cell consisting of a Cu^{2+}(1 M)/Cu half-cell and a standard hydrogen electrode (S.H.E). The S.H.E. is a piece of platinum foil that is in contact with bubbles of $H_2(g)$ at 1 atm pressure and with $H^+(aq)$ at 1 M concentration. Electrons flow from the S.H.E. (anode) to the copper cathode. The measured standard cell potential at 25 °C is 0.34 V.

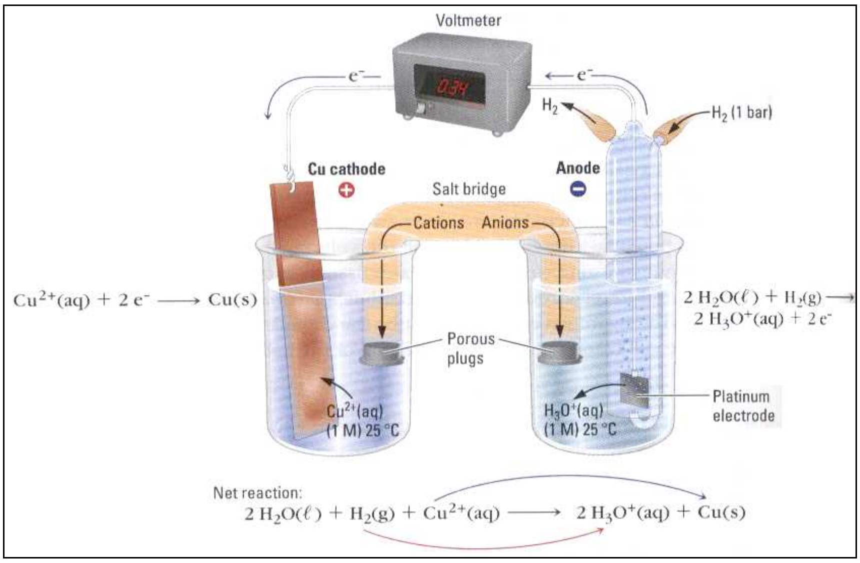


Fig. (3-26) : An electrochemical cell using the Cu^{2+}/Cu half-cell and the standard hydrogen electrode. A voltage of + 0.34 V is produced. In this cell, Cu^{2+} ions are reduced to form Cu metal, and H_2 is oxidized at the standard hydrogen electrode. The reaction at the standard hydrogen electrode (anode) is :

$H_2(g) + 2H_2O(L) \longrightarrow 2H_3O^+(aq) + 2\overline{e}$.

Cathodic half-cell reaction is : $Cu^{2+}(aq) + 2\overline{e} \longrightarrow Cu(s)$.

التفاعلات الحادثة عند الأقطاب :

عند المصعد (قطب الهيدروجين) :

$$H_2(g) \longrightarrow 2H^+(aq) + 2\overline{e}$$

عند المهبط (قطب النحاس) :

$$Cu^{2+}(aq) + 2\overline{e} \longrightarrow Cu(s)$$

التفاعل الكلي للخلية :

$$H_2(g) + Cu^{2+}(aq) \longrightarrow 2H^+(aq) + Cu(s)$$

حساب جهد الخلية القياسي :

$$E^o_{cell} = E^o_{Cu} - E^o_{H}$$
$$E^o_{cell} = 0.34 - (0.000) = 0.34\ V$$

مثال (٣-١٢)

أرسم نموذجاً لخلية كهروكيميائية (جلفانية) مكونة من قطب الخارصين(II)، ومن غاز الهيدروجين في محلول حمض الكبريت، فإذا كان جهد الإختزال القياسي للخارصين هو $\left(E^o_{Cu} = -\ 0.7642\ V\right)$، فاكتب التفاعلات الحادثة عند كل قطب في الظروف القياسية. واحسب الجهد القياسي للخلية.

الحل

الأشكال ((٣-٢٧) – (٣-٣٠)) تمثل تصميماً هندسياً لخلية تتألف من قطبي الخارصين والهيدروجين.

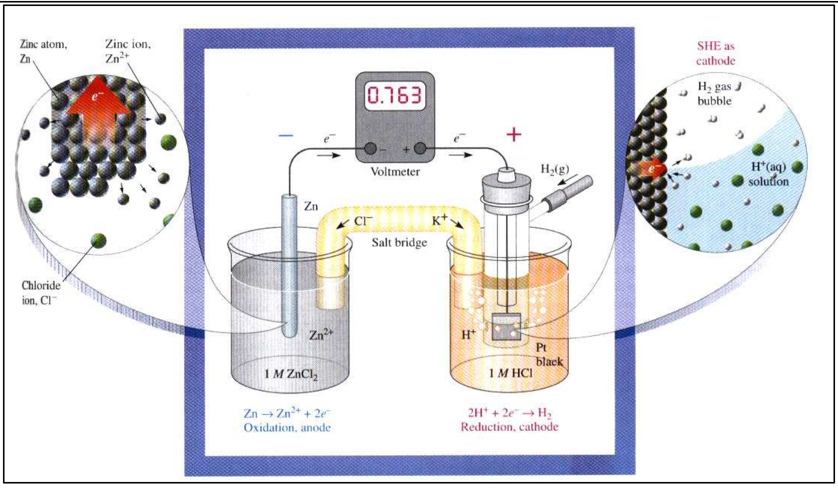


Fig. (3-27) : The $Zn(s)|Zn^{2+}(aq, 1\ M)||H^+(aq, 1M); H_2(1\ atm)|Pt$ in which the following net reaction occurs. $Zn(s) + 2H^+(aq) \longrightarrow Zn^{2+}(aq) + H_2(g)$. In this cell the standard hydrogen electrode functions as the cathode.

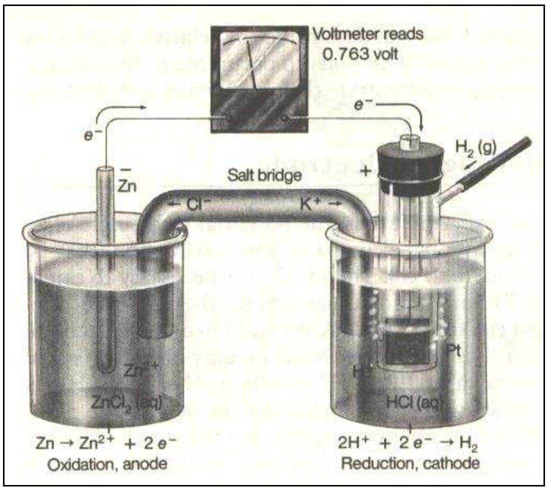


Fig. (3-28) : The Zn/Zn^{2+} (1.0 M) //H^+(1.0 M), H_2 (1 atm)/Pt cell in which the reaction $Zn(s) + 2H^+(aq) \longrightarrow Zn^{2+}(aq) + H_2(g)$

الفصل الثالث : حساب جهد الخلية الجلفانية

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزازي

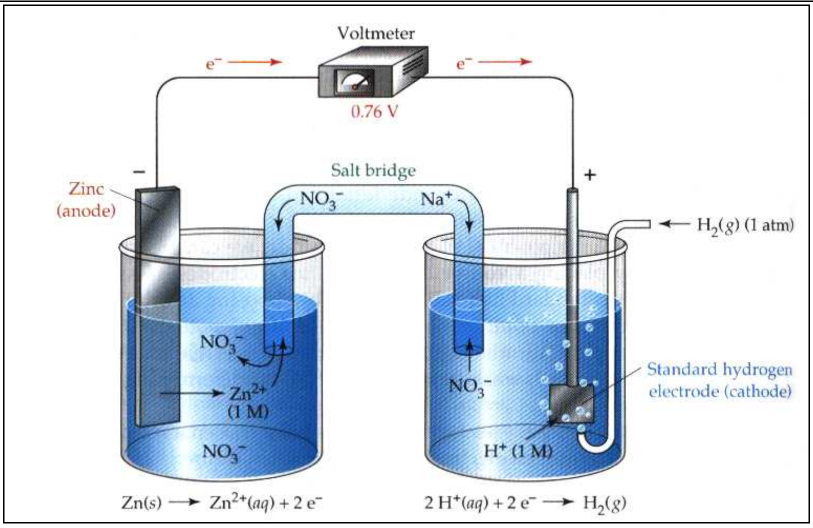


Fig. (3-29) : A galvanic cell consisting of a Zn/Zn^{2+} (1 M) half-cell and a standard hydrogen electrode. Electrons flow from the zinc anode to the S.H.E. (cathode). The measured standard cell potential at 25 °C is 0.76 V.

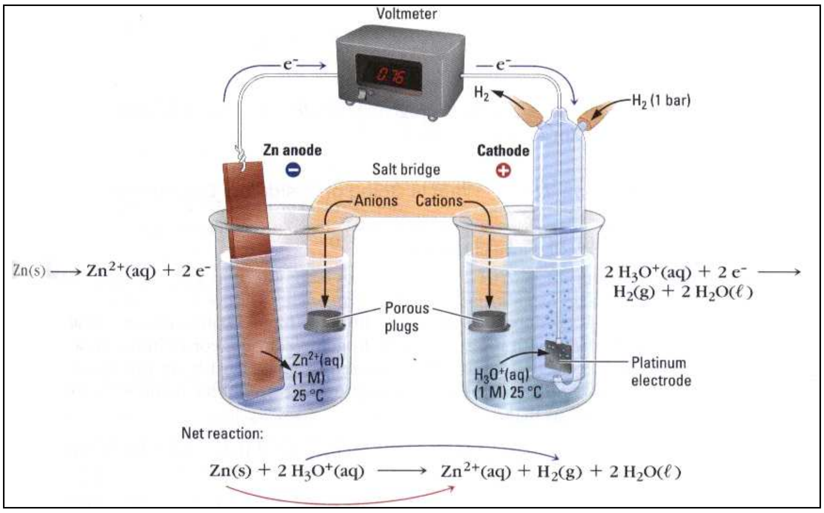


Fig. (3-30) : An electrochemical cell using a $Zn^{2+}/Zn(s)$ half-cell and a standard hydrogen electrode. In this cell, the zinc electrode is the anode and the standard hydrogen electrode is the cathode. The cell voltage is + 0.76 V. Zinc is the reducing agent and is oxidizing to Zn^{2+}; H_3O^+ is the oxidizing agent and is reduced to H_2. In the standard hydrogen electrode, reaction occurs only where the three phases-gas, solution, and solid electrode- are in contact. The platinum electrode does not undergo any chemical change, and in the cell pictured here the cathodic half-cell reaction is :

$$2H_3O^+(aq) + 2\overline{e} \longrightarrow H_2(g) + 2H_2O(L)\,.$$

The anodic half-cell reaction is : $Zn(s) \longrightarrow Zn^{2+}(aq) + 2\overline{e}\,.$

مثال (٣-١٣)

Design a galvanic cell that uses the redox reaction :

$$Fe(s) + 2Fe^{3+}(aq) \longrightarrow 3Fe^{2+}(aq)$$

Identify the anode and cathode half-reactions, and sketch the experimental setup. Label the anode and cathode, indicate the direction of electron and ion flow, and identify the sign of each electrode.

الحل

Anode (oxidation) $Fe(s) \longrightarrow Fe^{2+}(aq) + 2\bar{e}$

Cathode (reduction) $2 \times \left[Fe^{3+}(aq) + \bar{e} \longrightarrow Fe^{2+}(aq) \right]$

Overall cell reaction $Fe(s) + 2Fe^{3+}(aq) \longrightarrow 3Fe^{2+}(aq)$

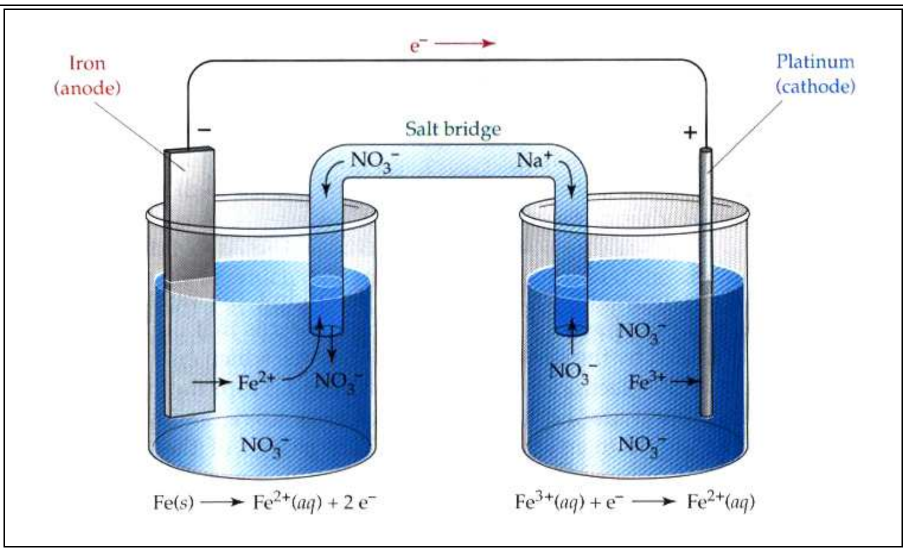


Fig. (3-31)

مثال (٣-١٤)

A simple voltaic cell is assembled with Ni(s) and $Ni(NO_3)_2$(aq) in one compartment and Cd(s) and $Cd(NO_3)_2$(aq) in the other compartment. An external wire connects the two electrodes, and a salt bridge containing $NaNO_3$ connects the two solutions. The overall reaction is :

$$Ni^{2+}(aq) + Cd(s) \longrightarrow Ni(s) + Cd^{2+}(aq)$$

a) What is the reaction at the anode/

b) What is the reaction at the cathode?

c) What are the directions of electron flow in the external wire and of ion flow in the salt bridge? Complete the cell diagram by indicating the anode, the cathode, and the directions of electron flow and ion flow.

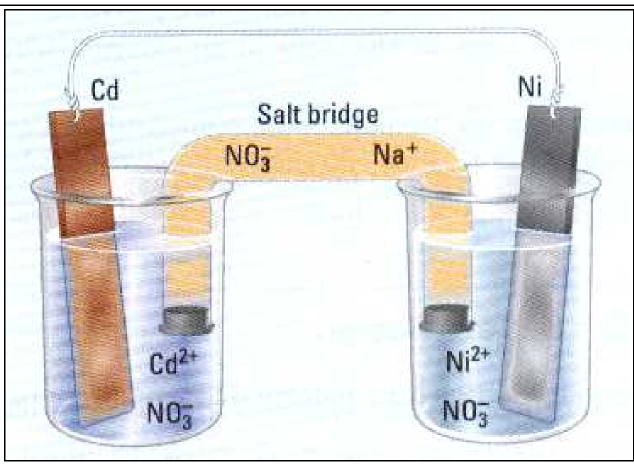


Fig. (3-32)

الحل

a) Anode : $Cd(s) \longrightarrow Cd^{2+}(aq) + 2\overline{e}$ (oxidation)

b) Cathode : $Ni^{2+}(aq) + 2\overline{e} \longrightarrow Ni(s)$ (reduction)

c) The completed voltaic cell is shown below (Fig. (3-33)

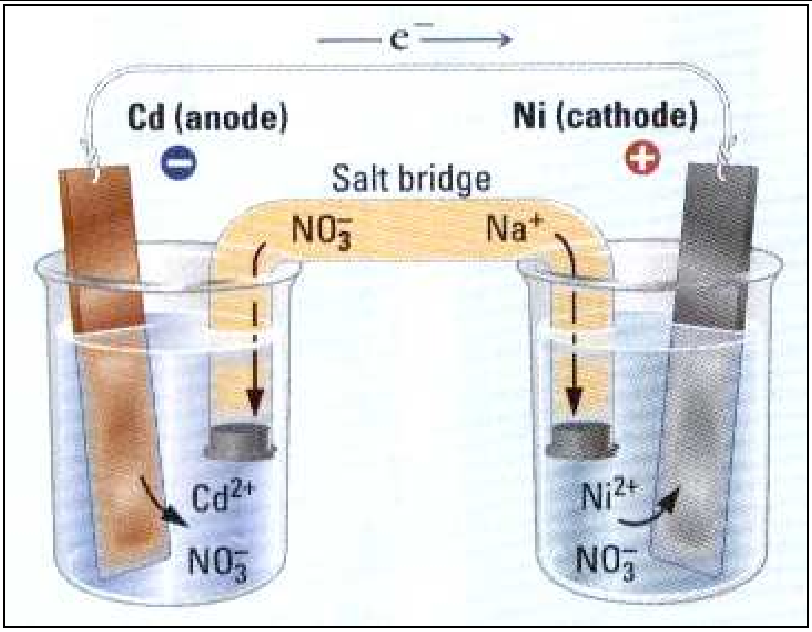


Fig. (3-33)

مثال (٣-١٥)

The cell illustrated in the following drawing (Fig. (3-34)) generates a potential of (E° = 0.51 V) under standard conditions at 25 °C.

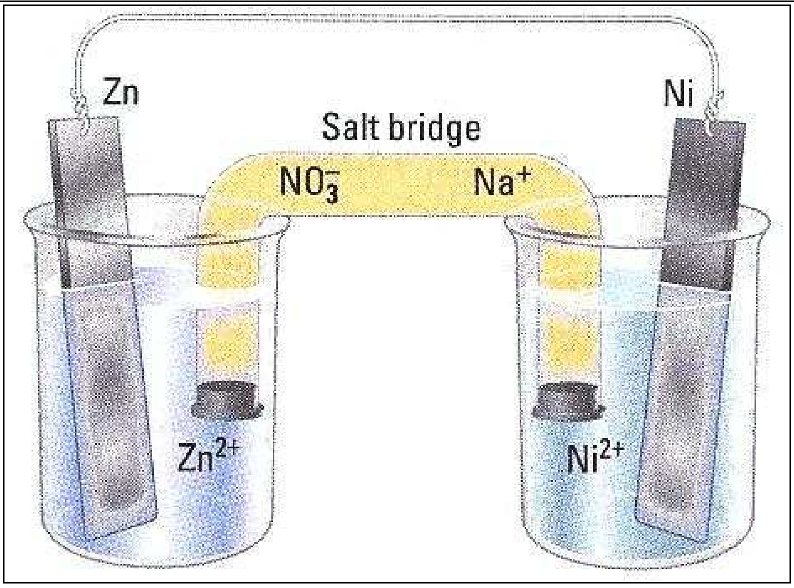


Fig. (3-34)

The net cell reaction is :

$$Zn(s) + Ni^{2+}(aq, 1\ M) \longrightarrow Zn^{2+}(aq\ , 1\ M) + Ni(s)$$

The half-cell potential for $Zn(s)/Zn^{2+}(aq, 1\ M)$ is (- 0.76 V).

a) Determine which electrode is the anode and which is the cathode.

b) Show the direction of electron flow outside the cell, and complete the cell diagram.

c) Calculate the standard potential for the half-cell $Ni^{2+}(aq) + 2\overline{e} \longrightarrow Ni(s)$

الحل

a) Zinc is the anode; nickel is the cathode.

b) The cell diagram is shown in the drawing below (Fig. (3-35)).

c) – 0.25 V

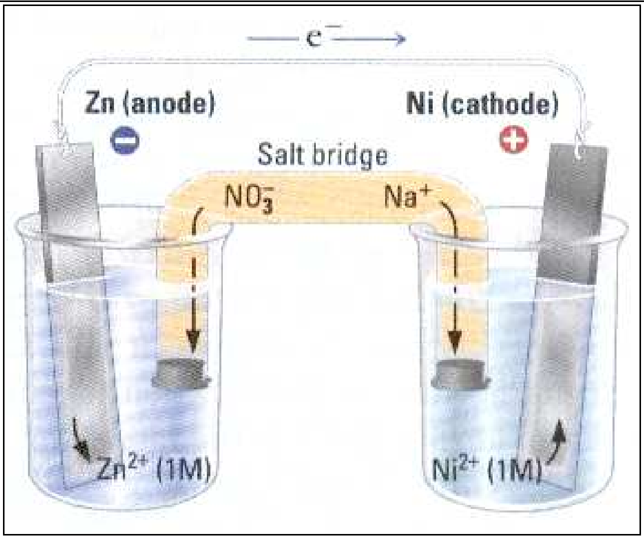


Fig. (3-35)

مثال (٣-١٦)

Consider the following galvanic cell (Fig (3-36)) :

a) Complete the drawing by adding any components essential for a functioning cell.

b) Label the anode and cathode, and indicate the direction of ion flow.

c) Write a balanced equation for the cell reaction.

d) Write the shorthand notation for the cell.

