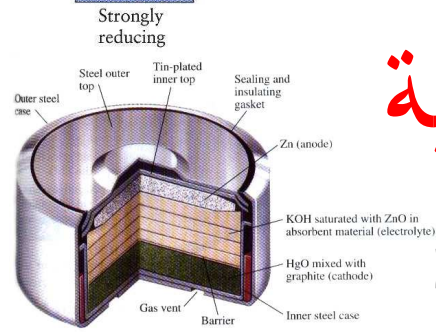
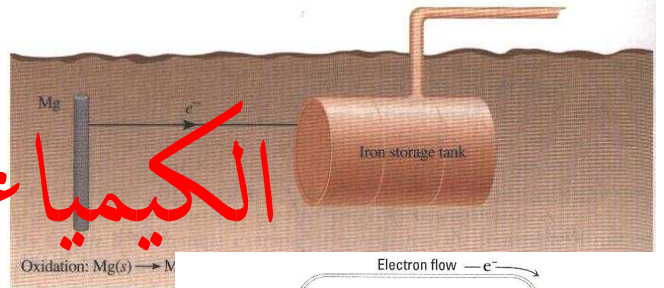


Charles D. Winters

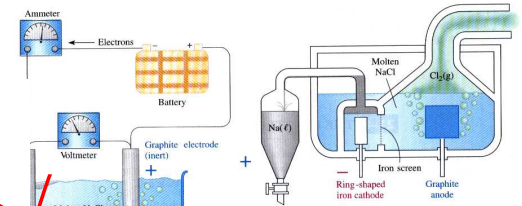
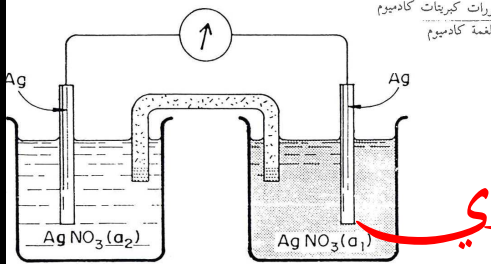
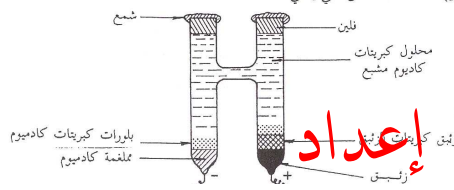
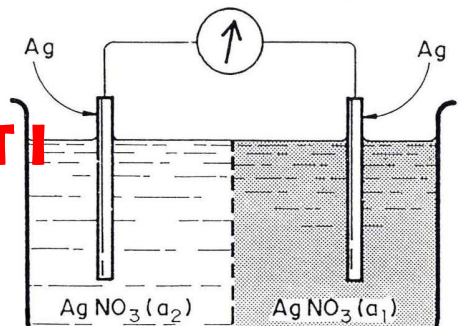
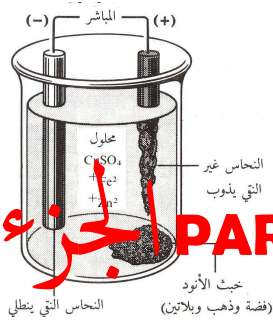
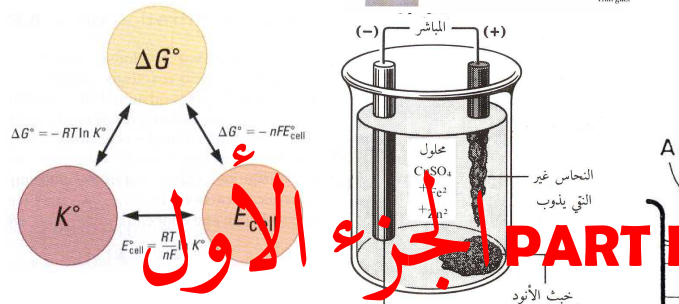
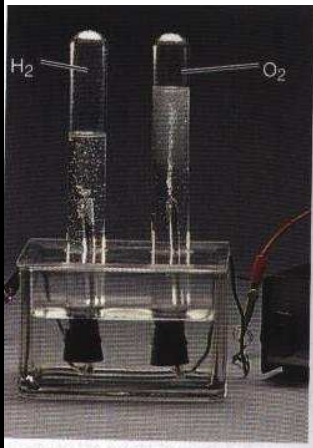
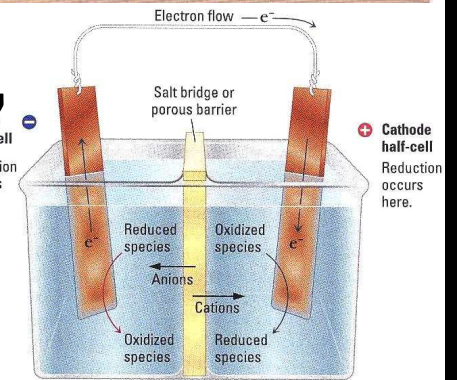


الكيمياء الكهربية



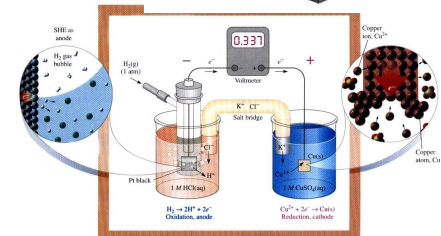
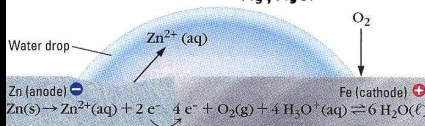
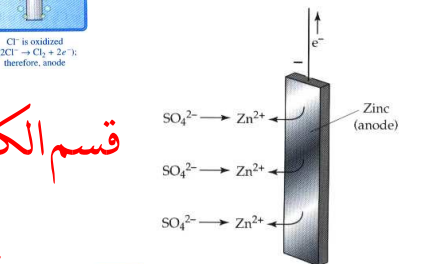
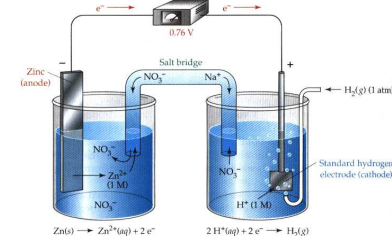
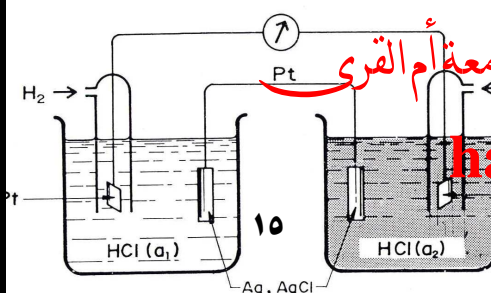
ELECTROCHEMISTRY

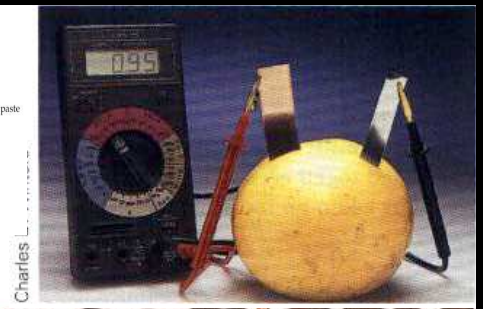
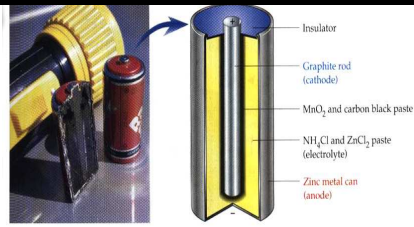
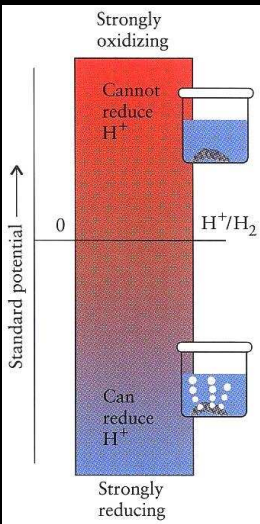
طلاب قسم الكيمياء



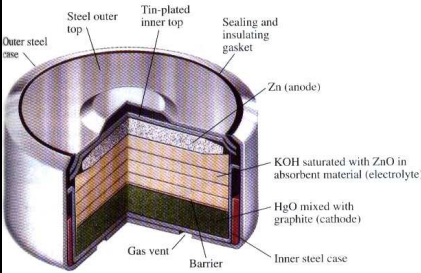
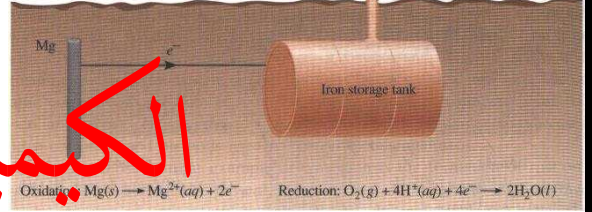
عمر بن عبد الله الهزازي / قسم الكيمياء - كلية العلوم التطبيقية - جامعة أم القرى

hazazi@hotmail.com



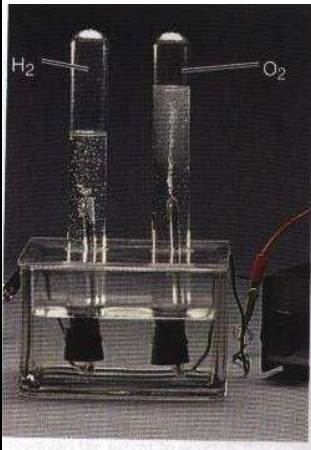
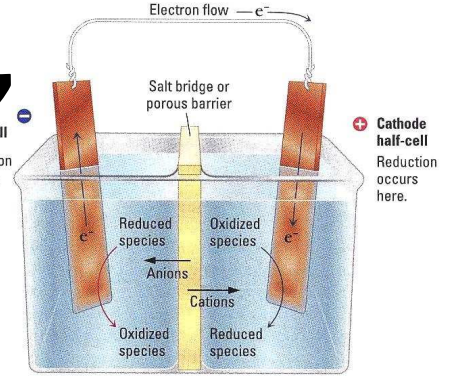


الكيمياء الكهربية



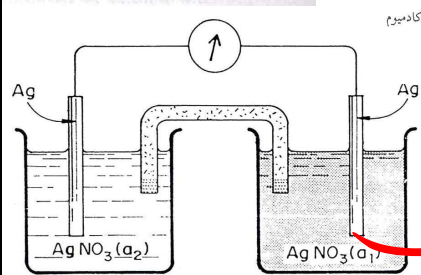
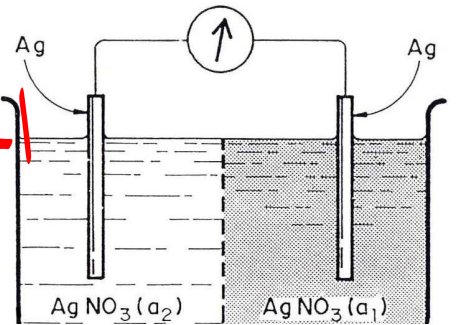
ELECTROCHEMISTRY

طلاب قسم الكيمياء

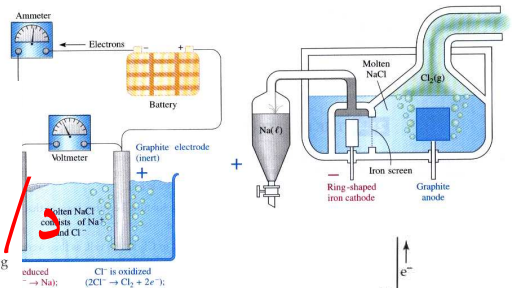


$\Delta G^\circ = -nFE^\circ_{cell}$
 $\Delta G^\circ = -RT \ln K^\circ$

المباشر (-) (+)
 محلول C_2SO_4
 التي يتأين Zn^{2+}
 النحاس التي تعطين
 (فضة وذهب وبلاتين)
 كبريتات كاديوم مشبع
 بلورات كبريتات كاديوم
 ملئمة كاديوم
 زئبق كبريتات التي تعطين
 زئبق
 رصاصي

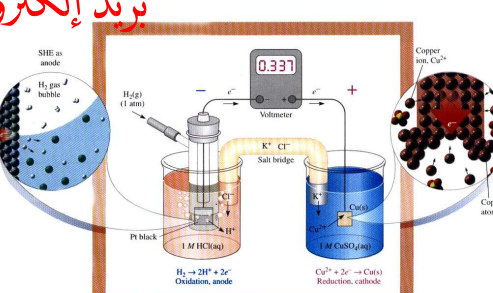
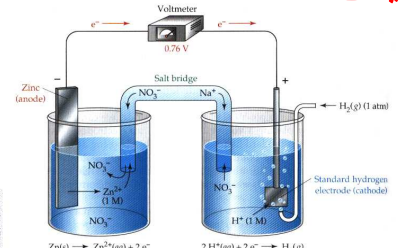
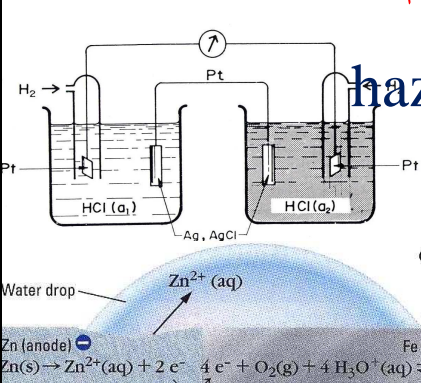


إعدادات
 أنود Cathode
 حثبات كبريتات كاديوم مشبع
 بلورات كبريتات كاديوم
 ملئمة كاديوم
 زئبق كبريتات التي تعطين
 زئبق
 رصاصي



قسم الكيمياء - كلية العلوم التطبيقية - جامعة أم القرى

بريد إلكتروني: hazazi@hotmail.com



الفهرس

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزازي

الفصل الأول : الأكسدة والاختزال

١٦	الأكسدة
١٦	الاختزال
١٦	العامل المؤكسد
١٦	العامل المختزل
١٧	المصعد
١٧	المهبط
٢٢	أعداد الأكسدة
٢٢	قواعد تحديد أعداد الأكسدة للعناصر
٢٨	تفاعلات الأكسدة والاختزال
٣٢	وزن معادلات الأكسدة والاختزال
٣٢	أولاً : طريقة الأيون – إلكترون (طريقة نصف التفاعل)
٤٣	ثانياً : طريقة أعداد الأكسدة

الفصل الثاني : الخلايا الجلفانية

٥٠	مقدمة
٥١	الفرق بين الخلية والبطارية
٥٤	أهمية الكيمياء الكهربائية وتطبيقاتها
٥٧	الوحدات الكهربائية والعلاقة بينها
٦٠	أقسام تيار الكهرباء
٦٠	التيار المتردد
٦٠	التيار المستمر
٦٠	تقسيم المواد من حيث توصيلها
٦١	الموصلات – المواد العازلة – أشباه الموصلات - الإليكتروليجات
٦٢	تفاعلات الأكسدة والاختزال
٦٢	تعريف الأكسدة – تعريف الاختزال
٦٨	الخلايا الجلفانية
٦٩	تركيب خلية دانيال الجلفانية
٧٩	طرق وصل الأقطاب في الخلية الجلفانية
٨٤	سريان التيار في الخلايا الجلفانية
٩٤	علامات (تعليم أو ترميز) الخلايا الكهروكيميائية
٩٤	قواعد ترميز الخلايا الكهروكيميائية
٩٩	مزيد من القراءة : تمثيل القطب
١٠١	تمثيل الخلية
١٠٤	قياس القوة الدافعة الكهربائية
١٠٦	طرق تعيين جهد الخلية
١٠٦	الطريقة الفولتامترية
١٠٦	الطريقة الجهدية

الفهرس

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزازي

١٠٩ مزيد من القراءة : قياس ق. د. ك

١١٥ الفصل الثالث: حساب جهد الخلية الجلفانية

١١٦ مقدمة

١١٩ مزيد من القراءة : جهد الاختزال أم جهد الأكسدة

١٢٦ اتفاقية الإشارة

١٢٨ تطبيقات على حساب جهد الخلية القياسي

١٣١ جهود الأقطاب المفردة

١٣١ الجهد القطبي ومنشأه

١٤٠ مزيد من القراءة : نشوء جهد القطب

١٤٦ قياس جهد القطب

١٤٨ الأقطاب القياسية

١٤٨ أولاً : قطب الهيدروجين القياسي

١٥٤ الأقطاب القياسية الثانوية الأخرى

١٥٤ الشروط اللازم توافرها في القطب القياسي

١٥٥ قطب الكالوميل القياسي

١٥٩ قطب الفضة/ كلوريد الفضة

١٦١ القطب الزجاجي

١٦٤ تطبيقات حسابية على جهود الأقطاب باستخدام الأقطاب القياسية

١٧٠ السلسلة الكهروكيميائية

١٧٧ جدول السلسلة الكهروكيميائية

١٨٢ ملحوظات هامة على السلسلة الكهروكيميائية

١٨٧ العوامل المؤثرة في جهد الخلية

١٨٨ دلالة قيمة جهد الخلية

١٨٩ تطبيقات حسابية على جهد الخلية الجلفانية

٢٤٥ الفصل الرابع : العلاقة بين الجهد والتركيز " معادلة نيرنست "

٢٤٦ اعتماد الجهد القطبي على التركيز

٢٥٥ تطبيقات حسابية على معادلة نيرنست

٢٥٥ أولاً : تطبيق معادلة نيرنست لحساب جهد القطب

٢٥٦ ثانياً : تطبيق معادلة نيرنست لحساب جهد الخلية

٢٦٢ تبسيط معادلة نيرنست

٢٦٣ مسائل حسابية محلولة على معادلة نيرنست

٢٨٣ الفصل الخامس**ثابت التوازن وحسابه من قياسات القوة الدافعة الكهربائية**

٢٨٨ تطبيقات حسابية محلولة

الفهرس

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزازي

٣١٠

الفصل السادس**حساب بعض دوال الديناميكا الحرارية ممن قياسات القوة الدافعة الكهربائية**

٣١١

تغيرات الإنثالبي والأنتروبي

٣١٦

تطبيقات حسابية محلولة

٣٢٠

الفصل السابع : العلاقة بين طاقة جيبس الحرة وجهد الخلية

٣٢٤

تطبيقات حسابية محلولة

٣٣١

الفصل الثامن : جهد الخلية ودرجة الحرارة

٣٤١

الفصل التاسع : قياس الأس الهيدروجيني

٣٥٠

الفصل العاشر : تصنيف الأقطاب

٣٥٦

أولاً : الأقطاب من النوع الأول

٣٥٦

(١) قطب المعدن/ أيونات المعدن

٣٥٨

(٢) قطب اللامعدن / أيونات اللامعدن

٣٥٩

(٣) القطب الغازي

٣٦٠

تطبيقات حسابية على الأقطاب الغازية

٣٦٥

(٤) القطب المملغم

٣٦٦

ثانياً : الأقطاب من النوع الثاني

٣٦٧

(١) قطب المعدن/ ملح شحيح الذوبان

٣٦٧

(أ) قطب الكالوميل

٣٧١

(ب) قطب الفضة - كلوريد الفضة

٣٧٢

(ج) قطب الزئبق / كبريتات الزئبق الأحادي

٣٧٢

(٢) قطب المعدن / أكسيد المعدن

٣٧٢

(أ) قطب الأنتيمون / أكسيد الأنتيمون

٣٧٣

(ب) قطب الزئبق/ أكسيد الزئبق

٣٧٦

ثالثاً : الأقطاب من النوع الثالث

٣٧٩

رابعاً : أقطاب الأكسدة والاختزال

الفهرس

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزازي

٢٨٢	الفصل الحادي عشر : تصنيف الخلايا
٢٨٣	أولاً : سبب اختلاف جهدي نصفي الخلية
٣٨٣	أ) خلايا التركيز
٣٨٤	ب) خلايا كيميائية
٢٨٥	ثانياً : طريقة وصل نصفي الخلية
٣٨٦	أ) خلايا غير مصحوبة بانتقال
٢٨٦	ب) خلايا مصحوبة بانتقال
٣٨٧	أولاً : خلايا مصحوبة بجهد اتصال السائلين
٣٨٧	ب) خلايا غير مصحوبة بجهد اتصال السائلين
٢٨٩	خلايا التركيز
٢٨٩	١) خلايا التركيز غير المصحوبة بانتقال
٣٩٠	أ) خلايا تركيز مملغمة الأقطاب
٣٩٢	ب) خلايا تركيز غازية الأقطاب
٣٩٤	ج) خلايا تركيز إلكتروليتي
٢٩٨	٢) خلايا التركيز المصحوبة بانتقال
٣٩٩	أ) الخلايا المصحوبة بجهد اتصال
٤٠٤	ب) الخلايا غير المصحوبة بجهد اتصال
٤٠٦	مزيد من القراءة عن خلايا التركيز وأنواعها
٤١٦	ثانياً : الخلايا الكيميائية
٤١٦	١) الخلايا الكيميائية غير المصحوبة بانتقال
٤١٧	٢) الخلايا الكيميائية المصحوبة بانتقال
٤١٧	أ) الخلايا المصحوبة بجهد اتصال
٤٢٠	ب) الخلايا غير المصحوبة بجهد اتصال
٤٢٢	ثالثاً : خلايا أخرى
٤٢٢	١) خلايا الأكسدة والاختزال
٤٢٣	٢) الخلايا التجارية
٤٢٥	أ) الخلايا الأولية
٤٢٥	• الخلية (البطارية) الجافة
٤٣٠	• الخلايا (البطاريات) القلوية
٤٣٢	• خلية الفضة
٤٣٤	• خلايا الوقود
٤٣٨	ب) الخلايا الثانوية

الفهرس

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزازي

٤٦٤

الفصل الثالث عشر : المعايير الجهدية

٤٦٥

(أ) تفاعلات التعادل

٤٦٨

(ب) معايير الترسيب

٤٦٩

(ج) تفاعلات الأكسدة والاختزال

٤٧٢

الفصل الرابع عشر**التطبيقات العملية باستخدام قياسات القوة الدافعة الكهربائية**

٤٧٣

(١) تقدير قيمة الفعالية ومعامل الفعالية

٤٧٤

(٢) تقدير ثابت الاتزان

٤٧٦

(٣) تقدير حاصل الإذابة

٤٨٠

(٤) تقدير تكافؤ الأيونات

٤٨٢

(٥) تعيين نقطة الانتقال

٤٨٤

(٦) تعيين فعالية أيون الهيدروجين

٤٨٥

فعالية أيون الهيدروجين والأس الهيدروجيني

٤٩١

قطب الكوينهيدرون

٤٩١

تحضير قطب الكوينهيدرون

٤٩١

تركيب قطب الكوينهيدرون

٤٩٨

قطب الزجاج

٤٩٨

تركيب قطب الزجاج

٤٩٩

طريقة استخدام قطب الزجاج

٥٠٠

حساب قيمة جهد قطب الزجاج

٤٧٢

الفصل الرابع عشر : تطبيقات الخلايا الجلفانية

٥٠٣

أولاً : التطبيقات العلمية الكيميائية

٥٠٣

(١) الحصول على قوة دافعة كهربائية معينة

٥٠٥

(٢) التنبؤ بإمكانية حدوث تفاعل كيميائي معين

٥٠٩

(٣) ترتيب العوامل المختزلة أو المؤكسدة

٥١٠

(٤) اختيار عامل مختزل (أو مؤكسد) لمادة واحدة

٥١٢

٥ حساب ثابت التوازن

٥١٥

(أ) حساب الحاصل الأيوني للماء

٥١٦

(ب) حساب حاصل الإذابة لملاح شحيح الذوبان

٥١٨

(ج) حساب ثوابت تأين الأحماض والقواعد الضعيفة

٥١٩

(٦) حساب التوابع الثيرموديناميكية

٥٢١

(٧) تحديد الرقم الهيدروجيني

٥٢٩

(٨) إيجاد معاملات الفعالية

٥٣٦

(٩) إيجاد أعداد الحمل

الفهرس

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزازي

٥٤٠	(١٠) إيجاد جهد الاتصال
٥٤٤	الفصل الحادي عشر : خلايا الوقود
٥٥٥	الفصل السابع عشر : البطاريات
٥٥٦	البطاريات الشائعة
٥٥٧	الخلايا الأولية (الابتدائية)
٥٥٧	(١) الخلية الجافة (خلية لي كلانشيه)
٥٦٣	(٢) الخلايا الجافة القلوية
٥٦٤	(٣) خلية (بطارية) الزنق
٥٦٨	ثانياً : البطاريات الثانوية
٥٦٩	(١) خلية مركم الرصاص (بطارية رصاص – حمض)
٥٧٩	(٢) بطاريات النيكل – الكادميوم (خلية النيكاد)
٥٨٢	(٣) بطاريات نيكل – هيدريد المعدن
٥٨٣	(٤) بطاريات الليثيوم (بطاريات أيون الليثيوم)
٥٨٨	الفصل الثامن عشر : البولوغرافي
٥٩٢	الفصل التاسع عشر : التحليل الكهربائي
٥٩٣	التوصيل المعدني والإليكتروليتي
٥٩٦	التحليل الكهربائي
٥٩٦	الفرق بين الخلية الجلفانية الفولتية وخلية التحليل الكهربائي
٥٩٩	بعض الظواهر المرتبطة بعملية التحليل الكهربائي
٥٩٩	جهد التفكك
٦٠٢	أمثلة على خلايا إلكتروليتي
٦٠٢	التحليل الكهربائي لمحلول كلوريد الهيدروجين
٦٠٤	التحليل الكهربائي لمصهور كلوريد الصوديوم
٦١٠	التحليل الكهربائي للماء : إنتاج الهيدروجين كهربائياً
٦١٣	التحليل الكهربائي في وسط مائي
٦١٤	التحليل الكهربائي لمحلول يوديد البوتاسيوم
٦١٨	قواعد للتحليل الكهربائي في المحاليل المائية
٦٢٠	التحليل الكهربائي لمحلول كلوريد الصوديوم
٦٢٦	التحليل الكهربائي لمحلول كبريتات النحاس
٦٢٧	التحليل الكهربائي لمحلول كلوريد النحاسيك
٦٢٨	التحليل الكهربائي لمحلول كبريتات الصوديوم
٦٣٣	التحليل الكهربائي لمحلول هيدروكسيد الصوديوم

الفهرس

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزازي

٦٣٦	التحليل الكهربائي بمشاركة الأقطاب
٦٣٧	تطبيقات عملية للتحليل الكهربائي
٦٣٧	التحليل الكهربائي لمصهور كلوريد الصوديوم : تصنيع الصوديوم
٦٤١	التحليل الكهربائي لمحلول كلوريد الصوديوم : تصنيع الكلور وهيدروكسيد الصوديوم
٦٤٧	تصنيع الألومنيوم
٦٥١	الحصول على معدن المغنسيوم
٦٥٢	التنقية والطلاء الكهربائي : تنقية النحاس
٦٥٨	نواتج الأقطاب
٦٦١	الترسيب والطلاء الكهربائي

٦٦٧ الفصل العشرون : قوانين فاراداي للتحليل الكهربائي

٦٦٨	المظاهر الكمية للتحليل الكهربائي : حساب عدد الإلكترونات
٦٧٥	قوانين فاراداي للتحليل الكهربائي
٦٧٥	قانون فاراداي الأول
٦٧٧	حساب المكافئ الكهروكيميائي
٦٨٢	توضيح لقانون فاراداي الأول
٦٨٣	تعريف الفاراداي
٦٨٣	تعريف الكولوم
٦٨٤	حساب كمية الكهرباء
٦٨٤	قوانين مشتقة من قانون فاراداي الأول
٦٨٦	قانون فاراداي الثاني
٦٨٩	تطبيقات حسابية على قوانين فاراداي
٧٣٣	بعض الوحدات المستخدمة في الكيمياء الكهربائية
٧٦٠	كفاءة التيار

٧٦٠ أسباب انخفاض كفاءة التيار

٧٦٠	(١) إعادة اتحاد المواد الأولية الناتجة على سطح القطب
٧٦١	(٢) عدم ثبات النواتج الأولية
٧٦١	(٣) حدوث بعض التفاعلات مع القطب أو الإلكتروليت
٧٦٢	(٤) حدوث تفاعلات قطبية غير مفيدة
٧٦٢	(٥) تولد حرارة

٧٦٣ الفصل الحادي والعشرون**الطبيعة الفيزيائية للفلزات المترسبة كهربائياً**

٧٦٤	العوامل المؤثرة على خصائص الفلزات المترسبة كهربائياً
٧٦٤	(١) كثافة التيار
٧٦٥	(٢) تركيز الإليكتروليت

الفهرس

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزازي

٧٦٦	٣) درجة الحرارة
٧٦٦	٤) المادة الغروية
٧٦٨	٥) طبيعة القطب
٧٦٨	٦) طبيعة الإليكتروليت
٧٦٨	أثر نوع الأنيون على الراسب
٧٦٩	أثر تكافؤ الكاتيون
٧٧٠	أثر الأيونات المعقدة
٧٧٠	١) معقدات السيانيدات
٧٧١	٢) معقدات الكروم
٧٧٢	تعاقد الأيونات المختلفة في آن واحد
٧٧٧	فصل الفلزات بالتحليل الكهربائي
٧٨٢	إزالة الاستقطاب لترسب فلز
٧٨٤	الفصل الثاني والعشرون : التآكل
٧٨٥	مقدمة
٧٨٩	تفاعلات تآكل معدن (M)
٧٩٢	تفاعلات التآكل في الوسط الحامضي (أو قليل الحموضة)
٧٩٥	تفاعلات التآكل في الوسط القاعدي (أو المتعادل)
٧٩٧	مخاطر التآكل ومضاره
٨٠٠	منع التآكل والحماية منه
٨٠٠	١) استخدام مثبطات التآكل
٨٠٠	أنواع المثبطات
٨٠٠	أ) مثبطات مصعدية
٨٠٠	ب) مثبطات مهبطية
٨٠١	ج) مثبطات ذات الطبيعة المزوجة
٨٠١	٢) طلاء سطح المعدن باستخدام البويات أو المعادن
٨٠١	٣) تغطية سطح المعدن بشحم أو زيت
٨٠١	٤) السماح بتكون غشاء رقيق من أكسيد المعدن
٨٠١	٥) الحماية المصعدية
٨٠٢	٦) الحماية المهبطية
٨٠٦	الحماية المهبطية بواسطة وصل معدن بمعدن آخر
٨٠٩	مزيد من القراءة : تآكل المعادن
٨٠٩	أ) الذهب والبلاتين
٨١٠	ب) الألومنيوم
٨١١	ج) النحاس
٨١١	د) الرصاص
٨١٢	هـ) الحديد

الفهرس

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزازي

٨٢٢	الفصل الثالث والعشرون : أنواع خلايا التآكل الكهروكيميائية
٨٢٣	أولاً : خلايا التآكل الجلفاني
٨٢٩	مزيد من القراءة : خلايا تآكل نكونة من فلزات غير متماثلة
٨٣٧	(١) أمثلة توضيحية للتآكل الجلفاني الناتج من معدنين مختلفين
٨٤٢	(٢) وجود الشوائب
٨٤٣	(٣) التأثير الحراري على المعدن
٨٤٤	(٤) التأثير الكيميائي على المعدن
٨٤٥	ثانياً : التآكل التركيبي للخلية
٨٤٥	(أ) خلايا التآكل الناتجة من الاختلاف في تركيز الأكسجين (خلايا التهوية التفاضلية)
٨٥٠	مثال توضيحي (٣) : التآكل بالقطرة
٨٥٢	مثال توضيحي (٤) : تآكل ألواح المعادن الرأسية
٨٥٤	مثال توضيحي (٥) : تآكل أنبوب مدفون
٨٥٤	طرق استبعاد الأكسجين من المحاليل المائية
٨٥٦	مزيد من القراءة : خلايا فرق التركيز في الأكسجين
٨٥٩	(ب) التآكل الناتج من الاختلاف في تركيز الإليكتروليت
٨٦١	(ج) خلايا الفلز مع الأكسيد
٨٦٣	(د) خلايا فرق الإجهاد
٨٦٤	(هـ) خلايا فرق التركيز في الأملاح
٨٦٥	ثالثاً : الخلايا الإليكتروليتيبة
٨٦٦	الفصل الرابع والعشرون : السيطرة على التآكل الفلزي
٨٦٧	أولاً : الاختيار الجيد لمواد الإنشاء والتشييد
٨٦٩	ثانياً : ظروف التعديل
٨٧١	مزيد من القراءة : مثبطات التآكل
٨٧٤	ثالثاً : التغطيات
٨٧٤	(أ) التغطيات الفلزية
٨٧٦	(ب) التغطيات الغير فلزية الغير عضوية
٨٧٧	شروط جعل التغطيات الغير فلزية الغير عضوية وثيقة الالتحام بجسم الفلز
٨٧٨	مساوئ التغطيات الغير عضوية الغير فلزية
٨٧٨	ج) التغطيات العضوية
٨٧٨	(١) التغطيات العضوية المؤقتة
٨٧٨	(٢) التغطيات بالبويات
٨٧٩	مدى صلاحية غشاء البوية لحماية ووقاية الفلز
٨٧٩	قياس معدل التآكل لفلز مدهون ببوية
٨٨٠	طرق التأكد من الوقاية التامة من التآكل بالتغطية بالبويات
٨٨٠	محاسن التغطية بالبوية
٨٨٠	مساوئ التغطية بالبوية

الفهرس

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزازي

٨٨٢	مزيد من القراءة : الحماية بالطلاء
٨٨٤	سادساً : التصميم
٨٨٤	قواعد عامة كفيلة عند تطبيقها بتقليل خطر التآكل
٨٨٧	سابعاً : الحماية المهبطية والمصعدية
٨٨٧	(أ) الحماية القطبية الكاثودية (المهبطية)
٨٨٩	مزيد من القراءة : الحماية المهبطية
٨٩١	(ب) الحماية الأنودية (المصعدية)
٨٩١	الهدف من تكوين الغشاء الأكسيدي على فلز الألومينيوم
٨٩١	طرق الحصول على أكسيد الألومينيوم (الألومينا)
٨٩٤	مزيد من القراءة : الحماية الأنودية (المصعدية)
٨٩٧	قياس معدل التآكل
٨٩٧	طرق قياس معدل التآكل
٨٩٩	مزيد من القراءة : الحماية ضد التآكل (ملخص)

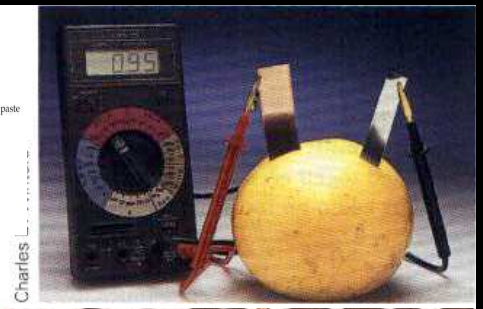
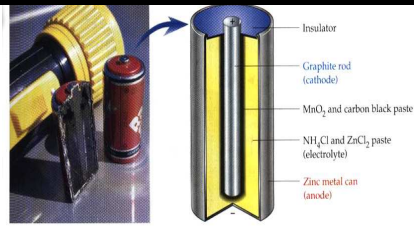
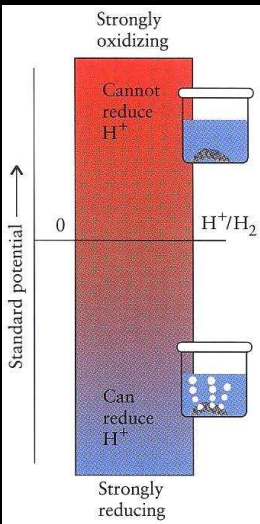
٩٠٣ الفصل الخامس والعشرون : اقتصاديات العمليات الكهروكيميائية

٩٠٤	كفاءة التيار
٩٠٥	كفاءة الطاقة الكهربائية
٩٠٦	العلاقة بين كفاءة التيار وكفاءة الطاقة
٩٠٦	تأثير كثافة التيار
٩٠٧	العمليات المهبطية التطبيقية
٩٠٧	أولاً : الطلاء الفلزي الكهروكيميائي
٩٠٧	الأغراض من عمليات الطلاء الكهروكيميائي
٩٠٨	طريقة عملية الطلاء الكهربائي
٩١١	المواصفات التي يجب أن تتحقق في الطلاء الكهروكيميائي
٩١٣	العوامل المؤثرة على مواصفات التغطية الفلزية
٩١٣	أولاً : التصاق طبقة الطلاء
٩١٤	طرق تنظيف السطح المراد طلاؤه كهروكيميائياً
٩١٤	(أ) التنظيف الكيميائي
٩١٥	(ب) التنظيف الميكانيكي
٩١٥	عيوب طريقة التنظيف الميكانيكي
٩١٥	(ج) التنظيف الكهروكيميائي
٩١٦	(١) التنظيف الكهروكيميائي الكاثودي
٩١٦	أثر تعادل أيونات الهيدروجين عند الكاثود
٩١٧	عيوب التنظيف الكهروكيميائي الكاثودي
٩١٧	(٢) التنظيف الكهروكيميائي المصعدي
٩١٨	ثانياً : تماسك طبقة الطلاء
٩١٩	إضافة المواد الغروية

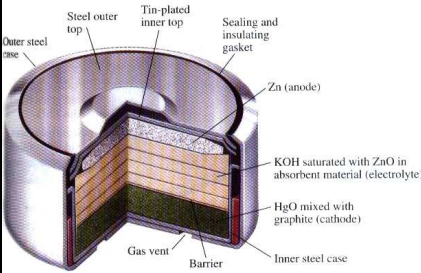
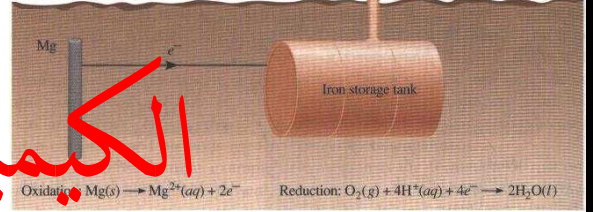
الفهرس

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزازي

٩٢٠	تفسير دور المواد الغروية
٩٢٠	مواقع امتزاز المواد الغروية على السطح
٩٢١	أثر إضافة المواد الغروية على تصاعد غاز الهيدروجين
٩٢١	خطورة غاز الهيدروجين عند ترسب طبقة لطلاء
٩٢١	ثالثاً : تكامل واستمرار طبقة الطلاء
٩٢٢	طرق تقليل مسام الطلاء
٩٢٣	رابعاً : تجانس سمك الطلاء
٩٢٦	تأثير نوعية الإليكترووليت على تجانس الطلاء
٩٢٦	القدرة على القذف لإليكترووليت
٩٢٦	العوامل المؤثرة على قدرة الإليكترووليت على القذف
٩٢٧	طرق تحسين قدرة القذف لإليكترووليت
٩٢٧	قياس قوة القذف لإليكترووليت
٩٢٨	حامات الطلاء
٩٢٩	(١) حالة الطلاء بالنيكل
٩٣٠	(٢) حالة الطلاء بالقصدير
٩٣٠	أقسام حامات الطلاء
٩٣١	تأثير كثافة التيار في تحديد نوعية الطلاء الكهروكيميائي المترسب
٩٣٢	اكتساب أو استخلاص الفلزات كهربائياً
٩٣٣	إنتاج مساحيق الفلزات
٩٣٥	أهم شروط إنتاج مساحيق الفلزات
٩٣٥	تفسير زيادة كثافة التيار في عملية إنتاج مساحيق الفلزات
٩٣٦	عمليات التنظيف المهبطي
٩٣٨	تنقية الفلزات التجارية بواسطة عملية التنقية الكهروكيميائية
٩٣٩	أنواع الخلايا في عملية تنقية الفلزات كهربائياً
٩٣٩	خلايا أحادية الأقطاب
٩٤٠	خلايا ثنائية الأقطاب
٩٤١	عملية استخلاص الفلزات من مصهور أملاحها
٩٤٣ - ٩٩٣	الفصل السادس والعشرون
	تطبيقات حسابية
٩٩٤	نماذج اختبارات دورية - نصفية - نهائية

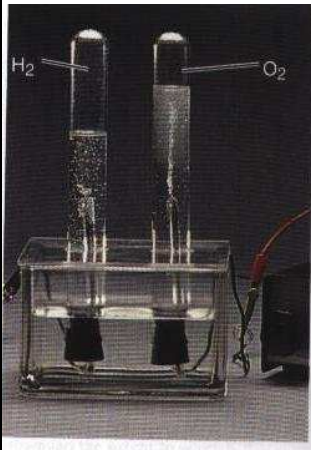
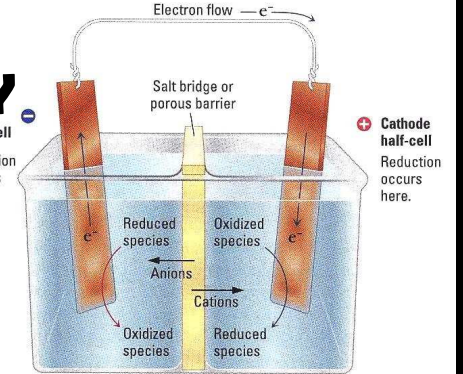


الكيمياء الكهربية



ELECTROCHEMISTRY

طلاب قسم الكيمياء

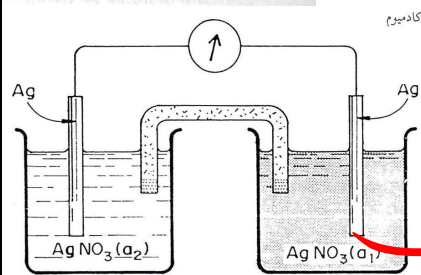
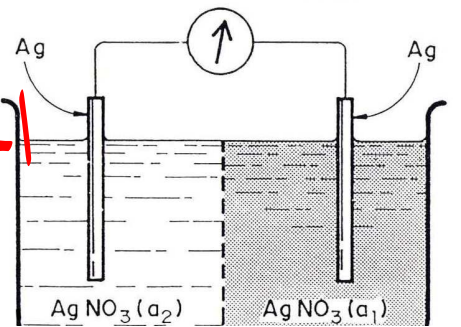


$\Delta G^\circ = -nFE^\circ_{cell}$
 $\Delta G^\circ = -RT \ln K^\circ$

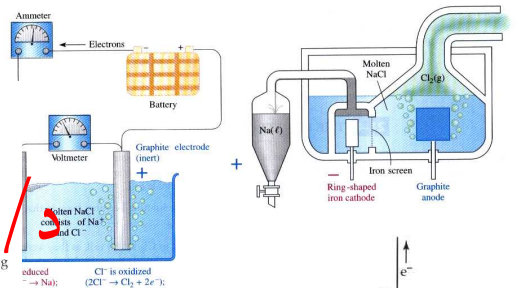
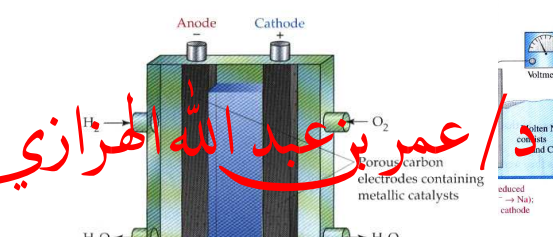
المباشر (-) (+)
 محلول C_2SO_4
 التي يتأين Zn^{2+}
 النحاس التي تعطين
 (فضة وذهب وبلاتين)
 كبريتات كاديوم مشبع
 كبريتات كاديوم مشبع
 بلورات كبريتات كاديوم
 ملحمة كاديوم
 زئبق
 زئبق كبريتات كاديوم
 زئبق
 زئبق

PART II

الجزء الثاني

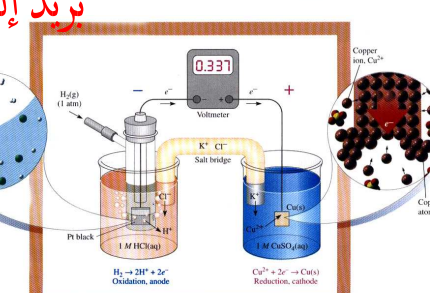
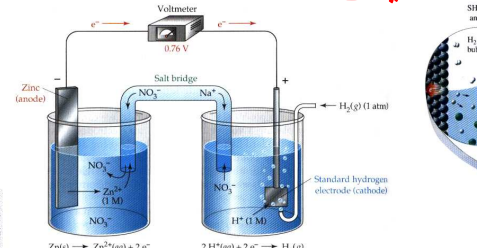
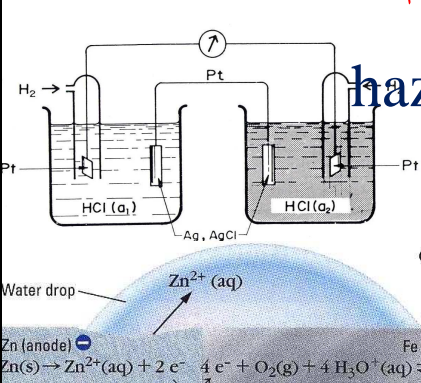


إعدادات



قسم الكيمياء - كلية العلوم التطبيقية - جامعة أم القرى

بريد إلكتروني: hazazi@hotmail.com



الفهرس

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزازي

١٥

الفصل الأول**الأكسدة والاختزال**

١٦	الأكسدة
١٦	الاختزال
١٦	العامل المؤكسد
١٦	العامل المختزل
١٧	المصعد
١٧	المهبط
٢٢	أعداد الأكسدة
٢٢	قواعد تحديد أعداد الأكسدة للعناصر
٢٨	تفاعلات الأكسدة والاختزال
٣٢	وزن معادلات الأكسدة والاختزال
٣٢	أولاً : طريقة الأيون – إلكترون (طريقة نصف التفاعل)
٤٣	ثانياً : طريقة أعداد الأكسدة

٥٠

الفصل الثاني**الخلايا الجلفانية**

٥١	مقدمة
٥٤	الفرق بين الخلية والبطارية
٥٧	أهمية الكيمياء الكهربائية وتطبيقاتها
٦٠	الوحدات الكهربائية والعلاقة بينها
٦٠	أقسام تيار الكهرباء
٦٠	التيار المتردد
٦٠	التيار المستمر
٦٠	تقسيم المواد من حيث توصيلها
٦١	الموصلات – المواد العازلة – أشباه الموصلات - الإليكتروليونات
٦٢	تفاعلات الأكسدة والاختزال
٦٢	تعريف الأكسدة – تعريف الاختزال
٦٨	الخلايا الجلفانية
٦٩	تركيب خلية دانيال الجلفانية
٧٩	طرق وصل الأقطاب في الخلية الجلفانية
٨٤	سريان التيار في الخلايا الجلفانية
٩٤	علامات (تعليم أو ترميز) الخلايا الكهروكيميائية
٩٤	قواعد ترميز الخلايا الكهروكيميائية
٩٩	مزيد من القراءة : تمثيل القطب
١٠١	تمثيل الخلية

الفهرس

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزازي

١٠٤	قياس القوة الدافعة الكهربائية
١٠٦	طرق تعيين جهد الخلية
١٠٦	الطريقة الفولتامترية
١٠٦	الطريقة الجهدية
١٠٩	مزيد من القراءة : قياس ق. د. ك

١١٥**الفصل الثالث****حساب جهد الخلية الجلفانية**

١١٦	مقدمة
١١٩	مزيد من القراءة : جهد الاختزال أم جهد الأكسدة
١٢٦	اتفاقية الإشارة
١٢٨	تطبيقات على حساب جهد الخلية القياسي
١٣١	جهود الأقطاب المفردة
١٣١	الجهد القطبي ومنتشأه
١٤٠	مزيد من القراءة : نشوء جهد القطب
١٤٦	قياس جهد القطب
١٤٨	الأقطاب القياسية
١٤٨	أولاً : قطب الهيدروجين القياسي
١٥٤	الأقطاب القياسية الثانوية الأخرى
١٥٤	الشروط اللازم توافرها في القطب القياسي
١٥٥	قطب الكالوميل القياسي
١٥٩	قطب الفضة/ كلوريد الفضة
١٦١	القطب الزجاجي
١٦٤	تطبيقات حسابية على جهود الأقطاب باستخدام الأقطاب القياسية
١٧٠	السلسلة الكهروكيميائية
١٧٧	جدول السلسلة الكهروكيميائية
١٨٢	ملحوظات هامة على السلسلة الكهروكيميائية
١٨٧	العوامل المؤثرة في جهد الخلية
١٨٨	دلالة قيمة جهد الخلية
١٨٩	تطبيقات حسابية على جهد الخلية الجلفانية

٢٤٥**الفصل الرابع****العلاقة بين الجهد والتركيز " معادلة نيرنست "**

٢٤٦	اعتماد الجهد القطبي على التركيز
٢٥٥	تطبيقات حسابية على معادلة نيرنست
٢٥٥	أولاً : تطبيق معادلة نيرنست لحساب جهد القطب

الفهرس

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزازي

٢٥٦	ثانياً : تطبيق معادلة نيرنست لحساب جهد الخلية
٢٦٢	تبسيط معادلة نيرنست
٢٦٣	مسائل حسابية محلولة على معادلة نيرنست
٢٨٣	الفصل الخامس
	ثابت التوازن وحسابه من قياسات القوة الدافعة الكهربائية
٢٨٨	تطبيقات حسابية محلولة
٣١٠	الفصل السادس
	حساب بعض دوال الديناميكا الحرارية ممن قياسات القوة الدافعة الكهربائية
٣١١	تغيرات الإنثالبي والأنثروبي
٣١٦	تطبيقات حسابية محلولة
٣٢٠	الفصل السابع
	العلاقة بين طاقة جيبس الحرة وجهد الخلية
٣٢٤	تطبيقات حسابية محلولة
٣٣١	الفصل الثامن
	جهد الخلية ودرجة الحرارة
٣٤١	الفصل التاسع
	قياس الأس الهيدروجيني
٣٥٠	الفصل العاشر
	تصنيف الأقطاب
٣٥٦	أولاً : الأقطاب من النوع الأول
٣٥٦	(١) قطب المعدن/ أيونات المعدن

الفهرس

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزازي

٣٥٨	٢) قطب اللامعدن / أيونات اللامعدن
٣٥٩	٣) القطب الغازي
٣٦٠	تطبيقات حسابية على الأقطاب الغازية
٣٦٥	٤) القطب المملغم
٣٦٦	ثانياً : الأقطاب من النوع الثاني
٣٦٧	١) قطب المعدن/ملح شحيح الذوبان
٣٦٧	أ) قطب الكالوميل
٣٧١	ب) قطب الفضة - كلوريد الفضة
٣٧٢	ج) قطب الزئبق / كبريتات الزئبق الأحادي
٣٧٢	٢) قطب المعدن / أكسيد المعدن
٣٧٢	أ) قطب الأنثيمون / أكسيد الأنثيمون
٣٧٣	ب) قطب الزئبق/ أكسيد الزئبق
٣٧٦	ثالثاً : الأقطاب من النوع الثالث
	رابعاً : أقطاب الأكسدة والاختزال

٣٨٢

الفصل الحادي عشر**تصنيف الخلايا**

٣٨٣	أولاً : سبب اختلاف جهدي نصفي الخلية
٣٨٣	أ) خلايا التركيز
٣٨٤	ب) خلايا كيميائية
٣٨٥	ثانياً : طريقة وصل نصفي الخلية
٣٨٦	أ) خلايا غير مصحوبة بانتقال
٣٨٦	ب) خلايا مصحوبة بانتقال
٣٨٧	أولاً : خلايا مصحوبة بجهد اتصال السائلين
٣٨٧	ب) خلايا غير مصحوبة بجهد اتصال السائلين
٣٨٩	خلايا التركيز
٣٨٩	١) خلايا التركيز غير المصحوبة بانتقال
٣٩٠	أ) خلايا تركيز مملغمة الأقطاب
٣٩٢	ب) خلايا تركيز غازية الأقطاب
٣٩٤	ج) خلايا تركيز إلكترووليتية
٣٩٨	٢) خلايا التركيز المصحوبة بانتقال
٣٩٩	أ) الخلايا المصحوبة بجهد اتصال
٤٠٤	ب) الخلايا غير المصحوبة بجهد اتصال
٤٠٦	مزيد من القراءة عن خلايا التركيز وأنواعها

الفهرس

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزازي

٤١٦	ثانياً : الخلايا الكيميائية
٤١٦	(١) الخلايا الكيميائية غير المصحوبة بانتقال
٤١٧	(٢) الخلايا الكيميائية المصحوبة بانتقال
٤١٧	(أ) الخلايا المصحوبة بجهد اتصال
٤٢٠	(ب) الخلايا غير المصحوبة بجهد اتصال
٤٢٢	ثالثاً : خلايا أخرى
٤٢٢	(١) خلايا الأكسدة والاختزال
٤٢٣	(٢) الخلايا التجارية
٤٢٥	(أ) الخلايا الأولية
٤٢٥	• الخلية (البطارية) الجافة
٤٣٠	• الخلايا (البطاريات) القلوية
٤٣٢	• خلية الفضة
٤٣٤	• خلايا الوقود
٤٣٨	(ب) الخلايا الثانوية
٤٦٤	الفصل الثالث عشر
	المعايير الجهدية
٤٦٥	(أ) تفاعلات التعادل
٤٦٨	(ب) معايير الترسيب
٤٦٩	(ج) تفاعلات الأكسدة والاختزال
٤٧٢	الفصل الرابع عشر
	التطبيقات العملية باستخدام
	قياسات القوة الدافعة الكهربائية
٤٧٣	(١) تقدير قيمة الفعالية ومعامل الفعالية
٤٧٤	(٢) تقدير ثابت الاتزان
٤٧٦	(٣) تقدير حاصل الإذابة
٤٨٠	(٤) تقدير تكافؤ الأيونات
٤٨٢	(٥) تعيين نقطة الانتقال
٤٨٤	(٦) تعيين فعالية أيون الهيدروجين
٤٨٥	فعالية أيون الهيدروجين والأس الهيدروجيني
٤٩١	قطب الكوينهيدرون
٤٩١	تحضير قطب الكوينهيدرون
٤٩١	تركيب قطب الكوينهيدرون

الفهرس

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزازي

٤٩٨	قطب الزجاج
٤٩٨	تركيب قطب الزجاج
٤٩٩	طريقة استخدام قطب الزجاج
٥٠٠	حساب قيمة جهد قطب الزجاج

٤٧٢

الفصل الرابع عشر**تطبيقات الخلايا الجلفانية**

٥٠٣	أولاً : التطبيقات العلمية الكيميائية
٥٠٣	(١) الحصول على قوة دافعة كهربائية معينة
٥٠٥	(٢) التنبؤ بإمكانية حدوث تفاعل كيميائي معين
٥٠٩	(٣) ترتيب العوامل المختزلة أو المؤكسدة
٥١٠	(٤) اختيار عامل مختزل (أو مؤكسد) لمادة واحدة
٥١٢	٥ حساب ثابت التوازن
٥١٥	أ) حساب الحاصل الأيوني للماء
٥١٦	ب) حساب حاصل الإذابة لملح شحيح الذوبان
٥١٨	ج) حساب ثوابت تأين الأحماض والقواعد الضعيفة
٥١٩	٦) حساب التوابع الثيرموديناميكية
٥٢١	٧) تحديد الرقم الهيدروجيني
٥٢٩	٨) إيجاد معاملات الفعالية
٥٣٦	٩) إيجاد أعداد الحمل
٥٤٠	١٠) إيجاد جهد الاتصال

٥٤٤

الفصل الحادي عشر**خلايا الوقود**

٥٥٥

الفصل السابع عشر**البطاريات**

٥٥٦	البطاريات الشائعة
٥٥٧	الخلايا الأولية (الابتدائية)
٥٥٧	(١) الخلية الجافة (خلية لي كلانشيه)
٥٦٣	(٢) الخلايا الجافة القلوية
٥٦٤	(٣) خلية (بطارية) الزئبق
٥٦٨	ثانياً : البطاريات الثانوية

الفهرس

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزازي

- ٥٦٩ (١) خلية مركم الرصاص (بطارية رصاص - حمض)
 ٥٧٩ (٢) بطاريات النيكل - الكادميوم (خلية النيكاد)
 ٥٨٢ (٣) بطاريات نيكل - هيدريد المعدن
 ٥٨٣ (٤) بطاريات الليثيوم (بطاريات أيون الليثيوم)

٥٨٨

الفصل الثامن عشر**البولايوغرافي**

٥٩٢

الفصل التاسع عشر**اختبارات دورية ونصفية**

- ٥٩٢ الاختبار الدوري الأول : الفصل الأول الأكسدة والاختزال : ١٩ ربيع الأول ١٤٣٠ هـ
 ٥٩٥ الاختبار الدوري الثاني : الفصل الثاني / الخلايا الجلفانية : ٢٨ ربيع الأول ١٤٣٠ هـ
 ٦٠٢ الاختبار الدوري الثالث : الفصل الثالث / حساب جهد الخلايا الجلفانية ٥ ربيع الثاني ١٤٣٠ هـ
 ٦١٨ الاختبار الدوري الرابع : الفصول (٤، ٥، ٦، ٧، ١٠) ١٢ ربيع الثاني ١٤٣٠ هـ
 ٦٣٠ الاختبار الدوري الخامس : الفصول ٨، ١٢، (١٩ ربيع الثاني ١٤٣٠ هـ).
 ٦٤٤ الاختبار النصفى الأول

الفصل الأول : الأكسدة والإختزال

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزازي

الفصل الأول
الأكسدة والإختزال

01st Chapter
Oxidation and Reduction

الفصل الأول : الأكسدة والإختزال

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزازي

الفصل الأول**الأكسدة والإختزال****Oxidation and Reduction****الأكسدة (Oxidation)**

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

الإختزال (Reduction)

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

العامل المؤكسد (Oxidizing Agent)

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

العامل المختزل (Reducing Agent)

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

الفصل الأول : الأكسدة والإختزال

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزازي

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 حامل وأكسدته أسهل من أكسدة أيونات المحلول الإليكتروليتي).
- أو تتم عنده الأكسدة إذا كان حاملاً 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 (1-1)

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

الفصل الأول : الأكسدة والإختزال

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزاري

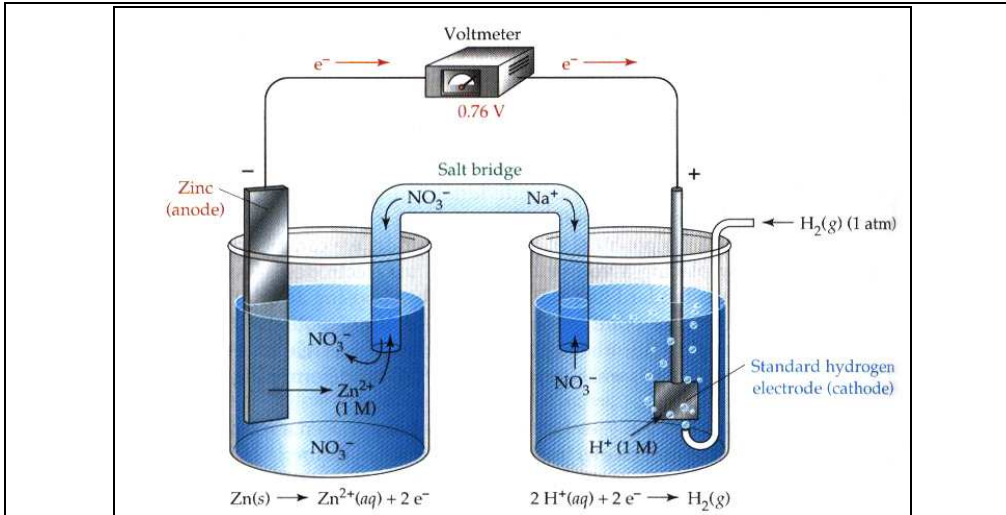
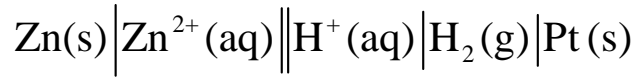


Fig. (1-1) : A galvanic cell consisting of a Zn/Zn²⁺ (1 M) half-cell and a standard hydrogen electrode. Electrons flow from the zinc anode to the S.H.E. (cathode). The measured standard cell potential at 25 °C is 0.76 V.

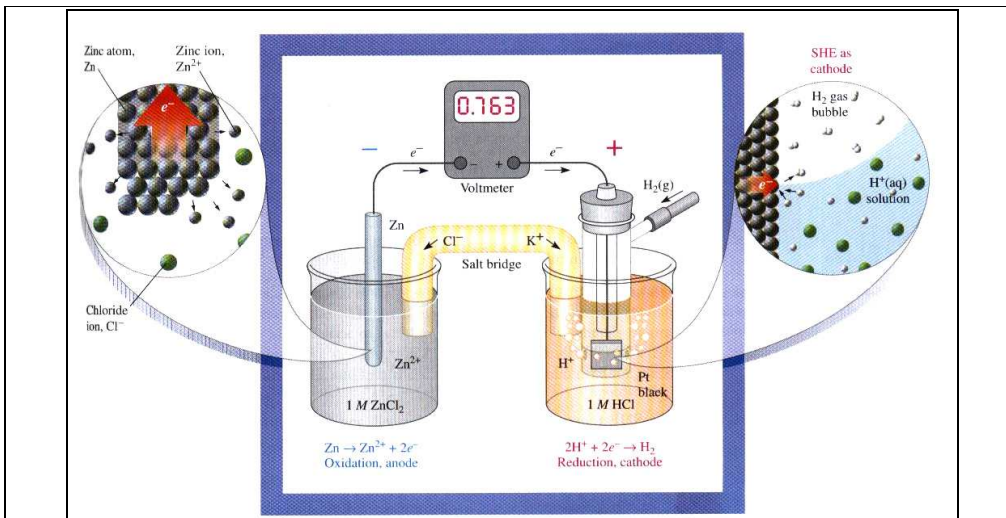
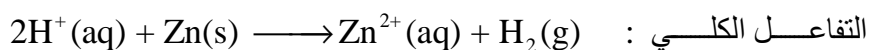
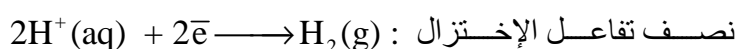


Fig. (1-2) : The Zn(s)|Zn²⁺(aq, 1 M)||H⁺(aq, 1M); H₂(1 atm)|Pt in which the following net reaction occurs. Zn(s) + 2H⁺(aq) —> Zn²⁺(aq) + H₂(g). In this cell the standard hydrogen electrode functions as the cathode.

الفصل الأول : الأكسدة والإختزال

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزازي

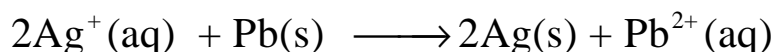
فإذا علم أن قطب الخارصين يمثل المصعد وقطب الهيدروجين يمثل المهبط ، فإنه يحدث تفاعل الأكسدة لمعدن الخارصين (عامل مختزل) والإختزال لأيون الهيدروجين (عامل مؤكسد) كما يلي :

**نلاحظ :**

- انتقال الإلكترونات من الخارصين الى الهيدروجين وبالتالي فإن :
- الخارصين هو العنصر الذي يتأكسد (يفقد الكترولونات)، وبالتالي يعتبر عامل مختزل.
 - أيونات الهيدروجين هي المادة التي تختزل (تكتسب إلكترونات)، وبالتالي تعتبر عامل مؤكسد.

مثال (٢-١)

لديك التفاعل التالي :

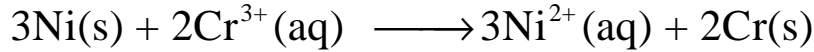


وفقاً لهذا التفاعل فإن :

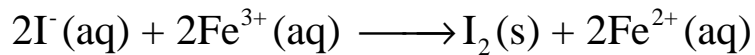
الفصل الأول : الأكسدة والإختزال

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزازي

- الرصاص Pb يتأكسد (كل ذرة تفقد إلكترونين) ويعتبر عامل مختزل.
- أيونات الفضة (Ag^+) تختزل (كل أيون يكتسب إلكترون) وتعتبر عامل مؤكسد.

مثال (٣-١)

- النيكل (Ni) يتأكسد (كل ذرة تفقد إلكترونين) ويعتبر عامل مختزل.
- أيونات الكروم (Cr^{3+}) تختزل (كل أيون يكتسب ٣ إلكترونات) وتعتبر عامل مؤكسد.

مثال (٤-١)

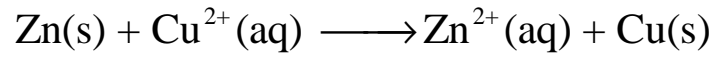
- أيونات اليود (I^-) تتأكسد (كل أيون يفقد إلكترونًا) ويعتبر عامل مختزل.
- أيونات الحديد (Fe^{3+}) (الحديديك) تختزل (كل أيون يكتسب إلكترونًا) وتعتبر عامل مؤكسد.

الفصل الأول : الأكسدة والإختزال

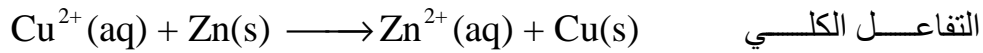
إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزازي

مثال (١-٥)

بين نصفي تفاعل الأكسدة والإختزال للتفاعل الكلي التالي :



ثم حدد العنصر المتأكسد والمختزل والعامل المؤكسد والعامل المختزل

الحل

المادة المتأكسدة = العامل المختزل = Zn

المادة المختزلة = 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 صفرًا.

أمثلة :

Na	Ag	Cu	H ₂	Cl ₂	O ₂	S ₈	الذرة أو الجزيء
0	0	0	0	0	0	0	عدد الأكسدة

- عدد الأكسدة للأيونات أحادية الذرة يساوي شحنتها.

أمثلة :

O ²⁻	S ²⁻	Al ³⁺	Ca ²⁺	Na ⁺	Cl ⁻	الأيون
-2	-2	+3	+2	+1	-1	عدد الأكسدة

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 :

SO ₄ ²⁻	PO ₄ ³⁻	NH ₄ ⁺	NO ₃ ⁻	الأيون
- 2	- 3	+ 1	- 1	عدد الأكسدة

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

أمثلة :

H ₂ O	NO ₂	NaBrO ₃	H ₂ SO ₄	المركب المتعادل
0	0	0	0	مجموع عدد الأكسدة

- عدد الأكسدة للهيدروجين في جميع مركباته هو (+1) باستثناء هيدريدات الفلزات مثل هيدريد الصوديوم (NaH) وهيدريد الكالسيوم (CaH₂) فإن عدد الأكسدة له (-1).

• عدد الأكسدة للأكسجين في جميع مركباته (- 2) باستثناء :

- أ) مركبات فوق الأكاسيد مثل فوق أكسيد الهيدروجين (H₂O₂) وفوق أكسيد الصوديوم (Na₂O₂) وفوق أكسيد البوتاسيوم (K₂O₂) 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 (A 1) (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 :

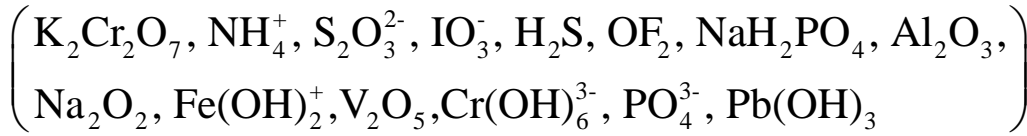
Cl_2O عدد أكسدة الكلور = +1 ، HClO_3 عدد أكسدة الكلور + 5 =

الفصل الأول : الأكسدة والإختزال

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزازي

مثال (٦-١)

احسب عدد الأكسدة للذرات في المركبات أو الأيونات التالية :



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	$\begin{matrix} 2 \times (+1) & 2X & 7 \times (-2) \\ \text{K}_2 & \text{Cr}_2 & \text{O}_7 \end{matrix}$
$X + 4(+1) = +1$ $X + 4 = 1 \Rightarrow X = 1 - 4 = -3$ عدد الأكسدة للنيتروجين N = (- 3)	$\begin{matrix} X & 4 \times (+1) \\ \text{N} & \text{H}_4^+ \end{matrix}$
$2X + 3 \times (-2) = -2$ $2X + (-6) = -2$ $2X - 6 = -2$ $2X = 6 - 2$ $2X = 4 \Rightarrow X = +2$ عدد الأكسدة للكبريت S = + 2	$\begin{matrix} 2X & 3 \times (-2) \\ \text{S}_2 & \text{O}_3^{2-} \end{matrix}$
$X + 3 \times (-2) = -1$ $X + (-6) = -1$ $X = 6 - 1 = +5$ عدد الأكسدة لليود I = + 5	$\begin{matrix} X & 3 \times (-2) \\ \text{I} & \text{O}_3^- \end{matrix}$

الفصل الأول : الأكسدة والإختزال

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزازي

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

الفصل الأول : الأكسدة والإختزال

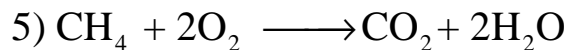
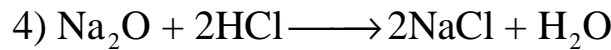
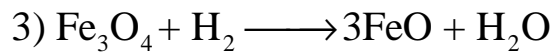
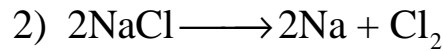
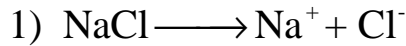
إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزازي

تفاعلات الأكسدة والإختزال**Oxidation – Reduction Reactions**

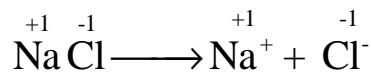
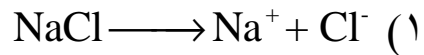
يمكن التمييز بين تفاعلات الأكسدة والإختزال وغيرها، وذلك من خلال تغير عدد الأكسدة للعنصر في المواد المتفاعلة عنه في المواد الناتجة.

مثال (٧-١)

وضح أي التفاعلات التالية تفاعل أكسدة وإختزال :

**الحل**

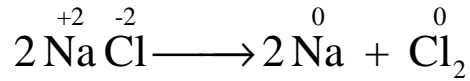
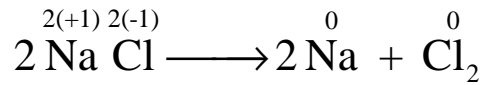
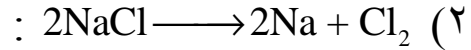
في البداية تكتب أعداد الأكسدة لكل عنصر :



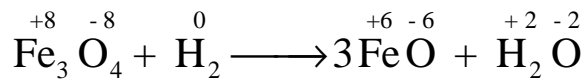
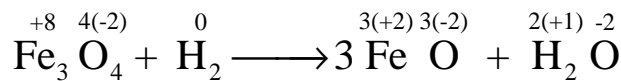
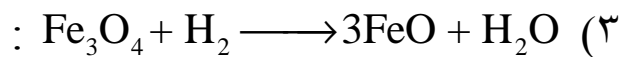
الفصل الأول : الأكسدة والاختزال

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزازي

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



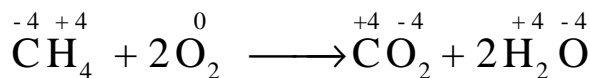
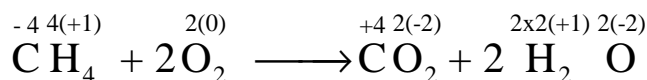
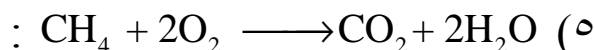
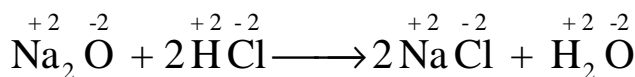
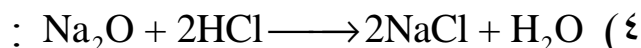
فلاحظ أن عدد الأكسدة للصوديوم للذرة الواحدة تغير بالنقصان من (+1) الى (0) مما يعني أن الصوديوم تأكسد، وبالمقابل فإن الكلور تغير عدد الأكسدة بالزيادة من (-1) للذرة الواحدة الى (0) مما يعني أن الكلور حدث له اختزال. وبالتالي فإن التفاعل السابق تفاعل أكسدة واختزال.



الفصل الأول : الأكسدة والإختزال

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزازي

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



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

خطوات كتابة نصفي التفاعل لمعادلات الأكسدة والإختزال :

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

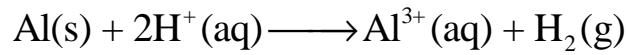
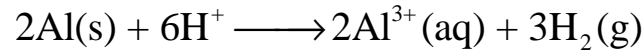
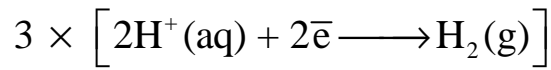
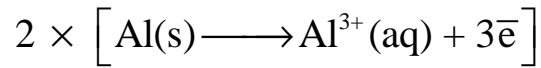
الفصل الأول : الأكسدة والإختزال

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزازي

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

مثال (١-٨)

أكتب نصفي تفاعل الأكسدة والإختزال للتفاعل التالي :

**الحل**

الفصل الأول : الأكسدة والإختزال

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزازي

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.

(٥) وزن الهيدروجين كما يلي :

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

الفصل الأول : الأكسدة والإختزال

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزازي

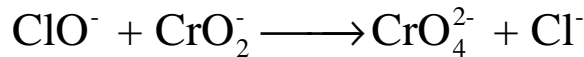
(ب) في الوسط القاعدي يوازن النقص في ذرات الهيدروجين بإضافة جزيء ماء (H₂O) عن كل ذرة هيدروجين ناقصة وفي الجهة الأخرى يضاف أيون هيدروكسيد (OH⁻) عن كل جزيء ماء تمت إضافته.

(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 (٩-١)

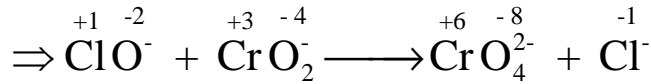
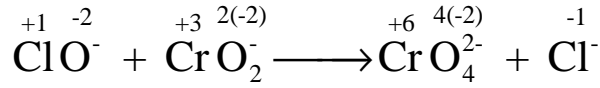
أوزن المعادلة التالية في وسط حمضي بطريقة نصف التفاعل :

**الحل**

(١) نوجد عدد الأكسدة لجميع الذرات في المعادلة :

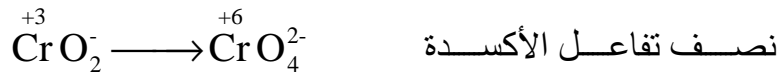
الفصل الأول : الأكسدة والإختزال

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزازي

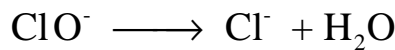
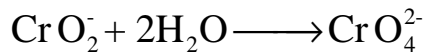


ونلاحظ أن عدد الذرات التي حدث لها أكسدة وإختزال موزونة على طرفي المعادلة.

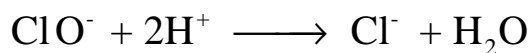
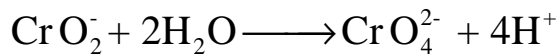
(٢) كتابة نصفي تفاعل الأكسدة والإختزال :



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



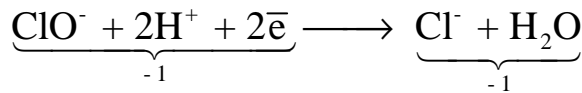
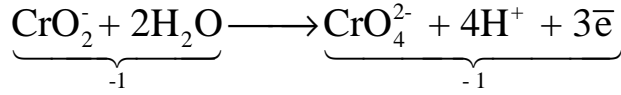
(٤) نوزن الهيدروجين بإضافة أيون (H⁺) عن كل ذرة هيدروجين ناقصة :



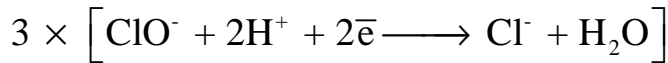
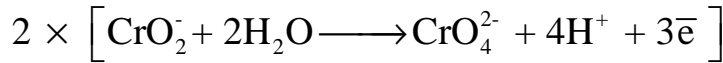
الفصل الأول : الأكسدة والإختزال

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزازي

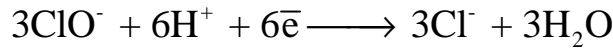
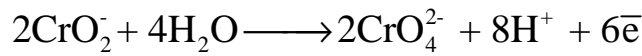
٥) نوزن الشحنات بإضافة إلكترونات الى كل نصف على حدة :



٦) توحيد عدد المعامل الحسابي للإلكترونات :

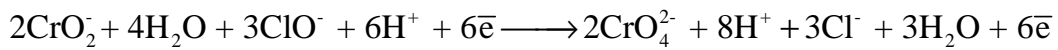
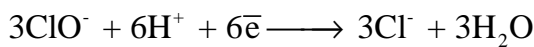
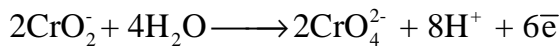


وبالتالي تصبح المعادلات :

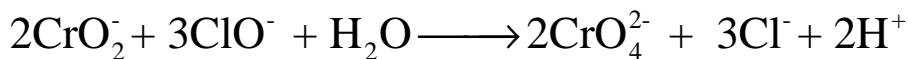


٧) نجمع نصفي التفاعل بعد التخلص من الإلكترونات في كلا

المعادلتين :



وبحذف المكرر من الطرفين نحصل على المعادلة النهائية التالية :

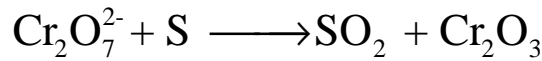


الفصل الأول : الأكسدة والإختزال

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزازي

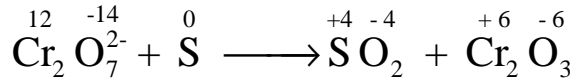
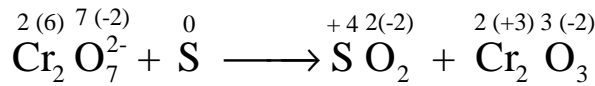
مثال (١-١٠)

أوزن المعادلة في وسط قاعدي بطرية أيون – الكترول :

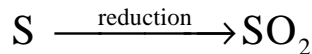
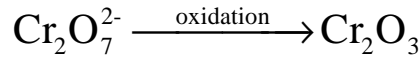


الحل

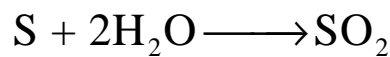
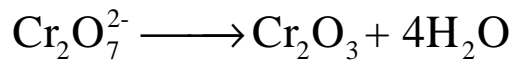
(١) إيجاد عدد الأكسدة لجميع الذرات في المعادلة :



(٢) كتابة نصفي تفاعل الأكسدة والإختزال كل على حدة :



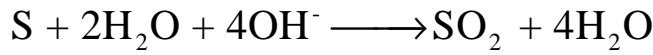
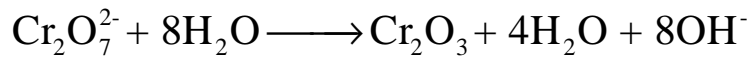
(٣) وزن الأكسجين بإضافة جزيء ماء عن كل ذرة أكسجين ناقصة :



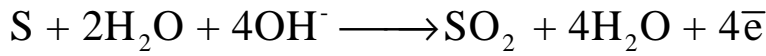
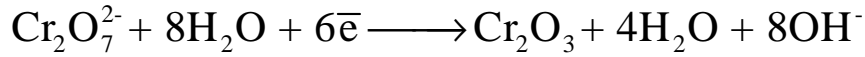
الفصل الأول : الأكسدة والإختزال

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزازي

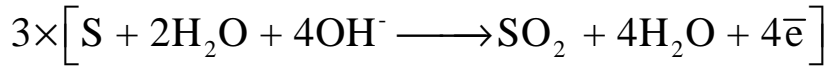
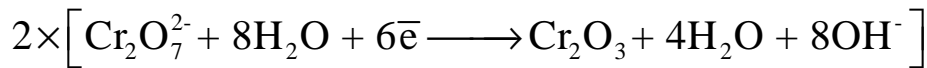
(٤) وزن الهيدروجين بإضافة جزيء ماء عن كل ذرة هيدروجين ناقصة، وفي الجهة الأخرى يضاف أيون الهيدروكسيد عن كل جزيء ماء تمت إضافته :



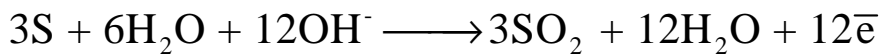
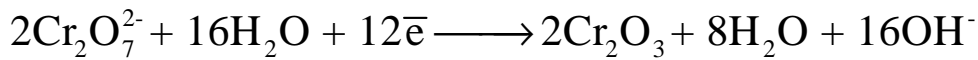
(٥) نوزن الشحنات وذلك بإضافة إلكترونات الى كل نصف على حدة :



(٦) توحيد المعامل الحسابي للإلكترونات :



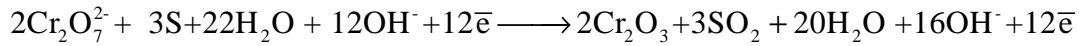
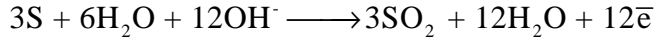
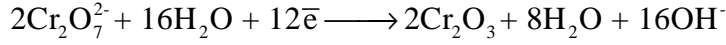
وبالتالي تصبح المعادلات بعد ضربها بالمعامل الحسابي :



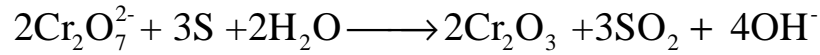
الفصل الأول : الأكسدة والإختزال

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزازي

(٧) نجمع نصفي التفاعل :



(٨) نختصر المتكرر في الطرفين :

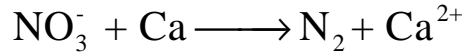
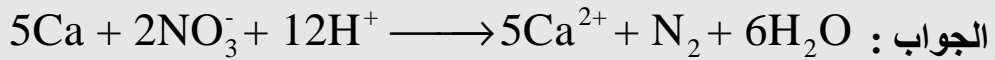


الفصل الأول : الأكسدة والإختزال

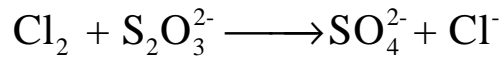
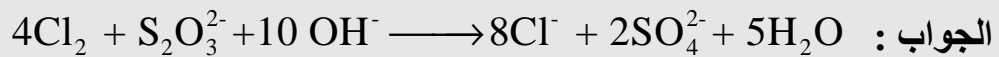
إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزازي

تطبيقات إضافية بحلول نهائية لوزن تفاعلات الأكسدة**والإختزال بطرية الأيون – الكترول****مثال (١١-١)**

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

**الحل****مثال (١٢-١)**

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

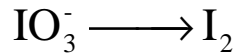
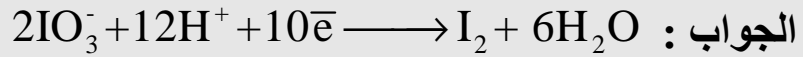
**الحل**

الفصل الأول : الأكسدة والإختزال

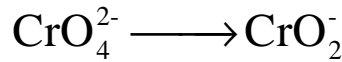
إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزازي

مثال (١٣-١)

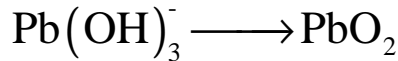
أوزن نصف التفاعل التالي في وسط حمضي بطريقة أيون – الكترول :

**الحل****مثال (١٤-١)**

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

**الحل****مثال (١٥-١)**

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

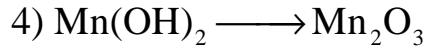
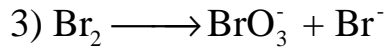
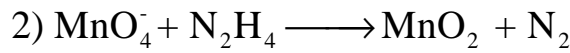
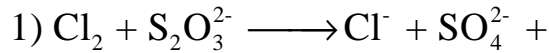
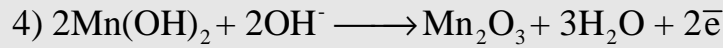
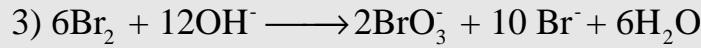
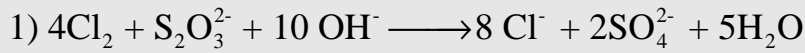
**الحل**

الفصل الأول : الأكسدة والإختزال

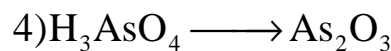
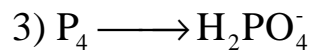
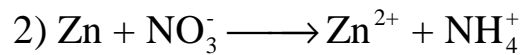
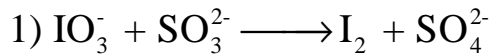
إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزازي

مثال (١٦-١)

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

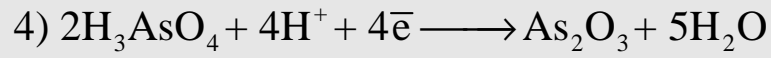
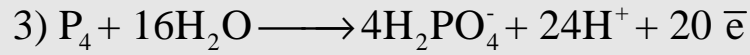
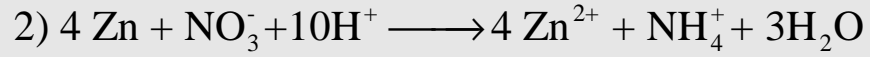
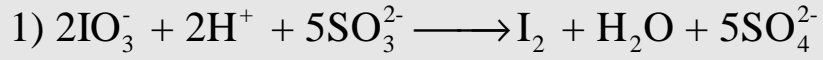
**الحل****مثال (١٧-١)**

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



الفصل الأول : الأكسدة والإختزال

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزازي

الحل

الفصل الأول : الأكسدة والإختزال

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزازي

ثانياً : طريقة أعداد الأكسدة**الخطوات :**

- ١) وزن الذرات (باستثناء الهيدروجين والأكسجين) التي حصل بها أكسدة وإختزال 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 إختزال.
- ٣) صل العنصر الذي حدث له أكسدة مع ناتج تأكسده، واكتب على الخط عدد الإلكترونات المفقودة. وصل العنصر الذي حصل له إختزال مع ناتج إختزاله بخط واكتب على الخط عدد الإلكترونات المكتسبة.
- ٤) وحد عدد المعامل الحسابي للإلكترونات في حالة عدم تساوي عدد الإلكترونات 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.

الفصل الأول : الأكسدة والإختزال

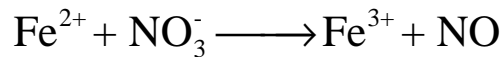
إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزازي

(ب) في الوسط القاعدي يوازن النقص في ذرات الهيدروجين بإضافة جزيء ماء (H₂O) عن كل ذرة هيدروجين ناقصة وفي الجهة الأخرى يضاف أيون الهيدروكسيد (OH⁻) عن كل جزيء ماء تمت إضافته.

(٦) نختصر المتكرر في المواد المتفاعلة والنتيجة.

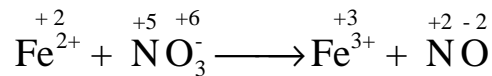
مثال (١-١٨)

زن المعادلة التالية في وسط حمضي بطريقة تغير أعداد الأكسدة :

**الحل**

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

(٢) نحدد أعداد الأكسدة لجميع الذرات :

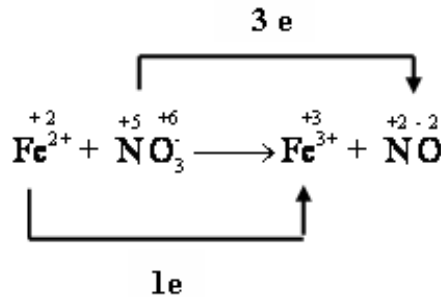


ونلاحظ أن الحديد قد زاد رقم الأكسدة له من (+2) الى (+3) وبالتالي حدث له أكسدة، وبالمقابل فإن النيتروجين نقص عدد الأكسدة له من (+5) الى (+2) مما يعني حدوث عملية إختزال له.

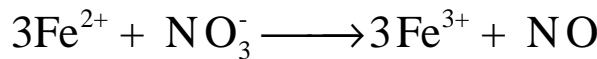
الفصل الأول : الأكسدة والإختزال

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزازي

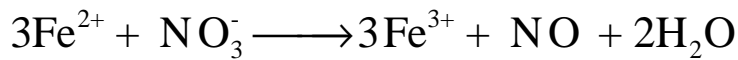
٣) نصل بخط بين (Fe^{2+}) الذي حصل له أكسدة مع ناتج الأكسدة (Fe^{3+}) مع كتابة عدد الإلكترونات المفقودة، ونصل بين (NO_3^-) الذي حدث له اختزال مع ناتج الإختزال (NO) بخط مع كتابة عدد الإلكترونات المكتسبة على الخط.



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):



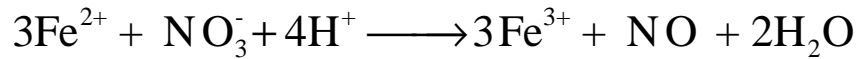
٥) نوزن النقص في ذرات الأكسجين بإضافة جزيء ماء عن كل ذرة أكسجين ناقصة.



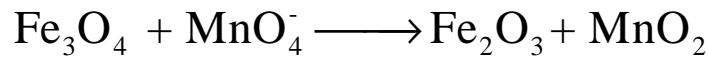
الفصل الأول : الأكسدة والاختزال

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزازي

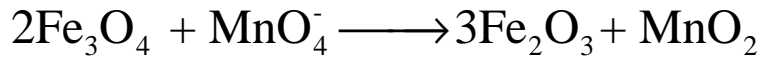
٦) نوزن النقص في ذرات الهيدروجين بإضافة H^+ عن كل ذرة هيدروجين ناقصة :

**مثال (١-١٩)**

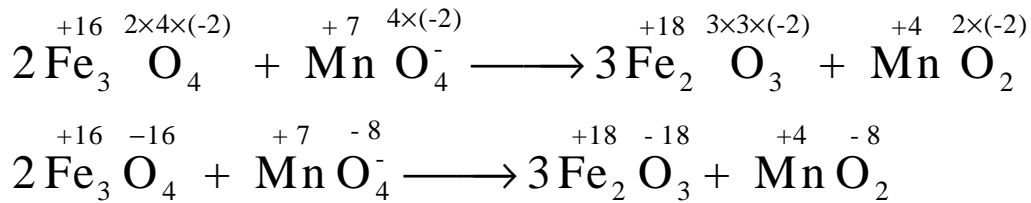
أوزن المعادلة التالية في وسط قاعدي بطريقة التغير في أعداد الأكسدة :

**الحل**

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



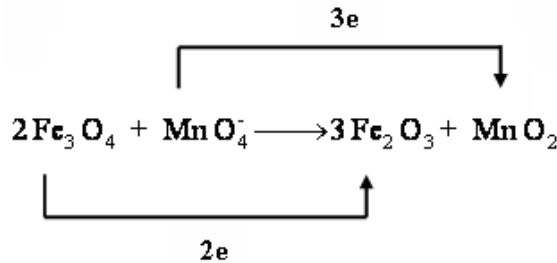
٢) نوجد أعداد الأكسدة لجميع الذرات :



الفصل الأول : الأكسدة والإختزال

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزازي

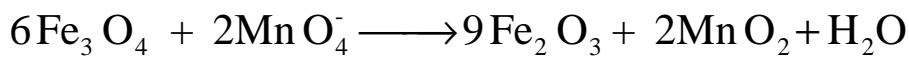
(٣) نصل بين المادة التي حدث لها أكسدة (Fe_3O_4) مع ناتج الأكسدة (Fe_2O_3)، مع كتابة عدد الإلكترونات المفقودة ($2e^-$)، ونصل المادة التي حدث لها اختزال (MnO_4^-) مع ناتج الإختزال (MnO_2) مع كتابة عدد الإلكترونات المكتسبة ($3e^-$).



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



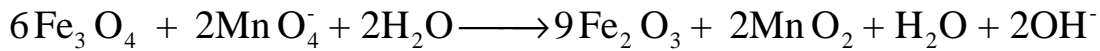
(٥) نوزن النقص في ذرات الأكسجين بإضافة جزيء ماء عن كل ذرة أكسجين ناقصة :



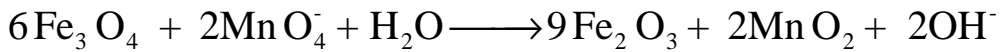
الفصل الأول : الأكسدة والإختزال

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزازي

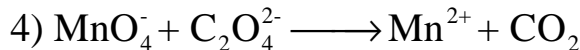
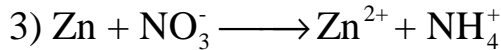
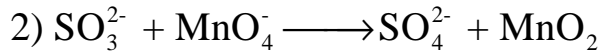
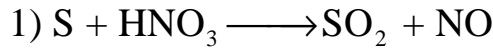
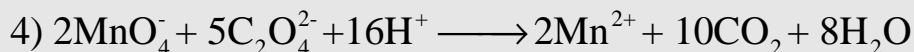
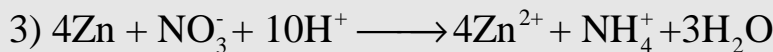
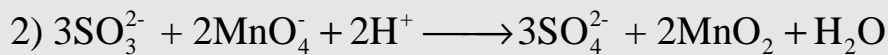
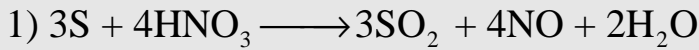
٦) نوزن النقص في ذرات الهيدروجين بإضافة جزيء ماء (H₂O) عن كل ذرة هيدروجين ناقصة وفي الجهة الأخرى يضاف أيون الهيدروكسيد (OH⁻) عن كل جزيء ماء تمت إضافته.



٧) بحذف المكرر في المواد المتفاعلة والنتيجة نحصل على :

**مثال (٢٠-١)**

أوزن المعادلات التالية في وسط حمضي بطريقة أعداد الأكسدة :

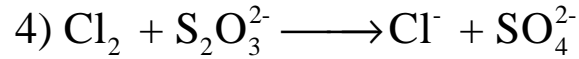
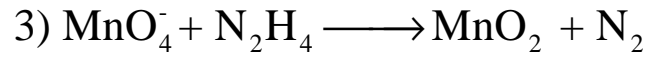
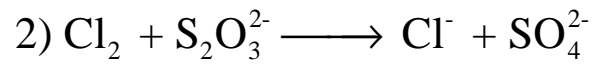
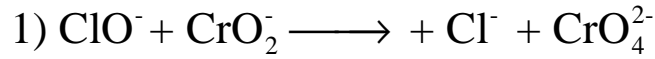
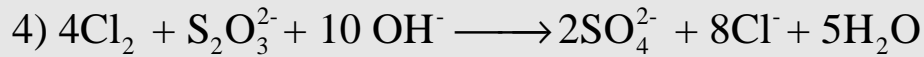
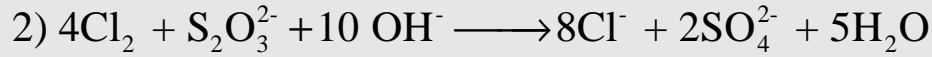
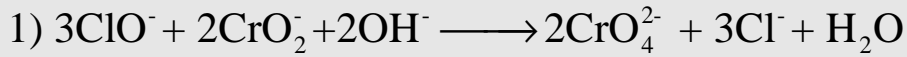
**الحل**

الفصل الأول : الأكسدة والإختزال

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزازي

مثال (٢١-١)

أوزن المعادلات التالية في وسط قاعدي بطريقة أعداد الأكسدة :

**الحل**

الفصل الثاني : الخلايا الجلفانية

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزازي

الفصل الثاني

الخلايا الجلفانية

02nd Chapter

Galvanic Cells

الفصل الثاني : الخلايا الجلفانية

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزازي

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 الاختزال تتضمن اكتساب الإلكترونات، 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 (١-٢)، (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

الفصل الثاني : الخلايا الجلفانية

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزازي

هذا النوع من الخلايا، الخلايا الجافة (خلايا لي كلانشيه) والتي يتم فيها تحويل الطاقة الكيميائية إلى 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.

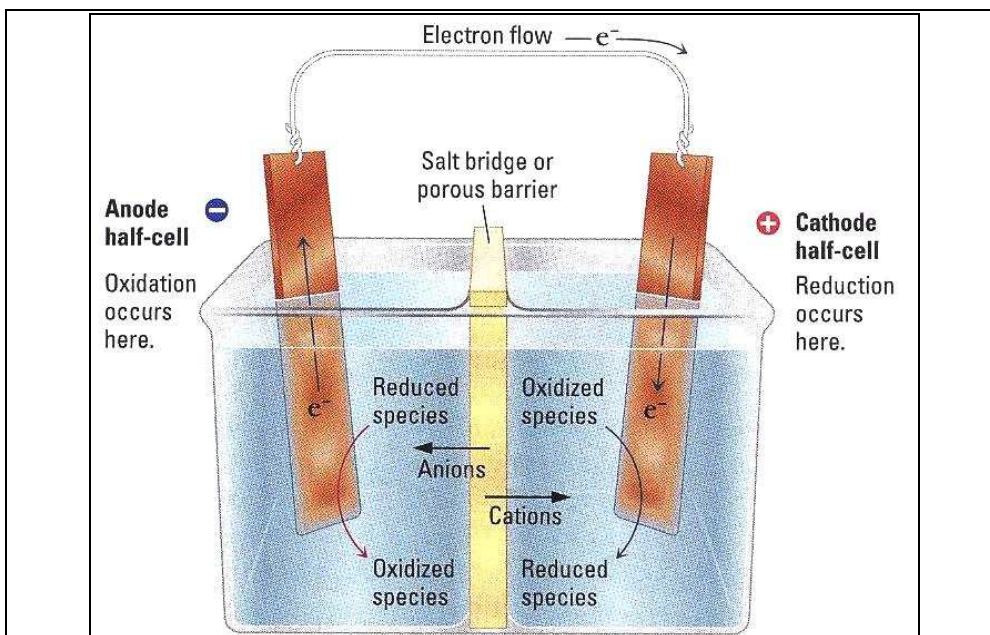


Fig. (2-1) : Summary of the terminology used in voltaic cells. Oxidation occurs at the anode, and reduction occurs at the cathode. Electrons move from the negative electrode (anode) to the positive electrode (cathode) through the external wire. The electrical circuit is completed in the solution by the 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.

الفصل الثاني : الخلايا الجلفانية

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزازي

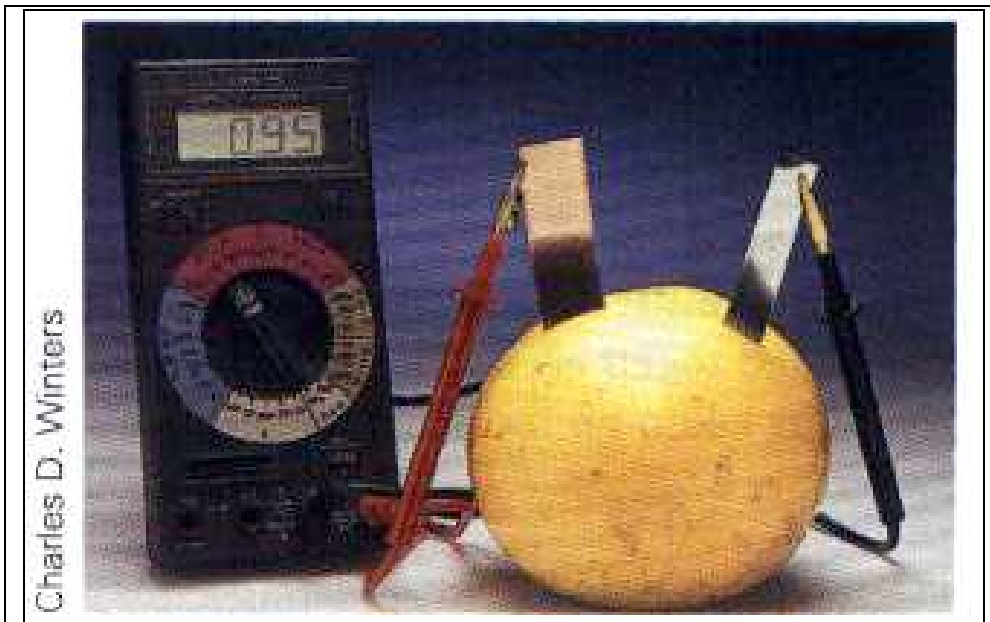


Fig. (2-2) : A grapefruit battery. A voltaic cell can be made by inserting zinc and copper electrodes into a grapefruit. A potential of 0.95 V is obtained. (The water and citric acid of the fruit allow for an ion conduction between electrodes). This cell is more complicated than the one in above figure.

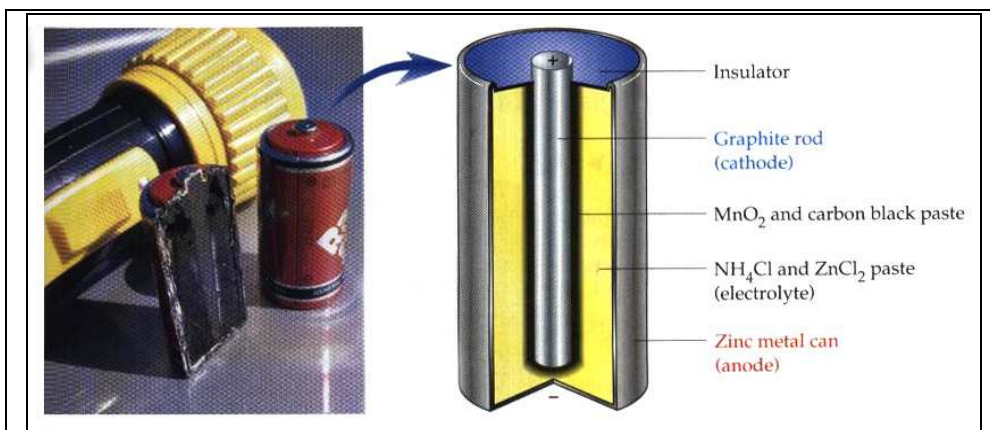


Fig. (2-3) : Leclanche' dry cell and a cutaway view.

الفصل الثاني : الخلايا الجلفانية

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزازي

ولكن ما الفرق بين الخلية والبطارية؟

يمكن التفريق بينهما بالقول بأن الخلية عبارة عن قطبين مغمورين في محلول إلكتروليتي 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)).

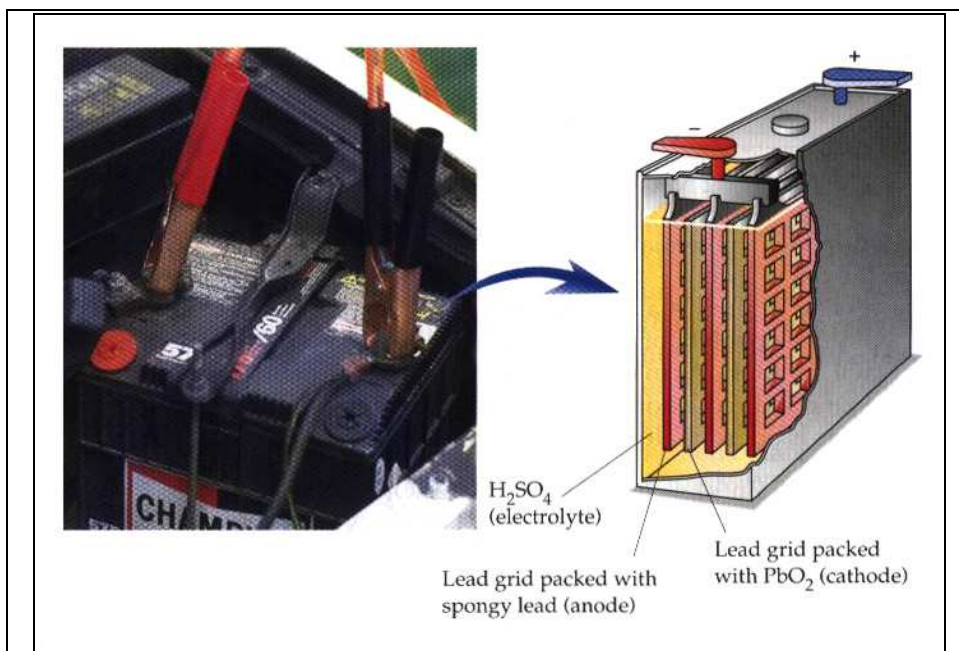


Fig. (2-4) : A lead storage battery and a cutaway view of one cell. Each electrode consists of several grids with a large surface area so that the battery can deliver the high currents required to start an automobile engine. The electrolyte is aqueous sulfuric acid.

الفصل الثاني : الخلايا الجلفانية

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزازي

مزيد من القراءة

في القرن الثامن عشر الميلادي وجد العالم الإيطالي جالفاني (Galvani) (١٧٣٧ - ١٧٩٨م)، وهو متخصص في مجال التشريح، أن انتفاضة لإرادية تتاب ضفدعاً حينما يتماس سلكان معدنيان موصولان بفخذه.

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.

الفصل الثاني : الخلايا الجلفانية

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزازي

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 الكهربائي وفيه يتم توصيل محاليل المواد الإليكتروليتيّة 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.

الفصل الثاني : الخلايا الجلفانية

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزازي

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.

والعمليات الإلكترونية كيميائية أهمية عملية في الكيمياء وفي الحياة اليومية. فالخلايا الإلكترونية وليتية 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 الكيمائيات 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 الانتشار، خصوصاً في السيارات.

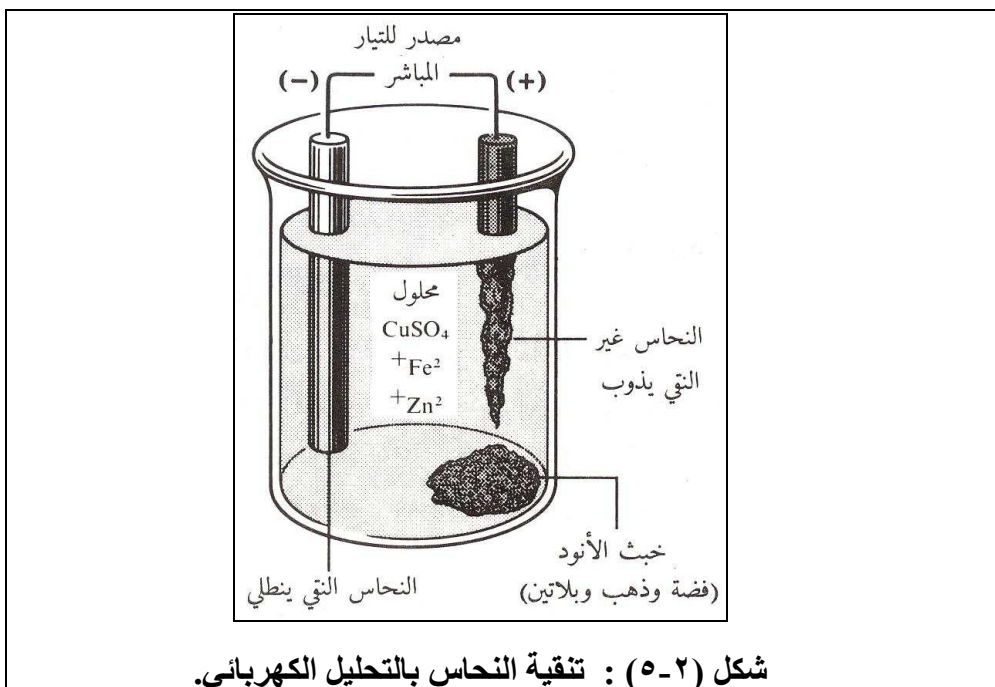
أما خلايا الوقود فهي حديثة (شكل (٢-٧))، وفيها يتم الحصول على الطاقة من احتراق الوقود، ويتم تحويل هذه الطاقة مباشرة الى

الفصل الثاني : الخلايا الجلفانية

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزازي

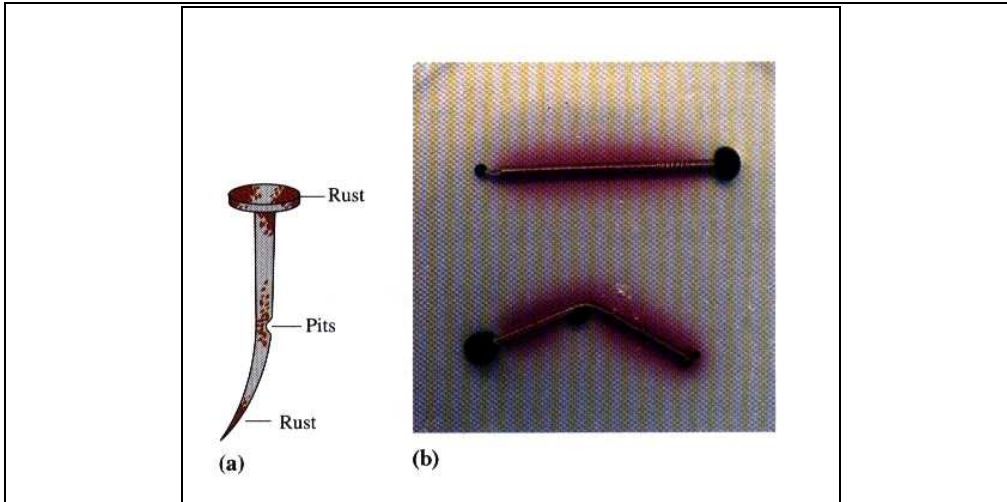
كهرباء. ولهذه الخلايا استعمالات عديدة، خصوصاً في سفن الفضاء.

وقد ساعدت المعرفة الإلكتروكيميائية العلماء في إنتاج الأجهزة الحديثة اللازمة لتحليل التلوث وإجراء الأبحاث الطبية الحيوية. وبمساعدة المجسات الإلكتروكيميائية الدقيقة بدأ العلماء في دراسة التفاعلات الكيميائية التي تحدث في الخلايا الحية.



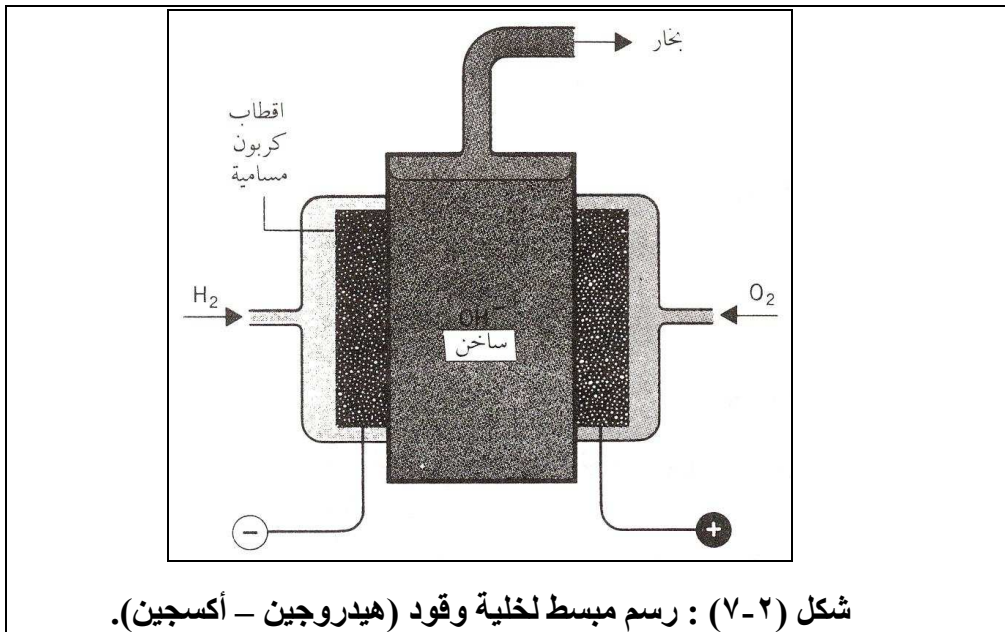
الفصل الثاني : الخلايا الجلفانية

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزازي

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

الفصل الثاني : الخلايا الجلفانية

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزازي

الوحدات الكهربائية والعلاقة بينها

أمكن تطبيق قانون أوم على محاليل الإليكترولويات، 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 مرهم (بطارية) أو مقومات التيار المتردد وفيه تتحرك الإلكترونات في اتجاه واحد فقط.

الفصل الثاني : الخلايا الجلفانية

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزازي

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) الإليكتروليات

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

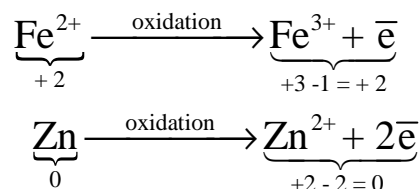
وإن من أهم ما تعنى الكيمياء الكهربائية بدراسته تفاعلات الأكسدة والإختزال.

الفصل الثاني : الخلايا الجلفانية

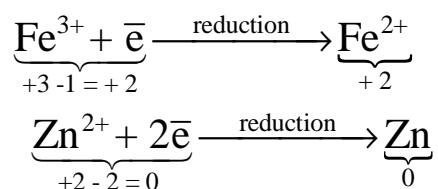
إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزازي

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**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

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

الفصل الثاني : الخلايا الجلفانية

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزازي

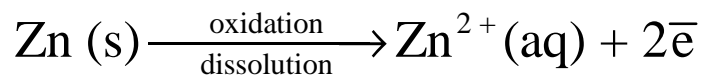
مثال توضيحي لتفاعل أكسدة واختزال

عند غمر قطعة خارصين (Zn) في محلول كبريتات نحاس (CuSO₄)

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

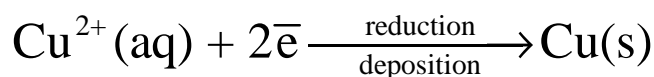
(١) تذوب قطعة الخارصين تدريجياً (تتآكل ، تتأكسد).

نصف تفاعل الأكسدة – التآكل :



(٢) ترسيب النحاس (الذي يكون على هيئة أيونات في المحلول (Cu²⁺) على قطعة الخارصين).

نصف تفاعل الإختزال – الترسيب :

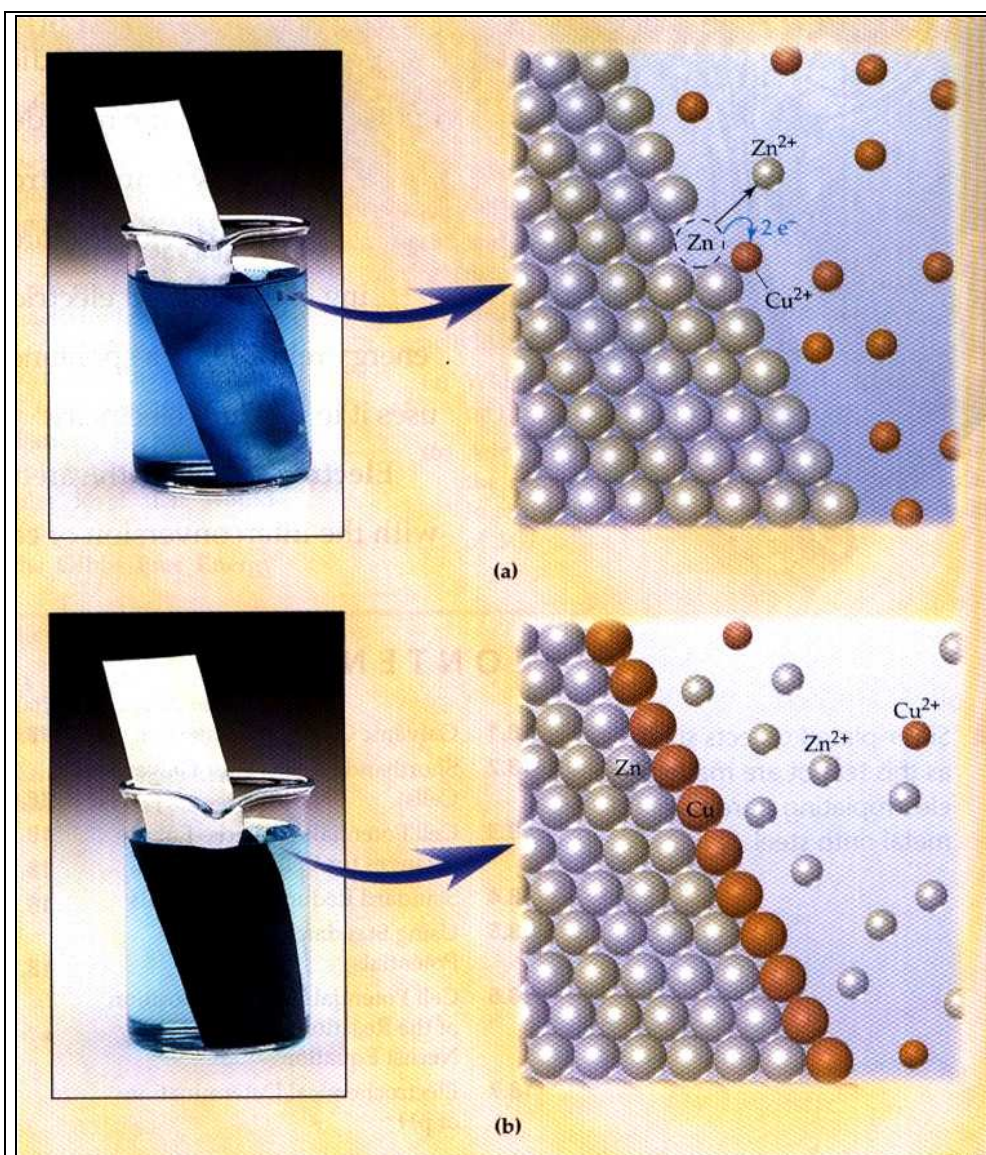


ويلاحظ أن لون محلول أيونات النحاس الأزرق بدأ يخف بسبب ترسب أيونات النحاس (اختزالها).

(٣) يصاحب التفاعل انطلاق حرارة.

الفصل الثاني : الخلايا الجلفانية

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزازي

**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 $\text{Cu}^{2+}(\text{aq})$ fades from the solution.

الفصل الثاني : الخلايا الجلفانية

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزازي

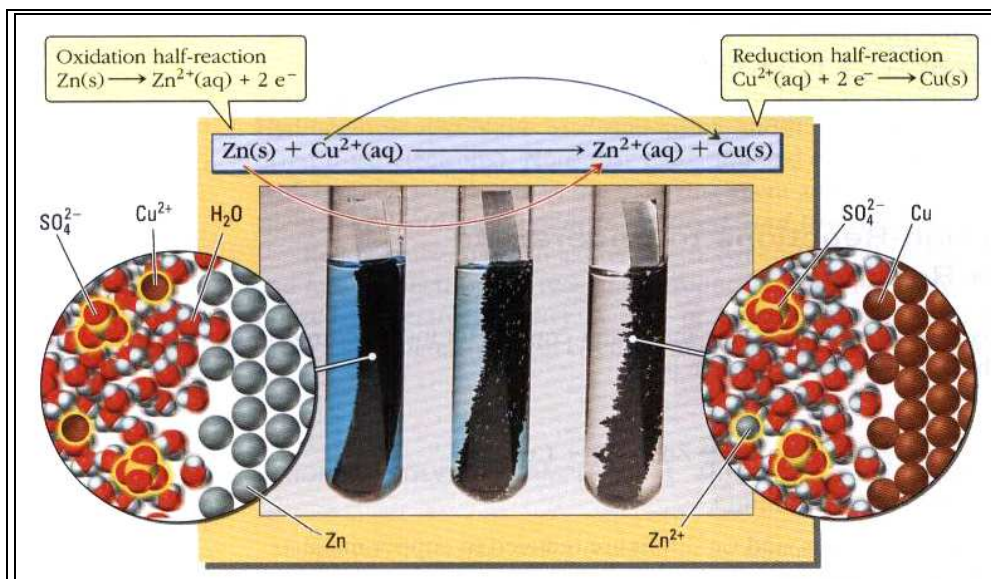
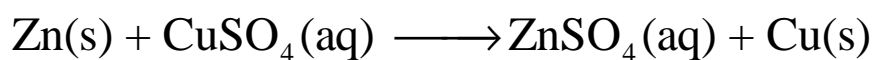


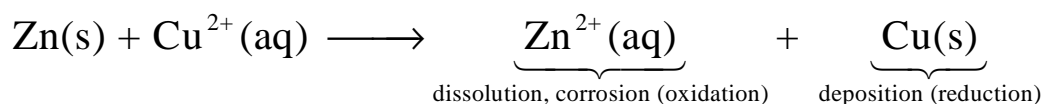
Fig. (2-9) : An oxidation-reduction. A strip of zinc is placed in a solution of copper (II) sulfate (left). The zinc reacts with the copper (II) ions to produce copper metal (the brown-colored deposit on the zinc strip) and zinc ions in solution. $Zn(s) + Cu^{2+}(aq) \longrightarrow Zn^{2+}(aq) + Cu(s)$

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 in aqueous solution are colorless.

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



أو تكتب مختصرة :



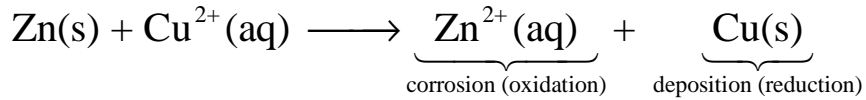
الفصل الثاني : الخلايا الجلفانية

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزازي

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 (Cu²⁺(aq)) لذلك تفقد الطاقة الكهربائية على هيئة حرارة.

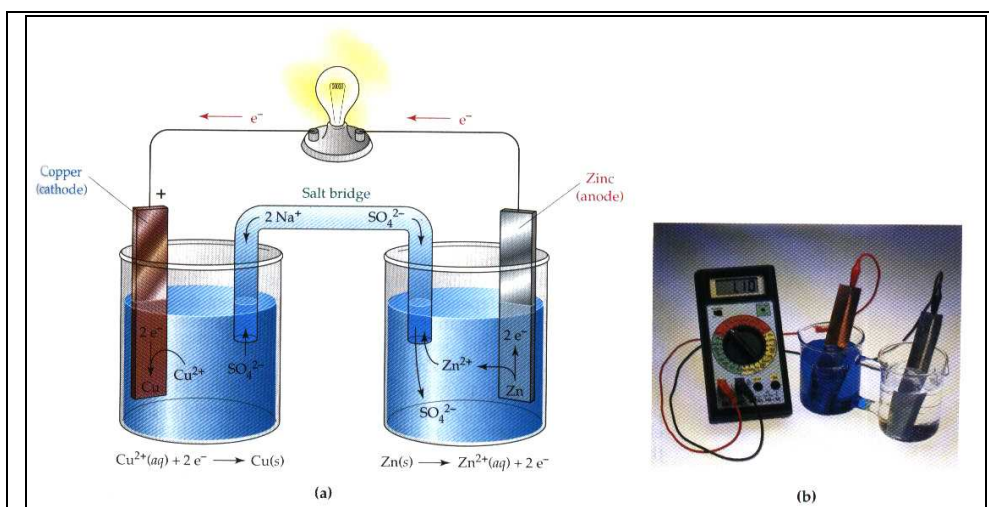
ويمكن الاستفادة من التفاعل :



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

الفصل الثاني : الخلايا الجلفانية

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزازي

**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.

الفصل الثاني : الخلايا الجلفانية

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزازي

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 (e.m.f) (electromotive force) 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.

الفصل الثاني : الخلايا الجلفانية

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزازي

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 (١١-٢)، (١٢-٢)) 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

الفصل الثاني : الخلايا الجلفانية

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزازي

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 (١٣-٢) – (١٩-٢)) وتملأ القنطرة الملحية بمحلول مشبع من محلول إلكتروليتي لمادة أيونية مثل نترات البوتاسيوم (KNO_3) أو كلوريد البوتاسيوم (KCl) واللذان لا يحدث لهما أي تغيير (تفاعلات) عند توصيل الخلية.

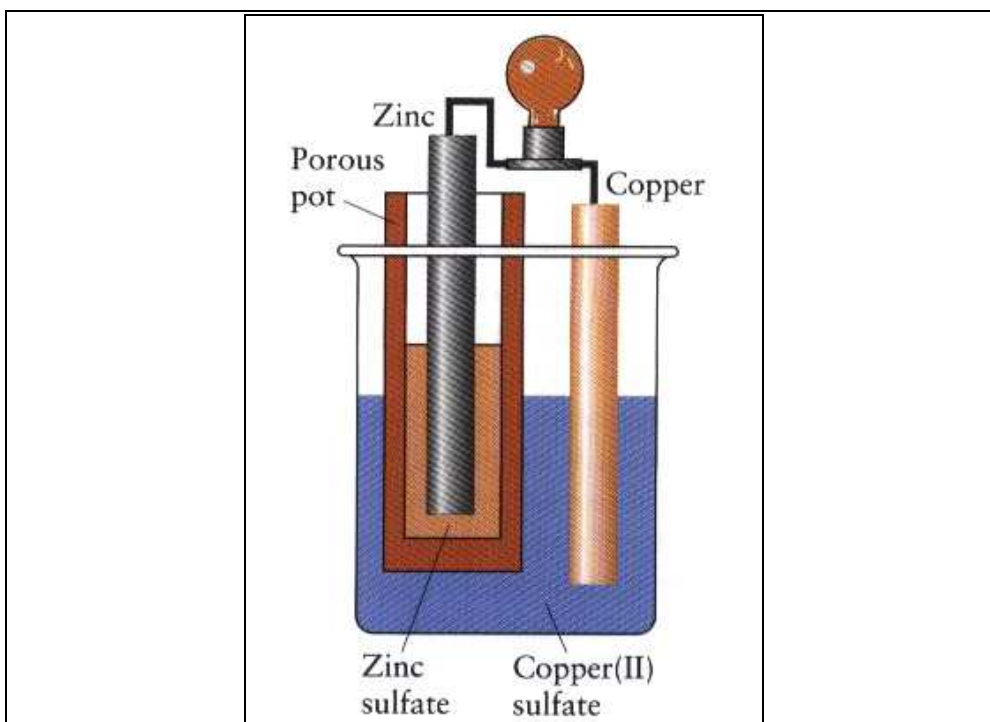
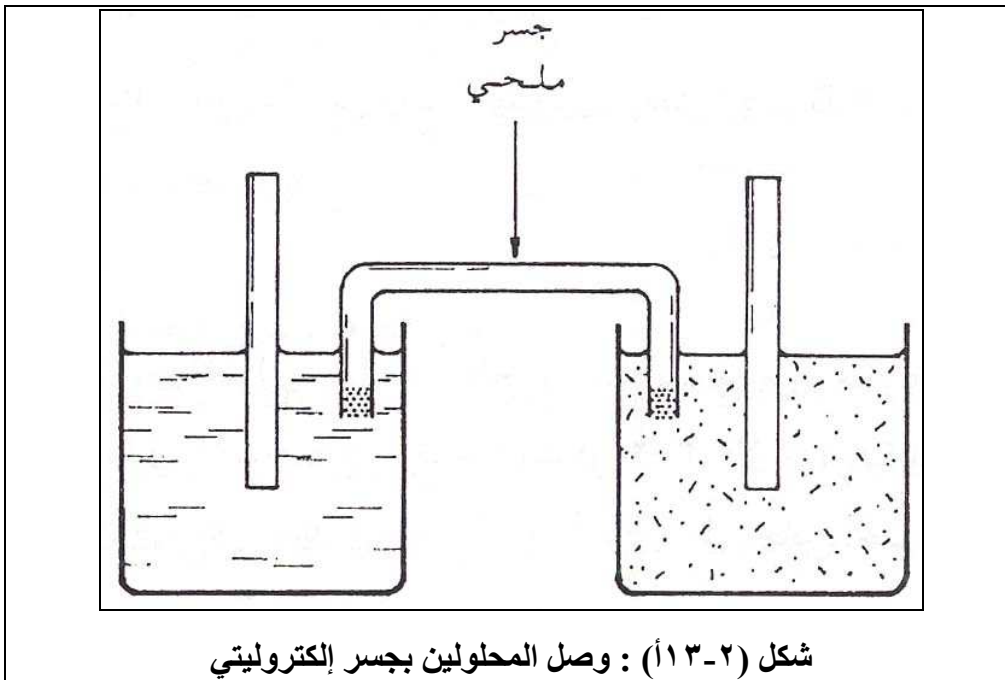
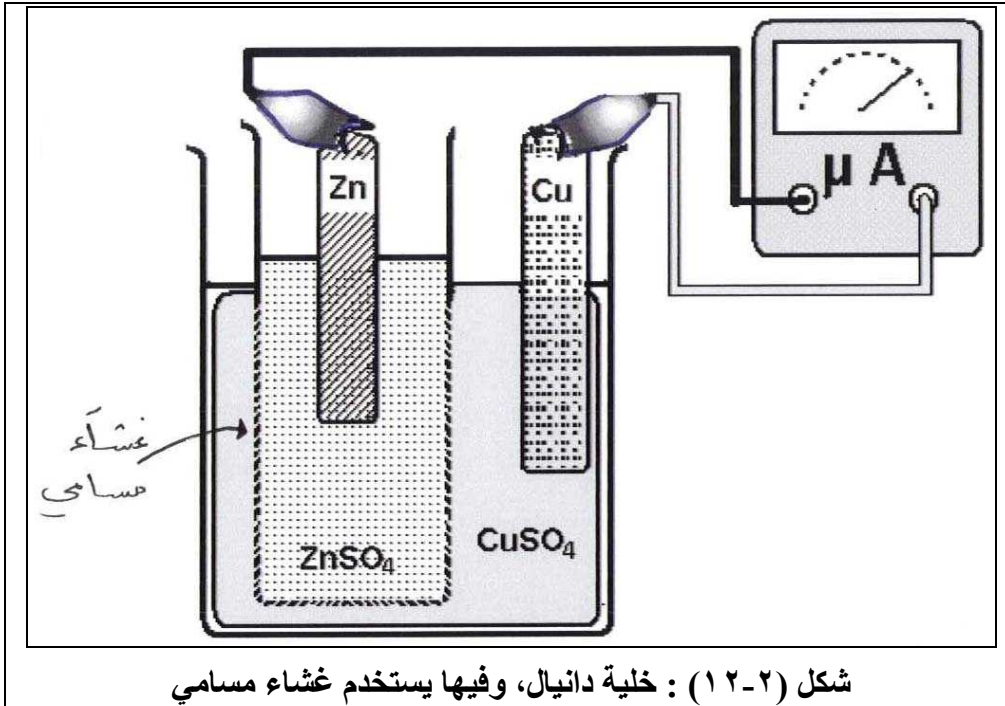


Fig. (2-11) : The Daniel cell consists of copper and zinc electrodes dipping into solutions of copper(II) sulfate and zinc sulfate, respectively. The two solutions make contact through the porous pot, which allows ions to pass through to complete the electrical circuit.

الفصل الثاني : الخلايا الجلفانية

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزازي



الفصل الثاني : الخلايا الجلفانية

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزازي

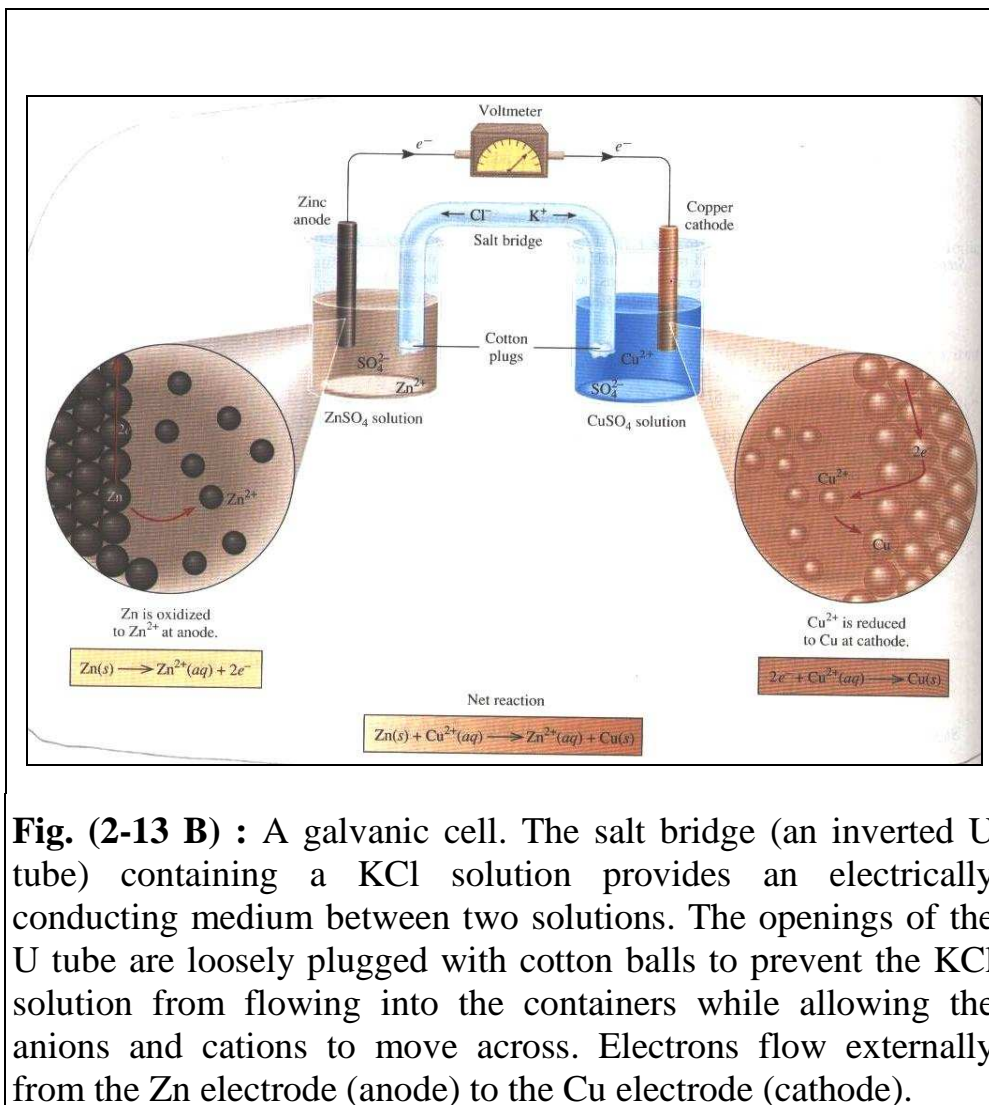


Fig. (2-13 B) : A galvanic cell. The salt bridge (an inverted U tube) containing a KCl solution provides an electrically conducting medium between two solutions. The openings of the U tube are loosely plugged with cotton balls to prevent the KCl solution from flowing into the containers while allowing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

الفصل الثاني : الخلايا الجلفانية

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزازي

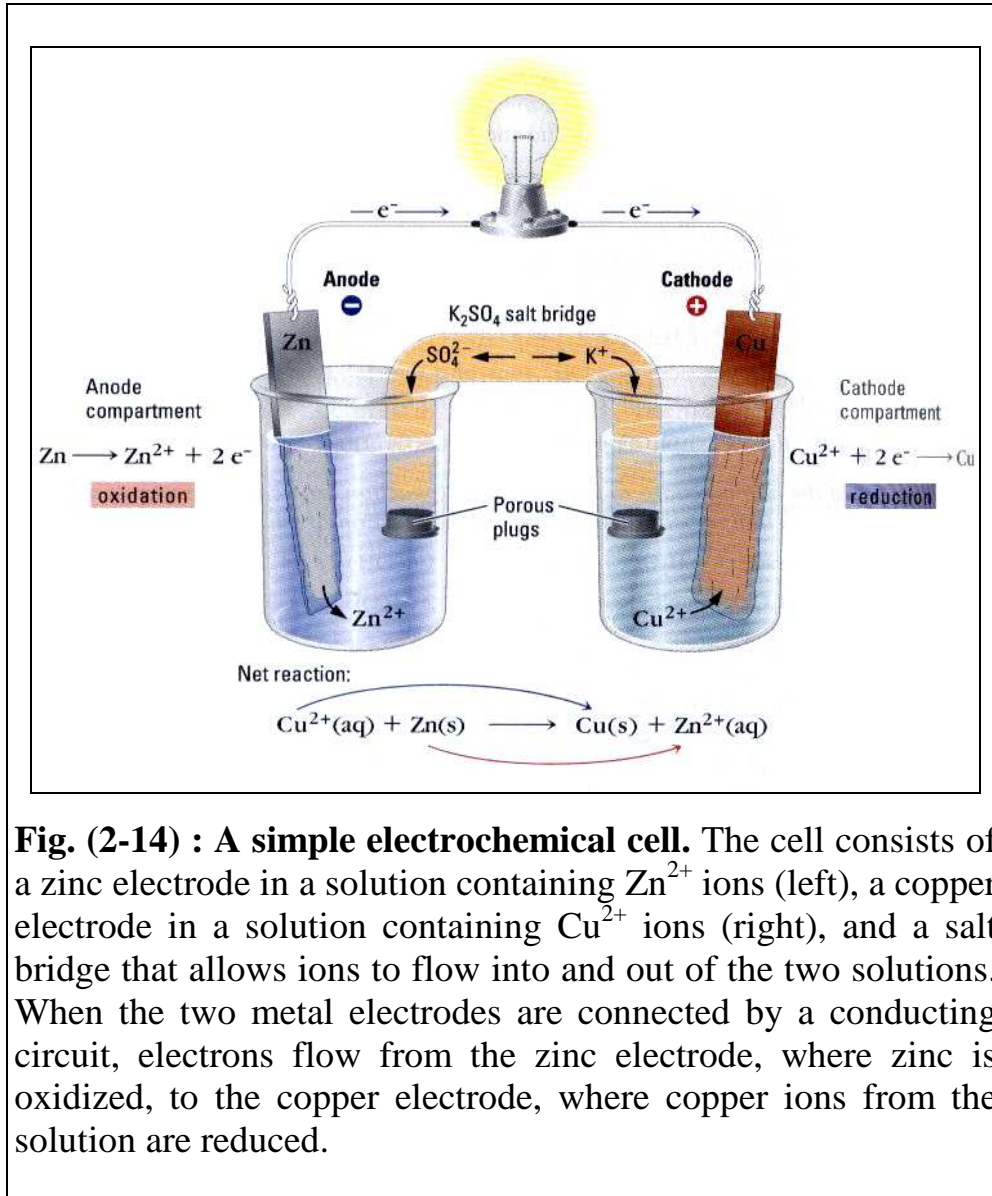


Fig. (2-14) : A simple electrochemical cell. The cell consists of a zinc electrode in a solution containing Zn^{2+} ions (left), a copper electrode in a solution containing Cu^{2+} ions (right), and a salt bridge that allows ions to flow into and out of the two solutions. When the two metal electrodes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

الفصل الثاني : الخلايا الجلفانية

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزازي

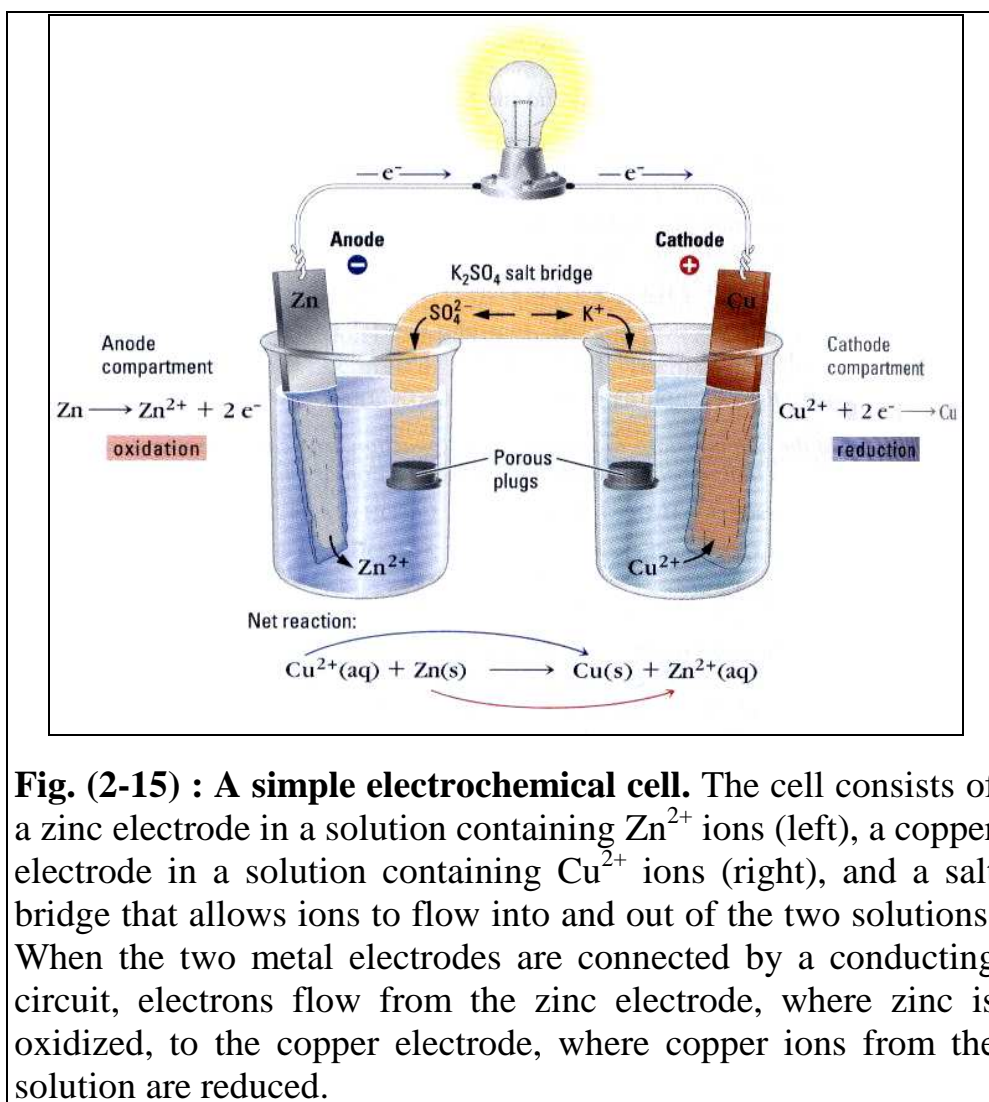


Fig. (2-15) : A simple electrochemical cell. The cell consists of a zinc electrode in a solution containing Zn^{2+} ions (left), a copper electrode in a solution containing Cu^{2+} ions (right), and a salt bridge that allows ions to flow into and out of the two solutions. When the two metal electrodes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

الفصل الثاني : الخلايا الجلفانية

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزازي

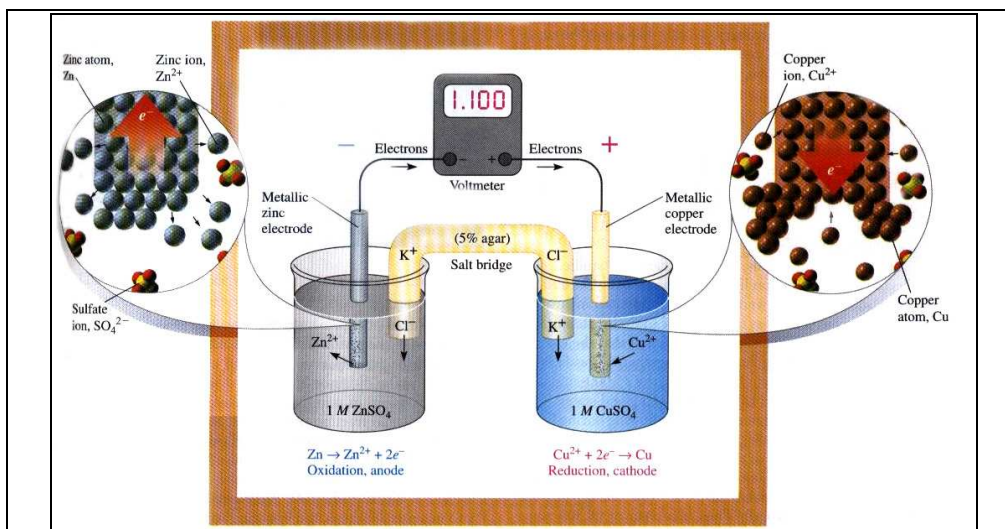


Fig. (2-16) : The zinc-copper voltaic cell utilizes the reaction : $Zn(s) + Cu^{2+}(aq) \longrightarrow Zn^{2+}(aq) + Cu(s)$. The standard potential of this cell is 1.10 volts.

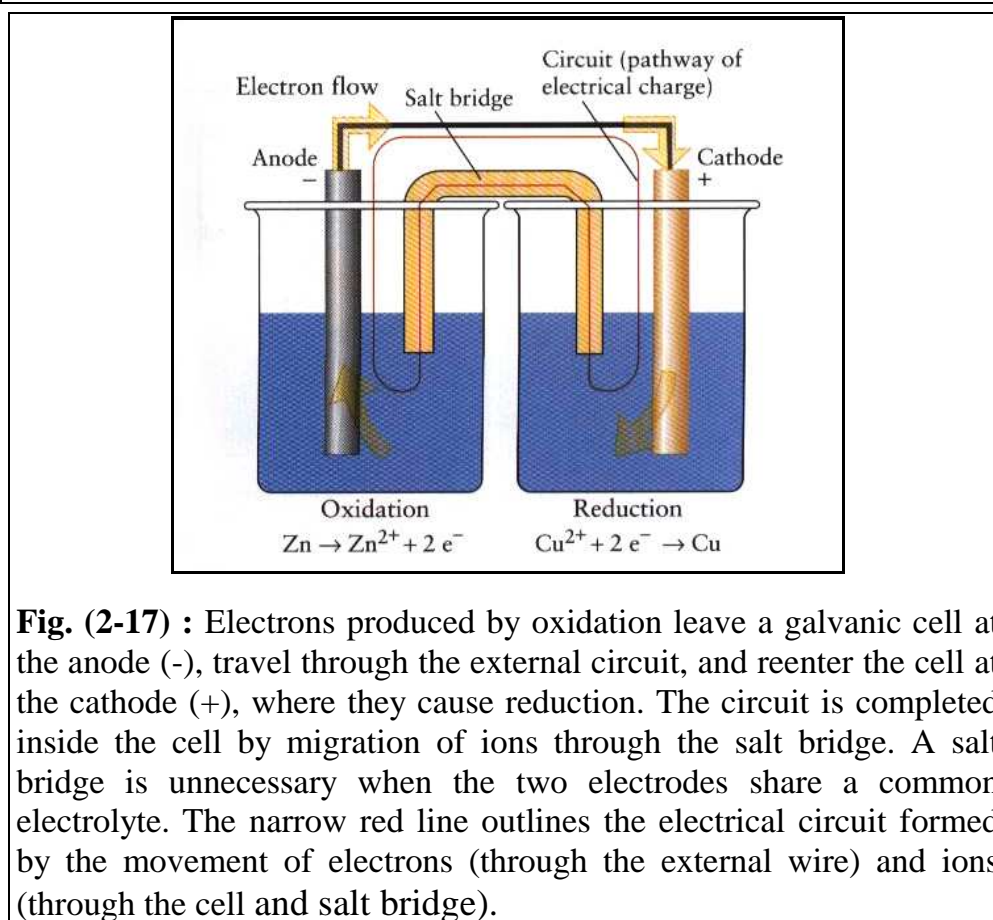


Fig. (2-17) : Electrons produced by oxidation leave a galvanic cell at the anode (-), travel through the external circuit, and reenter the cell at the cathode (+), where they cause reduction. The circuit is completed inside the cell by migration of ions through the salt bridge. A salt bridge is unnecessary 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).

الفصل الثاني : الخلايا الجلفانية

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزازي

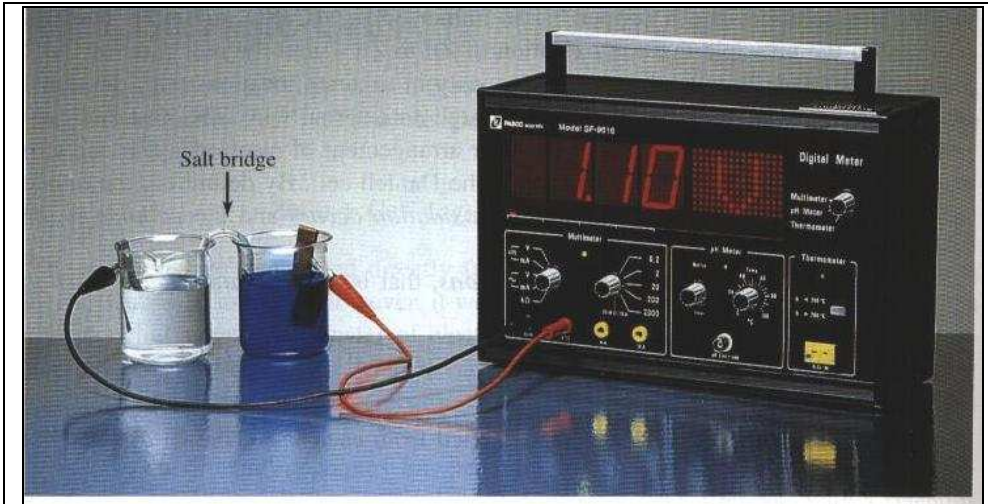


Fig. (2-18) : Practical setup of the galvanic cell described in above figure. Note the U tube (salt bridge) connecting the two beakers. When the concentrations of ZnSO_4 and CuSO_4 are 1 molar (1 M) at 25 C, the cell voltage is 1.10 V.



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.

الفصل الثاني : الخلايا الجلفانية

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزازي

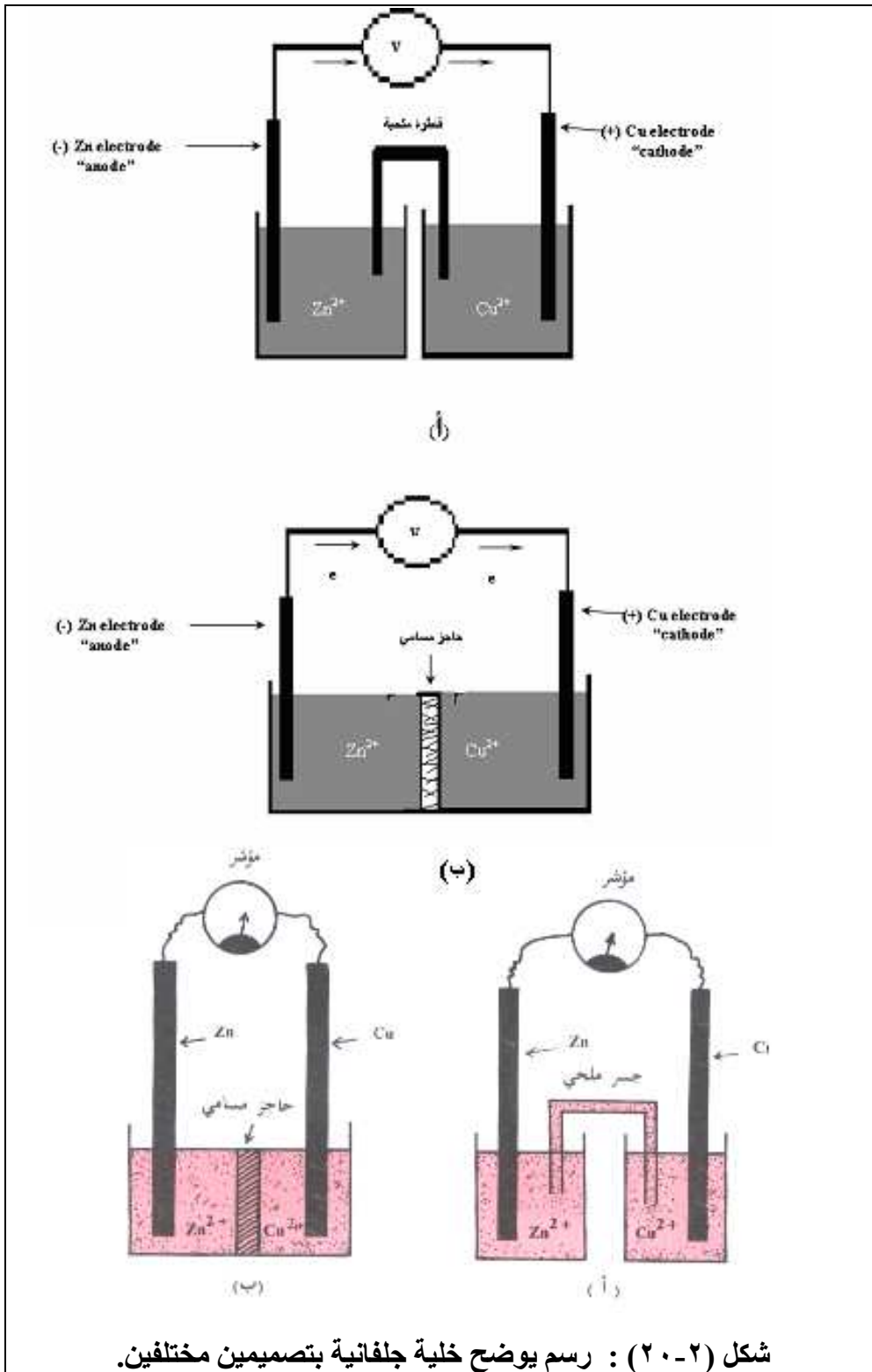
وظيفة القنطرة الملحية

- 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 (فولتامتر V) (أو أي جهاز لقياس شدة التيار) وتسري الإلكترونات عبر هذا الموصل.

الفصل الثاني : الخلايا الجلفانية

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزازي



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

الفصل الثاني : الخلايا الجلفانية

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزازي

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 كيميائياً بحد ذاته، ولكنه فن علمي، ونتعرض له فيما يلي بإيجاز.

الفصل الثاني : الخلايا الجلفانية

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزازي

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

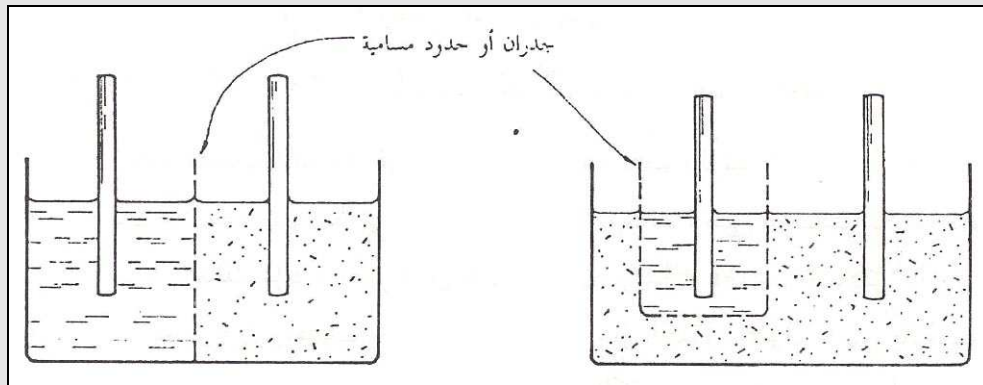
مثال ذلك الحالات التالية :

(١) قضيبان لنفس المعدن مغمورين في محلولين لنفس المادة مختلفين 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.



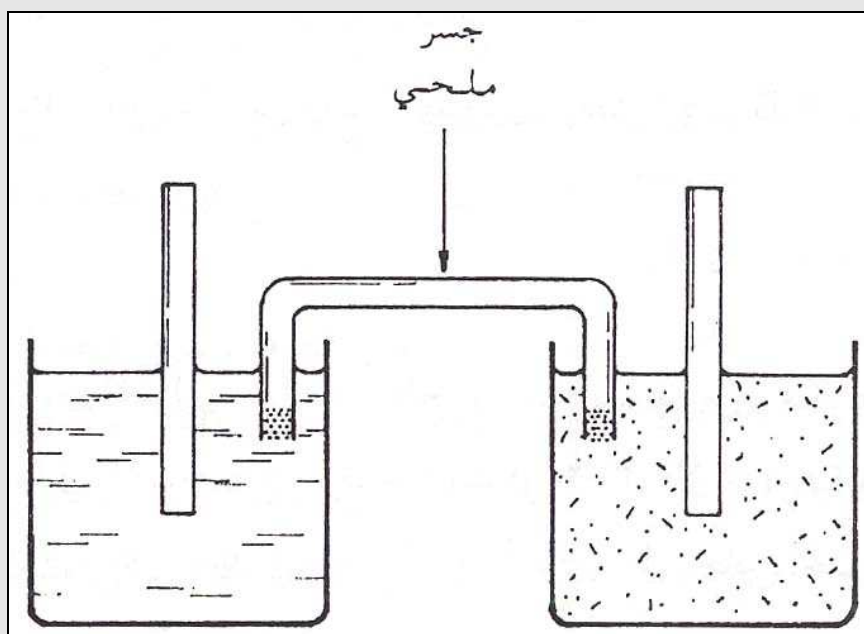
شكل (٢-٢١) : وصل المحلولين بواسطة حدود مسامية

الفصل الثاني : الخلايا الجلفانية

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزازي

الطريقة الثانية

أن يستخدم جسر أو قنطرة من محلول إلكتروليتي 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.



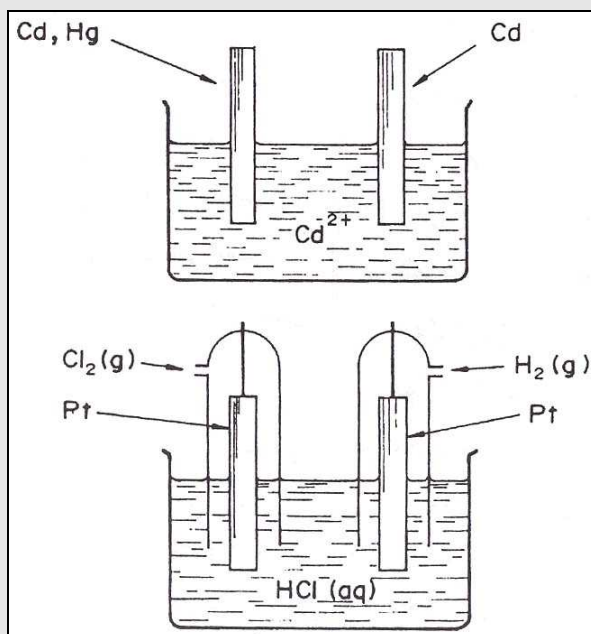
شكل (٢-٢٢) وصل المحلولين بجسر إلكتروليتي

الفصل الثاني : الخلايا الجلفانية

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزازي

مثال ذلك

- قضيب كادميوم نقي (Cd) وقضيب كادميوم مملغم بالزنبق (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 (٢٣-٢) هذه الأمثلة.



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

الفصل الثاني : الخلايا الجلفانية

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزازي

وفي الواقع فإن وصل الأقطاب يعد من الأمور ذات الأهمية البالغة في موضوع الخلايا الجلفانية، فحسب طريقة الوصل يمكن الحصول على خلايا جلفانية متنوعة، بمعنى أن هذا التنوع 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 على أن وصل المحلولين **بالطريقة الأولى** لا بد وأن يؤدي إلى نشوء جهد كهربائي في منطقة التماس أو الإتصال، ويسمى هذا الجهد بجهد الإتصال السائل أو اختصاراً جهد الإتصال (potential liquid junction)، كما يسمى أحياناً جهد الوصلة السائلة، وعادة ما يكون مقدار هذا الجهد في حدود (0.15 V). في حين سيؤدي استعمال محلول ثالث حسب الطريقة الثانية إلى إلغاء هذا الجهد أو إلى خفضه إلى مقادير يمكن إهمالها.

الفصل الثاني : الخلايا الجلفانية

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزازي

سريان التيار في الخلايا الجلفانية

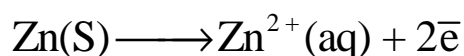
Flow of Current in Galvanic Cells

(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 :



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

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

وقيمة جهد هذا القطب في السلسلة الكهروكيميائية أكثر سالبية من جهد قطب النحاس ($E_{\text{Zn}}^{\circ} = - 0.763 \text{ V}$, $E_{\text{Cu}}^{\circ} = + 0.337 \text{ V}$). 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

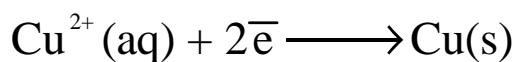
الفصل الثاني : الخلايا الجلفانية

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزازي

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:



فنتحول 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

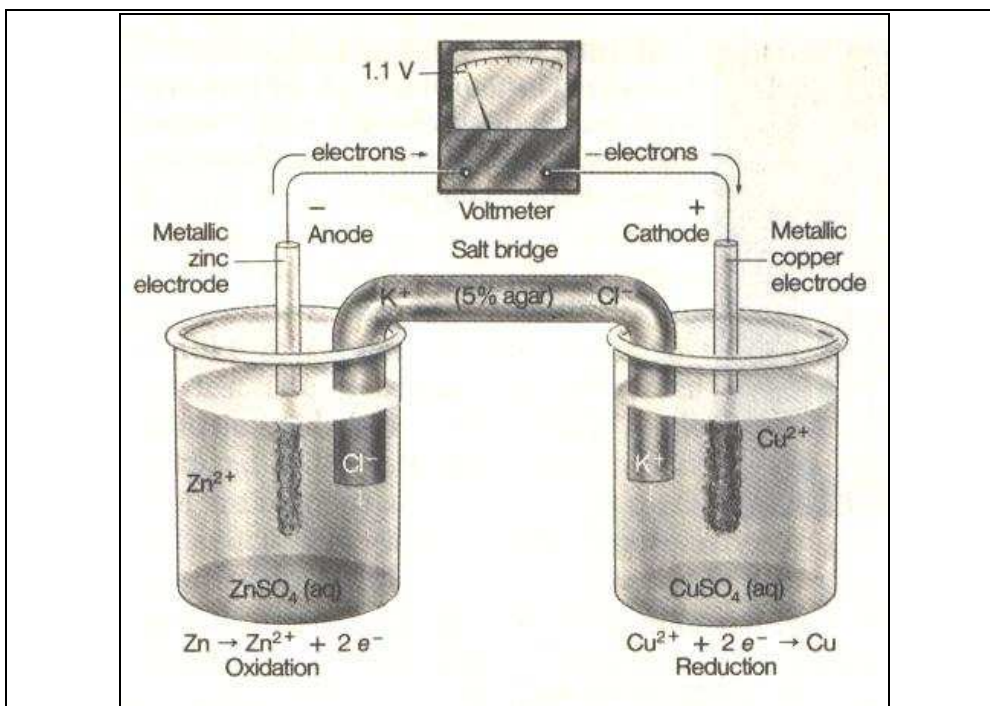
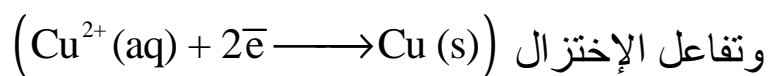
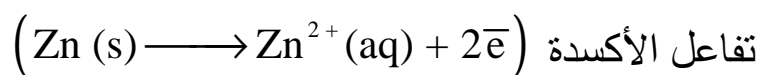


Fig. (2-24) : The zinc/copper voltaic cell utilizes the reaction :
 $Zn(S) + Cu^{2+}(aq) \longrightarrow Zn^{2+}(aq) + Cu(s)$. The potential of this cell is 1.10 volts.

وباستمرار التفاعلين :



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 سلبية المحلول).

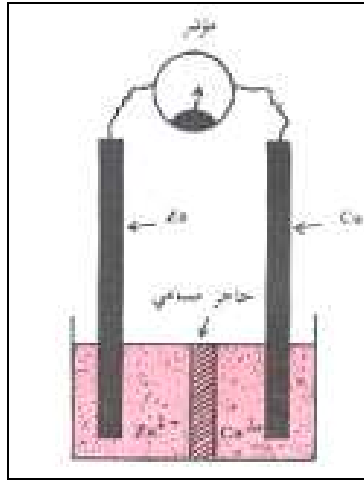
الفصل الثاني : الخلايا الجلفانية

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزازي

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 :

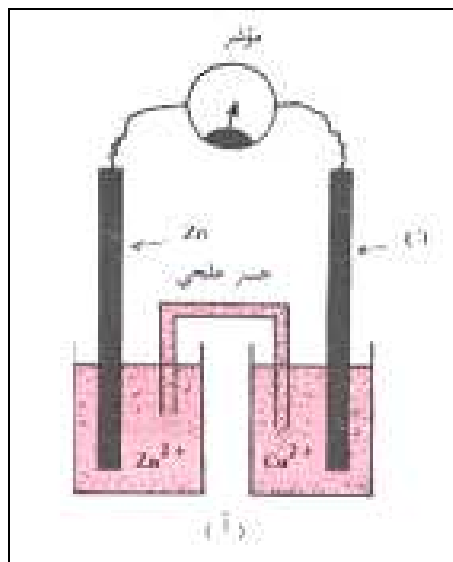


- تنتقل الكاتيونات (cations) (الأيونات الفائضة من أيونات Zn^{2+}) من منطقة المصعد (anode) إلى منطقة المهبط (cathode) وبالتالي تعوض النقص في أيونات النحاس (Cu^{2+}) في تلك المنطقة.
 - أو بدلاً من ذلك تنتقل الأنيونات (anions) (الكبريتات) (SO_4^{2-}) من منطقة المهبط إلى منطقة المصعد لتعادل الشحنات الفائضة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

الفصل الثاني : الخلايا الجلفانية

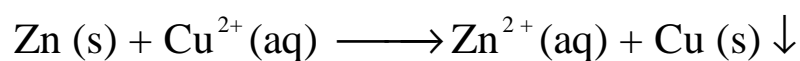
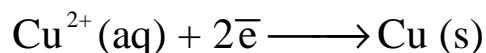
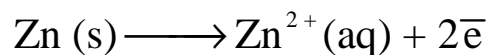
إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزازي

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 :



الفصل الثاني : الخلايا الجلفانية

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزازي

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 (الأنود 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 بالإلكترونات هذا القطب ليصبح القطب موجب التكهرب، بينما يكون المحلول سالب التكهرب لفقد أيونات موجبة.

الفصل الثاني : الخلايا الجلفانية

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزازي

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

(ج) للاستفادة من هذا الانتقال 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 ببسر 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 $(NaNO_3)$.

الفصل الثاني : الخلايا الجلفانية

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزازي

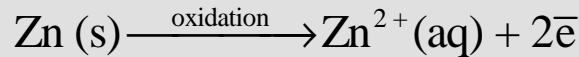
٢) أن لا يذوب قطب الخارصين فيه، ومن المحاليل التي يمكن له الذوبان فيها :

▪ نترات الفضة (AgNO_3)

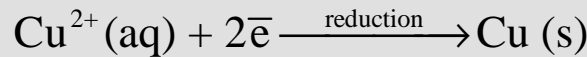
▪ كبريتات النحاس (CuSO_4) .

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

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



و



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.

الفصل الثاني : الخلايا الجلفانية

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزازي

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 :

الفصل الثاني : الخلايا الجلفانية

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزازي

• كلمة (electricity) وتعني كهرباء

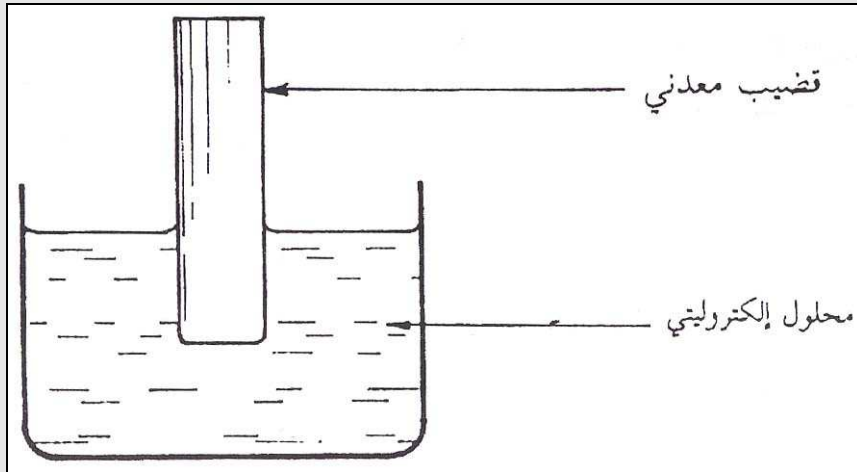
• وكلمة (-hodos) وتعني طريق أو مسار

إذاً فالقطب (الإلكتروود) 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 إلكتروليتي 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

الفصل الثاني : الخلايا الجلفانية

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزازي

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)

الفصل الثاني : الخلايا الجلفانية

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزازي

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.

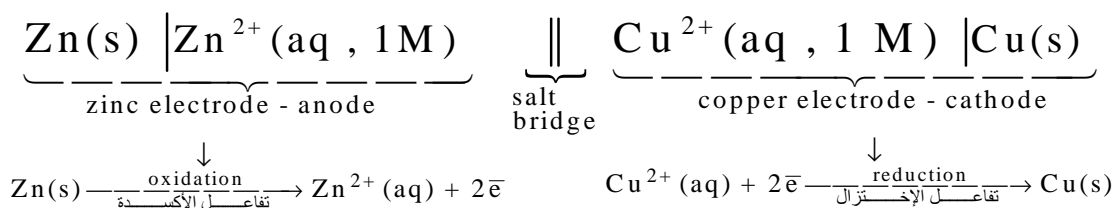
وبالتالي فإنه يمكن الترميز لخلية دانيال التي سبق تصميمها والمؤلفة من قطبي الخارصين والنحاس كما يلي :



أو تكتب بصورة مختصرة :



حيث أن :



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

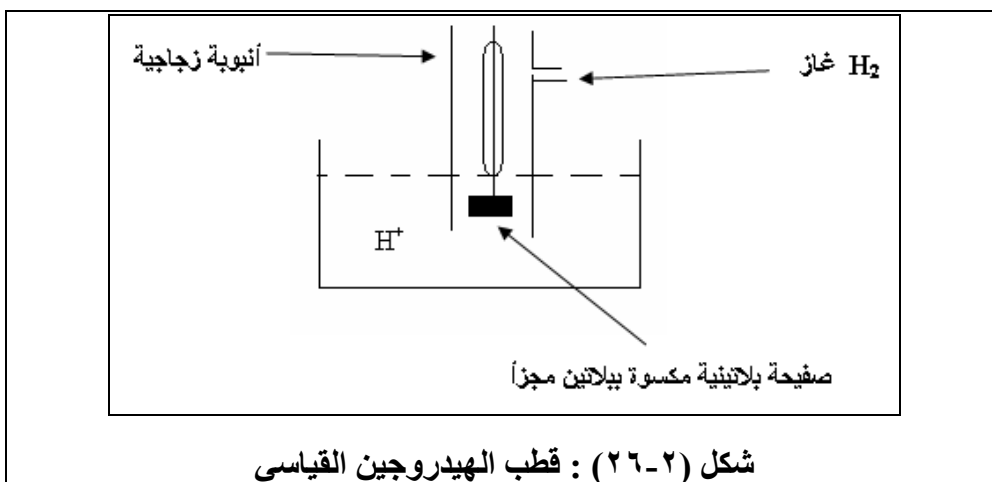
الفصل الثاني : الخلايا الجلفانية

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزازي

(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 ($E_H^0 = 0$) 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).



الفصل الثاني : الخلايا الجلفانية

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزازي

مثال (١-٢)

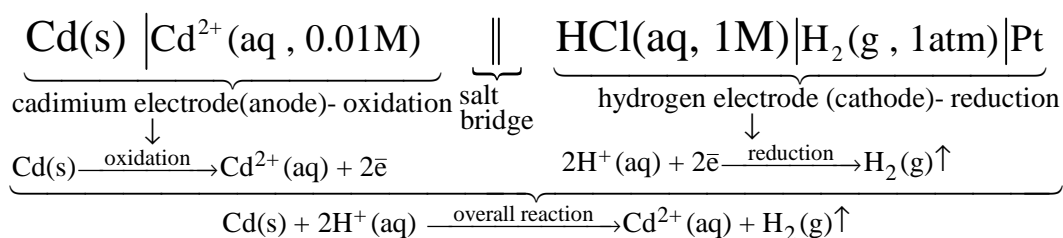
لديك الخلية التالية التي ترميزها كالتالي :



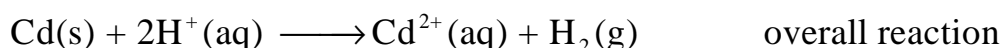
من الترميز أعلاه حدد المصعد والمهبط مع كتابة تفاعلاتهما والتفاعل الكلي للخلية.

الحل

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



أو بصورة أكثر وضوحاً :



الفصل الثاني : الخلايا الجلفانية

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزازي

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



ج) لوجود ثلاثة أطوار هي محلول ((HCl (aq)) ، غاز الهيدروجين ((H₂(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 : H₂(g, atm), Pt

الفصل الثاني : الخلايا الجلفانية

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزازي

مزيد من القراءة

تمثيل القطب (Electrode Representation)

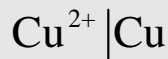
يقصد بتمثيل القطب طريقة كتابته، أي كيف نعبر عن مكوناته على الورق بشكل مختصر.

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 :



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



الفصل الثاني : الخلايا الجلفانية

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزازي

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



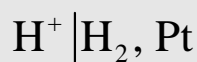
حيث نلاحظ أنه تم الفصل بين الأيونين بفاصلة وليس بخط رأسي لأن كليهما موجوداً في المحلول.

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



وهنا نلاحظ أيضاً أنه فصلت بين الكاديوم والزئبق فاصلة وليس خطأ رأسيّاً 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 :



الفصل الثاني : الخلايا الجلفانية

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزازي

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 :

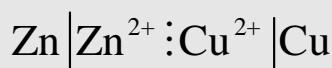
١) قطب النحاس / أيونات النحاس الثنائي الموصول عبر جدار مسامي بقطب الخارصين / أيونات الخارصين الثنائي :

نختار أحد القطبين (وليكن النحاس) ليكون الأيمن وعندئذ سيكتب بالصورة $(\text{Cu}^{2+} | \text{Cu})$ ، أي بحيث تكون الهيئة المختزلة إلى اليمين. والآخر (وهو الخارصين) سيكون الأيسر وعندئذ سيكتب

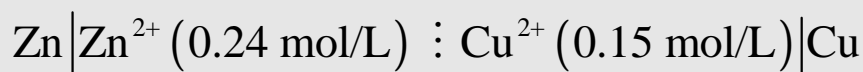
الفصل الثاني : الخلايا الجلفانية

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزازي

بالصورة $(Zn|Zn^{2+})$ ، أي بحيث تكون الهيئة المختزلة إلى اليسار. ثم يوضح بينهما خط رأسي متقطع (:) للدلالة على أن المحلولين متصلان ببعض عبر غشاء مسامي، وستكون الخلية على النحو التالي :



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 :



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 :

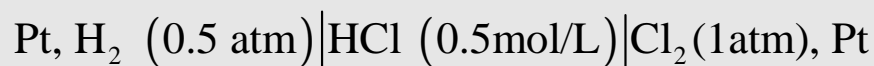


الفصل الثاني : الخلايا الجلفانية

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزازي

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

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



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).

الفصل الثاني : الخلايا الجلفانية

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزازي

قياس القوة الدافعة الكهربائيةMeasurements of Electromotive Force for A Galvanic Cell

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

وإذا وصل جلفانومتر (مقياس للجهد) بقطبي الخلية الكهربائية من الخارج وقفلت الدائرة بينهما فإننا نلاحظ أن الجلفانومتر سوف تتحرف إبرته (حالياً تستخدم جلفانومترات رقمية) وهذا يدل على مرور تيار كهربائي (I) من أحد الأقطاب إلى 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 :

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

الفصل الثاني : الخلايا الجلفانية

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزازي

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 :

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

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.