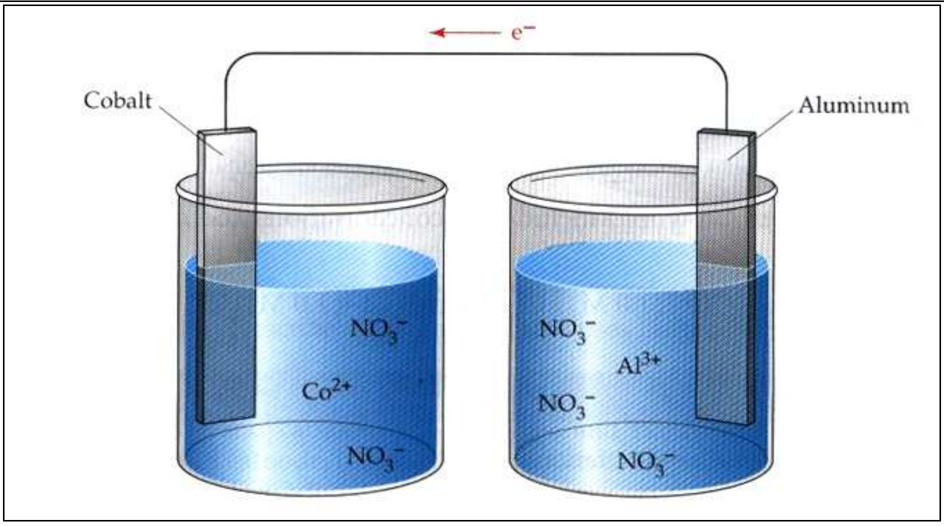


Fig. (3-36)

مثال (٣-١٧)

لديك خلية مؤلفة من قطبي الفضة Ag والنحاس Cu والتي لها جهود اختزال قياسية : $\left(E^{o}_{Ag^{+}/Ag} = +\,0.799\text{ V},\ E^{o}_{Cu^{2+}/Cu} = +\,0.337\text{ V}\right)$ **مثل الخلية بطريقة الترميز والتصميم مبيناً تفاعلات الأكسدة والإختزال والتفاعل الكلي للخلية.**

الحل

يمكن تمثيل الخلية بالترميز التالي :

$$Cu(s)\,|\,Cu^{2+}(aq,\ 1\ M)\,\|\,Ag^{+}(aq,\ 1M)\,|\,Ag\,(s)$$

والتفاعل الكلي لها :

$$Cu(s) + 2Ag^{+}(aq) \longrightarrow Cu^{2+}(aq) + 2Ag(s)$$

ويمكن تصميم الخلية هندسياً كما في الشكل ((٣-٣٧) ، (٣-٣٨)).

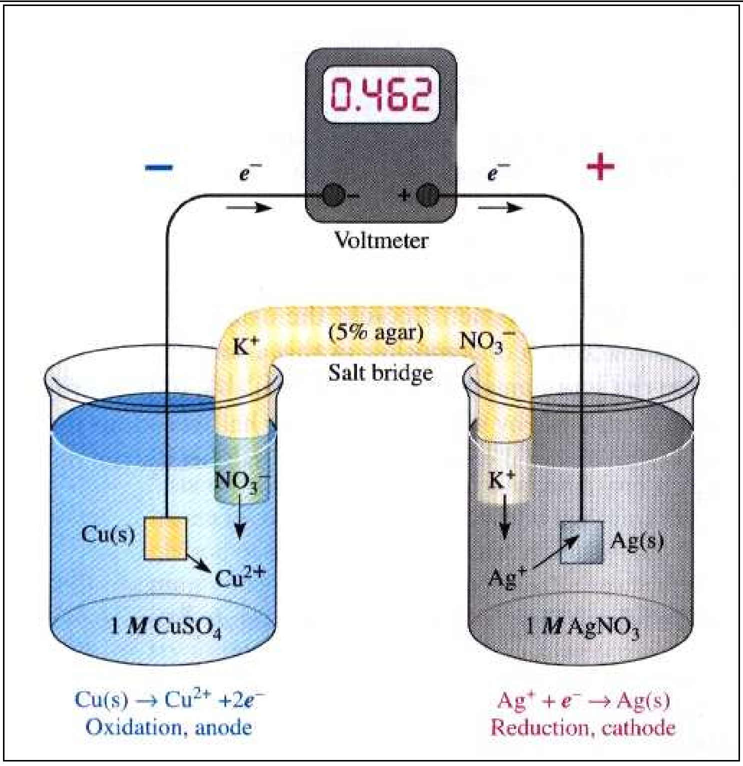


Fig. (3-37)

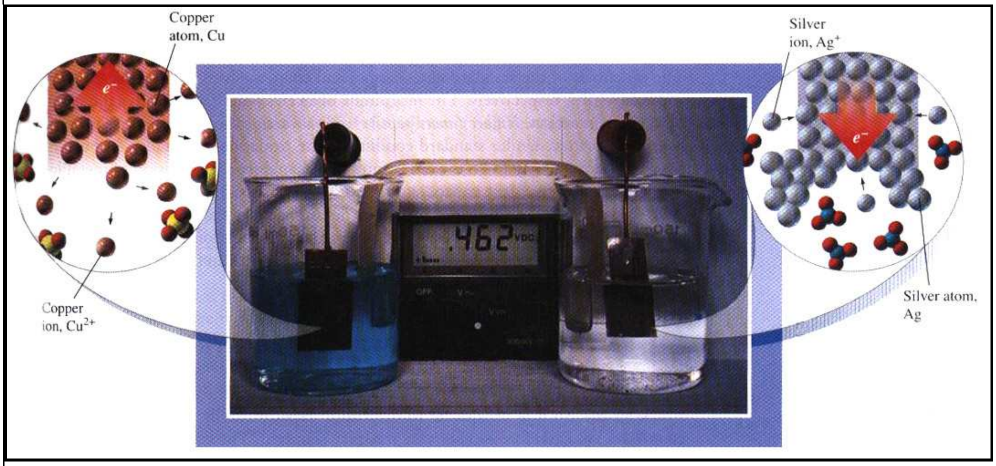


Fig. (3-38) : The standard $Cu(s)|Cu^{2+}(aq, 1\ M)\|Ag^{+}(aq, 1M)|Ag(s)$

مثال (**٣-١٨**)

أ) أكتب التفاعل الكيميائي لتفاعل الخلية الناتج من أنصاف التفاعلات التالية :

$$H_2(g) \longrightarrow 2H^+(aq) + 2\overline{e}$$
$$Co^{3+}(aq) + \overline{e} \longrightarrow Co^{2+}(aq)$$

ب) بافتراض استخدام البلاتين، أكتب ترميز الخلية (cell diagram) وارسم صورة تخطيطية (schematic picture) للخلية ومحتوياتها، وعلم (label) المصعد والمهبط وحدد اتجاه تدفق الإلكترون (direction of electron flow).

الحل

أ) التفاعل الكلي للخلية :

$$H_2(g) \longrightarrow 2H^+(aq) + 2\overline{e}$$
$$2\left[Co^{3+}(aq) + \overline{e} \longrightarrow Co^{2+}(aq)\right]$$

$$H_2(g) + 2Co^{3+}(aq) \longrightarrow 2H^+(aq) + 2Co^{2+}(aq)$$

ب) ترميز الخلية :

$$Pt(s)\left|H_2(g)\right|H^+(aq)\left\|Co^{3+}(aq), Co^{2+}(aq)\right|Pt(s)$$

التصميم الهندسي للخلية كما في الشكل ((٣-٣٩)).

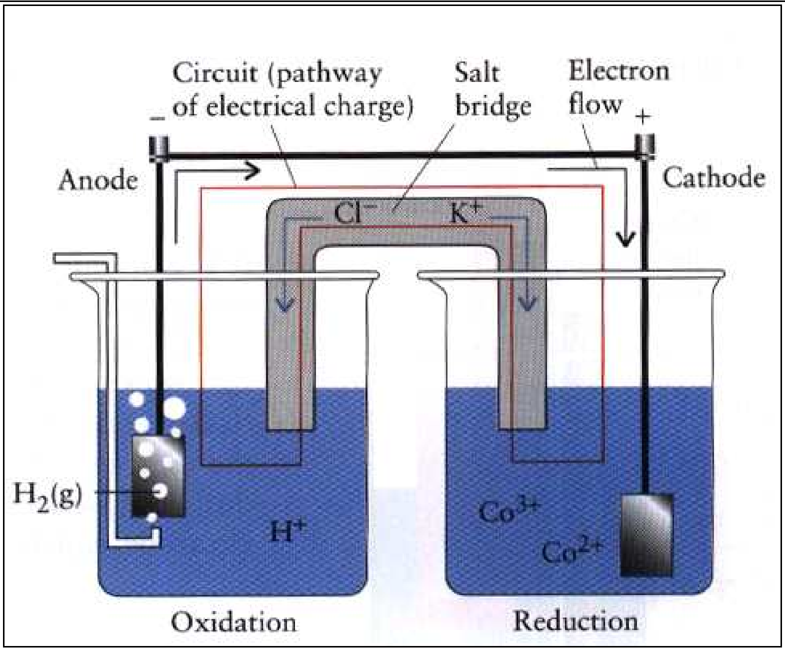


Fig. (3-39) : The narrow red outlines the electrical circuit formed by the movement of electrons (through the external wire) and ions (through the cell and salt bridge).

مثال (٣-١٩)

أرسم الخلية الجلفانية التي تمثل التفاعل التالي:

$$Fe(s) + Cd^{2+}(aq) \longrightarrow Fe^{2+}(aq) + Cd(s)$$

مبيناً على الرسم المصعد، والمهبط واتجاه حركة الإلكترونات ثم :

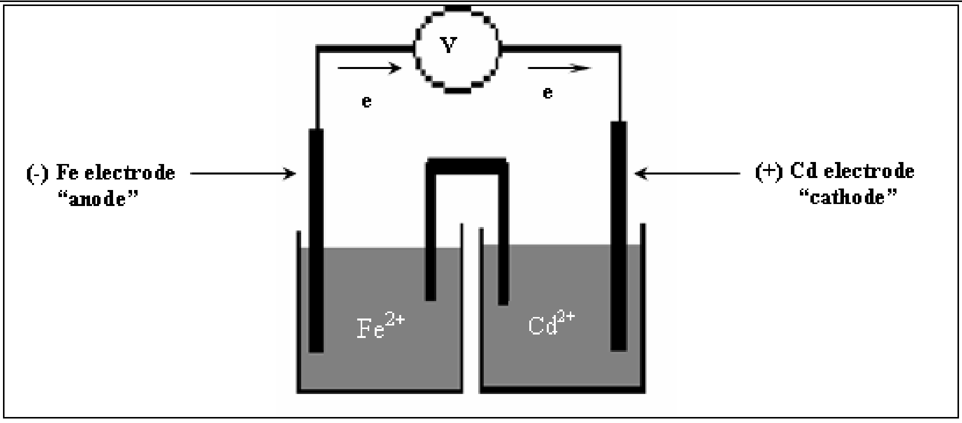
أ) اكتب نصفي التفاعل ثم التفاعل كاملاً.

ب) احسب جهد الخلية القياسي

$$\left(E^{o}_{Fe} = -0.44\ V,\ E^{o}_{Cd} = -0.40\ V\right)$$

الحل

أ) التصميم بالشكل (٣-٤٠) يمثل رسماً لخلية جلفانية تتألف من قطبي كادميوم وحديد.



شكل (٣-٤٠)

نصف تفاعل الأكسدة :

$$Fe(s) \longrightarrow Fe^{2+}(aq) + 2\bar{e}$$

نصف تفاعل الإختزال :

$$Cd^{2+}(aq) + 2\bar{e} \longrightarrow Cd(s)$$

التفاعل الكلي للخلية :

$$Fe(s) + Cd^{2+}(aq) \longrightarrow Fe^{2+}(aq) + Cd(s)$$

ب) حساب جهد الخلية القياسي :

$$E^o_{cell} = E^o_{Cd} - E^o_{Fe}$$
$$E^o_{cell} = -0.40 - (-0.44) = 0.04\ V$$

مثال (٣-٢٠)

أرسم خلية جلفانية مكونة من قطب المغنسيوم (Mg) في محلول نترات المغنسيوم ($Mg(NO_3)_2$)، ومن قطب الرصاص في محلول نترات الرصاص $Pb(NO_3)_2$.

علماً بأن جهد الإختزال القياسي:

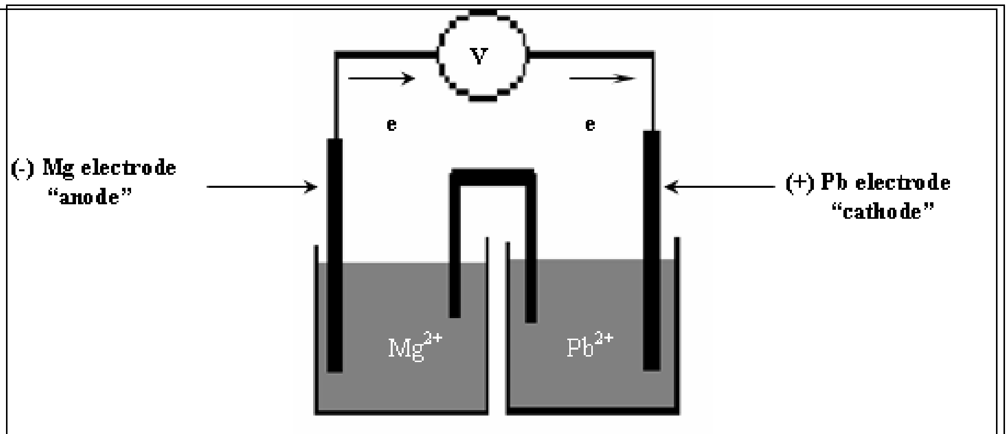
$$(E^o_{Mg} = -\ 2.37\ V,\ E^o_{Pb} = -\ 0.130\ V)$$

أ) بين على الرسم اتجاه حركة الإلكترونات في الدائرة الخارجية.

ب) أكتب التفاعلات الحادثة عند كل قطب والتفاعل الكلي للخلية.

ج) احسب الجهد القياسي للخلية.

الحل



شكل (٣-٤١)

ب)

نصف تفاعل الأكسدة عند المصعد (المغنسيوم) :

$$Mg(s) \longrightarrow Mg^{2+}(aq) + 2\overline{e}$$

نصف تفاعل الإختزال عند المهبط (الرصاص) :

$$Pb^{2+}(aq) + 2\overline{e} \longrightarrow Pb(s)$$

التفاعل الكلي للخلية :

$$Mg(s) + Pb^{2+}(aq) \longrightarrow Mg^{2+}(aq) + Pb(s)$$

ج) حساب جهد الخلية القياسي :

$$E^o_{cell} = E^o_{Pb} - E^o_{Mg}$$

$$E^o_{cell} = -0.13 - (-2.37) = 2.24\ V$$

مثال (٣-٢١)

أ) ارسم الخلية الجلفانية التي تمثل التفاعل التالي :

$$2Al(s) + 3Cu^{2+}(aq) \longrightarrow 2Al^{3+}(aq) + 3Cu(s)$$

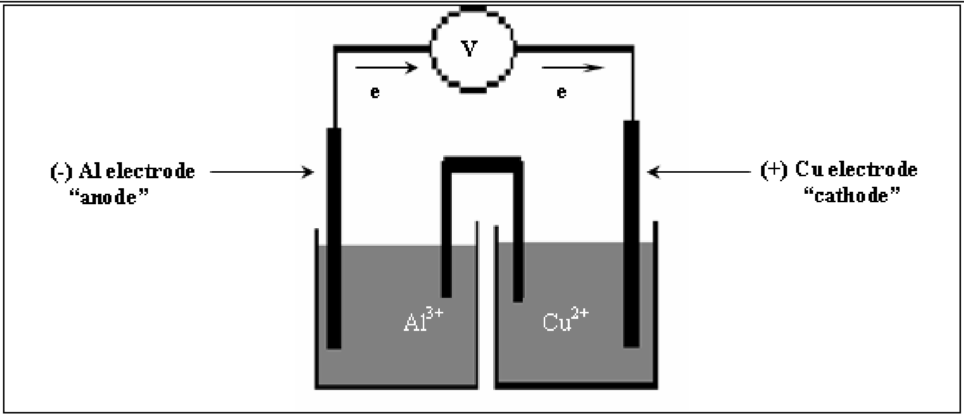
ب) أكتب تفاعل نصف الأكسدة والإختزال.

ج) احسب جهد الخلية القياسي علماً بأن جهود الإختزال القياسية :

$\left(E^o_{Al} = -1.66\ V, E^o_{Cu} = 0.34\ V\right)$.

الحل

أ)



شكل (٣-٤٢)

ب) التفاعل الكلي للخلية :

$$2Al(S) + 3Cu^{2+}(aq) \longrightarrow 2Al^{3+}(aq) + 3Cu(S)$$

$$\underbrace{\overbrace{2Al(s) \longrightarrow 2Al^{3+}(aq) + 6\bar{e}}^{\text{oxidation}} \quad , \quad \overbrace{3Cu^{2+}(aq) + 6\bar{e} \longrightarrow 3Cu(s)}^{\text{reduction}}}$$

$$2Al(s) + 3Cu^{2+}(aq) \xrightarrow{\text{overall reaction}} 2Al^{3+}(aq) + 3Cu(s)$$

ج) حساب جهد الخلية القياسي :

$$E^o_{cell} = E^o_{Cu} - E^o_{Al}$$

$$E^o_{cell} = 0.34 - (-1.66) = 2\ V$$

مثال (٣-٢٢)

إذا علمت أن جهود الإختزال القياسية للعناصر :

$$\left(\begin{array}{l} E^o_{Mg} = -2.36V,\ E^o_{Ca} = -2.86\ V,\ E^o_{Al} = -1.66V,\ E^o_{Sn} = -0.14\ V,\ E^o_{H} = 0.000, \\ E^o_{Ag} = 0.8\ V,\ E^o_{Ni} = -0.250\ V,\ E^o_{Br} = 1.0652\ V,\ E^o_{Cl} = 1.3595V \end{array}\right)$$

لديك التفاعلات التالية، أكتب نصفي تفاعل الأكسدة والإختزال واحسب جهد الخلية القياسي، ثم بين هل التفاعل تلقائي أم لا.

1................$Mg(s) + Ca^{2+}(aq) \longrightarrow Mg^{2+}(aq) + Ca(s)$

2................$2Al^{3+}(aq) + 3Sn(s) \longrightarrow 3Sn^{2+}(aq) + 2Al(s)$

3................$H_2(g) + 2Ag^{+}(aq) \longrightarrow 2H^{+}(aq) + 2Ag(s)$

4.................$Ni(s) + Br_2(s) \longrightarrow Ni^{2+}(aq) + 2Br^{-}(aq)$

5.................$Cl_2(g) + 2Br^{-}(aq) \longrightarrow Br_2(L) + 2Cl^{-}(aq)$

الحل

المعادلة الأولى :

$$\overbrace{Mg(s) \longrightarrow Mg^{2+}(aq) + 2\overline{e}}^{\text{oxidation - anode}}\ ,\ \overbrace{Ca^{2+}(aq) + 2\overline{e} \longrightarrow Ca(s)}^{\text{reduction - cathode}}$$

$$E^o_{cell} = \underbrace{E^o_{Ca}}_{\text{cathode}} - \underbrace{E^o_{Mg}}_{\text{anode}}$$

$$E^o_{cell} = -2.86 - (-2.36) = -0.5\ V$$

بما أن إشارة جهد الخلية القياسي بالسالب فالتفاعل السابق غير تلقائي، ويكون التفاعل التلقائي عكسه :

$$Mg^{2+}(aq) + Ca(s) \longrightarrow Mg(s) + Ca^{2+}(aq)$$

المعادلة الثانية :

$$2Al^{3+}(aq) + 3Sn(s) \longrightarrow 3Sn^{2+}(aq) + 2Al(s)$$

$$\overbrace{3Sn(s) \longrightarrow 3Sn^{2+}(aq) + 6\overline{e}}^{\text{oxidation- anode}} \quad , \quad \overbrace{2Al^{3+}(aq) + 6\overline{e} \longrightarrow 2Al(s)}^{\text{reduction - cathode}}$$

$$E^o_{cell} = \underbrace{E^o_{Al}}_{\text{cathode}} - \underbrace{E^o_{Sn}}_{\text{anode}}$$

$$E^o_{cell} = -1.66 - (-0.14) = -1.52\ V$$

إشارة قيمة جهد الخلية بالسالب لذلك فالتفاعل غير تلقائي، والتفاعل التلقائي عكسه :

$$3Sn^{2+}(aq) + 2Al(S) \longrightarrow 2Al^{3+}(aq) + 3Sn(S)$$

المعادلة الثالثة :

$$H_2(g) + 2Ag^{+}(aq) \longrightarrow 2H^{+}(aq) + 2Ag(s)$$

$$\overbrace{H_2(g) \longrightarrow 2H^{+}(aq) + 2\overline{e}}^{\text{oxidation - anode}} \quad , \quad \overbrace{2Ag^{+}(aq) + 2\overline{e} \longrightarrow 2Ag(s)}^{\text{reduction - cathode}}$$

$$E^o_{cell} = \underbrace{E^o_{Ag}}_{\text{cathode}} - \underbrace{E^o_{H_2}}_{\text{anode}}$$

$$E^o_{cell} = 0.8 - (-0.000) = 0.8\ V$$

إشارة جهد الخلية بالموجب، لذلك فالتفاعل تلقائي.

المعادلة الرابعة :

$$Ni(s) + Br_2(s) \longrightarrow Ni^{2+}(aq) + 2Br^-(aq)$$

$$\overbrace{Ni(s) \longrightarrow Ni^{2+}(aq) + 2\overline{e}}^{\text{oxidation - anode}} \quad , \quad \overbrace{Br_2(s) + 2\overline{e} \longrightarrow 2Br^-(aq)}^{\text{reduction - cathode}}$$

$$E^o_{cell} = \underbrace{E^o_{Br_2}}_{\text{cathode}} - \underbrace{E^o_{Ni}}_{\text{anode}}$$

$$E^o_{cell} = 1.07 - (-0.25) = 1.32\ V$$

إشارة جهد الخلية بالموجب، لذلك فالتفاعل تلقائي.

المعادلة الخامسة :

$$Cl_2(g) + 2Br^-(aq) \longrightarrow Br_2(L) + 2Cl^-(aq)$$

$$\overbrace{2Br^-(aq) \longrightarrow Br_2(L) + 2\overline{e}}^{\text{oxidation - anode}} \quad , \quad \overbrace{Cl_2(g) + 2\overline{e} \longrightarrow 2Cl^-(aq)}^{\text{reduction - cathode}}$$

$$E^o_{cell} = \underbrace{E^o_{Cl_2}}_{\text{cathode}} - \underbrace{E^o_{Br_2}}_{\text{anode}}$$

$$E^o_{cell} = 1.36 - 1.07 = 0.29\ V$$

إشارة جهد الخلية بالموجب، لذلك فالتفاعل تلقائي.

مثال (٣-٢٣)

احسب جهد قطب النيكل في التفاعل التالي :

$$Fe(s) + Ni^{2+}(aq) \longrightarrow Fe^{2+}(aq) + Ni(s)$$

علماً بأن : $\left(E^o_{cell} = 0.19V,\ E^o_{Fe} = -0.44\ V\right)$.

الحل

بتطبيق العلاقة :

$$E^{o}_{cell} = E^{o}_{Ni} - E^{o}_{Fe}$$
$$E^{o}_{Ni} = E^{o}_{cell} + E^{o}_{Fe}$$
$$E^{o}_{Ni} = 0.19 + (-0.44)$$
$$E^{o}_{Ni} = -0.25\ V$$

مثال (٣-٢٤)

إذا علمت أن : $\left(E^{o}_{Fe} = -0.44\ V,\ E^{o}_{Cu} = +0.34\ V\right)$

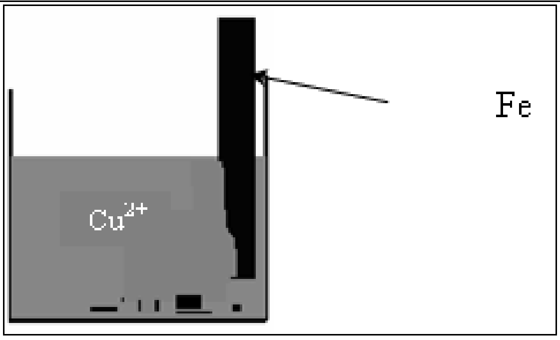
ماذا يحدث :

١) عند غمس سلك من الحديد في محلول كبريتات النحاس (II).

٢) غمس سلك من النحاس في محلول كبريتات الحديد (II).

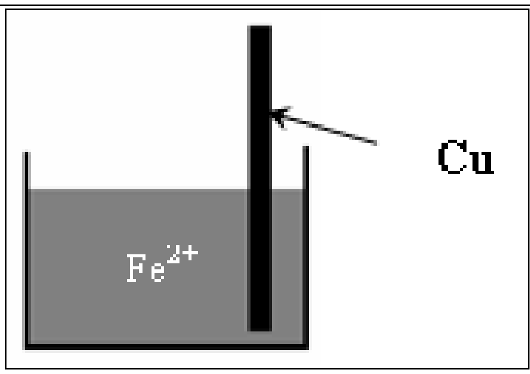
الحل

١) عند غمس سلك من الحديد في محلول كبريتات النحاس (II) (شكل (٣-٤٣))، وبما أن $\left(E^{o}_{Fe} < E^{o}_{Cu}\right)$، فالحديد أكثر سالبية من النحاس لذلك سيتأكسد متحولاً الى أيونات ذائبة في المحلول فينقص وزنه مع الزمن.



شل (٣-٤٣)

٢) غمس سلك من النحاس في محلول كبريتات الحديد (II) (شكل (٣-٤٤))، و بما أن $\left(E^{o}_{Cu} > E^{o}_{Fe}\right)$، فالنحاس له جهد اختزال أكبر من الحديد لذلك لن يحدث شيء لسلك النحاس.



شكل (٣-٤٤)

مثال (٣-٢٥)

إذا علمت أن الجهدين القياسيين لقطبي الفضة والقصدير هما :

$$\left(E^{o}_{Ag} = 0.80\ V,\ E^{o}_{Sn} = -\ 0.14\ V\right)$$

فأجر الحسابات اللازمة لتبين هل التفاعل التالي سيكون تلقائياً أم لا عند الشروط المذكورة :

$$Sn^{2+}(aq,\ 1\ M) + 2Ag(s) \longrightarrow Sn(s) + 2Ag^{+}(aq,\ 1M)$$

الحل

نعتمد في تحديد المصعد والمهبط على المعادلة ثم نحسب جهد الخلية فإذا كانت قيمته بالسالب فإن التفاعل غير تلقائي، وإذا كانت قيمته بالموجب فالتفاعل تلقائي.

ومن المعادلة :

$$Sn^{2+}(aq,\ 1\ M) + 2Ag(s) \longrightarrow Sn(S) + 2Ag^{+}(aq,\ 1M)$$

فإن القصدير يحدث له اختزال (مهبط) بينما الفضة يحدث لها أكسدة (مصعد).

$$E^{o}_{cell} = \underbrace{E^{o}_{cathode}}_{Sn} - \underbrace{E^{o}_{anode}}_{Ag}$$

$$E^{o}_{cell} = -\ 0.14 - (0.8) = -\ 0.94\ V$$

وهذا يعني أن التفاعل السابق لن يحدث (لأنه غير تلقائي).

وبالتالي فإن التفاعل التلقائي هو عكس التفاعل السابق :

$$Sn(S) + 2Ag^{+}(aq, 1M) \longrightarrow Sn^{2+}(aq, 1\ M) + 2Ag(S)$$

ويكون جهد الخلية لهذا التفاعل :

$$E^{o}_{cell} = \underbrace{E^{o}_{cathode}}_{Ag} - \underbrace{E^{o}_{anode}}_{Sn}$$

$$E^{o}_{cell} = 0.8 - (-0.14) = +0.94\ V$$

مثال (٣-٢٦)

إذا علمت جهود الإختزال القياسية التالية :

$$\left(E^{o}_{Ag} = 0.80\ V,\ E^{o}_{Sn} = -0.140\ V\right)$$

وكان لديك التفاعل التالي:

$$Sn^{2+}(aq, 1M) + 2Ag(s) \longrightarrow Sn(s) + 2Ag^{+}(aq,1M)$$

أ) أكتب تفاعلات الأكسدة والإختزال للتفاعل الكلي السابق.

ب) احسب جهد الخلية وفقاً للتفاعل أعلاه. ثم بين هل هذا التفاعل تلقائي أو لا.

الحل

أ)

$$\underbrace{2Ag(s) \xrightarrow[anode]{oxidation} 2Ag^{+}(aq) + 2\bar{e} \qquad Sn^{2+}(aq) + 2\bar{e} \xrightarrow[cathode]{reduction} Sn(s)}_{Sn^{2+}(aq, 1M) + 2Ag(s) \xrightarrow{overaal\ reaction} Sn(s) + 2Ag^{+}(aq,1M)}$$

ب) لحساب جهد الخلية نحدد من التفاعلات السابقة المصعد (anode) والمهبط (cathode) ثم نطبق العلاقة المعروفة :

$$E^{o}_{cell} = \underbrace{E^{o}_{cathode}}_{Sn\ (E^{o}_{Sn} = -\ 0.140\ V)} - \underbrace{E^{o}_{anode}}_{Ag\ (E^{o}_{Ag} = 0.80\ V)}$$

$$E^{o}_{cell} = (-\ 0.140\ V) - (0.80\ V)$$

$$E^{o}_{cell} = -\ 0.94\ V$$

وبما أن جهد الخلية القياسي المحسوب ذا قيمة سالبة، فإن التفاعل :

$$Sn^{2+}(aq,\ 1M) + 2Ag(s) \longrightarrow Sn(s) + 2Ag^{+}(aq,1M)$$

غير تلقائي، وإنما التفاعل التلقائي هو عكسه أي :

$$Sn(s) + 2Ag^{+}(aq,1M) \longrightarrow Sn^{2+}(aq,\ 1M) + 2Ag(s)$$

أي أن القصدير هو الذي يتأكسد (يذوب)، بينما تختزل أيونات الفضة (تترسب). وتكون حينئذ قيمة جهد الخلية لهذا التفاعل :

$$E^{o}_{cell} = \underbrace{E^{o}_{cathode}}_{Ag\ (E^{o}_{Ag} = 0.80\ V)} - \underbrace{E^{o}_{anode}}_{Sn\ (E^{o}_{Sn} = -\ 0.140\ V)}$$

$$E^{o}_{cell} = (0.80\ V) - (-\ 0.140\ V)$$

$$E^{o}_{cell} = +\ 0.94\ V$$

مثال (٣-٢٧)

Consider the following galvanic cell (Fig. (3 - 45))

a) What is the quantitative change in the cell voltage on increasing the ion concentrations in the anode compartment by a factor of 10?

b) What is the quantitative change in the cell voltage on increasing the ion concentrations in the cathode compartment by a factor of 10?

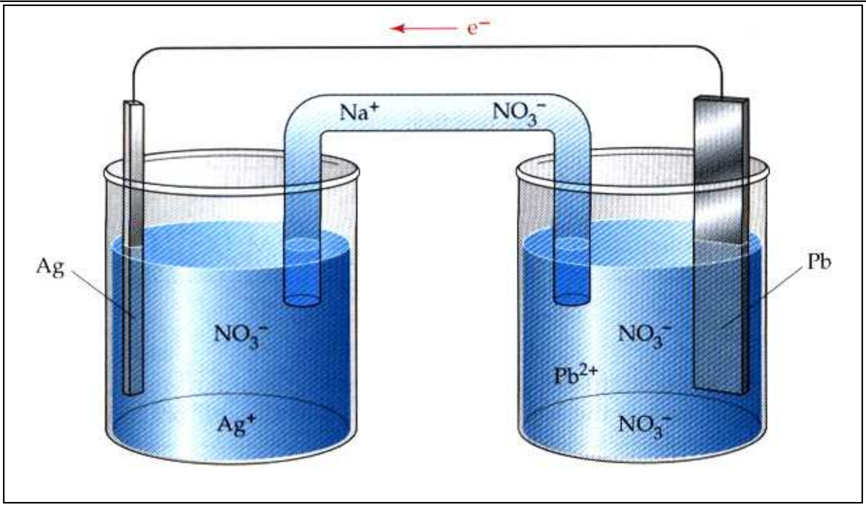


Fig. (3-45)

مثال (٣-٢٨)

Consider the following galvanic cell (Fig (3 - 46)) :

a) What is the quantitative change in the cell voltage on decreasing the ion concentrations in the anode compartment by a factor of 100?

b) What is the quantitative change in the cell voltage on decreasing the ion concentrations in the cathode compartment by a factor of 100?

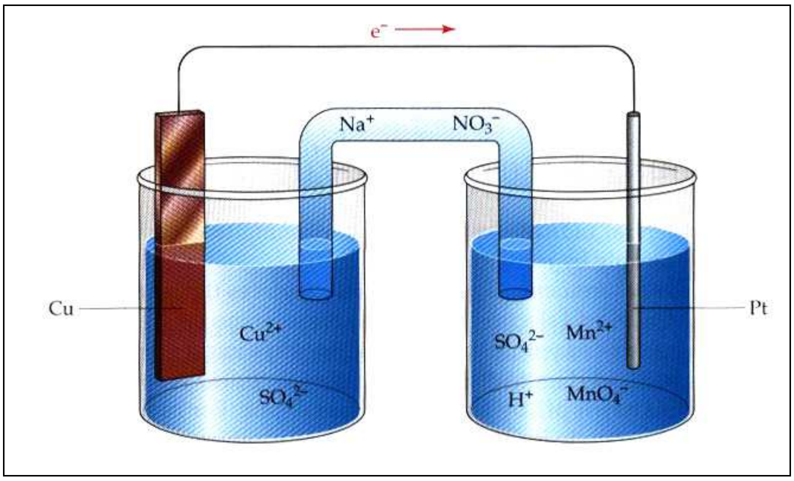


Fig. (3-46)

مثال (٣-٢٩)

لديك جهود الإختزال القياسية التالية :

$$\left(E^{o}_{Zn} = -\ 0.7628\ V,\ E^{o}_{Cd} = -\ 0.4029\ V\right)$$

أ) حدد المصعد والمهبط

ب) أكتب تفاعلات الأكسدة والإختزال والتفاعل الكلي

ج) احسب جهد الخلية القياسي.

الحل

أ) تحديد المصعد والمهبط :

المصعد هو القطب الذي جهد اختزاله أكثر سالبية وهو الخارصين، والمهبط هو القطب الذي جهد اختزاله أكثر إيجابية وهو الكادميوم

$$\underbrace{E^{o}_{cathode}}_{Cd} > \underbrace{E^{o}_{anode}}_{Zn}$$

ب) تفاعلات الأكسدة والإختزال والتفاعل الكلي :

$$Zn \longrightarrow Zn^{2+} + 2\bar{e} \qquad \text{oxidation}$$

$$Cd^{2+}(aq) + 2\bar{e} \longrightarrow Cd(S) \qquad \text{reduction}$$

$$Zn(s) + Cd^{2+}(aq) \longrightarrow Zn^{2+}(aq) + Cd(s) \qquad \text{overall reaction}$$

ج) حساب جهد الخلية القياسي :

$$E^o_{cell} = \underbrace{E^o_{cathode}}_{Cd} - \underbrace{E^o_{anode}}_{Zn}$$

$$E^o_{cell} = -\,0.4029 - (-\,0.7628)$$

$$E^o_{cell} = +\,0.3599\ V$$

مثال (٣-٣٠)

لديك الخلية التالية :

$$Cd(S)|Cd^{2+}(aq,\ 1\ M)||KCl(1.0\ N)|Hg_2Cl_2(S)|Hg(L)|Pt(s)$$

فإذا علمت أن : $E^o_{cell} = 0.6830\ V,\ E^o_{Hg_2Cl_2} = 0.2676\ V$

الحل

$$\underbrace{Cd(S)|Cd^{2+}(aq,\ 1\ M)}_{anode\ (Cd)}\ ||\ \underbrace{KCl(1.0\ N)|Hg_2Cl_2(S)|Hg(L)|Pt(s)}_{cathode\ (calomel)}$$

$$E^o_{cell} = \underbrace{E^o_{cathode}}_{calomel} - \underbrace{E^o_{anode}}_{Cd}$$

$$0.6830 = 0.2676 - \underbrace{E^o_{anode}}_{Cd}$$

$$\underbrace{E^o_{anode}}_{Cd} = 0.2676 - 0.6830$$

$$E^o_{Cd} = -\,0.4154\ V$$

مثال (٣-٣١)

أكتب الخلية التالية بطريقة الترميز :

$$Ni(s) + 2AgCl(s) \longrightarrow Ni^{2+}(aq) + 2Ag(s) + 2Cl^{-}(aq)$$

الحل

$$Ni(s)\,|\,Ni^{2+}(aq)\;\|\,Ag^{+}(aq)\,|\,Ag(s)$$

مثال (٣-٣٢)

أكتب تفاعلات الخلية التالية :

$$Ni(s)\,|\,Ni^{2+}(aq\text{ , }1\text{ M})\,\|\,Fe^{3+}(aq\text{ , }1M), Fe^{2+}(aq\text{ , }1M)\,|\,Pt(s)$$

الحل

تفاعل الأكسدة :

$$Ni(s) \longrightarrow Ni^{2+}(aq) + 2\overline{e}$$

تفاعل الإختزال :

$$Fe^{2+}(aq) + 2\overline{e} \longrightarrow Fe(s)$$

التفاعل الكلي للخلية :

$$Ni(s) + Fe^{2+}(aq) \longrightarrow Ni^{2+}(aq) + Fe(s)$$

مثال (٣-٣٣)

لديك الخلية التالية :

$$Cd(s)\left|Cd^{2+}(aq\ ,\ a=1)\right\|Cu^{2+}(aq\ ,\ a=1)\left|Cu(s)\right.$$

أ) اكتب تفاعل الخلية الكلي

ب) احسب جهد الخلية القياسي إذا علمت أن جهود الإختزال القياسية

$$\left(E^{o}_{Cd} = -\ 0.4029\ V,\ E^{o}_{Cu} = +\ 0.337\ V\right)$$

الحل

أ)

$$\underbrace{\underbrace{Cd(s)/Cd^{2+}(aq\ ,\ a=1)}_{\substack{\text{anode}\\ \downarrow \\ Cd(s)\xrightarrow{\text{oxidation}}Cd^{2+}(aq)+2\bar{e}}}\ //\ \underbrace{Cu^{2+}(aq\ ,\ a=1)/Cu(s)}_{\substack{\text{cathode}\\ \downarrow \\ Cu^{2+}(aq)+2\bar{e}\xrightarrow{\text{reduction}}Cu(s)}}}_{Cd(s)+Cu^{2+}(aq)\xrightarrow{\text{overall reaction}}Cd^{2+}(aq)+Cu(s)}$$

ب) **حساب جهد الخلية القياسي :**

$$E^{o}_{cell} = \underbrace{E^{o}_{cathode}}_{Cu} - \underbrace{E^{o}_{anode}}_{Cd}$$

$$E^{o}_{cell} = 0.337 - (-\ 0.4029)$$

$$E^{o}_{cell} = 0.7399V$$

مثال (٣-٣٤)

أرسم تخطيطاً لخلية جلفانية يحدث فيها التفاعل التالي :

$$Ni^{2+}(aq) + Fe(s) \longrightarrow Ni(s) + Fe^{2+}(aq)$$

أ) بين الكاثود (المهبط) والآنود (المصعد).

ب) بين الشحنات على الأقطاب.

ج) بين اتجاه سريان الإلكترونات.

د) احسب جهد الخلية إذا علمت أن تراكيز الأيونات يساوي (1 M) وجهود الإختزال القياسية هي:

$(E^{o}_{Fe} = -\ 0.44\ V,\ E^{o}_{Ni} = -\ 0.25\ V)$

الحل

أ)

الكاثود (المهبط) : هو القطب الذي تحدث عنده عملية الإختزال (اكتساب الإلكترونات):

$$Ni^{2+}(aq) + 2\overline{e} \longrightarrow Ni(s)$$

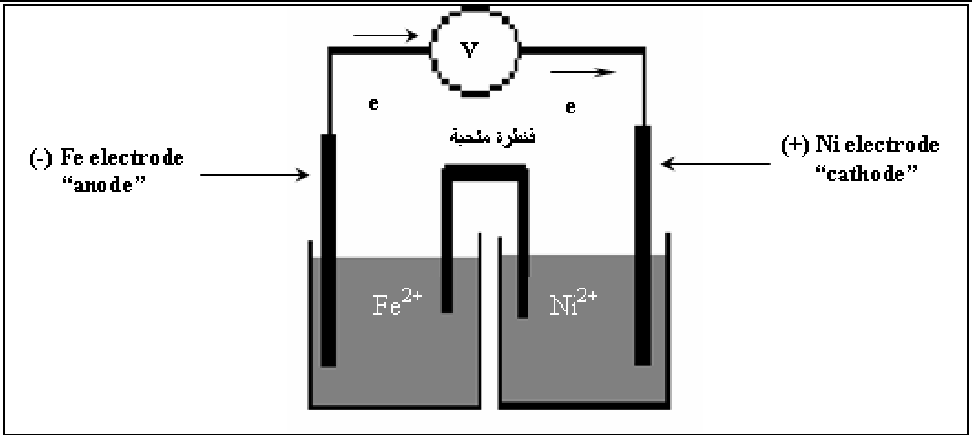
وبالتالي فقطب النيكل يمثل المهبط لأن عملية الإختزال تمت على سطحه.