الفصل الثاني : الخلايا الجلفانية

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزازي

طرق تعيين جهد الخلية**▪ الطريقة الفولتامترية (Voltametric Method)**

الطريقة الشائعة لقياس فرق الجهد (طريقة الفولتامتر) هي إدماج فولتامتر في الدائرة ثم يقاس الجهد مباشرة. وطريقة الفولتامتر 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 الفولتامتر لا تصلح لقياس القوة الدافعة الكهربائية للخلية بدقة.

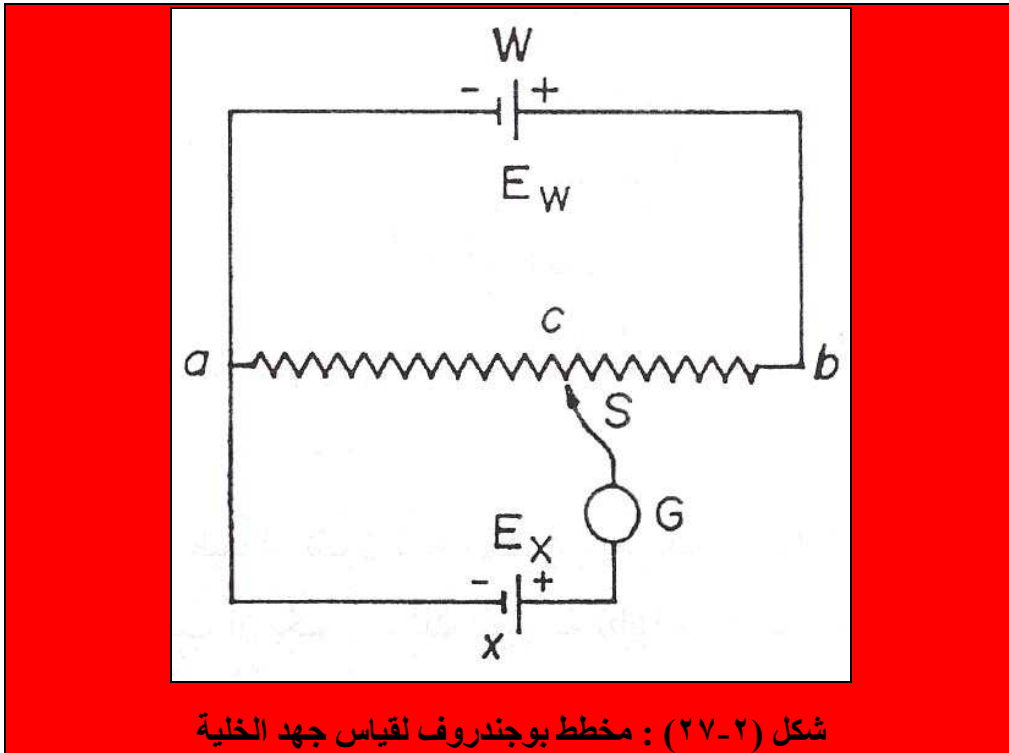
▪ الطريقة الجهدية (Potentiometric Method)

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

الفصل الثاني : الخلايا الجلفانية

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزازي

يتم توصيل الخلية القياسية (مثل خلية وستون القياسية التي سنناقشها في موضع آخر من هذا المقرر) والخلية 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 على القنطرة المستخدمة وذلك بتحريك سلك الجلفانوميتر (G) على القنطرة بحيث يصبح التيار صفراً، ولنفرض أن جهد الخلية القياسية (E_s) يعادل الطول (AB). وباستخدام مفتاح عاكس يتم توصيل الخلية المجهولة بدلاً من الخلية القياسية ويتم معادلة جهدها

الفصل الثاني : الخلايا الجلفانية

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزازي

بنفس الطريقة السابقة ولنفرض أنه يعادل الطول (AB') على القنطرة.

ولتعيين قيمة القوة الدافعة الكهربائية للخلية (E_u) يحرك السلك (S) على طول السلك (ab) وذلك حتى لا يمر تيار في الجلفانوميتر. وعند الإتزان يكون :

$$E_s \propto AB$$

$$E_u \propto AB'$$

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

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 أننا تغلبنا على الصعوبات السابقة التي ذكرت في الطريقة الفولتامترية.

الفصل الثاني : الخلايا الجلفانية

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزازي

مزيد من القراءة**قياس ق. د. ك (Measurement of E. M. F)**

سـيؤدي 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 impedance) تحد من مرور التيار الكهربائي داخلها.

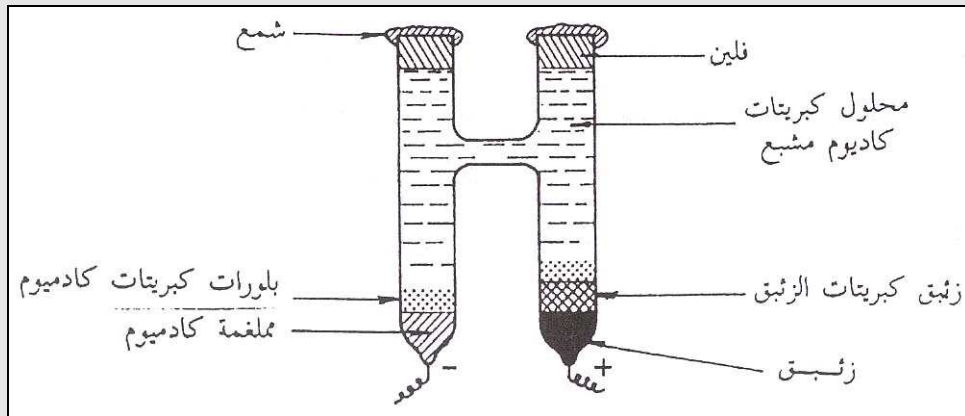
الفصل الثاني : الخلايا الجلفانية

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزازي

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

يصمم مقياس الجهد (البوتنشيو متر) المستعمل لقياس (ق. د. ك) خلية جلفانية اعتماداً على مبدأ التعويض لبوجندروف (poggendorf 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 (٢٨-٢) مخططاً لخلية وستون



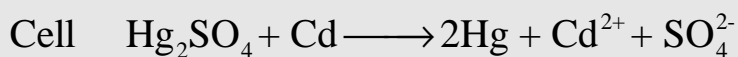
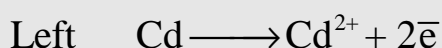
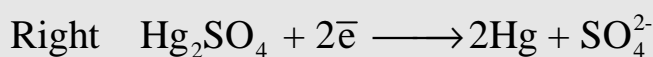
شكل (٢٨-٢) : خلية وستون المشبعة

الفصل الثاني : الخلايا الجلفانية

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزازي

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 الكاديوم ($\text{CdSO}_4 \cdot 8/3\text{H}_2\text{O}$). أما القطب الأيسر السالب فيتكون من ملغمة الكاديوم بنسبة وزنية من الكاديوم تتراوح بين 12% إلى 14% منثوراً فوقها – كما في القطب الأيمن – طبقة من بلورات كبريتات الكاديوم.

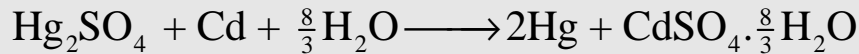
أما المحلول الإليكتروليتي الذي يملأ الذراعين معاً فهو محلول مائي مشبع بملح كبريتات الكاديوم. وتقفل النهايتان من الأعلى بفلين ثم يحكم القفل بالتشميع. أما نهايتا الذراعين الزجاجيين السفليين فإنه مغروس بهما سلكان من معدن البلاتين لغرض التوصيل. وتكون تفاعلات الأقطاب وتفاعل الخلية كما يلي :



الفصل الثاني : الخلايا الجلفانية

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزازي

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 :



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.

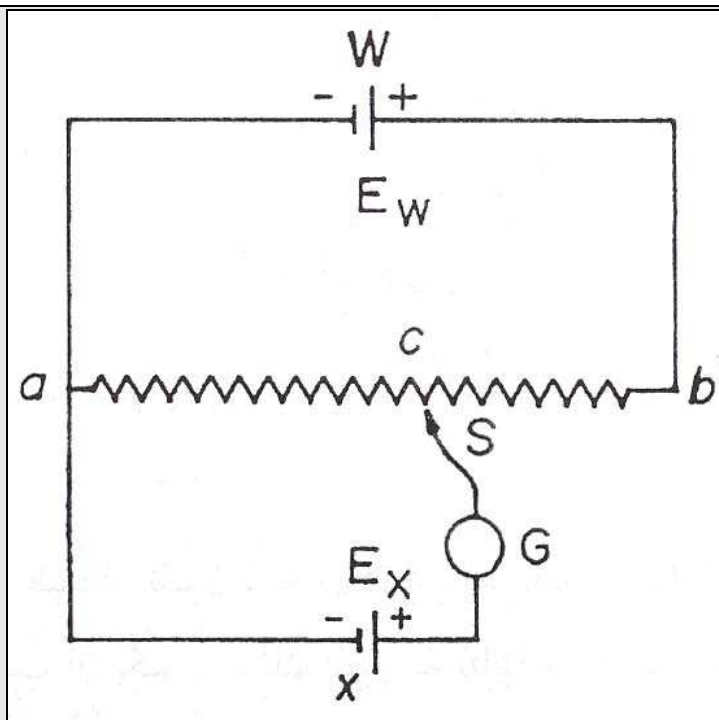
وقد أمكن استنباط علاقة رياضية يمكن بها تحديد جهد خلية وستون عند درجة الحرارة القياسية :

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

ولذلك فالجهد عند (25 °C) يساوي (1.01807 V).

الفصل الثاني : الخلايا الجلفانية

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزازي



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)

الفصل الثاني : الخلايا الجلفانية

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزازي

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 :

$$E_w \propto ab$$

$$E_x \propto ac$$

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

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزازي

الفصل الثالث

حساب جهد الخلية الجلفانية

” القوة الدافعة الكهربائية ”

03rd Chapter

(Determination of EMF

Electromotive Force)

الفصل الثالث : حساب جهد الخلية الجلفانية

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزازي

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 :

$$E^{\circ}_{\text{cell}} = E^{\circ}_{\text{cathode}} - E^{\circ}_{\text{anode}}$$

حيث أن :

 E°_{cell} جهد الخلية القياسي $E^{\circ}_{\text{cathode}}$: جهد الإختزال القياسي لقطب المهبط E°_{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 سالبة قبل جهد الإختزال لقطب المصعد (E°_{anode}) في المعادلة ($E^{\circ}_{\text{cell}} = E^{\circ}_{\text{cathode}} - E^{\circ}_{\text{anode}}$)، وذلك لأن القيمة المأخوذة له هي جهد إختزال 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.

$$E^{\circ}_{\text{cell}} = E^{\circ}_{\text{cathode}} + E^{\circ}_{\text{anode}}$$

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

$$E^{\circ}_{\text{cell}} = E^{\circ}_{\text{cathode}} - E^{\circ}_{\text{anode}}$$

وستتبع الطريقة الثانية في جميع حساباتنا خشية اللبس أي العلاقة :

$$E^{\circ}_{\text{cell}} = E^{\circ}_{\text{cathode}} - E^{\circ}_{\text{anode}}$$

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 $(E^{\circ}_{\text{cathode}})$ بالرمز (E°_{R}) حيث (R)

تعني يمين (right).

(٢) قطب المصعد (الأنود anode) يكون إلى جهة اليسار لذلك

يمكن أن يستبدل الرمز $(E^{\circ}_{\text{anode}})$ بالرمز (E°_{L}) حيث (L) تعني

يسار (left).

وبالتالي فإن جهد الخلية يحسب بأحد الصيغتين :

$$E^{\circ}_{\text{cell}} = E^{\circ}_{\text{cathode}} - E^{\circ}_{\text{anode}}$$

أو

الفصل الثالث : حساب جهد الخلية الجلفانية

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزازي

$$E_{\text{cell}}^{\circ} = E_{\text{R}}^{\circ} - E_{\text{L}}^{\circ}$$

ورُتبت 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 :

$$E_{\text{cathode}}^{\circ} > E_{\text{anode}}^{\circ}$$

ملحوظة :

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

الفصل الثالث : حساب جهد الخلية الجلفانية

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزازي

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 الأقدم 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 ستعكس 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 مثلاً 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؟

الفصل الثالث : حساب جهد الخلية الجلفانية

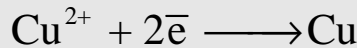
إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزازي

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؟

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

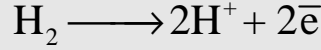
الإجابة هي نعمن لأن قطب النحاس سيكون إما أكثر قدرة أو أقل قدرة من قطب الهيدروجين على أن تحدث عنده عملية الاختزال (أو الأكسدة). فإن كانت الأولى – أي انه أكثر قدرة أن تحدث عنده عملية الاختزال – فإن ما سيحدث للنحاس هو عملية الاختزال التالية :



وما سيحدث لقطب الهيدروجين هو عملية الأكسدة التالية :

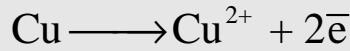
الفصل الثالث : حساب جهد الخلية الجلفانية

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزازي

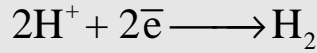


وفي هذه الحالة يسمى قطب النحاس قطب الاختزال (reduction electrode) وقطب الهيدروجين قطب الأكسدة (oxidation electrode).

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 :



وما سيحدث لقطب الهيدروجين هو عملية الاختزال التالية :



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.

الفصل الثالث : حساب جهد الخلية الجلفانية

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزازي

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.

لذلك فإن السؤال التالي : " هل جهد قطب النحاس يساوي (+ 0.337 V) أم (- 0.337 V)؟ سؤال غير دقيق أو غير صحيح. لأنه إن كان السؤال عن جهد الاختزال لقطب النحاس فإن الجواب هو (+ 0.337 V)، وإن كان السؤال عن جهد الأكسدة لقطب النحاس فإن الجواب هو (- 0.337 V). لذلك فإنه لا بد من تحديد نوع الجهد المتحدث حوله أو المسؤول عنه أهو جهد اختزال أم جهد أكسدة.

وإذا عدنا الى السؤال الأول الذي طرح " ماذا يعني القول إن جهد قطب ما يفوق أو يقل عن جهد قطب الهيدروجين القياسي بمقدار كذا؟" لوجدنا أنه لا معنى لمضمون السؤال بسبب عدم تحديد السؤال لنوع الجهد (جهد اختزال أم جهد أكسدة).

جهد الخلية (Cell Potential)

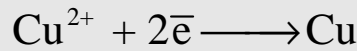
إن الجهد الذي حدده جهاز قياس الجهد الكهربائي لخلية مؤلفة من قطب النحاس وقطب الهيدروجين هو نفسه القوة الدافعة الكهربائية للخلية ويرمز له بالرمز (E°_{cell}) فماذا يمثل هذا الجهد بالنسبة لجهد قطبي الخلية؟

الفصل الثالث : حساب جهد الخلية الجلفانية

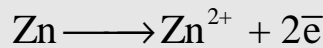
إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزازي

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 (V 1.0998) أو تقريباً (1.1 V).

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



والثاني هو الأقدر على أن تحدث عنده عملية الأكسدة التالية :



وذلك عند الظروف القياسية.

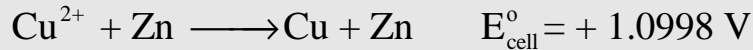
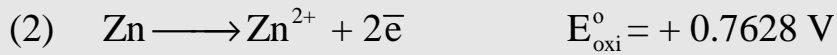
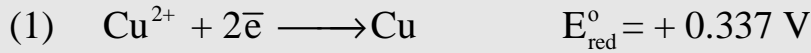
الفصل الثالث : حساب جهد الخلية الجلفانية

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزازي

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 :



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 :

$$E_{\text{cell}}^{\circ} = E_{(1)}^{\circ} + E_{(2)}^{\circ}$$

الطريقة الثانية :

أن نأخذ للقطبين اللذين تحدث عندهما 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

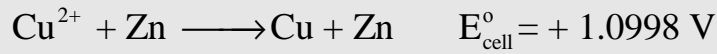
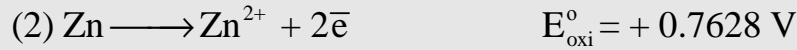
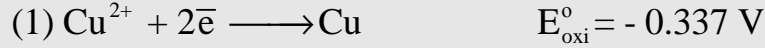
الفصل الثالث : حساب جهد الخلية الجلفانية

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزازي

الفرق بين هذين الجهدين، ويعبر عن ذلك بالصورة التالية حسب

نوع الجهد المأخوذ :

(أ) جهود الأكسدة :



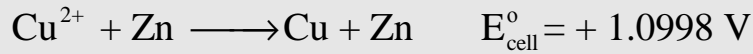
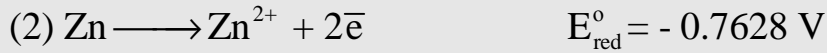
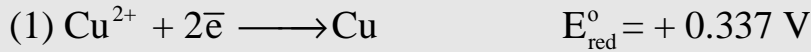
أي أن جهد الخلية يساوي جهد الأكسدة للقطب الذي تحدث عنده

عملية الأكسدة مطروحاً منه جهد الأكسدة للقطب الذي تحصل عنده

عملية الاختزال، أي أن :

$$E_{\text{cell}}^{\circ} = E_{(2)}^{\circ} - E_{(1)}^{\circ}$$

(ب) جهود الاختزال :



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 :

$$E_{\text{cell}}^{\circ} = E_{(1)}^{\circ} - E_{(2)}^{\circ}$$

الفصل الثالث : حساب جهد الخلية الجلفانية

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزازي

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.

الفصل الثالث : حساب جهد الخلية الجلفانية

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزازي

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 :

$$E_{\text{cell}}^{\circ} = E_{\text{(R)}}^{\circ} - E_{\text{(L)}}^{\circ}$$

الفصل الثالث : حساب جهد الخلية الجلفانية

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزازي

تطبيقات على حساب جهد الخلية القياسي

مثال (٣-١)

لديك جهود الإختزال القياسية التالية :

$$(E_{\text{Zn}}^{\circ} = - 0.7628 \text{ V}, E_{\text{Cd}}^{\circ} = - 0.4029 \text{ V})$$

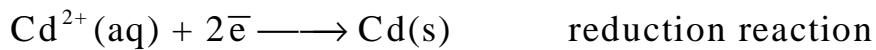
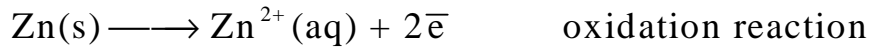
- (أ) حدد أي القطبين هو المصعد وأيها المهبط؟
 (ب) أكتب تفاعل الأكسدة والإختزال والتفاعل الكلي لخلية مؤلفة من القطبين أعلاه.
 (ج) احسب جهد الخلية القياسي (E_{cell}°).

الحل

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

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

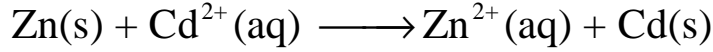
لذلك فالكادميوم يحدث عند سطحه الإختزال، بينما الخارصين يحدث له أكسدة (تآكل) :



ويكون التفاعل الكلي للخلية هو مجموع التفاعلين السابقين :

الفصل الثالث : حساب جهد الخلية الجلفانية

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزازي



ولحساب جهد الخلية القياسي (E_{cell}°) نتبع العلاقة :

$$E_{\text{cell}}^{\circ} = E_{\text{cathode}}^{\circ} - E_{\text{anode}}^{\circ}$$

$$E_{\text{cell}}^{\circ} = \left[\underbrace{E_{\text{cathode}}^{\circ}}_{\text{Cd}} \right] - \left[\underbrace{E_{\text{anode}}^{\circ}}_{\text{Zn}} \right]$$

$$E_{\text{cell}}^{\circ} = [(-0.4029)] - [(-0.7628)]$$

$$E_{\text{cell}}^{\circ} = 0.3599 \text{ V}$$

وجهد الخلية ($E_{\text{cell}}^{\circ} = 0.3599 \text{ V}$) يسمى بجهد الخلية القياسي.

والقياسي تعني :

(١) تركيز المحلولين متساوٍ : $[\text{Zn}^{2+}] = [\text{Cd}^{2+}]$ ، أو تركيز

المحلولين يساوي الوحدة (1 M)

(٢) درجة الحرارة التي تقاس عندها التجربة هي درجة حرارة

الغرفة أي ($25^{\circ} \text{C} = 298 \text{ K}$)

(٣) وفي حالة الغازات فإن شروط القياسية تعني أيضاً ضغطاً

مقداره (1 atm).

وفي حالة مخالفة الشروط السابقة كأن يختلف تركيز المحلولين

$[\text{Zn}^{2+}] \neq [\text{Cd}^{2+}]$ مثلاً فإننا لحساب جهد الخلية (E_{cell}) نطبق

علاقة نيرنست التي سندرسها لاحقاً إن شاء الله في الفصل الرابع،

وصيغتها الرياضية هي :

الفصل الثالث : حساب جهد الخلية الجلفانية

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزازي

$$E_{\text{cell}} = \underbrace{E_{\text{cell}}^{\circ}}_{E_{\text{cathode}}^{\circ} - E_{\text{anode}}^{\circ}} - \frac{RT}{zF} \ln Q$$

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 : رائر التفاعل

جهد القطب القياسي E°

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

الفصل الثالث : حساب جهد الخلية الجلفانية

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزازي

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 Nernst) 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 إلى البخار حتى

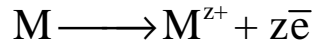
الفصل الثالث : حساب جهد الخلية الجلفانية

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزازي

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

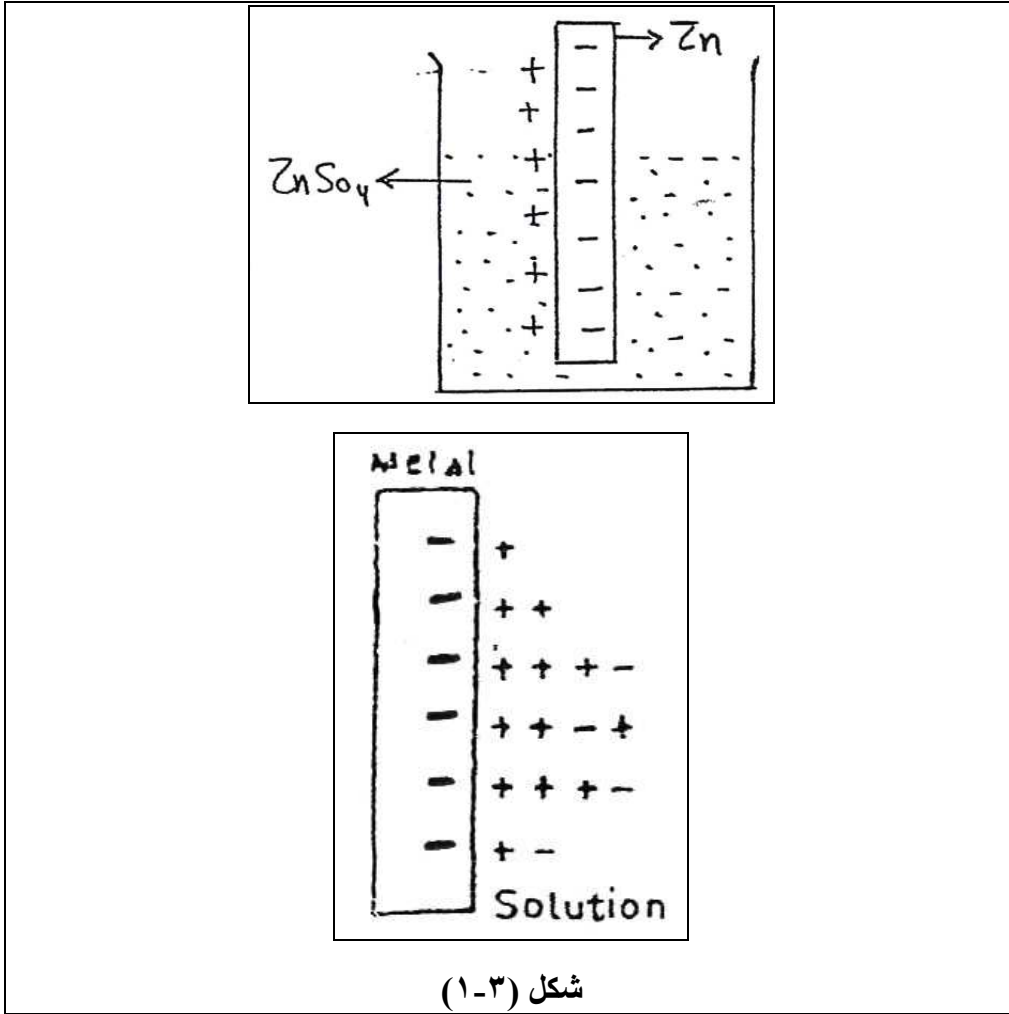
العناصر النشطة

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 (١-٣) في حالة غمس قطب الخارصين في محلول أيوناته، أو بالشكل (٢-٣) في حالة غمس قطب (M) في محلول أيوناته. ويتكون مجال كهربائي نتيجة ذوبان المعدن :



الفصل الثالث : حساب جهد الخلية الجلفانية

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزازي



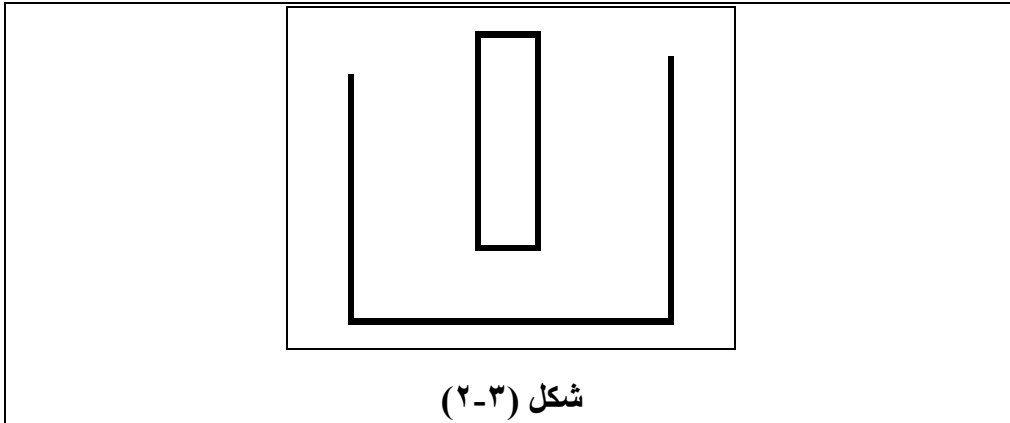
العناصر الأقل نشاطاً

- 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

الفصل الثالث : حساب جهد الخلية الجلفانية

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزازي

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 (٢-٣).



شكل (٢-٣)

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 إلى 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).

الفصل الثالث : حساب جهد الخلية الجلفانية

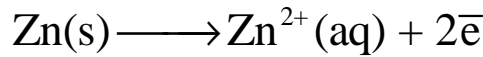
إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزازي

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 :



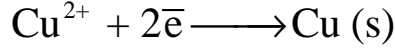
وبذلك تنشأ طبقة كهربائية مزدوجة من الإلكترونات على سطح
القطب وأيونات الخارصين الموجبة في المحلول والقريبة من
سطح القطب. ويكون فرق الجهد الناشيء عبر هذه الطبقة هو جهد
قطب الخارصين ويكون سالباً (انظر شكل (٣-١)).

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

الفصل الثالث : حساب جهد الخلية الجلفانية

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزازي

أيونات النحاس تتجه الى سطح قطب النحاس لتتفاعل مع
الإلكترونات على سطحه ويترسب النحاس الأيوني على سطح
القطب على هيئة ذرات متعادلة على سطح القطب.



ونتيجة لذلك تنشأ الطبقة الكهربائية المزدوجة، وتتكون طبقة
موجبة من أيونات النحاس على سطحه وطبقة من الإلكترونات
القريبة من سطح القطب في المحلول. ويكون فرق الجهد الناشيء
عبر هذه الطبقة هو جهد قطب النحاس ويكون موجباً (انظر شكل
(٢-٣)).

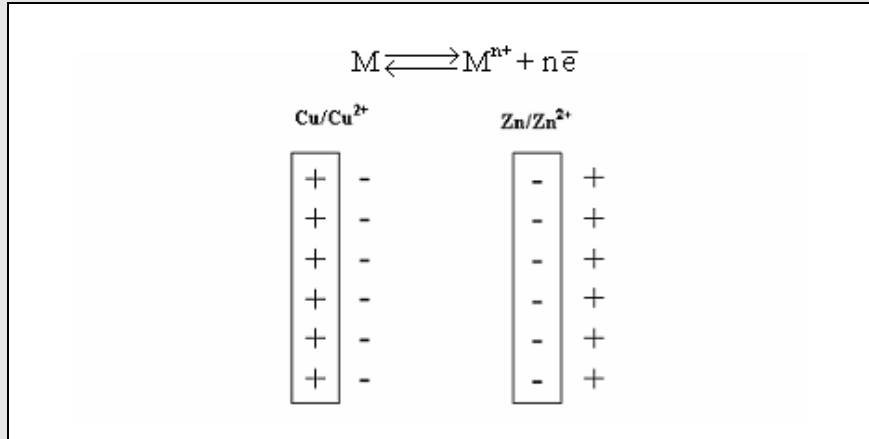
الفصل الثالث : حساب جهد الخلية الجلفانية

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزازي

(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 إلى الذوبان في المحلول، وفي نفس الوقت تميل أيونات الفلز الموجودة في المحلول إلى الترسيب 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 إلى التأين يفوق ميل أيوناته للتحويل إلى ذرات، كما في حالة الخارصين (Zn) الملامس لمحلول كبريتات

الفصل الثالث : حساب جهد الخلية الجلفانية

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزازي

الخاصين ($ZnSO_4$)، 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 (3-4)).

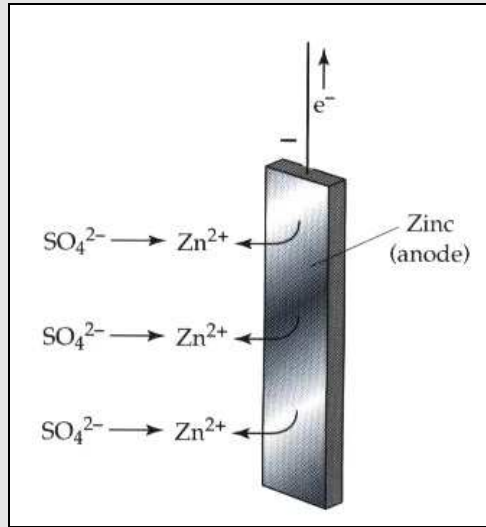


Fig. (3-4) : Anions move toward the anode to neutralize the positive charge of the cations produced in solution when zinc metal is oxidized.

ثانياً :

أما إذا كان ميل أيونات الفلز للتحويل الى ذرات يفوق ميل ذراته للتحويل 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.

الفصل الثالث : حساب جهد الخلية الجلفانية

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزازي

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 صفرأً (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 صفرأً، لذلك اصطلح عالمياً على اعتبار أن جهد قطب الهيدروجين القياسي يساوي صفرأً عند جميع درجات الحرارة المختلفة ونسبت إليه جميع جهود الأقطاب. ولقد أخذ قطب الهيدروجين (hydrogen electrode) على أنه القطب المرجع.

الفصل الثالث : حساب جهد الخلية الجلفانية

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزازي

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 الأقل جهداً كهربائياً، فإنه لا بد من تعريف الجهد الكهربائي على أنه القدرة على اكتساب شحنة موجبة.

الفصل الثالث : حساب جهد الخلية الجلفانية

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزازي

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 زوبان 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 التآين، ولذلك تسمى هذه العملية بعملية التآين (ionization process).

الفصل الثالث : حساب جهد الخلية الجلفانية

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزازي

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.

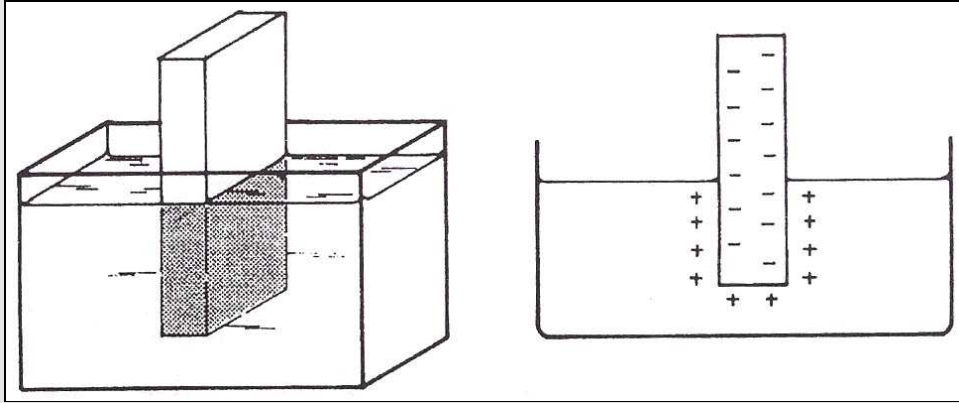
يمكن أن نلاحظ بالنسبة للعملية الثانية، أن حدوثها يؤدي إلى انخفاض الشحنة السالبة على القضيب مقابل انخفاض الشحنة الموجبة في المحلول، وأن هذه العملية تؤدي أيضاً إلى حدوث انفصال في الشحنات الكهربائية في منطقة التماس.

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

الفصل الثالث : حساب جهد الخلية الجلفانية

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزازي

إلكترونات سالبة على سطح القضيب المعدني وأيونات موجبة في المحلول وكلاهما ليس حر الحركة في حدود منطقة الالتقاء 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 (٥-٣).



شكل (٥-٣) : تكون طبقة محيطية 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،

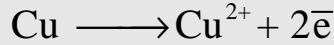
الفصل الثالث : حساب جهد الخلية الجلفانية

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزازي

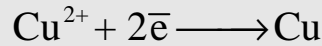
إلا أن معدل هذا التزايد سيأخذ بالتناقص نتيجة لانخفاض معدل حدوث العملية نفسها كما مر معنا سابقاً. ومن ناحية أخرى فإن العملية الثانية ستؤدي إلى حدوث نفس الأمر ولكن بالاتجاه المعاكس.

نستنتج من كل ما سبق حدوث عمليتين متعاكستين :

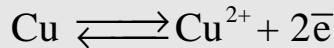
الأولى :



الثانية :

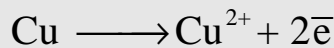


وأن هاتين العمليتين تحدثان بشكل متزامن، وأن سرعة حدوثهما تكون عالية في بداية الأمر ثم تبدأ بالتناقص إلى أن تتساوى سرعتا حدوثهما، وهذا يعني أن محصلة ما يحدث في خاتمة المطاف هو حدوث توازن تمثله المعادلة التالية :



وسيكون موضع التوازن :

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

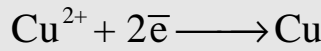


الفصل الثالث : حساب جهد الخلية الجلفانية

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزازي

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 عليه في بداية العملية (حيث أن الجهد هو القدرة على اكتساب الشحنة الموجبة).

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



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 بداية 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 الناشئ سيختلف في المقدار حسب نوع القطب حتى لو كانت الظروف (التركيز ودرجة الحرارة والضغط) هي نفسها.

الفصل الثالث : حساب جهد الخلية الجلفانية

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزازي

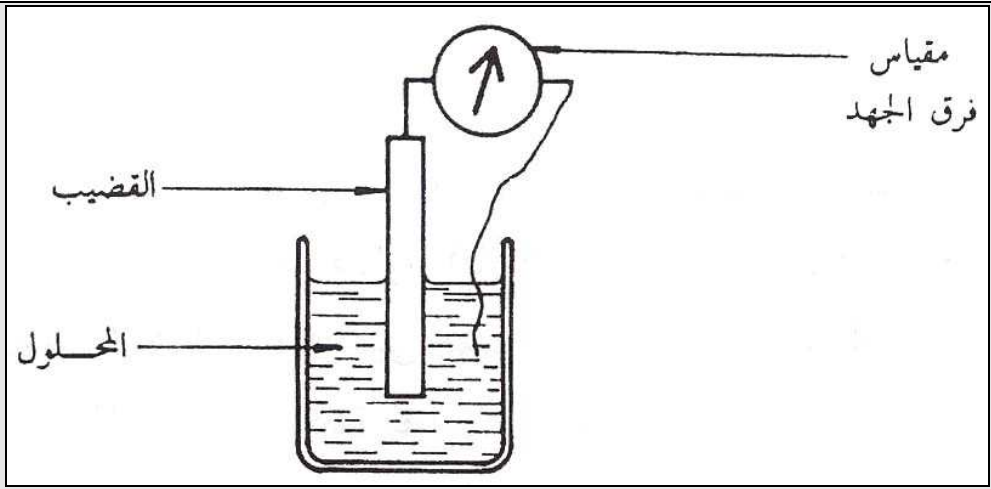
قياس جهد القطب**(Measurement of Electrode Potential)**

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).

الفصل الثالث : حساب جهد الخلية الجلفانية

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزازي



شكل (٦-٣) : 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 لجهدنا 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.

الفصل الثالث : حساب جهد الخلية الجلفانية

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزازي

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 $25^\circ C$) وفعالية أيونات الهيدروجين تساوي مولاً واحداً (الوحدة)، وذلك عند جميع درجات الحرارة. ولقد اتفق على أن

يعطى جهد الاختزال القياسي له قيمة تساوي صفراً.

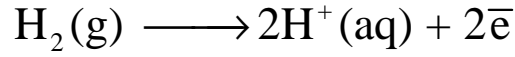
ويمكن قياس جهد أي قطب غير معلومة قيمته بتكوين خلية من هذا القطب مع قطب الهيدروجين القياسي، ثم قياس قيمة القوة الدافعة الكهربائية (e.m.f) لهذه الخلية، وحيث أن قيمة جهد قطب الهيدروجين القياسي تساوي الصفر، فعلى هذا فإن قيمة (e.m.f) للخلية تساوي قيمة جهد القطب غير المعلومة قيمته، وتسمى هذه القيمة بالجهد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

الفصل الثالث : حساب جهد الخلية الجلفانية

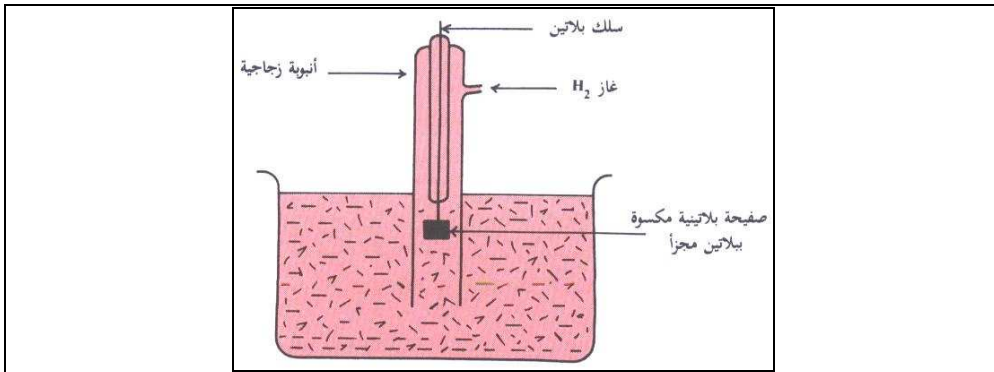
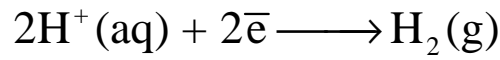
إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزازي

تفاعلات الأكسدة والإختزال لقطب الهيدروجين

تفاعل الأكسدة لقطب الهيدروجين :



تفاعل الإختزال لقطب الهيدروجين :



شكل (٧-٣) : قطب الهيدروجين القياسي

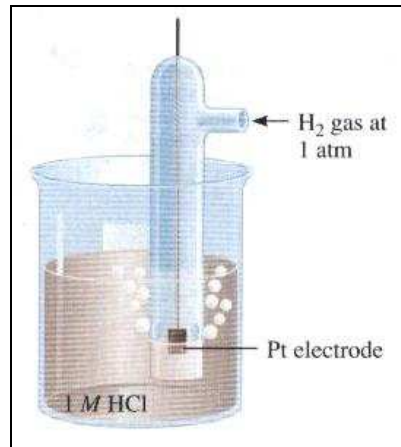


Fig. (3-8) : A hydrogen electrode operating under standard-state conditions. Hydrogen gas at 1 atm is bubbled through a 1 M HCl solution. The platinum electrode is part of the hydrogen electrode.

الفصل الثالث : حساب جهد الخلية الجلفانية

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزازي

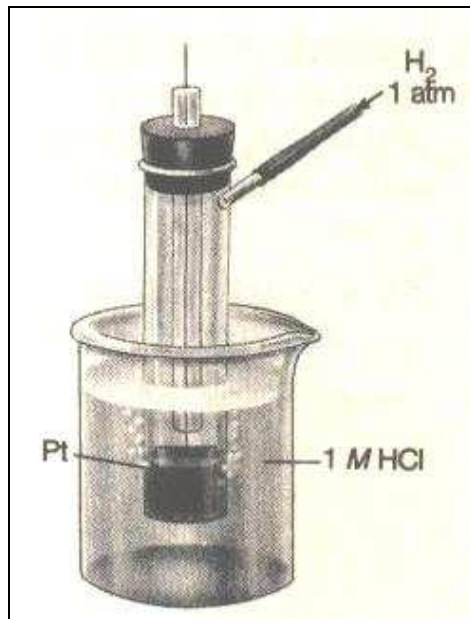
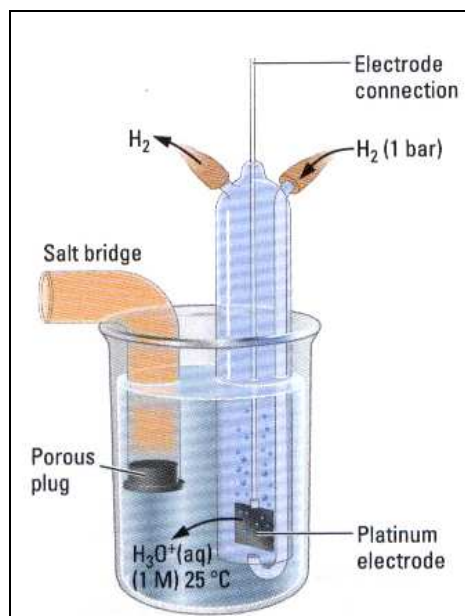
**Fig. (3-9) : The standard hydrogen electrode.**

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.

الفصل الثالث : حساب جهد الخلية الجلفانية

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزازي

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 الأحيان 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 أيّاً كانت.
- تأثر جهده، حيث أن جهده غير ثابت مع مرور الزمن وبالتالي لا يمكن الاحتفاظ 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).

الفصل الثالث : حساب جهد الخلية الجلفانية

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزازي

والأقطاب المرجعية الثانوية قيست جهودها الإختزالية نسبة الى قطب الهيدروجين (عينت جهودها بمعيرتها 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.

الفصل الثالث : حساب جهد الخلية الجلفانية

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزازي

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 لجهد 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 ($25 \text{ }^\circ\text{C}$) 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 لجهد – جهود الأقطاب الأخرى، وهذا الشرط هو ألا يكون القطب قابلاً للإستقطاب.

الفصل الثالث : حساب جهد الخلية الجلفانية

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزاري

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.

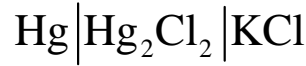
الفصل الثالث : حساب جهد الخلية الجلفانية

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزازي

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 :



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.

الفصل الثالث : حساب جهد الخلية الجلفانية

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزازي

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

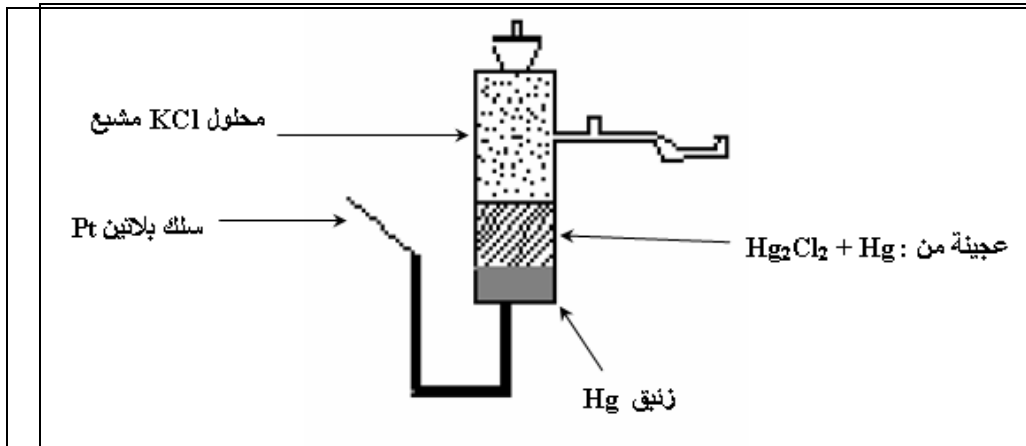
الكالوميل كل منهم ذات جهد مختلف عن الآخر عند درجة حرارة

ثابتة. والجدول التالي (١-٣) يبين قيمة جهد قطب الكالوميل عند

تراكيز مختلفة من أيون الكلوريد عند درجة حرارة (25 °C).

جدول (١-٣)

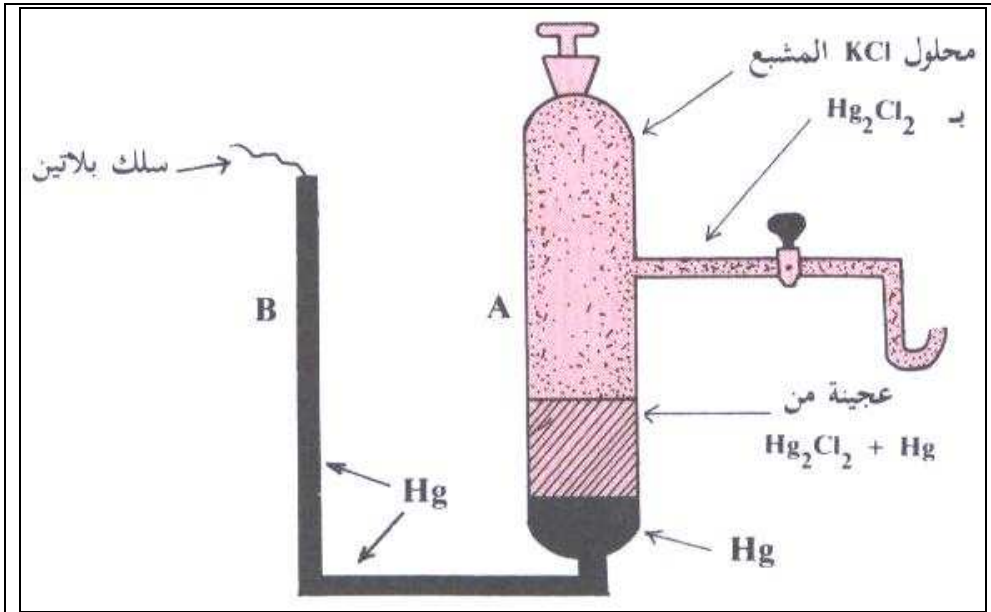
جهد قطب الكالوميل	تركيز KCl
0.2415 V	مشبع saturated
0.2800 V	1 N
0.3338 V	0.1 N



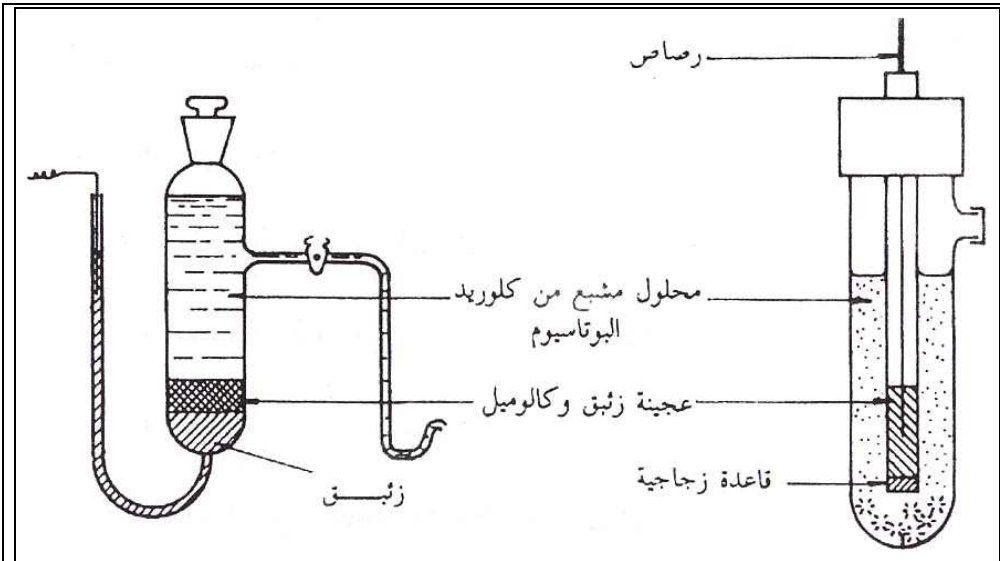
شكل (١١-٣)

الفصل الثالث : حساب جهد الخلية الجلفانية

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزازي



شكل (٣-١٢) : قطب الكالوميل القياسي



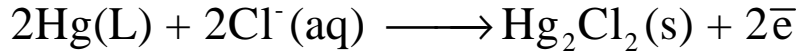
شكل (٣-١٣) : أقطاب كالوميل وفيها يتضح الكالوميل الصلب والزئبق على هيئة عجينة وبحالة تماس مع محلل كلوريد البوتاسيوم ويتم وصلها بالقطب الآخر المراد قياس جهده الكهربائي.

الفصل الثالث : حساب جهد الخلية الجلفانية

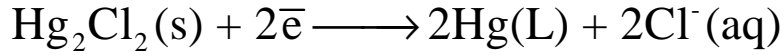
إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزازي

تفاعلات الأكسدة والإختزال لقطب الكالوميل

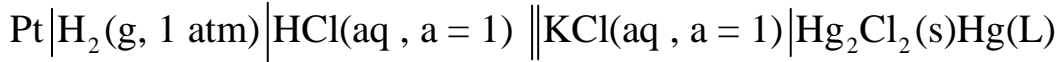
عندما يكون قطب الكالوميل مصعداً يحدث له تفاعل الأكسدة التالي :



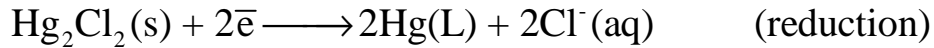
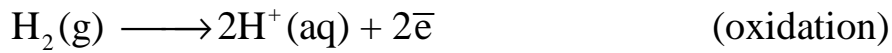
وعندما يكون مهبطاً يحدث له تفاعل الإختزال التالي :



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



وتفاعلات الأكسدة والإختزال والتفاعل الكلي لهذه الخلية على النحو التالي :



الفصل الثالث : حساب جهد الخلية الجلفانية

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزازي

ثانياً : قطب الفضة / كلوريد الفضة

(Silver/Silver Chloride Electrode)

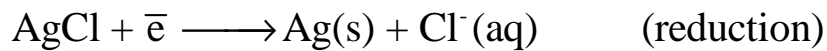
ويتكون من قضيب فضة محاط بكلوريد فضة صلب مغموراً في محلول يحتوي على أيونات الكلوريد.

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)

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

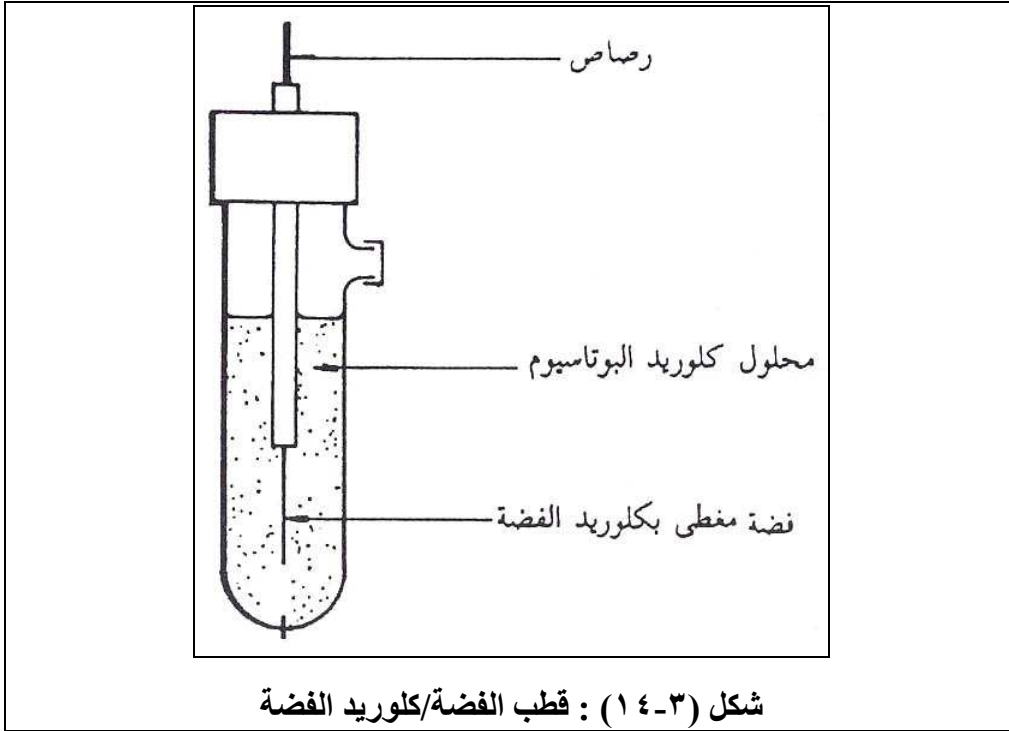
وتكون تفاعلات الأكسدة (كمصعد) والإختزال (كمهبط) لهذا القطب على النحو التالي :



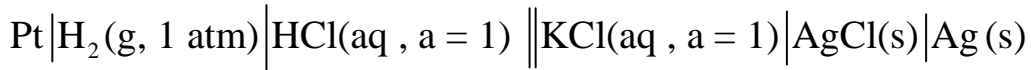
ويوضح شكل (٣-٤) قطب الفضة/ كلوريد الفضة.

الفصل الثالث : حساب جهد الخلية الجلفانية

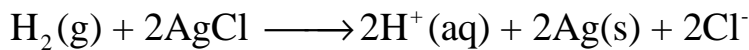
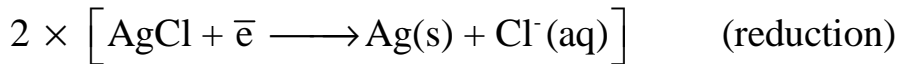
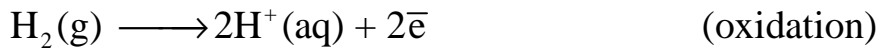
إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزازي



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



وتفاعلات الأكسدة والإختزال والتفاعل الكلي لهذه الخلية على النحو التالي :



الفصل الثالث : حساب جهد الخلية الجلفانية

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزازي

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.

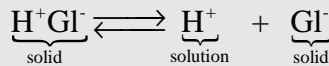
تركيب القطب الزجاجي

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 السيليك H_2SiO_4 الذي يحدث به الإتزان التالي أثناء مرور التيار :

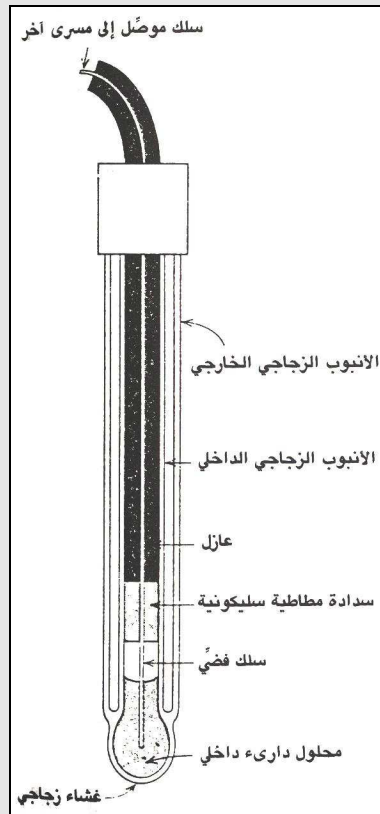


الفصل الثالث : حساب جهد الخلية الجلفانية

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزازي

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 الاستخدام 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.

الفصل الثالث : حساب جهد الخلية الجلفانية

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزازي

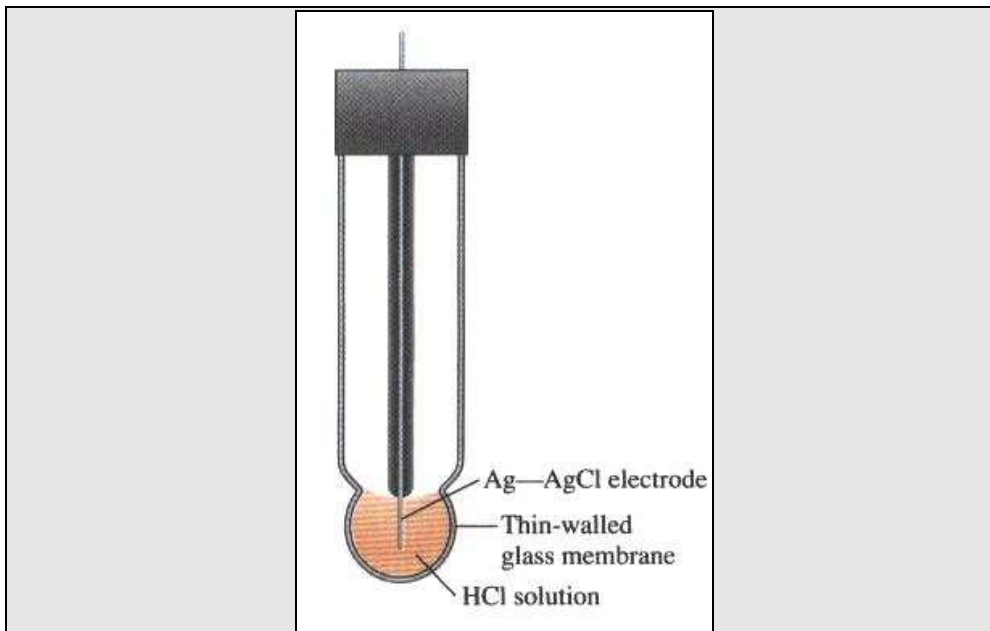


Fig. (3-16) : A glass electrode that is used in conjunction with a reference electrode in a pH meter.



Fig. (3-17) : A glass electrode 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.

الفصل الثالث : حساب جهد الخلية الجلفانية

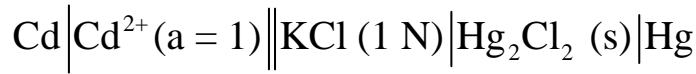
إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزازي

تطبيقات حسابية على جهود الأقطاب

باستخدام الأقطاب القياسية

مثال (٢-٣)

احسب قيمة جهد قطب الكادميوم من الخلية التالية :



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

الحل

$$E_{\text{cell}}^{\circ} = \underbrace{E_{\text{Cathode}}^{\circ}}_{\text{Hg}_2\text{Cl}_2} - \underbrace{E_{\text{anode}}^{\circ}}_{\text{Cd}}$$

$$\underbrace{E_{\text{anode}}^{\circ}}_{\text{Cd}} = \underbrace{E_{\text{Cathode}}^{\circ}}_{\text{Hg}_2\text{Cl}_2} - E_{\text{cell}}^{\circ}$$

$$\underbrace{E_{\text{anode}}^{\circ}}_{\text{Cd}} = 0.28 - 0.638$$

$$\underbrace{E_{\text{anode}}^{\circ}}_{\text{Cd}} = -0.358 \text{ V}$$

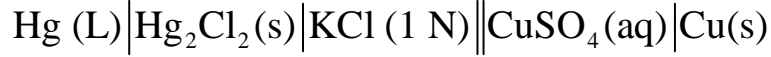
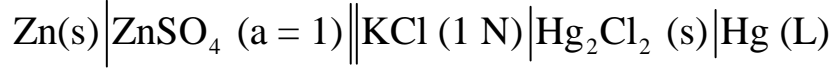
مثال (٣-٣)

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

الفصل الثالث : حساب جهد الخلية الجلفانية

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزازي

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



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 ₂ Cl ₂ (s) KCl (1 N) CuSO ₄ (aq) Cu(s)	خلية (الخارصين – الكالوميل) Zn(s) ZnSO ₄ (a = 1) KCl (1 N) Hg ₂ Cl ₂ (s) Hg (L)
$E_{\text{cell}}^{\circ} = E_{\text{Cathode}}^{\circ} - E_{\text{anode}}^{\circ}$ $E_{\text{Cathode}}^{\circ} = E_{\text{cell}}^{\circ} + E_{\text{anode}}^{\circ}$ $E_{\text{Cathode}}^{\circ} = 0.018 + 0.281$ $E_{\text{Cathode}}^{\circ} = 0.299 \text{ V}$	$E_{\text{cell}}^{\circ} = E_{\text{Cathode}}^{\circ} - E_{\text{anode}}^{\circ}$ $E_{\text{anode}}^{\circ} = E_{\text{Cathode}}^{\circ} - E_{\text{cell}}^{\circ}$ $E_{\text{anode}}^{\circ} = 0.281 - 1.083$ $E_{\text{anode}}^{\circ} = -0.802 \text{ V}$

الفصل الثالث : حساب جهد الخلية الجلفانية

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزازي

مثال (٤-٣)

عند عمل خلية مؤلفة من قطب الكالوميل وقطب الهيدروجين :

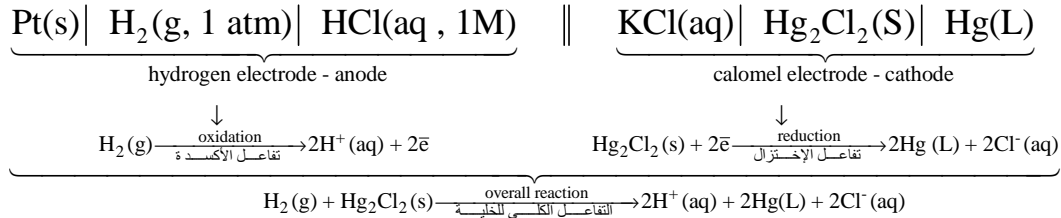


أ) حدد المصعد والمهبط

ب) أكتب تفاعلات الأكسدة والإختزال والتفاعل الكلي.

الحل

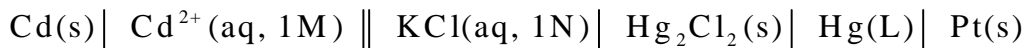
إن الكالوميل يمثل قطب المهبط (يرسم على يمين الترميز) بينما الهيدروجين يمثل قطب المصعد (يرسم على يسار الترميز).



مثال (٥-٣)

احسب جهد الإختزال لقطب الكادميوم المتصل بقطب الكالوميل

ذي التركيز (1 N) حيث يكون قطبا الخلية الممثلة كما يلي :



الفصل الثالث : حساب جهد الخلية الجلفانية

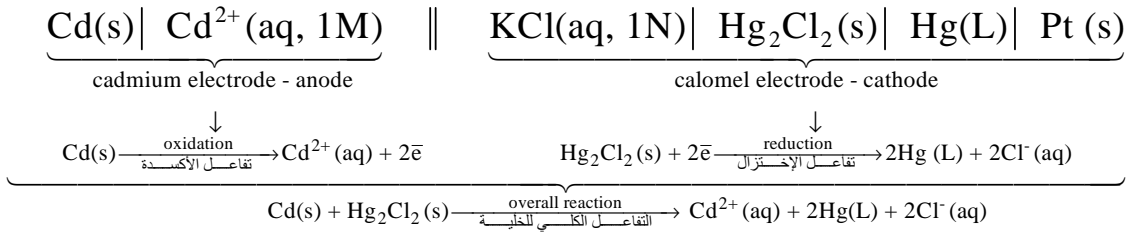
إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزازي

(أ) أكتب تفاعلات الأكسدة والإختزال والتفاعل الكلي للخلية.

(ب) احسب جهد قطب الكادميوم القياسي E_{Cd}° علمًا بأن جهد قطب الكالوميل العياري هو $(E_{cal}^{\circ} = 0.2676 \text{ V})$ ،وجهد الخلية عند الدرجة (298 K) هو $(E_{cell}^{\circ} = 0.6830 \text{ V})$.

الحل

(أ)



(ب) لحساب جهد قطب الكادميوم نتبع العلاقة :

$$E_{cell}^{\circ} = E_{cal}^{\circ} - E_{Cd}^{\circ}$$

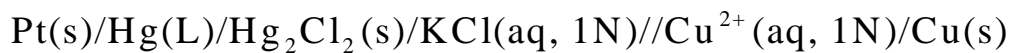
$$E_{Cd}^{\circ} = E_{cal}^{\circ} - E_{cell}^{\circ}$$

$$E_{Cd}^{\circ} = 0.2676 - 0.6830$$

$$E_{Cd}^{\circ} = -0.4154 \text{ V}$$

مثال (٦-٣)

لديك الخلية التالية المؤلفة من قطبي النحاس والكالوميل :



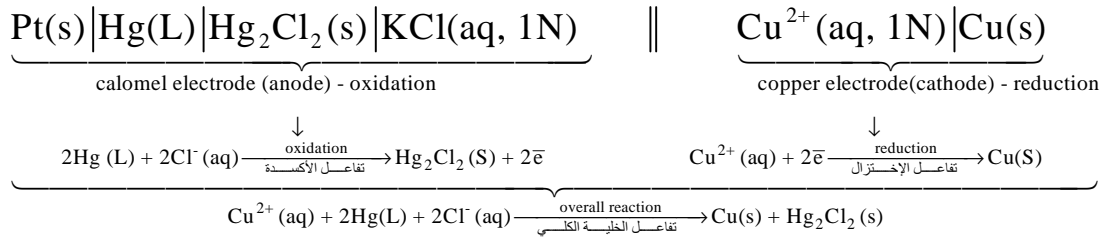
الفصل الثالث : حساب جهد الخلية الجلفانية

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزازي

أ) أكتب تفاعلات الأكسدة والإختزال والتفاعل الكلي للخلية
 ب) احسب جهد قطب النحاس إذا علمت أن جهد الخلية القياسي هو $(E_{\text{cell}}^{\circ} = + 0.0570\text{V})$ ، وجهد الإختزال لقطب الكالوميل

$$(E_{\text{Cal}}^{\circ} = + 0.2676 \text{ V})$$

الحل



ب) يمكن حساب جهد قطب النحاس باتباع العلاقة التالية :

$$E_{\text{cell}}^{\circ} = E_{\text{Cu}}^{\circ} - E_{\text{Cal}}^{\circ}$$

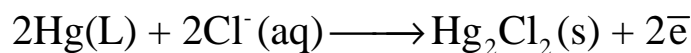
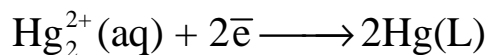
$$E_{\text{Cu}}^{\circ} = E_{\text{cell}}^{\circ} + E_{\text{Cal}}^{\circ}$$

$$E_{\text{Cu}}^{\circ} = (0.0570) + (0.2676)$$

$$E_{\text{Cu}}^{\circ} = 0.3246 \text{ V}$$

مثال (٧-٣)

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



الفصل الثالث : حساب جهد الخلية الجلفانية

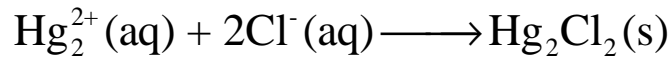
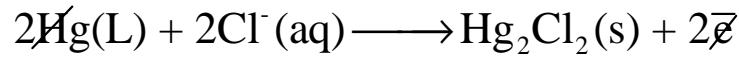
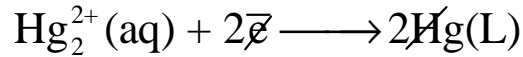
إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزازي

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.

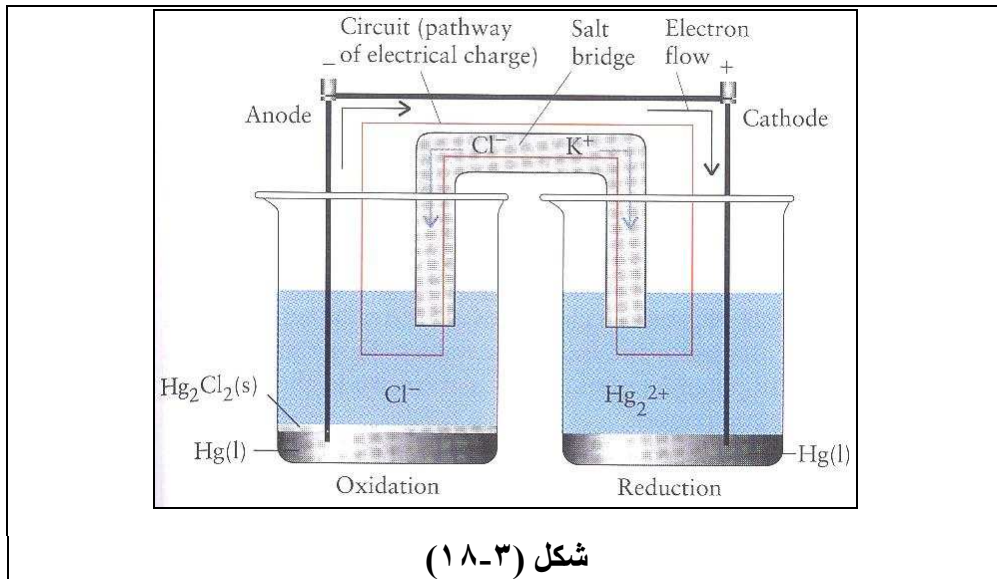
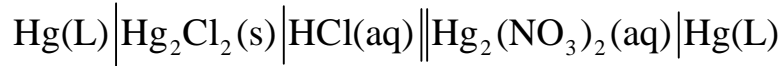
الحل

Answer :

a)



b)



شكل (١٨-٣)

الفصل الثالث : حساب جهد الخلية الجلفانية

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزازي

السلسلة الكهروكيميائية

Electrochemical Series

رتبت جهود الأقطاب القياسية والتي يرمز لها بالرمز (E°) 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 بناءً على جهود الإختزال (reduction potential) سبقه ترتيب الجداول بناءً على جهود الأكسدة (oxidation potential) وفيه ترتب الجهود بصورة معاكسة لجهود الإختزال أي يبدأ بالأقطاب الأكثر إيجابية ثم تتناقص قيمة الأكسدة. وتسمى الجداول المؤلفة من جهود إختزال أو جهود أكسدة بالسلسلة الكهروكيميائية، أو سلسلة الإزاحة، أو سلسلة القوة الدافعة الكهربائية.

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

الفصل الثالث : حساب جهد الخلية الجلفانية

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزازي

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

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

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)).

الفصل الثالث : حساب جهد الخلية الجلفانية

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزازي

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 °C) 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 (E°). 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 [].

الفصل الثالث : حساب جهد الخلية الجلفانية

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزازي

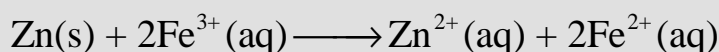
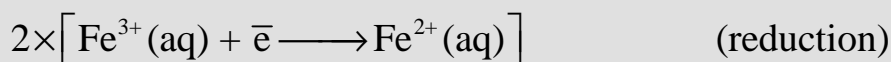
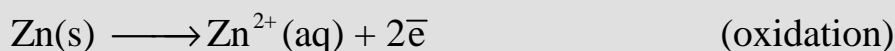
كلما كان وضع القطب متقدماً في جدول السلسلة الكهروكيميائية كانت قابليته لإطلاق الإلكترونات (الأكسدة) عالية (بفرض ترتيب قيم جهود الإختزال من القيم الأكثر سالبية الى القيم الأكثر إيجابية).

إن قيمة جهد الإختزال لعنصر ما مقياساً للسهولة التي يفقد بها

العنصر أو الأيون إلكتروناته.

مثال توضيحي :

قيمة جهد الإختزال القياسي للخارصين ($E_{Zn}^{\circ} = -0.763 \text{ V}$) وقيمة جهد الإختزال لقطب الأكسدة والإختزال ($Pt/ Fe^{2+}, Fe^{3+}$) هي (0.771 V). وبما أن جهد إختزال الخارصين أكثر سالبية فإن الخارصين يحدث له أكسدة فيتآكل (يذوب، ينحل) ويتحول الى أيونات في المحلول، بينما أيونات الحديدك (Fe^{3+}) يحصل لها إختزال 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 :

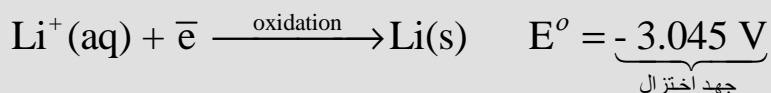
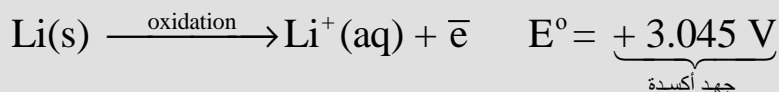


الفصل الثالث : حساب جهد الخلية الجلفانية

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزازي

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 و خلية جلفانية. وكلتاها 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 الأنود. وجهد الإختزال لقطب يساوي جهد الأكسدة إلا نهما يختلفان في الإشارة.

مثال توضيحي :



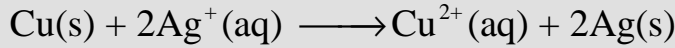
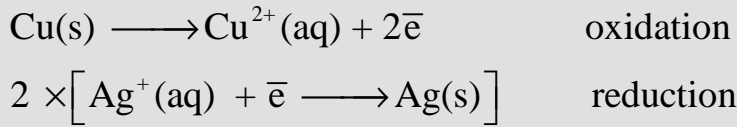
ولقد أوصى الإتحاد الدولي للكيمياء النظرية والتطبيقية (IUPAC) في اجتماعه في استوكهولم (يوليو 1953) بالاحتفاظ بلفظ جهد القطب لجهود الإختزال وبناء جداول السلسلة الكهروكيميائية على أساس جهود الإختزال.

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

الفصل الثالث : حساب جهد الخلية الجلفانية

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزازي

في السلسلة من محلوله. لأن العنصر الأكثر سالبية عنده القدرة لتكوين أيونات موجبة في المحلول. وإذا أخذنا جهود الإختزال القياسية للنحاس والفضة كمثال ($E_{\text{Cu}}^{\circ} = 0.337 \text{ V}$, $E_{\text{Ag}}^{\circ} = 0.799 \text{ V}$) 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 إلكتروناته التي تتدفق من منطقة المصعد إلى منطقة المهبط عبر أسلاك التوصيل المعدنية (النحاس مثلاً). ويمكن تمثيل التفاعلات على النحو التالي :



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

الفصل الثالث : حساب جهد الخلية الجلفانية

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزازي

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 °C).

الفصل الثالث : حساب جهد الخلية الجلفانية

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزازي

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

الفصل الثالث : حساب جهد الخلية الجلفانية

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزازي

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

الفصل الثالث : حساب جهد الخلية الجلفانية

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزازي

Se/Se ²⁻	Se + 2e ⁻ → Se ²⁻	- 0.92
TiO ²⁺ /Ti	TiO ²⁺ + 2H ⁺ + 4e ⁻ → Ti + H ₂ O	- 0.882
H ₃ BO ₃ /B	H ₃ BO ₃ (aq) + 3H ⁺ + 4e ⁻ → B + 3H ₂ O	- 0.8698
H ₃ BO ₃ /B	H ₃ BO ₃ (s) + 3H ⁺ + 3e ⁻ → B + 3H ₂ O	- 0.869
SiO ₂ /Si	SiO ₂ (quartz) + 4H ⁺ + 4e ⁻ → Si + 2H ₂ O	- 0.857
Ta ₂ O ₃ /Ta	Ta ₂ O ₃ + 10H ⁺ + 10e ⁻ → 2Ta + 5H ₂ O	- 0.812
OH ⁻ /H ₂	2H ₂ O + 2e ⁻ → H ₂ + 2OH ⁻	- 0.809
Zn ²⁺ /Zn	Zn ²⁺ + 2e ⁻ → Zn	- 0.7628
Zn ²⁺ /Zn(Hg)	Zn ²⁺ + Hg + 2e ⁻ → Zn(Hg)	0.7627
Tl/Tl	TlII + e ⁻ → Tl + I ⁻	- 0.752
Cr ³⁺ /Cr	Cr ³⁺ + 3e ⁻ → Cr	- 0.744
Te/H ₂ Te (aq)	Te + 2H ⁺ + 2e ⁻ → H ₂ Te(aq)	- 0.739
Te/H ₂ Te (g)	Te + 2H ⁺ + 2e ⁻ → H ₂ Te(g)	- 0.718
SbO ₂ ⁻ /Sb	SbO ₂ ⁻ + 2H ₂ O + 3e ⁻ → Sb + 4OH ⁻	- 0.67
Tl, Br/Tl, Br ⁻	TlBr + e ⁻ → Tl + Br ⁻	- 0.658
Nb ₂ O ₃ /Nb	Nb ₂ O ₃ + 10H ⁺ + 10e ⁻ → 2Nb + 5H ₂ O	- 0.644
U ⁴⁺ /U ³⁺	U ⁴⁺ + e ⁻ → U ³⁺	- 0.607
As/AsH ₃	As + 3H ⁺ + 3e ⁻ → AsH ₃ (g)	- 0.607
TlCl/Tl, Cl ⁻	TlCl + e ⁻ → Tl + Cl ⁻	- 0.5568
Ga ³⁺ /Ga	Ga ³⁺ + 3e ⁻ → Ga	- 0.529
Sb/SbH ₃	Sb + 3H ⁺ + 3e ⁻ → SbH ₃	- 0.510
H ₃ PO ₂ /P	H ₃ PO ₂ + H ⁺ + e ⁻ → P(white) + 2H ₂ O	- 0.508
H ₃ PO ₃ /H ₃ PO ₂	H ₃ PO ₃ (aq) + 2H ⁺ + 2e ⁻ → H ₃ PO ₂ (aq) + H ₂ O	- 0.499
S/S ²⁻	S + 2e ⁻ → S ²⁻	- 0.447
Fe ²⁺ /Fe	Fe ²⁺ + 2e ⁻ → Fe	- 0.4402
Eu ³⁺ /Eu ²⁺	Eu ³⁺ + e ⁻ → Eu ²⁺	- 0.429
Cr ³⁺ , Cr ²⁺ /Pt	Cr ³⁺ + e ⁻ → Cr ²⁺	- 0.408
Cd ²⁺ /Cd	Cd ²⁺ + 2e ⁻ → Cd	- 0.4029
Se/H ₂ Se	Se + 2H ⁺ + 2e ⁻ → H ₂ Se(aq)	- 0.399
Ti ³⁺ , Ti ²⁺ /Pt	Ti ³⁺ + e ⁻ → Ti ²⁺	- 0.369
PbI ₂ /Pb	PbI ₂ + 2e ⁻ → 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 + 2e ⁻ → Pb + SO ₄ ²⁻	- 0.3588
Cd ²⁺ /Cd(Hg)	Cd ²⁺ + Hg + 2e ⁻ → Cd(Hg)	- 0.3516
PbSO ₄ /Pb(Hg)	PbSO ₄ + Hg + 2e ⁻ → Pb(Hg)	- 0.3505
Tl ⁺ /Tl	Tl ⁺ + e ⁻ → Tl	- 0.3363
Co ²⁺ /Co	Co ²⁺ + 2e ⁻ → Co	- 0.277
Ni ²⁺ /Ni	Ni ²⁺ + 2e ⁻ → Ni	- 0.250
Mo ³⁺ /Mo	Mo ³⁺ + 3e ⁻ → Mo	- 0.20
Sn ²⁺ /Sn	Sn ²⁺ + 2e ⁻ → Sn	- 0.136
Pb ²⁺ /Pb	Pb ²⁺ + 2e ⁻ → Pb	- 0.126
Ag, AgBr/Br-	AgBr + e ⁻ → Ag + Br ⁻	- 0.0713
Ti ⁴⁺ , Ti ³⁺ /Pt	Ti ⁴⁺ + e ⁻ ⇌ Ti ³⁺	- 0.04
D ⁺ /D ₂ , Pt	D ⁺ + e ⁻ → 1/2D ₂	- 0.0034
H ⁺ /H ₂ , Pt	H ⁺ + e ⁻ → 1/2H ₂	±0.000
Ge ²⁺ /Ge	Ge ²⁺ + 2e ⁻ → Ge	+ 0.01
Sn ⁴⁺ , Sn ²⁺ /Pt	Sn ⁴⁺ + 2e ⁻ → Sn ²⁺	+ 0.15
Cu ²⁺ , Cu ⁺ /Pt	Cu ²⁺ + e ⁻ → Cu ⁺	+ 0.153
Ag, AgCl/Cl ⁻	AgCl + e ⁻ → Ag + Cl ⁻	+ 0.2224
Hg, Hg ₂ Cl ₂ /Cl ⁻	Hg ₂ Cl ₂ + 2e ⁻ → 2Hg + 2Cl ⁻	+ 0.2678
Cu ²⁺ /Cu	Cu ²⁺ + 2e ⁻ → Cu	+ 0.337
Fe(CN) ₆ ⁴⁻ , Fe(CN) ₆ ³⁻ /Pt	Fe(CN) ₆ ⁴⁻ + e ⁻ → Fe(CN) ₆ ³⁻	+ 0.36
OH ⁻ /O ₂ , Pt	O ₂ + H ₂ O + 2e ⁻ → 2OH ⁻	+ 0.401
Cu ⁺ /Cu	Cu ⁺ + e ⁻ → Cu	+ 0.521
I ⁻ /I ₂ , Pt	I ₂ + 2e ⁻ → 2I ⁻	+ 0.5355
Te ⁴⁺ /Te	Te ⁴⁺ + 4e ⁻ → Te	+ 0.56
MnO ₄ ⁻ , MnO ₄ ²⁻ /Pt	MnO ₄ ⁻ + e ⁻ → MnO ₄ ²⁻	+ 0.564
Rh ²⁺ /Rh	Rh ²⁺ + 2e ⁻ → Rh	+ 0.60
O/O ⁻	O ₂ + 2H ⁺ + 2e ⁻ → H ₂ O ₂	+ 0.68
Fe ³⁺ , Fe ²⁺ /Pt	Fe ³⁺ + e ⁻ → Fe ²⁺	+ 0.771
Hg ₂ ²⁺ /Hg	Hg ₂ ²⁺ + 2e ⁻ → 2Hg	+ 0.788
Ag ⁺ /Ag	Ag ⁺ + e ⁻ → Ag	+ 0.7991
Hg ²⁺ /Hg	Hg ²⁺ + 2e ⁻ → Hg	+ 0.854

الفصل الثالث : حساب جهد الخلية الجلفانية

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزازي

$\text{Hg}^{2+}, \text{Hg}^+/\text{Pt}$	$\text{Hg}^{2+} + \bar{e} \longrightarrow \text{Hg}^+$	+ 0.91
$\text{N}^{5+}/\text{N}^{2+}$	$\text{NO}_3 + 4\text{H}^+ + 3\bar{e} \longrightarrow \text{NO} + 2\text{H}_2\text{O}$	+ 0.96
Pd^{2+}/Pd	$\text{Pd}^{2+} + 2\bar{e} \longrightarrow \text{Pd}$	+ 0.987
$\text{Br}^-/\text{Br}_2, \text{Pt}$	$\text{Br}_2 + 2\bar{e} \longrightarrow 2\text{Br}^-$	+ 1.0652
Pt^{2+}/Pt	$\text{Pt}^{2+} + 2\bar{e} \longrightarrow \text{Pt}$	+ 1.2
O/O^{2-}	$\text{O}_2 + 4\text{H}^+ + 4\bar{e} \longrightarrow 2\text{H}_2\text{O}$	+ 1.229
$\text{Mn}^{2+}, \text{H}^+/\text{MnO}_2, \text{Pt}$	$\text{MnO}_2 + 4\text{H}^+ + 2\bar{e} \longrightarrow \text{Mn}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O}$	+ 1.23
$\text{Tl}^{3+}, \text{Tl}/\text{Pt}$	$\text{Tl}^{3+} + 2\bar{e} \longrightarrow \text{Tl}^+$	+ 1.25
$\text{MnO}_2/\text{Mn}^{2+}$	$\text{MnO}_2 + 4\text{H}^+ + 2\bar{e} \longrightarrow \text{Mn}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O}$	1.28
$\text{Cr}^{3+}, \text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}, \text{H}^+/\text{Pt}$	$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 14\text{H}^+ + 6\bar{e} \longrightarrow 2\text{Cr}^{3+} + 7\text{H}_2\text{O}$	+ 1.33
$\text{Cl}/\text{Cl}_2, \text{Pt}$	$\text{Cl}_2 + 2\bar{e} \longrightarrow 2\text{Cl}^-$	+ 1.3595
$\text{Au}^{3+}, \text{Au}^+/\text{Pt}$	$\text{Au}^{3+} + 2\bar{e} \longrightarrow \text{Au}^+$	+ 1.402
$\text{Pb}^{2+}, \text{H}^+/\text{PbO}_2, \text{Pt}$	$\text{PbO}_2 + 4\text{H}^+ + 2\bar{e} \longrightarrow \text{Pb}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O}$	+ 1.455
$\text{ClO}_3^-/\text{Cl}_2$	$2\text{ClO}_3^- + 12\text{H}^+ + 10\bar{e} \longrightarrow \text{Cl}_2 + 6\text{H}_2\text{O}$	+ 1.47
Au^{3+}/Au	$\text{Au}^{3+} + 3\bar{e} \longrightarrow \text{Au}$	+ 1.498
$\text{Mn}^{3+}, \text{Mn}^{2+}/\text{Pt}$	$\text{MnO}_4^{2-} + 8\text{H}^+ + 5\bar{e} \longrightarrow \text{Mn}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O}$	+ 1.51
$\text{Mn}^{3+}, \text{Mn}^{2+}/\text{Pt}$	$\text{Mn}^{3+} + \bar{e} \longrightarrow \text{Mn}^{2+}$	+ 1.51
$\text{Ce}^{4+}, \text{Ce}^{3+}/\text{Pt}$	$\text{Ce}^{4+} + \bar{e} \longrightarrow \text{Ce}^{3+}$	+ 1.61
Cl^+/Cl	$2\text{HOCl} + 2\text{H}^+ + 2\bar{e} \longrightarrow \text{Cl}_2 + \text{H}_2\text{O}$	+ 1.63
$\text{SO}_4^{2-}, \text{H}^+/\text{PbSO}_4, \text{PbO}_2, \text{Pb}$	$\text{PbO}_2 + \text{SO}_4^{2-} + 4\text{H}^+ + 2\bar{e} \longrightarrow \text{PbSO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$	+ 1.682
Au^+/Au	$\text{Au}^+ + \bar{e} \longrightarrow \text{Au}$	+ 1.691
$\text{O}^-/\text{O}^{2-}/\text{Pt}$	$\text{H}_2\text{O}_2 + 2\text{H}^+ + 2\bar{e} \longrightarrow 2\text{H}_2\text{O}$	+ 1.776
$\text{Co}^{3+}, \text{Co}^{2+}/\text{Pt}$	$\text{Co}^{3+} + \bar{e} \longrightarrow \text{Co}^{2+}$	+ 1.808
$\text{S}_2\text{O}_8^{2-}/\text{SO}_4^{2-}$	$\text{S}_2\text{O}_8^{2-} + 2\bar{e} \longrightarrow 2\text{SO}_4^{2-}$	+ 2.00
O/O^{2-}	$\text{O}_3 + 2\text{H}^+ + 2\bar{e} \longrightarrow \text{O}_2 + \text{H}_2\text{O}$	+ 2.07
$\text{H}^-/\text{H}_2, \text{Pt}$	$\text{H}_2(\text{g}) + 2\bar{e} \longrightarrow 2\text{H}^-(\text{aq})$	+ 2.2
$\text{Hg}_2\text{Cl}_2/\text{Hg}, \text{Cl}^-$	$\text{Hg}_2\text{Cl}_2(\text{s}) + 2\bar{e} \longrightarrow 2\text{Hg}(\text{L}) + 2\text{Cl}^-(\text{aq})$	+ 2.27
$\text{F}^-/\text{F}_2, \text{Pt}$	$\text{F}_2(\text{g}) + 2\bar{e} \longrightarrow 2\text{F}^-(\text{aq})$	+ 2.87

الفصل الثالث : حساب جهد الخلية الجلفانية

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزازي

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 $(E_{Li}^{\circ} = -3.045)$.

■ 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 $(E_{Li}^{\circ} = +2.87)$.

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.

الفصل الثالث : حساب جهد الخلية الجلفانية

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزازي

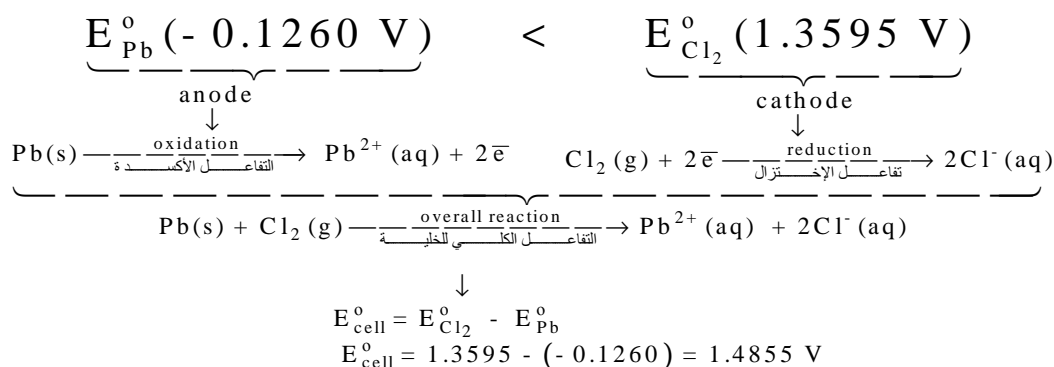
- يحدد القطب الذي يحدث له أكسدة والذي يحدث له اختزال من خلال قيم جهود الإختزال وفقاً للعلاقة التالية :

$$E^{\circ}_{\text{cathode}} > E^{\circ}_{\text{anode}}$$

فلو كان لدينا قطبا الرصاص والكلور، وكانت جهودهما الإختزالية :

$$\left(E^{\circ}_{\text{Cl}_2/2\text{Cl}^-} = 1.3595 \text{ V}, E^{\circ}_{\text{Pb}^{2+}/\text{Pb}} = - 0.1260 \text{ V} \right)$$

فلاحظ أن :



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.

الفصل الثالث : حساب جهد الخلية الجلفانية

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزازي

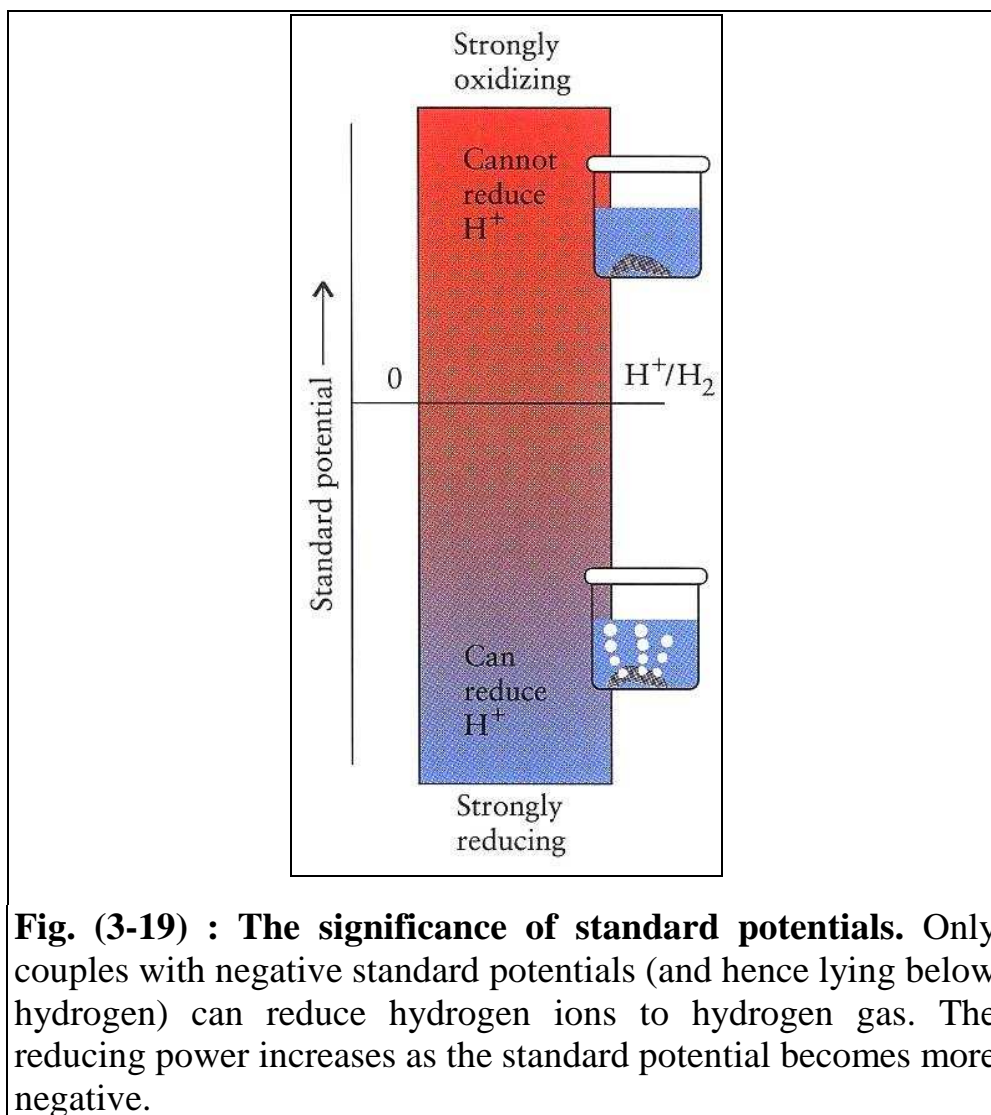


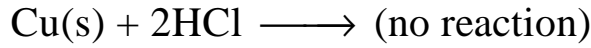
Fig. (3-19) : The significance of standard potentials. Only couples with negative standard potentials (and hence lying below hydrogen) can reduce hydrogen ions to hydrogen gas. The reducing power increases as the standard potential becomes more negative.

الفصل الثالث : حساب جهد الخلية الجلفانية

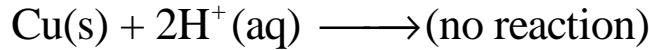
إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزازي

مثال توضيحي

على سبيل المثال النحاس الذي جهد اختزاله $(E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^{\circ} = + 0.337 \text{ V})$ لا يستطيع طرد الهيدروجين (من محاليله والذي يكون على صورة أيونات هيدروجين H^+) لأن جهد اختزال النحاس أكبر من الصفر :



أو



■ إذا كانت قيمة جهد الإختزال للقطب بالسالب (أصغر من الصفر) فإنه مقارنة بأيون الهيدروجين (الذي جهد اختزاله 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.

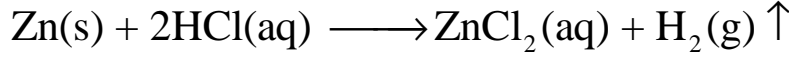
مثال توضيحي

على سبيل المثال الخارصين (الزنك) Zn الذي جهد اختزاله $(E_{\text{Zn}}^{\circ} = - 0.7624 \text{ V})$ يستطيع طرد الهيدروجين (من محاليله

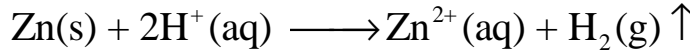
الفصل الثالث : حساب جهد الخلية الجلفانية

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزازي

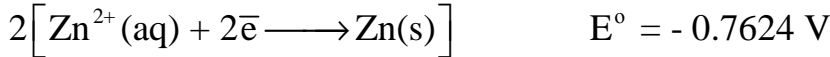
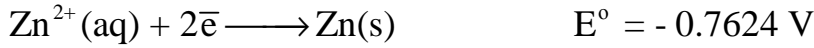
والذي يكون على صورة أيونات هيدروجين (H^+) لأن جهد اختزال الخارصين أصغر من الصفر :



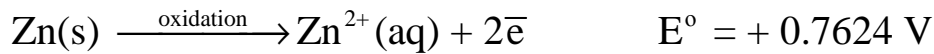
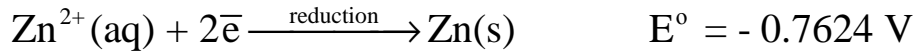
أو



■ إذا ضربت المعادلة في معامل ما فإن جهد الاختزال لا يتغير :

مثال توضيحي

■ يختلف جهد الأكسدة عن جهد الاختزال في الإشارة فقط :



■ 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.

الفصل الثالث : حساب جهد الخلية الجلفانية

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزازي

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 :

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

حيث أن :

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

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

T : درجة الحرارة المطلقة بالكالفن (K = °C + 273)

الفصل الثالث : حساب جهد الخلية الجلفانية

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزازي

z : عدد الإلكترونات المشاركة في التفاعل (سواء تفاعل أكسدة أو اختزال أو تفاعل كلي بعد توحيد المعاملات في معادلتى 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 (ويكافئ 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 ($E_{\text{cell}} = +$) 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.

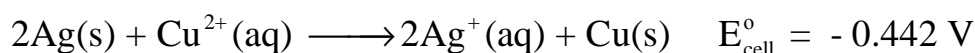
الفصل الثالث : حساب جهد الخلية الجلفانية

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزازي

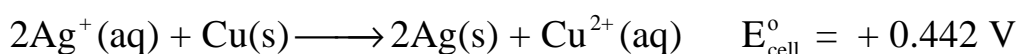
- إذا كانت قيمة جهد الخلية بالسالب ($E_{\text{cell}} = -$) فإن التفاعل يكون غير تلقائي (non spontaneous) أي أن اتجاه الإلكترونات يكون من اليمين الى اليسار، أي يحدث التفاعل عكس ما هو مكتوب في معادلة التفاعل المعطاة بالمسألة.

مثال توضيحي

لديك التفاعل التالي :



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



ونلاحظ أنه عند عكس التفاعل فإن قيمة جهد التفاعل تعكس.

مثال (٣-٨)

لديك الخلية التالية :



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

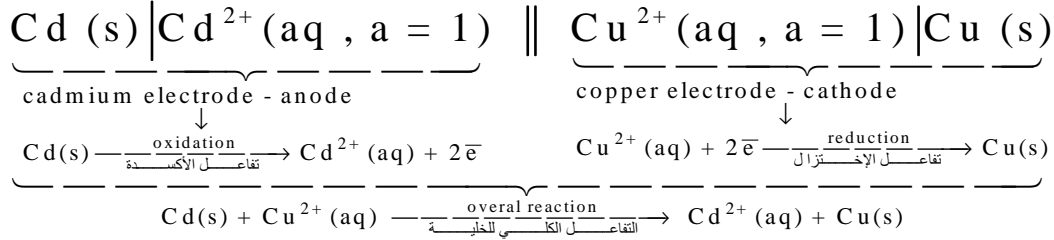
$$(E_{\text{Cd}}^{\circ} = -0.4029 \text{ V}, E_{\text{Cu}}^{\circ} = +0.337 \text{ V})$$

أكتب تفاعل الخلية واحسب جهدها.

الفصل الثالث : حساب جهد الخلية الجلفانية

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزازي

الحل



ولحساب جهد الخلية نتبع العلاقة :

$$E_{\text{cell}}^{\circ} = E_{\text{Cu}}^{\circ} - E_{\text{Cd}}^{\circ}$$

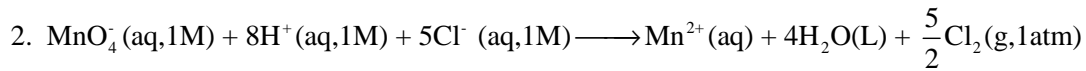
$$E_{\text{cell}}^{\circ} = (0.337) - (-0.4029)$$

$$E_{\text{cell}}^{\circ} = 0.7399 \text{ V}$$

مثال (٣-٩)

لديك الجهود الإختزالية القياسية التالية :

$$\left(E_{\text{I}_2/2\text{I}^-}^{\circ} = 0.5360 \text{ V}, E_{\text{Cl}_2/2\text{Cl}^-}^{\circ} = 1.3595 \text{ V}, E_{\text{MnO}_4^-}^{\circ} = 1.5200 \text{ V} \right)$$



أ) أكتب تفاعلات الأكسدة والإختزال من معادلة التفاعل الكلي للتفاعلين

(١، ٢).

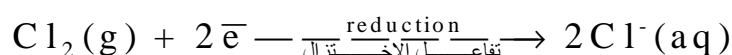
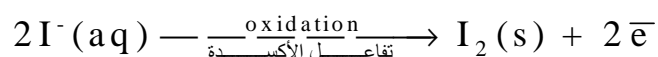
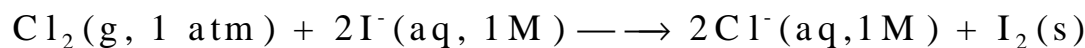
ب) احسب جهد الخلية القياسي.

الفصل الثالث : حساب جهد الخلية الجلفانية

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزازي

الحل

بالنسبة للمعادلة (١) :



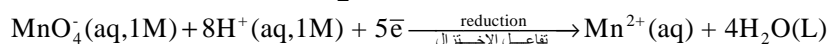
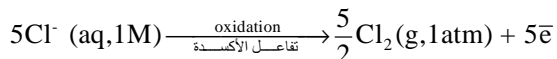
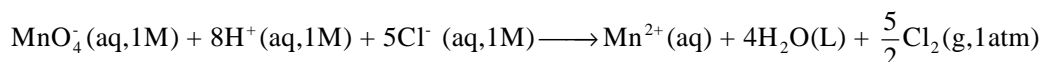
$$E_{\text{cell}}^{\circ} = E_{\text{cathode}}^{\circ} - E_{\text{anode}}^{\circ}$$

$$E_{\text{cell}}^{\circ} = E_{\text{Cl}_2}^{\circ} - E_{\text{I}_2}^{\circ}$$

$$E_{\text{cell}}^{\circ} = 1.3595 - 0.5360$$

$$E_{\text{cell}}^{\circ} = 0.8235 \text{ V}$$

أما المعادلة (٢) :



$$E_{\text{cell}}^{\circ} = E_{\text{cathode}}^{\circ} - E_{\text{anode}}^{\circ}$$

$$E_{\text{cell}}^{\circ} = E_{\text{MnO}_4^-}^{\circ} - E_{\text{Cl}_2}^{\circ}$$

$$E_{\text{cell}}^{\circ} = 1.5200 - 1.3595$$

$$E_{\text{cell}}^{\circ} = 0.1605 \text{ V}$$

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

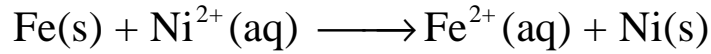
الفصل الثالث : حساب جهد الخلية الجلفانية

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزازي

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 :



ثم بين:

(أ) المصعد والمهبط واتجاه حركة الإلكترونات على الرسم.

(ب) التفاعلات الحادثة على كل قطب.

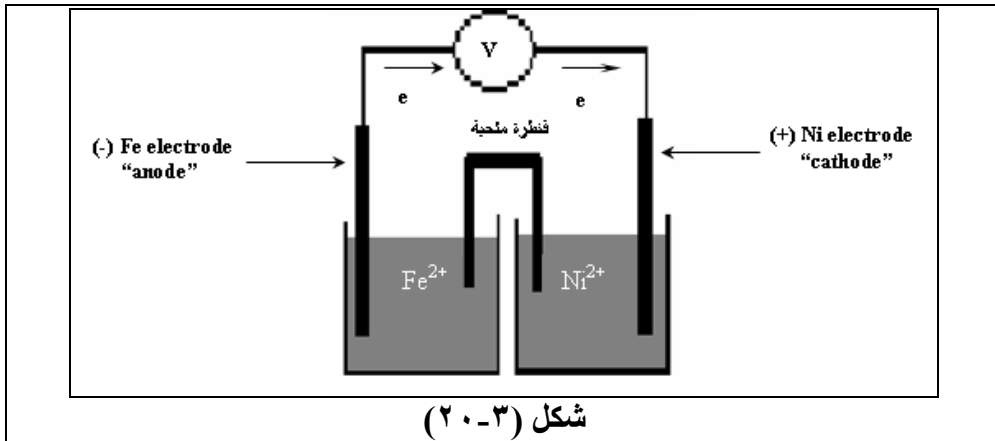
(ج) الجهد القياسي للخلية علماً بأن جهد الإختزال القياسي :

$$(E_{\text{Fe}}^{\circ} = - 0.44 \text{ V}, E_{\text{Ni}}^{\circ} = - 0.250 \text{ V})$$

(د) هل التفاعل تلقائي أم لا؟ ولماذا؟

الحل

(أ) التصميم (الرسم) الهندسي للخلية الكهروكيميائية (شكل ٣-٢٠) :



الفصل الثالث : حساب جهد الخلية الجلفانية

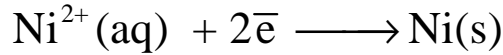
إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزازي

(ب) التفاعلات الحادثة عند الأقطاب :

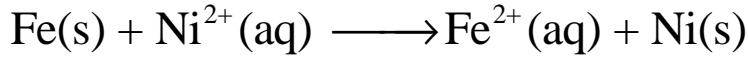
(١) عند قطب المصعد (الحديد) يحدث تفاعل الأكسدة :



(٢) عند قطب المهبط (النكل) يحدث تفاعل الإختزال :



(٣) التفاعل الكلي للخلية السابقة :



(ج) حساب جهد الخلية القياسي :

$$E_{\text{cell}}^{\circ} = E_{\text{Ni}}^{\circ} - E_{\text{Fe}}^{\circ}$$

$$E_{\text{cell}}^{\circ} = -0.25 - (-0.44) = +0.19 \text{ V}$$

(د) تفاعل الخلية تلقائي، لأن جهد الخلية بالموجب (+ 0.19 V)

مثال (٣-١١)

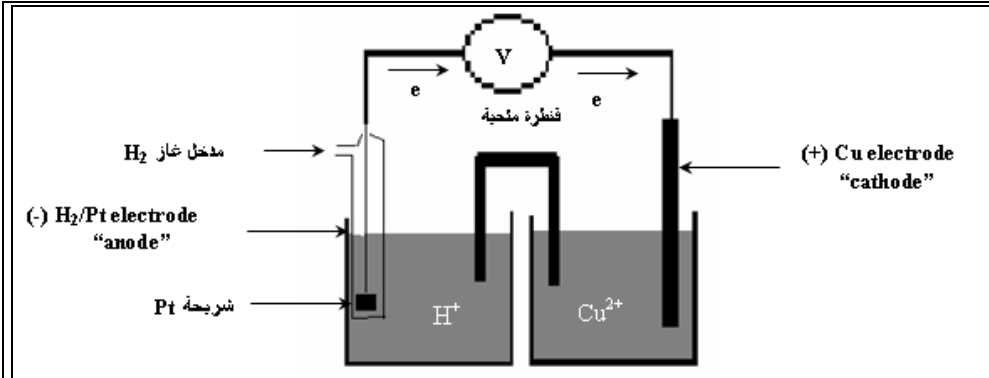
أرسم نموذجاً لخلية كهروكيميائية (جلفانية) مكونة من قطب النحاس (II)، ومن غاز الهيدروجين في محلول حمض الكبريت، فإذا كان جهد الإختزال القياسي للنحاس هو ($E_{\text{Cu}}^{\circ} = +0.34 \text{ V}$)، فاكتب التفاعلات الحادثة عند كل قطب في الظروف القياسية. واحسب الجهد القياسي للخلية.

الفصل الثالث : حساب جهد الخلية الجلفانية

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزازي

الحل

الأشكال ((٢١-٣) – ((٢٦-٣)) تمثل تصميماً لخلية كهروكيميائية مؤلفة من قطبي الهيدروجين والنحاس.



شكل (٢١-٣) : خلية كهروكيميائية (جلفانية) تتألف من قطبي النحاس والهيدروجين.

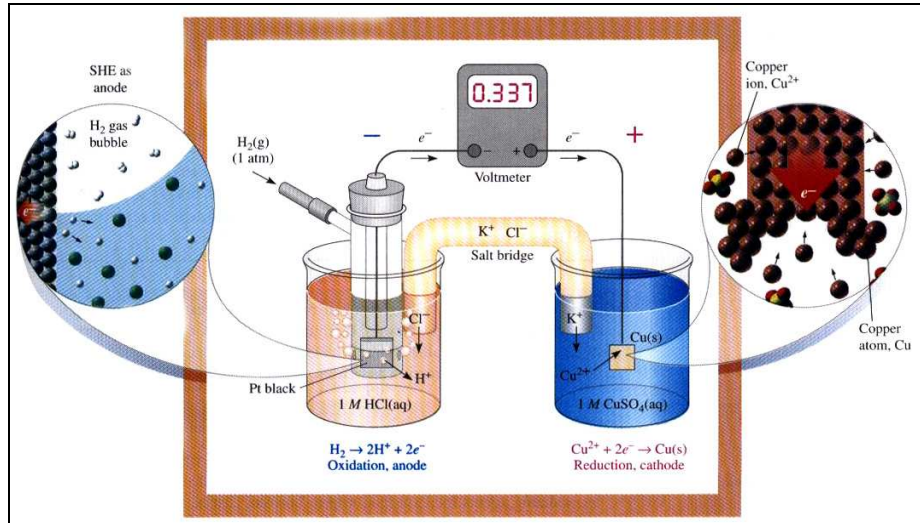
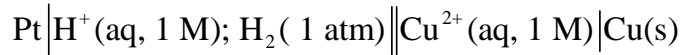


Fig. (3-22) : The standard copper-SHE cell :



In this cell, the standard hydrogen electrode functions as the anode. The net reaction is $\text{H}_2(\text{g}) + \text{Cu}^{2+}(\text{aq}) \longrightarrow 2\text{H}^+(\text{aq}) + \text{Cu}(\text{s})$

الفصل الثالث : حساب جهد الخلية الجلفانية

إعداد / د. عمر بن عبد الله الهزازي

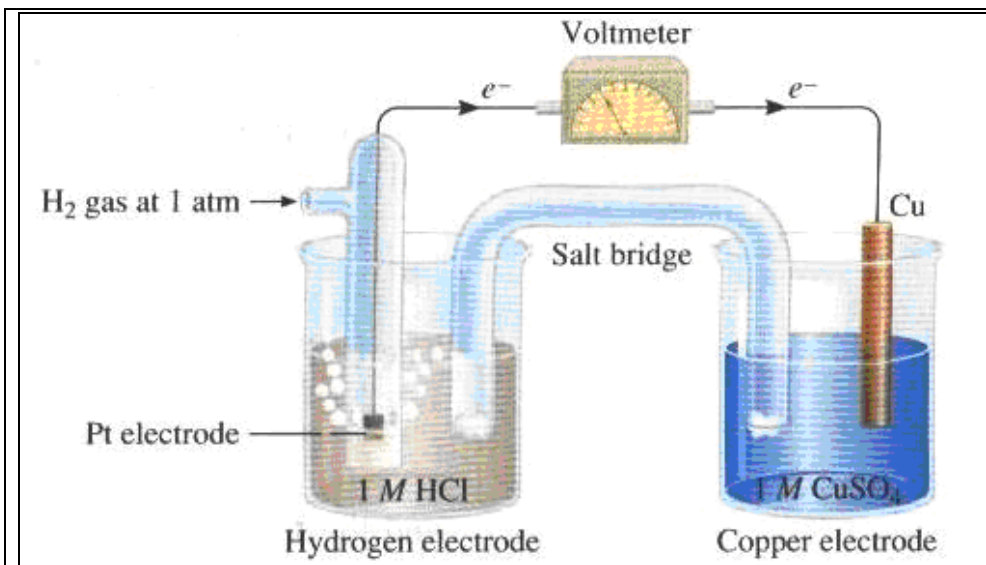


Fig. (3-23) : A cell consisting of a copper electrode and a hydrogen electrode. This cell is operating under standard-state conditions. SHE acts as anode.

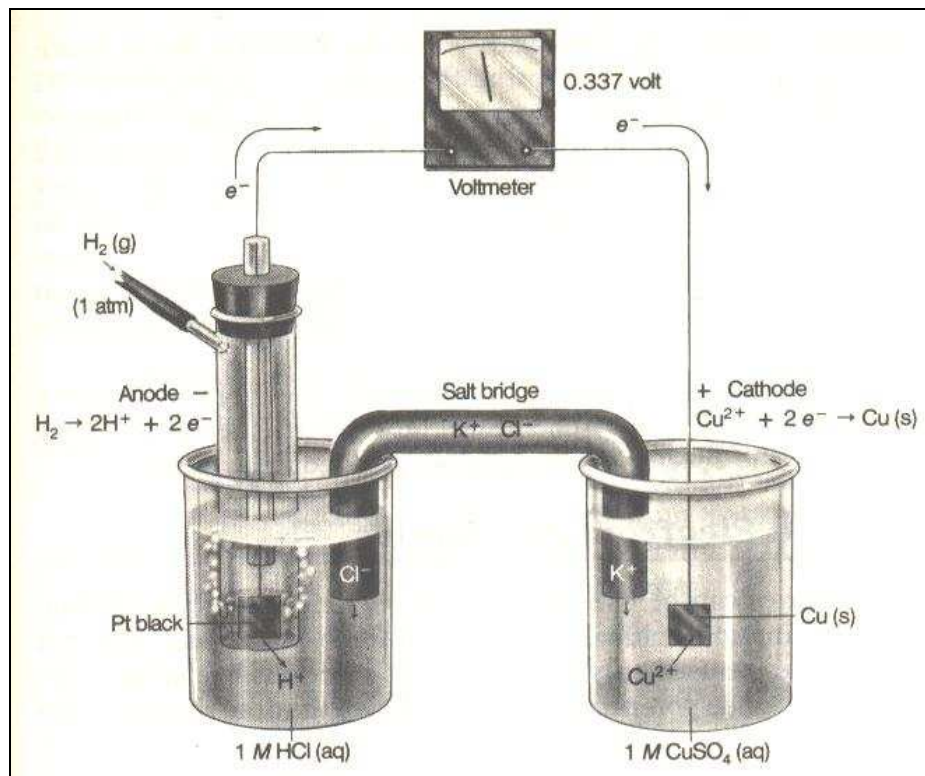


Fig. (3-24) : The standard Cu/SHE cell

الفصل الثالث : حساب جهد الخلية الجلفانية

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزازي

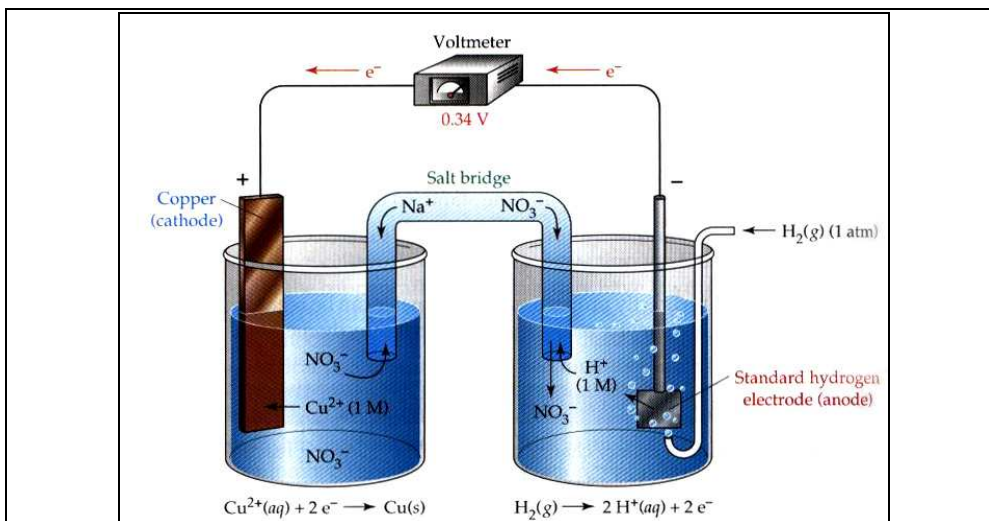


Fig. (3-25) : A galvanic cell consisting of a $\text{Cu}^{2+}(1 \text{ M})/\text{Cu}$ half-cell and a standard hydrogen electrode (S.H.E.). The S.H.E. is a piece of platinum foil that is in contact with bubbles of $\text{H}_2(\text{g})$ at 1 atm pressure and with $\text{H}^+(\text{aq})$ at 1 M concentration. Electrons flow from the S.H.E. (anode) to the copper cathode. The measured standard cell potential at 25°C is 0.34 V.

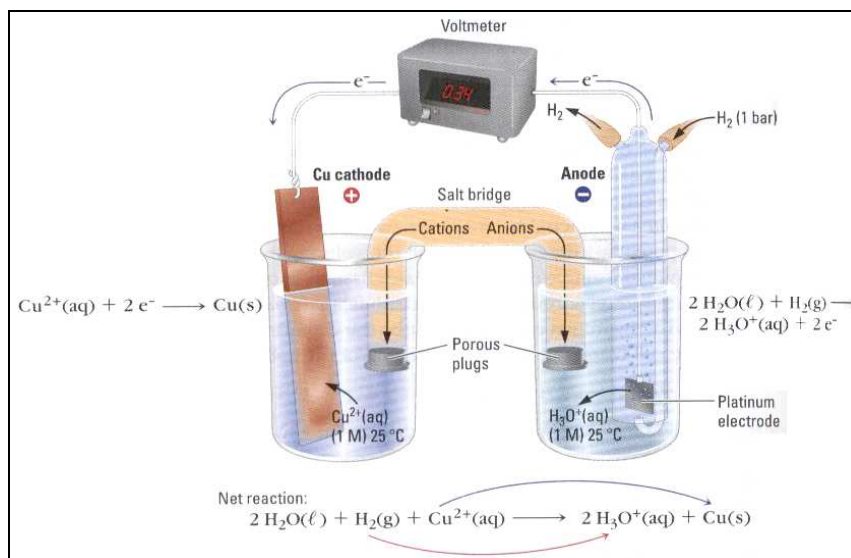
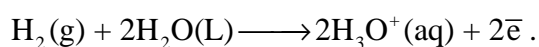


Fig. (3-26) : An electrochemical cell using the Cu^{2+}/Cu half-cell and the standard hydrogen electrode. A voltage of +0.34 V is produced. In this cell, Cu^{2+} ions are reduced to form Cu metal, and H_2 is oxidized at the standard hydrogen electrode. The reaction at the standard hydrogen electrode (anode) is :



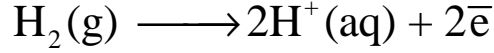
Cathodic half-cell reaction is : $\text{Cu}^{2+}(\text{aq}) + 2\bar{\text{e}} \longrightarrow \text{Cu}(\text{s}).$

الفصل الثالث : حساب جهد الخلية الجلفانية

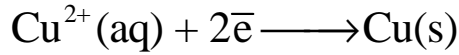
إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزازي

التفاعلات الحادثة عند الأقطاب :

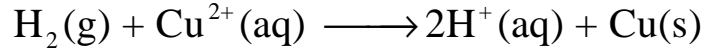
عند المصعد (قطب الهيدروجين) :



عند المهبط (قطب النحاس) :



التفاعل الكلي للخلية :



حساب جهد الخلية القياسي :

$$E_{\text{cell}}^{\circ} = E_{\text{Cu}}^{\circ} - E_{\text{H}}^{\circ}$$

$$E_{\text{cell}}^{\circ} = 0.34 - (0.000) = 0.34 \text{ V}$$

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 $(E_{\text{Cu}}^{\circ} = -0.7642 \text{ V})$ ، فاكتب التفاعلات الحادثة عند كل قطب في الظروف القياسية. واحسب الجهد القياسي للخلية.

الفصل الثالث : حساب جهد الخلية الجلفانية

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزازي

الحل

الأشكال ((٢٧-٣) – ((٣٠-٣)) تمثل تصميماً هندسياً لخلية تتألف من قطبي الخارصين والهيدروجين.

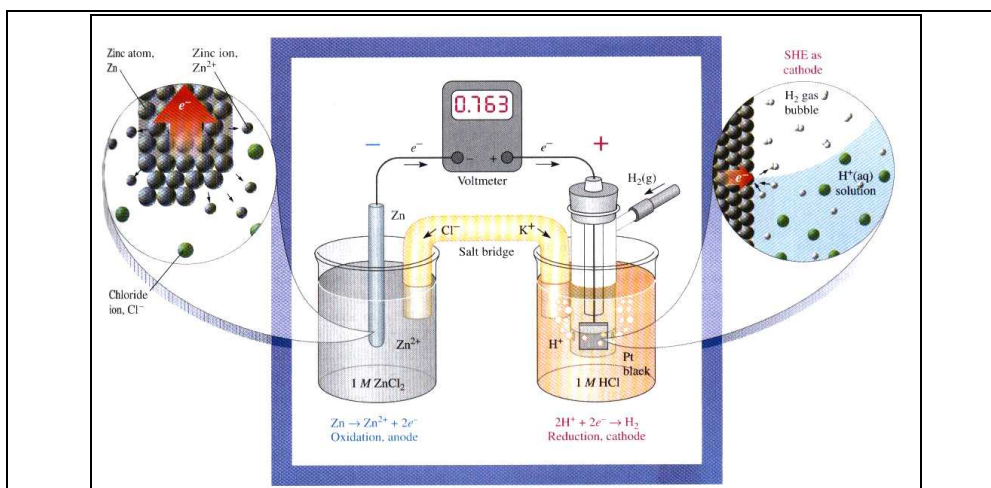


Fig. (3-27) : The $\text{Zn(s)}|\text{Zn}^{2+}(\text{aq}, 1\text{ M})||\text{H}^{+}(\text{aq}, 1\text{ M}); \text{H}_2(1\text{ atm})|\text{Pt}$ in which the following net reaction occurs. $\text{Zn(s)} + 2\text{H}^{+}(\text{aq}) \longrightarrow \text{Zn}^{2+}(\text{aq}) + \text{H}_2(\text{g})$. In this cell the standard hydrogen electrode functions as the cathode.

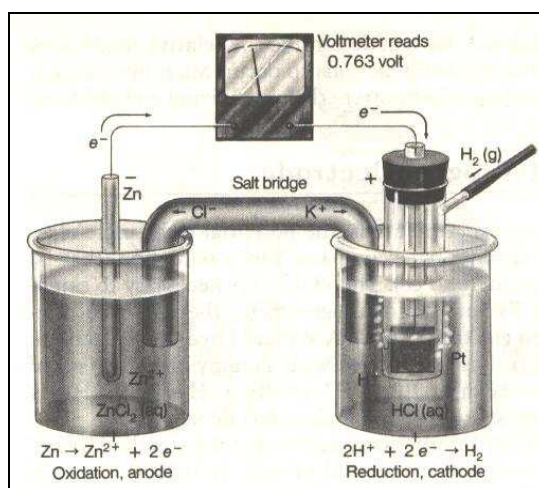


Fig. (3-28) : The $\text{Zn/Zn}^{2+}(1.0\text{ M})//\text{H}^{+}(1.0\text{ M}), \text{H}_2(1\text{ atm})/\text{Pt}$ cell in which the reaction $\text{Zn(s)} + 2\text{H}^{+}(\text{aq}) \longrightarrow \text{Zn}^{2+}(\text{aq}) + \text{H}_2(\text{g})$

الفصل الثالث : حساب جهد الخلية الجلفانية

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزازي

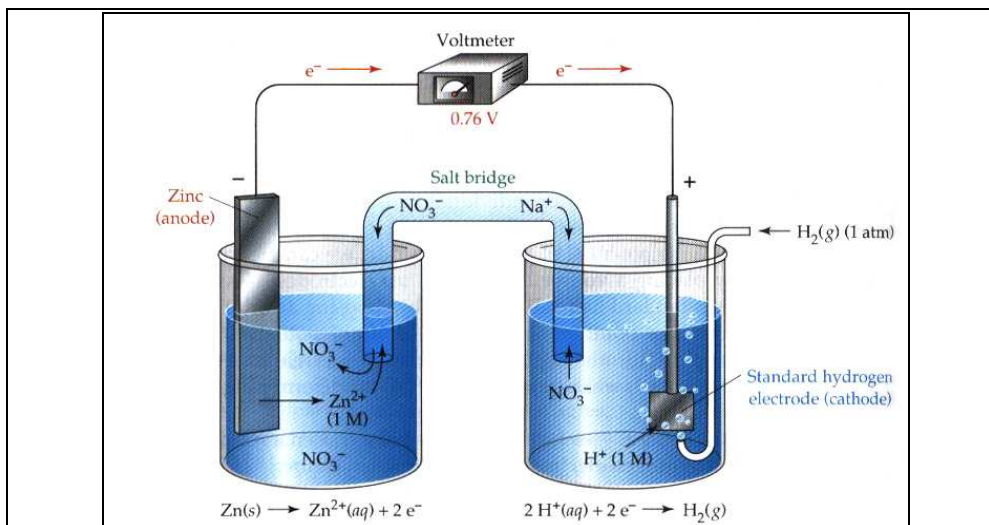


Fig. (3-29) : A galvanic cell consisting of a Zn/Zn²⁺ (1 M) half-cell and a standard hydrogen electrode. Electrons flow from the zinc anode to the S.H.E. (cathode). The measured standard cell potential at 25 °C is 0.76 V.

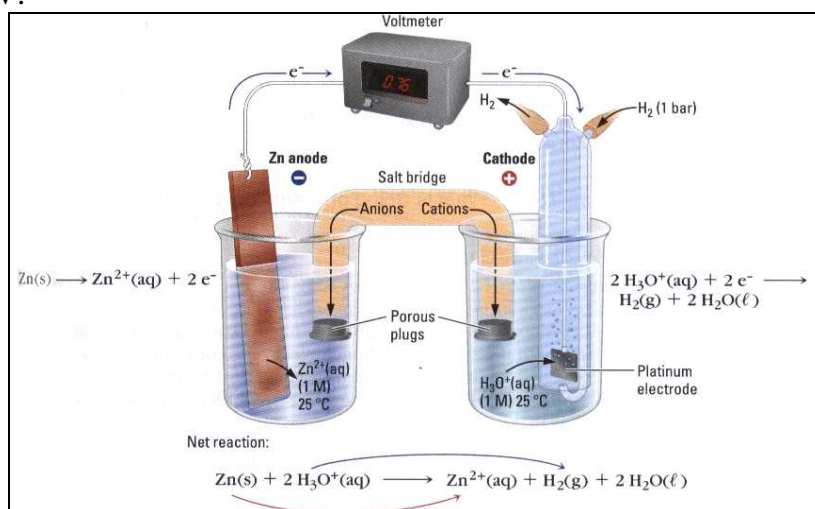
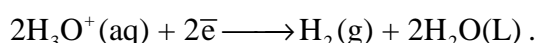


Fig. (3-30) : An electrochemical cell using a Zn²⁺/Zn(s) half-cell and a standard hydrogen electrode. In this cell, the zinc electrode is the anode and the standard hydrogen electrode is the cathode. The cell voltage is + 0.76 V. Zinc is the reducing agent and is oxidizing to Zn²⁺; H₃O⁺ is the oxidizing agent and is reduced to H₂. 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 :



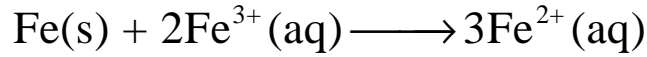
The anodic half-cell reaction is : $\text{Zn}(\text{s}) \longrightarrow \text{Zn}^{2+}(\text{aq}) + 2\bar{e}$.

الفصل الثالث : حساب جهد الخلية الجلفانية

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزازي

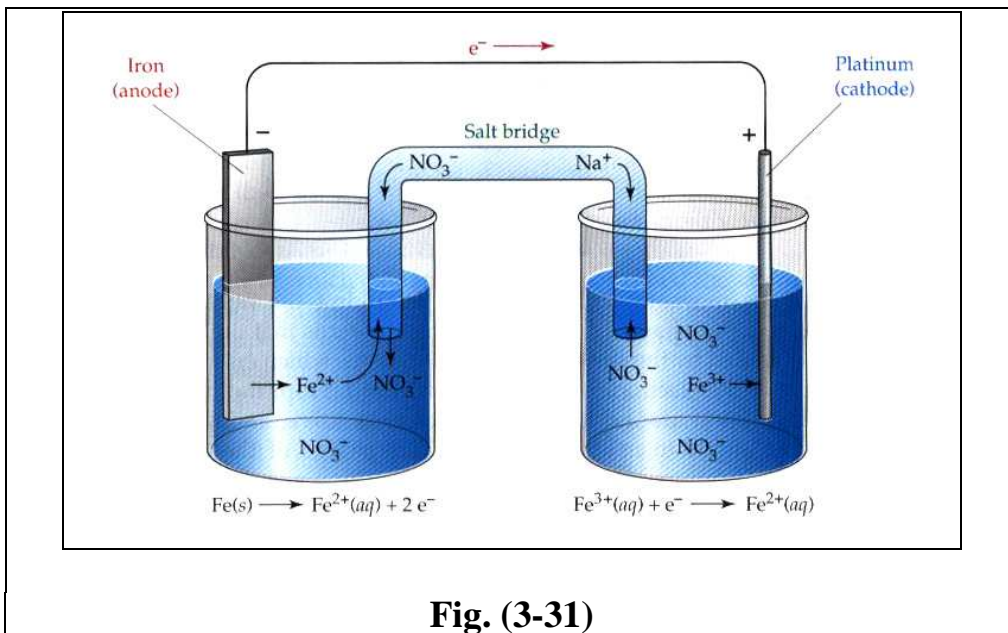
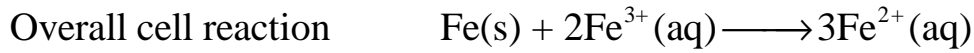
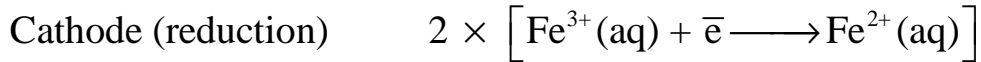
مثال (١٣-٢)

Design a galvanic cell that uses the redox reaction :



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

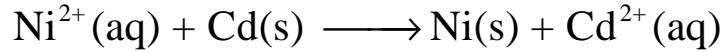


الفصل الثالث : حساب جهد الخلية الجلفانية

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزازي

مثال (١٤-٣)

A simple voltaic cell is assembled with Ni(s) and Ni(NO₃)₂(aq) in one compartment and Cd(s) and Cd(NO₃)₂(aq) in the other compartment. An external wire connects the two electrodes, and a salt bridge containing NaNO₃ connects the two solutions. The overall reaction is :



- What is the reaction at the anode/
- What is the reaction at the cathode?
- 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.

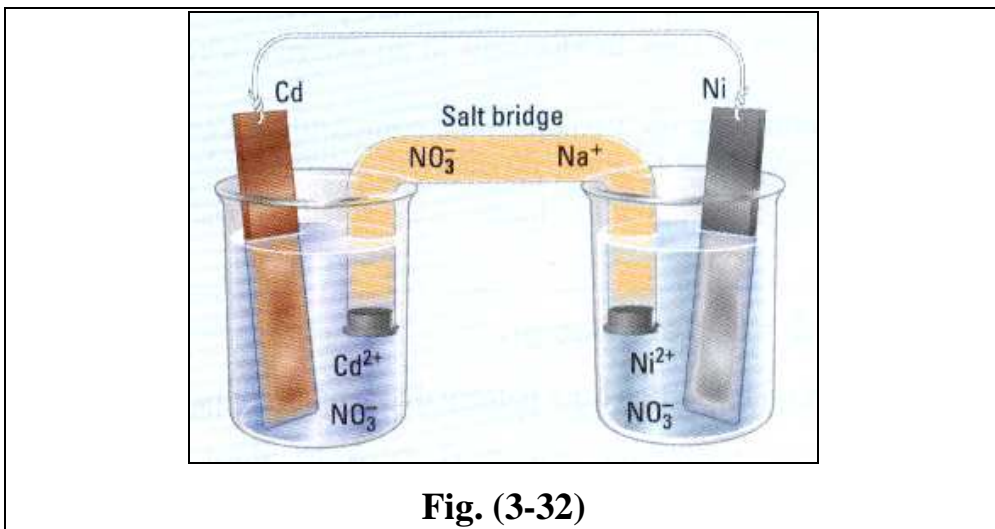


Fig. (3-32)

الفصل الثالث : حساب جهد الخلية الجلفانية

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزازي

الحل

- a) Anode : $\text{Cd(s)} \longrightarrow \text{Cd}^{2+}(\text{aq}) + 2\bar{e}$ (oxidation)
b) Cathode : $\text{Ni}^{2+}(\text{aq}) + 2\bar{e} \longrightarrow \text{Ni(s)}$ (reduction)
c) The completed voltaic cell is shown below (Fig. (3-33))

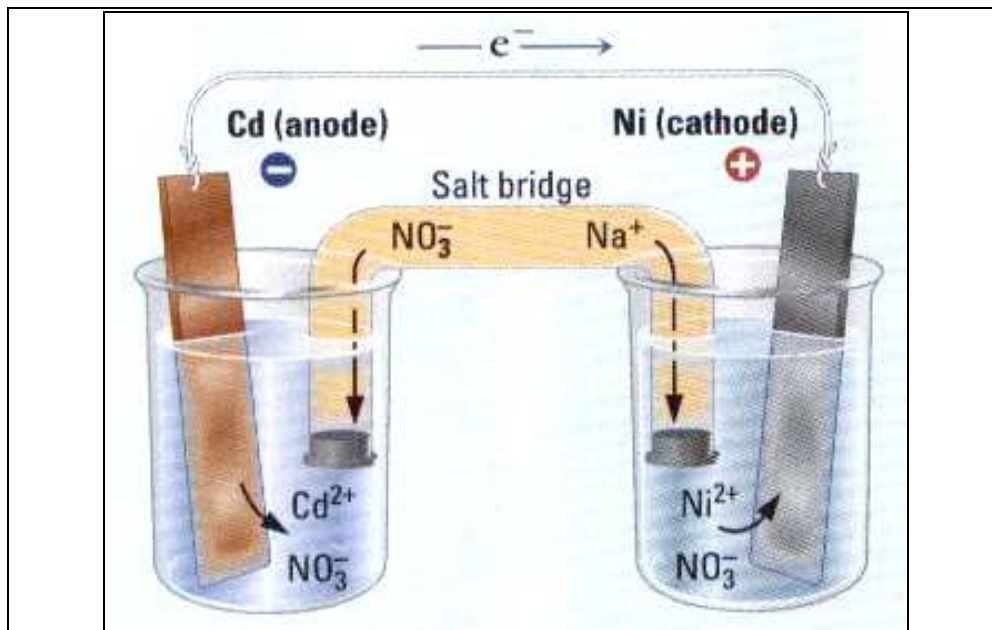


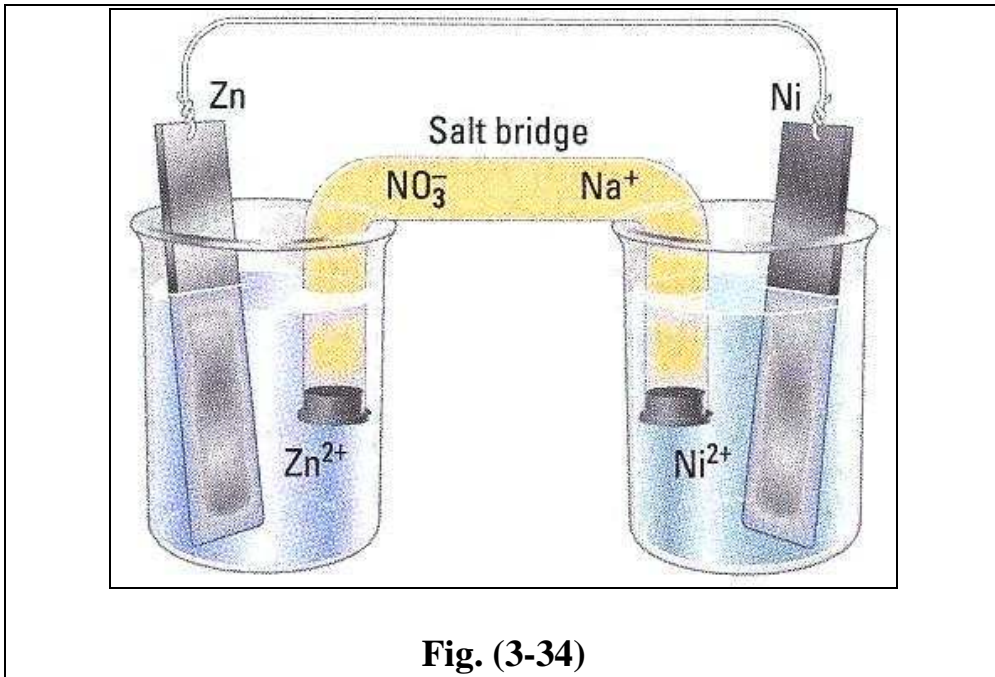
Fig. (3-33)

الفصل الثالث : حساب جهد الخلية الجلفانية

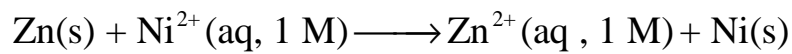
إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزازي

مثال (١٥-٣)

The cell illustrated in the following drawing (Fig. (3-34)) generates a potential of ($E^\circ = 0.51 \text{ V}$) under standard conditions at 25°C .



The net cell reaction is :



The half-cell potential for $\text{Zn(s)}/\text{Zn}^{2+}(\text{aq}, 1 \text{ M})$ is ($- 0.76 \text{ V}$).

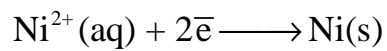
a) Determine which electrode is the anode and which is the cathode.

الفصل الثالث : حساب جهد الخلية الجلفانية

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزازي

b) Show the direction of electron flow outside the cell, and complete the cell diagram.

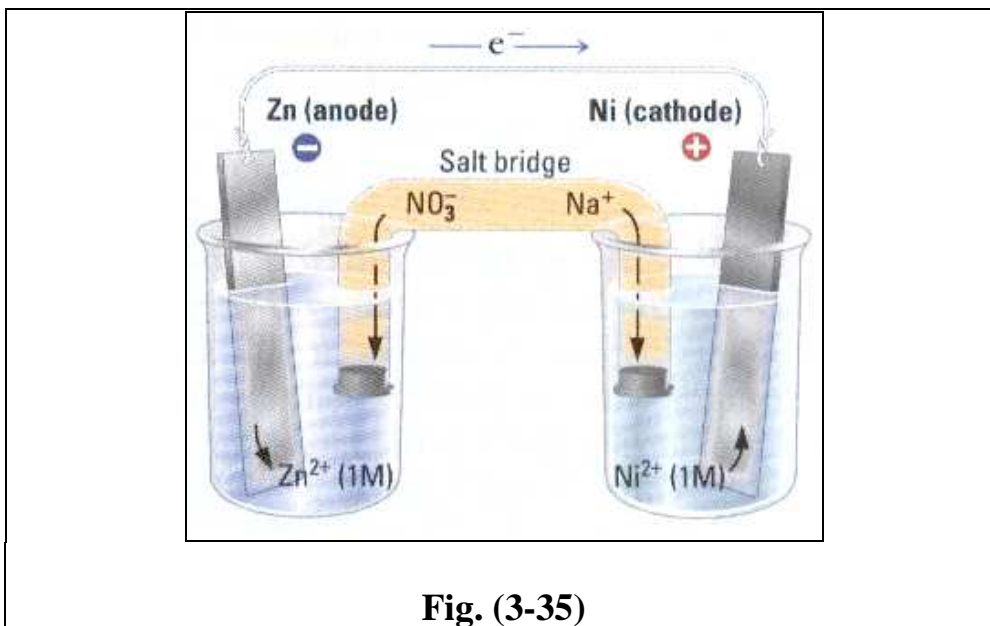
c) Calculate the standard potential for the half-cell

**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



الفصل الثالث : حساب جهد الخلية الجلفانية

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزازي

مثال (١٦-٣)

Consider the following galvanic cell (Fig (3-36)) :

- Complete the drawing by adding any components essential for a functioning cell.
- Label the anode and cathode, and indicate the direction of ion flow.
- Write a balanced equation for the cell reaction.
- Write the shorthand notation for the cell.

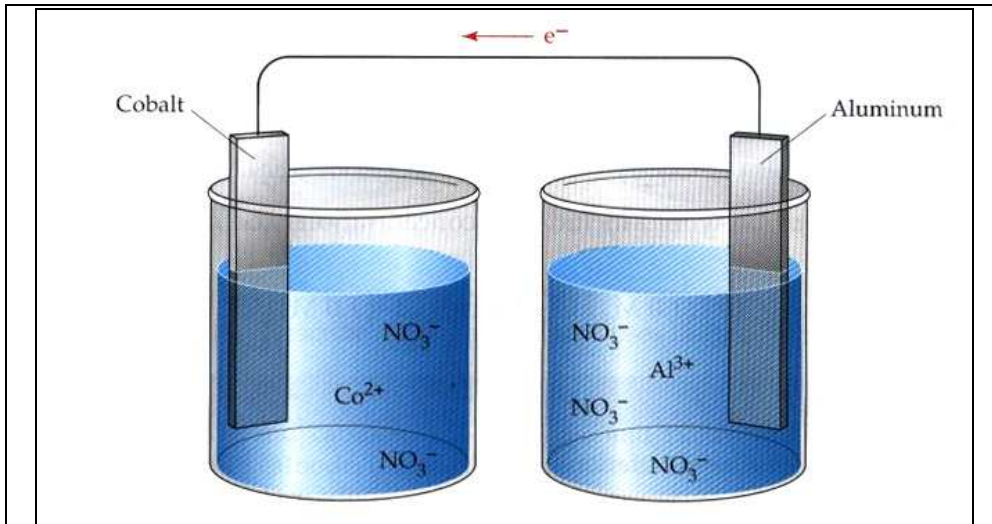


Fig. (3-36)

الفصل الثالث : حساب جهد الخلية الجلفانية

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزازي

مثال (٣-١٧)

لديك خلية مؤلفة من قطبي الفضة Ag والنحاس Cu والتي لها

جهود اختزال قياسية : $(E^{\circ}_{\text{Ag}^+/\text{Ag}} = + 0.799 \text{ V}, E^{\circ}_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}} = + 0.337 \text{ V})$

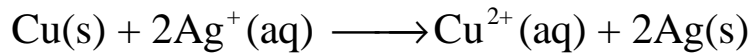
مثل الخلية بطريقة الترميز والتصميم مبيناً تفاعلات الأكسدة والإختزال والتفاعل الكلي للخلية.

الحل

يمكن تمثيل الخلية بالترميز التالي :



والتفاعل الكلي لها :



ويمكن تصميم الخلية هندسياً كما في الشكل

((٣٧-٣) ، ((٣٨-٣)).

الفصل الثالث : حساب جهد الخلية الجلفانية

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزازي

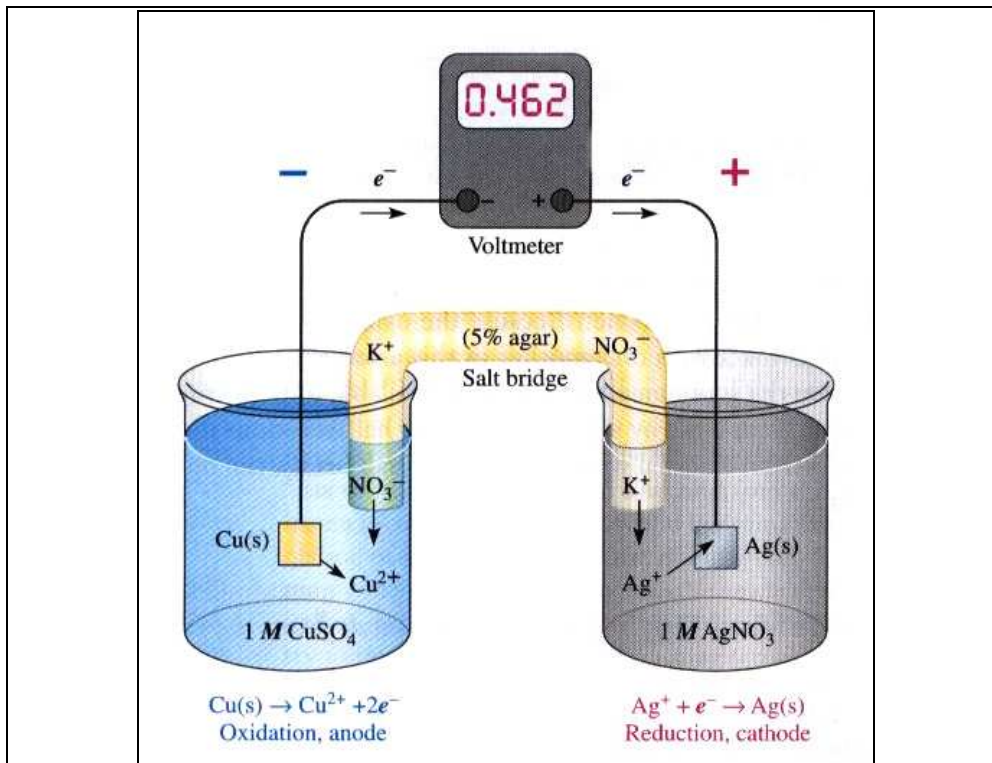
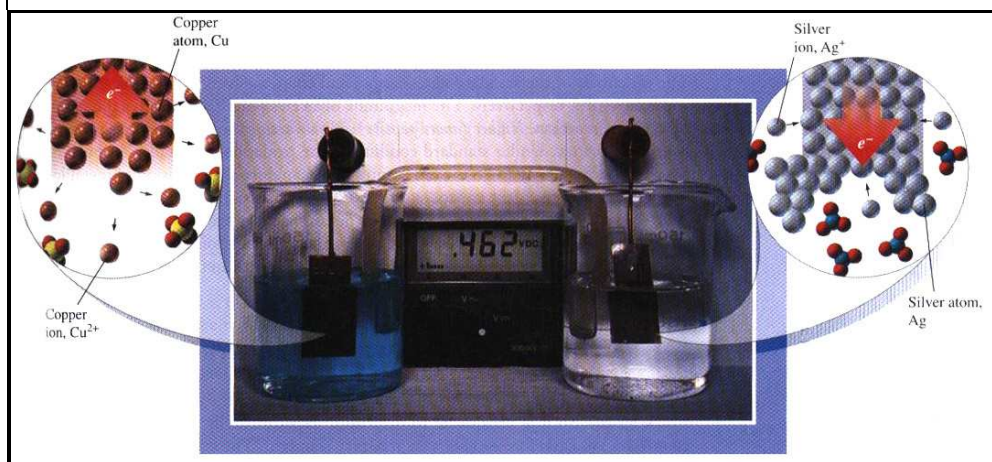


Fig. (3-37)

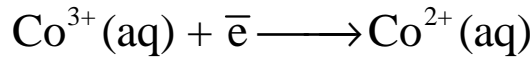
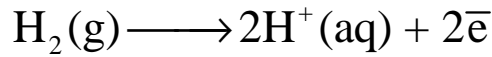
Fig. (3-38) : The standard $\text{Cu(s)}|\text{Cu}^{2+}(\text{aq}, 1\text{ M})||\text{Ag}^+(\text{aq}, 1\text{ M})|\text{Ag(s)}$

الفصل الثالث : حساب جهد الخلية الجلفانية

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزازي

مثال (١٨-٣)

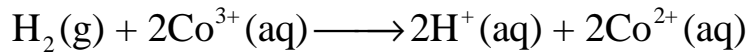
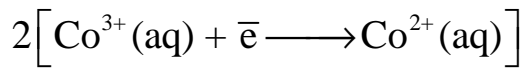
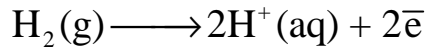
أ) أكتب التفاعل الكيميائي لتفاعل الخلية الناتج من أنصاف التفاعلات التالية :



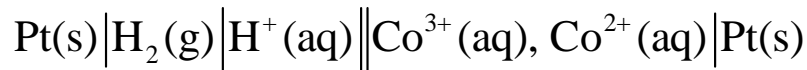
ب) بافتراض استخدام البلاتين، أكتب ترميز الخلية (cell diagram) وارسم صورة تخطيطية (schematic picture) للخلية ومحتوياتها، وعلم (label) المصعد والمهبط وحدد اتجاه تدفق الإلكترون (direction of electron flow).

الحل

أ) التفاعل الكلي للخلية :



ب) ترميز الخلية :



التصميم الهندسي للخلية كما في الشكل ((٣٩-٣)).

الفصل الثالث : حساب جهد الخلية الجلفانية

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزازي

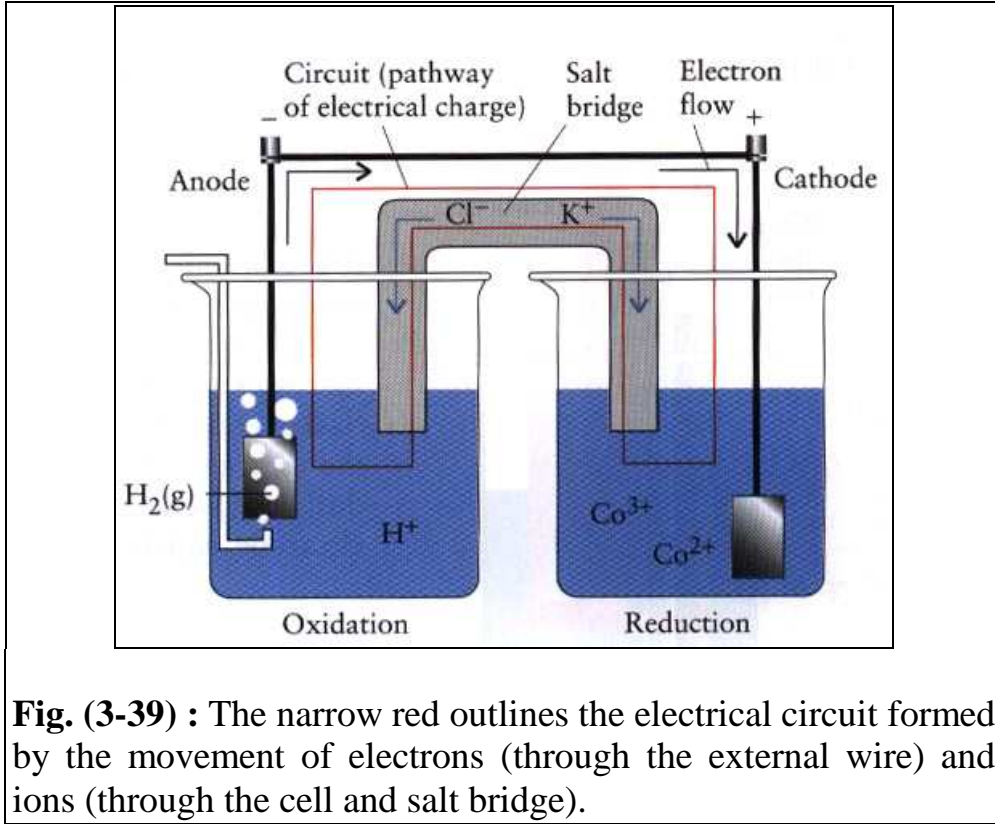
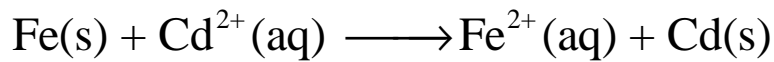


Fig. (3-39) : The narrow red outlines the electrical circuit formed by the movement of electrons (through the external wire) and ions (through the cell and salt bridge).

مثال (٣-١٩)

أرسم الخلية الجلفانية التي تمثل التفاعل التالي:



مبيناً على الرسم المصعد، والمهبط واتجاه حركة الإلكترونات ثم :

(أ) اكتب نصفي التفاعل ثم التفاعل كاملاً.

(ب) احسب جهد الخلية القياسي

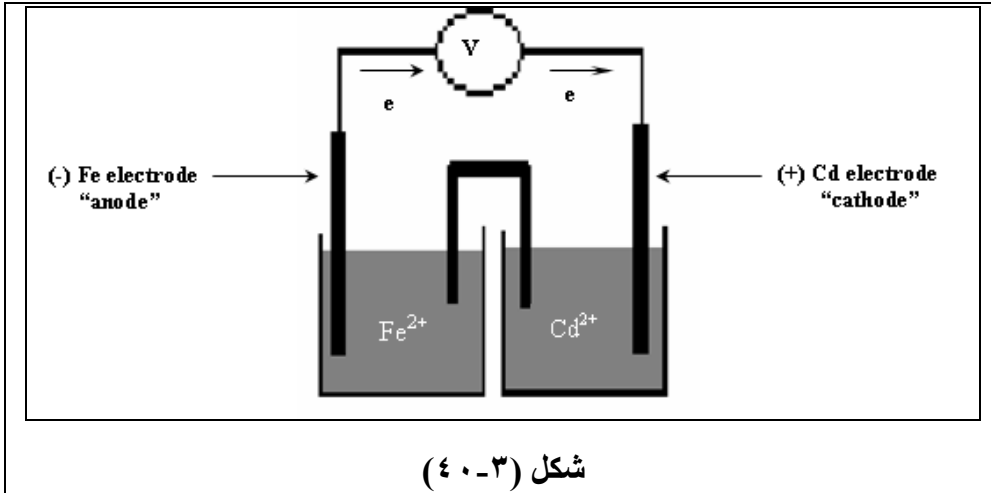
$$\left(E_{\text{Fe}}^{\circ} = -0.44 \text{ V}, E_{\text{Cd}}^{\circ} = -0.40 \text{ V} \right)$$

الفصل الثالث : حساب جهد الخلية الجلفانية

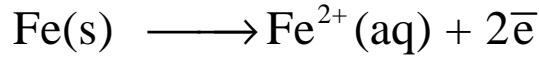
إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزازي

الحل

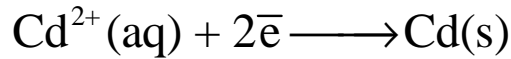
أ) التصميم بالشكل (٣-٤٠) يمثل رسماً لخلية جلفانية تتألف من قطبي كادميوم وحديد.



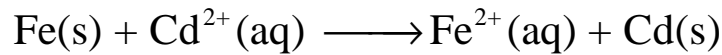
نصف تفاعل الأكسدة :



نصف تفاعل الاختزال :



التفاعل الكلي للخلية :



ب) حساب جهد الخلية القياسي :

$$E_{\text{cell}}^{\circ} = E_{\text{Cd}}^{\circ} - E_{\text{Fe}}^{\circ}$$

$$E_{\text{cell}}^{\circ} = -0.40 - (-0.44) = 0.04 \text{ V}$$

الفصل الثالث : حساب جهد الخلية الجلفانية

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزازي

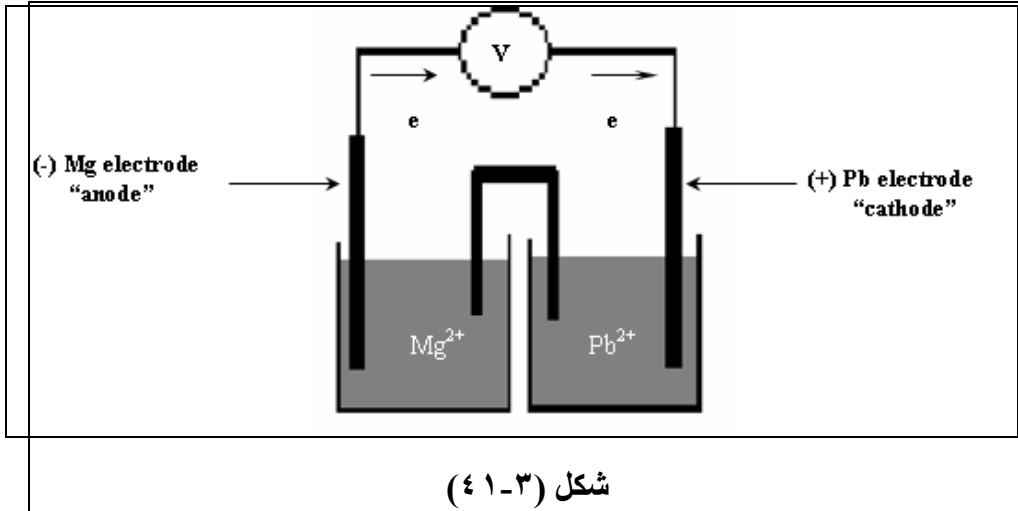
مثال (٣-٢٠)

أرسم خلية جلفانية مكونة من قطب المغنسيوم (Mg) في محلول نترات المغنسيوم $(\text{Mg}(\text{NO}_3)_2)$ ، ومن قطب الرصاص في محلول نترات الرصاص $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$.
علماً بأن جهد الإختزال القياسي:

$$(E_{\text{Mg}}^{\circ} = - 2.37 \text{ V}, E_{\text{Pb}}^{\circ} = - 0.130 \text{ V})$$

- (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



الفصل الثالث : حساب جهد الخلية الجلفانية

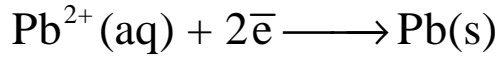
إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزازي

(ب)

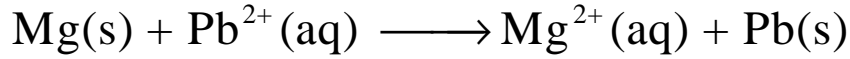
نصف تفاعل الأكسدة عند المصعد (المغنسيوم) :



نصف تفاعل الإختزال عند المهبط (الرصاص) :



التفاعل الكلي للخلية :



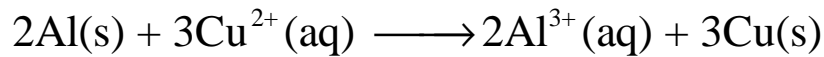
(ج) حساب جهد الخلية القياسي :

$$E_{\text{cell}}^{\circ} = E_{\text{Pb}}^{\circ} - E_{\text{Mg}}^{\circ}$$

$$E_{\text{cell}}^{\circ} = -0.13 - (-2.37) = 2.24 \text{ V}$$

مثال (٢١-٣)

(أ) ارسم الخلية الجلفانية التي تمثل التفاعل التالي :



(ب) أكتب تفاعل نصف الأكسدة والإختزال.

(ج) احسب جهد الخلية القياسي علماً بأن جهود الإختزال القياسية :

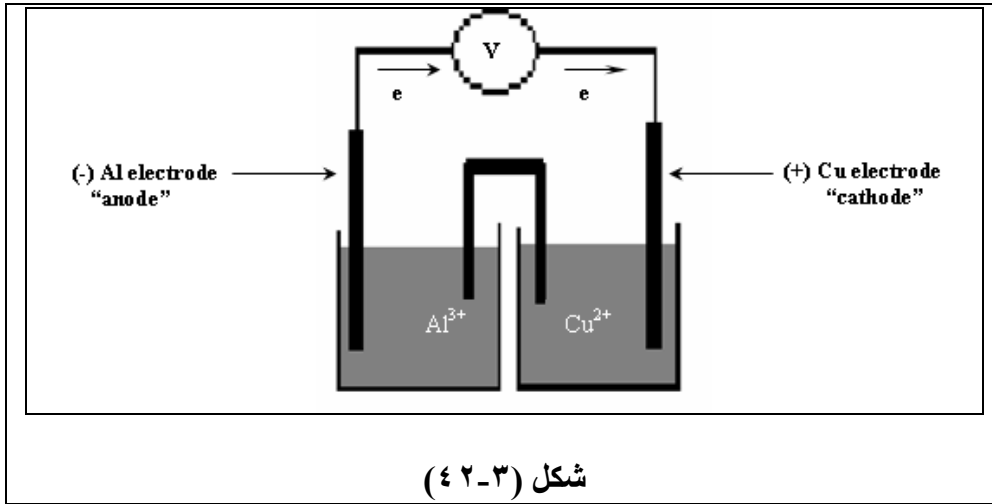
$$\left(E_{\text{Al}}^{\circ} = -1.66 \text{ V}, E_{\text{Cu}}^{\circ} = 0.34 \text{ V} \right)$$

الفصل الثالث : حساب جهد الخلية الجلفانية

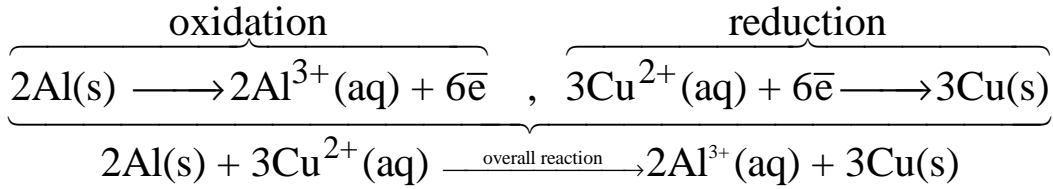
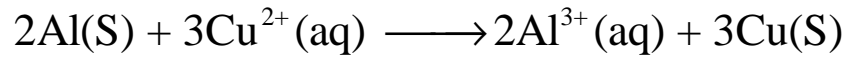
إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزازي

الحل

(أ)



(ب) التفاعل الكلي للخلية :



(ج) حساب جهد الخلية القياسي :

$$E_{\text{cell}}^{\circ} = E_{\text{Cu}}^{\circ} - E_{\text{Al}}^{\circ}$$

$$E_{\text{cell}}^{\circ} = 0.34 - (-1.66) = 2 \text{ V}$$

الفصل الثالث : حساب جهد الخلية الجلفانية

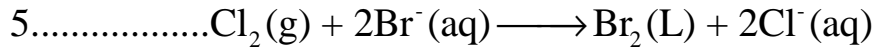
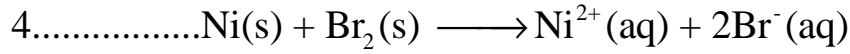
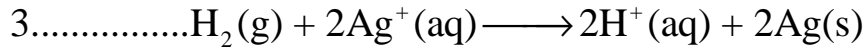
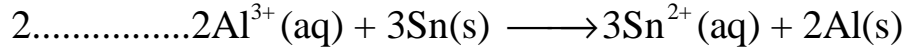
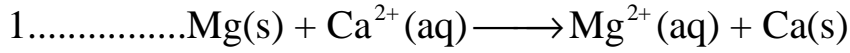
إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزازي

مثال (٢٢-٣)

إذا علمت أن جهود الإختزال القياسية للعناصر :

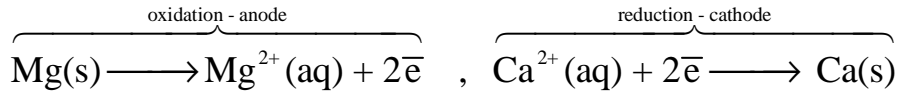
$$\left(\begin{array}{l} E_{\text{Mg}}^{\circ} = - 2.36\text{V}, E_{\text{Ca}}^{\circ} = - 2.86 \text{ V}, E_{\text{Al}}^{\circ} = - 1.66\text{V}, E_{\text{Sn}}^{\circ} = - 0.14 \text{ V}, E_{\text{H}}^{\circ} = 0.000, \\ E_{\text{Ag}}^{\circ} = 0.8 \text{ V}, E_{\text{Ni}}^{\circ} = - 0.250 \text{ V}, E_{\text{Br}}^{\circ} = 1.0652 \text{ V}, E_{\text{Cl}}^{\circ} = 1.3595\text{V} \end{array} \right)$$

لديك التفاعلات التالية، أكتب نصفي تفاعل الأكسدة والإختزال واحسب جهد الخلية القياسي، ثم بين هل التفاعل تلقائي أم لا.



الحل

المعادلة الأولى :



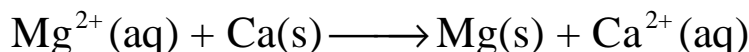
$$E_{\text{cell}}^{\circ} = \underbrace{E_{\text{Ca}}^{\circ}}_{\text{cathode}} - \underbrace{E_{\text{Mg}}^{\circ}}_{\text{anode}}$$

$$E_{\text{cell}}^{\circ} = - 2.86 - (-2.36) = - 0.5 \text{ V}$$

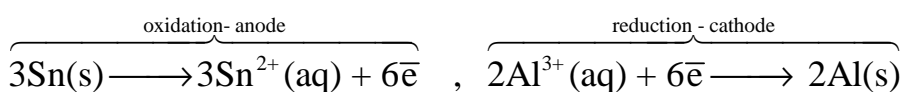
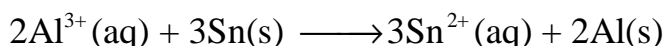
الفصل الثالث : حساب جهد الخلية الجلفانية

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزازي

بما أن إشارة جهد الخلية القياسي بالسالب فالتفاعل السابق غير تلقائي، ويكون التفاعل التلقائي عكسه :



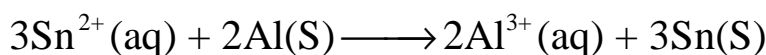
المعادلة الثانية :



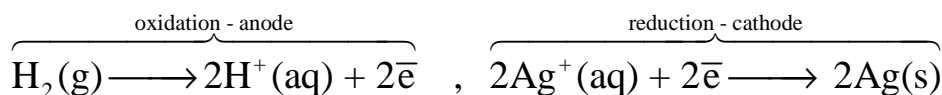
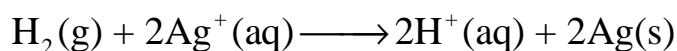
$$E_{\text{cell}}^{\circ} = \underbrace{E_{\text{Al}}^{\circ}}_{\text{cathode}} - \underbrace{E_{\text{Sn}}^{\circ}}_{\text{anode}}$$

$$E_{\text{cell}}^{\circ} = -1.66 - (-0.14) = -1.52 \text{ V}$$

إشارة قيمة جهد الخلية بالسالب لذلك فالتفاعل غير تلقائي، والتفاعل التلقائي عكسه :



المعادلة الثالثة :



$$E_{\text{cell}}^{\circ} = \underbrace{E_{\text{Ag}}^{\circ}}_{\text{cathode}} - \underbrace{E_{\text{H}_2}^{\circ}}_{\text{anode}}$$

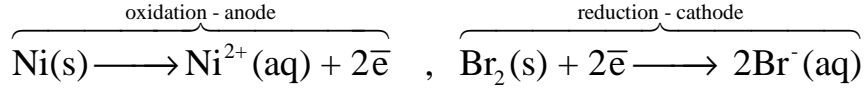
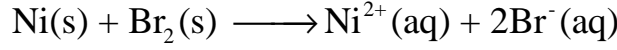
$$E_{\text{cell}}^{\circ} = 0.8 - (-0.000) = 0.8 \text{ V}$$

إشارة جهد الخلية بالموجب، لذلك فالتفاعل تلقائي.

الفصل الثالث : حساب جهد الخلية الجلفانية

إعداد / د. عمر بن عبد الله الهزازي

المعادلة الرابعة :

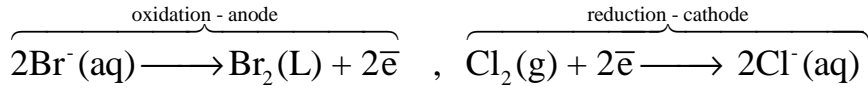
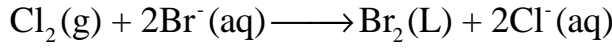


$$E_{\text{cell}}^{\circ} = \underbrace{E_{\text{Br}_2}^{\circ}}_{\text{cathode}} - \underbrace{E_{\text{Ni}}^{\circ}}_{\text{anode}}$$

$$E_{\text{cell}}^{\circ} = 1.07 - (-0.25) = 1.32 \text{ V}$$

إشارة جهد الخلية بالموجب، لذلك فالتفاعل تلقائي.

المعادلة الخامسة :



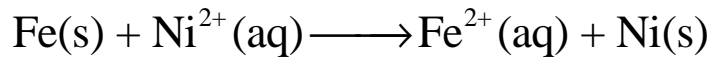
$$E_{\text{cell}}^{\circ} = \underbrace{E_{\text{Cl}_2}^{\circ}}_{\text{cathode}} - \underbrace{E_{\text{Br}_2}^{\circ}}_{\text{anode}}$$

$$E_{\text{cell}}^{\circ} = 1.36 - 1.07 = 0.29 \text{ V}$$

إشارة جهد الخلية بالموجب، لذلك فالتفاعل تلقائي.

مثال (٣-٢٣)

احسب جهد قطب النيكل في التفاعل التالي :



علمًا بأن : $(E_{\text{cell}}^{\circ} = 0.19\text{V}, E_{\text{Fe}}^{\circ} = -0.44 \text{ V})$.

الفصل الثالث : حساب جهد الخلية الجلفانية

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزازي

الحل

بتطبيق العلاقة :

$$E_{\text{cell}}^{\circ} = E_{\text{Ni}}^{\circ} - E_{\text{Fe}}^{\circ}$$

$$E_{\text{Ni}}^{\circ} = E_{\text{cell}}^{\circ} + E_{\text{Fe}}^{\circ}$$

$$E_{\text{Ni}}^{\circ} = 0.19 + (- 0.44)$$

$$E_{\text{Ni}}^{\circ} = - 0.25 \text{ V}$$

مثال (٣-٢٤)إذا علمت أن : $(E_{\text{Fe}}^{\circ} = - 0.44 \text{ V}, E_{\text{Cu}}^{\circ} = + 0.34 \text{ V})$

ماذا يحدث :

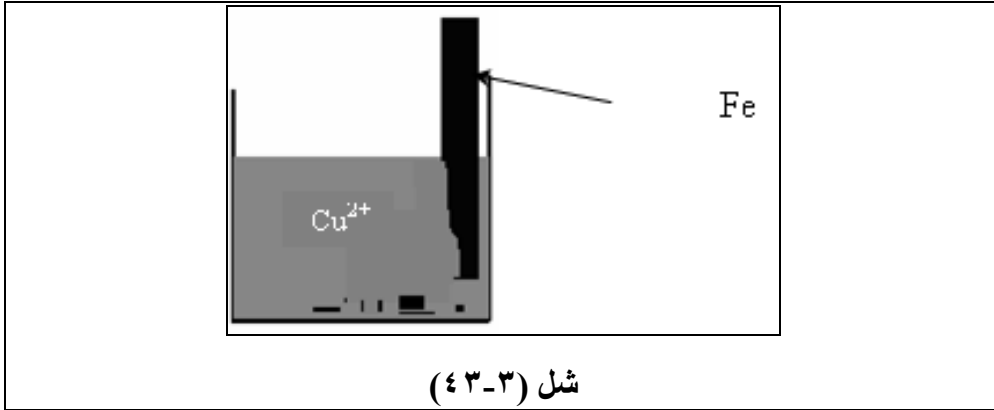
- ١) عند غمس سلك من الحديد في محلول كبريتات النحاس (II).
- ٢) غمس سلك من النحاس في محلول كبريتات الحديد (II).

الحل

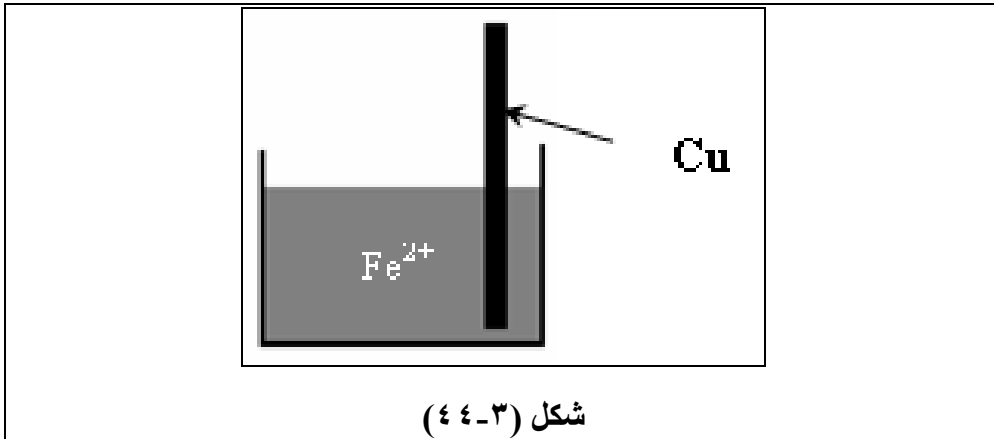
- ١) عند غمس سلك من الحديد في محلول كبريتات النحاس (II) (شكل (٣-٤٣))، وبما أن $(E_{\text{Fe}}^{\circ} < E_{\text{Cu}}^{\circ})$ ، فالحديد أكثر سالبية من النحاس لذلك سيتأكسد متحولاً الى أيونات ذائبة في المحلول فينقص وزنه مع الزمن.

الفصل الثالث : حساب جهد الخلية الجلفانية

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزازي



٢) غمس سلك من النحاس في محلول كبريتات الحديد (II) (شکل (٣-٤٤))، و بما أن $(E_{Cu}^{\circ} > E_{Fe}^{\circ})$ ، فالنحاس له جهد اختزال أكبر من الحديد لذلك لن يحدث شيء لسلك النحاس.



الفصل الثالث : حساب جهد الخلية الجلفانية

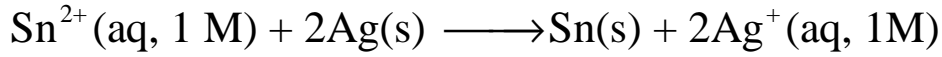
إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزازي

مثال (٢٥-٣)

إذا علمت أن الجهدين القياسيين لقطبي الفضة والقصدير هما :

$$(E_{\text{Ag}}^{\circ} = 0.80 \text{ V}, E_{\text{Sn}}^{\circ} = - 0.14 \text{ V})$$

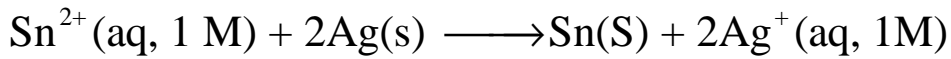
فأجر الحسابات اللازمة لتبين هل التفاعل التالي سيكون تلقائياً أم لا عند الشروط المذكورة :



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 :



فإن القصدير يحدث له اختزال (مهبط) بينما الفضة يحدث لها أكسدة (مصعد).

$$E_{\text{cell}}^{\circ} = \underbrace{E_{\text{cathode}}^{\circ}}_{\text{Sn}} - \underbrace{E_{\text{anode}}^{\circ}}_{\text{Ag}}$$

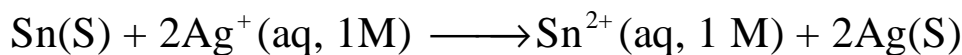
$$E_{\text{cell}}^{\circ} = - 0.14 - (0.8) = - 0.94 \text{ V}$$

وهذا يعني أن التفاعل السابق لن يحدث (لأنه غير تلقائي).