الآنود (المصعد) : هو القطب الذي يحدث له (أو عنده) عملية فقد للإلكترونات (أكسدة).

$$Fe(s) \longrightarrow Fe^{2+}(aq) + 2\overline{e}$$

وبالتالي فإن قطب الحديد يمثل المصعد الذي يحدث له أكسدة وتصعد عليه الإلكترونات لتسير في الدائرة الخارجية.

ب) و ج) : الشحنات واتجاه سير الإلكترونات يوضحه الشكل (٣-٤٧) التالي :



شكل (٣-٤٧)

د) حساب جهد الخلية عند تراكيز أيونات تساوي الوحدة :

بتطبيق معادلة نيرنست :

$$E_{cell} = E^{o}_{cell} - \frac{RT}{ZF} \ln \frac{[Fe^{2+}]}{[Ni^{2+}]}$$

$$E_{cell} = (\underbrace{E^{o}_{cathode}}_{Ni} - \underbrace{E^{o}_{anode}}_{Fe}) - \frac{RT}{ZF} \ln (1)$$

$$E_{cell} = (-0.25 - (-0.44)) - 0$$

$$E_{cell} = 0.19 \text{ V}$$

ومنه يتضح أنه عند التراكيز المتساوية من الأيونات فلا حاجة لتطبيق معادلة نيرنست لأن (ln Q) في هذه الحالة سيساوي صفراً (ln 1 = 0) وبالتالي فإن جهد الخلية هو نفسه جهد الخلية القياسي ($E_{cell} = E^{o}_{cell}$) .

مثال (٣-٣٥)

لديك الخلية التالية :

$$Cu(s)|Cu^{2+}(aq)\ \|\ Cl^{-}(aq)|Cl_2(g)$$

فإذا علمت أن الجهود الإختزالية القياسية هي :

$$\left(E^{o}_{Cu} = +\ 0.337\ V,\ E^{o}_{Cl_2} = 1.3595\ V\right)$$

أ) أكتب تفاعلات الأكسدة والإختزال والتفاعل الكلي.

ب)احسب جهد الخلية القياسي.

الحل

$$\underbrace{Cu(s)|Cu^{2+}(aq)}_{\text{copper electrode - anode}} \quad \underbrace{\|}_{\text{salt bridge}} \quad \underbrace{Cl^{-}(aq)|Cl_2(g)}_{\text{chlorine electrode - cathode}}$$

$$Cu(s) \xrightarrow[\text{تفاعـــل الأكســـدة}]{\text{oxidation}} Cu^{2+}(aq) + 2\bar{e} \qquad Cl_2(g) + 2\bar{e} \xrightarrow[\text{تفاعـــل الإخــتزال}]{\text{reduction}} 2Cl^{-}(aq)$$

$$Cu(s) + Cl_2(g) \xrightarrow[\text{التفاعـــل الكلـــي}]{\text{overall reaction}} Cu^{2+}(aq) + 2Cl^{-}(aq)$$

$$E^{o}_{Cell} = \underbrace{E^{o}_{cathode}}_{Cl_2} - \underbrace{E^{o}_{anode}}_{Cu}$$

$$E^{o}_{Cell} = 1.3595 - 0.337$$

$$E^{o}_{Cell} = 1.0225\ V$$

مثال (٣-٣٦)

لديك الخلية التالية :

$$Cl_2(g)/Cl^-(aq)\ //Cu^{2+}(aq)\ /Cu(s)$$

فإذا علمت أن الجهود الإختزالية القياسية هي :

$$\left(E^o_{Cu} = +\ 0.337\ V,\ E^o_{Cl_2} = 1.3595\ V\right)$$

أ) أكتب تفاعلات الأكسدة والإختزال والتفاعل الكلي.

ب) احسب جهد الخلية القياسي.

الحل

$$\underbrace{Cl^-(aq)\,\middle|\,Cl_2(g)}_{\text{chlorine electrode - anode}} \qquad \underbrace{\|}_{\text{salt bridge}} \qquad \underbrace{Cu(s)\,\middle|\,Cu^{2+}(aq)}_{\text{copper electrode - cathode}}$$

$$\downarrow \qquad\qquad\qquad\qquad \downarrow$$

$$2Cl^-(aq) \xrightarrow[\text{تفاعل أكسدة}]{\text{oxidation}} Cl_2(g)\uparrow + 2\bar{e} \qquad\qquad Cu^{2+}(aq) + 2\bar{e} \xrightarrow[\text{تفاعل اختزال}]{\text{reduction}} Cu(S)$$

$$\underbrace{\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad}_{Cu^{2+}(aq) + 2Cl^-(aq) \xrightarrow[\text{التفاعل الكلي}]{\text{overall reaction}} Cu(s) + Cl_2(g)}$$

$$E^o_{Cell} = \underbrace{E^o_{Cathode}}_{Cu} - \underbrace{E^o_{Anode}}_{Cl_2}$$

$$E^o_{Cell} = 0.337 - 1.3595$$

$$E^o_{Cell} = -\ 1.0225\ V$$

يلاحظ من قيمة جهد الخلية أن التفاعل غير تلقائي لأن جهد الخلية بالسالب، وبالتالي فانتقال الإلكترونات من الكلور الى النحاس لن يتم إلا عندما يمد بكمية كافية من الطاقة.

وعند توصيل تيار خارجي بجهد أكبر قليلاً من جهد الخلية الأولى (1.0225 V) فإن الإلكترونات سوف تتدفق بالاتجاه المعاكس، وعندئذ يحدث التفاعل التالي :

$$Cu^{2+}(aq) + 2Cl^{-}(aq) \xrightarrow[\text{التفاعل الكلي}]{\text{overall reaction}} Cu(s) + Cl_2(g)$$

ولكن إذا كان الجهد الخارجي أقل من جهد الخلية الفولتية (1.0225V) فإن التحليل الكهربائي لكلوريد النحاس لن يحدث.

مثال (٣-٣٧)

خلية مؤلفة من قطب فضة/ نحاس ن فإذا علمت أنه في خلية جلفانية فإن النحاس يمثل المصعد والفضة تمثل المهبط.

أ) مثل الخلية بالرسم التخطيطي وبالترميز.

ب) اكتب تفاعلات الأكسدة والإختزال والتفاعل الكلي.

ج) احسب جهد الخلية القياسي إذا علمت أن جهود الإختزال القياسية :

$$\left(E^{o}_{Ag^{+}/Ag} = 0.799\ V,\ E^{o}_{Cu^{2+}/Cu} = 0.337\ V\right)$$

الحل

الشكل (٣ – ٤٨) يمثل الرسم التخطيطي لخلية جلفانية تتألف من قطبي نحاس وفضة.

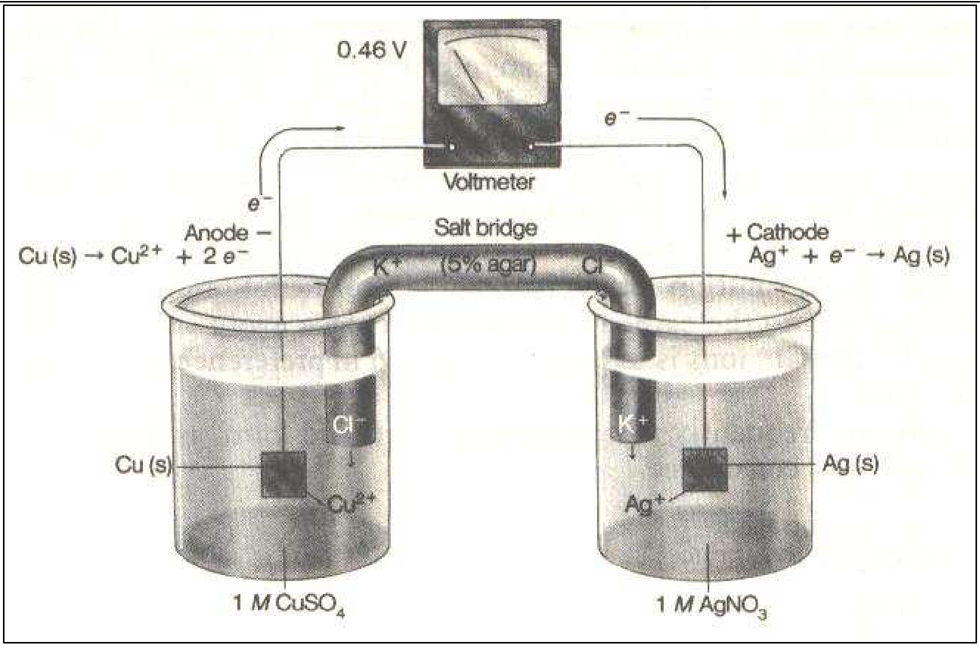


Fig. (3-48) : The copper/silver voltaic cell utilizes the reaction :
$Cu(s) + 2Ag^{+}(aq) \longrightarrow Cu^{2+}(aq) + 2Ag(s)$
The potential of this cell is 0.46 volt.

مثال (٣-٣٨)

احسب الجهد القطبي للهيدروجين $\left(P_{H_2} = 1\right)$ عند درجة حرارة (25 ºC) في محلول قيمة الأس الهيدروجيني له تساوي (pH = 5).

الحل

$$
\begin{aligned}
&2H^+ + 2\bar{e} \longrightarrow H_2(g)\\
&E_H = E_H^o - \frac{0.0591}{2}\log\frac{P_{H_2}}{\left[H_2\right]^2}\\
&E_H = 0 - \frac{0.0591}{2}\log\frac{1}{\left[H_2\right]^2}\\
&E_H = + \frac{0.0591}{2}\log\left[H_2\right]^2\\
&E_H = + \frac{2 \times 0.0591}{2}\log\left[H_2\right]\\
&E_H = 0.0591\log\left[H_2\right]\\
&E_H = -0.0591\left(-\log\left[H_2\right]\right)\\
&\Rightarrow E_H = -0.0591pH
\end{aligned}
$$

ولحل السؤال نطبق في العلاقة الأخيرة $\left(E_H = -0.0591pH\right)$:

$$
\begin{aligned}
&E_H = -0.0591pH\\
&E_H = -0.0591 \times (5)\\
&E_H = -0.2955\ V
\end{aligned}
$$

مثال (٣-٣٩)

إذا تم عمل خلية مكونة من قطب الهيدروجين (في محلول أسه الهيدروجيني (pH = 5)) وقطب الكالوميل المشبع ($E_{calomel} = +0.242\ V$).

احسب

أ) جهد قطب الهيدروجين

ب) قيمة القوة الدافعة الكهربائية للخلية (e.m.f).

ج) اكتب تفاعلات الأكسدة والإختزال والتفاعل الكلي لهذه الخلية.

الحل

أ) حساب جهد قطب الهيدروجين :

$$E_H = -0.0591pH$$
$$E_H = -0.0591 \times (5)$$
$$E_H = -0.2955\ V$$

ب) حساب القوة الدافعة الكهربائية للخلية :

$$E_{cell} = \underbrace{E_{cathode}}_{Hg_2Cl_2} - \underbrace{E_{anode}}_{H}$$
$$E_{cell} = 0.242 - (-0.2955)$$
$$E_{cell} = 0.242 - (-0.2955)$$
$$E_{cell} = 0.5375\ V$$

ج) تفاعلات الخلية :

$$H_2(g) \longrightarrow 2H^+(aq) + 2\overline{e}$$

$$Hg_2Cl_2(s) + 2\overline{e} \longrightarrow 2Hg + 2Cl^-(aq)$$

$$H_2(g) + Hg_2Cl_2(s) \longrightarrow 2H^+(aq) + 2Hg + 2Cl^-(aq)$$

مثال (٣-٤٠)

إذا كانت قيمة (e.m.f) لخلية مكونة من قطب الهيدروجين $(P_{H_2} = 1)$ في محلول الفوسفات المنظم مع قطب الكالوميل المشبع $(E_{calomel} = +0.242\ V)$ تساوي (0.480 V) عند درجة حرارة (25 ºC). احسب قيمة الأس الهيدروجيني للمحلول.

الحل

$$E_{cell} = E_{calomel} - E_{Hydrogen}$$

$$0.480 = 0.242 - E_{Hydrogen}$$

$$E_{Hydrogen} = 0.242 - 0.480$$

$$E_{Hydrogen} = -0.238\ V$$

ولحساب الأس الهيدروجيني للمحلول نتبع العلاقة :

$$E_H = -0.0591\ pH$$

$$-0.238\ V = -0.0591\ pH$$

$$pH = \frac{-0.238}{-0.0591}$$

$$pH = 4.030$$

مثال (٣-٤١)

إذا كانت قيمة (e.m.f) لخلية مكونة من قطب الفضة في محلول (0.01 M) نترات فضة مع قطب النحاس في محلول كبريتات نحاس تساوي (0.425 V) عند درجة حرارة (25 ºC). احسب تركيز أيونات النحاس.
علماً بأن جهود الإختزال القياسية
$\left(E_{Ag} = 0.7991\ V,\ E_{Cu} = 0.337\ V\right)$

الحل

$$Cu \longrightarrow Cu^{2+}(aq) + 2\bar{e}$$
$$2 \times \left[Ag^{+}(aq) + \bar{e} \longrightarrow Ag\right]$$
$$\overline{\hspace{20em}}$$
$$Cu(s) + 2Ag^{+}(aq) \longrightarrow Cu^{2+}(aq) + 2Ag$$

وبتطبيق معادلة نيرنست :

$$Cu(s) + 2Ag^{+}(aq) \longrightarrow Cu^{2+}(aq) + 2Ag$$
$$E_{cell} = E_{Ag} - E_{Cu}$$
$$0.425 = \left(E^{o}_{Ag} - \frac{0.0591}{2}\log\frac{1}{\left[Ag^{+}\right]^{2}}\right) - \left(E^{o}_{Cu} + \frac{0.0591}{2}\log\left[Cu^{2+}\right]\right)$$
$$0.425 = \left(E^{o}_{Ag} + \frac{0.0591}{2}\log\left[Ag^{+}\right]^{2}\right) - \left(E^{o}_{Cu} + \frac{0.0591}{2}\log\left[Cu^{2+}\right]\right)$$
$$0.425 = \left(0.7991 + 0.0591\ \log(0.01)\right) - \left(0.337 + \frac{0.0591}{2}\log\left[Cu^{2+}\right]\right)$$
$$0.425 = 0.6809 - 0.337 - \frac{0.0591}{2}\log\left[Cu^{2+}\right]$$
$$\frac{0.0591}{2}\ \log\left[Cu^{2+}\right] = 0.6809 - 0.337 - 0.425$$
$$0.02955\ \log\left[Cu^{2+}\right] = -\ 0.0811$$
$$\log\left[Cu^{2+}\right] = \left(\frac{-\ 0.0811}{0.02955}\right)$$
$$\log\left[Cu^{2+}\right] = -\ 2.7445$$
$$\left[Cu^{2+}\right] = 1.80 \times 10^{-3}$$

مثال (٣-٤٢)

احسب الجهد القطبي لمحلول (Fe^{3+}/Fe^{2+}) عند $(25\ ^oC)$ إذا كانت النسبة بين (Fe^{3+}/Fe^{2+}) تساوي القيم التالية :

$$\left(1 \times 10^{-2}, 1 \times 10^{-1}, 10^{0}, 1 \times 10^{1}, 1 \times 10^{2}\right)$$

علماً بأن جهد الإختزال القياسي $\left(E^o_{Fe^{3+}/Fe^{2+}} = 0.771\ V\right)$.

الحل

$$Fe^{3+} + \bar{e} \longrightarrow Fe^{2+}$$

$$E = E_{Fe^{3+}/Fe^{2+}} - 0.0591 \log \frac{[Fe^{2+}]}{[Fe^{3+}]}$$

$$E = E^o_{Fe^{3+}/Fe^{2+}} + 0.0591 \log \frac{[Fe^{3+}]}{[Fe^{2+}]}$$

وبتطبيق العلاقة $E = E^o_{Fe^{3+}/Fe^{2+}} + 0.0591 \log \frac{[Fe^{3+}]}{[Fe^{2+}]}$ على نسب التراكيز المعطاة :

1. $\dfrac{\left[Fe^{3+}\right]}{\left[Fe^{2+}\right]} = 1 \times 10^{-2}$

$E = E^{o}_{Fe^{3+}/Fe^{2+}} + 0.0591 \log \dfrac{\left[Fe^{3+}\right]}{\left[Fe^{2+}\right]}$

$E = 0.771 + 0.0591 \log\left(1 \times 10^{-2}\right)$

$E = 0.6528$ V

2. $\dfrac{\left[Fe^{3+}\right]}{\left[Fe^{2+}\right]} = 1 \times 10^{-1}$

$E = E^{o}_{Fe^{3+}/Fe^{2+}} + 0.0591 \log \dfrac{\left[Fe^{3+}\right]}{\left[Fe^{2+}\right]}$

$E = 0.771 + 0.0591 \log\left(1 \times 10^{-1}\right)$

$E = 0.7119$ V

3. $\dfrac{\left[Fe^{3+}\right]}{\left[Fe^{2+}\right]} = 1 \times 10^{0}$

$E = E^{o}_{Fe^{3+}/Fe^{2+}} + 0.0591 \log \dfrac{\left[Fe^{3+}\right]}{\left[Fe^{2+}\right]}$

$E = 0.771 + 0.0591 \log\left(1 \times 10^{0}\right)$

$E = 0.771$ V

4. $\dfrac{\left[Fe^{3+}\right]}{\left[Fe^{2+}\right]} = 1 \times 10^{1}$

$E = E^{o}_{Fe^{3+}/Fe^{2+}} + 0.0591 \log \dfrac{\left[Fe^{3+}\right]}{\left[Fe^{2+}\right]}$

$E = 0.771 + 0.0591 \log\left(1 \times 10^{1}\right)$

$E = 0.8301$ V

5. $\dfrac{\left[Fe^{3+}\right]}{\left[Fe^{2+}\right]} = 1 \times 10^{2}$

$E = E^{o}_{Fe^{3+}/Fe^{2+}} + 0.0591 \log \dfrac{\left[Fe^{3+}\right]}{\left[Fe^{2+}\right]}$

$E = 0.771 + 0.0591 \log\left(1 \times 10^{2}\right)$

$E = 0.8892$ V

مثال (٣-٤٣)

احسب الجهد القطبي لنصف الخلية التالية :

$$Pt|MnO_4^-(aq,\ 1\times10^{-2}M),\ Mn^{2+}(aq\ ,\ 2\times10^{-3}M),\ H^+(aq,1\times10^{-2}M)$$

علماً بأن جهد الإختزال القياسي لـ $\left(E^o_{MnO_4^-/Mn^{2+}} = 1.51\ V\right)$.

الحل

تفاعل الإختزال :

$$MnO_4^-(aq) + 8H^+(aq) + 5\overline{e} \longrightarrow Mn^{2+}(aq) + 4H_2O(L)$$

$$E_{MnO_4^-/Mn^{2+}} = E^o_{MnO_4^-/Mn^{2+}} - \frac{0.0591}{5}\log\frac{\left[Mn^{2+}\right]}{\left[MnO_4^-\right]\left[H^+\right]^8}$$

$$E_{MnO_4^-/Mn^{2+}} = 1.51 - \frac{0.0591}{5}\log\frac{\left(2\times10^{-3}\right)}{\left(1\times10^{-2}\right).\left(1\times10^{-2}\right)^8}$$

$$E_{MnO_4^-/Mn^{2+}} = 1.51 - \frac{0.0591}{5}\log\frac{\left(2\times10^{-3}\right)}{\left(1\times10^{-2}\right).\left(1\times10^{-2}\right)^8}$$

$$E_{MnO_4^-/Mn^{2+}} = 1.329\ V$$

مثال (٣-٤٤)

احسب ثابت الإتزان للتفاعل التالي :

$$5Fe^{2+} + MnO_4^- + 8H^+ \longrightarrow 5Fe^{3+} + Mn^{2+} + 4H_2O$$

علماً بأن الجهود الإختزالية القياسية في الوسط الحامضي :

$$\left(E^o_{Fe^{2+}/Fe^{3+}} = 0.77\ V,\ E_{MnO_4^{2+}/Mn^{2+}} = 1.51\ V\right)$$

الحل

ثابت الإتـزان للتفاعل $\left(5Fe^{2+} + MnO_4^- + 8H^+ \longrightarrow 5Fe^{3+} + Mn^{2+} + 4H_2O\right)$

هو :

$$K = \frac{\left[Fe^{3+}\right]^5 \left[Mn^{2+}\right]}{\left[Fe^{2+}\right]^5 \left[MnO_4^-\right]\left[H^+\right]^8}$$

وبفصل التفاعل الكلي الى تفاعلي أكسدة واختزال :

$$5Fe^{2+} \longrightarrow 5Fe^{3+} + 5\bar{e}$$

$$MnO_4^- + 8H^+ + 5\bar{e} \longrightarrow Mn^{2+} + 4H_2O$$

وبتطبيق قانون نيرنست على المعادلتين :

$$5Fe^{2+} \longrightarrow 5Fe^{3+} + 5\bar{e}$$

$$E_{Fe^{3+}/Fe^{2+}} = E^o_{Fe^{3+}/Fe^{2+}} + \frac{0.0591}{5}\log\frac{\left[Fe^{3+}\right]^5}{\left[Fe^{2+}\right]^5}$$

$$\Rightarrow E_{Fe^{3+}/Fe^{2+}} = E^o_{Fe^{3+}/Fe^{2+}} - \frac{0.0591}{5}\log\frac{\left[Fe^{3+}\right]}{\left[Fe^{2+}\right]}$$

$$MnO_4^- + 8H^+ + 5\bar{e} \longrightarrow Mn^{2+} + 4H_2O$$

$$E_{MnO_4^-/Mn^{2+}} = E^o_{MnO_4^-/Mn^{2+}} - \frac{0.0591}{5}\log\frac{\left[Mn^{2+}\right]}{\left[MnO_4^-\right].\left[H^+\right]^8}$$

وعند الإتزان نجد أن :

$$E_{MnO_4^-/Mn^{2+}} = E_{Fe^{2+}/Fe^{3+}}$$

$$E^o_{Fe^{3+}/Fe^{2+}} + \frac{0.0591}{5}\log\frac{\left[Fe^{3+}\right]}{\left[Fe^{2+}\right]} = E_{MnO_4^-/Mn^{2+}} - \frac{0.0591}{5}\log\frac{\left[Mn^{2+}\right]}{\left[MnO_4^-\right].\left[H^+\right]^8}$$

$$0.77 + \frac{0.0591}{5}\log\frac{\left[Fe^{3+}\right]}{\left[Fe^{2+}\right]} = 1.51 - \frac{0.0591}{5}\log\frac{\left[Mn^{2+}\right]}{\left[MnO_4^-\right].\left[H^+\right]^8}$$

$$1.51 - 0.77 = \frac{0.0591}{5}\log\frac{\left[Fe^{3+}\right]}{\left[Fe^{2+}\right]} + \frac{0.0591}{5}\log\frac{\left[Mn^{2+}\right]}{\left[MnO_4^-\right].\left[H^+\right]^8}$$

$$0.74 = \frac{0.0591}{5}\left(\log\frac{\left[Fe^{3+}\right]}{\left[Fe^{2+}\right]} + \log\frac{\left[Mn^{2+}\right]}{\left[MnO_4^-\right].\left[H^+\right]^8}\right)$$

$$0.74 = \frac{0.0591}{5}\left(\log\frac{\left[Fe^{3+}\right].\left[Mn^{2+}\right]}{\left[Fe^{2+}\right].\left[MnO_4^-\right].\left[H^+\right]^8}\right)$$

$$0.74 = \frac{0.0591}{5}(\log K)$$

$$\log K = \frac{0.74}{0.0591/5}$$

$$\log K = \frac{0.74 \times 5}{0.0591}$$

$$\log K = 62.606$$

$$K = 4.03 \times 10^{62}$$

مثال (٣-٤٥)

اكتب تمثيل (مخطط) كل خلية من الخلايا التي تحدث فيها التفاعلات التالية :

a) $H_2(g) + I_2(g) \longrightarrow 2HI(aq)$

b) $Mn^{2+}(aq) + In^{+}(aq) \longrightarrow Mn^{3+}(aq) + In(s)$

c) $Hg_2Cl_2(s) + Cd(s) \longrightarrow 2Hg(L) + CdCl_2(aq)$

مثال (٣-٤٦)

اكتب التفاعلات النصفية والتفاعل الكلي للخلايا التالية :

a) $Pt, H_2 | HCl | AgCl, Ag$

b) $Pt | Fe^{2+}, Fe^{3+} \| Sn^{4+}, Sn^{2+} | Pt$

c) $Pt, Cl_2 | HCl \| CrO_4^{2-} | Ag_2CrO_4, Ag$

مثال (٣-٤٧)

قيست القوة الدافعة الكهربائية لخلية مكونة من قطبي الفضة/أيونات الفضة الأحادية (Ag/Ag^{+}) والكالوميل $(Hg,Hg_2Cl_2/Cl^{-})$ ووجدت (0.2360 V). فإذا كان جهد قطب الكالوميل يساوي (+ 0.2812 V) وهو القطب السالب، فاحسب جهد القطب الآخر.

الجواب : 0.5172 V

مثال (٣-٤٨)

اكتب تفاعلات الخلايا التالية، واحسب جهودها القياسية :

$$a)\ Fe\,|\,Fe^{2+}\,\|\,H^{+}\,|\,H_2,\ Pt$$

$$b)\ Zn\,|\,ZnCl_2\,|\,AgCl,Ag$$

مثال (٣-٤٩)

احسب الجهود القياسية للخلايا التي تؤدي التفاعلات التالية :

$$Hg_2Cl_2 + Cd \longrightarrow 2Hg + CdCl_2$$

$$Hg_2SO_4 + Pb \longrightarrow 2Hg + PbSO_4$$

الفصل الرابع

العلاقة بين الجهد والتركيز

"معادلة نيرنست"

04th Chapter

The Relationship Between Potential and Concentration "Nernest Equation"

الفصل الرابع

العلاقة بين الجهد والتركيز "معادلة نيرنست"

The Relationship Between Potential and Concentration

اعتماد الجهد القطبي على التركيز

Dependence of Electrode Potential Concentration

جهد أي قطب وكذلك جهد أي خلية لا يعتمد فقط على طبيعة مكونات هذا القطب أو هذه الخلية ولكنه يعتمد أيضاً على درجة الحرارة، وعلى فعالية المحاليل المستخدمة "تركيزها".

واعتماد القوة الدافعة الكهربائية على هذه التغيرات الأخيرة يستنتج مما يأتي بالنسبة لأي تفاعل كيميائي :

$$aA + bB \longrightarrow cC + dD$$

حيث (a, b, c, d) عدد الجزيئات الجرامية من المواد المتفاعلة (A, B) والمواد الناتجة من التفاعل (C, D).

ومن الديناميكا الحرارية فإن التغير في الطاقة الحرة (ΔG) للخلية يكون دالة بفعالية المواد الداخلة في التفاعل وكذلك المواد الناتجة من التفاعل كما يلي :

$$\Delta G = \Delta G^o + RT \ln Q$$

$$\Delta G = \Delta G^o + RT \ln \frac{(a_C)^c (a_D)^d}{(a_A)^a (a_B)^b}$$

والمعادلـة $\left(\Delta G = \Delta G^{o} + RT \ln \frac{(a_C)^c (a_D)^d}{(a_A)^a (a_B)^b} \right)$ تـدعى بعلاقـة جبس - هيلمهولتز التي درستها في مقرر الثيرموديناميك الكيميائي والتي يمكن أن تختصر الى :

$$\Delta G = \Delta G^{o} + RT \ln Q$$

حيث :

a : الفعالية

ΔG^{o} : التغير القياسي في الطاقة الحرة.

Q : رائز التفاعل.

وتسمى هذه المعادلة بمعادلة فانت هوف عند ثبوت درجة الحرارة وتسمى آيزوثيرم فانت هوف (Vant Hoff's Isotherm).

وعندما تكون تراكيز المواد المتفاعلة والمواد الناتجة تساوي الوحدة فإن $(\ln Q = \ln 1 = 0)$ وبالتالي فإن $\left(\Delta G^{o} = \Delta G\right)$.

وحيث أن التغير في الطاقة الحرة القياسية :

$$\Delta G^{o} = - RT \ln K$$

حيث K : ثابت الإتزان للتفاعل.

وسبق أن ذكرنا العلاقة بين الطاقة الحرة وجهد الخلية :

$$\Delta G = - z E F$$

والعلاقة بين الطاقة الحرة القياسية وجهد الخلية القياسي :

$$\Delta G^o = - z E^o F$$

وبالتعويض بالعلاقتين $\left(\Delta G = - z E F\right)$ و $\left(\Delta G^o = - RT \ln K\right)$ في

العلاقة $\left(\Delta G = \Delta G^o + RT \ln \frac{(a_C)^c (a_D)^d}{(a_A)^a (a_B)^b}\right)$ نحصل على :

$$\Delta G = \Delta G^o + RT \ln \frac{(a_C)^c (a_D)^d}{(a_A)^a (a_B)^b}$$

$$\because \Delta G^o = - RT \ln K$$

$$\because \Delta G = - n E F$$

$$\Rightarrow - z E F = - RT \ln K + RT \ln \frac{(a_C)^c (a_D)^d}{(a_A)^a (a_B)^b}$$

$$\frac{- \cancel{z} E \cancel{F}}{- \cancel{z} \cancel{F}} = \frac{- RT}{- n F} \ln K + \frac{RT}{- z F} \ln \frac{(a_C)^c (a_D)^d}{(a_A)^a (a_B)^b}$$

$$\Rightarrow E = \frac{RT}{z F} \ln K - \frac{RT}{z F} RT \ln \frac{(a_C)^c (a_D)^d}{(a_A)^a (a_B)^b}$$

والقيمة $\left(\frac{RT}{z F} \ln K\right)$ مقدار ثابت يعبر عن جهد الخلية القياسي حيث :

$$\frac{R\,T}{z\,F} \ln K = E^o$$

وبـــــالتعويض بالعلاقـــــة $\left(\frac{R\,T}{z\,F}\ln K = E^o\right)$ فـــــي العلاقـــــة $\left(E = \frac{RT}{z\,F}\ln K - \frac{RT}{z\,F}\ln\frac{(a_C)^c(a_D)^d}{(a_A)^a(a_B)^b}\right)$ نحصل على :

$$\left(E = E^o - \frac{RT}{z\,F}\ln\frac{(a_C)^c(a_D)^d}{(a_A)^a(a_B)^b}\right)$$

ويمكن الحصول على المعادلة $\left(E = E^o - \frac{RT}{z\,F}\ln\frac{(a_C)^c(a_D)^d}{(a_A)^a(a_B)^b}\right)$ إذا عوضنا بالعلاقة $\left(\Delta G^o = -\,n\,E^o\,F\right)$ في العلاقة :

$$\left(\Delta G = \Delta G^o + RT\ln\frac{(a_C)^c(a_D)^d}{(a_A)^a(a_B)^b}\right)$$

$$\Delta G = \Delta G^o + RT\ln\frac{(a_C)^c(a_D)^d}{(a_A)^a(a_B)^b}$$

$$-\,z\,E\,F = -\,z\,E^oF + RT\ln\frac{(a_C)^c(a_D)^d}{(a_A)^a(a_B)^b}$$

$$\Rightarrow E = E^o - \frac{RT}{nF}\ln\frac{(a_C)^c(a_D)^d}{(a_A)^a(a_B)^b}$$

والمعادلة :

$$E = E^o - \frac{RT}{zF}\ln\frac{(a_C)^c(a_D)^d}{(a_A)^a(a_B)^b}$$

التي يمكن كتابتها على الصورة $\left(E = E^{o} - \frac{RT}{zF} \ln Q \right)$ تسمى بمعادلة نيرنست (Nernest's Equation) وهي توضح أن جهد أي قطب (أو جهد أي خلية) يعتمد على درجة الحرارة، وكذلك على فعالية المحاليل المستخدمة.

حيث أن :

$$\begin{pmatrix} R = 8.314 \ \ J/K \ . \ mol \ = 8.314 \ V \ . \ C/K. \ mol \\ V : Volt \\ C : coulomb \end{pmatrix}$$

R : ثابت الغازات العام.

T : درجة الحرارة المطلقة ($K = {}^{o}C + 273$).

z : عدد مولات الإلكترونات المشتركة في التفاعلين المصعدي والمهبطي داخل الخلية (عدد مولات الإلكترونات في معادلة التفاعل).

F : ثابت فاراداي ويساوي ($96487 \approx 96500$ C) حيث C تعني كولوم وهي وحدة قياس لكمية الكهرباء.

- Q : ثابت التوازن اللحظي أو التركيزي (رائز التفاعل) =

$$\left(\frac{\left[\text{حاصل ضرب تركيز النواتج} \right]_{o}^{X}}{\left[\text{حاصل ضرب تركيز المتفاعلات} \right]_{o}^{Y}} \right)$$

حيث (x, y) هي المعاملات الموجودة في المعادلة والتي تسبق المواد المتفاعلة والناتجة.

معادلة فانت هوف عند ثبوت درجة الحرارة وتسمى آيزوثيرم فانت هوف (Vant Hoff's Isotherm) وهي تحدد أن :

$$\Delta G = \Delta G^o + RT \ln Q$$

Q : رائز التفاعل، وتساوي ثابت الإتزان (K) عند الإتزان.

وتفيد في حساب التغير في الطاقة الحرة. ومن المعلوم أن التغير في الطاقة الحرة – طاقة جبس الحرة – **هو عبارة عن مقدار الشغل اللازم إنجازه من أجل الوصول إلى حالة التوازن**، وبما أن التغيرات التي ندرسها هنا هي تغيرات كهروكيميائية فإن هذا الشغل هو عبارة عن شغل كهربائي. والشغل الكهربائي (W_{ele}) يحسب بالمعادلة التالية :

$$W_{ele} = z\,E\,F$$

وهذا الشغل هو نفسه التغيير في الطاقة الحرة وهو يساوي مقدار النقص في الطاقة الحرة للنظام، أي :

$$\Delta G = -\,z\,E\,F$$

وبالتعويض بهذه القيمة في معادلة فانت هوف فإن :

$$\Delta G = \Delta G^o + RT \ln Q$$

$$-\,z\,E\,F = -\,z\,E^oF + RT \ln Q$$

$$\frac{-\,z\,E\,F}{-zF} = \frac{-\,z\,E^oF}{-\,z\,F} + \frac{RT}{-zF}\ln Q$$

$$E = E^o - \frac{RT}{zF}\ln Q$$

وعند درجة حرارة الغرفة :

$$E = E^{o} - \frac{RT}{z\,F}\ln Q$$

$$E = E^{o} - \frac{2.303 \times 8.314 \times 298}{z \times 96500}\log Q$$

$$\Rightarrow E = E^{o} - \frac{0.05916}{z}\ln Q$$

وهذه المعادلة توصل إليها نيرنست عام ١٨٨٩م.

مثال (٤-١)

$$Cu(s) + 2Ag^{+}(aq) \longrightarrow Cu^{2+}(aq) + 2Ag(s)$$

وضح كيف يمكن حساب رائز التفاعل السابق.

الحل

$$Q = \frac{a_{Cu^{2+}}}{\left(a_{Ag^{+}}\right)^2}$$

ونلاحظ أن تراكيز المواد الصلبة لم تتضمنها قيمة رائز التفاعل لأنها ثابتة ومتضمنة في قيمة الثابت.

ويمكن أن يعبر عن رائز التفاعل بدلالة الضغوط الجزئية في حالة التفاعلات التي تشترك فيها مواد غازية .

مثال (٤-٢)

$$2Cl^{-}(aq) + 2H^{+}(aq) \rightleftarrows Cl_2(g) + H_2(g)$$

وضح كيف يمكن حساب رائز التفاعل.

الحل

$$Q = \frac{\left(a_{Cl_2}\right)\left(a_{H_2}\right)}{\left(a_{Cl^-}\right)^2\left(a_{H^+}\right)^2} = \frac{P_{Cl_2} \, . \, P_{H_2}}{\left(a_{Cl^-}\right)^2\left(a_{H^+}\right)^2}$$

ملحوظة

- يمكن استخدام التراكيز المولارية (M = mol/L) ويرمز لها بالقوسين [ ] بدل التعبير بالفعالية (a) تجاوزا في المحاليل المخففة حيث يكون عادة الفرق طفيفاً بين استخدام التركيز المولاري والفعالية :

$$Zn(s) \longrightarrow Zn^{2+}(aq) + 2\overline{e}$$

$$Q = \frac{\left[Zn^{2+}\right]}{1}$$

$$Cu^{2+}(aq) + 2\overline{e} \longrightarrow Cu(s)$$

$$Q = \frac{1}{\left[Cu^{2+}\right]}$$

تطبيقات حسابية على معادلة نيرنست

أولاً : تطبيق معادلة نيرنست لحساب جهد القطب

$$E_{Electrode} = E^{o}_{Electrode} - \frac{RT}{ZF}\ln Q$$

مثال (٤-٣)

احسب جهد القطب التالي عند (25 ºC) :

$$Zn\left|Zn^{2+}(aq, a = 0.1)\right.$$

الحل

$$Zn^{2+}(aq, a = 1) \longrightarrow Zn^{2+}(aq) \qquad E^{o}_{Zn} = -0.7628\ V$$

بتطبيق معادلة نيرنست (عندما يكون (T = 298 K, a = 0.1)) :

$$E_{Electrode} = E^{o}_{Electrode} - \frac{R\ T}{Z\ F}\ln Q$$

$$E_{Zn} = E^{o}_{Zn} - \frac{2.303\ R\ T}{Z\ F}\log\ \frac{1}{a_{Zn^{2+}}}$$

$$E_{Zn} = (-0.7628) - \frac{2.303 \times 8.314 \times 298}{2 \times 96500}\log\left(\frac{1}{0.1}\right)$$

$$E_{Zn} = -0.79240\ V$$

من المثال السابق يمكن إدراك أن انخفاض فعالية أيونات الخارصين في المحلول المغمور فيه قضيب الخارصين أدى إلى

تأين مزيد من الذرات مما جعل القضيب أكثر سالبية مما هو عليه عند الحالة القياسية، وهذا يعني أنه أصبح أكثر قدرة على أن يقوم بالاختزال وبالتالي تحدث له أكسدة، أي أن جهد الإختزال لابد له وأن ينخفض.

ثانياً : تطبيق معادلة نيرنست لحساب جهد الخلية

تعني معادلة نيرنست فيما يخص الخلية أنه حينما تكون فعاليات مواد الأقطاب تساوي الوحدة، أي حينما تكون الأقطاب بحالتها القياسية، فإن :

$$\ln Q = 0$$

وبالتالي فإن :

$$\frac{RT}{zF}\ln Q = 0$$

مما يعني أن :

$$E = E^{o}$$

أي أن جهد الخلية لحظة التوصيل عند هذه الظروف هو جهدها القياسي.

ومن ناحية أخرى فإن نفس الخلية حينما تكون فعاليات مواد أقطابها لا تساوي الوحدة، أي حينما لا تكون بحالتها القياسية، فإن :

$$\ln Q \neq 0$$

وبالتالي فإن :

$$\frac{RT}{zF}\ln Q \neq 0$$

مما يعني أن جهد الخلية يحسب من العلاقة :

$$E_{Cell} = E^{o}_{Cell} - \frac{R\,T}{z\,F}\ln Q$$

$$E_{Cell} = \underbrace{E^{o}_{Cell}}_{E^{o}_{Cell} = E^{o}_{Cathode} - E^{o}_{Anode}} - \frac{R\,T}{z\,F}\ln Q$$

أي أن جهد الخلية عند هذه الظروف (E) يساوي جهدها عند الظروف القياسية (E^o) مطروحاً منه الحد $\left(\frac{R\,T}{z\,F}\ln Q\right)$.