الفصل الثالث : حساب جهد الخلية الجلفانية

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزازي

وبالتالي فإن التفاعل التلقائي هو عكس التفاعل السابق :



ويكون جهد الخلية لهذا التفاعل :

$$E_{\text{cell}}^{\circ} = \underbrace{E_{\text{cathode}}^{\circ}}_{\text{Ag}} - \underbrace{E_{\text{anode}}^{\circ}}_{\text{Sn}}$$

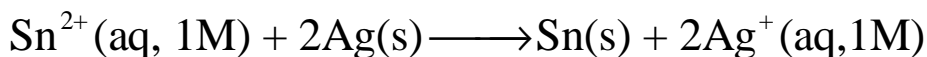
$$E_{\text{cell}}^{\circ} = 0.8 - (-0.14) = +0.94 \text{ V}$$

مثال (٢٦-٣)

إذا علمت جهود الإختزال القياسية التالية :

$$(E_{\text{Ag}}^{\circ} = 0.80 \text{ V}, E_{\text{Sn}}^{\circ} = -0.140 \text{ V})$$

وكان لديك التفاعل التالي:



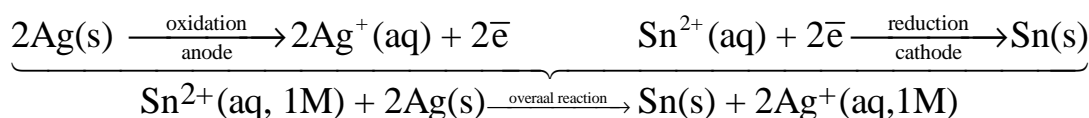
(أ) أكتب تفاعلات الأكسدة والإختزال للتفاعل الكلي السابق.

(ب) احسب جهد الخلية وفقاً للتفاعل أعلاه. ثم بين هل هذا التفاعل

تلقائي أو لا.

الحل

(أ)



الفصل الثالث : حساب جهد الخلية الجلفانية

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزازي

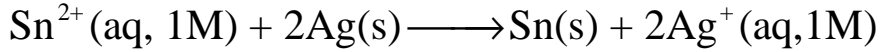
(ب) لحساب جهد الخلية نحدد من التفاعلات السابقة المصعد (anode) والمهبط (cathode) ثم نطبق العلاقة المعروفة :

$$E_{\text{cell}}^{\circ} = \underbrace{E_{\text{cathode}}^{\circ}}_{\text{Sn } (E_{\text{Sn}}^{\circ} = -0.140 \text{ V})} - \underbrace{E_{\text{anode}}^{\circ}}_{\text{Ag } (E_{\text{Ag}}^{\circ} = 0.80 \text{ V})}$$

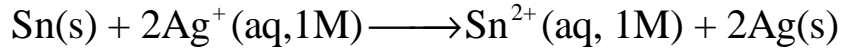
$$E_{\text{cell}}^{\circ} = (-0.140 \text{ V}) - (0.80 \text{ V})$$

$$E_{\text{cell}}^{\circ} = -0.94 \text{ V}$$

وبما أن جهد الخلية القياسي المحسوب ذا قيمة سالبة، فإن التفاعل :



غير تلقائي، وإنما التفاعل التلقائي هو عكسه أي :



أي أن القصدير هو الذي يتأكسد (يذوب)، بينما تختزل أيونات الفضة (تترسب). وتكون حينئذ قيمة جهد الخلية لهذا التفاعل :

$$E_{\text{cell}}^{\circ} = \underbrace{E_{\text{cathode}}^{\circ}}_{\text{Ag } (E_{\text{Ag}}^{\circ} = 0.80 \text{ V})} - \underbrace{E_{\text{anode}}^{\circ}}_{\text{Sn } (E_{\text{Sn}}^{\circ} = -0.140 \text{ V})}$$

$$E_{\text{cell}}^{\circ} = (0.80 \text{ V}) - (-0.140 \text{ V})$$

$$E_{\text{cell}}^{\circ} = +0.94 \text{ V}$$

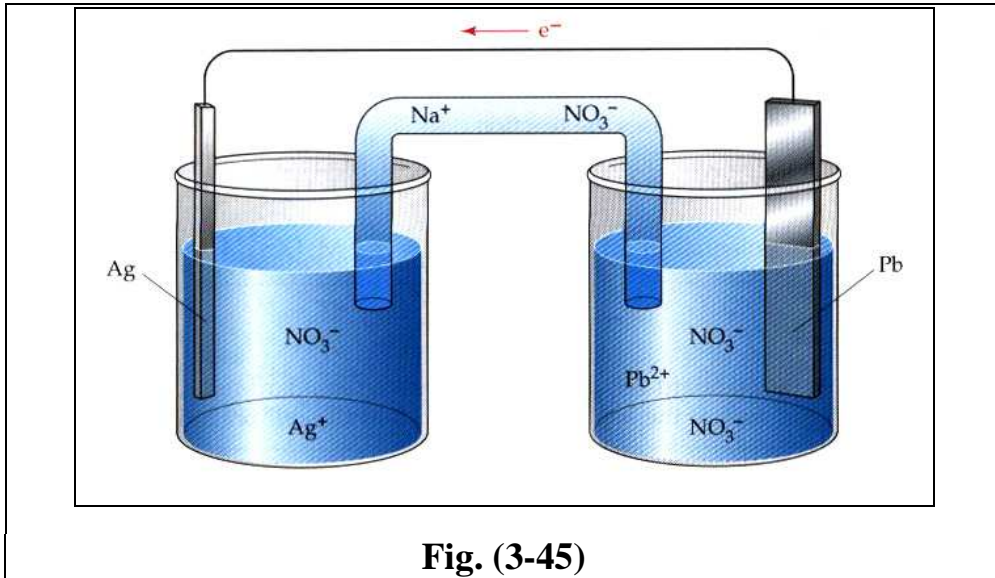
الفصل الثالث : حساب جهد الخلية الجلفانية

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزازي

مثال (٢٧-٣)

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?



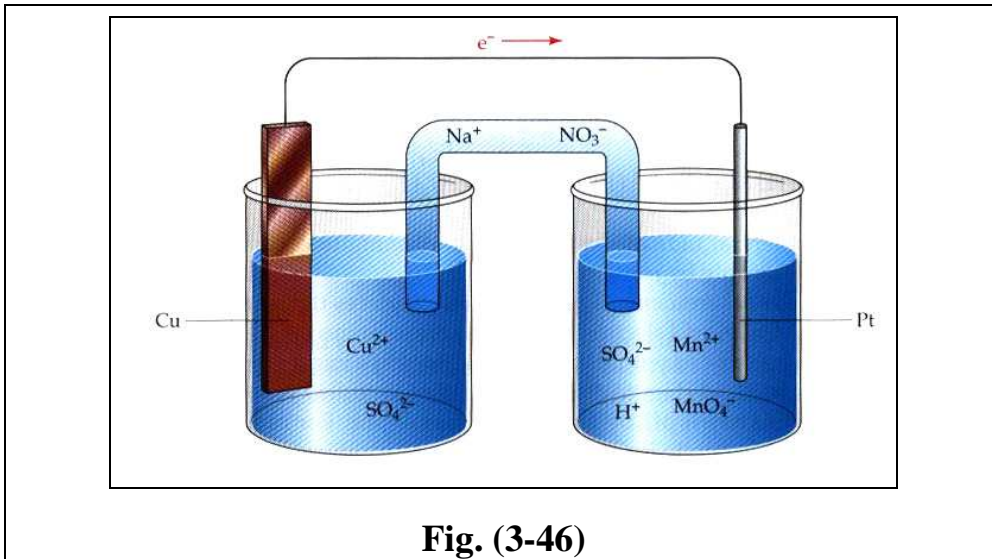
الفصل الثالث : حساب جهد الخلية الجلفانية

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزازي

مثال (٢٨-٣)

Consider the following galvanic cell (Fig (3 - 46)) :

- What is the quantitative change in the cell voltage on decreasing the ion concentrations in the anode compartment by a factor of 100?
- What is the quantitative change in the cell voltage on decreasing the ion concentrations in the cathode compartment by a factor of 100?



الفصل الثالث : حساب جهد الخلية الجلفانية

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزازي

مثال (٢٩-٣)

لديك جهود الإختزال القياسية التالية :

$$(E_{\text{Zn}}^{\circ} = - 0.7628 \text{ V}, E_{\text{Cd}}^{\circ} = - 0.4029 \text{ V})$$

(أ) حدد المصعد والمهبط

(ب) أكتب تفاعلات الأكسدة والإختزال والتفاعل الكلي

(ج) احسب جهد الخلية القياسي.

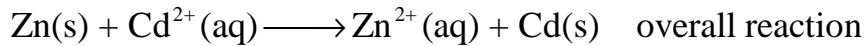
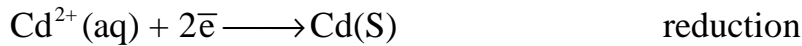
الحل

(أ) تحديد المصعد والمهبط :

المصعد هو القطب الذي جهد اختزاله أكثر سالبية وهو الخارصين، والمهبط هو القطب الذي جهد اختزاله أكثر إيجابية وهو الكادميوم

$$\underbrace{E_{\text{Cd}}^{\circ}}_{\text{cathode}} > \underbrace{E_{\text{Zn}}^{\circ}}_{\text{anode}}$$

(ب) تفاعلات الأكسدة والإختزال والتفاعل الكلي :



الفصل الثالث : حساب جهد الخلية الجلفانية

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزازي

(ج) حساب جهد الخلية القياسي :

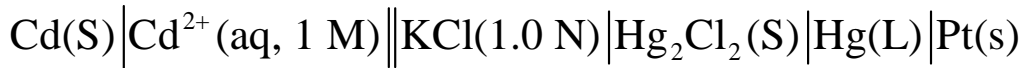
$$E_{\text{cell}}^{\circ} = \underbrace{E_{\text{cathode}}^{\circ}}_{\text{Cd}} - \underbrace{E_{\text{anode}}^{\circ}}_{\text{Zn}}$$

$$E_{\text{cell}}^{\circ} = -0.4029 - (-0.7628)$$

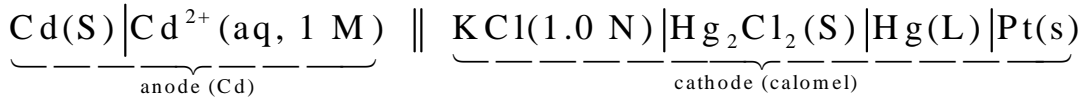
$$E_{\text{cell}}^{\circ} = +0.3599 \text{ V}$$

مثال (٣-٣٠)

لديك الخلية التالية :

فإذا علمت أن : $E_{\text{cell}}^{\circ} = 0.6830 \text{ V}$, $E_{\text{Hg}_2\text{Cl}_2}^{\circ} = 0.2676 \text{ V}$

الحل



$$E_{\text{cell}}^{\circ} = \underbrace{E_{\text{cathode}}^{\circ}}_{\text{calomel}} - \underbrace{E_{\text{anode}}^{\circ}}_{\text{Cd}}$$

$$0.6830 = 0.2676 - \underbrace{E_{\text{anode}}^{\circ}}_{\text{Cd}}$$

$$\underbrace{E_{\text{anode}}^{\circ}}_{\text{Cd}} = 0.2676 - 0.6830$$

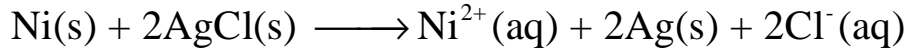
$$E_{\text{Cd}}^{\circ} = -0.4154 \text{ V}$$

الفصل الثالث : حساب جهد الخلية الجلفانية

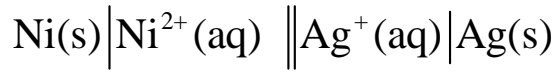
إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزازي

مثال (٣-٣١)

أكتب الخلية التالية بطريقة الترميز :

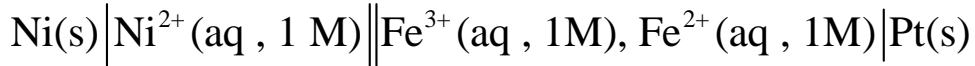


الحل



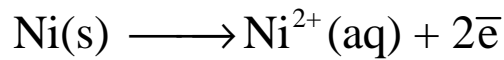
مثال (٣-٣٢)

أكتب تفاعلات الخلية التالية :

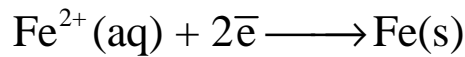


الحل

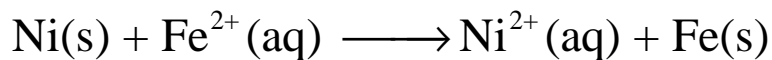
تفاعل الأكسدة :



تفاعل الإختزال :



التفاعل الكلي للخلية :

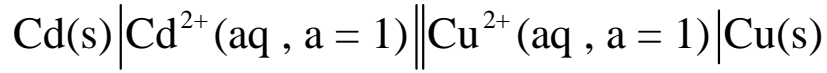


الفصل الثالث : حساب جهد الخلية الجلفانية

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزازي

مثال (٣-٣٣)

لديك الخلية التالية :



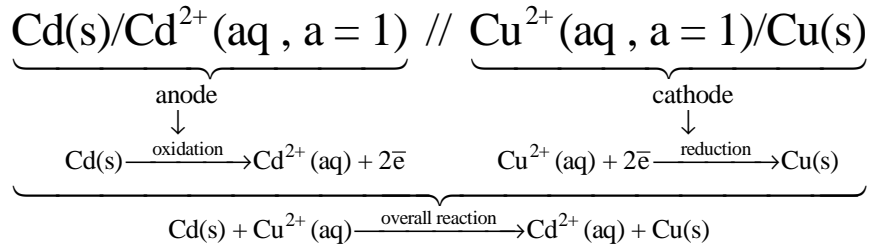
(أ) اكتب تفاعل الخلية الكلي

(ب) احسب جهد الخلية القياسي إذا علمت أن جهود الإختزال القياسية

$$(E_{\text{Cd}}^{\circ} = - 0.4029 \text{ V}, E_{\text{Cu}}^{\circ} = + 0.337 \text{ V})$$

الحل

(أ)



(ب) حساب جهد الخلية القياسي :

$$E_{\text{cell}}^{\circ} = \underbrace{E_{\text{cathode}}^{\circ}}_{\text{Cu}} - \underbrace{E_{\text{anode}}^{\circ}}_{\text{Cd}}$$

$$E_{\text{cell}}^{\circ} = 0.337 - (- 0.4029)$$

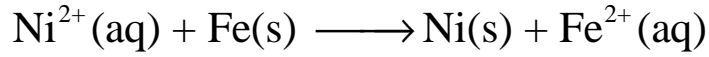
$$E_{\text{cell}}^{\circ} = 0.7399\text{V}$$

الفصل الثالث : حساب جهد الخلية الجلفانية

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزازي

مثال (٣-٢٤)

أرسم تخطيطاً لخلية جلفانية يحدث فيها التفاعل التالي :



أ) بين الكاثود (المهبط) والأنود (المصعد).

ب) بين الشحنات على الأقطاب.

ج) بين اتجاه سريان الإلكترونات.

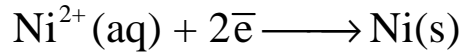
د) احسب جهد الخلية إذا علمت أن تراكيز الأيونات يساوي (1 M) وجهود الإختزال القياسية هي:

$$(E_{\text{Fe}}^{\circ} = - 0.44 \text{ V}, E_{\text{Ni}}^{\circ} = - 0.25 \text{ V})$$

الحل

أ)

الكاثود (المهبط) : هو القطب الذي تحدث عنده عملية الإختزال (اكتساب الإلكترونات):



وبالتالي فقطب النيكل يمثل المهبط لأن عملية الإختزال تمت على سطحه.

الأنود (المصعد) : هو القطب الذي يحدث له (أو عنده) عملية فقد للإلكترونات (أكسدة).

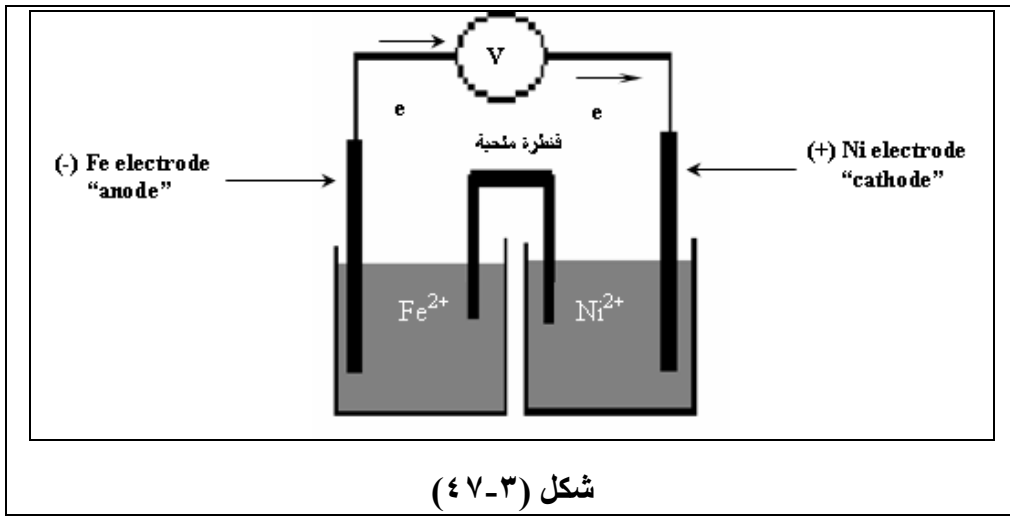
الفصل الثالث : حساب جهد الخلية الجلفانية

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزاري



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 (٤٧-٣) التالي :



(د) حساب جهد الخلية عند تراكيز أيونات تساوي الوحدة :
بتطبيق معادلة نيرنست :

$$E_{\text{cell}} = E_{\text{cell}}^{\circ} - \frac{RT}{ZF} \ln \frac{[\text{Fe}^{2+}]}{[\text{Ni}^{2+}]}$$

$$E_{\text{cell}} = \left(\underbrace{E_{\text{cathode}}^{\circ}}_{\text{Ni}} - \underbrace{E_{\text{anode}}^{\circ}}_{\text{Fe}} \right) - \frac{RT}{ZF} \ln (1)$$

$$E_{\text{cell}} = (-0.25 - (-0.44)) - 0$$

$$E_{\text{cell}} = 0.19 \text{ V}$$

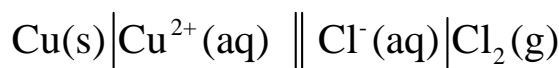
الفصل الثالث : حساب جهد الخلية الجلفانية

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزازي

ومنه يتضح أنه عند التراكيز المتساوية من الأيونات فلا حاجة لتطبيق معادلة نيرنست لأن $(\ln Q)$ في هذه الحالة سيساوي صفرأ ($\ln 1 = 0$) وبالتالي فإن جهد الخلية هو نفسه جهد الخلية القياسي ($E_{\text{cell}} = E_{\text{cell}}^{\circ}$).

مثال (٣-٣٥)

لديك الخلية التالية :



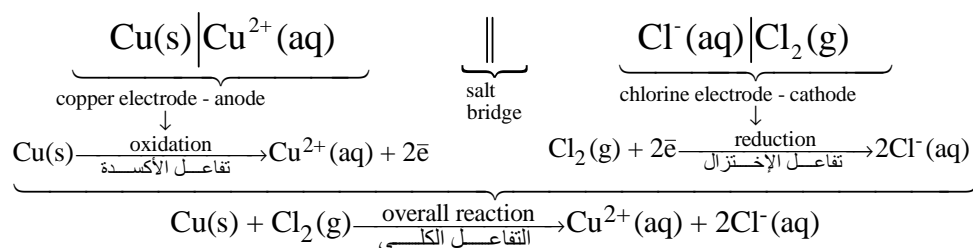
فإذا علمت أن الجهود الإختزالية القياسية هي :

$$(E_{\text{Cu}}^{\circ} = + 0.337 \text{ V}, E_{\text{Cl}_2}^{\circ} = 1.3595 \text{ V})$$

أ) أكتب تفاعلات الأكسدة والإختزال والتفاعل الكلي.

ب) احسب جهد الخلية القياسي.

الحل



$$E_{\text{Cell}}^{\circ} = E_{\text{cathode}}^{\circ} - E_{\text{anode}}^{\circ}$$

$$E_{\text{Cell}}^{\circ} = 1.3595 - 0.337$$

$$E_{\text{Cell}}^{\circ} = 1.0225 \text{ V}$$

الفصل الثالث : حساب جهد الخلية الجلفانية

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزازي

مثال (٣-٣٦)

لديك الخلية التالية :



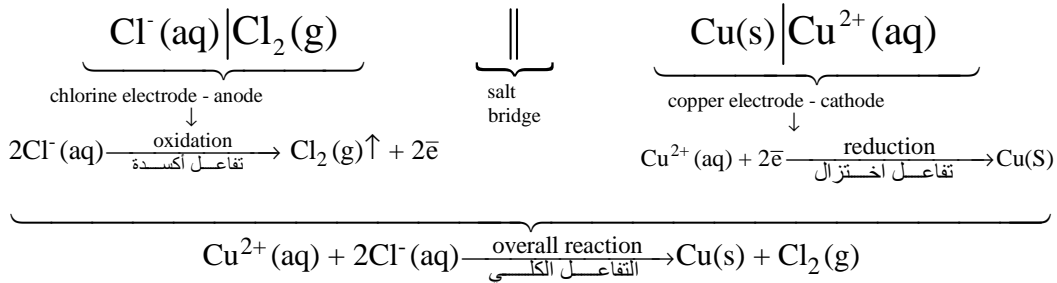
فإذا علمت أن الجهود الإختزالية القياسية هي :

$$(E_{\text{Cu}}^{\circ} = + 0.337 \text{ V}, E_{\text{Cl}_2}^{\circ} = 1.3595 \text{ V})$$

أ) أكتب تفاعلات الأكسدة والإختزال والتفاعل الكلي.

ب) احسب جهد الخلية القياسي.

الحل



$$E_{\text{Cell}}^{\circ} = \underbrace{E_{\text{Cathode}}^{\circ}}_{\text{Cu}} - \underbrace{E_{\text{Anode}}^{\circ}}_{\text{Cl}_2}$$

$$E_{\text{Cell}}^{\circ} = 0.337 - 1.3595$$

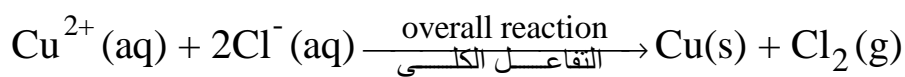
$$E_{\text{Cell}}^{\circ} = - 1.0225 \text{ V}$$

الفصل الثالث : حساب جهد الخلية الجلفانية

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزازي

يلاحظ من قيمة جهد الخلية أن التفاعل غير تلقائي لأن جهد الخلية بالسالب، وبالتالي فاننتقال 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 :



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 :

$$\left(E_{\text{Ag}^+/\text{Ag}}^{\circ} = 0.799 \text{ V}, E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^{\circ} = 0.337 \text{ V} \right)$$

الفصل الثالث : حساب جهد الخلية الجلفانية

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزازي

الحل

الشكل (٣ - ٤٨) يمثل الرسم التخطيطي لخلية جلفانية تتألف من قطبي نحاس وفضة.

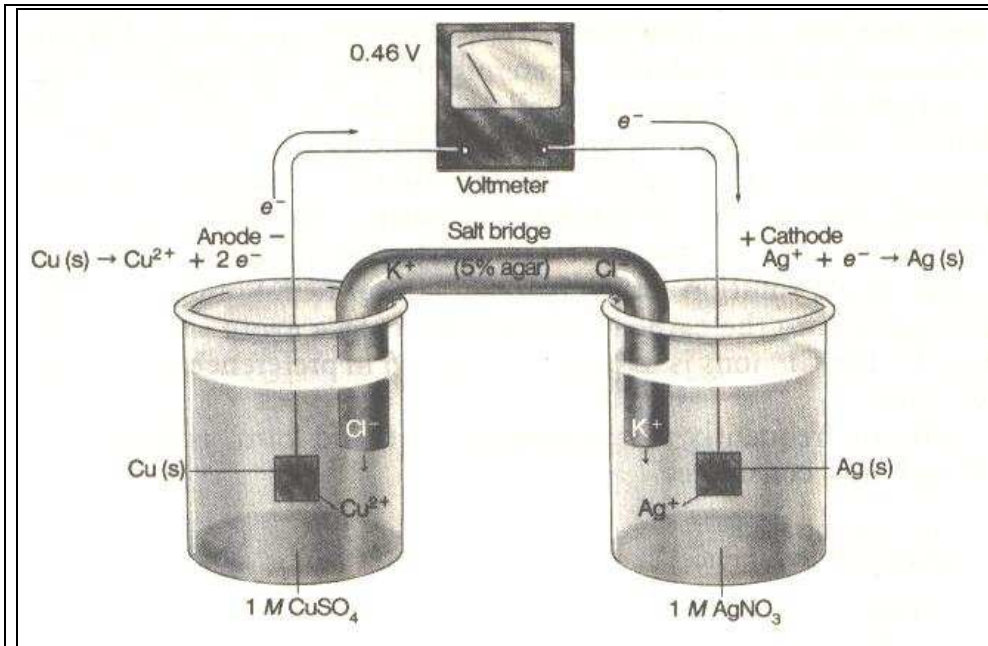


Fig. (3-48) : The copper/silver voltaic cell utilizes the reaction :

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

 The potential of this cell is 0.46 volt.

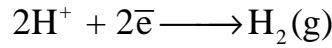
الفصل الثالث : حساب جهد الخلية الجلفانية

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزازي

مثال (٣-٢٨)

احسب الجهد القطبي للهيدروجين ($P_{H_2} = 1$) عند درجة حرارة
(25 °C) في محلول قيمة الأس الهيدروجيني له تساوي (pH =
5).

الحل



$$E_H = E_H^0 - \frac{0.0591}{2} \log \frac{P_{H_2}}{[H_2]^2}$$

$$E_H = 0 - \frac{0.0591}{2} \log \frac{1}{[H_2]^2}$$

$$E_H = + \frac{0.0591}{2} \log [H_2]^2$$

$$E_H = + \frac{2 \times 0.0591}{2} \log [H_2]$$

$$E_H = 0.0591 \log [H_2]$$

$$E_H = -0.0591(-\log [H_2])$$

$$\Rightarrow E_H = -0.0591 \text{pH}$$

ولحل السؤال نطبق في العلاقة الأخيرة ($E_H = -0.0591 \text{pH}$) :

$$E_H = -0.0591 \text{pH}$$

$$E_H = -0.0591 \times (5)$$

$$E_H = -0.2955 \text{ V}$$

الفصل الثالث : حساب جهد الخلية الجلفانية

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزازي

مثال (٣-٣٩)

إذا تم عمل خلية مكونة من قطب الهيدروجين (في محلول أسه الهيدروجيني (5 = pH)) وقطب الكالوميل المشبع
 $(E_{\text{calomel}} = + 0.242 \text{ V})$.

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 :

$$E_{\text{H}} = - 0.0591\text{pH}$$

$$E_{\text{H}} = - 0.0591 \times (5)$$

$$E_{\text{H}} = - 0.2955 \text{ V}$$

ب) حساب القوة الدافعة الكهربائية للخلية :

$$E_{\text{cell}} = \underbrace{E_{\text{cathode}}}_{\text{Hg}_2\text{Cl}_2} - \underbrace{E_{\text{anode}}}_{\text{H}}$$

$$E_{\text{cell}} = 0.242 - (- 0.2955)$$

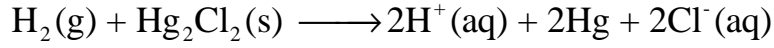
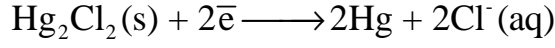
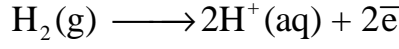
$$E_{\text{cell}} = 0.242 - (- 0.2955)$$

$$E_{\text{cell}} = 0.5375 \text{ V}$$

الفصل الثالث : حساب جهد الخلية الجلفانية

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزازي

ج) تفاعلات الخلية :



مثال (٣-٤٠)

إذا كانت قيمة (e.m.f) لخلية مكونة من قطب الهيدروجين ($P_{\text{H}_2} = 1$) في محلول الفوسفات المنظم مع قطب الكالوميل المشبع ($E_{\text{calomel}} = +0.242 \text{ V}$) تساوي (0.480 V) عند درجة حرارة (25°C). احسب قيمة الأس الهيدروجيني للمحلول.

الحل

$$E_{\text{cell}} = E_{\text{calomel}} - E_{\text{Hydrogen}}$$

$$0.480 = 0.242 - E_{\text{Hydrogen}}$$

$$E_{\text{Hydrogen}} = 0.242 - 0.480$$

$$E_{\text{Hydrogen}} = -0.238 \text{ V}$$

ولحساب الأس الهيدروجيني للمحلول نتبع العلاقة :

$$E_{\text{H}} = -0.0591 \text{ pH}$$

$$-0.238 \text{ V} = -0.0591 \text{ pH}$$

$$\text{pH} = \frac{-0.238}{-0.0591}$$

$$\text{pH} = 4.030$$

الفصل الثالث : حساب جهد الخلية الجلفانية

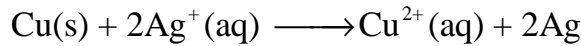
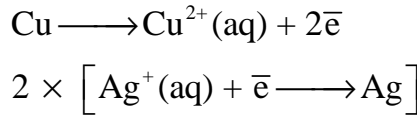
إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزازي

مثال (٤١-٣)

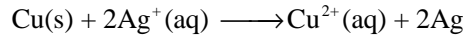
إذا كانت قيمة (e.m.f) لخلية مكونة من قطب الفضة في محلول (0.01 M) نترات فضة مع قطب النحاس في محلول كبريتات نحاس تساوي (0.425 V) عند درجة حرارة (25 °C). احسب تركيز أيونات النحاس.

علماً بأن جهود الإختزال القياسية
($E_{Ag} = 0.7991 \text{ V}$, $E_{Cu} = 0.337 \text{ V}$)

الحل



وبتطبيق معادلة نيرنست :



$$E_{\text{cell}} = E_{Ag} - E_{Cu}$$

$$0.425 = \left(E_{Ag}^{\circ} - \frac{0.0591}{2} \log \frac{1}{[\text{Ag}^+]^2} \right) - \left(E_{Cu}^{\circ} + \frac{0.0591}{2} \log [\text{Cu}^{2+}] \right)$$

$$0.425 = \left(E_{Ag}^{\circ} + \frac{0.0591}{2} \log [\text{Ag}^+]^2 \right) - \left(E_{Cu}^{\circ} + \frac{0.0591}{2} \log [\text{Cu}^{2+}] \right)$$

$$0.425 = (0.7991 + 0.0591 \log (0.01)) - \left(0.337 + \frac{0.0591}{2} \log [\text{Cu}^{2+}] \right)$$

$$0.425 = 0.6809 - 0.337 - \frac{0.0591}{2} \log [\text{Cu}^{2+}]$$

$$\frac{0.0591}{2} \log [\text{Cu}^{2+}] = 0.6809 - 0.337 - 0.425$$

$$0.02955 \log [\text{Cu}^{2+}] = -0.0811$$

$$\log [\text{Cu}^{2+}] = \left(\frac{-0.0811}{0.02955} \right)$$

$$\log [\text{Cu}^{2+}] = -2.7445$$

$$[\text{Cu}^{2+}] = 1.80 \times 10^{-3}$$

الفصل الثالث : حساب جهد الخلية الجلفانية

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزازي

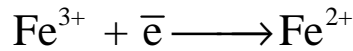
مثال (٤٢-٣)

احسب الجهد القطبي لمحلول ($\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$) عند (25°C) إذا كانت النسبة بين ($\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$) تساوي القيم التالية :

$$(1 \times 10^{-2}, 1 \times 10^{-1}, 10^0, 1 \times 10^1, 1 \times 10^2)$$

علمًا بأن جهد الإختزال القياسي ($E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}^{\circ} = 0.771 \text{ V}$).

الحل



$$E = E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}} - 0.0591 \log \frac{[\text{Fe}^{2+}]}{[\text{Fe}^{3+}]}$$

$$E = E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}^{\circ} + 0.0591 \log \frac{[\text{Fe}^{3+}]}{[\text{Fe}^{2+}]}$$

وبتطبيق العلاقة $E = E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}^{\circ} + 0.0591 \log \frac{[\text{Fe}^{3+}]}{[\text{Fe}^{2+}]}$ على نسب التراكيز

المعطاة :

الفصل الثالث : حساب جهد الخلية الجلفانية

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزازي

$$1. \frac{[\text{Fe}^{3+}]}{[\text{Fe}^{2+}]} = 1 \times 10^{-2}$$

$$E = E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}^{\circ} + 0.0591 \log \frac{[\text{Fe}^{3+}]}{[\text{Fe}^{2+}]}$$

$$E = 0.771 + 0.0591 \log(1 \times 10^{-2})$$

$$E = 0.6528 \text{ V}$$

$$2. \frac{[\text{Fe}^{3+}]}{[\text{Fe}^{2+}]} = 1 \times 10^{-1}$$

$$E = E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}^{\circ} + 0.0591 \log \frac{[\text{Fe}^{3+}]}{[\text{Fe}^{2+}]}$$

$$E = 0.771 + 0.0591 \log(1 \times 10^{-1})$$

$$E = 0.7119 \text{ V}$$

$$3. \frac{[\text{Fe}^{3+}]}{[\text{Fe}^{2+}]} = 1 \times 10^0$$

$$E = E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}^{\circ} + 0.0591 \log \frac{[\text{Fe}^{3+}]}{[\text{Fe}^{2+}]}$$

$$E = 0.771 + 0.0591 \log(1 \times 10^0)$$

$$E = 0.771 \text{ V}$$

$$4. \frac{[\text{Fe}^{3+}]}{[\text{Fe}^{2+}]} = 1 \times 10^1$$

$$E = E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}^{\circ} + 0.0591 \log \frac{[\text{Fe}^{3+}]}{[\text{Fe}^{2+}]}$$

$$E = 0.771 + 0.0591 \log(1 \times 10^1)$$

$$E = 0.8301 \text{ V}$$

$$5. \frac{[\text{Fe}^{3+}]}{[\text{Fe}^{2+}]} = 1 \times 10^2$$

$$E = E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}^{\circ} + 0.0591 \log \frac{[\text{Fe}^{3+}]}{[\text{Fe}^{2+}]}$$

$$E = 0.771 + 0.0591 \log(1 \times 10^2)$$

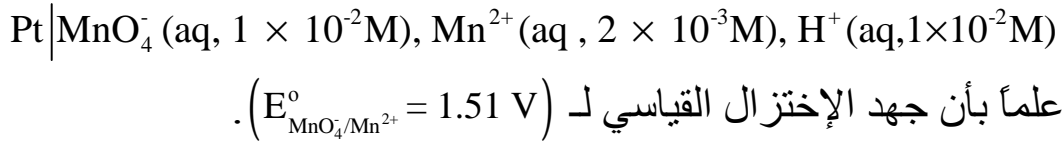
$$E = 0.8892 \text{ V}$$

الفصل الثالث : حساب جهد الخلية الجلفانية

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزازي

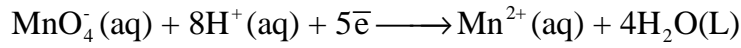
مثال (٤٣-٣)

احسب الجهد القطبي لنصف الخلية التالية :



الحل

تفاعل الإختزال :



$$E_{\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}} = E_{\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}}^{\circ} - \frac{0.0591}{5} \log \frac{[\text{Mn}^{2+}]}{[\text{MnO}_4^-][\text{H}^+]^8}$$

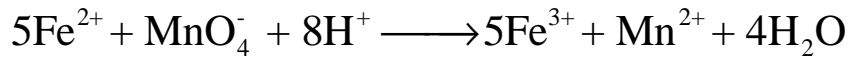
$$E_{\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}} = 1.51 - \frac{0.0591}{5} \log \frac{(2 \times 10^{-3})}{(1 \times 10^{-2}) \cdot (1 \times 10^{-2})^8}$$

$$E_{\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}} = 1.51 - \frac{0.0591}{5} \log \frac{(2 \times 10^{-3})}{(1 \times 10^{-2}) \cdot (1 \times 10^{-2})^8}$$

$$E_{\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}} = 1.329 \text{ V}$$

مثال (٤٤-٣)

احسب ثابت الإتزان للتفاعل التالي :



علماً بأن الجهود الإختزالية القياسية في الوسط الحامضي :

$$(E_{\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}}^{\circ} = 0.77 \text{ V}, E_{\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}}^{\circ} = 1.51 \text{ V})$$

الفصل الثالث : حساب جهد الخلية الجلفانية

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزازي

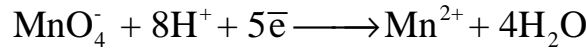
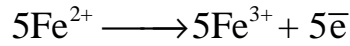
الحل

ثابت الإتزان للتفاعل ($5\text{Fe}^{2+} + \text{MnO}_4^- + 8\text{H}^+ \longrightarrow 5\text{Fe}^{3+} + \text{Mn}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O}$)

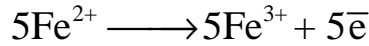
هو :

$$K = \frac{[\text{Fe}^{3+}]^5 [\text{Mn}^{2+}]}{[\text{Fe}^{2+}]^5 [\text{MnO}_4^-] [\text{H}^+]^8}$$

وبفصل التفاعل الكلي الى تفاعلي أكسدة واختزال :

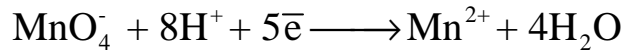


وبتطبيق قانون نيرنست على المعادلتين :



$$E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}} = E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}^{\circ} + \frac{0.0591}{5} \log \frac{[\text{Fe}^{3+}]^5}{[\text{Fe}^{2+}]^5}$$

$$\Rightarrow E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}} = E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}^{\circ} - \frac{0.0591}{5} \log \frac{[\text{Fe}^{3+}]}{[\text{Fe}^{2+}]}$$



$$E_{\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}} = E_{\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}}^{\circ} - \frac{0.0591}{5} \log \frac{[\text{Mn}^{2+}]}{[\text{MnO}_4^-] \cdot [\text{H}^+]^8}$$

الفصل الثالث : حساب جهد الخلية الجلفانية

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزازي

وعند الإتزان نجد أن :

$$E_{\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}} = E_{\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}}$$

$$E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}^{\circ} + \frac{0.0591}{5} \log \frac{[\text{Fe}^{3+}]}{[\text{Fe}^{2+}]} = E_{\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}} - \frac{0.0591}{5} \log \frac{[\text{Mn}^{2+}]}{[\text{MnO}_4^-] \cdot [\text{H}^+]^8}$$

$$0.77 + \frac{0.0591}{5} \log \frac{[\text{Fe}^{3+}]}{[\text{Fe}^{2+}]} = 1.51 - \frac{0.0591}{5} \log \frac{[\text{Mn}^{2+}]}{[\text{MnO}_4^-] \cdot [\text{H}^+]^8}$$

$$1.51 - 0.77 = \frac{0.0591}{5} \log \frac{[\text{Fe}^{3+}]}{[\text{Fe}^{2+}]} + \frac{0.0591}{5} \log \frac{[\text{Mn}^{2+}]}{[\text{MnO}_4^-] \cdot [\text{H}^+]^8}$$

$$0.74 = \frac{0.0591}{5} \left(\log \frac{[\text{Fe}^{3+}]}{[\text{Fe}^{2+}]} + \log \frac{[\text{Mn}^{2+}]}{[\text{MnO}_4^-] \cdot [\text{H}^+]^8} \right)$$

$$0.74 = \frac{0.0591}{5} \left(\log \frac{[\text{Fe}^{3+}] \cdot [\text{Mn}^{2+}]}{[\text{Fe}^{2+}] \cdot [\text{MnO}_4^-] \cdot [\text{H}^+]^8} \right)$$

$$0.74 = \frac{0.0591}{5} (\log K)$$

$$\log K = \frac{0.74}{0.0591/5}$$

$$\log K = \frac{0.74 \times 5}{0.0591}$$

$$\log K = 62.606$$

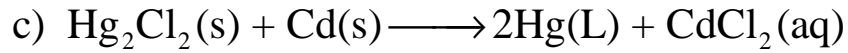
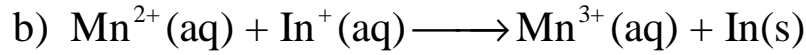
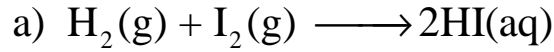
$$K = 4.03 \times 10^{62}$$

الفصل الثالث : حساب جهد الخلية الجلفانية

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزازي

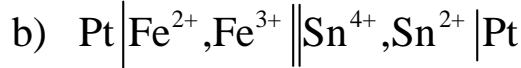
مثال (٤٥-٣)

اكتب تمثيل (مخطط) كل خلية من الخلايا التي تحدث فيها التفاعلات التالية :



مثال (٤٦-٣)

اكتب التفاعلات النصفية والتفاعل الكلي للخلايا التالية :



مثال (٤٧-٣)

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.

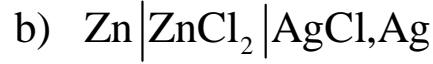
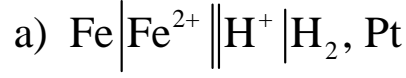
الجواب : $0.5172 V$

الفصل الثالث : حساب جهد الخلية الجلفانية

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزازي

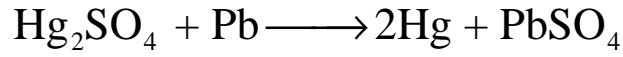
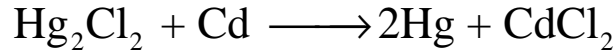
مثال (٤٨-٣)

اكتب تفاعلات الخلايا التالية، واحسب جهودها القياسية :



مثال (٤٩-٣)

احسب الجهود القياسية للخلايا التي تؤدي التفاعلات التالية :



الفصل الرابع
العلاقة بين الجهد والتركيز
”معادلة نيرنست“

04th Chapter
The Relationship Between
Potential and Concentration
"Nernst Equation"

الفصل الرابع : العلاقة بين الجهد والتركيز

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزازي

الفصل الرابع

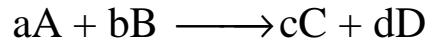
العلاقة بين الجهد والتركيز "معادلة نيرنست"

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 :



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 :

$$\Delta G = \Delta G^\circ + RT \ln Q$$

$$\Delta G = \Delta G^\circ + RT \ln \frac{(a_C)^c (a_D)^d}{(a_A)^a (a_B)^b}$$

الفصل الرابع : العلاقة بين الجهد والتركيز

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزازي

والمعادلة $\left(\Delta G = \Delta G^\circ + RT \ln \frac{(a_C)^c (a_D)^d}{(a_A)^a (a_B)^b} \right)$ تدعى بعلاقة

جيبس - هيلمهولتز التي درستها في مقرر التيرموديناميك الكيميائي والتي يمكن أن تختصر الى :

$$\Delta G = \Delta G^\circ + RT \ln Q$$

حيث :

a : الفعالية

ΔG° : التغير القياسي في الطاقة الحرة.

Q : رانز التفاعل.

وتسمى هذه المعادلة بمعادلة فانط هوف عند ثبوت درجة الحرارة

وتسمى أيزوثيرم فانط هوف (Vant Hoff's Isotherm).

وعندما تكون تراكيز المواد المتفاعلة والمواد الناتجة تساوي

الوحدة فإن $(\ln Q = \ln 1 = 0)$ وبالتالي فإن $(\Delta G^\circ = \Delta G)$.

وحيث أن التغير في الطاقة الحرة القياسية :

$$\Delta G^\circ = - RT \ln K$$

حيث K : ثابت الإتزان للتفاعل.

وسبق أن ذكرنا العلاقة بين الطاقة الحرة وجهد الخلية :

$$\Delta G = - z E F$$

الفصل الرابع : العلاقة بين الجهد والتركيز

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزازي

والعلاقة بين الطاقة الحرة القياسية وجهد الخلية القياسي :

$$\Delta G^{\circ} = - z E^{\circ} F$$

وبالتعويض بالعلاقتين $(\Delta G = - z E F)$ و $(\Delta G^{\circ} = - RT \ln K)$ في

العلاقة $\left(\Delta G = \Delta G^{\circ} + RT \ln \frac{(a_C)^c (a_D)^d}{(a_A)^a (a_B)^b} \right)$ نحصل على :

$$\Delta G = \Delta G^{\circ} + RT \ln \frac{(a_C)^c (a_D)^d}{(a_A)^a (a_B)^b}$$

$$\therefore \Delta G^{\circ} = - RT \ln K$$

$$\therefore \Delta G = - n E F$$

$$\Rightarrow - z E F = - RT \ln K + RT \ln \frac{(a_C)^c (a_D)^d}{(a_A)^a (a_B)^b}$$

$$\frac{- z E F}{- z F} = \frac{- RT}{- n F} \ln K + \frac{RT}{- z F} \ln \frac{(a_C)^c (a_D)^d}{(a_A)^a (a_B)^b}$$

$$\Rightarrow E = \frac{RT}{z F} \ln K - \frac{RT}{z F} \ln \frac{(a_C)^c (a_D)^d}{(a_A)^a (a_B)^b}$$

والقيمة $\left(\frac{RT}{z F} \ln K \right)$ مقدار ثابت يعبر عن جهد الخلية القياسي حيث :

$$\frac{R T}{z F} \ln K = E^{\circ}$$

الفصل الرابع : العلاقة بين الجهد والتركيز

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزازي

وبالتعويض بالعلاقة $\left(\frac{RT}{zF} \ln K = E^{\circ} \right)$ في العلاقة

$$: \text{نحصل على} \left(E = \frac{RT}{zF} \ln K - \frac{RT}{zF} \ln \frac{(a_C)^c (a_D)^d}{(a_A)^a (a_B)^b} \right)$$

$$\left(E = E^{\circ} - \frac{RT}{zF} \ln \frac{(a_C)^c (a_D)^d}{(a_A)^a (a_B)^b} \right)$$

ويمكن الحصول على المعادلة $\left(E = E^{\circ} - \frac{RT}{zF} \ln \frac{(a_C)^c (a_D)^d}{(a_A)^a (a_B)^b} \right)$ إذا

عوضنا بالعلاقة $(\Delta G^{\circ} = -n E^{\circ} F)$ في العلاقة :

$$\left(\Delta G = \Delta G^{\circ} + RT \ln \frac{(a_C)^c (a_D)^d}{(a_A)^a (a_B)^b} \right)$$

$$\Delta G = \Delta G^{\circ} + RT \ln \frac{(a_C)^c (a_D)^d}{(a_A)^a (a_B)^b}$$

$$-z E F = -z E^{\circ} F + RT \ln \frac{(a_C)^c (a_D)^d}{(a_A)^a (a_B)^b}$$

$$\Rightarrow E = E^{\circ} - \frac{RT}{nF} \ln \frac{(a_C)^c (a_D)^d}{(a_A)^a (a_B)^b}$$

والمعادلة :

$$E = E^{\circ} - \frac{RT}{zF} \ln \frac{(a_C)^c (a_D)^d}{(a_A)^a (a_B)^b}$$

الفصل الرابع : العلاقة بين الجهد والتركيز

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزازي

التي يمكن كتابتها على الصورة $\left(E = E^{\circ} - \frac{RT}{zF} \ln Q \right)$ تسمى بمعادلة نيرنست (Nernst's Equation) وهي توضح أن جهد أي قطب (أو جهد أي خلية) يعتمد على درجة الحرارة، وكذلك على فعالية المحاليل المستخدمة.
حيث أن :

$$\left(\begin{array}{l} R = 8.314 \text{ J/K} \cdot \text{mol} = 8.314 \text{ V} \cdot \text{C/K} \cdot \text{mol} \\ V : \text{Volt} \\ C : \text{coulomb} \end{array} \right)$$

R : ثابت الغازات العام.

T : درجة الحرارة المطلقة $(K = ^{\circ}C + 273)$.

z : عدد مولات الإلكترونات المشتركة في التفاعلين المصعدي والمهبطي داخل الخلية (عدد مولات الإلكترونات في معادلة التفاعل).

F : ثابت فاراداي ويساوي $(96487 \approx 96500 \text{ C})$ حيث C تعني كولوم وهي وحدة قياس لكمية الكهرباء.

▪ Q : ثابت التوازن اللحظي أو التركيبي (رائز التفاعل) =

$$\left(\frac{\text{حاصل ضرب تركيز النواتج} []_o^x}{\text{حاصل ضرب تركيز المتفاعلات} []_o^y} \right)$$

حيث (x, y) هي المعاملات الموجودة في المعادلة والتي تسبق المواد المتفاعلة والنتيجة.

الفصل الرابع : العلاقة بين الجهد والتركيز

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزازي

معادلة فان ت هوف عند ثبوت درجة الحرارة وتسمى أيزوثيرم

فانت هوف (Vant Hoff's Isotherm) وهي تحدد أن :

$$\Delta G = \Delta G^{\circ} + RT \ln Q$$

Q : رائر التفاعل، وتساوي ثابت الإتزان (K) عند الإتزان.

وتفيد في حساب التغير في الطاقة الحرة. ومن المعلوم أن التغير

في الطاقة الحرة - طاقة جيبس 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 التغير في الطاقة الحرة وهو يساوي

مقدار النقص في الطاقة الحرة للنظام، أي :

$$\Delta G = - z E F$$

وبالتعويض بهذه القيمة في معادلة فان ت هوف فإن :

$$\Delta G = \Delta G^{\circ} + RT \ln Q$$

$$- z E F = - z E^{\circ} F + RT \ln Q$$

$$\frac{- z E F}{-zF} = \frac{- z E^{\circ} F}{- z F} + \frac{RT}{-zF} \ln Q$$

$$E = E^{\circ} - \frac{RT}{zF} \ln Q$$

وعند درجة حرارة الغرفة :

الفصل الرابع : العلاقة بين الجهد والتركيز

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزازي

$$E = E^{\circ} - \frac{RT}{zF} \ln Q$$

$$E = E^{\circ} - \frac{2.303 \times 8.314 \times 298}{z \times 96500} \log Q$$

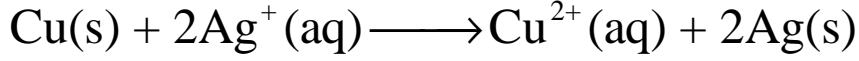
$$\Rightarrow E = E^{\circ} - \frac{0.05916}{z} \ln Q$$

وهذه المعادلة توصل إليها نيرنست عام ١٨٨٩م.

الفصل الرابع : العلاقة بين الجهد والتركيز

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزازي

مثال (١-٤)



وضح كيف يمكن حساب رانز التفاعل السابق.

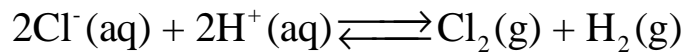
الحل

$$Q = \frac{a_{\text{Cu}^{2+}}}{(a_{\text{Ag}^+})^2}$$

ونلاحظ أن تراكيز المواد الصلبة لم تتضمنها قيمة رانز التفاعل لأنها ثابتة ومتضمنة في قيمة الثابت.

ويمكن أن يعبر عن رانز التفاعل بدلالة الضغوط الجزئية في حالة التفاعلات التي تشترك فيها مواد غازية .

مثال (٢-٤)



وضح كيف يمكن حساب رانز التفاعل.

الحل

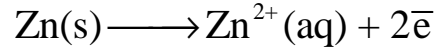
$$Q = \frac{(a_{\text{Cl}_2})(a_{\text{H}_2})}{(a_{\text{Cl}^-})^2 (a_{\text{H}^+})^2} = \frac{P_{\text{Cl}_2} \cdot P_{\text{H}_2}}{(a_{\text{Cl}^-})^2 (a_{\text{H}^+})^2}$$

الفصل الرابع : العلاقة بين الجهد والتركيز

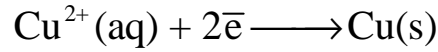
إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزازي

ملحوظة

- يمكن استخدام التراكيز المولارية ($M = \text{mol/L}$) ويرمز لها بالقوسين [] بدل التعبير بالفعالية (a) تجاوزا في المحاليل المخففة حيث يكون عادة الفرق طفيفاً بين استخدام التركيز المولاري والفعالية :



$$Q = \frac{[\text{Zn}^{2+}]}{1}$$



$$Q = \frac{1}{[\text{Cu}^{2+}]}$$

الفصل الرابع : العلاقة بين الجهد والتركيز

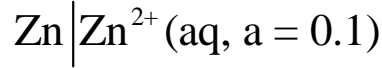
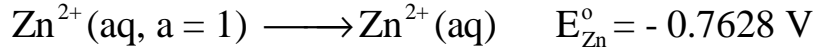
إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزازي

تطبيقات حسابية على معادلة نيرنست
أولاً : تطبيق معادلة نيرنست لحساب جهد القطب

$$E_{\text{Electrode}} = E_{\text{Electrode}}^{\circ} - \frac{RT}{ZF} \ln Q$$

مثال (٣-٤)

احسب جهد القطب التالي عند (25 °C) :

**الحل**

بتطبيق معادلة نيرنست (عندما يكون (T = 298 K, a = 0.1) :

$$E_{\text{Electrode}} = E_{\text{Electrode}}^{\circ} - \frac{RT}{ZF} \ln Q$$

$$E_{\text{Zn}} = E_{\text{Zn}}^{\circ} - \frac{2.303 RT}{ZF} \log \frac{1}{a_{\text{Zn}^{2+}}}$$

$$E_{\text{Zn}} = (- 0.7628) - \frac{2.303 \times 8.314 \times 298}{2 \times 96500} \log \left(\frac{1}{0.1} \right)$$

$$E_{\text{Zn}} = - 0.79240 \text{ V}$$

من المثال السابق يمكن إدراك أن انخفاض فعالية أيونات
 الخارصين في المحلول المغمور فيه قضيب الخارصين أدى إلى

الفصل الرابع : العلاقة بين الجهد والتركيز

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزازي

تأين مزيد من الذرات مما جعل القضييب 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 لا بد 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 :

$$E = E^{\circ}$$

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 :

$$\ln Q \neq 0$$

الفصل الرابع : العلاقة بين الجهد والتركيز

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزازي

وبالتالي فإن :

$$\frac{RT}{zF} \ln Q \neq 0$$

مما يعني أن جهد الخلية يحسب من العلاقة :

$$E_{\text{Cell}} = E_{\text{Cell}}^{\circ} - \frac{R T}{z F} \ln Q$$

$$E_{\text{Cell}} = \underbrace{E_{\text{Cell}}^{\circ}}_{E_{\text{Cell}}^{\circ} = E_{\text{Cathode}}^{\circ} - E_{\text{Anode}}^{\circ}} - \frac{R T}{z F} \ln Q$$

أي أن جهد الخلية عند هذه الظروف (E) يساوي جهدها عند

الظروف القياسية (E°) مطروحاً منه الحد $\left(\frac{R T}{z F} \ln Q\right)$.

وبشكل عام فإن جهد (القطب أو الخلية) يحسب من العلاقة :

$$E = E^{\circ} - \frac{R T}{z F} \ln Q$$

z : عدد مولات الإلكترونات المتحركة (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

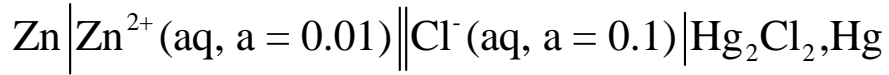
بعد توحيد (z) في نصفي تفاعل الأكسدة والإختزال.

الفصل الرابع : العلاقة بين الجهد والتركيز

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزازي

مثال (٤-٤)

احسب جهد الخلية التالية عند (25 °C) :



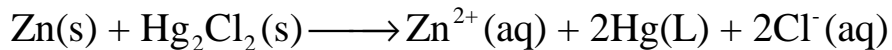
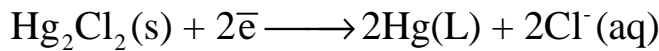
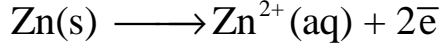
علماً بأن جهود الإختزال القياسية :

$$(E_{\text{Zn}} = - 0.7628 \text{ V}, E_{\text{Hg}_2\text{Cl}_2} = 0.2678 \text{ V})$$

الحل

تفاعلات الأكسدة والإختزال والتفاعل الكلي في هذه الخلية يكون

على النحو التالي :



ولحساب جهد الخلية القياسي نتبع العلاقة :

$$E_{\text{cell}}^{\circ} = \underbrace{E_{\text{cathode}}^{\circ}}_{\text{Hg}_2\text{Cl}_2} - \underbrace{E_{\text{anode}}^{\circ}}_{\text{Zn}}$$

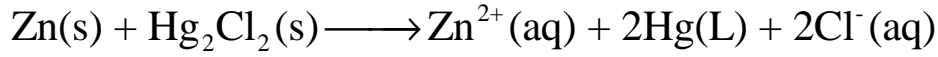
$$E_{\text{cell}}^{\circ} = 0.2678 - (- 0.7628)$$

$$E_{\text{cell}}^{\circ} = + 1.0306 \text{ V}$$

الفصل الرابع : العلاقة بين الجهد والتركيز

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزازي

ولحساب جهد الخلية عند الظروف المعطاة في المسألة نتبع معادلة نيرنست ونطبقها على التفاعل الكلي :



$$E_{\text{cell}} = E_{\text{cell}}^{\circ} - \frac{RT}{zF} \ln \frac{(a_{\text{Hg}})^2 \cdot (a_{\text{Cl}^-})^2 \cdot (a_{\text{Zn}^{2+}})}{(a_{\text{Hg}_2\text{Cl}_2}) \cdot (a_{\text{Zn}})}$$

$$E_{\text{cell}} = E_{\text{cell}}^{\circ} - \frac{2.303 RT}{zF} \log (a_{\text{Cl}^-})^2 \cdot (a_{\text{Zn}^{2+}})$$

$$E_{\text{cell}} = 1.0306 - \frac{0.0591}{2} \log (a_{\text{Cl}^-})^2 \cdot (a_{\text{Zn}^{2+}})$$

$$E_{\text{cell}} = 1.0306 - \frac{0.0591}{2} \log (0.1)^2 \cdot (0.01)$$

$$E_{\text{cell}} = 1.1488 \text{ V}$$

ونلاحظ أننا عوضنا بفعالية المادة النقية بالوحدة ($a = 1$). والعلاقة بين الفعالية (a) والتركيز المولالي (m) أو المولاري (M) يرتبط بالعلاقة التالية :

$$a = F \cdot m$$

$$a = F \cdot M$$

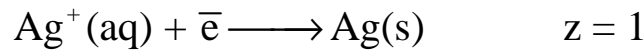
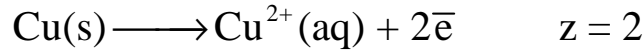
حيث (F) هو معامل الفعالية.

الفصل الرابع : العلاقة بين الجهد والتركيز

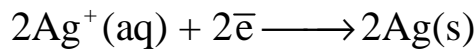
إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزازي

وحيثما 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)



بينما عند تطبيق معادلة نيرنست على التفاعل الكلي فإن (z) تكون للتفاعل الكلي بعد توحيد عدد الإلكترونات في كلا المعادلتين :



ln : اللوغاريتم الطبيعي = log 2.303 (2.303 اللوغاريتم العشري).

الفصل الرابع : العلاقة بين الجهد والتركيز

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزازي

الجهد القياسي للقطب ($E_{\text{Electrode}}^{\circ}$) 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 ($E_{\text{Electrode}}$) أو جهد الخلية (E_{Cell}) باستخدام معادلة وولتر نيرنست

والمعروفة بمعادلة نيرنست (Nernst Equation)

الفصل الرابع : العلاقة بين الجهد والتركيز

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزازي

تبسيط معادلة نيرنست (معادلة نيرنست عند 25 °C)

عند درجة حرارة (25 °C = 298 K) ، وتحويل
(lnQ = 2.303 logQ) فإن معادلة نيرنست تؤول إلى :

$$E = E^{\circ} - \frac{RT}{zF} \ln Q$$

$$E = E^{\circ} - \frac{(8.314 \text{ J/K} \cdot \text{mol}) \times (298.15 \text{ K}) \times (2.303)}{z \times (96500 \text{ C})} \log Q$$

$$\Rightarrow E = E^{\circ} - \frac{0.0592 \text{ V}}{z} \log Q$$

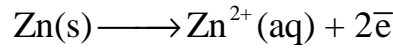
وبالتالي عند حل مسائل تعتمد على معادلة نيرنست (عند درجة
حرارة 25 °C) فإننا نستخدم المعادلة :

$$E = E^{\circ} - \frac{RT}{zF} \ln Q$$

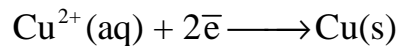
أو المعادلة المختصرة :

$$E = E^{\circ} - \frac{0.0592}{z} \log Q$$

مثال (٦-٤)



$$Q = \frac{(a_{\text{Zn}^{2+}})}{1} = (a_{\text{Zn}^{2+}})$$



$$Q = \frac{1}{(a_{\text{Cu}^{2+}})}$$

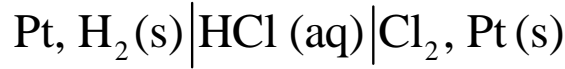
حيث (a) تعبر عن التركيز بالفعالية.

الفصل الرابع : العلاقة بين الجهد والتركيز

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزازي

مثال (٧-٤)

افتراض الخلية التالية (Hydrogen – Chlorine) :

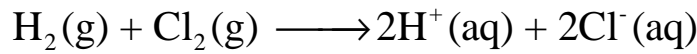
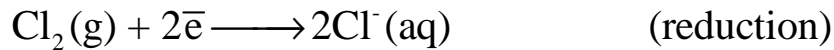
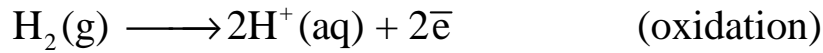


(أ) أكتب تفاعل الأكسدة والإختزال والتفاعل الكلي وفقاً لترميز الخلية.

(ب) أكتب معادلة حساب جهد الخلية بدلالة الفعالية (a) والضغط الجزئية (P).

الحل

(أ) تفاعل الأكسدة والإختزال والتفاعل الكلي



وحيث أن : $z = 2$

$$E = E^{\circ} - \frac{0.0591}{2} \log \frac{(a_{\text{H}^+})^2 \cdot (a_{\text{Cl}^-})^2}{(a_{\text{H}_2}) \cdot (a_{\text{Cl}_2})}$$

الفصل الرابع : العلاقة بين الجهد والتركيز

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزازي

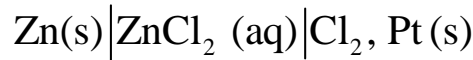
ويمكن استخدام الضغط الجزئي للكلور والهيدروجين بدلاً من التركيز، فإذا كان ضغط كل من الكلور والهيدروجين يساوي الوحدة فإن :

$$E = E^{\circ} - \frac{0.0591}{2} \log \frac{(a_{\text{H}^+})^2 \cdot (a_{\text{Cl}^-})^2}{(P_{\text{H}_2}) \cdot (P_{\text{Cl}_2})}$$

$$E = E^{\circ} - \frac{0.0591}{2} \log (a_{\text{H}^+})^2 \cdot (a_{\text{Cl}^-})^2$$

مثال (٤-٨)

افترض الخلية التالية :

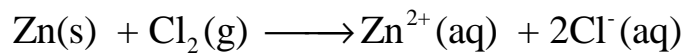
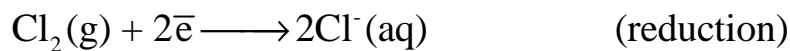
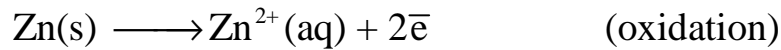


(أ) أكتب تفاعل الأكسدة والإختزال والتفاعل الكلي وفقاً لترميز الخلية.

(ب) أكتب معادلة حساب جهد الخلية بدلالة الفعالية (a) والضغط الجزئية (P).

الحل

(أ) تفاعل الأكسدة والإختزال والتفاعل الكلي



الفصل الرابع : العلاقة بين الجهد والتركيز

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزازي

وحيث أن $(z = 2)$:

$$E = E^{\circ} - \frac{0.0591}{2} \log \frac{(a_{\text{Zn}^{2+}})(a_{\text{Cl}^-})^2}{(a_{\text{Zn}})(a_{\text{Cl}_2})}$$

$$E = E^{\circ} - \frac{0.0591}{2} \log \frac{(a_{\text{Zn}^{2+}})(a_{\text{Cl}^-})^2}{(a_{\text{Zn}} = 1)(P_{\text{Cl}_2} = 1)}$$

$$E = E^{\circ} - \frac{0.0591}{2} \log (a_{\text{Zn}^{2+}})(a_{\text{Cl}^-})^2$$

مثال (٩-٤)

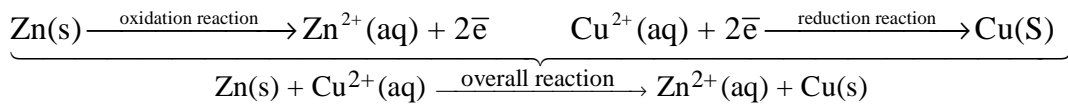
احسب جهد الخلية المكونة من خلية مماثلة لخلية دانيال ولكن عند تركيز قدره (0.001M) من أيونات الخارصين. اعتبر تركيز أيونات النحاس تساوي (1 M)، ودرجة الحرارة (298 K).

علماً بأن جهود الإختزال القياسية للأقطاب :

$$(E_{\text{Cu}}^{\circ} = + 0.337 \text{ V}, E_{\text{Zn}}^{\circ} = - 0.7628 \text{ V})$$

الحل

أولاً معادلة التفاعل الكلي هي :



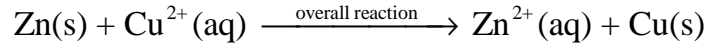
وبتطبيق معادلة نيرنست لحساب جهد الخلية للتفاعل الكلي :

$$E_{\text{Cell}} = \underbrace{E_{\text{Cell}}^{\circ}}_{E_{\text{Cell}}^{\circ} = E_{\text{Cathode}}^{\circ} - E_{\text{Anode}}^{\circ}} - \frac{RT}{ZF} \ln Q$$

الفصل الرابع : العلاقة بين الجهد والتركيز

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزازي

وعند تطبيق درجة الحرارة (25 °C) يمكن استخدام المعادلة المبسطة :



$$E_{\text{cell}} = \underbrace{E_{\text{Cell}}^{\circ}}_{E_{\text{cell}}^{\circ} = E_{\text{cathode}}^{\circ} - E_{\text{anode}}^{\circ}} - \frac{0.0591}{Z} \log Q$$

$$E_{\text{cell}} = \underbrace{E_{\text{Cell}}^{\circ}}_{E_{\text{cell}}^{\circ} = 0.337 - (-0.7628) = 1.10} - \frac{0.0591}{Z=2} \log \frac{[\text{Zn}^{2+}]}{[\text{Cu}^{2+}]}$$

$$E_{\text{cell}} = 1.10 - \frac{0.0591}{2} \log \left(\frac{0.001}{1} \right)$$

$$E_{\text{cell}} = 1.10 - (0.02955 \log 0.001)$$

$$E_{\text{cell}} = 1.10 - (0.02955 \times (-3))$$

$$E_{\text{cell}} = 1.10 + 0.08865$$

$$E_{\text{cell}} = 1.18865 \text{ V}$$

$$E_{\text{cell}} = 1.19 \text{ V}$$

ومن هذا المثال يتضح أن جهد الخلية :

- القياسي يساوي ($E_{\text{cell}}^{\circ} = 1.10 \text{ V}$) عندما تكون التراكيز :

$$([\text{Zn}^{2+}] = 1 \text{ M}, [\text{Cu}^{2+}] = 1 \text{ M})$$

- ولكن عند تغيير التركيز الى ($[\text{Zn}^{2+}] = 0.001 \text{ M}, [\text{Cu}^{2+}] = 1 \text{ M}$)

فإن جهد الخلية يساوي : ($E_{\text{cell}} = 1.19 \text{ V}$)

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 ($\text{Zn}^{2+}, \text{Cu}^{2+}$) على جهد الخلية :

الفصل الرابع : العلاقة بين الجهد والتركيز

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزازي

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 (Cu²⁺, Zn²⁺) 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 :

$$E_{\text{Cell}} = \underbrace{E_{\text{cell}}^{\circ}}_{E_{\text{cell}}^{\circ} = E_{\text{cathode}}^{\circ} - E_{\text{anode}}^{\circ}} - \frac{0.0592}{Z} \log Q$$

$$E_{\text{cell}} = \underbrace{E_{\text{cell}}^{\circ}}_{E_{\text{cell}}^{\circ} = 0.337 - (-0.7628) = 1.10} - \frac{0.0592}{Z = 2} \log \frac{[\text{Zn}^{2+}]}{[\text{Cu}^{2+}]}$$

$$0 = 1.10 - \frac{0.0592}{2} \log \frac{[\text{Zn}^{2+}]}{[\text{Cu}^{2+}]} \Rightarrow 1.10 = \frac{0.0592}{2} \log \frac{[\text{Zn}^{2+}]}{[\text{Cu}^{2+}]}$$

$$1.10 = 0.0296 \log \frac{[\text{Zn}^{2+}]}{[\text{Cu}^{2+}]} \Rightarrow \log \frac{[\text{Zn}^{2+}]}{[\text{Cu}^{2+}]} = \frac{1.10}{0.0296}$$

$$\log \frac{[\text{Zn}^{2+}]}{[\text{Cu}^{2+}]} = 37.162 \Rightarrow \frac{[\text{Zn}^{2+}]}{[\text{Cu}^{2+}]} = 1.45 \times 10^{37}$$

الفصل الرابع : العلاقة بين الجهد والتركيز

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزازي

مثال (١١-٤)

احسب جهد الخلية التالية :

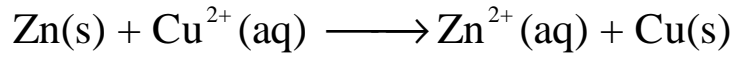


علماً بأن جهود الإختزال القياسية هي :

$$(E_{\text{Zn}}^{\circ} = -0.76 \text{ V}, E_{\text{Cu}}^{\circ} = 0.34 \text{ V})$$

الحل

أولاً نكتب التفاعل الكلي للخلية :



ثم نحسب قيمة Q كما يلي :

$$Q = \frac{[\text{Zn}^{2+}]}{[\text{Cu}^{2+}]}$$

$$Q = \frac{(0.1)}{(0.2)}$$

حساب جهد الخلية القياسي :

$$E_{\text{cell}}^{\circ} = \underbrace{E_{\text{Cu}}^{\circ}}_{\text{cathode}} - \underbrace{E_{\text{Zn}}^{\circ}}_{\text{anode}}$$

$$E_{\text{cell}}^{\circ} = 0.34 \text{ V} - (-0.76) = 1.1 \text{ V}$$

الفصل الرابع : العلاقة بين الجهد والتركيز

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزازي

وبالتطبيق في معادلة نيرنست عند درجة حرارة $25\text{ }^\circ\text{C}$:

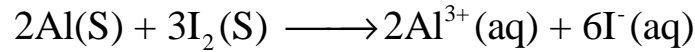
$$E_{\text{cell}} = E_{\text{cell}}^{\circ} - \frac{RT}{ZF} \ln Q$$

$$E_{\text{cell}} = 1.1 - \frac{(8.314 \text{ J/K.mol}) \times (298 \text{ K})}{2 \times 96500} \ln \left(\frac{0.1}{0.2} \right)$$

$$E_{\text{cell}} = 1.109 \text{ V}$$

مثال (٤-١٢)

احسب مقدار الجهد للخلية التي يحدث بها التفاعل التالي :



علمًا بأن التراكيز : $[\text{Al}^{3+}] = 0.1 \text{ mol/L}$, $[\text{I}^{-}] = 0.01 \text{ mol/L}$

وجهد الإختزال القياسية : $(E_{\text{Al}}^{\circ} = -1.66 \text{ V}$, $E_{\text{I}_2}^{\circ} = 0.54 \text{ V})$.

الحل

١- نحسب جهد الخلية القياسي

$$E_{\text{cell}}^{\circ} = \underbrace{E_{\text{I}_2}^{\circ}}_{\text{cathode}} - \underbrace{E_{\text{Al}}^{\circ}}_{\text{anode}}$$

$$E_{\text{cell}}^{\circ} = 0.54 - (-1.66)$$

$$E_{\text{cell}}^{\circ} = 2.2 \text{ V}$$

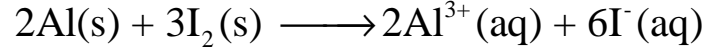
٢- من خلال التفاعل الكلي فإن عدد الإلكترونات المشاركة في

التفاعل هو $(Z = 6)$.

الفصل الرابع : العلاقة بين الجهد والتركيز

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزازي

٣- حساب Q :



$$Q = [\text{Al}^{3+}]^2 \times [\text{I}^{-}]^6$$

$$Q = (0.1)^2 \times (0.01)^6$$

ويمكن حساب جهد الخلية بتطبيق معادلة نيرنست :

$$E_{\text{cell}} = E_{\text{cell}}^{\circ} - \frac{RT}{ZF} \ln Q$$

$$E_{\text{cell}} = 2.2 - \frac{(8.314 \text{ J/K.mol}) \times (298 \text{ K})}{6 \times 96500} \ln (0.1)^2 \times (0.01)^6$$

$$E_{\text{cell}} = 2.34 \text{ V}$$

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 :

$$(E_{\text{Ag}}^{\circ} = 0.8 \text{ V}, E_{\text{Cu}}^{\circ} = 0.34 \text{ V})$$

أ) أكتب التفاعلات الحادثة عند كل قطب.

ب) احسب جهد الخلية القياسي.

ج) احسب رانز التفاعل

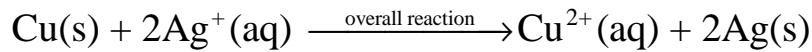
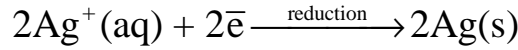
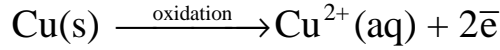
د) احسب جهد الخلية عند التراكيز المذكورة.

الفصل الرابع : العلاقة بين الجهد والتركيز

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزازي

الحل

(أ) التفاعلات عند الأقطاب :



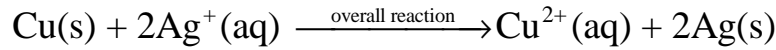
(ب) قيمة جهد الخلية القياسي :

$$E_{\text{cell}}^{\circ} = \underbrace{E_{\text{Ag}}^{\circ}}_{\text{cathode}} - \underbrace{E_{\text{Cu}}^{\circ}}_{\text{anode}}$$

$$E_{\text{cell}}^{\circ} = 0.8 - 0.34$$

$$E_{\text{cell}}^{\circ} = 0.46 \text{ V}$$

(ج) قيمة رانز التفاعل :



$$Q = \frac{[\text{Cu}^{2+}]}{[\text{Ag}^+]^2}$$

$$Q = \frac{(0.01)}{(0.005)^2}$$

(د) حساب جهد الخلية عند التراكيز المعطاة :

$$E_{\text{cell}} = E_{\text{cell}}^{\circ} - \frac{RT}{ZF} \ln Q$$

$$E_{\text{cell}} = 0.46 - \frac{(8.314 \text{ J/mol} \cdot \text{K}) \times (298 \text{ K})}{2 \times 96500} \ln \left(\frac{0.01}{(0.005)^2} \right)$$

$$E_{\text{cell}} = 0.38 \text{ V}$$

الفصل الرابع : العلاقة بين الجهد والتركيز

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزازي

مثال (٤-١٤)

التفاعل التالي يمثل خلية كهربائية :



فإذا علمت أن جهود الإختزال القياسية :

$$(E_{\text{Cu}}^{\circ} = 0.34 \text{ V}, E_{\text{Cd}}^{\circ} = -0.43 \text{ V})$$

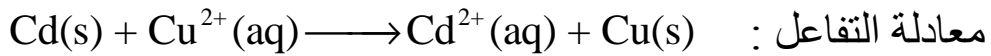
أ) احسب الجهد القياسي للخلية.

ب) احسب جهد الخلية عند التراكيز :

$$[\text{Cd}^{2+}] = 0.001 \text{ M}, [\text{Cu}^{2+}] = 1 \text{ M}$$

ج) احسب النسبة بين تركيزي أيونات الكادميوم والنحاس $\frac{[\text{Cd}^{2+}]}{[\text{Cu}^{2+}]}$ عندما يؤول جهد الخلية الى الصفر ($E_{\text{cell}} = 0$)

الحل



أ) حساب الجهد القياسي للخلية :

$$E_{\text{cell}}^{\circ} = \underbrace{E_{\text{Cu}}^{\circ}}_{\text{cathode}} - \underbrace{E_{\text{Cd}}^{\circ}}_{\text{anode}}$$

$$E_{\text{cell}}^{\circ} = 0.34 - (-0.43)$$

$$E_{\text{cell}}^{\circ} = 0.77 \text{ V}$$

الفصل الرابع : العلاقة بين الجهد والتركيز

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزازي

(ب) حساب جهد الخلية عند التراكيز المعطاة باستخدام معادلة نيرنست :

$$E_{\text{cell}} = E_{\text{cell}}^{\circ} - \frac{RT}{ZF} \ln Q$$

$$E_{\text{cell}} = 0.77 - \frac{(8.314 \text{ J/K.mol}) \times (298 \text{ K})}{2 \times 96500} \ln \left(\frac{0.001}{1} \right)$$

$$E_{\text{cell}} = 0.859 \text{ V}$$

(ج) النسبة بين تركيزي $\frac{[\text{Cd}^{2+}]}{[\text{Cu}^{2+}]}$ عندما يؤول جهد الخلية الى الصفر ($E_{\text{cell}} = 0$):

$$E_{\text{cell}} = E_{\text{cell}}^{\circ} - \frac{RT}{ZF} \ln Q$$

$$0 = 0.77 - \frac{(8.314 \text{ J/K.mol}) \times (298 \text{ K})}{2 \times 96500} \ln Q$$

$$0 = 0.77 - 0.013 \ln Q$$

$$\ln Q = \frac{0.77}{0.013} = 59.23$$

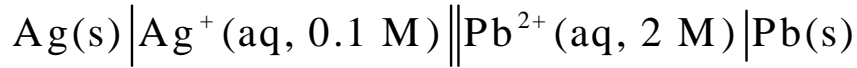
$$Q = \frac{[\text{Cd}^{2+}]}{[\text{Cu}^{2+}]} = e^{59.23} = 5.29 \times 10^{25}$$

الفصل الرابع : العلاقة بين الجهد والتركيز

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزازي

مثال (١٥-٤)

لديك الخلية التالية :



(أ) أكتب التفاعلات عند الأقطاب والتفاعل الكلي للخلية.

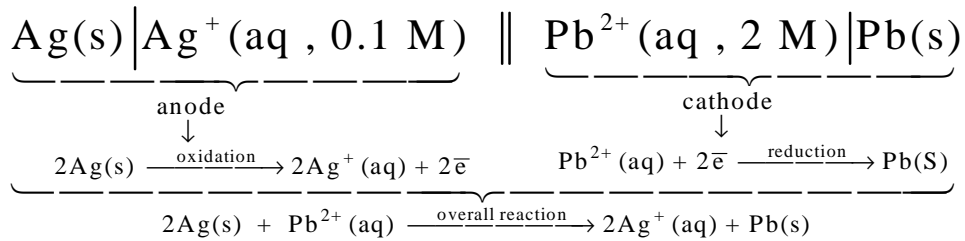
(ب) احسب الجهد القياسي للخلية، علماً بأن جهود الإختزال القياسية

$$(E_{\text{Ag}}^{\circ} = 0.8 \text{ V}, E_{\text{Pb}}^{\circ} = -0.13 \text{ V})$$

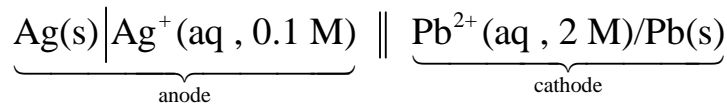
(ج) عندما يكون ($E_{\text{cell}} = 1.6 \text{ V}$) فاحسب $[\text{Pb}^{2+}]$ في نصف خليته.

الحل

(أ) تفاعلات الأقطاب والتفاعل الكلي للخلية :



(ب) حساب الجهد القياسي للخلية وفقاً للترميز :



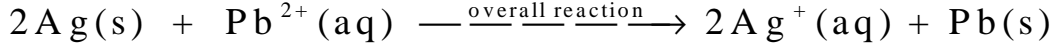
$$E_{\text{cell}}^{\circ} = \underbrace{E_{\text{cathode}}^{\circ}}_{\text{Pb}} - \underbrace{E_{\text{anode}}^{\circ}}_{\text{Ag}}$$

$$E_{\text{cell}}^{\circ} = -0.13 - (+0.8)$$

$$E_{\text{cell}}^{\circ} = -0.93 \text{ V}$$

الفصل الرابع : العلاقة بين الجهد والتركيز

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزازي

(ج) حساب تركيز الرصاص عندما $(E_{\text{cell}} = 1.6 \text{ V})$:

$$E_{\text{cell}} = E_{\text{cell}}^{\circ} - \frac{RT}{ZF} \ln Q$$

$$1.6 = (-0.93) - \frac{(8.314 \text{ J/K} \cdot \text{mol}) \times (298 \text{ K})}{2 \times 96500 \text{ C}} \ln Q$$

$$1.6 = -0.93 - 0.0128 \ln Q$$

$$0.0128 \ln Q = -0.93 - 1.6$$

$$\ln Q = \frac{-0.93 - 1.6}{0.0128}$$

$$\ln Q = \frac{-2.53}{0.0128}$$

$$\ln Q = -197.66$$

$$Q = 1.44 \times 10^{-86}$$

$$Q = \frac{[\text{Ag}^+]^2}{[\text{Pb}^{2+}]} = \frac{(0.1)^2}{[\text{Pb}^{2+}]} = 1.44 \times 10^{-86}$$

$$[\text{Pb}^{2+}] = 6.94 \times 10^{83} \text{ M}$$

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 : $(R = 8.314 \text{ J/K} \cdot \text{mol}, T = 25 \text{ }^{\circ}\text{C}, F = 96500 \text{ C})$

وجهد الإختزال القياسية هي :

$$(E_{\text{Cu}}^{\circ} = 0.337 \text{ V}, E_{\text{Zn}}^{\circ} = -0.7628 \text{ V})$$

الفصل الرابع : العلاقة بين الجهد والتركيز

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزازي

(ب) ما النسبة بين تركيزي $\frac{[Zn^{2+}]}{[Cu^{2+}]}$ التي تكون عندها خلية دانيال قد اضمحلت (عند 25 °C).

الحل

بتطبيق معادلة نيرنست :

$$E_{\text{cell}} = E_{\text{cell}}^{\circ} - \frac{RT}{ZF} \ln \frac{[Zn^{2+}]}{[Cu^{2+}]}$$

$$E_{\text{cell}} = \left(\underbrace{E_{\text{cathode}}^{\circ}}_{\text{Cu}} - \underbrace{E_{\text{anode}}^{\circ}}_{\text{Zn}} \right) - \frac{0.0591}{2} \log \left(\frac{0.001}{1} \right)$$

$$E_{\text{cell}} = ((0.337 - (-0.7628)) - \frac{0.0591}{2} \log \left(\frac{0.001}{1} \right))$$

$$E_{\text{cell}} = 1.0998 + 0.0888$$

$$E_{\text{cell}} = 1.1886 \text{ V}$$

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 °C):

الفصل الرابع : العلاقة بين الجهد والتركيز

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزازي

اضمحلال الخلية يعني توقفها عن الشغل وهذا عند ($E_{\text{cell}} = 0$) ،

وبالتالي لمعرفة النسبة $\frac{[\text{Zn}^{2+}]}{[\text{Cu}^{2+}]}$ نستعمل معادلة نيرنست :

$$E_{\text{cell}} = E_{\text{cell}}^{\circ} - \frac{RT}{ZF} \ln \frac{[\text{Zn}^{2+}]}{[\text{Cu}^{2+}]}$$

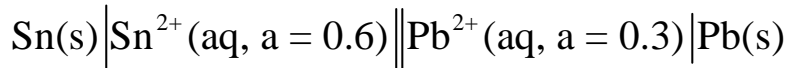
$$0 = 1.1 - \frac{0.0591}{2} \log \frac{[\text{Zn}^{2+}]}{[\text{Cu}^{2+}]} \Rightarrow 1.1 = \frac{0.0591}{2} \log \frac{[\text{Zn}^{2+}]}{[\text{Cu}^{2+}]}$$

$$\log \frac{[\text{Zn}^{2+}]}{[\text{Cu}^{2+}]} = \frac{1.1}{(0.0296)} = 37.16$$

$$\frac{[\text{Zn}^{2+}]}{[\text{Cu}^{2+}]} = \text{shift log } 37.16 = 1.445 \times 10^{37}$$

مثال (٤-١٧)

(أ) احسب جهد الخلية الآتية عند (25°C) :



علماً بأن جهود الإختزال القياسية :

$$(E_{\text{Sn}}^{\circ} = -0.136\text{V}, E_{\text{Pb}}^{\circ} = -0.126\text{V})$$

و ($R = 8.314\text{ J/mol K}$, $F = 96500\text{ C}$)

(ب) احسب التغير في الطاقة الحرة لتفاعل الخلية.

(ج) احسب التغير في الطاقة الحرة القياسية وقارنها بالتغير في

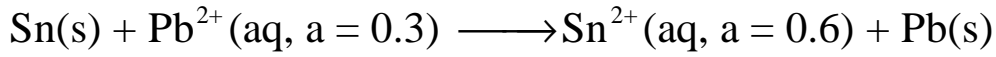
الطاقة الحرة للتفاعل عند الظروف الغير قياسية.

الفصل الرابع : العلاقة بين الجهد والتركيز

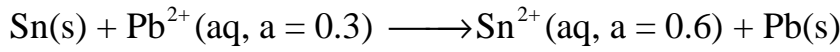
إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزازي

الحل

تفاعل الخلية السابقة يكون على النحو التالي :

ولحساب جهد الخلية في التراكيز المعطاة ($[\text{Sn}^{2+}] = 0.6$, $[\text{Pb}^{2+}] = 0.3$)

نطبق معادلة نيرنست كما يلي :



$$E_{\text{cell}} = E_{\text{cell}}^{\circ} - \frac{RT}{nF} \log \frac{[\text{Sn}^{2+}]}{[\text{Pb}^{2+}]}$$

$$E_{\text{cell}} = E_{\text{cell}}^{\circ} - \frac{2.303 \times (8.314 \text{ V} \cdot \cancel{\text{C}} \text{ mol}^{-1} \text{ K}^{-1}) \times 298 \text{ K}}{2 \times 96500 \cancel{\text{C}}} \log \frac{[\text{Sn}^{2+}]}{[\text{Pb}^{2+}]}$$

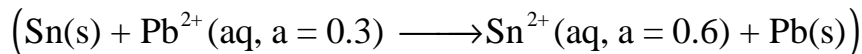
$$E_{\text{cell}} = E_{\text{cell}}^{\circ} - \frac{2.303 \times (8.314 \text{ V} \cdot \cancel{\text{C}} \text{ mol}^{-1} \text{ K}^{-1}) \times 298 \text{ K}}{2 \text{ mol } \bar{e} \times 96500 \cancel{\text{C}}} \log \frac{[\text{Sn}^{2+}]}{[\text{Pb}^{2+}]}$$

$$E_{\text{cell}} = (-0.126 - (-0.136)) - \frac{0.0592 \text{ V}}{2} \log \frac{0.6}{0.3}$$

$$E_{\text{cell}} = 0.01 - \frac{0.0592}{2} \log 2$$

$$E_{\text{cell}} = 1.089 \times 10^{-3} \text{ V}$$

(ب) حساب التغير في الطاقة الحرة للتفاعل:



$$\Delta G = -n E F$$

$$\Delta G = -2 \times (1.089 \times 10^{-3}) \times 96500$$

$$\Delta G = -210.177 \text{ J}$$

الفصل الرابع : العلاقة بين الجهد والتركيز

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزازي

(ج) حساب التغير في الطاقة الحرة عند الظروف القياسية :

$$\Delta G^{\circ} = - n E^{\circ} F$$

$$\Delta G^{\circ} = - 2 \times 0.01 \times 96500$$

$$\Delta G^{\circ} = - 1930 \text{ J}$$

يلاحظ أن التغير في الطاقة الحرة ($\Delta G = - 210.177 \text{ J}$) للتفاعل أقل من التغير في الطاقة الحرة القياسية ($\Delta G^{\circ} = - 1930 \text{ J}$) لنفس التفاعل عندما تكون فعالية كل من المواد المتفاعلة والنتيجة 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 والزنك في خلية تتألف منهما في تراكيز :

$$\text{(أ) } ([\text{Zn}^{2+}] = 0.01 \text{ M}, [\text{Cu}^{2+}] = 0.001 \text{ M})$$

$$\text{(ب) } ([\text{Zn}^{2+}] = 0.001 \text{ M}, [\text{Cu}^{2+}] = 0.01 \text{ M})$$

عند درجة حرارة (25°C) علماً بأن جهود الإختزال القياسية هي :

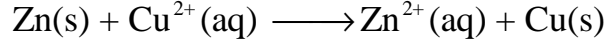
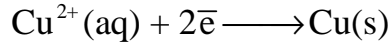
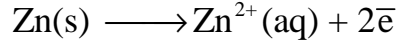
$$. (E_{\text{Cu}}^{\circ} = 0.337 \text{ V}, E_{\text{Zn}}^{\circ} = - 0.7630 \text{ V})$$

الحل

التفاعلات في هذه الخلية (خلية دانيال) على النحو التالي :

الفصل الرابع : العلاقة بين الجهد والتركيز

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزازي



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)
$E_{\text{cell}} = E_{\text{cell}}^{\circ} - \frac{0.0591}{2} \log \frac{[\text{Zn}^{2+}]}{[\text{Cu}^{2+}]}$	$E_{\text{cell}} = E_{\text{cell}}^{\circ} - \frac{0.0591}{2} \log \frac{[\text{Zn}^{2+}]}{[\text{Cu}^{2+}]}$
$E_{\text{cell}} = \underbrace{E_{\text{cell}}^{\circ}}_{E_{\text{Cu}^{2+}}^{\circ} - E_{\text{Zn}^{2+}}^{\circ}} - \frac{0.0591}{2} \log \frac{[\text{Zn}^{2+}]}{[\text{Cu}^{2+}]}$	$E_{\text{cell}} = \underbrace{E_{\text{cell}}^{\circ}}_{E_{\text{Cu}^{2+}}^{\circ} - E_{\text{Zn}^{2+}}^{\circ}} - \frac{0.0591}{2} \log \frac{[\text{Zn}^{2+}]}{[\text{Cu}^{2+}]}$
$E_{\text{cell}} = (0.337 - (-0.7630)) - \frac{0.0591}{2} \log \left(\frac{0.001}{0.01} \right)$	$E_{\text{cell}} = (0.337 - (-0.7630)) - \frac{0.0591}{2} \log \left(\frac{0.01}{0.001} \right)$
$E_{\text{cell}} = (0.337 - (-0.7630)) - \frac{0.0591}{2} \log \left(\frac{0.001}{0.01} \right)$	$E_{\text{cell}} = (0.337 - (-0.7630)) - \frac{0.0591}{2} \log \left(\frac{0.01}{0.001} \right)$
$E_{\text{cell}} = 1.1 - \frac{0.0591}{2} \log \left(\frac{0.001}{0.01} \right)$	$E_{\text{cell}} = 1.1 - \frac{0.0591}{2} \log \left(\frac{0.01}{0.001} \right)$
$E_{\text{cell}} = 1.1 - \frac{0.0591}{2} \log \left(\frac{0.001}{0.01} \right)$	$E_{\text{cell}} = 1.1 - \frac{0.0591}{2} \log \left(\frac{0.01}{0.001} \right)$
$E_{\text{cell}} = 1.130 \text{ V}$	$E_{\text{cell}} = 1.07 \text{ V}$

الفصل الرابع : العلاقة بين الجهد والتركيز

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزازي

الطريقة الثانية

وفيها نحسب جهد كل قطب على حدة ومن ثم نطبق العلاقة :

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

$\text{Zn(s)} \longrightarrow \text{Zn}^{2+}(\text{aq}) + 2\bar{e}$ $[\text{Zn}^{2+}] = 0.001$	$\text{Cu}^{2+}(\text{aq}) + 2\bar{e} \longrightarrow \text{Cu(s)}$ $[\text{Cu}^{2+}] = 0.01$
$\text{Zn(s)} \longrightarrow \text{Zn}^{2+}(\text{aq}) + 2\bar{e}$ $E_{\text{Zn}} = E_{\text{Zn}}^{\circ} + \frac{0.0591}{2} \log [\text{Zn}^{2+}]$ $E_{\text{Zn}} = -0.7630 + \frac{0.0591}{2} \log (0.001)$ $E_{\text{Zn}} = -0.8520$	$\text{Cu}^{2+}(\text{aq}) + 2\bar{e} \longrightarrow \text{Cu(s)}$ $E_{\text{Cu}} = E_{\text{Zn}}^{\circ} - \frac{0.0591}{2} \log \frac{1}{[\text{Cu}^{2+}]}$ $E_{\text{Cu}} = 0.337 - \frac{0.0591}{2} \log \frac{1}{0.01}$ $E_{\text{Cu}} = 0.2780$
$E_{\text{cell}} = E_{\text{Cu}} - E_{\text{Zn}}$ $E_{\text{cell}} = 0.2780 - (-0.8520)$ $E_{\text{cell}} = 1.130 \text{ V}$	
$\text{Zn(s)} \longrightarrow \text{Zn}^{2+}(\text{aq}) + 2\bar{e}$ $[\text{Zn}^{2+}] = 0.01$	$\text{Cu}^{2+}(\text{aq}) + 2\bar{e} \longrightarrow \text{Cu(s)}$ $[\text{Cu}^{2+}] = 0.001$
$\text{Zn(s)} \longrightarrow \text{Zn}^{2+}(\text{aq}) + 2\bar{e}$ $E_{\text{Zn}} = E_{\text{Zn}}^{\circ} + \frac{0.0591}{2} \log [\text{Zn}^{2+}]$ $E_{\text{Zn}} = -0.7630 + \frac{0.0591}{2} \log (0.01)$ $E_{\text{Zn}} = -0.822 \text{ V}$	$\text{Cu}^{2+}(\text{aq}) + 2\bar{e} \longrightarrow \text{Cu(s)}$ $E_{\text{Cu}} = E_{\text{Zn}}^{\circ} - \frac{0.0591}{2} \log \frac{1}{[\text{Cu}^{2+}]}$ $E_{\text{Cu}} = 0.337 - \frac{0.0591}{2} \log \frac{1}{0.001}$ $E_{\text{Cu}} = 0.248$
$E_{\text{cell}} = E_{\text{Cu}} - E_{\text{Zn}}$ $E_{\text{cell}} = 0.248 - (-0.822)$ $E_{\text{cell}} = 1.07 \text{ V}$	

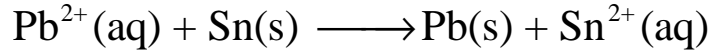
ويلاحظ أن كلا الطريقتين أعطتا الناتج نفسه.

الفصل الرابع : العلاقة بين الجهد والتركيز

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزازي

مثال (١٩-٤)

إذا علمت أن التفاعل الكلي لخلية تتكون من قطبي قصدير
ورصاص تمثله المعادلة التالية :



احسب القوة الدافعة الكهربائية للخلية تحت هذه الظروف :

(أ) عند الظروف القياسية لكلا القطبين. $([\text{Sn}^{2+}] = [\text{Pb}^{2+}])$

(ب) عند التراكيز :

$$([\text{Sn}^{2+}] = 1 \times 10^{-2} \text{ mol/L}, [\text{Pb}^{2+}] = 0.2 \text{ mol/L})$$

(ج) عند التراكيز :

$$([\text{Sn}^{2+}] = 0.4 \text{ mol/L}, [\text{Pb}^{2+}] = 0.005 \text{ mol/L})$$

وفي كل الحالات الثلاث عين اتجاه التفاعل.

الفصل الخامس : حالة التوازن التيرموديناميكي

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزاري

الفصل الخامس

ثابت التوازن وحسابه من قياسات القوة الدافعة**الكهربائية****العلاقة بين ثابت التوازن وجهد الخلية القياسي $(E_{\text{cell}}^{\circ})$**

05th Chapter

*Determination of Equilibrium Constant From
EMF Measurement***The Relationship Between****Equilibrium Constant** **$(E_{\text{cell}}^{\circ})$ and**

الفصل الخامس : حالة التوازن التيرموديناميكي

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزازي

الفصل الخامس**ثابت التوازن وحسابه من قياسات القوة الدافعة الكهربائية**

Equilibrium Constant From EMF Measurement

العلاقة بين ثابت التوازن وجهد الخلية القياسي (E_{cell}°)The Relationship Between Equilibrium Constant(E_{cell}°) and

الخلية عبارة عن قطبين موصلين ببعضهما البعض، وأحدهما قبل التوصيل أعلى جهد اختزال من الآخر. بمعنى أنهما مهيطان 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 الاختزال.

أما جهد الخلية لحظة التوصيل وهو :

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

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

الفصل الخامس : حالة التوازن التيرموديناميكي

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزازي

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 $(E_{\text{cell}} = E_{\text{cathode}} - E_{\text{anode}})$ ، 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 :

$$E_{\text{cell}} = E_{\text{cell}}^{\circ} - \frac{RT}{zF} \ln Q$$

وطاقتها الحرة تحددها معادلة فانت هوف :

$$\Delta G = \Delta G^{\circ} + RT \ln Q$$

وعند التوازن فإن :

$$E = 0$$

$$\Delta G = 0$$

$$Q = K$$

الفصل الخامس : حالة التوازن التيرموديناميكي

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزاري

أي أن :

$$E_{\text{cell}}^{\circ} = \frac{RT}{zF} \ln K$$

$$\Delta G^{\circ} = -R T \ln K$$

حيث أن $\left(E_{\text{cell}}^{\circ} = \frac{RT}{zF} \ln K \right)$: معادلة نيرنست عند التوازن.

و $(\Delta G^{\circ} = -R T \ln K)$ معادلة فان ت هوف عند التوازن.

ولقد سبق وأن أخذنا العلاقة بين طاقة جيبس الحرة وجهد الخلية :

$$\Delta G^{\circ} = - z E_{\text{cell}}^{\circ} F$$

وبمساواة العلاقتين :

$$\Delta G^{\circ} = - R T \ln K \quad \& \quad \Delta G^{\circ} = - Z E_{\text{cell}}^{\circ} F$$

$$\Rightarrow - R T \ln K = - Z E_{\text{cell}}^{\circ} F$$

$$R T \ln K = Z E_{\text{cell}}^{\circ} F$$

$$\Rightarrow \ln K = \frac{Z E_{\text{cell}}^{\circ} F}{R T}$$

$$\therefore K = e^{Z E_{\text{cell}}^{\circ} F / RT}$$

ويمكن حساب جهد الخلية القياسي E_{cell}° كما يلي :

$$R T \ln K = z E_{\text{cell}}^{\circ} F$$

$$E_{\text{cell}}^{\circ} = \frac{RT}{z F} \ln K$$

الفصل الخامس : حالة التوازن التيرموديناميكي

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزاري

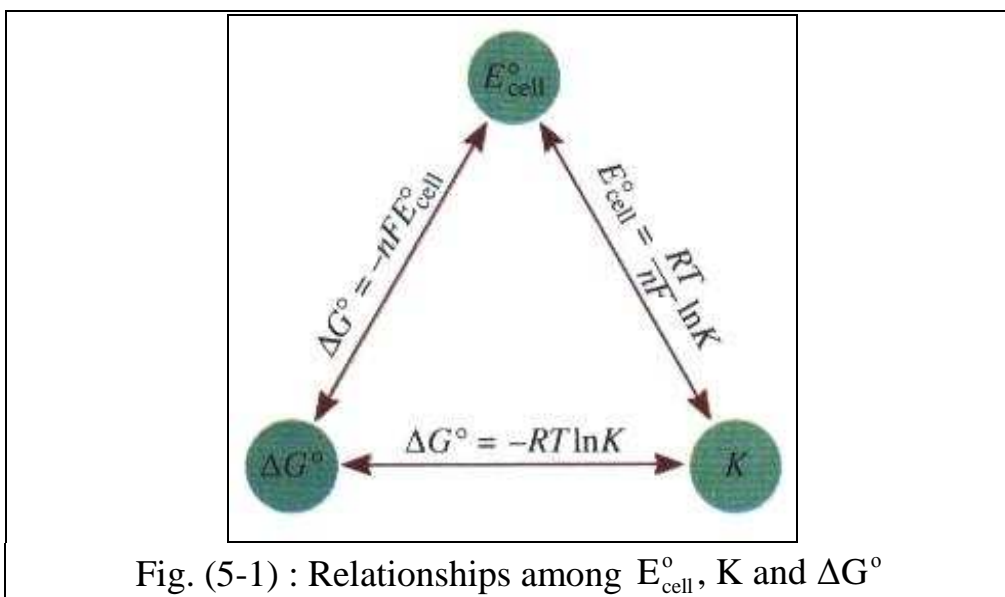
وبالتالي فإن العلاقة بين جهد الخلية القياسي وثابت الإتزان (K) تلخصها العلاقة :

$$\ln K = \frac{Z E_{\text{cell}}^{\circ} F}{R T}$$

أو

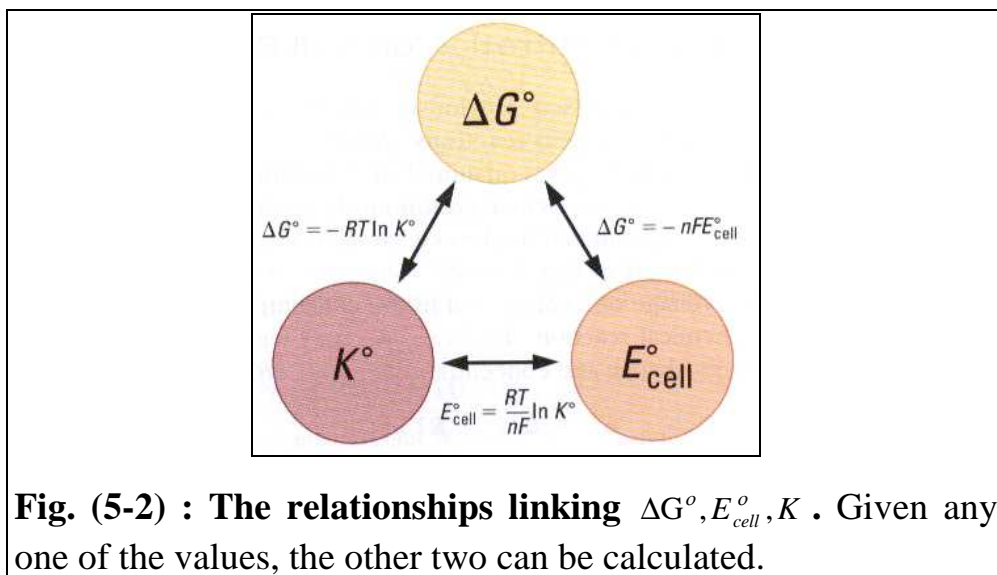
$$E_{\text{cell}}^{\circ} = \frac{RT}{ZF} \ln K$$

والعلاقة الأخيرة $\left(E_{\text{cell}}^{\circ} = \frac{RT}{ZF} \ln K \right)$ من أهم الطرق لحساب جهد الخلية القياسي.



الفصل الخامس : حالة التوازن التيرموديناميكي

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزاري



مثال (١-٥)

احسب ثابت التوازن للتفاعل التالي عند (25 °C) :

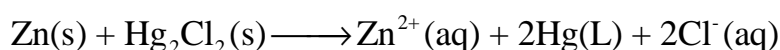
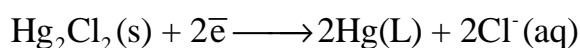
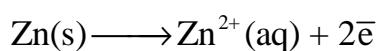


علماً بأن جهود الإختزال القياسية :

$$\left(E^\circ_{\text{Zn}} = -0.7628 \text{ V}, E^\circ_{\text{Hg}_2\text{Cl}_2} = 0.2678 \text{ V} \right)$$

الحل

لكي نحسب ثابت التوازن لا بد من كتابة التفاعل الكلي للخلية كما يلي :



الفصل الخامس : حالة التوازن التيرموديناميكي

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزاري

ويمكن حساب ثابت الإتزان بطريقتين :

الطريقة الأولى :

من العلاقة :

$$\ln K = \frac{Z E_{\text{cell}}^{\circ} F}{R T}$$

$$k = e^{\left(\frac{Z E_{\text{cell}}^{\circ} F}{R T} \right)}$$

$$k = e^{\left(\frac{2 \times (0.2678 - (-0.7628)) \times 96500}{8.314 \times 298} \right)}$$

$$k = e^{(80.28)}$$

$$k = 7.331 \times 10^{34}$$

والطريقة الثانية :

يمكن حساب ثابت التوازن من خلال حساب قيمة الطاقة الحرة

القياسية كما يلي :

$$\Delta G^{\circ} = - z E^{\circ} F$$

$$\Delta G^{\circ} = - 2 \times (0.2678 - (- 0.7628)) \times 96500$$

$$\Delta G^{\circ} = - 198905.8 \text{ J}$$

الفصل الخامس : حالة التوازن التيرموديناميكي

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزاري

ومنها يمكن حساب ثابت التوازن وفقاً للعلاقة :

$$\Delta G^{\circ} = -R T \ln K$$

$$- 198905.8 = - 8.314 \times 298 \ln K$$

$$\ln K = \frac{- 198905.8}{- 8.314 \times 298}$$

$$K = e^{\left(\frac{- 198905.8}{- 8.314 \times 298}\right)}$$

$$K = e^{80.28}$$

$$K = 7.331 \times 10^{34}$$

مثال (٢-٥)

إذا علمت أن الجهد القياسي لقطب الفضة أيونات الفضة (Ag^+/Ag) يساوي ($V = 0.7991$)، وأن حاصل إذابة ملح بروميد الفضة ($K_{sp} = 4.95 \times 10^{-13}$) فاحسب الجهد القياسي لقطب الفضة/بروميد الفضة ($Ag, AgBr/Br^-$).

الحل

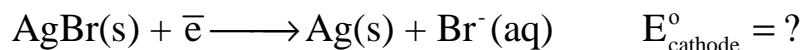
حاصل الإذابة لمُح بروميد الفضة هو ثابت الإتزان للتفكك التالي :



والتفاعلات التي تحدث في الخلية السابقة هي :

الفصل الخامس : حالة التوازن التيرموديناميكي

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزازي



ويمكن حساب جهد المهبط من العلاقة :

$$E_{\text{cell}}^{\circ} = E_{\text{cathode}}^{\circ} - E_{\text{anode}}^{\circ}$$

ولكن جهد المهبط غير معلوم بل هو المطلوب. وبالتالي فإننا نحسب جهد الخلية القياسي بمعلومة ثابت الإتزان (حاصل الإذابة) كما يلي :

$$E_{\text{cell}}^{\circ} = \frac{RT}{zF} \ln K_{\text{sp}}$$

$$E_{\text{cell}}^{\circ} = \frac{8.314 \times 298}{2 \times 96500} \ln (4.95 \times 10^{-13})$$

$$E_{\text{cell}}^{\circ} = -0.7275 \text{ V}$$

ومن هذه القيمة يمكن حساب جهد المهبط :

$$E_{\text{cell}}^{\circ} = E_{\text{cathode}}^{\circ} - E_{\text{anode}}^{\circ}$$

$$-0.7275 = E_{\text{cathode}}^{\circ} - (0.7991)$$

$$E_{\text{cathode}}^{\circ} = -0.7275 + 0.7991$$

$$E_{\text{cathode}}^{\circ} = +0.0716 \text{ V}$$

الفصل الخامس : حالة التوازن التيرموديناميكي

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزاري

مثال (٣-٥)

احسب ثابت التوازن (K) للتفاعل الحادث في خلية دانيال :



علماً بأن جهود الإختزال القياسية :

$$(E_{\text{Zn}}^{\circ} = - 0.7628 \text{ V}, E_{\text{Cu}}^{\circ} = + 0.337 \text{ V})$$

الحل

$$\ln K = \frac{z E_{\text{cell}}^{\circ} F}{R T}$$

$$\ln K = \frac{2 \times (0.337 - (- 0.7628)) \times 96500 \text{ C}}{(8.314 \text{ J/K.mol}) \times (298 \text{ K})} = 85.69$$

$$K = e^{85.69} = 1.64 \times 10^{37}$$

مثال (٤-٥)

خلية كهربائية على الصورة :



فإذا علمت أن جهود الإختزال القياسية هي :

$$(E_{\text{Ni}}^{\circ} = - 0.25 \text{ V}, E_{\text{Cu}}^{\circ} = 0.337 \text{ V})$$

الفصل الخامس : حالة التوازن التيرموديناميكي

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزازي

أكتب :

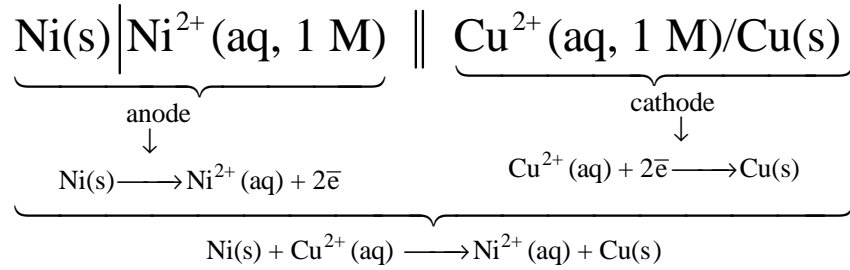
أ) تفاعلات الأكسدة والاختزال والتفاعل الكلي للخلية.

ب) احسب جهد الخلية القياسي

ج) احسب التغير في طاقة جيبس الحرة ΔG°

الحل

أ) كتابة تفاعلات الأكسدة والاختزال والتفاعل الكلي :



ب) حساب جهد الخلية القياسي :

$$E_{\text{cell}}^\circ = \underbrace{E_{\text{cathode}}^\circ}_{\text{Cu}} - \underbrace{E_{\text{anode}}^\circ}_{\text{Ni}}$$

$$E_{\text{cell}}^\circ = 0.337 - (-0.25)$$

$$E_{\text{cell}}^\circ = 0.587 \text{ V}$$

ج) حساب التغير في طاقة جيبس الحرة:

$$\Delta G^\circ = -z E_{\text{cell}}^\circ F$$

$$\Delta G^\circ = -2 \times (0.587) \times 96500$$

$$\Delta G^\circ = -113291 \text{ J}$$

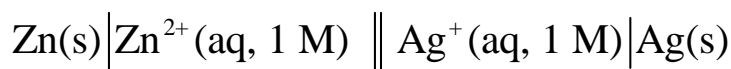
$$\Delta G^\circ = -113.3 \text{ kJ}$$

الفصل الخامس : حالة التوازن التيرموديناميكي

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزازي

مثال (5-5)

خلية على الصورة :



فإذا علمت أن جهود الإختزال القياسية :

$$(E_{\text{Zn}}^{\circ} = - 0.764 \text{ V}, E_{\text{Ag}}^{\circ} = 0.799 \text{ V})$$

أ) احسب جهد الخلية القياسي.

ب) احسب نسبة التركيز $\frac{[\text{Zn}^{2+}]}{[\text{Ag}^{+}]}$ إذا أصبح جهد الخلية (0 V).**الحل**

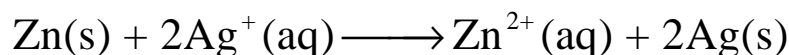
أ) حساب جهد الخلية القياسي :

$$E_{\text{cell}}^{\circ} = \underbrace{E_{\text{cathode}}}_{\text{Ag}} - \underbrace{E_{\text{anode}}}_{\text{Zn}}$$

$$E = 0.799 - (- 0.764) = 1.563 \text{ V}$$

ب) حساب نسبة التركيز $\frac{[\text{Zn}^{2+}]}{[\text{Ag}^{+}]}$ إذا صار جهد الخلية صفر فولت:

التفاعل الكلي للخلية :



الفصل الخامس : حالة التوازن التيرموديناميكي

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزاري

وبتطبيق معادلة نيرنست :

$$E_{\text{cell}} = E_{\text{cell}}^{\circ} - \frac{RT}{ZF} \ln \frac{[\text{Zn}^{2+}]}{[\text{Ag}^+]^2}$$

$$0 = 1.563 - \frac{0.0591}{2} \log \frac{[\text{Zn}^{2+}]}{[\text{Ag}^+]^2}$$

$$1.563 = \frac{0.0591}{2} \log \frac{[\text{Zn}^{2+}]}{[\text{Ag}^+]^2}$$

$$\log \frac{[\text{Zn}^{2+}]}{[\text{Ag}^+]^2} = \frac{1.563}{0.02955}$$

$$\log \frac{[\text{Zn}^{2+}]}{[\text{Ag}^+]^2} = 52.89$$

$$\frac{[\text{Zn}^{2+}]}{[\text{Ag}^+]^2} = 7.76 \times 10^{52}$$

مثال (٦-٥)

لديك الخلية التالية :



فإذا علمت أن جهود الإختزال القياسية :

$$(E_{\text{Cu}}^{\circ} = 0.337 \text{ V}, E_{\text{Pb}}^{\circ} = - 0.126 \text{ V})$$

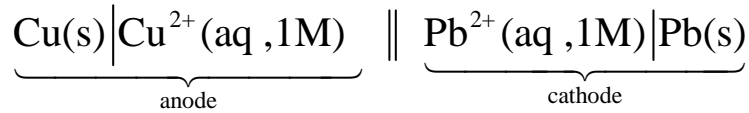
الفصل الخامس : حالة التوازن التيرموديناميكي

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزاري

- (أ) احسب جهد الخلية القياسي بناء على الترميز.
 (ب) احسب التغير في الطاقة الحرة ΔG° بناء على الترميز.
 (ج) احسب ثابت الإتزان في حالة التفاعل التلقائي.

الحل

(أ) حساب جهد الخلية القياسي وفقاً للترميز:



$$E_{\text{cell}}^\circ = \underbrace{E_{\text{cathode}}^\circ}_{\text{Pb}} - \underbrace{E_{\text{anode}}^\circ}_{\text{Cu}}$$

$$E_{\text{cell}}^\circ = -0.126 - 0.337$$

$$E_{\text{cell}}^\circ = -0.463 \text{ V}$$

(ب) حساب التغير في الطاقة الحرة وفقاً للترميز :

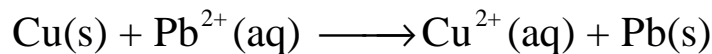
$$\Delta G^\circ = -z E_{\text{cell}}^\circ F$$

$$\Delta G^\circ = -2 \times (-0.463) \times 96500$$

$$\Delta G^\circ = +89359 \text{ J}$$

$$\Delta G^\circ = 89.4 \text{ kJ}$$

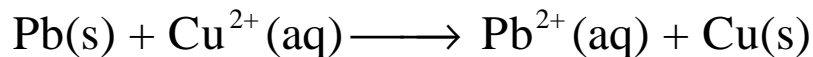
وتدل القيمة الموجبة للتغير في الطاقة الحرة القياسية على أن التفاعل في الترميز غير تلقائي :



الفصل الخامس : حالة التوازن التيرموديناميكي

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزازي

بينما التفاعل التلقائي هو العكسي :



ويكون الترميز له :



ويكون التغير في الطاقة الحرة لهذا التفاعل التلقائي

$$\Delta G^{\circ} = - 89.4 \text{ kJ}$$

(ج) حساب ثابت الإتزان في حالة التفاعل التلقائي :

$$\Delta G^{\circ} = - RT \ln K$$

$$\ln K = - \frac{\Delta G^{\circ}}{RT}$$

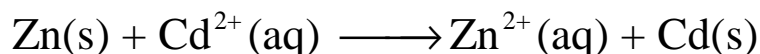
$$\ln K = - \frac{89.4 \times 10^3 \text{ J}}{(8.314 \text{ J/K.mol}) \times 298}$$

$$K = e^{36.084} = 4.69 \times 10^{15}$$

مثال (٧-٥)

لديك التفاعل التالي الذي يمثل خلية كهربائية مكونة من الزنك

والكادميوم :



(أ) أكتب تفاعلات كل من الأنود والكاثود والتفاعل الكلي.

الفصل الخامس : حالة التوازن التيرموديناميكي

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزازي

(ب) احسب جهد الخلية القياسي علماً بأن جهود الإختزال القياسية

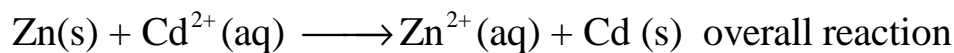
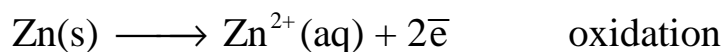
$$\text{هي : } (E_{\text{Zn}}^{\circ} = - 0.76 \text{ V}, E_{\text{Cd}}^{\circ} = - 0.4 \text{ V})$$

(ج) احسب ثابت الإتزان K

(د) احسب التغير في الطاقة الحرة القياسية.

الحل

(أ) تفاعلات الأنود والكاثود :



(ب) حساب جهد الخلية القياسي :

$$E_{\text{cell}}^{\circ} = \underbrace{E_{\text{cathode}}^{\circ}}_{\text{Cd}} - \underbrace{E_{\text{anode}}^{\circ}}_{\text{Zn}}$$

$$E_{\text{cell}}^{\circ} = - 0.4 - (- 0.76)$$

$$E_{\text{cell}}^{\circ} = 0.36 \text{ V}$$

الفصل الخامس : حالة التوازن التيرموديناميكي

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزاري

(ج) حساب ثابت الإتزان :

$$RT \ln K = z E_{\text{cell}}^{\circ} F$$

$$\ln K = \frac{z E_{\text{cell}}^{\circ} F}{RT}$$

$$\ln K = \frac{2 \times 0.36 \times 96500}{8.314 \times 298}$$

$$K = e^{\frac{2 \times 0.36 \times 96500}{8.314 \times 298}}$$

$$K = 1.51 \times 10^{12}$$

(د) حساب التغير في الطاقة الحرة القياسي :

$$\Delta G^{\circ} = - z E_{\text{cell}}^{\circ} F$$

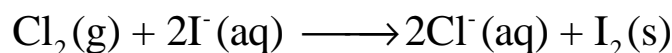
$$\Delta G^{\circ} = - 2 \times 0.36 \times 96500$$

$$\Delta G^{\circ} = - 69480 \text{ J}$$

$$\Delta G^{\circ} = - 69.480 \text{ kJ}$$

مثال (٥-٨)

لديك التفاعل التالي :



فإذا علمت أن جهود الإختزال القياسية :

$$(E_{\text{Cl}_2}^{\circ} = 1.36 \text{ V}, E_{\text{I}_2}^{\circ} = 0.53 \text{ V})$$

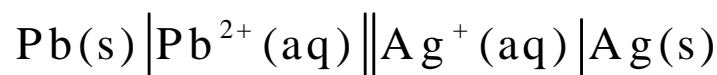
(أ) احسب جهد الخلية القياسي.

الفصل الخامس : حالة التوازن التيرموديناميكي

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزاري

مثال (٩-٥)

حسب الخلية التالية :



فإذا علمت أن جهود الإختزال القياسية :

$$(E_{\text{Pb}}^{\circ} = -0.13 \text{ V}, E_{\text{Ag}}^{\circ} = 0.8 \text{ V})$$

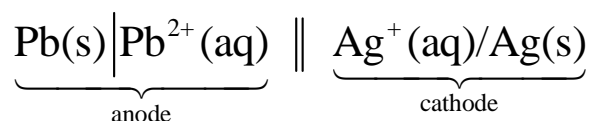
(أ) احسب جهد الخلية القياسي (E_{cell}°)

(ب) احسب ثابت الإتزان.

(ج) التغير في الطاقة الحرة القياسية (ΔG°)

الحل

(أ) حساب جهد الخلية القياسية :



$$E_{\text{cell}}^{\circ} = \underbrace{E_{\text{cathode}}^{\circ}}_{\text{Ag}} - \underbrace{E_{\text{anode}}^{\circ}}_{\text{Pb}}$$

$$E_{\text{cell}}^{\circ} = 0.8 - (-0.13)$$

$$E_{\text{cell}}^{\circ} = 0.93 \text{ V}$$

الفصل الخامس : حالة التوازن التيرموديناميكي

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزازي

(ب) حساب ثابت الإتزان:

$$RT \ln K = z E_{\text{cell}}^{\circ} F$$

$$8.314 \times 298 \ln K = 2 \times 0.93 \times 96500$$

$$\ln K = \frac{2 \times 0.93 \times 96500}{8.314 \times 298}$$

$$\ln K = 72.45$$

$$K = e^{72.45} = 2.9 \times 10^{31}$$

(ج) التغير في الطاقة الحرة :

$$\Delta G^{\circ} = - z E_{\text{cell}}^{\circ} F$$

$$\Delta G^{\circ} = - 2 \times 0.93 \times 96500$$

$$\Delta G^{\circ} = - 179490 \text{ J}$$

$$\Delta G^{\circ} = - 179.490 \text{ kJ}$$

مثال (١٠-٥)

لديك الخلية التالية :



فإذا علمت أن جهود الإختزال القياسية :

$$(E_{\text{Zn}}^{\circ} = - 0.76 \text{ V}, E_{\text{Pb}}^{\circ} = - 0.13 \text{ V})$$

(أ) احسب جهد الخلية القياسي

(ب) احسب ثابت الإتزان.

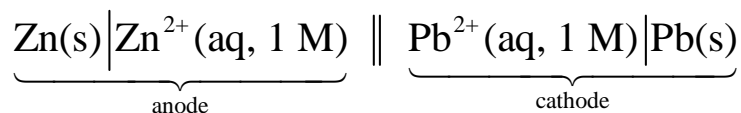
(ج) احسب التغير في الطاقة الحرة ΔG°

الفصل الخامس : حالة التوازن التيرموديناميكي

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزازي

الحل

(أ) حساب جهد الخلية :



$$E_{\text{cell}}^{\circ} = \underbrace{E_{\text{cathode}}^{\circ}}_{\text{Pb}} - \underbrace{E_{\text{anode}}^{\circ}}_{\text{Zn}}$$

$$E_{\text{cell}}^{\circ} = -0.13 - (-0.76) = 0.63 \text{ V}$$

(ب) حساب ثابت الإتزان K :

$$RT \ln K = z E_{\text{cell}}^{\circ} F$$

$$8.314 \times 298 \ln K = 2 \times 0.63 \times 96500$$

$$\ln K = \frac{2 \times 0.63 \times 96500}{8.314 \times 298}$$

$$\ln K = 49.08$$

$$K = e^{49.08} = 2.07 \times 10^{21}$$

(ج) حساب التغير في الطاقة الحرة

$$\Delta G^{\circ} = -z E_{\text{cell}}^{\circ} F$$

$$\Delta G^{\circ} = -2 \times 0.63 \times 96500$$

$$\Delta G^{\circ} = -121590 \text{ J}$$

$$\Delta G^{\circ} = -121.590 \text{ kJ}$$

وبما أن قيمة الطاقة الحرة بالسالب فالتفاعل تلقائي.

الفصل الخامس : حالة التوازن التيرموديناميكي

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزازي

مثال (١١-٥)

لديك الخلية التالية :



فإذا علمت أن جهود الإختزال القياسية :

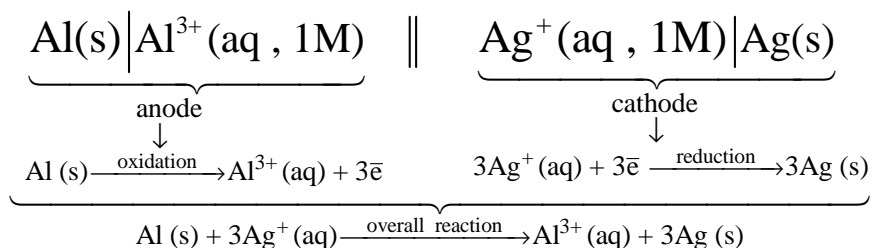
$$(E_{\text{Al}}^{\circ} = -1.67 \text{ V}, E_{\text{Ag}}^{\circ} = 0.8 \text{ V})$$

أ) أكتب تفاعلات الأقطاب والتفاعل الكلي للخلية

ب) احسب جهد الخلية القياسي.

ج) احسب قيمة التغير في الطاقة الحرة القياسية للخلية ΔG°

الحل



ب) ولحساب جهد الخلية القياسي :

$$E_{\text{cell}}^{\circ} = E_{\text{Ag}}^{\circ} - E_{\text{Al}}^{\circ}$$

$$E_{\text{cell}}^{\circ} = 0.8 - (-1.67)$$

$$E_{\text{cell}}^{\circ} = 2.47 \text{ V}$$

الفصل الخامس : حالة التوازن التيرموديناميكي

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزاري

ج) ويكون التغير في الطاقة الحرة القياسية :

$$\Delta G^{\circ} = - z E_{\text{cell}}^{\circ} F$$

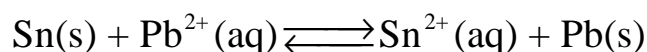
$$\Delta G^{\circ} = - 3 \times 2.47 \times 96500$$

$$\Delta G^{\circ} = - 715065 \text{ J}$$

$$\Delta G^{\circ} = - 715.065 \text{ kJ}$$

مثال (١٢-٥)

احسب من بيانات القوة الدافعة الكهربائية ثابت الإتزان للتفاعل بين القصدير والرصاص وأيوناتهما :



علماً بأن جهود الإختزال القياسية :

$$(E_{\text{Sn}}^{\circ} = - 0.136 \text{ V}, E_{\text{Pb}}^{\circ} = - 0.126 \text{ V})$$

الحل

أولاً : نحسب جهد الخلية القياسي كما يلي :

$$E_{\text{cell}}^{\circ} = \underbrace{E_{\text{cathode}}^{\circ}}_{\text{Pb}} - \underbrace{E_{\text{anode}}^{\circ}}_{\text{Sn}}$$

$$E_{\text{cell}}^{\circ} = - 0.126 - (- 0.136)$$

$$E_{\text{cell}}^{\circ} = 0.01 \text{ V}$$

الفصل الخامس : حالة التوازن التيرموديناميكي

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزاري

ثانياً : حسب التغير في الطاقة الحرة لتفاعل الخلية :

$$\Delta G^{\circ} = - z E_{\text{cell}}^{\circ} F$$

$$\Delta G^{\circ} = - 2 \times 0.01 \times 96500$$

$$\Delta G^{\circ} = - 1930 \text{ J}$$

ولحساب ثابت الإتزان نتبع العلاقة التالية :

$$\Delta G^{\circ} = - R T \ln K$$

$$- 1930 = - 8.314 \times 298 \ln K$$

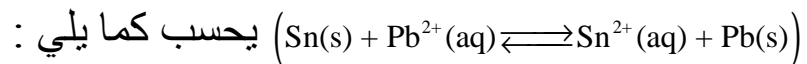
$$\ln K = \frac{- 1930}{- 8.314 \times 298}$$

$$K = e^{\left(\frac{- 1930}{- 8.314 \times 298}\right)}$$

$$K = e^{0.779}$$

$$K = 2.18$$

ومن المعلوم أن ثابت الإتزان للتفاعل



$$K = \frac{a_{\text{Sn}^{2+}}}{a_{\text{Pb}^{2+}}} = 2.18$$

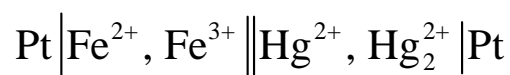
وشرحاً لذلك بعبارة أخرى نتبين أنه إذا أضيف القصدير الى محلول ملح رصاص نحصل على حالة اتزان تكون فيها فعالية أيونات القصدير أكبر من فعالية أيونات الرصاص بما يصل الى (2.18) مرة.

الفصل الخامس : حالة التوازن التيرموديناميكي

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزاري

مثال (١٣-٥)

في الخلية التالية :

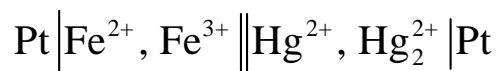


وضح إلى أي مدى يمكن أن يختزل أيون الزئبقك بإضافة أيون الحديدوز عند (25 °C) علماً بأن جهود الإختزال القياسية :

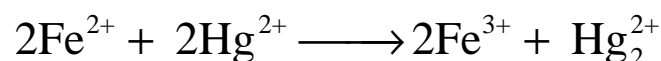
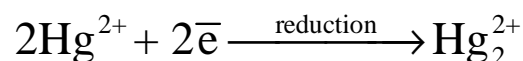
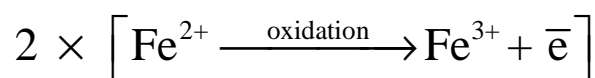
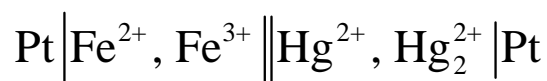
$$\left(E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}} = 0.771 \text{ V}, E_{\text{Hg}_2^{2+}/\text{Hg}^{2+}} = 0.910 \text{ V} \right)$$

الحل

تفاعل الخلية



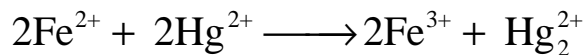
يمكن كتابته على النحو التالي :



الفصل الخامس : حالة التوازن التيرموديناميكي

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزازي

نحسب أولاً جهد الخلية القياسي :

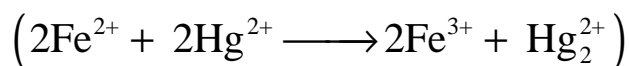


$$E_{\text{cell}}^{\circ} = \underbrace{E_{\text{cathode}}^{\circ}}_{\text{Hg}^{2+}/\text{Hg}_2^{2+}} - \underbrace{E_{\text{anode}}^{\circ}}_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}$$

$$E_{\text{cell}}^{\circ} = 0.910 - 0.771$$

$$E_{\text{cell}}^{\circ} = 0.139 \text{ V}$$

ثانياً : نحسب الطاقة الحرة لتفاعل الخلية



$$\Delta G^{\circ} = - z E_{\text{cell}}^{\circ} F$$

$$\Delta G^{\circ} = - 1 \times 0.139 \times 96500$$

$$\Delta G^{\circ} = - 13413.5 \text{ J}$$

ولحساب ثابت الإتزان K :

$$\Delta G^{\circ} = - R T \ln K$$

$$- 13413.5 = - 8.314 \times 298 \ln K$$

$$\ln K = \frac{- 13413.5}{- 8.314 \times 298}$$

$$K = e^{\left(\frac{- 13413.5}{- 8.314 \times 298}\right)}$$

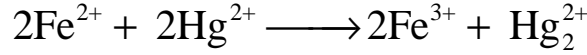
$$K = e^{5.414}$$

$$K = 224.53$$

الفصل الخامس : حالة التوازن الثيرموديناميكي

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزازي

وهذه القيمة يمكن الحصول عليها من قسمة فعالية النواتج على المتفاعلات كما يلي :

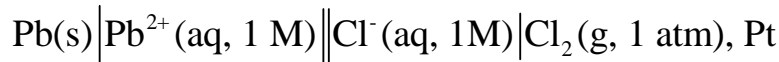
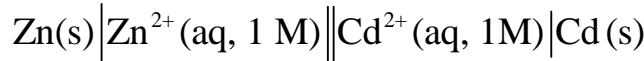


$$K = \frac{(a_{\text{Fe}^{3+}})^2 (a_{\text{Hg}_2^{2+}})}{(a_{\text{Fe}^{2+}})^2 (a_{\text{Hg}^{2+}})} = 224.54$$

وهذا الحساب يوضح أن أيون الحديدوز (Fe^{2+}) يختزل أيون الزئبقيك (Hg^{2+}) إلى الحد الذي تصبح فيه حالة ضرب مربع تركيز أيون الحديدك وتركيز أيون الزئبقوز أكبر من حاصل ضرب مربع تركيز أيون الحديدوز في مربع تركيز أيون الزئبقيك بمقدار (224.54).

مثال (١٤-٥)

أكتب معادلات الأنود والكاثود والخلية للخلايا الجلفانية الفولتية التي تتكون من أزواج الأقطاب التالية، ثم احسب ($E_{\text{cell}}^{\circ}, \Delta G$).



علماً بأن جهود الإختزال القياسية هي :

$$\left(\begin{array}{l} E_{\text{Zn}}^{\circ} = -0.7628 \text{ V}, \quad E_{\text{Cd}}^{\circ} = -0.403 \text{ V} \\ E_{\text{Pb}}^{\circ} = -0.126 \text{ V}, \quad E_{\text{Cl}_2}^{\circ} = 1.358 \text{ V} \\ E_{\text{Ni}}^{\circ} = -0.23 \text{ V}, \quad E_{\text{Cu}}^{\circ} = 0.337 \text{ V} \end{array} \right)$$

الفصل السادس : تغيرات الإنثالبي والانتروبي

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزازي

الفصل السادس

حساب بعض دوال الديناميكا الحرارية

من قياس القوة الدافعة الكهربائية

”تغيرات الإنثالبي والانتروبي”

06th Chapter

Changes of Enthalpy and Entropy

الفصل السادس : تغيرات الإنثالبي والانتروبي

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزازي

الفصل السادس**حساب بعض دوال الديناميكا الحرارية
من قياس القوة الدافعة الكهربائية****تغيرات الإنثالبي والانتروبي**

(Enthalpy and Entropy Changes)

من الديناميكا الحرارية فإن العلاقة بين التغير في الطاقة الحرة (ΔG) لأي عملية ما والتغير في المحتوى الحراري (ΔH) لهذه العملية يحدد من معادلة جيبس - هيلمهولتز (Gibbs-Helmholtz Equation) عند نفس درجة الحرارة :

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

ومنه فإن :

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

وإذا علمت أن التغير في الانتروبي (ΔS) يساوي :

$$\Delta S = zF \left(\frac{dE}{dT} \right)$$

حيث أن :

المعامل الحراري للخلاية ويسمى أيضاً بالمعامل

الحراري للقوة الدافعة الكهربائية.

الفصل السادس : تغيرات الإنثالبي والأنتروبي

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزازي

■ وحينما يكون المعامل الحراري للخلية سالباً $\left(\frac{dE}{dT} = -\right)$ فإن الخلية تطرد طاقة حرارية للمحيط (رفع درجة الحرارة يخفض من قوتها الدافعة).

■ وحينما يكون المعامل الحراري للخلية موجباً $\left(\frac{dE}{dT} = +\right)$ فإن الخلية تمتص طاقة حرارية من المحيط.

وبالتعويض بالمعادلة $\left(\Delta S = zF \left(\frac{dE}{dT}\right)\right)$ في المعادلة $(\Delta H = \Delta G + T\Delta S)$ نحصل على :

$$\therefore \Delta H = \Delta G + T\Delta S$$

$$\therefore \Delta S = zF \left(\frac{dE}{dT}\right)$$

$$\Rightarrow \Delta H = \Delta G + T \left(zF \left(\frac{dE}{dT}\right)\right)$$

ومما سبق فإن العلاقة بين القوة الدافعة الكهربائية (E) لخلية ما، والتغير في الطاقة الحرة (ΔG) لهذه الخلية :

$$\Delta G = - z F E$$

وبالتعويض بالمعادلة $(\Delta G = - z F E)$ في المعادلة $\Delta H = \Delta G + T \left(zF \left(\frac{dE}{dT}\right)\right)$ نحصل على :

الفصل السادس : تغيرات الإنثالبي والأنتروبي

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزازي

$$\therefore \Delta H = \Delta G + T \left(zF \left(\frac{dE}{dT} \right) \right)$$

$$\therefore \Delta G = - z F E$$

$$\Rightarrow \Delta H = - z F E + T \left(zF \left(\frac{dE}{dT} \right) \right)$$

$$\Rightarrow \left(\Delta H = - z F E + zFT \left(\frac{dE}{dT} \right) \right)$$

وبترتيب العلاقة $\left(\Delta H = - z F E + zFT \left(\frac{dE}{dT} \right) \right)$ نحصل على صور

مختلفة لها كما يلي :

$$\bullet \Delta H = \Delta G + zFT \left(\frac{dE}{dT} \right)$$

$$\bullet \Delta H = - z F E + zFT \left(\frac{dE}{dT} \right)$$

$$\bullet \Delta H = - z F \left[E - T \left(\frac{dE}{dT} \right) \right]$$

$$\bullet \Delta H = z F \left[- E + T \left(\frac{dE}{dT} \right) \right]$$

$$\bullet \Delta H = z F \left[T \left(\frac{dE}{dT} \right) - E \right]$$

الفصل السادس : تغيرات الإنثالبي والأنتروبي

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزالي

وبناءً على ذلك فإنه باستخدام أي الصور السابقة فإنه يمكن تعيين التغير في المحتوى الحراري (الإنثالبي (ΔH)) لأي تفاعل ما بمعرفة القوة الدافعة الكهربائية (E) للخلية، ومعامل تأثير درجة

الحرارة $\left(\frac{dE}{dT}\right)$ على القوة الدافعة الكهربائية.

وإذا عبر عن (E) بالفولت، و (F) بالفاراداي، فإن (ΔH) تكون بالجول.

ومن العلاقتين :

$$\left(\Delta H = \Delta G + zFT \left(\frac{dE}{dT} \right) \right)$$

و

$$\Delta S = zF \left(\frac{dE}{dT} \right)$$

فإن :

$\left(\frac{dE}{dT}\right)$ يعبر عن معدل التغير في القوة الدافعة الكهربائية بالنسبة لدرجة الحرارة. وهذا يعني أن التغير في جهد الخلية بتغير درجة الحرارة ضرورية لحساب كل من التغير في الإنثالبي والتغير في الأنتروبي.

الفصل السادس : تغيرات الإنثالبي والأنثروبي

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزازي

ومن العلاقة $\left(\Delta H = \Delta G + zFT \left(\frac{dE}{dT} \right) \right)$ فإنه عندما

$$\left(\frac{dE}{dT} = 0 \right) \text{ فإن } *$$

$$\therefore \Delta H = \Delta G + zFT \left(\frac{dE}{dT} \right)$$

$$\text{when : } \left(\frac{dE}{dT} \right) = 0$$

$$\Rightarrow \Delta H = \Delta G$$

وهكذا يمكن حساب $(\Delta G, \Delta H, \Delta S)$ لتفاعل خلية من قياسات القوة الدافعة الكهربائية ومن المعامل الحراري للقوة الدافعة الكهربائية $\left(\frac{dE}{dT} \right)$.

ونظراً لأن هذه الطريقة تكون دائماً أكثر ملاءمة للحصول على هذه الخواص الديناميكية الحرارية من طريقة القياسات السعيرية المباشرة، أمكن الحصول على كثير من المعلومات الديناميكية الحرارية لأنظمة تتضمن أيونات في محاليل مائية.

* المعامل $\left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_p$ يمثل التغير في الجهد الكهربائي بالنسبة لدرجة الحرارة. وهذا يعني لو أن

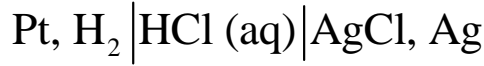
$$\left(\left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_p = 0 \right) \text{ الجهد الكهربائي لا يتغير بتغير درجة الحرارة فإن :}$$

الفصل السادس : تغيرات الإنثالبي والأنتروبي

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزاري

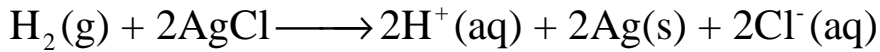
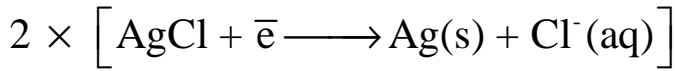
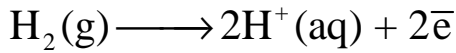
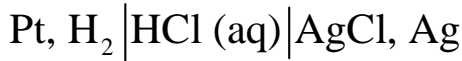
مثال (٦-١)

لديك الخلية التالية :



لها قوة دافعة كهربائية قياسية عند فاعلية مساوية للوحدة مقدارها (0.2224 V) عند درجة حرارة (25 °C)، والمعامل الحراري

$$\left(\frac{dE}{dT} = -6.45 \times 10^{-4} \text{ V K}^{-1} \right) \text{، ويكون تفاعل الخلية :}$$



ومن هذه المعلومات يمكن حساب (ΔG° , ΔH° , ΔS°) كما يلي :

$$\Delta G^\circ = -z F E^\circ = -2 \times 96500 \times 0.2224 = -42923.2 \text{ J}$$

$$\Delta S^\circ = z F \left(\frac{dE}{dT} \right) = 2 \times 96500 \times (-6.45 \times 10^{-4}) = -124.485 \text{ J K}^{-1}$$

$$\Delta H^\circ = \Delta G^\circ + T\Delta S^\circ = (-42923.2) + [298(-124.485)] = -80019.73 \text{ J}$$

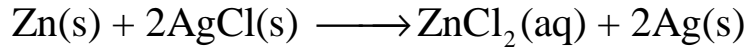
وبهذه الطريقة أمكن حساب الثوابت الديناميكية الحرارية للتفاعلات الكيميائية التي تتكون فيها محاليل أيونية.

الفصل السادس : تغيرات الإنثالبي والأنتروبي

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزازي

مثال (٢-٦)

احسب $(\Delta H, \Delta S)$ للخلية ذات التفاعل التالي :



علماً بأن جهد الخلية يساوي $(E_{\text{cell}} = 1.015 \text{ V})$ عند درجة الصفر المئوي، ومعامل الخلية يساوي

$$\left(\frac{dE}{dT} \right) = -4.02 \times 10^{-4} \text{ V/K}$$

الحل

يمكن حساب (ΔH) من العلاقة :

$$\Delta H = z F \left[T \left(\frac{dE}{dT} \right) - E \right]$$

$$\Delta H = 2 \times 96500 \left[273 \times (-4.020 \times 10^{-4}) - 1.015 \right]$$

$$\Delta H = -217075.978 \text{ J}$$

$$\Delta H = -217.076 \text{ kJ}$$

$$\Delta H = -51.9 \text{ kcal}$$

ولحساب التغير في الأنتروبي (ΔS) نتبع العلاقة التالية :

$$\Delta S = zF \left(\frac{dE}{dT} \right)$$

$$\Delta S = 2 \times 96500 \times (-4.020 \times 10^{-4} \text{ V/K})$$

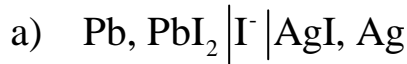
$$\Delta S = -77.59 \text{ J/K}$$

الفصل السادس : تغيرات الإنثالبي والأنثروبي

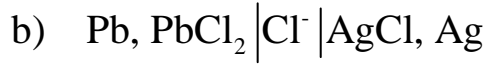
إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزازي

مثال (٣-٦)

إذا كان جهد الخلية ومعامل درجة الحرارة للخليتين التاليتين هو على التوالي :



$$E = 0.211 \text{ V}, \quad \frac{dE}{dT} = 1.27 \times 10^{-4} \text{ VK}^{-1}$$



$$E = 0.4902 \text{ V}, \quad \frac{dE}{dT} = -1.86 \times 10^{-4} \text{ VK}^{-1}$$

أ) اكتب تفاعل كل خلية.

ب) احسب التغير في كل من الطاقة الحرة والأنثروبي والإنثالبي لكل من التفاعلين.

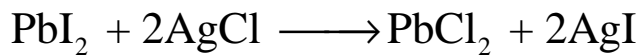
الحل

a) 33.3 kJ, - 105.3 kJ, 25 J k⁻¹

b) - 40.74 kJ, - 9461 kJ, 25 J k⁻¹

مثال (٤-٦)

بناءً على ما ورد في السؤال السابق (مثال ٣-٦) ومن إجابته، احسب للتفاعل التالي عند نفس الظروف :



الفصل السادس : تغيرات الإنثالبي والأنتروبي

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزاري

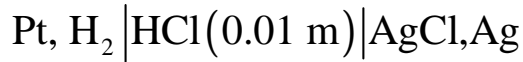
$$\left(E, \Delta G, \Delta S, \Delta H, \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_p \right) : \text{كلاً من}$$

الحل

$$\left(\begin{array}{l} E = 0.2791 \text{ V}, \Delta G = - 53.87 \text{ kJ}, \Delta S = - 61 \text{ JK}^{-1} \\ \Delta H = - 72 \text{ kJ}, \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right) = 3.16 \times 10^{-5} \text{ VK}^{-1} \end{array} \right)$$

مثال (٥-٦)

من معرفة جهد الخلية التالية ومعامل درجة الحرارة لها :



$$E = 0.2002 \text{ V}$$

$$\left(\frac{\partial E}{\partial T} \right) = - 8.665 \times 10^{-5} \text{ VK}^{-1}$$

أ) اكتب التفاعل

ب) احسب التغير في كل من الطاقة الحرة والأنتروبي والإنثالبي.

الحل

$$\left(\Delta G = - 44.3 \text{ kJ}, \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right) = - 8.4 \text{ JK}^{-1}, \Delta H = - 41.8 \text{ kJ} \right)$$

الفصل السابع : العلاقة بين طاقة جيبس الحرة وجهد الخلية

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزازي

الفصل السابع**العلاقة بين طاقة جيبس الحرة** **E وجهد الخلية (ΔG)****07th Chapter****The Relationship Between (ΔG) and E**

الفصل السابع : العلاقة بين طاقة جيبس الحرة وجهد الخلية

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزازي

الفصل السابع**العلاقة بين طاقة جيبس الحرة (ΔG) وجهد الخلية E**and $E_{(\Delta G)}$ The Relationship Between

العلاقة بينهما هي :

$$\Delta G = - z \cdot E_{\text{electrode}} \cdot F$$

أو

$$\Delta G = - z \cdot E_{\text{cell}} \cdot F$$

حيث :

z : عدد الإلكترونات المتحركة (المشاركة) في تفاعل الخلية

الموزون.

F : ثابت فاراداي ويساوي (96500 C)

E : جهد القطب ($E_{\text{electrode}}$) أو الخلية (E_{cell})، ويحسب من

معادلة نيرنست :

$$E = E^{\circ} - \frac{RT}{ZF} \ln Q$$

ومن هذه المعادلة يتضح أن القوة الدافعة الكهربائية لأي خلية يمكن

تعيينها من مقدار التغير في الطاقة الحرة الذي يصحب التفاعل

الكيميائي التام بها.

الفصل السابع : العلاقة بين طاقة جيبس الحرة وجهد الخلية

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزازي

إن العلاقة ($\Delta G = - z \cdot E \cdot F$) تمثل العلاقة بين الكيمياء الكهربائية والديناميكا الحرارية أو تمثل القنطرة بينهما، كذلك يمكن تعيين بعض قيم الديناميكا الحرارية من قيمة القوة الدافعة الكهربائية المقاسة.

وفي الظروف القياسية ($P = 1 \text{ atm}$, $a = 1$, $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$) فإن العلاقة :

$$\Delta G^\circ = - z \cdot E_{\text{electrode}}^\circ \cdot F$$

أو

$$\Delta G^\circ = - z \cdot E_{\text{cell}}^\circ \cdot F$$

ملحوظة على المعادلة : $\Delta G = - z \cdot E_{\text{cell}} \cdot F$

من المعروف من الديناميكا الحرارية أن أي تفاعل كيميائي يتم تلقائياً (يتم كما هو مكتوب في معادلة التفاعل المعطاة) عند درجة حرارة وضغط ثابتين فإن هذا التفاعل يكون مصحوباً بنقص في الطاقة الحرة ($\Delta G = -ve$)، وإذا كان التفاعل يتم بشكل غير تلقائي فإن هذا التفاعل يكون مصحوباً بزيادة في الطاقة الحرة ($\Delta G = +ve$). أما إذا كان التفاعل في حالة اتزان فإنه لا يكون هناك تغير في الطاقة الحرة ($\Delta G = 0$).

الفصل السابع : العلاقة بين طاقة جيس الحرة وجهد الخلية

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزازي

وبناءً على ذلك وباستخدام العلاقة ($\Delta G = -z \cdot E_{\text{cell}} \cdot F$) فإنه في حالة التفاعل الكيميائي الذي يتم تلقائياً تكون قيمة الجهد بالموجب ($E = +ve$)، أما إذا كان التفاعل غير تلقائي فإن قيمة الجهد تكون بالسالب ($E = -ve$). وإذا كان التفاعل في حالة اتزان فإن قيمة ($E = 0$).

ويمكن تلخيص إشارات التغير في الطاقة الحرة وجهد الخلية كما يلي :

- (١) التفاعل التلقائي هو الذي تكون قيمة جهد الخلية فيه بالموجب. وعندما تكون قيمة الجهد (E) بالموجب فإن قيمة الطاقة الحرة (ΔG) تكون بالسالب.
- (٢) عندما يكون التفاعل غير تلقائي، فإن جهد الخلية يكون بالسالب، وبالتالي فإن قيمة الطاقة الحرة (ΔG) تكون بالموجب.
- (٣) عند اضمحلال الخلية ($E = 0$)، فإن الطاقة الحرة (ΔG) تساوي صفرًا، وتفاعل الخلية في حالة اتزان.

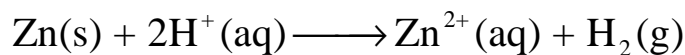
ملخص

E_{cell}	ΔG	نوع التفاعل
+	-	تلقائي
-	+	غير تلقائي
0	0	في حالة اتزان

الفصل السابع : العلاقة بين طاقة جيبس الحرة وجهد الخلية

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزازي

مثال (٧-١)

احسب التغير القياسي في طاقة جيبس الحرة (ΔG°) للتفاعل التالي :

علماً بأن جهود الإختزال القياسية :

$$(E_{\text{Zn}}^\circ = - 0.7628 \text{ V}, E_{\text{H}_2}^\circ = 0.000 \text{ V})$$

الحل

بتطبيق العلاقة :

$$\Delta G^\circ = - Z \cdot \underbrace{E_{\text{cell}}^\circ}_{E_{\text{cathode (H)}}^\circ - E_{\text{anode (Zn)}}^\circ} \cdot F$$

$$\Delta G^\circ = - 2 \times (0 - (- 0.7628)) \times 96500$$

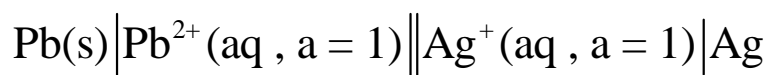
$$\Delta G^\circ = - 2 \times (0.7628) \times 96500$$

$$\Delta G^\circ = - 147220.4 \text{ J}$$

$$\Delta G^\circ = - 147.220 \text{ kJ}$$

مثال (٧-٢)

أكتب تفاعل الخلية التالية، واحسب قيمة جهدها عند (25 °C) والطاقة الحرة لتفاعل الخلية.



الفصل السابع : العلاقة بين طاقة جيبس الحرة وجهد الخلية

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزازي

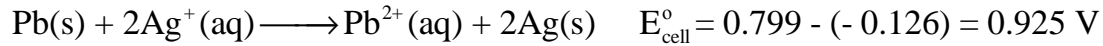
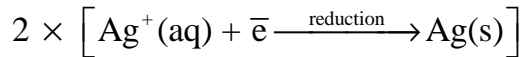
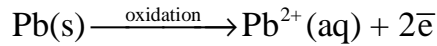
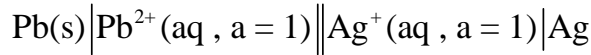
ووضح ما إذا كان التفاعل لهذه الخلية تلقائياً أم لا، وما معنى ذلك عملياً؟

علماً بأن جهود الإختزال كما يلي :

$$(E_{\text{Pb}} = -0.126 \text{ V}, E_{\text{Ag}} = 0.799 \text{ V})$$

الحل

تفاعل الأكسدة والإختزال والتفاعل الكلي :



ولحساب الطاقة الحرة لتفاعل الخلية نتبع العلاقة :

$$\Delta G^{\circ} = -z E^{\circ} F$$

$$\Delta G^{\circ} = -2 \times 0.925 \times 96500$$

$$\Delta G^{\circ} = -178525 \text{ J}$$

$$\Delta G^{\circ} = -178.525 \text{ kJ}$$

وبما أن جهد الخلية بالموجب ($E_{\text{cell}}^{\circ} = 0.925 \text{ V}$) ومقدار الطاقة

الحررة بالسالب ($\Delta G^{\circ} = -178.525 \text{ kJ}$)، فإن تفاعل الخلية تلقائي

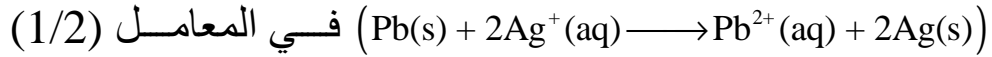
الفصل السابع : العلاقة بين طاقة جيبس الحرة وجهد الخلية

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزازي

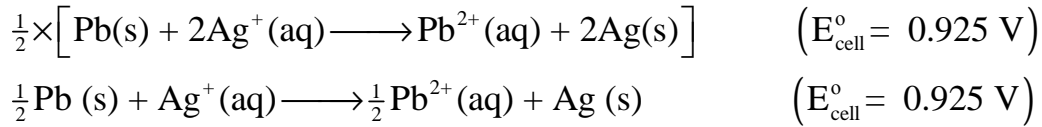
بمعنى أن الرصاص يرسب الفضة تلقائياً من محلول تكون فيه فعالية أيونات الفضة تساوي الوحدة.

ملحوظة :

إن مضاعفات معاملات الخلية لا يغير من قيمة جهدها ولكنه يغير من قيمة الطاقة الحرة لأن المعامل (z) يدخل في معادلة الطاقة الحرة ($\Delta G^\circ = -z E^\circ F$). فإذا ضرب التفاعل الكلي

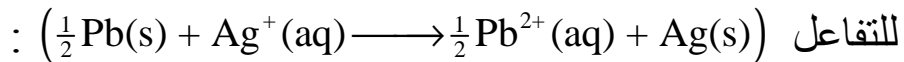


نصل على :



وجهد الخلية بقي ثابتاً.

بينما لحساب الطاقة الحرة



$$\Delta G^\circ = -n E^\circ F$$

$$\Delta G^\circ = \frac{1}{2}(-2 \times 0.925 \times 96500)$$

$$\Delta G^\circ = -89262.5 \text{ J}$$

$$\Delta G^\circ = -89.2625 \text{ kJ}$$

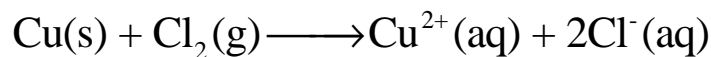
لأن (n = 1/2) ونصف عدد الذرات متضمن في التفاعل المكتوب.

الفصل السابع : العلاقة بين طاقة جيس الحرة وجهد الخلية

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزاري

مثال (٧-٣)

صمم الخلية المقابلة للتفاعل التالي :

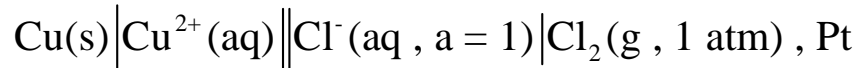


علماً بأن جهود الإختزال للأقطاب في الظروف القياسية :

$$(E_{\text{Cu}}^{\circ} = 0.337 \text{ V}, E_{\text{Cl}_2}^{\circ} = 1.36 \text{ V})$$

ثم احسب جهد الخلية القياسي والتغير في الطاقة الحرة لتفاعل الخلية عند (25 °C).

الحل



جهد الخلية القياسي :

$$E_{\text{cell}}^{\circ} = \underbrace{E_{\text{cathode}}^{\circ}}_{\text{Cl}_2} - \underbrace{E_{\text{anode}}^{\circ}}_{\text{Cu}}$$

$$E_{\text{cell}}^{\circ} = 1.36 - 0.337$$

$$E_{\text{cell}}^{\circ} = 1.023 \text{ V}$$

ولحساب التغير في الطاقة الحرة لتفاعل الخلية :

$$\Delta G^{\circ} = -n E_{\text{cell}}^{\circ} F$$

$$\Delta G^{\circ} = -2 \times 1.023 \times 96500$$

$$\Delta G^{\circ} = -197439 \text{ J}$$

$$\Delta G^{\circ} = -197.439 \text{ kJ}$$

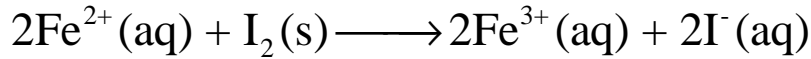
الفصل السابع : العلاقة بين طاقة جيبس الحرة وجهد الخلية

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزازي

وبالتالي فإنه من قيمة الجهد الموجب للخلية والطاقة الحرة السالبة يكون تفاعل النحاس والكلور تلقائياً، ليعطيا أيونات نحاسيك وأيونات كلوريد.

مثال (٧-٤)

هل تختزل أيونات الحديدوز اليود إلى أيون يوديد عند (25 °C) وفقاً للمعادلة التالية :

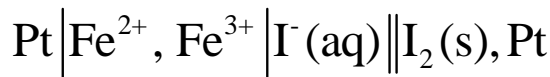
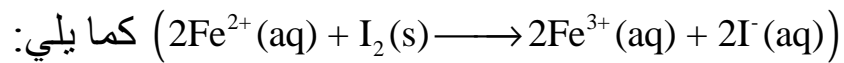


صمم خلية مناسبة، واقتراح حلاً مناسباً إذا لم يتم الإختزال. علماً بأن جهود الإختزال القياسية هي :

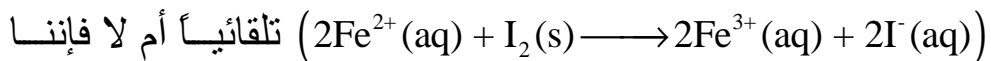
$$\left(E^{\circ}_{\text{I}_2/\text{I}^{-}} = 0.5355 \text{ V}, E^{\circ}_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}} = + 0.771 \text{ V} \right)$$

الحل

يمكن تصميم الخلية للتفاعل



لمعرفة ما إذا كان التفاعل



نحسب جهد الخلية وفقاً لهذا التفاعل كما يلي :

الفصل السابع : العلاقة بين طاقة جيبس الحرة وجهد الخلية

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزاري

$$E_{\text{cell}}^{\circ} = \underbrace{E_{\text{cathode}}^{\circ}}_{\text{I}_2/\text{I}^-} - \underbrace{E_{\text{anode}}^{\circ}}_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}$$

$$E_{\text{cell}}^{\circ} = 0.5355 - 0.771$$

$$E_{\text{cell}}^{\circ} = - 0.2355 \text{ V}$$

وبحساب الطاقة الحرة للتفاعل السابق :

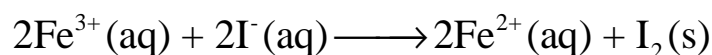
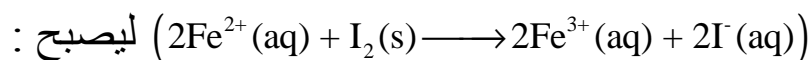
$$\Delta G^{\circ} = - n E_{\text{cell}}^{\circ} F$$

$$\Delta G^{\circ} = - 2 \times (- 0.2355) \times 96500$$

$$\Delta G^{\circ} = + 45451.5 \text{ J}$$

$$\Delta G^{\circ} = + 45.45 \text{ kJ}$$

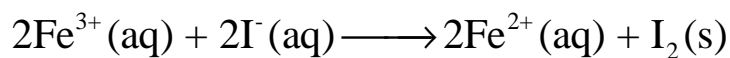
وبالتالي فإن التفاعل السابق غير تلقائي لأن جهد الخلية بناء على التفاعل السابق بالسالب، وقيمة الطاقة الحرة بالموجب، ومنه فإن أيونات الحديدوز غير قادرة على اختزال اليود إلى أيونات يوديد. وإذا عكس التفاعل السابـق



فإنه يكون تلقائياً ويكون جهد الخلية بالموجب والطاقة الحرة للتفاعل بالسالب :

الفصل السابع : العلاقة بين طاقة جيبس الحرة وجهد الخلية

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزازي



$$E_{\text{cell}}^{\circ} = \underbrace{E_{\text{cathode}}^{\circ}}_{\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}} - \underbrace{E_{\text{anode}}^{\circ}}_{\text{I}_2/2\text{I}^{-}}$$

$$E_{\text{cell}}^{\circ} = 0.771 - 0.5355$$

$$E_{\text{cell}}^{\circ} = + 0.2355 \text{ V}$$

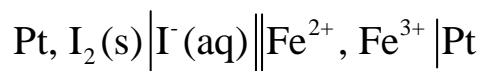
$$\Delta G^{\circ} = - n E_{\text{cell}}^{\circ} F$$

$$\Delta G^{\circ} = - 2 \times (0.2355) \times 96500$$

$$\Delta G^{\circ} = - 45451.5 \text{ J}$$

$$\Delta G^{\circ} = - 45.45 \text{ kJ}$$

ومنه فإن أيونات اليوديد قادرة على اختزال أيونات الحديدك إلى أيونات الحديدوز. ويكون تصميم الخلية كالتالي :



الفصل الثامن

جهد الخلية ودرجة الحرارة

08th Chapter
Cell Potential and
Temperature

الفصل الثامن : جهد الخلية ودرجة الحرارة

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزازي

الفصل الثامن**جهد الخلية ودرجة الحرارة****Cell Potential and Temperature**

بالنظر الى معادلة نيرنست التالية :

$$E = E^{\circ} - \frac{RT}{ZF} \ln Q$$

فإنه من الضروري مراعاة قيمة درجة الحرارة لأنها تؤثر على قيمة جهد الخلية، وبالتالي فإنه عند تطبيق المعادلة السابقة فلا بد من ملاحظة أن قيمة (E°) في هذه المعادلة هي قيمتها عند درجة حرارة (T).

مثال توضيحي

لو أردنا على سبيل المثال حساب جهد خلية ما عند درجة حرارة (80°C)، فإنه من غير الصحيح التعويض عن قيمة (E°) للخلية من قيم الجهود القياسية الموجودة في السلسلة الكهروكيميائية، لأن تلك القيم هي قيم الجهود القياسية عند درجة حرارة الغرفة

الفصل الثامن : جهد الخلية ودرجة الحرارة

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزازي

(25 °C) ولا يجوز استخدامها على أنها قيم الجهود القياسية عند أي درجة حرارة أخرى غير هذه الدرجة.
ولكن كيف نحسب جهد الخلية القياسي (E°) عند درجة حرارة غير درجة حرارة الغرفة (25 °C)؟

من المعروف أن :

$$\Delta G^{\circ} = - z E^{\circ} F$$
$$\Rightarrow E^{\circ} = - \frac{\Delta G^{\circ}}{z F}$$

وهذا يعني أنه لو عرفنا (ΔG°) لتفاعل الخلية عند درجة الحرارة المحددة لعرفنا (E°) عند هذه الدرجة. ولكن كيف نحسب (ΔG°) عند درجة حرارة غير درجة حرارة الغرفة (25 °C)؟
من المعروف أن :

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

الفصل الثامن : جهد الخلية ودرجة الحرارة

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزازي

وهذا يعني أنه لو عرفنا (ΔH°) و (ΔS°) للتفاعل لعرفنا (ΔG°) . وحساب (ΔH°) يتم من معرفة قيم إنثالبي التكوين للمواد الموجودة في معادلة التفاعل (ΔH_f°) ، حيث :

$$\Delta H^\circ = \sum \Delta H_f^\circ(\text{products}) - \sum \Delta H_f^\circ(\text{reactants})$$

أما حساب (ΔS°) فيتم من معرفة قيم الأنتروبي المطلق للمواد الموجودة في معادلة التفاعل (S°) حيث :

$$\Delta S^\circ = \sum S^\circ(\text{products}) - \sum S^\circ(\text{reactants})$$

ولكن تواجهنا عند حساب كل من (ΔH°) و (ΔS°) مشكلة، وهي أن قيمهما لا بد وأن تكون هي تلك القيم عند درجة الحرارة المحددة، في الوقت الذي لا توجد فيه لكل من (ΔH_f°) و (S°) إلا تلك القيم عند درجة حرارة الغرفة (25°C)، وهي قيم لن تعطينا إلا كلاً من (ΔH°) و (ΔS°) عند (25°C) في حين أننا

الفصل الثامن : جهد الخلية ودرجة الحرارة

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزازي

نريدهما عند درجة حرارة أخرى. فهل لو عرفنا (ΔH°) و (ΔS°) عند (25°C) يمكن حل ما هو مطلوب؟
تحدد معادلة كيرشهوف (Kirchhoff's Equation) التالية :

$$\Delta H_2 = \Delta H_1 + \Delta C_p (T_2 - T_1)$$

إن إنثالبي أي تفاعل (ΔH_2) عند درجة حرارة ما (T_2) يساوي إنثالبي التفاعل (ΔH_1) عند درجة حرارة أخرى (T_1) مضافاً إليه الحد :

$$\Delta C_p (T_2 - T_1)$$

حيث (ΔC_p) هو الفرق في السعة الحرارية بين المواد الناتجة والمتفاعلة :

$$\Delta C_p = \sum C_p (\text{products}) - \sum C_p (\text{reactants})$$

ي معادلة كيرشهوف السابقة افترض أن قيم (C_p) لا تتغير بتغير درجة الحرارة، وهو افتراض غير صحيح (100 %) ولكنه مقبول، لأن الفروقات في قيم (C_p) عند درجات الحرارة المختلفة ليست كبيرة.

الفصل الثامن : جهد الخلية ودرجة الحرارة

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزازي

أما فيما يخص (ΔS) ، فقد وجد أن :

$$\Delta S_2 = \Delta S_1 + \Delta C_p \ln \frac{T_2}{T_1}$$

أي أن أنتروبي التفاعل (ΔS_2) عند درجة حرارة ما (T_2) ، يساوي أنتروبي التفاعل (ΔS_1) مضافاً إليه الحد :

$$\left(\Delta C_p \ln \frac{T_2}{T_1} \right)$$

وكذلك الأمر هنا أيضاً، فقد افترض ثبات قيم (C_p) عند درجات الحرارة المختلفة.

وهكذا بمعرفة (ΔH) و (ΔS) عند درجة الحرارة المحددة يمكن معرفة (ΔG) وبالتالي (E) عند هذه الدرجة.

الفصل الثامن : جهد الخلية ودرجة الحرارة

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزازي

مثال (٨-١)

احسب الجهد القياسي للخلية التالية عند (80 °C) :

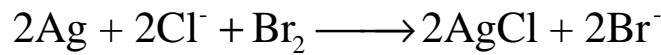
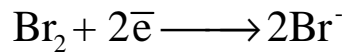
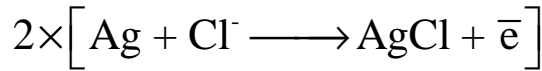


علماً بأن جهد الخلية القياسي يساوي (0.8428 V)، والتوابع
الثيرموديناميكية عند (25 °C) هي :

substance	(ΔH_f°) kJ/mol	(S°) J/K. mol	(C_p°) J/K. mol
Br ⁻	- 121.55	82.4	- 141.8
AgCl	- 127.07	96.11	50.74
Br ₂	0	152.23	75.69
Ag	0	42.55	25.35
Cl ⁻	- 167.16	56.5	136.4

الحل

تفاعل الخلية السابقة على النحو التالي :

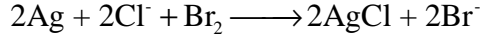


الفصل الثامن : جهد الخلية ودرجة الحرارة

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزازي

وعند درجة (25 °C) يمكن حساب التوابع الثيرموديناميكية على

النحو التالي :



$$\Delta H_1^\circ = \sum \Delta H_f^\circ (\text{products}) - \sum \Delta H_f^\circ (\text{reactants})$$

$$\Delta H_1^\circ = \left[(2\Delta H_f^\circ (\text{Br}^-)) + (2\Delta H_f^\circ (\text{AgCl})) \right] - \left[(2\Delta H_f^\circ (\text{Ag})) + (2\Delta H_f^\circ (\text{Cl}^-)) + (\Delta H_f^\circ (\text{Br}_2)) \right]$$

$$\Delta H_1^\circ = \left[(2 \times (-121.55)) + (2 \times (-127.07)) \right] - \left[(2 \times 0) + (-167.16) + (2 \times 0) \right]$$

$$\Delta H_1^\circ = -162.92 \text{ kJ}$$

$$\Delta S_1^\circ = \sum S^\circ (\text{products}) - \sum S^\circ (\text{reactants})$$

$$\Delta S_1^\circ = \left[(2S^\circ (\text{Br}^-)) + (2S^\circ (\text{AgCl})) \right] - \left[(S^\circ (\text{Br}_2)) + (2S^\circ (\text{Ag})) + (2S^\circ (\text{Cl}^-)) \right]$$

$$\Delta S_1^\circ = \left[(2 \times 82.4) + (2 \times 96.11) \right] - \left[(152.23) + (2 \times 42.55) + (2 \times 56.5) \right]$$

$$\Delta S_1^\circ = 6.69 \text{ JK}^{-1}$$

$$\Delta C_p^\circ = \sum C_p (\text{products}) - \sum C_p (\text{reactants})$$

$$\Delta C_p^\circ = \left[(2C_p^\circ (\text{Br}^-)) + (2C_p^\circ (\text{AgCl})) \right] - \left[(C_p^\circ (\text{Br}_2)) + (2C_p^\circ (\text{Ag})) + (2C_p^\circ (\text{Cl}^-)) \right]$$

$$\Delta C_p^\circ = \left[(2 \times (-141.8)) + (2 \times 50.74) \right] - \left[(75.69) + (2 \times 25.35) + (2 \times -136.4) \right]$$

$$\Delta C_p^\circ = -35.71 \text{ J/K}$$

وبالتالي يمكن حساب التغير في الطاقة الحرة عند

(25 °C = 298 K) كما يلي:

$$\Delta G_1^\circ = -z E^\circ F$$

$$\Delta G_1^\circ = -2 \times 0.8428 \times 96500$$

$$\Delta G_1^\circ = -162660.4 \text{ J}$$

$$\Delta G_1^\circ = -162.660 \text{ kJ}$$

الفصل الثامن : جهد الخلية ودرجة الحرارة

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزازي

وبالتالي وباستخدام قانون كيرشهوف يمكن حساب $(\Delta H_2^\circ, \Delta S_2^\circ)$

عند $(80^\circ\text{C} = 333\text{ K})$ كما يلي :

$$\Delta H_2^\circ = \Delta H_1^\circ + \Delta C_p^\circ (T_2 - T_1)$$

$$\Delta H_2^\circ = (-162.92 \times 10^3) + (-35.611 \times (353 - 298))$$

$$\Delta H_2^\circ = -164878.605\text{ J}$$

$$\Delta H_2^\circ = -164.879\text{ kJ}$$

$$\Delta S_2^\circ = \Delta S_1^\circ + \Delta C_p^\circ \ln\left(\frac{T_2}{T_1}\right)$$

$$\Delta S_2^\circ = 6.69 + \left(-35.611 \ln\left(\frac{353}{298}\right)\right)$$

$$\Delta S_2^\circ = 0.658\text{ J/K}$$

وبالتالي يمكن حساب (ΔG_2°) من العلاقة التالية :

$$\Delta G_2^\circ = \Delta H_2^\circ - T\Delta S_2^\circ$$

$$\Delta G_2^\circ = (-164.879 \times 10^3) - (353 \times 0.658)$$

$$\Delta G_2^\circ = -165111.274\text{ J}$$

$$\Delta G_2^\circ = -165.111\text{ kJ}$$

الفصل الثامن : جهد الخلية ودرجة الحرارة

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزازي

وجهد الخلية القياسي عند درجة حرارة (353 K) يحسب كما يلي :

$$\Delta G^\circ = -z E^\circ F$$

$$E^\circ = - \frac{\Delta G^\circ}{z F}$$

$$E^\circ = - \frac{(- 165.111 \times 10^3)}{2 \times 96500}$$

$$E^\circ = 0.8555 \text{ V}$$

في مثالنا السابق أفترض أن قيمة السعة الحرارية (C_p) هي نفسها عند درجات الحرارة المختلفة، والواقع غير ذلك، ولهذا السبب فإنه لو أردنا مزيداً من الدقة فإن علينا عند حساب كل من (ΔH_2) أو (ΔS_2) إجراء تكامل يأخذ بالإعتبار التغير في قيمة (C_p) بتغير درجة الحرارة من الدرجة الأولى (T_1) إلى الدرجة الثانية (T_2)، وذلك لأن قيمة (C_p) تتأثر بدرجة الحرارة. وقد وجد أن هذا التأثير تحكمه العلاقة الرياضية التالية :

$$C_p = a + bT + cT^2 + dT^3$$

أو العلاقة الرياضية التالية :

$$C_p = a' + b'T + \frac{c'}{T^2}$$

حيث تمثل الرموز (a, b, c, d, a', b', c') ثوابت وهي ثوابت موجودة لكثير من المواد في الجداول الثيرموديناميكية.

الفصل التاسع

قياس الأس الهيدروجيني

09th Chapter

Measurement of pH

الفصل التاسع : قياس الأس الهيدروجيني

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزازي

الفصل التاسع

قياس الأس الهيدروجيني

Measurement of pH

تركيز أيونات (H^+) في محلول يمكن قياسه باستخدام مفاهيم خلية التركيز. تأمل خلية تركيز تتألف من نصف تفاعل خلية H_2/H^+ . ومنطقة المهبط تحوي قطب هيدروجين قياسي، ومنطقة المصعد تحوي نفس القطب في اتصال مع محلول (H^+) مجهول التركيز. إن نصف تفاعلات الخلية والتفاعل الكلي الذي يمكن أن يحدث هو :



الجهد القياسي للخلية سيكون صفراً ($E^\circ = 0$) بسبب أن القطبين متشابهين، ونظراً لأن نصفي الخلية لهما تركيز مختلف لذلك فإن جهد الخلية (E_{cell}) لا يكون صفراً.