وبشكل عام فإن جهد (القطب أو الخلية) يحسب من العلاقة :

$$E = E^{o} - \frac{RT}{zF}\ln Q$$

z : عدد مولات الإلكترونات المتنقلة (المشاركة في نصف التفاعل (المفقودة أو المكتسبة) وتختلف من تفاعل لآخر. وفي حالة تطبيق معادلة نيرنست على التفاعل الكلي فإن (z) تعبر عن العدد النهائي بعد توحيد (z) في نصفي تفاعل الأكسدة والإختزال.

مثال (٤-٤)

احسب جهد الخلية التالية عند (25 ºC) :

$$Zn\left|Zn^{2+}(aq, a = 0.01)\right\|Cl^{-}(aq, a = 0.1)\left|Hg_2Cl_2,Hg\right.$$

علماً بأن جهود الإختزال القياسية :

$$\left(E_{Zn} = -0.7628\ V,\ E_{Hg_2Cl_2} = 0.2678\ V\right)$$

الحل

تفاعلات الأكسدة والإختزال والتفاعل الكلي في هذه الخلية يكون على النحو التالي :

$$Zn(s) \longrightarrow Zn^{2+}(aq) + 2\bar{e}$$
$$Hg_2Cl_2(s) + 2\bar{e} \longrightarrow 2Hg(L) + 2Cl^{-}(aq)$$

$$Zn(s) + Hg_2Cl_2(s) \longrightarrow Zn^{2+}(aq) + 2Hg(L) + 2Cl^{-}(aq)$$

ولحساب جهد الخلية القياسي نتبع العلاقة :

$$E^{o}_{cell} = \underbrace{E^{o}_{cathode}}_{Hg_2Cl_2} - \underbrace{E^{o}_{anode}}_{Zn}$$
$$E^{o}_{cell} = 0.2678 - (-0.7628)$$
$$E^{o}_{cell} = +1.0306\ V$$

ولحساب جهد الخلية عند الظروف المعطاة في المسألة نتبع معادلة نيرنست ونطبقها على التفاعل الكلي :

$$Zn(s) + Hg_2Cl_2(s) \longrightarrow Zn^{2+}(aq) + 2Hg(L) + 2Cl^-(aq)$$

$$E_{cell} = E^o_{cell} - \frac{RT}{zF} \ln \frac{(a_{Hg})^2.(a_{Cl^-})^2.(a_{Zn^{2+}})}{(a_{Hg_2Cl_2}).(a_{Zn})}$$

$$E_{cell} = E^o_{cell} - \frac{2.303\ RT}{zF} \log (a_{Cl^-})^2.(a_{Zn^{2+}})$$

$$E_{cell} = 1.0306 - \frac{0.0591}{2} \log (a_{Cl^-})^2.(a_{Zn^{2+}})$$

$$E_{cell} = 1.0306 - \frac{0.0591}{2} \log (0.1)^2.(0.01)$$

$$E_{cell} = 1.1488\ V$$

ونلاحظ أننا عوضنا بفعالية المادة النقية بالوحدة ($a = 1$). والعلاقة بين الفعالية (a) والتركيز المولالي (m) أو المولاري (M) يرتبط بالعلاقة التالية :

$$a = F . m$$
$$a = F . M$$

حيث (F) هو معامل الفعالية.

وحينما يفترض أن قيمة معامل الفعالية تساوي الوحدة، فيعوض عن قيم الفعالية بقيم المولالية أو المولارية. غير أن افتراض الوحدة لمعامل الفعالية لا يكون صحيحاً أو مقبولاً إلا في المحاليل المخففة، لأنه مرتبط بقوى التجاذب في المحلول التي تتلاشى بالتخفيف.

مثال (٤-٥)

$$Cu(s) \longrightarrow Cu^{2+}(aq) + 2\bar{e} \qquad z = 2$$
$$Ag^{+}(aq) + \bar{e} \longrightarrow Ag(s) \qquad z = 1$$

بينما عند تطبيق معادلة نيرنست على التفاعل الكلي فإن (z) تكون للتفاعل الكلي بعد توحيد عدد الإلكترونات في كلا المعادلتين :

$$Cu(s) \longrightarrow Cu^{2+}(aq) + 2\bar{e}$$
$$2Ag^{+}(aq) + 2\bar{e} \longrightarrow 2Ag(s)$$

$$Cu(s) + 2Ag^{+}(aq) \longrightarrow Cu^{2+}(aq) + 2Ag(s) \qquad z = 2$$

ln : اللوغاريتم الطبيعي = 2.303 log (2.303 اللوغاريتم العشري).

الجهد القياسي للقطب $\left(E^{o}_{Electrode}\right)$ الموجود في جدول السلسلة الكهروكيميائية يكون مقصوراً على التركيز (الفعالية) المساوية للوحدة، وفي حالة الغازات اقتصر على الضغوط المساوية لجو واحد (1 atm).

ويختلف الجهد للقطب باختلاف التركيز أو الضغط عن الوحدة، ويعطى حينئذ جهد القطب الرمز (E).

وعندما يكون التركيز غير الوحدة فإنه يمكن حساب جهد القطب $\left(E_{Electrode}\right)$ أو جهد الخلية (E_{cell}) باستخدام معادلة وولتر نيرنست والمعروفة بمعادلة نيرنست (Nernest Equation)

تبسيط معادلة نيرنست (**معادلة نيرنست عند** (25 °C)

عند درجة حرارة (25 ºC = 298 K)، وتحويل ($\ln Q = 2.303 \log Q$) فإن معادلة نيرنست تؤول إلى :

$$E = E^{o} - \frac{RT}{zF}\ln Q$$

$$E = E^{o} - \frac{(8.314\ J/K.mol)\times(298.15\ K)\times(2.303)}{z\times(96500\ C)}\log Q$$

$$\Rightarrow E = E^{o} - \frac{0.0592\ V}{z}\log Q$$

وبالتالي عند حل مسائل تعتمد على معادلة نيرنست (عند درجة حرارة 25 ºC) فإننا نستخدم المعادلة :

$$E = E^{o} - \frac{RT}{zF}\ln Q$$

أو المعادلة المختصرة :

$$E = E^{o} - \frac{0.0592}{z}\log Q$$

مثال (٤-٦)

$$Zn(s) \longrightarrow Zn^{2+}(aq) + 2\overline{e}$$

$$Q = \frac{(a_{Zn^{2+}})}{1} = (a_{Zn^{2+}})$$

$$Cu^{2+}(aq) + 2\overline{e} \longrightarrow Cu(s)$$

$$Q = \frac{1}{(a_{Cu^{2+}})}$$

حيث (a) تعبر عن التركيز بالفعالية.

مثال (٤-٧)

افترض الخلية التالية (Hydrogen – Chlorine) :

$$\mathrm{Pt, H_2(s)|HCl\ (aq)|Cl_2, Pt(s)}$$

أ) أكتب تفاعل الأكسدة والإختزال والتفاعل الكلي وفقاً لترميز الخلية.

ب) أكتب معادلة حساب جهد الخلية بدلالة الفعالية (a) والضغوط الجزئية (P).

الحل

أ) تفاعل الأكسدة والإختزال والتفاعل الكلي

$$\mathrm{H_2(g) \longrightarrow 2H^+(aq) + 2\bar{e}} \qquad \text{(oxidation)}$$

$$\mathrm{Cl_2(g) + 2\bar{e} \longrightarrow 2Cl^-(aq)} \qquad \text{(reduction)}$$

$$\mathrm{H_2(g) + Cl_2(g) \longrightarrow 2H^+(aq) + 2Cl^-(aq)}$$

وحيث أن : $z = 2$

$$E = E^o - \frac{0.0591}{2}\log\frac{(a_{H^+})^2.(a_{Cl^-})^2}{(a_{H_2}).(a_{Cl_2})}$$

ويمكن استخدام الضغط الجزئي للكلور والهيدروجين بدلاً من التركيز، فإذا كان ضغط كل من الكلور والهيدروجين يساوي الوحدة فإن :

$$E = E^o - \frac{0.0591}{2}\log\frac{\left(a_{H^+}\right)^2.\left(a_{Cl^-}\right)^2}{\left(P_{H_2}\right).\left(P_{Cl_2}\right)}$$

$$E = E^o - \frac{0.0591}{2}\log\left(a_{H^+}\right)^2.\left(a_{Cl^-}\right)^2$$

مثال (٤-٨)

افترض الخلية التالية :

$$Zn(s)\left|ZnCl_2\ (aq)\right|Cl_2, Pt\,(s)$$

أ) أكتب تفاعل الأكسدة والإختزال والتفاعل الكلي وفقاً لترميز الخلية.

ب) أكتب معادلة حساب جهد الخلية بدلالة الفعالية (a) والضغوط الجزئية (P).

الحل

أ) تفاعل الأكسدة والإختزال والتفاعل الكلي

$$Zn(s) \longrightarrow Zn^{2+}(aq) + 2\overline{e} \qquad \text{(oxidation)}$$

$$Cl_2(g) + 2\overline{e} \longrightarrow 2Cl^-(aq) \qquad \text{(reduction)}$$

$$Zn(s) + Cl_2(g) \longrightarrow Zn^{2+}(aq) + 2Cl^-(aq)$$

وحيث أن $(z = 2)$:

$$E = E^{o} - \frac{0.0591}{2}\log\frac{\left(a_{Zn^{2+}}\right)\left(a_{Cl^{-}}\right)^{2}}{\left(a_{Zn}\right)\left(a_{Cl_2}\right)}$$

$$E = E^{o} - \frac{0.0591}{2}\log\frac{\left(a_{Zn^{2+}}\right)\left(a_{Cl^{-}}\right)^{2}}{\left(a_{Zn}=1\right)\left(P_{Cl_2}=1\right)}$$

$$E = E^{o} - \frac{0.0591}{2}\log\left(a_{Zn^{2+}}\right)\left(a_{Cl^{-}}\right)^{2}$$

مثال (٤-٩)

احسب جهد الخلية المكونة من خلية مماثلة لخلية دانيال ولكن عند تركيز قدره (0.001M) من أيونات الخارصين. اعتبر تركيز أيونات النحاس تساوي (1 M)، ودرجة الحرارة (298 K).
علماً بأن جهود الإختزال القياسية للأقطاب :

$$\left(E^{o}_{Cu} = +\,0.337\ V,\ E^{o}_{Zn} = -\,0.7628\ V\right)$$

الحل

أولاً معادلة التفاعل الكلي هي :

$$\underbrace{Zn(s) \xrightarrow{\text{oxidation reaction}} Zn^{2+}(aq) + 2\overline{e} \qquad Cu^{2+}(aq) + 2\overline{e} \xrightarrow{\text{reduction reaction}} Cu(S)}_{Zn(s) + Cu^{2+}(aq) \xrightarrow{\text{overall reaction}} Zn^{2+}(aq) + Cu(s)}$$

وبتطبيق معادلة نيرنست لحساب جهد الخلية للتفاعل الكلي :

$$E_{Cell} = \underbrace{E^{o}_{Cell}}_{E^{o}_{Cell} = E^{o}_{Cathode} - E^{o}_{Anode}} - \frac{R\,T}{Z\,F}\ln Q$$

وعند تطبيق درجة الحرارة ($25\ ^{o}C$) يمكن استخدام المعادلة المبسطة :

$$Zn(s) + Cu^{2+}(aq) \xrightarrow{\text{overall reaction}} Zn^{2+}(aq) + Cu(s)$$

$$E_{cell} = \underbrace{E^{o}_{Cell}}_{E^{o}_{cell} = E^{o}_{cathode} - E^{o}_{anode}} - \frac{0.0591}{Z} \log Q$$

$$E_{cell} = \underbrace{E^{o}_{Cell}}_{E^{o}_{cell} = 0.337 - (-0.7628) = 1.10} - \frac{0.0591}{Z = 2} \log \frac{\left[Zn^{2+}\right]}{\left[Cu^{2+}\right]}$$

$$E_{cell} = 1.10 - \frac{0.0591}{2} \log\left(\frac{0.001}{1}\right)$$

$$E_{cell} = 1.10 - (0.02955\ \log 0.001)$$

$$E_{cell} = 1.10 - (0.02955 \times (-3))$$

$$E_{cell} = 1.10 + 0.08865$$

$$E_{cell} = 1.18865\ V$$

$$E_{cell} = 1.19\ V$$

ومن هذا المثال يتضح أن جهد الخلية :

- القياسي يساوي ($E^{o}_{cell} = 1.10\ V$) عندما تكون التراكيز :

$$\left(\left[Zn^{2+}\right] = 1\ M,\ \left[Cu^{2+}\right] = 1M\right)$$

- ولكن عند تغيير التركيز الى $\left(\left[Zn^{2+}\right] = 0.001\ M,\ \left[Cu^{2+}\right] = 1M\right)$

فإن جهد الخلية يساوي : ($E_{cell} = 1.19\ V$)

مما يعني أن جهد هذه الخلية يمكن زيادته بزيادة تركيز المواد المتفاعلة (Cu^{2+}) أو تقليل تركيز المواد الناتجة (Zn^{2+}) أو كليهما.

والجدول (٤-١) يوضح تأثير تغيير تركيز أيوني (Zn^{2+}, Cu^{2+}) على جهد الخلية :

جدول (٤-١) تغير جهد الخلية (Zn – Cu) مع تغير تركيز كل من أيوني الخارصين والنحاس عند درجة الحرارة (298 K)

$[Cu^{2+}]$, M	$[Zn^{2+}]$, M	$[Cu^{2+}]//[Zn^{2+}]$
0.1	100	1.16
1.0	10	1.13
0.1	10	1.13
1.0	1	1.10
0.10	1	1.10

مثال (٤-١٠)

ما النسبة بين تركيزي (Cu^{2+}, Zn^{2+}) التي عندها تكون خلية دانيال قد اضمحلت. افترض أن درجة حرارة الغرفة (298 K).

الحل

كون الخلية اضمحلت فإن هذا يعني أن جهدها يساوي صفراً ($E_{cell} = 0$) وبالتالي :

$$E_{Cell} = \underbrace{E^o_{cell}}_{E^o_{cell} = E^o_{cathode} - E^o_{anode}} - \frac{0.0592}{Z} \log Q$$

$$E_{cell} = \underbrace{E^o_{cell}}_{E^o_{cell} = 0.337 - (-0.7628) = 1.10} - \frac{0.0592}{Z = 2} \log \frac{[Zn^{2+}]}{[Cu^{2+}]}$$

$$0 = 1.10 - \frac{0.0592}{2} \log \frac{[Zn^{2+}]}{[Cu^{2+}]} \Rightarrow 1.10 = \frac{0.0592}{2} \log \frac{[Zn^{2+}]}{[Cu^{2+}]}$$

$$1.10 = 0.0296 \log \frac{[Zn^{2+}]}{[Cu^{2+}]} \Rightarrow \log \frac{[Zn^{2+}]}{[Cu^{2+}]} = \frac{1.10}{0.0296}$$

$$\log \frac{[Zn^{2+}]}{[Cu^{2+}]} = 37.162 \Rightarrow \frac{[Zn^{2+}]}{[Cu^{2+}]} = 1.45 \times 10^{37}$$

مثال (٤-١١)

احسب جهد الخلية التالية :

$$Zn(s)\left|Zn^{2+}(aq, 0.1\ M)\right\|Cu^{2+}(aq, 0.2\ M)\left|Cu(s)\right.$$

علماً بأن جهود الإختزال القياسية هي :

$$\left(E^{o}_{Zn} = -\ 0.76\ V,\ E^{o}_{Cu} = 0.34\ V\right)$$

الحل

أولاً نكتب التفاعل الكلي للخلية :

$$Zn(s) + Cu^{2+}(aq) \longrightarrow Zn^{2+}(aq) + Cu(s)$$

ثم نحسب قيمة Q كما يلي :

$$Q = \frac{\left[Zn^{2+}\right]}{\left[Cu^{2+}\right]}$$

$$Q = \frac{(0.1)}{(0.2)}$$

حساب جهد الخلية القياسي :

$$E^{o}_{cell} = \underbrace{E^{o}_{Cu}}_{cathode} - \underbrace{E^{o}_{Zn}}_{anode}$$

$$E^{o}_{cell} = 0.34\ V - (-\ 0.76) = 1.1\ V$$

وبالتطبيق في معادلة نيرنست عند درجة حرارة $25\ ^oC$:

$$E_{cell} = E^o_{cell} - \frac{RT}{ZF}\ \ln Q$$

$$E_{cell} = 1.1 - \frac{(8.314\ J/K.mol)\times(298\ K)}{2\times 96500}\ln\left(\frac{0.1}{0.2}\right)$$

$$E_{cell} = 1.109\ V$$

مثال (٤-١٢)

احسب مقدار الجهد للخلية التي يحدث بها التفاعل التالي :

$$2Al(S) + 3I_2(S) \longrightarrow 2Al^{3+}(aq) + 6I^-(aq)$$

علماً بأن التراكيز : $\left[Al^{3+}\right] = 0.1\ mol/L,\ \left[I^-\right] = 0.01\ mol/L$

وجهود الإختزال القياسية : $\left(E^o_{Al} = -1.66\ V,\ E^o_{I_2} = 0.54\ V\right)$.

الحل

١- نحسب جهد الخلية القياسي

$$E^o_{cell} = \underbrace{E^o_{I_2}}_{cathode} - \underbrace{E^o_{Al}}_{anode}$$

$$E^o_{cell} = 0.54 - (-1.66)$$

$$E^o_{cell} = 2.2V$$

٢- من خلال التفاعل الكلي فإن عدد الإلكترونات المشاركة في التفاعل هو $(Z = 6)$.

٣- حساب Q :

$$2Al(s) + 3I_2(s) \longrightarrow 2Al^{3+}(aq) + 6I^-(aq)$$

$$Q = \left[Al^{3+}\right]^2 \times \left[I^-\right]^6$$

$$Q = (0.1)^2 \times (0.01)^6$$

ويمكن حساب جهد الخلية بتطبيق معادلة نيرنست :

$$E_{cell} = E^o_{cell} - \frac{RT}{ZF}\ln Q$$

$$E_{cell} = 2.2 - \frac{(8.314\ J/K.mol)\times(298\ K)}{6 \times 96500}\ln (0.1)^2 \times (0.01)^6$$

$$E_{cell} = 2.34\ V$$

مثال (٤-١٣)

خلية كهروكيميائية تتكون من قطب فضة مغمور في محلول كبريتات الفضة تركيزه (0.005 M)، وقطب نحاس مغمور في محلول كبريتات نحاس تركيزه (0.01 M)، فإذا علمت أن جهود الإختزال القياسية :

$$\left(E^o_{Ag} = 0.8\ V,\ E^o_{Cu} = 0.34\ V\right)$$

أ) أكتب التفاعلات الحادثة عند كل قطب.

ب) احسب جهد الخلية القياسي.

ج) احسب رائز التفاعل

د) احسب جهد الخلية عند التراكيز المذكورة.

الحل

أ) التفاعلات عند الأقطاب :

$$Cu(s) \xrightarrow{\text{oxidation}} Cu^{2+}(aq) + 2\bar{e}$$
$$2Ag^{+}(aq) + 2\bar{e} \xrightarrow{\text{reduction}} 2Ag(s)$$

$$Cu(s) + 2Ag^{+}(aq) \xrightarrow{\text{overall reaction}} Cu^{2+}(aq) + 2Ag(s)$$

ب) قيمة جهد الخلية القياسي :

$$E^{o}_{cell} = \underbrace{E^{o}_{Ag}}_{\text{cathode}} - \underbrace{E^{o}_{Cu}}_{\text{anode}}$$
$$E^{o}_{cell} = 0.8 - 0.34$$
$$E^{o}_{cell} = 0.46 \text{ V}$$

ج) قيمة رائز التفاعل :

$$Cu(s) + 2Ag^{+}(aq) \xrightarrow{\text{overall reaction}} Cu^{2+}(aq) + 2Ag(s)$$
$$Q = \frac{\left[Cu^{2+}\right]}{\left[Ag^{+}\right]^2}$$
$$Q = \frac{(0.01)}{(0.005)^2}$$

د) حساب جهد الخلية عند التراكيز المعطاة :

$$E_{cell} = E^{o}_{cell} - \frac{RT}{ZF}\ln Q$$
$$E_{cell} = 0.46 - \frac{(8.314 \text{ J/mol. K})\times(298 \text{ K})}{2\times 96500}\ln\left(\frac{0.01}{(0.005)^2}\right)$$
$$E_{cell} = 0.38 \text{ V}$$

مثال (٤-١٤)

التفاعل التالي يمثل خلية كهربائية :

$$Cd(s)\left|Cd^{2+}(aq\ ,\ 0.1\ M)\ \right\|Cu^{2+}(aq\ ,\ 0.2\ M)\ \left|Cu(s)\right.$$

فإذا علمت أن جهود الإختزال القياسية :

$$\left(E^{o}_{Cu} = 0.34\ V,\ E^{o}_{Cd} = -\ 0.43\ V\right)$$

أ) احسب الجهد القياسي للخلية.

ب) احسب جهد الخلية عند التراكيز :

$$\left[Cd^{2+}\right] = 0.001\ M,\ \left[Cu^{2+}\right] = 1\ M$$

ج) احسب النسبة بين تركيزي أيونات الكادميوم والنحاس $\frac{\left[Cd^{2+}\right]}{\left[Cu^{2+}\right]}$

عندما يؤول جهد الخلية الى الصفر $\left(E_{cell} = 0\right)$

الحل

معادلة التفاعل : $Cd(s) + Cu^{2+}(aq) \longrightarrow Cd^{2+}(aq) + Cu(s)$

أ) حساب الجهد القياسي للخلية :

$$E^{o}_{cell} = \underbrace{E^{o}_{Cu}}_{cathode} - \underbrace{E^{o}_{Cd}}_{anode}$$

$$E^{o}_{cell} = 0.34 - (-\ 0.43)$$

$$E^{o}_{cell} = 0.77\ V$$

ب) حساب جهد الخلية عند التراكيز المعطاة باستخدام معادلة نيرنست :

$$E_{cell} = E^{o}_{cell} - \frac{RT}{ZF}\ln Q$$

$$E_{cell} = 0.77 - \frac{(8.314\ J/K.mol) \times (298\ K)}{2 \times 96500}\ln\left(\frac{0.001}{1}\right)$$

$$E_{cell} = 0.859\ V$$

ج) النسبة بين تركيزي $\frac{[Cd^{2+}]}{[Cu^{2+}]}$ عندما يؤول جهد الخلية الى الصفر $(E_{cell} = 0)$:

$$E_{cell} = E^{o}_{cell} - \frac{RT}{ZF}\ln Q$$

$$0 = 0.77 - \frac{(8.314\ J/K.mol) \times (298\ K)}{2 \times 96500}\ln Q$$

$$0 = 0.77 - 0.013\ \ln Q$$

$$\ln Q = \frac{0.77}{0.013} = 59.23$$

$$Q = \frac{[Cd^{2+}]}{[Cu^{2+}]} = e^{59.23} = 5.29 \times 10^{25}$$

مثال (٤-١٥)

لديك الخلية التالية :

$$Ag(s)\left|Ag^{+}(aq,\ 0.1\ M)\right\|Pb^{2+}(aq,\ 2\ M)\left|Pb(s)\right.$$

أ) أكتب التفاعلات عند الأقطاب والتفاعل الكلي للخلية.

ب) احسب الجهد القياسي للخلية، علماً بأن جهود الإختزال القياسية $\left(E^{o}_{Ag} = 0.8\ V,\ E^{o}_{Pb} = -\ 0.13V\right)$

ج) عندما يكون $\left(E_{cell} = 1.6\ V\right)$ فاحسب $\left[Pb^{2+}\right]$ في نصف خليته.

الحل

أ) تفاعلات الأقطاب والتفاعل الكلي للخلية :

$$\underbrace{\underbrace{Ag(s)\left|Ag^{+}(aq\ ,\ 0.1\ M)\right.}_{\substack{anode\\ \downarrow\\ 2Ag(s)\ \xrightarrow{oxidation}\ 2Ag^{+}(aq)\ +\ 2\overline{e}}}\ \Big\|\ \underbrace{Pb^{2+}(aq\ ,\ 2\ M)\left|Pb(s)\right.}_{\substack{cathode\\ \downarrow\\ Pb^{2+}(aq)\ +\ 2\overline{e}\ \xrightarrow{reduction}\ Pb(S)}}}_{2Ag(s)\ +\ Pb^{2+}(aq)\ \xrightarrow{overall\ reaction}\ 2Ag^{+}(aq)\ +\ Pb(s)}$$

ب) حساب الجهد القياس للخلية وفقاً للترميز :

$$\underbrace{Ag(s)\left|Ag^{+}(aq\ ,\ 0.1\ M)\right.}_{anode}\ \Big\|\ \underbrace{Pb^{2+}(aq\ ,\ 2\ M)/Pb(s)}_{cathode}$$

$$E^{o}_{cell} = \underbrace{E^{o}_{cathode}}_{Pb} - \underbrace{E^{o}_{anode}}_{Ag}$$

$$E^{o}_{cell} = -\ 0.13 - (+\ 0.8)$$

$$E^{o}_{cell} = -\ 0.93\ V$$

ج) حساب تركيز الرصاص عندما $\left(E_{cell} = 1.6\ V\right)$ **:**

$$2Ag(s) + Pb^{2+}(aq) \xrightarrow{\text{overall reaction}} 2Ag^{+}(aq) + Pb(s)$$

$$E_{cell} = E^{o}_{cell} - \frac{RT}{ZF}\ln Q$$

$$1.6 = (-0.93) - \frac{(8.314\ J/K.mol)\times(298\ K)}{2 \times 96500\ C}\ln Q$$

$$1.6 = -0.93 - 0.0128\ \ln Q$$

$$0.0128\ln Q = -0.93 - 1.6$$

$$\ln Q = \frac{-0.93 - 1.6}{0.0128}$$

$$\ln Q = \frac{-2.53}{0.0128}$$

$$\ln Q = -197.66$$

$$Q = 1.44 \times 10^{-86}$$

$$Q = \frac{\left[Ag^{+}\right]^{2}}{\left[Pb^{2+}\right]} = \frac{(0.1)^{2}}{\left[Pb^{2+}\right]} = 1.44 \times 10^{-86}$$

$$\left[Pb^{2+}\right] = 6.94 \times 10^{83}\ M$$

مثال (٤-١٦)

أ) احسب جهد الخلية المكونة من خلية دانيال ولكن عند تركيز قدره (0.001 M) من أيونات الخارصين (Zn^{2+}) ، اعتبر أن تركيز أيونات النحاس = 1 M

علماً بأن : (R = 8.314 J/K. mol, T = 25 ºC, F = 96500 C

وجهود الإختزال القياسية هي :

$$\left(E^{o}_{Cu} = 0.337\ V,\ E^{o}_{Zn} = -0.7628\ V\right)$$

ب) ما النسبة بين تركيزي $\frac{[Zn^{2+}]}{[Cu^{2+}]}$ التي تكون عندها خلية دانيال قد اضمحلت (عند $25\ ^oC$).

الحل

بتطبيق معادلة نيرنست :

$$E_{cell} = E^o_{cell} - \frac{RT}{ZF} \ln \frac{[Zn^{2+}]}{[Cu^{2+}]}$$

$$E_{cell} = \left(\underbrace{E^o_{cathode}}_{Cu} - \underbrace{E^o_{anode}}_{Zn} \right) - \frac{0.0591}{2} \log\left(\frac{0.001}{1}\right)$$

$$E_{cell} = ((0.337 - (-0.7628)) - \frac{0.0591}{2} \log\left(\frac{0.001}{1}\right)$$

$$E_{cell} = 1.0998 + 0.0888$$

$$E_{cell} = 1.1886\ V$$

وهذا يعني أن جهد الخلية في التراكيز السابقة قد زاد بمقدار (0.09 V) عن قيمة الجهد القياسي (1.1 V)، وهذا يعني أن التركيز للأيونات يؤثر في قيمة جهد الخلية زيادة (كما في مثالنا) أو نقصاً.

ب) حساب النسبة بين تركيزي $\frac{[Zn^{2+}]}{[Cu^{2+}]}$ التي تكون عندها خلية دانيال قد اضمحلت (عند $25\ ^oC$):

اضمحلال الخلية يعني توقفها عن الشغل وهذا عند $(E_{cell} = 0)$ ،

وبالتالي لمعرفة النسبة $\frac{[Zn^{2+}]}{[Cu^{2+}]}$ نستعمل معادلة نيرنست :

$$E_{cell} = E^{o}_{cell} - \frac{RT}{ZF} \ln \frac{[Zn^{2+}]}{[Cu^{2+}]}$$

$$0 = 1.1 - \frac{0.0591}{2} \log \frac{[Zn^{2+}]}{[Cu^{2+}]} \Rightarrow 1.1 = \frac{0.0591}{2} \log \frac{[Zn^{2+}]}{[Cu^{2+}]}$$

$$\log \frac{[Zn^{2+}]}{[Cu^{2+}]} = \frac{1.1}{(0.0296)} = 37.16$$

$$\frac{[Zn^{2+}]}{[Cu^{2+}]} = \text{shift log } 37.16 = 1.445 \times 10^{37}$$

مثال (٤-١٧)

أ) احسب جهد الخلية الآتية عند $(25\ ^{o}C)$:

$$Sn(s)\left|Sn^{2+}(aq, a = 0.6)\right\|Pb^{2+}(aq, a = 0.3)\left|Pb(s)\right.$$

علماً بأن جهود الإختزال القياسية :

$$\left(E^{o}_{Sn} = -\ 0.136V,\ \ E^{o}_{Pb} = -\ 0.126\ V\right)$$

و $(R = 8.314\ J/mol\ K,\ \ F = 96500\ C)$

ب) احسب التغير في الطاقة الحرة لتفاعل الخلية.

ج) احسب التغير في الطاقة الحرة القياسية وقارنها بالتغير في الطاقة الحرة للتفاعل عند الظروف الغير قياسية.

الحل

تفاعل الخلية السابقة يكون على النحو التالي :

$$Sn(s) + Pb^{2+}(aq, a = 0.3) \longrightarrow Sn^{2+}(aq, a = 0.6) + Pb(s)$$

ولحساب جهد الخلية في التراكيز المعطاة $\left(\left[Sn^{2+}\right] = 0.6,\ \left[Pb^{2+}\right] = 0.3\right)$

نطبق معادلة نيرنست كما يلي :

$$Sn(s) + Pb^{2+}(aq, a = 0.3) \longrightarrow Sn^{2+}(aq, a = 0.6) + Pb(s)$$

$$E_{cell} = E^{o}_{cell} - \frac{RT}{nF}\log\frac{\left[Sn^{2+}\right]}{\left[Pb^{2+}\right]}$$

$$E_{cell} = E^{o}_{cell} - \frac{2.303\times\left(8.314\ V.\cancel{C}\ mol^{-1}\ \cancel{K}^{-1}\right)\ \times\ 298\ \cancel{K}}{2\ \times\ 96500\ \cancel{C}}\log\frac{\left[Sn^{2+}\right]}{\left[Pb^{2+}\right]}$$

$$E_{cell} = E^{o}_{cell} - \frac{2.303\times\left(8.314\ V.\cancel{C}\ mol^{-1}\ \cancel{K}^{-1}\right)\ \times\ 298\ \cancel{K}}{2\ m\cancel{o}l\ \bar{e}\ \times\ 96500\ \cancel{C}}\log\frac{\left[Sn^{2+}\right]}{\left[Pb^{2+}\right]}$$

$$E_{cell} = \left(-0.126-(-0.136)\right)-\frac{0.0592\ V}{2}\log\frac{0.6}{0.3}$$

$$E_{cell} = 0.01 - \frac{0.0592}{2}\log 2$$

$$E_{cell} = 1.089\ \times\ 10^{-3}\ V$$

ب) حساب التغير في الطاقة الحرة للتفاعل:

$$\left(Sn(s) + Pb^{2+}(aq, a = 0.3) \longrightarrow Sn^{2+}(aq, a = 0.6) + Pb(s)\right)$$

$$\Delta G = - n\ E\ F$$

$$\Delta G = - 2\ \times\ \left(1.089\ \times\ 10^{-3}\right)\ \times\ 96500$$

$$\Delta G = - 210.177\ J$$

ج) حساب التغير في الطاقة الحرة عند الظروف القياسية :

$$\Delta G^o = - n E^o F$$

$$\Delta G^o = - 2 \times 0.01 \times 96500$$

$$\Delta G^o = - 1930 \text{ J}$$

يلاحظ أن التغير في الطاقة الحرة ($\Delta G = - 210.177$ J) للتفاعل أقل من التغير في الطاقة الحرة القياسية ($\Delta G^o = - 1930$ J) لنفس التفاعل عندما تكون فعالية كل من المواد المتفاعلة والناتجة مساوية للوحدة. ويعود سبب ذلك إلى أن الفعالية للمواد الناتجة ($a = 0.6$) أكبر من الفعالية للمواد المتفاعلة ($a = 0.3$).

مثال (٤-١٨)

احسب الجهد القطبي لكل من النحاس والخارصين في خلية تتألف منهما في تراكيز :

أ) ($[Zn^{2+}] = 0.01$ M, $[Cu^{2+}] = 0.001$M)

ب) ($[Zn^{2+}] = 0.001$ M, $[Cu^{2+}] = 0.01$M)

عند درجة حرارة (25 ºC) علماً بأن جهود الإختزال القياسية هي :

$\left(E^o_{Cu} = 0.337 \text{ V}, E^o_{Zn} = - 0.7630 \text{ V}\right)$.

الحل

التفاعلات في هذه الخلية (خلية دانيال) على النحو التالي :

$$Zn(s) \longrightarrow Zn^{2+}(aq) + 2\overline{e}$$
$$Cu^{2+}(aq) + 2\overline{e} \longrightarrow Cu(s)$$
$$Zn(s) + Cu^{2+}(aq) \longrightarrow Zn^{2+}(aq) + Cu(s)$$

يمكن حل هذه المسألة بطريقتين :

الطريقة الأولى :

التطبيق في معادلة نيرنست الخاصة بجهد الخلية كما يلي :

$([Zn^{2+}] = 0.001\ M, [Cu^{2+}] = 0.01M)$	$([Zn^{2+}] = 0.01\ M, [Cu^{2+}] = 0.001M)$
$E_{cell} = E^o_{cell} - \frac{0.0591}{2}\log\frac{[Zn^{2+}]}{[Cu^{2+}]}$ $E_{cell} = \underbrace{E^o_{cell}}_{E^o_{Cu} - E^o_{Zn}} - \frac{0.0591}{2}\log\frac{[Zn^{2+}]}{[Cu^{2+}]}$ $E_{cell} = (0.337 - (-0.7630)) - \frac{0.0591}{2}\log\left(\frac{0.001}{0.01}\right)$ $E_{cell} = (0.337 - (-0.7630)) - \frac{0.0591}{2}\log\left(\frac{0.001}{0.01}\right)$ $E_{cell} = 1.1 - \frac{0.0591}{2}\log\left(\frac{0.001}{0.01}\right)$ $E_{cell} = 1.1 - \frac{0.0591}{2}\log\left(\frac{0.001}{0.01}\right)$ $E_{cell} = 1.130\ V$	$E_{cell} = E^o_{cell} - \frac{0.0591}{2}\log\frac{[Zn^{2+}]}{[Cu^{2+}]}$ $E_{cell} = \underbrace{E^o_{cell}}_{E^o_{Cu} - E^o_{Zn}} - \frac{0.0591}{2}\log\frac{[Zn^{2+}]}{[Cu^{2+}]}$ $E_{cell} = (0.337 - (-0.7630)) - \frac{0.0591}{2}\log\left(\frac{0.01}{0.001}\right)$ $E_{cell} = (0.337 - (-0.7630)) - \frac{0.0591}{2}\log\left(\frac{0.01}{0.001}\right)$ $E_{cell} = 1.1 - \frac{0.0591}{2}\log\left(\frac{0.01}{0.001}\right)$ $E_{cell} = 1.1 - \frac{0.0591}{2}\log\left(\frac{0.01}{0.001}\right)$ $E_{cell} = 1.07\ V$

الطريقة الثانية

وفيها نحسب جهد كل قطب على حدة ومن ثم نطبق العلاقة :

$$E_{cell} = E_{cathode} - E_{anode}$$

<table>
<tr><td>$Zn(s) \longrightarrow Zn^{2+}(aq) + 2\overline{e}$
$[Zn^{2+}] = 0.001$</td><td>$Cu^{2+}(aq) + 2\overline{e} \longrightarrow Cu(s)$
$[Cu^{2+}] = 0.01$</td></tr>
<tr><td>$Zn(s) \longrightarrow Zn^{2+}(aq) + 2\overline{e}$
$E_{Zn} = E^{o}_{Zn} + \frac{0.0591}{2}\log\left[Zn^{2+}\right]$
$E_{Zn} = -0.7630 + \frac{0.0591}{2}\log(0.001)$
$E_{Zn} = -0.8520$</td><td>$Cu^{2+}(aq) + 2\overline{e} \longrightarrow Cu(s)$
$E_{Cu} = E^{o}_{Zn} - \frac{0.0591}{2}\log\frac{1}{\left[Cu^{2+}\right]}$
$E_{Cu} = 0.337 - \frac{0.0591}{2}\log\frac{1}{0.01}$
$E_{Cu} = 0.2780$</td></tr>
<tr><td colspan="2">$E_{cell} = E_{Cu} - E_{Zn}$
$E_{cell} = 0.2780 - (-0.8520)$
$E_{cell} = 1.130\ V$</td></tr>
<tr><td>$Zn(s) \longrightarrow Zn^{2+}(aq) + 2\overline{e}$
$[Zn^{2+}] = 0.01$</td><td>$Cu^{2+}(aq) + 2\overline{e} \longrightarrow Cu(s)$
$[Cu^{2+}] = 0.001$</td></tr>
<tr><td>$Zn(s) \longrightarrow Zn^{2+}(aq) + 2\overline{e}$
$E_{Zn} = E^{o}_{Zn} + \frac{0.0591}{2}\log\left[Zn^{2+}\right]$
$E_{Zn} = -0.7630 + \frac{0.0591}{2}\log(0.01)$
$E_{Zn} = -0.822\ V$</td><td>$Cu^{2+}(aq) + 2\overline{e} \longrightarrow Cu(s)$
$E_{Cu} = E^{o}_{Zn} - \frac{0.0591}{2}\log\frac{1}{\left[Cu^{2+}\right]}$
$E_{Cu} = 0.337 - \frac{0.0591}{2}\log\frac{1}{0.001}$
$E_{Cu} = 0.248$</td></tr>
<tr><td colspan="2">$E_{cell} = E_{Cu} - E_{Zn}$
$E_{cell} = 0.248 - (-0.822)$
$E_{cell} = 1.07\ V$</td></tr>
</table>

ويلاحظ أن كلا الطريقتين أعطتا الناتج نفسه.

مثال (٤-١٩)

إذا علمت أن التفاعل الكلي لخلية تتكون من قطبي قصدير ورصاص تمثله المعادلة التالية :

$$Pb^{2+}(aq) + Sn(s) \longrightarrow Pb(s) + Sn^{2+}(aq)$$

احسب القوة الدافعة الكهربائية للخلية تحت هذه الظروف :

أ) عند الظروف القياسية لكلا القطبين. $\left(\left[Sn^{2+}\right]=\left[Pb^{2+}\right]\right)$

ب) عند التراكيز :

$$\left(\left[Sn^{2+}\right]=1 \times 10^{-2}\ mol/L,\ \left[Pb^{2+}\right]= 0.2\ mol/L\right)$$

ج) عند التراكيز :

$$\left(\left[Sn^{2+}\right]= 0.4\ mol/L,\ \left[Pb^{2+}\right]= 0.005\ mol/L\right)$$

وفي كل الحالات الثلاث عين اتجاه التفاعل.

الفصل الخامس

ثابت التوازن وحسابه من قياسات القوة الدافعة الكهربائية

العلاقة بين ثابت التوازن وجهد الخلية القياسي $\left(E^{o}_{cell}\right)$

05^{th} Chapter

Determination of Equilibrium Constant From EMF Measurement

The Relationship Between Equilibrium Constant $\left(E^{o}_{cell}\right)$ *and*

الفصل الخامس

ثابت التوازن وحسابه من قياسات القوة الدافعة الكهربائية

Equilibrium Constant From EMF Measurement

العلاقة بين ثابت التوازن وجهد الخلية القياسي (E^{o}_{cell})

The Relationship Between Equilibrium Constant (E^{o}_{cell}) and

الخلية عبارة عن قطبين موصولين ببعضهما البعض، وأحدهما قبل التوصيل أعلى جهد اختزال من الآخر. بمعنى أنهما مهيئان لحظة التوصيل لأن تسري الإلكترونات في الجزء الخارجي من الدائرة الكهربائية من القطب الأغنى بالإلكترونات وهو الأخفض في جهد الاختزال إلى القطب الأفقر بالإلكترونات وهو الأعلى في جهد الإختزال.