الفصل التاسع : قياس الأس الهيدروجيني

إعداد / د. عمر بن عبد الله الهزازي

ولتحليل الخلية أكثر نستخدم معادلة نيرنست (حيث $z = 2$):

$$E_{\text{cell}} = E_{\text{cell}}^{\circ} - \frac{0.0592}{2} \log \frac{[\text{H}^+]_{\text{unknown}}^2}{[\text{H}^+]_{\text{standard}}^2}$$

$$[\text{H}^+]_{\text{standard}} = 1 \text{ M and } E_{\text{cell}}^{\circ} = 0, \text{ so}$$

$$E_{\text{cell}} = -\frac{0.0592}{2} \log [\text{H}^+]_{\text{unknown}}^2$$

since $\log x^2 = 2 \log x$,

$$E_{\text{cell}} = \frac{-0.0592}{2} \times 2 \log [\text{H}^+]_{\text{unknown}}$$

$$E_{\text{cell}} = -0.0592 \times \log [\text{H}^+]_{\text{unknown}}$$

Because $-\log [\text{H}^+] = \text{pH}$, the final expression is:

$$E_{\text{cell}} = 0.0592 \times [-\log [\text{H}^+]_{\text{unknown}}]$$

$$E_{\text{cell}} = 0.0592 \text{ pH}$$

Therefore, by measuring E_{cell} , $\text{pH}_{\text{unknown}}$ can be measured.

حيث :

$$\text{pH}_{\text{unknown}} = \frac{E_{\text{cell}}}{0.0592}$$

مثال (٩-١)

لديك خلية تركيز تتألف من قطبي هيدروجين، والتي يمكن استخدامها لقياس pH. أحد نصفي الخلية يتألف من قطب الهيدروجين القياسي، والآخر مع اتصال مع محلول له pH مجهولة. فإذا كان (H^+) المجهول أقل من (1.0 M) (وهذا صحيح بشكل عام)، لذلك فإن الإختزال سيتم عند القطب القياسي ويكون هو المهبط، والأكسدة

الفصل التاسع : قياس الأس الهيدروجيني

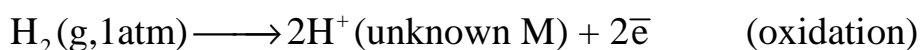
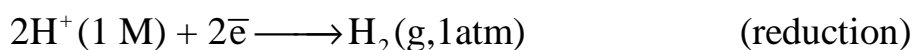
إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزازي

ستحدث في قطب الهيدروجين الغير قياسي ويكون هو المصعد. فإذا كان جهد الخلية المقاس (0.366 V).

احسب (pH) للمحلول المجهول عند درجة حرارة 25 °C ؟

الحل

نكتب أولاً نصفي التفاعل والتفاعل الكلي للخلية على النحو التالي :



وبتطبيق معادلة نيرنست عند درجة حرارة (25 °C) :

$$E_{\text{cell}} = - \frac{0.0592}{2} \log \frac{[\text{H}^+]_{\text{unknown}}^2}{[\text{H}^+]^2}$$

$$0.366 = - \frac{0.0592}{2} \lg [\text{H}^+]_{\text{unknown}}^2$$

$$0.366 = - \frac{0.0592}{2} \times 2 \log [\text{H}^+]_{\text{unknown}}$$

$$0.366 = - 0.0592 \log [\text{H}^+]_{\text{unknown}}$$

$$0.366 = 0.0592 \left(- \log [\text{H}^+]_{\text{unknown}} \right)$$

$$0.366 = 0.0592 \text{ pH}_{\text{unknown}}$$

$$\text{pH}_{\text{unknown}} = \frac{0.366 \text{ V}}{0.0592 \text{ V}}$$

$$\text{pH}_{\text{unknown}} = 6.18$$

الفصل التاسع : قياس الأس الهيدروجيني

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزازي

مثال (٢-٩)

إذا استخدمت نفس الخلية السابقة مع محلول له pH يساوي

(3.66) احسب E_{cell} المقاس؟

الحل

نوجد أولاً تركيز أيونات H^+ الذي له (pH = 3.66) من العلاقة التالية :

$$\text{pH} = 3.66$$

$$-\log [H^+] = 3.66$$

$$\log [H^+] = -3.66$$

$$[H^+] = \text{anti log} (-3.66)$$

$$[H^+] = 2.188 \times 10^{-4}$$

وبالتطبيق بنفس الخطوات :

$$E_{\text{cell}} = -\frac{0.0592}{2} \log \frac{[H^+]_{\text{solution}}^2}{[H^+]_{\text{standard}}^2}$$

$$E_{\text{cell}} = -\frac{0.0592}{2} \lg [H^+]_{\text{solution}}^2$$

$$E_{\text{cell}} = -\frac{0.0592}{2} \times 2 \log [H^+]_{\text{solution}}$$

$$E_{\text{cell}} = -0.0592 \log (2.188 \times 10^{-4})$$

$$E_{\text{cell}} = 0.217 \text{ V}$$

الفصل التاسع : قياس الأس الهيدروجيني

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزازي

ويمكن حل المسألة بشكل مختصر من العلاقة التالية :

$$E_{\text{cell}} = 0.0592 \text{ pH}$$

$$E_{\text{cell}} = 0.0592 \times 3.66$$

$$E_{\text{cell}} = 0.0592 \times 3.66$$

$$E_{\text{cell}} = 0.217 \text{ V}$$

مقياس الأس الهيدروجيني

The pH – Meter

خلية التركيز التي تستخدم قطبي هيدروجين ليست الخيار الأفضل لقياسات pH بسبب أنها ضخمة وصعبة الثبات. ولقد صممت مقاييس pH التجارية على مفاهيم الخلية الكهروكيميائية بشكل مشابه لتلك المشروحة سابقاً.

لمقياس pH قطبان كما في الشكل (٩-١) و (٩-٢). أحد هذه الأقطاب هو القطب الزجاجي المستخدم لنصف التفاعل Ag/AgCl مغموراً في محلول HCl المعلوم التركيز. وفي نهاية هذا القطب الكاشف غشاء زجاجي رقيق جداً (very thin glass membrane) والذي هو حساس لتركيز أيونات الهيدروجين. والقطب الآخر قطب مرجع يعرف بقطب الكالوميل المشبع. وهذا القطب يتألف من سلك (Pt) مغموراً في عجينة من كلوريد الزئبقوز (paste of Hg₂Cl₂ (calomel)، سائل الزئبق ومحلول KCl المشبع.

ويقيس غشاء القطب الزجاجي تركيز أيونات الهيدروجين للمحلول منسوباً الى تركيز أيونه الهيدروجيني الداخلي. والفرق في الجهد بين كلا القطبين يحول إلكترونياً (converted electronically) ليعطي قيمة pH للمحلول.

الفصل التاسع : قياس الأس الهيدروجيني

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزاري

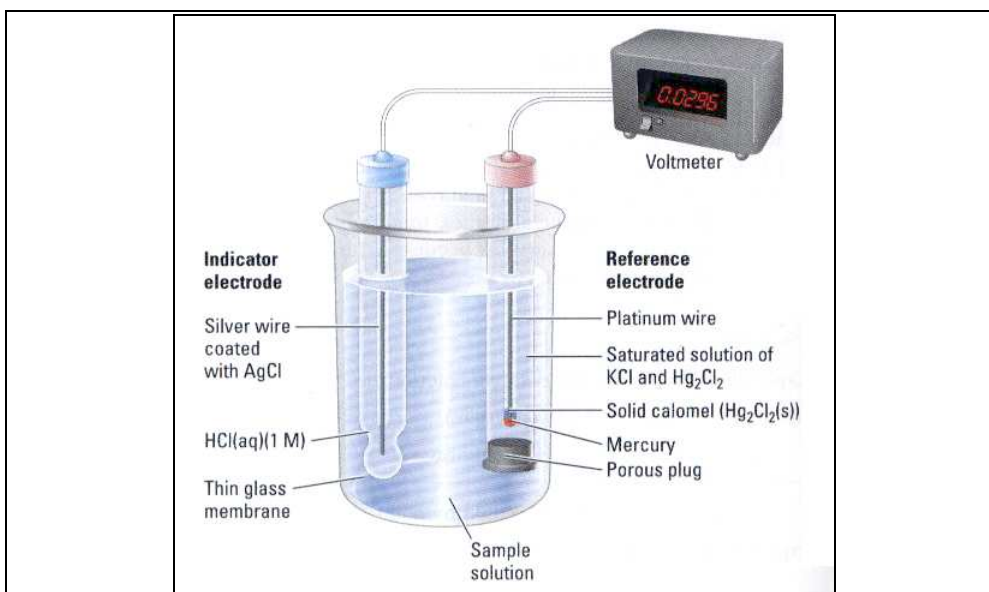


Fig. (9-1) : The electrodes and reactions of the pH meter. The glass electrode is Ag/AgCl half-cell in a standard HCl solution that is enclosed by a glass membrane. It is sensitive to the external H^+ in the solution relative to the H^+ in the internal standard HCl solution. The saturated calomel electrode is the reference electrode.

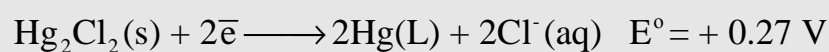


Fig. (9-2) : A pH meter uses the voltage of a cell to measure the H^+ concentration in a solution. Each change of one pH unit causes a voltage change of 0.0592 volts.

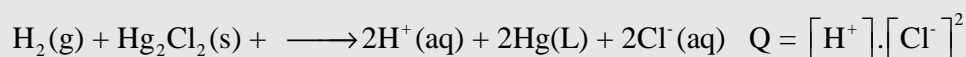
الفصل التاسع : قياس الأس الهيدروجيني

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزازي

الأس الهيدروجيني pH يمكن أن يقاس كهروكيميائياً بجهاز يسمى مقياس pH. وهذه التقنية تستخدم خلية فيها أحد الأقطاب حساس جداً لتركيز أيون الهيدروجين (قطب الزجاج) والآخر يعمل كقطب مرجع مثل قطب الكالوميل (وهو الاسم الشائع لكلوريد الزئبقوز Hg_2Cl_2). ونصف تفاعل الإختزال لقطب الكالوميل هو



وعند وصل هذا القطب بقطب هيدروجين فإن التفاعل الكلي (complete reaction) هو :



الفصل العاشر

تصنيف الأقطاب

10th Chapter

Classification of Electrodes

الفصل العاشر : تصنيف الأقطاب

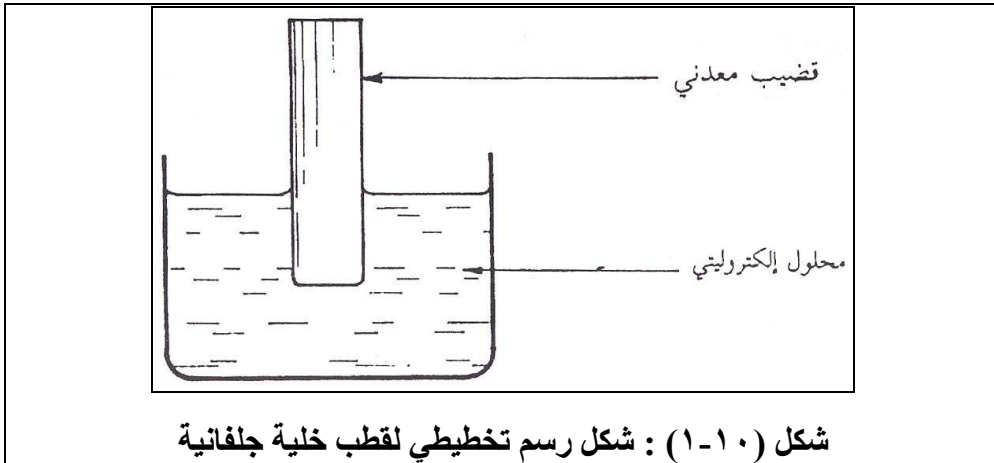
إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزازي

الفصل العاشر

تصنيف الأقطاب

Classification of Electrodes

يعتمد نوع القطب على طبيعة أو نوعية التفاعل الذي يؤدي إلى نشوء جهد القطب. وتتميز تفاعلات جميع الأقطاب – باستثناء نوع واحد منها فقط سنتحدث عنه لاحقاً – بأن التفاعل العكسي يحدث بين المادة الموجودة في المحلول بهيئة أيونية والمادة الموجودة على القطب بهيئة غير أيونية.



- فالقطب المكون من معدن نقي أو غير نقي أو المعدن المكون من لا معدن مغمور في أيونات هذا المعدن أو اللامعدن هو من هذا النوع.
- وكذلك فإن القطب المكون من معدن خامل ليس له عمل سوى القيام بدور الموصل للكهرباء ولكن تمر عليه جزيئات غاز

الفصل العاشر : تصنيف الأقطاب

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزازي

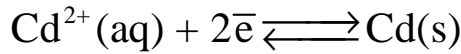
ومغمور في محلول يحتوي على أيونات المادة الغازية هو أيضاً من هذا النوع.

وكل هذه الأقطاب تتميز إضافة إلى ذلك في كون تفاعل القطب بسيطاً، بمعنى أنه يمثل حالة توازن بين أيونات المحلول والمادة التي على القطب.

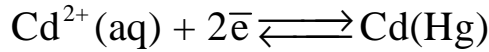
ومن الأمثلة لهذا النوع من الأقطاب :

■ **قطب الكاديوم / أيونات الكاديوم الثنائي :**

وتفاعل اختزاله :

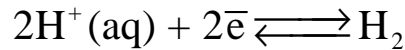


■ **قطب ملغمة الكاديوم / أيونات الكاديوم الثنائي :**



وفي هذه الحالة ليس من دور للزئبق في الملغمة سوى جعل فعالية الكاديوم أقل من الوحدة ولكن ليس له تأثير على نوعية التفاعل الحادث.

■ **قطب غاز الهيدروجين / أيونات الهيدروجين**



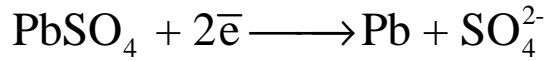
بالإضافة إلى هذه الأقطاب توجد أقطاب أخرى تتشابه معها من حيث أن التفاعل هو عبارة عن حالة توازن بين مادة القطب

الفصل العاشر : تصنيف الأقطاب

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزازي

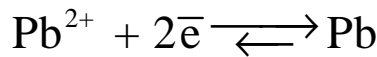
وأيونات المحلول ولكن تختلف عنها في كون التفاعل ليس بسيطاً بل مركباً من أكثر من تفاعل واحد.

فمثلاً قضيب المعدن المغطى بملح شحيح الذوبان لهذا المعدن مثل معدن الرصاص المغطى بكبريتات الرصاص (Pb/PbSO₄) فإنه يغمر في محلول يحتوي على أيونات الملح وليس كاتيونات المعدن، أي على أيونات الكبريتات (SO₄²⁻). يحدث هنا التفاعل التالي :



أي اختزال كبريتات الرصاص إلى ذرات رصاص تترسب على القضيب وكبريتات تذوب في المحلول. **ولكن هذا التفاعل هو في حقيقة الأمر محصلة حدوث تفاعلين، ويمكن إدراك ما يحدث كما يلي :**

يؤدي غمر القطب المكون من الرصاص وملح كبريتات الرصاص الشحيح الذوبان إلى حدوث ذوبان طفيف للملح بحيث يصبح المحلول مشبعاً به، أما معدن الرصاص فإنه بعد وجود أيونات الرصاص في المحلول سيحدث بينه وبينها حالة توازن كما يلي :

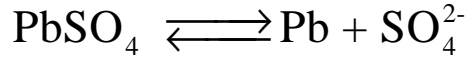


وسيكون موضع التوازن منحرفاً نحو اليمين أكثر باعتبار أيونات الرصاص لا يمكن أن توجد بكمية كبيرة في المحلول. وهذا يعني

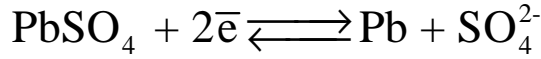
الفصل العاشر : تصنيف الأقطاب

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزازي

نوبان مزيد من كبريتات الرصاص لتعويض النقص في تركيز الأيونات محافظة على حالة التوازن غير المتجانس التي لا بد وأن تظل قائمة وهي :



وهذا يعني أن محصلة ما يحدث هو مجموع العمليتين أو التفاعلين، أي :



وهكذا نلاحظ أن مثل هذا القطب يكون تفاعله عبارة عن حالة توازن بين مادة القطب وأيونات المحلول، مثله مثل الأقطاب السابقة ولكنه يختلف عنها في أن تفاعله معقداً وليس بسيطاً.

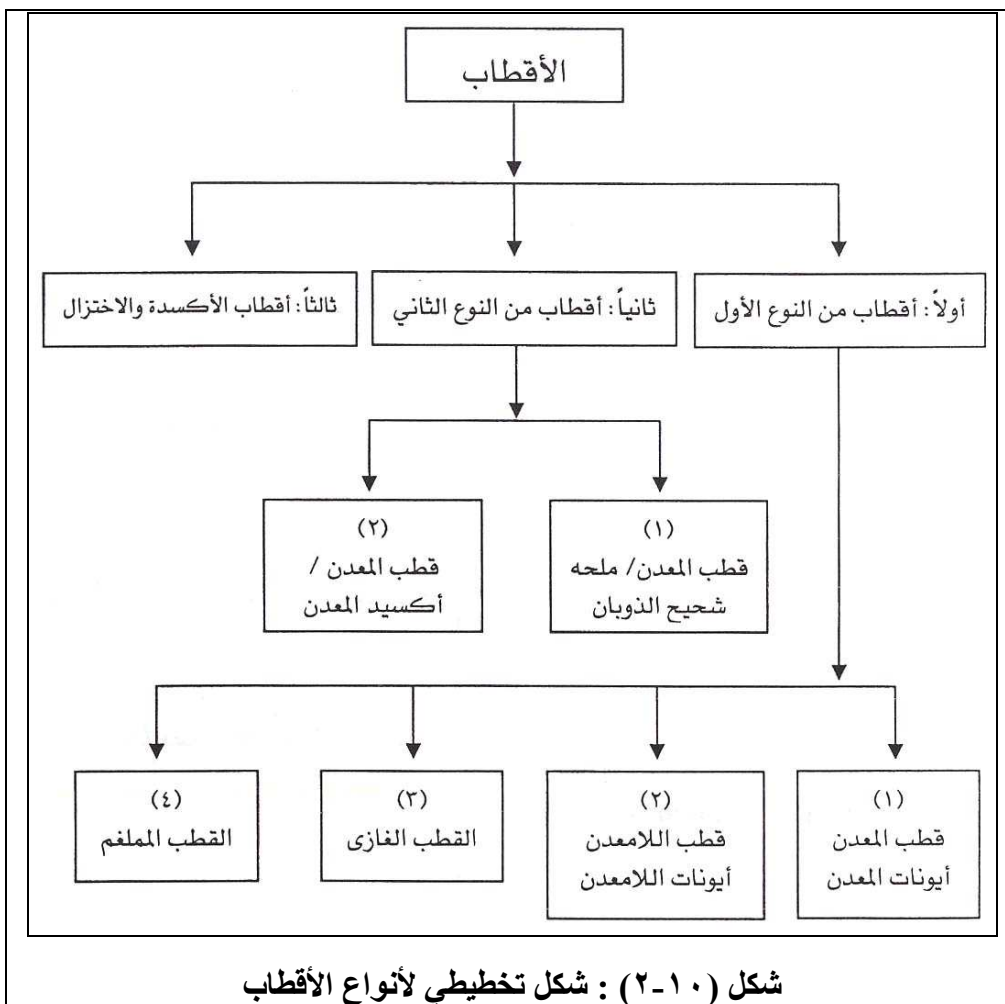
تصنف الأقطاب الأولى تحت نوع واحد بمسمى الأقطاب من النوع الأول (First Kind)، في حين تصنف الأقطاب الثانية بمسمى الأقطاب من النوع الثاني (Second Kind).

أما النوع الأخير من الأقطاب فهو يختلف عن النوعين السابقين معاً في كون التفاعل المسؤول عن نشوء جهد القطب ليس بين مادة القضيب ومادة المحلول بل بين مواد المحلول فقط وذلك في الحالة التي يحتوي فيها المحلول على أيونات نفس المادة بحالتي أكسدة مختلفتين مثل وجود أيونات الحديد الثلاثي والحديد الثنائي معاً في نفس المحلول.

الفصل العاشر : تصنيف الأقطاب

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزازي

وفيما يلي عرض لأنواع المختلفة من الأقطاب (ملخص شكل (٢-١٠)).



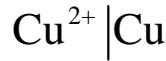
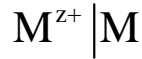
أولاً : الأقطاب من النوع الأول

(Electrodes of the First Kinds)

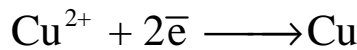
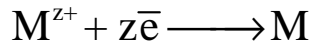
وهذه الأقطاب عدة أنواع :

(1) **قطب المعدن / أيونات المعدن** (metal/metal ion electrode)**معدن متزن مع أيوناته في المحلول :**

وهو الذي يتكون من قطب معدني (M) مثل النحاس (Cu) المغمور في محلول لأيونات المعدن (M^{z+}) مثل أيونات النحاس الثنائي (Cu^{2+}).

تمثيل القطب :

ويمكن تمثيل هذا النوع من الأقطاب بتفاعل الإختزال التالي :

ويمكن تعيين قيمة جهد القطب عند ($25\text{ }^{\circ}\text{C}$) بتطبيق معادلة

نيرنست كما يلي :

الفصل العاشر : تصنيف الأقطاب

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزازي

$$E_M = E_M^\circ - \frac{2.303 RT}{z F} \log \frac{1}{(a_{M^{z+}})}$$

$$E_M = E_M^\circ - \frac{0.0591}{z} \log \frac{1}{(a_{M^{z+}})}$$

$$E_M = E_M^\circ - \frac{0.0591}{z} \log \frac{1}{(a_{Cu^{2+}})}$$

وعند التراكيز المخففة يمكن استبدال الفعالية بالتركيز المولاري :

$$E_M = E_M^\circ - \frac{2.303 RT}{z F} \log \frac{1}{(M_{M^{z+}})}$$

$$E_M = E_M^\circ + \frac{0.0591}{z} \log (M_{M^{z+}})$$

وفي حالة النحاس فإن ($z = 2$) وتؤول المعادلة الأخيرة إلى :

$$E_M = E_M^\circ + \frac{0.0591}{z} \log (M_{M^{z+}})$$

والمعادلة $\left(E_M = E_M^\circ + \frac{0.0591}{z} \log (M_{M^{z+}}) \right)$ توضح اعتماد

الجهد القطبي على تركيز أيونات المعدن ($M_{M^{z+}}$) في المحلول.

وعندما يساوي تركيز الأيونات في المحلول الوحدة ($M_{M^{z+}} = 1$)

فإن جهد القطب يساوي جهد القطب القياسي الذي تؤخذ قيمته من

جدول السلسلة الكهروكيميائية.

الفصل العاشر : تصنيف الأقطاب

إعداد / د. عمر بن عبد الله الهزازي

$$E_M = E_M^{\circ} + \frac{0.0591}{z} \log (M_{Cu^{2+}})$$

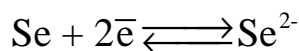
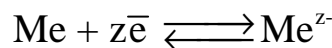
$$E_M = E_M^{\circ} + \frac{0.0591}{z} \log (1)$$

$$E_M = E_M^{\circ} + \frac{0.0591}{z} \times (0)$$

$$E_M = E_M^{\circ}$$

حيث أن $(\log 1 = 0)$.**٢) قطب الالمعدن / أيونات الالمعدن****(non-metal/non-metal ions electrode)**

وهو الذي يتكون من قطب لا معدني (Me) مثل السلينيوم (Se) المغمور في محلول لأيونات الالمعدن (Me^{z-}) مثل أيونات السلينيوم الثنائي (Se^{2-}) :

تمثيل القطب :**تفاعل القطب :**

الفصل العاشر : تصنيف الأقطاب

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزازي

ولحساب جهد القطب عند (25 °C) نطبق معادلة نيرنست :

$$E_{Me} = E_{Me}^{\circ} - \frac{2.303 RT}{z F} \log(a_{Me^{z+}})$$

$$E_{Me} = E_{Me}^{\circ} - \frac{0.0591}{z} \log(a_{Me^{z+}})$$

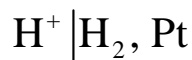
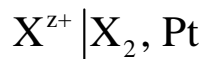
$$E_{Se} = E_{Se}^{\circ} - \frac{0.0591}{2} \log(a_{Se^{2-}})$$

٣) القطب الغازي (Gas Electrode)

وهو الذي يتكون من غاز (X_2) مثل الهيدروجين (H_2) أو الكلور (Cl_2) الممرر في محلول لأيونات نفس الغاز ($X^{z\pm}$) مثل (H^+) أو (Cl^-) ويتطلب الأمر في هذا النوع من الأقطاب – كما مر معنا بالنسبة لقطب الهيدروجين مثلاً – وجود موصل معدني خامل، بمعنى أنه لا يدخل في تفاعل القطب ولكنه يقوم إما بدور المانح أو الآخذ للإلكترونات فقط، ويستعمل معدن البلاتين غالباً لهذا الغرض.

تمثيل القطب :

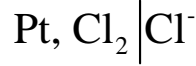
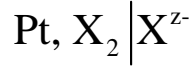
إما :



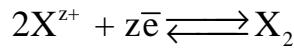
الفصل العاشر : تصنيف الأقطاب

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزازي

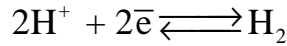
أو :



وتفاعل القطب إما :

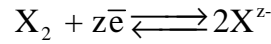


$$E = E^\circ - \frac{RT}{zF} \ln \frac{a_{\text{X}_2}}{(a_{\text{X}^{z+}})^2}$$

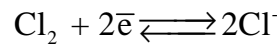


$$E = E^\circ - \frac{RT}{2F} \ln \frac{a_{\text{H}_2}}{(a_{\text{H}^+})^2}$$

أو :



$$E = E^\circ - \frac{RT}{zF} \ln \frac{(a_{\text{X}^{z-}})^2}{a_{\text{X}_2}}$$

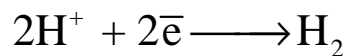


$$E = E^\circ - \frac{RT}{2F} \ln \frac{(a_{\text{Cl}^-})^2}{a_{\text{Cl}_2}}$$

تطبيقات حسابية على الأقطاب الغازية

أ) غاز الهيدروجين متزن مع أيونات الهيدروجين في المحلول

ويكون تفاعل اختزال هذا القطب :



الفصل العاشر : تصنيف الأقطاب

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزاري

ولتعيين جهد هذا القطب نطبق معادلة نيرنست :

$$E_H = E_H^{\circ} - \frac{0.0592}{2} \log \frac{[H_2]}{[H^+]^2}$$

وعند التعبير بالضغط الجزئي للهيدروجين بدلاً من التركيز

المولاري نحصل على :

$$E_H = E_H^{\circ} - \frac{0.0592}{2} \log \frac{P_{H_2}}{[H^+]^2}$$

وعندما يساوي ضغط غاز الهيدروجين الضغط الجوي

($P_{H_2} = 1$) فإن العلاقة $\left(E_H = E_H^{\circ} - \frac{0.0592}{2} \log \frac{P_{H_2}}{[H^+]^2} \right)$ تصبح :

$$E_H = E_H^{\circ} - \frac{0.0592}{2} \log \frac{1}{[H^+]^2}$$

وبترتيب العلاقة $\left(E_H = E_H^{\circ} - \frac{0.0592}{2} \log \frac{1}{[H^+]^2} \right)$ نحصل على :

$$E_H = E_H^{\circ} + \frac{0.0592}{2} \log [H^+]^2$$

$$E_H = E_H^{\circ} + \frac{2 \times 0.0592}{2} \log [H^+]$$

$$\Rightarrow E_H = E_H^{\circ} + 0.0592 \log [H^+]$$

الفصل العاشر : تصنيف الأقطاب

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزازي

ومن المعلوم أن جهد قطب الهيدروجين القياسي يساوي الصفر
($E_{H_2}^{\circ} = 0$) (عند الظروف القياسية (1 atm , $[H^+] = 1 \text{ M}$))
وبالتعويض بهذه القيمة في العلاقة

$$: \text{ نحصل على } (E_H = E_H^{\circ} + 0.0592 \log [H^+])$$

$$E_H = E_H^{\circ} + 0.0592 \log [H^+]$$

$$E_H = 0 + 0.0592 \log [H^+]$$

$$\Rightarrow E_H = 0.0592 \log [H^+]$$

ومن المعلوم أن ($\text{pH} = -\log [H^+]$) وبالتعويض بهذه العلاقة في

$$: \text{ المعادلة } (E_H = 0.0592 \log [H^+]) \text{ نحصل على } :$$

$$\therefore E_H = 0.0592 \log [H^+]$$

$$\therefore \text{pH} = -\log [H^+]$$

$$E_H = -0.0592 (-\log [H^+])$$

$$\Rightarrow E_H = -0.0592 \text{ pH}$$

ومن المعادلة ($E_H = -0.0592 \text{ pH}$) يتضح أن قطب الهيدروجين
يستخدم لقياس قيمة pH للمحاليل. كما يلاحظ أن قيمة جهد قطب
الهيدروجين تقل بازدياد قيمة pH (تصبح أكثر سالبة).

الفصل العاشر : تصنيف الأقطاب

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزازي

وأما قيمة جهد قطب الهيدروجين في الظروف القياسية :
 $(P_{H_2} = 1, a_{H^+} = 1)$ ، فهو يساوي صفراً عند جميع درجات الحرارة.

مثال

احسب قيمة جهد قطب الهيدروجين عند :

(pH = 2, pH = 5, pH = 7, pH = 10, pH = 14)

ماذا تستنتج من العلاقة بين ازدياد قيمة pH للمحاليل وقيمة جهد قطب الهيدروجين.

الحل

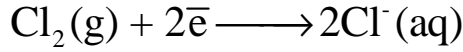
بازدياد قيمة pH للمحلول يصبح جهد قطب الهيدروجين أكثر سالبية	$E_H = -0.0592 \text{ pH}$	pH
	- 0.1184 V	2
	- 0.296 V	5
	- 0.4144 V	7
	- 0.592 V	10
	- 0.8288 V	14

الفصل العاشر : تصنيف الأقطاب

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزاري

ب) غاز الكلور المتزن مع أيونات الكلوريد في المحلول

ويمكن تمثيل تفاعل الإختزال لهذا النوع من الأقطاب كما يلي :



ويمكن حساب جهد هذا القطب بتطبيق معادلة نيرنست كما يلي :

$$E_{\text{Cl}_2} = E_{\text{Cl}_2}^{\circ} - \frac{0.0592}{2} \log \frac{[\text{Cl}^-]^2}{[\text{Cl}_2]}$$

وعند التعويض بالضغط لغاز الهيدروجين بدلاً من التركيز المولاري :

$$E_{\text{Cl}_2} = E_{\text{Cl}_2}^{\circ} - \frac{0.0592}{2} \log \frac{[\text{Cl}^-]^2}{P_{\text{Cl}_2}}$$

وعندما يكون الضغط لغاز الكلور يساوي واحد ضغط جوي فإن

$$\text{المعادلة} \left(E_{\text{Cl}_2} = E_{\text{Cl}_2}^{\circ} - \frac{0.0592}{2} \log \frac{[\text{Cl}^-]^2}{P_{\text{Cl}_2}} \right) \text{تؤول الى :}$$

$$E_{\text{Cl}_2} = E_{\text{Cl}_2}^{\circ} - \frac{0.0592}{2} \log \frac{[\text{Cl}^-]^2}{1}$$

$$E_{\text{Cl}_2} = E_{\text{Cl}_2}^{\circ} - \frac{0.0592}{2} \log [\text{Cl}^-]^2$$

$$E_{\text{Cl}_2} = E_{\text{Cl}_2}^{\circ} - \frac{2 \times 0.0592}{2} \log [\text{Cl}^-]$$

$$\Rightarrow E_{\text{Cl}_2} = E_{\text{Cl}_2}^{\circ} - 0.0592 \log [\text{Cl}^-]$$

الفصل العاشر : تصنيف الأقطاب

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزازي

والمعادلة الأخيرة ($E_{Cl_2} = E_{Cl_2}^{\circ} - 0.0592 \log [Cl^-]$) توضح تغير جهد القطب لغاز الكلور مع تركيز أيونات الكلوريد.

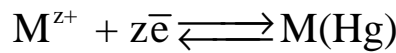
٤ القطب الملمغم (amalgam electrode)

وهو الذي يتكون من ملغمة معدنية (M, Hg) مثل ملغمة الكاديوم (Cd, Hg) المغمورة في محلول يحتوي على أيونات المعدن (M^{z+}) مثل (Cd^{2+}). ويؤدي وجود الزئبق الى جعل فعالية المعدن أقل من الوحدة بمقدار يعتمد على كمية الزئبق.

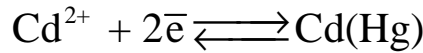
تمثيل القطب :



تفاعل القطب :



$$E = E^{\circ} - \frac{RT}{zF} \ln \frac{1}{(a_{M^{z+}})}$$



$$E = E^{\circ} - \frac{RT}{2F} \ln \frac{1}{(a_{Cd^{2+}})}$$

الفصل العاشر : تصنيف الأقطاب

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزازي

تجمع الأنواع الأربعة السابقة صفة مشتركة واحدة، وهي أن تفاعل القطب هو أكسدة واختزال لمادتين أحدهما في المحلول والأخرى على القطب المغمور في هذا المحلول، وذلك خلافاً لما هو عليه الحال في النوعين التاليين كما سيتضح بعد قليل. ولهذا السبب جعلت هذه الأقطاب في قسم واحد تنتمي جميعها إليه وهو قسم الأقطاب من النوع الأول.

ثانياً : الأقطاب من النوع الثاني**Electrodes of the Second Kind**

هذه الأقطاب متعددة الأنواع هي الأخرى، غير أن لها أهمية خاصة. فمنها تكون الأقطاب المرجعية التي سبق الحديث عنها، مثل قطب الكالوميل (Hg/Hg_2Cl_2)، أو قطب الفضة كلوريد الفضة ($Ag/AgCl$).

وهذا النوع من الأقطاب :

- يتكون من معدن (مثلاً الفضة) مغطى بطبقة من أحد مركباته الشحيحة الذوبان (كلوريد الفضة $AgCl$) أو بروميد الفضة ($AgBr$)... الخ) ومغمور في محلول يحتوي على الأيون الآخر للملح وليس على أيون المعدن نفسه (أي كلوريد Cl^- أو بروميد Br^-).

الفصل العاشر : تصنيف الأقطاب

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزازي

- ومنها كذلك الأقطاب التي يغطي فيها سطح المعدن بأكسيد المعدن ويغمر في محلول يحتوي على أيونات الهيدروكسيد (OH⁻) حيث يكون القطب عكسياً بالنسبة لهذه الأيونات. وفيما يلي عرض لهذين النوعين.

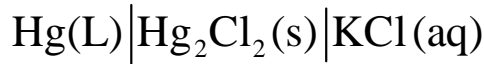
أ) قطب المعدن / ملح شحيح الذوبان

(metal/insoluble salt electrode)

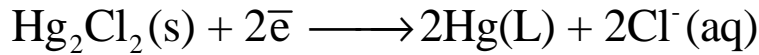
هذا النوع من الأقطاب عبارة عن فلز ومعه ملح من أملاح الفلز شحيحة الذوبان ثم محلول الإلكتروليت الذي يحتوي على الأنيون المشترك، ومن أمثلة هذا النوع :

أ) قطب الكالوميل (Calomel Electrode)

والذي يمكن الترميز له كما يلي :



ويمكن تمثيل تفاعل الإختزال لهذا القطب على النحو التالي :



ويمكن الحصول على جهد القطب بتطبيق معادلة نيرنست كما يلي :

$$E_{\text{Hg}_2\text{Cl}_2} = E_{\text{Hg}_2\text{Cl}_2}^0 - \frac{0.0592}{2} \log \frac{[\text{Hg}]^2 [\text{Cl}^-]^2}{[\text{Hg}_2\text{Cl}_2]}$$

الفصل العاشر : تصنيف الأقطاب

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزازي

ومن المتفق عليه أن تراكيز المواد الصلبة والسائلة تساوي الوحدة عند حساب رائر التفاعل (Q) فهي داخلة في قيمة ثابت التفاعل، لذلك فإن المعادلة السابقة تؤول الى :

$$E_{\text{Hg}_2\text{Cl}_2} = E_{\text{Hg}_2\text{Cl}_2}^{\circ} - \frac{0.0592}{2} \log [\text{Cl}^-]^2$$

وبترتيب المعادلة $\left(E_{\text{Hg}_2\text{Cl}_2} = E_{\text{Hg}_2\text{Cl}_2}^{\circ} - \frac{0.0592}{2} \log [\text{Cl}^-]^2 \right)$ نحصل على :

$$E_{\text{Hg}_2\text{Cl}_2} = E_{\text{Hg}_2\text{Cl}_2}^{\circ} - \frac{2 \times 0.0592}{2} \log [\text{Cl}^-]$$

$$\Rightarrow E_{\text{Hg}_2\text{Cl}_2} = E_{\text{Hg}_2\text{Cl}_2}^{\circ} - 0.0592 \log [\text{Cl}^-]$$

والمعادلة $\left(E_{\text{Hg}_2\text{Cl}_2} = E_{\text{Hg}_2\text{Cl}_2}^{\circ} - 0.0592 \log [\text{Cl}^-] \right)$ توضح تغير جهد قطب الكالوميل مع تركيز أيونات الكلوريد $[\text{Cl}^-]$. وتوجد ثلاث قيم لجهد قطب الكالوميل وفقاً لتركيز أيون الكلوريد (جدول ١٠-١)، ويستخدم عادة كلوريد البوتاسيوم KCl.

جدول (١٠-١)

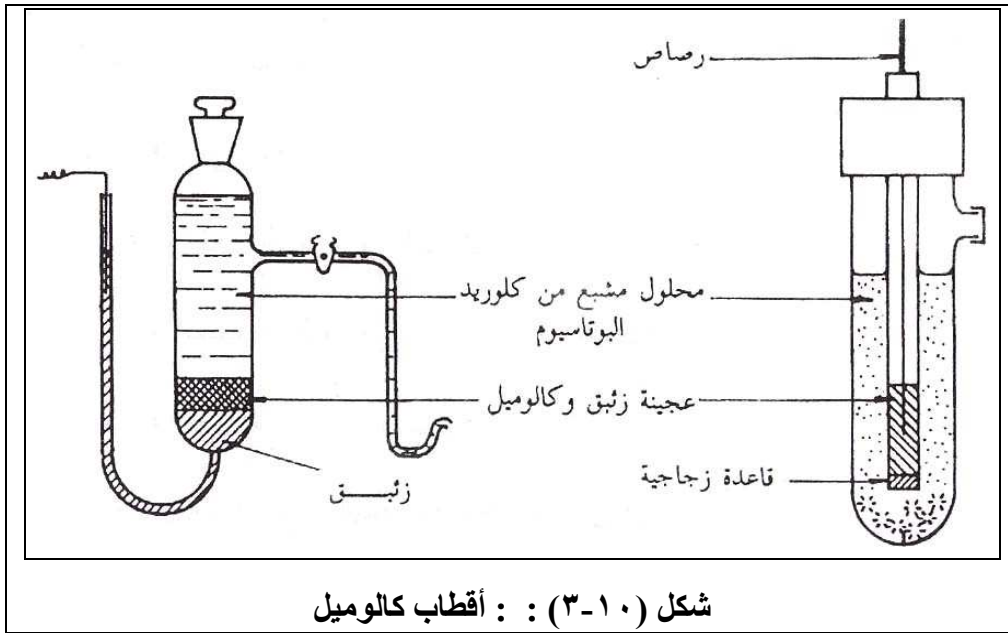
Saturated	1 mol/L	0.1 mol/L	$[\text{Cl}^-]$
0.2422	0.2812	0.3337	الجهد (V)

الفصل العاشر : تصنيف الأقطاب

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزاري

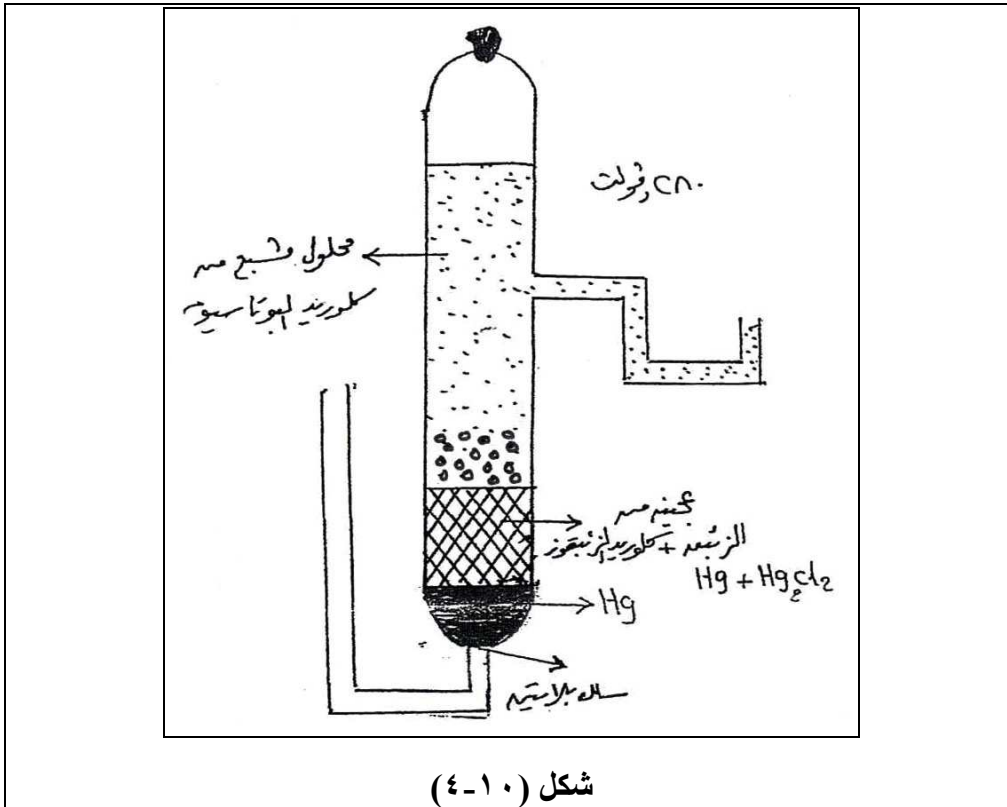
ومن العلاقة $(E_{\text{Hg}_2\text{Cl}_2} = E_{\text{Hg}_2\text{Cl}_2}^{\circ} - 0.0592 \log [\text{Cl}^-])$ يتضح أنه بإنقاص تركيز ايون الكلوريد يصبح جهد قطب الكالوميل أكثر إيجابية.

ويمكن تحضير قطب الكالوميل بسهولة (شكل (٣-١٠، ٤-١٠)) وقيمة جهده تظل ثابتة ولا تتأثر بدرجة الحرارة، وعادة يستخدم كقطب قياس.



الفصل العاشر : تصنيف الأقطاب

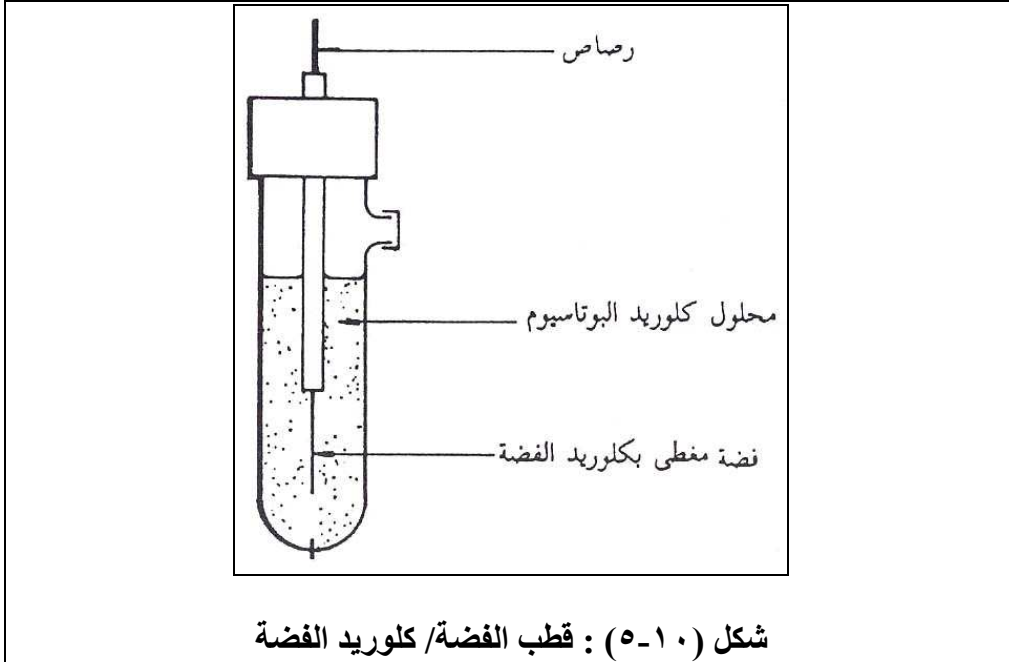
إعداد / د. عمر بن عبد الله الهزازي



الفصل العاشر : تصنيف الأقطاب

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزازي

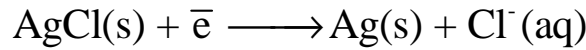
ب) قطب الفضة – كلوريد الفضة :



يمكن الترميز لهذا القطب (شكل ٥-١٠) كما يلي :



وتكون معادلة تفاعل الإختزال له :



ويحسب جهد القطب وفقاً لمعادلة نيرنست كما يلي :

$$E_{\text{AgCl}} = E_{\text{AgCl}}^{\circ} - \frac{0.0592}{1} \log \frac{[\text{Ag}][\text{Cl}^{-}]}{[\text{AgCl}]}$$

$$\Rightarrow E_{\text{AgCl}} = E_{\text{AgCl}}^{\circ} - 0.0592 \log [\text{Cl}^{-}]$$

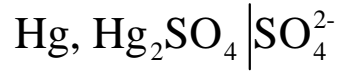
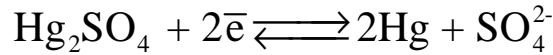
وتوضح هذه المعادلة تغير جهد القطب مع تركيز أيونات الكلوريد.

الفصل العاشر : تصنيف الأقطاب

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزازي

ج) قطب الزئبق / كبريتات الزئبق الأحادي

وهو يتكون من بركة زئبق مغطاة بعجينة الزئبق مع كبريتات الزئبق الأحادي، وكل ذلك مغمور في محلول يحتوي على أيونات الكبريتات مثل محلول حمض الكبريت (H_2SO_4).

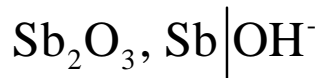
تمثيل القطب :**تفاعل القطب :**

$$E = E^0 - \frac{RT}{2F} \ln a_{SO_4^{2-}}$$

٢) قطب المعدن / أكسيد المعدن

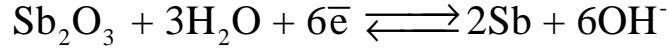
(metal/metal oxide electrode)

هذه الأقطاب تكون عكسية بالنسبة لأيونات (OH^-) في المحلول ومن الأمثلة على ذلك ما يلي :

أ) قطب الأنثيمون / أكسيد الأنثيمون**تمثيل القطب :**

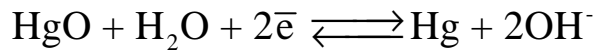
الفصل العاشر : تصنيف الأقطاب

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزازي

تفاعل القطب :

وبتطبيق معادلة نيرنست لحساب الجهد :

$$E = E^{\circ} - \frac{RT}{6F} \ln (a_{\text{OH}^-})^6$$

ب) قطب الزئبق / أكسيد الزئبق الثنائي**تفاعل القطب :**

وبتطبيق معادلة نيرنست لحساب جهد القطب :

$$E = E^{\circ} - \frac{RT}{2F} \ln (a_{\text{OH}^-})^2$$

وتستعمل هذه الأقطاب (المعدن/ أكسيد المعدن) أقطاباً مرجعية في المحاليل الحمضية أو القاعدية. وهذان القطبان المذكوران أعلاه للمحاليل القاعدية، ولكن لا يستخدم الأول منهما لأن أكسيد الأنثيمون غير مستقر ويتحول إلى أكاسيد أخرى بتعرضه للمحيط الخارجي. والزنبيق/ أكسيد الزئبق يصلح للمحاليل القاعدية فقط لأن أكسيد الزئبق الثنائي يذوب في الوسط الحمضي.

الفصل العاشر : تصنيف الأقطاب

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزازي

ومن فوائد هذه الأقطاب استعمالها لحساب الرقم الهيدروجيني (pH). فمثلاً بالنسبة لقطب الزئبق / أكسيد الزئبق يمكن في معادلة نيرنست الخاصة به التعويض عن (a_{OH^-}) بفعالية أيونات الهيدروجين، حيث :

$$a_{OH^-} = \frac{K_w}{a_{H^+}}$$

وبأخذ (ln) للطرفين :

$$a_{OH^-} = \frac{K_w}{a_{H^+}}$$

$$\ln a_{OH^-} = \ln \frac{K_w}{a_{H^+}}$$

$$\ln a_{OH^-} = \ln K_w - \ln a_{H^+}$$

$$\ln a_{OH^-} = \ln K_w - 2.303 \log a_{H^+}$$

$$\ln a_{OH^-} = \ln K_w + 2.303 (-\log a_{H^+})$$

$$\ln a_{OH^-} = \ln K_w + 2.303 \text{ pH}$$

ومن معادلة نيرنست :

$$E = E^0 - \frac{RT}{F} \ln a_{OH^-}$$

الفصل العاشر : تصنيف الأقطاب

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزازي

وبالتعويض بالقيمة $(\ln a_{\text{OH}^-} = \ln K_w + 2.303 \text{ pH})$ في

معادلة نيرنست $\left(E = E^\circ - \frac{RT}{F} \ln a_{\text{OH}^-} \right)$ نحصل على :

$$\ln a_{\text{OH}^-} = \ln K_w + 2.303 \text{ pH}$$

$$E = E^\circ - \frac{RT}{F} \ln a_{\text{OH}^-}$$

$$E = E^\circ - \frac{RT}{F} (\ln K_w + 2.303 \text{ pH})$$

$$\Rightarrow E = E^\circ - \frac{RT}{F} \ln K_w - \frac{2.303 RT}{F} \text{ pH}$$

حيث يمكن حساب (pH) من هذه المعادلة الأخيرة

$$\left(E = E^\circ - \frac{RT}{F} \ln K_w - \frac{2.303 RT}{F} \text{ pH} \right)$$

الفصل العاشر : تصنيف الأقطاب

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزازي

ثالثاً : الأقطاب من النوع الثالث

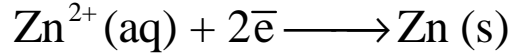
Electrode of the Third Kind

هذا النوع يتكون القطب فيه من فلز صلب (M) مغمور في محلول يتكون من ملحين شحيحي الذوبان، أحدهما ملح للفلز (M) والآخر لفلز نشط مثل الكالسيوم (Ca)، ويوجد بين الملحيتين أنيون مشترك. ويمكن توضيحه بالمثال التالي :



(حمض الأوكساليك تركيبه : $\text{HO}_2\text{CCO}_2\text{H}$).

وجهد قطب الخارصين من النوع الأول يمكن إيجاده كما يلي :



$$E_{\text{Zn}} = E_{\text{Zn}}^{\circ} - \frac{0.0592}{2} \log \frac{1}{[\text{Zn}^{2+}]}$$

$$\Rightarrow E_{\text{Zn}} = E_{\text{Zn}}^{\circ} + \frac{0.0592}{2} \log [\text{Zn}^{2+}]$$

وحيث أن كلاً من أوكسالات الخارصين وأوكسالات الكالسيوم أملاح شحيحة الذوبان فإن :

الفصل العاشر : تصنيف الأقطاب

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزازي

$$[\text{Zn}^{2+}][\text{OX}^{2-}] = K_s \Rightarrow [\text{OX}^{2-}] = \frac{K_s}{[\text{Zn}^{2+}]}$$

$$[\text{Ca}^{2+}][\text{OX}^{2-}] = K'_s \Rightarrow [\text{OX}^{2-}] = \frac{K'_s}{[\text{Ca}^{2+}]}$$

وحيث أن تركيز أنيونات الأوكسالات في المحلول واحدة لكل من
الملحين :

$$[\text{OX}^{2-}] = \frac{K_s}{[\text{Zn}^{2+}]}$$

$$[\text{OX}^{2-}] = \frac{K'_s}{[\text{Ca}^{2+}]}$$

$$\Rightarrow \frac{K_s}{[\text{Zn}^{2+}]} = \frac{K'_s}{[\text{Ca}^{2+}]}$$

$$\Rightarrow [\text{Zn}^{2+}] = \frac{K_s [\text{Ca}^{2+}]}{K'}$$

وبالتعويض بالعلاقة $\left([\text{Zn}^{2+}] = \frac{K_s [\text{Ca}^{2+}]}{K'} \right)$ في المعادلة

$$\text{نحصل على : } \left(E_{\text{Zn}} = E_{\text{Zn}}^{\circ} + \frac{0.0592}{2} \log [\text{Zn}^{2+}] \right)$$

$$\therefore [\text{Zn}^{2+}] = \frac{K_s [\text{Ca}^{2+}]}{K'}$$

$$\therefore E_{\text{Zn}} = E_{\text{Zn}}^{\circ} + \frac{0.0592}{2} \log [\text{Zn}^{2+}]$$

$$\Rightarrow E_{\text{Zn}} = E_{\text{Zn}}^{\circ} + \frac{0.0592}{2} \log \frac{K_s [\text{Ca}^{2+}]}{K'}$$

الفصل العاشر : تصنيف الأقطاب

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزازي

وبترتيب المعادلة $\left(E_{Zn} = E_{Zn}^{\circ} + \frac{0.0592}{2} \log \frac{K_s [Ca^{2+}]}{K'} \right)$ نحصل

على :

$$E_{Zn} = E_{Zn}^{\circ} + \frac{0.0592}{2} \log \frac{K_s [Ca^{2+}]}{K'}$$

$$E_{Zn} = E_{Zn}^{\circ} + \frac{0.0592}{2} \log \frac{K_s}{K'} + \frac{0.0592}{2} \log [Ca^{2+}]$$

$$E_{Zn} = \left(E_{Zn}^{\circ} + \frac{0.0592}{2} \log \frac{K_s}{K'} \right) + \frac{0.0592}{2} \log [Ca^{2+}]$$

$$\Rightarrow E_{Zn} = (E^{\bar{o}}) + \frac{0.0592}{2} \log [Ca^{2+}]$$

حيث أن :

K : ثابت حاصل الإذابة لملاح أوكسالات الخارصين

K' : ثابت حاصل الإذابة لملاح أوكسالات الكالسيوم.

$$(E^{\bar{o}}) = \left(E_{Zn}^{\circ} + \frac{0.0592}{2} \log \frac{K_s}{K'} \right) \text{ و}$$

ومن المعادلة $\left(E_{Zn} = (E^{\bar{o}}) + \frac{0.0592}{2} \log [Ca^{2+}] \right)$ يتضح أن

جهد قطب الخارصين يعتمد على تركيز أيونات الكالسيوم.

الفصل العاشر : تصنيف الأقطاب

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزازي

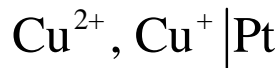
رابعاً : أقطاب الأكسدة والإختزال(Oxidation – Reduction Electrodes)
Redox Electrodes

تحدث عمليتا الأكسدة والإختزال لجميع الأقطاب ولكن توجد أقطاب ينشأ فيها الجهد بفعل غمر قضيب معدن خامل مثل البلاتين في محلول يحتوي على أيونات مادة ما بحالتي أكسدة مختلفتين، حيث يكون تفاعل الأكسدة والإختزال هنا هو بين هاتين الحالتين وهو الذي يؤدي الى اكتساب القطب لجهد كهربائي. ويقوم المعدن الخامل بدور الوسيط الذي يحدث بسببه التفاعل. ولهذا السبب خص هذا النوع من الأقطاب بهذا الاسم.

أقطاب الأكسدة والإختزال من النوع الذي يحدث تبادل إلكترونات بين قطب خامل مثل البلاتين والذهب ومحلول أيوني له اثنين من حالات الأكسدة.

ومن الأمثلة على ذلك :

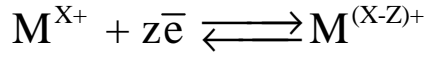
- قضيب بلاتين مغمور في محلول يحتوي على أيونات كل من النحاس الثنائي (Cu^{2+}) والنحاس الأحادي (Cu^+).

تمثيل القطب :

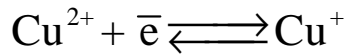
الفصل العاشر : تصنيف الأقطاب

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزازي

تفاعل القطب :



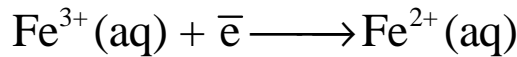
$$E = E^{\circ} - \frac{RT}{zF} \ln \frac{a_{M^{(X-Z)+}}}{a_{M^{X+}}} \quad \text{Nernst's Equation}$$



$$E = E^{\circ} - \frac{RT}{F} \ln \frac{a_{Cu^{+}}}{a_{Cu^{2+}}} \quad \text{Nernst's Equation}$$

■ سلك بلاتين مغموس في مخلوط يحتوي على أيونات الحديدوز والحديدك، ونجد أن الحديدوز (Fe^{2+}) عنده القابلية للأكسدة إلى الحديدك (Fe^{3+}) وإعطاء البلاتين إلكترونات، وكذلك أيون الحديدك يمكن اختزاله إلى أيون الحديدوز (Fe^{2+}) ويكتسب إلكترونات من قطب البلاتين.

ويمكن تمثيل تفاعل القطب كالاتي :

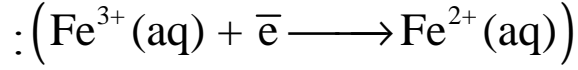


ويتضح أن سلك البلاتين لا يشارك في التفاعل ولكنه مجرد موصل معدني لإعطاء الإلكترونات أو أخذها من المحلول.

الفصل العاشر : تصنيف الأقطاب

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزاري

وبتطبيق معادلة نيرنست على التفاعل

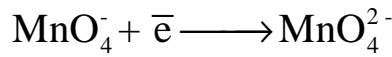


$$E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}} = E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}^{\circ} - \frac{0.0592}{1} \log \frac{[\text{Fe}^{2+}]}{[\text{Fe}^{3+}]}$$

وجهد هذا القطب يتم تعيينه بالنسبة بين : $\left(\frac{[\text{Fe}^{2+}]}{[\text{Fe}^{3+}]} \right)$

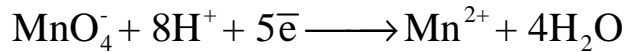
وتوجد أمثلة أخرى لأقطاب الأكسدة والإختزال مثل :

- $\text{MnO}_4^- | \text{MnO}_4^{2-}$ permanganate/mangnate



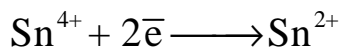
$$E = E^{\circ} - \frac{0.0592}{1} \log \frac{[\text{MnO}_4^{2-}]}{[\text{MnO}_4^-]}$$

- $\text{MnO}_4^- | \text{Mn}^{2+}$ permanganate/manganous



$$E = E^{\circ} - \frac{0.0592}{5} \log \frac{[\text{Mn}^{2+}]}{[\text{MnO}_4^-][\text{H}^+]^8}$$

- $\text{Sn}^{4+}/\text{Sn}^{2+}$ satanous/stanic



$$E = E^{\circ} - \frac{0.0592}{2} \log \frac{[\text{Sn}^{2+}]}{[\text{Sn}^{4+}]}$$

الفصل الحادي عشر

تصنيف الخلايا

11th Chapter

Classification of Cells

الفصل الحادي عشر : تصنيف الخلايا

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزازي

الفصل الحادي عشر

تصنيف الخلايا

Classification of Cells

يعتمد تصنيف الخلايا الجلفانية بصورة أولية على أساسين هما :

أولاً : سبب اختلاف جهدي نصفي الخلية :

وبناءً على هذا الأساس فإن الخلايا تنقسم الى قسمين :

(أ) خلايا تركيز (Concentration Cells)

(ب) خلايا كيميائية (Chemical Cells)

ثانياً : طريقة وصل نصفي الخلية

وبناءً على هذا الأساس فإن الخلايا تنقسم الى قسمين :

(أ) خلايا غير مصحوبة بانتقال (Cells with no Transport)

(ب) خلايا مصحوبة بانتقال (Cells with Transport)

أولاً : سبب اختلاف جهدي نصفي الخلية :

(أ) خلايا التركيز Concentration Cells

يختلف جهدا نصفي هذا النوع من الخلايا بسبب اختلاف التركيز في كل نصف. وهذا يعني أن القطبين متشابهان من ناحية النوع كيميائياً، فكلاهما يكون قطب هيدروجين، أو كلاهما يكون قطب فضة/كلوريد

الفصل الحادي عشر : تصنيف الخلايا

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزازي

فضة، على سبيل المثال. مما يدل على أن تفاعل الخلية لا يتضمن تغيرات كيميائية إلا أن القطبين يختلفان في التركيز :

فخلية من قطبي هيدروجين مثلاً يمكن أن تكون ذات جهد

كهربائي بسبب اختلاف :

• إما ضغط الهيدروجين

• أو تركيز أيونات الهيدروجين في النصفين

وخلية من قطبي فضة/كلوريد فضة يمكن أن تكون ذات جهد

كهربائي إذا اختلف تركيز أيونات الكلوريد في النصفين. **وخلية التركيز**

ذات أنواع هي الأخرى كما سنفصل لاحقاً. وتجدر الإشارة هنا إلى أن

السبب في كون ($\Delta G < 0$) أي ($\Delta G = -$) يعود لانتقال المادة بين

نصفي الخلية.

(ب) خلايا كيميائية (Chemical Cells)

يختلف جهدا نصف هذا النوع من الخلايا بسبب اختلاف القطبين

كيميائياً. فأحدهما يكون قطب هيدروجين والآخر قطب نحاس مثلاً. أي

أن الخلية تتكون من قطبين مختلفين مادياً كيميائياً. وتجدر الإشارة هنا

إلى أن السبب في كون ($\Delta G < 0$) أي ($\Delta G = -$) يعود لحدوث تفاعل

كيميائي في الخلية.

الفصل الحادي عشر : تصنيف الخلايا

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزازي

ثانياً : طريقة وصل نصفي الخلية :

سبق التنويه عن طرق وصل الأقطاب المختلفة لتكوين خلية جلفانية، وما لذلك من آثار حسب طريقة الوصل. فعندما يكون القطبان مغموران في محلولين مختلفين فإن وصل المحلولين ببعض يتضمن حدوث انتقال للأيونات من أحدهما للآخر. ويوصف هذا الانتقال على أنه عملية انتشار أيضاً. وإذا كانت سرعة انتقال الأيونات المختلفة في المحلولين مختلفة – كما هو الأمر في أغلب الأحوال – فإن الأمر سيقود عند التوازن إلى حدوث انفصال في الشحنات (Charge Separation) بمعنى أن الشحنات الموجبة ستتركز على أحد جانبي منطقة الإتصال في حين تتركز الشحنات السالبة على الجانب الآخر. وهذا يعني بكل بساطة نشوء جهد كهربائي في هذه المنطقة لا بد من أخذه بالإعتبار بالنسبة لجهد الخلية. وتعتمد قيمة هذا الجهد على سرعات وشحنات الأيونات ولكنها تكون عادة في حدود (0.15 V). يسمى هذا الجهد بجهد اتصال السائلين أو جهد الوصلة السائلة (Liquid Junction Potential)، كما يسمى بجهد الانتشار (Diffusion Potential). ومن ناحية أخرى فإنه من الممكن وصل المحلولين بواسطة قنطرة ملحية يغمر أحد طرفيها في أحد المحلولين والطرف الآخر في المحلول الآخر. وفي هذه الحالة سيوجد اتصالان سائلان غير أن الملح المستخدم يمتاز عادة بارتفاع تركيزه، وبتساوي سرعتي حركة أيوناته الموجبة والسالبة، وبتساوي شحنتي أيوناته

الفصل الحادي عشر : تصنيف الخلايا

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزازي

الموجبة والسالبة أيضاً. تسمح هذه الطريقة بانتقال أيونات الملح بالاتجاهين المتعاكسين، ولكن لن توجد محصلة انفصال في الشحنات في مناطق الإتصال (not net charge separation)، وبالتالي لن ينشأ جهد اتصال أو انتشار. وفي أسوأ الأحوال فإن انفصال الشحنات وجهد الإتصال بوجود القنطرة الملحية سيكون منخفضاً أو ضئيلاً للغاية بحيث يمكن إهماله. وهكذا فإنه بناءً على هذا الأساس سيؤدي اختلاف طريقة وصل المحلولين إلى الحصول على نوعين مختلفين من الخلايا هما :

أ) خلايا غير مصحوبة بانتقال (Cells with no Transport)

وهي الخلايا التي يغمر قطباها أو نصفها في نفس المحلول، سواء كانت خلايا تركيز أو خلايا كيميائية. أو ذلك النوع من الخلايا التي يغمر قطباها في محلولين مختلفين لا يحدث بينهما اتصال لا عبر جدار مسامي ولا عبر قنطرة ملحية كما سيرد لاحقاً.

ب) خلايا مصحوبة بانتقال (Cells with Transport)

وهي الخلايا التي يغمر قطباها أو نصفها في محلولين مختلفين سواء في التركيز أو في النوع وهذا ينقسم بدوره الى نوعين :

الفصل الحادي عشر : تصنيف الخلايا

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزازي

أولاً : خلايا مصحوبة بجهد اتصال السائلين
(Cells with liquid Junction Potential)

هذه الخلايا هي التي يتصل فيها المحلولان اتصالاً مباشراً من خلال جدار مسامي.

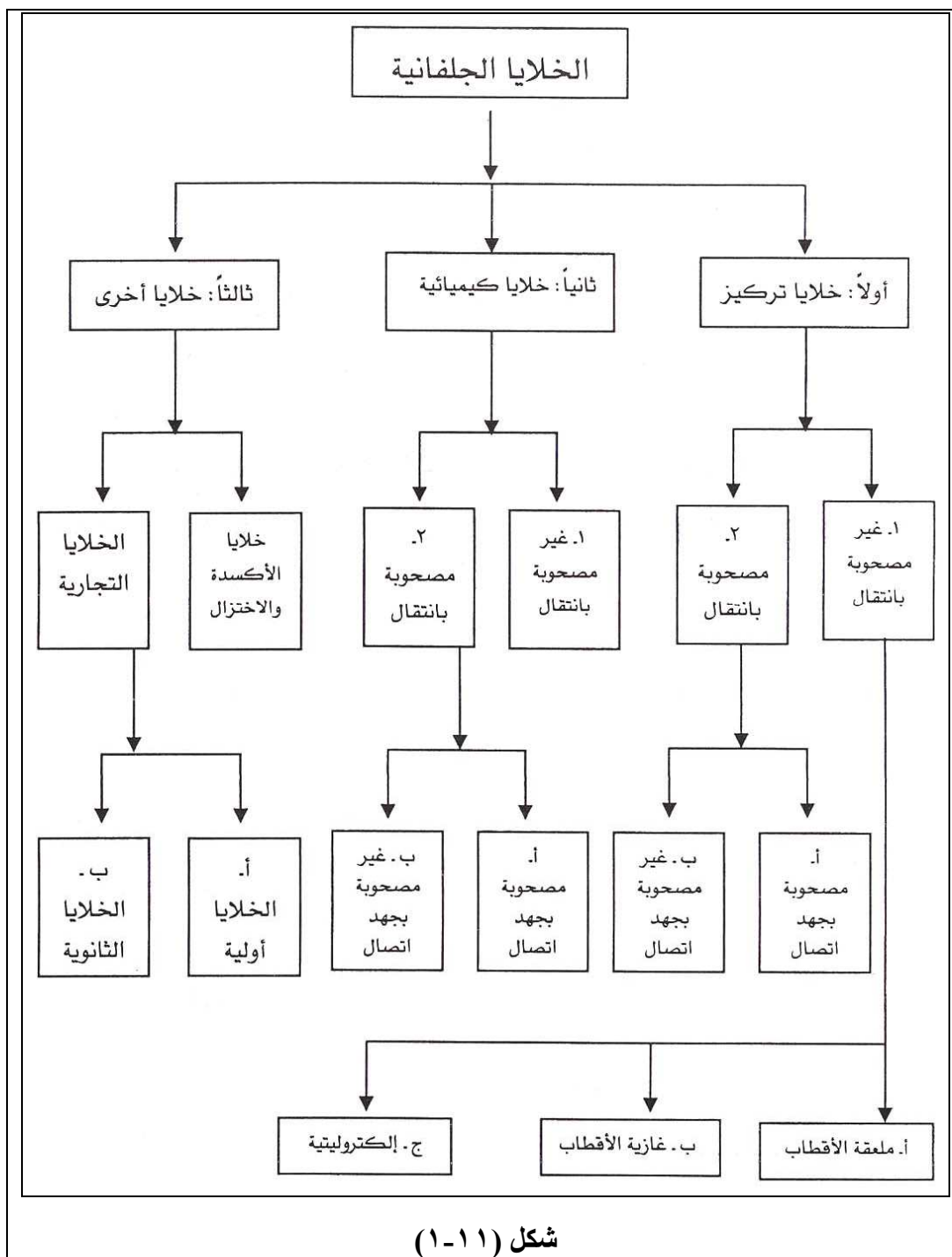
ثانياً : خلايا غير مصحوبة بجهد اتصال السائلين
(Cells with no Liquid Junction Potential)

وهذه الخلايا هي التي يتصل فيها المحلولان اتصالاً غير مباشراً من خلال قنطرة ملحية.

وهكذا فإن الخلايا الجلفانية تنقسم إلى خلايا تركيز وخلايا كيميائية، وأي من هذين النوعين قد يكون وقد لا يكون مصحوباً بانتقال، والمصحوب بانتقال قد يكون وقد لا يكون مصحوباً بجهد اتصال السائلين، ويوضح المخطط المرسوم هذا التقسيم (شكل ١-١١).

الفصل الحادي عشر : تصنيف الخلايا

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزاري



الفصل الحادي عشر : تصنيف الخلايا

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزازي

وفيما يلي عرض لهذه الخلايا :

أولاً : خلايا التركيز**١) خلايا التركيز غير المصحوبة بانتقال :**

هذا النوع من الخلايا صنفان.

الصنف الأول

عبارة عن محلول إلكتروليتي واحد يغمر فيه قطبان متشابهان كيميائياً ومختلفان في تركيز مكوناتهما، ويمكن تمييز نوعين ضمن هذا الصنف هما :

- خلايا التركيز مملغمة الأقطاب
- خلايا التركيز غازية الأقطاب.

الصنف الثاني

فتتكون فيه الخلية من قطبين متشابهين تماماً ولكنهما مغموران في محلولين لنفس الإلكتروليت مختلفان في التركيز وموصولان بطريقة لا تسمح بحدوث انتقال بين أيونات المحلولين. ويمكن تسمية هذا النوع بخلايا التركيز الإلكتروليتية غير المصحوبة بانتقال. وسنلاحظ فيما يخص هذا النوع أنه يشترك في بعض صفات خلايا التركيز المصحوبة بانتقال. وفيما يلي عرض لهذه الأصناف الثلاثة :

الفصل الحادي عشر : تصنيف الخلايا

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزازي

أ) خلايا تركيز مملغمة الأقطاب

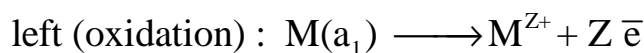
Amalgam Electrode – Concentration Cells

تتكون الخلية من هذا النوع من قطبين مملغمين لنفس المعدن بحيث تكون فعالية المعدن مختلفة في أحدهما عن الآخر، ومغموران في محلول واحد يحتوي على أيونات هذا المعدن .

تمثيل الخلية :



تفاعل الخلية :



معادلة نيرنست :

$$E = E^{\circ} - \frac{RT}{zF} \ln \frac{a_2}{a_1}$$

وحيث أن الجهد القياسي للنصفين هو نفسه فإن الجهد القياسي للخلية

(E°) سيساوي صفراً، ومنه فإن :

$$E = - \frac{RT}{zF} \ln \frac{a_2}{a_1}$$

الفصل الحادي عشر : تصنيف الخلايا

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزازي

وهذا يعني أن جهد الخلية ناشيء عن اختلاف (a_1) عن (a_2) وبالطبع **فإن المعدن سيذوب عند القطب الأعلى تركيزاً به وسيترسب على القطب الآخر.** وكما يتضح من تفاعل الخلية ومن معادلة نيرنست لهذا التفاعل فإن تفاعل الإختزال سيحدث عند القطب الذي تكون عنده فعالية المعدن في الملعمة هي الأقل، بينما سيحدث تفاعل الأكسدة حيث تكون فعالية المعدن هي الأكبر. بمعنى أنه في الخلية المذكورة سابقاً فلأنه لا بد وأن تكون :

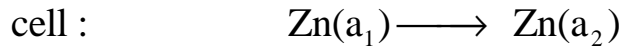
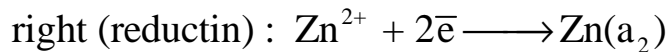
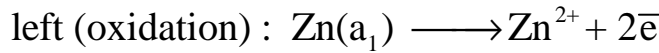
$$a_1 > a_2$$

حتى يكون تفاعل الخلية تلقائياً كما هو مكتوب.

ومن الأمثلة على ذلك :



تفاعل الخلية :



معادلة نيرنست :

$$E = - \frac{RT}{zF} \ln \frac{a_2}{a_1}$$

الفصل الحادي عشر : تصنيف الخلايا

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزازي

فإذا كانت :

$$a_1 > a_2$$

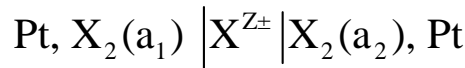
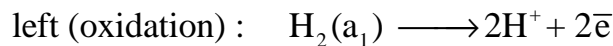
فإن القطب الأقل فعالية سيكون هو القطب الموجب، وستكون الخلية كما هي مكتوبة وتفاعلها كما هو مكتوب ممثلان لنفس ما يحدث في الواقع أي أن التفاعل المكتوب تلقائي.

وستتوقف الخلية عن العمل (أي سيصبح جهداً صفرًا) حينما :

$$a_1 = a_2$$

ب) خلايا تركيز غازية الأقطاب**Gas Electrode – Concentration Cells**

تتكون الخلية من هذا النوع من قطبين لنفس الغاز بحيث تكون فعالية (ضغط) الغاز مختلفة في أحدهما عن الآخر. ومغموران في محلول واحد يحتوي على أيونات هذا الغاز. وحسب نوع الغاز فإن أيوناته في المحلول قد تكون موجبة مثل الهيدروجين أو سالبة مثل الكلور.

تمثيل الخلية :**تفاعل الخلية : (مثلاً في حالة الهيدروجين) :**

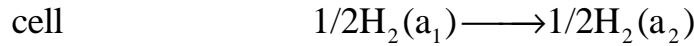
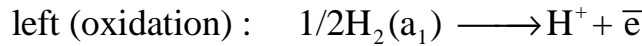
الفصل الحادي عشر : تصنيف الخلايا

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزازي

معادلة نيرنست :

$$E = - \frac{RT}{2F} \ln \frac{a_2}{a_1}$$

وتفاعلات الخلية السابقة يمكن أن يكتب على الصورة :



وتكون معادلة نيرنست كما يلي :

$$E = - \frac{RT}{F} \ln \frac{(a_2)^{1/2}}{(a_1)^{1/2}}$$

$$E = - \frac{RT}{F} \ln \left(\frac{a_2}{a_1} \right)^{1/2}$$

$$E = - \frac{1}{2} \times \frac{RT}{F} \ln \frac{a_2}{a_1}$$

$$\Rightarrow E = - \frac{RT}{2F} \ln \frac{a_2}{a_1}$$

وهي نفس العلاقة السابقة.

أي أن جهد الخلية ناشيء عن اختلاف ضغط الهيدروجين في نصفيها.

وبالطبع فإن غاز الهيدروجين سيتحول إلى أيونات عند القطب الذييكون فيه الضغط عالياً، وسيتصاعد عند القطب الآخر. ولذلك فإن

الخلية وتفاعلها المكتوب أعلاه سيكون تلقائياً إذا كان :

$$a_1 > a_2$$

الفصل الحادي عشر : تصنيف الخلايا

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزازي

وستتوقف الخلية عن العمل (أي سيصبح جهداً صفراً) حينما :

$$a_1 = a_2$$

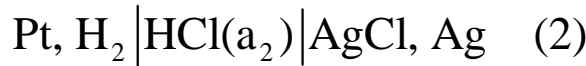
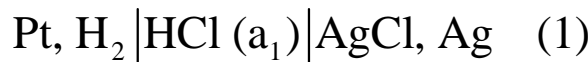
ج) خلايا تركيز إلكتروليتيّة

(Electrolytic – Concentration Cells)

وصف هذا النوع من خلايا التركيز بأنه إلكتروليتي وذلك لأن اختلاف جهدي نصفها يعود إلى اختلاف تركيز المحلول الإليكتروليتي لأحد النصفين عن الآخر. وهي غير مصحوبة بانتقال، مما يعني عدم حدوث تماس بين المحلولين سواء عبر جدار مسامي أو عبر قنطر ملحية. وفي الواقع يصعب تصور إمكانية تكوين خلية من هذا النوع. ولذلك فإن هذا النوع يصمم باستعمال خليتين متشابهتين تماماً من كافة الأوجه عدا تركيز المحلول الإليكتروليتي ، وتكون الواحدة منهما عبارة عن قطبين مغمورين في نفس المحلول مما يعني أن كلاهما غير مصحوبة بانتقال أو بتحول. ثم تصمم خلية من هاتين الخليتين بحيث يكون نصف الخلية المتكونة بحد ذاته خلية، ويتم توصيل النصفين (الخليتين) بشكل متعاكس (شكل (١١-٢)).

مثال ذلك

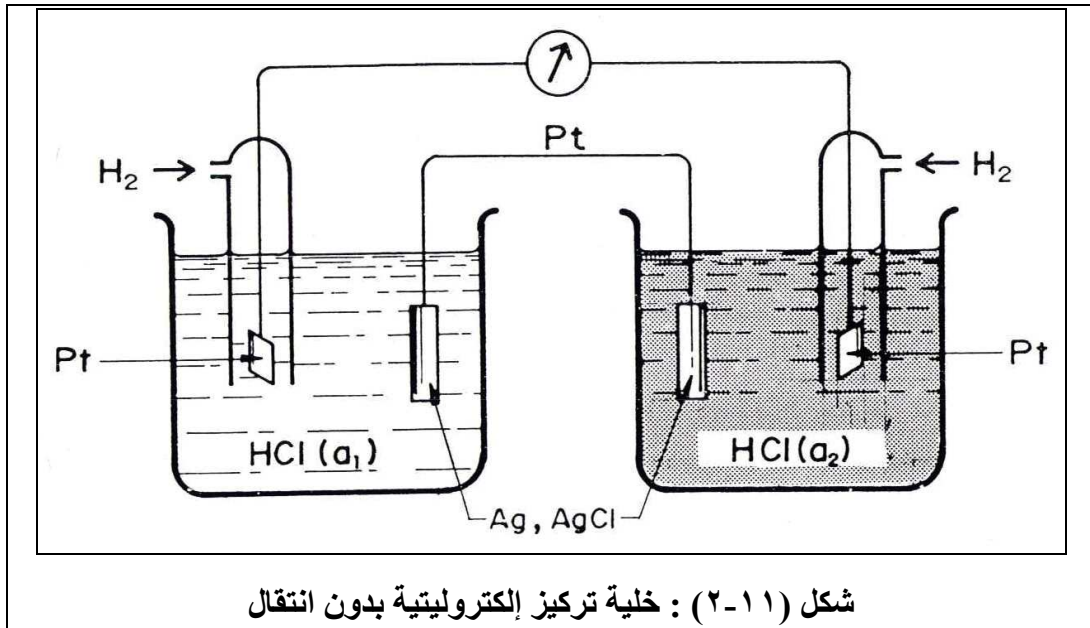
استعمال خليتين مما يعرف بنوع هارند (Harned-type cells)



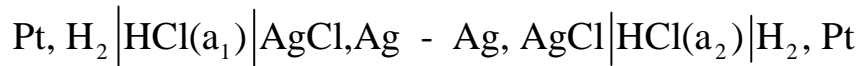
الفصل الحادي عشر : تصنيف الخلايا

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزازي

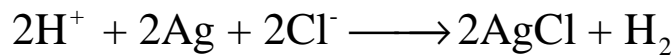
حيث لا يوجد أي اختلاف بين الخليتين إلا في تركيز المحلول الإليكتروليتي. ويتم الحصول على خلية تركيز إلكتروليتيية بدون انتقال من توصيل هاتين الخليتين ببعضهما البعض بالصورة التي يبينها الشكل (٢-١١).



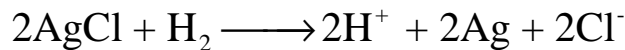
ويكون تمثيل الخلية بالصورة التالية :



ولتحديد تفاعل الخلية فإنه من المعلوم أن تفاعل أي من النصفين قبل التوصيل هو إما :



أو :



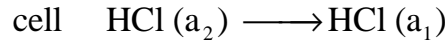
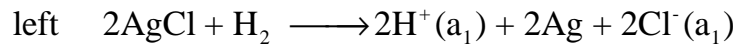
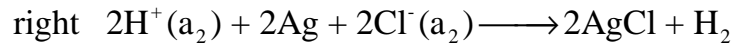
الفصل الحادي عشر : تصنيف الخلايا

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزازي

وبعد التوصيل سيكون تفاعل أحد النصفين هو أحد التفاعلين السابقين وتفاعل النصف الثاني هو التفاعل الآخر. وفي الخلية السابقة وحسب الشكل، فيما أن :

$$a_2 > a_1$$

فإن :



وبتطبيق معادلة نيرنست على تفاعل الخلية فإن :

$$E = - \frac{RT}{F} \ln \frac{a_1}{a_2}$$

وبما أن :

$$a = (a_+)(a_-)$$

$$a = (\gamma_+ m_+)(\gamma_- m_-)$$

$$\gamma_+ \approx \gamma_- \approx \gamma$$

ولا بد من الإشارة هنا إلى أن حاصل ضرب (a_+) في (a_-) يسمى متوسط الفعالية الأيونية، ويرمز له عادة بالرمز (a_{\pm}) ، ولكن سيرمز له من هنا فصاعداً بالرمز (a) تلافياً لكثرة الإشارات التحتية (subscript). وكذلك بالنسبة لمتوسط معامل الفعالية الأيونية سنرمز له

بالرمز (γ) عوضاً عن الرمز (γ_{\pm}) .

$$m_{\pm} = m_+ = m$$

الفصل الحادي عشر : تصنيف الخلايا

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزازي

فإن :

$$a = (\gamma^2)(m^2)$$

$$a_1 = (\gamma_1^2)(m_1^2)$$

$$a_2 = (\gamma_2^2)(m_2^2)$$

وبالتعويض فإن :

$$E = - \frac{RT}{F} \ln \left(\frac{m_1 \gamma_1}{m_2 \gamma_2} \right)^2$$

$$E = - \frac{2RT}{F} \ln \left(\frac{m_1 \gamma_1}{m_2 \gamma_2} \right)$$

$$E = \frac{2RT}{F} \ln \left(\frac{m_2 \gamma_2}{m_1 \gamma_1} \right)$$

ولذلك فإن هذه الخلايا هي من الخلايا التي تساعد في حساب قيم

معاملات الفعالية (γ) عند تراكيز معينة كما سيرد لاحقاً.

وعلى وجه التعميم تكون معادلة نيرنست لأي خلية تركيز إلكتروليتيية

غير مصحوبة بانتقال هي المعادلة العامة التالية :

(١) حينما يكون القطب عكسياً بالنسبة للأيونات الموجبة :

$$E = \frac{v}{v_+} \frac{RT}{zF} \ln Q$$

(٢) حينما يكون القطب عكسياً بالنسبة للأيونات السالبة :

$$E = \frac{v}{v_-} \frac{RT}{zF} \ln Q$$

الفصل الحادي عشر : تصنيف الخلايا

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزازي

حيث (v_+, v_-) هو عدد الأيونات الموجبة والسالبة الناتجة عن تفكك جزيء واحد إلى أيوناته، أما (v) فهي حاصل جمعهما. وأخيراً وقبل الانتقال إلى النوع الثاني من خلايا التركيز وهو المصحوب بانتقال فإنه قد يكون من المفيد التذكير بأن الثلاثة أنواع السابقة كانت غير مصحوبة بانتقال وأنها يمكن أن توصف أيضاً بأنها خلايا بدون اتصال سائل أو بدون وصلة سائلة لأنه لا يوجد في أي منها لا جدار مسامي ولا جسر أو قنطرة ملحية.

٢) خلايا التركيز المصحوبة بانتقال

تسمى هذه الخلايا أحياناً بخلايا التركيز من النوع الثاني (concentration cells of the second kind) وفي هذا النوع يغمر قطبان - لا يختلفان عن بعضهما البعض في أي شيء - في محلولين لا يختلفان عن بعضهما البعض إلا في التركيز. أي أن جهد الخلية ناشيء بفعل اختلاف تركيزي المحلولين الإلكتروليتيين، ولذلك فإن هذا النوع يسمى أيضاً بخلايا التركيز الإلكتروليتية (Electrolytic Concentration Cells). إلا أنه يوجد اتصال بين السائلين ولذلك يحدث الانتقال. وتشارك هذه الخلايا مع خلية التركيز الإلكتروليتية بدون انتقال في كون سبب جهد الخلية يعود إلى اختلاف تركيز المحلولين الإلكتروليتيين لنصفيهما ولذلك فإنه أحياناً توضع مع بعضها البعض في صنف واحد هو صنف خلايا التركيز الإلكتروليتية

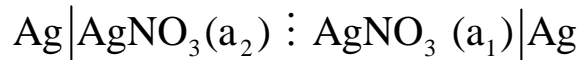
الفصل الحادي عشر : تصنيف الخلايا

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزاري

ثم يقسم هذا الصنف إلى قسمين أحدهما بدون اتصال سائل (وصلة سائلة) أي بدون انتقال، والآخر بوصلة سائلة أي مصحوب بانتقال. إلا أنه سيتم هنا وضع خلايا التركيز الإلكتروليتية المصحوبة بانتقال كصنف مستقل. وهو إما مصحوب أو غير مصحوب بجهد اتصال.

أ) الخلايا المصحوبة بجهد اتصال

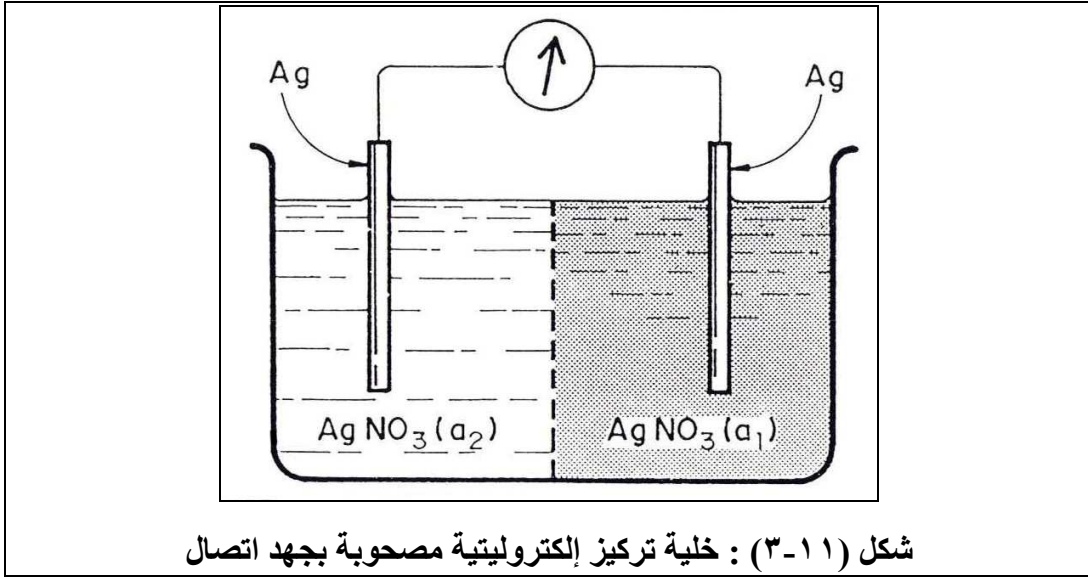
يتم في هذا النوع اتصال المحلولين الإلكتروليتيين المختلفين في التركيز عبر غشاء أو جدار مسامي. ويمكن في هذا النوع من الخلايا أن يكون القطبان المتشابهان المغموران في المحلولين اللذين لا يختلفان إلا في التركيز، يمكن أن يكونا من أي نوع من أنواع الأقطاب المذكورة تحت عنوان أنواع الأقطاب. مثلاً قطبا هيدروجين مختلفان في تركيز أيونات الهيدروجين، أو قطبا فضة مغموران في محلولين مختلفين في تركيز أيونات الفضة. ويمكن تمثيل الحالة الأخيرة كما يلي :



ويوضح الشكل (٣-١١) رسماً تخطيطياً لهذه الخلية.

الفصل الحادي عشر : تصنيف الخلايا

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزازي

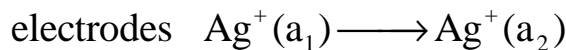
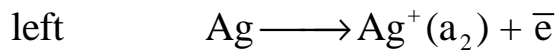
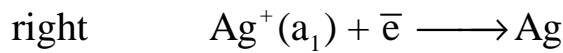


شكل (٣-١١) : خلية تركيز إلكتروليتيّة مصحوبة بجهد اتصال

إن تفاعل الخلية – أي خلية – هو محصلة التفاعلات المختلفة الحادثة فيها. فبالإضافة إلى عمليتي الأكسدة والإختزال في هذا النوع من الخلايا، تحدث عمليات أخرى في منطقة تماس المحلولين، وتفاعل الخلية ليس مجموع تفاعلي الأكسدة والإختزال وحسب بل والعمليات الحادثة عند التماس أيضاً.

أولاً : العمليات الحادثة عند الأقطاب

وهي عبارة عن تفاعلي الأكسدة والإختزال التاليين :



ومحصلة ذلك هو أن مرور مول واحد من الإلكترونات (أي كمية من الكهرباء قدرها فاراداي واحد) يؤدي إلى انتقال مول واحد من أيونات

الفصل الحادي عشر : تصنيف الخلايا

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزازي

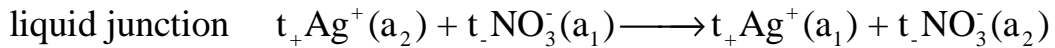
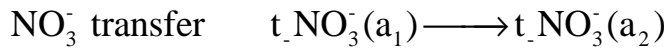
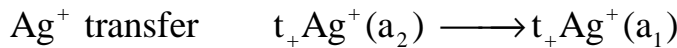
الفضة من المحلول الذي تكون فيه فعالية الأيونات تساوي (a_1) إلى المحلول الذي تكون فيه فعالية الأيونات تساوي (a_2) . فإذا كانت :

$$a_1 > a_2$$

فإن التفاعل المكتوب أعلاه سيكون بطبيعة الحال تلقائياً.

ثانياً : العمليات الحادثة عند منطقة التماس

سيؤدي مرور مول واحد من الإلكترونات إلى انتقال الأيونات الموجبة من أحد المحلولين إلى المحلول الآخر والأيونات السالبة بالإتجاه المعاكس لذلك، وسيكون انتقال أيونات الفضة الموجبة من اليسار إلى اليمين وذلك نتيجة لحدوث اختزال لهذه الأيونات في الجانب الأيمن، ولذلك فإن أيونات النترات السالبة ستضطر تبعاً لذلك للهجرة بالإتجاه المعاكس من اليمين إلى اليسار. أما من الناحية الكمية فإن ذلك يعتمد على عدد الانتقال أو الحمل للأيون الموجب (t_+) وللأيون السالب (t_-) ويمكن إيضاح ذلك بالمعادلات التالية :



وبما أن :

$$t_+ + t_- = 1$$

الفصل الحادي عشر : تصنيف الخلايا

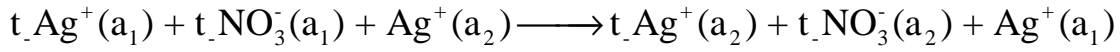
إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزازي

فإن :

$$t_+Ag^+(a_2) = Ag^+(a_2) - t_-Ag^+(a_2)$$

$$t_+Ag^+(a_1) = Ag^+(a_1) - t_-Ag^+(a_1)$$

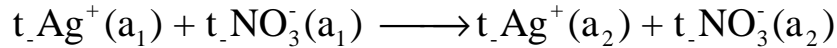
وبعد التعويض في المعادلة السابقة وإعادة الترتيب نحصل على المعادلة التالية :



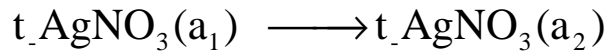
وهي تمثل العمليات الحادثة عند منطقة التماس.

ثالثاً : تفاعل الخلية

يمثل تفاعل الخلية مجموع العمليات الحادثة عند الأقطاب وعند منطقة التماس، وهذا المجموع هو :



أو :

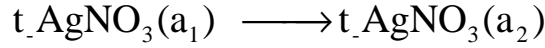


أي أن مجمل ما يحدث في الخلية هو انتقال نترات الفضة من المحلول الذي تكون فيه فعاليتها تساوي (a_1) إلى الذي تكون فيه فعاليتها تساوي (a_2) وذلك بكمية تساوي عدد الانتقال أو الحمل للأيون الذي لا يكون

الفصل الحادي عشر : تصنيف الخلايا

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزازي

القطبان عكسيين بالنسبة له وهو هنا أيون النترات السالب. وبتطبيق معادلة نيرنست على هذا التفاعل يكون جهد الخلية كما يلي :



$$E = - \frac{RT}{F} \ln \left(\frac{a_2}{a_1} \right)^t$$

$$E = - t_+ \frac{RT}{F} \ln \frac{a_2}{a_1}$$

$$E = t_- \frac{RT}{F} \ln \frac{a_1}{a_2}$$

حيث (a_1) أو (a_2) هي حاصل ضرب متوسط الفعالية الأيونية (a_{\pm}) للأيونات الموجبة في مثيله للأيونات السالبة.

وعلى وجه التعميم تكون معادلة نيرنست لأي خلية تركيز مصحوبة بجهد اتصال هي المعادلة العامة التالية :

(١) حينما يكون القطب عكسياً بالنسبة للأيونات الموجبة :

$$E = \frac{v}{v_+} t_- \frac{RT}{zF} \ln Q$$

(٢) حينما يكون القطب عكسياً بالنسبة للأيونات السالبة :

$$E = \frac{v}{v_-} t_+ \frac{RT}{zF} \ln Q$$

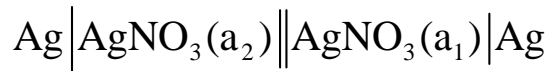
الفصل الحادي عشر : تصنيف الخلايا

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزازي

حيث (V_+, V_-) هو عدد الأيونات الموجبة والسالبة على الترتيب الناتج عن تفكك جزيء واحد إلى أيوناته، أما (V) فهي حاصل جمعها.

ب) الخلايا غير المصحوبة بجهد اتصال

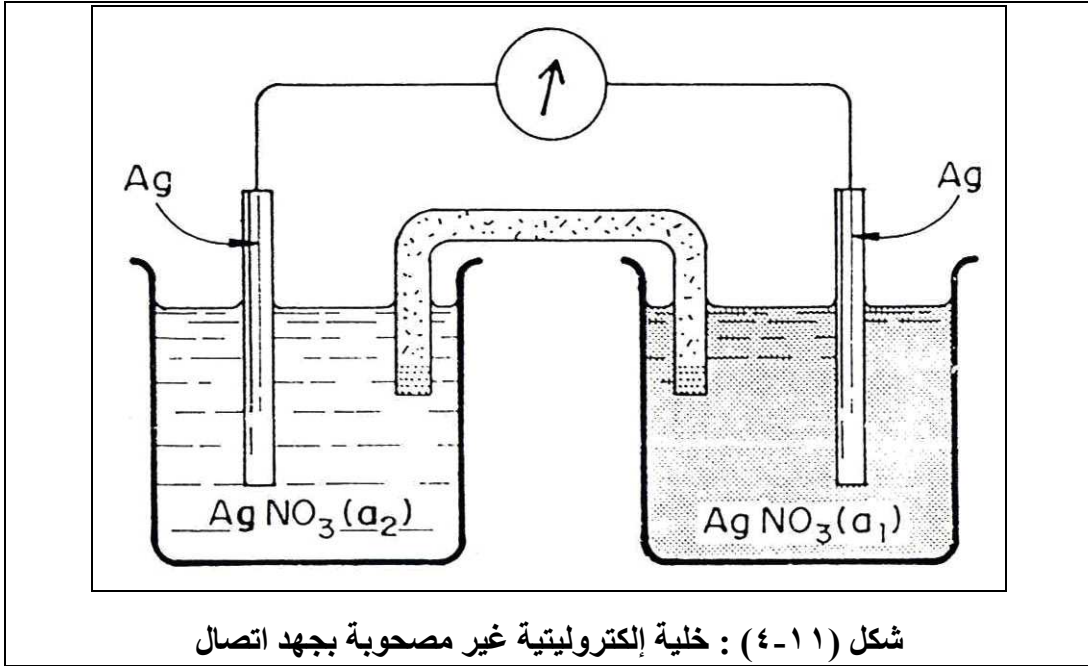
وهذا هو النوع الآخر من خلايا التركيز المصحوبة بانتقال. وهو شبيه تماماً بالنوع السابق، فهو من خلايا التركيز المصحوبة بانتقال ولكن يختلف عنها في أن المحلولين لا يتصلان مع بعضهما البعض مباشرة عبر غشاء أو جدار مسامي، بل من خلال محلول إلكتروليتي ثالث وهو ما يعرف بالقنطرة أو الجسر الملحي الذي سبق إيضاح وظيفته عند بداية الحديث عن تصنيف الخلايا الجلفانية. وهذا النوع يتكون من نفس القطبين اللذين لا يختلفان إلا في تركيزي محلوليهما فقط. ويمكن أخذ القطبين المذكورين في النوع السابق مثلاً لهذا النوع من الخلايا أيضاً، ولكن اختلاف طريقة التوصيل تجعل تمثيل الخلية مختلفاً أيضاً وذلك كما يلي :



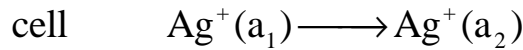
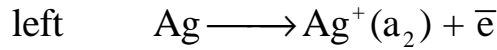
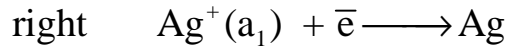
ويوضح الشكل (٤-١١) رسماً تخطيطياً لهذه الخلية.

الفصل الحادي عشر : تصنيف الخلايا

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزازي



ونظراً لعدم حدوث عمليات عند مناطق الإتصال فإن تفاعل الخلية سيكون مجموع العمليتين الحادثتين عند القطبين، أي أن :



وبتطبيق معادلة نيرنست يكون جهد الخلية على النحو التالي :

$$E = - \frac{RT}{F} \ln \frac{a_2}{a_1}$$

الفصل الحادي عشر : تصنيف الخلايا

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزازي

مزيد من القراءة

خلايا التركيز

Concentration Cells

الخلايا التي نوقشت لحد الآن لها تفاعلات مختلفة عند المصعد والمهبط. على كل حال، بسبب أن جهد الخلية يعتمد على تراكيز المتفاعلات، فإنه يمكننا أن ننشئ (construct) خلية تستخدم نفس الأصناف في كلا منطقتي المصعد والمهبط لكن عند تراكيز مختلفة.

خلية التركيز هي خلية فيها الجهد يولد بسبب اختلاف التراكيز.

تأمل خلية تركيز مصممة من نصفي التفاعل متطابقين (Cu/Cu^{2+}) في قسمين منفصلين (Separated Compartments) كما في الشكل (11-5)، (11-6).

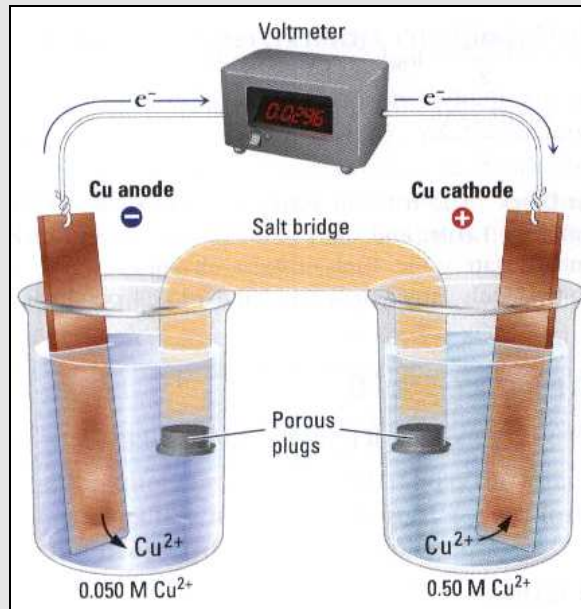


Fig. (11-5) : Concentration cell based on Cu/Cu^{2+} half-reactions. The cell has a positive net cell voltage and operates because the concentrations of Cu^{2+} ion are different in the two half-reaction compartments.

الفصل الحادي عشر : تصنيف الخلايا

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزاري

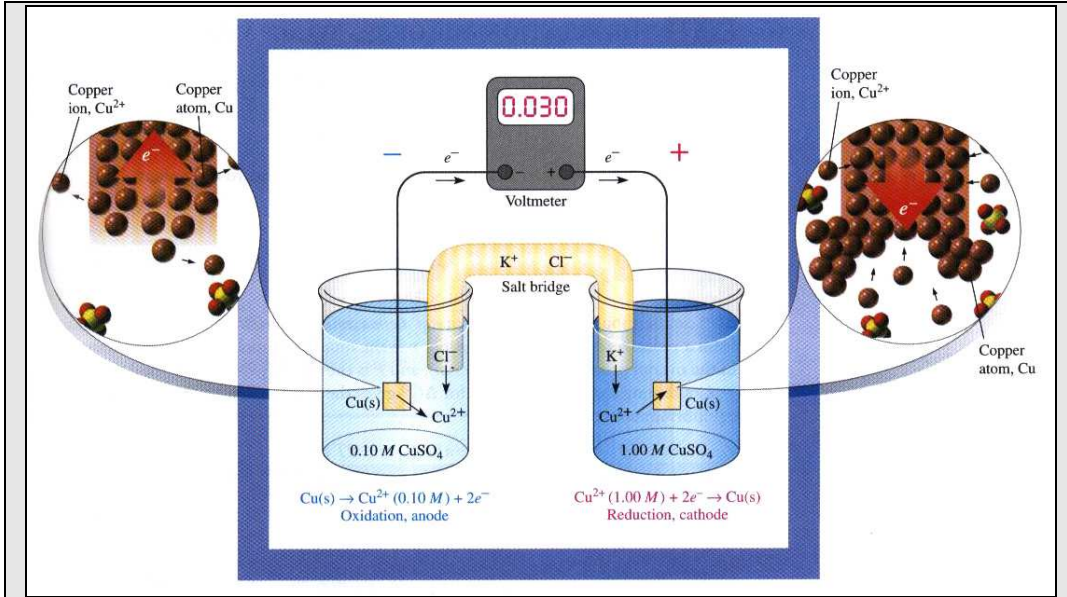
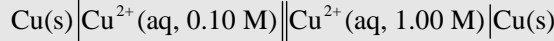


Fig. (11-6) : The concentration cell :

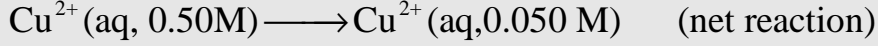
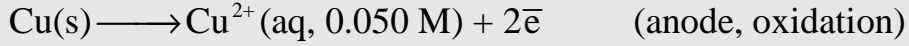


The overall reaction lowers the [Cu²⁺] concentration in the more concentrated solution and increases it in the more dilute solution.

إذا صممت نفس نصفي التفاعل في كلا القسمين عند الظروف القياسية من التراكيز (1 M) فإن جهد كلا القطبين سيكون نفسه ($E^{\circ} = + 0.337 \text{ V}$) ، لذلك فإن جهد الخلية سيكون صفرًا (لأنه لا يوجد فرق في الجهد، فرق الجهد يساوي صفرًا). على كل حال، فإنه في خلايا التركيز نصفي التفاعل يكونان نفسهما لكن التراكيز في كل نصف تكون مختلفة. دعنا نأخذ على سبيل المثال تراكيز أيونات نحاس مقدارها (0.050 M) في نصف خلية الأنود، و (0.50 M) في نصف خلية الكاثود. نصفي التفاعل يكون على النحو التالي :

الفصل الحادي عشر : تصنيف الخلايا

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزازي



مثال (١١-١)

احسب جهد خلية التركيز السابقة .

الحل

جهد الخلية السابقة يحسب من معادلة نيرنست كما يلي :

$$E_{\text{cell}} = E_{\text{cell}}^{\circ} - \frac{0.0592}{2} \log \frac{[\text{Cu}^{2+}]_{\text{dilute}}}{[\text{Cu}^{2+}]_{\text{concentrated}}}$$

$$E_{\text{cell}} = 0 - 0.0296 \log \frac{0.050 \text{ M}}{0.50 \text{ M}}$$

$$E_{\text{cell}} = 0 - 0.0296 \log (10^{-1})$$

$$E_{\text{cell}} = 0 - 0.0296 \times (-1.00)$$

$$E_{\text{cell}} = 0.0296 \text{ V}$$

وبالتالي فإن جهد الخلية الكلي يحدد بواسطة النسبة بين تركيزات أيونات النحاس في نصفي تفاعل الخلية. القيمة (0.0296 V) هي جهد الخلية عندما تكون التراكيز لأيونات النحاس عند الحالات الابتدائية (0.050 M) و (0.050 M). وعندما تعمل الخلية فإن تركيز أيونات

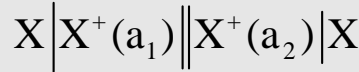
الفصل الحادي عشر : تصنيف الخلايا

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزازي

النحاس في كل نصف خلية سيتغير – بحيث يزداد التركيز المخفف ويقل التركيز في نصف الخلية المحتوية على تركيز عالٍ. وأخيراً، فإن كلا التركيزين يصبح متساوٍ ويصبح جهد الخلية صفرًا عندئذٍ.

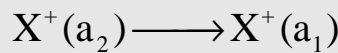
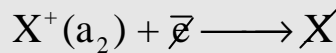
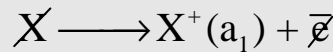
أنواع خلايا التركيز**النوع الأول**

إذا غمس قطبان من نفس المادة في محلولي أيوناتهما عند نفس درجة التركيز، فلن يكون عندئذٍ ثمة فرق في الجهد بين هذين القطبين ومن ثم فلن تتكون خلية منهما، غير أنه إذا اختلفت درجة التركيز في المحلولين أصبح للخلية قوة دافعة كهربائية محددة، تعتمد على النسبة بين فعاليتي الأيونات في المحلولين، ويمكن تمثيل خلية التركيز بالمثل العام التالي :



$$a_2 > a_1$$

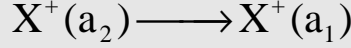
وتتم تفاعلات الأكسدة في المحلول المخفف، بينما تتم تفاعلات الإختزال في المحلول المركز. واعتماداً على هذه القاعدة وعلى الترميز السابق يمكن كتابة تفاعلات الأكسدة والإختزال كما يلي :



الفصل الحادي عشر : تصنيف الخلايا

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزازي

ولحساب جهد خلية التركيز نطبق معادلة نيرنست على التفاعل الكلي :



$$E = E^\circ - \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_1}{a_2}$$

$$\therefore E^\circ = 0$$

$$\Rightarrow E = - \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_1}{a_2}$$

وقيمة ($E^\circ = 0$) بسبب تشابه القطبين وبالتالي فرق الجهد بينهما عند الظروف القياسية يساوي صفرًا. ويكون ثابت الإتزان ($K = 1$) حتى يتحقق مساواة جهد الخلية القياسي للصفر وفقاً للعلاقة :

$$E^\circ = \frac{RT}{ZF} \ln K$$

$$E^\circ = \frac{RT}{ZF} \ln (1)$$

$$E^\circ = 0$$

مثال (٢-١١)

لديك خلية تركيز تحوي قطبين متشابهين لفلز أحادي التكافؤ، مغمور أحدهما في محلول فعالتيته ($a = 0.01$) والآخر مغمور في محلول فعالتيته ($a_2 = 0.1$). فاحسب القوة الدافعة الكهربائية (الجهد) لهذه الخلية.

الفصل الحادي عشر : تصنيف الخلايا

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزازي

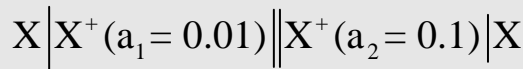
الحل

$$E = - \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_1}{a_2}$$

$$E = - \frac{8.314 \times 298}{1 \times 96500} \ln \left(\frac{0.01}{0.1} \right)$$

$$E = 0.0591 \text{ V}$$

وتدل قيمة القوة الدافعة الكهربائية الموجبة على أن التفاعل تلقائي، أي أن هناك قابلية للأيونات التي فعاليتها ($a_2 = 0.1$) للانتشار في المحلول الأكثر تخفيفاً والذي فعاليته ($a_1 = 0.01$). والقطب المغموس في محلول الأيونات الموجبة حيث الفعالية (0.1) يكون موجباً (مهبط) بالنسبة للقطب الآخر (الذي يكون مصعداً)، وذلك لأن عدد تصادمات الأيونات الموجبة في الثانية مع كل سنتيمتر مربع من سطح القطب يكون أكبر. ويمكن الترميز للخلية الواردة في المثال (١١-٢) :



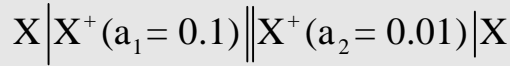
حيث يكون القطب الموضوع على اليسار سالباً (مصعد)، والقطب الموضوع على اليمين موجباً (مهبط).

الفصل الحادي عشر : تصنيف الخلايا

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزازي

مثال (٣-١١)

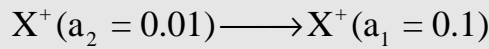
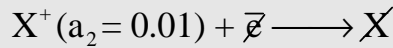
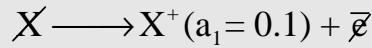
لديك خلية التركيز التالية :



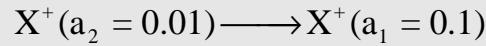
احسب جهد هذه الخلية وبين هل التفاعل تلقائي أم لا.

الحل

تفاعلات هذه الخلية هي :



وبتطبيق العلاقة :

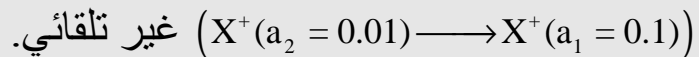


$$E = - \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_1}{a_2}$$

$$E = - \frac{8.314 \times 298}{1 \times 96500} \ln \left(\frac{0.1}{0.01} \right)$$

$$E = - 0.0591 \text{ V}$$

والقيمة السالبة لجهد الخلية تدل على أن التفاعل

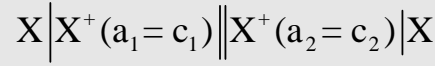


الفصل الحادي عشر : تصنيف الخلايا

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزازي

ملحوظة :

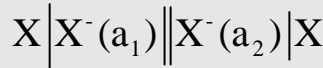
في المحاليل المخففة حيث تكون الفعاليات مساوية تقريباً لدرجات التركيز، يمكن استخدام المعادلة الآتية والتي يستخدم فيها التركيز المولاري (c) حيث (c₁) التركيز عند القطب الأيسر (المصعد) و (c₂) التركيز عند القطب الأيمن (المهبط).



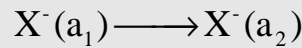
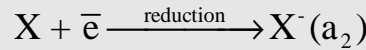
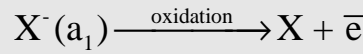
$$E = - \frac{RT}{ZF} \ln \frac{c_1}{c_2}$$

النوع الثاني من خلايا التركيز

وفيه تتضمن الخلية أيونات سالبة (X⁻) في المحلول مثل أيونات اليوديد (I⁻)، فيكون ترتيبها كما يلي :



ويكون تفاعل الخلية كما يلي :



وتكون معادلة الجهد لخلية التركيز بالأيونات السالبة هي :

$$E = - \frac{RT}{ZF} \ln \frac{a_2}{a_1}$$

وعند التعبير عن التراكيز بالمولارية فإن المعادلة السابقة تؤول إلى :

الفصل الحادي عشر : تصنيف الخلايا

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزازي

$$E = - \frac{RT}{ZF} \ln \frac{c_2}{c_1}$$

النوع الثالث من خلايا التركيز

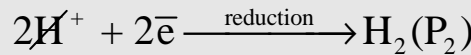
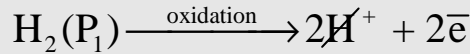
وفي هذا النوع من خلايا التركيز تكون فعالية الأيونات في المحلول متجانسة خلال الخلية، ولكن تكون درجة تركيز المواد المكونة للقطبين مختلفة. فمثلاً إذا غمس قطبا هيدروجين تحت ضغطين مختلفين للهيدروجين في محلول يحتوي على أيونات الهيدروجين، فإن القطب الذي يكون عنده الهيدروجين تحت الضغط الأكبر يميل إلى إنتاج أيونات هيدروجين أكثر (أكسدة)، وبذلك يصبح هذا القطب سالباً بالنسبة للقطب الآخر.

ويمكن الترميز لخلية من هذا النوع كما يلي :



$$P_1 > P_2$$

ويكون تفاعل الأكسدة والإختزال والتفاعل الكلي على النحو التالي :



ويكون جهد الخلية :

الفصل الحادي عشر : تصنيف الخلايا

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزازي

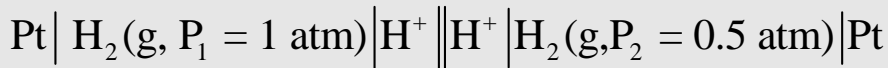
$$E = - \frac{RT}{ZF} \ln \frac{P_2(\text{H}_2)}{P_1(\text{H}_1)}$$

مثال (١١-٤)

وضع قطبا هيدروجين في محلول حمض الهيدروكلوريك عند (25°C) ، وكان ضغط الهيدروجين فوق أحدهما (1 atm) وفوق الآخر (0.5 atm) (يمكن التوصل الى الضغط المنخفض (0.5 atm) بخلط الهيدروجين بغاز الهيليوم أو النيتروجين أو بأي غاز غير متفاعل).

مثل الخلية بطريقة الترميز ثم احسب مقدار القوة الدافعة الكهربائية للخلية.

الحل



ولحساب جهد الخلية نتبع العلاقة :

$$E = - \frac{RT}{nF} \ln \frac{P_2(\text{H}_2)}{P_1(\text{H}_1)}$$

$$E = - \frac{(8.314 \text{ V} \cdot \text{C mol}^{-1} \text{ K}^{-1}) \times (298 \text{ K})}{2 \text{ mol } \bar{e} \times 96500 \text{ C}} \ln \frac{0.5}{1.00}$$

$$E = 8.898 \times 10^{-3} \text{ V}$$

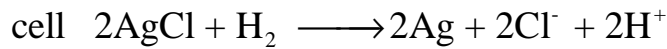
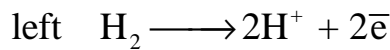
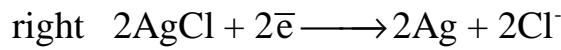
ثانياً : الخلايا الكيميائية

الفصل الحادي عشر : تصنيف الخلايا

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزازي

١) الخلايا الكيميائية غير المصحوبة بانتقال

يتم تكوين هذه الخلايا باستعمال محلول إلكتروليتي واحد يمتاز بأن أيوناته الموجبة عكسية لقطب معين في نفس الوقت الذي تكون أيوناته السالبة عكسية لقطب معين آخر. مثل محلول (HCl) العكسي لكل من قطب الهيدروجين من ناحية ولقطب الكلور أو الفضة / كلوريد الفضة من ناحية أخرى :



وتكون معادلة نيرنست على النحو التالي :

$$E = E^{\circ} - \frac{RT}{2F} \ln \frac{(a_{\text{H}^+})^2 \cdot (a_{\text{Cl}^-})^2}{a_{\text{H}_2}}$$

وهذا النوع من الخلايا هو من الخلايا التي تساعد في حساب معاملات الفعالية عند أي تركيز كما سيرد لاحقاً بيانه.

٢) الخلايا الكيميائية المصحوبة بانتقال

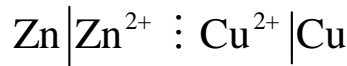
الفصل الحادي عشر : تصنيف الخلايا

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزازي

وينتمي معظم الخلايا الجلفانية إلى هذا النوع أو الصنف من الخلايا. فهو يتكون من قطبين مختلفين كل منهما مغمور في محلول يحتوي على أيونات ولا يكون أي من المحلولين عكسياً للقطبين معاً بحيث يمكن غمرهما فيه كما في النوع السابق. ولهذا فنحن نحتاج إزاء محلولين بحاجة لأن يتصلا ببعض، الأمر الذي يجعل الخلية مصحوبة بانتقال. إلا أن طريقة اتصال المحلولين ستجعل الخلية إما مصحوبة أو غير مصحوبة بجهد اتصال.

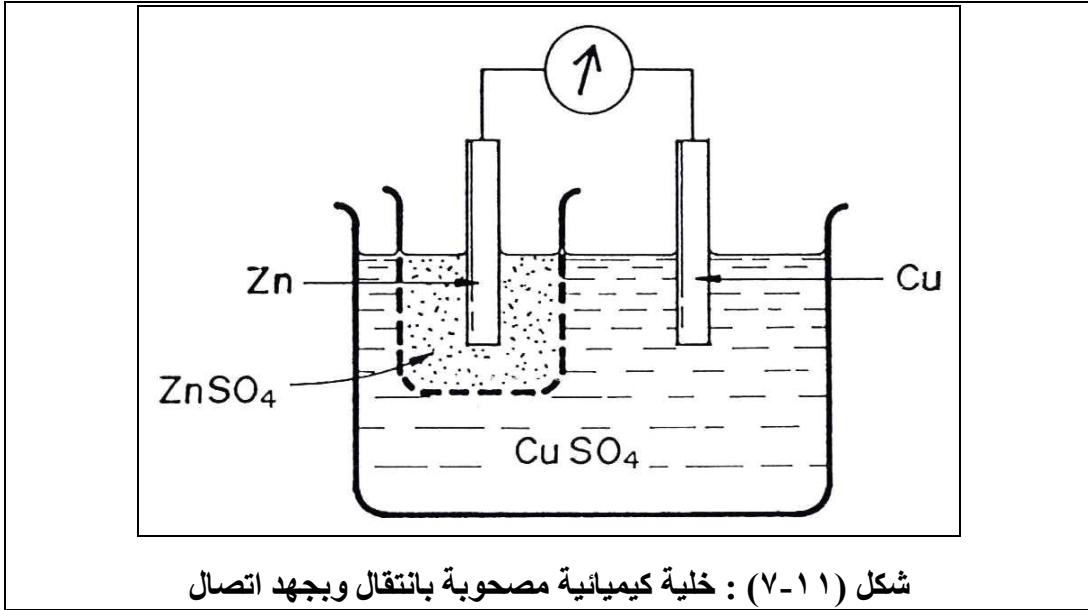
أ) الخلايا المصحوبة بجهد اتصال

يتم في هذا النوع اتصال المحلولين الإلكتروليتيين المختلفين في النوع عبر غشاء أو جدار مسامي. والقطب المغمور في الواحد منهما عكسي بالنسبة لأيونات في هذا المحلول. مثال ذلك خلية مكونة من قطبي النحاس والخاصين (خلية دانيال)، أو النحاس والهيدروجين، أو الهيدروجين والخاصين، أو من هذه الأقطاب وقطب آخر... الخ. ويوضح شكل (١١-٧) رسماً تخطيطياً لخلية دانيال الكيميائية، وفيها يتم الإتصال بين المحلولين من خلال جدار مسامي. ويكون تمثيل الخلية على النحو التالي :



الفصل الحادي عشر : تصنيف الخلايا

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزاري

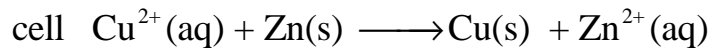
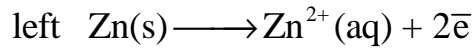
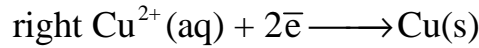


شكل (٧-١١) : خلية كيميائية مصحوبة بانتقال وبجهد اتصال

وفي هذا النوع من الخلايا فإنه من الضروري أيضاً معرفة مجمل العمليات الحادثة فيها سواء عند الأقطاب أو عند منطقة التماس لأنه هو الممثل لتفاعل الخلية.

أولاً : العمليات الحادثة عند الأقطاب

وهي عبارة عن تفاعلي الأكسدة والإختزال التاليين :



ومحصلة ذلك أن مرور مولين من الإلكترونات يجعل مولاً واحداً من ذرات الخارصين يختزل مولاً واحداً من أيونات النحاس الثنائي.

الفصل الحادي عشر : تصنيف الخلايا

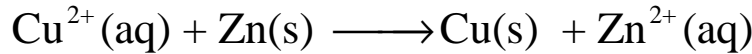
إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزازي

ثانياً : العمليات الحادثة عند منطقة التماس

في بعض الخلايا مثل خلية دانيال فإن حدوث التحول من خلال الغشاء المسامي لا يكون ذا تأثير على جهد الخلية لأسباب أهمها أن الأيونات :

- متقاربة في السرعة.
- متساوية في الشحنة.
- متساوية في الفعالية.
- متقاربة في الحجم.

وفي مثل هذه الظروف يكون ما يحدث في الخلية هو فقط ما يحدث عند الأقطاب. ويتلاشى جهد الإتصال الى الصفر وتؤول الخلية لتكون غير مصحوبة بجهد اتصال. وفي خلية دانيال المذكورة هنا يمثل التفاعل التالي تفاعل الخلية :



وبتطبيق معادلة نيرنست على هذا التفاعل يكون جهد الخلية كما يلي :

$$E = E^{\circ} - \frac{RT}{2F} \ln \frac{a_{\text{Zn}^{2+}}}{a_{\text{Cu}^{2+}}}$$

لا تمتاز جميع الخلايا الكيميائية الموصولة بمثل هذه الطريقة بما تمتاز به خلية دانيال المذكورة هنا، ولذا فإنه يلزم عندئذ دراسة العمليات

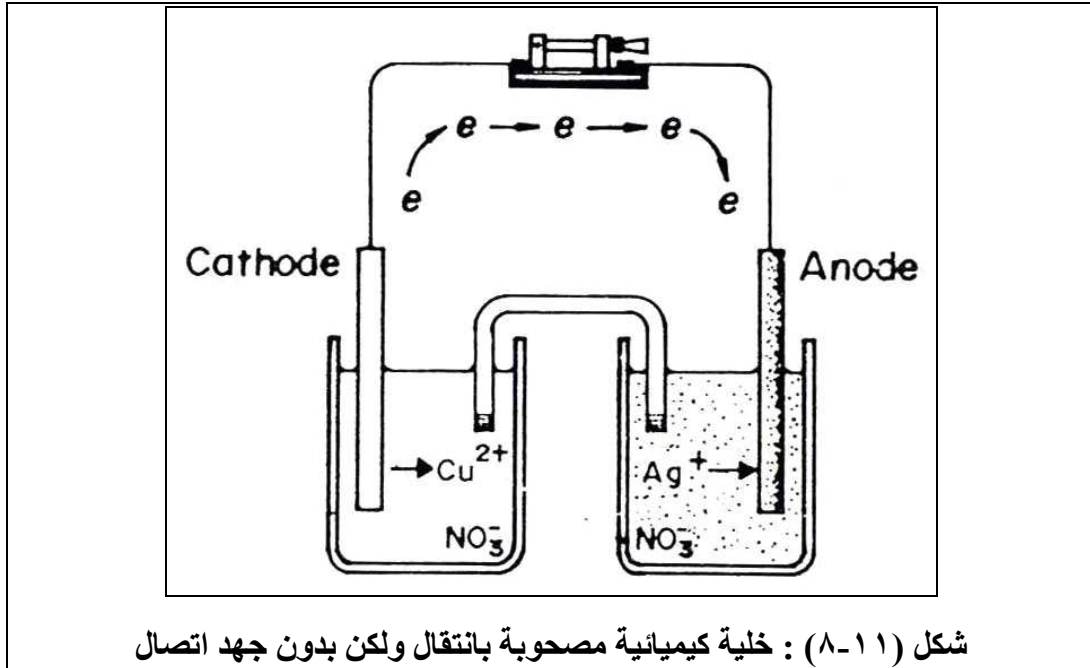
الفصل الحادي عشر : تصنيف الخلايا

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزازي

الحادثة في منطقة التماس وتحديدتها وإضافتها الى التفاعل الحادث عند الأقطاب ليمثل الناتج تفاعل الخلية الكلي.

ب) الخلايا غير المصحوبة بجهد اتصال

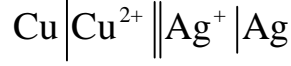
وهذا هو النوع الآخر من الخلايا الكيميائية المصحوبة بانتقال. وهو شبيه تماماً بالنوع السابق، فهو من الخلايا الكيميائية المصحوبة بانتقال ولكن يختلف عنها في أن المحلولين لا يتصلان مع بعضهما البعض مباشرة عبر غشاء أو جدار مسامي، بل من خلال المحلول الإليكتروليتي الثالث المعروف بالجسر الملحي. والأمثلة على هذا النوع كثيرة جداً مثل خلية مكونة من قطبي النحاس المغمور في أيونات النحاس الثنائي والفضة المغمور في أيونات الفضة الأحادية كما في شكل (١١-٨).



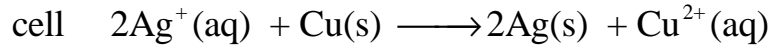
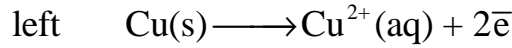
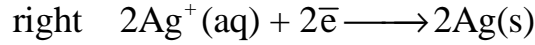
الفصل الحادي عشر : تصنيف الخلايا

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزازي

ويكون تمثيل الخلية على النحو التالي :



وتفاعل الخلية كما يلي :



وبتطبيق معادلة نيرنست فإن :

$$E = E^{\circ} - \frac{RT}{2F} \ln \frac{a_{\text{Cu}^{2+}}}{(a_{\text{Ag}^+})^2}$$

وبالطبع فإن وجود القنطرة الملحية يلغي جهد الإتصال ويكون جهد الخلية مساوياً للفرق بين جهدي القطبين الأيمن والأيسر فقط حيث لا تساهم منطقة الإتصال بأي جهد.

الفصل الحادي عشر : تصنيف الخلايا

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزازي

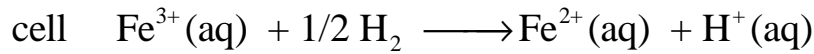
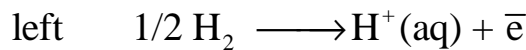
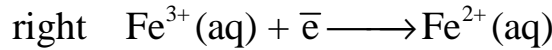
ثالثاً : خلايا أخرى

١) خلايا الأكسدة والإختزال

تحدث عمليتا الأكسدة والإختزال في جميع الخلايا، ولكن حينما يكون جهد أحد قطبي الخلية ناتج عن وجود أحد المواد بحالتي أكسدة مختلفتين في المحلول المغمور به قضيب ذلك القطب، بمعنى أنه حينما يكون أحد قطبي الخلية هو قطب أكسدة وإختزال، فإن الخلية تسمى خلية أكسدة وإختزال. ومن ذلك مثلاً الخلية المتكونة من وصل قطب الهيدروجين بقطب الحديد الثنائي / الحديد الثلاثي :



ويكون تفاعل هذه الخلية كما يلي :



ومعادلة نيرنست هي :

$$E = E^{\circ} - \frac{RT}{F} \ln \frac{(a_{\text{H}^+}) \cdot (a_{\text{Fe}^{2+}})}{(a_{\text{H}_2})^{1/2} \cdot (a_{\text{Fe}^{3+}})}$$

الفصل الحادي عشر : تصنيف الخلايا

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزازي

وإذا كان قطب الهيدروجين قياسياً فإن :

$$E = E^{\circ} - \frac{RT}{F} \ln \frac{(a_{\text{Fe}^{2+}})}{(a_{\text{Fe}^{3+}})}$$

وبالنسبة لجهد الخلية القياسي (E°) فإنه لهذه الخلية يساوي الجهد القياسي لقطب الأكسدة والإختزال لأن القطب للآخر للخلية هو قطب الهيدروجين.

٢) الخلايا التجارية

يعد الحصول على الطاقة الكهربائية التي يحتاجها الإنسان في استعمالاته العديدة واحداً من أهم فوائد الكيمياء الكهربائية عموماً والخلايا الجلفانية على وجه الخصوص. وقد كانت هذه الخلايا في وقت مضى – القرن التاسع عشر الميلادي – هي المصدر الوحيد للطاقة الكهربائية حتى أمكن اختراع المولدات الكهربائية في عام ١٨٨٠م. وعلى الرغم من ذلك ظل للخلايا الجلفانية – كمصدر للطاقة الكهربائية – مجالات استعمال مازالت ضرورية خاصة وأنها مصدر للطاقة يسهل حمله. ومن الأمثلة على هذه الاستعمالات العديدة استعمالها مصدراً للطاقة الكهربائية لتشغيل وسائل المواصلات والعديد من الأجهزة الكهربائية. ويمكن تسمية الخلايا الجلفانية التي تستعمل في مثل هذه المجالات من قبل عامة الناس بالخلايا التجارية، التي تسمى عند الناس بطاريات (batteries). وتتنوع الخلايا التجارية بناء على عدة اعتبارات منها :

الفصل الحادي عشر : تصنيف الخلايا

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزازي

- مقدار الجهد الكهربائي المطلوب.
 - مجال الإستعمال.
 - العمر الافتراضي للخلية.
 - التكلفة المالية.
 - عامل الأمن والسلامة.
 - وغير ذلك كثير من العوامل.
- ويقسم الكيميائيون الكهربائيون الخلايا التجارية عادة الى قسمين هما الخلايا الأولية (Primary Cells) والخلايا الثانوية (Secondary Cells).

يقصد بالخلايا الأولية جميع الخلايا التجارية التي تقوم بتحويل

الطاقة الكيميائية إلى طاقة كهربائية، وهذا يعني أنه مادامت المواد الفعالة المنتجة للطاقة الكهربائية موجودة في الخلية ولم تستهلك فإن الحصول على طاقة كهربائية يستمر أيضاً ولا يتوقف إلا بعد الاستهلاك التام لها، وعندئذ فإنه لا يمكن إعادة النشاط أو الحياة لهذه الخلية وتوصف بأنها مستهلكة (Exhausted) أو ميتة (Dead).

أما الخلايا الثانوية فهي تلك الخلايا التجارية التي تقوم بتخزين

الطاقة الكهربائية ومن ثم يمكن سحب الكهرباء منها عند الحاجة إليها من خلال عملية التفريغ الكهربائي (electric discharging)، كما أنه يمكن تخزين الكهرباء فيها عندما ينخفض مخزونها منه من خلال عملية

الفصل الحادي عشر : تصنيف الخلايا

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزازي

الشحن الكهربائي (electric charging). بمعنى أنه يمكن استعمالها مرة تلو الأخرى. ولذا فإن الخلايا الثانوية تسمى أيضاً خلايا التخزين (storage cells).

وبناء على هذا الفرق في طبيعة هذين النوعين للخلايا التجارية تختلف هذه الخلايا عن بعضها البعض من حيث التصميم.

أ) الخلايا الأولية (Primary Cells)

ينتج المصنع الواحد من مصانع البطاريات أو الخلايا الأولية العديد من الخلايا المختلفة في النوع (التركيب) أو الحجم أو الشكل. ويخضع هذا التعدد للكثير من الاعتبارات التي ليس هذا مجال التعرض لها ولكن ما يهمنا منها هو التنوع بسبب اختلاف العملية الكيميائية الحادثة في الخلية بغض النظر عن مقدار الجهد الناتج أو مجال الإستعمال أو مدى الجودة التجارية أو غير ذلك من الاعتبارات.

وبناء على هذا السبب فإن أهم أنواع الخلايا الأولية هي الخلايا التالية:

• الخلية الجافة

تعرف الخلية الجافة (Dry Cell) أحياناً بخلية خارصين (Zn) والكربون (C)، أو بخلية خارصين (Zn) وأكسيد المنجنيز (MnO_2). ويعود أصلها التاريخي الى الخلية التي اخترعها لي كلانشيه (Leclanche) عام ١٨٦٨م، ولذلك فهي تسمى أيضاً خلية لي كلانشيه.

الفصل الحادي عشر : تصنيف الخلايا

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزازي

ويوضح الشكل (١١-٩) قطاعاً طويلاً للخلية من الوسط، ويتبين منه أن الخارصين هو القطب السالب والكربون هو القطب الموجب.

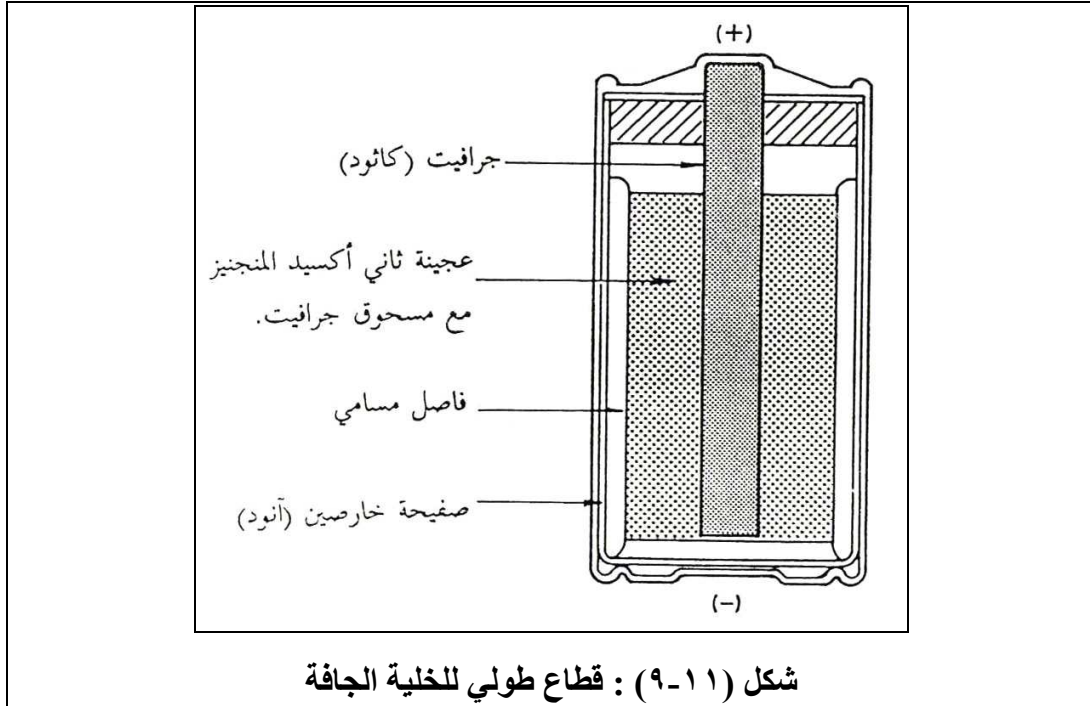
● **وقطب الكربون الموجب** عبارة عن قضيب اسطواناني الشكل من الكربون الجرافيتي (Graphite Carbon) تحيط به عجينة من ثاني أكسيد المنجنيز (MnO_2) مخلوط بها مسحوق الفحم لتحسين التوصيل الكهربائي.

● **أما قطب الخارصين السالب** فهو على هيئة صفيحة اسطوانية تقوم إضافة الى كونها قطباً سالباً بدور الإناء الحاوي لمكونات الخلية. ويغطي جميع جوانب الصفيحة، ماعدا السطح السفلي منها فيتترك مكشوفاً ليمثل الطرف السالب للخلية. ويوجد في هذه الأسطوانة محلول مائي لكوريد الخارصين وكوريد الأمونيوم ($ZnCl_2 + NH_4Cl$) ، وهذا المحلول يضاف اليه نشأ (Starch) أو مادة مغلظة (Agar) لجعله جيلاتيني أو غليظ القوام كالعجينة، ولهذا السبب وصفت الخلية أنها جافة (لقلة الماء بها). ويفصل بين العجنتين حاجز ورقي.

الجهود أو القوة الدافعة الكهربائية لهذه الخلية يساوي تقريباً (1.5 V).

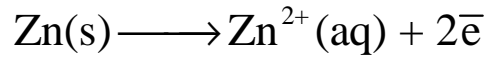
الفصل الحادي عشر : تصنيف الخلايا

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزازي

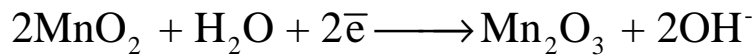


تفاعلات الخلية الجافة

- ما يحدث عند المصعد (الأنود) وهو القطب السالب هو تأكسد الخارصين :



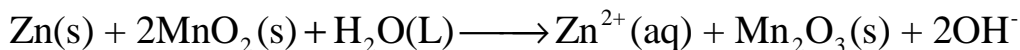
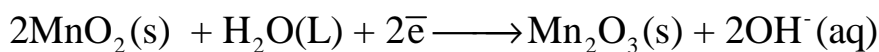
- أما تفاعل المهبط (الكاثود) وهو القطب الموجب فإنه معقد ومن المحتمل أنه يتغير حسب سرعة التفريغ أو السحب الكهربائي ولكن يعتقد في أغلب الأحوال أن التفاعل هو كما يلي :



وبجمع التفاعلين نحصل على تفاعل الخلية الكلي :

الفصل الحادي عشر : تصنيف الخلايا

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزازي



ويؤدي هذا التفاعل – نتيجة الحصول على أيونات الهيدروكسيد – إلى زيادة الرقم الهيدروجيني (pH)، ولذلك فإن وجود كلوريد الأمونيوم ضروري للعمل ضد ذلك كمنظم (Buffer). أما فيما يخص أيونات الخارصين الثنائي فإن كيفية وجودها تعتمد على كل من قيمة الرقم الهيدروجيني وتركيز كلوريد الأمونيوم. فقد تترسب على هيئة هيدروكسيد خارصين أو أكسي كلوريد خارصين أو تبقى في المحلول على هيئة معقدات أمينية. وكذلك فهي تنتشر في عجينة أكسيد المنجنيز فتحصل ترسبات من أكاسيد الخارصين والمنجنيز ($\text{ZnO.Mn}_2\text{O}_3$). وهذه تؤدي تدريجياً إلى حدوث تماس كهربائي داخلي يقود بدوره إلى تقليل عمر الخلية.

ونظراً لاستهلاك الإلكتروليت في هذه الخلية فإن جهدها ينخفض بمرور الوقت مع الإستعمال. صحيح أن ذلك بطيء ولكنه يعني أنه غير ثابت عند نفس القيمة وهي (1.5 V) تقريباً طوال أوقات استعمالها.

الفصل الحادي عشر : تصنيف الخلايا

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزازي

مميزات وعيوب الخلية الجافة**المميزات**

نظراً لانخفاض أسعار هذه الخلايا من ناحية ولحجمها الملائم من ناحية أخرى فإن سوقها رائجة جداً.

العيوب

عيب هذه الخلايا :

- عمرها منخفض جداً، وسبب ذلك هو تراكم نواتج التفاعل عند القطبين. ولذلك فإن الخلية التي مازال فيها بقية من حياة تكون فرصة انتشار المواد الناتجة بعيداً عن الأقطاب مازالت قائمة، ولهذا فإن تركها بدون استعمال – أي بدون وصل نهايتها – فترة من الزمن يجدد شبابها قليلاً لبعض من الوقت.
- ومن عيوبها أيضاً أنها غير قابلة للشحن نتيجة لكون تفاعلها غير عكسي. أما الأجهزة التي يدعي منتجوها أنها تشحن خلية لي كلانشيه الجافة من جديد فإن كل ما تقوم به في حقيقة الأمر هو إبعاد نواتج التفاعل عن القطبين مما يسمح للخلية بالعمل مرة أخرى، وهو أمر مآله في نهاية المطاف الفشل وذلك لكثرة تراكم نواتج التفاعل. ما سبق ذكره من عيوب بالإضافة الى تآكل اسطوانة الزنك يجعل هذه الخلية أخيراً في برميل النفايات.

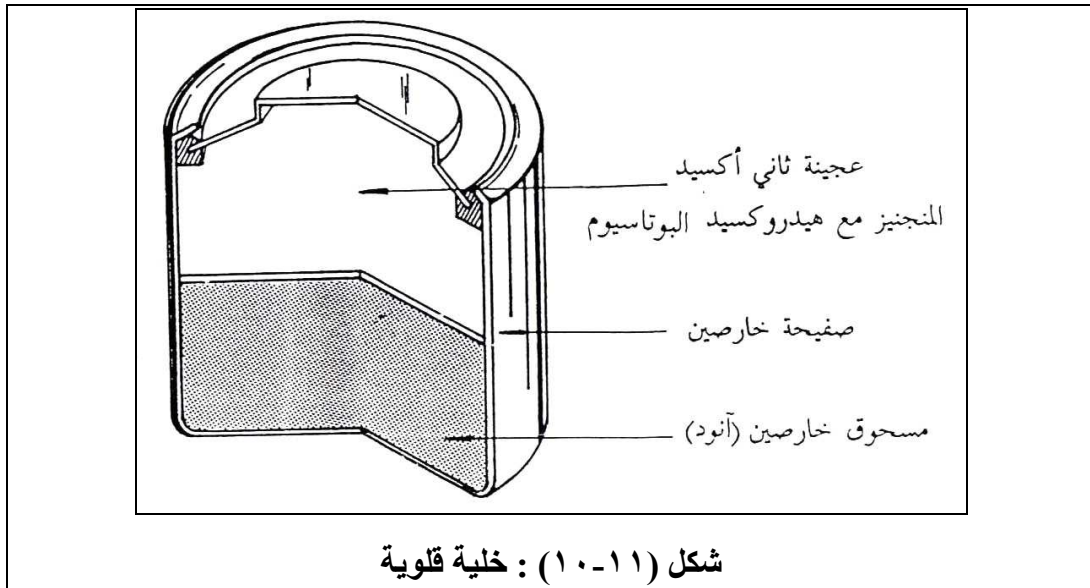
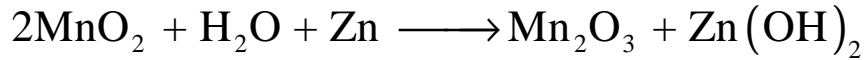
الفصل الحادي عشر : تصنيف الخلايا

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزازي

• الخلايا (البطاريات) القلوية

نتيجة للطلب المتواصل على الخلايا الجافة بذلت جهود كبيرة لتطوير خلية لي كلانشيه من أجل الحصول على خلية ذات عمر أطول الأمر الذي مكن من التوصل إلى ما يعرف الآن بالخلايا أو البطاريات القلوية (Alkaline Batteries) كما في شكل (١٠-١١).

وفي هذا النوع من الخلايا يستعمل هيدروكسيد البوتاسيوم (KOH) عوضاً عن كلوريد الأمونيوم (NH₄Cl) مما يجعل تفاعل الخلية كما يلي :



عيوب الخلية القلوية

إن أهم عيوب الخلايا القلوية هو ارتفاع أثمانها الناجم عن تكلفة تصميمها الذي يتطلب وضع حلول لعملية تغليفها لتلافي مشاكل التآكل الذي ينتج عن كون الإلكتروليت أولاً قلوي وثانياً غير جيلاتيني القوام.

• خلية الزئبق

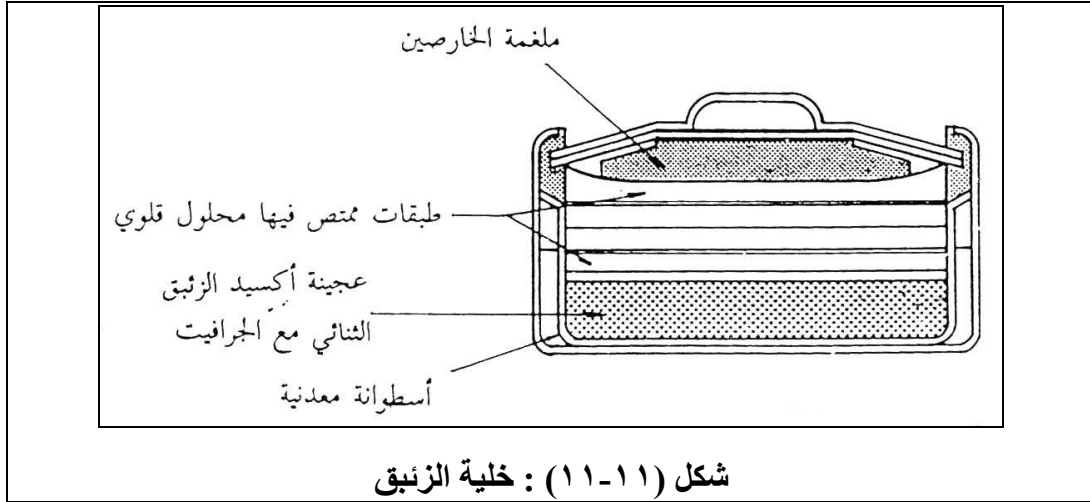
اخترع هذا النوع من الخلايا للجيش الأمريكي إبان الحرب العالمية الثانية ليعطي جهداً ثابتاً خلال فترة الإستعمال. وهذا يعني عدم استهلاك الإلكتروليت في هذه الخلية. ولذلك فهي تستعمل أيضاً كمرجع لقياس الجهود في التجهيزات الإلكترونية.

تركيبها :

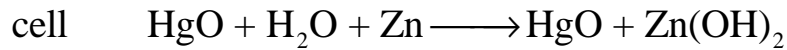
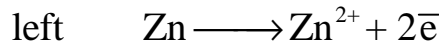
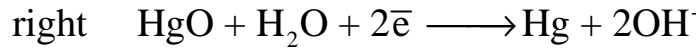
كما يوضح شكل (١١-١١) فإن القطب الموجب لهذه الخلية هو أكسيد الزئبق الثنائي (HgO) المخلوط معه عادة مسحوق الجرافيت لزيادة التوصيل، وموضوع مضغوطاً في قاع اسطوانة فولاذية مطلية بالنيكل. وتوضع فوقه طبقات من مادة ممتص بها المحلول الإليكتروليتي القلوي. أما القطب السالب فهو طبقة مضغوطة من ملغمة الخارصين فوق تلك الطبقات جميعاً. ويصل جهد الخلية الى (1.35 V).

الفصل الحادي عشر : تصنيف الخلايا

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزاري



ويكون تفاعل الخلية كما يلي :



• خلية الفضة

يعد مقدار الطاقة الكهربائية الناتج من الخلية مقارنة بحجم الخلية، وهو ما يعرف بنسبة الطاقة الى الحجم (energy to weight ratio)، من المقاييس الهامة في عمليات تصنيع الخلايا أو البطاريات. فالساعات اليدوية من حيث طبيعة الإستعمال تتطلب نوعاً من البطاريات تكون فيه هذه النسبة عالية ما أمكن نظراً لصغر حجم الساعات. وكذلك الأمر بالنسبة لعدد من الأجهزة الإلكترونية مثل الآلات الحاسبة وأحياناً بعض

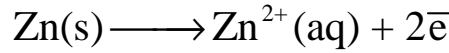
الفصل الحادي عشر : تصنيف الخلايا

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزازي

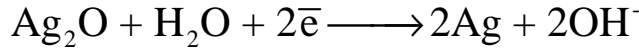
الأنظمة ذات العلاقة بالتجهيزات العسكرية أيضاً. وفي الوقت الذي تكون فيه هذه النسبة عالية في خلية الزئبق بالنسبة للخلية الجافة فإنها أعلى منهما في خلية الفضة.

يمكن اعتبار خلية الفضة من نفس نوع خلية الزئبق ولكنها أفضل منها في نسبة الطاقة إلى الحجم وأسوأ منها من حيث ثبات الجهد بمرور الوقت.

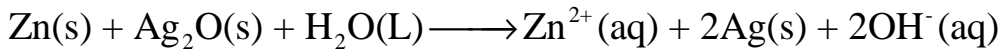
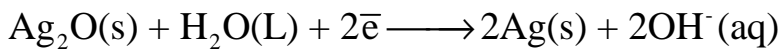
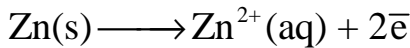
يوضح الشكل (١١-١٢) أن الخارصين هو القطب السالب وتفاعله كما يلي :



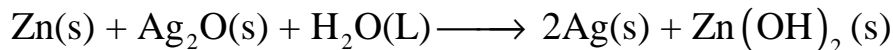
أما القطب الموجب فهو من الفضة/أكسيد الفضة الأحادي وتفاعله كما يلي :



والتفاعل الكلي هو مجموع التفاعلين :



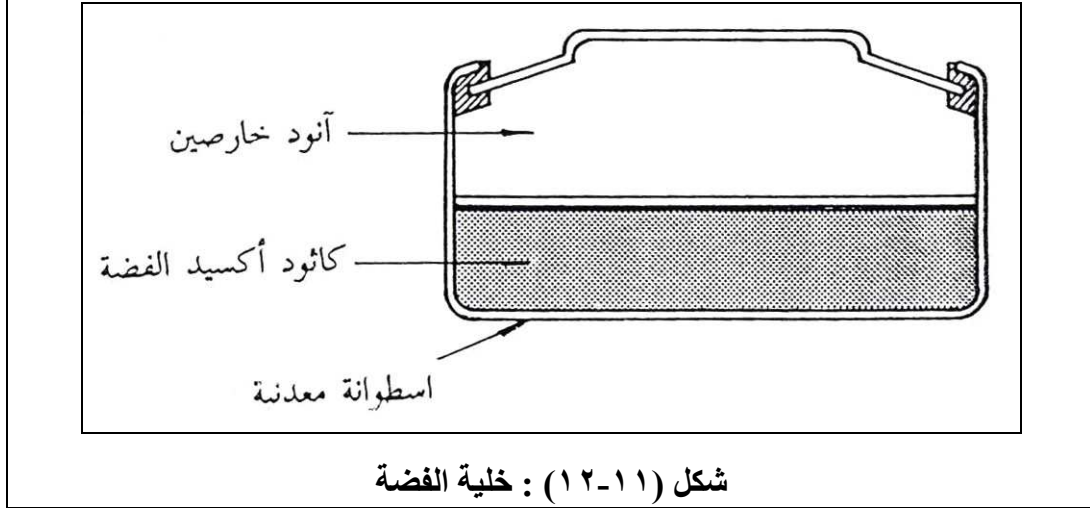
ويتحد (Zn^{2+}) مع (OH^-) في النواتج فيصبح التفاعل الكلي على الصورة :



الفصل الحادي عشر : تصنيف الخلايا

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزازي

ومن المتوقع طبعاً ارتفاع سعر هذا النوع بسبب استعمال الفضة فيها.



• خلايا الوقود

إن إنتاج الطاقة الكهربائية بواسطة المولدات الكهربائية يتم من خلال إدارة هذه المولدات بواسطة الطاقة التي يحصل عليها من حرق الوقود الأحفوري (الفحم، منتجات البترول، الغاز الطبيعي). فهل يمكن الحصول على الكهرباء مباشرة من هذا الوقود عوضاً عن هذه الطريقة غير المباشرة؟

كان العالم أوستفالد هو أول من ألمح إلى هذه الفكرة وإلى أهمية العمل من أجل الوصول إلى خلية وقود كهروكيميائية لتكون بديلة للمكانن أو الآلات الحرارية.

فمن المعروف ثيرموديناميكياً أن آلة الاحتراق من نوع آلة كارنوت تكون ذات كفاءة (η) تعتمد على مقدار الشغل المنجز مقابل طاقة

الفصل الحادي عشر : تصنيف الخلايا

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزازي

الحرارة الناتجة من التغيرات الفيزيائية أو الكيميائية للمادة، وتحسب بواسطة المعادلة التالية :

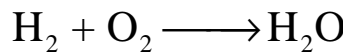
$$\eta = 1 - \frac{T_1}{T_2}$$

حيث من المعروف استحالة الحصول على تحويل تام للطاقة الحرارية الى شغل. ولا يتجاوز كفاءة محطات توليد الطاقة الكهربائية حوالي (40 %).

وبالنسبة للشغل في الخلايا الكهروكيميائية فإنه يساوي $(-\Delta G)$ مما يعني أن الكفاءة تعطى بالعلاقة :

$$\begin{aligned}\eta &= \frac{\Delta G}{\Delta H} \\ \frac{\Delta G}{\Delta H} &= \frac{\Delta H - T\Delta S}{\Delta H} \\ \frac{\Delta G}{\Delta H} &= \frac{\Delta H}{\Delta H} - \frac{T\Delta S}{\Delta H} \\ \frac{\Delta G}{\Delta H} &= 1 - \frac{T\Delta S}{\Delta H} \\ \eta &= 1 - \frac{T\Delta S}{\Delta H}\end{aligned}$$

ومن المتوقع بناءً على ذلك أن تكون الكفاءة عالية جداً في خلية الوقود الكهروكيميائية. فعلى سبيل المثال يؤدي تكوين مول واحد من الماء من تفاعل الهيدروجين مع الأكسجين عند الظروف القياسية إلى إنتاج طاقة حرارية مقدارها (242 kJ) :



الفصل الحادي عشر : تصنيف الخلايا

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزازي

وفي آلة احتراق تعمل بين درجتي الحرارة (27 °C) و (327 °C) فإن :

$$\eta = 50 \%$$

وهذا يعني أن :

$$\omega = - \Delta G = \eta \Delta H$$

$$\omega = 121 \text{ kJ}$$

ومن المعلوم أن الطاقة الحرة تنقص بفعل حدوث هذا التفاعل بمقدار

(229 kJ). وفي خلية كهروكيميائية يؤدي تفاعلها إلى نقص الطاقة

الحررة بهذا القدر فإن :

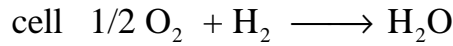
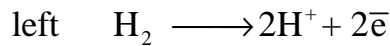
$$\omega = - \Delta G = 229 \text{ kJ}$$

وهذا يعني أن :

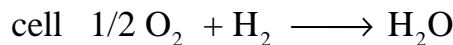
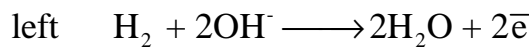
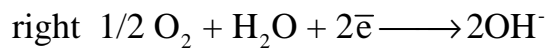
$$\eta = 94.6 \%$$

ويمكن حرق الهيدروجين حسب التفاعل السابق في خلية كهروكيميائية

يكون نصفي التفاعلين عند القطبين كما يلي :



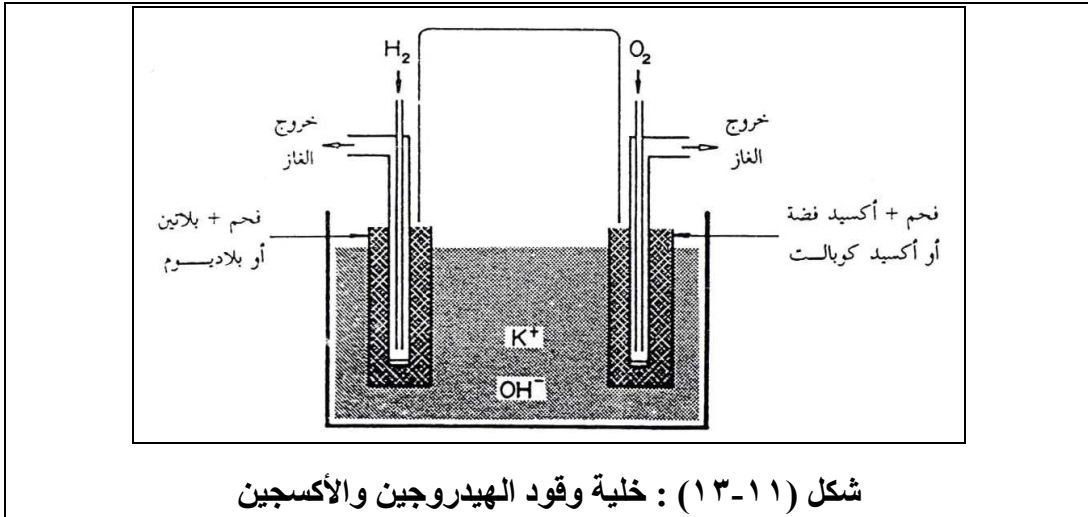
أو كما يلي :



الفصل الحادي عشر : تصنيف الخلايا

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزازي

يوضح شكل (١١-١٣) مخططاً لخلية كهروكيميائية تؤدي إلى حدوث هذا التفاعل. القطب الواحد عبارة عن أنبوبة جدرانها تتكون من الكربون المسامي المضغوط المنتشر فيه معدن البلاتين (Pt) أو البلاتيوم (Pd) وذلك في أحد القطبين وهو المصعد أو الأنود السالب، أو المنتشر فيه أكسيد الفضة الأحادي أو أكسيد الكوبالت الثنائي وذلك في القطب الآخر أي المهبط أو الكاثود الموجب. ويغمر هذان القطبان في محلول قلوي مثل (KOH). ويمرر في وسط الأنبوبة غاز الهيدروجين في المصعد والأكسجين في المهبط.



ويقوم المعدن في القطب السالب وأكسيد المعدن في القطب الموجب بدور العامل المساعد (الحافز) الذي يزيد من سرعة حدوث التفاعلات عند القطبين. حيث يمثل بطء تفاعلات الأقطاب أهم مشاكل هذه الخلايا إضافة إلى ارتفاع درجة الحرارة في الخلية عند استعمالها. وللتغلب على هاتين المشكلتين يمكن استعمال أقطاب ذات مساحات سطحية كبيرة (وهذا ما

الفصل الحادي عشر : تصنيف الخلايا

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزازي

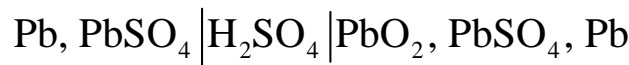
يوفره الكربون). أما بالنسبة لدرجة الحرارة فإنه يمكن التغلب عليها بجعل الإلكتروليت على هيئة رقائق أو صفائح (أفلام) بين قطبي الخلية.

يجد هذا النوع أهم استخدام له في مجال المركبات الفضائية. إلا أنه على وجه العموم يمكن القول أن هذه الخلايا لم تنافس بعد المولدات التقليدية المألوفة للطاقة الكهربائية في مجال الحصول على الطاقة الكهربائية وذلك بسبب التكلفة المالية العالية وبسبب وجود عدد من المشاكل التقنية التي مازالت تتطلب حلولاً.

ب) الخلايا الثانوية

وهي النوع الثاني من الخلايا التجارية وهي تسمى أيضاً خلايا التخزين. وتمتاز بقابليتها للشحن، وتعزى هذه القابلية إلى عدم وجود تفاعلات جانبية تؤدي إلى استهلاك المواد المتفاعلة في الخلية. وهكذا فإنه في هذه الخلايا يتم تخزين الطاقة الكهربائية على هيئة طاقة كيميائية.

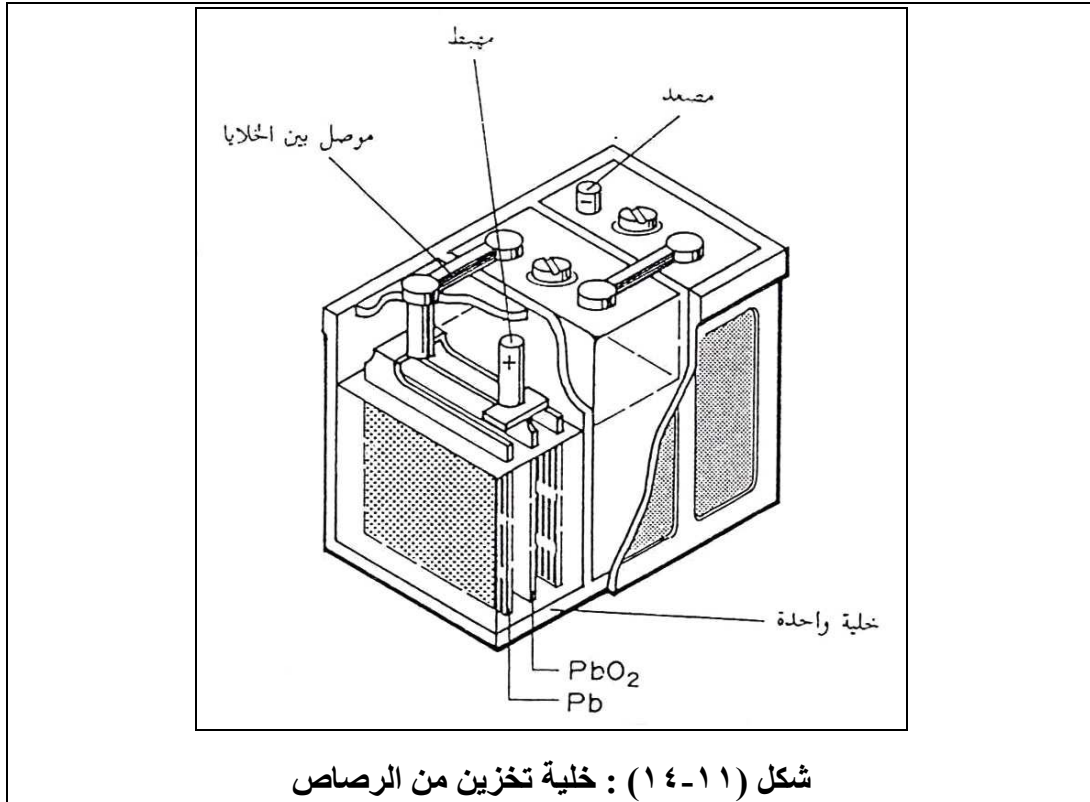
تعد خلية الرصاص للتخزين (Lead Storage Cell) والتي تعرف بمركم الرصاص المثال الشائع لهذا النوع من الخلايا. اخترعت خلية الرصاص عام ١٨٥٩م من قبل جاستون بلانتي (Gaston Plante) في فرنسا ومخططها كما يلي :



الفصل الحادي عشر : تصنيف الخلايا

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزازي

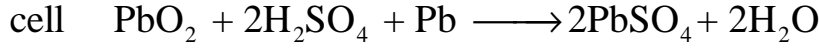
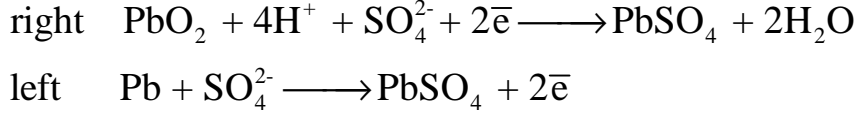
يوضح شكل (١١-١٤) خلية مركبة من ثلاث خلايا (بطارية) موصولة ببعضها البعض لتعطي جهداً كهربائياً كلياً يساوي ثلاثة أضعاف جهد الخلية الواحدة. ومنه يتضح أن القطب الموجب للخلية وهو المهبط أو الكاثود هو صفائح من الرصاص وأكسيد الرصاص ($Pb + PbO_2$) ، والقطب السالب وهو المصعد أو الأنود هو صفائح من الرصاص. أما المحلول الإليكتروليتي المغمورة به هذه الصفائح فهو محلول حمض الكبريت (H_2SO_4).



الفصل الحادي عشر : تصنيف الخلايا

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزازي

ويكون تفاعل الخلية على النحو التالي :



توضح المعادلات السابقة أن :

- **تفاعل القطب الأيمن** عبارة عن تفاعل قطب يعتمد جهده الكهربائي على تركيز أيونات الهيدروجين والكبريتات.
- **أما تفاعل القطب الأيسر** فيدل على حدوث ذوبان للرصاص على هيئة أيونات تتحد مع أيونات الكبريتات لتترسب على القطب بهيئة كبريتات الرصاص، وهذا يعني أن القطب هو قطب الرصاص/كبريتات الرصاص.

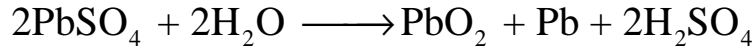
وكما يوضح التفاعل الكلي للخلية فإن جهد الخلية يعتمد فقط على تركيز حمض الكبريت عند ثبوت درجة الحرارة. وقد وجد أن جهد الخلية يساوي (2 V) حينما يكون تركيز الحمض (2 M) أو (21.4 %) ويزداد بازدياد تركيز الحمض.

وعند تشغيل الخلية فإن تركيز الحمض ينخفض كما يتضح من معادلات التفاعل وهذا يؤدي إلى انخفاض كثافة المحلول الإليكتروليتي. وهذا أمر مفيد – لأن قياسه سهل وممكن – في الكشف عن حالة الخلية.

الفصل الحادي عشر : تصنيف الخلايا

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزازي

ولشحن الخلية مرة أخرى يتطلب الأمر عكس تفاعلها وذلك بتسليط جهد كهربائي أكبر من جهداها حيث يؤدي ذلك الى حدوث تحليل كهربائي حسب المعادلة التالية :



فيترسب الرصاص على المهبط وأكسيد الرصاص على المصعد ويعاد انتاج حمض الكبريت في المحلول.

ومن الضروري عند عملية الشحن الكهربائي مراعاة احتمالية تصاعد غاز الهيدروجين على سطح الرصاص عوضاً عن اختزال (PbSO_4) إلى (PbO_2) خاصة عندما تتجاوز عملية الشحن حدودها المطلوبة. وهذه عمليات من شأنها إحداث أضرار في صفائح الخلية من حيث إزاحة كبريتات الرصاص من على هذه الصفائح.

ومن ناحية أخرى فإنه كلما كانت الأقطاب أكبر أو أضخم فإن مقدرة الخلية على إعطاء الطاقة الكهربائية تكون عالية.

تحتاج محركات السيارات طاقة كهربائية عالية لحظة تشغيلها. ولهذا فإن أهم استعمالات أو فوائد خلايا التخزين هو لذلك الغرض. وقد مرت عليها منذ اختراعها وحتى الآن عمليات تطوير متعددة أهمها :

- أنها أصبحت قادرة على إعطاء طاقة كهربائية بقدره تساوي حوالي (10 kW) لعدة ثواني.

- كما حدث لها تطوير هام آخر وهو استعمال سبيكة الرصاص والكالسيوم مصعداً وهذا قلل من الحاجة الى تهوية الخلية وبالتالي

الفصل الحادي عشر : تصنيف الخلايا

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزاري

مكن من تصميمها على هيئة مصممة وذلك تلافياً لانسكاب حمض الكبريت الخطر مراعاة لاحتياطات الأمن والسلامة. يبقى أمر هام وهو أنه على الرغم من طول عمرها الذي يصل الى عدة سنوات. **فإن هذه الخلايا ذات وزن ثقيل**. وهذا عيب لم يجد لنفسه حلاً بعد. وهذا العيب هو المعيق الأساسي لصناعة السيارات الكهربائية التي لا تستخدم الوقود الأحفوري، والتي كانت شائعة نسبياً إبان الحرب العالمية الأولى ولكن لم يكتب لها النجاح في منافسة السيارات الجديدة المستعملة للوقود الأحفوري بسبب ذلك.

الفصل الثاني عشر : الخلايا العكسية وغير العكسية

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزازي

الفصل الثاني عشر

الخلايا العكسية وغير عكسية

12th Chapter

Reversible and Irreversible Cells

الفصل الثاني عشر : الخلايا العكسية وغير العكسية

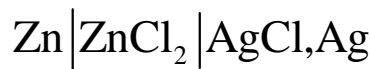
إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزازي

الفصل الثاني عشر**الخلايا العكسية وغير عكسية****Reversible and Irreversible Cells**

من الديناميكا الحرارية فإن الشروط اللازمة للعمليات العكسية هي :
(أ) أن يكون الفرق بين القوة العاملة والقوة المضادة صغيراً.
(ب) يمكن عكس التغير الذي يحدث في الإتجاه المباشر وذلك عندما تكون القوة المضادة أكبر قليلاً من القوة العاملة.
وعلى ذلك فإنه إذا انطبقت تلك الشروط على أية خلية سميت هذه **الخلية بالخلية العكسية** وبذلك يمكن استخدام جهد هذه الخلية في الديناميكا الحرارية. وعندما لا تنطبق هذه الشروط على الخلية سميت بالخلية الغير عكسية ولا يمكن استخدام جهد هذه الخلية في الديناميكا الحرارية.

مثال توضيحي لخلية عكسية وغير عكسية**▪ خلية عكسية**

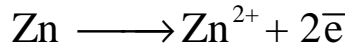
نعتبر خلية مؤلفة من قطب الخارصين وقطب الفضة المغطى بكلوريد الفضة المغمورين في محلول من كلوريد الخارصين



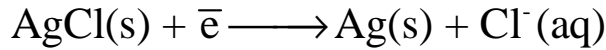
الفصل الثاني عشر : الخلايا العكسية وغير العكسية

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزازي

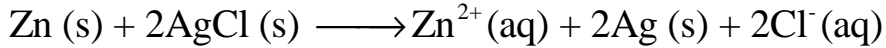
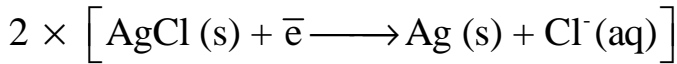
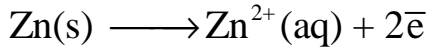
إذا وصل كل من القطبين بسلك خارجي فإنه يلاحظ أن تياراً من الإلكتروليت يسير من قطب الخارصين إلى قطب الفضة – كلوريد الفضة، وخلال مرور ذلك التيار الكهربائي فإن التفاعل الذي يتم عند قطب الخارصين هو :



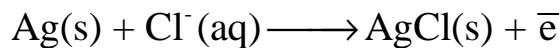
والتفاعل الذي يتم عند قطب الفضة – كلوريد الفضة هو :



ويكون التفاعل الكلي الذي يتم في الخلية هو :



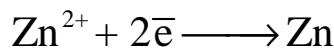
ويستمر هذا التفاعل أيضاً إذا أدمج في هذه الخلية جهد آخر خارجي ويكون أقل قليلاً من جهدها. أما إذا زاد الجهد الخارجي عن جهد الخلية بمقدار صغير فإن تيار الإلكتروليت سوف يسير من قطب الفضة – كلوريد الفضة إلى قطب الخارصين ويكون التفاعل الحادث عند قطب الفضة – كلوريد الفضة :



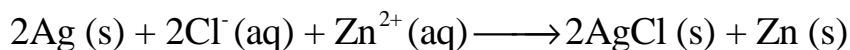
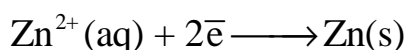
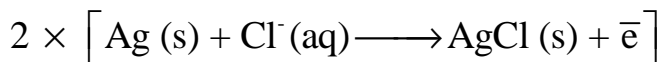
الفصل الثاني عشر : الخلايا العكسية وغير العكسية

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزازي

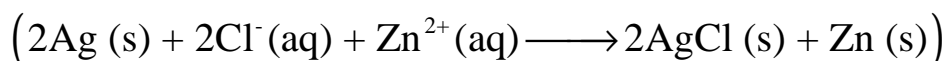
والتفاعل الحادث عند قطب الخارصين :



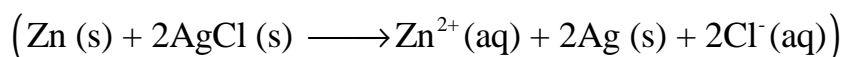
وبذلك يكون التفاعل الكلي للخلية هو :



وعلى هذا يكون التفاعل النهائي في هذه الحالة :



عكس التفاعل الأول :



وبذلك تنطبق الشروط السابقة (أ، ب) للخلية العكسية على الخلية

($\text{Zn}|\text{ZnCl}_2|\text{AgCl,Ag}$) وبالتالي فهي خلية عكسية ويمكن معالجتها

بطرق الديناميكا الحرارية المختلفة.

الفصل الثاني عشر : الخلايا العكسية وغير العكسية

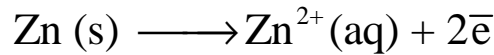
إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزازي

■ **خلية غير عكسية**

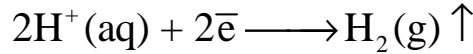
إذا اعتبرنا خلية تتألف من قطب الخارصين والفضة مغمورين في حامض الكبريتيك :



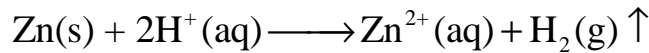
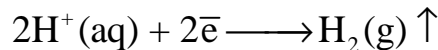
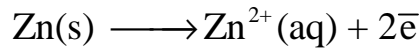
فإنه عند توصيل كل من القطبين بسلك خارجي فإن قطب الخارصين سوف يذوب ويتصاعد غاز الهيدروجين عند القطب الآخر. ويكون التفاعل الذي يتم عند قطب الخارصين :



والتفاعل عند قطب الفضة :



ويكون التفاعل الكلي هو :

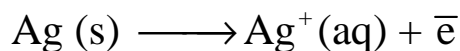


ويستمر هذا التفاعل إذا وصلت هذه الخلية بجهد آخر مضاد لها ويكون أقل قليلاً من جهدها. إما إذا زاد الجهد المضاد ولو قليلاً عن

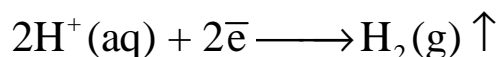
الفصل الثاني عشر : الخلايا العكسية وغير العكسية

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزازي

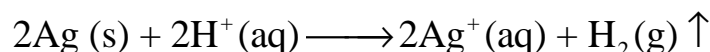
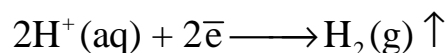
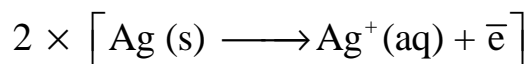
جهد الخلية العاملة فإن التفاعل الذي يتم عند قطب الفضة هو ذوبان الفضة :



وعند قطب الخارصين يتصاعد غاز الهيدروجين :



ويكون التفاعل الكلي هو :



ويتضح من التفاعلين ($\text{Zn(s)} + 2\text{H}^+(\text{aq}) \longrightarrow \text{Zn}^{2+}(\text{aq}) + \text{H}_2(\text{g}) \uparrow$)

و ($2\text{Ag (s)} + 2\text{H}^+(\text{aq}) \longrightarrow 2\text{Ag}^+(\text{aq}) + \text{H}_2(\text{g}) \uparrow$) أن هذه الخلية لا

تنطبق عليها شروط الخلية العكسية وبذلك تكون هذه الخلية غير

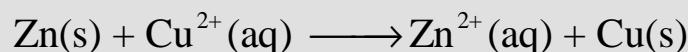
عكسية ولا يمكن معالجتها بطرق الديناميكا الحرارية المختلفة.

الفصل الثاني عشر : الخلايا العكسية وغير العكسية

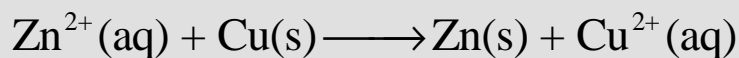
إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزازي

مزيد من القراءة

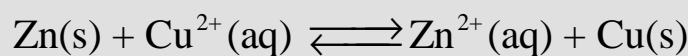
القوة الدافعة الكهربائية لخلية دانيال تساوي (1.1 V) والتفاعل داخل الخلية هو :



وإذا أثرت قوة دافعة كهربائية عكسية على هذه الخلية مقدارها (1.09) V فإن التفاعل داخل الخلية يتوقف، ولكن إذا زادت عن (1.09) V نلاحظ أن التفاعل ينعكس داخل الخلية ويمثل بالمعادلة الآتية :



وتسمى الخلية في هذه الحالة بالخلية العكسية. وبالتالي فإن التفاعل يمكن أن يمثل بسهمين متعاكسين للدلالة على أن هذا التفاعل عكسي :



وهناك بعض الخلايا التي إذا أثرت عليها قوة دافعة كهربائية أكبر من القوة الدافعة الكهربائية للخلية فإنها لا تنعكس وتعطي نواتج جديدة، وتكون الخلية في هذه الحالة غير عكسية.

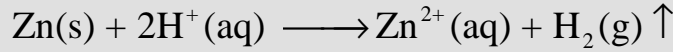
الفصل الثاني عشر : الخلايا العكسية وغير العكسية

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزازي

مثال لخلية غير عكسية :

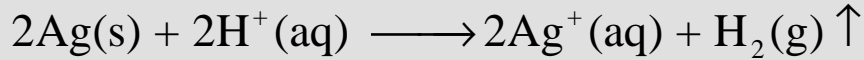


التفاعل داخل الخلية :



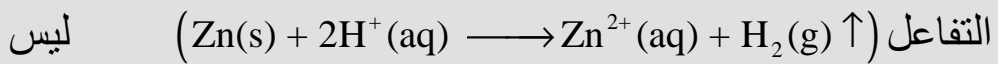
بمعنى أن الذي يتأكسد هو قطب الخارصين (Zn) بينما قطب الفضة (Ag) يمثل المهبط الذي يحدث عنده اختزال أيونات الهيدروجين.

ولكن عندما تتصل الخلية بمصدر خارجي جهده أعلى من جهد الخلية فإن التفاعل يصبح :



وبالتالي فإن المصعد يصبح قطب الفضة فيتناكل، بينما قطب الخارصين فيمثل المهبط الذي يحدث على سطحه اختزال أيونات الهيدروجين.

وبالتالي فإن



بالتفاعل العكسي.

الفصل الثاني عشر : الخلايا العكسية وغير العكسية

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزازي

مزيد من القراءة**الخلايا العكسية وغير العكسية**

(Reversible and Irreversible Cells)

العملية العكسية (reversible process) هي تلك العملية التي تكون فيها قيمة القوة الدافعة لحدوثها وقيمة القوة الدافعة لعكس حدوثها (أو لحدوث عكسها) مختلفتين بمقادير طفيفة جداً، بحيث يؤدي الإنخفاض أو الارتفاع الطفيف في قيمة أي منها إلى جعل التغير ممكن الحدوث في اتجاه معين أو بعكس ذلك الإتجاه. ولذلك فإن الخلايا الكهروكيميائية من هذه الناحية نوعان :

الأول : هو الخلايا الكهروكيميائية التي تكون العملية أو العمليات الحادثة فيها هي عمليات غير عكسية.

الثاني : هو الخلايا الكهروكيميائية التي تكون العملية أو العمليات الحادثة فيها هي عمليات عكسية.

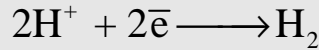
توضيح :

- نفترض وجود خلية كهروكيميائية مكونة من قضيبين من البلاتين مغموران في محلول حمض الكبريت، ثم لنفترض أنهما موصلان ببعض من الخارج. في هذه الحالة لن يلاحظ حدوث

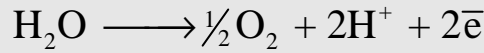
الفصل الثاني عشر : الخلايا العكسية وغير العكسية

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزاري

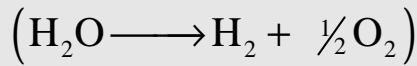
أي تفاعل أو مرور أي تيار كهربائي. ولكن لو وصل القضيبان بمصدر خارجي للتيار الكهربائي فسيلاحظ أن القضيب الموصول بالقطب السالب ستنتج نحوه أيونات الهيدروجين الموجبة ويحدث عنده تفاعل الاختزال التالي :



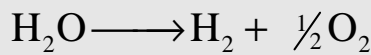
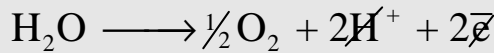
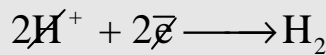
في حين سيحدث عند القضيب الموصول بالقطب الموجب للمصدر الكهربائي تفاعل الأكسدة التالي :



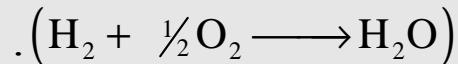
وهذا يعني تصاعد غازي الهيدروجين والأكسجين عند قطبي هذه الخلية حسب المعادلة الكلية التالية :



والنتيجة من جمع التفاعلين السابقين كما يلي :



ومن المعلوم هنا عدم إمكانية حدوث عكس ذلك



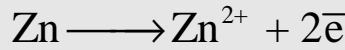
الفصل الثاني عشر : الخلايا العكسية وغير العكسية

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزازي

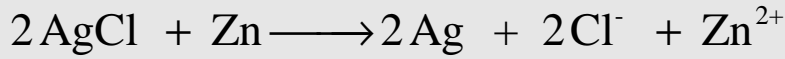
• لو كانت لدينا خلية كهروكيميائية مكونة من قضيبين أحدهما من الفضة المغطاة بكلوريد الفضة (Ag/AgCl) والآخر من الخارصين (Zn)، مغمورين في محلول كلوريد الخارصين الثنائي وموصلين من الخارج ببعض، فإنه سيلاحظ حدوث تفاعل ومرور تيار كهربائي. حيث سيلاحظ عند الفضة/كلوريد الفضة حدوث العملية التالية :



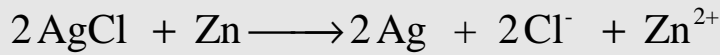
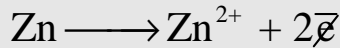
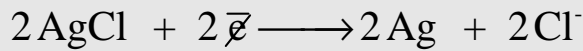
في حين سيحدث للخارصين التفاعل التالي :



ويكون التفاعل الكلي :



وهو مجموع التفاعلين السابقين كما يلي :

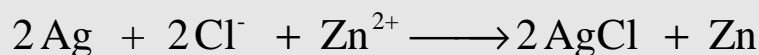


كما أنه لو ساط على هذه الخلية في أي وقت من الأوقات جهد خارجي بحيث تكون قيمته أكبر ولو بقليل من جهد نفس الخلية

الفصل الثاني عشر : الخلايا العكسية وغير العكسية

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزازي

ولكن باتجاه معاكس لاتجاه سريان الإلكترونات، فإن ما سيحدث عند القطبين هو عكس السابق وسيكون التفاعل كما يلي :



لذلك فالجهد الكهربائي لهذه الخلية مرتبط بحدوث العملية العكسية. وفي الخلايا الكهربائية سواءً العكسية أو غير العكسية تحدث عملية الاختزال في المحلول عند القطب الذي تتجه نحوه الإلكترونات هابطة من الجزء الخارجي للدائرة الكهربائية باتجاه المحلول، في حين تحدث عملية الأكسدة في المحلول، عند القطب الذي تؤخذ منه الإلكترونات صاعدة نحو الجزء الخارجي للدائرة الكهربائية بعيداً عن المحلول. ولذلك يسمى قطب الاختزال (reduction electrode) باسم المهبط (cathode) في حين يسمى قطب الأكسدة (oxidation electrode) باسم المصعد (anode). ولكن تختلف الخلايا العكسية عن الخلايا غير العكسية في الإشارة، وذلك كما يلي :

الخلية غير العكسية	الخلية العكسية		
اختزال	اختزال	العملية	المهبط
-	+	الإشارة	cathode
أكسدة	أكسدة	العملية	المصعد
+	-	الإشارة	anode

الفصل الثاني عشر : الخلايا العكسية وغير العكسية

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزاري

الخلية القياسية

Standard Cells

نظراً لأن طريقة قياس القوة الدافعة الكهربائية لأي خلية تعتمد أساساً إلى حد كبير على جهد الخلية المعروفة المستخدمة لذلك لا بد من وجود نوع من الخلايا يعرف بالخلية القياسية وهي الخلية التي تتوفر بها الشروط التالية :

(أ) تكون عكسية

(ب) يكون جهدها (e.m.f) محدداً وثابتاً لا يتغير بالوقت.

(ج) يكون تغير (e.m.f) بالنسبة لدرجة الحرارة صغير جداً $\left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)$

مثال توضيحي :

خلية دانيال :



نجد أن قيمة (e.m.f) لهذه الخلية تتغير باستمرار نتيجة لانتشار المحاليل داخل بعضها، ومعنى هذا أن مثل هذه الخلية لا تصلح كخلية قياسية.

الفصل الثاني عشر : الخلايا العكسية وغير العكسية

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزازي

أمثلة للخلايا القياسية

أولاً :

خلية ويستون القياسية (المشبعة وغير المشبعة)

The Standard Weston Cell

يمكن الترميز لخلية ويستون القياسية على الصورة :



والشكل (١٢-١) يوضح التركيب الكيميائي لخلية ويستون المشبعة.

الفصل الثاني عشر : الخلايا العكسية وغير العكسية

إعداد / د. عمر بن عبد الله الهزازي

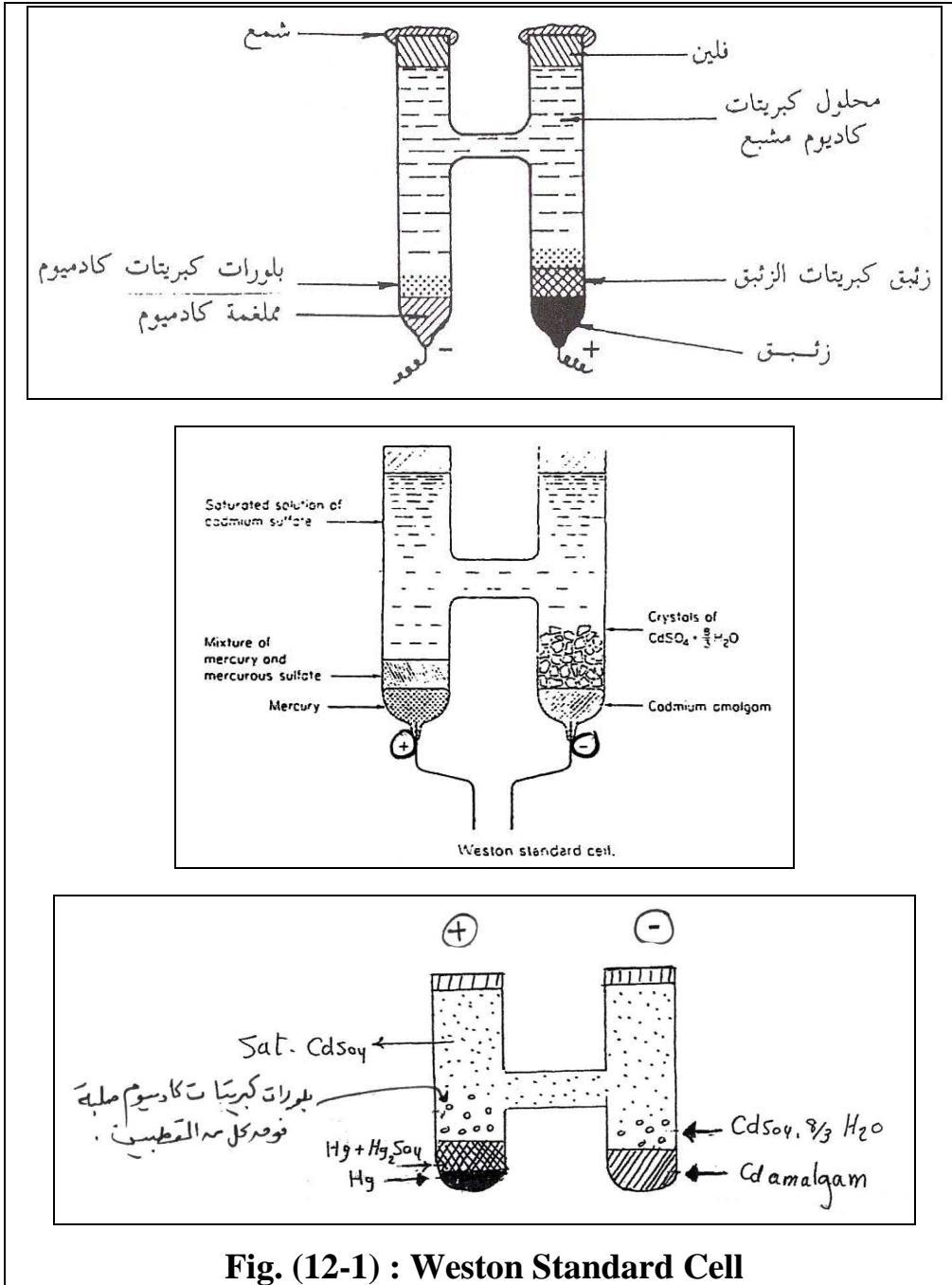


Fig. (12-1) : Weston Standard Cell

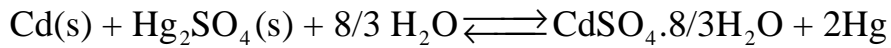
الفصل الثاني عشر : الخلايا العكسية وغير العكسية

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزازي

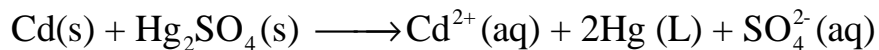
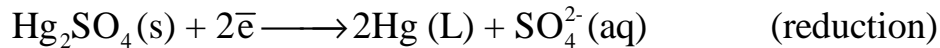
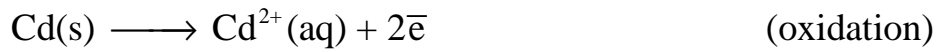
وصف خلية ويستون القياسية :

تتكون خلية ويستون القياسية من إناء زجاجي على شكل حرف (H)، ويتكون قطبها الموجب (الكاثود) من الزئبق المغطى بعجينة من كبريتات الزئبقوز (Hg_2SO_4) والزئبق (Hg)، ويتكون قطبها السالب من مملغم الكادميوم يحتوي على (12 – 14 %) كادميوم. ويوجد فوق كل من القطبين بلورات من ($CdSO_4 \cdot 8/3H_2O$) الصلبة ويملاً محتوى الخلية الباقي بمحلول مشبع من كبريتات الكادميوم.

وعند توصيل الخلية فإنها تعطي تياراً بذوبان الكادميوم من المملغم (أنود) وترسيب الزئبق على سطح قطب الزئبق (كاثود) وفقاً للتفاعل التالي :



ويمكن كتابة تفاعلات الأكسدة والإختزال كما يلي :



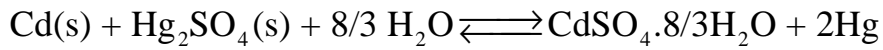
الفصل الثاني عشر : الخلايا العكسية وغير العكسية

إعداد / د. عمر بن عبد الله الهزازي

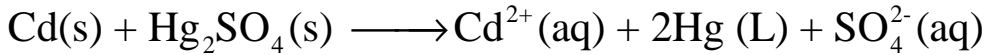
إن القوة الدافعة لخلية ويستون القياسية ($E_{\text{cell}} = 1.018 \text{ V}$) عند درجة حرارة (25°C). ومعامل درجة الحرارة يساوي :

$$\frac{\partial E}{\partial T} = 4 \times 10^{-4} \text{ V}/^\circ\text{C}$$

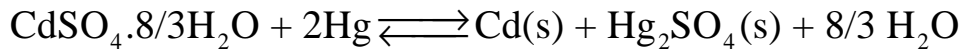
- والتفاعل الكلي التالي هو الذي يحدث عندما تستخدم الخلية كمصدر للتيار الكهربائي :



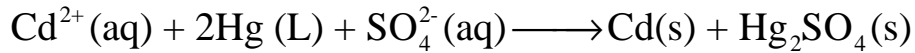
أو باختصار :



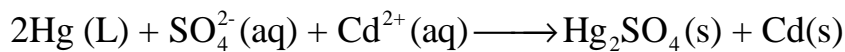
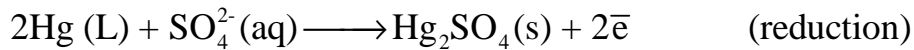
- أما عندما يمر تيار كهربائي داخل الخلية فإن التفاعل العكسي هو الذي يتم أي :



أو باختصار :



وتكون تفاعلات الأكسدة والإختزال على النحو التالي :



الفصل الثاني عشر : الخلايا العكسية وغير العكسية

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزازي

خلية ويستون القياسية الغير مشبعة

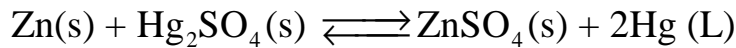
وتشبه خلية ويستون الغير مشبعة خلية ويستون المشبعة باستثناء أنه يستخدم محلول كبريتات الكاديوم المشبع عند درجة حرارة (4 °C) بدلاً من (CdSO₄.8/3 H₂O)، وبذلك فإنه عند درجات الحرارة الأعلى من (4 °C) يكون المحلول الإليكتروليتي غير مشبع.

ثانياً : خلية كلارك القياسية

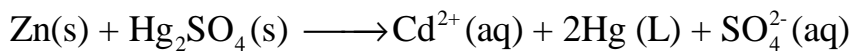
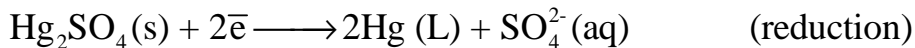
ويمكن تمثيلها بالترميز التالي :



وعند توصيل الخلية فإنها تعطي تياراً بذوبان الخارصين من المملغم (الأنود) وترسيب الزئبق على سطح الزئبق (الكاثود) طبقاً للتفاعل التالي :



ويمكن كتابة تفاعلات الأكسدة والإختزال كما يلي :



الفصل الثاني عشر : الخلايا العكسية وغير العكسية

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزازي

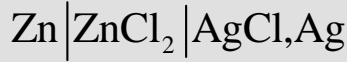
والقوة الدافعة لهذه الخلية القياسية ($E_{\text{cell}} = 1.4324 \text{ V}$) عند
($25 \text{ }^\circ\text{C}$)، ومعامل درجة الحرارة :

$$\frac{\partial E}{\partial T} = 11.9 \times 10^{-4} \text{ V/}^\circ\text{C}$$

الفصل الثاني عشر : الخلايا العكسية وغير العكسية

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزازي

س١) لديك خلية مكونة من قطب الخارصين وقطب الفضة المغطى بكلوريد الفضة، المغمورين في محلول كلوريد الخارصين :



أكتب تفاعلات الأكسدة والإختزال والتفاعل الكلي للخلية في حالة :
أ) توصيل القطبين بسلك خارجي.

ب) توصيل الخلية بجهد مضاد أعلى قليلاً من جهد الخلية الجلفانية.

ج) هل الخلية السابقة عكسية؟ لماذا؟

س٢) لديك الخلية التالية :



أكتب تفاعلات الأكسدة والإختزال والتفاعل الكلي للخلية في حالة :
أ) توصيل القطبين بسلك خارجي.

ب) توصيل الخلية بجهد مضاد أعلى قليلاً من جهد الخلية الجلفانية.

ج) هل الخلية السابقة عكسية؟ لماذا؟

س٣) أكتب تفاعلات الأكسدة والإختزال والتفاعل الكلي لخلية ويستون القياسية في الحالات التالية :

أ) عند استخدام خلية ويستون القياسية كمصدر للتيار الكهربائي.

ب) عند توصيل الخلية بمصدر خارجي للتيار أعلى من جهد الخلية الجلفانية.

الفصل الثاني عشر : الخلايا العكسية وغير العكسية

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزازي

س٤) أكتب تفاعلات الأكسدة والإختزال والتفاعل الكلي لخلية كلارك القياسية في الحالات التالية :

أ) عند استخدام خلية كلارك القياسية كمصدر للتيار الكهربائي.

ب) عند توصيل الخلية بمصدر خارجي للتيار أعلى من جهد الخلية الجلفانية.

الفصل الثالث عشر : المعايير الجهدية

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزازي

الفصل الثالث عشر
المعايير الجهدية

الفصل الثالث عشر : المعايرات الجهدية

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزاري

**الفصل الثالث عشر
المعايرات الجهدية**

تعتمد المعايرات الجهدية على تتبع تغير جهد القطب الكشاف (Indicator Electrode) المغمور في محلول الإلكتروليت المطلوب تقدير أيوناته مع حجم المادة المستخدمة في المعايرة. وحيث أن الجهد يتغير مع تركيز أيونات الإلكتروليت كما درس سابقاً، أو إذا كانت هذه الأيونات تتفاعل مع المادة المستخدمة في المعايرة، وعلى هذا فإن تركيز أيونات الإلكتروليت يكون دالة في حجم المادة المستخدمة في المعايرة وبالتالي فإن جهد القطب المستخدم يكون دالة في حجم المادة المضافة أو المستخدمة في المعايرة. وإذا تم رسم العلاقة بين تغير جهد الخلية (e.m.f) مع حجم المادة المستخدمة في المعايرة أمكن تعيين نقطة النهاية للتفاعل كما هو موضح في الحالات التالية :

أ) تفاعلات التعادل (Neutralization Reaction)

في حالة معايرة حمض HA مع قاعدة تتكون الخلية المستخدمة مما يلي :

(١) قطب قياسي (reference electrode) مثل الكالوميل.

الفصل الثالث عشر : المعايرات الجهدية

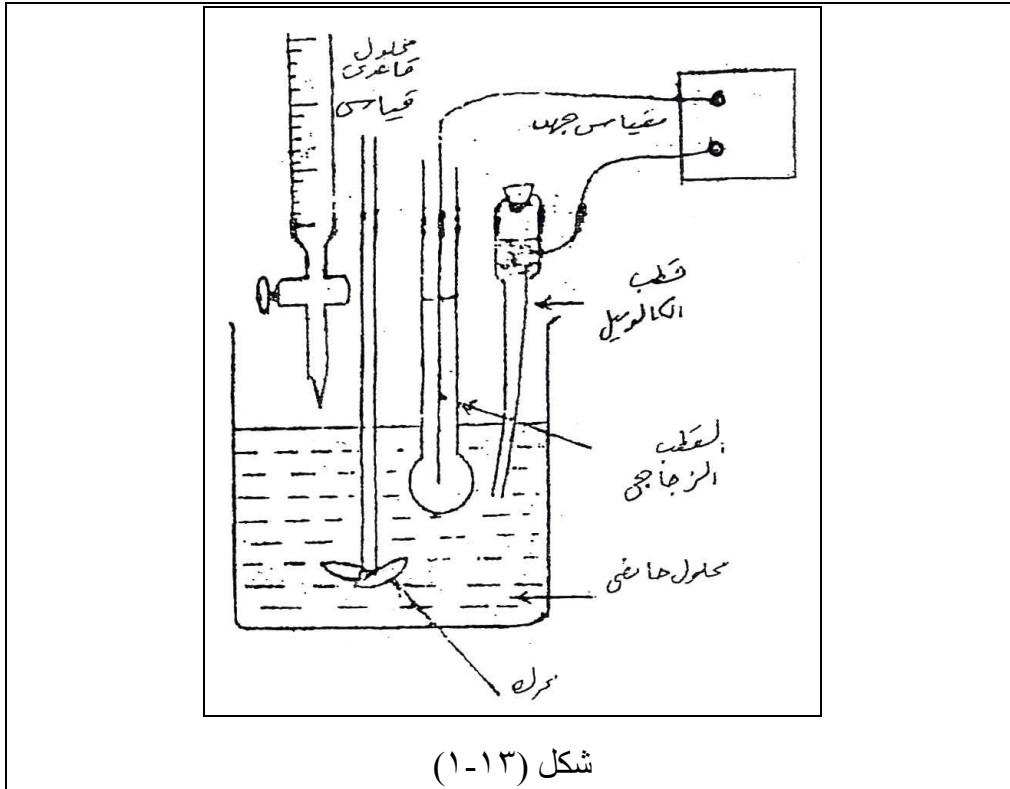
إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزازي

٢) قطب كشف (indicator electrode) يكون حساساً لأيونات الهيدروجين وعادة يستخدم القطب الزجاجي (شكل ١٣-١).

Glass Electrode | KCl | Calomel Electrode

(1)

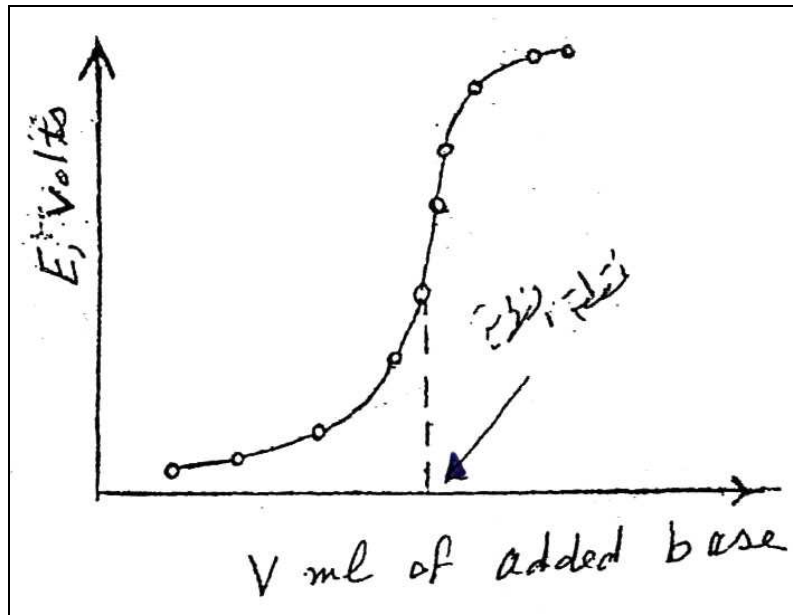
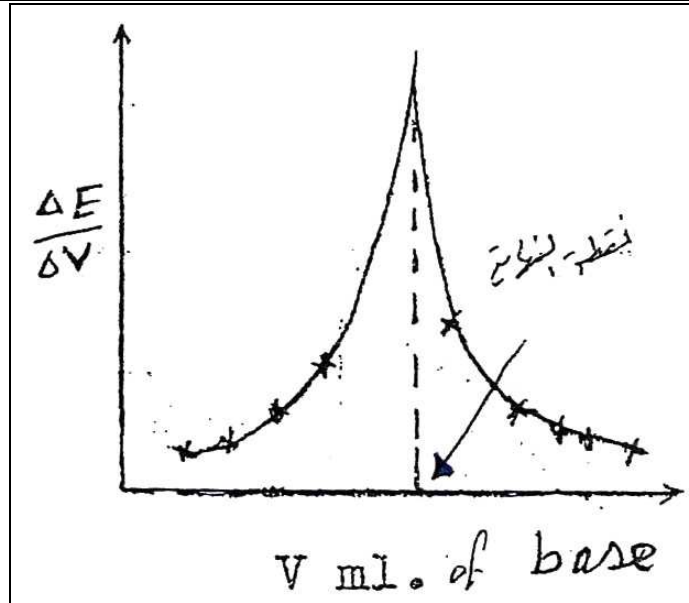
(2)



وعند بداية المعايرة نجد أن (e.m.f) للخلية تتأثر قليلاً بإضافة القاعدة المستخدمة في المعايرة ولكن عند نقطة النهاية نجد تغيراً حاداً (Sharp Rise) في جهد الخلية مع إضافات القاعدة، وبعد هذه النقطة نجد أن تغير جهد الخلية يكون تقريباً ثابتاً كما هو موضح في الشكل (١٣-٢).

الفصل الثالث عشر: المعايرات الجهدية

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزالي



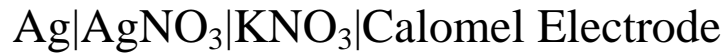
شكل (٢-١٣)

الفصل الثالث عشر : المعايرات الجهدية

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزازي

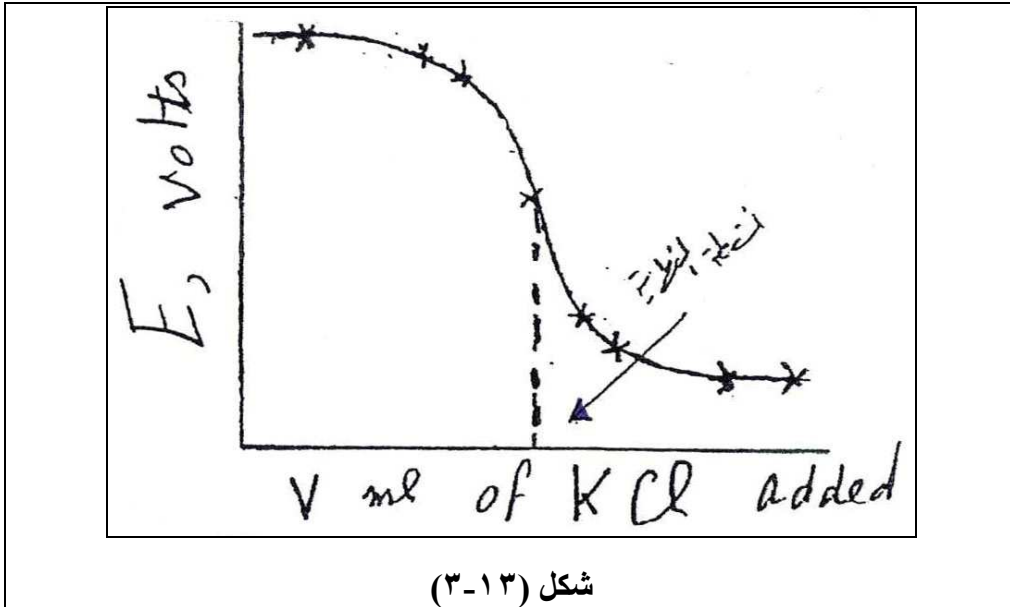
(ب) معايرات الترسيب (Precipitation Reaction)

من أمثلة معايرات الترسيب معايرة نترات الفضة (AgNO_3) مع كلوريد البوتاسيوم (KCl)، ويستخدم في هذه المعايرة قطب الفضة كقطب كاشف. وتتكون الخلية كالتالي :



قنطرة ملحية

وبإضافة KCl من السحاحة على AgNO_3 ند أن قيمة (e.m.f) للخلية تنقص، ونجد أن قطب الفضة يصبح أكثر سالبية بإضافة مزيد من محلول KCl لأن أيونات الفضة (Ag^+) تطرد من المحلول بالترسيب ويكون تغير جهد الخلية مع حجم KCl المضاف كما هو موضح بالشكل (٣-١٣).



الفصل الثالث عشر : المعايرات الجهدية

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزازي

ج) تفاعلات الأكسدة والإختزال (Redox Reaction)

يستخدم قطب البلاتين في هذه الحالة كقطب كشاف (indicator electrode) لحمل الإلكترونات الداخلة في تفاعل الأكسدة والإختزال.

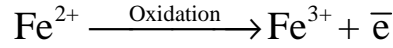
وتكون الخلية على الصورة التالية :



System Salt Bridge

مثال توضيحي

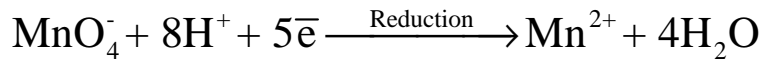
تقدير تركيز أيونات الحديدوز (Fe^{2+}) باستخدام محلول برمنجنات البوتاسيوم القياسي.



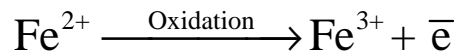
$$E = E^{\circ} + 0.0591 \log \frac{[\text{Fe}^{3+}]}{[\text{Fe}^{2+}]}$$

وتزداد النسبة $\left(\frac{\text{Fe}^{3+}}{\text{Fe}^{2+}} \right)$ بإضافة محلول البرمنجنات، فعندما تصل

(MnO_4^-) تتحول إلى (Mn^{2+}) وفقاً لتفاعل الإختزال التالي :



ويتحول (Fe^{2+}) إلى (Fe^{3+}) :



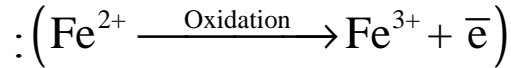
الفصل الثالث عشر : المعايير الجهدية

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزازي

في هذه الحالة نجد أن جهد قطب البلاتين يعتمد على النسبة بين

$$\left(\frac{Fe^{3+}}{Fe^{2+}} \right)$$

وهذا مستنتج من قانون نيرنست المطبق على التفاعل

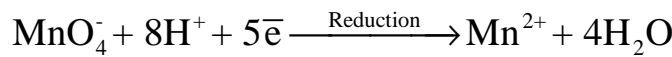


$$E = E^{\circ} + 0.0591 \log \frac{[Fe^{3+}]}{[Fe^{2+}]}$$

حيث يلاحظ أن الجهد يزداد بزيادة تركيز أيونات الحديد (Fe³⁺).

وعند استهلاك جميع (Fe²⁺) بتحويلها إلى أيونات حديد (Fe³⁺) فإن المنحنى يرتفع لأن جهد قطب (Pt) يعتمد حينئذ على النسبة

$$\left(\frac{[MnO_4^-]}{[Mn^{2+}]} \right) \text{ كما يتضح من معادلة نيرنست :}$$



$$E = E^{\circ} - \frac{0.0591}{5} \log \frac{[Mn^{2+}]}{[MnO_4^-][H^+]^8}$$

$$\Rightarrow E = E^{\circ} + \frac{0.0591}{5} \log \frac{[MnO_4^-][H^+]^8}{[Mn^{2+}]}$$

حيث أن البرمنجنات بعد استهلاك الحديد لن تختزل إلى أيون المنجنيز لذلك يزداد تركيزها في المحلول باستمرار بالإضافة مما

الفصل الثالث عشر : المعايرات الجهدية

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزازي

يعني زيادة جهد القطب وفقاً للعلاقة

$$\left(E = E^{\circ} + \frac{0.0591}{5} \log \frac{[\text{MnO}_4^-][\text{H}^+]^8}{[\text{Mn}^{2+}]} \right)$$

حيث أن تركيز أيون المنجنيز

$[\text{Mn}^{2+}]$ ثابت لا يتغير، بينما تركيز $[\text{MnO}_4^-]$ يزداد بعد كل

إضافة لأنه لا يتحول إلى منجنيز.

الفصل الرابع عشر : التطبيقات العملية باستخدام

قياسات القوة الدافعة الكهربائية

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزاري

14th Chapter الفصل الرابع عشر

التطبيقات العملية باستخدام

قياسات القوة الدافعة الكهربائية

الفصل الرابع عشر : التطبيقات العملية باستخدام**قياسات القوة الدافعة الكهربائية**

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزازي

الفصل الرابع عشر**التطبيقات العملية باستخدام****قياسات القوة الدافعة الكهربائية**

بقياس جهد الخلية يمكننا أن نعين :

- فعالية أيون الهيدروجين
- ثابت اتران التفاعل الذي تتضمنه خلية جلفانية
- جهد الخلية القياسي
- فعالية الإلكتروليت المستخدم في خلية جلفانية
- الحسابات الديناميكية الحرارية لكل من $(\Delta G, \Delta H, \Delta S)$. وهنا نشرح الأساس النظري لتعيين هذه الثوابت ثم نتبعها بوصف الطرق العملية لتعيينها.

١) تقدير قيمة الفعالية ومعامل الفعالية

من المعروف أن قيمة الفعالية (a) تستخدم بدلاً من التركيز الفعلي. وقيمة (a) تختلف عن قيمة (C) ولكن الفرق بينهما يقل عندما يصبح المحلول مخففاً (محلول مثالي). والعلاقة بينهما تمثلها المعادلة التالية :

$$a = f \cdot c$$

الفصل الرابع عشر : التطبيقات العملية باستخدام**قياسات القوة الدافعة الكهربائية**

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزاري

حيث أن (f) هو معامل الفعالية وعامة يقل عن واحد، ويصل الى واحد في حالة المحاليل المخففة المثالية.

وإذا تم معرفة قيمة جهد القطب (E) وقيمة الجهد القياسي (E°) يمكن حساب الفعالية (a) :

$$E = E^{\circ} \pm \frac{0.0592}{n} \log a$$

ومعامل الفعالية يمكن حسابه أيضاً من العلاقة :

$$f = \frac{a}{C}$$

٢) تقدير ثابت الإتزان**Determination of Equilibrium Constants**

ثابت الإتزان (K) لأي تفاعل يمكن حسابه من قياسات القوة الدافعة الكهربائية للخلية وفقاً للعلاقة التالية :

$$E^{\circ} = \frac{RT}{nF} \ln K$$

حيث (E°) هي قيمة القوة الدافعة الكهربائية القياسية للخلية تحت الظروف القياسية ($a = 1$). وإذا تم معرفة (E°) تحت هذه الظروف يمكن حساب قيمة (K).

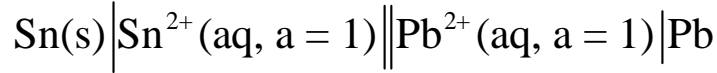
الفصل الرابع عشر : التطبيقات العملية باستخدام

قياسات القوة الدافعة الكهربائية

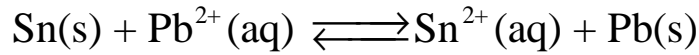
إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزاري

مثال (١٤-١)

لديك الخلية التالية :



احسب ثابت الإتزان للتفاعل التالي :



علماً بأن جهود الإختزال القياسية

$$(E_{\text{Sn}}^{\circ} = -0.141\text{V}, E_{\text{Pb}}^{\circ} = -0.126\text{V})$$

الحل

نحسب أولاً جهد الخلية القياسي (القوة الدافعة الكهربائية للخلية) كما

يلي :

$$E_{\text{cell}}^{\circ} = \underbrace{E_{\text{cathode}}^{\circ}}_{\text{Pb}} - \underbrace{E_{\text{anode}}^{\circ}}_{\text{Sn}}$$

$$E_{\text{cell}}^{\circ} = -0.126 - (-0.141)$$

$$E_{\text{cell}}^{\circ} = 0.015\text{V}$$

الفصل الرابع عشر : التطبيقات العملية باستخدام

قياسات القوة الدافعة الكهربائية

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزاري

ولحساب ثابت الإتزان نتبع العلاقة :

$$E^{\circ} = \frac{RT}{nF} \ln K$$

$$0.015 = \frac{8.314 \times 298}{2 \times 96500} \ln K$$

$$\ln K = \frac{0.015 \times 2 \times 96500}{8.314 \times 298}$$

$$\ln K = 1.1685$$

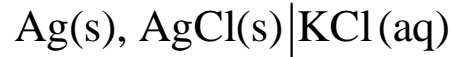
$$K = e^{1.1685}$$

$$K = 3.22$$

٣) تقدير حاصل الإذابة

Determination of Solubility Product

يمكن تقدير حاصل الإذابة (K_{sp}) للأملاح شحيحة الذوبان من معرفة الجهد القطبي. فعلى سبيل المثال يمكن تقدير حاصل الإذابة لملح كلوريد الفضة AgCl بتكوين القطب :



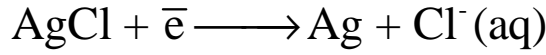
الذي يمكن قياس جهده مباشرة باتحاده مع قطب قياسي (مثل الكالوميل). وقيمة (E°) يمكن الحصول عليها من السلسلة

الفصل الرابع عشر : التطبيقات العملية باستخدام

قياسات القوة الدافعة الكهربائية

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزالي

الكهروكيميائية، وعلى هذا يمكن حساب قيمة الفعالية لأيونات الفضة من المعادلة :



وبتطبيق معادلة نيرنست على تفاعل القطب :

$$E_{\text{Ag/AgCl}} = E_{\text{Ag/AgCl}}^{\circ} - \frac{0.0592}{1} \log a_{\text{Cl}^{-}}$$

$$E_{\text{Ag/AgCl}} = E_{\text{Ag/AgCl}}^{\circ} - 0.0592 \log a_{\text{Cl}^{-}}$$

وحيث أن المحلول مشبع بكلوريد الفضة فإن فاعلية كلوريد الفضة في المحلول تكون ثابتة :



$$K_{\text{sp}} = (a_{\text{Ag}^{+}}) \cdot (a_{\text{Cl}^{-}})$$

$$a_{\text{Ag}^{+}} = \frac{K_{\text{sp}}}{a_{\text{Cl}^{-}}}$$

وبالتعويض بـ $\left(a_{\text{Ag}^{+}} = \frac{K_{\text{sp}}}{a_{\text{Cl}^{-}}} \right)$ في العلاقة

$$: \left(E_{\text{Ag/AgCl}} = E_{\text{Ag/AgCl}}^{\circ} - \frac{0.0592}{1} \log a_{\text{Cl}^{-}} \right)$$

الفصل الرابع عشر : التطبيقات العملية باستخدام

قياسات القوة الدافعة الكهربائية

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزالي

$$\therefore E_{\text{Ag/AgCl}} = E_{\text{Ag/AgCl}}^{\circ} - 0.0592 \log a_{\text{Cl}^-}$$

$$\therefore a_{\text{Ag}^+} = \frac{K_{\text{sp}}}{a_{\text{Cl}^-}}$$

$$\Rightarrow E_{\text{Ag/AgCl}} = E_{\text{Ag/AgCl}}^{\circ} - 0.0592 \log \frac{K_{\text{sp}}}{a_{\text{Cl}^-}}$$

وتحت الظروف القياسية فإن $(a_{\text{Cl}^-} = 1)$ وبالتالي فإن :

$$E_{\text{Ag/AgCl}} = E_{\text{Ag/AgCl}}^{\circ} - 0.0592 \log \frac{K_{\text{sp}}}{a_{\text{Cl}^-}}$$

$$E_{\text{Ag/AgCl}} = E_{\text{Ag/AgCl}}^{\circ} - 0.0592 \log \frac{K_{\text{sp}}}{1}$$

$$\Rightarrow E_{\text{Ag/AgCl}} = E_{\text{Ag/AgCl}}^{\circ} - 0.0592 \log K_{\text{sp}}$$

وبالتالي يمكن حساب قيمة (K_{sp}) من المعادلة :

$$(E_{\text{Ag/AgCl}} = E_{\text{Ag/AgCl}}^{\circ} - 0.0592 \log K_{\text{sp}})$$

مثال (٢-١٤)

إذا علمت أن الجهد القياسي لقطب الفضة في محلول أيونات الفضة يساوي (0.7991 V) ، وأن ثابت حاصل الإذابة لملاح بروميد الفضة $(K_{\text{sp}}(\text{AgBr}) = 4.95 \times 10^{-13})$. فاحسب الجهد القياسي لقطب الفضة/بروميد الفضة $(\text{Ag}, \text{AgBr}/\text{Br}^-)$. (افتراض أن قطب الفضة يمثل المصعد، وقطب الفضة/بروميد الفضة يمثل المهبط).

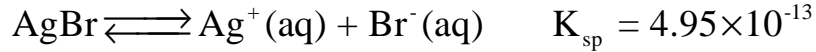
الفصل الرابع عشر : التطبيقات العملية باستخدام

قياسات القوة الدافعة الكهربائية

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزاري

الحل

من المعلوم أن ملح بروميد الفضة ملح شحيح الذوبان :



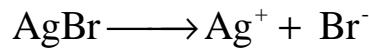
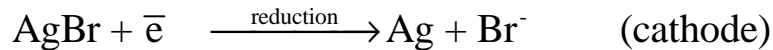
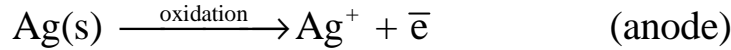
ويمكن الإستفادة من قيمة ثابت حاصل الذوبانية لحساب جهد الخلية القياسي وفقاً للعلاقة التالية :

$$E_{\text{cell}}^{\circ} = \frac{RT}{ZF} \ln K_{\text{sp}}$$

$$E_{\text{cell}}^{\circ} = \frac{8.314 \times 298}{1 \times 96500} \ln (4.95 \times 10^{-13})$$

$$E_{\text{cell}}^{\circ} = -0.7275 \text{ V}$$

وبالنسبة لتفاعلات الخلية :



ولحساب جهد قطب الفضة/بروميد الفضة نتبع العلاقة التالية :

$$E_{\text{cell}}^{\circ} = E_{\text{Ag}/\text{AgBr}}^{\circ} - E_{\text{Ag}}^{\circ}$$

$$-0.7273 = E_{\text{Ag}/\text{AgBr}}^{\circ} - 0.7991$$

$$E_{\text{Ag}/\text{AgBr}}^{\circ} = 0.7991 - 0.7273$$

$$E_{\text{Ag}/\text{AgBr}}^{\circ} = 0.0718 \text{ V}$$

الفصل الرابع عشر : التطبيقات العملية باستخدام

قياسات القوة الدافعة الكهربائية

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزالي

$$E_I = E_I^{\circ} + \frac{0.0592}{z} \log a_{\text{Hg}^{2+}(\text{ion in I})}$$

$$E_{II} = E_{II}^{\circ} + \frac{0.0592}{z} \log a_{\text{Hg}^{2+}(\text{ion in II})}$$

$$E_{\text{cell}} = \left(E_{II}^{\circ} + \frac{0.0592}{z} \log a_{\text{Hg}^{2+}(\text{ion in II})} \right) - \left(E_I^{\circ} + \frac{0.0592}{z} \log a_{\text{Hg}^{2+}(\text{ion in I})} \right)$$

$$E_{\text{cell}} = E_{II}^{\circ} + \frac{0.0592}{z} \log a_{\text{Hg}^{2+}(\text{ion in II})} - E_I^{\circ} - \frac{0.0592}{z} \log a_{\text{Hg}^{2+}(\text{ion in I})}$$

$$E_{\text{cell}} = (E_{II}^{\circ} - E_I^{\circ}) + \frac{0.0592}{z} \log a_{\text{Hg}^{2+}(\text{ion in II})} - \frac{0.0592}{z} \log a_{\text{Hg}^{2+}(\text{ion in I})} \quad \text{where } (E_{II}^{\circ} - E_I^{\circ} = 0)$$

$$E_{\text{cell}} = \frac{0.0592}{z} \log a_{\text{Hg}^{2+}(\text{ion in II})} - \frac{0.0592}{z} \log a_{\text{Hg}^{2+}(\text{ion in I})}$$

$$E_{\text{cell}} = \frac{0.0592}{z} (\log a_{\text{Hg}^{2+}(\text{ion in II})} - \log a_{\text{Hg}^{2+}(\text{ion in I})})$$

$$E_{\text{cell}} = \frac{0.0592}{z} \log \frac{a_{\text{Hg}^{2+}(\text{ion in II})}}{a_{\text{Hg}^{2+}(\text{ion in I})}}$$

$$0.029 = \frac{0.0592}{z} \log \frac{0.5}{0.05}$$

$$0.029 = \frac{0.0592}{z} \log 10$$

$$0.029 = \frac{0.0592}{z} \times 1$$

$$z = \frac{0.0592}{0.029}$$

$$z = 2$$

ونلاحظ أن قيمة $(E_{II}^{\circ} - E_I^{\circ} = 0)$ بسبب أن تشابه القطبين وبالتالي

لهما نفس الجهد القياسي.

ونسنتج من الحسابات أعلاه أن تكافؤ الزئبقوز ثنائي $(z = 2)$

وليس أحادي.

الفصل الرابع عشر : التطبيقات العملية باستخدام**قياسات القوة الدافعة الكهربائية**

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزالي

٥) تعيين نقطة الانتقال**Determination of Transition Point**

من المعلوم أن الصور التآصلية (الإتزان بين صورتين لعنصر واحد) تحت ظروف معينة لها نقطة تحول أو نقطة انتقال، وفي هذه الحالة تكون الصورتين التآصليتين (the two allotropic forms) في حالة اتزان، وفوق أو تحت هذه الدرجة من الحرارة توجد صورة واحدة ثابتة. وعادةً فإن الصور التآصلية تكون مختلفة في الخواص الكهربائية. وباستخدام الجهد القطبي يمكن تعيين قيمة نقطة الانتقال.

مثال توضيحي :

القصدير الأبيض والقصدير الرمادي هما صورتان تآصليتان للقصدير. وللحصول على نقطة الانتقال نكون الخلية التالية :



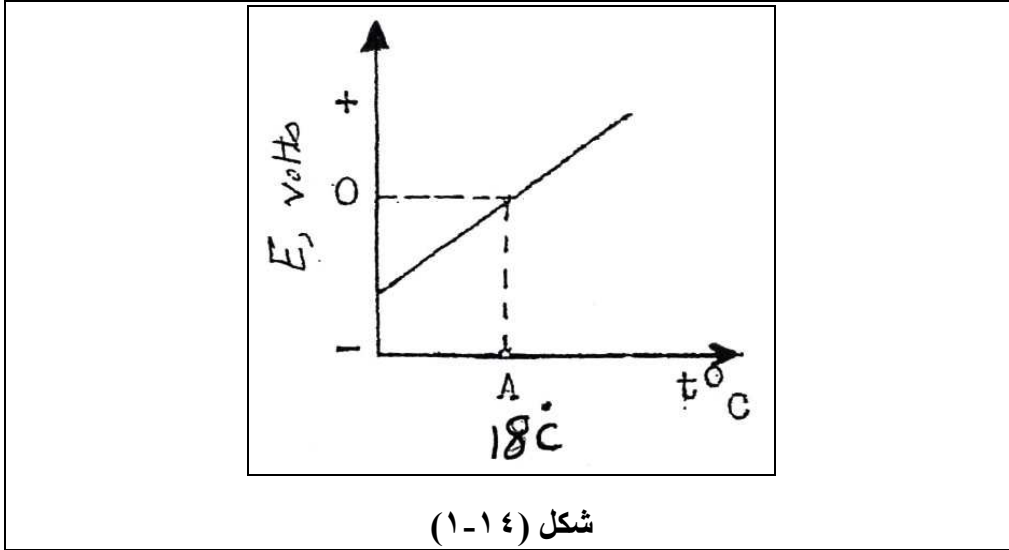
ولتعيين نقطة الانتقال يتم تعيين (E_{cell}) عند درجات حرارة مختلفة، ودرجة الحرارة التي تقابل القيمة ($E_{\text{cell}} = 0$) تكون هي نقطة الانتقال.

(انظر الشكل (١٤-١)).

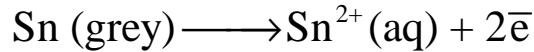
الفصل الرابع عشر : التطبيقات العملية باستخدام

قياسات القوة الدافعة الكهربائية

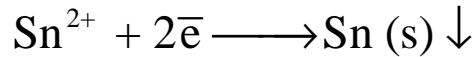
إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزاري



عند درجة حرارة أعلى من (18 °C) نجد أن القصدير الرمادي (Sn, grey) له طاقة حرة عالية (غير ثابت) ويذوب متحولاً إلى أيونات في المحلول :



أما القصدير الأبيض (Sn, white) فإنه يترسب :



وتنشأ قوة دافعة كهربائية نتيجة الذوبان والترسيب.

وعند درجة حرارة (18 °C)، وهي نقطة الانتقال تكون الصورتان لهما نفس الطاقة الحرة ويكون جهد القطبين لهما نفس القيمة ومن ثم نجد أن (E_{cell} = 0).

الفصل الرابع عشر : التطبيقات العملية باستخدام

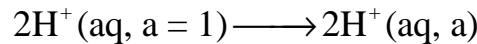
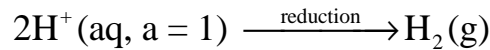
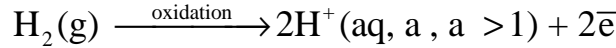
قياسات القوة الدافعة الكهربائية

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزاري

٦) تعيين فعالية أيون الهيدروجين

يمكن تعيين فعالية أيون الهيدروجين باستخدام قطب الهيدروجين مع تطبيق معادلة نيرنست للقوة الدافعة الكهربائية لخلية تركيز ترتب على النحو التالي :

يوضع أحد قطبي الهيدروجين، وكلاهما تحت ضغط هيدروجين مقداره (1 atm)، في محلول حمضي تكون فعالية أيونات الهيدروجين فيه الوحدة، ويوضع القطب الآخر في المحلول المجهول فاعليته والمطلوب قياس فعالية أيونات الهيدروجين فيه. ويوصل المحلولان بواسطة قنطرة ملحية، ثم يقاس جهد الخلية بمقياس الجهد. ويكون تفاعل الخلية كالآتي :



وبتطبيق معادلة نيرنست على التفاعل الكلي
: $(2\text{H}^+(\text{aq}, a = 1) \longrightarrow 2\text{H}^+(\text{aq}, a > 1))$

$$E_{\text{cell}} = - \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{\text{H}^+}}{1}$$

$$\Rightarrow E_{\text{cell}} = - \frac{RT}{nF} \ln a_{\text{H}^+}$$

الفصل الرابع عشر : التطبيقات العملية باستخدام**قياسات القوة الدافعة الكهربائية**

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزازي

ومن الوجهة التجريبية فإنه من السهل كثيراً استخدام قطب الكالوميل العياري كقطب مرجع بدلاً من قطب الهيدروجين القياسي. ولقد أوضحت القياسات التي أجريت بعناية أن جهد قطب الكالوميل العياري مع قنطرة ملح بها محلول كلوريد البوتاسيوم عياري يكون موجباً بالنسبة لقطب الهيدروجين القياسي بمقدار (0.2802) عند (25 °C).

فعالية أيون الهيدروجين والأس الهيدروجيني

حيث أن فعالية أيون الهيدروجين (H^+) قيم صغيرة جداً فمن المرغوب فيه تجنب مثل هذه الأعداد الصغيرة واتخاذ تعبير أس بدلاً منها. وهذا ما اقترحه العالم سورنس لأول مرة عام (1909)، ويعرف بأنه الأس السالب للعدد (10) الذي يعطي فعالية أيون الهيدروجين، كما يلي :

$$10^{-pH} = a_{H^+}$$

$$pH = - \log a_{H^+} = \log \frac{1}{a_{H^+}}$$

مثال (٣-١٤)

احسب فعالية أيون الهيدروجين في محلول أسه الهيدروجيني = 4

الفصل الرابع عشر : التطبيقات العملية باستخدام

قياسات القوة الدافعة الكهربائية

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزاري

الحل

$$\text{pH} = - \log a_{\text{H}^+}$$

$$a_{\text{H}^+} = 10^{-\text{pH}}$$

$$a_{\text{H}^+} = 10^{-4}$$

$$a_{\text{H}^+} = 1 \times 10^{-4}$$

$$a_{\text{H}^+} = 0.0001$$

مثال (١٤-٤)

احسب الأس الهيدروجيني لمحلول فعالية أيون الهيدروجين فيه

$$(a = 0.0002)$$

الحل

$$\text{pH} = - \log a_{\text{H}^+}$$

$$\text{pH} = - \log (0.0002)$$

$$\text{pH} = \log \left(\frac{1}{0.0002} \right)$$

$$\text{pH} = 3.70$$

من الممكن تحويل المعادلة ($E_{\text{H}} = - 0.0591 \log a_{\text{H}^+}$) الى المعادلة :

$$E_{\text{H}} = - 0.0591 \log a_{\text{H}^+}$$

$$E_{\text{H}} = 0.0591(- \log a_{\text{H}^+})$$

$$E_{\text{H}} = 0.0591 \text{ pH}$$

$$\Rightarrow \text{pH} = \frac{E_{\text{H}}}{0.0591}$$

الفصل الرابع عشر : التطبيقات العملية باستخدام

قياسات القوة الدافعة الكهربائية

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزاري

ومن دراسة الإتزان الأيونية تعلم أن حاصل ضرب فعاليته أيون الهيدروجين والهيدروكسيد في محلول مائي عند (25 °C) يكون دائماً :

$$(a_{H^+}) \cdot (a_{OH^-}) = 1.0 \times 10^{-14}$$

ومعنى هذا أنه إذا احتوى محلول على كمية من أيونات الهيدروكسيد مساوية تماماً لكمية أيونات الهيدروجين، يكون هذا المحلول متعادلاً، وتكون :

$$a_{H^+} = a_{OH^-} = 1.0 \times 10^{-7}$$

فالأس الهيدروجيني للمحلول المتعادل يساوي (pH = 7)، وإضافة حمض يزيد من قيمة الفعالية (a_{H^+}) فتتقص قيمة (pH) عن (7)، وإضافة قاعدة تنقص من قيمة (a_{H^+}) فتزيد قيمة (pH) عن (7).

الفصل الرابع عشر : التطبيقات العملية باستخدام

قياسات القوة الدافعة الكهربائية

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزاري

مثال (١٤-٥)

احسب فعالية أيونات الهيدروجين، والأس الهيدروجيني، لمحلول فعالية أيونات الهيدروكسيد فيه (0.001) عند (25 °C).

الحل

لحساب الأس الهيدروجيني نحسب فعالية أيون الهيدروجين وفقاً للعلاقة التالية :

$$(a_{H^+}) \cdot (a_{OH^-}) = 1.0 \times 10^{-14}$$

$$(a_{H^+}) = \frac{1.0 \times 10^{-14}}{(a_{OH^-})}$$

$$(a_{H^+}) = \frac{1.0 \times 10^{-14}}{0.001}$$

$$(a_{H^+}) = 1.0 \times 10^{-11}$$

ولحساب الأس الهيدروجيني نتبع العلاقة :

$$pH = - \log a_{H^+}$$

$$pH = - \log (1.0 \times 10^{-11})$$

$$pH = 11$$

الفصل الرابع عشر : التطبيقات العملية باستخدام

قياسات القوة الدافعة الكهربائية

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزازي

وقيمة (pH) لأي محلول يمكن قياسها عن طريق قياس قيمة جهد قطب الهيدروجين المغمور في المحلول باتحاده مع قطب قياسي معروف قيمة جهده (مثل الكالوميل) لتكوين خلية جهدها يساوي :

$$E_{\text{cell}} = E_{\text{ref}} - E_{\text{H}_2}$$

$$E_{\text{H}_2} = \frac{RT}{zF} \ln a_{\text{H}^+}$$

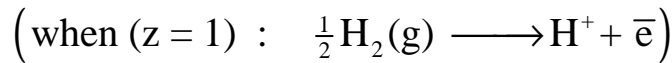
$$E_{\text{cell}} = E_{\text{ref}} - \frac{RT}{zF} \ln a_{\text{H}^+}$$

$$E_{\text{cell}} = E_{\text{ref}} - \frac{(2.303 \times 8.314 \times 298)}{z \times 96500} \log a_{\text{H}^+}$$

$$E_{\text{cell}} = E_{\text{ref}} - \frac{0.0591}{z} \log a_{\text{H}^+}$$

$$E_{\text{cell}} = E_{\text{ref}} + \frac{0.0591}{z} (-\log a_{\text{H}^+})$$

$$E_{\text{cell}} = E_{\text{ref}} + \frac{0.0591 \text{ pH}}{z}$$



$$\Rightarrow E_{\text{cell}} = E_{\text{ref}} + 0.0591 \text{pH}$$

ومعنى هذا أنه بقياس قيمة القوة الدافعة الكهربائية للخلية (جهد الخلية E_{cell}) يمكن حساب قيمة pH للمحلول المطلوب.

الفصل الرابع عشر : التطبيقات العملية باستخدام**قياسات القوة الدافعة الكهربائية**

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزالي

ولكن وجد أن قياس قيمة (pH) مباشرة باستخدام قطب الهيدروجين غير عملية، وتوجد أقطاب أخرى بدلاً من قطب الهيدروجين مثل :

(أ) قطب الكوينهيدرون (Quinhydrone Electrode)

(ب) القطب الزجاجي (Glass Electrode).

الفصل الرابع عشر : التطبيقات العملية باستخدام**قياسات القوة الدافعة الكهربائية**

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزاري

قطب الكوينهيدرون (Quinhydrone)

يستخدم قطب الكوينهيدرون في قياس الأس الهيدروجيني (بالإضافة الى قطب الزجاج) بحيث أخذ يحل محل الأقطاب الأخرى في قياسات الأس الهيدروجيني. وفكرة قطب الكوينهيدرون تعتمد على الإتزان بين (الكوينون والهيدروكوينون) ووضع الإتزان يعتمد على تركيز أيون الهيدروجين في المحلول.

تحضير قطب الكوينهيدرون

يمكن تحضير قطب الكوينهيدرون بغمس قطب خامل (مثل البلاتين أو الذهب) في محلول مشبع يحتوي على كميات متساوية من الكوينون والهيدروكوينون. ويتغير جهد هذا القطب مع تغير تركيز أيون الهيدروجين للمحلول مثل قطب الهيدروجين.

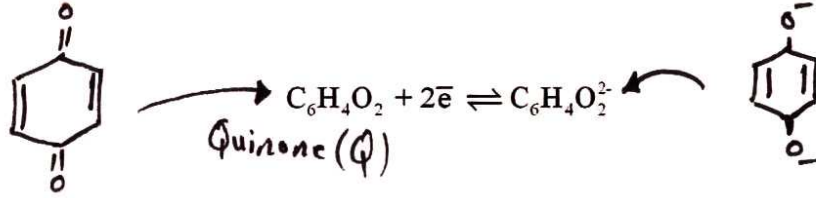
تركيب الكوينهيدرون (Quinhydrone)

يتكون الكوينهيدرون من كميتين متساويتين من الكوينون (Quinone) والهيدروكوينون (Hydroquinone) ويختزل الكوينون إلى أيونات الهيدروكوينون المتفككة كما يلي :

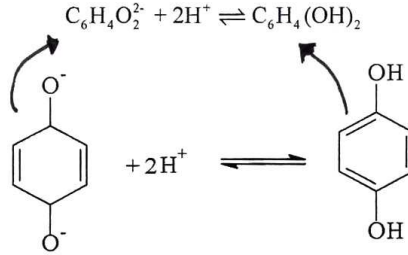
الفصل الرابع عشر : التطبيقات العملية باستخدام

قياسات القوة الدافعة الكهربائية

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزالي



ويتفاعل أيون الهيدروكوينون (Hydroquinone) المتفكك مع أيونات الهيدروجين انعكاسياً يعطي جزيئات غير متفككة من الهيدروكوينون (Hydroquinone) طبقاً للتفاعل :

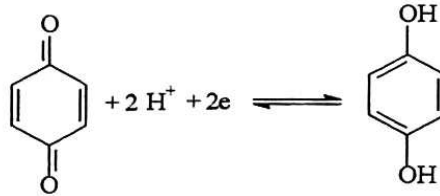
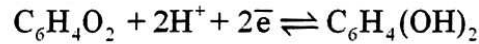


أيون الهيدروكوينون Hydroquinone Ion

جزيء الهيدروكوينون Hydroquinone Molecule

Ion

ويمكن دمج خطوة اختزال الكوينون إلى أيون الهيدروكوينون المتفكك ومن ثم تفاعله مع أيونات الهيدروجين ليعطي جزيء الهيدروكوينون غير المتفكك ليكون التفاعل الإنعكاسي الإجمالي هو :



Quinone [Q]

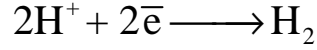
Hydroquinone [H₂Q]

الفصل الرابع عشر : التطبيقات العملية باستخدام

قياسات القوة الدافعة الكهربائية

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزاري

وحيث أن هذا التفاعل هو عبارة عن :



وجهد الخلية :

$$E = E^\circ - \frac{RT}{nF} \ln \frac{[\text{Hydroquinone}]}{[\text{H}^+]^2 [\text{Quinone}]}$$

أو بتعابير الفعالية :

$$E_Q = E_Q^\circ - \frac{RT}{nF} \ln \frac{(a_{\text{Hydroquinone}})}{(a_{\text{H}^+}) \cdot (a_{\text{Quinone}})}$$

الفصل الرابع عشر : التطبيقات العملية باستخدام

قياسات القوة الدافعة الكهربائية

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزالي

وحيث أن نسبة الهيدروكوينون إلى الكوينون تساوي الوحدة عند إضافة الكوينهيدرون (Quinhydrone) عند (25 °C) :

$$a_{\text{Quinone}} = a_{\text{Hydroquinone}}$$

$$E = E^{\circ} - \frac{0.0591}{2} \log \frac{1}{a_{\text{H}^+}^2}$$

$$E = E^{\circ} + \frac{0.0591}{2} \log a_{\text{H}^+}^2$$

$$E = E^{\circ} + \frac{2 \times 0.0591}{2} \log a_{\text{H}^+}$$

$$E = E^{\circ} + 0.0591 \log a_{\text{H}^+}$$

$$E = E^{\circ} - 0.0591 (-\log a_{\text{H}^+})$$

$$E_{\text{H}_2\text{Q}} = E_{\text{H}_2\text{Q}}^{\circ} - 0.0591 \text{ pH}$$

$$E_{\text{H}_2\text{Q}} = E_{\text{H}_2\text{Q}}^{\circ} - 0.0591 \text{ pH}$$

$$0.0591 \text{ pH} = E_{\text{H}_2\text{Q}}^{\circ} - E_{\text{H}_2\text{Q}}$$

$$\Rightarrow \text{pH} = \frac{E_{\text{H}_2\text{Q}}^{\circ} - E_{\text{H}_2\text{Q}}}{0.0591}$$

$$\because E_{\text{H}_2\text{Q}}^{\circ} = 0.6996 \text{ V}$$

$$\Rightarrow \text{pH} = \frac{0.6996 - E_{\text{H}_2\text{Q}}}{0.0591}$$

وعند وصل قطب الكوينهيدرون بقطب الكالوميل (ذو الجهد

القياسي ($E_{\text{Hg}_2\text{Cl}_2}^{\circ} = 0.280$) نحصل على جهد الخلية القياسي (E_{cell}°)

ومنه نحسب جهد قطب الكوينهيدرون القياسي ($E_{\text{H}_2\text{Q}}^{\circ}$).

الفصل الرابع عشر : التطبيقات العملية باستخدام

قياسات القوة الدافعة الكهربائية

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزازي

مثال (٦-١٤)

عند توصيل قطبي الكوينهيدرون وقطب الكالوميل القياسي في الظروف القياسية كان جهد الخلية القياسي (0.4196 V) فاحسب جهد قطب الكوينهيدرون القياسي إذا علمت أن جهد قطب الكالوميل القياسي ($E_{\text{Hg}_2\text{Cl}_2}^{\circ} = 0.280$)

الحل

$$E_{\text{cell}}^{\circ} = E_{\text{H}_2\text{Q}}^{\circ} - E_{\text{Hg}_2\text{Cl}_2}^{\circ}$$

$$0.4916 = E_{\text{H}_2\text{Q}}^{\circ} - 0.280$$

$$E_{\text{H}_2\text{Q}}^{\circ} = 0.4196 + 0.280$$

$$E_{\text{H}_2\text{Q}}^{\circ} = 0.6996 \text{ V}$$

مثال (٧-١٤)

غمر قطب الكوينهيدرون في محلول مجهول رقمه الهيدروجيني، ثم وصل بقطب الكالوميل الذي جهده القياسي (0.2415 V) وكانت القوة الدافعة الكهربائية للخلية (0.123 V). احسب الرقم الهيدروجيني (الأس الهيدروجيني) للمحلول، علماً بأن جهد قطب الكوينهيدرون ($E_{\text{H}_2\text{Q}}^{\circ} = 0.6996 \text{ V}$).

الفصل الرابع عشر : التطبيقات العملية باستخدام

قياسات القوة الدافعة الكهربائية

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزاري

الحل

نحسب أولاً جهد قطب الكوينهيدرون عند الظروف المعطاة كما يلي :

$$E_{\text{cell}} = E_{\text{H}_2\text{Q}} - E_{\text{Hg}_2\text{Cl}_2}$$

$$E_{\text{H}_2\text{Q}} = E_{\text{cell}} + E_{\text{Hg}_2\text{Cl}_2}$$

$$E_{\text{H}_2\text{Q}} = 0.2415 + 0.2415$$

$$E_{\text{H}_2\text{Q}} = 0.483 \text{ V}$$

ولحساب قيمة الأس الهيدروجيني نتبع العلاقة :

$$\text{pH} = \frac{E_{\text{H}_2\text{Q}}^{\circ} - E_{\text{H}_2\text{Q}}}{0.0591}$$

$$\text{pH} = \frac{0.6996 - 0.3645}{0.0591}$$

$$\text{pH} = 5.670$$

وهذا القطب مناسب للعمل في الوسط الحامضي والمتعادل، وفي حالة محلول له (pH) أكبر من (8) نجد أن تركيز الكوينون لا يساوي تركيز الهيدروكوينون.

الفصل الرابع عشر : التطبيقات العملية باستخدام

قياسات القوة الدافعة الكهربائية

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزاري

عند وضع قطب الكوينهيدرون في المحلول الذي فيه فعالية أيون الهيدروجين تساوي الوحدة، ووصله بقطب مرجع فإن قيمة (E) التي نحصل عليها عملياً هي (0.6996 V) . وعند استخدام قطب الكالوميل مع قطب الكوينهيدرون يحسب الأس الهيدروجيني من المعادلة :

$$E = E^{\circ} - \frac{0.0591}{z} \text{pH}$$

$$\frac{0.0591}{z} \text{pH} = E^{\circ} - E$$

$$\Rightarrow \text{pH} = \frac{E^{\circ} - E}{0.0591 / z}$$

الفصل الرابع عشر : التطبيقات العملية باستخدام**قياسات القوة الدافعة الكهربائية**

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزاري

قطب الزجاج

Glass Electrode

أصبح قطب الزجاج من أكثر الأقطاب فائدة لتعيين الأس

الهيدروجيني لمحلول ماء، فهو :

- لا يتأثر بالعوامل المؤكسدة أو المختزلة.
- لا يتسم بسهولة
- يحتاج الى رعاية بسيطة جداً
- يستخدم على نطاق واسع في الصناعة وفي الكيمياء التحليلية وفي الأبحاث البيولوجية.

إلا أنه من المصاعب التي تعترض استخدام قطب الزجاج عدم إمكانية استعماله للمحاليل التي تتجاوز أرقامها الهيدروجينية القيمة (2)، وذلك لما تحدثه المحاليل القلوية من تأثيرات على مادة الزجاج.

تركيب القطب الزجاجي

يتألف القطب الزجاجي من أنبوبة زجاجية قاعها عبارة عن غشاء زجاجي رفيع سمكه في حدود (0.1 mm)، يتخذ شكلاً كروياً على هيئة بصيلة ومملوءة بمحلول حمض كلوريد الهيدروجين (HCl) تركيزه (1 M)، ومغمور في المحلول سلك من الفضة المغطى

الفصل الرابع عشر : التطبيقات العملية باستخدام

قياسات القوة الدافعة الكهربائية

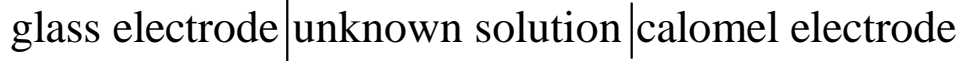
إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزاري

بملح كلوريد الفضة (AgCl) ليكون ذلك عبارة عن قطب الفضة/كلوريد الفضة المغمور في أيونات الكلوريد بحيث يكون الشق الموجب هو أيونات الهيدروجين ويمثله المخطط التالي :



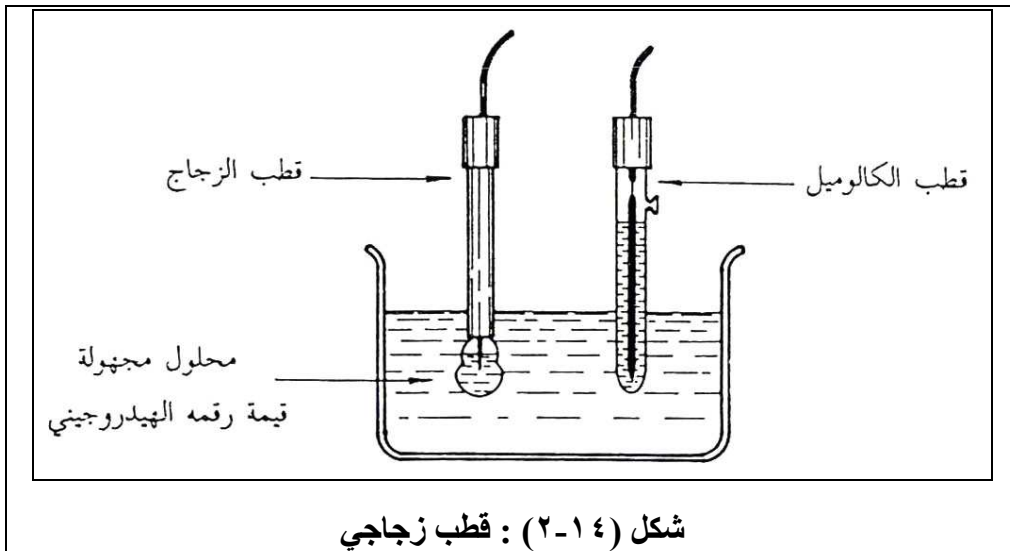
طريقة استخدام قطب الزجاج

يغمر القطب الزجاجي في المحلول المراد قياس رقمه الهيدروجيني، ثم يوصل بقطب مرجعي مثل قطب الكالوميل فتتكون الخلية الجلفانية التالية (شكل ١٤-٢):



قطب الكالوميل||محلول يراد قياس pH له|غشاء زجاجي|محلول له pH معلوم, Ag,

AgCl



الفصل الرابع عشر : التطبيقات العملية باستخدام

قياسات القوة الدافعة الكهربائية

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزاري

حساب قيمة قطب الزجاج

$$E_{\text{cell}} = E_{\text{cal}} - E_{\text{g}}$$

$$E_{\text{g}} = E_{\text{cal}} - E_{\text{cell}}$$

ويحسب جهد قطب الزجاج من المعادلة :

$$E_{\text{g}} = E_{\text{g}}^{\circ} - \frac{2.303 R T}{F} \log a_{\text{H}^+}$$

$$E_{\text{g}} = E_{\text{g}}^{\circ} + \frac{2.303 R T}{F} (-\log a_{\text{H}^+})$$

$$E_{\text{g}} = E_{\text{g}}^{\circ} + 0.0591 \text{ pH}$$

$$0.0591 \text{ pH} = E_{\text{g}} - E_{\text{g}}^{\circ}$$

$$\text{pH} = \frac{E_{\text{g}} - E_{\text{g}}^{\circ}}{0.0591}$$

$$\text{pH} = \frac{(E_{\text{cal}} - E_{\text{cell}}) - E_{\text{g}}^{\circ}}{0.0591}$$

$$\text{pH} = \frac{E_{\text{cal}} - E_{\text{cell}} - E_{\text{g}}^{\circ}}{0.0591}$$

لقد بلغت الأقطاب المناسبة لتعيين فعالية أيونات الهيدروجين درجة عالية من الكفاءة، فضلاً على أنه من المستطاع أيضاً تقدير فعاليات

الفصل الرابع عشر : التطبيقات العملية باستخدام**قياسات القوة الدافعة الكهربائية**

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزالي

أيونات النحاس (Cu^{2+}) والفضة (Ag^+) والخاصين (Zn^{2+}) وغيرها تقديراً دقيقاً باستخدام أقطاب فلزية. ويمكن استخدام غاز الكلور مع قطب البلاتين كقطب غازي لتعيين فعالية أيونات الكلوريد، بنفس الطريقة التي يستخدم فيها قطب الهيدروجين، ولكن ثمة أعداد قليلة أخرى من الغازات التي يمكن استخدامها كأقطاب عكسية.

الفصل الخامس عشر

تطبيقات الخلايا الجلفانية

15th Chapter

Applications of Galvanic Cells

الفصل الخامس عشر : تطبيقات الخلايا الجلفانية

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزاري

الفصل الخامس عشر**تطبيقات الخلايا الجلفانية****Galvanic Cells Applications****أولاً : التطبيقات العلمية الكيميائية**

تفيد الخلايا الجلفانية في إيجاد الكثير من الثوابت الكيميائية الهامة مثل ثوابت التوازن بأنواعها المتعددة أو قيم أعداد الحمل أو الإنتقال أو معاملات الفعالية أو المتغيرات التيرموديناميكية. ويمكن على وجه العموم إبراز معظم هذه الفوائد بطرق متعددة جداً. ومن الطبيعي أن تتداخل هذه الفوائد بعضها ببعض، ولذلك فإن المجالات التالية لا يمكن أخذها على أنها مختلفة ومعزولة عن بعضها البعض، وما وضعها تحت عناوين مختلفة إلا لغرض تسهيل الدراسة لهذه التطبيقات.

١) الحصول على قوة دافعة كهربائية معينة

يمكن الحصول على القدر المطلوب من القوة الدافعة الكهربائية بانتقاء قطبين يكون الفرق بين جهدي الإختزال لهما مساوياً للقيمة المطلوبة.

الفصل الخامس عشر : تطبيقات الخلايا الجلفانية

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزازي

مثال (١٥-١)

كون خلية جلفانية ذات قوة كهربائية دافعة في حدود :

$$2 \text{ V (أ)}$$

$$3 \text{ V (ب)}$$

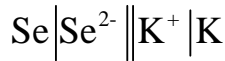
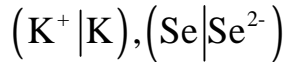
الحل

بالنظر الى السلسلة الكهروكيميائية يتبين لنا وجود عدد كبير من الاحتمالات التي تؤدي إلى تحقيق المطلوب.

(أ) خلايا قوتها الدافعة الكهربائية في حدود (2 V)

ومن الأمثلة على ذلك :

خلية من القطبين :



$$E_K^\circ = - 2.925 \text{ V}, E_{Se}^\circ = - 0.92 \text{ V}$$

$$E_{cell}^\circ = - 0.92 - (- 2.925)$$

$$E_{cell}^\circ = 2.005 \text{ V}$$

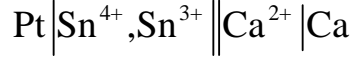
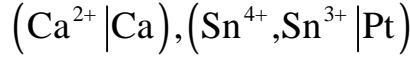
(أ) خلايا قوتها الدافعة الكهربائية في حدود (3 V)

ومن الأمثلة على ذلك :

خلية من القطبين :

الفصل الخامس عشر : تطبيقات الخلايا الجلفانية

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزازي

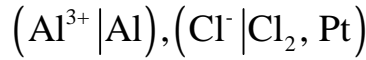


$$E_{Ca}^{\circ} = - 2.866 \text{ V}, E_{Sn^{4+}, Sn^{3+}}^{\circ} = 0.15 \text{ V}$$

$$E_{cell}^{\circ} = 0.15 - (- 2.866)$$

$$E_{cell}^{\circ} = 3.016 \text{ V}$$

أو خلية من القطبين :



$$E_{Al}^{\circ} = - 1.662 \text{ V}, E_{Cl_2}^{\circ} = 1.3595 \text{ V}$$

$$E_{cell}^{\circ} = 1.3595 - (- 1.662)$$

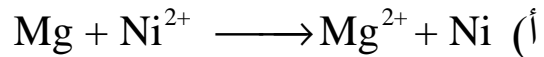
$$E_{cell}^{\circ} = 3.0215 \text{ V}$$

٢) التنبؤ بإمكانية حدوث تفاعل كيميائي معين :

حينما يكون لدينا تفاعل كيميائي معين فإنه يمكن التأكد من إمكانية حدوثه من عدمها من خلال تجزئة التفاعل إلى نصفي تفاعل أكسدة واختزال ومن ثم حساب جهد الخلية الكهروكيميائية التي تؤدي إلى حدوث ذلك ومنه تتحدد إمكانية حدوث التفاعل إن كان الجهد موجباً وعدم إمكانية حدوثه إن كان الجهد سالباً.

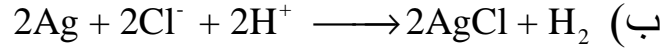
مثال (٢-١٥)

بين هل يمكن حدوث كل من التفاعلين :



الفصل الخامس عشر : تطبيقات الخلايا الجلفانية

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزازي

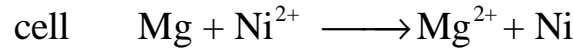
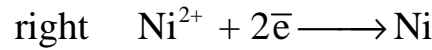
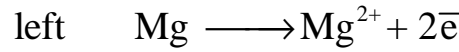


علمًا بأن جهود الإختزال القياسية :

$$(E_{\text{Ni}}^{\circ} = - 0.250 \text{ V} , E_{\text{Mg}}^{\circ} = - 2.363 \text{ V} , E_{\text{H}}^{\circ} = 0.000 , E_{\text{AgCl}}^{\circ} = + 0.2224 \text{ V})$$

الحل

(أ) يمكن فصل التفاعل $(\text{Mg} + \text{Ni}^{2+} \longrightarrow \text{Mg}^{2+} + \text{Ni})$ إلى :



وبحساب جهد الخلية :

$$E_{\text{cell}}^{\circ} = E_{\text{Ni}}^{\circ} - E_{\text{Mg}}^{\circ}$$

$$E_{\text{cell}}^{\circ} = - 0.250 - (- 2.363)$$

$$E_{\text{cell}}^{\circ} = + 2.113 \text{ V}$$

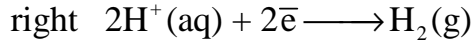
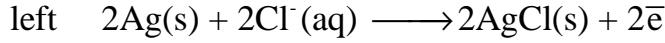
وبما أن قيمة جهد الخلية بالموجب، فإن التفاعل تلقائي ويمكن حدوثه.

(ب) يمكن فصل التفاعل $(2\text{Ag} + 2\text{Cl}^- + 2\text{H}^+ \longrightarrow 2\text{AgCl} + \text{H}_2)$

إلى :

الفصل الخامس عشر : تطبيقات الخلايا الجلفانية

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزازي



وبحساب جهد الخلية :

$$E_{\text{cell}}^{\circ} = E_{\text{H}}^{\circ} - E_{\text{AgCl}}^{\circ}$$

$$E_{\text{cell}}^{\circ} = 0 - (+0.2224)$$

$$E_{\text{cell}}^{\circ} = -0.2224 \text{ V}$$

نلاحظ أن قيمة جهد الخلية بالسالب، وهذا يعني عدم إمكانية حدوث التفاعل.

وبالنسبة لحدوث التفاعلات الكيميائية فإنه يعبر عنها بطرق مختلفة، فمثلاً يتم في المحاليل أحياناً أن تحل أيونات ما محل أيونات أخرى في المحلول من خلال اختزال الأولى وأكسدة الثانية، ومثل هذه العملية تسمى إحلال، ويمكن معرفة إمكانية حدوثها بالاستفادة من السلسلة الكهروكيميائية.

مثال (٣-١٥)

هل يستطيع الرصاص إحلال (أن يحل محل) كل من الحديد (II) والنحاس (II) في المحاليل عند (25 °C).

علماً بأن جهود الإختزال القياسية :

$$\left(E_{\text{Fe}}^{\circ} = -0.440 \text{ V}, E_{\text{Pb}}^{\circ} = -0.126 \text{ V}, E_{\text{Cu}}^{\circ} = 0.337 \text{ V} \right)$$

الفصل الخامس عشر : تطبيقات الخلايا الجلفانية

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزازي

الحل

نكون خلية من الرصاص في محلول الحديد (II) و خلية ثانية من الرصاص في محلول النحاس (II) ثم نحسب الجهد لكل خلية كما في الجدول (١٥-١).

جدول (١٥-١)

right	$Fe^{2+} + 2e^- \longrightarrow Fe$	right	$Cu^{2+} + 2e^- \longrightarrow Cu$
left	$Pb \longrightarrow Pb^{2+} + 2e^-$	left	$Pb \longrightarrow Pb^{2+} + 2e^-$
cell	$Fe^{2+} + Pb \longrightarrow Fe + Pb^{2+}$	cell	$Cu^{2+} + Pb \longrightarrow Cu + Pb^{2+}$
	$E_{cell}^{\circ} = E_{Fe}^{\circ} - E_{Pb}^{\circ}$		$E_{cell}^{\circ} = E_{Cu}^{\circ} - E_{Pb}^{\circ}$
	$E_{cell}^{\circ} = -0.44 - (-0.126)$		$E_{cell}^{\circ} = 0.337 - (-0.126)$
	$E_{cell}^{\circ} = -0.314 V$		$E_{cell}^{\circ} = 0.463 V$
	جهد الخلية بالسالب، وبالتالي لا يمكن للرصاص أن يزيح أيونات الحديد من محلوله.		جهد الخلية بالموجب، وبالتالي يمكن للرصاص أن يزيح أيونات النحاس من محلوله بترسيبه.

ومن ناحية أخرى فإن أكسدة المعادن تعرف بالتآكل أيضاً ومن الممكن حماية المعادن من التآكل بمنع حدوث الأكسدة ويتم ذلك بواسطة مواد أخرى تختزل المادة التي يراد حمايتها . ويمكن معرفة المواد المناسبة لحماية مواد أخرى من التآكل أيضاً بالاستفادة من السلسلة الكهروكيميائية.

الفصل الخامس عشر : تطبيقات الخلايا الجلفانية

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزازي

٣) ترتيب العوامل المختزلة أو المؤكسدة

يمكن اعتماداً على جهود الأقطاب معرفة أي المواد تكون عاملاً مختزلاً أو مؤكسداً أفضل من غيره.

مثال (١٥-٤)

رتب المواد التالية من حيث :

(أ) قدرتها على الإختزال (H_2, Mn, Cl^-, Zn)

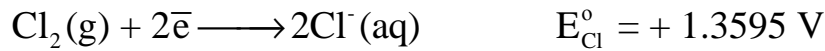
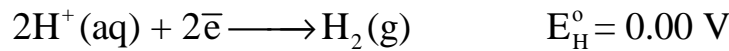
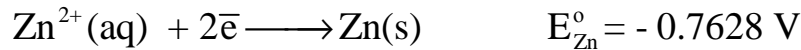
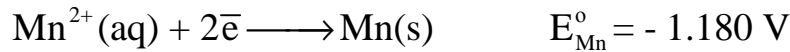
(ب) قدرتها على الأكسدة ($H^+, Mn^{2+}, Cl_2, Zn^{2+}$)

علماً بأن جهود الإختزال القياسية :

$$(E_{Mn}^{\circ} = - 1.180 \text{ V}, E_{Zn}^{\circ} = - 0.7628 \text{ V}, E_H^{\circ} = 0, E_{Cl}^{\circ} = 1.3895 \text{ V})$$

الحل

بترتيب قيم جهود الإختزال تصاعدياً :



ومنه يتضح أن :

(١) جزيئات الكلور (Cl_2) له أعلى جهد اختزال وبالتالي فهو قادر

على أكسدة كل من (H_2, Zn, Mn) يليه أيونات الهيدروجين

القادرة على أكسدة (Zn, Mn) ولكنه لا يقدر على أكسدة (Cl^-) ،

الفصل الخامس عشر : تطبيقات الخلايا الجلفانية

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزازي

يليه أيونات (Zn^{2+}) القادر فقط على أكسدة (Mn) ولا يقدر على أكسدة (H_2, Cl^-) .

(Mn) قادر على اختزال كل من (Zn^{2+}, H^+, Cl_2) ، أما (Zn) فهو قادر على اختزال (H^+, Cl_2) لكنه غير قادر على اختزال (Mn^{2+}) ، أما (H_2) فهو قادر على اختزال الكلور (Cl_2) فقط. أما (Cl^-) فليس لديه القدرة على اختزال أي من المواد (Zn^{2+}, H^+, Cl_2) .

٤) اختيار عامل مختزل (أو مؤكسد) لمادة واحدة :

حينما توجد عدة مواد ويراد اختزال (أو أكسدة) أحدهما دون الأخرى فإنه يمكن الاستعانة بالسلسلة الكهروكيميائية لتحقيق ذلك.

مثال (١٥-٥)

أي المواد التالية :

أ) يختزل (Ag^+) ولا يختزل (Pb^{2+}) ، النحاس (Cu) أو المولبدينيوم (Mo)

ب) يؤكسد (Sn) ولا يؤكسد (Rh) ، اليود (I_2) أم البروم (Br_2) ؟
علماء بأن جهود الإختزال كالتالي :

الفصل الخامس عشر : تطبيقات الخلايا الجلفانية

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزازي

$\text{Mo}^{3+} + 3\bar{e} \longrightarrow \text{Mo}$	$E^\circ = - 0.2 \text{ V}$
$\text{Pb}^{2+} + 2\bar{e} \longrightarrow \text{Pb}$	$E^\circ = - 0.126 \text{ V}$
$\text{Cu}^{2+} + 2\bar{e} \longrightarrow \text{Cu}$	$E^\circ = + 0.337 \text{ V}$
$\text{Ag}^+ + e \longrightarrow \text{Ag}$	$E^\circ = + 0.7991 \text{ V}$
$\text{Sn}^{2+} + 2e \longrightarrow \text{Sn}$	$E^\circ = - 0.136\text{V}$
$\text{I}_2 + 2\bar{e} \longrightarrow 2\text{I}^-$	$E^\circ = + 0.5355\text{V}$
$\text{Rh}^{2+} + 2\bar{e} \longrightarrow \text{Rh}$	$E^\circ = + 0.60\text{V}$
$\text{Br}_2 + 2\bar{e} \longrightarrow 2\text{Br}^-$	$E^\circ = + 1.0652\text{V}$

الحل

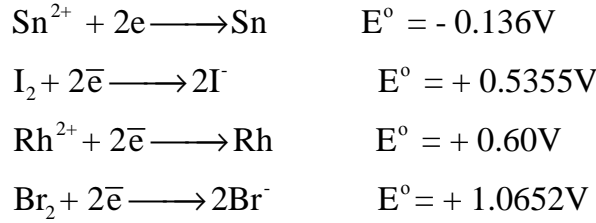
أ) كلا المعدنين (المولبدينيوم (Mo) والنحاس (Cu)) يستطيعان اختزال أيونات الفضة لأن جهد اختزالهما أكثر سالبية، بينما النحاس يختزل أيونات الفضة (لأن جهد أكثر سالبية) ولا يختزل أيونات الرصاص (لأن جهده أكثر إيجابية).

$\text{Mo}^{3+} + 3\bar{e} \longrightarrow \text{Mo}$	$E^\circ = - 0.2 \text{ V}$
$\text{Pb}^{2+} + 2\bar{e} \longrightarrow \text{Pb}$	$E^\circ = - 0.126 \text{ V}$
$\text{Cu}^{2+} + 2\bar{e} \longrightarrow \text{Cu}$	$E^\circ = + 0.337 \text{ V}$
$\text{Ag}^+ + e \longrightarrow \text{Ag}$	$E^\circ = + 0.7991 \text{ V}$

ب) البروم (Br_2) يؤكسد كلاً من القصدير (Sn) و (Rh) لأن جهد اختزال البروم أكثر إيجابية منهما، في حين أن اليود (I_2) يؤكسد القصدير (لأن جهد اختزال اليود أكثر إيجابية) بينما لا يؤكسد (الروديوم) (Rh) لأن جهد اختزال اليود أكثر سالبية.

الفصل الخامس عشر : تطبيقات الخلايا الجلفانية

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزازي



٥) حساب ثابت التوازن

من المعلوم أن :

$$\ln K = - \frac{\Delta G^{\circ}}{RT}$$

$$K = e^{\frac{\Delta G^{\circ}}{RT}}$$

أو :

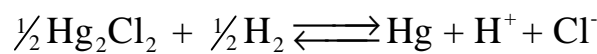
$$\ln K = \frac{z F E^{\circ}}{RT}$$

$$K = e^{\frac{z F E^{\circ}}{RT}}$$

وهذا يعني أن معرفة ثابت التوازن لتفاعل كيميائي معين ممكن من مجرد معرفة قيمة (E°) أو (ق. د. ك) للخلية التي تؤدي إلى حدوث ذلك التفاعل الكيميائي.

مثال (١٥-٦)

احسب ثابت التوازن للتفاعل :



الفصل الخامس عشر : تطبيقات الخلايا الجلفانية

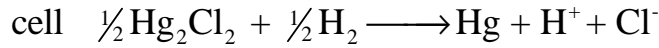
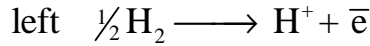
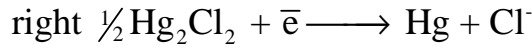
إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزازي

علماء بأن جهود الإختزال القياسية :

$$(E_{\text{Hg}_2\text{Cl}_2}^{\circ} = 0.2678 \text{ V}, E_{\text{H}}^{\circ} = 0.000 \text{ V})$$

الحل

يمكن التوصل إلى أن التفاعل التالي هو عبارة عن نصفي تفاعل أكسدة واختزال هما :



$$E_{\text{cell}}^{\circ} = E_{\text{R}}^{\circ} - E_{\text{L}}^{\circ}$$

$$E_{\text{cell}}^{\circ} = 0.2678 - 0$$

$$E_{\text{cell}}^{\circ} = + 0.2678 \text{ V}$$

$$\ln K = \frac{z F E^{\circ}}{RT}$$

$$\ln K = \frac{1 \times 96500 \times 0.2678}{8.314 \times 298}$$

$$\ln K = 10.34$$

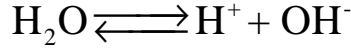
$$K = 3.39 \times 10^4$$

يفيد المثال السابق في إيضاح طريقة حساب ثابت التوازن لأي تفاعل كيميائي. ومن المعلوم أن ثابت التوازن يأخذ صوراً متعددة حسب حالة التوازن القائم. فوجود أيونات الهيدروجين وأيونات

الفصل الخامس عشر : تطبيقات الخلايا الجلفانية

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزازي

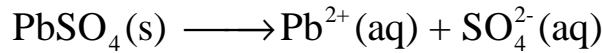
الهيدروكسيد في محلول مائي تعني وجود حالة توازن يتمثل بالمعادلة التالية :



وثابت هذا التوازن كما هو معروف يسمى الحاصل الأيوني للماء ويرمز له برمز خاص هو (K_w) حيث :

$$K_w = a_{\text{H}^+} \cdot a_{\text{OH}^-}$$

وكذلك توجد صور أخرى لثابت التوازن مثل ثابت التوازن المعروف بحاصل الإذابة الذي يمثل حالة التوازن الخاص بوجود أيونات ملح شحيح الذوبان في محلول بحالة توازن مع جزيئات غير ذائبة من الملح في المحلول. مثال ذلك الحالة التي يكون عليها محلول مشبع بملح كبريتات الرصاص حيث :



وعادة يرمز لثابت التوازن لمثل هذه الحالة بالرمز (K_{sp}) وهو يساوي هنا :

$$K_{sp} = a_{\text{Pb}^{2+}} \cdot a_{\text{SO}_4^{2-}}$$

وفيما يلي عرض يبين كيفية حساب قيمة ثوابت التوازن بصورها المختلفة بالاستفادة من قياسات ق. د. ك.

وسنلاحظ في كل الأحوال أن طريقة حساب ثابت التوازن تعتمد على كتابة المعادلة الكيميائية للتوازن أولاً وقبل كل شيء آخر،

الفصل الخامس عشر : تطبيقات الخلايا الجلفانية

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزاري

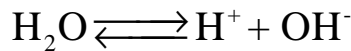
وبعد ذلك تجزئة المعادلة إلى نصفين أحدهما أكسدة والآخر اختزال، ومن ثم استخراج قيمتي جهدي الإختزال لنصفي التفاعل من السلسلة الكهروكيميائية لحساب (ق. د. ك) عند الظروف القياسية، وهذه القيمة الأخيرة تمثل الجهد القياسي للخلية الجلفانية التي تؤدي إلى حدوث التفاعل الكيميائي المراد حساب ثابت التوازن له.

أ) حساب الحاصل الأيوني للماء :

يحسب الحاصل الأيوني للماء (K_w) حسب المعادلة التالية :

$$K_w = a_{H^+} \cdot a_{OH^-}$$

وذلك حينما توجد أيونات (H^+) و (OH^-) بحالة توازن مع جزيئات الماء حسب المعادلة :



ولحساب ثابت التوازن (K_w) تجرى الخطوات المذكورة سابقاً في المثال التالي.

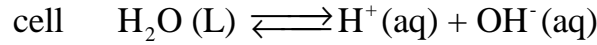
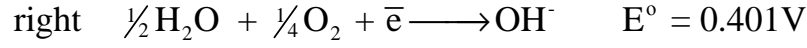
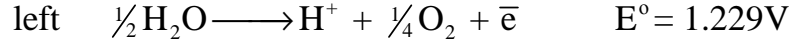
مثال (٧-١٥)

احسب الحاصل الأيوني للماء (K_w) باستعمال السلسلة الكهروكيميائية.

الفصل الخامس عشر : تطبيقات الخلايا الجلفانية

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزازي

الحل



$$E_{\text{cell}}^\circ = E_{\text{R}}^\circ - E_{\text{L}}^\circ = 0.401 - (+1.229)$$

$$E_{\text{cell}}^\circ = -0.828 \text{ V}$$

$$\ln K = \frac{z F E^\circ}{R T}$$

$$\ln K = \frac{1 \times 96500 \times (-0.828)}{8.314 \times 298}$$

$$\ln K = -32.25$$

$$K = 9.86 \times 10^{-15} \approx 1 \times 10^{-14}$$

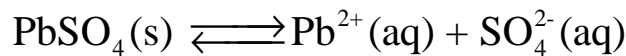
$$K_w = 1 \times 10^{-14}$$

ب) حساب حاصل الإذابة لمخ شحيح الذوبان :

يحسب حاصل الإذابة لمخ شحيح الذوبان (K_{sp}) من ضرب فعالية أيونات المخ في المحلول مرفوعة للأسس المناسبة حينما تكون بحالة توازن مع جزيئات غير ذائبة من المخ، أي عند حالة التشبع. فحاصل الإذابة لكبريتات الرصاص مثلاً هو :

$$K_{\text{sp}} = a_{\text{Pb}^{2+}} \cdot a_{\text{SO}_4^{2-}}$$

وذلك لأن حالة التوازن في المحلول تعبر عنها المعادلة التالية :



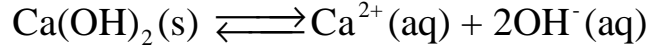
الفصل الخامس عشر : تطبيقات الخلايا الجلفانية

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزازي

بينما يكون هيدروكسيد الكالسيوم مثلاً :

$$K_{sp} = a_{Ca^{2+}} \cdot a_{OH^-}^2$$

وذلك لأن حالة التوازن في المحلول تعبر عنها المعادلة التالية :

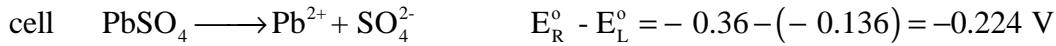
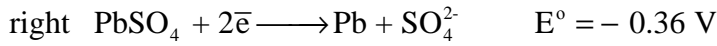
ولحساب ثابت التوازن (K_{sp}) تطبق نفس الخطوات المذكورة سابقاً

كما في المثال التالي :

مثال (٨-١٥)

احسب حاصل الإذابة لمخ كبريتات الرصاص.

الحل



$$\ln K = \frac{z F E^\circ}{R T}$$

$$\ln K = \frac{2 \times 96500 \times (-0.224)}{8.314 \times 298}$$

$$\ln K = -17.45$$

$$K_{sp} = 2.64 \times 10^{-8}$$

الفصل الخامس عشر : تطبيقات الخلايا الجلفانية

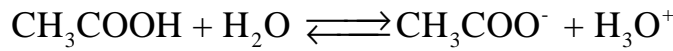
إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزازي

ج) حساب ثوابت تأين الأحماض والقواعد الضعيفة

لو أخذنا حمض الخل مثلاً للأحماض الضعيفة فإن ثابت تأين الحمض هو :

$$K_a = \frac{(a_{\text{CH}_3\text{COO}^-}) \cdot (a_{\text{H}^+})}{(a_{\text{CH}_3\text{COOH}})}$$

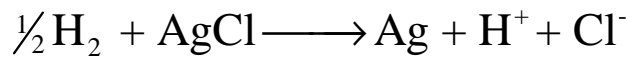
حيث :



ومنه فإن :

$$a_{\text{H}^+} = \frac{a_{\text{CH}_3\text{COOH}}}{a_{\text{CH}_3\text{COO}^-}} K_a$$

ولو صممنا خلية جلفانية من قطب الهيدروجين بحيث تكون أيونات الهيدروجين ناتجة عن محلول حمض الخل، ومن قطب الفضة/كلوريد الفضة المغمور في محلول أيونات الكلوريد فإن تفاعل الخلية سيكون :



ويكون جهد الخلية عند الضغط القياسي :

$$E = E^\circ - \frac{RT}{F} \ln(a_{\text{H}^+} \cdot a_{\text{Cl}^-})$$

الفصل الخامس عشر : تطبيقات الخلايا الجلفانية

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزاري

حيث $[H^+]$ هو تركيز أيونات الهيدروجين الناتجة من تأين حمض الخل، وبالتالي فإنه بالتعويض عن قيمة (a_{H^+}) في المعادلة الأخيرة من قيمتها المستنتجة من معادلة التوازن لتأين الحمض نحصل على :

$$E = E^{\circ} - \frac{RT}{F} \ln \frac{a_{CH_3COOH} \cdot a_{Cl^-}}{a_{CH_3COO^-}} K_a$$

وبمعرفة كل من (a_{Cl^-}) و $(a_{CH_3COO^-})$ و (a_{CH_3COOH}) وجهد الخلية (E) فإنه يمكن حساب قيمة (K_a) حسب المعادلة الأخيرة. وفي الواقع فإن الطريقة العملية لذلك تتم من خلال قياس (ق. د. ك) لعدد من الخلايا عند تراكيز مختلفة ثم ترسم علاقة بيانية – بعد تحويل المعادلة للأخيرة – يمكن من خلالها استنتاج قيمة (K_a) . وتعد هذه الطريقة من الطرق الهامة لحساب ثوابت التأين للأحماض والقواعد الضعيفة ولكن نظراً لتشعب العمليات الحسابية المتعلقة بذلك فإنه سيكتفى بما ذكر سابقاً حولها.

٦ حساب التوابح التيرموديناميكية

سبق وأن كتبت المعادلات الرياضية المستعملة لحساب التغيرات في كل من الطاقة الحرة والإنثالبي والأنتروبي لتفاعل كيميائي

الفصل الخامس عشر : تطبيقات الخلايا الجلفانية

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزازي

معين من خلال الإستفادة من قياسات (ق. د. ك) حيث يتضح أن حساب ذلك يتطلب معرفة التفاعل الكيميائي أولاً ومن ثم تجزئة هذا التفاعل إلى نصفي تفاعل أكسدة واختزال، ومن ثم الحصول على قيمتي جهدي الإختزال لنصفي التفاعل من السلسلة الكهروكيميائية لحساب (ق. د. ك) عند الظروف القياسية ومنها يمكن حساب كل من (ΔS°) , (ΔH°) , (ΔG°) . كما يمكن حساب (ΔS) , (ΔH) , (ΔG) ، أي هذه التوابع عند ظروف غير الظروف القياسية، متى عرفت قيمة (E)، أي (ق. د. ك) عند تلك الظروف، وفيما يلي مثال على ذلك :

مثال (٩-١٥)

وجد أن الجهد القياسي للخلية التالية :

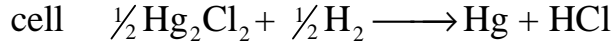
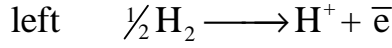
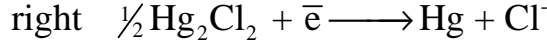


يساوي (0.2699 V) عند (20 °C) ويساوي (0.2669 V) عند (30 °C). احسب كلاً من (ΔG°) , (ΔH°) , (ΔS°) لتفاعل الخلية عند (25 °C).

الفصل الخامس عشر : تطبيقات الخلايا الجلفانية

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزازي

الحل



$$\Delta G_{298}^{\circ} = \frac{\Delta G_{293}^{\circ} + \Delta G_{303}^{\circ}}{2} = \frac{(-26.05) + (-25.76)}{2} = -25.905 \text{ kJ}$$

$$\left(\frac{dE}{dT}\right)_P = \frac{E_1^{\circ} - E_2^{\circ}}{T_1 - T_2} = \frac{0.2699 - 0.2669}{293 - 303} = -3 \times 10^{-4} \text{ V K}^{-1}$$

$$\Delta S^{\circ} = zF \left(\frac{dE}{dT}\right)_P = 1 \times 96500 \times (-3 \times 10^{-4}) = -28.95 \text{ J K}^{-1}$$

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

$$\Delta H^{\circ} = (-25.9 \times 10^3) + (298 \times 28.95) = -17272.9 \text{ J}$$

٧) تحديد الرقم الهيدروجيني

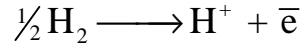
يعد تحديد وقياس الرقم الهيدروجيني لمحلول ما واحداً من أهم تطبيقات الخلايا الجلفانية. وتتم هذه العملية بواسطة خلية يكون أحد قطبيها عكسياً بالنسبة لأيونات الهيدروجين، وهو الذي يغمر في المحلول المراد قياس رقمه الهيدروجيني، أما القطب الآخر فيكون من الأقطاب المرجعية مثل الكالوميل أو الفضة/كلوريد الفضة. وبالنسبة للقطب الأول فإنه يمكن أن يكون قطب الهيدروجين وعندئذ تكون الخلية كما يلي :



الفصل الخامس عشر : تطبيقات الخلايا الجلفانية

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزازي

ومن قياس (ق. د. ك) ، ومن معرفة جهد القطب الآخر يمكن معرفة جهد القطب الأيسر وهو قطب الهيدروجين وبما أن جهد هذا القطب يعطى بالمعادلة التالية :



$$E = - \frac{RT}{F} \ln \frac{a_{H^+}}{(a_{H_2})^{0.5}}$$

فإنه يمكن التوصل الى أن :

$$E = - \frac{RT}{F} \ln \frac{a_{H^+}}{(a_{H_2})^{0.5}}$$

$$E = \frac{RT}{F} \ln (a_{H_2})^{0.5} - \frac{RT}{F} \ln a_{H^+}$$

$$E = \frac{RT}{F} \ln (a_{H_2})^{0.5} - \frac{2.303RT}{F} \log a_{H^+}$$

$$E = \frac{RT}{F} \ln (a_{H_2})^{0.5} + \frac{2.303RT}{F} (- \log a_{H^+})$$

$$E = 0.02567 \ln (a_{H_2})^{0.5} + 0.0591 \text{pH}$$

وذلك حينما تكون درجة الحرارة (25 °C).

مثال (١٥-١٠)

احسب الرقم الهيدروجيني لمحلول غمر فيه قطب الهيدروجين وقطب الكالوميل وأدى ذلك الى الحصول على ق.د.ك تساوي (0.5164 V) عند (25 °C). علماً بأن ضغط بخار الماء عند هذه الدرجة يساوي

الفصل الخامس عشر : تطبيقات الخلايا الجلفانية

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزازي

(23.8 torr)، والضغط الكلي يساوي (754.1 torr)، وجهد قطب الكالوميل يساوي (0.2800 V).

الحل

نحسب ضغط غاز الهيدروجين وفقاً لقانون دالتون للضغوط الجزئية :

$$P_{H_2} = 754.1 - 23.8 = 730.3 \text{ torr}$$

$$P_{H_2} = \frac{730.3 \text{ torr}}{760 \text{ torr atm}^{-1}} = 0.961 \text{ atm}$$

$$E_{H_2} = E_{\text{cell}} - E_{\text{calomel}}$$

$$E_{H_2} = 0.5164 - 0.2800$$

$$E_{H_2} = 0.2364 \text{ V}$$

وبتطبيق المعادلة :

$$E = 0.02567 \ln(a_{H_2})^{1/2} + 0.0591 \text{ pH}$$

$$E = 0.02567 \ln(P_{H_2})^{1/2} + 0.0591 \text{ pH}$$

$$E = \frac{0.02567}{2} \ln(P_{H_2}) + 0.0591 \text{ pH}$$

$$0.2364 = \frac{0.02567}{2} \ln(0.961) + 0.0591 \text{ pH}$$

$$0.0591 \text{ pH} = 0.2364 - \frac{0.02567}{2} \ln(0.961)$$

$$0.0591 \text{ pH} = 0.2369$$

$$\text{pH} = \frac{0.2369}{0.0591} \Rightarrow \text{pH} = 4.01$$

الفصل الخامس عشر : تطبيقات الخلايا الجلفانية

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزازي

ولكن من المعلوم أنه توجد بعض الاعتراضات على استعمال قطب الهيدروجين منها ما يتعلق بالخطورة ومنها ما يتعلق بالدقة ومنها ما يتعلق بصعوبة الإستعمال. ولهذا السبب فإنه من المستحسن اللجوء الى بدل لذلك.

كان هابر (Haber) وكلمينسويز (Klemenciewicz) قد وجدا عام ١٩١٩م أن عزل محلولين مختلفين في الرقم الهيدروجيني عن بعضهما البعض بواسطة غشاء مسامي مصنوع من الزجاج سيؤدي الى نشوء جهد كهربائي ذي قيمة تعتمد على الفرق بين قيمتي الرقم الهيدروجيني للمحلولين.

وبناء على ذلك صمما ما يعرف بالقطب الزجاجي (glass electrode)، وهو يتكون كما يوضح شكل (١٥-١) من أنبوبة زجاجية قاعها عبارة عن غشاء زجاجي رفيع سمكه في حدود (0.1 mm) يتخذ شكلاً كروياً على هيئة بصيلة ومملوءة بمحلول حمض كلوريد الهيدروجين (HCl) تركيزه (1 mol L⁻¹) ومغمور في المحلول سلك من الفضة المغطى بملح كلوريد الفضة ليكون ذلك عبارة عن قطب الفضة/كلوريد الفضة المغمور في أيونات الكلوريد ولكن بحيث يكون الشق الموجب هو أيونات الهيدروجين. ويمثله المخطط التالي :

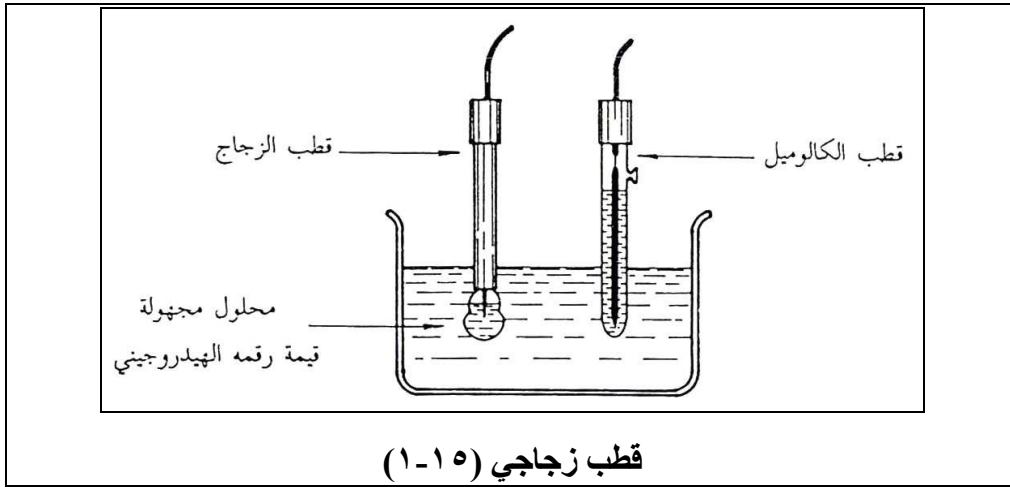


الفصل الخامس عشر : تطبيقات الخلايا الجلفانية

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزاري

يغمر القطب الزجاجي في المحلول المراد قياس قيمة رقمه الهيدروجيني، ثم يوصل هذا القطب بقطب مرجعي مثل قطب الكالوميل فتتكون الخلية الجلفانية التالية :

glass electrode | unknown sol. | calomel electrode



ويعطى جهد القطب الزجاج بالمعادلة التالية :

$$E_g = E_g^0 + \frac{2.303 R T}{F} \text{pH}$$

أما جهد الخلية فهو :

$$E_{\text{cell}} = E_{\text{calomel}} - E_g$$

وبالتعويض فإن :

الفصل الخامس عشر : تطبيقات الخلايا الجلفانية

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزازي

$$\begin{aligned} \therefore E_{\text{cell}} &= E_{\text{calomel}} - E_g \\ \Rightarrow E_g &= E_{\text{calomel}} - E_{\text{cell}} \\ \therefore E_g &= E_g^{\circ} + \frac{2.303 R T}{F} \text{pH} \\ \Rightarrow E_{\text{calomel}} - E_{\text{cell}} &= E_g^{\circ} + \frac{2.303 R T}{F} \text{pH} \\ \frac{2.303 R T}{F} \text{pH} &= E_{\text{calomel}} - E_{\text{cell}} - E_g^{\circ} \\ \text{pH} &= \frac{E_{\text{calomel}} - E_{\text{cell}} - E_g^{\circ}}{2.303 R T/F} \\ \text{pH} &= \frac{E_{\text{calomel}} - E_g^{\circ} - E_{\text{cell}}}{0.0591} \end{aligned}$$

ومن معرفة قيم الجهود في بسط المعادلة الأخيرة يمكن حساب قيمة الرقم الهيدروجيني للمحلول.

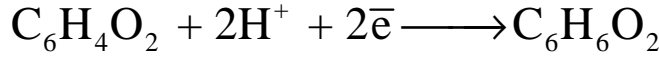
ويعد القطب الزجاجي من أكثر الأقطاب استعمالاً لحساب الرقم الهيدروجيني ولا تعترض استعمالاته مصاعب جوهرية باستثناء عدم إمكانية استعماله للمحاليل التي تتجاوز أرقامها الهيدروجينية (11). وذلك لما تحدثه المحاليل القلوية من تأثيرات على مادة الزجاج.

إضافة إلى كل من قطب الهيدروجين والقطب الزجاجي فإن قطب الكنهدرون (quinhydrone) يستعمل أيضاً لقياس الرقم الهيدروجيني.

الفصل الخامس عشر : تطبيقات الخلايا الجلفانية

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزازي

والكنهيدرون هو خليط من مولات متساوية من كل من الكينون
(C₆H₄O₂) والهيدروكينون (C₆H₆O₂). وفي الوسط الحمضي
يحدث التوازن التالي :



ويكتسب - متى ما غمر فيه قضيب خامل مثل البلاتين - جهداً
يعطى بمعادلة نيرنست التالية :

$$E = E^{\circ} - \frac{RT}{2F} \ln \frac{a_{\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_2}}{a_{\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2} \cdot a_{\text{H}^+}^2}$$

وحيثما تكون فعالية المادتين هي الوحدة فإن :

$$E = E^{\circ} - \frac{RT}{2F} \ln \frac{a_{\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_2}}{a_{\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2} \cdot a_{\text{H}^+}^2}$$

$$E = E^{\circ} - \frac{2.303 RT}{2F} \left(\log \frac{1}{a_{\text{H}^+}^2} \right)$$

$$E = E^{\circ} - \frac{2.303 RT}{2F} (-\log a_{\text{H}^+}^2)$$

$$E = E^{\circ} - \frac{2 \times 2.303 RT}{2 \times F} (-\log a_{\text{H}^+})$$

$$\Rightarrow E = E^{\circ} - \frac{2.303 RT}{F} \text{pH}$$

وعند (25 °C) حيث (E[°] = + 0.6996 V) فإن :

$$E = E^{\circ} - \frac{2.303 RT}{F} \text{pH}$$

$$E = 0.6996 - 0.0591 \text{ pH}$$

الفصل الخامس عشر : تطبيقات الخلايا الجلفانية

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزازي

بمعنى أن جهد القطب يعتمد على الرقم الهيدروجيني للمحلول. وبناءً على ذلك فإن غمر هذا القطب في المحلول المجهول وتوصيله بقطب قياسي معلوم الجهد سيؤدي إلى الحصول على خلية يمكن قياس قوتها الكهربائية مما يؤدي إلى معرفة جهد قطب الكوينهيدرون المغمور في المحلول المجهولة قيمة رقمه الهيدروجيني. وهذا يمكن بالتالي من حساب الرقم الهيدروجيني حسب المعادلة الأخيرة ($E = 0.6996 - 0.0591 \text{ pH}$).

مثال (١٥-١١)

غمر قطب الكوينهيدرون في محلول مجهول رقمه الهيدروجيني، ثم وصل بقطب الكالوميل وجهد القياسي (0.2415 V)، وكانت القوة الدافعة الكهربائية للخلية (0.123 V) احسب الرقم الهيدروجيني للمحلول.

الحل

$$E = 0.6996 - 0.0591 \text{ pH}$$

$$\text{pH} = \frac{0.6996 - E}{0.0591}$$

$$E = E_{\text{cell}} + E_{\text{calomel}}$$

$$E = 0.123 + 0.2415 = 0.3645 \text{ V}$$

$$\text{pH} = \frac{0.6996 - 0.3645}{0.0591}$$

$$\text{pH} = 5.67$$

الفصل الخامس عشر : تطبيقات الخلايا الجلفانية

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزازي

٨) إيجاد معاملات الفعالية

من المعلوم أن استعمال الفعالية في الحسابات التيرموديناميكية يعطي نتائج دقيقة وصادقة لا يمكن أن يحصل عليها باستعمال التركيز (المولالية، المولارية، ... الخ).

وفي المحاليل الإليكتروليتية حيث توجد المادة متفككة إلى شقين أحدهما موجب والآخر سالب فإن فعالية المحلول (α) تساوي حاصل ضرب الفعالية الأيونية (α_+) و (α_-) :

$$\alpha = (\alpha_+) \cdot (\alpha_-)$$

إن قيم معامل الفعالية الأيونية تختلف للأيون الموجب عنها للأيون السالب، ولذلك يلجأ لمتوسط الفعالية الأيونية (activity mean ionic) التي يرمز لها بالرمز (α_{\pm})، حيث :

$$\alpha_+ = \gamma_+ C$$

$$\alpha_- = \gamma_- C$$

$$\alpha_{\pm}^2 = (\alpha_+) \cdot (\alpha_-)$$

ولمتوسط معامل الفعالية الأيونية (coefficient mean ionic activity) الذي يرمز له بالرمز (γ_{\pm}) وذلك لأنه يساوي حاصل ضرب معاملي الفعالية الأيونية (γ_+) و (γ_-) :

$$\gamma_{\pm} = \gamma_+ \gamma_-$$

الفصل الخامس عشر : تطبيقات الخلايا الجلفانية

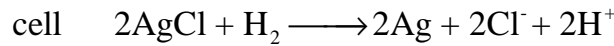
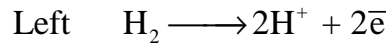
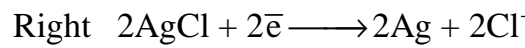
إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزازي

وكذلك فإن :

$$\gamma_{\pm}^2 = \gamma_+ \gamma_-$$

ولاستعمال الفعالية (α) في الحسابات يتطلب الأمر إضافة إلى معرفة التركيز - وهو أمر ميسور - معرفة متوسط معامل الفعالية الأيونية وهو أمر غير ميسور عادة.

وقد وجد أن قياسات القوة الدافعة الكهربائية للخلايا الجلفانية يمكن أن تؤدي إلى تحقيق المطلوب متى ما صممت الخلية بطريقة مناسبة لذلك. فمثلاً خلايا التركيز الإلكتروليتية غير المصحوبة بانتقال والخلايا الكيميائية غير المصحوبة بانتقال أيضاً تقدم طريقة ميسورة لحساب متوسطات معاملات الفعالية الأيونية، فالخلية المكونة من قطبي الهيدروجين والفضة/كلوريد الفضة المغموران في محلول كلوريد الهيدروجين تكون ذات جهد يعطى بالمعادلة :



$$E = E^\circ - \frac{RT}{zF} \ln \frac{(\alpha_{\text{H}^+})^2 \cdot (\alpha_{\text{Cl}^-})^2}{\alpha_{\text{H}_2}}$$

$$E = E^\circ - \frac{RT}{2F} \ln \frac{(\alpha_{\text{H}^+})^2 \cdot (\alpha_{\text{Cl}^-})^2}{\alpha_{\text{H}_2}}$$

الفصل الخامس عشر : تطبيقات الخلايا الجلفانية

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزازي

وحيثما يكون الهيدروجين عند ضغط يساوي (1 atm) فإن :

$$E = E^{\circ} - \frac{RT}{2F} \ln (\alpha_{H^+})^2 \cdot (\alpha_{Cl^-})^2$$

$$E = E^{\circ} - \frac{2RT}{2F} \ln (\alpha_{H^+}) \cdot (\alpha_{Cl^-})$$

$$E = E^{\circ} - \frac{RT}{F} \ln (\alpha_{H^+}) \cdot (\alpha_{Cl^-})$$

$$\because \alpha_+ \cdot \alpha_- = (\alpha_{\pm})^2 = m^2 \gamma_{\pm}^2$$

$$E = E^{\circ} - \frac{RT}{F} \ln m^2 \gamma_{\pm}^2$$

$$E = E^{\circ} - \frac{2RT}{F} \ln m - \frac{2RT}{F} \ln \gamma_{\pm}$$

و عند (25 °C) فإن :

$$E = E^{\circ} - \frac{2RT}{F} \ln m - \frac{2RT}{F} \ln \gamma_{\pm}$$

$$E = E^{\circ} - 0.0513 \ln m - 0.0513 \ln \gamma_{\pm}$$

$$0.0513 \ln \gamma_{\pm} = E^{\circ} - E - 0.0513 \ln m$$

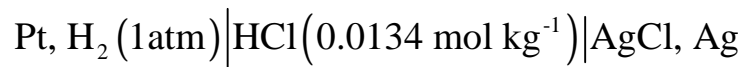
$$\ln \gamma_{\pm} = \frac{E^{\circ} - E - 0.0513 \ln m}{0.0513}$$

وبالتالي فإنه يمكن حساب متوسط معامل الفعالية الأيونية عند أي

تركيز (m) إذا عرف جهد الخلية عند هذا التركيز.

مثال (١٥-١٢)

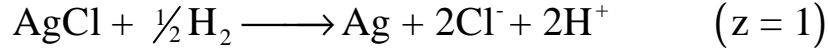
احسب للخلية التالية عند (25 °C) :



الفصل الخامس عشر : تطبيقات الخلايا الجلفانية

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزازي

متوسط الفعالية الأيونية علماً بأن جهدتها (0.450 V) في حين أن
جهدتها لقياسي (0.2224 V).



وبتطبيق العلاقة :

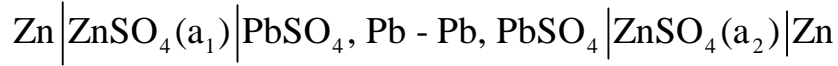
$$\ln \gamma_{\pm} = \frac{E^{\circ} - E - 0.0513 \ln m}{0.0513}$$

$$\ln \gamma_{\pm} = \frac{0.2224 - 0.450 - 0.0513 \ln 0.0134}{0.0513}$$

$$\ln \gamma_{\pm} = -0.124$$

$$\gamma_{\pm} = 0.88$$

كما تمكن الاستفادة من خلايا التركيز الإليكتروليتيكية والتي تكون
بدون انتقال مثل :



حيث :

$$E = - \frac{RT}{2F} \ln \left(\frac{\alpha_1}{\alpha_2} \right)^2$$

وبما أن :

$$\alpha = (\alpha_+) \cdot (\alpha_-) = (\alpha_{\pm})^2$$

$$\alpha_{\pm} = (\gamma_{\pm}) \cdot (m)$$

فإنه يمكن التوصل إلى أن :

$$E = \frac{2RT}{F} \ln \frac{m_2}{m_1} + \frac{2RT}{F} \ln \frac{\gamma_{\pm 2}}{\gamma_{\pm 1}}$$

الفصل الخامس عشر : تطبيقات الخلايا الجلفانية

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزازي

وعند (25 °C) :

$$E = \frac{2RT}{F} \ln \frac{m_2}{m_1} + \frac{2RT}{F} \ln \frac{\gamma_{\pm 2}}{\gamma_{\pm 1}}$$

$$E = \frac{2 \times 8.314 \times 298}{96500} \ln \frac{m_2}{m_1} + \frac{2 \times 8.314 \times 298}{96500} \ln \left(\frac{\gamma_{\pm 2}}{\gamma_{\pm 1}} \right)$$

$$E = 0.0513 \ln \left(\frac{m_2}{m_1} \right) + 0.0513 \ln \left(\frac{\gamma_{\pm 2}}{\gamma_{\pm 1}} \right)$$

$$0.0513 \ln \left(\frac{\gamma_{\pm 2}}{\gamma_{\pm 1}} \right) = E - 0.0513 \ln \left(\frac{m_2}{m_1} \right)$$

$$\ln \left(\frac{\gamma_{\pm 2}}{\gamma_{\pm 1}} \right) = \frac{E - 0.0513 \ln \left(\frac{m_2}{m_1} \right)}{0.0513}$$

والمعادلة الأخيرة $\left(\ln \left(\frac{\gamma_{\pm 2}}{\gamma_{\pm 1}} \right) = \frac{E - 0.0513 \ln \left(\frac{m_2}{m_1} \right)}{0.0513} \right)$ توضح أنه لو

ثبت التركيز الأول (m_1) وغير التركيز الثاني (m_2) وقيس الجهد (E) تبعاً لذلك، فإنه يمكن معرفة نسبة متوسط معامل الفعالية للمحلولين، وبالتالي فلو عرف متوسط معامل فعالية المحلول الأول لأمكن معرفته للمحلول الثاني عند أي تركيز.

الفصل الخامس عشر : تطبيقات الخلايا الجلفانية

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزازي

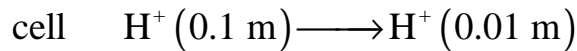
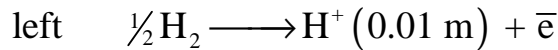
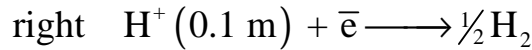
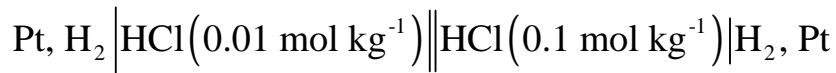
كما يمكن الاستفادة من خلايا التركيز لحساب معامل الفعالية لأيون معين في محلول إذا عرف معامل فعاليته في محلول آخر. ويوضح ذلك المثال (١٥-١٤) التالي.

مثال (١٥-١٣)

احسب معامل فعالية أيونات الهيدروجين في محلول $(0.1 \text{ mol kg}^{-1} \text{ HCl})$ إذا علمت أنها تساوي (0.9) في محلول $(0.01 \text{ mol kg}^{-1} \text{ HCl})$

الحل

إذا أخذنا المحلولين المذكورين في المثال وغمرنا فيهما قطبين من البلاتين ومررنا غاز الهيدروجين عليهما عند نفس الضغط ثم وصلنا المحلولين بجسر ملحي فإن هذا يعني الحصول على خلية تركيز إلكتروليتيّة مصحوبة بتحول ولكن بدون جهد اتصال :



الفصل الخامس عشر : تطبيقات الخلايا الجلفانية

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزازي

أما جهد الخلية فإنه :

$$E = - \frac{RT}{zF} \ln \left(\frac{\alpha_1}{\alpha_2} \right)$$

حيث (α_1) و (α_2) هما فعاليتا الأيونات في المحلولين الأيسر والأيمن على التوالي. وعلينا أن نقيس جهد الخلية وسنجد أنه يساوي (0.0558 V) عند (298 K) ، ومنه فإن :

$$0.0558 = 0.0257 \ln \left(\frac{0.9 \times 0.01}{\gamma_2 \times 0.1} \right)$$

$$\ln \frac{0.9 \times 0.01}{\gamma_2 \times 0.1} = \frac{0.0558}{0.0257}$$

$$\ln (0.9 \times 0.01) - \ln (\gamma_2 \times 0.1) = \frac{0.0558}{0.0257}$$

$$-\ln (\gamma_2 \times 0.1) = \frac{0.0558}{0.0257} - \ln (0.9 \times 0.01)$$

$$-\ln \gamma_2 + (-\ln 0.1) = 6.8820$$

$$-\ln \gamma_2 = 6.8820 + \ln 0.1$$

$$-\ln \gamma_2 = 4.579$$

$$\ln \gamma_2 = - 4.579$$

$$\gamma_2 = 0.010$$

الفصل الخامس عشر : تطبيقات الخلايا الجلفانية

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزازي

٩) إيجاد أعداد الحمل

يقوم الموصل الإليكتروليتي من خلال توصيله للكهرباء بنقل أو بحمل التيار الكهربائي بواسطة أيوناته الموجبة والسالبة. وتساهم هذه الأيونات في حملها التيار الكهربائي بمقادير مختلفة، فقد يحمل التيار الكهربائي مناصفة بين الأيونات الموجبة والسالبة، وقد تزيد نسبة التيار الذي تحمله الأيونات الموجبة مثلاً عن النصف أو تقل. ويعتمد حمل توزيع التيار الكهربائي بين الأيونات الموجبة والسالبة على عدة عوامل.

يسمى الجزء من التيار المحمول بأحد الأيونات (الموجبة أو السالبة) عدد الحمل أو عدد الانتقال لهذه الأيونات. والحمل أو الانتقال يعني باللغة الإنجليزية إما (transport) أو (transference)، حيث يشيع استعمال الكلمة الأولى عند البريطانيين والثانية عند الأمريكيين. ويرمز له بالرمز (t_+) و (t_-) حيث :

$$t_+ = \frac{I_-}{I_+ + I_-}$$

$$t_- = \frac{I_+}{I_+ + I_-}$$

$$I_+ + I_- = I$$

وتدل (I) و (I_+) و (I_-) على قيم كل من التيار الكلي والتيار المحمول بواسطة الأيونات الموجبة وبواسطة الأيونات السالبة على التوالي.

الفصل الخامس عشر : تطبيقات الخلايا الجلفانية

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزازي

وتتعدد طرق إيجاد أعداد الحمل. ومن هذه الطرق استعمالات قياسات القوة الدافعة الكهربائية لخلية جلفانية مصحوبة بتحول أو بانتقال للأيونات بين المحلولين، ويقصد بذلك خلايا التركيز الإلكترونية المصحوبة بتحول وبجهد اتصال أيضاً، وبمعنى آخر إذا أريد قياس عدد الحمل لأحد الأيونات (أيون سالب مثلاً) فإنه يؤخذ محلولان لهذا الأيون مختلفين في التركيز ويغمر فيهما قطبان متشابهان تماماً بحيث يكونان عكسيين بالنسبة للأيون ذي الشحنة الأخرى ثم تقاس القوة الدافعة الكهربائية للخلية. ويمكن حساب عدد الحمل للأيون السالب من العلاقة التالية :

$$E_1 = t \cdot \frac{RT}{F} \ln \left(\frac{\alpha_1}{\alpha_2} \right)$$

حيث يتطلب الأمر معرفة معاملات الفعالية للمحلولين من أجل التعويض عن قيم $(\alpha_1), (\alpha_2)$. إلا أنه يتم التغلب على هذه المشكلة عادة بقياس القوة الدافعة الكهربائية لنفس الخلية من نوع خلايا التركيز الإلكترونية غير المصحوبة بتحول وسيكون جهد الخلية في هذه الحالة هو :

$$E_2 = \frac{RT}{F} \ln \left(\frac{\alpha_1}{\alpha_2} \right)$$

تدل الرموز (E_1) و (E_2) على جهدي نفس الخلية مرة بتحول ومرة بدون تحول، وهذا يعني أن :

الفصل الخامس عشر : تطبيقات الخلايا الجلفانية

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزازي

$$\frac{E_1}{E_2} = t_- \frac{\frac{RT}{F} \ln \left(\frac{\alpha_1}{\alpha_2} \right)}{\frac{RT}{F} \ln \left(\frac{\alpha_1}{\alpha_2} \right)}$$

$$t_- = \frac{E_1}{E_2}$$

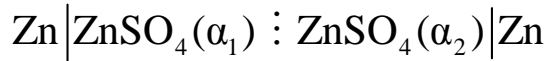
مثال (١٥-١٤)

كيف يمكن إيجاد عدد الحمل لأيون الكبريتات في محلول لكبريتات الخارصين؟

الحل

١) يعبر الرمز (α) عن حاصل ضرب الفعاليات الأيونية"

نأخذ محلول كبريتات الخارصين ونجعله على اتصال بمحلول كبريتات خارصين آخر من خلال غشاء مسامي ويكون مغموراً في المحلولين قطبا خارصين. ثم تقاس القوة الدافعة الكهربائية لهذه الخلية :



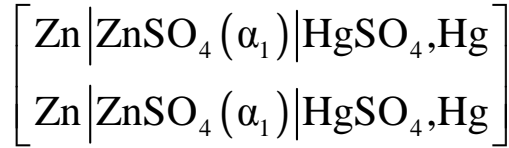
حيث :

$$E_1 = t_- \frac{RT}{F} \ln \frac{\alpha_1}{\alpha_2}$$

الفصل الخامس عشر : تطبيقات الخلايا الجلفانية

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزازي

(٢) نأخذ محلول كبريتات الخارصين ونغمر فيه قطب خارصين وقطب معدن/كبريتات المعدن كثل الزئبق/ كبريتات الزئبق)، ثم نأخذ محلول كبريتات الخارصين الآخر ونغمر فيه قطبين كالتطيين السابقين تماماً، ثم نصل قطبي الخارصين ببعض وقطبي الزئبق/كبريتات الزئبق ببعض مكونين بذلك خلية من الخلايا المعروفة بخلايا هارند (Harned-type cell) :



حيث :

$$E_2 = \frac{RT}{F} \ln \frac{\alpha_1}{\alpha_2}$$

(٣) بقسمة المعادلتين السابقتين على بعض نجد أن :

$$t_- = \frac{E_1}{E_2}$$

"يمكن بعد إجراء الخطوة (١) في الحل إيجاد (t-) دون إجراء الخطوتين (٢) و (٣) إذا كانت قيمتا $(\alpha_1), (\alpha_2)$ معلومتين".
من الضروري الإشارة هنا إلى أن قيمة عدد الحمل المستنتجة هنا هي ليست القيمة الخاصة للأيون في الإلكتروليت الأول أو الثاني بل هي متوسط قيمة عدد الحمل في المحلولين.

الفصل الخامس عشر : تطبيقات الخلايا الجلفانية

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزازي

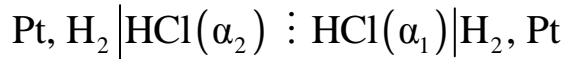
١٠) إيجاد جهد الاتصال

حينما يكون محلول نصف الخلية مختلفاً عن محلول النصف الآخر كيميائياً أو مختلفاً عنه في التركيز فإنه لا بد من جعل المحلولين على اتصال ببعض بصورة من الصور. وكنا وجدنا أن ذلك سيؤدي في جميع الأحوال – إلا حالة واحدة – إلى مشكلة نشوء جهد عند حدود هذا الاتصال سمي جهد الاتصال أو جهد الانتشار، وتتمثل هذه المشكلة في أن جهد الخلية (E_{cell}) لا يساوي في تلك الحالات جهد الاختزال للقطب الأيمن (E_R) مطروحاً منه جهد الاختزال للقطب الأيسر (E_L) أي أن :

$$E_{cell} \neq E_R - E_L$$

وذلك لأن (E_{cell}) يتضمن أيضاً جهد الاتصال. فكيف يمكن معرفة قيمة هذا الجهد؟

لنرمز لجهد الاتصال بالرمز (E_j) حيث يدل الحرف التحتي (j) على كلمة اتصال (junction). ولنأخذ خلية جلفانية تتضمن جهد اتصال مثل الخلية التالية :

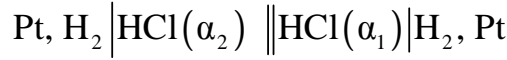


$$\alpha_1 > \alpha_2$$

الفصل الخامس عشر : تطبيقات الخلايا الجلفانية

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزازي

حيث يتصل المحلولان ببعض مباشرة من خلال جدار مسامي. ثم
لنأخذ نفس الخلية السابقة بحيث يتصل المحلولان ببعض من خلال
محلول ثالث (أي قنطرة ملحية)، على النحو التالي :



$$\alpha_1 > \alpha_2$$

إن جهد الخلية الأولى هو الجهد الناشئ عن العمليات الحادثة عند
القطبين إضافة إلى الجهد الناشئ عند منطقة الاتصال نتيجة انتقال
الأيونات بالاتجاهين المتعاكسين.

وبتطبيق ما ورد عن هذا النوع من الخلايا (في فصل تصنيف
الخلايا) سنجد أن جهدها يعطى بالمعادلة التالية :

$$E_1 = \left(\frac{RT}{F} \ln \frac{\alpha_2}{\alpha_1} \right) t.$$

وفي نفس الوقت فإن جهد الخلية الثانية، وهي نفس الخلية الأولى،
لو لم تحدث فيها عمليات عند منطقة الاتصال تؤدي إلى نشوء
جهد، سيعطى بالمعادلة التالية :

$$E_2 = \left(-\frac{RT}{F} \ln \frac{(\alpha_{\text{H}^+})_1}{(\alpha_{\text{H}^+})_2} \right)$$

الفصل الخامس عشر : تطبيقات الخلايا الجلفانية

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزازي

ولكن من المعروف أن فعاليته (HCl) في المحلولين $(\alpha_1), (\alpha_2)$ هما كما يلي :

$$\alpha_1 = (\alpha_{\pm 1})^2$$

$$\alpha_2 = (\alpha_{\pm 2})^2$$

في حين أن فعاليته (H^+) في المحلولين $(\alpha_{H^+})_1$ و $(\alpha_{H^+})_2$ هما كما يلي :

$$(\alpha_{H^+})_1 = \alpha_{\pm 1}$$

$$(\alpha_{H^+})_2 = \alpha_{\pm 2}$$

ولذلك فإن معادتي نيرنست السابقتين تؤولان إلى الصورة التالية :

$$E_1 = -2t_- \frac{RT}{F} \ln \frac{\alpha_{\pm 2}}{\alpha_{\pm 1}}$$

$$E_2 = -\frac{RT}{F} \ln \frac{\alpha_{\pm 2}}{\alpha_{\pm 1}}$$

وبالطبع فإن الفرق بين الحالتين المذكورتين هو أن الجهد في الحالة الأولى (E_1) يتضمن (E_j) بينما لا يتضمن ذلك الجهد في الحالة الثانية (E_2) ومنه :

$$E_j = E_1 - E_2$$

$$E_j = \left(-\frac{RT}{F} \ln \frac{\alpha_{\pm 2}}{\alpha_{\pm 1}} \right) (2t_- - 1)$$

الفصل الخامس عشر : تطبيقات الخلايا الجلفانية

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزازي

ولكن :

$$I = t_+ + t_-$$

$$\therefore (2t_- - 1) = 2t_- - t_+ - t_- = t_- - t_+$$

$$\therefore E_j = (t_- - t_+) \left(-\frac{RT}{F} \ln \frac{\alpha_{\pm 2}}{\alpha_{\pm 1}} \right)$$

وهكذا يتضح أن جهد الاتصال يعتمد في قيمته على فعاليات المحاليل وعلى أعداد الحمل لأيونات الموجبة والسالبة. كما يتضح من ناحية أخرى أنه لو كانت أعداد الحمل لأيونات الموجبة والسالبة متساوية، بمعنى لو أن التيار يحمل مناصفة بين الأيونات الموجبة والسالبة فإن :

$$E_j = 0$$

ولهذا السبب تستعمل القناطر الملحية، حيث تختار محاليل ملحية يتحقق فيها هذا الأمر، أي :

$$t_+ = t_-$$

أو :

$$t_+ \approx t_-$$

لتكون بفعل قيمة جهد الاتصال :

$$E_j = 0$$

أو :

$$E_j \approx 0$$

وأخيراً فلعله غني عن الذكر إن جهد الاتصال قد يرفع جهد الخلية وقد يخفضه حسب أيهما أكبر من الأخرى قيمة (t_+) أم قيمة (t_-) ؟

الفصل السادس عشر

خلايا الوقود

16th Chapter

Fuel Cells

الفصل السادس عشر

خلايا الوقود

Fuel Cells

تعريفها

هي خلايا كهروكيميائية تحول الطاقة الكيميائية (الحرارية) الناتجة عن احتراق الوقود (مثل الهيدروجين وأول أكسيد الكربون والميثان) مباشرة الى طاقة كهربائية (أنظر الأشكال (١٦-١) - (١٦-٦)).

إن وظائف خلايا الوقود تشبه الى حد ما البطارية، لكن بالمقارنة بالبطارية فإن متفاعلات خلايا الوقود تزود باستمرار (supplied continually) من مغذ خارجي (external reservoir).

ومن أشهر بطاريات الوقود بطاريات الوقود القاعدية (alkaline fuel cell) والتي تستخدم في المركبات الفضائية (space shuttle). وهذه الخلايا استخدمت منذ عام (1960s) بواسطة وكالة الفضاء الدولية - ناسا (NASA) لتشغيل الأنظمة المزودة بالكهرباء في المركبات الفضائية (spacecraft) لكنها غالية جداً وليس مرجحاً أن تصبح تجارية (unlikely to be commercialized). وهذه الخلايا لكي تعمل

الفصل السادس عشر : خلايا الوقود

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزازي

فإنها تتطلب هيدروجين وأكسجين نقيين

(they require to operate pure hydrogen and oxygen)

وهي حساسة للشوائب (susceptible to contamination). لذلك

طورت خلايا وقود بديلة .

ومن الناحية النظرية يتوقع أن يكون التغير في الطاقة الحرة

للاحتراق (ΔG) قابلاً للتحويل الى طاقة مفيدة بنسبة (100 %)

عند استعمال خلية وقود ذات كفاءة عالية، ولكن نسبة الكفاءة وجد

أنها تتراوح بين (60 – 70 %) وما زالت البحوث جارية

للحصول على خلايا وقود ترتفع فيها نسبة الكفاءة الى القيمة

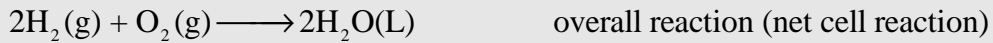
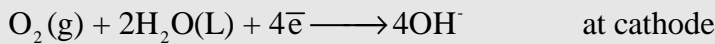
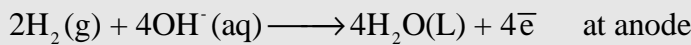
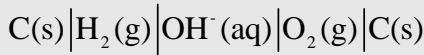
المتوقعة نظرياً (أي 100 %).

الفصل السادس عشر : خلايا الوقود

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزاري

(س) أذكر مثلاً لخلية وقود. وارسم مخططاً لها مع ذكر تفاعلات الأكسدة والإختزال والتفاعل الكلي.

(ج) من خلايا الوقود خلية الهيدروجين والأكسجين والتي تستخدم كمصدر للكهرباء في المركبات الفضائية. حيث تغرغ الغازات عبر أقطاب كربونية مسامية مغمورة في محلول مركز من هيدروكسيد الصوديوم (NaOH) أو هيدروكسيد البوتاسيوم (KOH) الساخن. إن الوقود (غاز الهيدروجين) وعامل الأكسدة (غاز الأكسجين) لا يتفاعلان بشكل مباشر لكن عوضاً عن ذلك يتدفقان في غرف خلايا مفصولة (separate cell compartments) حيث الهيدروجين يتأكسد عند المصعد والأكسجين يختزل عند المهبط. والتفاعل الكلي ببساطة هو تحويل الهيدروجين والأكسجين الى ماء. ويمكن تمثيل الخلية كما يلي :



وتطبيقات هذه الخلايا حتى يومنا هذا محددة بسبب كلفتها. ومن أهم استخداماتها المستقبلية أنها ستستعمل كمصدر طاقة في وسائل النقل الكهربائية النظيفة للبيئة ونظراً للأهمية القصوى لخلايا الوقود فإن الأبحاث في هذا الحقل ما تزال جارية وبصورة خاصة حول تقليل التكاليف والبحث عن حافز (Catalyst) مناسب بحيث تتم العملية بسرعة أكبر.

الفصل السادس عشر : خلايا الوقود

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزالي

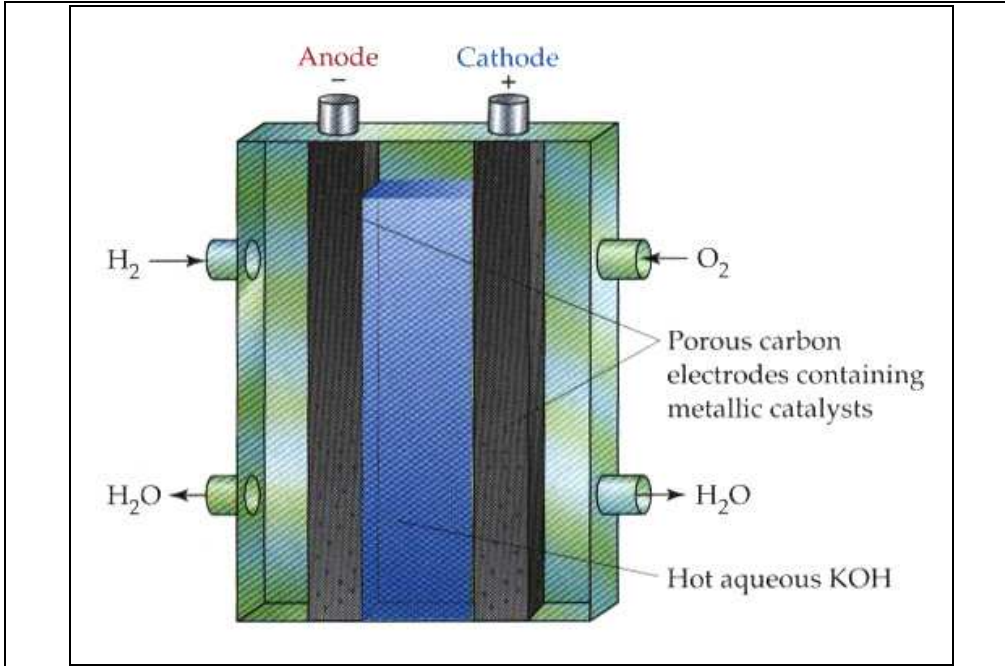
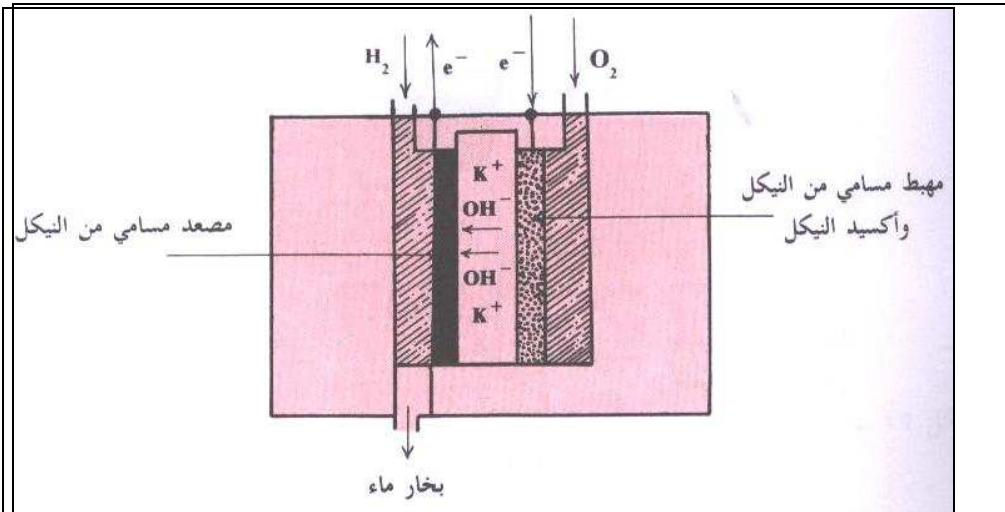


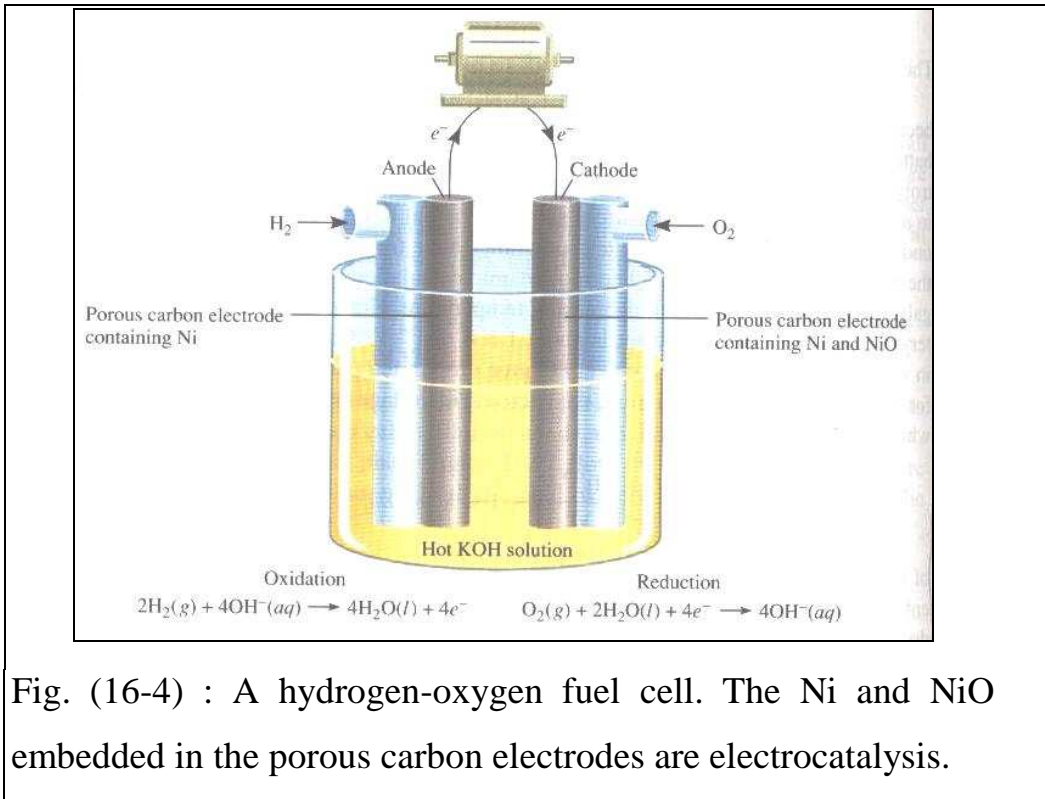
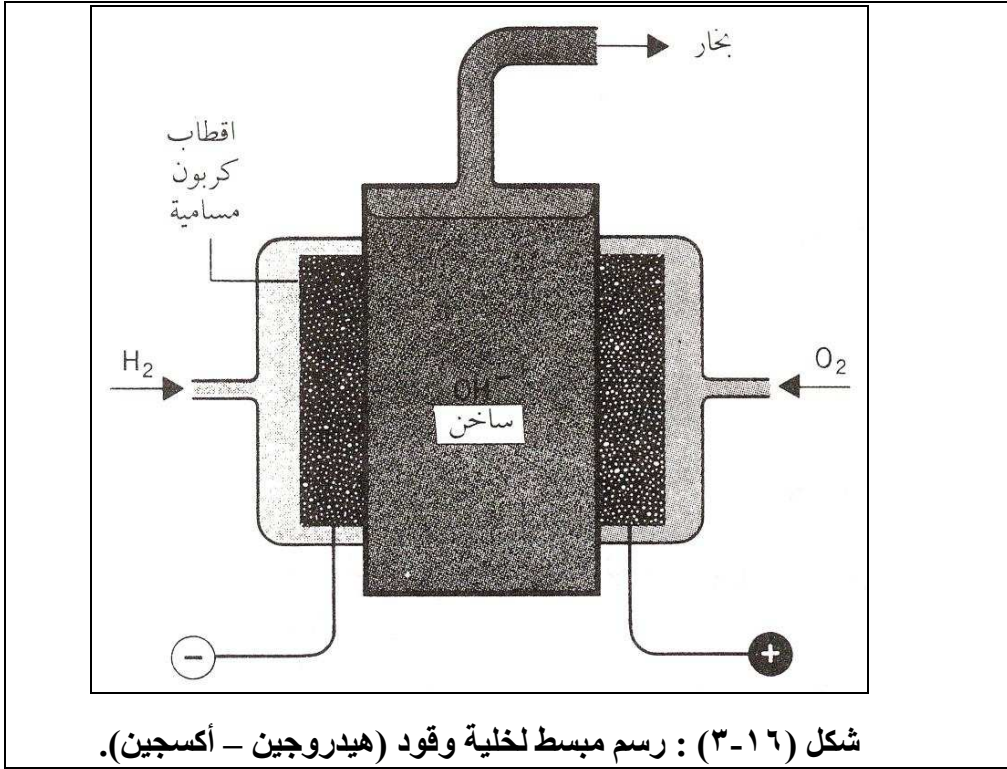
Fig. (16-1) : A hydrogen-oxygen fuel cell. Gaseous H_2 is oxidized to water at the anode, and gaseous O_2 is reduced to hydroxide ion at the cathode. The net reaction is the conversion of H_2 and O_2 to water.



شكل (١٦-٢) : رسم مبسط لخلية وقود الهيدروجين - الأكسجين

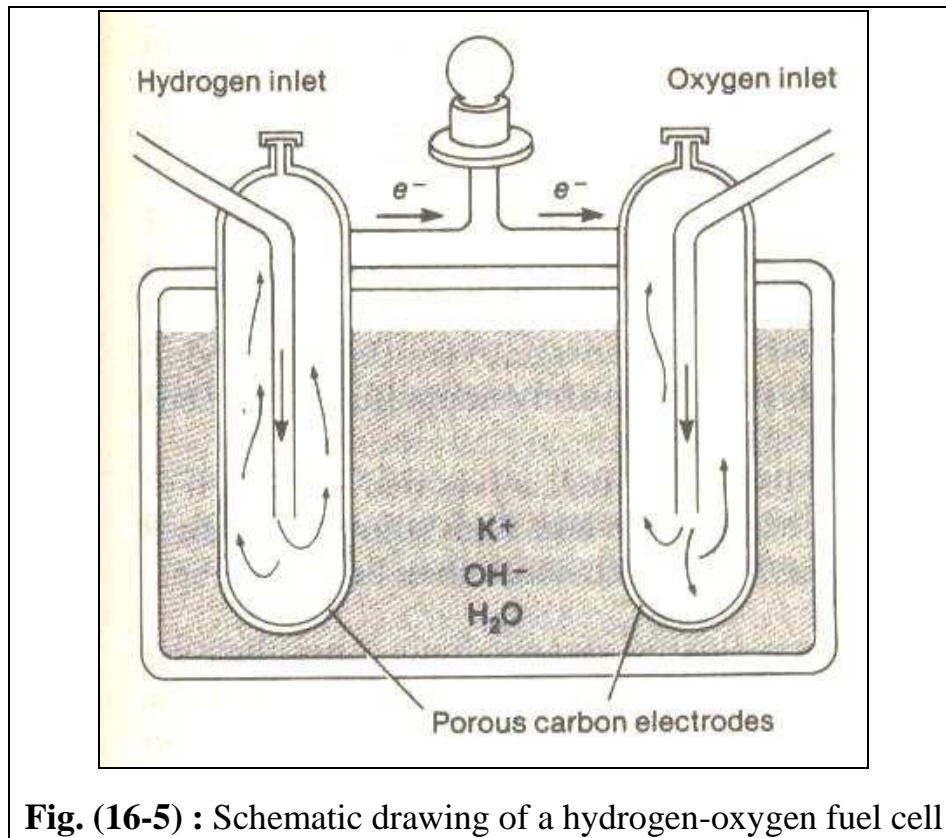
الفصل السادس عشر : خلايا الوقود

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزالي



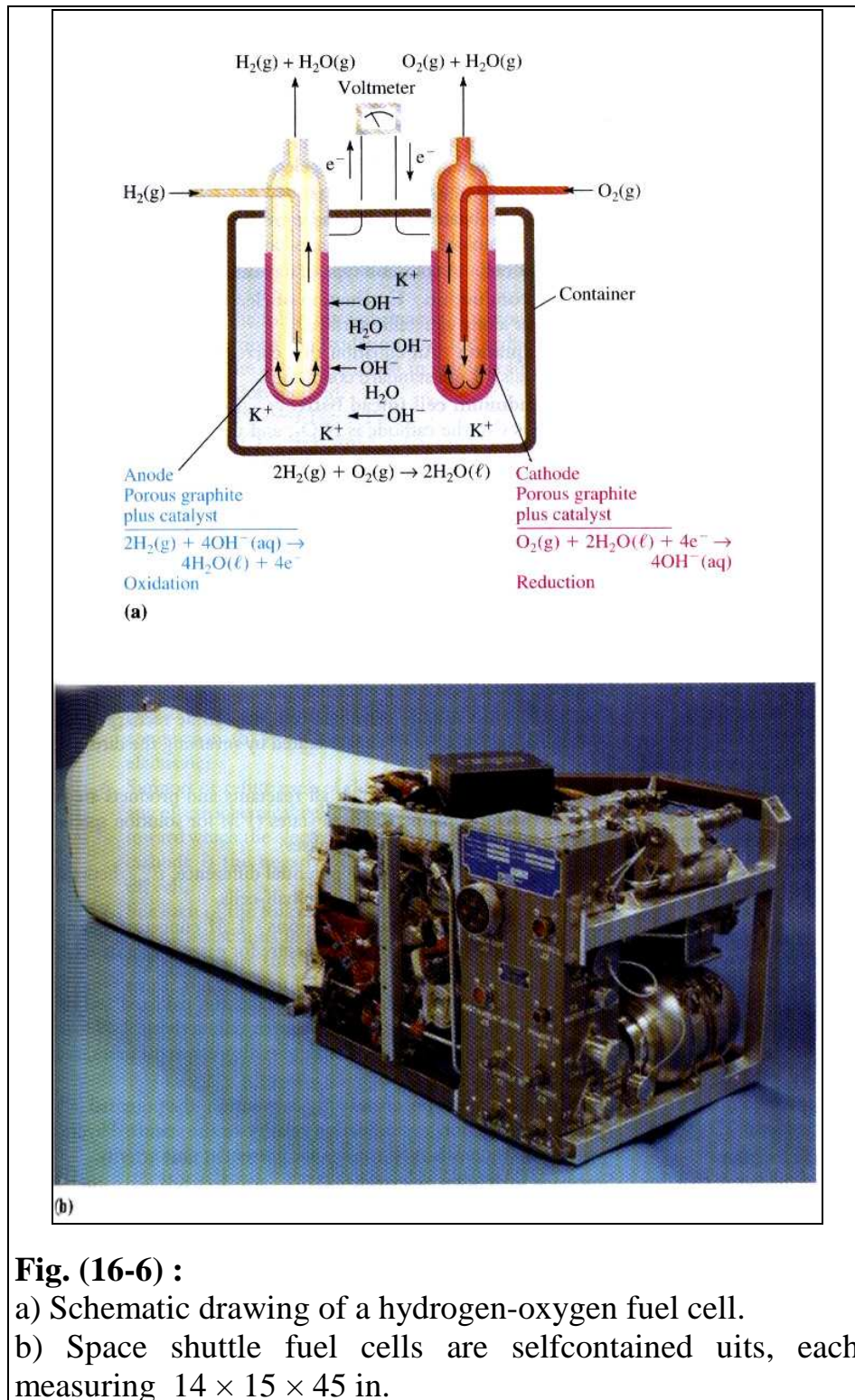
الفصل السادس عشر : خلايا الوقود

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزالي

**Fig. (16-5) :** Schematic drawing of a hydrogen-oxygen fuel cell

الفصل السادس عشر : خلايا الوقود

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزالي

**Fig. (16-6) :**

a) Schematic drawing of a hydrogen-oxygen fuel cell.

b) Space shuttle fuel cells are self-contained units, each measuring $14 \times 15 \times 45$ in.

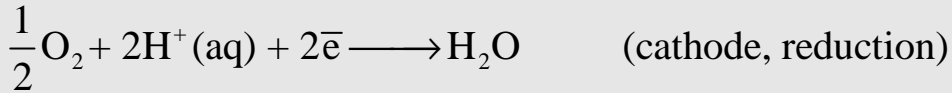
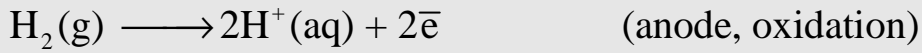
الفصل السادس عشر : خلايا الوقود

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزازي

خلايا الوقود ذات غشاء التبادل البروتوني

Proton Exchange Membrane Fuel Cell

خلايا الوقود هيدروجين-أكسجين تنتج طاقة كهربائية من أكسدة الهيدروجين في خلية كهروكيميائية. نصفي التفاعل في الوسط الحامضي هما :



غاز الهيدروجين يضخ (pumped) الى المصعد، وغاز الأكسجين أو الهواء يضخ الى المهبط. كما في الشكل (١٦-٧).

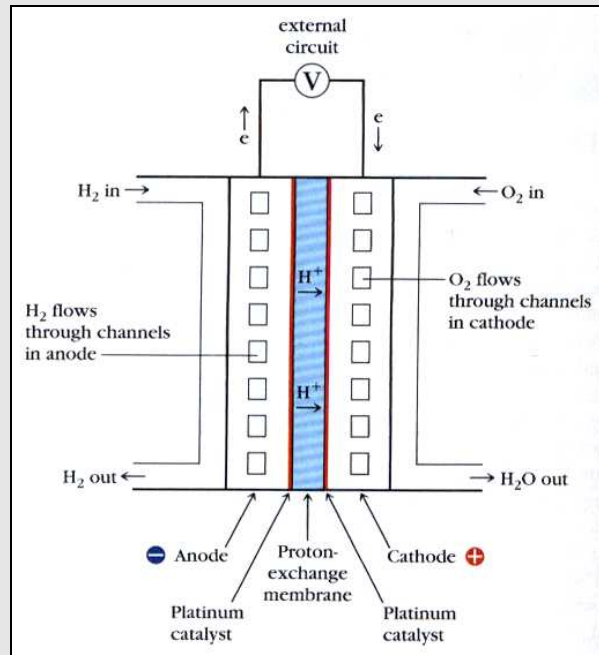
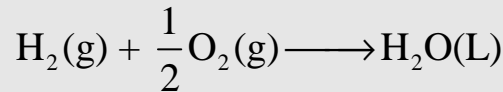


Fig. (16-7) : A proton-exchange membrane H₂/O₂ fuel cell. The anode chamber oxidizes H₂. The cathode chamber reduces O₂

الفصل السادس عشر : خلايا الوقود

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزازي

أقطاب الجرافيت تحاط بحفازات (catalysts) تحتوي البلاتين. ويفصل القطبان بغشاء شبه مسامي (شبه منفذ) (semipermeable membrane) يسمى غشاء التبادل البروتوني (proton-exchange membrane (PEM)، والذي هو عبارة عن صفيحة (sheet) بلاستيكية رقيقة – تسمح فقط بمرور أيونات الهيدروجين (H^+) ولا تسمح بمرور الإلكترونات. والإلكترونات يجب أن تمر خلال دائرة خارجية، حيث يمكن استخدام هذه الإلكترونات لعمل شغل (perform work). والتفاعلات الكهروكيميائية تحفز (are aided) بواسطة حفازات البلاتين على كلا جهتي الغشاء PEM والتي على اتصال مع المصعد والمهبط. أيونات الهيدروجين المتجهة عند المصعد تمر خلال (PEM) إلى المهبط. وعند المهبط فإن أيونات الهيدروكسيد المنتجة بواسطة اختزال الأكسجين تتفاعل مع البروتونات لتنتج الماء. والتفاعل الكلي لخلية الوقود هو :



والجهد الناتج حوالي (0.7 V). وللحصول على جهد أعلى (higher voltage) ، فإن خلايا الوقود ترص وتوصل على

الفصل السادس عشر : خلايا الوقود

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزاري

التسلسل (connected in series). ويمكن لخلايا الوقود (PEM fuel cells) أن تعمل عند درجة حرارة (80 °C). والهيدروجين النقي الذي يحتاج إليه في خلايا الوقود (PEM fuel cell) له مشكلة في استخدامه وهي أن فالهيدروجين النقي قابل للاشتعال (flammable) ومن الصعوبة أن يخزن (difficult to store) ويوزع.

وهناك مصادر أخرى للهيدروجين أكثر جاذبية وباستخدام جهاز يدعى (reformer) الذي يمكنه أن يحول وقود الهيدروكربون (مثل الغاز الطبيعي) أو الكحول (مثل الميثانول) الى هيدروجين، والذي يمكن عندئذ أن يغذي خلية الوقود.

الفصل السابع عشر البطاريات

17th Chapter Batteries

الفصل السابع عشر : البطاريات

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزاري

الفصل السابع عشر**البطاريات****Batteries****البطاريات الشائعة****Common Batteries**

الخلايا الجلفانية تشمل مصادر الطاقة المريحة والمحمولة (convenient, portable sources of energy) والتي نسميها بطارية (battery). بعض البطاريات مثل بطاريات الوميض الشائعة (common flashlight battery) تتألف من خلية أحادية (single cell) بينما أنواع أخرى مثل بطاريات السيارة فإنها تتألف من عدد من الخلايا. ويمكن تصنيف البطاريات كخلايا أولية (primary) أو ثانوية (secondary) بالإعتماد على ما إذا كانت التفاعلات عند المصعد والمهبط يمكن عكسها.

في الخلايا الأولية (primary battery) فإن التفاعلات الكيميائية الكهربائية ليس من السهل أن تعكس، لذلك عندما تستهلك المتفاعلات (used up) فإن الخلية تصبح ميتة (dead) ويجب التخلص منها (must be discarded). بالمقابل، فإن الخلايا الثانوية (والتى أحياناً تدعى بخلايا التخزين (storage battery) أو "بطاريات يمكن شحنها")

الفصل السابع عشر : البطاريات

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزاري

(rechargeable battery) تستخدم تفاعلاً كهروكيميائياً يمكن عكسه (can be reversed) ، لذلك فإن هذا النوع يمكن إعادة شحنه (can be recharged).

الخلايا الأولية (الابتدائية) Primary Batteries

١) **الخلية الجافة (خلية لي كلانشيه)** (Dry Cell (Leclanche' Cell)

لسنوات مضت، اخترعت الخلية الجافة (dry cell) بواسطة جورج لي كلانشيه (Georges Leclanche) في عام ١٨٦٦م، وكانت المصدر الرئيس (major source) للطاقة (الوميض flashlight) والألعاب (toys) (أنظر الأشكال (١-١٧) – (١٧-٥)).

تكوينها :

تتألف هذه الخلية من :

١) جدار من الخارصين يمثل المصعد. ويفصل عن الكيماويات الأخرى بورق مسامي (porous paper) والذي وظيفته كالقنطرة الملحية.

٢) قضيب من الجرافيت يمر بمركز الخلية الجافة يمثل المهبط والذي هو غير نشط (unreactive) ويدخل (inserted) داخل خليط رطب (moist mixture) يملأ الفراغ بين القطبين

الفصل السابع عشر : البطاريات

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزازي

ويتألف من كلوريد الأمونيوم (NH_4Cl) وكلوريد الخارصين (ZnCl_2) وأكسيد المنجنيز (IV) (MnO_2).

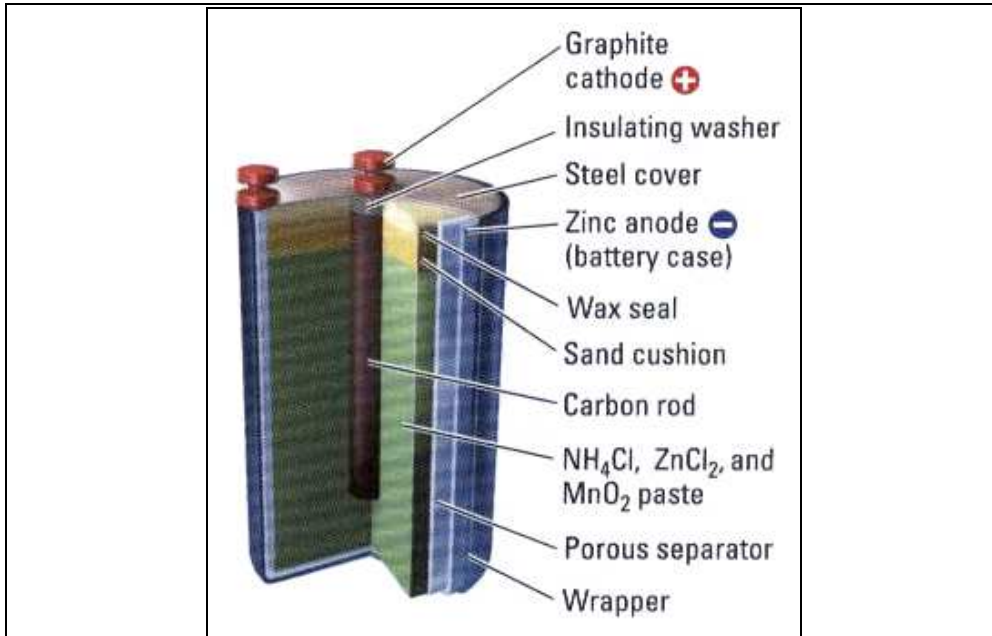


Fig. (17-1) : Leclanche dry cell. It contains a zinc anode (the battery container), a graphite cathode, and electrolyte consisting of a moist paste made of NH_4Cl , ZnCl_2 , and MnO_2

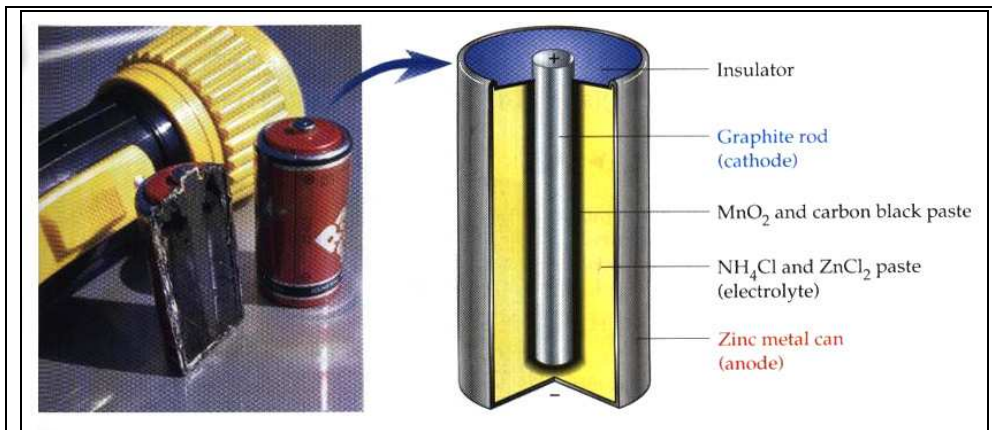
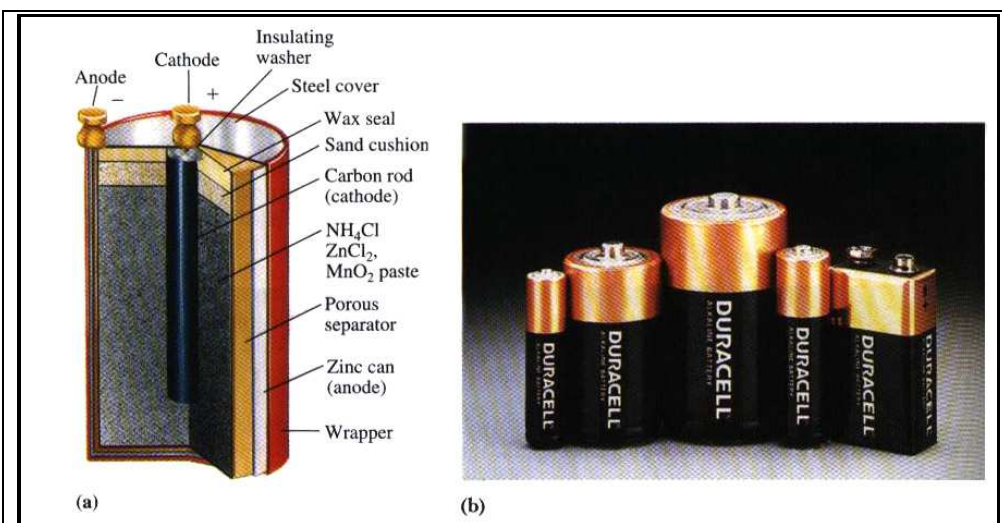


Fig. (17-2) : Leclanche' dry cell and a cutaway view.

الفصل السابع عشر : البطاريات

إعداد / د. عمر بن عبد الله الهزالي

**Fig. (17-3) :**

a) The Leclanche' cell is a dry cell that generates a potential difference of about 1.6 V.

b) Some commercial alkaline dry cells.