أما جهد الخلية لحظة التوصيل وهو :

$$E_{cell} = E_{cathode} - E_{anode}$$

فيمثل الفرق بين هذين الجهدين عند تلك اللحظة فور وصل قطبي الخلية حيث تسري الإلكترونات من القطب الغني بها وهو الأخفض في جهد الاختزال إلى القطب الفقير بها وهو الأعلى في جهد الاختزال. ويبدأ جهد الخلية لحظة توصيل أقطابها بالإنخفاض

بمرور الزمن إلى أن يتساوى فيها القطبان في الجهد وذلك حينما يتوقف سريان الإلكترونات بفعل عدم وجود فرق في الوجود الإلكتروني (الكثافة الإلكترونية) على القطبين.

لقد اختل التوازن القائم عند القطبين لحظة توصيلهما ببعضهما البعض، وكانت قيمة جهد الخلية (قوتها الكهربائية الدافعة) تساوي الفرق $\left(E_{cell} = E_{cathode} - E_{anode}\right)$، ولكن هذا التوازن المختل يستعاد تدريجياً حتى يتحقق في نهاية المطاف. وخلال ذلك تتناقص القوة الدافعة الكهربائية حتى تتلاشى وتصبح صفراً عند التوازن. وتوصف الخلية عندئذ بأنها ميتة أو منهكة (exhausted cell).

على ضوء ما سبق فإن جهد الخلية لحظة التوصيل تحدده معادلة نيرنست :

$$E_{cell} = E^{o}_{cell} - \frac{RT}{zF}\ln Q$$

وطاقتها الحرة تحددها معادلة فانت هوف :

$$\Delta G = \Delta G^{o} + RT\ln Q$$

وعند التوازن فإن :

$$E = 0$$

$$\Delta G = 0$$

$$Q = K$$

أي أن :

$$E^{o}_{cell} = \frac{RT}{zF}\ln K$$

$$\Delta G^{o} = -R\ T\ \ln K$$

حيث أن $\left(E^{o}_{cell} = \frac{RT}{zF}\ln K \right)$: معادلة نيرنست عند التوازن.

و $\left(\Delta G^{o} = -R\ T\ \ln K\right)$ معادلة فانت هوف عند التوازن.

ولقد سبق وأن أخذنا العلاقة بين طاقة جبس الحرة وجهد الخلية :

$$\Delta G^{o} = -z\ E^{o}_{cell}\ F$$

وبمساواة العلاقتين :

$$\Delta G^{o} = -R\ T\ \ln K\ \&\ \Delta G^{o} = -Z\ E^{o}_{cell}\ F$$

$$\Rightarrow -R\ T\ \ln K = -Z\ E^{o}_{cell}\ F$$

$$R\ T\ \ln K = Z\ E^{o}_{cell}\ F$$

$$\Rightarrow \ln K = \frac{Z\ E^{o}_{cell}\ F}{R\ T}$$

$$\therefore K = e^{Z\ E^{o}_{cell} F/RT}$$

ويمكن حساب جهد الخلية القياسي E^{o}_{cell} كما يلي :

$$R\ T\ \ln K = z\ E^{o}_{cell}\ F$$

$$E^{o}_{cell} = \frac{RT}{z\ F}\ln K$$

وبالتالي فإن العلاقة بين جهد الخلية القياسي وثابت الإتزان (K) تلخصها العلاقة :

$$\ln K = \frac{Z\,E^{o}_{cell}\;F}{R\,T}$$

أو

$$E^{o}_{cell} = \frac{RT}{ZF}\ln K$$

والعلاقة الأخيرة $\left(E^{o}_{cell} = \frac{RT}{ZF}\ln K\right)$ من أهم الطرق لحساب جهد الخلية القياسي.

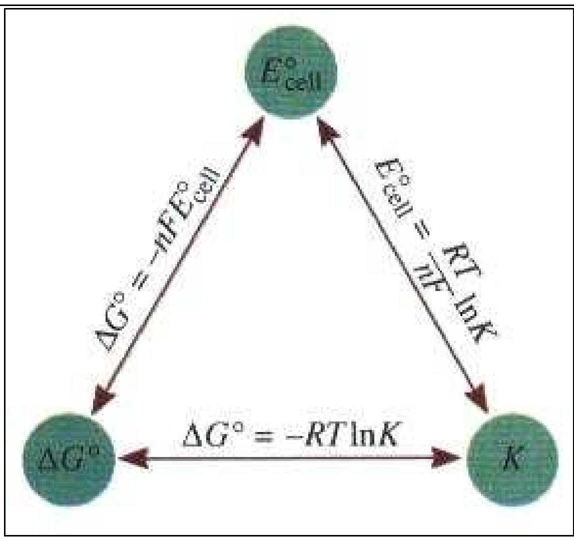


Fig. (5-1) : Relationships among E^{o}_{cell}, K and ΔG^{o}

الفصل الخامس : حالة التوازن الثيرموديناميكي

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزازي

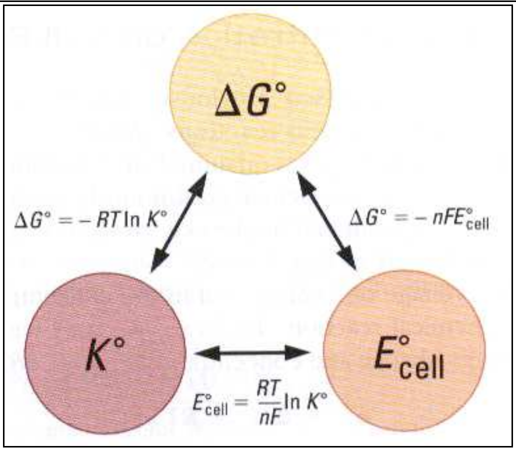


Fig. (5-2) : The relationships linking $\Delta G^o, E^o_{cell}, K$ **.** Given any one of the values, the other two can be calculated.

مثال (٥-١)

احسب ثابت التوازن للتفاعل التالي عند (25 ºC) :

$$Hg_2Cl_2(s) + Zn(s) \longrightarrow 2Hg(L) + 2Cl^-(aq) + Zn^{2+}(aq)$$

علماً بأن جهود الإختزال القياسية :

$$\left(E^o_{Zn} = -0.7628\ V,\ E^o_{Hg_2Cl_2} = 0.2678\ V\right)$$

الحل

لكي نحسب ثابت التوازن لا بد من كتابة التفاعل الكلي للخلية كما يلي :

$$Zn(s) \longrightarrow Zn^{2+}(aq) + 2\overline{e}$$

$$Hg_2Cl_2(s) + 2\overline{e} \longrightarrow 2Hg(L) + 2Cl^-(aq)$$

$$Zn(s) + Hg_2Cl_2(s) \longrightarrow Zn^{2+}(aq) + 2Hg(L) + 2Cl^-(aq)$$

ويمكن حساب ثابت الإتزان بطريقتين :

الطريقة الأولى :

من العلاقة :

$$\ln K = \frac{Z\,E^{o}_{cell}\,F}{R\,T}$$

$$k = e^{\left(\frac{Z\,E^{o}_{cell}\,F}{R\,T}\right)}$$

$$k = e^{\left(\frac{2 \times (0.2678 - (-0.7628)) \times 96500}{8.314 \times 298}\right)}$$

$$k = e^{(80.28)}$$

$$k = 7.331 \times 10^{34}$$

والطريقة الثانية :

يمكن حساب ثابت التوازن من خلال حساب قيمة الطاقة الحرة القياسية كما يلي :

$$\Delta G^{o} = -\,z\,E^{o}\,F$$

$$\Delta G^{o} = -\,2 \times \left(0.2678 - (-\,0.7628)\right) \times 96500$$

$$\Delta G^{o} = -\,198905.8\ J$$

ومنها يمكن حساب ثابت التوازن وفقاً للعلاقة :

$$\Delta G^{o} = -R\ \ T\ \ \ln K$$

$$-198905.8 = -8.314 \times 298 \ln K$$

$$\ln K = \frac{-198905.8}{-8.314 \times 298}$$

$$K = e^{\left(\frac{-198905.8}{-8.314 \times 298}\right)}$$

$$K = e^{80.28}$$

$$K = 7.331 \times 10^{34}$$

مثال (٥-٢)

إذا علمت أن الجهد القياسي لقطب الفضة أيونات الفضة (Ag^{+}/Ag) يساوي $(0.7991\ \ V)$، وأن حاصل إذابة ملح بروميد الفضة $(K_{sp} = 4.95 \times 10^{-13})$ فاحسب الجهد القياسي لقطب الفضة/بروميد الفضة $(Ag, AgBr/Br^{-})$.

الحل

حاصل الإذابة لملح بروميد الفضة هو ثابت الإتزان للتفكك التالي :

$$AgBr(s) \xrightleftharpoons{H_2O} Ag^{+}(aq) + Br^{-}(aq) \qquad K_{sp} = 4.95 \times 10^{-13}$$

والتفاعلات التي تحدث في الخلية السابقة هي :

$$Ag(s) \longrightarrow Ag^{+}(aq) + \bar{e} \qquad E^{o}_{anode} = 0.7991\ V$$

$$AgBr(s) + \bar{e} \longrightarrow Ag(s) + Br^{-}(aq) \qquad E^{o}_{cathode} = ?$$

$$AgBr(s) \longrightarrow Ag^{+}(aq) + Br^{-}(aq)$$

ويمكن حساب جهد المهبط من العلاقة :

$$E^{o}_{cell} = E^{o}_{cathode} - E^{o}_{anode}$$

ولكن جهد المهبط غير معلوم بل هو المطلوب. وبالتالي فإننا نحسب جهد الخلية القياسي بمعلومة ثابت الإتزان (حاصل الإذابة) كما يلي :

$$E^{o}_{cell} = \frac{RT}{zF} \ln K_{sp}$$

$$E^{o}_{cell} = \frac{8.314 \text{ x } 298}{2 \times 96500} \ln \left(4.95 \times 10^{-13}\right)$$

$$E^{o}_{cell} = -\ 0.7275\ V$$

ومن هذه القيمة يمكن حساب جهد المهبط :

$$E^{o}_{cell} = E^{o}_{cathode} - E^{o}_{anode}$$

$$-\ 0.7275 = E^{o}_{cathode} - (0.7991)$$

$$E^{o}_{cathode} = -\ 0.7275 + 0.7991$$

$$E^{o}_{cathode} = +\ 0.0716\ V$$

مثال (٥-٣)

احسب ثابت التوازن (K) للتفاعل الحادث في خلية دانيال :

$$Zn(s)\left|Zn^{2+}(aq,\ 1\ M)\right\|Cu^{2+}\ (aq,\ 1\ M)\left|Cu(s)\right.$$

علماً بأن جهود الإختزال القياسية :

$$\left(E^{o}_{Zn} = -\ 0.7628\ V,\ E^{o}_{Cu} = +\ 0.337\ V\right)$$

الحل

$$\ln K = \frac{z\ E^{o}_{cell}\ F}{R\ T}$$

$$\ln K = \frac{2 \times \left(0.337 - (-\ 0.7628\ )\right) \times 96500\ C}{(8.314\ J/K.mol) \times (298\ K)} = 85.69$$

$$K = e^{85.69} = 1.64 \times 10^{37}$$

مثال (٥-٤)

خلية كهربائية على الصورة :

$$Ni(s)\left|Ni^{2+}(aq,\ 1\ M)\right\|Cu^{2+}(aq,\ 1\ M)\left|Cu(s)\right.$$

فإذا علمت أن جهود الإختزال القياسية هي :

$$\left(E^{o}_{Ni} = -\ 0.25\ V,\ E^{o}_{Cu} = 0.337\ V\right)$$

أكتب :

أ) تفاعلات الأكسدة والاختزال والتفاعل الكلي للخلية.

ب) احسب جهد الخلية القياسي

ج) احسب التغير في طاقة جبس الحرة ΔG^o

الحل

أ) كتابة تفاعلات الأكسدة والاختزال والتفاعل الكلي :

$$\underbrace{\underbrace{Ni(s)|Ni^{2+}(aq,\ 1\ M)}_{\substack{\text{anode}\\ \downarrow \\ Ni(s) \longrightarrow Ni^{2+}(aq) + 2\bar{e}}} \ \| \ \underbrace{Cu^{2+}(aq,\ 1\ M)/Cu(s)}_{\substack{\text{cathode}\\ \downarrow \\ Cu^{2+}(aq) + 2\bar{e} \longrightarrow Cu(s)}}}_{Ni(s) + Cu^{2+}(aq) \longrightarrow Ni^{2+}(aq) + Cu(s)}$$

ب) حساب جهد الخلية القياسي :

$$E^o_{cell} = \underbrace{E^o_{cathode}}_{Cu} - \underbrace{E^o_{anode}}_{Ni}$$

$$E^o_{cell} = 0.337 - (-0.25)$$

$$E^o_{cell} = 0.587\ V$$

ج) حساب التغير في طاقة جبس الحرة:

$$\Delta G^o = -z\,E^o_{cell}F$$

$$\Delta G^o = -2 \times (0.587) \times 96500$$

$$\Delta G^o = -113291\ J$$

$$\Delta G^o = -113.3\ kJ$$

مثال (٥-٥)

خلية على الصورة :

$$Zn(s)|Zn^{2+}(aq, 1\ M)\ \|\ Ag^{+}(aq, 1\ M)|Ag(s)$$

فإذا علمت أن جهود الإختزال القياسية :

$$\left(E^{o}_{Zn} = -\ 0.764\ V,\ E^{o}_{Ag} = 0.799\ V\right)$$

أ) احسب جهد الخلية القياسي.

ب) احسب نسبة التركيز $\frac{[Zn^{2+}]}{[Ag^{+}]}$ إذا أصبح جهد الخلية (0 V).

الحل

أ) حساب جهد الخلية القياسي :

$$E^{o}_{cell} = \underbrace{E_{cathode}}_{Ag} - \underbrace{E_{anode}}_{Zn}$$

$$E = 0.799 - (-\ 0.764) = 1.563\ V$$

ب) حساب نسبة التركيز $\frac{[Zn^{2+}]}{[Ag^{+}]}$ إذا صار جهد الخلية صفر فولت:

التفاعل الكلي للخلية :

$$Zn(s) + 2Ag^{+}(aq) \longrightarrow Zn^{2+}(aq) + 2Ag(s)$$

وبتطبيق معادلة نيرنست :

$$E_{cell} = E^{o}_{cell} - \frac{RT}{ZF}\ln\frac{\left[Zn^{2+}\right]}{\left[Ag^{+}\right]^{2}}$$

$$0 = 1.563 - \frac{0.0591}{2}\log\frac{\left[Zn^{2+}\right]}{\left[Ag^{+}\right]^{2}}$$

$$1.563 = \frac{0.0591}{2}\log\frac{\left[Zn^{2+}\right]}{\left[Ag^{+}\right]^{2}}$$

$$\log\frac{\left[Zn^{2+}\right]}{\left[Ag^{+}\right]^{2}} = \frac{1.563}{0.02955}$$

$$\log\frac{\left[Zn^{2+}\right]}{\left[Ag^{+}\right]^{2}} = 52.89$$

$$\frac{\left[Zn^{2+}\right]}{\left[Ag^{+}\right]^{2}} = 7.76 \times 10^{52}$$

مثال (٥-٦)

لديك الخلية التالية :

$$Cu(s)\left|Cu^{2+}(aq\ ,1M)\right\|Pb^{2+}(aq\ ,1M)\left|Pb(s)\right.$$

فإذا علمت أن جهود الإختزال القياسية :

$$\left(E^{o}_{Cu} = 0.337\ V,\ E^{o}_{Pb} = -\ 0.126\ V\right)$$

أ) احسب جهد الخلية القياسي بناء على الترميز.

ب) احسب التغير في الطاقة الحرة ΔG^o بناء على الترميز.

ج) احسب ثابت الإتزان في حالة التفاعل التلقائي.

الحل

أ) حساب جهد الخلية القياسي وفقاً للترميز:

$$\underbrace{Cu(s)|Cu^{2+}(aq\ ,1M)}_{\text{anode}} \ \| \ \underbrace{Pb^{2+}(aq\ ,1M)|Pb(s)}_{\text{cathode}}$$

$$E^o_{cell} = \underbrace{E^o_{cathode}}_{Pb} - \underbrace{E^o_{anode}}_{Cu}$$

$$E^o_{cell} = -\ 0.126 - 0.337$$

$$E^o_{cell} = -\ 0.463\ V$$

ب) حساب التغير في الطاقة الحرة وفقاً للترميز :

$$\Delta G^o = -\ z\ \ E^o_{cell}\ \ F$$

$$\Delta G^o = -\ 2 \times (-\ 0.463) \times 96500$$

$$\Delta G^o = +\ 89359\ J$$

$$\Delta G^o = 89.4\ kJ$$

وتدل القيمة الموجبة للتغير في الطاقة الحرة القياسية على أن التفاعل في الترميز غير تلقائي :

$$Cu(s) + Pb^{2+}(aq) \longrightarrow Cu^{2+}(aq) + Pb(s)$$

بينما التفاعل التلقائي هو العكسي :

$$Pb(s) + Cu^{2+}(aq) \longrightarrow Pb^{2+}(aq) + Cu(s)$$

ويكون الترميز له :

$$Pb(s)\left|Pb^{2+}(aq,1M)\right\|Cu^{2+}(aq,1M)\left|Cu(s)\right.$$

ويكون التغير في الطاقة الحرة لهذا التفاعل التلقائي

$$\Delta G^o = -\ 89.4\ kJ$$

ج) حساب ثابت الإتزان في حالة التفاعل التلقائي :

$$\Delta G^o = -\ RT \ln K$$

$$\ln K = -\ \frac{\Delta G^o}{RT}$$

$$\ln K = -\ \frac{89.4 \times 10^3\ J}{(8.314 J/K.mol) \times 298}$$

$$K = e^{\,36.084} = 4.69 \times 10^{15}$$

مثال (٥-٧)

لديك التفاعل التالي الذي يمثل خلية كهربائية مكونة من الزنك والكادميوم :

$$Zn(s) + Cd^{2+}(aq) \longrightarrow Zn^{2+}(aq) + Cd(s)$$

أ) أكتب تفاعلات كل من الآنود والكاثود والتفاعل الكلي.

ب) احسب جهد الخلية القياسي علماً بأن جهود الإختزال القياسية

هي : $\left(E^o_{Zn} = -0.76\ V,\ E^o_{Cd} = -0.4\ V\right)$

ج) احسب ثابت الإتزان K

د) احسب التغير في الطاقة الحرة القياسية.

الحل

أ) تفاعلات الآنود والكاثود :

$Zn(s) \longrightarrow Zn^{2+}(aq) + 2\bar{e}$ oxidation

$Cd^{2+}(aq) + 2\bar{e} \longrightarrow Cd(s)$ reduction

$Zn(s) + Cd^{2+}(aq) \longrightarrow Zn^{2+}(aq) + Cd\,(s)$ overall reaction

ب) حساب جهد الخلية القياسي :

$$E^o_{cell} = \underbrace{E^o_{cathode}}_{Cd} - \underbrace{E^o_{anode}}_{Zn}$$

$$E^o_{cell} = -0.4 - (-0.76)$$

$$E^o_{cell} = 0.36\ V$$

ج) حساب ثابت الإتزان :

$$RT\ \ln K = z\,E^{o}_{cell}F$$

$$\ln K = \frac{z\,E^{o}_{cell}F}{RT}$$

$$\ln K = \frac{2 \times 0.36 \times 96500}{8.314 \times 298}$$

$$K = e^{\frac{2 \times 0.36 \times 96500}{8.314 \times 298}}$$

$$K = 1.51 \times 10^{12}$$

د) حساب التغير في الطاقة الحرة القياسي :

$$\Delta G^{o} = -\,z\,E^{o}_{cell}\ F$$

$$\Delta G^{o} = -\,2 \times 0.36 \times 96500$$

$$\Delta G^{o} = -\,69480\ J$$

$$\Delta G^{o} = -\,69.480\ kJ$$

مثال (٥-٨)

لديك التفاعل التالي :

$$Cl_2(g) + 2I^-(aq) \longrightarrow 2Cl^-(aq) + I_2(s)$$

فإذا علمت أن جهود الإختزال القياسية :

$$\left(E^{o}_{Cl_2} = 1.36\ V,\ E^{o}_{I_2} = 0.53\ V\right)$$

أ) احسب جهد الخلية القياسي.