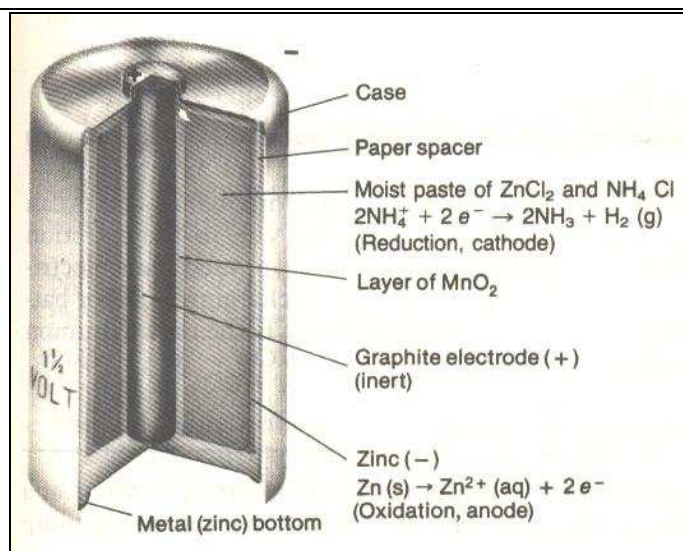
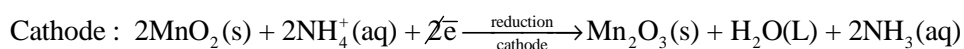
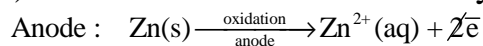
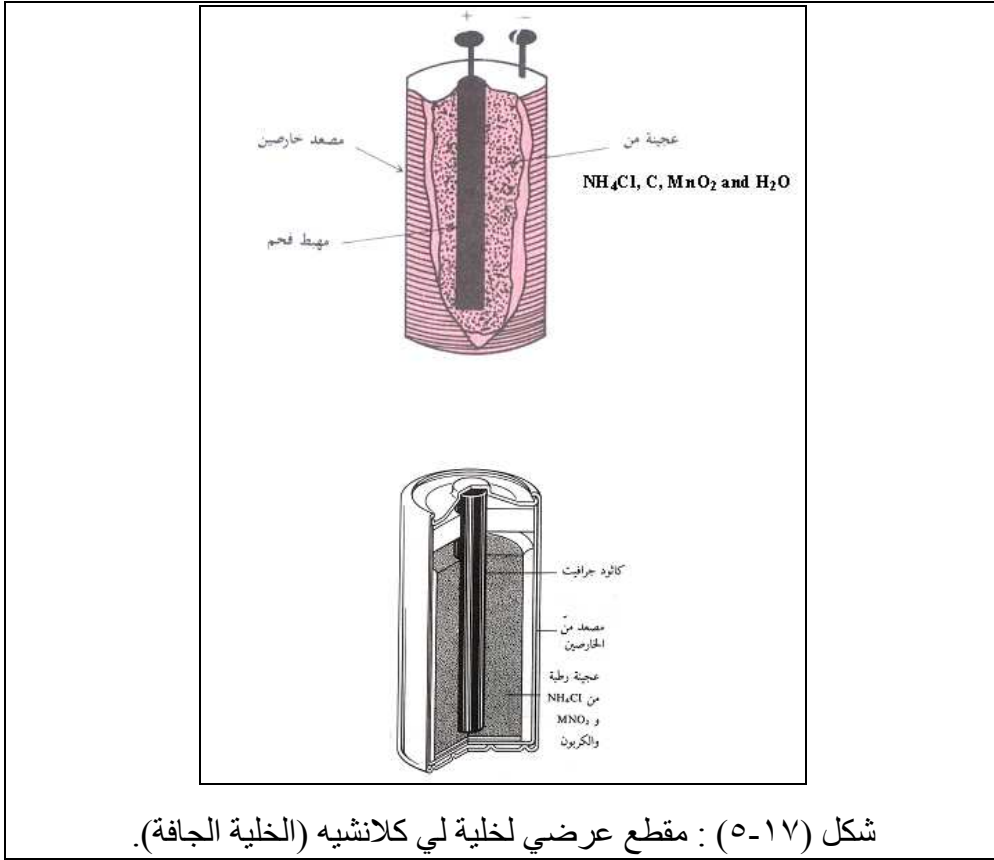


Fig. (17-4) : A representation of a typical dry cell that generates a potential difference of about 1.5 volts.

الفصل السابع عشر : البطاريات

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزالي

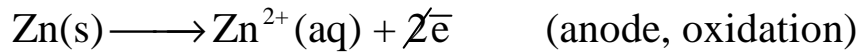


س) لماذا سميت الخلية الجافة بهذا الاسم؟

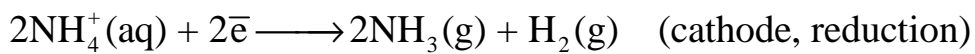
بسبب أن كمية الماء فيها قليلة نسبياً.

س) ما هي تفاعلات المصعد والمهبط في خلية لي كلانشيه الجافة؟

الخارصين يتأكسد :



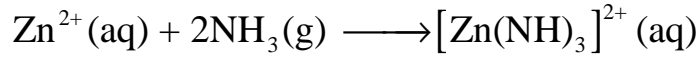
وتختزل أيونات الأمونيوم :



الفصل السابع عشر : البطاريات

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزاري

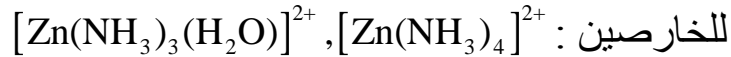
والأمونيا (NH₃) الناتجة من الإختزال تتفاعل مع أيونات الخارصين (Zn²⁺) لتكون معقد (خارصين-أمونيا) (zinc-ammonia complex) والذي يمنع نمو وتراكم غاز الأمونيا



وفي حالة سحب كمية كبيرة من التيار من الخلية فإن الأمونيا الناتجة (NH₃) عند قطب الجرافيت تكون طبقة عازلة حول قطب الجرافيت.

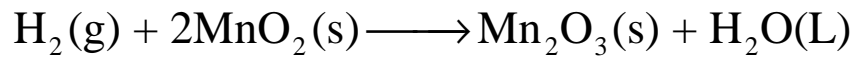
س) كيف يمنع تكون مثل هذه الطبقة العازلة في الظروف العادية؟

ج) تكون الطبقة العازلة يمكن أن يمنع نتيجة لهجرة أيونات الخارصين الى المهبط حيث تتفاعل مع جزيئات الأمونيا ويتكون مركبات معقدة

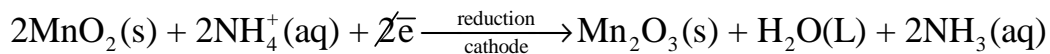


والهيدروجين المتكون عند المهبط يؤكسد بواسطة MnO₂ في الخلية، وهذا التفاعل يمنع من تراكم الهيدروجين

:(prevent hydrogen accumulation)



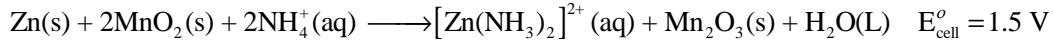
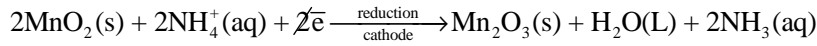
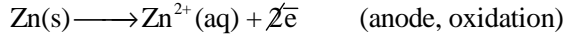
ويمكن كتابة تفاعل الإختزال كما يلي :



الفصل السابع عشر : البطاريات

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزالي

والتفاعل الكلي للخلية والذي ينتج جهداً قدره (1.5 V) عبارة عن جمع تفاعلي الأكسدة والإختزال :



س) علل : من الملاحظ أن البطارية الجافة المستخدمة للإضاءة (flashlight) عند استعمالها لمدة ساعة تقريباً فإن البطارية تبدو كما لو اضمحلت، ولكن بتركها بدون استخدام لبعض الوقت فإنه يلاحظ أن التيار يتولد من جديد؟

ج) السبب يعود الى أنه عندما تترك لفترة من الوقت فإنه تحدث تفاعلات وهجرات أيونية بحيث تزيل نواتج التفاعل السابق من جوار الأقطاب.

س) ما أهم استخدامات البطارية الجافة ؟

تستعمل لأغراض الإضاءة، الراديو، المسجلات... الخ

ومن عيوب خلية لي كلانشيه هي حدوث تفاعل بطيء حتى وإن لم يسحب تيار (even current is not being drawn). وكنتيجة لذلك، فإن الخلايا المخزنة بالمستودعات (stored cells) تستهلك

الفصل السابع عشر : البطاريات

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزاري

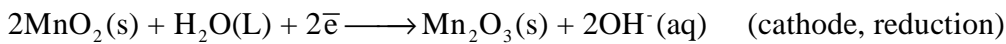
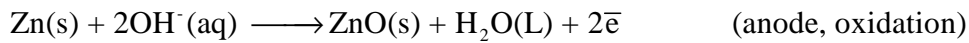
(run down) وتميل الى أن تملك حياة قصيرة عند تخزينها
(tend to have a short shelf life).

٢) الخلايا الجافة القلوية (The alkaline dry cells)

وهي نوع مطور لخلية لي كلانشيه والتي فيها الإليكتروليت
الحامضي (NH₄Cl) لخلية لي كلانشيه يستبدل بمحلول قاعدي
(replaced by a basic electrolyte)، ويمكن أن يكون إما
هيدروكسيد الصوديوم (NaOH) أو هيدروكسيد البوتاسيوم
(KOH).

وهذه الخلايا القلوية (alkaline battery) الغالية في ثمنها تغلبت
(overcome) على بعض مشاكل الخلية الجافة وهي تنتج جهداً
قدره (1.54 V). وهي تستخدم الخارصين كمصعد إلا أن الوسط
قلوي (pH > 7).

وكما في خلية لي كلانشيه فإن تفاعلات الأقطاب تتضمن أكسدة
الخارصين واختزال أكسيد المنجنيز :



ويمكن كتابة تفاعل الإختزال كما يلي :



الفصل السابع عشر : البطاريات

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزاري

تآكل مصعد الخارصين هو التفاعل الهام تحت الظروف الحامضية بسبب أن الخارصين يتفاعل مع (H^+) ليعطي $(Zn^{2+}(aq))$ و $H_2(g)$. بينما تحت الظروف القاعدية فإن الخارصين يتآكل ببطء وبالتالي فإن الخلية القاعدية تملك حياة أطول (longer life). ومما تتميز به الخلية القاعدية أيضاً أنها تنتج طاقة أعلى وتياراً أكثر ثباتاً (more stable current) وجهد أعلى بسبب فعالية أكثر لانتقال الأيون في المحلول القلوي.

٣) خلية (بطارية) الزئبق (Mercury Cell Battery)

وهي تستخدم في الساعات (watches)، الآلات الحاسبة (calculators) منظم ضربات (نبضات) القلب (heart pacemakers)، السماعات (المساعد السمعي) (hearing aid)، الكاميرات (cameras)، وبقية الأجهزة الأخرى التي تتطلب وتفضل بطاريات ذات حجم صغير.

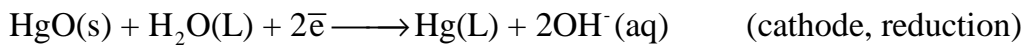
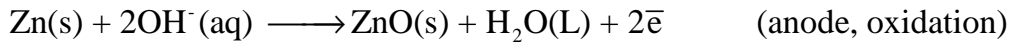
وفي خلية الزئبق (الأشكال (١٧-٦) – (١٧-٨)) يكون المصعد أيضاً هو الخارصين (Zn) كما في خلية لي كلانشيه والخلية القلوية، لكن المهبط عبارة عن صلب steel (غالباً الحديد) على اتصال مع أكسيد الزئبق (HgO) (mercury(II) oxide) في وسط قاعدي من هيدروكسيد البوتاسيوم (KOH) وهيدروكسيد الخارصين $(Zn(OH)_2)$

الفصل السابع عشر : البطاريات

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزاري

تفاعلات بطارية الزئبق :

وفيها يتأكسد الخارصين عند المصعد (الأنود) ويختزل أكسيد الزئبق (HgO) عند المهبط (الكاثود) :



وبالرغم من أن بطاريات الزئبق يمكن أن تصنع بأحجام صغيرة، إلا أنها قادرة على إعطاء جهد ثابت (حوالي (1.3 or 1.35V) لفترة طويلة من الزمن.

إن الزئبق ومركباته تتميز بالسمية لذلك فالتخلص السليم (proper disposal) لبطاريات الزئبق أمر مطلوب. ويتم ما أمكن إعادة تصنيع البطاريات المستخدمة لاسترداد الزئبق منها بسبب سميته (because of its toxicity).

الفصل السابع عشر : البطاريات

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزالي

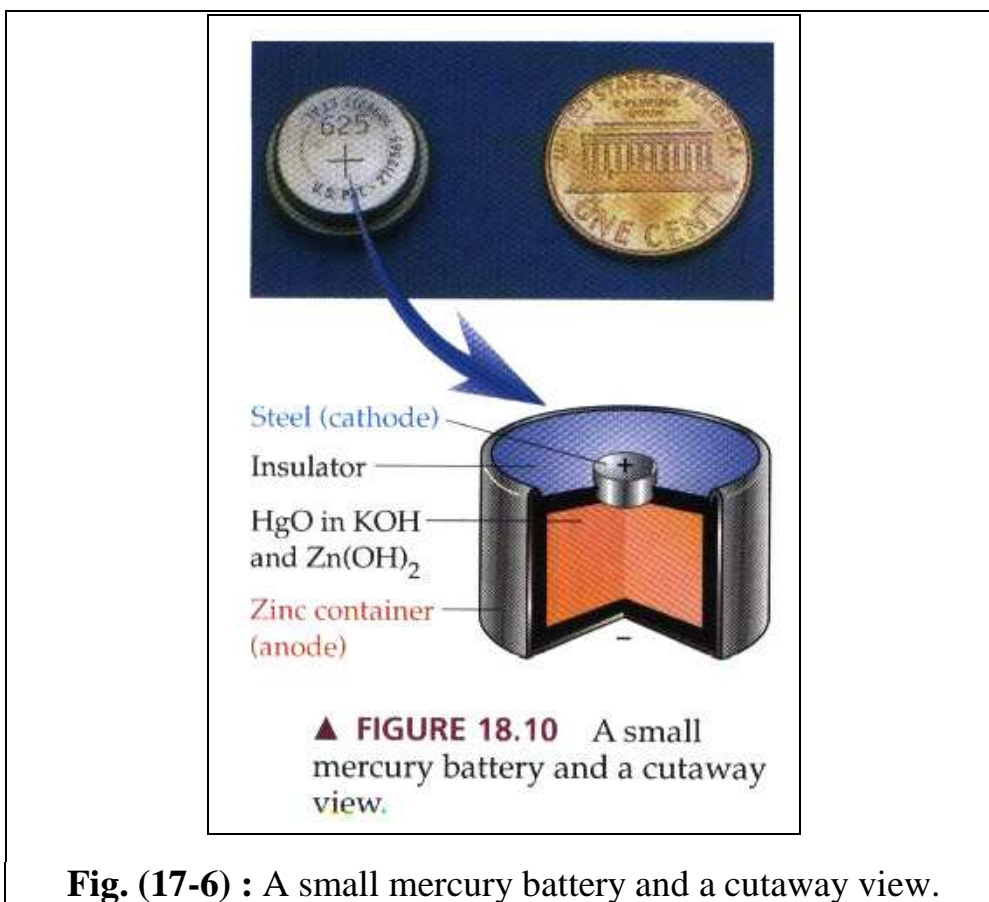
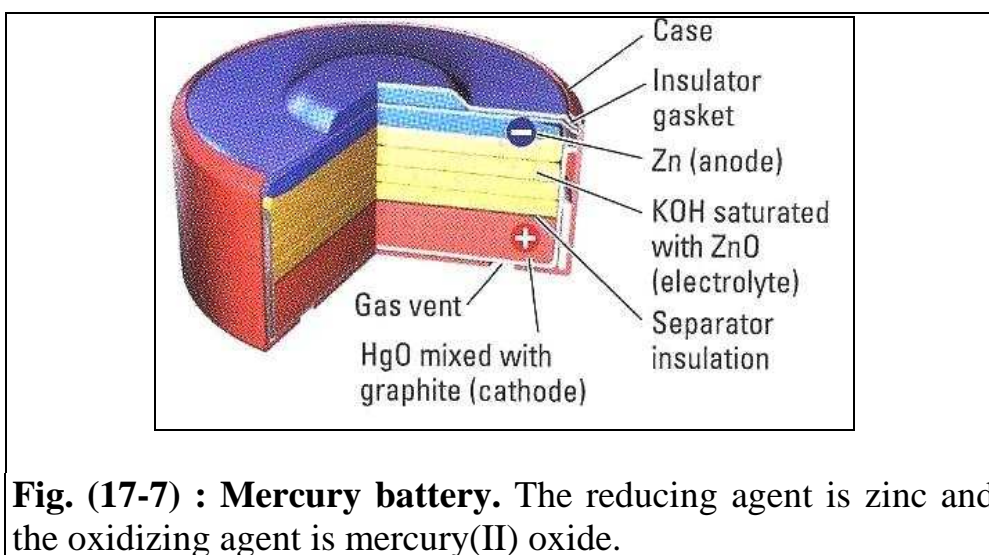


Fig. (17-6) : A small mercury battery and a cutaway view.



الفصل السابع عشر : البطاريات

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزالي

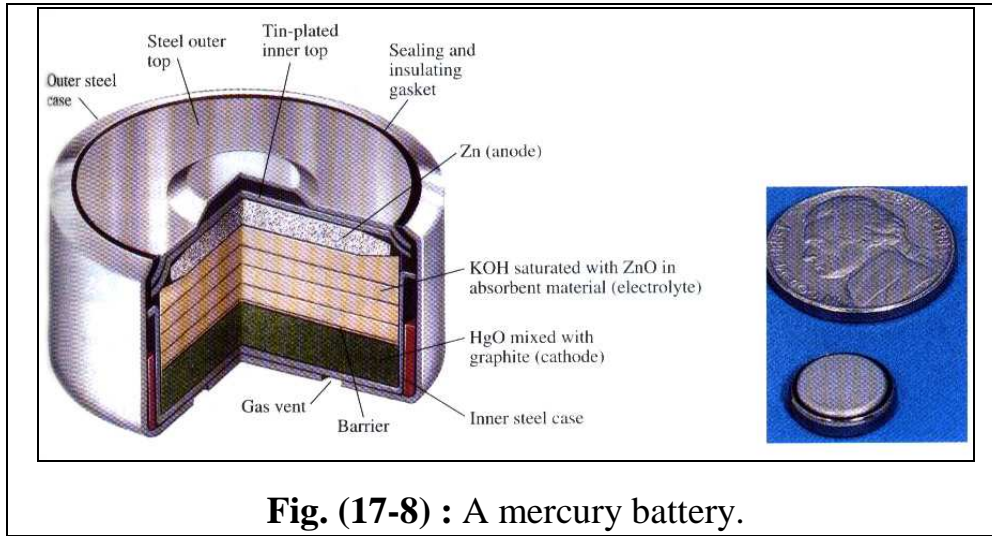


Fig. (17-8) : A mercury battery.

الفصل السابع عشر : البطاريات

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزالي

ثانياً : البطاريات الثانوية**Secondary Batteries**

البطاريات الثانوية بطاريات قابلة للشحن (rechargeable) عندما تفرغ (discharge) بسبب أن نواتج الأكسدة تبقى (remain) عند المصعد ونواتج الإختزال تبقى عند المهبط. وكننتيجة لذلك، إذا عكس (reversed) اتجاه تدفق الإلكترونات فإن تفاعلات المصعد والمهبط تعكس وبالتالي يعاد توليد (regenerated) المتفاعلات (reactants). والبطاريات الثانوية يمكن أن تفرغ (discharged) ويعاد شحنها (recharged) مئات أو آلاف المرات (hundreds or even thousands of times) وذلك بتمرير تيار خارجي بحيث يمكن عكس التفاعلات السابقة ومن ثم استخدام البطارية من جديد كمصدر للتيار الكهربائي (جلفانية).

ومن الأمثلة على البطاريات الثانوية بطاريات السيارات، وبطاريات النيكاد (nicad) أي بطاريات نيكل-كادميوم (nickel – cadmium).

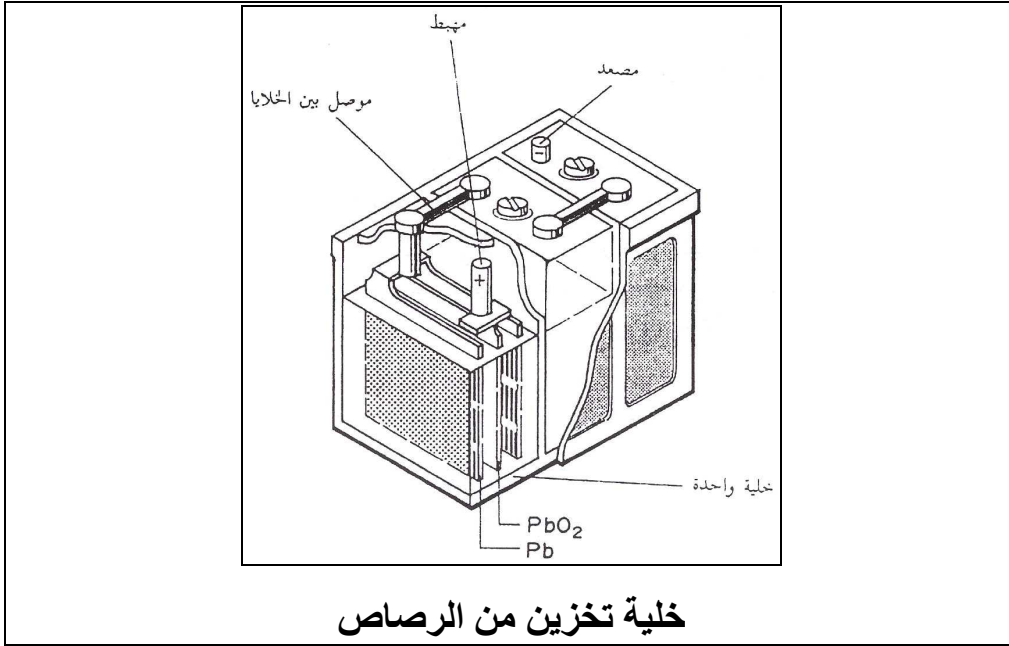
ويطلق على تلك البطاريات عند استخدامها ببطاريات القدرة الكهربائية (batteries for electric power) أي تلك البطاريات التي يمكنها توليد الكهرباء نتيجة لحدوث تفاعل كيميائي

الفصل السابع عشر : البطاريات

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزازي

خلال التفريغ الكهربائي بشكل مشابه لما يحدث في الخلية الفولتية (الجلفانية).

(١) خلية مركم الرصاص (بطارية رصاص - حمض)
(Lead- Acid Storage Batteries)



بطارية السيارة (automobile battery) المألوفة هي المعروفة ببطارية رصاص - حمض التخزينية (lead - acid storage) وهي من البطاريات الثانوية ذات الجهد (12 V) وتتألف من ست خلايا فولتية موصلة بالتسلسل (أنظر الأشكال (٩-١٧) - (١٧-١٣)). وكل خلية تحتوي على أقطاب معدن الرصاص المسامي (الإسفنجي) (porous metallic lead electrodes) كمصعد، وأقطاب ثاني أكسيد الرصاص (lead (IV) oxide electrodes)

الفصل السابع عشر : البطاريات

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزازي

كمهبط، بوضع تبادلي مغمورة (immersed) في إلكتروليت من حمض الكبريت المائي (aqueous sulfuric acid) ويفصل بين المصعد والمهبط بقطع من الفحم أو الليف الزجاجي (glass fiber).

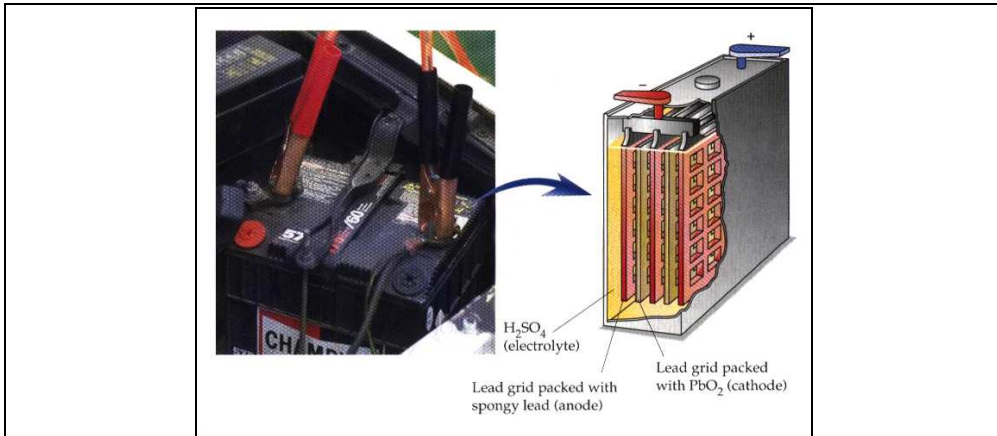
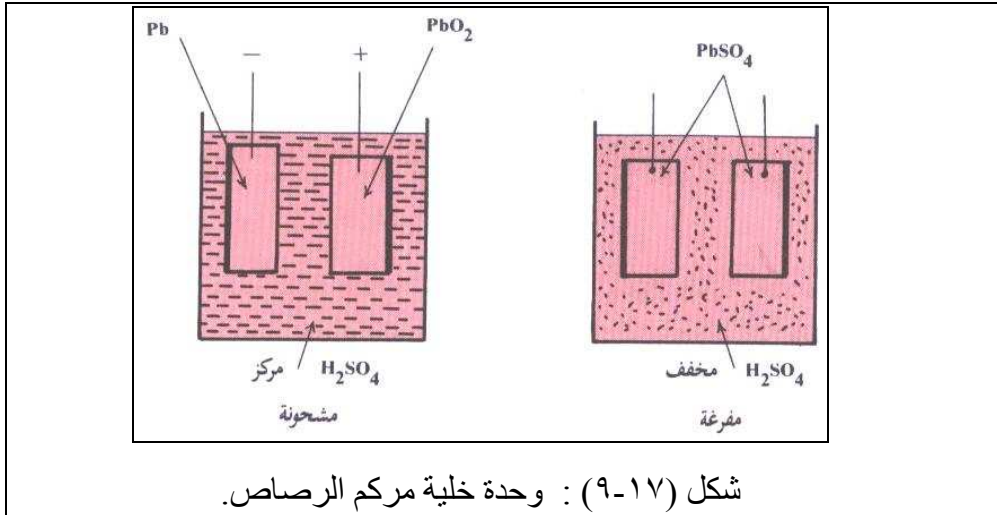
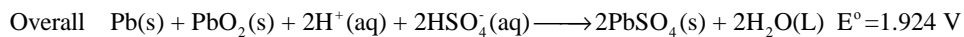
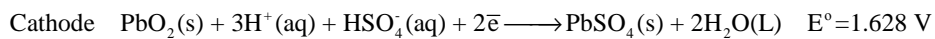
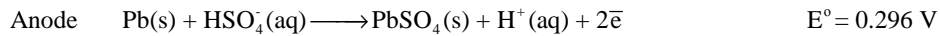


Fig. (17-10) : A lead storage battery and a cutaway view of one cell. Each electrode consists of several grids with a large surface area so that the battery can deliver the high currents required to start an automobile engine. The electrolyte is aqueous sulfuric acid.



الفصل السابع عشر : البطاريات

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزازي

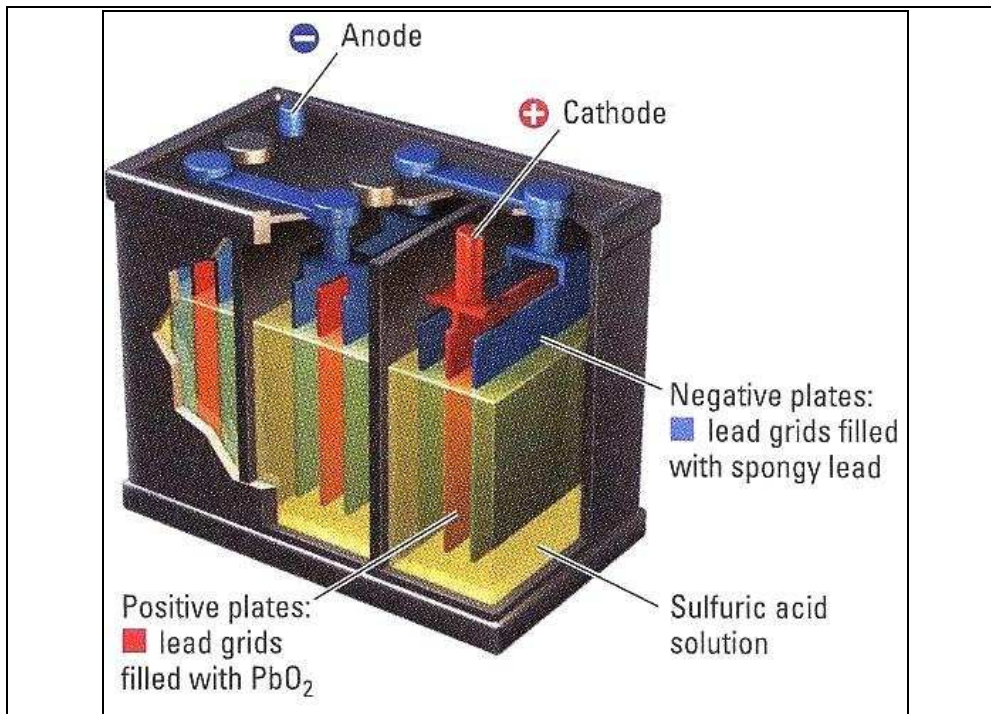


Fig. (17-11) : Lead-acid storage battery. The anodes are lead grids filled with spongy lead. The cathodes are lead grids filled with lead(IV) oxide, PbO₂. Each cell produces a potential of about 2 V. Six cells connected in series produce the desired overall battery voltage.

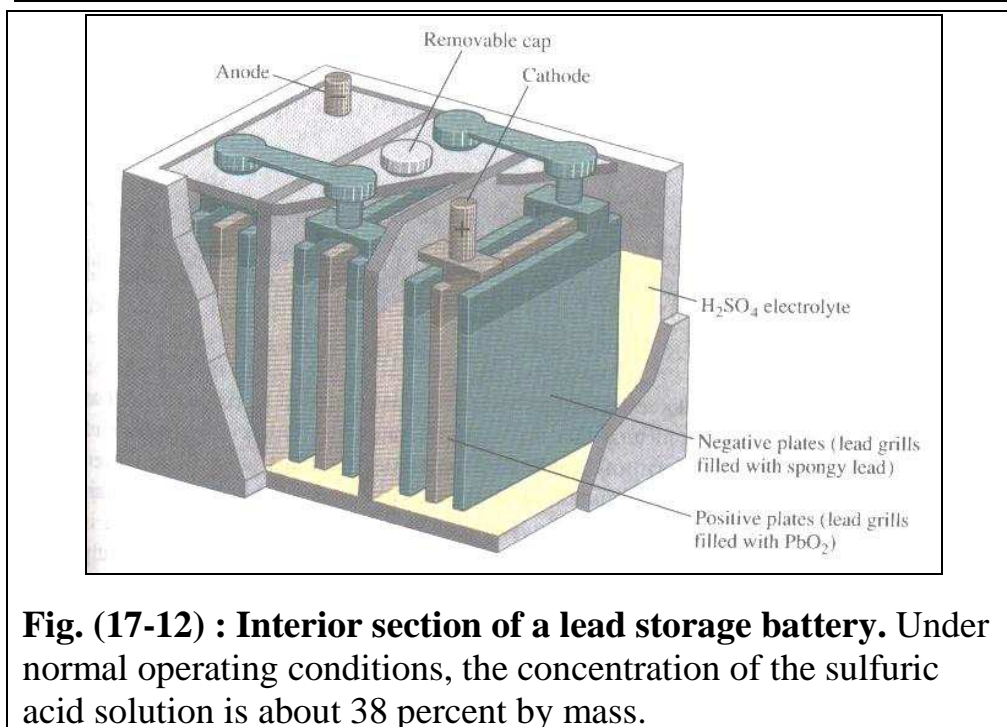


Fig. (17-12) : Interior section of a lead storage battery. Under normal operating conditions, the concentration of the sulfuric acid solution is about 38 percent by mass.

الفصل السابع عشر : البطاريات

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزازي

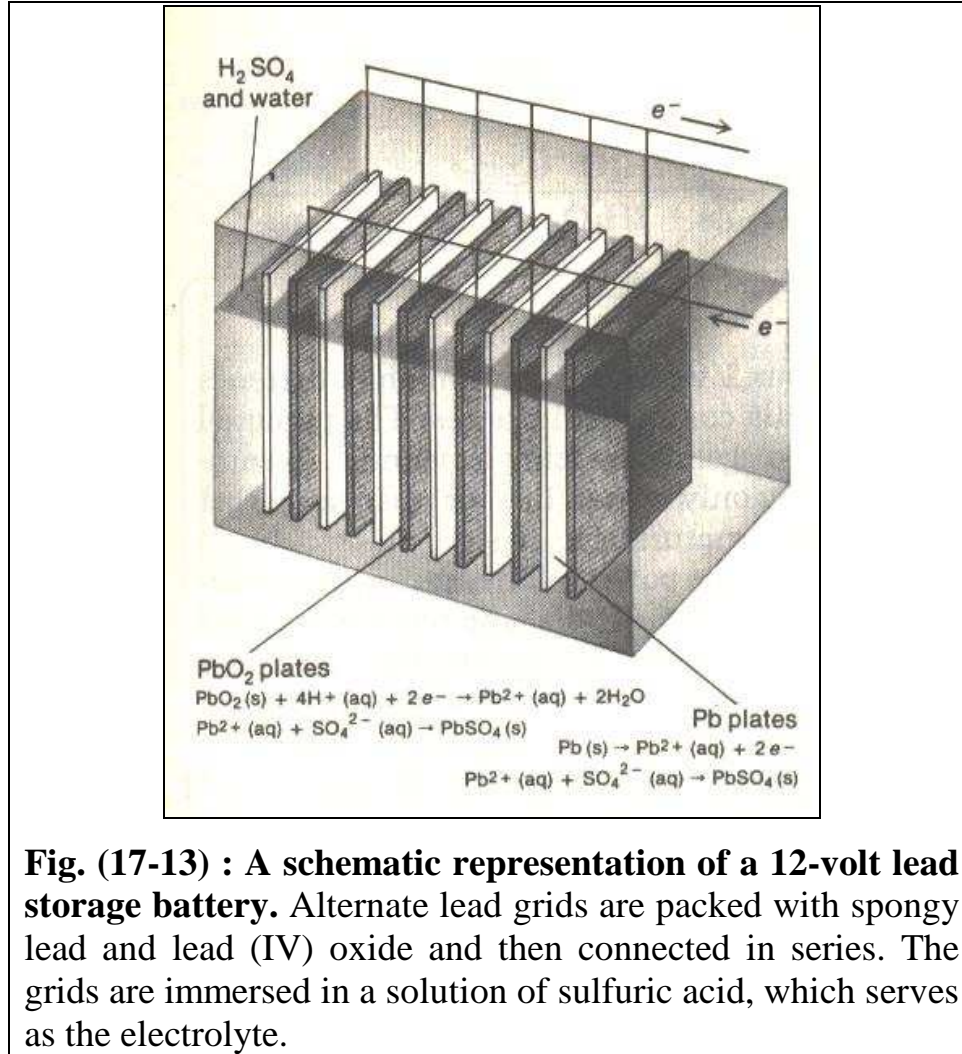
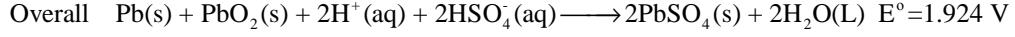
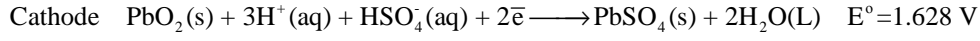
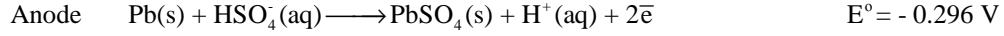


Fig. (17-13) : A schematic representation of a 12-volt lead storage battery. Alternate lead grids are packed with spongy lead and lead (IV) oxide and then connected in series. The grids are immersed in a solution of sulfuric acid, which serves as the electrolyte.

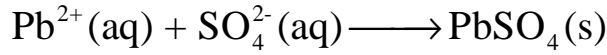
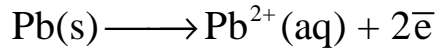
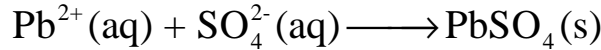
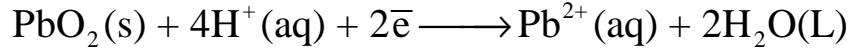
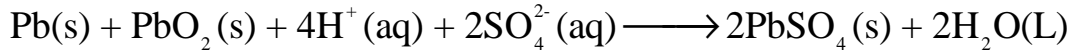
وعندما ينتج هذا النوع من البطاريات تياراً كهربائياً فإن معدن الرصاص يتأكسد الى أيونات الرصاص (Pb^{2+}) الذي يترسب في الحال على هيئة كبريتات الرصاص (PbSO_4) عند المصعد، وثاني أكسيد الرصاص (PbO_2) يختزل الى أيونات الرصاص (Pb^{2+}) التي هي أيضاً تترسب على هيئة كبريتات الرصاص عند المهبط.

الفصل السابع عشر : البطاريات

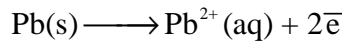
إعداد / د. عمر بن عبد الله الهزازي



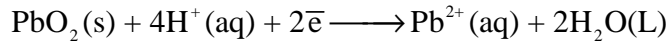
ويمكن تفصيل تفاعلات المصعد والمهبط على النحو التالي :

تفاعل المصعد :**تفاعل المهبط :****والتفاعل الكلي هو :**

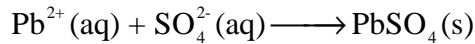
وهو ناتج من الجمع الجبري للتفاعلات :



at anode



at cathode



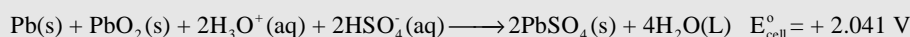
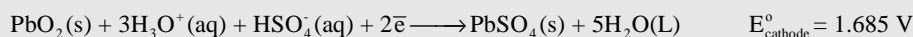
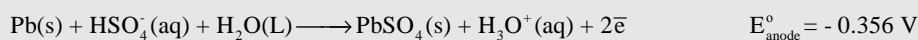
at anode and cathode

الفصل السابع عشر : البطاريات

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزازي

وبالتعبير عن أيونات الهيدروجين (H^+) بأيونات الهيدرونيوم

(H_3O^+) فإن المعادلات السابقة تصبح على الصورة التالية :



والجهد من الخلايا الست المتصلة على التسلسل (in series) في

بطارية السيارة العادية يعطي جهداً كلياً مقداره (12 V).

ولنفهم لماذا بطارية الرصاص التخزينية يمكن إعادة شحنها، لاحظ

أن كبريتات الرصاص ($PbSO_4$) المتكونة عند كلا القطبين تمتاز

بأنها مركب غير ذائب (insoluble compound) والذي غالباً

يبقى على سطح القطب (mostly stays on the electrode

surface). وكنتيجة لذلك، يبقى قابلاً (available) للتفاعل العكسي.

ولشحن البطارية الثانوية، فإن مصدراً للتيار المباشر (source of

direct electrical current) تزود (is supplied) به البطارية وبذلك

فإن الإلكترونات تجبر على التدفق في الإتجاه المعاكس

(in the direction opposite) لما كان عليه عند تفريغ

البطارية (when the battery was discharged). وهذا

يجعل التفاعل الكلي للبطارية (overall battery reaction) ينعكس

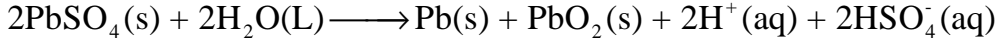
(to be reversed) ويعيد توليد المتفاعلات

الفصل السابع عشر : البطاريات

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزاري

(regenerate the reactants) التي في الأصل تنتج جهد و تيار

البطارية :



وبالتالي حصلنا من جديد على المتفاعلات التي يمكنها أن تتفاعل

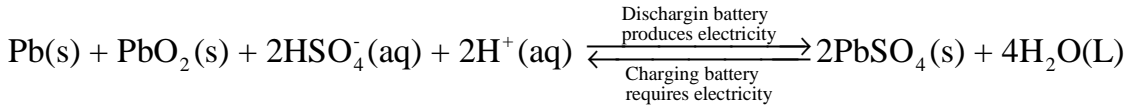
لتولد الكهرباء من جديد :



وبالتالي يمكن كتابة تفاعل الخلية الكلي لبطارية رصاص- حمض

التخزينية على هيئة تفاعل عكسي بسهمين متعاكسين على النحو

التالي :



والسهم من اليمين الى اليسار كتب فوقه عبارة : "تفريغ البطارية

ينتج كهرباء"

والسهم من اليسار الى اليمين كتب أسفل منه عبارة "شحن

البطارية يتطلب كهرباء".

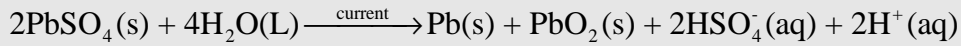
والتفريغ العادي لبطارية السيارة يحدث أثناء القيادة.

الفصل السابع عشر : البطاريات

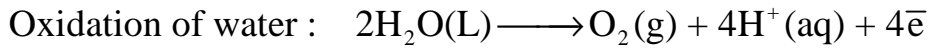
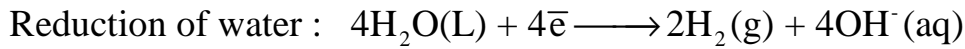
إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزالي

س) هل يمكن استعادة نشاط بطارية السيارة؟ وكيف؟

نعم يمكن استعادة نشاط البطارية بتمرير تيار معاكس بحيث تنعكس التفاعلات الحادثة فيها، وفي هذه الحالة فإن البطارية تعمل كما لو كانت خلية إلكترووليتية (خلية تحليل كهربائي) ، والتفاعل الكلي فيها هو عكس التفاعل السابق أي :



وتتراكم كبريتات الرصاص الناتجة (PbSO_4) عند القطبين مؤدية الى التغطية الجزئية لصفائح الرصاص وثاني أكسيد الرصاص. وعند عمل البطارية كمصدر للتيار فإن تركيز الحمض (H_2SO_4) (يتحول الحمض الى ماء) كما في معادلة التفاعل الكلي. بالإضافة الى التفاعل العكسي الكلي السابق للبطارية، فإن الشحن (charging) يختزل قليلاً من الماء عند المهبط، ويؤكسد قليلاً من الماء عند المصعد.



وهذه التفاعلات تنتج خليط من الأكسجين والهيدروجين داخل الخلية، والتي إذا أشعلت (accidentally ignited) يمكن أن تنفجر (can explode). لذلك، لا يقرب أي شرارات (sparks)

الفصل السابع عشر : البطاريات

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزاري

أو لهب مفتوح (open flame) بجوار هذه البطارية حتى في النوع المغلق (even the sealed kind). وعندما تعمل البطارية، فإن حمض الكبريت يستهلك (consumed) في كلا تفاعلي المصعد والمهبط، فينتج عن ذلك انخفاض في تركيز حمض الكبريت (الإلكتروليت). وقبل التقديم لبطارية السيارات المطورة المغلقة (modern sealed automotive batteries) فإن كثافة هذه البطارية تقاس باستمرار لتعطي مؤشراً عن حالة شحن البطارية. (to indicate the state of charge of the battery). وبسبب أن حمض الكبريت له كثافة أعلى من كثافة الماء، فإن كثافة حمض البطارية ينخفض عند تفريغ البطارية. وكنتيجة لذلك فإن الكثافة المنخفضة، تعني انخفاض شحن البطارية.

س) كيف يمكن التأكد من حالة البطارية؟
بقياس كثافة الإلكتروليت فيها (H_2SO_4)، فكلما قلت الكثافة كلما دل ذلك على تفريغها.

وفي البطاريات الحديثة المغلقة، فإنه من الصعوبة أن تصل الى الحمض لتقيس كثافته.

الفصل السابع عشر : البطاريات

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزاري

إن بطارية التخزين (رصاص – حمض) نسبياً رخيصة، موثوق بها، وبسيطة، ولها حياة كافية وطويلة (it has an adequate lifetime) قد تصل الى ستة أشهر أو سنة أو أكثر من ذلك وفقاً للاستخدام. والمشكلة الكبرى لهذا النوع من البطاريات وزنها الثقيل (high weight). والبطارية العادية منها تزن رصاصاً يصل ما بين (15 kg) الى (20 kg)، والذي هو مطلوب ليزود بعدد ضخم من الإلكترونات المحتاج إليها لبدء تشغيل محرك السيارة، خاصة في الصباح البارد. والمشكلة الأخرى لهذه لبطاريات أن استخراج الرصاص من خاماته وتصنيعه (mining and manufacturing) والرمي (disposal) للبطاريات المستخدمة (used batteries) يمكنه أن يلوث (contaminate) الهواء والمياه الجوفية (groundwater). لذلك فإن هذه البطاريات يجب إعادة تصنيعها (should be recycled) بواسطة الشركات المجهزة بأدوات السلامة المناسبة.

الفصل السابع عشر : البطاريات

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزازي

٢) بطاريات النيكل – الكادميوم
(Nickel-Cadmium Batteries)**خلية النيكاد (Nicad Cell)**

بطاريات النيكل- كادميوم (شكل (١٧-١٤) – (١٧-١٥)) التي تختصر (ni-cad) أو (nicad) بطاريات ثانوية، شائعة للاستخدام في الآلات الحاسبة والأجهزة المحمولة المزودة بالطاقة الكهربائية (portable power tools) بسبب أنها وبخلاف البطاريات الأخرى الجافة فإنها يمكن إعادة شحنها (rechargeable). ومما تتميز به أيضاً أنها خفيفة الوزن (lightweight)، يمكن أن تكون صغيرة جداً (quite small)، وتنتج جهداً ثابتاً (produce a constant voltage) حتى تفريغها. وهذا يجعلها مفيدة في الأجهزة التالية : كاميرات التسجيل، الراديوهات المحمولة، وأجهزة أخرى كثيرة.

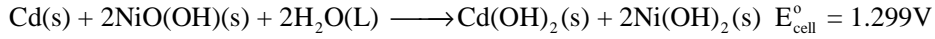
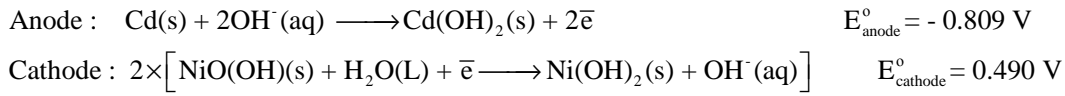
وبطاريات النيكاد يمكن شحنها مرات عدة (can be recharged many times) بسبب أن نواتج التفاعل الصلبة (solid products) (هيدروكسيدات غير ذائبة (insoluble hydroxides) تلتصق بسطوح الأقطاب (adhere to the surface of the electrodes).

الفصل السابع عشر : البطاريات

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزالي

وتفاعل المصعد خلال دورة التفريغ (discharge cycle) هي أكسدة الكادميوم (Cd) ، وتفاعل المهبط هو اختزال مركب النيكل : أوكسي هيدروكسيد النيكل (III) ورمزه NiO(OH) المدعم على معدن النيكل (supported on nickel metal).

وتفاعلات الأقطاب هي كالتالي :

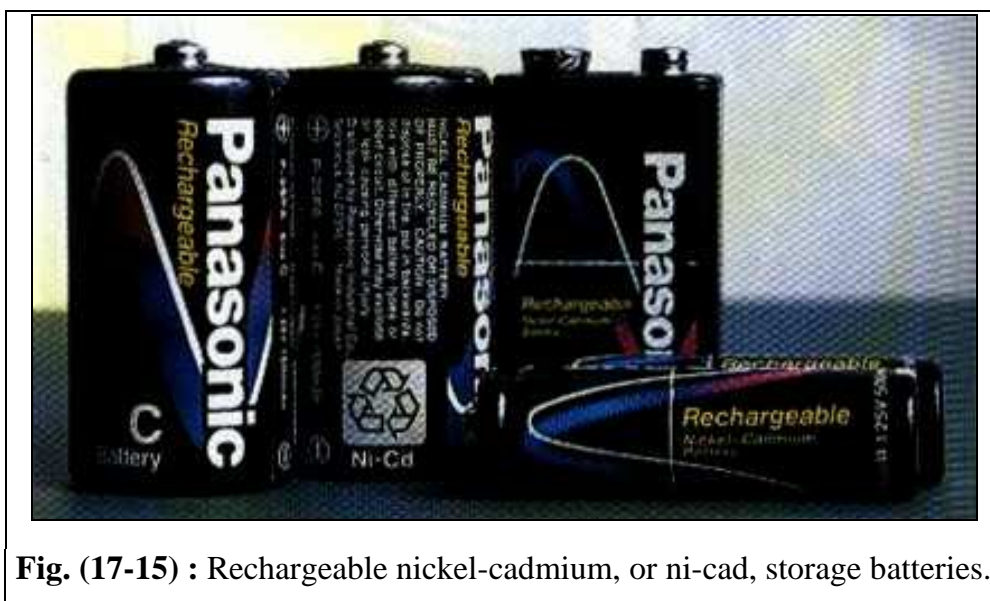
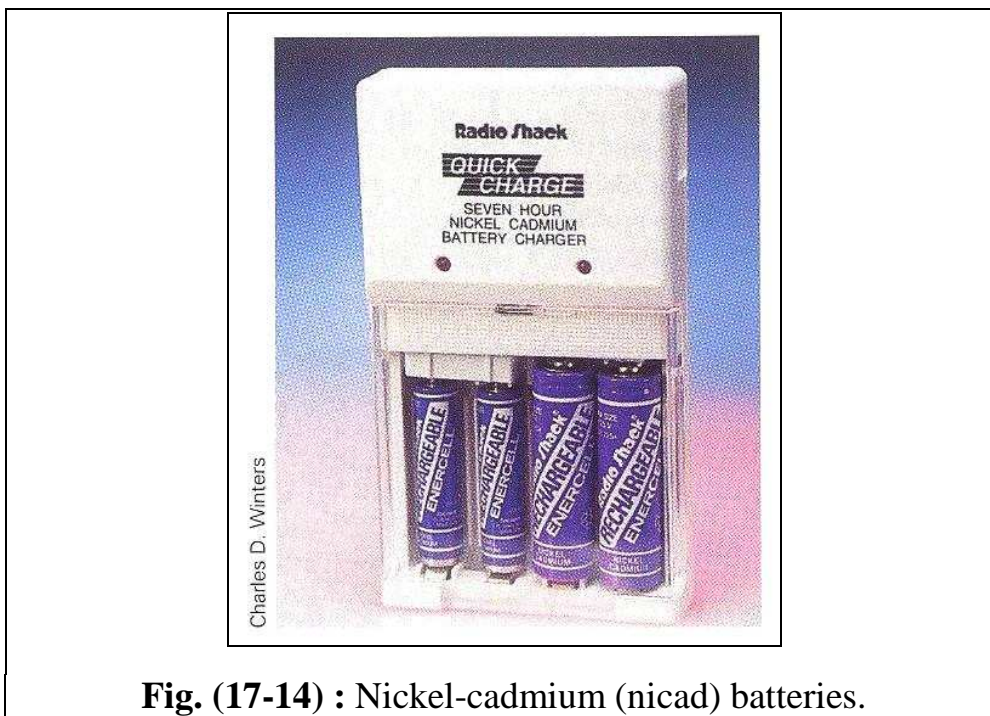


وكما في حالة بطاريات الزئبق فإن بطاريات النيكاد يتخلص منها بشكل سليم (should be disposed of properly) بسبب سمية الكادميوم (toxicity of cadmium) وسمية مركباته.

Write the electrode reactions that take place when a nicad battery is recharged; identify the anode and cathode reactions.

الفصل السابع عشر : البطاريات

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزالي



الفصل السابع عشر : البطاريات

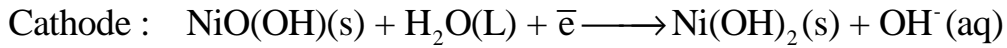
إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزازي

٣) بطاريات نيكل – هيدريد المعدن

Nickel –Metal hydride (NiMH) Battery

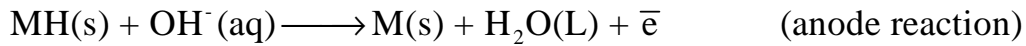
وهذه البطاريات تستخدم في الأجهزة الكهربائية المحمولة، ووحدات الوميض الضوئي في أجهزة التصوير، ومكائن الحلاقة الكهربائية.

وهذا النوع من البطاريات له نفس تفاعل المهبط في بطارية النيكاد (nicad) :

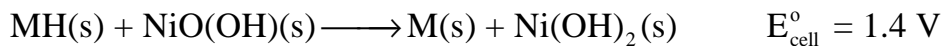
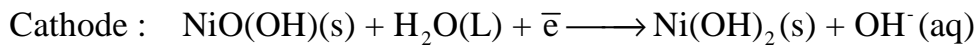
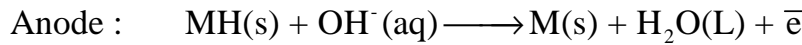


بينما المصعد في هذه البطارية سبيكة معدن (M) غالباً النيكل (often nickel or a rare earth) في إلكتروليت قاعدي (KOH).

إن تفاعل المصعد يؤكسد الهيدروجين الممتص في سبيكة المعدن وينتج الماء (water is produced)



والتفاعل الكلي لهذه الخلية هو :



الفصل السابع عشر : البطاريات

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزاري

ومن أهم فوائد هذا النوع من البطاريات (NiMH) أنها ألغت (eliminates) استخدام الكادميوم الذي يتميز بسميته.

٤) بطاريات الليثيوم (بطاريات أيون الليثيوم)**Lithium-Ion Batteries**

بطاريات الليثيوم (شكل (١٧-١٦) – (١٧-١٧)) يمكن أن يبرهن على أنها بطاريات المستقبل بسبب وزنها الخفيف (كثافتها منخفضة low density) وجهدتها العالي (حوالي 3.0 V or 3.4 V) وهذا الجهد العالي بسبب قوة الإختزال لمعدن الليثيوم (high reducing strength of lithium metal) فهو له جهد أكسدة قياسي أعلى من أي معدن آخر.

كما تتميز بأنها ذات طاقة عالية (very high energy output) مقارنة بوزنها (١مول من الليثيوم ذو الوزن (6.94 g/mol) يمكن أن ينتج مول واحد من الإلكترونات). وهذه البطاريات يمكن إعادة شحنها مئات المرات (hundreds of times). وبسبب هذه المميزات المفضلة (desirable characteristics) فإن بطاريات الليثيوم تستخدم في الهواتف الخلوية (cellular telephones) (الموبايلات – الجوالات)، الكمبيوترات المحمولة (laptop computers) والكاميرات الرقمية

الفصل السابع عشر : البطاريات

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزالي

(digital cameras). وفي العام ٢٠٠١م بيعت أكثر من (900)

مليون بطارية ليثيوم مع مضاعفة العدد سنوياً.

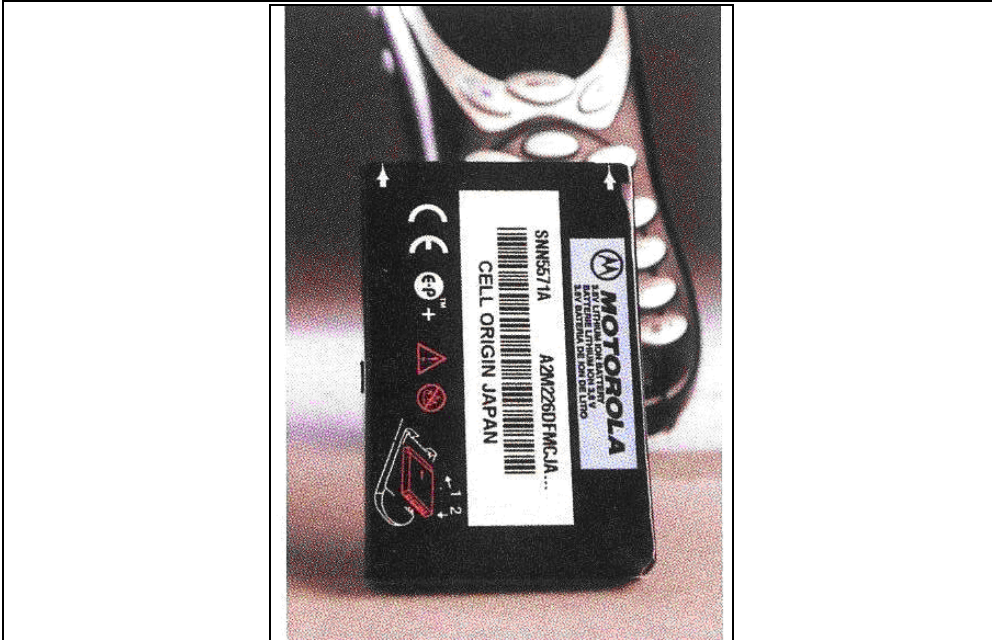


Fig. (17-16) : Lithium battery for use in a cell phone.



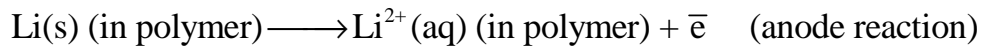
Fig. (17-17) : Lithium-ion battery. It finds many uses in which a high energy density and low weight are desired.

الفصل السابع عشر : البطاريات

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزازي

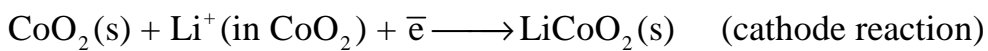
تكوين خلية الليثيوم :

تتألف خلايا الليثيوم من معدن الليثيوم كمصعد والذي يخلط (mixed) مع بوليمر الكربون الموصل (وهو عبارة عن معدن الليثيوم نفسه أو ذرات ليثيوم أدخلت داخل قطب الجرافيت (lithium atoms inserted into a graphite electrode)). وهذا البوليمر له مسافات (ثقوب) صغيرة جداً (has tiny spaces) في تركيبه والتي يمكنها أن تمسك (hold) بذرات الليثيوم وأيونات الليثيوم المتكونة (formed) من تفاعل الأكسدة التالي :



كذلك فإن المهبط يحوي أيونات الليثيوم لكن في شبكة من أكسيد المعدن (lattice of metal oxide) مثل CoO_2 أو كبريتيد المعدن (metal sulfide). وشبكة الأكسيد هذه كما في حالة قطب بوليمر الكربون لها فتحات (holes) يمكنها أن تتحد (incorporate, accommodate) مع أيونات Li^+

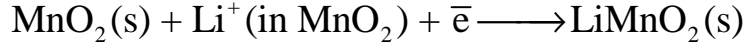
وإذا كان المهبط عبارة عن أكسيد الكوبلت CoO_2 فإن تفاعل الإختزال يكون على النحو التالي :



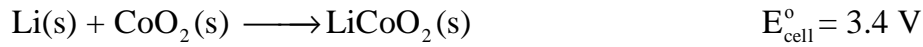
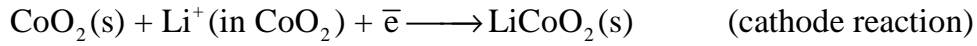
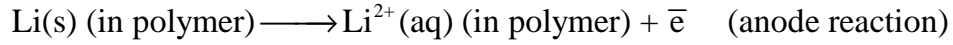
الفصل السابع عشر : البطاريات

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزازي

وإذا كان المهبط هو أكسيد المنجنيز MnO_2 بدلاً من أكسيد الكوبلت CoO_2 يكون تفاعل الإختزال كالتالي :



ويتألف المحلول الإليكتروليتي في هذه البطاريات من ملح ليثيوم مثل LiClO_4 في مذيب عضوي (organic solvent). وعندما يكون المهبط CoO_2 ، فإن تفاعل الخلية الكلي ينتج من جمع تفاعلي الأكسدة والإختزال :



الفصل السابع عشر : البطاريات

إعداد / د. عمر بن عبد الله الهزازي

جدول (١٧-١) : ملخص لتفاعلات الخلايا الجلفانية التجارية :

Reactions in Commercial Galvanic Cells

Primary Cells الخلايا الأولية	
dry cell	Cell diagram : $\text{Zn(s)} \mid \text{ZnCl}_2(\text{aq}), \text{NH}_4\text{Cl}(\text{aq}) \mid \text{MnO}(\text{OH})(\text{s}) \mid \text{MnO}_2(\text{s}) \mid \text{C}(\text{graphite}) \quad E_{\text{cell}}^{\circ} = 1.5 \text{ V}$
	Anode : $\text{Zn(s)} \longrightarrow \text{Zn}^{2+}(\text{aq}) + 2\bar{e}$ <p>followed by : $\text{Zn}^{2+}(\text{aq}) + 4\text{NH}_3(\text{g}) \longrightarrow \text{Zn}(\text{NH}_3)_4^{2+}(\text{aq})$</p>
	Cathode : $\text{MnO}_2(\text{s}) + \text{H}_2\text{O}(\text{L}) + \bar{e} \longrightarrow \text{MnO}(\text{OH})(\text{s}) + \text{OH}^-(\text{aq})$ <p>followed by : $\text{NH}_4^+(\text{aq}) + \text{OH}^-(\text{aq}) \longrightarrow \text{H}_2\text{O}(\text{L}) + \text{NH}_3(\text{g})$</p>
mercury cell	Cell diagram : $\text{Zn(s)} \mid \text{ZnO}(\text{s}) \mid \text{KOH}(\text{aq}) \mid \text{HgO}(\text{s}) \mid \text{Hg}(\text{L}) \mid \text{steel} \quad E_{\text{cell}}^{\circ} = 1.3 \text{ V}$
	Anode : $\text{Zn(s)} + 2\text{OH}^-(\text{aq}) \longrightarrow \text{ZnO}(\text{s}) + \text{H}_2\text{O}(\text{L}) + 2\bar{e}$
	Cathode : $\text{HgO}(\text{s}) + \text{H}_2\text{O}(\text{L}) + 2\bar{e} \longrightarrow \text{Hg}(\text{L}) + 2\text{OH}^-(\text{aq})$
Silver cell	Cell diagram : $\text{Zn(s)} \mid \text{ZnO}(\text{s}) \mid \text{KOH}(\text{aq}) \mid \text{Ag}_2\text{O}(\text{s}) \mid \text{Ag}(\text{s}) \mid \text{steel} \quad E_{\text{cell}}^{\circ} = 1.6 \text{ V}$
	Anode : $\text{Zn(s)} + 2\text{OH}^-(\text{aq}) \longrightarrow \text{ZnO}(\text{s}) + \text{H}_2\text{O}(\text{L}) + 2\bar{e}$
	Cathode : $\text{Ag}_2\text{O}(\text{s}) + \text{H}_2\text{O}(\text{L}) + 2\bar{e} \longrightarrow 2\text{Ag}(\text{s}) + 2\text{OH}^-(\text{aq})$
الخلايا الثانوية Secondary cells	
lead-acid battery	Cell diagram : $\text{Pb(s)} \mid \text{PbSO}_4(\text{s}) \mid \text{H}^+(\text{aq}), \text{HSO}_4^-(\text{aq}) \mid \text{PbO}_2(\text{s}) \mid \text{PbSO}_4(\text{s}) \mid \text{Pb(s)} \quad E_{\text{cell}}^{\circ} = 2 \text{ V}$
	Anode : $\text{Pb(s)} + \text{HSO}_4^-(\text{aq}) \longrightarrow \text{PbSO}_4(\text{s}) + \text{H}^+(\text{aq}) + 2\bar{e}$
	Cathode : $\text{PbO}_2(\text{s}) + 3\text{H}^+(\text{aq}) + \text{HSO}_4^-(\text{aq}) + 2\bar{e} \longrightarrow \text{PbSO}_4(\text{s}) + 2\text{H}_2\text{O}(\text{L})$
nicad cell	Cell diagram : $\text{Cd(s)} \mid \text{Cd}(\text{OH})_2(\text{s}) \mid \text{KOH}(\text{aq}) \mid \text{Ni}(\text{OH})_3(\text{s}) \mid \text{Ni}(\text{OH})_2(\text{s}) \mid \text{Ni(s)} \quad E_{\text{cell}}^{\circ} = 1.25 \text{ V}$
	Anode : $\text{Cd(s)} + 2\text{OH}^-(\text{aq}) \longrightarrow \text{Cd}(\text{OH})_2(\text{s}) + 2\bar{e}$
	Cathode : $2\text{Ni}(\text{OH})_3(\text{s}) + 2\bar{e} \longrightarrow 2\text{Ni}(\text{OH})_2(\text{s}) + 2\text{OH}^-(\text{aq})$

الفصل السابع عشر : البطاريات

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزاري

الفصل الثامن عشر

البولاروغرافي

18th Chapter

Polarography

الفصل الثامن عشر : البولاروغرافي

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزاري

الفصل الثامن عشر

البولاروغرافي

Polarography

البولاروغرافي وسيلة تحليلية أدخلت عام ١٩٢٢م عن طريق العالم هيروفيسكي.

ميزتها

هي طريقة تتطلب كمية قليلة من المحلول المراد تحليله كما أنها تتطلب أجهزة بسيطة (شكل (١٨-١)).

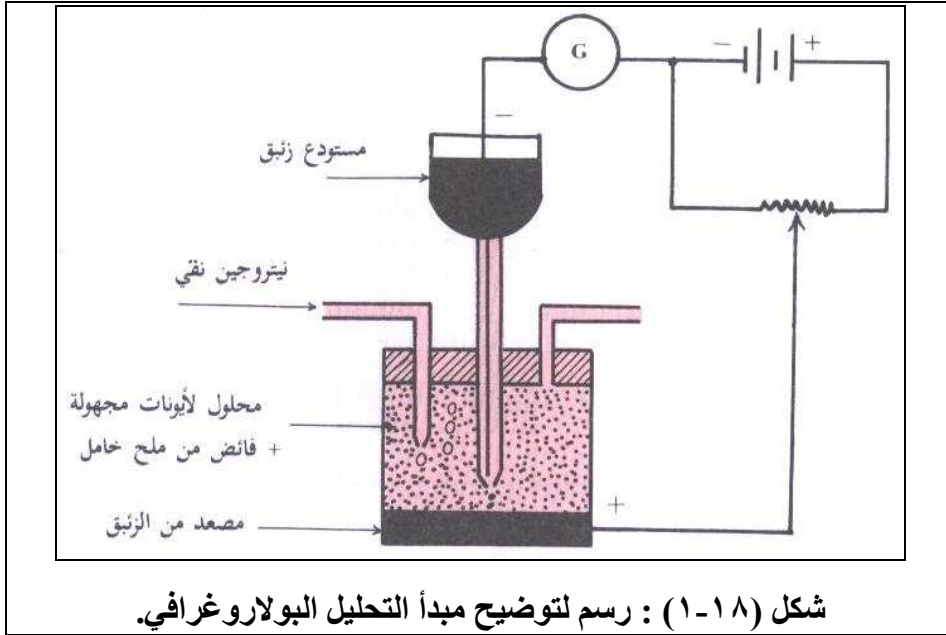
تكوين ومبدأ عمل خلية التحليل "البولاروغرافي"

المهبط : يتكون من الزئبق المتساقط على هيئة قطرات صغيرة، ونتيجة لذلك يعتبر المهبط متجدداً باستمرار مما يسمح بحدوث عدة تفاعلات على مهبط غير متغير.

المصعد : يتكون من الزئبق الذي يكون على هيئة سائل غير متجدد

الفصل الثامن عشر : البولاروغرافي

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزاري



مبدأ التحليل البولاروغرافي

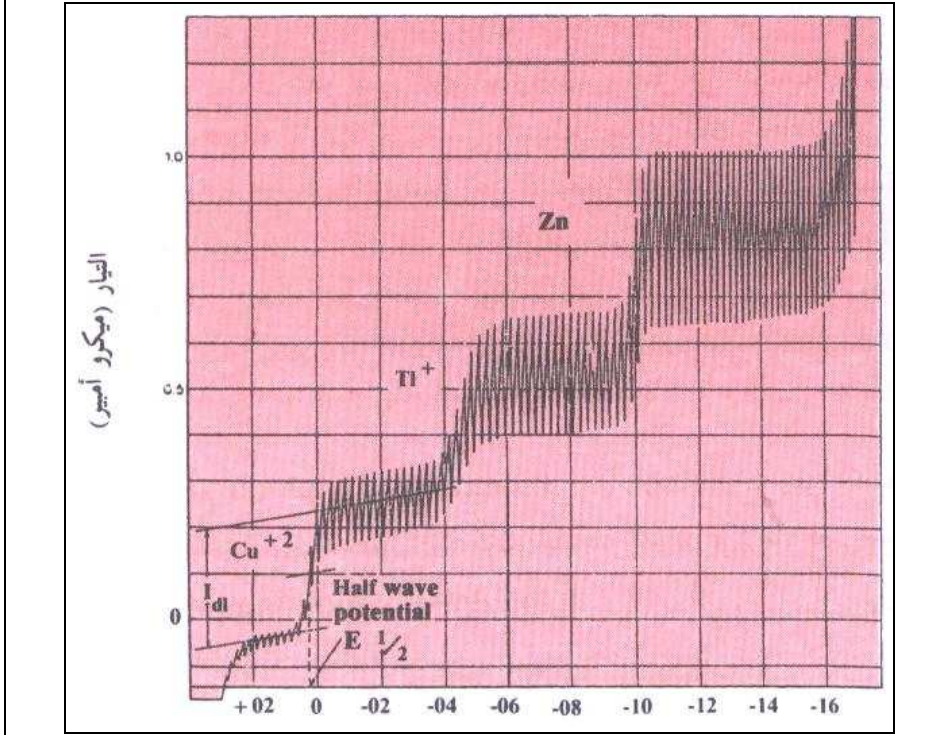
يعتمد على دراسة العلاقة بين الجهد والتيار. ففي حالة وجود أيونات عديدة في المحلول فإن عملية التفريغ (discharge) لها سوف تعتمد على نوع الأيون، حيث أن لكل أيون جهد يناسبه لكي يترسب (لكل أيون جهد تفكك decomposition Potential) يختلف عن الأيونات الأخرى.

ومن شكل العلاقة الناتجة بين الجهد المسلط والتيار في خلية التحليل يمكن معرفة الأيونات الموجودة في العينة المراد دراستها، ويسمى الرسم الناتج بالبولاروغرام (polarogram) (شكل ١٨-٢).

الفصل الثامن عشر: البولاروغرافي

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزالي

ويسمى المحلول الإلكتروليتي المحتوي على الأيونات المراد
دراستها بالمحلول الداعم أو الإلكتروليت الداعم
(supporting electrolyte).



شكل (١٨-٢) : بولاروغرام لمحلول مائي لنترات البوتاسيوم المحتوي على بعض الأيونات.

الفصل التاسع عشر

التحليل الكهربائي

Chapter 19th

Electrolysis

الفصل التاسع عشر

التحليل الكهربائي

Electrolysis

التوصيل المعدني والإليكتروليتي

Metallic and Electrolytic Conduction

معظم الفلزات موصلات للكهرباء بسبب حركة إلكتروناتها الحرة نسبياً خلال الشبكة المعدنية. ويسمى هذا التوصيل بالتوصيل المعدني.

والمحاليل الإليكتروليتيّة تملك القدرة على توصيل الكهرباء. إلا أنه في هذه الحالة لا يوجد إلكترونات "حرّة" في المحلول لتحمل التيار، فكيف إذاً تقوم بالتوصيل الكهربائي؟

لمعرفة ما إذا كان محلول معين يوصل التيار الكهربائي أم لا نأخذ قطبين ونوصلهما بمصدر للكهرباء ويغمران في المحلول، وعند إضاءة لمبة الجهاز فهذا يعني أن المحلول موصل. إن اللمبة تضيء بوضوح عندما يحتوي المحلول على ملح مثل NaCl، ولكنها لا تضيء إطلاقاً عندما يحتوي المحلول على مركب جزيئي مثل السكر. أي أن التوصيل الكهربائي ممكن فقط عند وجود أيونات حرة الحركة، وهذا الشرط يتحقق في محاليل الإليكتروليتيات ومصاهير الأملاح.

الفصل التاسع عشر : التحليل الكهربائي

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزازي

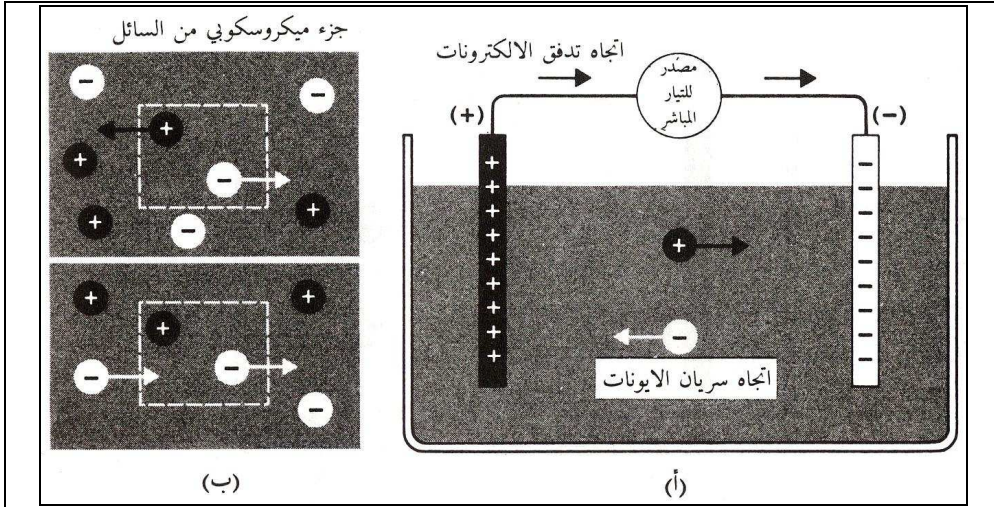
وعندما يكون مصدر الكهرباء المتصل بالأقطاب جهاز التوصيل بطارية أو مصدراً آخر للتيار المباشر (D.C.) فإن كل أيون في المحلول يميل إلى التحرك إلى القطب ذي الشحنة المعاكسة لشحنته. وعند تطبيق الجهد الكهربائي تتجه الأيونات الموجبة نحو الإلكترود (القطب) السالب، والأيونات السالبة نحو القطب الموجب. وتسمى حركة الشحنات الأيونية هذه خلال السائل، والنتيجة عن تطبيق التيار الكهربائي، بالتوصيل الإلكتروليتي.

وعند القطب الموجب يوجد نقص في الإلكترونات – لذلك تجبر الأيونات السالبة على إعطاء الإلكترونات ولذلك تتأكسد. وعند القطب السالب – الذي يملك زيادة من الإلكترونات – تلتقط الأيونات الموجبة الكترونات وتختزل. وبذلك، أثناء عملية التوصيل الإلكتروليتي، يحدث تأكسد عند القطب الموجب واختزال عند القطب السالب. وسيستمر المحلول في توصيل الكهرباء فقط طالما أن تفاعلات الأكسدة والاختزال الحادثة عند الأقطاب مستمرة.

وتتضح الإلكترونات الناتجة أثناء تفاعل التأكسد بعيداً عن القطب بواسطة مصدر الجهد الكهربائي وتنقل إلى القطب السالب. وأثناء التوصيل الإلكتروليتي تسري الإلكترونات خلال السلك الخارجي وتسري الأيونات عبر المحلول (شكل (١-١٩) أ).

الفصل التاسع عشر : التحليل الكهربائي

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزازي



شكل (١٩-١) : التوصيل الإليكتروليتي :
 (أ) خلية إليكتروليتيّة. (ب) المحافظة على التعادل الكهربائي على نطاق ميكروسكوبي.

يجب أن تحدث الحركة الأيونية، وكذلك التفاعلات عند الأقطاب بحيث يحافظ على التعادل الكهربائي. وهذا يعني أنه حتى في أصغر جزء من السائل، كلما ابتعد أيون سالب يجب أن يترك أيون موجب، أو يجب أن يحل محله أيون سالب آخر في الحال (شكل (١٩-١) ب). وبهذه الطريقة يبقى كل جزء من السائل متعادلاً كهربائياً في جميع الأوقات. ويتأكد التعادل الكهربائي أثناء التفاعلات عند الأقطاب بوجود أعداد متساوية من الإلكترونات المرسبة والملتقطة. فمثلاً كلما نتج إلكترون واحد عند القطب الموجب يجب أن يؤخذ إلكترون واحد، في نفس الوقت، من القطب السالب.

التحليل الكهربائي

Electrolysis

يمكن تسليط تيار كهربائي على خلية لإحداث تفاعل كيميائي لا يتم تلقائياً، وتسمى الخلية في هذه الحالة بالخلية الإلكتروليتيية (electrolytic cell)، وتسمى العملية بالتحليل الكهربائي (electrolysis).

الفرق بين الخلية الجلفانية الفولتية وخلية التحليل الكهربائي

الخلية الجلفانية :

يحدث فيها تفاعل كيميائي يتولد عنه تيار كهربائي.

خلية التحليل الكهربائي:

وفيهما يسليط تيار كهربائي خارجي لإحداث تفاعل كيميائي لا يتم تلقائياً (تحويل الطاقة الكهربائية الى طاقة كيميائية).

- كما هو الحال في الخلية الفولتية، فإن خلايا التحليل الكهربائي تتألف من أقطاب على اتصال مع وسط موصل (conducting medium) ودائرة خارجية (external medium).
- وكما في الخلية الفولتية (الجلفانية)، فإن القطب في خلية التحليل الكهربائي هو الذي عنده تحدث عملية الإختزال ويسمى المهبط

الفصل التاسع عشر : التحليل الكهربائي

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزاري

- (cathode)، والقطب الذي عنده تحدث عملية الأكسدة يسمى
المصعد (anode).
- والأقطاب في خلايا التحليل الكهربائي غالباً خاملة (inert)،
وظيفةها التزويد (furnish) بمسار للإلكترونات لتدخل
وتغادر الخلية.
 - وبالمقابل للخلية الفولتية، فإن الدائرة الخارجية الموصلة
(connected) بخلية التحليل الكهربائي يجب أن تحوي مصدر
تيار مباشر للإلكترونات (بطارية).
- وتجبر البطارية الإلكترونات لتدخل في أحد الأقطاب
(force electrons into one of the electrodes) والذي
يصبح سالباً). وتسحب الإلكترونات من القطب الآخر (والذي
يصبح موجباً). وغالباً لا حاجة إلى الفصل الفيزيائي
(physical separation) لتفاعلي القطبين، لذلك عادة لا يوجد
قنطرة ملحية. والوسط الموصل الذي على اتصال مع الأقطاب
غالباً يكون نفسه لكلا القطبين، ويمكن أن يكون ملحاً مصهوراً
(molten salt) أو محلولاً مائياً (aqueous solution).

الفصل التاسع عشر: التحليل الكهربائي

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزالي

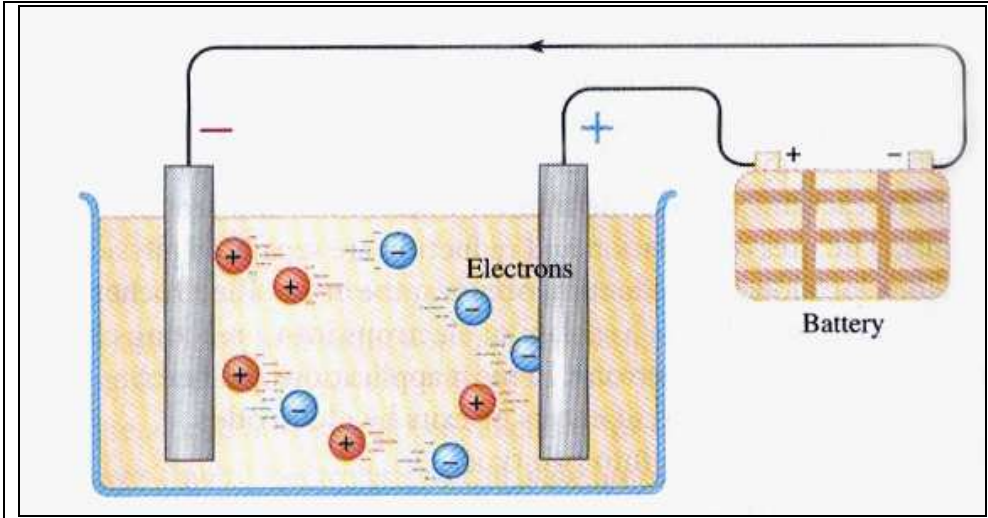


Fig. (19-2) : The motion of ions through a solution is an electric current. This accounts for ionic (electrolytic) conduction. Positively charged ions migrate toward the negative electrode, and negatively charged ions migrate toward the positive electrode. Here the rate of migration is greatly exaggerated for clarify. The ionic velocities are actually only slightly greater than random molecular speeds.

س) ما أهمية التحليل الكهربائي من الناحية الصناعية؟
ج) يمكن بواسطته الحصول على العنا صر في حالة نقية مثل
الصوديوم والكلور من مركباتها.

الفصل التاسع عشر : التحليل الكهربائي

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزازي

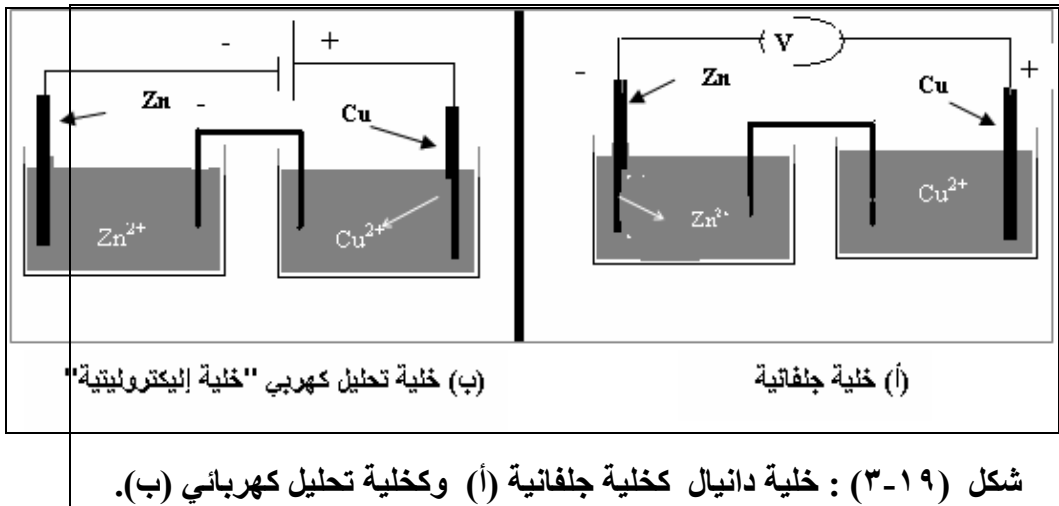
بعض الظواهر المرتبطة بعملية التحليل الكهربائي

جهد التفكك (Decompositional Potential)

يعرف جهد التفكك بأنه أقل جهد يلزم لبدء عملية التحليل الكهربائي.

مثال لخلية تحليل كهربائي

خلية دانيال التي سبق مناقشتها في فصول مضت، يمكن أن تكون خلية جلفانية (فولتية) ويمكن أن تكون خلية تحليل كهربائي إذا وصلنا قطبيها بمصدر خارجي للتيار جهده أعلى من جهد خلية دانيال الجلفانية.



الفصل التاسع عشر: التحليل الكهربائي

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزازي

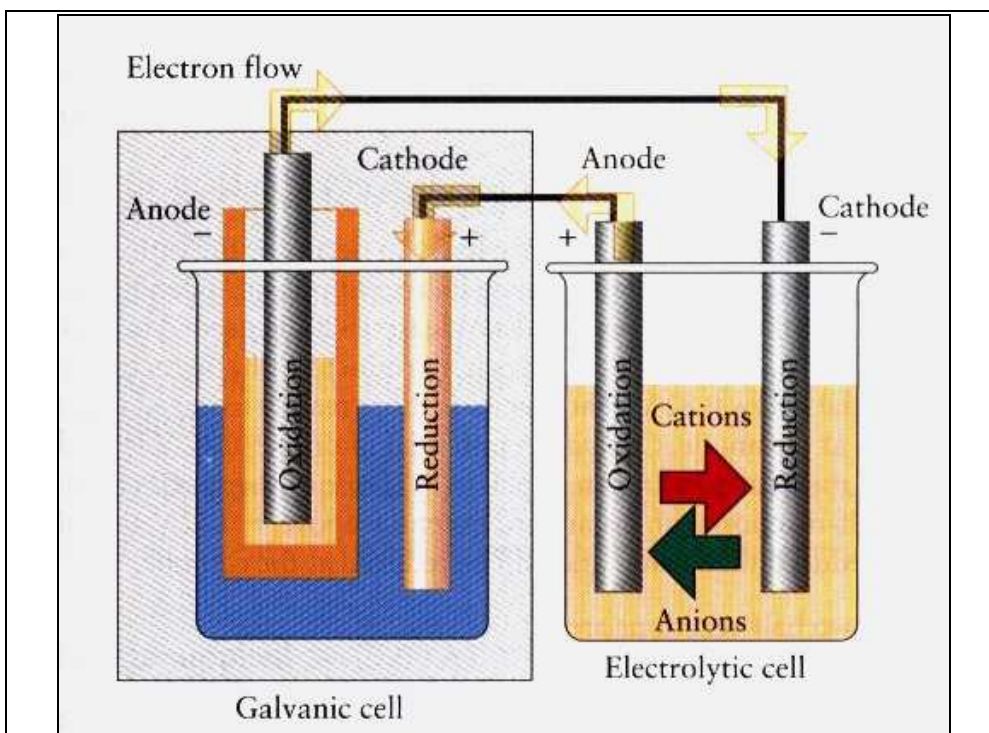


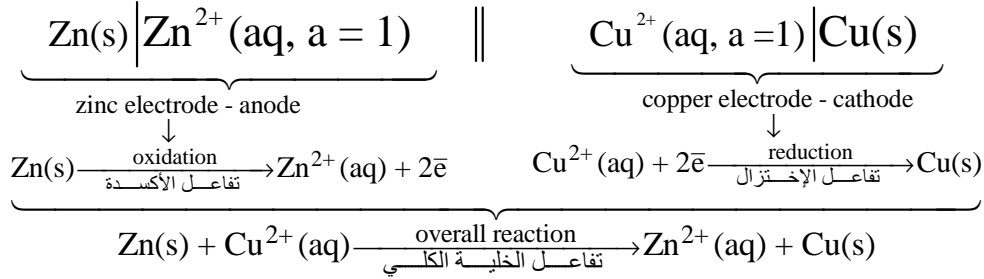
Fig. (19-4) : In this schematic picture of an electrolysis experiment, the electrons emerge from a galvanic cell at its anode (-) and enter the electrolytic cell at its cathode (-), where they bring about reduction. Electrons are drawn out of the electrolytic cell through its anode (+) and into the galvanic cell at its cathode (+). If the cell reaction in the galvanic cell is more strongly spontaneous than the reaction in the electrolytic cell is nonspontaneous, then the overall process is spontaneous. This experiment is an example of one reaction driving another to which it is coupled.

الفصل التاسع عشر : التحليل الكهربائي

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزازي

مقارنة بين الخلية الجلفانية و خلية التحليل الكهربائي

خلية دانيال الجلفانية تأخذ التصميم التالي :

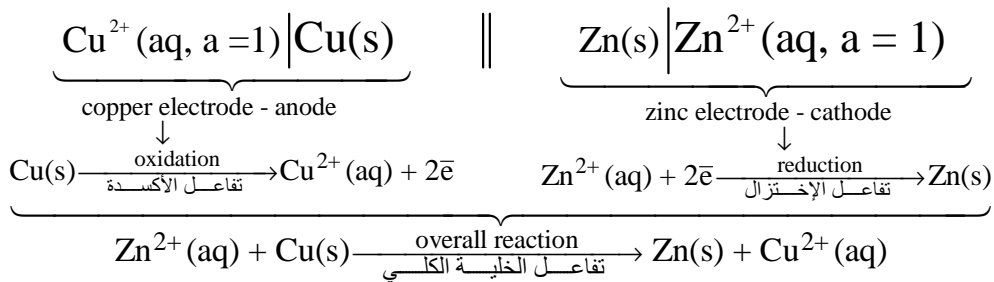


$$E_{\text{cell}}^{\circ} = \underbrace{E_{\text{cathode}}^{\circ}}_{\text{Cu}} - \underbrace{E_{\text{anode}}^{\circ}}_{\text{Zn}}$$

$$E_{\text{cell}}^{\circ} = (+ 0.337) - (- 0.7628) = + 1.1 \text{ V}$$

ومنه فإن جهد الخلية بالموجب، والتفاعل الكلي لها تلقائي الحدوث.

بينما إذا أخذنا التصميم التالي :



$$E_{\text{cell}}^{\circ} = \underbrace{E_{\text{cathode}}^{\circ}}_{\text{Zn}} - \underbrace{E_{\text{anode}}^{\circ}}_{\text{Cu}}$$

$$E_{\text{cell}}^{\circ} = (- 0.7628) - (+ 0.337) = - 1.1 \text{ V}$$

الفصل التاسع عشر : التحليل الكهربائي

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزاري

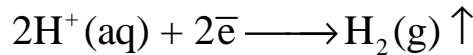
يلاحظ أن قيمة جهد الخلية بالسالب، ولكي يحدث هذا التفاعل غير التلقائي فلا بد أن نزود الخلية بمصدر خارجي للتيار ذي جهد أعلى ولو قليلاً من القيمة (1.1 V)، وحينئذ فإن الخلية هي خلية تحليل كهربائي وليست خلية جلفانية.

أمثلة على خلايا إلكتروليزية**• التحليل الكهربائي لمحلول كلوريد الهيدروجين**

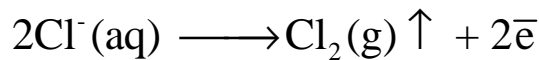
إذا غمر قطبان من البلاتين في محلول من حامض الهيدروكلوريك (كلوريد الهيدروجين (HCl)) ووصل طرفا القطبين بمصدر لتيار كهربائي (بطارية) فإنه عند مرور التيار الكهربائي تحدث سلسلة من التفاعلات الكيميائية عند قطبي الخلية على النحو التالي :

١) عند القطب السالب (المهبط Cathode) :

يتصاعد غاز الهيدروجين وهي عملية اختزال تتم باكتساب أيونات الهيدروجين الموجبة لإلكترونات سالبة من المهبط :

**٢) عند القطب الموجب (المصعد Anode) :**

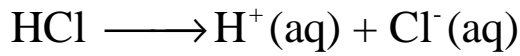
يتصاعد غاز الكلور وهي عملية تأكسد تتم بفقد أيونات الكلور السالبة لإلكتروناتها فتتحول إلى ذرات كلور متعادلة تتحد كل ذرتين منها لتكون جزيء الكلور (Cl₂).



الفصل التاسع عشر : التحليل الكهربائي

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزازي

وقد فسرت هاتان العمليتان على أساس أنه قبل مرور التيار الكهربائي فإن محلول حمض الهيدروكلوريك يحتوي على عدد من أيونات الهيدروجين الموجبة (H^+) وعدد مساو لها من أيونات الكلور السالبة (Cl^-) الناتجة من تأين جزيئات الحمض وبذلك يكون المحلول متعادلاً كهربائياً :



وعند مرور التيار الكهربائي تهاجر أيونات الهيدروجين الموجبة (H^+) ناحية المهبط ولذلك سميت هذه الأيونات كاتيونات (cations) أي المتجهة نحو الكاثود (cathode) وهناك يفقد كل منها شحنته الموجبة عن طريق اكتساب الكترونات من القطب السالب فتتحول إلى ذرات هيدروجين متعادلة تتحد كل ذرتين منها لتكوين جزيئاً من غاز الهيدروجين

$$(2H^+(aq) + 2e^- \longrightarrow H_2(g))$$

كما تهاجر أيونات الكلور السالبة ناحية المصعد (anode) ولذلك سميت هذه الأيونات أنيونات (anions) أي المتجهة نحو الأنود، وهناك يفقد كل منها إلكترونات سالباً فتتحول إلى ذرات كلور متعادلة تتحد كل ذرتين منها مكونة جزيئاً من غاز الكلور

$$(2Cl^-(aq) \longrightarrow Cl_2(g) + 2e^-)$$

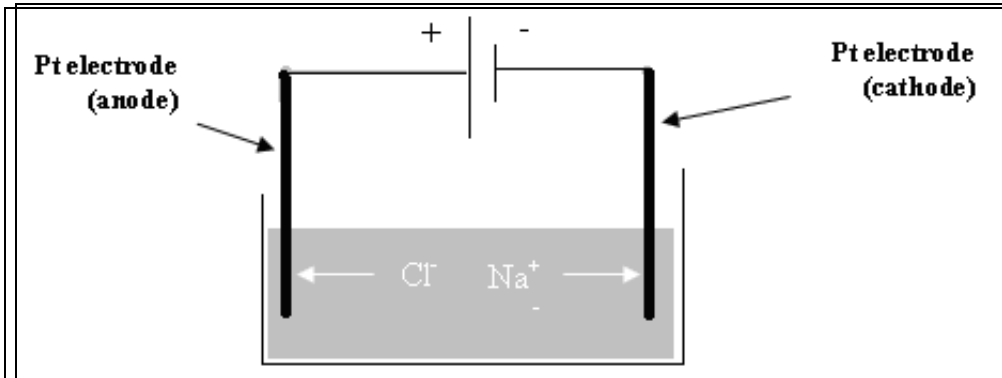
الفصل التاسع عشر : التحليل الكهربائي

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزاري

• التحليل الكهربائي لمصهور كلوريد الصوديوم

Electrolysis of Molten NaCl

التحليل الكهربائي يمكنه أن يفكك (decompose) مصهور كلوريد الصوديوم. وفي هذه العملية يغمر زوج من الأقطاب في كلوريد صوديوم نقي والذي سخن حتى درجة حرارة الإنصهار (انظر الأشكال (٥-١٩) – (١٠-١٩)).



شكل (٥-١٩) : خلية تحليل كهربائي (خلية إلكتروليتية).

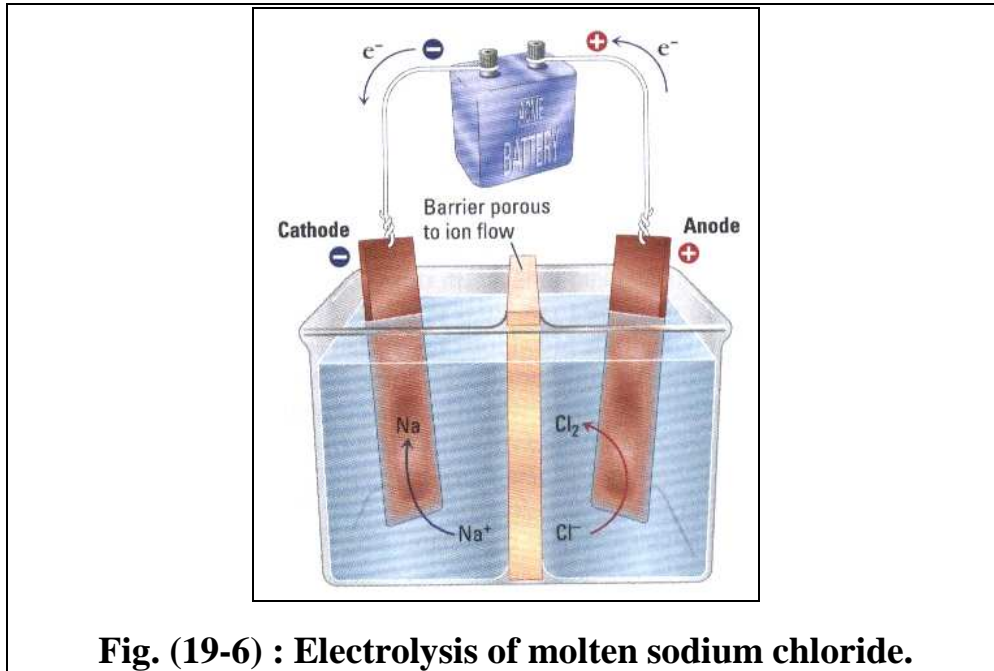


Fig. (19-6) : Electrolysis of molten sodium chloride.

الفصل التاسع عشر : التحليل الكهربائي

إعداد / د. عمر بن عبد الله الهزالي

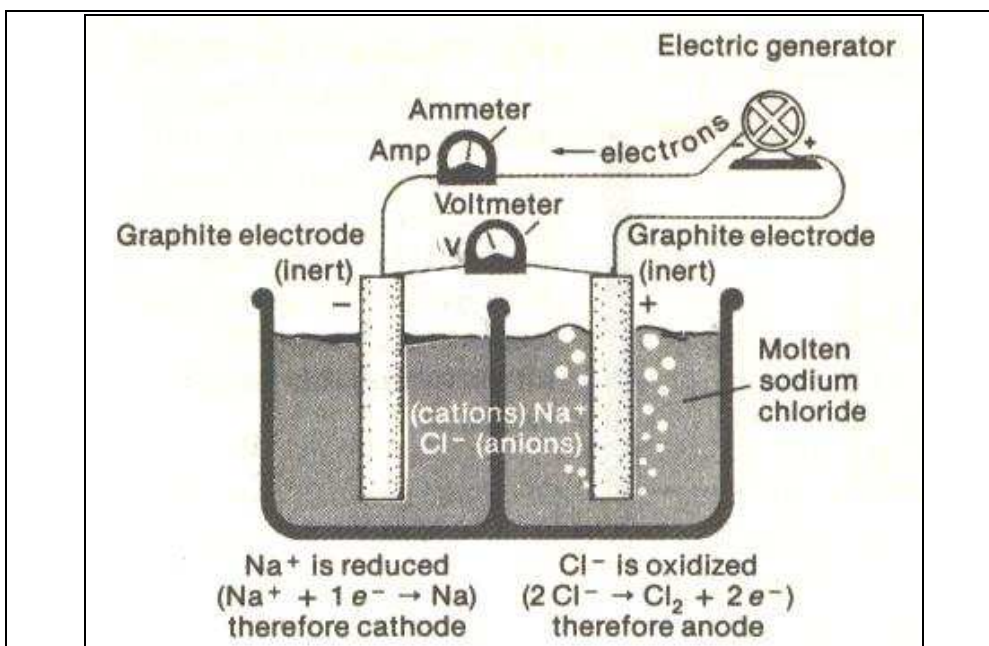


Fig. (19-7) : Apparatus for electrolysis of molten sodium chloride

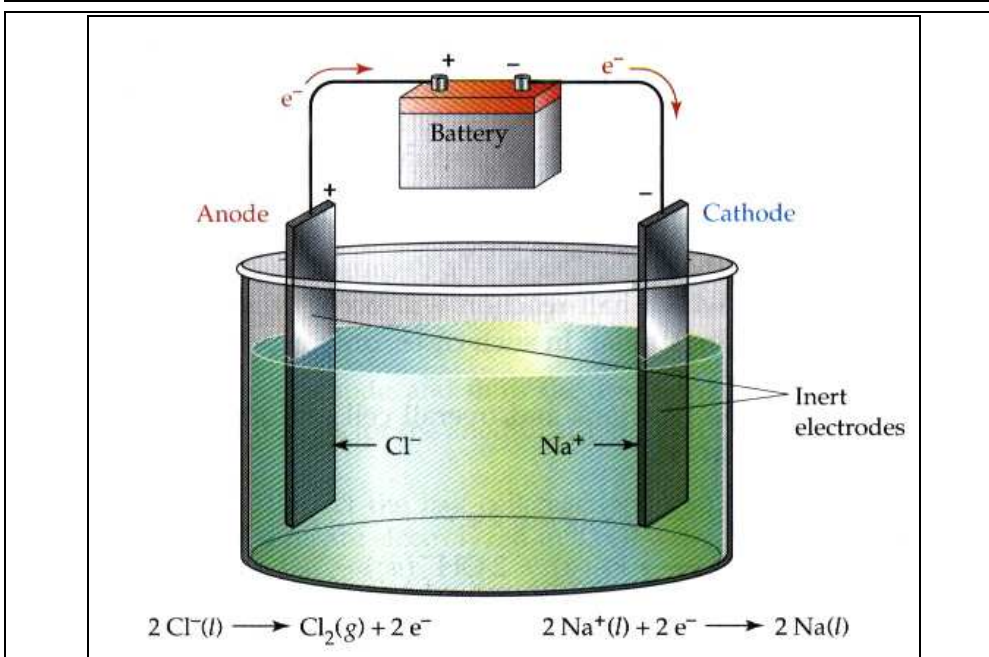
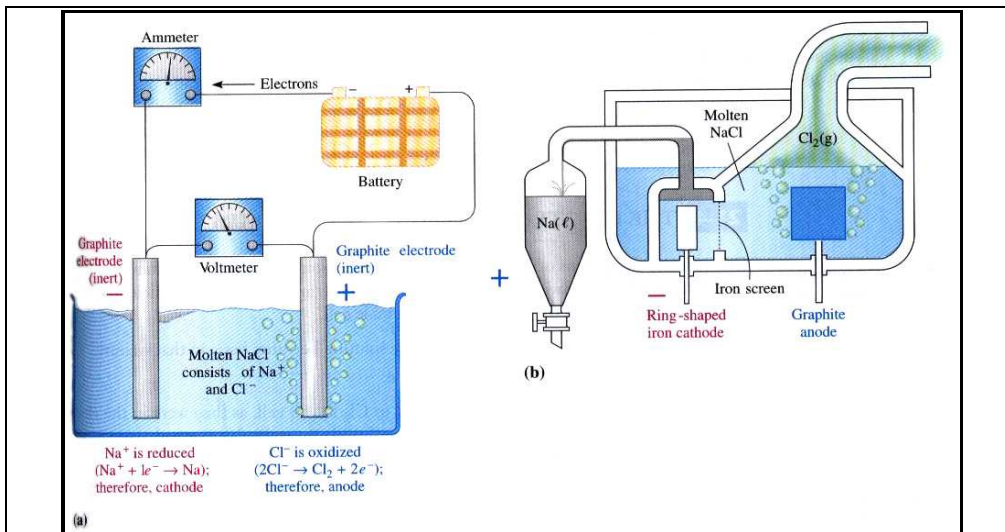


Fig. (19-8) : Electrolysis of molten sodium chloride. Chloride ions are oxidized to Cl_2 gas at the anode, and Na^+ ions are reduced to sodium metal at the cathode.

الفصل التاسع عشر : التحليل الكهربائي

إعداد / د. عمر بن عبد الله الهزالي

**Fig. (19-9) :**

- a) Apparatus for electrolysis of molten sodium chloride.
 b) The Downs cell, the apparatus in which molten sodium chloride is commercially electrolyzed to produce sodium metal and chlorine gas. The liquid Na floats on the denser molten NaCl.

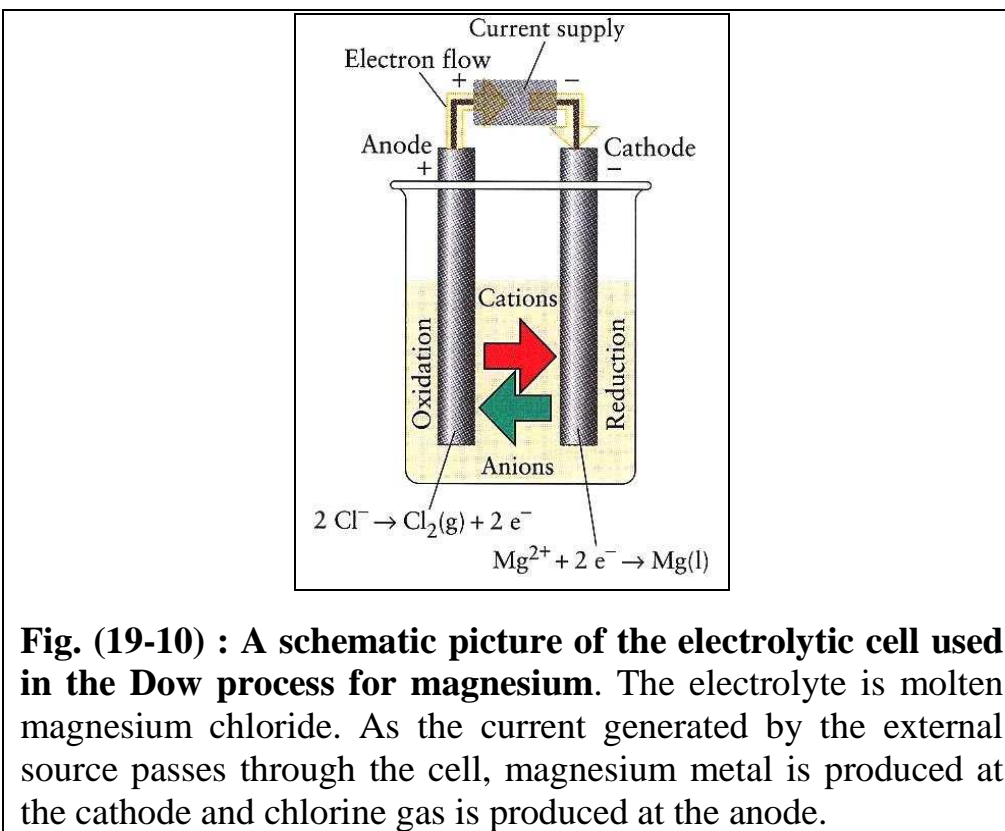
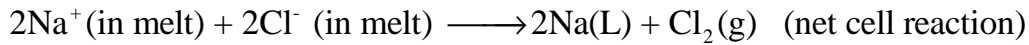
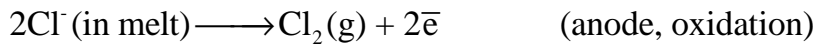
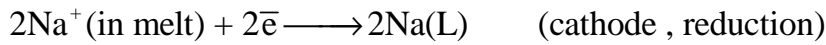


Fig. (19-10) : A schematic picture of the electrolytic cell used in the Dow process for magnesium. The electrolyte is molten magnesium chloride. As the current generated by the external source passes through the cell, magnesium metal is produced at the cathode and chlorine gas is produced at the anode.

الفصل التاسع عشر : التحليل الكهربائي

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزازي

في السائل المصهور (molten liquid) فإن أيونات الصوديوم (Na^+) والكلوريد (Cl^-) لهما حرية الحركة (free to move)، حيث تنجذب (are attracted) أيونات الصوديوم إلى القطب السالب، وأيونات الكلوريد إلى القطب الموجب. وعند المهبط (القطب السالب negative electrode) فإن أيونات الصوديوم تختزل إلى ذرات الصوديوم، وعند المصعد (القطب الموجب positive electrode) تتأكسد أيونات الكلوريد.



طريقة عمل خلية التحليل الكهربائي لمصهور كلوريد الصوديوم

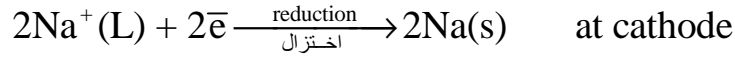
(١) تستخدم البطارية في خلايا التحليل الكهربائي والتي تقوم بضخ للإلكترونات - بطريقة مشابهة لمضخة المياه - وذلك عبر سلك موصل في دائرة مغلقة.

(٢) يستخدم لعملية التحليل الكهربائي قطبان خاملان مثل البلاتين أو الفحم، ومغموران في المصهور ومتصلان بقطب البطارية.

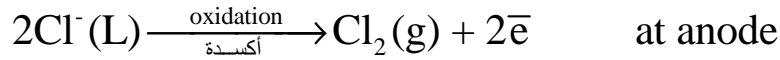
الفصل التاسع عشر : التحليل الكهربائي

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزازي

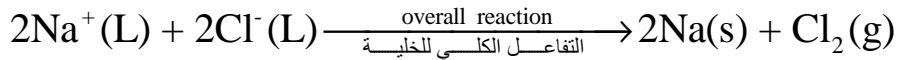
٣) عند غلق الدائرة تنتقل أيونات الصوديوم (Na^+) الى المهبط ويحصل لها تعادل (تفريغ) (discharge) وينتج بذلك الصوديوم :



٤) تنتقل أيونات الكلور (Cl^-) الى القطب المتصل بالطرف الموجب للبطارية (أي المصعد)، ويحدث تفريغ لأيونات الكلور وبذلك ينطلق الغاز بين القطبين :

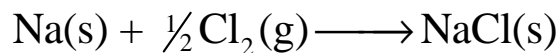


وكلما كان فرق الجهد كبيراً كلما كانت حركة الأيونات أسرع. ويكون التفاعل الكلي :



والخطوات المذكورة هي مختصرة جداً، وإلا فإن كل خطوة تتكون من خطوات عديدة.

ومن الناحية الصناعية فإن هذه العملية تتم بطريقة تؤخذ فيها الاحتياطات اللازمة لمنع اختلاط غاز الكلور بذرات الصوديوم الصلبة المتكونة، لأن حدوث ذلك سيؤدي إلى إعادة تكوين كلوريد الصوديوم مرة أخرى حيث أن التفاعل التالي :



سهل الحدوث ويؤدي إلى انبعاث طاقة حرارية قدرها (411 kJ) مقابل تكوين مول واحد من كلوريد الصوديوم الصلب.

الفصل التاسع عشر : التحليل الكهربائي

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزاري

وهذه الطريقة واحدة من الطرق التي يحصل من خلالها على عنصر الصوديوم والكلور منذ عام ١٨٠٦م بعد إجرائها من قبل الإنجليزي همفري ديفي (H. Davy) أحد رواد الكيمياء الكهربائية. وهي التي من خلالها بدأت عملية التمييز بين نوعين مختلفين من التوصيل أحدهما سمي التوصيل الإلكتروني أو المعدني والآخر سمي التوصيل الأيوني أو الإليكتروليتي.

مثال تطبيقي

معدن البوتاسيوم حضر أول ما حضر بواسطة العالم همفري دايفي Humphrey Davy في عام ١٨٠٧م بالتحليل الكهربائي لمصهور هيدروكسيد البوتاسيوم KOH.

(١) حدد المصعد والمهبط من الشكل (١٩-١١) أعلاه، ثم بين اتجاه تدفق الإلكترونات.

(٢) أكتب معادلات موازنة للمصعد والمهبط والتفاعل الكلي.

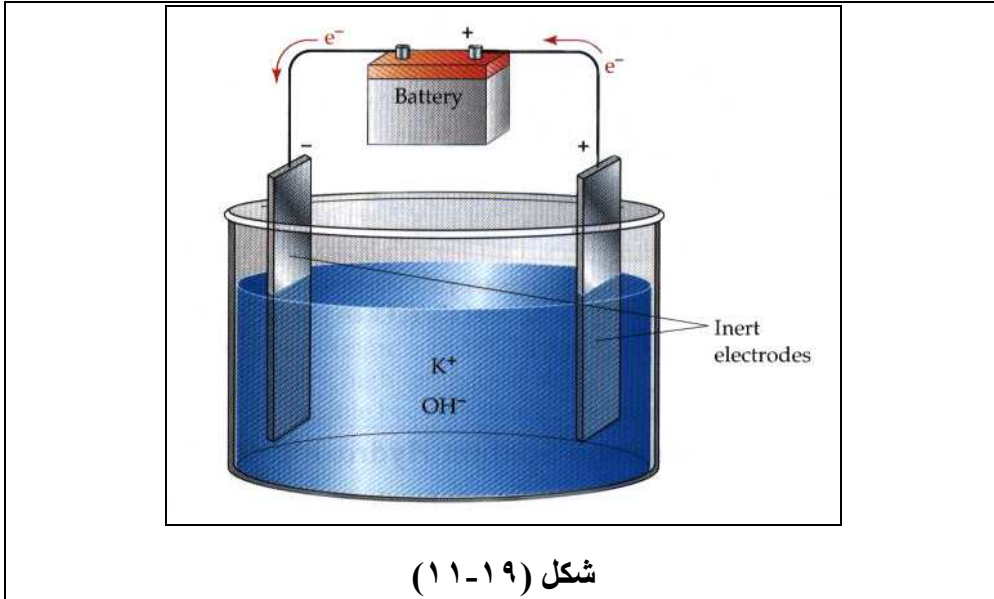
.....

.....

.....

الفصل التاسع عشر : التحليل الكهربائي

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزالي

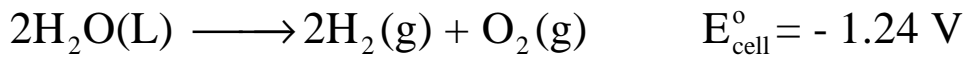


التحليل الكهربائي للماء

إنتاج الهيدروجين كهربائياً

Electrolytic Production of Hydrogen

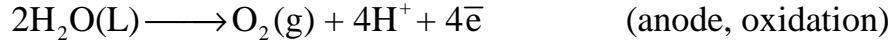
يمكن إنتاج الهيدروجين من التحليل الكهربائي للماء (شكل (١٩-١٢) - (١٩-١٣)) والذي فيه تضاف قطرة أو قطرتين من حمض الكبريت إلى الماء المقطر لجعل المحلول موصلاً للكهرباء (to make the solution conductive). والتفاعل الكهروكيميائي الكلي :



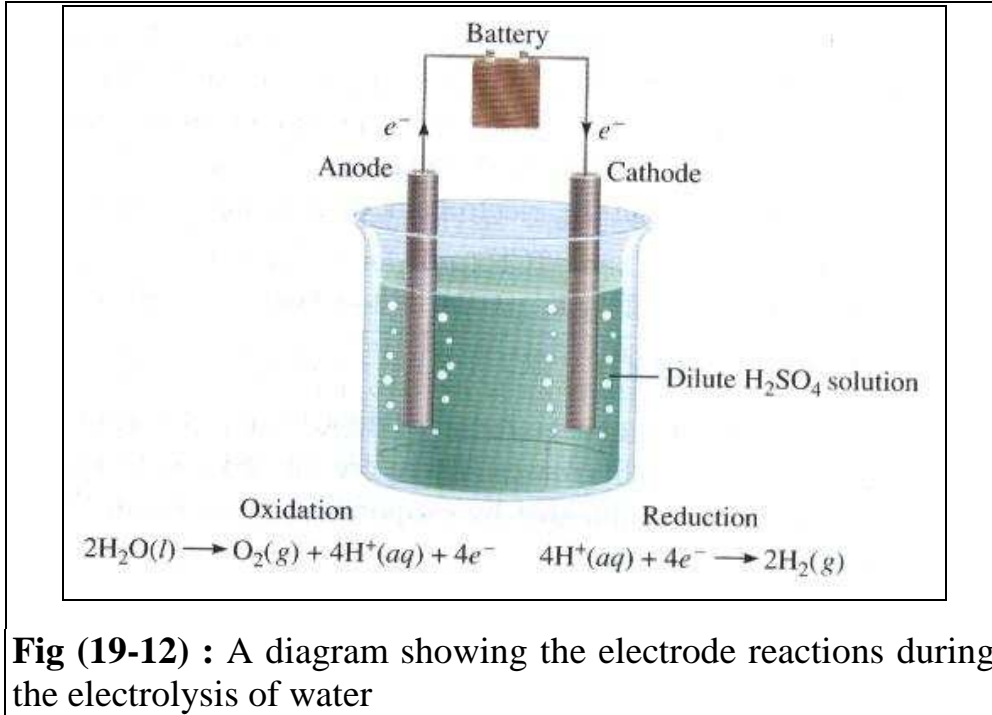
وينتج الأكسجين عند المصعد (anode) ، والهيدروجين عند المهبط (cathode).

الفصل التاسع عشر : التحليل الكهربائي

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزازي



إن أقل جهد يلزم (minimum voltage) لهذا التفاعل يكون (1.24 V) ، لكن فرط الجهد (overvoltage) يتطلب في التجربة جهداً أعلى في حدود (2 V)



الفصل التاسع عشر : التحليل الكهربائي

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزالي

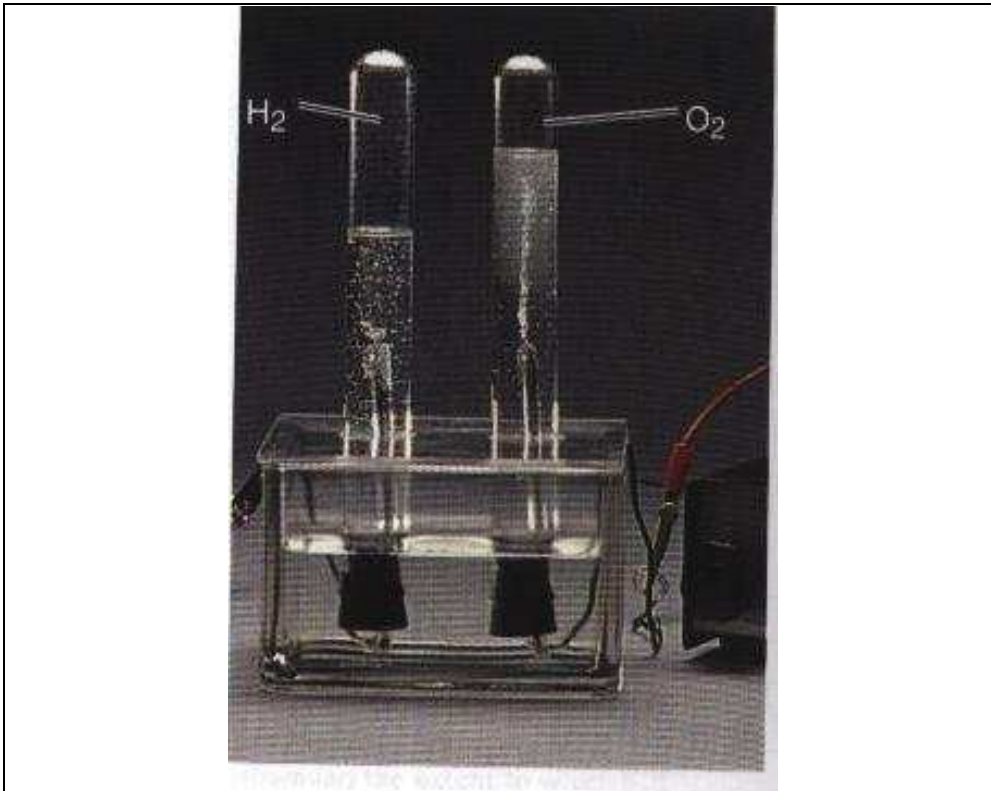


Fig. (19-13) : Apparatus for small-scale electrolysis of water. The volume of hydrogen gas generated (left column) is twice that of oxygen gas (right column).

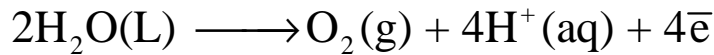
الفصل التاسع عشر : التحليل الكهربائي

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزازي

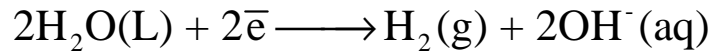
التحليل الكهربائي في وسط مائي

التحليل الكهربائي لمصهور الأملاح تفاعل مكلف بسبب أنه يحتاج الى الطاقة لصهر الملح ولجعل تفاعلات المصعد والمهبط تحدث. في المحاليل المائية، توجد إمكانية أكسدة واختزال المذيب بالإضافة الى إمكانية أكسدة واختزال أيونات المذاب. وإن احتمال أكسدة أنيون المذاب أو الماء أو اختزال كاتيون المذاب أو الماء، يعتمد على السهولة النسبية للتفاعلين المتنافسين. وبالتالي فإنه عند إتمام عملية التحليل الكهربائي في وسط مائي، يمكن أن تدخل الماء في تفاعلات الأقطاب، فضلاً عن الأيونات الناتجة من المادة المذابة. التحليل الكهربائي للمحاليل المائية للإلكتروليتات أكثر تعقيداً بسبب قدرة الماء على التأكسد والاختزال.

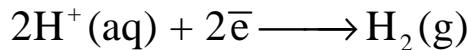
فتفاعل تأكسد الماء هو :



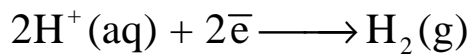
وتفاعل الاختزال يأخذ الشكل التالي :



وفي المحاليل الحامضية هناك تفاعل آخر يمكن أن يحدث، وهو اختزال (H^+) :



لكن التفاعل :



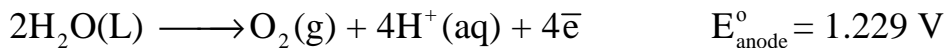
الفصل التاسع عشر : التحليل الكهربائي

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزازي

ليس تفاعلاً رئيسياً في معظم المحاليل المخففة.
 ماذا يحدث إذا مررنا الكهرباء خلال محلول مائي لملح، مثل يوديد البوتاسيوم KI ، بدلاً من الملح المصهور؟
 لكي نتنبأ بالنتيجة (outcome) لهذا التحليل الكهربائي يجب أولاً أن نقرر ما الذي في المحلول يمكن أن يتأكسد ويختزل وسنتناول هذا بالشرح في الجزء التالي.

• التحليل الكهربائي لمحلول يوديد البوتاسيوم KI

بالنسبة لمحلول يوديد البوتاسيوم KI(aq) فإن المحلول يحتوي على أيونات البوتاسيوم (K^+) وأيونات اليوديد (I^-)، وجزيئات الماء H_2O . البوتاسيوم في الأصل في حالة الأكسدة الشائعة القسوى لذلك لا يمكن أن يتأكسد. على كل حال فإن أيونات (I^-) وجزيئات الماء يمكنها أن تتأكسد. لذلك فإن نصف تفاعلات الأكسدة المحتملة تكون :



عندما تفاعلان أو أكثر من التفاعلات الكهروكيميائية يمكن حدوثهما عند نفس القطب، يمكن بالرجوع الى جدول السلسلة

الفصل التاسع عشر : التحليل الكهربائي

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزازي

الكهروكيميائية تحديد أي تفاعل الأكثر احتمالاً لأن يحدث تحت الظروف القياسية.

ومن القواعد أن الأقل إيجابية في جهد اختزاله هو الأكثر احتمالاً ليكون نصف تفاعل أكسدة. لذلك فأكسدة أيون اليوديد I^- إلى I_2 له قيمة جهد الإختزال E° الأقل لذلك فهو الأكثر احتمالاً ليكون تفاعل المصعد.

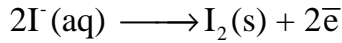
ومن هنا يبقى صنفان (two species) يمكنهما الإختزال عند المهبط وهما : أيون البوتاسيوم K^+ وجزيئات الماء. وتفاعلات الإختزال لهذين الصنفين وجهدا اختزالهما على النحو التالي :



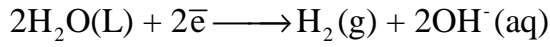
ومن القواعد المتبعة أن الإختزال الذي جهده أكثر إيجابية هو المادة الأكثر سهولة لأن تختزل. وبما أن جهد اختزال الماء (-0.8277 V) هو الأكثر إيجابية (الأقل سالبية) من جهد اختزال البوتاسيوم (-2.925 V) فإن الماء هو الأكثر احتمالاً في الإختزال. وبناء على ما سبق، فإن التحليل الكهربائي لمحلول المائي لـ KI يعطي التفاعل الكلي والجهد التالي :

الفصل التاسع عشر : التحليل الكهربائي

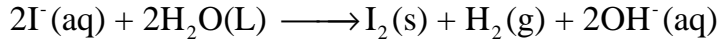
إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزازي



$$E_{\text{anode}}^{\circ} = 0.535 \text{ V}$$



$$E_{\text{cathode}}^{\circ} = - 0.8277 \text{ V}$$

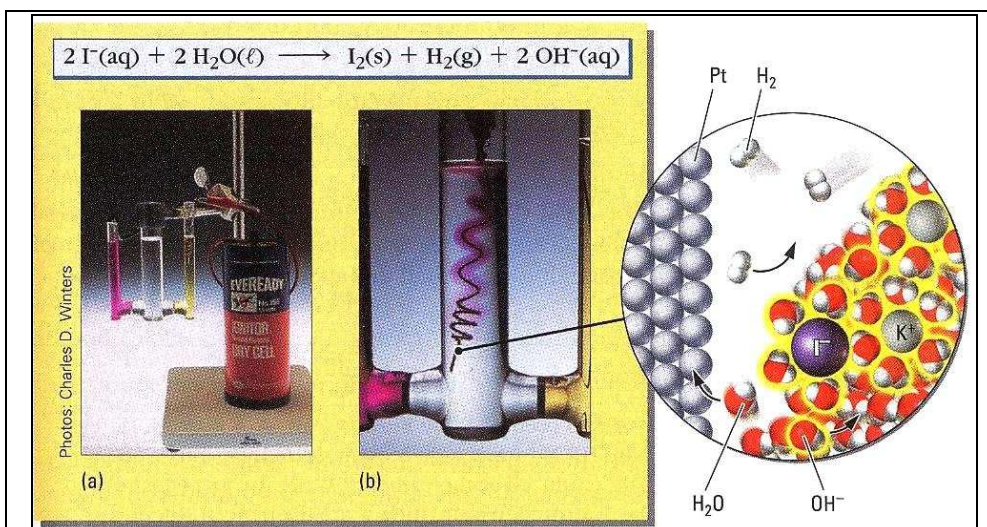


$$E_{\text{cell}}^{\circ} = - 1.363 \text{ V}$$

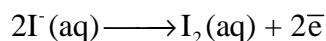
ومن خلال التجربة والتي فيها تمرر الكترولونات خلال محلول مائي KI (شكل (١٩-١٤)) فإنها تدل أن هذه التنبؤات (أكسدة اليوديد واختزال الماء) صحيحة. فعند المصعد (الجزء الأيمن من الشكل (١٩-١٤)) اليوديد يتأكسد الى اليود، والذي ينتج لون بني مصفر (yellow-brown color) في المحلول. وعند المهبط، الماء يختزل الى غاز الهيدروجين وأيونات الهيدروكسيد. وتكوين زيادة من (OH^{-}) يظهر باللون البنفسجي (pink) عند إضافة دليل الفينولفتالين الى المحلول.

الفصل التاسع عشر : التحليل الكهربائي

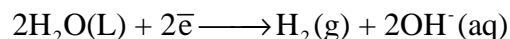
إعداد / د. عمر بن عبد الله الهزاي

**Fig. (19-14) : The electrolysis of aqueous potassium iodide.**

a) Aqueous KI is found in all three compartments of the cell, and both electrodes are platinum. At the positive electrode, or anode (right), the I^{-} ion is oxidized to iodine, which gives the solution a yellow–brown color.



At the negative electrode, or cathode (left), water is reduced, and the presence of OH^{-} ion is indicated by the pink color of the acid–base indicator, phenolphthalein.



b) A closed-up of the cathode of a different cell running the same reaction. Bubbles of $\text{H}_2(\text{g})$ and evidence of OH^{-} generation at the electrode are readily apparent.

الفصل التاسع عشر : التحليل الكهربائي

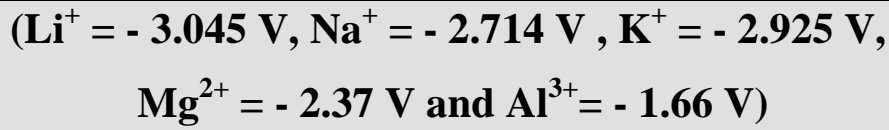
إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزازي

قواعد للتحليل الكهربائي في المحاليل المائية

(١) أيون المعدن أو الأصناف الأخرى يمكنها أن تختزل في الوسط المائي إذا كان جهد اختزالها أكثر إيجابية من (- 0.8 V) الذي هو جهد اختزال الماء.



وإذا كانت الأصناف الموجودة في المحلول المائي لها جهد اختزال أكثر سلبية من الماء فإن اختزال الماء يكون مفضلاً عليها ليتكون غاز الهيدروجين وأيونات الهيدروكسيد. ومن أمثلة الأيونات التي يفضل عليها الماء في الإختزال :



(٢) يمكن لأصناف أن تتأكسد في المحلول المائي إذا كان لها جهد اختزال أقل إيجابية من (1.2 V) وهو جهد اختزال غاز الأوكسجين (O₂) الى الماء.



• إذا كان جهد الإختزال أقل من جهد اختزال الماء، فإن أكسدة الأصناف أكثر احتمالاً من أكسدة الماء.

الفصل التاسع عشر : التحليل الكهربائي

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزازي

- إذا كانت الصنف (species) له جهد اختزال أكثر إيجابية من (1.2 V) فإن الماء سيتأكسد تفضيلاً. على سبيل المثال فإن الفلوريد (F⁻(aq)) لا يمكن أن يتأكسد بالتحليل الكهربائي إلى (F₂(g)) بسبب أن الماء سيتأكسد ليعطي الأكسجين (O₂(g)).

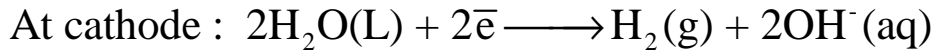
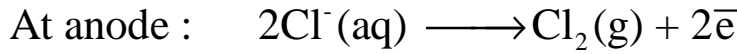
إن الجهد الذي يجب تطبيقه على خلية تحليل كهربائي (electrolysis cell) يكون دائماً أكبر من المحسوب (calculated) من جهود الإختزال القياسية (standard reduction potentials). ونحتاج إلى زيادة في الجهد (overvoltage is required) والذي هو عبارة عن إضافة جهد للتغلب (overcome) على تقييد (تحديد) (limitations of electrons) معدل انتقال الإلكترون (electron transfer rate) في السطح الفاصل (interface) بين القطب والمحلّول. إن تفاعلات الريدوكس (redox reactions) التي تتضمن تكوين (formation) أكسجين أو هيدروجين تكون عرضة لفرط جهد عال (large overvoltages). وبسبب أن فرط الجهد لا يمكن التنبؤ به بدقة (cannot be predicted accurately) فإن الطريقة الوحيدة للتحديد بلا شك هو بتنفيذ التجربة.

الفصل التاسع عشر : التحليل الكهربائي

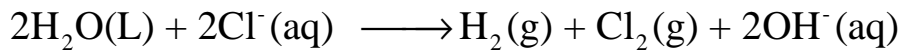
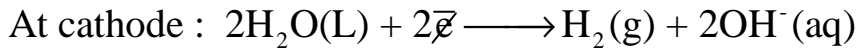
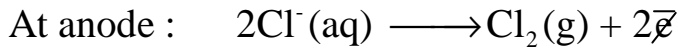
إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزازي

التحليل الكهربائي لمحلول كلوريد الصوديوم (ملح الطعام) NaCl
Electrolysis of Aqueous NaCl

إذا أجري التحليل الكهربائي لمحلول كلوريد الصوديوم بين أقطاب خاملة، يحدث تعادل للأنيونات (Cl^-) دون الكاتيونات (Na^+) حيث يختزل الماء بدلاً منها.
وتكون تفاعلات التحليل الكهربائي لمحلول كلوريد الصوديوم كالاتي :



وبجمع المعادلتين السابقتين للحصول على التفاعل الكلي :

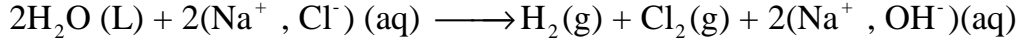


وهذه النتائج تخبرنا أن (Na^+) أصعب اختزالاً من الماء، تحت هذه الظروف، بينما (Cl^-) أسهل أكسدة من الماء- وهذا يشرح لنا لماذا يختزل الماء ويتأكسد الكلوريد.

الفصل التاسع عشر : التحليل الكهربائي

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزازي

وحيث أن أيونات الصوديوم تبقى في المحلول دون تغير يذكر، يحدث التفاعل التالي :

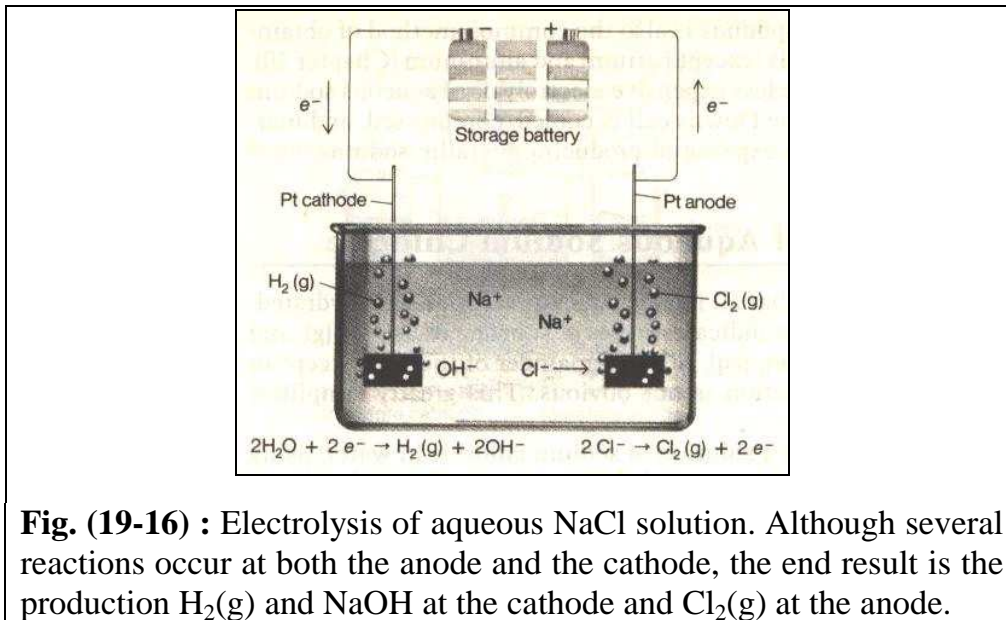
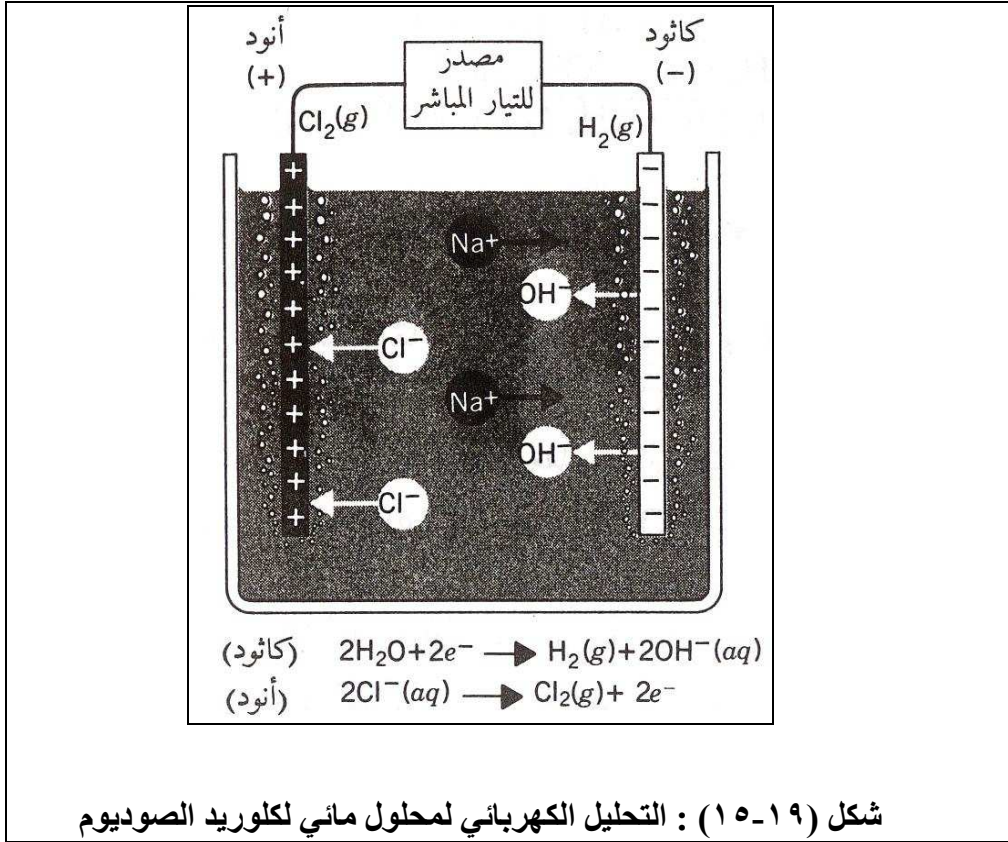


وتعتبر هذه الطريقة مصدراً تجارياً لغاز الهيدروجين وغاز الكلور، وبعد تبخير المحلول بعد عملية التحليل الكهربائي نحصل على هيدروكسيد الصوديوم (NaOH).

ويمكن أن نعين بالتجربة نتيجة هذا التحليل الكهربائي، وذلك ببساطة، بفحص النواتج المتكونة عند الأقطاب. وهنا نجد أنه في محاليل NaCl المركزة، ينتج غاز الكلور عند الأنود (المصعد) وغاز الهيدروجين عند الكاثود (المهبط) (أنظر الأشكال (١٥-١٩) - (١٧-١٩)).

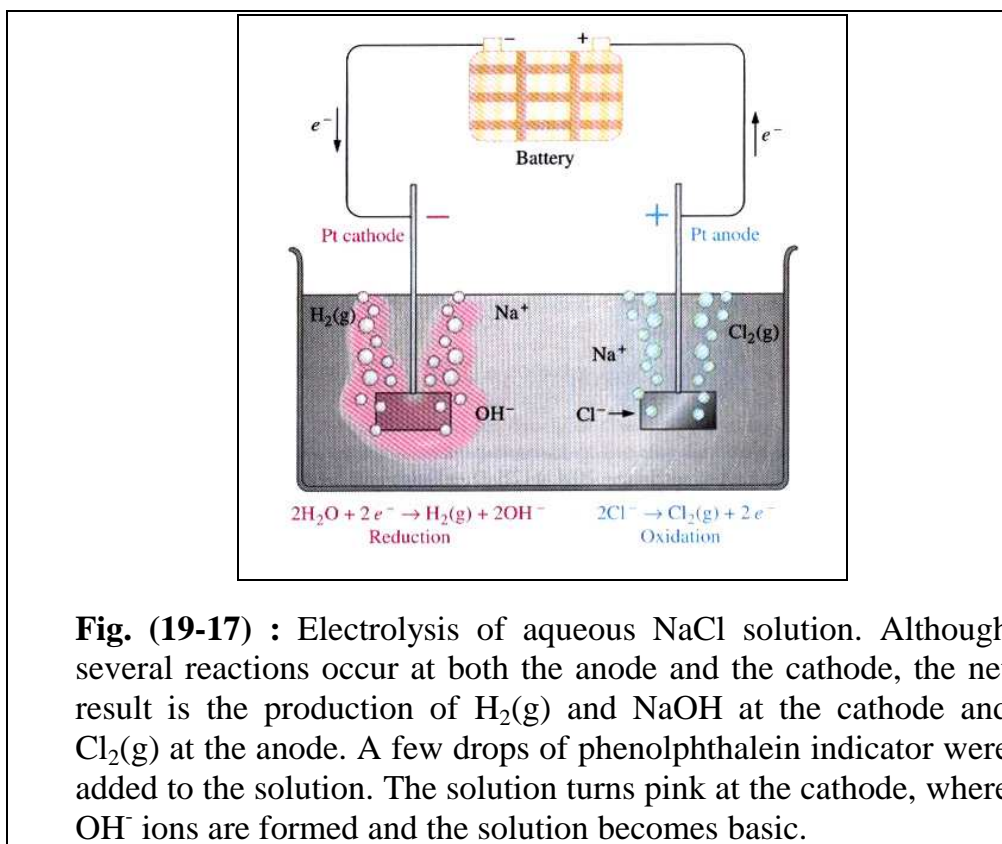
الفصل التاسع عشر : التحليل الكهربائي

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزالي



الفصل التاسع عشر : التحليل الكهربائي

إعداد / د. عمر بن عبد الله الهزالي



الفصل التاسع عشر : التحليل الكهربائي

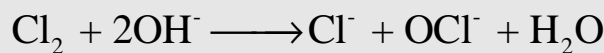
إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزاري

مزيد من القراءة

إن تحول أيونات الكلوريد إلى غاز مع بقاء أيونات الصوديوم في المحلول من جهة، وتحول جزيئات الماء إلى غاز هيدروجين وأيونات هيدروكسيد من جهة أخرى، يعني أن محلول ملح الطعام (الرخيص) في الماء (الرخيص أيضاً) يؤدي إلى الحصول على غازي الهيدروجين والكلور إضافة إلى ما هو أهم وهو هيدروكسيد الصوديوم وهذه المواد الثلاثة هامة وباهظة الأثمان.

وتتم العملية صناعياً بطريقة تمنع اختلاط غازي الهيدروجين والكلور لمنع حدوث انفجارات، وقد أمكن تحقيق ذلك بسهولة. ولكن توجد مشكلة أخرى وهي تلوث هيدروكسيد الصوديوم بشوائب من كلوريد الصوديوم نفسه، وهذه مشكلة لها حل غير مرغوب فيه حتى الآن لما له ن آثار جانبية ضارة بالبيئة، وتتمثل في أن الحل يتطلب استعمال الزئبق لمنع تلوث هيدروكسيد الصوديوم بكلوريد الصوديوم ويؤدي هذا الإستعمال إلى خطورة تسرب الزئبق مع المخلفات مما يعني حدوث أضرار التلوث البيئي بالزئبق.

كما تتضمن عملية التحليل المذكورة أعلاه إمكانية تفاعل أيونات الهيدروكسيد مع غاز الكلور :



الفصل التاسع عشر : التحليل الكهربائي

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزازي

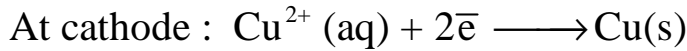
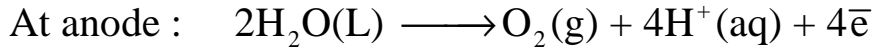
حيث تنتج أيونات الهيبوكلوريت التي تلوث أيضاً هيدروكسيد الصوديوم الناتج ويتم تلافي ذلك بالتخلص السريع من غاز الكلور. وفي هذه المناسبة قد يكون من المفيد الإشارة إلى أنه عند الرغبة في الحصول على الهيبوكلوريت تستعمل هذه الطريقة حيث يحدث رج شديد للمحلول لمنع هروب غاز الكلور مما يؤدي إلى تحول المحلول تدريجياً من محلول كلوريد الصوديوم (NaCl) إلى محلول هيبوكلوريت صوديوم (NaOCl) ويؤخذ مثل هذا المحلول ويخفف ثم يباع على أنه سائل الغسيل المنظفة، مثال ذلك الكلوركس.

الفصل التاسع عشر : التحليل الكهربائي

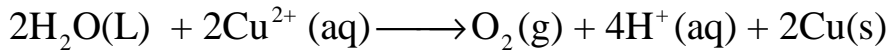
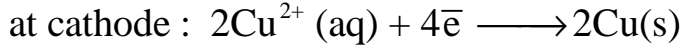
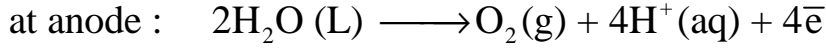
إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزازي

التحليل الكهربائي لمحلول كبريتات النحاس CuSO_4 المائيElectrolysis of Aqueous CuSO_4

في عملية التحليل الكهربائي لمحلول كبريتات النحاس بين قطبين خاملين، فإن الذي يحدث أن تتعادل الكاتيونات الحاملة للتيار (أيونات النحاسيك Cu^{2+})، ولا يحدث ذلك بالنسبة للأنيونات (الكبريتات SO_4^{2-}) وبدلاً من ذلك تتأكسد جزيئات الماء :



وبجمع المعادلتين نحصل على التفاعل الكلي :



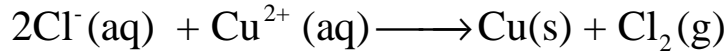
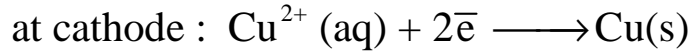
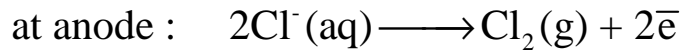
ويتضح من النواتج المتكونة، أنه في عملية التحليل الكهربائي لمحلول كبريتات النحاس المائي يكون الماء أسهل أكسدة من أيون الكبريتات، ويكون اختزال Cu^{2+} أسهل من الماء. وقد وجدت هذه النتيجة بالتجربة أنه أثناء عملية التحليل الكهربائي، تتصاعد فقاعات الأكسجين عند الأنود، ويترسب غلاف أحمر من فلز النحاس على الكاثود.

الفصل التاسع عشر : التحليل الكهربائي

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزازي

التحليل الكهربائي لمحلول كلوريد النحاسيك (CuCl₂) المائيElectrolysis of Aqueous CuCl₂

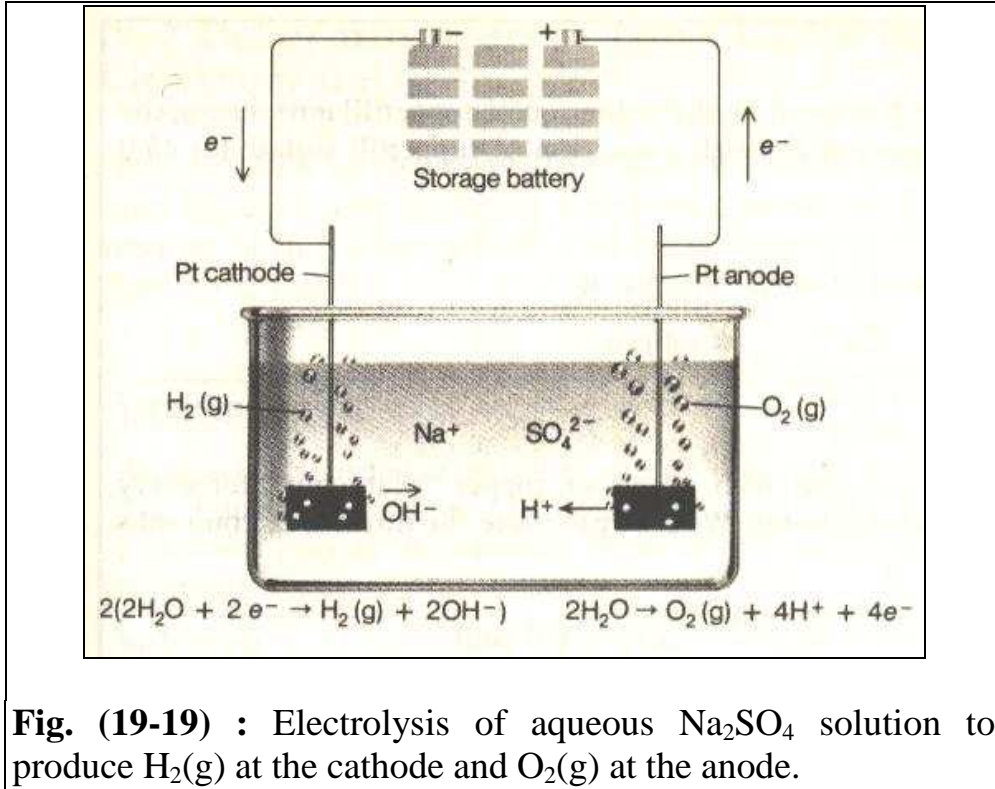
فيما تعلمناه من التحليل الكهربائي لمحاليل (CuSO₄, NaCl) المائية على التحليل الكهربائي لمحلول CuCl₂ فنحن نتوقع أن النوعين الممكن أكسدتهما هما الماء وأيون الكلوريد، وأن النوعين الممكن اختزالهما هما الماء و Cu²⁺. ومما سبق علمنا أن Cl⁻ أسهل أكسدة من الماء، وأن Cu²⁺ أسهل اختزالاً من الماء، لذلك فإننا نتوقع التفاعلات التالية :



وهذا بالفعل ما يحدث عملياً.

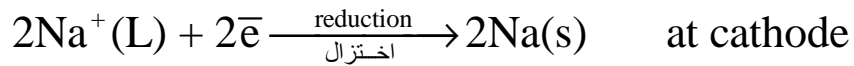
الفصل التاسع عشر : التحليل الكهربائي

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزاري

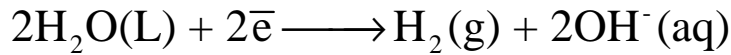


عملية الإختزال في المحلول المائي لكبريتات الصوديوم :

بدلاً من إختزال أيونات الصوديوم الموجبة عند الكاثود :

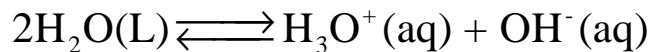


فإن الذي يحدث هو إختزال جزيئات الماء:



والماء إلكتروليت ضعيف جداً، حيث يتأين من الماء النقي حوالي

($2 \times 10^{-7} \%$) عند 25°C طبقاً للمعادلة التالية :



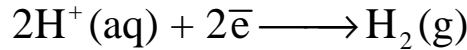
الفصل التاسع عشر : التحليل الكهربائي

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزاري

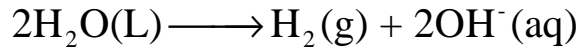
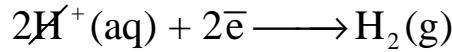
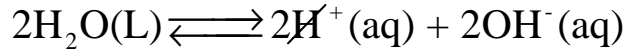
والتي يمكن كتابتها على الصورة التالية :



وتتبادل أيونات الهيدروجين الناتجة عن تفكك الماء كما يلي :



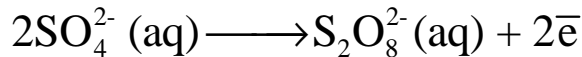
وبجمع المعادلتين :

**عملية الأكسدة في المحلول المائي لكبريتات الصوديوم**

تحدث عملية الأكسدة عند الأنود، وفي التحلل المائي لكبريتات

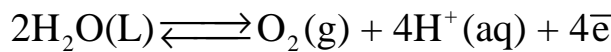
الصوديوم تتجه الأنيونات (SO_4^{2-}) ناحية الأنود، والتي من

الصعوبة أكسدتها والتي عند أكسدتها تتبع التفاعل التالي :



لذلك فإن الذي يتأكسد هو الماء عند الأنود، ويكون تأكسده كما

يلي :

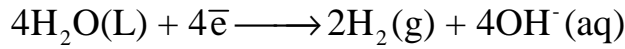
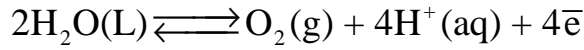


الفصل التاسع عشر : التحليل الكهربائي

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزازي

ويتصاعد غاز الأكسجين عند المصعد (الأنود) ويصبح المحلول المحيط بالقطب حامضياً.

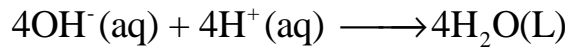
وبجمع معادلتَي الأكسدة والإختزال لنحصل على التفاعل الكلي :



ويمكن تبسيط التفاعل الإجمالي :

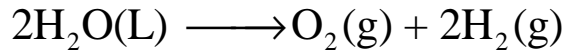


وذلك بمعرفة أن (OH⁻, H⁺) تتفاعل لينتج H₂O :



وبذلك يكون التفاعل الإجمالي الصافي لتحليل محلول مائي مقلب

لكبريتات الصوديوم Na₂SO₄:



وهو ببساطة تفاعل التحليل الكهربائي للماء. ولا تشترك كبريتات

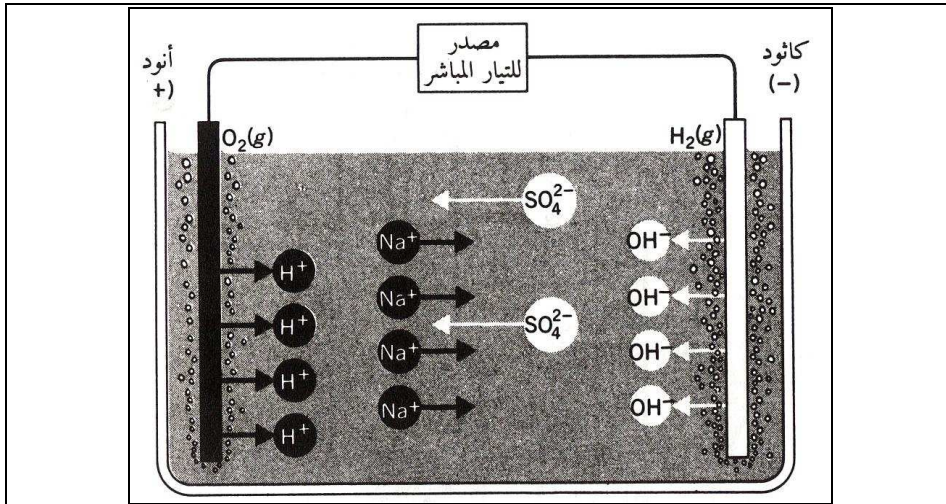
الصوديوم في هذا التحليل الكهربائي بمعنى أنها لا تستهلك عند

الأقطاب. فما هو، عندئذ، دور كبريتات الصوديوم؟

الفصل التاسع عشر : التحليل الكهربائي

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزاري

إن دورها هو الإبقاء على التعادل الكهربائي شكل (٢٠-١٩) فأتثناء أكسدة الماء، تنتج أيونات H^+ في الجوار المباشر للأنود. ويجب أن يوجد أيون سالب أيضاً في هذا الجوار ليعادل الشحنات الموجبة، والأيون الذي يحقق ذلك هو أيون (SO_4^{2-}) ، وبالمثل، عند الكاثود، حيث تنتج أيونات (OH^-) ، يجب أن توجد أيونات موجبة لتعادل الشحنات على أيونات (OH^-) فتحفظ بذلك المحلول متعادلاً كهربائياً.



شكل (٢٠-١٩) : التحليل الكهربائي لمحلول مائي لكبريتات الصوديوم. تلزم أيونات الصوديوم وأيونات الكبريتات لمقابلة شحنات الأيونات المتكونة عند الأقطاب وبالتالي للحفاظ على التعادل الكهربائي.

الفصل التاسع عشر : التحليل الكهربائي

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزازي

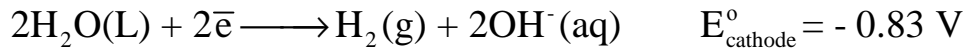
التحليل الكهربائي لحلول هيدروكسيد الصوديوم (NaOH) المائي

Electrolysis of Aqueous NaOH

في محلول هيدروكسيد الصوديوم توجد الأصناف التالية (Na⁺, OH⁻, H₂O) وباستخدام جدول السلسلة الكهروكيميائية لتحديد أي الأصناف سيختزل وأي الأصناف سيتأكسد.

الإختزال :

صنفان هما أيونات الخارصين وجزيئات الماء يمكن أن يحدث لهما اختزال، لكن أيهما يكون اختزاله هو المفضل، فهذا يحدده جهد الإختزال، فالصنف الذي جهد اختزاله أكثر ايجابية هو المفضل.



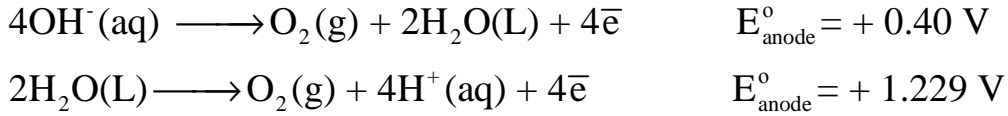
وبالتالي فمن قيم جهود الإختزال فإن اختزال الماء أسهل من اختزال أيونات الصوديوم (بسبب أن جهد الإختزال للماء أكثر ايجابية من جهد اختزال أيونات الصوديوم) وبالتالي فهو المفضل.

الأكسدة

يمكن أن يتأكسد صنفان هما أيونات الهيدروكسيد وجزيئات الماء كما يلي :

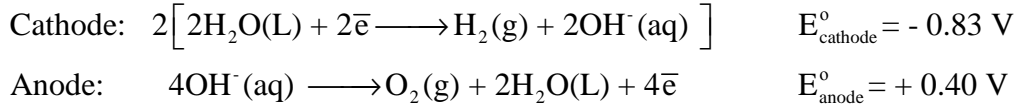
الفصل التاسع عشر : التحليل الكهربائي

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزاري



ومن قيم جهود الإختزال فإن الصنف الذي يحدث له أكسده هو الأقل إيجابية (الأكثر سالبية) وهو في هذه الحالة أيونات الهيدروكسيد. لذلك فإن تفاعل الأكسدة المفضل هو أكسدة الهيدروكسيد.

وبالتالي فإن تفاعل الأكسدة والإختزال والتفاعل الكلي الذي يحدث في هذه الخلية هو :



مثال (١٩-١)

تنبأ بنتائج مرور تيار كهربائي مباشر خلال :

(أ) مصهور NaBr

(ب) محلول مائي لـ NaBr

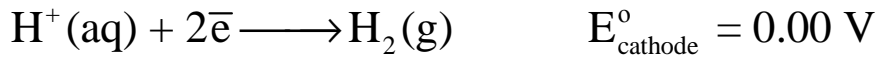
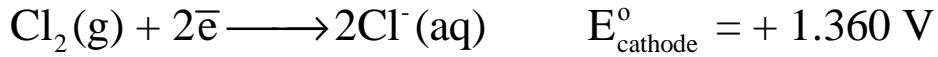
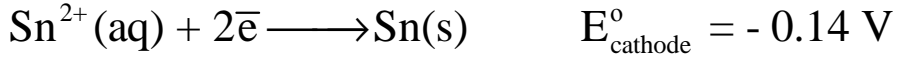
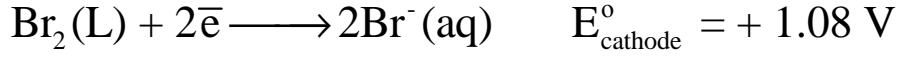
(ج) محلول مائي لـ SnCl₂

(د) محلول مائي لـ HI.

الفصل التاسع عشر : التحليل الكهربائي

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزازي

علماً بأن :

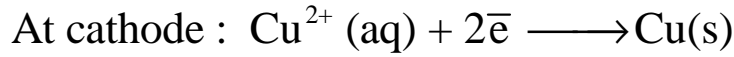


الفصل التاسع عشر : التحليل الكهربائي

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزازي

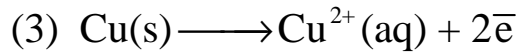
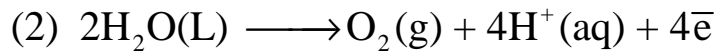
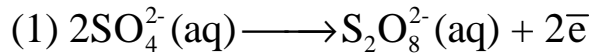
التحليل الكهربائي بمشاركة الأقطاب

في بعض الأحيان يمكن للقطب نفسه أن يدخل في تفاعلات الأقطاب، ويتضح ذلك عند إجراء التحليل الكهربائي لمحلول كبريتات النحاس، بين قطبين من النحاس حيث تختزل أيونات النحاسيك عند الكاثود كما يلي :



وتترسب كنحاس صلب على مادة القطب.

ولكن عند الأنود (المصعد) توجد ثلاثة احتمالات لتفاعل الأكسدة :



والذي يحدث هو الحالة الثالثة، أكسدة مادة القطب، حيث تنفصل أيونات النحاسيك من مادة القطب الى المحلول.

وتستخدم طريقة التحليل هذه في تنقية النحاس، فالنحاس المحتوي على شوائب من عناصر أخرى يكون مادة الأنود، في خلية التحليل الكهربائي، ويجري تحليل محلول كبريتات النحاس كهربائياً – ويتم الطلاء بترسيب النحاس النقي على الكاثود.

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

الفصل التاسع عشر : التحليل الكهربائي

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزازي

تطبيقات عملية للتحليل الكهربائي**Practical Applications of Electrolysis**

تتأثر حياتنا، كل يوم، إما مباشرة أو بشكل غير مباشر، بنواتج تفاعلات التحليل الكهربائي. فمثلاً يعامل ماء الشرب في معظم الأماكن بالكلور لقتل البكتيريا، ويستعمل الكلور لصنع العديد من الكيماويات، من المبيدات الحشرية التي تحمي المحاصيل الى البلاستيك مثل البولي فينيل كلوريد (PVC) الذي يسمى عادة فينيل. والكلور كعنصر لا يوجد في الطبيعة – وإنما يستخلص من مركباته، وأكثر الطرق اقتصادية هي طريقة التحليل الكهربائي. وفيما يلي سنتطرق لأهم المواد الاقتصادية والتي نتحصل عليها من عملية التحليل الكهربائي.

التحليل الكهربائي لمصهور كلوريد الصوديوم**Electrolysis of Molten Sodium Chloride****تصنيع الصوديوم****Manufacture of Sodium**

نواتج هذه العملية هما الصوديوم والكلور كما مر معنا، وكلاهما مهم تجارياً. حيث يستعمل الصوديوم كوسط ناقل للحرارة لتبريد المفاعلات النووية، وفي أضواء أبخرة الصوديوم. ويستخدم الكلور كما ذكر سابقاً في العديد من العمليات الكيميائية.

الفصل التاسع عشر : التحليل الكهربائي

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزازي

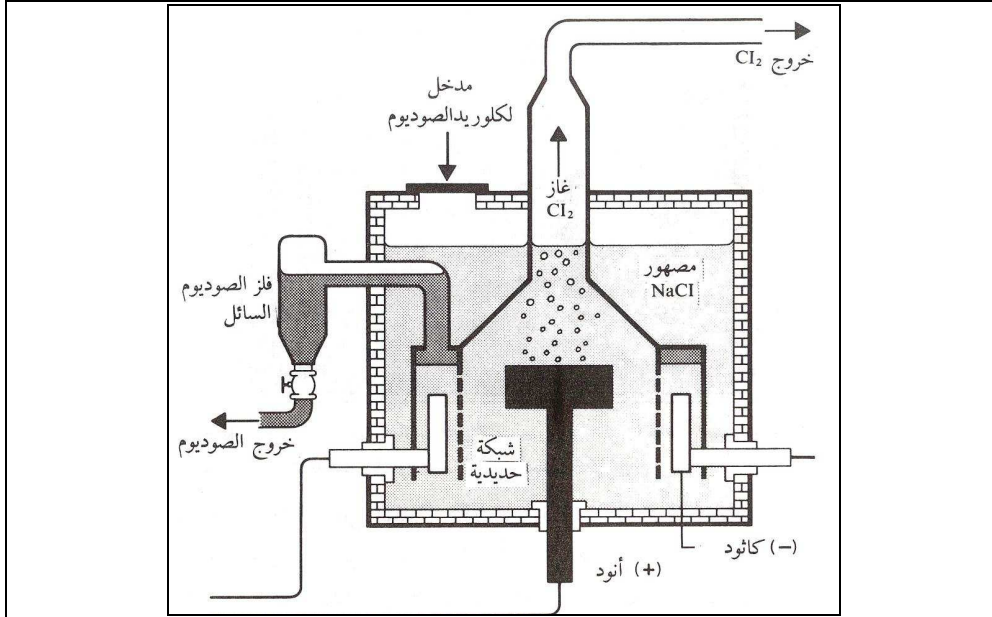
وكلا عنصري الصوديوم والكلور نشط جداً، لذلك عند إنتاجهما من مصهور NaCl يجب إبقاءهما متباعدين، وإلا فإنهما يتفاعلا ويعيدان تكوين كلوريد الصوديوم. وتحقق ذلك خلية داون Down's Cell (شكل (٢١-١٩) – (٢٢-١٩)) ويخرج الكلور كغاز. وبسبب درجة الحرارة التي تعمل عندها الخلية، يتكون الصوديوم كسائل ويزال بسهولة أيضاً. وهذا يسمح للخلية أن تعمل باستمرار كلما أضيف كلوريد صوديوم جديد وكلما أزيلت النواتج.

ينتج معدن الصوديوم تجارياً في خلية داون بالتحليل الكهربائي لخليط من مصهور كلوريد الصوديوم وكلوريد الكالسيوم (شكل (٢١-١٩) – (٢٢-١٩)). وجود CaCl_2 يسمح للخلية لأن تعمل تحت درجة حرارة منخفضة بسبب أن درجة انصهار الخليط NaCl-CaCl_2 (حوالي 580°C) وهي أقل من درجة انصهار NaCl (801°C). الصوديوم السائل الناتج عند مهبط الفولاذ الأسطواني (cylindrical steel) أقل كثافة من الملح المصهور لذلك يطفو (float) إلى الجزء العلوي من الخلية حيث يسحب في وعاء خاص (it is drawn off into a suitable container). ويتكون غاز الكلور عند مصعد الجرافيت، والذي يفصل عن الكاثود بحاجز حديدية. إن تصميم الخلية يحافظ على النشاطية العالية للصوديوم والكلور بعيداً عن بعضها البعض وبعيدة عن الإتصال مع الهواء. بسبب أن عمليّة داون تتطلب تياراً عالياً

الفصل التاسع عشر : التحليل الكهربائي

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزاري

(عادة بين 25,000 – 40,000A) لذلك فإنه يفضل أن يحدث إنتاج الصوديوم قرب مصادر رخيصة (near sources of inexpensive hydroelectric power).



شكل (١٩-٢١) : خلية داون المستعملة للتحليل الكهربائي لمصهور كلوريد الصوديوم. تنشأ الخلية بحيث تمنع فلز الصوديوم وغاز الكلور من التفاعل مع بعضهما بعضاً بعد تكونهما في تفاعل التحليل الكهربائي.

الفصل التاسع عشر : التحليل الكهربائي

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزازي

التحليل الكهربائي لحلول كلوريد الصوديوم

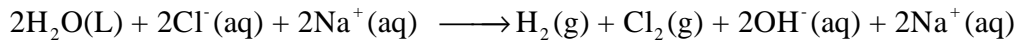
Electrolysis of Brine (NaCl solution)

تصنيع الكلور (Cl₂) وهيدروكسيد الصوديوم (NaOH)

Manufacture of Chlorine and Sodium Hydroxide

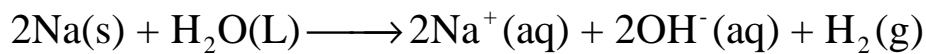
التفاعل النهائي لتحليل محلول مائي لكلوريد الصوديوم (شكل

١٩-٢٣) هو:



والنواتج هي الكلور، والهيدروجين، وهيدروكسيد الصوديوم (NaOH) – وجميعها كيميائيات مهمة اقتصادياً. وقد ذكرت بعض استعمالات الكلور. أما الهيدروجين فيستعمل لصناعة الأمونيا، ويستعمل هيدروكسيد الصوديوم بكميات هائلة لمعادلة الأحماض في العمليات الكيميائية المختلفة، ولمعاملة اللباب، والورق، ولتنقية خامات الألومنيوم وفي صناعة النسيج، وتنقية البترول.

وبالرغم من أن التحليل الكهربائي لمحلول NaCl المائي ينتج NaOH في المحلول، إلا أن الناتج دائماً يكون مشوباً ببعض NaCl غير المتفاعل. ويمكن تحضير محلول NaOH أنقى، وأكثر تركيزاً باستعمال خلية الزئبق (شكل ١٩-٢٤).



الفصل التاسع عشر : التحليل الكهربائي

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزازي

لخلية الزئبق عيب خطير في أنها تعرض لخطر تلوث الماء بالزئبق، ولذلك يجب مراقبتها بعناية. وإذا أجري التحليل الكهربائي لمحلول كلوريد الصوديوم في محلول مقلب بعناية. فإن (OH⁻) الناتج عند الكاثود يتفاعل مع Cl₂ المتكون عند الأنود. والتفاعل هو :



لذلك، يحول التحليل الكهربائي المستمر لمحلول كلوريد الصوديوم، بالتدريج، جميع أيون الكلوريد الى أيون هيبوكلوريت OCl⁻، ويتغير محلول كلوريد الصوديوم (NaCl) الى محلول هيبوكلوريت الصوديوم (NaOCl). وعندما يخفف هذا المحلول الى (5 – 6%) وزناً يباع كمبيض سائل للغسيل مثل (كلوروكس Clorox®).

الفصل التاسع عشر : التحليل الكهربائي

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزالي

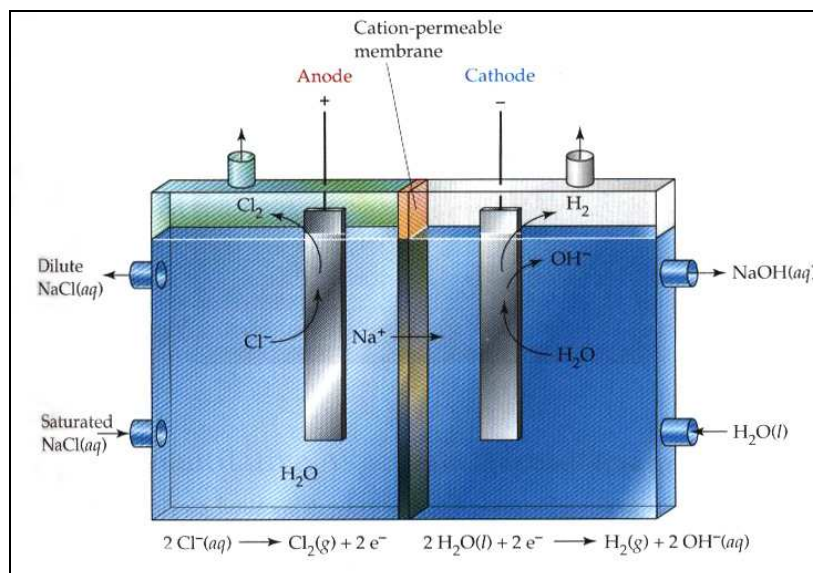
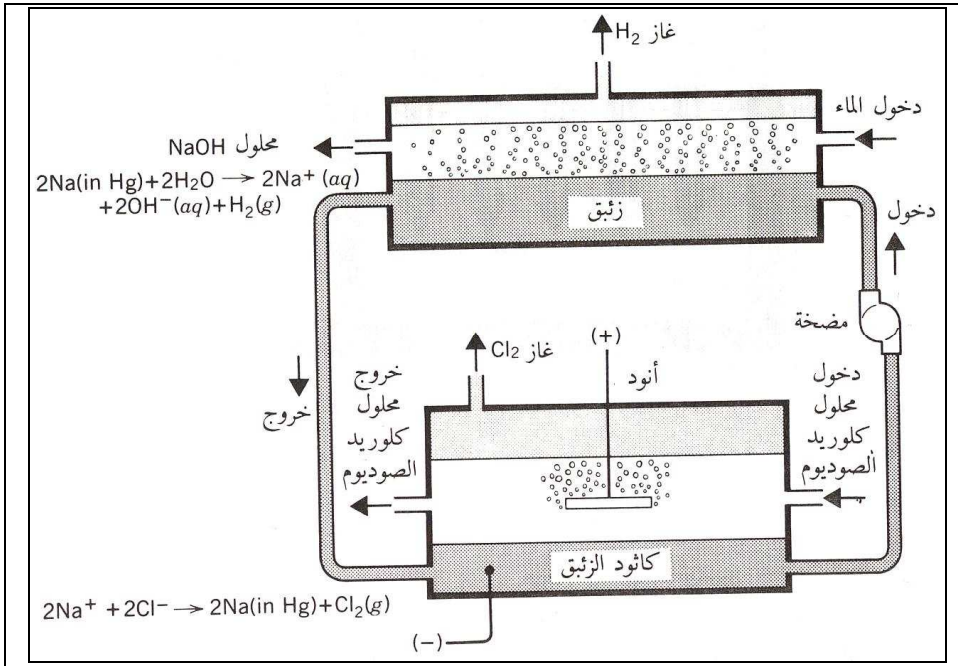


Fig. (19-23) : A membrane cell for electrolytic production of Cl_2 and NaOH . Chloride ion is oxidized to Cl_2 gas at the anode, and water is converted to H_2 gas and OH^- ions at the cathode. Sodium ions move from the anode compartment to the cathode compartment through a cation-permeable membrane. Reactants (brine and water) enter the cell, and products (Cl_2 gas, H_2 gas, aqueous NaOH , and depleted brine) leave through appropriately placed pipes.

الفصل التاسع عشر : التحليل الكهربائي

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزاري



شكل (١٩-٢٤) : التحليل الكهربائي لمحلول مائي لكلوريد الصوديوم باستعمال خلية زئبق. يتصاعد غاز الكلور عند الأنود حيث تتأكسد أيونات الكلوريد. وعند الكاثود تختزل أيونات الصوديوم إلى ذرات صوديوم تذوب في الزئبق. ثم يذوب الزئبق إلى خزان يتلامس فيه مع الماء. وهناك تتفاعل ذرات الصوديوم مع الماء ليتصاعد الهيدروجين وينتج هيدروكسيد الصوديوم. في هذه الخلية، يكون الصوديوم فعالاً هو المادة المختزلة (يحدث له أكسدة)، ويذوب في الزئبق السائل بمجرد تكونه. ويذوب محلول الصوديوم في الزئبق (المسمى مملغم الصوديوم) إلى وعاء منفصل حيث يستطيع الصوديوم المعدني على سطح الزئبق أن يتفاعل مع الماء وينتج الهيدروجين تاركاً NaOH النقي في المحلول.

الفصل التاسع عشر : التحليل الكهربائي

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزازي

تكوين الكلور وهيدروكسيد الصوديوم بالتحليل الكهربائي لمحلول كلوريد الصوديوم هو الأساس لصناعة الكلور- قوي (chlor-alkali industry) وهو العمل التجاري الذي ينتج سنوياً مبيعات بحوالي ٤ بليون دولار في الولايات المتحدة الأمريكية لوحدها. وكلاً من الكلور وهيدروكسيد الصوديوم يصنفان ضمن عشرة كيمائيات منتجة (rank among the top 10 chemicals in terms of production). والإنتاج السنوي لكل في الولايات المتحدة حوالي (11 – 12 million tons). ويستخدم الكلور في الماء ومعالجة مياه البواليع (sewage) وفي صناعة البلاستيك مثل البولي فينيل كلوريد (PVC). ويوظف هيدروكسيد الصوديوم في صناعة الورق، الأنسجة (textiles)، والمواد المطهرة (detergents).

الشكل (١٩-٢٣) السابق يظهر التكوين الأساس لخلية غشاء (membrane cell) للإنتاج التجاري للكلور وهيدروكسيد الصوديوم.

يتدفق محلول مركز من ملح كلوريد الصوديوم الى منطقة المصعد، حيث أيون الكلوريد Cl^- يتأكسد الى غاز الكلور $Cl_2(g)$ ، والماء يدخل منطقة المهبط، حيث يتحول بالإختزال الى غاز هيدروجين وأيونات هيدروكسيد OH^- . وبين منطقتي المصعد والمهبط غشاء بلاستيكي خاص (special plastic membrane) يسمح بمرور الكاتيونات لكن لا يسمح بالأنيونات أو الماء. ويحفظ

الفصل التاسع عشر : التحليل الكهربائي

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزازي

الغشاء الكلور Cl_2 وأيونات الهيدروكسيد منفصلين (apart) لكن يسمح بتيار من أيونات الصوديوم ليتدفق الى منطقة المهبط، حاملاً بذلك التيار في المحلول ومحافظةً على التعادل الكهربائي في كلا المنطقتين. أيونات الصوديوم (Na^+) والهيدروكسيد (OH^-) تتدفق خارج منطقة المهبط كمحلول مائي لـ $NaOH$.

تصنيع الألومنيوم

Manufacture of Aluminium

بالرغم من أن الألومنيوم يمثل العنصر الثالث في القشرة الأرضية (8.3 % by mass) إلا أنه ظل معدناً نادراً وغالياً حتى عام ١٨٨٥ / ١٨٨٦م. وكان الأغنياء يتباهون قبل هذا التاريخ في أن موادهم مجهزة بملاعق ألومنيوم. ويعود السبب في ذلك إلى أن خام الألومنيوم وهو البوكسايت ($Al_2O_3 \cdot XH_2O$) يكون فيه الألومنيوم على هيئة أكسيد الألومنيوم (الألومينا – alumina) بنسبة تتراوح ٣٥% و ٦٠% من (Al_2O_3) ودرجة انصهاره عالية جداً ($2050\text{ }^\circ C$) ، مما يعني أن التحليل الإليكتروليتي لصهيره من أجل الحصول على الألومنيوم سيكون باهظ الأثمان إلى حدود لا تطاق.

وفي عام ١٨٨٥م تمكن الأمريكي تشارلز مارتن هول (Charles Martin Hall) وعمره آنذاك ٢٢ سنة، وشاب آخر فرنسي عمره ٢٣ سنة يدعى بول هيرولت (Paul Heroult)، تمكننا وبشكل مستقل من اكتشاف طريقة عملية (practical process) للإنتاج الكهربائي للألومنيوم، والتي ظلت مستخدمة إلى اليوم.

الفصل التاسع عشر : التحليل الكهربائي

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزاري

عملية هول- هيرولت تتضمن التحليل الكهربائي لمصهور خليط من أكسيد الألومينيوم (Al_2O_3) والكريوليت (Cryolite Na_3AlF_6) عند درجة حرارة ($1000\text{ }^\circ C$) (وهي درجة انصهار الكريوليت) في خلية تحوي أقطاب الكربون (الشكل ١٩-٢٥).

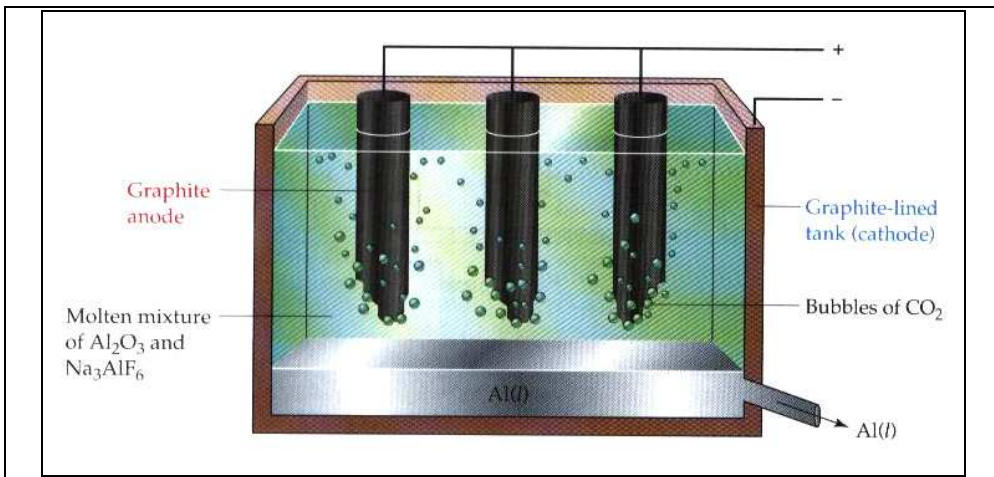


Fig. (19-25) : An electrolytic cell for production of aluminium by the Hall-Heroult process. Molten aluminium metal forms at the graphite cathode that lines the cell. Because molten aluminium is more dense than the Al_2O_3 - Na_3AlF_6 mixture, it collects at the bottom of the cell and is drawn off periodically.

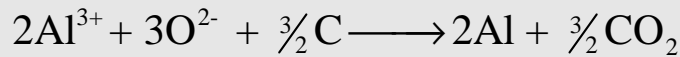
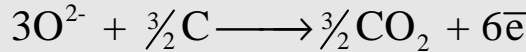
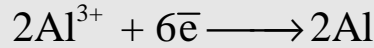
إن التحليل الكهربائي لأكسيد الألومينيوم النقي ($Pure\ Al_2O_3$) يكون غير عملي (Impractical) بسبب أنه ينصهر عند درجة حرارة عالية ($2045\text{ }^\circ C$)، والتحليل الكهربائي لمحاليل (Al^{3+}) ليس عملياً (ملائماً) بسبب أن الماء يختزل بشكل مفضل بدلاً من

الفصل التاسع عشر : التحليل الكهربائي

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزازي

اختزال أيونات (Al^{3+}) . لذلك فإن استخدام الكريوليت كمذيب لـ Al_2O_3 هو مفتاح النجاح لطريقة هول – هيرولت. تفاعلات الأقطاب ما تزال غير مفهومة كلية (still not fully understood) لكن يمكن أن تتضمن أنيونات معقدة (Complex Anions) من النوع $(AlF_xO_y^{+3-x-2y})$ ، والمتكونة بواسطة تفاعل Al_2O_3 و Na_3AlF_6 . وتختزل الأنيونات المعقدة عند المهبط إلى معدن الألومنيوم المصهور، وتؤكسد عند المصعد إلى غاز الأكسجين، والذي يتفاعل مع مصعد الجرافيت ليعطي غاز CO_2 .

التفاعلات الأنودية والكاثودية المفترضة :



حيث يتفاعل الفحم الذي يتكون منه الأنود مع أيونات الأكسيد معطياً ثاني أكسيد الكربون وهذا يعني أنه من الضروري استبداله بمرور الوقت.

وكنتيجة لذلك، فإن المصاعد تستهلك (Chewed up) بسرعة لذلك يجب استبدالها بشكل متكرر. وتعمل الخلية تحت جهد

الفصل التاسع عشر : التحليل الكهربائي

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزاري

منخفض (5 – 6 V) لكن مع تيار عال جداً (up to 250,000 A) بسبب أن مولاً واحداً من الإلكترونات ينتج فقط (9.0 g of Al). إنتاج الألومينيوم بالتحليل الكهربائي يشكل اليوم بمفرده المستهلك الأعظم للكهرباء في الولايات المتحدة، وهذا يجعل عملية إعادة التصنيع (recycling) منتجات الألومينيوم أمر مفضل ومربح (recycling of aluminium products highly desirable)

وعلى الرغم من أن طريقة هول – هيرولت جعلت الحصول على الألومينيوم أكثر يسراً مما كانت عليه في الأزمان السابقة فإن العملية مازالت تتطلب قدراً كبيراً من الطاقة الكهربائية. وفي ظل الحاجة المتزايدة للطاقة عالمياً فإن هذه العملية تعد مكلفة مما يتطلب أن تتم بالقرب من مصادر رخيصة للطاقة. كما أن هذا هو السبب الذي يجعل إعادة تصنيع مخلفات الألومينيوم من العمليات المربحة تجارياً.

الفصل التاسع عشر : التحليل الكهربائي

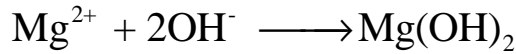
إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزازي

الحصول على معدن المغنسيوم

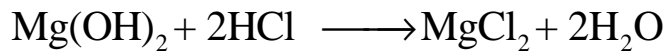
للمغنسيوم استعمالات عديدة، منها مثلاً استعماله لغرض إصدار الوميض الضوئي الحاد (flash) في عمليات التصوير، ومنها استعماله في الأعمال الإنشائية لخفة وزنه (تصنع الكثير من السلالم من سبائك يدخل فيها المغنسيوم) ومن المتوقع أن يحل الألومينيوم في المجالات التي يستعمل فيها الألومينيوم متى استهلكت الموارد الطبيعية من خام البوكسيت.

المخزون الطبيعي للمغنسيوم هو مياه البحار، حيث يوجد فيها على هيئة أيونية (Mg^{2+})، فتؤخذ مياه البحر وتجعل قاعدية مما يؤدي إلى

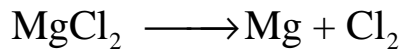
ترسيب المغنسيوم على هيئة $Mg(OH)_2$:



ثم يؤخذ هيدروكسيد المغنسيوم ويذاب في حمض كلوريد الهيدروجين :



مما يؤدي إلى الحصول على محلول من كلوريد المغنسيوم وهذا يتم تبخير الماء ومنه يحصل على الكلوريد صلباً. ثم يصهر كلوريد المغنسيوم وتجرى له عملية تحليل إلكتروليتي ويحدث ما يلي :



حيث يحصل على معدن المغنسيوم نقياً.

الفصل التاسع عشر : التحليل الكهربائي

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزازي

التنقية والطلاء الكهربائي

Electrorefining and Electroplating

تنقية النحاس

(Refining of Crude Copper)

تعتبر تنقية فلز النحاس من التطبيقات المثيرة للتحليل الكهربائي. فعندما يفصل أولاً من خامته، يكون فلز النحاس حوالي 99 % نقياً، ومحتويًا على الحديد (Fe)، والزنك (Zn)، والفضة (Ag)، والذهب (Au)، والبلاتين (Pt)، كشوائب رئيسية. والشوائب الموجودة في النحاس المتحصل عليه من خاماته والتي تصل (99 %) تخفض توصيلته الكهربائية بمقدار يستدعي إزالته قبل تصنيعه في أسلاك الكهرباء، ولكنه في الوقت نفسه هي سر ضمان ربحية عملية التنقية لأن هذه الشوائب تتضمن إضافة إلى الحديد والخاصين كل هذه المعادن الثمينة : الذهب والفضة والبلاتين. فكيف تتم العملية؟

في عملية التنقية يستعمل النحاس غير النقي كأنود في خلية تحليل إلكتروليتيية تحتوي على محلول مائي لكبريتات النحاس كإلكتروليت، أما الكاثود فيتكون من نحاس عالي النقاوة (الأشكال (١٩-٢٦) – (١٩-٢٨)).

عندما تجري عملية التحليل، يضبط الجهد الكهربائي خلال الخلية بحيث يكون النحاس والعناصر الأكثر نشاطاً، مثل الخاصين،

الفصل التاسع عشر : التحليل الكهربائي

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزازي

قادرة على أن تذوب عند الأنود (القطب الموجب – المصعد)، فلا تذوب الفضة، والذهب والبلاتين (لصعوبة أكسدها مقارنة بالنحاس والحديد والخراسين مما يجعلها تتساقط بهيئتها الذرية في قاع الخلية خبثاً وياله من خبث ثمين.

الجهود المسلط على الخلية يجب أن يكون محدوداً بالقدر الذي لا يسمح إلا بأكسدة ذرات النحاس دون ذرات الذهب والفضة والبلاتين، وهذا لحسن الحظ ممكن جداً، وكذلك بالقدر الذي لا يسمح إلا باختزال أيونات النحاس دون أيونات الحديد والخراسين وهذا ممكن إلى الحد الذي يجعلنا نحصل لحسن الحظ على درجة من النقاوة للنحاس تصل إلى (99.96 %) وهي الدرجة التي يكون عندها أثر الشوائب (0.04%) على توصيل النحاس للكهرباء غير ذي بال، أي ضئيل لحد الإهمال.

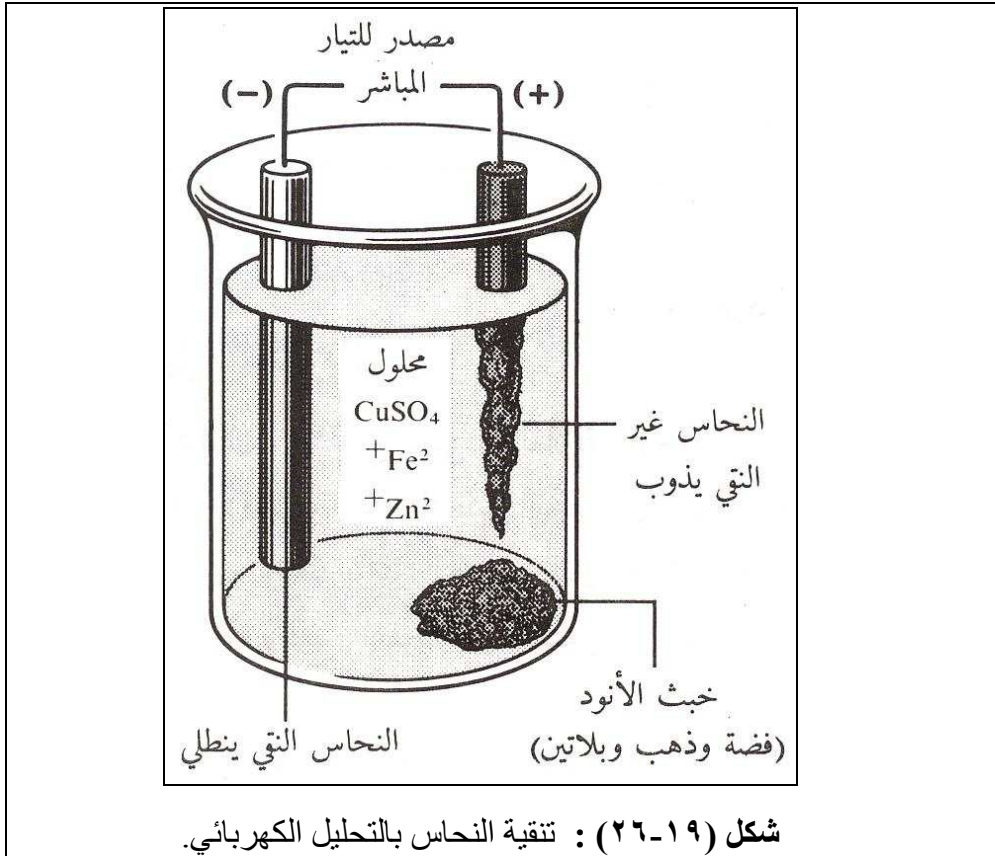
وعند الكاثود (القطب السالب – المهبط) ، يمكن فقط للنوع الأسهل إختزالاً (Cu^{2+}) أن يلتقط الكثرونات، وبذلك يترسب النحاس وحده. أما أيونات الحديد والخراسين الصعبة الإختزال مقارنة بالنحاس فإنها تبقى بهيئتها الأيونية في المحلول. فالنتيجة النهائية لعملية هذه الخلية هي انتقال النحاس من الأنود إلى الكاثود بينما تبقى شوائب الحديد Fe، والخراسين Zn في المحلول على شكل أيونات (Zn^{2+} , Fe^{2+}) .

الفصل التاسع عشر : التحليل الكهربائي

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزازي

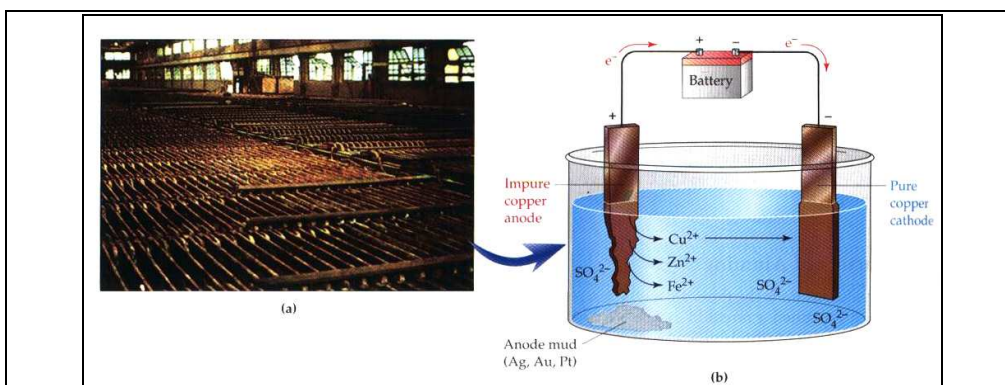
ثم يزال الخبث المتكون معادن ثمينة من الفضة، والذهب، والبلاتين من الجهاز ويباع بسعر كاف ليغطي تكلفة الكهرباء اللازمة لعملية التحليل.

وكنتيجة لذلك، فإن تنقية النحاس (الى نسبة تقريبية تصل إلى 99.96 %) لا تكاد تكلف شيئاً إلا أن تكلفة الإنتاج الكلية للنحاس لا تزال كبيرة، وذلك لأنها تشمل التنقيب عن الخام في المناجم وتنقيته الأولية.



الفصل التاسع عشر : التحليل الكهربائي

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزالي

**Fig. (19-27) : Electrorefining of copper metal.**

a) Alternating slabs of impure copper and pure copper serve as the electrodes in electrolytic cells for the refining of copper.

(b) Copper is transferred through the CuSO_4 solution from the impure Cu anode to the pure Cu cathode. More easily oxidized impurities (Zn, Fe) remain in solution as cations, but noble metal impurities (Ag, Au, Pt) are not oxidized and collect as anode mud.

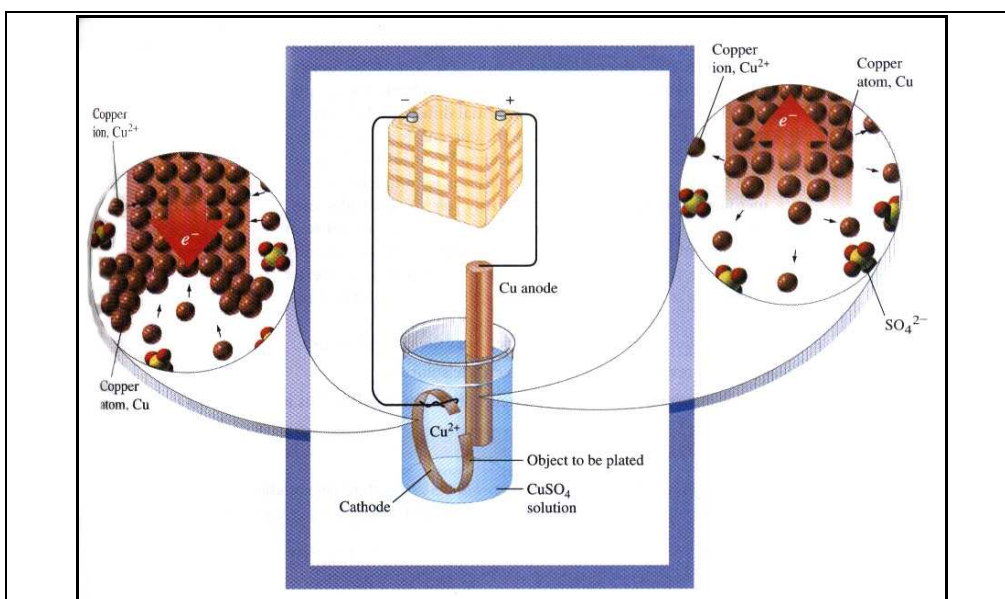


Fig. (19-28) : Electroplating with copper. The anode is made of pure copper, which dissolves during the electroplating process. This replenishes the Cu^{2+} ions that are removed from the solution as Cu plates out on the cathode.

الفصل التاسع عشر : التحليل الكهربائي

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزازي

مزید من القراءة

تنقية (purification) معدن بواسطة وسائل التحليل الكهربائي تسمى التنقية الكهربائية (Electrorefining) على سبيل المثال، النحاس الغير نقي (Impure Copper) المتحصل عليه من الخام (ores) يحول الى نحاس نقي في خلية تحليل كهربائي التي بها نحاس غير نقي كمصعد ونحاس نقي كمهبط كما في (الأشكال (١٩-٢٦) – (١٩-٢٨)). ويكون الإلكتروليت عبارة عن محلول مائي من كبريتات النحاس (copper sulfate).

عند قطب النحاس الغير نقي (المصعد)، فإن النحاس يتأكسد بالإضافة الى الشوائب المعدنية الأخرى السهلة الأكسدة مثل (Zn, Fe). أما الشوائب الأقل سهولة في أكسدتها مثل (Ag, Au, Pt) فإنها تسقط في قاع الخلية كمصعد ، والتي يعاد استخلاصها كمعادن ثمينة (precious metals). وعلى المهبط (النحاس النقي) تختزل أيونات النحاس على معدن النحاس النقي، لكن الأيونات الأصعب في الإختزال (Zn^{2+} , Fe^{2+} , and so forth) تبقى في المحلول.

Anode (oxidation)	$M(s) \longrightarrow M^{2+}(aq) + 2e^-$	(M = Cu , Zn , Fe)
Cathode (reduction)	$Cu^{2+}(aq) + 2e^- \longrightarrow Cu(s)$	

الفصل التاسع عشر : التحليل الكهربائي

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزازي

لذلك فالتفاعل الكلي يتضمن ببساطة انتقال معدن النحاس من المصعد الغير نقي الى المهبط النقي. والنحاس الذي يتحصل عليه بهذه الطريقة نقي بنسبة (99.95 %).

إن عملية الطلاء الكهربائي (electroplating) شبيهة بعملية التنقية الكهربائية الأنفة الذكر، وهي عبارة عن تغطية سطح معدن بمعدن آخر باستخدام التحليل الكهربائي (electrolysis). على سبيل المثال، صدام السيارات الفولاذي (steel automobile bumpers) يطلّى (plated) بالكروم (chromium) لحمايتها من التآكل.

وينظف الجسم المراد طلاؤه بعناية (carefully cleaned) ثم يوضع في خلية التحليل الكهربائي كمهبط وتحوي الخلية على محلول لأيونات المعدن المراد ترسيبه

(electrolytic cell that contains a solution of ions of the metal to be deposited).

الفصل التاسع عشر : التحليل الكهربائي

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزازي

نواتج الأقطاب

Electrode Products

(س) لماذا يصعب تخمين النواتج المترتبة على مرور تيار كهربائي خلال محلول إلكتروليتي؟

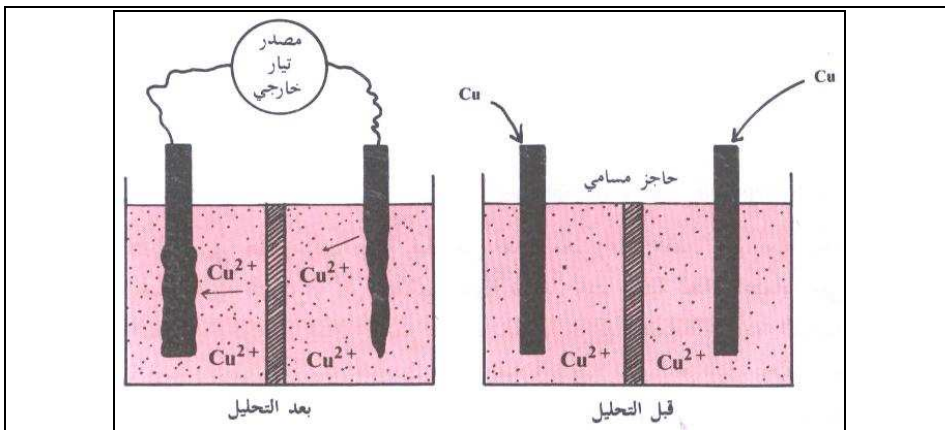
الجواب :

يصعب تخمين النواتج المترتبة على مرور تيار كهربائي خلال محلول اليكتروليتي للأسباب التالية :

(١) بالإضافة الى أيونات الإلكتروليت فإن جزيئات الماء وأيونات (H^+ , OH^-) يمكن أن تساهم في التفاعل.

(٢) نواتج التفاعل عند الأقطاب يمكن أن تساهم في تفاعلات أخرى مما يزيد الأمر صعوبة.

(٣) الأقطاب نفسها قد تتفاعل تحت ظروف معينة مسببة تعقيداً أكبر، خاصة المصعد (شكل (١٩-٢٩)).



شكل (١٩-٢٩) : ذوبان المصعد في عملية تحليل كهربائي في محلول اليكتروليتي مناسب.

الفصل التاسع عشر : التحليل الكهربائي

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزازي

س) كيف يمكن تلافي مشاركة الأقطاب في التفاعل؟

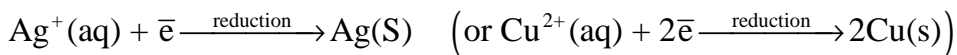
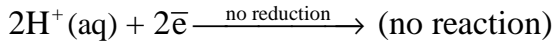
يمكن تلافي مشاركة الأقطاب في خلية التحليل الكهربائي باستخدام أقطاب خاملة مثل الذهب والبلاتين.

وبناءً على اختيار أقطاب خاملة فإنه يمكن تخمين النواتج كما يلي :

(١) إذا كانت الأيونات المعدنية (Cu^{2+} , Ag^+ , Na^+) قابلة للإختزال بسهولة (لها جهد اختزال عال) أكبر من اختزال أيونات الهيدروجين فإن التحليل سينتج عنه تكوين المعادن عند المهبط (القطب السالب).

مثال توضيحي

عند تحليل محلول (AgNO_3) أو (CuCl_2) كهربائياً فإنه يمكن ترسيب (Ag) و (Cu) بسبب أن اختزالهما أسهل كثيراً من (H^+).



(٢) عندما تكون قابلية الأيونات المعدنية للإختزال أقل من الهيدروجين (جهد الإختزال لها أقل من جهد الإختزال للهيدروجين) فإنه ينتج عند التحليل الكهربائي لأملاح المعادن أن ينطلق غاز الهيدروجين (H_2) عند المهبط.

مثال توضيحي

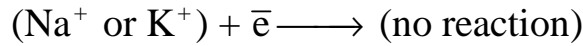
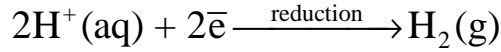
في التحليل الكهربائي لمحاليل أملاح (KCl , NaNO_3)

الفصل التاسع عشر : التحليل الكهربائي

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزازي

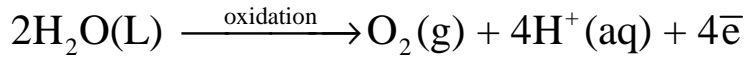
• عند المهبط

حيث ينطلق غاز الهيدروجين (H_2) بسبب أن اختزاله أسهل كثيراً من (Na^+, K^+) .

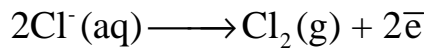
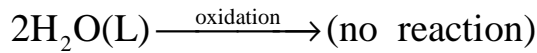


• عند المصعد

(١) عند التحليل الكهربائي لمحاليل الأنيونات الأكسجينية مثل (NO_3^-, SO_4^{2-}) فإن الأكسجين ينطلق، وهذا يعني سهولة تأكسد الماء (H_2O) مقارنة بالأنيونات نفسها :



(٢) الأنيونات الهالوجينية (Cl^-, Br^-, I^-) (ماعدا F^-) فإنها تتأكسد بسهولة أكبر من الماء وبالتالي يتحرر الهالوجين (Br_2, I_2, Cl_2) عند التراكيز العالية لأيوناته :



أما عند التراكيز المنخفضة فإن الأكسجين يتحرر بالإضافة الى الهالوجين.

الترسيب والطلاء الكهربائي

Electrodeposition and Electroplating

إذا كان معدن أو أي موصل كهربائي (electrical conductor) يقوم بوظيفة المهبط (serve as the cathode) في خلية تحليل كهربائي، فإن المعدن يمكن أن يطلى بمعدن آخر للزخرفة أو لحمايته من التآكل (corrosion).

تعريف الطلاء الكهربائي :

الطلاء الكهربائي هو ترسيب طبقة رقيقة من معدن معين على معدن آخر أو سبيكة بهدف حمايتها من التآكل (كحماية الكروم للحديد من الصدأ في السيارات) أو إعطائها مظهراً جذاباً كما في الجواهر والمذهبات الزائفة للنساء المطلية بالذهب أو الفضة، ومقابض الأبواب والمفاتيح للرجال أيضاً، ويمكن أن يهدف الطلاء إلى الحماية من التآكل وإعطاء المظهر الجذاب معاً. ويتراوح سمك الطبقة عادةً بين 0.03 إلى 0.05 من الملمتر.

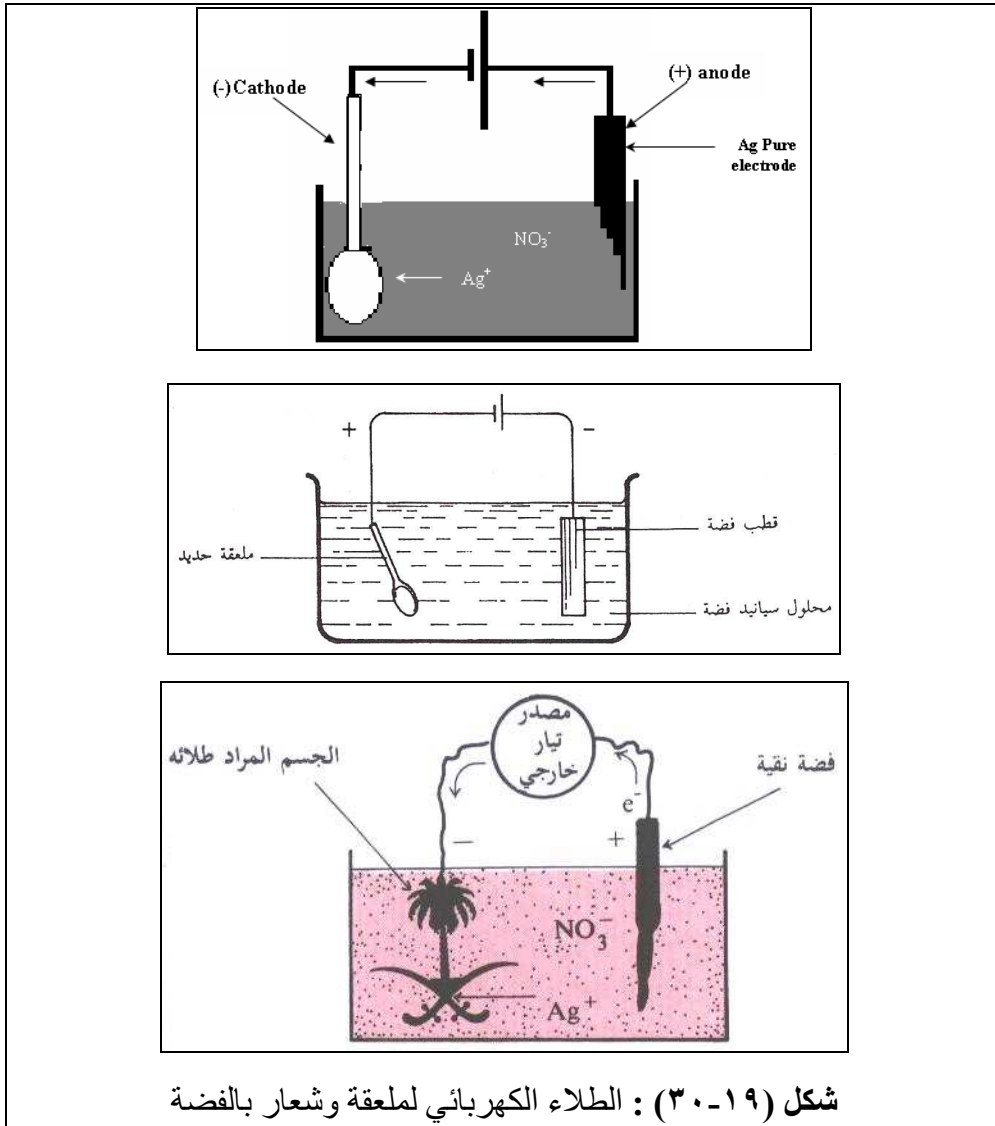
وتعتبر عملية الطلاء ذات أهمية تجارية عظيمة. ففي صناعة السيارات مثلاً، نرى العديد من الأجزاء المختلفة، مثل الصدمات المصنوعة من الصلب، مطلية كهربائياً بالكروم للتجميل ولحمايتها ضد الصدأ.

الفصل التاسع عشر: التحليل الكهربائي

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزازي

س) كيف تتم عملية الطلاء الكهربائي؟

توضع المادة المراد طلاؤها (كمهبط) والمادة (المراد ترسيبها) كمصعد، ويغمر القطبان في ملح المعدن المراد الطلاء به ومن ثم يسلم التيار بحيث يتم تفريغ أيون المعدن على المهبط وبالتالي ترسيبه كما في الشكل التالي (شكل (١٩-٣٠) - (١٩-٣١)).



الفصل التاسع عشر : التحليل الكهربائي

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزازي



شكل (٣١-١٩) : الطلاء الكهربائي للأواني المنزلية باستخدام الفضة.

فمثلاً لطلاء جسم بمعدن النحاس على سبيل المثال، فإنه ينبغي جعل سطح الجسم كمهبط في خلية التحليل الكهربائي التي تحوي محلول لمخ نحاس قابل للذوبان كمصدر لأيونات النحاس. الجسم سيغطى (coated) بمعدن النحاس والتغطية ستصبح سميكة كلما استمر التحليل الكهربائي وكلما اختزلت الإلكترونات مزيداً من أيونات النحاس إلى ذرات النحاس.

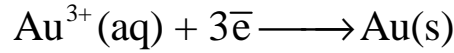
وإذا كان الجسم معدناً، فإنه سيوصل الكهرباء بنفسه (will conduct electricity by itself). وإذا كان الجسم المراد طلاؤه ليس معدناً (Nonmetal)، فإن السطح يمكن أن يصبح موصلاً برشه ببودرة الجرافيت (can be lightly dusted with graphite powder to make it conducting).

المعادن النفيسة ذات المظهر الحسن (specious metals) مثل الذهب غالباً تطلّى على المعادن الأرخص (cheaper metals)

الفصل التاسع عشر : التحليل الكهربائي

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزازي

مثل النحاس لعمل الحلي والمجوهرات (jewelry). وإذا كان التيار والمدة لتفاعل الطلاء معلومين، فإنه من الممكن حساب كتلة الذهب التي سوف تختزل على سطح المهبط (cathode surface) فعلى سبيل المثال، افرض أن الجسم المراد طلاؤه غمر (Immersed) في محلول من $AuCl_3$ وعمل كمهبط بوصله بالقطب السالب (negative pole) للبطارية. وتكمل الدائرة (circuit is completed) بواسطة غمر مصعد خامل (inert anode) في المحلول، والذهب يختزل عند المهبط لمدة (60 min) عند تيار قدره (0.25 A). وبالتالي فإن نصف تفاعل الإختزال :



وكتلة الذهب المختزلة تحسب كما يلي :

$$0.25 \text{ C/s} \times 60 \text{ min} \times \left(\frac{60 \text{ s}}{1 \text{ min}}\right) \times \left(\frac{1 \text{ mol } e^{-}}{96500 \text{ C}}\right) \times \left(\frac{1 \text{ mol Au}}{3 \text{ mol } e^{-}}\right) \times \left(\frac{197 \text{ g Au}}{1 \text{ mol Au}}\right) = 0.61 \text{ g Au}$$

ويمكن حسابها مباشرة من قانون فاراداي الأول كما سيمر معنا

بالفصل القادم (الفصل العشرون) :

$$m = \frac{Aw. I. t}{Z. F}$$

$$m = \frac{197 \times 0.25 \times 60 \times 60}{3 \times 96500}$$

$$m = 0.61 \text{ g}$$

الفصل التاسع عشر : التحليل الكهربائي

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزاري

جدول (١٩-١) : بعض مجالات استعمال الطلاء الكهربائي

المصدر (المعدن الذي يزود المحلول بالأيونات المطلوبة)	المهبط المعدن الذي يراد طلاؤه	المحلول	مجال التطبيق
Ag	Ag	4% AgCN, 4% KCN, 4% K ₂ CO ₃	مجوهرات وأواني طاولة الطعام
Au	Au, C, Ni-Cr	3% AuCN, 19% KCN K ₂ HPO ₄ buffer	مجوهرات
Cr	Pb	25% CrO ₃ 0.25% H ₂ SO ₄	قطع السيارات
Ni	Ni	30% NiSO ₄ 2% NiCl ₂ , 1% H ₃ BO ₃	قواعد لصحون الكروم
Zn	Zn	4% Zn(CN) ₂ , 5% NaCN, 8% NaOH, 5% Na ₂ CO ₃	حديد مجلفن
Sn	Sn	8 % H ₂ SO ₄ , 7 % SnSO ₄	علب حفظ الطعام

س) ما العوامل المؤثرة على عملية الطلاء؟

ج) هناك عوامل كثيرة منها : التركيز – شدة التيار – فرق الجهد

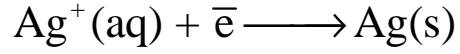
– نظافة السطح المطلق... الخ

الفصل التاسع عشر : التحليل الكهربائي

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزازي

مثال (٢-١٩)

احسب كتلة الفضة التي يمكن استخدامها في الطلاء من محلول باستخدام تيار قدره (0.50 A) لمدة (20 min). علماً بأن تفاعل المهبط هو :



الحل

$$m = \frac{108 \times 0.5 \times (20 \times 60)}{1 \times 96500}$$

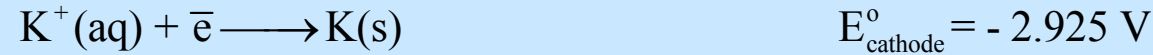
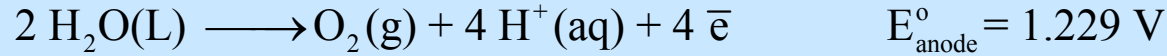
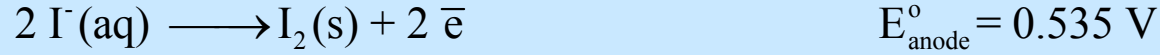
$$m = 0.671$$

IX

تفاعلات الأكسدة والاختزال الناتجة عن التحليل الكهربائي للمحلول (أو المصهور)	نوع المحلول
$2 \text{H}^+(\text{aq}) + 2 \text{e}^- \longrightarrow \text{H}_2(\text{g})$ $2 \text{Cl}^-(\text{aq}) \longrightarrow \text{Cl}_2(\text{g}) + 2 \text{e}^-$ <hr/> $2 \text{H}^+(\text{aq}) + 2 \text{Cl}^-(\text{aq}) \longrightarrow \text{H}_2(\text{g}) + \text{Cl}_2(\text{g})$	التحليل الكهربائي لمحلول كلوريد الهيدروجين
$2 \text{H}_2\text{O}(\text{L}) \longrightarrow \text{O}_2(\text{g}) + 4 \text{H}^+ + 4 \text{e}^- \quad (\text{anode, oxidation})$ $4 \text{H}^+(\text{aq}) + 4 \text{e}^- \longrightarrow \text{H}_2(\text{g}) \quad (\text{cathode, reduction})$ <hr/> $2 \text{H}_2\text{O}(\text{L}) \longrightarrow \text{O}_2(\text{g}) + \text{H}_2(\text{g}) \quad \text{overall cell reaction}$	التحليل الكهربائي للماء المقطر في وسط حامضي (H_2SO_4)

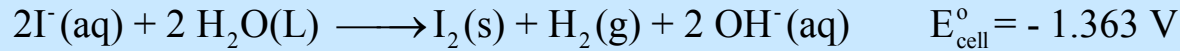
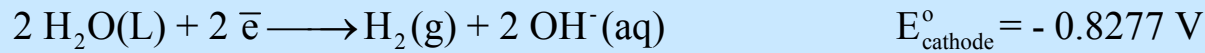
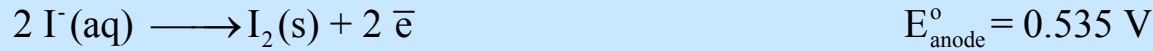
$4 \text{OH}^-(\text{aq}) \longrightarrow \text{O}_2(\text{g}) \uparrow + 2 \text{H}_2\text{O}(\text{L}) + 4\bar{\text{e}}$ $4 \text{H}_2\text{O}(\text{L}) + 4 \bar{\text{e}} \longrightarrow 2 \text{H}_2(\text{g}) \uparrow + 4 \text{OH}^-(\text{aq})$ <hr/> $2 \text{H}_2\text{O}(\text{L}) \longrightarrow \text{O}_2(\text{g}) \uparrow + 2 \text{H}_2(\text{g}) \uparrow$	<p>التحليل الكهربائي لماء مقطر في وسط قاعدي (NaOH)</p>
$2 \text{Na}^+ + 2\bar{\text{e}} \longrightarrow 2 \text{Na}(\text{L}) \quad (\text{cathode , reduction})$ $2 \text{Cl}^- \longrightarrow \text{Cl}_2(\text{g}) + 2 \bar{\text{e}} \quad (\text{anode, oxidation})$ <hr style="border-top: 1px dashed black;"/> $2 \text{Na}^+ + 2 \text{Cl}^- \longrightarrow 2 \text{Na}(\text{L}) + \text{Cl}_2(\text{g})$	<p>التحليل الكهربائي لمصهور كلوريد الصوديوم</p>

الأصناف التي يمكن لها أن تتأكسد هي :



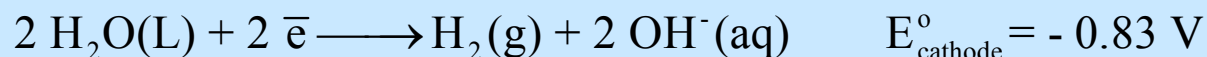
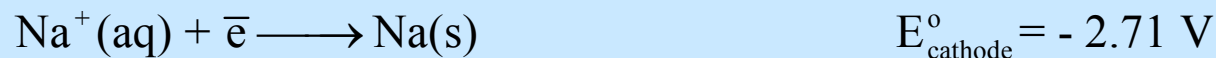
ومن مقارنة جهود الاختزال فإن اليوديد أسهل في أكسدته من الماء، والماء أسهل في

اختزاله من أيون البوتاسيوم، وبالتالي فإن التفاعلات التي تحدث هي :

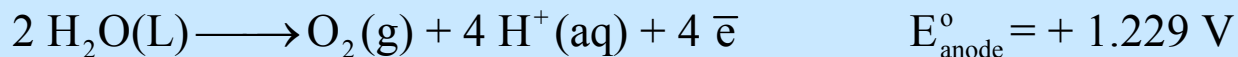
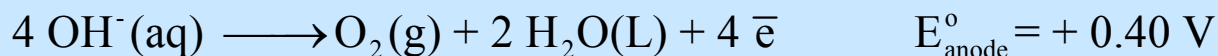


التحليل الكهربائي لحلول يوديد البوتاسيوم KI

الأصناف التي يمكنها أن تختزل :

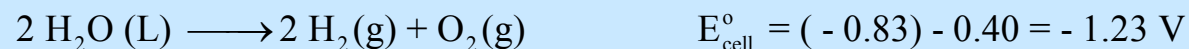
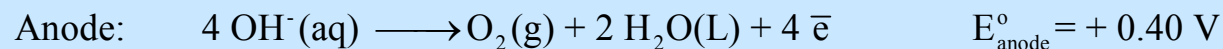
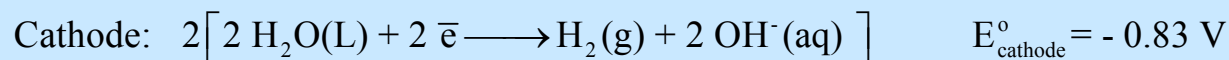


الأصناف التي يمكنها أن تتأكسد :



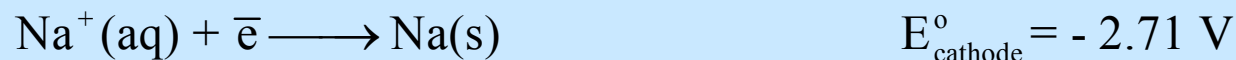
ومن مقارنة جهود الاختزال فإن الماء أسهل في اختزاله من أيون الصوديوم،

والهيدروكسيد أسهل في أكسدته من الماء، وبالتالي فإن التفاعلات التي تحدث هي :

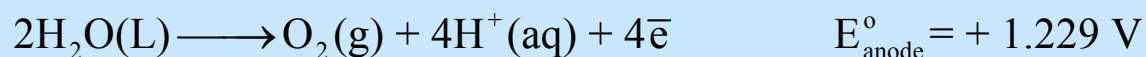
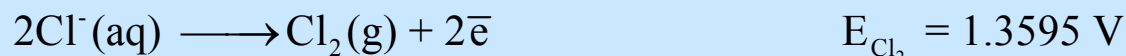


**التحليل الكهربائي لحلول هيدروكسيد
الصوديوم (NaOH) المائي**

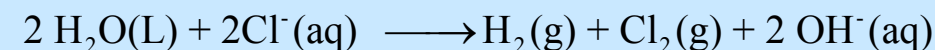
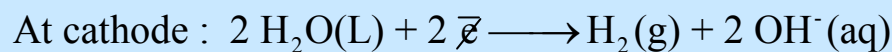
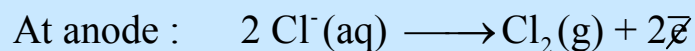
الأصناف التي يمكنها أن تختزل



ويمكن أن تتأكسد الأصناف التالية :

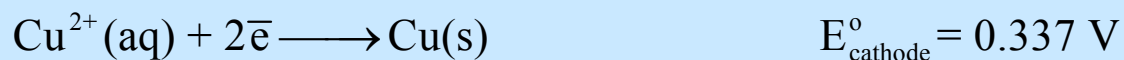


الماء أسهل في اختزاله من أيون الصوديوم، وأسهل في أكسدته من أيون الكلوريد (بالرغم من جهد الاختزال للكلور أعلى إلا أن الفرق بينهما ضئيل ووجود شحنة سالبة على الكلور تجعل له الأفضلية في الأكسدة)، لذلك فإن التفاعلات التي تحدث :

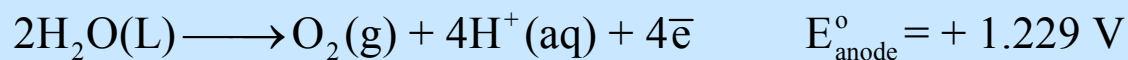
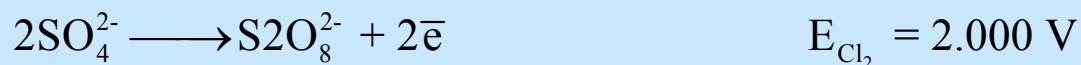


**التحليل الكهربائي لحلول كلوريد
الصوديوم NaCl (ملح الطعام)**

الأصناف التي يمكنها أن تختزل

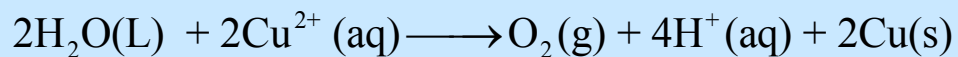
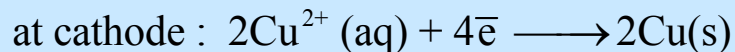


ويمكن أن تتأكسد الأصناف التالية :



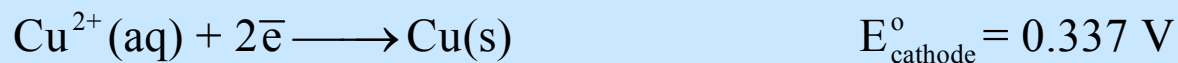
ومما سبق فإن أيون النحاس أسهل في اختزاله من الماء (لأن جهد اختزاله أعلى)، والماء أسهل في أكسدته من أيون الكبريتات (لأن جهد اختزاله أقل).

لذلك فإن التفاعلات التي تحدث هي كالتالي :

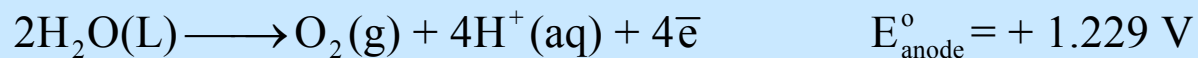
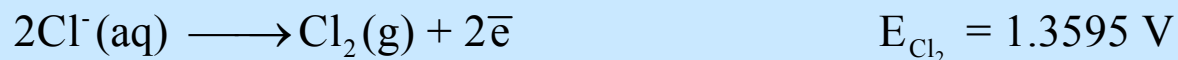


**التحليل الكهربائي لحلول كبريتات النحاس
المائي CuSO₄**

الأصناف التي يمكنها أن تختزل

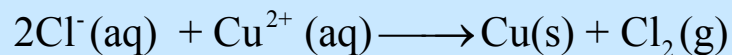
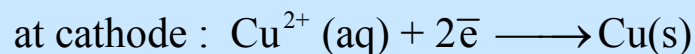
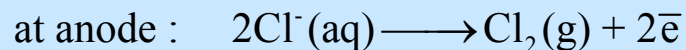


ويمكن أن تتأكسد الأصناف التالية :



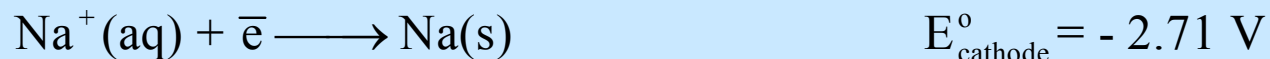
وأيون النحاس أسهل في اختزاله من الماء، وأيون الكلوريد أسهل في اختزاله من الماء،

لذلك تحدث التفاعلات التالية :

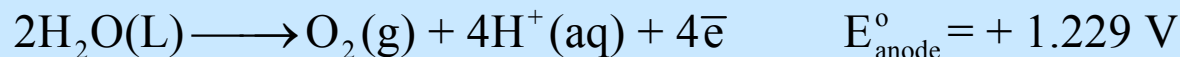
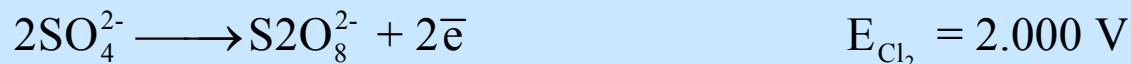


التحليل الكهربائي لحلول كلوريد النحاسيك
(CuCl₂) المائي

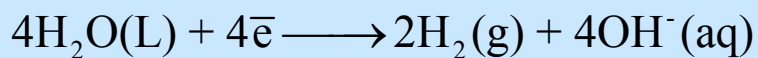
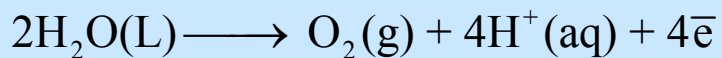
الأصناف التي يمكنها أن تختزل



ويمكن أن تتأكسد الأصناف التالية :



والماء أسهل في اختزاله من الصوديوم وأسهل في أكسدته من أيون الكبريتات، لذلك تحدث التفاعلات التالية :



التحليل الكهربائي لحلول كبريتات الصوديوم

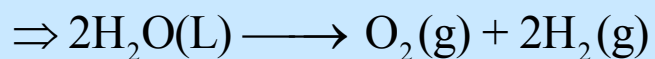
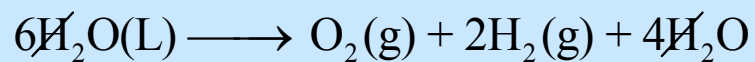
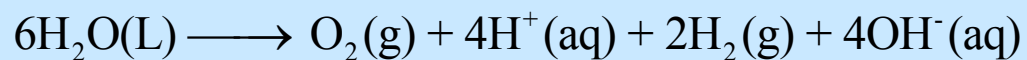
(Na_2SO_4) المائي

XVII

والتفاعل الكلي الأخير :



يمكن اختصاره كما يلي :



مما يعني أن التحليل الكهربائي لكبريتات الصوديوم ما هو إلا تحليل كهربائي للماء.

XVII

الفصل العشرون : قوانين فاراداي للتحليل الكهربائي

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزازي

الفصل العشرون

قوانين فاراداي للتحليل الكهربائي

Chapter 20th

Faraday's Laws

الفصل العشرون : قوانين فاراداي للتحليل الكهربائي

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزاري

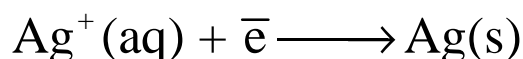
الفصل العشرون**قوانين فاراداي للتحليل الكهربائي***Faraday's Laws***المظاهر الكمية للتحليل الكهربائي**

Quantitative Aspects of Electrolysis

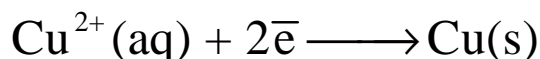
حساب عدد الإلكترونات

Counting Electrons

عندما يمرر تيار كهربائي خلال محلول مائي لملح ذائب من نترات الفضة (AgNO_3) مثلاً فإن معدن الفضة ينتج عند المهبط. ونحتاج إلى مول واحد من الإلكترونات مقابل كل مول من أيونات الفضة يختزل :



وإذا كان لدينا ملح للنحاس الثنائي في محلول مائي وحدث له اختزل، فإن مولان من الإلكترونات يتطلب لإنتاج مول واحد من معدن النحاس من اختزال مول واحد من أيونات النحاس (II):



كل من أنصاف التفاعلات هذه مثل أي معادلة تفاعل كيميائي موزون. وهذا يعني، كل يشرح الحقيقة أن كلاً من المادة (Matter)

الفصل العشرون : قوانين فاراداي للتحليل الكهربائي

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزازي

والشحنة (Charge) يستهلكان في التفاعلات الكيميائية. لذلك، إذا قدرت عدد مولات الإلكترونات المتدفقة خلال خلية تحليل كهربائي، سوف تعرف عدد مولات الفضة أو النحاس الناتجة. وبشكل معاكس (conversely) إذا عرفت كمية الفضة أو النحاس الناتجة، يمكنك أن تحسب عدد مولات الإلكترونات التي مرت خلال الدائرة.

عدد الإلكترونات المنتقلة خلال تفاعل الريدوكس (redox reaction) (وهو اختصار لمصطلح تفاعلات أكسدة واختزال (reduction-oxidation) عادة يحدد بقياس التيار المتدفق في الدائرة الكهربائية الخارجية (external electrical circuit) خلال زمن معطى.

إن حاصل ضرب التيار (مقاساً بوحدة الأمبير) والزمن الفاصل (time interval) (بوحدة الثانية) يساوي الشحنة الكهربائية (electric charge) (بوحدة الكولوم C) للكهرباء التي تتدفق خلال الدائرة.

$$\text{charge} = \text{current} \times \text{time}$$

$$1 \text{ coulomb} = 1 \text{ ampere} \times 1 \text{ second}$$

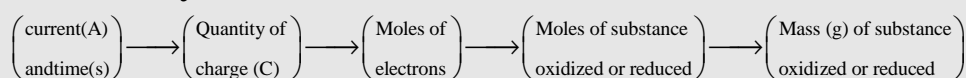
ثابت فاراداي والذي يساوي (96500 C/mol of electrons) يمكن أن يستخدم لإيجاد عدد مولات الإلكترونات من عدد

الفصل العشرون : قوانين فاراداي للتحليل الكهربائي

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزازي

كولومات الشحنة . هذه المعلومة ذات أهمية تجريبية في كيمياء التحليل والتصنيع (chemical analysis and synthesis). والشكل التالي يبين العلاقة بين كمية الشحنة المستخدمة وكميات المواد المؤكسدة أو المختزلة أثناء عملية التحليل الكهربائي.

$$1 \text{ Faraday} = 6.022 \times 10^{23} \bar{e} = 96485 \text{ C} \approx 96500 \text{ C}$$



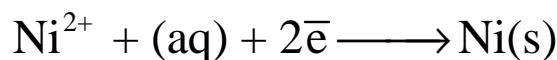
Calculations steps for electrolysis. These steps relate the quantity of electrical charge used in electrolysis to the amounts of substances oxidized or reduced.

مثال (٢٠-١)

ما كتلة النيكل التي ستترسب عند مهبط خلية تحليل كهربائي إذا مرر تيار كهربائي شدته (20 mA) لمدة ساعة (3600 s) خلال محلول مائي يحوي فائضاً من أيونات النيكل Ni^{2+} ؟

الحل

التفاعل عند المهبط يكون كالتالي :



وتكون الشحنة (Charge) التي مرت خلال الخلية :

الفصل العشرون : قوانين فاراداي للتحليل الكهربائي

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزازي

$$\text{Charge} = 2.0 \times 10^{-3} \text{ A} \times 3600 \text{ s}$$

$$\text{Charge} = 2.0 \times 10^{-3} \text{ C/s} \times 3600 \text{ s}$$

$$\text{Charge} = 72 \text{ C}$$

وبتطبيق العلاقة التالية :

$$\left(\begin{array}{c} \text{current(A)} \\ \text{andtime(s)} \end{array} \right) \longrightarrow \left(\begin{array}{c} \text{Quantity of} \\ \text{charge (C)} \end{array} \right) \longrightarrow \left(\begin{array}{c} \text{Moles of} \\ \text{electrons} \end{array} \right) \longrightarrow \left(\begin{array}{c} \text{Moles of substance} \\ \text{oxidized or reduced} \end{array} \right) \longrightarrow \left(\begin{array}{c} \text{Mass (g) of substance} \\ \text{oxidized or reduced} \end{array} \right)$$

يمكن حساب كتلة النيكل كما يلي :

$$(72 \text{ C}) \left(\frac{1 \text{ mol } \bar{e}}{96500 \text{ C}} \right) \left(\frac{1 \text{ mol Ni}}{2 \text{ mol } \bar{e}} \right) \left(\frac{58.7 \text{ g Ni}}{1 \text{ mol Ni}} \right) = 0.022 \text{ g Ni}$$

مثال (٢٠-٢)

في الإنتاج التجاري للصوديوم بالتحليل الكهربائي، فإن الخلية تعمل عند (7.0 V) وتيار قدره ($25 \times 10^3 \text{ A}$). ما كتلة الصوديوم الذي يمكن إنتاجه خلال ساعة؟

الحل

باتباع الخطوات التالية :

$$\left(\begin{array}{c} \text{current(A)} \\ \text{andtime(s)} \end{array} \right) \longrightarrow \left(\begin{array}{c} \text{Quantity of} \\ \text{charge (C)} \end{array} \right) \longrightarrow \left(\begin{array}{c} \text{Moles of} \\ \text{electrons} \end{array} \right) \longrightarrow \left(\begin{array}{c} \text{Moles of substance} \\ \text{oxidized or reduced} \end{array} \right) \longrightarrow \left(\begin{array}{c} \text{Mass (g) of substance} \\ \text{oxidized or reduced} \end{array} \right)$$

فإن :

الفصل العشرون : قوانين فاراداي للتحليل الكهربائي

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزازي

$$(25 \times 10^3 \text{ A} \times 3600 \text{ s}) \left(\frac{1 \text{ mol } \bar{e}}{96500 \text{ C}} \right) \left(\frac{1 \text{ mol Na}^+}{1 \text{ mol } \bar{e}} \right) \left(\frac{23 \text{ g Na}}{1 \text{ mol Na}} \right) = 21450.78 \text{ g Na}$$

وسنأخذ في الجزء التالي قانون فاراداي الأول الذي يمكن من خلاله حل هذه المسألة بالتطبيق مباشرة في القانون حيث كتلة المادة المترسبة بالإختزال (m) :

$$m = \frac{M_w \cdot I \cdot t}{Z \times 96500}$$

مثال (٢٠-٣)

أي التفاعلات التالية يتطلب فاراداي أكبر :

(أ) إنتاج (1 mol Al) من Al^{3+}

(ب) إنتاج (2 mol of Na) من Na^+

(ج) إنتاج (2 mol of Cu) من أيونات النحاس Cu^{2+} .

مثال (٢٠-٤)**حسابات إنتاج غاز الهيدروجين من التحليل الكهربائي للماء**

كم من الطاقة الكهربائية تلزم لإنتاج (1.00 kg) من غاز الهيدروجين (حجمه عند STP حوالي 11200 L)، احسبها بوحدة

kWh

الفصل العشرون : قوانين فاراداي للتحليل الكهربائي

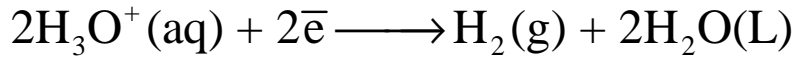
إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزازي

الحل

نحسب أولاً الشحنة المطلوبة (Required Charge) بالكولوم باستخدام ثابت فاراداي، ثم نستخدم التعريف للجول للحصول على وحدات الطاقة حيث :

$$1 \text{ Joule} = 1 \text{ volt} \times 1 \text{ coulomb}$$

نصف تفاعل الإختزال يبين أن (2 mol electrons) تنتج (1 mol H₂(g)) أي ما وزنه (2.02 g).



عدد مولات الإلكترونات اللازم لإنتاج (1.00 kg H₂) يحسب كما يلي:

$$1.00 \text{ kg H}_2 \times \left(\frac{1 \times 10^3 \text{ g}}{\text{kg}} \right) \left(\frac{1 \text{ mol H}_2}{2.016 \text{ g H}_2} \right) \left(\frac{2 \text{ mole}}{1 \text{ mol H}_2} \right) = 9.92 \times 10^2 \text{ mole}$$

والآن يمكن حساب الشحنة باستخدام ثابت فاراداي :

$$9.92 \times 10^2 \text{ mol } \bar{e} \times \left(\frac{9.65 \times 10^4 \text{ C}}{1 \text{ mol } \bar{e}} \right) = 9.57 \times 10^7 \text{ C}$$

الطاقة (بالجولات) يمكن حسابها من الشحنة وجهد الخلية :

$$\text{Energy} = \text{charge} \times \text{voltage} = (9.57 \times 10^7 \text{ C}) \times (1.24 \text{ V}) = 1.19 \times 10^8 \text{ J}$$

الفصل العشرون : قوانين فاراداي للتحليل الكهربائي

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزازي

نحول الجولات الى كيلوات – ساعات (kWh)، وهي الوحدة التي نشاهدها عندما ندفع قيمة فاتورة الكهرباء (electric bill).

$$1.19 \times 10^8 \text{ J} \times \left(\frac{1 \text{ kWh}}{3.60 \times 10^6 \text{ J}} \right) = 33.1 \text{ kWh}$$

مثال (٢٠-٥)

في عملية إنتاج معدن الألومنيوم، فإن Al^{3+} يختزل الى معدن الألومنيوم باستخدام تيار مقداره حوالي (50000 A) وجهد منخفض قدره حوالي (4.0 V). ما مقدار الطاقة بوحدة (kWh) التي نحتاجها لإنتاج (2000 Metric Tons) من معدن الألومنيوم.

الفصل العشرون : قوانين فاراداي للتحليل الكهربائي

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزاري

قوانين فاراداي للتحليل الكهربائي

إذا تم غمس قطبين في محلول مائي لملح من الأملاح أو حمض أو قاعدة وتم توصيلهما بمصدر تيار، نجد حدوث تفاعلات كيميائية على سطح القطب.

مثال توضيحي

عند مرور تيار كهربائي في محلول حمض HCl وباستخدام قطبين من البلاتين، نجد تصاعد غاز الكلور عند الأنود وغاز الهيدروجين عند الكاثود، وتعتبر هذه التفاعلات أولية ويمكن أن تكون مصحوبة بتفاعلات ثانوية. والتفاعلات الأولية تتبع قوانين فاراداي للتحليل الكهربائي.

ولقد قام مايكل فاراداي (Faraday) عام 1834م بدراسة التحليل الكهربائي وتوصل الى قانونين يحكمان عملية التحليل الكهربائي. فكان فاراداي أول من اكتشف بشكل كمي العلاقة الموجودة بين كمية التيار المستعمل ومدى التغير الكيميائي الذي يحدث عند الأقطاب أثناء التحليل الكهربائي.

قانون فاراداي الأول

وينص على أنه : " تتناسب كمية المادة m (g) التي يطرأ عليها تغير كيميائي (أكسدة أو اختزال ، ذوبان، ترسيب ، أو تصاعد

الفصل العشرون : قوانين فاراداي للتحليل الكهربائي

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزاري

غاز)) عند الأقطاب تناسباً طردياً مع كمية الكهرباء (Q) التي تمر في المحلول الإليكتروليتي أو المصهور".
 وباختصار: " كمية المواد الناتجة بالتحليل الكهربائي تتناسب طردياً مع كمية الكهرباء المارة في المحلول".
 وتقاس كمية الكهرباء (Q) بالكولوم (Coulomb)، وهو عدد الأمبيرات (شدة التيار) المارة في وحدة الزمن.

صيغة القانون الأول رياضياً :

بافتراض أن كمية المادة التي يطرأ عليها تغير عند الأقطاب (ذوبان، ترسيب، تصاعد) كتلتها (m) (بوحد g) وشدة التيار المطبقة هي (I) (بوحد الأمبير A)، وزمن مرور التيار هو (t) (بوحد s).

فإن القانون الأول بصورته الرياضية :

$$m \propto Q$$

$$m \propto I \cdot t$$

$$m = K \cdot I \cdot t$$

حيث K : ثابت التناسب، ويسمى بالمكافئ الكهروكيميائي (electrochemical equivalents). وتعتمد قيمته على نوع المادة التي يطرأ عليها تغير.

الفصل العشرون : قوانين فاراداي للتحليل الكهربائي

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزاري

ويمكن تعريف المكافئ الكهروكيميائي (المكافئ الكيميائي الكهربائي) **K** رياضياً :

$$K = \frac{m}{I \cdot t}$$

$$K = \frac{m}{Q} = g/C$$

ومن العلاقة الرياضية ($K = m/Q$) يمكن تعريف المكافئ الكهروكيميائي بأنه :

كمية المادة (بالجرامات أو الكيلوجرامات) التي يطرأ عليها تغير (أكسدة أو اختزال) نتيجة مرور كمية من الكهرباء مقدارها كولوم واحد.

حساب المكافئ الكهروكيميائي

يحسب من العلاقة التالية :

$$K = \frac{Mw}{z F} = \frac{Ew}{F}$$

أو من العلاقة التالية :

$$K = \frac{Aw}{z F} = \frac{Ew}{F}$$

حيث أن :

الفصل العشرون : قوانين فاراداي للتحليل الكهربائي

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزاري

(Mw) : تعبر عن الوزن الجزيئي عندما يكون الناتج جزيئاً مثل
(H₂, Cl₂....).

(Aw) : تعبر عن الوزن الذري عندما يكون الناتج معدناً مثل
(Ag, Cu ,...).

(Ew) : يعبر عن الوزن المكافئ وهو عبارة عن قسمة الوزن
الجزيئي أو الوزن الذري على عدد الإلكترونات المنتقلة في
التفاعل الموزون (Z).

والوزن المكافئ الكهروكيميائي يساوي الكتلة : (m = K) عند
مرور واحد كولوم في المحلول. وعلى هذا يعرف المكافئ
الكيميائي الكهربائي (K) بأنه :

"وزن العنصر المترسب بمرور واحد كولوم من الكهرباء".

والجدول (٢٠-١) مدون فيه بعض المكافئات الكيميائية الكهربائية
لبعض العناصر المعروفة.

وبدمج العلاقتين $\left(K = \frac{Aw}{ZF} \right)$, (m = K . I . t) في قانون واحد :

$$m = K . I . t$$

$$K = \frac{Aw}{ZF}$$

$$m = \left(\frac{Aw}{ZF} \right) . I . t$$

$$\Rightarrow m = \frac{Aw . I . t}{Z . F}$$

الفصل العشرون : قوانين فاراداي للتحليل الكهربائي

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزازي

ويمكن أن تؤول العلاقة $\left(m = \frac{Aw \cdot I \cdot t}{Z \cdot F} \right)$ إلى :

$$m = \frac{Ew \cdot I \cdot t}{F}$$

وبما أن $(Q = I t)$ فيمكن كتابة العلاقة $\left(m = \frac{Aw \cdot I \cdot t}{Z \cdot F} \right)$ كما

يلي :

$$m = \frac{Aw \cdot Q}{Z \cdot F}$$

$$m = \frac{Ew \cdot Q}{F}$$

الفصل العشرون : قوانين فاراداي للتحليل الكهربائي

إعداد / د. عمر بن عبد الله الهزازي

جدول (٢٠-١) : المكافئات الكيميائية الكهربائية لبعض العناصر

Element		Electrochemical Equivalency mg/coulomb	Electrochemical Reaction	Valency
Hydrogen	H ₂	0.01045	2H ⁺ + 2e ⁻ → H ₂	1
Oxygen	O ₂	0.0829	4OH ⁻ → O ₂ + 2H ₂ O + 4e ⁻	2
Fluorine	F ₂	0.1969	2F ⁻ → F ₂ + 2e ⁻	1
Sodium	Na	0.2382	Na ⁺ + e ⁻ → Na	1
Magnesium	Mg	0.1260	Mg ²⁺ + 2e ⁻ → Mg	2
Aluminium	Al	0.0932	Al ³⁺ + 3e ⁻ → Al	3
Chlorine	Cl ₂	0.3674	2Cl ⁻ → Cl ₂ + 2e ⁻	1
Potassium	K	0.4052	K ⁺ + e ⁻ → K	1
Calcium	Ca	0.2075	Ca ²⁺ + 2e ⁻ → Ca	2
Chromium	Cr	0.1797	Cr ³⁺ + 3e ⁻ → Cr	3
Iron	Fe	0.2894	Fe ²⁺ + 2e ⁻ → Fe	2
Cobalt	Co	0.3054	Co ²⁺ + 2e ⁻ → Co	2
Nickel	Ni	0.3041	Ni ²⁺ + 2e ⁻ → Ni	2
Copper	Cu	0.3292	Cu ²⁺ + 2e ⁻ → Cu	2
Zinc	Zn	0.3387	Zn ²⁺ + 2e ⁻ → Zn	2
Bromine	Br ₂	0.8281	2Br ⁻ → Br ₂ + 2e ⁻	1
Silver	Ag	1.1180	Ag ⁺ + e ⁻ → Ag	1
Cadmium	Cd	0.5825	Cd ²⁺ + 2e ⁻ → Cd	2
Iodine	I ₂	1.315	2I ⁻ → I ₂ + 2e ⁻	1
Gold	Au	2.041	Au ⁺ + e ⁻ → Au	1
Mercury	Hg	1.040	Hg ²⁺ + 2e ⁻ → Hg	2

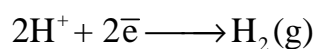
الفصل العشرون : قوانين فاراداي للتحليل الكهربائي

إعداد / د. عمر بن عبد الله الهزاري

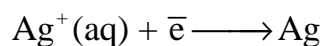
مثال (٢٠-٦)

احسب الوزن المكافئ الكهروكيميائي لكل من الهيدروجين (H_2) والفضة (Ag) إذا علمت أن الكتل الذرية ($Ag = 108, H = 1$)

الحل



$$K_{H_2} = \frac{2 \times 1}{2 \times 96500} = 1.036 \times 10^{-5} g/C = 1.04 \times 10^{-8} Kg/C$$



$$K_{Ag} = \frac{108}{1 \times 96500} = 1.119 \times 10^{-3} g/C = 1.12 \times 10^{-6} Kg/C$$

وبالتعويض بقيمة $\left(K = \frac{Aw}{ZF} \right)$ في القانون الأول :

نحصل على : $(m = K \cdot I \cdot t)$

$$m = K \cdot I \cdot t$$

$$m = \frac{Aw}{ZF} \cdot I \cdot t$$

$$m = \frac{Aw \cdot I \cdot t}{Z \times 96500} \quad (\text{where } Aw \text{ for deposited atoms : Na, K, Cr, Cu, Ag})$$

Or

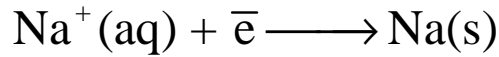
$$m = \frac{Mw \cdot I \cdot t}{Z \times 96500} \quad (\text{where } Mw \text{ for released molecules as : } H_2, Cl_2)$$

الفصل العشرون : قوانين فاراداي للتحليل الكهربائي

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزاري

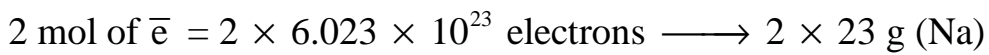
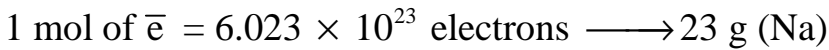
توضيح لقانون فاراداي الأول

لنأخذ مثلاً ترسيب أيونات الصوديوم (الوزن الذري لمول منه يساوي 23 g)



فعندما يكتسب أيون صوديوم إلكترونًا واحداً فإنه يتكون ذرة صوديوم واحدة.

وإذا كان لدينا مول من أيونات الصوديوم (عدد أفوجادرو من أيونات الصوديوم) فإنه يكتسب مولاً واحداً من الإلكترونات (عدد أفوجادرو من الإلكترونات) ليترسب مول من ذرات الصوديوم (عدد أفوجادرو من ذرات الصوديوم) ووزن المول من الصوديوم هو (23 g).



أي أن كمية المادة المتكونة تعتمد على عدد مولات الإلكترونات أي كمية الكهرباء المارة في خلية التحليل الكهربائي.

الفصل العشرون : قوانين فاراداي للتحليل الكهربائي

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزاري

تعريف الفاراداي

الفاراداي هو :

- " كمية الكهرباء التي شحنتها تعادل شحنة مول واحد من الإلكترونات ولها القدرة على ترسيب مكافئ جرامي واحد من أي عنصر".

أو

- " هو كمية الكهرباء التي يجب أن تزود بها خلية ما لكي تنتج مولاً واحداً من الإلكترونات".

١ فاراداي = شحنة مول من الإلكترونات

وحيث أن شحنة الإلكترون الواحد تساوي (1.60198 × 10⁻¹⁹ Coulomb) وبالتالي فإن شحنة واحد فاراداي يساوي :

1Faraday = 1.60198 × 10⁻¹⁹ × 6.023 × 10²³ = 96487 Coulomb ≅ 96500 C)
وللتقريب فإننا سنستخدم قيمة فاراداي بـ C 96500 لتسهيل الحسابات.
والرقم للفارادي (96487 C) وجد بالتجربة قبل إثباته بالحسابات.

تعريف الكولوم

"هو كمية الشحنة التي تتحرك بعد أي نقطة معينة من الدائرة عندما يمر فيها تيار مقداره أمبير واحد (1 A) لمدة ثانية واحدة (1s)
1 coulomb = 1 ampere × 1 second

$$1 \text{ C} = 1 \text{ A} \cdot \text{S}$$

الفصل العشرون : قوانين فاراداي للتحليل الكهربائي

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزاري

حساب كمية الكهرباء Q

١) تحسب كمية الكهرباء من العلاقة :

$$Q = I \cdot t$$

حيث I : شدة التيار بوحدة الأمبير (A).

t : الزمن بوحدة الثانية (s).

ووحدة كمية الكهرباء (Q) هي (A . S) أو كولوم (C)

٢) لتحويل كمية الكهرباء الى فاراداي نتبع العلاقة :

$$F = \frac{Q}{96500}$$

قوانين مشتقة من قانون فاراداي الأول $\left(m = \frac{A_w \cdot I \cdot t}{Z \cdot F} \right)$

١) القيمة $I \cdot t / F$ تعبر عن عدد الفاراداي (F) حيث :

$$F = \frac{I \cdot t}{96500}$$

وبالتعويض بها في المعادلة $\left(m = \frac{A_w \cdot I \cdot t}{z \cdot F} \right)$ نحصل على :

$$m = \frac{A_w \cdot F}{z}$$

الفصل العشرون : قوانين فاراداي للتحليل الكهربائي

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزاري

وسبق وأن وضعنا في قوانين طرق التعبير عن التركيز أن عدد المولات (n) يحسب من المعادلة :

$$n = \frac{m}{Aw}$$

$$m = n \cdot Aw$$

وبالتعويض بقيمة (m = n . Aw) في المعادلة

$$: \left(m = \frac{Aw \cdot F}{Z} \right)$$

$$n \cdot Aw = \frac{Aw \cdot F}{Z}$$

وبقسمة الطرفين على Aw نحصل على :

$$n = \frac{F}{Z}$$

حيث (F) : كمية الكهرباء بالفاراداي.

وعند تحويل كمية الكهرباء بالكولوم فإن العلاقة $\left(n = \frac{F}{Z} \right)$ تؤول

الى:

$$n = \frac{F}{Z}$$

$$n = \frac{Q}{Z \times 96500}$$

$$n = \frac{I \times t}{Z \times 96500}$$

الفصل العشرون : قوانين فاراداي للتحليل الكهربائي

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزاري

قانون فاراداي الثاني

هناك تعابير كثيرة لهذا القانون منها :

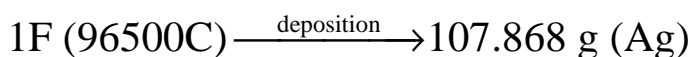
- "عند مرور نفس الكمية من الكهرباء، في خليتي تحليل كهربائي متصلتين على التوالي، فإن كميات المواد التي يطرأ عليها تغير عند الأقطاب (أكسدة أو اختزال) تتناسب طردياً مع أوزانها المكافئة".
- "إن كمية الكهرباء المطلوبة لفصل مكافئ جرامي واحد من المواد المختلفة تكون واحدة، ووجد أن هذه الكمية تساوي واحد فاراداي"
- " خلال أي عملية تحليل كهربائي فإن $(1 F = 96500 C)$ ينتج وزناً مكافئاً واحداً من المادة" (يؤدي الى ترسيب (أو تصاعد) واحد مكافئ جرامي من المادة التي يطرأ عليها تغير (أكسدة أو اختزال) عند القطب.

مثال توضيحي

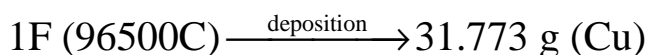
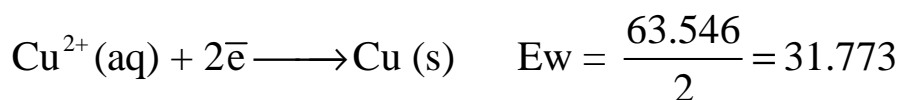
- بمرور كهرباء قدرها $(96500 C)$ في محلول يحتوي على نترات الفضة $(AgNO_3)$ نجد أن الوزن المترسب من فلز الفضة على الكاثود يساوي $(107.868 g)$ وهذه القيمة تساوي مكافئ جرامي واحد من الفضة.

الفصل العشرون : قوانين فاراداي للتحليل الكهربائي

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزاري



■ بمرور كهرباء قدرها (96500 C) في محلول يحتوي على كبريتات نحاس (CuSO_4) نجد أن الوزن المترسب من فلز النحاس على الكاثود يساوي (31.773 g) وهذه القيمة تساوي مكافئ جرامي واحد من النحاس.



فإذا كان (m_1, m_2) هما كتلتا المادتين اللتين طرأ عليهما تغير، وكانت أوزانهما المكافئة (E_{w_1}, E_{w_2})، فإن القانون الثاني يمكن صياغته رياضياً :

$$m_1 \propto E_{w_1} \Rightarrow m_1 = K \cdot E_{w_1}$$

$$m_2 \propto E_{w_2} \Rightarrow m_2 = K \cdot E_{w_2}$$

$$\frac{m_1}{m_2} = \frac{K \cdot E_{w_1}}{K \cdot E_{w_2}}$$

$$\frac{m_1}{m_2} = \frac{E_{w_1}}{E_{w_2}}$$

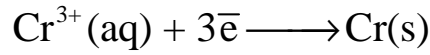
الفصل العشرون : قوانين فاراداي للتحليل الكهربائي

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزالي

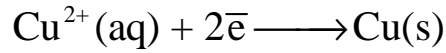
والصيغة التالية تعبر عن قانون فاراداي الثاني لخلتي تحليل كهربائي متصلتين على التوالي :

$$\frac{m_1}{m_2} = \frac{Ew_1}{Ew_2}$$

ولحساب الوزن المكافئ لأي معدن يترسب على القطب فإننا نقسم وزنه الذري على عدد الإلكترونات المتنقلة في التفاعل.

مثال (٧-٢٠)

$$Ew_{\text{Cr}} = \frac{Aw_{\text{Cr}}}{3}$$



$$Ew_{\text{Cu}} = \frac{Aw_{\text{Cu}}}{2}$$

الفصل العشرون : قوانين فاراداي للتحليل الكهربائي

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزاري

تطبيقات حسابية على قوانين فاراداي**مثال (٢٠-٨)**

مرر تيار شدته (1.5 A) في محلول لكلوريد النحاس الثنائي ولمدة ساعة. فإذا كان وزن النحاس المترسب (1.778 g) فما الوزن المكافئ للنحاس؟

الحل

بتطبيق قانون فاراداي الأول :

$$m = \frac{Aw \cdot I \cdot t}{Z \cdot F}$$

$$m = \frac{Ew_{Cu} \cdot I \cdot t}{F}$$

$$Ew_{Cu} = \frac{m \cdot F}{I \cdot t}$$

$$Ew_{Cu} = \frac{1.778 \times 96500}{1.5 \times 60 \times 60}$$

$$Ew_{Cu} = 31.77 \text{ g/Eq}$$

مثال (٢٠-٩)

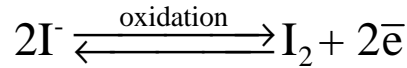
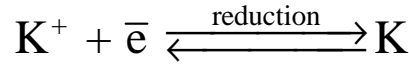
إذا مرر تيار كهربائي شدته (10.4 A) لمدة (23 Min) في محلول يوديد البوتاسيوم KI، احسب كتلة المواد التي تتجمع عند القطبين . علماً بأن الكتل الذرية : (K = 39.1, I = 127)

الفصل العشرون : قوانين فاراداي للتحليل الكهربائي

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزاري

الحل

معادلتني تفاعلي ترسيب اليود والبوتاسيوم :



وبتطبيق قانون فاراداي الأول يمكن حساب كتلتي البوتاسيوم واليود المترسبتين :

$$m_{\text{I}_2} = \frac{\text{Mw} \cdot \text{I} \cdot t}{z \cdot \text{F}}$$

$$m_{\text{I}_2} = \frac{(2 \times 127) \times (10.4) \times (23 \times 60)}{2 \times 96500}$$

$$m_{\text{I}_2} = 18.89 \text{ g}$$

$$m_{\text{K}} = \frac{\text{Aw} \cdot \text{I} \cdot t}{z \cdot \text{F}}$$

$$m_{\text{K}} = \frac{39.1 \times 10.4 \times 23 \times 60}{1 \times 96500}$$

$$m_{\text{K}} = 5.8 \text{ g}$$

مثال (٢٠-١٠)

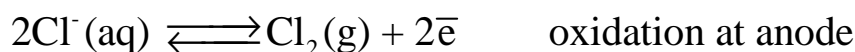
احسب كتلة الألومينيوم المترسبة (Al) والكلور المتصاعدة (Cl₂) عند التحليل الكهربائي لمصهور كلوريد الألومينيوم (AlCl₃)، إذا كانت شدة التيار المارة (5 A) لمدة ساعتين بين أقطاب بلاتين. الكتل الذرية (Cl = 35.5, Al = 27)

الفصل العشرون : قوانين فاراداي للتحليل الكهربائي

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزاري

الحل

نكتب تفاعلات المصعد والمهبط كما يلي :



ولحساب كتلة الألومنيوم المترسبة والكلور المتصاعدة نطبق قانون فاراداي:

$$m_{\text{Cl}_2} = \frac{M_{\text{wCl}_2} \cdot I \cdot t}{z \cdot F}$$

$$m_{\text{Cl}_2} = \frac{(2 \times 35.5) \times (5) \times (2 \times 3600)}{2 \times 96500}$$

$$m_{\text{Cl}_2} = 13.24 \text{ g}$$

$$m_{\text{Al}} = \frac{(A_{\text{wAl}}) \times I \times t}{z \times F}$$

$$m_{\text{Al}} = \frac{27 \times 5 \times 2 \times 3600}{3 \times 96500}$$

$$m_{\text{Al}} = 3.36 \text{ g}$$

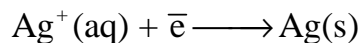
مثال (٢٠-١١)

احسب الزمن اللازم لترسيب (2.16 g) من الفضة عند إمرار تيار كهربائي في محلول نترات الفضة شدته (32 A) علماً بأن الكتلة الذرية للفضة تساوي (108 g/mol).

الفصل العشرون : قوانين فاراداي للتحليل الكهربائي

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزاري

الحل



$$m_{\text{Ag}} = \frac{A_w \cdot I \cdot t}{z \cdot F}$$

$$t = \frac{m_{\text{Ag}} \cdot z \cdot F}{A_w \cdot I}$$

$$t = \frac{2.16 \times 1 \times 96500}{108 \times 32}$$

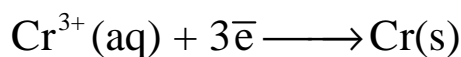
$$t = 60.31 \text{ S}$$

مثال (٢٠-١٢)

كم دقيقة لازمة لترسيب (7 g) من الكروم وذلك بإمرار تيار ثابت

قدره (3A) في محلول CrCl_3 (حيث $A_w = 52$)

الحل : معادلة التفاعل :



ولحساب الزمن نتبع قانون فاراداي الأول :

$$m_{\text{Cr}} = \frac{A_w \cdot I \cdot t}{z \cdot F}$$

$$t = \frac{m_{\text{Cr}} \cdot z \cdot F}{A_w \cdot I}$$

$$t = \frac{7 \times 3 \times 96500}{52 \times 3}$$

$$t = 12990.38 \text{ S}$$

$$t = \frac{12990.38 \text{ s}}{60 \text{ s min}^{-1}} \Rightarrow t = 216.51 \text{ min}$$

الفصل العشرون : قوانين فاراداي للتحليل الكهربائي

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزاري

مثال (٢٠-١٣)

ما كمية الكهرباء بالفاراداي اللازمة لإنتاج :

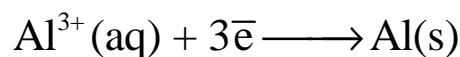
27 g of Al (أ)

8 g of O₂ (ب)

علماً بأن الكتل الذرية : (Al = 27, O = 16)

الحل

(أ) معادلة تكوين الألومنيوم :



$$m_{\text{Al}} = \frac{A_w \cdot I \cdot t}{z \cdot F}$$

$$27 = \frac{27 \times I \times t}{3 \times 96500}$$

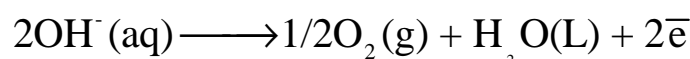
$$I t = \frac{27 \times 3 \times 96500}{27}$$

$$I t = 289500 \text{ C}$$

$$I t = 289500 \text{ C} \times \left(\frac{1 \text{ F}}{96500 \text{ C}} \right)$$

$$I t = 3 \text{ F}$$

(ب) معادلة تكوين الأكسجين :



الفصل العشرون : قوانين فاراداي للتحليل الكهربائي

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزاري

$$m_{O_2} = \frac{Mw \cdot I \cdot t}{z \cdot F}$$

$$8 = \frac{32 \times I \times t}{2 \times 96500}$$

$$I t = \frac{8 \times 2 \times 96500}{32}$$

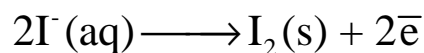
$$I t = 48250 \text{ C}$$

$$I t = 48250 \text{ C} \times \left(\frac{1 \text{ F}}{96500 \text{ C}} \right)$$

$$I t = 0.5 \text{ F}$$

مثال (٢٠-١٤)

احسب كمية الكهرباء بالكولوم لتكوين (10 g) من اليود من محلول يوديد البوتاسيوم وفقاً للمعادلة التالية :



(علماً بأن الكتلة الذرية لليود : $A_{wI} = 127$).

الحل

بتطبيق قانون فاراداي الأول :

$$m_{I_2} = \frac{(Mw_{I_2}) \cdot I \cdot t}{z \cdot F}$$

$$I t = \frac{m_{I_2} \cdot z \cdot F}{Mw_{I_2}}$$

$$I t = \frac{10 \times 2 \times 96500}{(2 \times 127)}$$

$$I t = 7598.4 \text{ C}$$

الفصل العشرون : قوانين فاراداي للتحليل الكهربائي

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزاري

مثال (٢٠-١٥)

عند مرور تيار كهربائي على خليتين متصلتين على التوالي (شدة التيار المارة واحدة)، تحتوي إحداهما على محلول CuSO_4 والأخرى على محلول AgNO_3 ، ترسبت كمية من الفضة مقدارها (2 g) احسب :

(أ) وزن النحاس المترسب

(ب) شدة التيار المار لترسيب (2 g) من الفضة في زمن قدره ساعة.

(علماً بأن الكتل الذرية : $\text{Cu} = 63.5$, $\text{Ag} = 108$).

الحل

(أ) بتطبيق قانون فاراداي الثاني :

$$\frac{m_{\text{Ag}}}{m_{\text{Cu}}} = \frac{Ew_{\text{Ag}}}{Ew_{\text{Cu}}}$$

$$\frac{2 \text{ g}}{m_{\text{Cu}}} = \frac{(108/1)}{(63.5/2)}$$

$$\frac{2 \text{ g}}{m_{\text{Cu}}} = \frac{108}{31.75} \Rightarrow m_{\text{Cu}} = \frac{2 \times 31.75}{108}$$

$$m_{\text{Cu}} = \frac{63.5}{108} = 0.59 \text{ g}$$

الفصل العشرون : قوانين فاراداي للتحليل الكهربائي

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزاري

ب) حساب شدة التيار المار لترسيب (2 g) من الفضة في زمن قدره ساعة.

بتطبيق قانون فاراداي الأول :

$$m_{\text{Ag}} = \frac{Aw_{\text{Ag}} \cdot I \cdot t}{Z \cdot F}$$

$$2 = \frac{108 \times I \times 3600 \text{ S}}{1 \times 96500}$$

$$I = \frac{2 \times 1 \times 96500}{108 \times 3600}$$

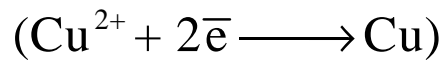
$$I = 0.5 \text{ A}$$

مثال (٢٠-١٦)

احسب عدد الساعات اللازمة لتيار كهربائي مقداره (7 A) ليرسب (241 g) من النحاس من محلول كلوريد النحاس II (CuCl₂)، علماً بأن (Aw = 63.5) .

الحل

معادلة الترسيب :



الفصل العشرون : قوانين فاراداي للتحليل الكهربائي

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزاري

بتطبيق قانون فاراداي الأول :

$$m_{\text{Cu}} = \frac{A_w \cdot I \cdot t}{z \cdot F}$$

$$241 \text{ g} = \frac{63.5 \times 7 \times t}{2 \times 96500}$$

$$t = \frac{241 \times 2 \times 96500}{63.5 \times 7}$$

$$t = 104641.17 \text{ S}$$

$$t = 104641.17 \text{ S} \times \left(\frac{1 \text{ h}}{3600 \text{ S}} \right)$$

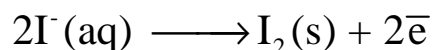
$$t = 29.067 \text{ h}$$

مثال (٢٠-١٧)

ما شدة التيار بالأمبير اللازم لتحرير (10 g) من اليود من محلول يوديد البوتاسيوم في زمن قدره ساعة واحدة (حيث $A_w = 127$).

الحل

معادلة تحرير اليود :



وبتطبيق قانون فاراداي الأول :

$$m_{\text{I}_2} = \frac{M_w_{\text{I}_2} \times I \times t}{Z \cdot F}$$

$$10 \text{ g} = \frac{(2 \times 127) \times I \times 3600}{2 \times 96500}$$

$$I = \frac{10 \times 2 \times 96500}{(2 \times 127) \times 3600} = 2.11 \text{ A}$$

الفصل العشرون : قوانين فاراداي للتحليل الكهربائي

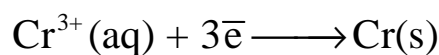
إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزاري

مثال (٢٠-١٨)

كم من الوقت يلزم لإنتاج (25 g) من الكروم (Cr) من محلول CrCl_3 بإمرار تيار كهربائي مقداره (2.75 A) ($A_w = 52$)

الحل

معادلة ترسيب الكروم :



ولحساب الزمن نتبع قانون فاراداي الأول :

$$m_{\text{Cr}} = \frac{A_w_{\text{Cr}} \cdot I \cdot t}{Z \cdot F}$$

$$t = \frac{m_{\text{Cr}} \cdot Z \cdot F}{A_w_{\text{Cr}} \cdot I}$$

$$t = \frac{25 \times 3 \times 96500}{52 \times 2.75}$$

$$t = 50611.89 \text{ S}$$

$$t = 14.06 \text{ hours}$$

مثال (٢٠-١٩)

كم من الزمن (بالساعة) يلزم لترسيب (21.4 g) من الفضة من محلول (AgNO_3) بتيار قدره (10.0 A).
(الكتلة الذرية للفضة : $\text{Ag} = 108$).

الفصل العشرون : قوانين فاراداي للتحليل الكهربائي

إعداد / د. عمر بن عبد الله الهزاري

الحل

$$m_{\text{Ag}} = \frac{A_{\text{w}}_{\text{Ag}} \cdot I \cdot t}{z \cdot F}$$

$$t = \frac{m_{\text{Ag}} \cdot z \cdot F}{A_{\text{w}}_{\text{Ag}} \cdot I}$$

$$t = \frac{21.4 \times 1 \times 96500}{108 \times 10.0}$$

$$t = 1912.13 \text{ S}$$

$$t = 0.53 \text{ hours}$$

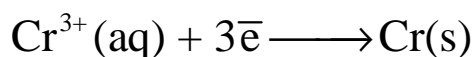
مثال (٢٠-٢٠)

كم من الزمن بالساعة تلزم لترسيب 35.3 g من الكروم من

محلول CrCl_3 بتيار قدره 6 A ؟ ($A_{\text{w}}_{\text{Cr}} = 52 \text{ g/mol}$)

الحل

معادلة ترسيب (اختزال) الكروم هي :



$$m_{\text{Cr}} = \frac{A_{\text{w}}_{\text{Cr}} \cdot I \cdot t}{Z \cdot F}$$

$$t = \frac{m_{\text{Cr}} \cdot Z \cdot F}{A_{\text{w}}_{\text{Cr}} \cdot I}$$

$$t = \frac{35.3 \times 3 \times 96500}{52 \times 6}$$

$$t = 32754.327 \text{ S}$$

$$t = 32754.327 \times \left(\frac{1 \text{ h}}{3600} \right) \text{ hours} \Rightarrow t = 9.098 \text{ hours}$$

الفصل العشرون : قوانين فاراداي للتحليل الكهربائي

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزاري

مثال (٢٠-٢١)

ما مقدار الزمن اللازم لمرور تيار شدته (10 A) خلال خلية بها

مصهور كلوريد الباريوم (BaCl_2) حتى ينتج كمية مقدارها :

(أ) 15 g من الباريوم.

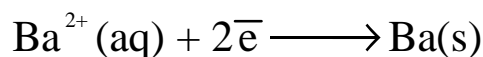
(ب) احسب كمية الكلور المتكونة.

حيث أن ($A_{\text{W}_{\text{Ba}}} = 137.3$, $A_{\text{W}_{\text{Cl}}} = 35.5$)

الحل

(أ) 15 g of Ba

معادلة اختزال (ترسيب) الباريوم :



$$m_{\text{Ba}} = \frac{A_{\text{W}_{\text{Ba}}} \cdot I \cdot t}{Z \cdot F}$$

$$t = \frac{m_{\text{Ba}} \cdot Z \cdot F}{A_{\text{W}_{\text{Ba}}} \cdot I}$$

$$t = \frac{15 \times 2 \times 96500}{137.3 \times 10}$$

$$t = 2108.52 \text{ S}$$

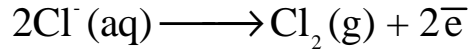
$$t = 0.586 \text{ h}$$

(ب) حساب كمية الكلور المتكونة في نفس المدة :

معادلة تكوين غاز الكلور (تفاعل الأكسدة) :

الفصل العشرون : قوانين فاراداي للتحليل الكهربائي

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزاري



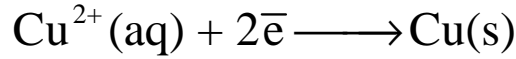
$$m_{\text{Cl}_2} = \frac{Mw_{\text{Cl}_2} \cdot I \cdot t}{z \cdot F}$$

$$m_{\text{Cl}_2} = \frac{(2 \times 35.5) \times (10) \times (2108.52)}{2 \times 96500}$$

$$m_{\text{Cl}_2} = 7.76 \text{ g}$$

مثال (٢٠-٢٢)

احسب عدد الساعات اللازمة لتيار مقداره (4 A) ليرسب (127 g) من النحاس من محلول كبريتات النحاس (CuSO_4)، علماً بأن التفاعل عند الكاثود هو:



علماً بأن : ($Aw_{\text{Cu}} = 63.5, 1 F = 96500 \text{ C}$)

الحل

$$m_{\text{Cu}} = \frac{Aw \cdot I \cdot t}{z \cdot F}$$

$$t = \frac{m_{\text{Cu}} \cdot z \cdot F}{Aw \cdot I}$$

$$t = \frac{127 \times 2 \times 96500}{63.5 \times 4}$$

$$t = 96500 \text{ S}$$

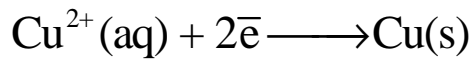
$$t = 26.8 \text{ h}$$

الفصل العشرون : قوانين فاراداي للتحليل الكهربائي

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزاري

مثال (٢٠-٢٣)

احسب عدد الساعات اللازمة لتيار كهربائي مقداره (7 A) ليرسب (241 g) من النحاس من محلول كلوريد النحاس CuCl_2 علماً بأن التفاعل عند الكاثود هو :



(حيث $A_{\text{Cu}} = 63.5$, $1 \text{ F} = 96500 \text{ C}$)

الحل

$$m_{\text{Cu}} = \frac{A_{\text{Cu}} \cdot I \cdot t}{z \cdot F}$$

$$t = \frac{m_{\text{Cu}} \cdot z \cdot F}{A_{\text{Cu}} \cdot I}$$

$$t = \frac{241 \times 2 \times 96500}{63.5 \times 7}$$

$$t = 104641.2 \text{ S}$$

$$t = 29.067 \text{ h}$$

مثال (٢٠-٢٤)

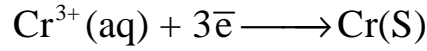
إذا لزم (96.5 C) لترسيب (0.0177 g) من الكروم الثلاثي Cr^{3+} بالتحليل الكهربائي. احسب الوزن الذري للكروم (F = 96500)

الفصل العشرون : قوانين فاراداي للتحليل الكهربائي

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزاري

الحل

معادلة الترسيب :



$$m_{\text{Cr}} = \frac{Aw_{\text{Cr}} \cdot I \cdot t}{z \cdot F}$$

$$0.0177 = \frac{Aw_{\text{Cr}} \times 96.5\text{C}}{3 \times 96500}$$

$$Aw_{\text{Cr}} = \frac{0.0177 \times 3 \times 96500}{96.5}$$

$$Aw_{\text{Cr}} = 53.1 \text{ g/mol}$$

مثال (٢٠-٢٥)

ما شدة التيار بالأمبير اللازمة لترسيب (0.225 g) من Ni من محلول NiSO₄ في زمن قدره (10 Min) (F = 96500 C) (والكتلة الذرية = 58.71 = Aw_{Ni}).

الحل

بتطبيق قانون فاراداي الأول :

$$m_{\text{Ni}} = \frac{Aw_{\text{Ni}} \cdot I \cdot t}{z \cdot F}$$

$$I = \frac{m_{\text{Ni}} \cdot z \cdot F}{Aw_{\text{Ni}} \cdot t}$$

$$I = \frac{0.225 \times 2 \times 96500}{58.71 \times (10 \times 60)}$$

$$I = 1.23 \text{ A}$$

الفصل العشرون : قوانين فاراداي للتحليل الكهربائي

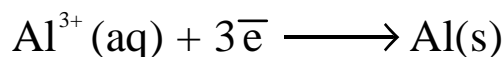
إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزاري

مثال (٢٠-٢٦)

ما كتلة الألومنيوم التي تترسب بالتحلل الكهربائي نتيجة لمرور تيار قدره 40 A ولمدة 30 Min ($A_{w_{Al}} = 27$)

الحل

معادلة التفاعل :



بتطبيق قانون فاراداي الأول :

$$m_{Al} = \frac{A_{w_{Al}} \cdot I \cdot t}{z \cdot F}$$

$$m_{Al} = \frac{27 \times 40 \times (30 \times 60)}{3 \times 96500}$$

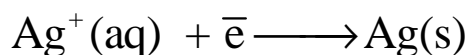
$$m_{Al} = 6.715g$$

مثال (٢٠-٢٧)

كم ثانية تلزم لترسيب (21.4 g) من الفضة من محلول نترات الفضة $AgNO_3$ بتيار قدره (10.0 A) (الكتلة الذرية 108 $A_{w_{Ag}} =$).

الحل

معادلة التفاعل



الفصل العشرون : قوانين فاراداي للتحليل الكهربائي

إعداد / د. عمر بن عبد الله الهزاري

بتطبيق قانون فاراداي الأول :

$$m_{\text{Ag}} = \frac{A_{\text{w}}_{\text{Ag}} \cdot I \cdot t}{z \cdot F}$$

$$t = \frac{m_{\text{Ag}} \cdot z \cdot F}{A_{\text{w}} \cdot I}$$

$$t = \frac{21.4 \times 1 \times 96500}{108 \times 10}$$

$$t = 1912.13 \text{ S}$$

مثال (٢٠-٢٨)

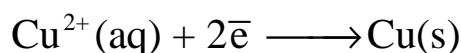
كم دقيقة تلزم لطلاء (5.00 g) من النحاس من محلول كبريتات

النحاس بتيار قدره (5.00 A) (الكتلة الذرية للنحاس :

$$(A_{\text{w}}_{\text{Cu}} = 63.5 \text{ g/mol})$$

الحل

معادلة التفاعل



بتطبيق قانون فاراداي الأول :

$$m_{\text{Cu}} = \frac{A_{\text{w}}_{\text{Cu}} \cdot I \cdot t}{z \cdot F}$$

$$t = \frac{m_{\text{Cu}} \cdot z \cdot F}{A_{\text{w}}_{\text{Cu}} \cdot I}$$

$$t = \frac{5 \times 2 \times 96500}{63.5 \times 5} = 3039.37 \text{ S}$$

$$t = 3039.37 \text{ S} \times \left(\frac{1 \text{ min}}{60 \text{ S}} \right)$$

$$t = 50.66 \text{ Min}$$

الفصل العشرون : قوانين فاراداي للتحليل الكهربائي

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزاري

مثال (٢٠-٢٩)

في إحدى التجارب، وصل كولومتران (خليتان) على التوالي، إحداهما يحتوي محلول كبريتات النحاس (CuSO_4) والثاني يحوي ملحاً مجهولاً (X) وقد وجد أن (1.25 g) من النحاس قد تم الطلاء بها خلال نفس الفترة الزمنية التي استعمل فيها للطلاء 3.42 g من الفلز المجهول (X).

(أ) إذا كانت حالة التأكسد لأيون الفلز المجهول هي (+2) فاحسب الكتلة المولية (الوزن الجزيئي) للمجهول ($A_{w_{\text{Cu}}} = 63.5$)
 (ب) كم مولاً من الإلكترونات مرت خلال هذا الكولومتر.

الحل

(أ) حساب الكتلة المولية للمجهول :

بتطبيق قانون فاراداي الثاني :

$$\frac{m_{\text{Cu}}}{m_{\text{X}}} = \frac{E_{w_{\text{Cu}}}}{E_{w_{\text{X}}}}$$

$$\frac{1.25}{3.42} = \frac{63.5/2}{E_{w_{\text{X}}}}$$

$$E_{w_{\text{X}}} = \frac{3.42(63.5/2)}{1.25}$$

$$E_{w_{\text{X}}} = 86.87$$

الفصل العشرون : قوانين فاراداي للتحليل الكهربائي

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزازي

ولإيجاد الوزن المولي (الجزئي) من قيمة الوزن المكافئ :

$$Mw_x = Ew_x \times 2 = 86.87 \times 2 = 173.74 \text{ g/mol}$$

(ب) عدد مولات الإلكترونات التي مرت خلال هذا الكولومتر:

نحسب أولاً كمية الكهرباء ($Q = I t$) التي مرت من قانون فاراداي الأول

باستخدام كتلة أحد العنصرين المترسبين وليكن النحاس :

$$m_{Cu} = \frac{Aw \cdot I \cdot t}{z \cdot F}$$

$$1.25 = \frac{63.5 \times (I \cdot t)}{2 \times 96500C}$$

$$I \cdot t = \frac{1.25 \times 2 \times 96500}{63.5}$$

$$I \cdot t = 3799.2 \text{ C}$$

ومن المعلوم أن مرور ($1 F = 96500 \text{ C}$) يعني مرور مول

واحد من الإلكترونات وهو يعادل عدد أفوجادرو من الإلكترونات :

$$96500 \text{ C} \longrightarrow 1 \text{ mole} \longrightarrow 6.023 \times 10^{23} \bar{e}$$

$$3799.2 \text{ C} \longrightarrow n \bar{e} \longrightarrow X \bar{e}$$

وبأخذ أحد العلاقتين :

$$96500 \text{ C} \longrightarrow 6.023 \times 10^{23} \bar{e}$$

$$3799.2 \text{ C} \longrightarrow X \bar{e}$$

$$Xe = \frac{3799 \times 6.023 \times 10^{23}}{96500}$$

$$X\bar{e} = 2.37 \times 10^{22} \bar{e}$$

الفصل العشرون : قوانين فاراداي للتحليل الكهربائي

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزازي

مثال (٢٠-٣٠)

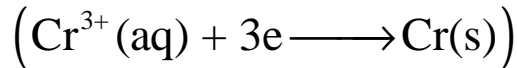
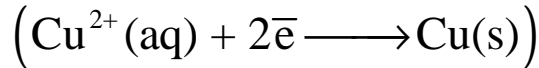
وصل كولومتران (خليتان) على التوالي بحيث يمر نفس التيار في كل منهما، وفي إحدى التجارب تم ترسيب (0.125 mol) من النحاس (Cu) من محلول كبريتات النحاس (CuSO₄) في أحد الكولومترين.

كم مولاً من الكروم (Cr) رسبت في نفس الوقت من محلول كبريتات الكروم Cr₂(SO₄)₃

علماً بأن الكتل الذرية (Aw_{Cu} = 63.5, Aw_{Cr} = 52).

الحل

معادلتا الترسيب هما :



أولاً : نوجد الأوزان المكافئة لكلا الفلزين :

$$Ew_{\text{Cu}} = \frac{Aw_{\text{Cu}}}{z_{\text{Cu}}} = \frac{63.5}{2} = 31.75$$

$$Ew_{\text{Cr}} = \frac{Aw_{\text{Cr}}}{z_{\text{Cr}}} = \frac{52}{3} = 17.33$$

الفصل العشرون : قوانين فاراداي للتحليل الكهربائي

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزاري

ثانياً : نحول وزن مولات النحاس المترسبة الى وزن بالجرام

حيث :

$$m_{\text{Cu}} = n_{\text{Cu}} \times Aw_{\text{Cu}} = 0.125 \times 63.5 = 7.94 \text{ g}$$

ثالثاً : نوجد وزن الكروم المترسب من قانون فاراداي الثاني :

$$\frac{m_{\text{Cu}}}{m_{\text{Cr}}} = \frac{Ew_{\text{Cu}}}{Ew_{\text{Cr}}}$$

$$\frac{7.94}{m_{\text{Cr}}} = \frac{31.75}{17.33}$$

$$m_{\text{Cr}} = \frac{7.94 \times 17.33}{31.75}$$

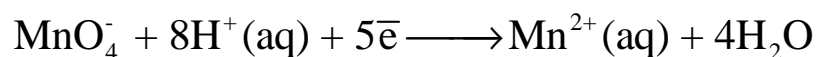
$$m_{\text{Cr}} = 4.3 \text{ g}$$

ثم نحول هذا الوزن للكروم الى مولات كما هو مطلوب في السؤال :

$$n_{\text{Cr}} = \frac{m_{\text{Cr}}}{Aw_{\text{Cr}}} = \frac{4.3}{52} = 0.083 \text{ mol}$$

مثال (٢٠-٣١)

برمنجنات البوتاسيوم يتم اختزالها على الكاثود طبقاً للتفاعل التالي :



الفصل العشرون : قوانين فاراداي للتحليل الكهربائي

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزاري

احسب الزمن اللازم لاختزال (5.2 g) من البرمنجنات باستخدام تيار ثابت قدره (0.025 A) علماً بأن الوزن الجزيئي لبرمنجنات البوتاسيوم (158.0 g/mol).

الحل

$$m_{\text{MnO}_4^-} = \frac{Mw \cdot I \cdot t}{z \cdot F}$$

$$m_{\text{MnO}_4^-} = \frac{158 \times 0.025 \times t}{5 \times 96500}$$

$$m_{\text{MnO}_4^-} = 635 \text{ s}$$

مثال (٢٠-٣٢)

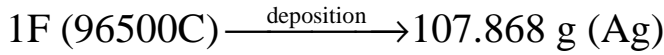
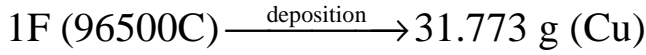
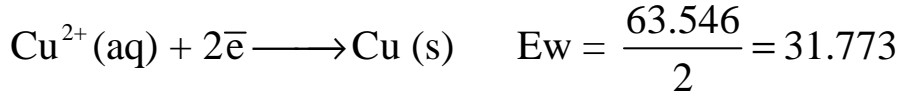
في خلية تحليل كهربائي لترسيب النحاس من كبريتات النحاس (CuSO₄) ثم توصيلها على التوالي مع خلية أخرى لترسيب الفضة في محلول نترات الفضة (AgNO₃)، كان وزن الكاثود في خلية الفضة أخف من كاثود خلية النحاس بمقدار (0.1 g). فإذا تم استخدام تيار ثابت مقداره (0.1 A)، ما الزمن اللازم لكي يصبح وزن كاثود الفضة يساوي وزن كاثود النحاس.

الحل

حيث أن كمية الكهرباء المارة في الخليتين واحدة، لذلك فإن مرور واحد فاراداي (96500 C) يرسب مكافئ جرامي واحد من النحاس (31.77 g) والفضة (107.88 g).

الفصل العشرون : قوانين فاراداي للتحليل الكهربائي

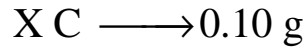
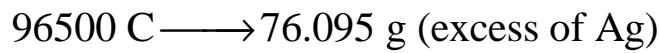
إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزاري



وبالتالي فإن وزن الفضة المترسب على كاثود الفضة يكون أكبر من وزن النحاس المترسب على كاثود النحاس بقيمة مقدارها :

$$107.868 - 31.773 = 76.095 \text{ g}$$

وبناءً على المعطى في المسألة من أن وزن كاثود النحاس يزيد عن وزن كاثود الفضة بمقدار (0.1 g)، ومن هنا فإنه لكي يساوي وزن كاثود الفضة وزن كاثود النحاس فلا بد له أن يزيد بمقدار (0.1 g) وبالتالي فإننا نحتاج إلى معرفة كمية الكهرباء (Q = It) اللازمة لإحداث ذلك.



$$X = \frac{0.10 \text{ g} \times 96500 \text{ C}}{76.095 \text{ g}}$$

$$X = 126.815 \text{ C}$$

وبالتالي لحساب الزمن اللازم لمرور هذه الكمية من الكهرباء نتبع العلاقة :

الفصل العشرون : قوانين فاراداي للتحليل الكهربائي

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزاري

$$Q = I t$$

$$126.815 = 0.1 \times t$$

$$t = \frac{126.815}{0.1}$$

$$t = 1268.15 \text{ s}$$

إذا الزمن اللازم لكي يكون وزن النحاس يساوي وزن كاثود الفضة

$$1268.15 \text{ s} =$$

مثال (٢٠-٣٣)

احسب الزمن اللازم لتحضير (47 L) من غاز الأكسجين مقاساً فوق سطح الماء عند ضغط مقداره (735 mmHg) ودرجة حرارة (35 °C). وذلك بالتحلل الكهربائي لمحلول كبريتات النحاس، علماً بأن التيار المار شدته تساوي (15.5 A)، وضغط بخار الماء عند درجة (35 °C) هو (42 mmHg).

الحل

أولاً نحسب ضغط الأكسجين النقي والذي يحسب من الفرق بين الضغط الكلي وضغط بخار الماء وفقاً لقانون دالتون للضغوط الجزئية.

الفصل العشرون : قوانين فاراداي للتحليل الكهربائي

إعداد / د. عمر بن عبد الله الهزازي

$$P_t = P_{O_2} + P_{H_2O}$$

$$735 \text{ mmHg} = P_{O_2} + 42 \text{ mmHg}$$

$$P_{O_2} = (735 - 42) \text{ mmHg}$$

$$P_{O_2} = 693 \text{ mmHg}$$

ثانياً نحسب كمية الأكسجين المتجمعة فوق سطح الماء من قانون الغاز المثالي :

$$PV = n RT$$

$$\left(\frac{693 \text{ mm Hg}}{760 \text{ mmHg atm}^{-1}} \right) \times 47 \text{ L} = n \times 0.0821 \text{ L.atm mol}^{-1} \text{ K}^{-1} \times 308 \text{ K}$$

$$42.857 = n \times 25.287$$

$$n_{O_2} = \frac{42.857}{25.287}$$

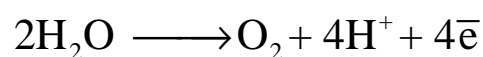
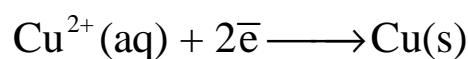
$$n_{O_2} = 1.695 \text{ mol}$$

$$m_{O_2} = n_{O_2} \text{ Mw}_{O_2}$$

$$m_{O_2} = 1.695 \times 32$$

$$m_{O_2} = 54.24 \text{ g}$$

ومن المعلوم أنه في حالة التحليل الكهربائي لمحلول كبريتات النحاس فإنه تحدث التفاعلات التالية :



الفصل العشرون : قوانين فاراداي للتحليل الكهربائي

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزاري

فالماء هو الذي يتأكسد ليعطي الأكسجين (لأنه أسهل في أكسدته من أكسدة الكبريتات) ويلزم مرور أربعة مولات من إلكترونات الى القطب لكل مول من غاز الأكسجين.

وبتطبيق قانون فاراداي لمعرفة الزمن اللازم لتحرير (45.24 g)

من الأكسجين وفقاً للتفاعل : $(2\text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{O}_2 + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^-)$:

$$m = \frac{\text{Mw. I. t}}{z \cdot F}$$

$$54.24 = \frac{32 \times 15.5 \times t}{4 \times 96500}$$

$$t = \frac{54.24 \times 4 \times 96500}{32 \times 15.5}$$

$$t = 42210.968 \text{ s}$$

$$t = 11.72 \text{ h}$$

مثال (٢٠-٣٤)

مرر تيار كهربائي على ثلاثة خلايا مربوطة على التوالي تحتوي على محاليل كبريتات النحاس (CuSO_4)، نترات الفضة ($\text{Ag}(\text{NO}_3)$)، ويوديد البوتاسيوم (KI). فما وزن الفضة واليود المتحررين (المترسبين) عند ترسيب (1.25 g) من النحاس.

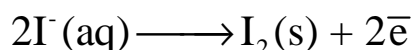
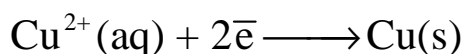
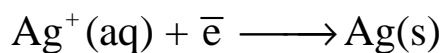
$$(\text{Aw}_{\text{Cu}} = 63.546, \text{Aw}_{\text{Ag}} = 107.868, \text{Aw}_{\text{I}} = 126.904)$$

الفصل العشرون : قوانين فاراداي للتحليل الكهربائي

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزازي

الحل

تفاعلات الترسب هي على التالي :



وبتطبيق قانون فاراداي الثاني لإيجاد :

أولاً : كمية الفضة :

$$\frac{m_{\text{Cu}}}{m_{\text{Ag}}} = \frac{Ew_{\text{Cu}}}{Ew_{\text{Ag}}}$$

$$\frac{1.25}{m_{\text{Ag}}} = \frac{(63.546/2)}{(107.868/1)}$$

$$m_{\text{Ag}} = 4.236 \text{ g}$$

ثانياً : كمية اليود :

$$(Aw_{\text{Cu}} = 63.546, Aw_{\text{Ag}} = 107.868, Aw_{\text{I}} = 126.904)$$

$$\frac{m_{\text{Cu}}}{m_{\text{I}_2}} = \frac{Ew_{\text{Cu}}}{Ew_{\text{I}_2}}$$

$$\frac{1.25}{m_{\text{I}_2}} = \frac{(63.546/2)}{(126.904/2)}$$

$$m_{\text{I}_2} = 2.496 \text{ g}$$

الفصل العشرون : قوانين فاراداي للتحليل الكهربائي

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزاري

مثال (٢٠-٣٥)

عند إمرار تيار قدره (2 A) لمدة (1000 S) خلال محلول كبريتات النحاس (CuSO_4) باستخدام قطب النحاس، فإن (0.658 g) من معدن النحاس يذوب عند الأنود ويترسب عند الكاثود. احسب الوزن عندما يمرر تيار مقداره (0.5 A) لمدة (1200 s).

الحل

$$\frac{m_{\text{Cu}_1}}{m_{\text{Cu}_2}} = \frac{Q_2}{Q_1}$$

$$\frac{m_{\text{Cu}_1}}{0.658} = \frac{0.5 \times 1200}{2 \times 1000}$$

$$m_{\text{Cu}_1} = \frac{0.658 \times 0.5 \times 1200}{2 \times 1000}$$

$$m_{\text{Cu}_1} = 0.1974 \text{ g}$$

مثال (٢٠-٣٦)

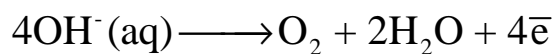
ما حجم الأكسجين المتحرر من محلول مائي (NaOH) من إمرار تيار مقداره (2 A) لمدة ساعة ونصف. علماً بأن درجة الحرارة هي (27 °C) والضغط هو (1 atm).

الحل

نحسب أولاً من خلال قانون فاراداي الأول كمية الأكسجين المتحررة :

الفصل العشرون : قوانين فاراداي للتحليل الكهربائي

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزاري



$$m_{\text{O}_2} = \frac{M_w \times I \times t}{z \times F}$$

$$m_{\text{O}_2} = \frac{32 \times 2 \times 1.5 \times 3600}{4 \times 96500}$$

$$m_{\text{O}_2} = 0.895 \text{ g}$$

$$n_{\text{O}_2} = \frac{0.895 \text{ g}}{32 \text{ g mol}^{-1}}$$

$$n_{\text{O}_2} = 0.0280 \text{ mol}$$

ولحساب حجم غاز الأوكسجين نطبق معادلة الغاز المثالي :

$$PV = n R T$$

$$V = \frac{n R T}{P}$$

$$V = \frac{0.0280 \times 0.0821 \times 300}{1}$$

$$V = 0.6896 \text{ L}$$

$$V = 689.6 \text{ ml}$$

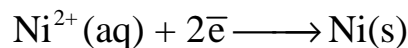
مثال (٢٠-٣٧)

تم استعمال قطبين من البلاتين في عملية التحلل الكهربائي لمحلول نترات النيكل $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ وكان التيار المستعمل (5 A) واستمر إمراره مدة (30 Min.) . ما وزن النيكل الذي ينتج عند القطب السالب (الكتلة الذرية للنيكل = 58.69)

الفصل العشرون : قوانين فاراداي للتحليل الكهربائي

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزاري

الحل



$$m_{\text{Ni}} = \frac{Aw \times I \times t}{z \times F}$$

$$m_{\text{Ni}} = \frac{58.69 \times 5 \times 30 \times 60}{2 \times 96500}$$

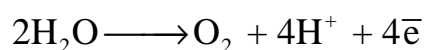
$$m_{\text{Ni}} = 2.74 \text{ g}$$

مثال (٢٠-٣٨)

استعمل تيار مقداره (3.5 A) في التحليل الكهربائي لحامض الكبريتيك. ما الفترة الزمنية اللازمة لتحرير (5 g) من الأكسجين عند القطب الموجب؟

الحل

تفاعل تحرير الأكسجين عند القطب الموجب عبارة عن أكسدة الماء :



$$m_{\text{O}_2} = \frac{Mw \times I \times t}{z \times F}$$

$$5 = \frac{32 \times 3.5 \times t}{4 \times 96500}$$

$$t = \frac{5 \times 4 \times 96500}{32 \times 3.5}$$

$$t = 17232.14 \text{ s}$$

$$t = 17232.14 \text{ s}$$

$$t = 287.20 \text{ min.}$$

الفصل العشرون : قوانين فاراداي للتحليل الكهربائي

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزاري

مثال (٢٠-٣٩)

في خلية تحليل كهربائي، احسب كم جراماً من Cu تترسب من محلول CuSO_4 بإمرار تيار مقداره (1.5 A) لمدة ساعتين.

الحل

الجواب : 3.6 g

مثال (٢٠-٤٠)

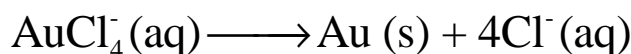
كم من الوقت يلزم لإنتاج (25.0 g) من Cr من محلول (CrCl_3) بإمرار تيار كهربائي مقداره (2.75 A)؟

الحل

الجواب : 14 h

مثال (٢٠-٤١)

مرر تيار ثابت الشدة في محلول يحتوي على أيونات كلوريد الذهب (AuCl_4^-) بين قطبين من معدن الذهب، وبعد مدة عشرة دقائق زاد وزن الكاثود بمقدار (1.314 g). معادلة تفاعل الإختزال عند الكاثود :



الفصل العشرون : قوانين فاراداي للتحليل الكهربائي

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزاري

احسب :

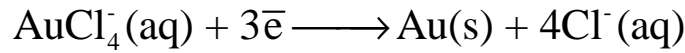
أ) كمية الشحنة (كمية الكهرباء) المارة في المحلول

ب) شدة التيار المار.

الحل

أ) لحساب كمية الكهرباء المارة في المحلول نتبع قانون فاراداي

الأول :



$$m_{\text{Au}} = \frac{A_w \times Q}{z \times F}$$

$$1.314 = \frac{196.9665 \times Q}{3 \times 96500}$$

$$Q = \frac{1.314 \times 3 \times 96500}{196.9665}$$

$$Q = 1931.310 \text{ C}$$

ب) لحساب شدة التيار المار في الخلية :

$$Q = I \cdot t$$

$$I = \frac{Q}{t}$$

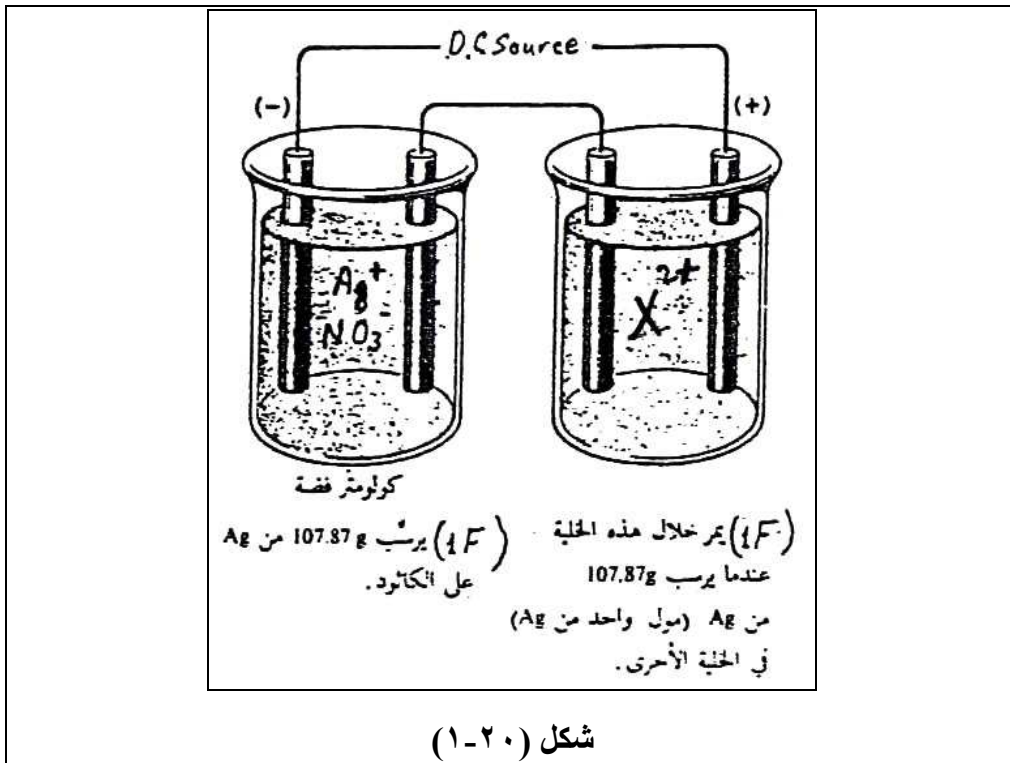
$$I = \frac{1930}{10 \times 60} = 3.22 \text{ A}$$

الفصل العشرون : قوانين فاراداي للتحليل الكهربائي

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزازي

مثال (٢٠-٤٢)

في الشكل (١-٢٠) الخلية اليسرى تحتوي على أيونات الفضة (Ag^+)، والخلية اليمنى على محلول يحتوي على أيونات (X^{2+}) لفلز مجهول (X). مرر نفس لتيار خلال كل من الخليتين لنفس الفترة من الوقت. وعندما قطع التيار وغسلت الأقطاب، وجففت، ووزنت وجد أنه قد ترسب (3.5 g) من الفضة، خلال الفترة الزمنية التي يترسب فيها (2.5 g) من العنصر (X). فما هي الكتلة المولارية للعنصر X ؟



الفصل العشرون : قوانين فاراداي للتحليل الكهربائي

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزاري

الحل

نحسب الوزن المكافئ للعنصر المترسب (X) بتطبيق قانون فاراداي الثاني :

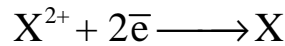
$$\frac{m_{Ag}}{m_X} = \frac{Ew_{Ag}}{Ew_X}$$

$$\frac{3.5}{2.50} = \frac{107.868}{Ew_X}$$

$$Ew_X = \frac{2.50 \times 107.868}{3.5}$$

$$Ew_X = 77.05$$

ونظراً لأن تفاعل اختزال العنصر (X) :



فإنه يمكن معرفة الوزن الذري للعنصر (X) من العلاقة :

$$Ew_X = \frac{Aw_X}{z}$$

$$Aw_X = Ew_X \times z$$

$$Aw_X = 77.05 \times 2$$

$$Aw_X = 154.1$$

مثال (٢٠-٤٣)

احسب المكافئ الكيميائي الكهربائي لفلز ما من المعلومات التالية :

الفصل العشرون : قوانين فاراداي للتحليل الكهربائي

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزاري

عند إمرار تيار شدته (0.36 A) لمدة ثلاث ساعات، وجد أن وزن الفلز المترسب يساوي (1.308 g).

الحل

يمكن حساب قيمة المكافئ الكيميائي الكهربائي من العلاقة التالية :

$$m = K \cdot I \cdot t$$

$$K = \frac{m}{I \cdot t}$$

$$K = \frac{1.308}{0.36 \times 3 \times 60 \times 60}$$

$$K = 3.36 \times 10^{-4} \text{ g/A. s}$$

$$K = 3.36 \times 10^{-4} \text{ g/C}$$

مثال (٢٠-٤٤)

في عملية التحليل الكهربائي لمحلول كبريتات النحاس (CuSO_4) باستخدام أقطاب من النحاس لوحظ أن المهبط ازداد وزنه بمقدار (0.5 g)، فإذا أعيد التحليل لنفس الوقت المستخدم في التجربة السابقة مع مضاعفة شدة التيار.

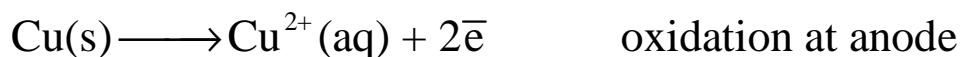
إحسب أقل وزن للأنود يجب أن يكون أثناء حدوث العملية الثانية على فرض أنه لم يحدث أي تغيير في تركيز محلول كبريتات النحاس خلال عملية التحليل.

الفصل العشرون : قوانين فاراداي للتحليل الكهربائي

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزازي

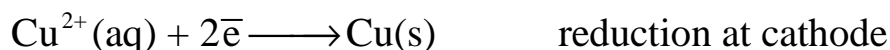
الحل

من المسألة فإن تركيز أيونات النحاس في المحلول ثابتاً أثناء عملية التحليل الكهربائي، والذي يحدث هو أكسدة المصعد :



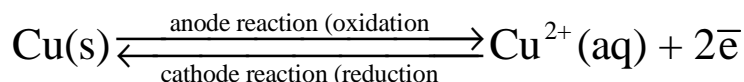
حيث تتحول ذرات النحاس إلى أيونات موجبة التكهرب (لذلك فمادة المصعد بسبب الأكسدة تتآكل).

وعند المهبط يحدث اختزال الأيونات الناتجة عن تأكسد المصعد :



لذلك تترسب أيونات النحاس على المهبط فيزداد وزنه.

ويمكن دمج التفاعلين في معادلة واحدة :



ومن المسألة فلو كان ما ترسب من ذرات النحاس في الحالة الأولى على المهبط جعل وزنه يزداد بمقدار (0.5 g)، فإن ذلك يعني أن المصعد قد نقص وزنه (0.5 g) وذلك على أساس أنه لم نستمد أيونات من أيونات النحاس الموجودة في المحلول لأن تركيز المحلول ثابت في كل حالة.

الفصل العشرون : قوانين فاراداي للتحليل الكهربائي

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزاري

وفي عملية التحليل الثانية تضاعفت شدة التيار واستخدم لنفس الزمن وبالتالي فإن كمية الكهرباء المارة في المحلول هذه المرة تكون ضعف كمية الكهرباء التي مرت في المحلول في الحالة الأولى.

وبما أن هناك تناسب طردي بين كمية الكهرباء ووزن المادة المترسبة، وفقاً لقانون فاراداي، فإن وزن النحاس المترسب هذه المرة يجب أن يتضاعف أيضاً وسيبلغ وزنه (1 g).

وبالتالي فإن وزن المصعد الذي يجب استخدامه لتحقيق هذا الوزن المترسب يجب أن لا يقل عن (1 g) حتى لا يترسب النحاس من كبريتات النحاس نفسها ويظل تركيزها ثابتاً.

مثال (٢٠-٤٥)

حدد كميّاً وكيفياً التغيرات الكيميائية التي تحدث عند الكاثود والأنود عندما يمرر تيار كهربائي شدته (1 A) لمدة (20 min.) خلال المحاليل التالية :

(أ)

Cathode	Graphite
Anode	Pt
Solution	H ₂ SO ₄

(ب)

Cathode	Mercury, Hg
Anode	Zn
Solution	ZnCl ₂

(ج)

Cathode	Ag
Anode	Ag
Solution	FeCl ₃

الفصل العشرون : قوانين فاراداي للتحليل الكهربائي

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزاري

الحل

أولاً : الحساب الكمي

وزن المادة المترسبة أو المذابة ستختلف من حالة لحالة وذلك لاختلاف الوزن المكافئ للمواد التي سيجري عليها التحليل الكهربائي من الحالة (أ)، للحالة (ب) للحالة (ج). ولكن عدد الجرامات المكافئة المتولدة في كل حالة كمية ثابتة (لثبوت كمية التيار المار) وتساوي عددياً الآتي :

$$1 \text{ g. eq} \longrightarrow 96500 \text{ C}$$

$$x \longrightarrow 1 \times 20 \times 60 \text{ coul.}$$

كل واحد فاراداي (96500 C) من الكهرباء عندما تمر خلال المحلول فإنها ترسب أو تذيب عدد مقداره واحد جرام مكافئ. وبالتالي فإن كمية الكهرباء :

$$Q = I \cdot t = 1 \times 20 \times 60 = 1200 \text{ C}$$

ومن العلاقة :

$$1 \text{ g. eq} \longrightarrow 96500 \text{ C}$$

$$x \longrightarrow 1 \times 20 \times 60 \text{ coul.}$$

فإن قيمة (x) :

الفصل العشرون : قوانين فاراداي للتحليل الكهربائي

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزاري

$$x = \frac{1 \times 20 \times 60}{96500} = 0.01243 \text{ g.eq}$$

وبالتالي فإن وزن المادة المترسبة =

عدد الجرامات المكافئة المترسبة \times الوزن المكافئ

$$0.01243 \times \text{الوزن المكافئ}$$

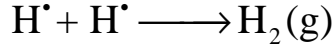
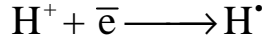
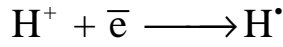
ثانياً : الحساب الكيفي :**في الحالة (أ) :**

Cathode	Graphite
Anode	Pt
Solution	H ₂ SO ₄

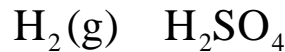
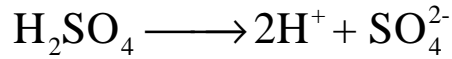
يتأين حمض الكبريتيك إلى أيونات هيدروجين (H⁺) موجبة التكهرب وأيونات الكبريتات سالبة التكهرب (SO₄²⁻) وعند مرور التيار الكهربائي تتجه الأيونات الهيدروجينية موجبة التكهرب نحو القطب السالب، وهناك تتعادل كهربائياً وتتحول من أيونات موجبة التكهرب إلى ذرات هيدروجينية متعادلة، ويتبع ذلك اتحاد كل ذرتين من ذرات الهيدروجين لتكوين جزيئات الهيدروجين الثنائية الذرات وتتصاعد هذه الجزيئات من المحلول عند القطب السالب أي بجوار قطب الجرافيت، لأنه ليس هناك أي ميل لاتحاد الهيدروجين مع الجرافيت

الفصل العشرون : قوانين فاراداي للتحليل الكهربائي

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزاري



أما مجموعة الكبريتات سالبة التكهرب- فإنها تتجه نحو المصعد وهناك تتعادل كهربائياً وتتحول من أيون سالب التكهرب إلى مجموعة ذرية متعادلة، هذه المجموعة الذرية المتعادلة لا تقوى على أن تبقى على حالة انفراد ولذلك تحاول أن تهاجم مادة المصعد، ونظراً لأن المصعد في هذه الحالة من البلاتين فإنه لا يتأثر، ولذلك تتفاعل مجموعة الكبريتات مع الماء لتنتزع منها الهيدروجين مكونة من جديد حامض الكبريتيك - بينما يتصاعد الأكسجين من الماء عند المصعد :



ومن هنا يتضح أن العملية ولو أنها ظاهرياً تحليل كهربائي لحامض الكبريتيك إلا أن ما تحلل حقيقةً هو الماء.

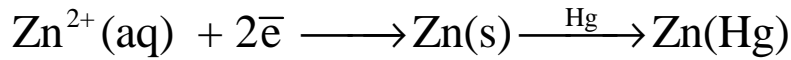
ب) الحالة الثانية :

Cathode	Mercury, Hg
Anode	Zn
Solution	ZnCl ₂

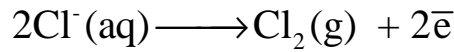
الفصل العشرون : قوانين فاراداي للتحليل الكهربائي

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزازي

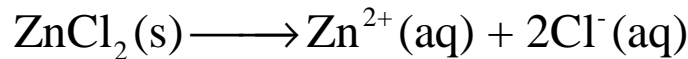
في هذه الحالة نجد أن كلوريد الزنك ($ZnCl_2$) عندما يتأين ينتج أيونات الزنك موجبة التكهرب (Zn^{2+}) وأيونات الكلور سالبة التكهرب (Cl^-)، وأيونات الزنك تتجه ناحية المهبط وتتعاذل وتتحوّل إلى فلز الزنك الذي يذوب في زئبق المهبط مكوناً مملغم الزنك مع الزئبق :



أما أيونات الكلور فإنها تتجه نحو المصعد وهناك تتعاذل وتتحوّل لغاز الكلور:



ويهاجم غاز الكلور مادة المصعد وهي الزنك مكوناً كلوريد الزنك من جديد وتكرر العملية حتى يستهلك الزنك وتصبح العملية ككل هي عملية انتقال لذرات الزنك من المصعد للمهبط.

**ج) الحالة الثالثة :**

Cathode	Ag
Anode	Ag
Solution	FeCl ₃

الفصل العشرون : قوانين فاراداي للتحليل الكهربائي

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزازي

عند المصعد يتولد الكلور الذي يتفاعل مع الفضة مكوناً كلوريد الفضة (راسب أبيض غير قابل للذوبان في الماء ولا يعوق مرور التيار الكهربائي) بينما نجد عند المهبط يترسب الحديد على الفضة.

مثال (٢٠-٤٦)

وضعت خلية للتحليل الكهربائي لترسيب النحاس (Cu) من كبريتات النحاس (CuSO_4) على التوالي مع خلية أخرى لترسيب الفضة (Ag) من نترات الفضة (AgNO_3) وكان المهبط في خلية الفضة أقل وزناً من المهبط في حالة خلية ترسيب النحاس بمقدار (0.1 g)، فإذا كان هذا التحليل الكهربائي يجري تحت تأثير تيار ثابت مقداره (0.1 A)، فما هو الزمن اللازم حتى يتساوى وزن المهبطين في الخليتين؟

علماً بأن الوزن المكافئ للنحاس هو (31.77 g)، بينما الوزن المكافئ للفضة هو (107.87 g).

الحل

يمكن حل هذه المسألة بطريقتين :

طريقة الحل الأولى :

عندما يمر واحد فاراداي (96500 C) فإنه يسبب ترسب الوزن المكافئ للفضة (107.87 g)، من ناحية أخرى فإن مرور واحد

الفصل العشرون : قوانين فاراداي للتحليل الكهربائي

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزاري

فاراداي يسبب أيضاً ترسب الوزن المكافئ للنحاس أي (31.77 g)،
وبعد مرور هذه الكمية من الكهرباء يصبح الفرق بين وزن مهبط
الفضة ومهبط النحاس مساوياً لـ :

$$\text{eq.wt of Ag} - \text{eq.wt. of Cu}$$

$$107.87 - 31.77 = 76.10 \text{ g}$$

وبالتالي فإن :

$$96500 \text{ C} \longrightarrow 76.10\text{g}$$

$$x \longrightarrow 0.1\text{g}$$

$$x = \frac{0.1 \times 96500}{76.10}$$

$$x = 126.81 \text{ C}$$

وبالتالي لحساب الزمن اللازم لجعل الفرق بين وزني المهبطين
(0.1 g) عند مرور كمية من الكهرباء مقدارها (126.81 C) :

$$Q = I \cdot t$$

$$t = \frac{Q}{I}$$

$$t = \frac{126.81 \text{ A} \cdot \text{s}}{0.1 \text{ A}}$$

$$t = 1268.1 \text{ s}$$

$$t = 21.135 \text{ min.}$$

الفصل العشرون : قوانين فاراداي للتحليل الكهربائي

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزاري

طريقة الحل الثانية :

$$W_{Ag} = \frac{Ew_{Ag} \cdot I \cdot t}{F}$$

$$\Rightarrow W_{Ag} = \frac{107.87 \times 0.1 \times t}{96500}$$

$$W_{Cu} = (W_{Ag} + 0.1) = \frac{Ew_{Cu} \times 0.1 \times t}{96500}$$

$$W_{Cu} = \left(\frac{Ew_{Ag} \cdot I \cdot t}{F} + 0.1 \right) = \frac{Ew_{Cu} \times 0.1 \times t}{96500}$$

$$\Rightarrow W_{Cu} = \frac{107.87 \times 0.1 \times t}{96500} + 0.1 = \frac{31.77 \times 0.1 \times t}{96500}$$

$$\left(\frac{107.87 \times 0.1 \times t}{96500} + 0.1 = \frac{31.77 \times 0.1 \times t}{96500} \right) \text{ ومن العلاقة الأخيرة}$$

يمكن حساب الزمن (t) كما يلي :

$$\frac{107.87 \times 0.1 \times t}{96500} + 0.1 = \frac{31.77 \times 0.1 \times t}{96500}$$

$$\left(\frac{107.87 \times 0.1 \times t}{96500} \right) + 0.1 = \frac{31.77 \times 0.1 \times t}{96500}$$

$$(1.118 \times 10^{-4} t) + 0.1 = 3.29 \times 10^{-5} t$$

$$(1.118 \times 10^{-4} t) - (3.29 \times 10^{-5} t) = -0.1$$

$$7.89 \times 10^{-5} t = -0.1$$

$$t = \frac{0.1}{7.89 \times 10^{-5}}$$

$$t = 1267.43s$$

$$t = 21.12 \text{ min}$$

الفصل العشرون : قوانين فاراداي للتحليل الكهربائي

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزازي

بعض الوحدات المستخدمة في الكيمياء الكهربائية

كمية الكهرباء = شدة التيار × الزمن

Quantity of electricity = current strength × time

Quantity of electricity = I × t

Quantity of electricity = ampere × second = coulomb (C)

الشغل الكهربائي = كمية الكهرباء × القوة الدافعة الكهربائية

Electrical work (E.W) = quantity of electricity × Electro
Motive Force (E. M. F)

Electrical work (E.W) = I . t . E

Electrical work (E.W) = ampere . second . volt

Electrical work (E.W) = coulomb . volt = Joule (J)

Electrical work (E.W) =

الطاقة = الشغل الكهربائي / الزمن

Power = $\frac{\text{Work}}{\text{time}}$ Power = $\frac{I . t . v}{t}$ Power = $\frac{\text{Joule (J)}}{\text{second (s)}}$

Power = watt

الفصل العشرون : قوانين فاراداي للتحليل الكهربائي

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزاري

$$\text{Ampere} = \frac{\text{volt}}{\text{Ohm}}$$

$$\text{K.Watt} = 1000 \text{ Watt}$$

$$\text{Watt hour} = 3600 \text{ Watt second} = 3600 \text{ Joule}$$

$$\text{H. P.} = 746 \text{ Watt} = 0.746 \text{ K.W}$$

$$1 \text{ Joule} = 0.238 \text{ calories}$$

$$1 \text{ Calorie} = 4.184 \text{ Joule}$$

$$1 \text{ K calorie} = 4183 \text{ Joules}$$

الفولت

عبارة عن فرق الجهد اللازم لإمرار تيار مقداره واحد أمبير خلال مقاومة مقدارها واحد أوم

كفاءة التيار

هي النسبة بين كمية التيار المستخدمة فعلاً في التغيير الكيميائي على كمية التيار المارة في المحلول.

الفصل العشرون : قوانين فاراداي للتحليل الكهربائي

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزاري

مثال (٢٠-٤٧)

احسب شدة التيار اللازم لترسيب وزن مقداره (63.32 g) من الفضة في زمن قدره (90 min.).

الحل

بتطبيق قانون فاراداي :

$$m = \frac{E_w \cdot I \cdot t}{F}$$

$$I = \frac{m \cdot F}{E_w \cdot t}$$

$$I = \frac{63.32 \times 96500}{107.87 \times 90 \times 60}$$

$$I = 12 \text{ A} \quad (\text{A : ampere})$$

مثال (٢٠-٤٨)

ما حجم الهيدروجين مقاساً عند (25 °C) وضغط مقداره (740 mmHg) الذي يتولد أثناء التحلل الكهربائي للماء بتيار شدته (10 A) لزمن قدره (0.5 h).

الحل

بتطبيق قانون فاراداي نوجد وزن الهيدروجين المتحرر :

$$m = \frac{M_w \cdot I \cdot t}{z \cdot F}$$

$$m = \frac{2 \times 10 \times 0.5 \times 60 \times 60}{2 \times 96500}$$

$$m = 0.186 \text{ g}$$

الفصل العشرون : قوانين فاراداي للتحليل الكهربائي

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزازي

وبتطبيق القانون العام للغازات المثالية نوجد حجم الغاز كما يلي :

$$P V = n R T$$

$$\frac{740}{760} \times V = \frac{0.186}{2} \times 0.0821 \times 298$$

$$V = \frac{\frac{0.186}{2} \times 0.0821 \times 298}{\left(\frac{740}{760}\right)}$$

$$V = 2.34 \text{ L}$$

$$V = 2340$$

طريقة أخرى للحل

ويمكن حل المسألة بطريقة أخرى ومن معرفة أن حجم المول للغاز عند الظروف القياسية (760 mmHg, 273 K) يساوي (22400 cm³) وبالتالي فإن حجم المول من غاز الهيدروجين عند (740 mmHg, 298 K) :

$$\frac{P_1 V_1}{T_1} = \frac{P_2 V_2}{T_2}$$

$$\frac{760 \times 22400}{273} = \frac{740 \times V_2}{298}$$

$$V_2 = \frac{760 \times 22400 \times 298}{273 \times 740}$$

$$V_2 = 25112.13 \text{ cm}^3$$

الفصل العشرون : قوانين فاراداي للتحليل الكهربائي

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزاري

وهذا هو حجم مول واحد من غاز الهيدروجين عند الظروف (740 mmHg, 298) وبالتالي فإن حجم (0.186 mol) من الغاز :

$$1 \text{ mol of H}_2 \text{ (at 740 mmHg, 298 K)} \longrightarrow 25112.13 \text{ cm}^3$$

$$\frac{0.186}{2} \text{ mol of H}_2 \text{ (at 740 mmHg, 298 K)} \longrightarrow x$$

$$x = (25112.13 \text{ cm}^3/\text{mol}) \times \left(\frac{0.186 \text{ mol}}{2} \right)$$

$$x = 2335.43 \text{ cm}^3$$

وهي قريبة من النتيجة السابقة .

مثال (٢٠-٤٩)

إذا كان الوزن المكافئ للذهب هو (65.7). احسب كمية الذهب التي يمكن أن تترسب من محلول كلوريد الذهب بنفس كمية الكهرباء اللازمة لتوليد (200 cm³) من الهيدروجين عند (15 °C) وضغط مقداره (740 mmHg) وذلك عند تحليل ماء محمض.

الفصل العشرون : قوانين فاراداي للتحليل الكهربائي

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزاري

الحل

نوجد حجم غاز الهيدروجين المتولد من عملية التحليل الكهربائي للماء المحمض بإحدى طريقتين :

الطريقة الأولى :

بتطبيق القانون العام للغازات المثالية يمكن حساب عدد مولات الهيدروجين المتحررة كما يلي :

$$PV = n R T$$

$$\left(\frac{740 \text{ mmHg}}{760 \text{ mmHg/atm}} \right) \times \left(\frac{200 \text{ cm}^3}{1000 \text{ cm}^3/\text{L}} \right) = n \times 0.0821 \text{ (L. atm/mol K)} \times (15 + 273) \text{ K}$$

$$n = \frac{\left(\frac{740}{760} \right) \times \left(\frac{200}{1000} \right)}{0.0821 \times (15 + 273)}$$

$$n = 8.24 \times 10^{-3} \text{ mol}$$

$$m_{\text{H}_2} = n_{\text{H}_2} \times M_{\text{w}_{\text{H}_2}}$$

$$m_{\text{H}_2} = 8.24 \times 10^{-3} \times 2$$

$$m_{\text{H}_2} = 0.01648 \text{ g}$$

الفصل العشرون : قوانين فاراداي للتحليل الكهربائي

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزاري

وبما أنه مرت نفس الكمية من الكهرباء فإن :

$$m_{H_2} = \frac{Ew_{H_2} \times I \times t}{F}$$

$$m_{Au} = \frac{Ew_{Au} \times I \times t}{F}$$

$$\frac{m_{H_2}}{m_{Au}} = \frac{\frac{Ew_{H_2} \times I \times t}{F}}{\frac{Ew_{Au} \times I \times t}{F}} \Rightarrow \frac{m_{H_2}}{m_{Au}} = \frac{Ew_{H_2}}{Ew_{Au}}$$

$$\frac{0.01648}{m_{Au}} = \frac{1}{65.7}$$

$$m_{Au} = (0.01648) \times (65.7) = 1.083 \text{ g}$$

مثال (٢٠-٥٠)

احسب الزمن اللازم لطلاء مسطح مساحته (25 cm^2) بطبقة من فلز النحاس سمكها (0.1 mm) باستخدام تيار شدته (1.5 A) ، علماً بأن كثافة النحاس $(d = 8.96 \text{ g/cm}^3)$ وأن الوزن الذري له (63.5) .

الحل

نحسب أولاً سمك النحاس المترسب :

$$0.01 \text{ cm} = \frac{0.1}{10} = \text{سمك النحاس المترسب (الإرتفاع)}$$

حجم النحاس المترسب = المساحة \times الإرتفاع

$$\text{Volume of deposited copper} = 0.01 \text{ cm} \times 25 \text{ cm}^2 = 0.25 \text{ cm}^3$$

الفصل العشرون : قوانين فاراداي للتحليل الكهربائي

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزاري

وزن النحاس المترسب = الحجم × الكثافة

$$\text{Weight of deposited copper} = d \times V$$

$$\text{Weight of deposited copper} = 8.96 \text{ g cm}^{-3} \times 0.25 \text{ cm}^3$$

$$\text{Weight of deposited copper} = 2.24 \text{ g}$$

وبتطبيق قانون فاراداي يمكن حساب الزمن اللازم للطلاء كما يلي :

$$m = \frac{I \cdot t \cdot A}{z F}$$

$$2.24 = \frac{1.5 \times t \times 63.5}{2 \times 96500}$$

$$t = \frac{2.24 \times 2 \times 96500}{1.5 \times 63.5}$$

$$t = 4538.793 \text{ s}$$

$$t = 75.650 \text{ min}$$

مثال (٢٠-٥١)

في عملية تحليل كهربائي لمحلول يحتوي على أيونات النحاسيك (Cu^{2+}) والنيكل (Ni^{2+}) والزنك (Zn^{2+}) وجد أن وزن الفلز المترسب على المهبط هو (0.175 g) وكانت المادة المترسبة تتكون من (72.8 % نحاس، (4.3 % نيكل، (22.9 % زنك. احسب كمية الكهرباء (Q) المارة خلال المحلول بفرض أن كفاءة التيار تساوي (100 %). ثم احسب زمن التيار إذا كانت شدة التيار المستخدم يساوي 5 A

الفصل العشرون : قوانين فاراداي للتحليل الكهربائي

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزازي

الحل

أولاً : حساب وزن الفلز المترسب

يمكن حساب وزن (Cu, Ni, Zn) المترسب من النسبة المئوية كما يلي :

$$m_M = \frac{\% \times m_t}{100}$$

حيث أن :

(m_M) : يعني وزن المعدن

(m_t) : يعني الوزن الكلي للراسب وبالتالي وبناءً على هذه العلاقة

فإن وزن كل فلز مترسب يكون كما يلي :

$$m_{Cu} = \frac{72.8 \times 0.175}{100} = 0.1274g$$

$$m_{Ni} = \frac{4.3 \times 0.175}{100} = 0.0075 g$$

$$m_{Zn} = \frac{4.3 \times 0.175}{100} = 0.0075 g$$

الفصل العشرون : قوانين فاراداي للتحليل الكهربائي

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزاري

ثانياً : حساب عدد الجرامات المكافئة من الفلز المترسب

عدد الجرامات المكافئة من النحاس المترسب :

$$Eq = \frac{\text{Weight of deposited Cu}}{\text{Equivalent Weight of Cu}}$$

$$Eq_{Cu} = \frac{0.127}{\left(\frac{63.5}{2}\right)} = 0.004$$

$$Eq_{Ni} = \frac{0.0075}{\left(\frac{58.69}{2}\right)} = 2.56 \times 10^{-4}$$

$$Eq_{Zn} = \frac{0.0401}{\left(\frac{63.5}{2}\right)} = 1.3 \times 10^{-3}$$

ولحساب كمية الكهرباء (Q) اللازمة لترسب (0.175 g) من الفلز الخليط، فإننا نحسب كمية الكهرباء اللازمة لترسيب كل فلز (Cu, Ni, Zn) ثم نجمع تلك القيم :

الفصل العشرون : قوانين فاراداي للتحليل الكهربائي

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزاري

$$W = \frac{A_w \cdot Q}{Z F}$$

$$Q_{Cu} = \frac{W_{Cu} \cdot Z \cdot F}{A_{w_{Cu}}} \Rightarrow Q_{Cu} = \frac{0.1274 \times 2 \times 96500}{63.5}$$

$$Q_{Cu} = 387.216 \text{ C}$$

$$Q_{Ni} = \frac{W_{Ni} \cdot Z \cdot F}{A_{w_{Ni}}} \Rightarrow Q_{Ni} = \frac{0.0075 \times 2 \times 96500}{58.69}$$

$$Q_{Ni} = 24.66 \text{ C}$$

$$Q_{Zn} = \frac{W_{Zn} \cdot Z \cdot F}{A_{w_{Zn}}} \Rightarrow Q_{Zn} = \frac{0.04010 \times 2 \times 96500}{65.39}$$

$$Q_{Zn} = 118.356$$

$$Q = Q_{Cu} + Q_{Ni} + Q_{Zn}$$

$$Q = 387.216 \text{ C} + 24.66 \text{ C} + 118.356$$

$$Q = 530.232 \text{ C}$$

وبالتالي لحساب الزمن اللازم فإن :

$$Q = I \cdot t$$

$$t = \frac{Q}{I}$$

$$t = \frac{530.232}{5}$$

$$t = 106 \text{ s}$$

الفصل العشرون : قوانين فاراداي للتحليل الكهربائي

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزاري

مثال (٢٠-٥٢)

مرر تيار ثابت في الكولوميتر الغازي لمدة ساعة و 25 دقيقة ، 30 ثانية فوجد أنه نتج (47.52 cm^3) من خليط الهيدروجين والأكسجين عند درجة حرارة ($20 \text{ }^\circ\text{C}$) وتحت الضغط الجوي، فإذا كان ضغط بخار الماء المشبع عند ($20 \text{ }^\circ\text{C}$) هو (17.6 mmHg) إحسب شدة التيار المار في الخلية.

الحل

بتطبيق المعادلة العامة للغازات :

$$\frac{P_1 V_1}{T_1} = \frac{P_2 V_2}{T_2}$$

$$\frac{(760 - 17.6) \times 47.52}{(20 + 273)} = \frac{760 \times V_2}{(0 + 273)}$$

$$\frac{742.4 \times 47.52}{293} = \frac{760 \times V_2}{273}$$

$$V_2 = \frac{742.4 \times 47.52 \times 273}{293 \times 760}$$

$$V_2 = 43.2510 \text{ cm}^3$$

ولكن في حالة الكولوميتر الغازي تم إثبات أن كل واحد كولوم من الكهرباء يتسبب في توليد (0.174 cm^3) من خليط الهيدروجين والأكسجين في معدل الضغط ودرجة الحرارة.

الفصل العشرون : قوانين فاراداي للتحليل الكهربائي

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزاري

وبالتالي فإن كمية الكهرباء اللازمة لتحرير (43.2510 cm^3) من خليط الغاز يحسب كما يلي :

$$0.174 \text{ cm}^3 \longrightarrow 1 \text{ C}$$

$$43.2510 \text{ cm}^3 \longrightarrow X$$

$$X = \frac{43.2510 \text{ cm}^3 \times 1 \text{ C}}{0.174 \text{ cm}^3}$$

$$X = 248.570 \text{ C}$$

مثال (٢٠-٥٣)

مرر تيار ثابت في كولوميتر اليود لمدة ساعة، (10) دقائق، (17) ثانية، فوجد أن كمية اليود المتولدة عند المصعد تحتاج لإكمال التعادل إلى (41.35 cm^3) من محلول ثيوكبريتات الصوديوم ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$) الذي عياريته (0.1074 N). احسب شدة التيار المار خلال الكولوميتر.

الحل

الجواب : $I = 0.0975 \text{ Ampere}$
--

مثال (٢٠-٥٤)

أثناء مرور التيار الكهربائي في محلول لكبريتات الصوديوم بين مصعد من البلاتين ومهبط من الزئبق لمدة من الزمن وجد أنه قد

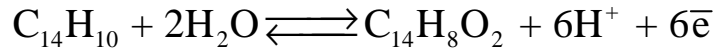
الفصل العشرون : قوانين فاراداي للتحليل الكهربائي

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزازي

تصاعد (11.2 cm³) من الأكسجين الجاف في معدل الضغط ودرجة الحرارة عند المصعد، بينما كون الصوديوم المتولد عند المهبط مع الزئبق مملغم للصوديوم مع الزئبق، فإذا رفع هذا المملغم وتمت معالجته بالماء. إحسب كمية حامض الهيدروكلوريك HCl (ذي التركيز (0.1 N) اللازم لمعادلة الصودا الكاوية (NaOH) الناتجة.

الحل
الجواب : V = 20 ml of (HCl) acid
مثال (٢٠-٥٥)

بتأكسد الأنتراسين مصعدياً إلى أنثراكينون وفقاً للمعادلة التالية :



إحسب وزن الأنثراكينون الذي سوف يتولد بإمرار تيار شدته (1.5 A) لمدة (4 h).

الحل
الجواب : الوزن (7.77 g)

الفصل العشرون : قوانين فاراداي للتحليل الكهربائي

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزازي

مثال (٢٠-٥٦)

مرر تيار ثابت في محلول لخلات الصوديوم لمدة (4 h) فنتج خليط من غاز الإيثان وثاني أكسيد الكربون عند المصعد البلاتيني وترسب الصوديوم في المهبط المكون من الزئبق مكوناً مملغماً مع الزئبق، فإذا أخذ هذا المملغم وتفاعل كلية مع الماء فوجد أن الهيدروجين الناتج يشغل حجماً مقداره (156.8 cm^3) في معدل الضغط ودرجة الحرارة.

إحسب :

أ) شدة التيار المار في المحلول.

ب) كمية الإيثان المتولدة.

ج) إحسب حجم الصودات الكاوية (N 0.5) اللازمة لتحويل (CO_2) الناتج من التحليل إلى بيكربونات الصوديوم .**الحل**

أ) شدة التيار المار في المحلول = (0.1 A)

ب) كمية الإيثان المتولدة = (0.1568 L)

ج) حجم الصودات الكاوية (N 0.5) اللازمة لتحويل (CO_2)الناتج من التحليل إلى بيكربونات الصوديوم = (28 cm^3).

الفصل العشرون : قوانين فاراداي للتحليل الكهربائي

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزاري

مثال (٢٠-٥٧)

مرر تيار شدته (1.5 A) في محلول لكلوريد النحاس الثنائي ولمدة ساعة. فإذا كان وزن النحاس المترسب (1.778 g) فما الوزن المكافئ للنحاس؟

الحل

بتطبيق قانون فاراداي الأول :

$$m = \frac{Aw \cdot I \cdot t}{Z \cdot F}$$

$$m = \frac{Ew_{Cu} \cdot I \cdot t}{F}$$

$$Ew_{Cu} = \frac{m \cdot F}{I \cdot t}$$

$$Ew_{Cu} = \frac{1.778 \times 96500}{1.5 \times 60 \times 60}$$

$$Ew_{Cu} = 31.77 \text{ g/Eq}$$

مثال (٢٠-٥٨)

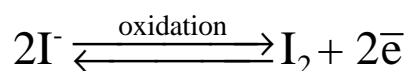
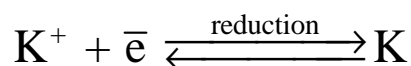
إذا مرر تيار كهربائي شدته (10.4 A) لمدة (23 Min) في محلول يوديد البوتاسيوم KI، احسب كتلة المواد التي تتجمع عند القطبين . علماً بأن الكتل الذرية : (K = 39.1, I = 127).

الفصل العشرون : قوانين فاراداي للتحليل الكهربائي

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزاري

الحل

معادلتني تفاعلي ترسيب اليود والبوتاسيوم :



وبتطبيق قانون فاراداي الأول يمكن حساب كتلتي البوتاسيوم

واليود المترسبتين :

$$m_{\text{I}_2} = \frac{\text{Mw} \cdot \text{I} \cdot t}{z \cdot F}$$

$$m_{\text{I}_2} = \frac{(2 \times 127) \times (10.4) \times (23 \times 60)}{2 \times 96500}$$

$$m_{\text{I}_2} = 18.89 \text{ g}$$

$$m_{\text{K}} = \frac{\text{Aw} \cdot \text{I} \cdot t}{Z \cdot F}$$

$$m_{\text{K}} = \frac{39.1 \times 10.4 \times 23 \times 60}{1 \times 96500}$$

$$m_{\text{K}} = 5.8 \text{ g}$$

مثال (٢٠-٥٩)

احسب كتلة الألومينيوم المترسبة (Al) والكلور المتصاعدة (Cl₂)عند التحليل الكهربائي لمصهور كلوريد الألومينيوم AlCl₃، إذا

كانت شدة التيار المارة (5 A) لمدة ساعتين بين أقطاب بلاتين.

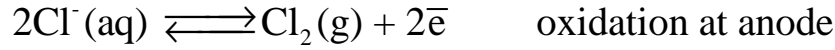
الكتل الذرية (Cl = 35.5, Al = 27)

الفصل العشرون : قوانين فاراداي للتحليل الكهربائي

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزازي

الحل

نكتب تفاعلات المصعد والمهبط كما يلي :



ولحساب كتلة الألومنيوم المترسبة والكلور المتصاعدة نطبق قانون فاراداي:

$$m_{\text{Cl}_2} = \frac{Mw_{\text{Cl}_2} \cdot I \cdot t}{z \cdot F}$$

$$m_{\text{Cl}_2} = \frac{(2 \times 35.5) \times (5) \times (2 \times 3600)}{2 \times 96500}$$

$$m_{\text{Cl}_2} = 13.24 \text{ g}$$

$$m_{\text{Al}} = \frac{(Aw_{\text{Al}}) \times I \times t}{Z \times F}$$

$$m_{\text{Al}} = \frac{27 \times 5 \times 2 \times 3600}{3 \times 96500}$$

$$m_{\text{Al}} = 3.36 \text{ g}$$

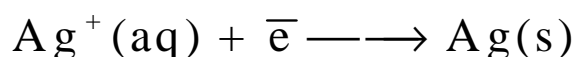
الفصل العشرون : قوانين فاراداي للتحليل الكهربائي

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزاري

مثال (٢٠-٦٠)

احسب الزمن اللازم لترسيب (2.16 g) من الفضة عند إمرار تيار كهربائي في محلول نترات الفضة شدته (32 A) علماً بأن الكتلة الذرية للفضة تساوي (108).

الحل



$$m_{\text{Ag}} = \frac{A_w \cdot I \cdot t}{Z \cdot F}$$

$$t = \frac{m_{\text{Ag}} \cdot Z \cdot F}{A_w \cdot I}$$

$$t = \frac{2.16 \times 1 \times 96500}{108 \times 32}$$

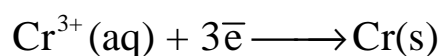
$$t = 60.31 \text{ S}$$

مثال (٢٠-٦١)

كم دقيقة لازمة لترسيب (7 g) من الكروم وذلك بإمرار تيار ثابت قدره (3A) في محلول CrCl_3 (حيث $A_w = 52$)

الحل

معادلة التفاعل :



الفصل العشرون : قوانين فاراداي للتحليل الكهربائي

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزاري

ولحساب الزمن نتبع قانون فاراداي الأول :

$$m_{Cr} = \frac{Aw_{Cr} \cdot I \cdot t}{z \cdot F}$$

$$t = \frac{m_{Cr} \cdot Z \cdot F}{Aw_{Cr} \cdot I}$$

$$t = \frac{7 \times 3 \times 96500}{52 \times 3}$$

$$t = 12990.38 \text{ S}$$

$$t = \frac{12990.38 \cancel{\text{S}}}{60 \cancel{\text{S}} \text{ min}^{-1}}$$

$$t = 216.51 \text{ min}$$

مثال (٢٠-٦٢)

ما كمية الكهرباء بالفاراداي اللازمة لإنتاج :

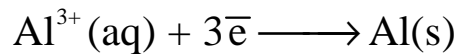
27 g of Al (أ)

8 g of O₂ (ب)

علماً بأن الكتل الذرية : (Al = 27, O = 16)

الحل

(أ) معادلة تكوين الألومنيوم :



الفصل العشرون : قوانين فاراداي للتحليل الكهربائي

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزاري

$$m_{Al} = \frac{A_w \cdot I \cdot t}{Z \cdot F}$$

$$27 = \frac{27 \times I \times t}{3 \times 96500}$$

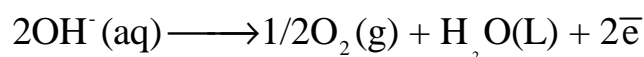
$$I t = \frac{27 \times 3 \times 96500}{27}$$

$$I t = 289500 \text{ C}$$

$$I t = 289500 \text{ C} \times \left(\frac{1 \text{ F}}{96500 \text{ C}} \right)$$

$$I t = 3 \text{ F}$$

(ب) معادلة تكوين الأوكسجين :



$$m_{\text{O}_2} = \frac{M_w \cdot I \cdot t}{Z \cdot F}$$

$$8 = \frac{32 \times I \times t}{2 \times 96500} \Rightarrow I t = \frac{8 \times 2 \times 96500}{32}$$

$$I t = 48250 \text{ C}$$

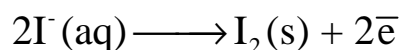
$$\Rightarrow I t = 48250 \text{ C} \times \left(\frac{1 \text{ F}}{96500 \text{ C}} \right)$$

$$I t = 0.5 \text{ F}$$

مثال (٢٠-٦٣)

احسب كمية الكهرباء بالكولوم لتكوين (10 g) من اليود من

محلول يوديد البوتاسيوم وفقاً للمعادلة التالية :

(علماً بأن الكتلة الذرية لليود : $A_{wI} = 127$).

الفصل العشرون : قوانين فاراداي للتحليل الكهربائي

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزاري

الحل

بتطبيق قانون فاراداي الأول :

$$m_{I_2} = \frac{(Mw_{I_2}) \cdot I \cdot t}{z \cdot F}$$

$$It = \frac{m_{I_2} \cdot z \cdot F}{Mw_{I_2}}$$

$$It = \frac{10 \times 2 \times 96500}{(2 \times 127)}$$

$$It = 7598.4 \text{ C}$$

مثال (٢٠-٦٤)

عند مرور تيار كهربائي على خليتين متصلتين على التوالي (شدة التيار المارة واحدة)، تحتوي إحداهما على محلول CuSO_4 والأخرى على محلول AgNO_3 ، ترسبت كمية من الفضة مقدارها (2 g) احسب :

(أ) وزن النحاس المترسب

(ب) شدة التيار المار لترسيب (2 g) من الفضة في زمن قدره ساعة.

(علماً بأن الكتل الذرية : $\text{Cu} = 63.5$, $\text{Ag} = 108$).

الفصل العشرون : قوانين فاراداي للتحليل الكهربائي

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزاري

الحل

(أ) بتطبيق قانون فاراداي الثاني :

$$\frac{m_{\text{Ag}}}{m_{\text{Cu}}} = \frac{Ew_{\text{Ag}}}{Ew_{\text{Cu}}}$$

$$\frac{2 \text{ g}}{m_{\text{Cu}}} = \frac{(108/1)}{(63.5/2)}$$

$$\frac{2 \text{ g}}{m_{\text{Cu}}} = \frac{108}{31.75}$$

$$m_{\text{Cu}} = \frac{2 \times 31.75}{108}$$

$$m_{\text{Cu}} = \frac{63.5}{108}$$

$$m_{\text{Cu}} = 0.59 \text{ g}$$

(ب) حساب شدة التيار المار لترسيب (2 g) من الفضة في زمن قدره ساعة.

بتطبيق قانون فاراداي الأول :

$$m_{\text{Ag}} = \frac{Aw_{\text{Ag}} \cdot I \cdot t}{z \cdot F}$$

$$2 = \frac{108 \times I \times 3600 \text{ S}}{1 \times 96500}$$

$$I = \frac{2 \times 1 \times 96500}{108 \times 3600}$$

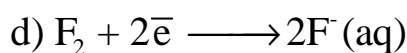
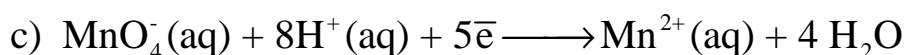
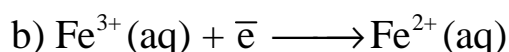
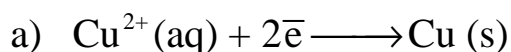
$$I = 0.5 \text{ A}$$

الفصل العشرون : قوانين فاراداي للتحليل الكهربائي

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزاري

مثال (٢٠-٦٥)

كم فاراداي يلزم لاختزال مول واحد من كل مما يلي ليعطي الناتج المبيّن :



مثال (٢٠-٦٦)

كم عدد الإلكترونات الذي يوازي (1 C) من الشحنة؟

مثال (٢٠-٦٧)

كم مولاً من الإلكترونات تعطى بواسطة :

أ) 8950 C

ب) تيار مقداره (1.5 A) لمدة (30 S).

ج) تيار مقداره (14.7 A) لمدة (10 min).

مثال (٢٠-٦٨)

بين كم دقيقة تلزم لحدوث ما يلي :

أ) إنتاج (10500 C) باستعمال تيار قدره (25 A)

الفصل العشرون : قوانين فاراداي للتحليل الكهربائي

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزازي

- ب) إنتاج (0.65 F) باستعمال تيار قدره (15 A).
- ج) اختزال (0.20 mol) من Cu^{2+} إلى Cu باستعمال تيار قدره (12 A).

مثال (٢٠-٦٩)

كم ثانية تلزم لترسيب (21.4 g) من الفضة من محلول AgNO_3 بتيار قدره (10.0 A).

مثال (٢٠-٧٠)

كم ساعة تلزم لترسيب (35.3 g) من Cr من محلول CrCl_3 بتيار قدره (6.00 A)؟

مثال (٢٠-٧١)

كم دقيقة تلزم لطلاء (5.00 g) من النحاس من محلول CuSO_4 بتيار قدره (5.00 A)؟

مثال (٢٠-٧٢)

ما التيار اللازم لترسيب (0.225 g) من النيكل من محلول NiSO_4 في زمن قدره عشر دقائق (100.0 min).

الفصل العشرون : قوانين فاراداي للتحليل الكهربائي

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزازي

مثال (٢٠-٧٣)

في إحدى التجارب، وصل كولومتران على التوالي، أحدهما يحتوي على CuSO_4 ، والثاني على ملح مجهول (X). وقد وجد أن (1.25 g) من النحاس قد تم الطلاء بها خلال نفس الفترة الزمنية التي استعمل فيها للطلاء (3.42 g) من الفلز المجهول.

أ) كم مولاً من الإلكترونات مرت خلال هذا الكولومتر؟

ب) إذا كانت حالة التأكسد لأيون الفلز المجهول (+2) فما هي الكتلة المولارية للمجهول؟

مثال (٢٠-٧٤)

وصل كولومتران على التوالي بحيث يمر نفس التيار في كل منهما، وفي إحدى التجارب تم ترسيب (0.125 mol) من Cu من محلول CuSO_4 في أحد الكولومترين. كم مولاً من Cr رسبت في نفس الوقت من محلول $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$ في الآخر؟

مثال (٢٠-٧٥)

ما التيار اللازم لإنتاج (50.0 cm³) من غاز الأوكسجين مقاساً عند (STP) بالتحليل الكهربائي للماء لمدة ثلاث ساعات (3.00 h)؟

الفصل العشرون : قوانين فاراداي للتحليل الكهربائي

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزاري

مثال (٢٠-٧٦)

كم مولاً من الإلكترونات تلزم لإنتاج :

أ) 10.0 g من Al من مصهور Al_2O_3

ب) (5.00 g) من Na من مصهور NaCl

ج) (5.00 g) من Mg من مصهور $MgCl_2$

الفصل العشرون : قوانين فاراداي للتحليل الكهربائي

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزاري

كفاءة التيار

إن الجزء الأكبر من التيار المار في الخلية أثناء التحليل الكهربائي تستهلك في تفاعلات كيميائية تسمى (faradic current)، والجزء المتبقي من التيار يستخدم في أغراض أخرى (non-faradic current) والنسبة بين كمية الكهرباء التي تم الحصول عليها من التحليل الكهربائي وكمية الكهرباء التي تمر في المحلول (المحسوبة نظرياً من قوانين فاراداي) تعرف بكفاءة التيار (current efficiency) :

$$\% \text{ Current Efficiency} = \frac{\text{Observed Quality of Electricity}}{\text{Theoretical Quality of Electricity}} \times 100$$

أسباب انخفاض كفاءة التيار**العوامل التي تسبب الحيود عن قوانين فاراداي**

توجد عدة عوامل تسبب الحيود عن قوانين فاراداي (أي تسبب انخفاض كفاءة التيار عن 100 %) ومن هذه العوامل :

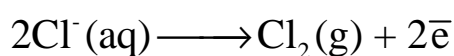
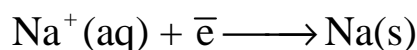
١) إعادة اتحاد المواد الأولية الناتجة على سطح القطب**Recombination of Primary Electrode Products**

في حالة التحليل الكهربائي لمحلول كلوريد الصوديوم (NaCl) باستخدام قطب الزئبق ككاتود تكون نواتج الكاثود الأولية

الفصل العشرون : قوانين فاراداي للتحليل الكهربائي

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزازي

(Na/Hg)، فإذا لم تؤخذ الاحتياطات اللازمة لمنع تلامسها مع نواتج الأنود (هي غاز الكلور Cl_2) فتكون النتيجة إعادة اتحاد الصوديوم (Na) مع الكلور (Cl_2) واستهلاك كمية من الكهرباء في تفاعلات غير مفيدة ومن ثم انخفاض كفاءة التيار.

**٢) عدم ثبات النواتج الأولية**Instability of Primary Electrode Products

في المثال السابق نجد أن الناتج (Na/Hg) غير ثابت وحساس جداً للرطوبة والهواء ولا بد من حمايته من الجو الخارجي (protected from the atmosphere)

٣) حدوث بعض التفاعلات مع القطب أو الإلكتروليتChemical or Physical Reactions with Electrodes of Electrolysis

من التحليل الكهربائي لمحلول كلوريد الصوديوم (NaCl) نجد أن (Cl_2) يهاجم البلاتين أو الجرافيت كأنود، ويذوب في الماء مكوناً

الفصل العشرون : قوانين فاراداي للتحليل الكهربائي

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزازي

هيبوكلوريت، ويمكن أيضاً اتحاد (Cl₂) مع (H₂) أو أي قاعدة تكونت من (Na/Hg).

٤) حدوث تفاعلات قطبية غير مفيدةUnproductive Electrode Reactions

في حالة استخدام تيار ذي شدة مرتفعة للتحليل الكهربائي لمحلول كبريتات النحاس (CuSO₄) واستخدام أقطاب نحاس، نجد أن بعض التيار يستهلك في إنتاج غاز الهيدروجين $(2H^+ + 2e^- \longrightarrow H_2(g))$ بدلاً من استخدامه في ترسيب النحاس على الكاثود $(Cu^{2+} + 2e^- \longrightarrow Cu(s))$. وفي نفس الوقت إذا تم استخدام قطب نحاس غير نقي كأنود نجد أيضاً استهلاك جزء من التيار في ذوبان الشوائب بدلاً من ذوبان قطب النحاس لكي يعوض المحلول بأيونات النحاس (Cu²⁺) التي تترسب على الكاثود في صورة فلز النحاس.

٥) تولد حرارةGeneration of Heat

باستخدام تيار ذي شدة مرتفعة نجد انخفاض كفاءة التيار بسبب استهلاك جزء من التيار في إنتاج حرارة، وأيضاً بزيادة مقاومة المحلول تتولد كمية من الحرارة.

الفصل الحادي والعشرون

الطبيعة الفيزيائية للفلزات المترسبة كهربائياً

21st Chapter

PHYSICAL NATURE OF ELECTRODEPOSITED METALS

الفصل الحادي والعشرون: الطبيعة الفيزيائية للفلزات المترسبة كهربائياً

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزازي

الفصل الحادي والعشرون**الطبيعة الفيزيائية للفلزات المترسبة كهربائياً****Physical Nature of Electrodeposited Metals**

تتوقف خصائص الفلزات التي تترسب عند الأقطاب في عمليات التحليل الكهربائي على جملة عوامل منها :

(١) كثافة التيار Current Density

- تتعادل الأيونات الفلزية عند أقطاب الكاثود ببطء إذا كانت كثافة التيار المار في القطب قليلة، وينتج عن ذلك نوى بلورية على سطح القطب بكميات محسوسة.
- وإذا استمر الأمر على هذا المنوال أصبحت المادة المترسبة على سطح القطب على هيئة بلورات كبيرة وخشنة.
- وتزيد سرعة تكوين النوى البلورية بازدياد كثافة التيار، ويصبح الراسب المتكون عندئذ على هيئة حبيبات بلورية ناعمة
- وتكون الحبيبات البلورية بشكل تنوعات بارزة إذا أصبحت كثافة التيار عالية جداً.
- وعندما يصبح التيار المار في القطب أكثر من تيار الانتشار (diffusion current) فإن ترسب الفلز على القطب يكون عند ذاك مصحوباً بتحرر فقاعات غاز الهيدروجين.

الفصل الحادي والعشرون: الطبيعة الفيزيائية للفلزات المترسبة كهربائياً

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزازي

اثر فقاعات غاز الهيدروجين المصاحبة لترسب الفلز

(١) تؤدي فقاعات الهيدروجين المصاحبة لترسب الفلز إلى جعل الراسب الفلزي إسفنجي القوام كثير المسامات.

(٢) تعادل أيونات الهيدروجين عند الكاثود يجعل المحلول المجاور للكاثود أكثر قاعدية عن سائر المحلول، وبذلك يسهل ترسب أملاح قلوية على سطح القطب. وإذا حدث ترسب مثل هذه الأملاح على الكاثود فإن سطحه يصبح مغطى ببلورات ناعمة سوداء اللون.

(٢) تركيز الإلكتروليت Concentration of Electrolyte

يمكن تقليل احتمال تكون الرواسب البلورية الخشنة على سطح الكاثود باستعمال :

- تيار كثافته عالية
- بزيادة تركيز الإلكتروليت في المحلول

أثر زيادة تركيز الإلكتروليت

إن زيادة تركيز الإلكتروليت تؤدي بالإضافة إلى تكوين رواسب بلورية ناعمة الى :

- (١) التقليل من احتمال تحرر غاز الهيدروجين عند القطب
- (٢) تقل سرعة تكوين النوى البلورية على سطح القطب عند زيادة تركيز أيونات الفلز التي تتعادل عند القطب.

الفصل الحادي والعشرون: الطبيعة الفيزيائية للفلزات المترسبة كهربائياً

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزازي

٣) يمكن أن تؤدي زيادة تركيز أيونات الفلز إلى الزيادة في سرعة نمو النوى البلورية على سطح القطب أفقياً وليس نمواً عمودياً على السطح.

٣) درجة الحرارة Temperature

يؤدي ارتفاع درجة الحرارة للمحلول الإليكتروليتي أثناء عملية التحليل الكهربائي إلى :

١) زيادة سرعة انتشار الأيونات الفلزية باتجاه الكاثود
٢) زيادة سرعة الإنتشار تؤدي إلى ازدياد سرعة نمو البلورات الفلزية على سطح الكاثود مما ينتج عنه بلورات كبيرة وخشنة على السطح.

٣) تقليل فولتية الهيدروجين (الإستقطاب) على الكاثود فيزداد بذلك احتمال تحرر هذا الغاز في نفس الوقت الذي يتم فيه ترسب الفلز على القطب.

٤) المادة الغروية Colloidal Material

يكون الفلز المترسب على الكاثود أثناء عملية التحليل الكهربائي على هيئة بلورات خشنة في غالب الأحيان، ولكن بالإمكان جعل الفلز المترسب على شكل بلورات ناعمة إذا أضيفت بعض المواد الغروية أو العضوية إلى محلول الإليكتروليتي.

الفصل الحادي والعشرون: الطبيعة الفيزيائية للفلزات المترسبة كهربائياً

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزازي

كمية الغرويات المضافة وأثره على خواص الفلز المترسب

يجب أن تكون الكمية المضافة من هذه المواد في حدود (0.05 g/L) من محلول الإليكتروليت، وإذا زادت هذه الكمية فإن الفلز المترسب يصبح عندئذ هشاً سهل التفتت ولا يلتصق بسطح القطب.

أمثلة للغرويات المضافة

المواد المستعملة لهذا الغرض كثيرة منها :

- الجيلاتين

- المطاط

- بعض الأصماغ

- الكافور

- بعض السكريات والقلويدات.

ميكانيكية عمل المواد الغروية المضافة

يظهر أن المادة الغروية أو العضوية المضافة إلى محلول الإليكتروليت تعاني امتزازاً (adsorption) على سطوح النوى البلورية التي تتكون أول الأمر على سطح الكاثود، وبذلك فإنها تساعد على تغيير طبيعة تلك النوى البلورية بحيث يصبح الفلز المترسب على الكاثود على هيئة بلورات ناعمة. ويعني هذا أن المواد الغروية أو العضوية المضافة إلى محلول الإليكتروليت

الفصل الحادي والعشرون: الطبيعة الفيزيائية للفلزات المترسبة كهربائياً

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزازي

تساعد على إزالة خشونة النوى البلورية التي تتكون في بداية عملية الترسيب على القطب وتمهد الطريق لتكوين نوى بلورية ناعمة.

٥) طبيعة القطب Nature of the Electrode

تلعب طبيعة القطب دوراً مهماً في تحديد أشكال وحجوم النوى البلورية التي تتكون على سطح القطب أثناء عملية التحليل الكهربائي. فالمعلوم أن سطح أي قطب له طبيعة بلورية معينة ويكون في الغالب خشناً. وعندما يترسب فلز ما على سطح القطب فإن النوى البلورية التي تتكون باديء الأمر تنظم نفسها على الأجزاء المختلفة من سطح الكاثود بصورة مماثلة إلى حد كبير للترتيب البلوري لسطح الكاثود، وكان النوى البلورية التي تتكون على السطح تكرر صورة السطح نفسها.

٦) طبيعة الإلكتروليت The electrolyte**أثر نوع الأنيون على الراسب**

تختلف طبيعة الفلز الذي يترسب على الكاثود بحسب الأنيون (anion) (الأيون السالب) الموجود في محلول الإلكتروليت.

الفصل الحادي والعشرون: الطبيعة الفيزيائية للفلزات المترسبة كهربائياً

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزازي

مثال توضيحي (١)

- الرصاص (Pb) الذي يترسب على الكاثود من محلول نترات الرصاص $(Pb(NO_3)_2)$ يكون عادة خشناً على شكل بلورات كبيرة.
- يمكن ترسيب طبقة من الرصاص الناعم على الكاثود عند استعمال محلول فلوريد السيليكون أو محلول فلوريد البورون.

أثر تكافؤ الكاتيون

يلعب تكافؤ الكاتيون (الأيون الموجب) دوراً مهماً في تغيير طبيعة الفلز الذي يترسب على الكاثود.

مثال توضيحي (٢)

- الرصاص الذي يترسب على الكاثود باستعمال محلول يحتوي على أيونات الرصاص الرباعية (Pb^{4+}) يكون اسفنجياً
- يصبح الرصاص المترسب على القطب بشكل بلورات كبيرة وخشنة عند استعمال محلول يحتوي على أيونات الرصاص الثنائية (Pb^{2+}) .

الفصل الحادي والعشرون: الطبيعة الفيزيائية للفلزات المترسبة كهربائياً

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزازي

أثر الأيونات المعقدة**١) معقدات السيانيدات**

- يمكن ترسيب فلز على كاثود بهيئة طلاء صقيل عند استعمال محاليل تحتوي على أيونات معقدة كالسيانيدات (CN). فالفضة (Ag) المترسبة على الكاثود من محلول نترات الفضة (AgNO₃) تكون عادة على هيئة بلورات خشنة كبيرة. - بينما تكون الفضة المترسبة كطلاء ناعم صقيل إذا حصل الترسيب من محلول يحتوي على سيانيد الفضة (Ag(CN)).

الميكانيكية**التفسير الأول**

يعتقد بعض العلماء أن تكوين بلورات ناعمة وصقيلة من الفضة على سطح الكاثود منوط باستعمال تراكيز ضئيلة من أيونات الفضة (Ag⁺) في المحلول، ويتحقق ذلك باستعمال معقد من سيانيد الفضة Ag(CN)₂⁻. ويعتقد أن قليلاً من ملح الفضة يترسب أيضاً على سطح نوى الفضة المتكونة أول الأمر، وأن هذا الملح يقوم عندئذ مقام العامل الغروي أو العضوي الذي يمنع تكوين البلورات الخشنة. ويفسر ترسب الفضة من أيون السيانيد المعقد بتكون أيونات مثل Ag₂(CN)⁺ تدخل المحلول.

الفصل الحادي والعشرون: الطبيعة الفيزيائية للفلزات المترسبة كهربائياً

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزازي

التفسير الثاني

وهناك تفسير آخر لما يحدث عند الكاثود في عملية التحليل الكهربائي مفاده أن الأيونات التي تعاني التعادل عند الكاثود هي أيونات سيانيد الفضة $Ag(CN)_2^-$ التي تختزل أول الأمر إلى أيونات $Ag(CN)^{2-}$ وهذه لا تلبث أن تتفكك إلى ذرات فضة مترسبة على القطب وأيونات سيانيد تدخل المحلول.

٢) معقدات الكروم

يجري ترسيب الكروم (Cr) كهربائياً من محاليل تشتمل على حامض الكروميك وكميات قليلة من الأنيونات كالكبريتات. إن وجود الأنيونات يؤدي إلى تكوين حاجز من معقد الكروميك – الكرومات على الكاثود مما يمنع عندئذ اتصال القطب بالمحلول ويؤدي بالتالي إلى توقف عملية الترسيب على الكاثود.

الفصل الحادي والعشرون: الطبيعة الفيزيائية للفلزات المترسبة كهربائياً

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزازي

تبادل الأيونات المختلفة في آن واحد

Simultaneous Discharge of Various Ions

يمكن لنوعين مختلفين من الكاتيونات (الأيونات الموجبة) الموجودة في محلول إلكتروليتي التبادل عند سطح القطب معاً في آن واحد. ولهذا الموضوع أهمية بالغة لما له من علاقة وثيقة :

- بتحضير السبائك
- وبموضوع تحرر غاز الهيدروجين في نفس الوقت الذي يجري فيه ترسب فلز على الكاثود.

وبافتراض أن الجهد العكوس للفلز (A) في محلول يحتوي على أيونات الفلز بفعالية (a_{A^+}) هو (E) فإن :

$$E = E_A^{\circ} - \frac{R T}{Z_A F} \ln a_{A^+}$$

ويصبح جهد التبادل (الإختزال) من الناحية النظرية مساوياً لـ (E_{dis}) حيث :

$$E_{dis} = - E_A^{\circ} + \frac{R T}{Z_A F} \ln a_{A^+}$$

الفصل الحادي والعشرون: الطبيعة الفيزيائية للفلزات المترسبة كهربائياً

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزازي

أما جهد التعادل عملياً فتحدده العلاقة التالية :

$$E_{\text{dis}} = -E_A^{\circ} - \eta_A + \frac{R T}{Z_A F} \ln a_{A^+}$$

حيث أن :

 η_A : فوق الفولتية لتحرر الفلز A على الكاثود E_A° : جهد الإختزال القياسي للفلز A Z_A : عدد شحنات الأيون

ويبلغ جهد التعادل العملي لفلز آخر مثل B :

$$E_{\text{dis}} = -E_B^{\circ} - \eta_B + \frac{R T}{Z_B F} \ln a_{B^+}$$

وعندما يحتوي المحلول على أيونات (A^+, B^+) ، فإن هناك احتمال لاختزال نوعي الأيونات في وقت واحد وترسبهما بالتالي معاً على الكاثود. ويتحقق ذلك عندما يكون :

$$-E_A^{\circ} - \eta_A + \frac{R T}{Z_A F} \ln a_{A^+} = -E_B^{\circ} - \eta_B + \frac{R T}{Z_B F} \ln a_{B^+}$$

ويلاحظ من المعادلة

$$\left(-E_A^{\circ} - \eta_A + \frac{R T}{Z_A F} \ln a_{A^+} = -E_B^{\circ} - \eta_B + \frac{R T}{Z_B F} \ln a_{B^+} \right)$$

الفصل الحادي والعشرون: الطبيعة الفيزيائية للفلزات المترسبة كهربائياً

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزازي

(A, B) في وقت واحد على الكاثود منوط بتحقيق إحدى الحالات الثلاث المبينة أدناه :

أ) عندما تكون الجهود القياسية متقاربة ($E_A^{\circ} \approx E_B^{\circ}$) ، ويكون فوق الفولتية (η_A, η_B) هو الآخر صغير جداً، فالترسب الآني للفلزين يمكن أن يتم عندئذ بالتحكم بالفعاليات الأيونية (a_{A^+}, a_{B^+})

مثال توضيحي (٣)

الجهود الإختزالي القياسي للرصاص يبلغ $(E_{Pb}^{\circ} = - 0.126 V)$ وللقصدير $(E_{Sn}^{\circ} = - 0.140 V)$ ، وأن فوق الفولتية لتحرر كل من الفلزين (η_{Pb}, η_{Sn}) على الكاثود هو مقدار صغير جداً، وعليه فالتحكم في الفعاليات الأيونية كفيلاً عندئذ بترسيب الفلزين على القطب في وقت واحد وذلك من محلول يحتوي على الكلوريد أو الفلوروبورات.

ونظراً لأن فوق فولتية الهيدروجين على هذه الفلزات عال نسبياً فإنه ليس هناك احتمال لتحرر هذا الغاز في نفس الوقت الذي يترسب فيه الفلزان على الكاثود.

الفصل الحادي والعشرون: الطبيعة الفيزيائية للفلزات المترسبة كهربائياً

إعداد / د. عمر بن عبد الله الهزازي

مثال توضيحي (٤)

يمكن ترسيب النحاس (Cu) والبيزموث (Bi) معاً على الكاثود من محاليل أملاحها البسيطة، حيث أن الجهد الإختزالي القياسي للفلزين هو: ($E_{\text{Bi}}^{\circ} = + 0.23 \text{ V}$, $E_{\text{Cu}}^{\circ} = + 0.337 \text{ V}$)، وفوق الفولتية لتحرر كل فلز هو مقدار صغير جداً.

إن تركيب مزيج من الفلزين اللذين يترسبان معاً على الكاثود يتوقف على تراكيز أيونات كل من الفلزين في المحلول.

(ب) قد يكون مقدار فوق الفولتية مقدراً محسوساً، ومع ذلك فإنه يمكن ترسيب فلزين معاً في أن واحد عند التحكم في التراكيز الأيونية للفلزين في المحلول شريطة أن يكون :

$$(- E_{\text{B}}^{\circ} - \eta_{\text{B}}) \approx (- E_{\text{A}}^{\circ} - \eta_{\text{A}})$$

ويعني هذا أنه عندما يزداد جهد الإختزال القياسي لفلز (E°) فإنه لا بد أن تقل قيمة فوق الفولتية له أو بالعكس بحيث يبقى مجموع المقدارين (بغض النظر عن إشارتهما) لأحد الفلزين مساوياً أو مقارباً جداً لمجموع المقدارين بالنسبة للفلز الآخر.

مثال توضيحي (٥)

جهد اختزال الخارصين (Zn) من محلول مولاري من كبريتات الخارصين (ZnSO_4) يبلغ ($- 0.77 \text{ V}$) كما يبلغ الجهد النظري

الفصل الحادي والعشرون: الطبيعة الفيزيائية للفلزات المترسبة كهربائياً

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزازي

لتعادل أيونات الهيدروجين من محلول متعادل ($V = 0.4$ -). فالهيدروجين إذاً يتوقع أن يتحرر قبل الخارصين على الكاثود، إلا أن فوق الفولتية العالي لتحرر الهيدروجين على الخارصين (ومقداره تقريباً $V = 0.8$) يكفي لجعل جهد تعادل أيونات الهيدروجين مقارباً لجهد اختزال أيونات الخارصين، وبذلك يكون ترسب الخارصين مصحوباً بتحرر فقاعات من غاز الهيدروجين.

(ج) قد تختلف المقادير الثلاثة (a, η, E°) للفلز الواحد عما للفلز الآخر، ومع ذلك فإن قيمة (E_{dis}) لأحد الفلزين تصبح مقاربة لما للفلز الآخر. إن التغيرات التي تحدث في قيم (η, E°) يمكن تلافيها بتغيير الفعالية a .

مثال توضيحي (٦)

يختلف جهد ترسب الكادميوم ($E_{Cd}^{\circ} = -0.42 V$) عن جهد ترسب النحاس ($E_{Cu}^{\circ} = +0.337 V$) أو الخارصين ($E_{Zn}^{\circ} = -0.763 V$) ولكن بالإمكان ترسيب أي فلزين من هذه الفلزات الثلاثة في وقت واحد رغم التباين الموجود في قيم جهود الإختزال القياسية لهذه الفلزات. فيمكن مثلاً ترسيب الكادميوم والنحاس معاً بالتحكم في فعالية أيونات كل من الفلزين في المحلول. ويمكن تحقيق ذلك بإضافة سيانيد البوتاسيوم إلى المحلول المحتوي على أيونات الكادميوم

الفصل الحادي والعشرون: الطبيعة الفيزيائية للفلزات المترسبة كهربائياً

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزازي

وأيونات النحاسيك وبذلك تتكون معقدات أيونات كل فلز، وهي معقدات السيانيد للنحاس ومعقدات السيانيد للكامديوم. ونظراً لاختلاف ثابت الإستقرار للمعقدين، فإنه يمكن عندئذ التحكم في تركيز أيونات كل من الفلزين في المحلول بالشكل الذي يجعل جهدي ترسب الفلزين متقارباً.

فصل الفلزات بالتحليل الكهربائي**Separation of Metals by Electrolysis**

يمكن فصل فلز عن فلز آخر كميّاً بطريقة التحليل الكهربائي. ويتطلب ذلك التحكم التام في ظروف التحليل بحيث نجعل جهد ترسب أحد الفلزين مختلفاً بمقدار معقول عن جهد ترسب الفلز الآخر. وإذا كانت الجهود القياسية للفلزات المعدنية متقاربة، وكانت قيم فوق الفولتية للفلزات المراد ترسيبها صغيرة جداً، فإنه يجب والحالة هذه التحكم في التراكيز الأيونية لتحقيق الفروق المعقولة بين جهود الترسيب للفلزات المختلفة (معادلة

$$: \left(-E_A^{\circ} - \eta_A + \frac{R T}{Z_A F} \ln a_{A^+} = -E_B^{\circ} - \eta_B + \frac{R T}{Z_B F} \ln a_{B^+} \right)$$

$$-E_A^{\circ} - W_A + \frac{R T}{Z_A F} \ln a_{A^+} = -E_B^{\circ} - W_B + \frac{R T}{Z_B F} \ln a_{B^+}$$

الفصل الحادي والعشرون: الطبيعة الفيزيائية للفلزات المترسبة كهربائياً

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزازي

إن تركيز أيونات الفلز يعاني تناقصاً مستمراً أثناء عملية التحليل الكهربائي مع استمرار تحرره عند الكاثود، ويصبح جهد القطب عندئذ أكثر كاثودية (cathodic) أي يقل جهد اختزال القطب تدريجياً حتى يصبح مساوياً لجهد اختزال الكاثود بمقدار $(3 \times 0.059 \text{ V})$ في حالة الأيون الأحادي التكافؤ، أو $(3 \times 0.0295 \text{ V})$ في حالة الأيون ثنائي التكافؤ عندما يتناقص تركيز أيونات الفلز في المحلول إلى (0.001) من التركيز الأصلي.

ويسهل فصل فلزين بصورة كمية إذا أصبح الفرق بين جهدي ترسيبهما في حدود (0.2 V).

مثال توضيحي (٧)

إذا احتوى لتر من محلول على مول واحد من ملح كل من الفضة (Ag) والنحاس (Cu) والكادميوم (Cd)، فإن ترسيب هذه الفلزات على الكاثود يتم عند جهود $(E_{\text{Ag}}^{\circ} = 0.799 \text{ V}, E_{\text{Cu}}^{\circ} = 0.337 \text{ V}, E_{\text{Cd}}^{\circ} = -0.4 \text{ V})$.

إن الفروق بين هذه الجهود الثلاثة تدل بأنه يسهل فصل الفضة أولاً قبل تحرير ترسيب النحاس والكادميوم، ومن ثم يتم فصل النحاس كلياً قبل أن يبدأ الكادميوم بالترسيب. ولا بد من الإشارة هنا أن التيار الذي يجب إمراره في المحلول أثناء كل عملية يجب أن يبقى أقل من تيار الانتشار لتلك العملية.

الفصل الحادي والعشرون: الطبيعة الفيزيائية للفلزات المترسبة كهربائياً

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزازي

قد يتساو جهدا الترسيب لفلزين عند ظروف معينة، ولكن مع ذلك بالإمكان فصل الفلزين عن بعضهما عند تغيير تلك الظروف.

مثال توضيحي (٨)

للنيكل (Ni) والخاصين (Zn) نفس جهد الترسيب في محلولهما عند درجة حرارة (20 °C) ولكن اختلاف الجهود عن بعضهما يصبح معقولاً عند تسخين المحلول الى درجة حرارة (90 °C) وإجراء عملية التحليل الكهربائي في تلك الدرجة الحرارية.

مثال توضيحي (٩)

ينفصل النحاس ($E_{Cu}^{\circ} = 0.337 \text{ V}$) والبيزموث ($E_{Bi}^{\circ} = 0.230 \text{ V}$) معاً عند التحليل الكهربائي لمحاليهما في الظروف الاعتيادية بسبب تقارب جهدي ترسيبهما.

لكن كيف يمكن فصل أيونات النحاس (Cu^{2+}) عن أيونات

البيزموث (Bi^{2+}) في المحلول المحتوي عليهما؟

والجواب هو :

بإضافة السيانيد إلى محلول أيونات العنصرين (Bi, Cu) فإنه يتكون معقد من سيانيد النحاسيك مصحوباً بنقصان ملحوظ في جهد اختزال النحاسيك، ويمكن عندئذ فصل النحاس والإبقاء على البيزموث في المحلول، حيث لا يعاني جهد اختزال أيونات

الفصل الحادي والعشرون: الطبيعة الفيزيائية للفلزات المترسبة كهربائياً

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزازي

الزيموث أي تغير بسبب إضافة السيانيد وذلك عند إضافة قليل من حمض الستريك (citric acid) أو حمض الترتريك (HO(COOH)(CH₂COOH)₂) (tartaric acid) (HOOCCH(OH)CH(OH)COOH) إلى المحلول.

س) ما الطريقة العملية لإبقاء جهد الكاثود ثابتاً أثناء عملية

التحليل الكهربائي؟

يجب التأكيد أنه لا بد من الإبقاء على جهد الكاثود ثابتاً أثناء عملية التحليل الكهربائي

ويمكن تحقيق ذلك بالآتي :

١) ربط الكاثود بقطب مرجع، كقطب الكالوميل، وقياس جهد الخلية المتكونة بواسطة فولتامتر (مقياس الجهد)، حيث يتسنى عندئذ معرفة جهد الكاثود أثناء عملية التحليل الكهربائي بصورة مستمرة. ويمر تيار شدته من 3 إلى 10 أمبير خلال المحلول أول الأمر، ويقاس بعد ذلك جهد الكاثود والتيار المار فيه.

٢) تقليل التيار المار باستمرار أثناء عملية التحليل الكهربائي وترسب الفلز على الكاثود حتى يبقى الكاثود محافظاً على قيمته. ويمكن بهذه الطريقة منع كثافة التيار من التغير وبلوغ تيار الانتشار.

الفصل الحادي والعشرون: الطبيعة الفيزيائية للفلزات المترسبة كهربائياً

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزازي

وعندما يقل التيار المار في المحلول إلى (0.2 A) فإن جهد الكاثود يكون قد قل بمقدار (0.2 V)، ويكون التركيز المتبقي من الأيونات في المحلول عندئذ صغير جداً يمكن إهماله حيث يكون الفلز قد ترسب كميّاً على الكاثود.

الفصل الحادي والعشرون: الطبيعة الفيزيائية للفلزات المترسبة كهربائياً

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزازي

إزالة الإستقطاب لترسب الفلز**Depolarization of Metal Deposition**

قد يكون الفلز الذي يتحرر عند الكاثود قادراً على الذوبان فيه لتكوين محلول أو مركب، فيحدث الترسيب عندئذ عند جهد أقل بكثير عن الجهد المحسوب نظرياً أو عملياً، وتسمى هذه الظاهرة بإزالة الإستقطاب لترسب فلز.

مثال توضيحي (١٠)

يتضح ذلك عند تعادل أيونات الصوديوم (Na^+) (أو أيونات الفلزات القلوية) من محلول أحد أملاح الصوديوم المتعادلة أو القاعدية على كاثود الزئبق المتقاطر، فالجهد العكوس لاختزال أيونات الصوديوم من محلول يحوي واحد مكافئ في اللتر من أحد أملاح الصوديوم هو ($- 2.7 \text{ V}$) ويذوب الصوديوم المتحرر في كاثود الزئبق المتقاطر مكوناً مملغم الصوديوم فينخفض جهد تعادل أيونات الصوديوم عندئذ إلى ($- 1.2 \text{ V}$).

والمعلوم أن جهد تعادل أيونات الهيدروجين من محلول متعادل ($\text{pH} = 7$)

يبلغ حوالي ($- 0.413 \text{ V}$)*. ولما كان فوق الفولتية لتحرر الهيدروجين

على الزئبق هو حوالي (0.8 V) فإن جهد تحرر الهيدروجين على

الزئبق يبلغ ($- 1.2 \text{ V}$) تقريباً. ولما كانت هذه القيمة بقدر جهد اختزال

الصوديوم المذكورة أعلاه، فمن المتوقع تحرر الهيدروجين

والصوديوم معاً عند الكاثود في هذه العملية.

*يحسب جهد قطب الهيدروجين وفقاً للعلاقة التالية ($\text{pH} = 7$) وبالتالي فإن الجهد في حالة المحلول المتعادل أي عند ($\text{pH} = 7$) يحسب وفقاً لهذه العلاقة كما يلي :

$$E = - 0.0591 \text{pH} = - 0.0591 \times 7 = - 0.4137 \text{ V}$$

الفصل الحادي والعشرون: الطبيعة الفيزيائية للفلزات المترسبة كهربائياً

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزازي

وإذا كان الإلكتروليت المستعمل في عملية التحليل الكهربائي ملحاً متعادلاً فإن تحرر أيونات الهيدروجين من المحلول عند الكاثود يجعل المحلول المجاور للكاثود قاعدياً، وهذا بدوره يخفض جهد تحرر الهيدروجين عند الكاثود إلى (1.6 V -). وإذا حدث مثل هذا الأمر فإن تحرر الصوديوم عند الكاثود $(\text{Na}^+(\text{aq}) + \bar{e} \longrightarrow \text{Na}(\text{s}))$ لن يصاحبه تحرر غاز الهيدروجين $(2\text{H}^+(\text{aq}) + 2\bar{e} \longrightarrow \text{H}_2(\text{g}) \uparrow)$.

الفصل الثاني والعشرون

التآكل

Chapter 22nd

Corrosion

الفصل الثاني والعشرون : التآكل

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزازي

الفصل الثاني والعشرون

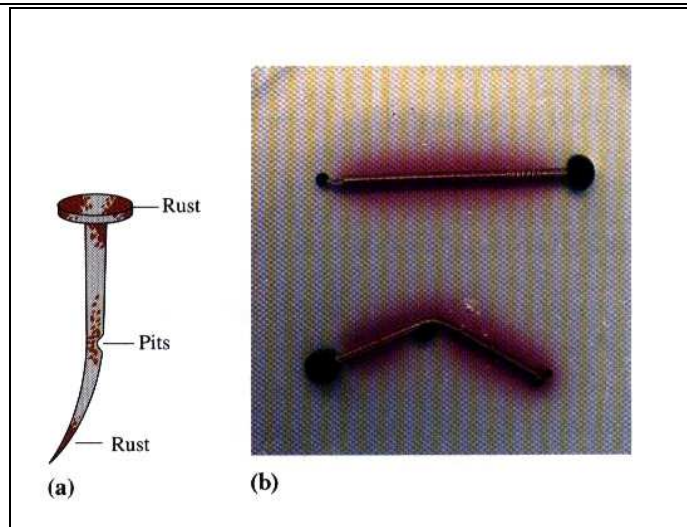
التآكل

Corrosion

التآكل : عبارة عن أكسدة معدن معرض (exposed) للمحيط، وبشكل أدق التآكل عبارة عن تفاعلات كيميائية (تفاعلات أكسدة مصحوبة باختزال) تحدث على سطوح المعادن عندما يكون المعدن على صلة بالوسط المسبب للتآكل مثل الهواء الجوي أو المحاليل المائية وغيرها. ويمكن تعريفه بأنه تلف أكسيدي (oxidative deterioration) لمعدن ماء، ومثاله تحول الحديد (conversion of Iron) الى صدأ. إن التآكل المرئي (visible corrosion) على الصلب (steel) الداعم لجسر، على سبيل المثال، يشير الى احتمال فشل التركيب . إن تفاعلات التآكل تكون تلقائية وهذا يعني أن (E°) للتفاعل تكون موجبة و $(\Delta G^\circ < 0)$. إن تآكل الحديد على سبيل المثال يحدث بسهولة ومن الصعوبة منعه (difficult to prevent). وهو ينتج مادة بنية اللون محمرة (red-brown substance) نسميها الصدأ (rust) (شكل (١-٢٢) - (٢-٢٢))، والتي هي عبارة عن أكسيد الحديد الثلاثي المميه (hydrated iron(III) oxide) الذي له التركيب التقريبي $(Fe_2O_3 \cdot xH_2O)$ حيث x تتفاوت من (2 to 4).

الفصل الثاني والعشرون : التآكل

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزازي

**Fig. (22-1) :**

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.

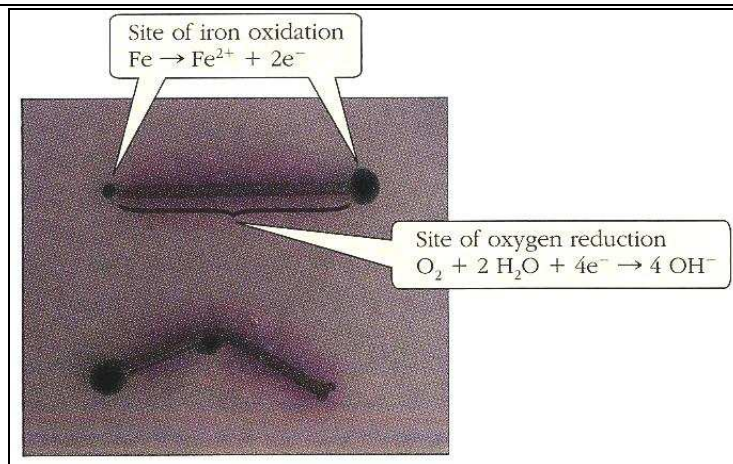


Fig. (22-2) : Corroding iron nails. Two nails were placed in an agar gel, which is also contained the indicator phenolphthalein and $[Fe(CN)_6]^{3-}$. The nails began to corrode and produced Fe^{2+} ions at the tip and where the nail is bent. (These points of stress corrode more quickly). These points are the anode, as indicated by the formation of the blue-colored compound called Prussian blue, $Fe_3[Fe(CN)_6]_2$. The remainder of the nail is the cathode, since oxygen is reduced in water to give OH^- . The presence of OH^- ions causes the phenolphthalein to turn pink.

الفصل الثاني والعشرون : التآكل

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزازي

إن الصدأ الذي يتكون عندما يتآكل الحديد لا يلتصق (does not adhere) على سطح المعدن، لذلك من السهولة إزالته (it can easily fall away) وتعرض مزيد من السطح (expose more metal surface) الى التآكل.

وبعض نواتج التآكل تلتصق بالسطح فتحميه كما هو الحال في حالة تآكل الألومينيوم، المعدن الأكثر نشاطاً حتى من الحديد، يكون تأكله مفضلاً، وكنتيجة للتآكل فإن أكسيد الألومينيوم الذي يتشكل على السطح يلتصق بقوة (adheres tightly) كغشاء رقيق على سطح المعدن، مشكلاً تغطية حامية (protective coating) التي تمنع مزيداً من التآكل (prevents further corrosion).

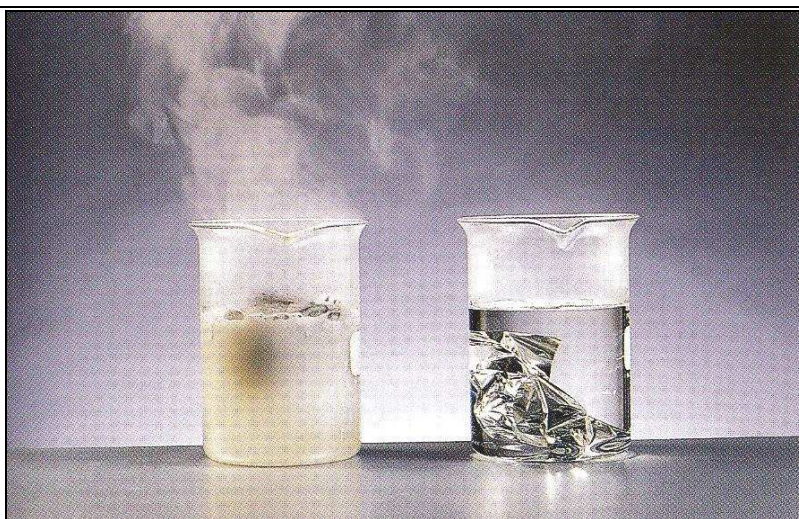


Fig. (22-3) : Although aluminium has a negative standard potential, signifying that it can be oxidized by hydrogen ions (as in the hydrochloric acid, left), nitric acid (right) stops reacting with it as soon as an impenetrable layer of aluminium oxide has formed on its surface. This resistance to further reaction is termed passivation of the metal.

الفصل الثاني والعشرون : التآكل

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزازي

صدأ الحديد له تبعات اقتصادية ضخمة. ولقد قدر أن ربع الحديد المنتج في الولايات المتحدة، على سبيل المثال، يستبدل بسبب تلفه بواسطة التآكل (destroyed by corrosion).

ولوقف التآكل (to prevent corrosion) يجب علينا أولاً أن نفهم كيف يحدث التآكل؟

من الحقائق الهامة أن صدأ الحديد يتطلب كلاً من الأكسجين والماء، ولا يحدث في ماء خال من الأكسجين (oxygen-free water) أو في هواء جاف (dry air) (خال من الماء). والشيء الآخر الملاحظ أن الصدأ يتضمن تنقيراً في سطح المعدن، لكنه يرسب في موقع مفصول طبيعياً عن منطقة التنقيير. وهذا النقاش يقترح أن الصدأ لا يتشكل بالتفاعل المباشر بين الحديد Fe والأكسجين O₂، لكن يتشكل بعملية كهروكيميائية يتأكسد فيها الحديد في منطقة من السطح، ويختزل الأكسجين في منطقة أخرى منه.

والميكانيكية الممكنة للصدأ تتوافق مع الحقائق المعروفة، موضحة في الشكل (٢٢-٤). إن سطح الحديد وسطح قطرة ماء يؤلفان خلية جلفانية صغيرة والتي فيها مناطق مختلفة للسطح تعمل كمصعد وأخرى تعمل كمهبط بينما الطور المائي يعمل كإلكتروليت. ويتأكسد الحديد بسرعة في بعض المناطق (مناطق المصعد) عنه في مناطق أخرى (مناطق المهبط) بسبب أن تركيب المعدن إلى حد ما غير متجانس (Inhomogeneous) والسطح غير منتظم (Surface is Irregular). إن العوامل مثل الشوائب (impurities)، الحدود الطورية

الفصل الثاني والعشرون : التآكل

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزازي

(mechanical stress) والضغوط الميكانيكية (phase boundaries) وربما تؤثر في سهولة الأكسدة (influence the ease of oxidation) في مناطق معينة من السطح.

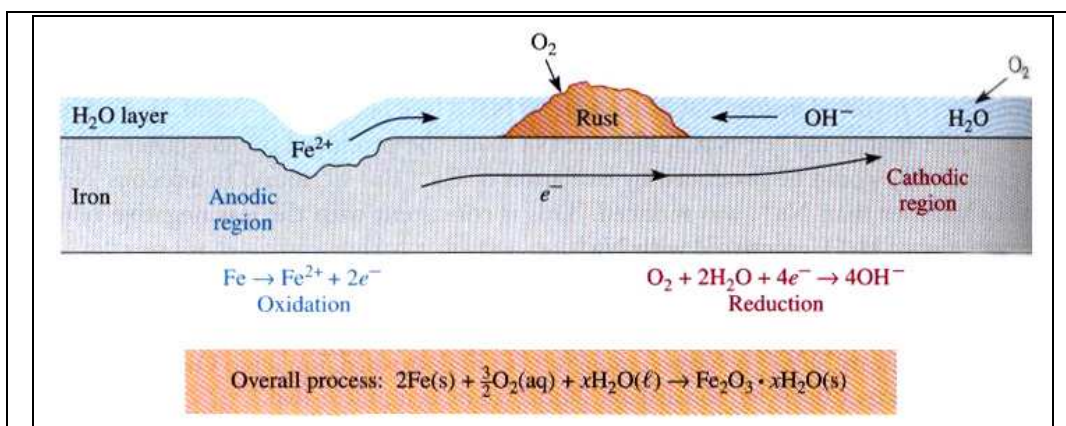


Fig. (22-4) : The corrosion of iron. Pitting appears at the anodic region, where iron metal is oxidized to Fe²⁺. Rust appears at the cathodic region.

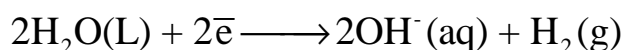
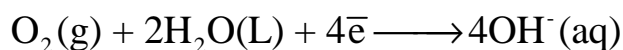
تفاعلات تآكل معدن M :

لكي يحدث تآكل معدن (M) ، فإنه لا بد من وجود منطقة مصعدية (أنودية) حيث يمكن أن يتأكسد المعدن، والتفاعل العام هو :



كذلك يجب أن تكون هناك منطقة مهبطية (كاثودية) (cathodic area) حيث تستهلك الإلكترونات. وغالباً فإن تفاعل الإختزال عبارة عن إختزال الأكسجين أو الماء.

cathode reactions



الفصل الثاني والعشرون : التآكل

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزازي

مواقع المناطق المصعدية والمهبطية

يمكن أن توجد المناطق المصعدية في :

- الشقوق (Cracks)
- وفي الغشاء الأكسيدي (oxide coating) الذي يحمي سطوح كثير من المعادن
- أو حول الشوائب (around impurities).

بينما المناطق المهبطية (الكاثودية) يمكن أن تظهر على الغشاء الأكسيدي في :

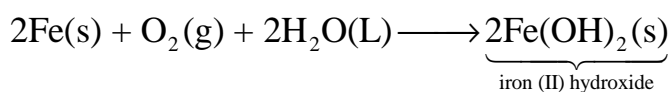
- مواقع الشوائب الأقل نشاطية (less reactive metallic impurity sites)
- أو حول مركبات المعدن الملتصقة (trapped) على السطح مثل الكبريتيدات (sulfides) أو الكريبيدات (carbides).

ومن المتطلبات الأخرى لحدوث التآكل هو التوصيل الكهربائي (electrical connection) بين المصعد والمهبط بحيث يكون الإلكتروليت في اتصال معهما. وكلا المتطلبين من السهولة أن يتحققا (easily fulfilled) – فالمعدن نفسه هو الموصل والأيونات ذائبة في رطوبة من المحيط (environment) مزوداً بالإلكتروليت.

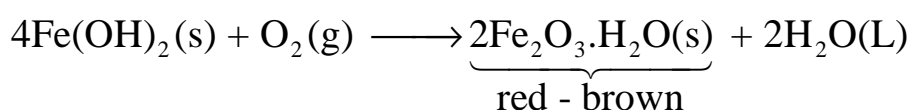
الفصل الثاني والعشرون : التآكل

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزازي

تفاعل المصعد في عملية تآكل الحديد، هو أكسدة المعدن، وإذا كان كلاً من الماء والأكسجين متواجدين فإن تفاعل المهبط يمثل باختزال الأكسجين، معطياً التفاعل التالي :



وفي حالة وجود وفرة من الأكسجين والماء (ample supply of oxygen and water) ، كما في الجو المفتوح أو الماء المتدفق (flowing water) فإن هيدروكسيد الحديد (II) المتكون في المعادلة السابقة يؤكسد الى لون بني محمر هو أكسيد الحديد الثلاثي (III) :



هذا الأكسيد المائي ($\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$) هو الصدأ المألوف الذي يمكن أن تراه على الأجسام الحديدية أو الفولاذ، وهو المادة التي تلون الماء باللون الأحمر في بعض الجداول الجبلية (mountain streams) وأنابيب مياه المنازل (home water pipes). ومن السهولة إزالة الصدأ من سطح المعدن بواسطة الهز الميكانيكي أو الفك.

الفصل الثاني والعشرون : التآكل

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزازي

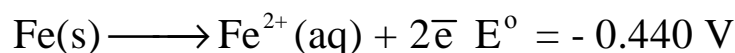
والمواد الأخرى في الهواء والماء يمكنها أن تسرع التآكل (Hasten Corrosion). فأملاح المعادن، مثل كلوريدات الصوديوم والكالسيوم من الهواء البحري أو من الملح المنثور (spread) على الطرق (on roadways) في الشتاء، وظيفتها كالفنطرة الملحية بين منطقتي المصعد والمهبط، لذلك فإنها تسرع (speeding up) تفاعلات التآكل.

وجود الأملاح في الماء تزيد من التوصيل الكهربائي للماء مما يزيد من سرعة التآكل.

س) اشرح مع الرسم تآكل قطعة حديد على صلة بمحلول مسبب للتآكل؟ يتآكل الحديد (يتأكسد) إلى أيونات الحديد (II) (Fe^{2+}) والتي تهاجر باتجاه المهبط حيث تتفاعل مع الماء أو (OH^-) ليتكون هيدروكسيد الحديد الثنائي $Fe(OH)_2$ التي بدورها تتأكسد في وجود وفرة من الأكسجين إلى $Fe(OH)_3$ (أو بصورة أدق $Fe_3O_4 \cdot xH_2O$) وهي المادة ذات اللون البني الضارب إلى الحمرة والمسمى بالصدأ (Rust).

شرح التفاعلات في الوسط الحامضي (أو قليل الحموضة)**(أنظر شكل (٥-٢٢) - (٦-٢٢))**

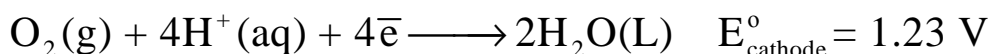
في منطقة المصعد، فإن الحديد يتأكسد إلى أيونات الحديدوز Fe^{2+} :



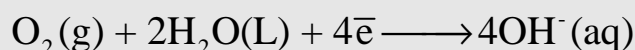
الفصل الثاني والعشرون : التآكل

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزازي

بينما في منطقة المهبط، فإن الأوكسجين يختزل الى ماء (في الوسط الحامضي) :



بينما يكون الإختزال في الوسط القاعدي على النحو التالي :



والجهد الحقيقي لتفاعل الإختزال يكون أقل من الجهد القياسي ($E_{\text{cathode}}^{\circ} = 1.23 \text{ V}$) بسبب أن قطرة الماء ليس بها تركيز ($[\text{H}^+] = 1 \text{ M}$) ولكن في الحقيقة يكون الوسط حمضياً بشكل بسيط (slightly acidic) بسبب أن المصدر الرئيس لأيونات الهيدروجين هو تفاعل الماء مع ثاني أكسيد الكربون (CO_2 المذاب فيه). وعلى كل حال، فإنه حتى عند ($\text{pH} = 7$)، فإن جهد نصف تفاعل الإختزال يكون (0.81 V)، والذي يعني أن جهد الخلية موجب بشكل كاف، في إشارة الى حدوث تفاعل تلقائي. حيث يكون جهد الخلية :

$$E_{\text{cell}}^{\circ} = E_{\text{cathode}}^{\circ} - E_{\text{anode}}^{\circ}$$

$$E_{\text{cell}}^{\circ} = 0.81 - 0.45$$

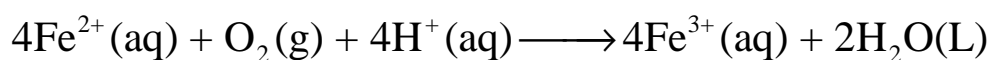
$$E_{\text{cell}}^{\circ} = 0.36 \text{ V}$$

والإلكترونات اللازمة لاختزال الأوكسجين في منطقة المهبط تزود بواسطة تدفق التيار خلال المعدن من منطقة المصعد الأكثر سهولة في

الفصل الثاني والعشرون : التآكل

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزازي

الأكسدة. والدائرة الكهربائية تكمل بواسطة هجرة الأيونات في قطرة الماء. وعندما تهاجر أيونات الحديدوز Fe^{2+} بعيداً (migrate away) من منطقة التنقيير المصعدية تكون على اتصال مع الأكسجين المذاب في الجزء السطحي من قطرة الماء، لذلك فإن مزيداً من الأكسدة سوف يحدث ليعطي أيونات الحديد الثلاثي Fe^{3+} ions (الحديديك).



والحديد الثلاثي يكون أكسيد الحديد المائي الغير ذائب (insoluble hydrated oxide) حتى في المحاليل الحامضية المعتدلة (moderately acidic solutions)، لذلك فإن الحديد يترسب على هيئة المادة المعروفة ذات اللون البني المحمر التي نسميها صدأ :

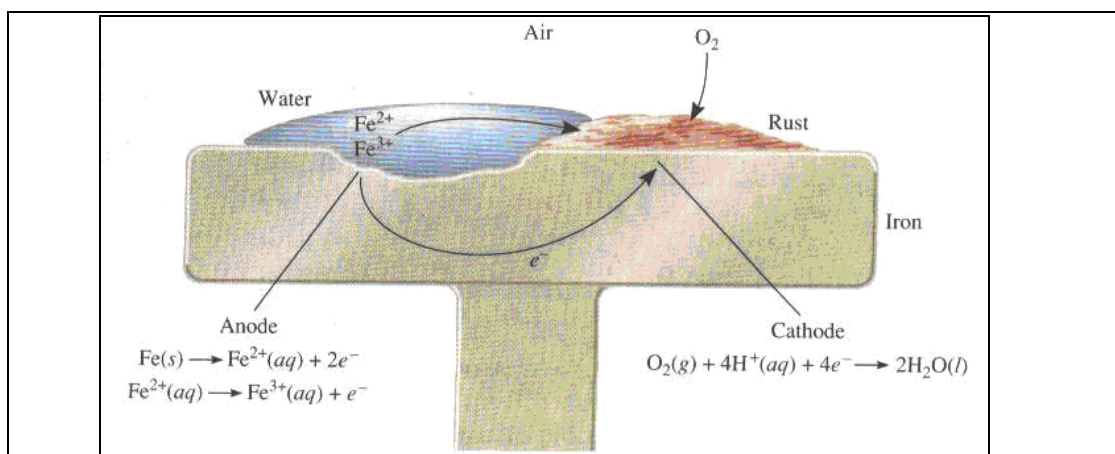
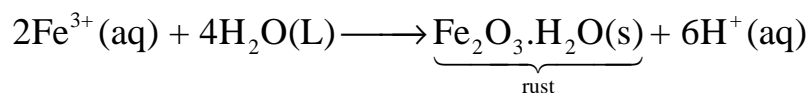
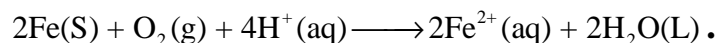


Fig. (22-5) : The electrochemical process involved rust formation. The H^+ ions are supplied by H_2CO_3 , which forms when CO_2 dissolves in water. Overall reaction is :



الفصل الثاني والعشرون : التآكل

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزازي

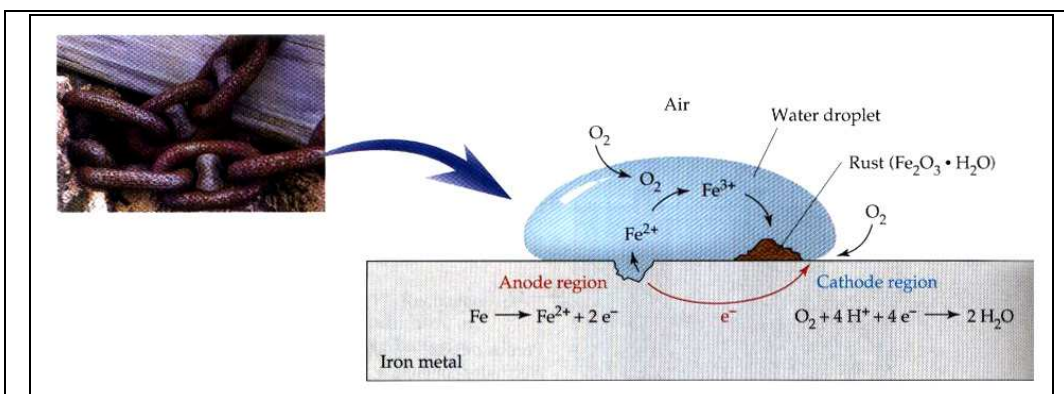
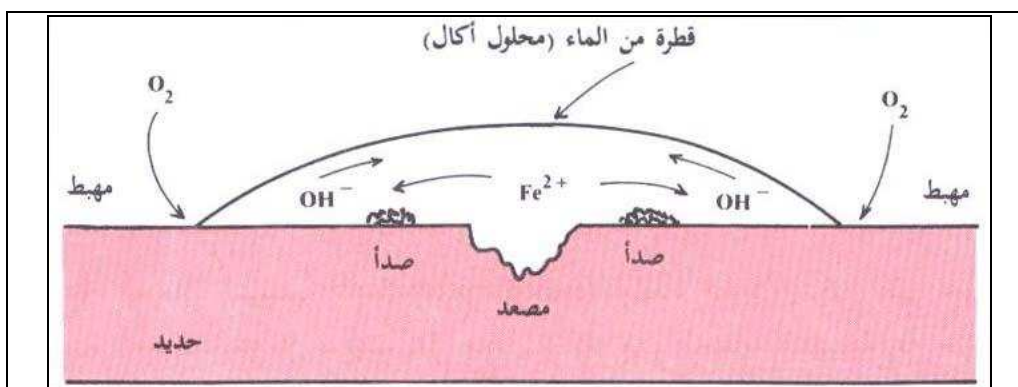
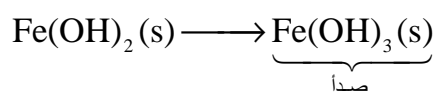
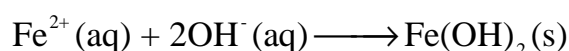
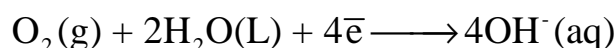


Fig. (22-6) : An electrochemical mechanism for corrosion of iron. The metal and a surface water droplet constitute a tiny galvanic cell in which iron is oxidized to Fe²⁺ in a region of the surface (anode region) remote from atmospheric O₂, and O₂ is reduced near the edge of the droplet at another region of the surface (cathode region). Electrons flow from anode to cathode through the metal, while ions flow through the water droplet. Dissolved O₂ oxidizes Fe²⁺ further to Fe³⁺ before it is deposited as rust (Fe₂O₃·H₂O).

شرح التفاعلات في الوسط القاعدي أو المتعادل (انظر شكل (٧-٢٢))



شكل (٧-٢٢) : تآكل قطعة من الحديد على صلة بمحلول مسبب للتآكل (محلول قلوي).

الفصل الثاني والعشرون : التآكل

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزازي

الميكانيكية الكهروكيميائية السابقة للتآكل تشرح بشكل جيد لماذا حركة الصدأ (automobiles rust) سريعة حين يستخدم ملح الطريق لذوبان الجليد والثلج. إن الأملاح الذائبة (dissolved salts) في قطرات الماء تزيد وبسرعة عالية التوصيل الكهربائي للإلكتروليت. (increase the conductivity of the electrolyte) لذلك تعجل من سرعة التآكل. وبنظرة سريعة لجدول جهود الإختزال القياسية فإنه يبين أن نصف تفاعل (O₂/H₂O) يقع فوق نصف تفاعل (M^{Z+}/M) تقريباً لجميع المعادن، لذلك فإن الأكسجين يمكن له أن يؤكسد كل المعادن باستثناء قليل منها، مثل الذهب والبلاتين.

وعلى سبيل المثال، فإن الألومينيوم له جهد اختزال قياسي (E° = - 1.66 V) لنصف التفاعل (Al³⁺/Al) لذلك يتأكسد بشكل أسهل من الحديد. وبمعنى آخر، فإن تآكل المنتجات التي يصنع منها الألومينيوم (aluminium products) مثل المركبات (aircraft) الأجزاء المتحركة (automobile parts)، إطار النوافذ (window frames)، أدوات الطبخ (cooking utensils)، وعلب الصودا (soda cans) سيكون مشكلة كبيرة. ولكن لحسن الحظ (fortunately) ليست هذه مشكلة بسبب أن أكسدة الألومينيوم تعطي فيلماً قوياً (طبقة رقيقة) غير قابل للإختراق (impenetrable) من الألومينا (أكسيد الألومينيوم Al₂O₃) والذي يلتصق بسطح المعدن ويحميه من أي هجوم إضافي. والمعادن الأخرى مثل المغنسيوم، الكروم، التيتانيوم والخاصين (Mg, Cr, Ti, Zn) تشكل عند تآكلها

الفصل الثاني والعشرون : التآكل

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزازي

أغشية أكسيدية حامية (protective oxide coatings) بنفس الطريقة التي تحدث في حالة تآكل الألومنيوم. وفي حالة الحديد فإن الصدأ يتميز بأنه مسامي جداً (too porous) مما يقي (يحجب) المعدن السفلي (underlying metal) من الأكسدة (to shield) الإضافية.

مخاطر التآكل ومضاره

يكلف التآكل أموالاً طائلة بسبب أن معظم المعادن والسبائك (alloys) المستخدمة في الصناعة وفي وسائل النقل يعترتها التآكل مثل الحديد والألومنيوم والنحاس والنيكل.

هل توجد معادن لا يعترتها التآكل أو معدل تأكلها منخفض جداً؟

والجواب نعم، وهي نادرة وغالية الثمن وأهمها الذهب والبلاتين.

ما سبب نشوء فرق جهد على سطح المعدن الواحد والذي يؤدي بدوره إلى تأكله؟

(ج) لذلك أسباب كثيرة منها :

(١) عدم نقاوة المعدن.

(٢) خلل في التركيب البلوري للمعدن

(٣) حدوث عملية تأكسد جزئية على السطح.

وكل الأسباب السابقة تؤدي إلى تكوين خلايا جلفانية.

علل : مواقع الأكسدة والإختزال على سطح المعدن يتوقع أن تكون

متباعدة ومع ذلك يحدث التآكل.

الفصل الثاني والعشرون : التآكل

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزازي

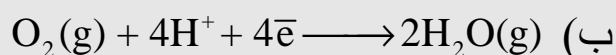
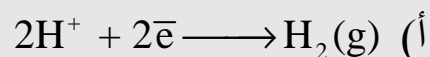
(ج) بسبب تدفق الإلكترونات عبر سطح المعدن الذي يعتبر موصلاً جيداً لها. ويساعد الماء الموجود فيه المعدن أو الماء المتكثف على سطح المعدن الى انتقال الأيونات مما يساعد على اكتمال الدائرة ومن ثم استمرار التفاعل.

(س) ما نوع التفاعل عند المصعد في تفاعلات التآكل؟ ومثل له بمثال.
(ج) نوعه تفاعل أكسدة للمعدن، بحيث تنتقل الأيونات عبر المحلول المتكون. ومثاله تآكل الحديد :



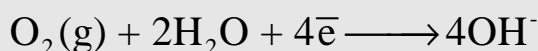
(س) أذكر تفاعلات المهبط (الإختزال) في عملية التآكل في وسط حمضي، قاعدي متعادل.

(ج) في الوسط الحامضي فإن الإختزال يمكن أن يحدث لأيونات الهيدروجين أو للأكسجين :



والسائد والمفضل هو حدوث اختزال لأيونات الهيدروجين في الوسط الحامضي، حتى في المحلول المهيى.

وفي الوسط المتعادل أو القلوي فإن الأكسجين هو الذي يختزل :



الفصل الثاني والعشرون : التآكل

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزازي

س) أيهما أسرع تآكلاً المعادن القريبة من قمة السلسلة الكهروكيميائية أم البعيدة؟

ج) هذا يعتمد على طريقة ترتيب جهود الإختزال، فإذا ابتدأنا السلسلة الكهروكيميائية بقيم جهود الإختزال الأكبر فإن المعدن كلما كان قريباً من نهاية السلسلة كلما كان مدى التآكل له أكبر، ويوجد بعض الاستثناءات بسبب وجود طبقة من الأكسيد أحياناً على سطح المعدن تجعله أكثر مهبطية.

أما إذا كان ترتيب جهود الإختزال في السلسلة الكهروكيميائية ابتدئ فيه بالجهود الأقل ثم تتزايد قيم الجهود، فإن المعدن في هذه الحالة كلما كان قريباً من قمة السلسلة كان مدى التآكل له أكبر.

الفصل الثاني والعشرون : التآكل

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزازي

Prevention of Corrosion منع التآكل**Corrosion Protection الحماية من التآكل**

س) كيف يمكن منع التآكل لجسم معدن ما؟

من الطرق العامة (general approaches) التي يمكن من خلالها منع التآكل :

١) استخدام مثبطات التآكل (Corrosion Inhibitors)

المثبطات هي مواد تعترض تدفق الشحنات (إلكترون أو أيون) المسببة للتآكل، وعملها يكون من خلال الإمتزاز (adsorption) على السطح المتآكل.

أنواع المثبطات**أ) مثبطات مصعدية (Anodic Inhibitors)**

وهي التي تقلل من تأكسد المعدن (تنشيط العملية المصعدية (anodic process). ومن أمثلتها : الكرومات، الفوسفات، الكربونات، بعض المركبات العضوية المحتوية على النيتروجين والكبريت.

ب) مثبطات مهبطية (cathodic inhibitors) :

وهي تعترض تفاعلات الإختزال الحادثة عند المهبط (تنشيط العملية المهبطية (cathodic process).

الفصل الثاني والعشرون : التآكل

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزازي

ج) مثبتات ذات الطبيعة المزدوجة

تنشيط العمليتين معاً (المهبطية والمصعدية).

والطريقة الشائعة هي التنشيط المصعدي (anodic inhibition) والذي يقلل (يحد) (limit) بشكل مباشر أو يمنع (prevent) نصف تفاعل الأكسدة.

٢) طلاء سطح المعدن (By Painting The Metal Surface) باستخدام البويات أو المعادن

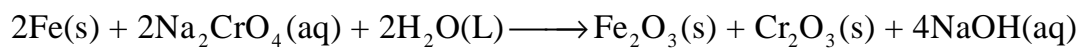
من طرق الحماية من التآكل طلاء المعدن بمادة مناسبة تكون مهمتها منع وصول الأكسجين والماء الى المعدن.

٣) تغطية سطح المعدن بشحم أو زيت (Coating it with Grease or Oil)

٤) السماح (allowing) بتكون فلم (film) (غشاء) رقيق من أكسيد المعدن (metal oxide).

٥) الحماية المصعدية (anodic protection)

طورت حديثاً طرق حماية مصعدية (developed methods of anodic protection) ستشرح بالتفاعل التالي، والتي تحدث عندما يعالج السطح (surface is treated) بمحلول من كرومات الصوديوم (sodium chromate Na_2CrO_4).



الفصل الثاني والعشرون : التآكل

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزازي

فسطح الحديد يؤكسد (surface iron is oxidized) بملح الكرومات ليعطي أكسيد الحديد (III) Fe_2O_3 وأكسيد الكروم (III) Cr_2O_3 . وهذه الأكاسيد تشكل تغطية تكون منيعة (impervious) ضد وصول الأكسجين والماء، وبالتالي يثبط أي مزيد من الأكسدة الجوية (further atmospheric oxidation is inhibited).

٦ الحماية المهبطية Cathodic Protection

تم الحماية المهبطية بواسطة إجبار (by forcing) المعدن ليصبح مهبطاً بدلاً من كونه مصعد. وعادة، يتوصل (achieved) الى هذا الهدف (this goal) بواسطة وصل معدن آخر أكثر سهولة في الأكسدة بالمعدن المراد حمايته (metal being protected).

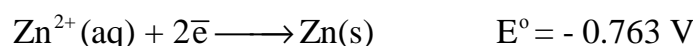
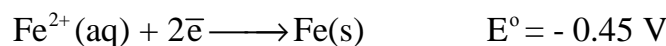
إن تآكل الحديد يمكن أن يمنع، أو على الأقل أن يقلل (minimized) بحجب سطح المعدن عن الأكسجين والرطوبة (moisture). وطبقة من الطلاء على سطح الحديد تكون فعالة ولو لبعض الوقت (for a while)، لكن سرعان ما يتشكل الصدأ حالما يخدش الطلاء أو يقطع (يكسر) (scratched or chipped). إن المعادن مثل الكروم (Cr)، القصدير (Sn) أو الزنك (Zn) تمنح تغطية سطحية متينة (durable surface coating) للحديد. وأفضل مثال الحديد المجلفن (galvanized iron – iron) الذي يغطي بطبقة رقيقة من الخارصين. وجهد الإختزال القياسي للخارصين أكثر سالبية من جهد الإختزال القياسي للحديد للحديد، ولذلك فإن الخارصين أكثر سهولة في الأكسدة.

الفصل الثاني والعشرون : التآكل

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزازي

لذلك فإن طلاء الخارصين يتأكسد قبل الحديد، وطبقة الخارصين (zinc coating) يشكل المصعد الضحية (sacrificial anode). وبالرغم من أن الخارصين يتآكل أسرع من الحديد وبالتالي فإن طلاء الخارصين (على الحديد) سيزول بسرعة مما يعرض الحديد للمحيط، إلا أنه عندما يتآكل الخارصين يتشكل هيدروكسيد الخارصين $(\text{Zn}(\text{OH})_2)$ وهو غشاء غير قابل للذوبان (insoluble film) على السطح $(K_{sp}(\text{Zn}(\text{OH})_2) = 4.5 \times 10^{-17})$.

إن الصلب (steel) المستخدم في صنع السيارات (automobiles) على سبيل المثال، يغطى بغمسه في حمام خارصين مصهور (molten zinc)، في عملية تسمى جلفنة (galvanizing). وكما توضح الجهود فإن الخارصين يتأكسد بسهولة أكثر من الحديد :



وبناء عليه عندما يتأكسد المعدن فإن الخارصين يتأكسد بدلاً من الحديد كما في الشكل (٢٢-٨) – (٢٢-١٠). وأي أكسدة للحديد سوف تعكس مباشرة بسبب أن الخارصين يمكنه اختزال أيون الحديدوز (Fe^{2+}) إلى ذرة الحديد المتعادلة كهربائياً (Fe). ومادام الخارصين والحديد في اتصال مع بعضهما، فإن الخارصين يحمي الحديد من الأكسدة حتى لو خدشت طبقة الخارصين.

الفصل الثاني والعشرون : التآكل

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزازي

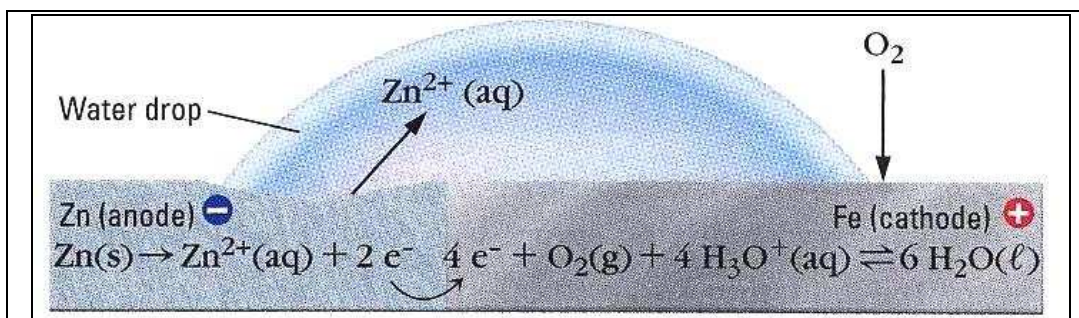


Fig. (22-8) : Cathodic protection of an iron-containing object. The iron is coated with a film of zinc, a metal more easily oxidized than iron. The zinc acts as the anode and forces iron to become the cathode, thereby preventing the corrosion of the iron.

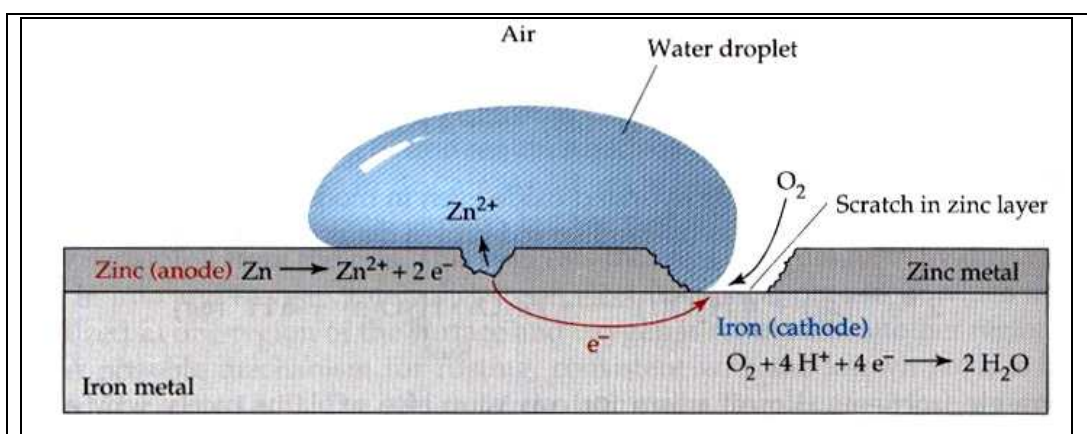
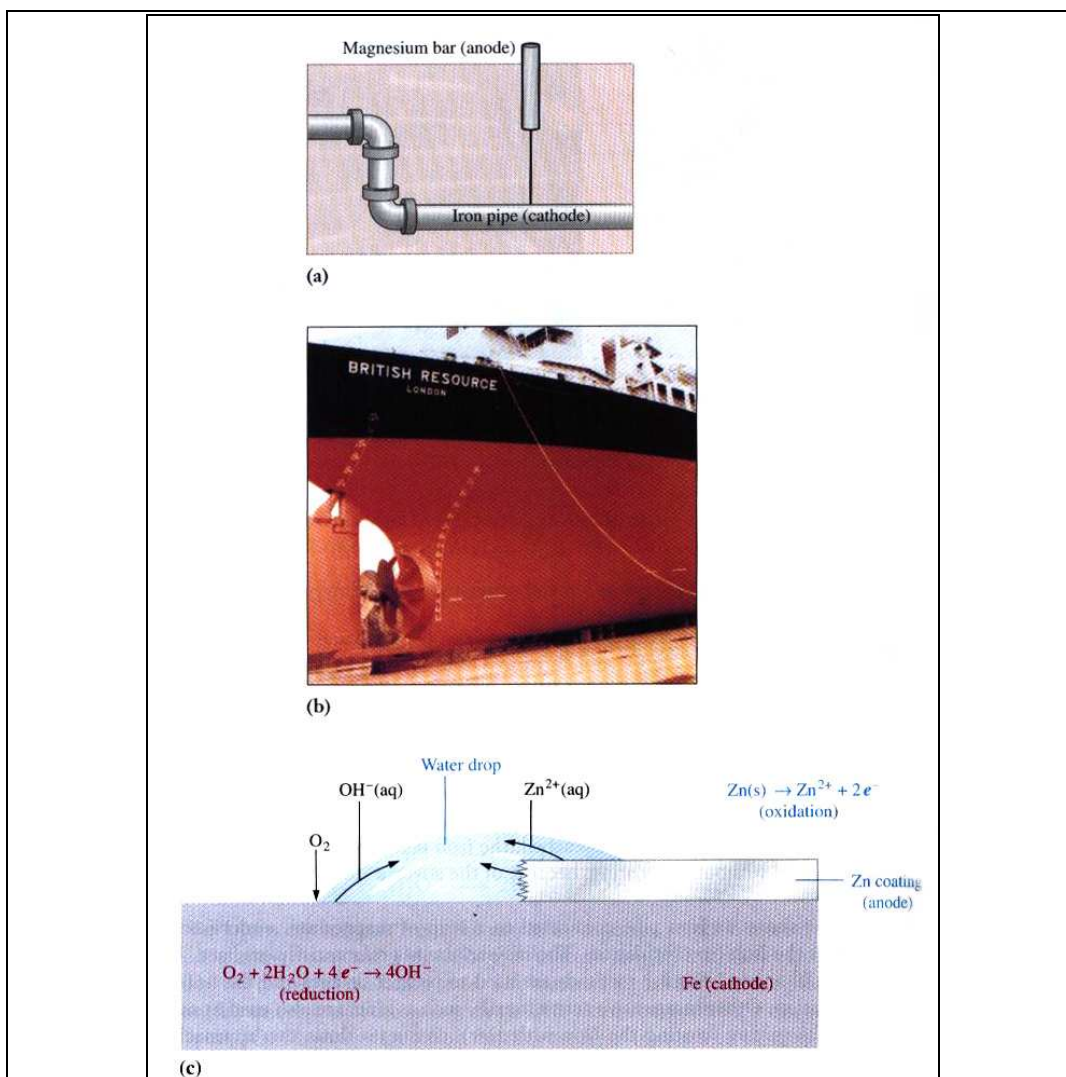


Fig. (22-9) : A layer of zinc protects iron from oxidation, even when the zinc layer becomes scratched. The zinc (anode), iron (cathode), and water droplet (electrolyte) constitute a tiny galvanic cell. Oxygen is reduced at the cathode, and zinc is oxidized at the anode, thus protecting the iron from oxidation.

الفصل الثاني والعشرون : التآكل

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزازي

**Fig. (22-10) :**

a) Cathodic protection of buried iron pipe. A magnesium or zinc bar is oxidized instead of the iron. The "sacrificial" anode eventually must be replaced.

b) Cathodic protection of a ship's hull. The small yellow horizontal strips are blocks of titanium (coated with platinum) that are attached to the ship's hull. The hull is steel (mostly iron). When the ship is in salt water, the titanium blocks become the anode, and the hull the cathode. In a voltaic cell. Because oxidation always occurs at the anode, the ship's hull (the cathode) is protected from oxidation (corrosion).

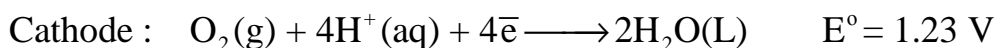
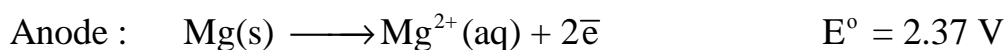
c) Galvanizing is another method of corrosion protection. Even if the zinc coating is broken, it is still oxidized in preference to the less reactive iron as long as the two metals remain in contact.

الفصل الثاني والعشرون : التآكل

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزازي

الحماية المهبطية (cathodic protection) بواسطة وصل معدن بمعدن آخر

تقنية حماية معدن من التآكل بواسطة وصله بمعدن آخر أكثر سهولة في الأكسدة تسمى الحماية المهبطية (cathodic protection). وليس من الضروري أن يغطي السطح الكلي (entire surface) للمعدن بالمعدن الآخر، كما في جلفنة الحديد. وكل ما يتطلب فقط هو توصيل كهربائي (electrical contact) بالمعدن الآخر. وعلى سبيل المثال، فإن المعدن الحديدي أسفل الأرض (underground steel pipeline)، يمكن أن يحمى بتوصيله من خلال معدن عازل (insulated wire) لقضيب من المغنسيوم والذي يعمل كمصعد ضحية (sacrificial anode) ويتآكل بدلاً من الحديد. وهذا الترتيب عبارة عن خلية جلفانية (galvanic cell) والتي فيها المغنسيوم المتأكسد يعمل كمصعد، وخط الأنابيب يتصرف كمهبط، والترربة الرطبة (moist soil) عبارة عن الإلكتروليت. وأنصاف التفاعلات تكون كالتالي :



بالنسبة للتراكيب العملاقة من الحديد مثل خطوط الأنابيب الأرضية، خزانات التخزين (storage tanks)، الجسور (bridges) والسفن (ships) فإن الحماية الكاثودية أفضل حماية ضد الصدأ.

الفصل الثاني والعشرون : التآكل

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزازي

س) كيف تتم الحماية المهبطية؟ مثل ذلك.

تعمل الحماية المهبطية على تغيير جهد المعدن المتآكل بحيث يقل معدل تآكله، وتتم عن طريق توصيل المعدن المتآكل بمعدن آخر أكثر نشاطاً (أي أعلى منه في السلسلة الكهروكيميائية حيث يتآكل بدلاً من المعدن المراد حمايته) (شكل (٢٢-١١) وشكل (٢٢-١٢)).

مثاله :

يمكن حماية أنبوب من الحديد بتوصيله بقضيب من المغنسيوم (Mg) (أو الخارصين (Zn)) ويسمى المغنسيوم هنا بالمصعد الضحية (sacrificial anode) وذلك لأنه عندما يتآكل فإنه يمد الحديد بالإلكترونات التي تتفاعل مع أيونات الحديد مختزلة إياها إلى الحديد. كما يمكن عمل الحماية المهبطية بتوصيل الحديد بمصدر لتيار خارجي باستخدام قطب خامل ليقوم بعملية التوصيل.

الفصل الثاني والعشرون : التآكل

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزازي

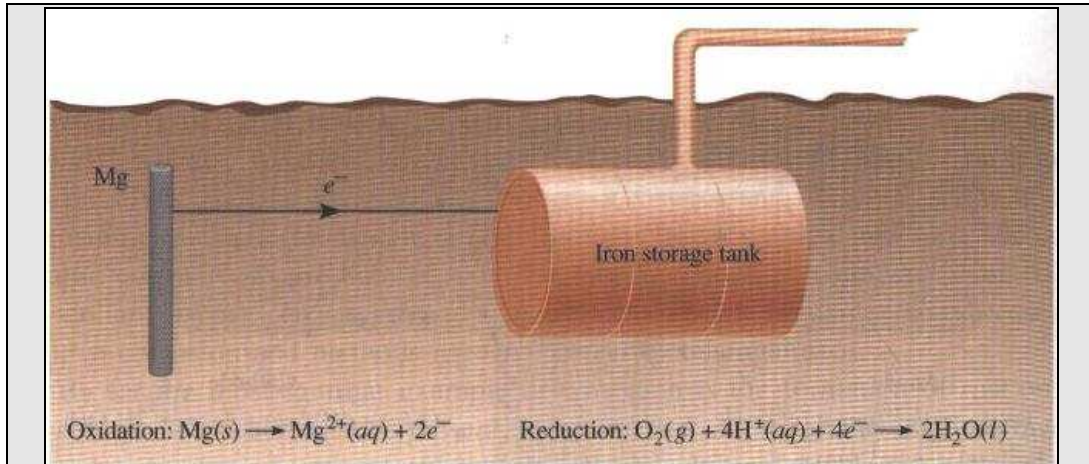


Fig. (22-11) : Cathodic protection of an iron storage tank (cathode) by magnesium, a more electropositive metal (anode). Because only the magnesium is depleted in the electrochemical process, it is sometimes called the sacrificial anode.

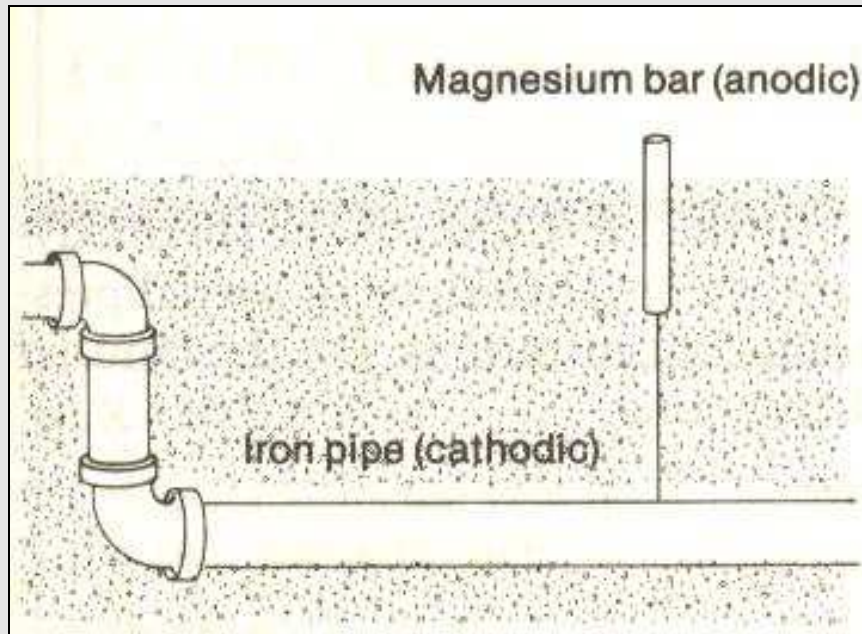


Fig. (22-12) : Cathodic protection of buried iron pipe. A magnesium or zinc bar is oxidized instead of the iron.

الفصل الثاني والعشرون : التآكل

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزازي

مزيد من القراءة

تآكل المعادن

تتعرض معظم المعادن لظاهرة التآكل نتيجة تفاعلها مع مكونات الغلاف الجوي للأرض مثل الأكسجين أو بخار الماء أو ثاني أكسيد الكربون، مما يؤدي إلى تكوين مركبات من هذه المعادن فلا يعود المعدن معدناً صرفاً مما يفقده كثيراً من خواصه ويكسبه خواصاً أخرى. وتعد هذه الظاهرة من المشاكل التي تتطلب حلاً أحياناً إما غير ممكنة أو باهظة التكاليف. وسنرى من خلال بعض الأمثلة التالية كيف يمكن تفسير هذه العمليات من خلال السلسلة الكهروكيميائية.

أ) الذهب والبلاتين والفضة

من جهود الاختزال القياسية :



وهذا يعني أن الذهب والبلاتين معدنان تصعب أكسدتهما.

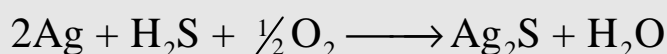
وبالنسبة للفضة فإن :



وهذا يجعل أكسدته صعبة هي الأخرى. إلا أن وجود الكبريت في محيط

الفضة على هيئة كبريتيد الهيدروجين (H_2S) يؤدي إلى عمل لطخات من

كبريتيد الفضة على سطح الفضة حسب التفاعل التالي :

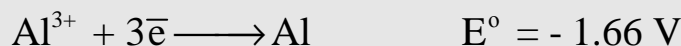


الفصل الثاني والعشرون : التآكل

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزازي

ويمكن رؤية هذه اللطخات على المشغولات الفضية أحياناً.

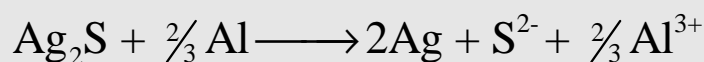
وللتخلص منها فإنه يلجأ لمعدن الألومينيوم سهل التأكسد، حيث :



ولذلك تغلف قطعة الفضة بصفحة من الألومينيوم ثم تغمر في محلول

مخفف من بيكربونات الصوديوم وتجرى عملية تدفئة، وهذا يؤدي إلى

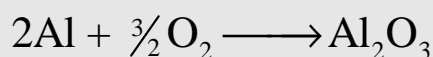
حدوث التفاعل التالي :

**ب) الألومينيوم :**

يدل جهد اختزال الألومينيوم على سهولة أكسدته بالأكسجين. وفي الواقع

فإنه وبمجرد قطع معدن الألومينيوم فإن السطح الحديث يتفاعل آنياً مع

الأكسجين كما يلي :



منتجاً أكسيد الألومينيوم (الألومينا). ولا يتجاوز سمك السطح الذي

يتعرض للأكسجين حوالي خمسة نانومترات ($5 \times 10^{-9} \text{ m}$) وهذه

الطبقة المتأكسدة ترتبط مع ذرات الألومينيوم التي تليها بروابط قوية جداً

لحسن الحظ. وهذا يعني أن هذه الطبقة تحمي بقية قطعة الألومينيوم.

وهذا يعني بالتالي أن السطح الخارجي للألومينيوم هو أكسيد

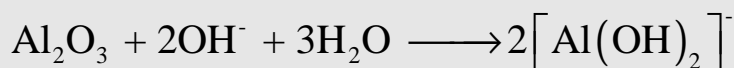
الألومينيوم. وهذا هو التفاعل الذي لا نرى بسببه حدوث تآكل

للألومينيوم. ولكن من المعروف أنه لا ينصح باستعمال الأواني

الفصل الثاني والعشرون : التآكل

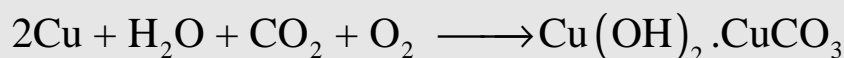
إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزازي

المصنوعة من الألومينيوم للأطعمة الحامضية مثل فواكه الحمضيات أو الأطعمة المخزنة ولا المواد القاعدية. وتفسر ذلك أنه في طبقة أكسيد الألومينيوم تذوب في هذه الظروف حسب المعادلات التالية :

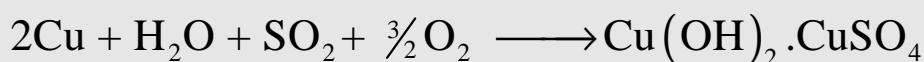


ج) النحاس

عرف عن النحاس اكتسابه لطبقة خضراء داكنة في الأجواء الرطبة. وهذه الطبقة هي مركب معقد يتكون من كربونات وهيدروكسيد النحاس حسب التفاعل التالي :



غير أن هذه الطبقة يمكن أن تكون مركباً معقداً مكوناً من كبريتات وهيدروكسيد النحاس الأخضر اللون أيضاً، وتكون ذلك يحدث حينما يكون الجو محتوياً على ثاني أكسيد الكبريت (SO_2)، وذلك حسب التفاعل التالي :



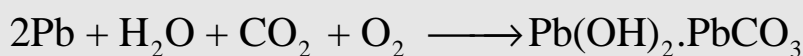
د) الرصاص :

وضع العلماء نظرية يفسرون من خلالها أحد عوامل انهيار الحضارة الرومانية مفادها إن استهلاكهم لكميات كبيرة من النبيذ كان أحد هذه العوامل. وهم يعززون في هذه النظرية إلى حدوث تسمم اجتماعي من

الفصل الثاني والعشرون : التآكل

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزازي

جيل الى جيل حدث بفعل تراكم الرصاص في أجسامهم. وتفسير ذلك يتضح من اكتشاف أن الأواني التي كانوا يحفظون فيها نبيذهم كانت مطلية بأحد مركبات الرصاص. وبالنسبة للرصاص فإن العوامل الجوية تؤدي إلى تكوين طبقة من معقد كربونات وهيدروكسيد الرصاص حسب المعادلة التالية :



وهي طبقة بيضاء اللون شديدة الالتصاق على الرصاص مثلها مثل التصاق الألومينا على الألومنيوم، مما يعني عدم حدوث تآكل للرصاص. ولكن هذا المركب يذوبه حمض الخل بسبب أن أيونات الخلايا وأيونات الرصاص الثنائي تعمل مع بعضها البعض معقداً شديد الثبات. ومن المعلوم أن النبيذ يحتوي على كميات لا بأس بها من أيونات الخلايا.

هـ الحديد

يمثل تآكل الحديد من الناحية الاقتصادية أهم حالات التآكل إطلاقاً. فاستعمالات الحديد في المجالات المختلفة غنية عن التأكيد على ارتفاع الكميات المستعملة منه في الحياة. إلا أن قرابة ٢٠% من الحديد الذي ينتجه الأمريكيون وفق إحصاءاتهم يستعمل للتعويض عن تآكل الحديد الذي أنتجوه سابقاً. هذا يعد بالنسبة لهم خسارة اقتصادية بعشرات البلايين من الدولارات. وفي حياتنا اليومية يمكن رؤية ذلك في الحديد الذي نستعمله خاصة إذا كان معرضاً للماء أو الرطوبة. ولكي نفهم تآكل

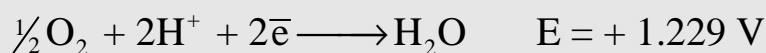
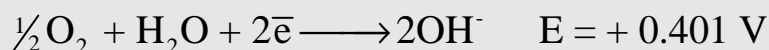
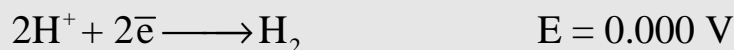
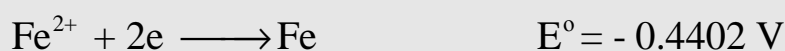
الفصل الثاني والعشرون : التآكل

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزازي

الحديد علينا أن نلاحظ أن قطعة الحديد تتآكل بدرجات مختلفة من منطقة لأخرى على هذه القطعة.

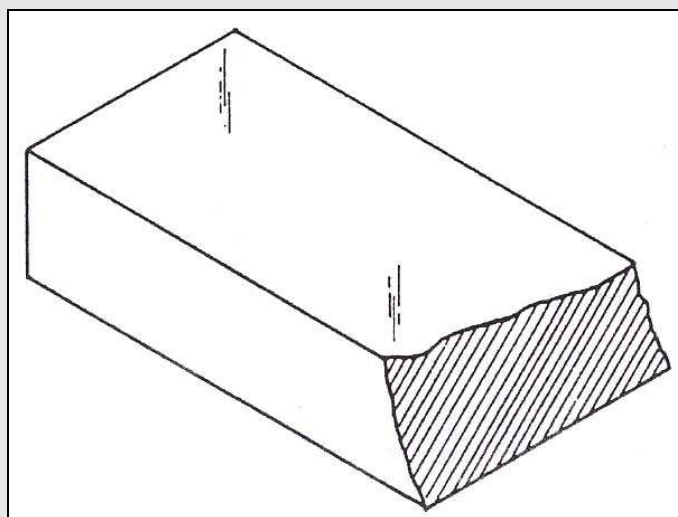
ويمكن تفسير ما يحدث للحديد من خلال السلسلة الكهروكيميائية، وذلك لأن عملية التآكل هي عملية كهروكيميائية.

أولاً : ننظر إلى التفاعلات التالية :



ثانياً : ننظر إلى سطح قطعة من الحديد معرضة للرطوبة والهواء شكل

(١٣-٢٢)



شكل (١٣-٢٢) : قطعة حديد جديدة معرضة لجو رطب

الفصل الثاني والعشرون : التآكل

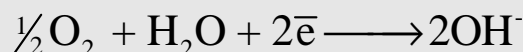
إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزازي

في موقع من المواقع على سطح القطعة يحدث تفاعل الأكسدة التالي :

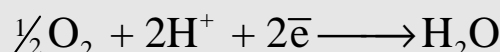


وهذا يعني أن هذا الموقع صار وكأنه مصعد خلية جلفانية. إلا أن الإلكترونات الناتجة تتحرك حتى تصل إلى موقع مناسب، وهذا يعني أن جسم القطعة الحديدية صار يقوم بدور الموصل المعدني الخارجي الذي يصل بين قطبي الخلية الجلفانية.

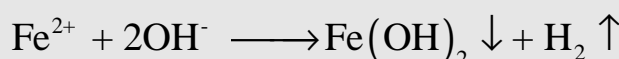
إن الموقع الذي تصل إليه الإلكترونات هو الموقع الرطب الذي يكون قد ذاب فيه غاز الأكسجين ولا يحتوي على أيونات هيدروجين أو قد ذاب فيه الأكسجين ويحتوي على أيونات هيدروجين. ولو افترضنا أن الحالة التي لدينا هي الحالة الأولى فإن عملية الاختزال التالية ستحدث :



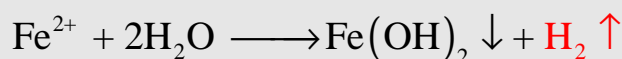
ولكن لو كانت هي الحالة الثانية فسيحدث الإختزال التالي :



وهذا يعني أن هذا الموقع صار مهبط الخلية الجلفانية. وبالنسبة للرطوبة (أو الماء) التي على السطح فإنها تمثل المحلول الإليكتروليتي للخلية الجلفانية، حيث تتجه من خلاله أيونات الحديد الثنائي نحو المهبط لتتفاعل هناك مع ناتج عملية الاختزال كما في المعادلة التالية :



أو المعادلة التالية :

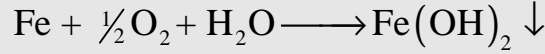


الفصل الثاني والعشرون : التآكل

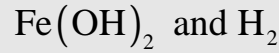
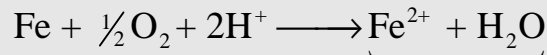
إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزازي

بمعنى أن محصلة التفاعل – وهو تفاعل الخلية – هو مجموع تفاعلي

النصفين، أي :

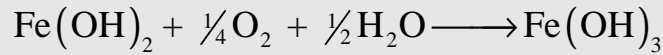


أو



وفي وفرة من الأكسجين فإن هيدروكسيد الحديد الثنائي المتكون

يتعرض لعملية أكسدة تالية كما يلي :



بمعنى تكون هيدروكسيد الحديد الثلاثي. وهذا هو الذي يظهر كما في

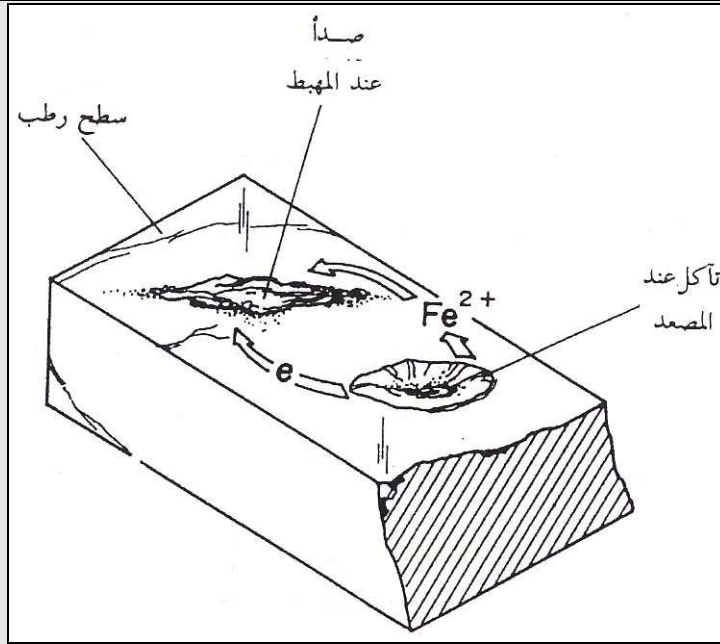
الشكل

على هيئة رقائق غير متماسكة وهشة ومسامية وذات لون بني محمر

وهو المعروف بالصدأ (Rust).

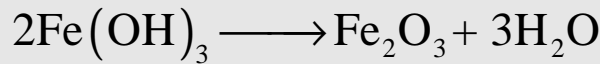
الفصل الثاني والعشرون : التآكل

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزازي

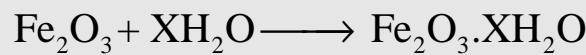


شكل (٢٢-١٤) : تآكل الحديد عملية كهروكيميائية

ومما هو جدير بالإشارة هنا تبين أن القول بأن تركيب الصداً هو هيدروكسيد الحديد الثلاثي قول فيه وجه نظر، إذ يعتقد البعض أن هيدروكسيد الحديد الثلاثي تحدث له عملية جفاف أو عملية فقدان مائي (Dehydration) حسب المعادلة التالية :



بمعنى الحصول على أكسيد الحديد الثلاثي، وهذا المركب يعمل روابط مع جزيئات الماء :



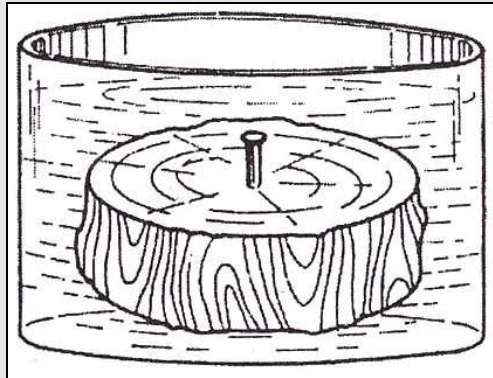
الفصل الثاني والعشرون : التآكل

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزازي

مكوناً ما يعرف بالأكسيد المائي أو المتميء (oxide hydrated)، وهو عادة مركب يمثل حالة وسطى بين $(Fe(OH)_3)$ و (Fe_2O_3) وهو الذي يمثل التركيب الفعلي للصدأ حسب وجهة النظر هذه.

التنقير (Pitting)

إن منطقة المصعد التي حدثت فيها أكسدة الحديد تظهر فيها نتائج العملية على هيئة حفر أو نقر. بمعنى أن هذا السطح هو الذي حدث له الضرر الحقيقي، فيفقد قوته. إن تآكل الحديد يحدث هنا أما الصدأ فإنه يظهر في منطقة المهبط والمشكلة الكبرى ليست في الصدأ بل في التآكل. إذا فالتآكل لا يحدث حيث نرى الصدأ، أي لا يحدث حيث يوجد الأكسجين الذائب في الماء بل في منطقة بعيدة عن ذلك حيث لا يوجد أكسجين. إن غرس مسمار من الحديد في قطعة من الخشب (٢٢-١٥) وترك جزء منه ظاهراً للرطوبة أو الماء كما في شكل ثم تركه ليصدأ هو ما سيوضح لنا الأمر.

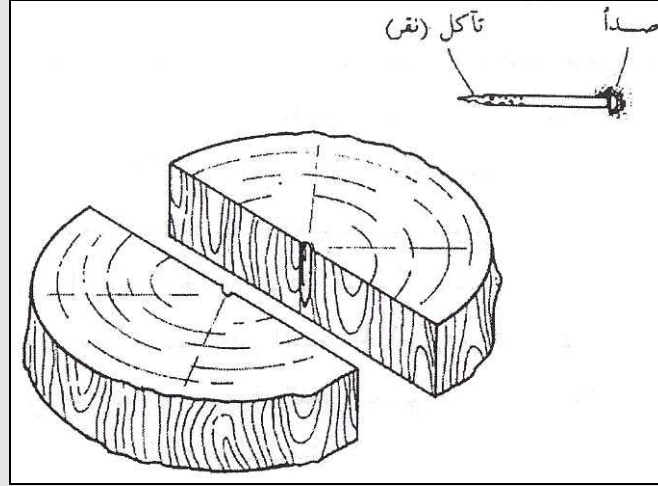


شكل (٢٢-١٥) : مسمار في قطعة خشب مغمور في الماء

الفصل الثاني والعشرون : التآكل

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزازي

إن فلق قطعة الخشب لرؤية المسمار بعد فترة من الزمن يوضح لنا كما في شكل (٢٢-١٦)، إن تآكل الحديد حدث في المنطقة البعيدة عن الأكسجين.



شكل (٢٢-١٦) : الفرق بين الصدأ والتآكل

حلول تآكل الحديد

إن فهم سبب المشكلة وطريقة حدوثها كفيلاً بالمساعدة على إيجاد حلول لها.

- أحد الحلول يكمن في التدخل لمنع عملية الأكسدة أو عملية الاختزال، وذلك بواسطة مواد تقوم بتنشيط حدوث العملية. تسمى المواد المثبطة لعملية الأكسدة المثبطات المصعدية (anodic inhibitors)، وهي أملاح غير عضوية مثل الكرومات والفوسفات والكاربونات. وتسمى المواد المثبطة لعملية الاختزال المثبطات المهبطية (cathodic inhibitors)، وهي أملاح معدنية مثل أملاح المغنسيوم والخاصين والنيكل.

الفصل الثاني والعشرون : التآكل

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزازي

- ومن الحلول الأخرى ما يعرف بالحماية المهبطية (cathodic protection)، ويقصد بها جعل الحديد بحالة اتصال مع معادن أخرى تمتاز بأن تأكسدها أسهل من تأكسد الحديد وهذا يجعل الحديد بالنسبة لها مهبطاً فتتآكل هي عوضاً عن الحديد الأمر الذي يتطلب تجديدها بشكل مستمر، ويسمى المعدن الذي يقوم بعملية الحماية المهبطية القربان أو الضحية (sacrifice).
- كما يوجد حل ثالث وهو إجراء ما يعرف بعملية السلب (passivity) وهي العملية التي تسلب فيها من الطبقة السطحية للمعدن الصفة المعدنية بإحالتها إلى أكسيد معدن شديد الإرتباط على السطح يمنع حدوث مزيد من الأكسدة (التآكل) أدنى منه، وهي نفس العملية التي تحدث للألومينيوم كما مر معنا سابقاً، وهذه العملية تسمى بأسماء أخرى مثل "الصم" و"الخمود" و"الهمود". وهذا الحل بالنسبة للحديد يتطلب جعل عملية الأكسدة سريعة جداً ويتم ذلك عادة باستعمال عامل مؤكسد قوي مثل حمض النيتروجين المركز (con. HNO₃)
- وكذلك فإن خلط بعض المعادن مع الحديد في سبائك هو من الحلول لمشكلة التآكل، فسبك الحديد مع الكروم والنيكل فيما بالفولاذ الذي لا يتبقع (stainless steel) يؤدي إلى تكوين طبقة من أكسيد الكروم تحمي الحديد من التآكل.

الفصل الثاني والعشرون : التآكل

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزازي

• تغطية سطح الحديد بمادة تحجب هذا السطح عن المحيط الخارجي. ويتم ذلك إما بطلائه بالدهانات العضوية المعروفة بلغة عامة الناس باسم (البوية – paint). أو بطلائه بمعادن أخرى بواسطة إما عملية الطلاء الكهربائي (electroplating) مثل طلائه بأحد المعادن التالية (Cr, Ni, Cu, Ag, Zn, Sn)، أو عملية الطلاء الحراري وذلك بالغمر عند درجات حرارة مرتفعة مثل طلائه بالقصدير أو الخارصين. ويتميز الطلاء بالمعادن على الطلاء بالمواد العضوية (الدهانات) بمقاومته لدرجات الحرارة العالية والمواد الكيميائية المختلفة.

إن المعدن المطلي به الحديد قد يكون هو الأدنى جهد اختزال وفي هذه الحالة سيظل حامياً للحديد حتى لو حدث كسر أو خدش. مثال ذلك طلاء الحديد بالخارصين والحصول على ما يعرف بالحديد المجلفن (galvanized iron) وبالطبع يتوقع أن الخارصين سيتآكل بسهولة أكسدته وهذا يعني – لو أنه يحدث – عدم فائدته لأنه سيزول فيتعرى سطح الحديد مرة أخرى. ولكن الذي يحدث هو أن تأكسد الخارصين يكون على هيئة $Zn(OH)_2$ الذي بدوره يتفاعل مع ثاني أكسيد الكربون الجوي ليكون مركباً معقد التركيب من كربونات وهيدروكسيد الخارصين $(Zn(OH)_2 \cdot ZnCO_3)$ وهذا يكون على هيئة طبقة قوية ملتصقة بشدة على السطح. ولكن لو أن المعدن المطلي به الحديد هو الأعلى جهد اختزال كما هو الحال في تغطية سطوح رقائق الحديد بطبقة

الفصل الثاني والعشرون : التآكل

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزازي

رقيقة من القصدير – وهي الصفائح المعدنية المستعملة لصناعة العلب لكثير من الأطعمة – فإن الأمر يتطلب عدم خدش هذا السطح، لأن ظهور الحديد سيؤدي إلى أكسدته ولن يستطيع القصدير حمايته لأن جهد الاختزال للقصدير هو الأعلى.

الفصل الثالث والعشرون

أنواع خلايا التآكل الكهروكيميائية

23rd Chapter

Types of Electrochemical Cells of Corrosion

الفصل الثالث والعشرون : خلايا التآكل الكهروكيميائية

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزاري

الفصل الثالث والعشرون**أنواع خلايا التآكل الكهروكيميائية**

خلايا التآكل هي خلايا جلفانية تتكون بمجرد ملامسة السطح الفلزي للإليكتروليت بحيث تكون هناك مناطق على السطح الفلزي تتصرف كمناطق أنودية يذوب عندها الفلز ويتآكل، ومناطق أخرى كاثودية يحدث عندها أحد تفاعلات الإختزال، وبعبارة موجزة فإن خلايا التآكل هي خلايا كهربية تتكون أثناء عملية التآكل.

أنواع خلايا التآكل الكهروكيميائية

توجد ثلاثة أنواع من خلايا التآكل التي تسبب التآكل :

(أ) الخلايا الجلفانية Galvanic Cells

(ب) خلايا التركيز Concentration Cells

(ج) الخلايا الإليكترووليتية Electrolytic Cells

أولاً : خلايا التآكل الجلفاني Galvanic Cells

تتكون خلايا التآكل الجلفاني من اتصال معدنين مختلفين (dissimilar metals) أو معدن واحد يتكون من مقطعين مختلفين.

ويحدث التآكل الجلفاني عند تعريض فلزين غير متشابهين لمحلول

إليكترووليتي شريطة أن يكون الفلزان في وضع تلامس كهربي مع

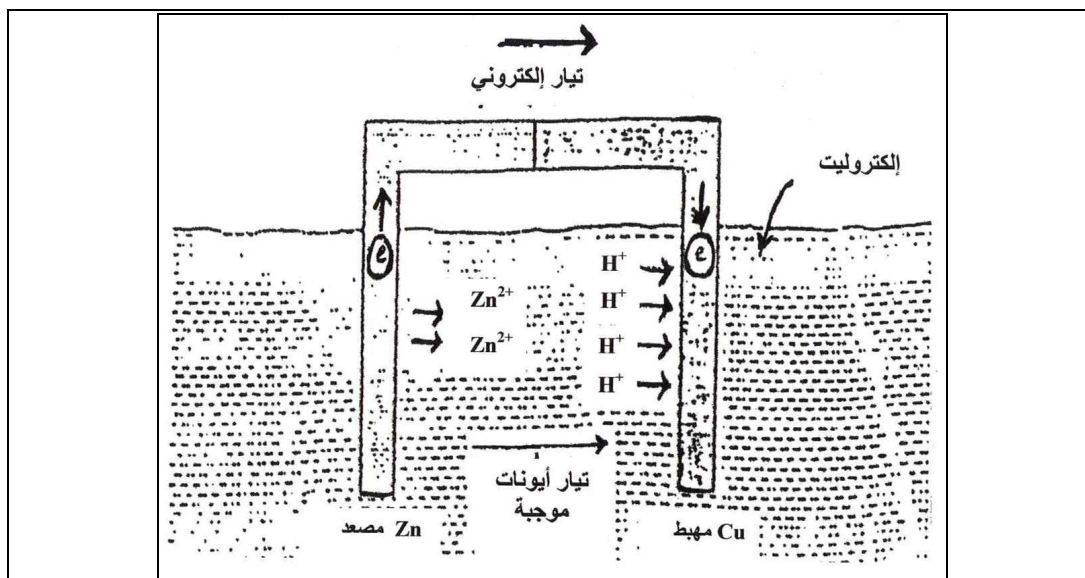
بعضهما البعض (يكون التلامس من خلال أسلاك التوصيل). فالفلز

الفصل الثالث والعشرون : خلايا التآكل الكهروكيميائية

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزازي

الأقل مهبطية (less noble) (الأكثر سالبية) مثل الخارصين (Zn)، سينحل ويكون مصعداً، بينما الفلز الأكثر مهبطية (الأكثر إيجابية) مثل النحاس (Cu)، يكون مهبطاً.

ويمكن أن يشمل التفاعل المهبطي انبعاث هيدروجين أو امتصاص أكسجين، وهذا يعتمد على طبيعة محيط التآكل. ونتيجة للتفاعل المذكور يسري التيار الإلكتروني من المصعد (Zn) خلال الفلز إلى المهبط (Cu)، لكن الإلكترونات تلتقط هناك نتيجة اعتراض الأيونات الموجبة لها. ويتضح أيضاً أن تيار التآكل يتدفق على حساب فلز المصعد المتآكل، بينما يحمى فلز المهبط من تأثير التآكل.



شكل (٢٣-١) : ميكانيكية التآكل الجلفاني.

في المحلول الحامضي يقع التفاعل المهبطي بواسطة عمليات انبعاث الهيدروجين، بينما يقع التفاعل المهبطي بلطف في الوسط المتعادل أو القلوي بواسطة امتصاص الأكسجين.

الفصل الثالث والعشرون : خلايا التآكل الكهروكيميائية

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزازي

ويمكن التعيين بطريقة وصفية أي فلز من الزوج الجلفاني المتآكل (سيصبح مصعداً) من السلسلة الكهروكيميائية، ففي هذه السلسلة نعين الجهود الكهربية القياسية لبعض التراكيز المعنية لأيونات الفلزات دون وجود غشاء أكسيدي على سطوحها على الإطلاق.

وفي المجال التجريبي تكون معظم الفلزات مغطاة بغشاء أكسيدي، وهذا يعمل على إزاحة الجهد الكهربي لمحاليل الفلزات لتأخذ قيمة أكثر إيجابية.

وتظهر بعض الفلزات التي تشكل غشاءً أكسيدياً واقياً جداً على سطوحها جهداً كهربياً أكثر مهبطية من الجهد المبين من قاعدة السلسلة الكهروكيميائية.

مثال توضيحي

يكون الألومينيوم (Al) في الغالب أكثر مهبطية من الخارصين (Zn) رغم أن السلسلة الكهروكيميائية توضح أن الجهد الكهربي المعطى له هو أكثر سالبية بمقدار كبير من جهد الخارصين كما يتضح من القيم التالية لجهود الإختزال القياسية :

$$(E_{Zn}^{\circ} = - 0.763 \text{ V}, E_{Al}^{\circ} = - 1.69 \text{ V})$$

والجدول التالي (جدول ٢٣-١) يوضح تفاعل الأكسدة والإختزال للقطبين في وجود غشاء أكسيدي وفي عدمه.

الفصل الثالث والعشرون : خلايا التآكل الكهروكيميائية

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزازي

جدول (٢٣-١)

خلية جلفانية مؤلفة من قطبي الخارصين والألومينيوم	
خلية تتألف من قطب الخارصين والألومينيوم مع عدم وجود أغشية أكسيدية على السطوح	خلية تتألف من قطب الخارصين والألومينيوم مع وجود غشاء أكسيدي على سطح الألومينيوم
$2 \times [Al(s) \longrightarrow Al^{3+}(aq) + 3e^-]$ $3 \times [Zn^{2+}(aq) + 2e^- \longrightarrow Zn(s)]$	$2 \times [Al^{3+}(aq) + 3e^- \longrightarrow Al(s)]$ $3 \times [Zn(s) \longrightarrow Zn^{2+}(aq) + 2e^-]$
$2Al(s) + 3Zn^{2+}(aq) \longrightarrow 2Al^{3+}(aq) + 3Zn(s)$	$2Al^{3+}(aq) + 3Zn(s) \longrightarrow 2Al(s) + 3Zn^{2+}(aq)$

وجدير بالذكر أن الفلزات والسبائك التي تقع تحت مجموعة واحدة لا تختلف كثيراً في الجهود الكهربية لمحاليلها ولا يوجد خطر في استعمالها متماسة مع بعضها بعضاً. وسيؤدي الوصل (coupling) لفلزين من مجموعتين مختلفتين إلى تآكل جلفاني، فالفلز الأقل مهبطية (الأكثر سالبية) والواقع بالقرب من الطرف المصعدي للسلسلة سيتآكل وكلما ابتعدت الفلزات عن بعضها في السلسلة كلما كان تأثير الهجوم للتآكل أكثر شدة.

ونرى مما تقدم أن السلسلة الجلفانية (جدول ٢٣-٢) هي أكثر قيمة وفائدة من السلسلة الكهروكيميائية (جدول ٢ الفصل السادس) وأن التغيرات الصغيرة في البيئة تعمل على إزاحة الجهد الكهربي في أي من الإتجاهين ويمكن تعيين اتجاه سريان التيار الكهربي الجلفاني

الفصل الثالث والعشرون : خلايا التآكل الكهروكيميائية

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزازي

بواسطة فرق الجهد الكهربائي بين منطقتي المصعد والمهبط للدائرة المفتوحة.

وتعني خصائص الإستقطاب للقطين مقدار التيار الجلفاني. وعلى كل

حال تعمل القوة الدافعة للتآكل على إبقاء التغير في الطاقة الحرة للتفاعل

العام للتآكل.

الفصل الثالث والعشرون : خلايا التآكل الكهروكيميائية

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزازي

جدول (٢٣--٢)

الطرف المتآكل (مصعدية، أو الأقل مهبطية)	
Magnesium	مغنسيوم
Magnesium alloys	سبائك الماغنسيوم
Zinc	خارصين
Aluminium 2S	ألومنيوم
Cadmium	كادميوم
Aluminium 24S-T	ألومنيوم
Steel or iron	فولاذ أو حديد
Cast iron	حديد مطاوع
13% Cr-iron (active)	حديد - كروميوم (فعال)
Ni-resist	نيكل - مقاوم
18% Cr - 8 % Ni steel (active)	كروميوم - فولاذ (فعال)
18%Cr - 8%Ni - 3% Mo Steel (active)	كروميوم - نيكل - فولاذ (فعال) سبيكة هاستيلوي (فعال)
Hastelloy (active) (62% Bi, 18%Cr, 15%Mo)	سبيكة هاستيلوي (فعال)
Lead -tin solders	لحام رصاص - قصدير
Lead	رصاص
Nickel (active)	نيكل (فعال)
Inconel (active) (80% Ni - 13% Cr - 7% Fe)	سبيكة إنكونيل (فعال)
Hastelloy A (60% Ni , 20% Mo, 20% Fe)	سبيكة هاستيلوي
Hastelloy B (65% Ni, 30% Mo, 5% Fe)	سبيكة هاستيلوي
Chorimet 2 (66% Ni, 32% Mo, 1% Fe)	كلوريميت
Brasses (Cu-Zn)	سبيكة النحاس الأصفر
Copper	نحاس
Bronzes (Cu-Sn)	سبيكة من النحاس والقصدير (البرونز)
Copper -Nickel alloys	سبيكة نحاس - نيكل
Monel	مونيل
Silver solder	لحام فضة
Nickel (passive)	نيكل (غير فعال)
Inconel (passive)	سبيكة إنكونيل (غير فعال)
13% Cr -iron (passive)	حديد - كروم (غير فعال)
18% Cr - % Ni, Steel (passive)	فولاذ - نيكل - كروم (غير فعال)
Hastelloy C (passive)	سبيكة هاستيلوي (غير فعال)
Chlorimet 3 (62% Ni, 18 % Cr, 18% Mo... (passive)	كلوريميت (غير فعال)
Silver	فضة
Titanium	تيتانيوم
Graphite	جرافيت
Gold	ذهب
Platinum	بلاتين

الطرف المحمي (مهبطي - الأكثر مهبطية).

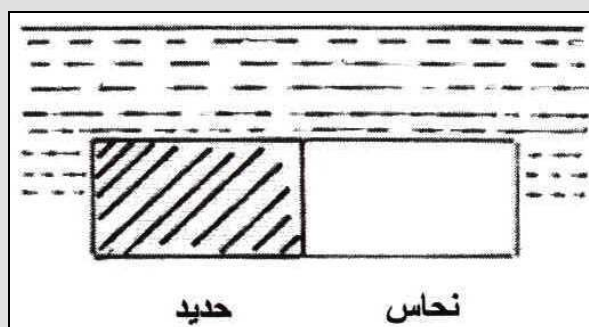
الفصل الثالث والعشرون : خلايا التآكل الكهروكيميائية

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزازي

مزيد من القراءة

خلايا تآكل مكونة من فلزات غير متماثلة

يتكون هذا النوع من الخلايا عندما يتواجد فلزان مختلفين في حالة تلامس ومغمورين في محلول إلكتروليتي. ويقصد بفلزين مختلفين أي فلزين مختلفي المواقع في السلسلة الكهروكيميائية، وعلى هذا الأساس يكون أحدهما سابق في السلسلة الكهروكيميائية والآخر لاحق له. ويكون الفلز السابق أشد نشاطاً وأكثر ميلاً للتآين ولذلك يتصرف كأنود، بينما يكون الفلز اللاحق أقل نشاطاً وأقل ميلاً للتآين ولذلك يتصرف ككاثود ويحدث عنده أحد التفاعلين : إما تصاعد للهيدروجين أو امتصاص للأكسجين وذلك حسب طبيعة الوسط الأكل أهو قاعدي أم متعادل أم حامضي، ويمكن تمثيل هذا النوع من الخلايا بالرسم الموضح بالشكل (٢٣-٣):

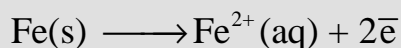


شكل (٢٣-٣)

الفصل الثالث والعشرون : خلايا التآكل الكهروكيميائية

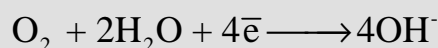
إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزازي

فعد الأنود يحدث ذوبان للحديد وفقاً للمعادلة التالية :

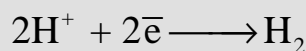


أما عند الكاثود النحاسي فيحدث إما :

امتصاص للأكسجين :

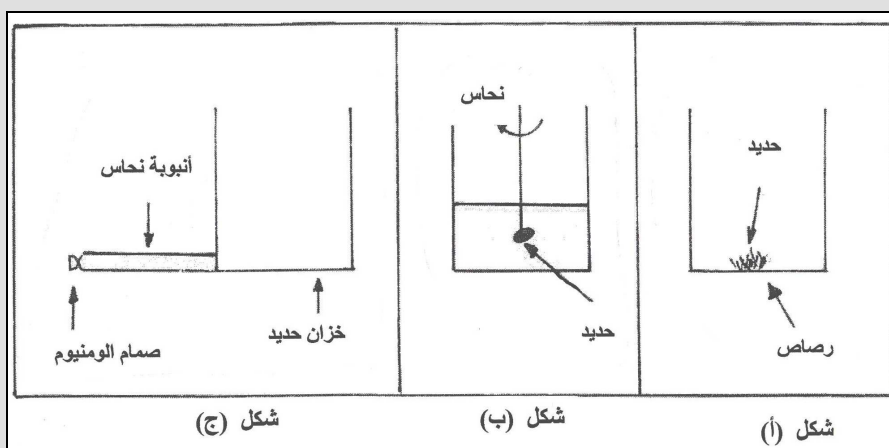


أو تصاعد للهيدروجين :



وذلك تبعاً للأس الهيدروجيني (pH) للإلكتروليت.

ويحدث تآكل الفلزات الغير متماثلة في الحياة العملية وذلك عندما تتعرض فلزات متماثلات في حالة تلامس لفعال إلكتروليت، ولذلك يراعى في تصميم الأجهزة والمعدات وجود فلزين غير متماثلين في حالة تلامس وخاصة إذا كان هناك احتمال تعرضها لفعال إلكتروليت كما في حالة الأمثلة (شكل أ، ب، ج) التي توضحها الأشكال (أ، ب، ج) بالشكل (٤-٢٣) التالية.

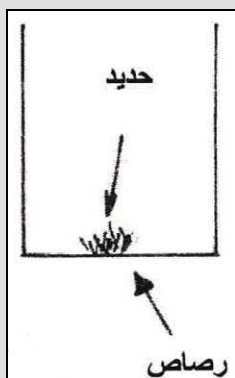


شكل (٤-٢٣)

الفصل الثالث والعشرون : خلايا التآكل الكهروكيميائية

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزازي

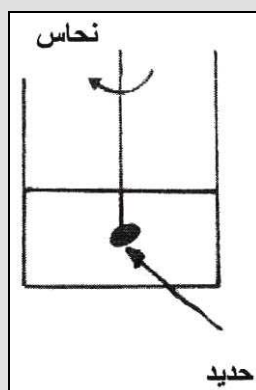
الشكل (٢٣-٤ أ) :



شكل (٢٣-٤أ)

يمثل خزاناً من الحديد به ثقب، فمن الخطأ سد هذا الثقب بفلز مثل الرصاص (Pb) أو القصدير (Sn)، فهذه الفلزات لاحقة بالحديد في السلسلة الكهروكيميائية ويتبع ذلك تكون خلية تآكل يكون الأنود فيها هو خزان الحديد الذي سوف يتآكل مؤدياً إلى تداخل أيونات الحديد الناتجة من التآكل مع محتويات الخزان مما قد يفقدها قيمتها على الإطلاق ولذلك يجب إجراء سد هذا الثقب عن طريق اللحام الكهربائي بفلز الحديد.

الشكل (٢٣-٤ ب) :



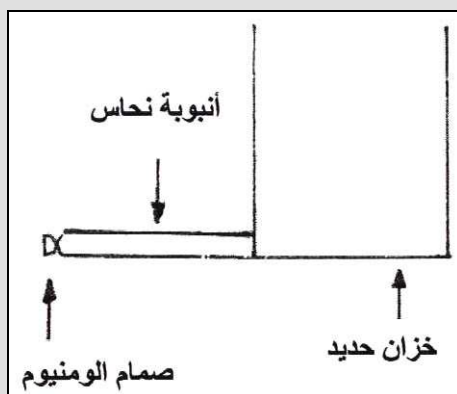
شكل (٢٣-٤ب)

الفصل الثالث والعشرون : خلايا التآكل الكهروكيميائية

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزازي

يمثل مقلب محوره من النحاس ومروحة من الحديد وهذا التصميم أيضاً ليس بالتصميم الجيد إذ أن هذا المقلب بمجرد ملامسته لمحلول إلكتروليتي فإنه سوف تتكون خلية تآكل يكون أنودها المروحة الحديدية التي تأخذ في التآكل مما يؤدي الى تناقص قوتها، ويكون تصحيح هذا الوضع عن طريق صنع كل من المروحة والعمود من نفس الفلز.

الشكل (٢٣-٤ ج) :



شكل (٢٣-٤ ج)

يمثل أنبوبة من النحاس مركب عليها صمام من الألومنيوم متصل بخزان من الحديد، وهو تصميم سيء من حيث اختيار مواد الإنشاء والتشييد :

- فعند تلامس الألومنيوم (Al) مع النحاس (Cu) تتكون خلية تآكل ينتج عنها تآكل الصمام "الألومنيوم"

الفصل الثالث والعشرون : خلايا التآكل الكهروكيميائية

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزازي

■ وعند ملتقى الأنبوبة النحاسية (Cu) مع الخزان الحديد (Fe) تتكون خلية تآكل أخرى ينشأ عنها تآكل الخزان نفسه، ولتفادي هذا التآكل يجب أن تكون المجموعة كلها مصنوعة من فلز واحد إن أمكن أو مصنوعة من فلزات متقاربة إلى حد كبير في السلسلة الكهروكيميائية.

ويمكن لخلايا التآكل المتكونة من فلزات غير متماثلة أن تتكون موضعياً إذا كان الجسم الفلزي عبارة عن سبيكة مكونة من فلزين أو أكثر فإننا نجد أن السطح يتحول إلى عدد لانهاهي من خلايا التآكل بمجرد غمره في محلول إلكتروليتي.

مثال توضيحي

عند غمر سبيكة من النحاس الأصفر (سبيكة مؤلفة من النحاس والخرصين) في محلول إلكتروليتي يتحول السطح إلى عدد لانهاهي من خلايا التآكل تمثل ذرات الخارصين الأنود وتذوب بينما تمثل ذرات النحاس الكاثود وتحدث عندها تفاعلات الإختزال.

ومن ناحية أخرى نجد أن الحراريات مقاومة للتآكل وتملك أيضاً خواص جيدة في درجات الحرارة المرتفعة، ويمكن كذلك أن تكون عالية المتانة والصلادة ولكنها بصفة عامة هشّة ولها قيمة منخفضة لمتانة الشد، وهي شديدة الهشاشة في مجابهة الصدمات.

على ضوء ما تقدم فإن المواد غير الفلزية تستخدم أساساً للتحكم في التآكل فقط على صورة تغطيات وتبطينات.

الفصل الثالث والعشرون : خلايا التآكل الكهروكيميائية

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزازي

وكثيراً ما يفهم أن الفولاذ الغير قابل للصدأ (stainless steel) مقاوم تماماً للتآكل ولعل ذلك بسبب تسميته – وعليه يمكن استخدامه في جميع الأحوال ولكافة الأغراض والتطبيقات، ولكن يجب أن يكون معلوماً أن الفولاذ الغير قابل للصدأ هو اسم عريض لقطاع ضخم من عدة سبائك للحديد والتي تتضمن في تركيبها فلز الكروم.

ويساعد تواجد فلز الكروم في الفولاذ على مقاومة هذه السبائك لفعل الأحماض المؤكسدة مثل حامض النيتريك (HNO_3).

■ إن هذا الفولاذ يكون أقل مقاومة للوسط الذي يحتوي على أيونات الكلوريدات (Cl^- ions) وأكثر استعداداً للتآكل التشقي في المناطق المجهدة عند الفولاذ الخالي – أي الخالي من الكروم – والمحتوي على نسبة منخفضة من الكربون.

■ مقاومة الفولاذ الغير قابل للصدأ لعملية التآكل تعتمد أساساً على قابليته لاكتساب صفة السلبية، وبالتالي يكون أيضاً أكثر استعداداً لتآكل الفجوات، وتآكل الثقوب والنقر على الفولاذ الخالي.

مما سبق يتضح أن استخدام الفولاذ الغير قابل للصدأ - اعتماداً فقط على تسميته - دون دراية بخواصه التآكلية الفعلية قد يقودنا الى العديد من الأخطاء الجسيمة.

■ ومن سوء الفهم للفولاذ الذي لا يصدأ أنه من المعتقد والشائع أنه طالما أن الفولاذ الغير قابل للصدأ غير مغناطيسي فلا بد أن يكون والحالة هذه ذا مقاومة عالية للتآكل عن السبائك المغناطيسية.

الفصل الثالث والعشرون : خلايا التآكل الكهروكيميائية

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزازي

وعموماً فإن بعض الفلزات تؤدي عملها بصورة أفضل تحت ظروف معينة عن الفلزات الأخرى، وهذا يعني أنه يجب اختبار الفلز أو السبيكة وفقاً لظروف التشغيل وأيضاً خواصها التآكلية.

■ ومما سبق فإن الفولاذ الغير قابل للصدأ يقاوم تأثير محاليل الأحماض المؤكسدة مثل حامض النيتريك، بينما نجد أن النيكل (Ni) وسبائكه جيدة التحمل لتأثير المحاليل القلوية مثل محاليل الصودا الكاوية (NaOH).

■ أما سبيكة المونيل فإنها تقاوم التآكل بفعل حامض الهيدروكلوريك (HCl) والمعروف بشدة مهاجمته للكثير من المواد المعروفة بمقاومتها للتآكل مثل الزجاج.

■ ويعتبر الرصاص (Pb) من الفلزات المقاومة لتأثير حامض الكبريتيك (H_2SO_4) المخفف إذا كان الحامض راکداً أو ساكناً، ولكنه سرعان ما يتأثر بفعل الحامض إذا كانت هناك حركة لمحلول الحامض أو الفلز نفسه داخل الحامض أو في ملامسته.

■ ويمتاز الألومنيوم (Al) بمقاومته الجيدة للأحوال والتأثيرات الجوية المختلفة.

■ ويستخدم القصدير (Sn) كأوعية أو أنابيب لحفظ الماء المقطر النقي جداً والمستخدم في قياسات التوصل الكهربى – ذلك أنه في هذه الظروف يكون خاملاً تماماً.

■ ويمكن استعمال الفولاذ العادي في حفظ حامض الكبريتيك المركز إلا أن المخفف منه والمشبع بالهواء يتفاعل مع الفولاذ بسهولة.

الفصل الثالث والعشرون : خلايا التآكل الكهروكيميائية

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزازي

■ ويمكن الإستفادة من فلز التيتانيوم (Ti) في مقاومة المحاليل المؤكسدة القوية الساخنة. وربما كان فلز التيتانيوم من أحسن الفلزات مقاومة لمعظم الأحماض في جميع التراكيز وجميع درجات الحرارة وبما أن خاصيته هذه توازي إلى حد ما خاصية الزجاج في مقاومته للتآكل فإن التيتانيوم يستخدم كمادة مبطنة للأوعية بدل الزجاج، إلا أن فلز التيتانيوم يتأثر بحامض الهيدروكلوريك (HCl) والمحاليل القلوية المركزة.

أمثلة توضيحية للتآكل الجلفاني الناتج من معدنين مختلفين

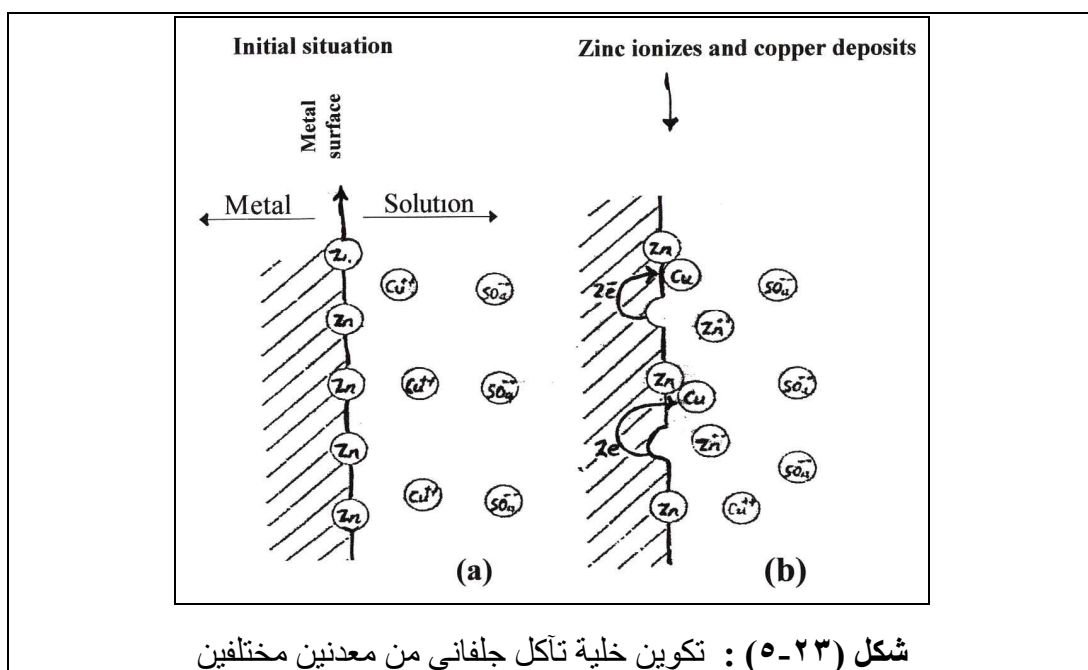
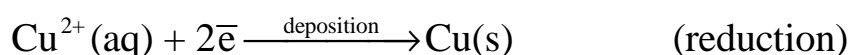
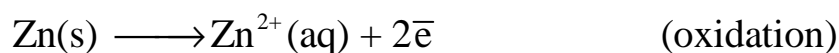
Dissimilar Metal Corrosion

الفصل الثالث والعشرون : خلايا التآكل الكهروكيميائية

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزازي

مثال توضيحي (١)

إذا وجدت عينة تتكون من معدنين مختلفين مثل الخارصين والنحاس (النحاس يمكن أن يتواجد على هيئة شوائب في فلز الخارصين) ومغمورين في محلول حامضي (acid solution)، ونتيجة للاختلاف في الجهد الكهربائي لكل من النحاس والخارصين تتكون خلية جلفانية (galvanic cell)، وينتج تيار كهربائي بين الخارصين (أنود) والنحاس (كاثود) وتحدث التفاعلات التالية عند كل من الأنود والكاثود :



شكل (٢٣-٥) : تكوين خلية تآكل جلفاني من معدنين مختلفين

وفي مثل هذه الخلية الجلفانية نجد أن سرعة التآكل وقوة التيار المار في الخلية تعتمد على العوامل التالية :

(أ) فوق جهد الهيدروجين للكاثود (النحاس) Hydrogen Overvoltage

الفصل الثالث والعشرون : خلايا التآكل الكهروكيميائية

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزازي

إن فوق جهد الهيدروجين (hydrogen overvoltage) للكاثود كلما كان منخفضاً يقابله زيادة في سرعة التآكل لأن اختزال أيون الهيدروجين على أي فلز تعتمد على العلاقة التالية :

$$E_H = - 0.0591 \log [H^+] + \eta_{H_2}$$

حيث η_{H_2} : فوق جهد الهيدروجين.

(ب) كلما كان جهد المصعد (الأنود) أكثر سالبية كلما ازدادت سرعة التآكل.

(ج) كلما كانت المقاومة بين الأنود والكاثود صغيرة كلما ازدادت سرعة التآكل.

مثال توضيحي (٢)

يمكن توضيح التآكل الناتج من معدنين مختلفين بالمثل التالي :

خلية تتكون من معدن وعليه طلاء زنك (zinc plate) ومغمور في زيادة من محلول كبريتات النحاس. وطبقاً للسلسلة الكهروكيميائية نجد أن جهد الخارصين ($E_{Zn}^{\circ} = - 0.763 \text{ V}$) أكثر سالبية بالمقارنة بالنحاس ($E_{Cu}^{\circ} = + 0.337 \text{ V}$). ولذلك نجد أن الخارصين يبدأ في التأين (التآكل) ويتحول إلى أيونات في محلول كبريتات النحاس، ونتيجة لذلك نجد أن أيونات النحاس تختزل ($Cu^{2+}(aq) + 2e^- \xrightarrow{\text{deposition}} Cu(s)$) وتتحول إلى فلز

الفصل الثالث والعشرون : خلايا التآكل الكهروكيميائية

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزازي

النحاس على سطح الخارصين المتوفر، وتستمر عملية ذوبان ذرات الخارصين $(\text{Zn(s)} \rightarrow \text{Zn}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{e}^-)$ وتحولها الى أيونات، وأيونات النحاس تختزل وترسب $(\text{Cu}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{e}^- \xrightarrow{\text{deposition}} \text{Cu(s)})$ بجوار ذرات الخارصين، وعلى هذا تتكون خلايا تآكل على سطح الخارصين ويتآكل الخارصين ويتحول الى كبريتات خارصين وترسب النحاس. ويقال إن الخارصين أصبح أنوداً للنحاس في محلول كبريتات النحاس.

وعلى هذا النوع من التآكل يمكن القول :

ليس من الحكمة أن يسمح بتلامس بين معدن ومحلول لمعدن آخر يكون جهده القطبي أكثر إيجابية بالمقارنة بالمعدن الملامس للمحلول).

وعلى هذه القاعدة نجد أنه :

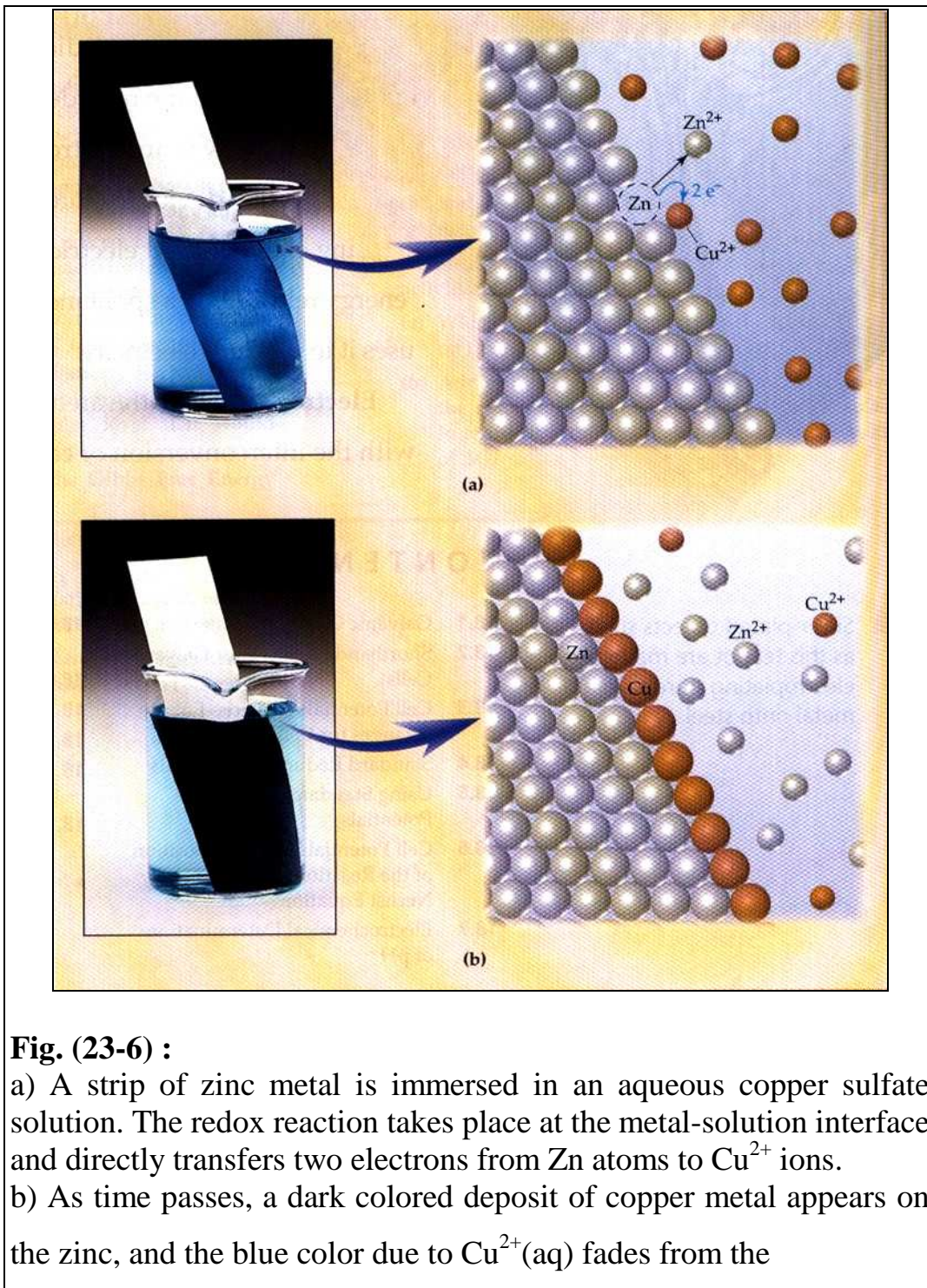
▪ لا يصلح حفظ كبريتات النحاس في إناء مصنوع من الخارصين أو الصلب (لماذا؟) ولكن يمكن حفظهما في إناء مصنوع من النحاس. ولبيان السبب في ذلك دعنا نلقي نظرة على جهود الإختزال القياسية :

$$(E_{\text{Zn}}^{\circ} = - 0.763 \text{ V} , E_{\text{Cu}}^{\circ} = + 0.337 \text{ V})$$

(أنظر الأشكال (٦-٢٣، ٧-٢٣) : أثر محلول النحاس على قضيب الخارصين الصلب.

الفصل الثالث والعشرون : خلايا التآكل الكهروكيميائية

إعداد / د. عمر بن عبد الله الهزازي



الفصل الثالث والعشرون : خلايا التآكل الكهروكيميائية

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزازي

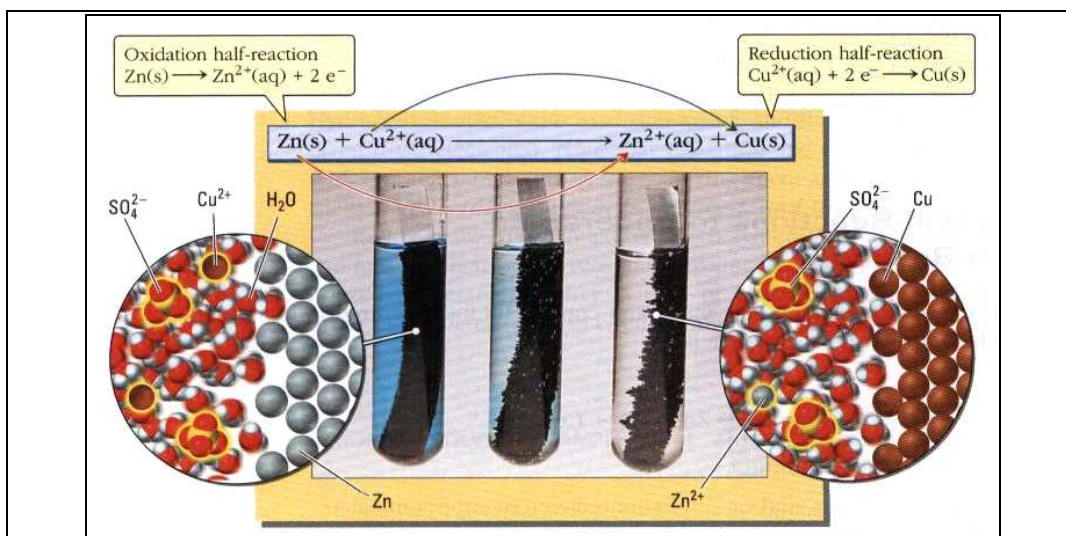
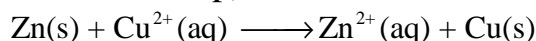


Fig. (23-7) : An oxidation-reduction. A strip of zinc is placed in a solution of copper (II) sulfate (left). The zinc reacts with the copper (II) ions to produce copper metal (the brown-colored deposit on the zinc strip) and zinc ions in solution.



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 in aqueous solution are colorless.

من الجهود السابقة، وبسبب أن جهد الخارصين (الوعاء الحاوي) أكثر سالبية من أيونات المعدن (Cu^{2+}) فإن الخارصين سيتآكل ويقابله اختزال لأيونات النحاس. وهذا يعني تلوث المحلول بأيونات الخارصين. ■ وكذلك لا يمكن حفظ نترات الفضة (AgNO_3) في إناء مصنوع من النحاس (لماذا؟).

وللإجابة على هذا السؤال سنستعرض جهود الإختزال القياسية :

$$(E_{\text{Cu}}^{\circ} = + 0.337 \text{ V}, E_{\text{Ag}}^{\circ} = + 0.799 \text{ V})$$

الفصل الثالث والعشرون : خلايا التآكل الكهروكيميائية

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزازي

ومنه فإن أيونات الفضة سوف تختزل وتترسب الفضة على سطح النحاس $(Ag^+(aq) + e^- \xrightarrow{\text{deposition}} Ag(s))$ ، ومن الناحية الأخرى يذوب فلز النحاس ويتحول إلى أيونات نحاس (Cu^{2+}) $(Cu(s) \rightarrow Cu^{2+}(aq) + 2e^-)$ ويصبح محلول نترات الفضة ملوثاً بأيونات النحاس.

٢) وجود الشوائب (presence of impurities)

وجود شوائب مثل الأكاسيد (oxides) والكبريتيدات (sulphides) تؤدي إلى تكوين خلية جلفانية محلية (local galvanic cell).

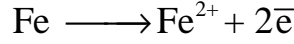
مثال توضيحي

إذا كان لديك قطعة من الحديد، وقد تم تكوين أكسيد على سطحها بتسخينها في الهواء. فإذا حدث لهذا الأكسيد كسر (crack) تحت أي ظروف في أي منطقة وكانت العينة معرضة لمحلول من كلوريد الصوديوم (NaCl) المحتوي على (O_2) ، فتكون النتيجة تكوين خلية جلفانية محلية وينتج تيار بين الأكسيد (كاثود) ومعدن الحديد (أنود) كما هو موضح بالمعادلات التالية:

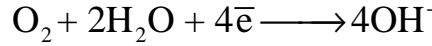
الفصل الثالث والعشرون : خلايا التآكل الكهروكيميائية

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزازي

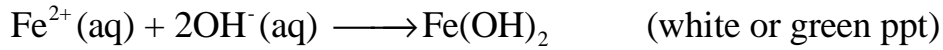
at anode :



at cathode :



ثم يتكون راسب من هيدروكسيد الحديدوز في منطقة الأنود ويتحول الى الأكسيد في وجود وفرة من الأكسجين كما هو موضح بالمعادلات التالية :



٣) التأثير الحراري على المعدن

إذا تمت معالجة أي معدن أو سبيكة حرارياً عند نقط مختلفة من المعدن فيمكن أن يؤدي هذا الى فرق في الجهد بين أي نقطتين على المعدن ومن ثم تكوين خلايا جلفانية محلية عند تعرض المعدن لأي إلكتروليت أو للهواء الجوي.

مثال توضيحي :

الصلب المحتوي على (Cr % 18) و (Ni % 8) والمعروف بأن الصلب لا يصدأ، ولكن إذا ما تم تسخين هذه السبيكة إلى درجة حرارة (700 °C) كما يحدث غالباً في عمليات اللحام فإن الكروم الموجود

الفصل الثالث والعشرون : خلايا التآكل الكهروكيميائية

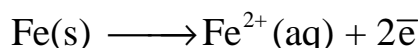
إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزازي

على الحدود البلورية يميل إلى الانفصال على صورة كربيد، تاركاً تكون شبكي ضعيف لذلك تصبح السبيكة معرضة للتآكل، ووجد أن السبب الرئيسي لهذا هو أن جزيئات كربيد الكروم (Cr_3C_2 or Cr_7C_3) تعمل كمناطق مهبطية (كاثود) ذات كفاءة عالية.

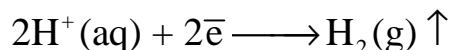
٤) التأثير الكيميائي على المعدن

إذا تم وضع قطعة من الحديد في حمض كبريتيك مخفف (H_2SO_4) فإن الإختلاف الموضعي للخواص الكيميائية والفيزيائية لقطعة الحديد وما حولها يؤدي الى تكوين مساحات مصعدية (أنودية) وأخرى مهبطية (كاثودية) على نفس قطعة الحديد، وفي النهاية تتآكل قطعة الحديد وتتلاشى من المحلول وتكون التفاعلات على سطح المعدن كما يلي :

at anodes :



at cathodes :



ومعنى هذا، أن الحديد يتآكل ويتحول الى أيونات حديدوز (Fe^{2+}) ويتصاعد غاز الهيدروجين. وإذا تم تبخير المحلول الناتج نجد ترسيب بلورات من كبريتات الحديدوز ($FeSO_4$).

الفصل الثالث والعشرون : خلايا التآكل الكهروكيميائية

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزاري

ثانياً : التآكل التركيبي للخلية (خلايا التركيز)

يحدث التآكل التركيبي للخلية بسبب التأثير الإلكتروليتي على سطح الفلز حينما يتعرض لمحلول إلكتروليتي :

- ذي تراكيز مختلفة

- أو ذي تهوية متباينة.

وتنتج الاختلافات المحلية في تركيز أيونات الفلز عن الاختلافات المحلية في :

- درجة الحرارة.

- التهوية (المزج بالهواء) غير الكافية.

- الإنتشار البطيء لأيونات الفلز الناتجة عن عملية التآكل.

ويتواجد الاختلاف في جهود المحلول عندما تتعرض منطقتان أو أكثر من سطح الفلز لبيئة تآكل ذات تراكيز مختلفة لأيونات الفلز.

١) خلايا التآكل الناتج من الاختلاف في تركيز الأكسجين (خلايا**التهوية التفاضلية) : Differential Oxygen Concentration**

تعتبر التهوية التفاضلية من أهم أنواع التآكل التركيبي للخلية.

وتحدث التهوية التفاضلية عندما يتعرض جزء ما من الفلز لهواء متباين (متفاوت) التركيز عن الأجزاء الأخرى (إمداد غير منتظم للأكسجين على سطح المعدن الواحد). وهذا يسبب اختلافاً في الجهود الكهربية بين المناطق المهواة.

الفصل الثالث والعشرون : خلايا التآكل الكهروكيميائية

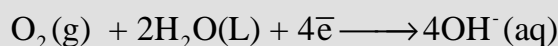
إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزازي

وقد أصبحت هناك حقيقة تجريبية تقول :

(إن المناطق الواقعة على سطح الفلز حيث يكون تركيز الأكسجين منخفضاً هي مناطق مصعدية (تتآكل)، والمناطق ذات التركيز العالي للأكسجين هي مناطق مهبطية (يحصل على سطحها اختزال أكسجين). ومن هنا نجد أن التهوية التفاضلية لسطح الفلز تسبب تياراً كهربياً يسمى تيار التهوية التفاضلية (current of differential aeration) .

إذا اختلف تركيز الأكسجين في منطقة على سطح المعدن عن منطقة أخرى نجد اختلاف الجهد بين هاتين المنطقتين، وهذا يؤدي الى تكوين خلايا تركيز (concentration cells) ويكون الكاثود هو القطب الموجود في المنطقة الغنية بالأكسجين ويكون الأنود هو القطب الموجود في المنطقة الأقل تركيزاً في الأكسجين.

ويتكون قطب أكسجين (oxygen electrode) على سطح المعدن وتفاعل اختزاله يعطى من المعادلة التالية :



$$E_{\text{O}} = E_{\text{O}}^{\circ} - \frac{0.0591}{4} \log \frac{[\text{OH}^-]^4}{P_{\text{O}_2}}$$

$$E_{\text{O}} = E_{\text{O}}^{\circ} - \frac{0.0591}{4} \log [\text{OH}^-]^4 - \frac{0.0591}{4} \log \frac{1}{P_{\text{O}_2}}$$

$$E_{\text{O}} = 0.401 - \frac{0.0591}{4} \log [\text{OH}^-]^4 + \frac{0.0591}{4} \log P_{\text{O}_2}$$

حيث (P_{O_2}) الضغط الجزئي للأكسجين المتزن مع الأكسجين الذائب في المحلول الإليكتروليتي.

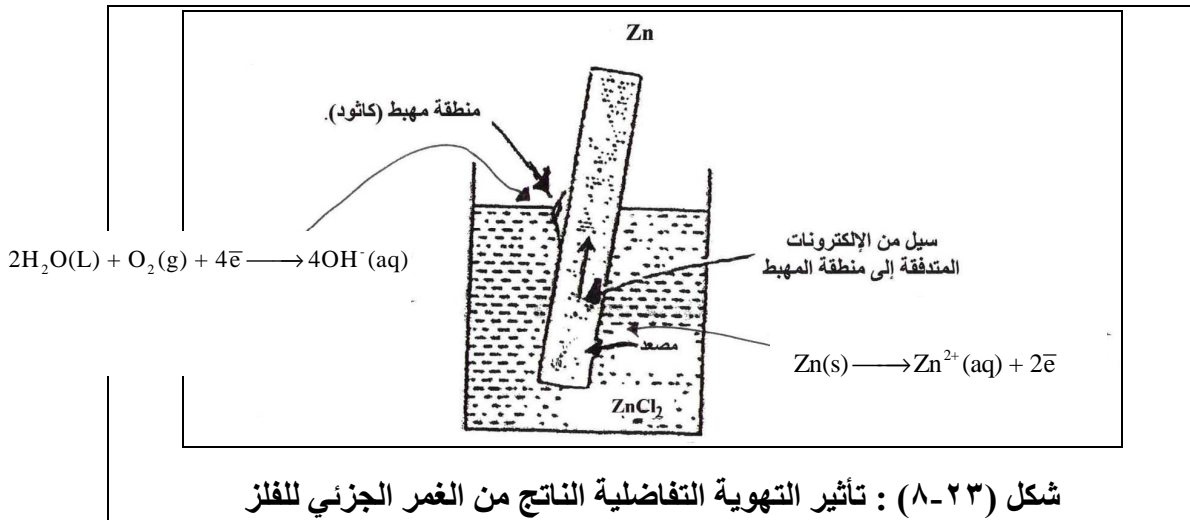
الفصل الثالث والعشرون : خلايا التآكل الكهروكيميائية

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزازي

وتعمل التهوية التفاضلية عملية التآكل للفلزات المغمورة جزئياً في محلول ينخفض فقط عن خط الماء.

مثال توضيحي (١)

إذا غمرت قطعة من فلز ما (مثل الخارصين) جزئياً في محلول مخفف من ملح كلوريد الخارصين ($ZnCl_2$) ولم يهوى المحلول (شكل ٢٣-٨)، فإن الأجزاء الواقعة فوق (وبالقرب من) خط الماء تنهوى بشدة بسبب التركيز الزائد للأكسجين في هذه المنطقة، وهكذا تصبح هذه الأجزاء مهبطية، أما الأجزاء المغمورة لأعماق أكبر فإنها بالطبع تقع تحت فعل تركيز أقل من الأكسجين وعندئذ تصبح مصعدية



من هنا نجد أن اختلافاً في الجهود الكهربائية قد نتج مما يسبب سريان تيار كهربائي بين منطقتين مختلفتين في التهوية، فينحل الخارصين على المناطق المصعدية، ويعمل الأكسجين على شد الإلكترونات نحو المناطق المهبطية من أجل تكوين أيونات هيدروكسيد. وهكذا تغلق

الفصل الثالث والعشرون : خلايا التآكل الكهروكيميائية

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزازي

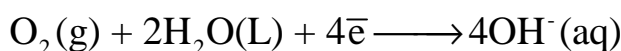
الدائرة الكهربية عن طريق هجرة الأيونات خلال الإلكتروليت وتتدفق الإلكترونات خلال الفلز من المصعد الى المهبط. ويعتمد مقدار التيار الكهربي الناتج عن هذا النوع من التآكل على كمية الأكسجين الموجودة التي لا تنفذ تماماً.

مثال توضيحي (٢)

بوضع قطبين من الحديد في محلول كلوريد بوتاسيوم ثم توصيل القطبين بأميتر بواسطة سلك (wire) (شكل ٢٣-٩) وتقسيم الحوض بين القطبين بواسطة حاجز مسامي ووضع أنبوبتين متصلتين بمصدر واحد من الأكسجين، ووضع مفتاح ثلاثي عند نقطة اتصالهما يسمح بمرور الأكسجين في إحدى الأنبوبتين بجهة واحدة من الحوض وجد الآتي :

(١) عند امرار تيارات من الأكسجين في كلا الجزئين فإن الأميتر لا يتأثر ولا يوجد دليل على مرور تيار.

(٢) عند مرور الأكسجين في الجزء (أ) يتحول الحديد الى مهبط ويتم اختزال الأكسجين على قطب الحديد الموجود في هذا الجزء وهو تيار التآكل (corrosion current) :



ويتحول قطب الحديد في الجزء (ب) إلى أنود ويذوب المعدن :

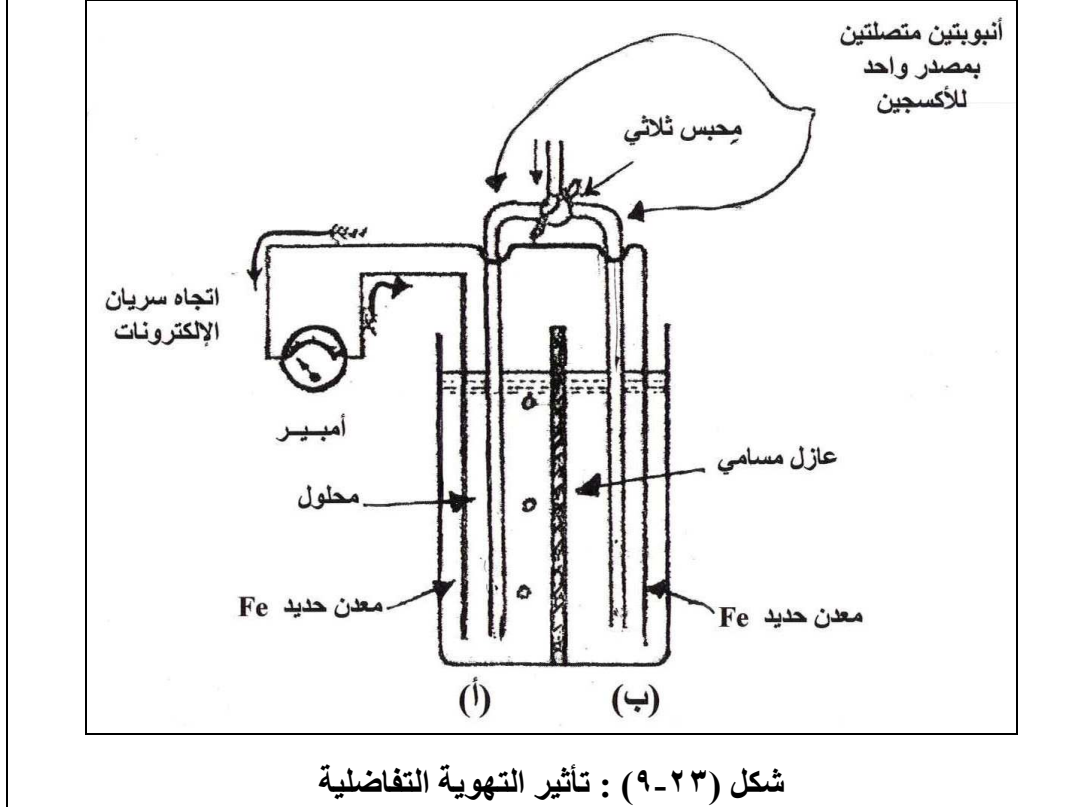


(ج) عند مرور التيار في الجزء (ب) يتحول قطب الحديد في هذا الجزء إلى مهبط ، وبإيقاف مرور الأكسجين في الجزء (أ) يتحول الحديد فيه

الفصل الثالث والعشرون : خلايا التآكل الكهروكيميائية

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزازي

إلى أنود. وعند إعادة التجربة باستعمال الخارصين بدلاً من الحديد نحصل على نفس النتائج.



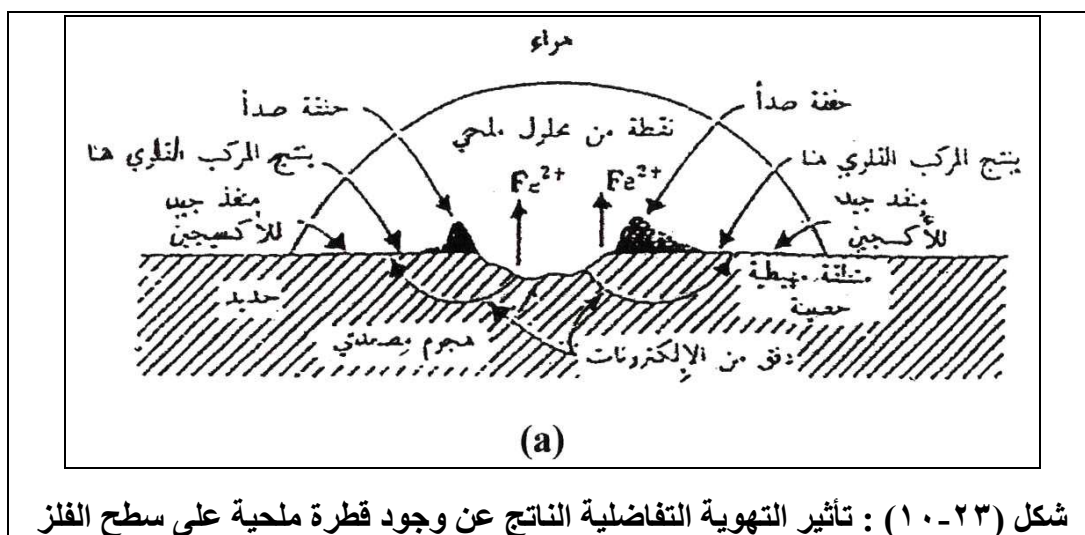
الفصل الثالث والعشرون : خلايا التآكل الكهروكيميائية

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزازي

مثال توضيحي (٣) :

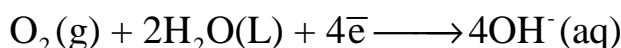
تآكل القطرة Corrosion by Drops

يتعرض الحديد للتآكل بفعل قطرات من الماء أو قطرات من محلول ملحي (شكل ٢٣-١٠)، فالمناطق المغطاة بالقطرات تنحصر عن منفذ الأكسجين وتصبح مصعدية بالنسبة للمناطق المعرضة بحرية للهواء.



شكل (٢٣-١٠) : تأثير التهوية التفاضلية الناتج عن وجود قطرة ملحية على سطح الفلز

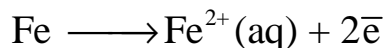
ينتج هذا النوع من التآكل نتيجة للاختلاف في تركيز الأكسجين في المناطق المختلفة لقطرة من كلوريد البوتاسيوم (KCl) على سطح شريحة من الحديد الصلب، ونجد أن التآكل يحدث عند مركز القطرة، وهذا يحدث نتيجة اختلاف تركيز الأكسجين في المناطق المختلفة للقطرة. فنجد في الأجزاء الخارجية للقطرة يكون تركيز الأكسجين أكثر وتصبح هذه المناطق مهبطاً (كاثوداً) ويتم اختزال الأكسجين كما يلي :



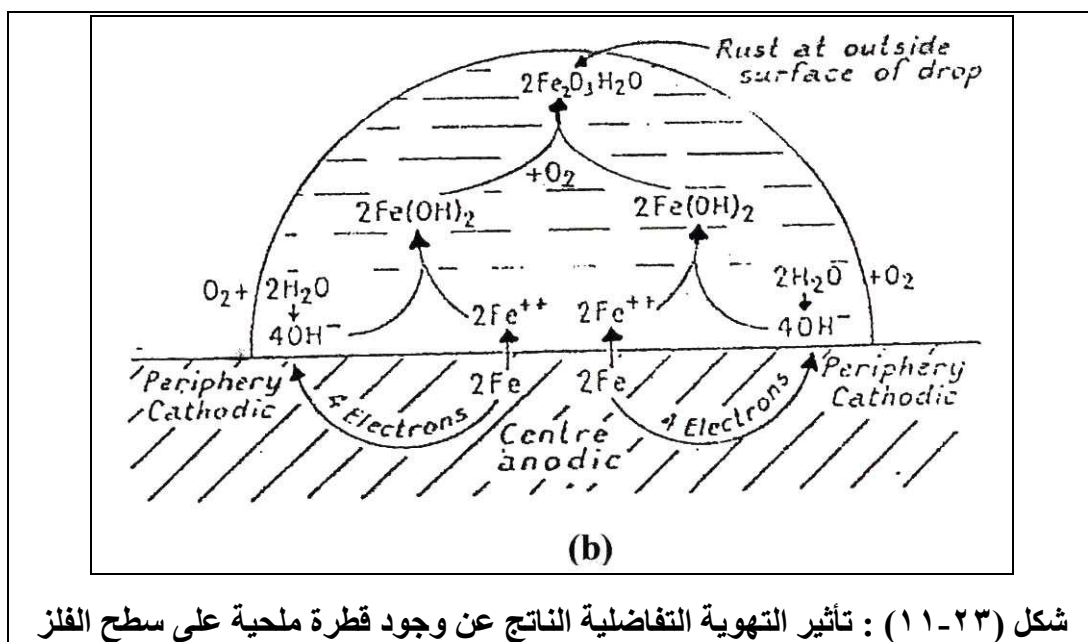
الفصل الثالث والعشرون : خلايا التآكل الكهروكيميائية

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزازي

وفي مركز القطرة يكون تركيز الأكسجين أقل وعلى هذا تكون هذه المنطقة دائماً مصعداً (أنوداً) ويذوب المعدن ويتآكل :

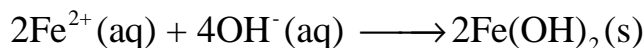


ونتيجة لهذا الاختلاف في تركيز الأكسجين في المناطق الخارجية (كاثود) ووسط القطرة (أنود) ينشأ تيار كهربائي بين مركز القطرة (أنود) والأجزاء الخارجية (كاثود) كما في الشكل (٢٣-١١).

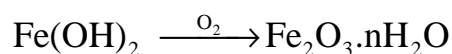


شكل (٢٣-١١) : تأثير التهوية التفاضلية الناتج عن وجود قطرة ملحية على سطح الفلز

وتتفاعل نواتج الأنود والكاثود ويتكون هيدروكسيد الحديدوز :



وفي وجود زيادة من الأكسجين يتحول الهيدروكسيد إلى أكسيد الحديد : (rust)



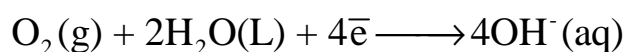
الفصل الثالث والعشرون : خلايا التآكل الكهروكيميائية

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزازي

مثال توضيحي (٤) :

تآكل ألواح المعادن الرأسية Corrosion of Vertical Sheets

تتعرض ألواح الصلب الرأسية المغموسة جزئياً في محلول كلوريد الصوديوم أو البوتاسيوم أو الكبريتات لنفس ظاهرة القطرة تقريباً فنجد المنطقة الواقعة عند خط الماء (على السطح) حيث أن الأكسجين متجدد ومتوفر تصبح كاثوداً وتبقى محصنة ولديها المناعة من التآكل ويتم اختزال (O_2) على سطح المعدن في هذه المنطقة :



ونجد أن المنطقة السفلى تصبح مصعداً (أنوداً) لأن تركيز (O_2) فيها أقل ويذوب المعدن ويتآكل لوجود تيار من الإلكترونات بين هذه المنطقة ومنطقة السطح.

وفي كثير من الأحيان تتآكل الفلزات تحت قشرة الراسب، فالشبكة السلكية عادة تتآكل أو تصدأ عند نقاط التماس بين الأسلاك.

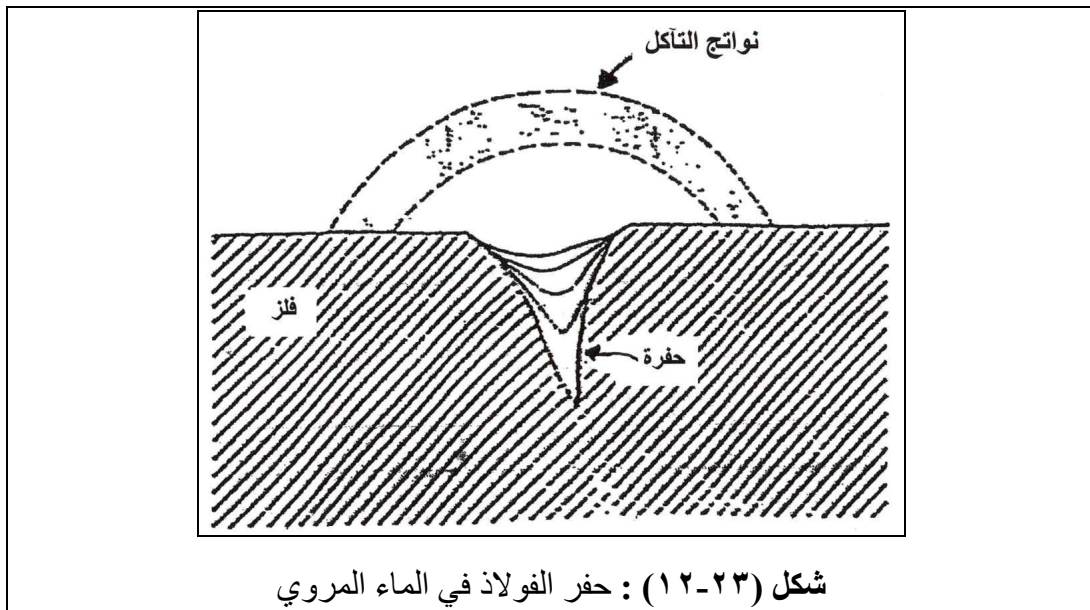
والفلزات المعرضة لأوساط مائية تتآكل في مناطق تقع تحت ألواح من الخشب أو قطع الزجاج التي تقوم بحصر هذه المناطق عن وصول الهواء.

وكذلك يعمل وجود الشقوق على إنشاء خلايا تركيز من الأكسجين، مما يؤدي إلى تآكل الفلز عند المناطق التي لا يصلها الهواء. ولقد لوحظت تأثيرات مماثلة تقع على مناطق العيوب السطحية مثل الفجوات والحفر التي لا يستطيع الأكسجين التسرب إليها.

الفصل الثالث والعشرون : خلايا التآكل الكهروكيميائية

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزازي

والتآكل بالتهوية التفاضلية عبارة عن هجمات محلية تقع على بعض المناطق المحصورة وتؤدي الى حفر مميز لها. ويزداد تأثير هذه الهجمات وتشتد مع مرور الزمن بسبب تراكم النواتج التآكلية حول منطقة مصعدية صغيرة، مما يجعل الحفر أكثر فعالية (أنظر الشكل ١٢-٢٣).



وغالباً ما يكون لحالة سطح الفلز تأثير كبير على عملية التآكل فالسطح الخشن عادة يتآكل بسرعة أكبر من السطح المصقول (الناعم).

فعملية الصقل :

- تجعل السطح أملساً
- تزيل كثيراً من العيوب السطحية
- تقلل من فرص وقوع التهوية التفاضلية التي تكون ضارة وواسعة الانتشار.

الفصل الثالث والعشرون : خلايا التآكل الكهروكيميائية

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزازي

وحيثما تترك أغشية راکدة من السوائل في فجوة ما على السطوح الفلزية، فإن إمكانية وقوع الهجمة التفاضلية تظل موجودة دائماً. وبهذه الطريقة غالباً ما يقع تآكل شديد للأجهزة والمعدات العاطلة عن العمل، خصوصاً عندما لا تصان المعدة بطريقة جيدة.

وفي كثير من الحالات، تعتبر خلايا تركيز الأكسجين المسبب الرئيسي لعملية تآكل الفلز الواقعة تحت حالات مختلفة من الإستعمال.

مثال توضيحي (٥) :**تآكل أنبوب مدفون**

من أمثلة التآكل التركيزي للخلية هو التآكل الحاصل لأنبوب مدفون عند مروره خلال الحد الفاصل بين طبقتين أفقيتين لكل منهما تركيز ملحي مختلف. ويعتمد التآكل الحاصل بامتصاص الأكسجين على كمية الأكسجين الموجودة في منطقة الكاثود، ونتيجة لذلك، فإن استبعاد الأكسجين من المحاليل المائية يعمل على تخفيض أو منع التآكل للفلز.

وعادة يتم استبعاد الأكسجين عملياً :

- إما بنزع الهواء (المذاب في الماء)

- أو بإحدى طرق التخميد.

وتعتمد طرق نزع الهواء، والتي تسمى أيضاً بالطرق الميكانيكية على تعديل درجة الحرارة والضغط مع إجراء تهيج ميكانيكي حتى يتم طرد الغازات الذائبة من المحلول.

الفصل الثالث والعشرون : خلايا التآكل الكهروكيميائية

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزازي

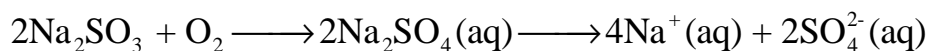
وترتكز طرق التخميد على إزالة الغازات التآكلية من الماء بواسطة الوسائل الكيميائية، وربما يشمل هذا :

- استعمال سطح واسع من حديد الخردة.

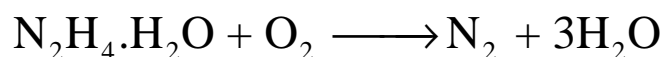
- إضافة مواد كيميائية قادرة على الإتحاد بسرعة مع الأكسجين الموجود في الماء.

ومن بين المواد الكيميائية المستعملة في التخميد :

- كبريتيت الصوديوم (Na_2SO_3) الشائع الإستعمال ويكون ناتج التفاعل هو ملح كبريتات الصوديوم القابلة للذوبان :



- واقترح حديثاً استعمال الهيدرازين على هيئة هيدرات الهيدرازين ($\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$). وتتميز طريقة استعمال الهيدرازين ببعض المحاسن عن طريقة استعمال كبريتيت الصوديوم، لأن نواتج التفاعل هي النيتروجين والماء حسب التفاعل :

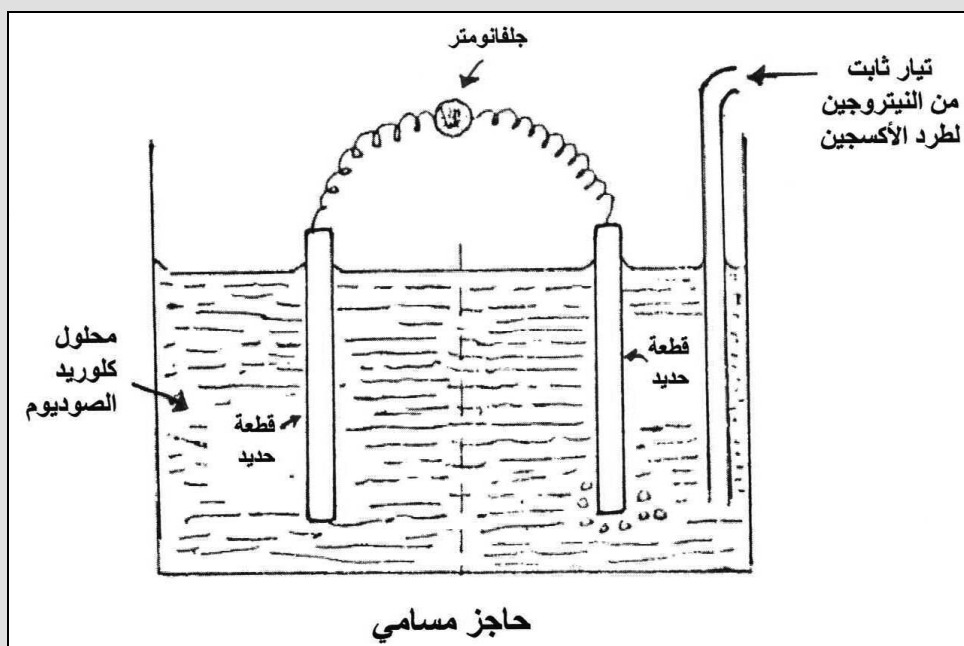


الفصل الثالث والعشرون : خلايا التآكل الكهروكيميائية

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزازي

مزيد من القراءة

خلايا فرق التركيز في الأكسجين



شكل (٢٣-١٣)

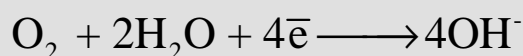
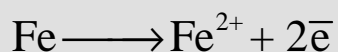
الشكل (٢٣-١٣) أعلاه عبارة عن إناء منقسم الى قسمين بواسطة حاجز مسامي، والإناء مملوء بالكتروليت ماء، وليكن ملح الطعام NaCl ، ويوضع بكل قسم قطعة من فلز الحديد، وتوصل القطعتان عبر جلفانوميتر بأسلاك توصيل اعتيادية، فنلاحظ أن الجلفانوميتر ثابت لا يتحرك دلالة على عدم مرور تيار كهربى بين قطعتي الحديد.

■ أما إذا دفع تيار من غاز (N_2) لطرد الأكسجين الذائب في المحلول الإليكتروليتي (شكل ٢٣-١٣) فإننا نجد أن مؤشر الجلفانوميتر يأخذ في الإنحراف دلالة على مرور تيار كهربى.

الفصل الثالث والعشرون : خلايا التآكل الكهروكيميائية

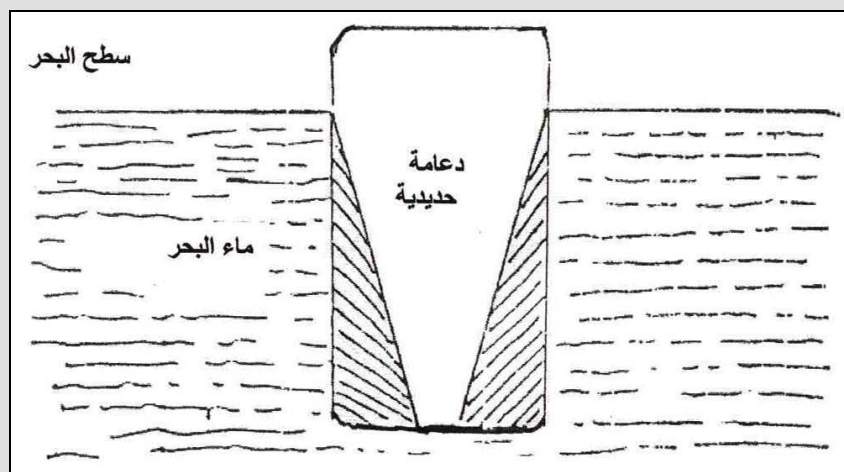
إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزازي

وبتحليل المحلول في القسمين نجد أن القسم الفقير في الأكسجين هو الأنود ويحدث عنده تآكل للحديد، أما القسم الغني بالأكسجين فيكون الكاثود، ويكون التفاعل الكاثودي على سطح الحديد هو امتصاص للأكسجين حسب المعادلات التالية :



ومن التجربة السابقة يمكن استنتاج أنه عندما يتواجد فرق في تركيز الأكسجين على نفس القطعة الفلزية يمكن أن تتكون خلية تآكل تكون المناطق الفقيرة في الأكسجين هي الأنود حيث تتآكل بينما تتصرف المساحات الغنية بالأكسجين ككاثود، ويحدث عندها اختزال.

والشكل (٢٣-١٤) التالي :



شكل (٢٣-١٤)

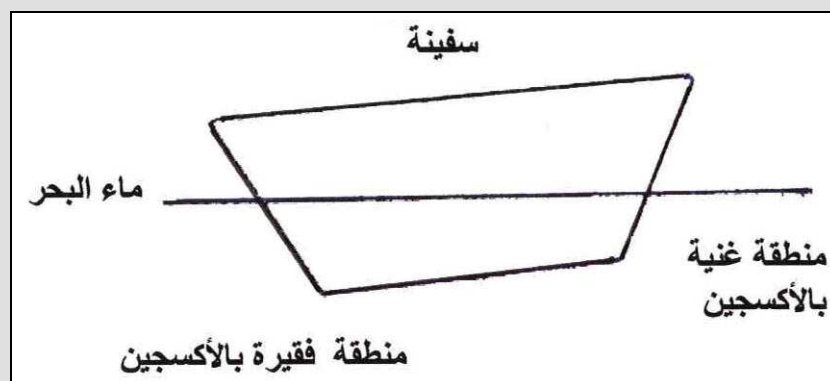
الفصل الثالث والعشرون : خلايا التآكل الكهروكيميائية

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزازي

يوضح منشأ حديداً مغموراً في ماء البحر، فعند سطح البحر يكون تركيز الأكسجين كبيراً، أما في العمق فيكون تركيزه قليلاً، وعلى هذا الأساس تتصرف المناطق المتواجدة عند السطح ككاثود بينما تتصرف المناطق السفلى من المنشأ كأنود وتتآكل.

الشكل (٢٣-١٥)

يوضح سفينة في البحر حيث يكون قاع السفينة منطقة فقيرة بالأكسجين نتيجة لبعدها عن سطح السفينة ونتيجة لنمو الحشيف البحري الذي ينمو على قاع السفينة وهذه تستهلك الأكسجين الذائب وبذلك يكون قاع السفينة منطقة فقيرة في الأكسجين إذا ما قورنت بجسم السفينة القريب من سطح البحر وهذا الوضع يهيء الفرص لتكون خلية تآكل بين القاع والجزء الملامس لسطح البحر، وتكون النتيجة تآكل القاع.



شكل (٢٣-١٥)

الفصل الثالث والعشرون : خلايا التآكل الكهروكيميائية

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزازي

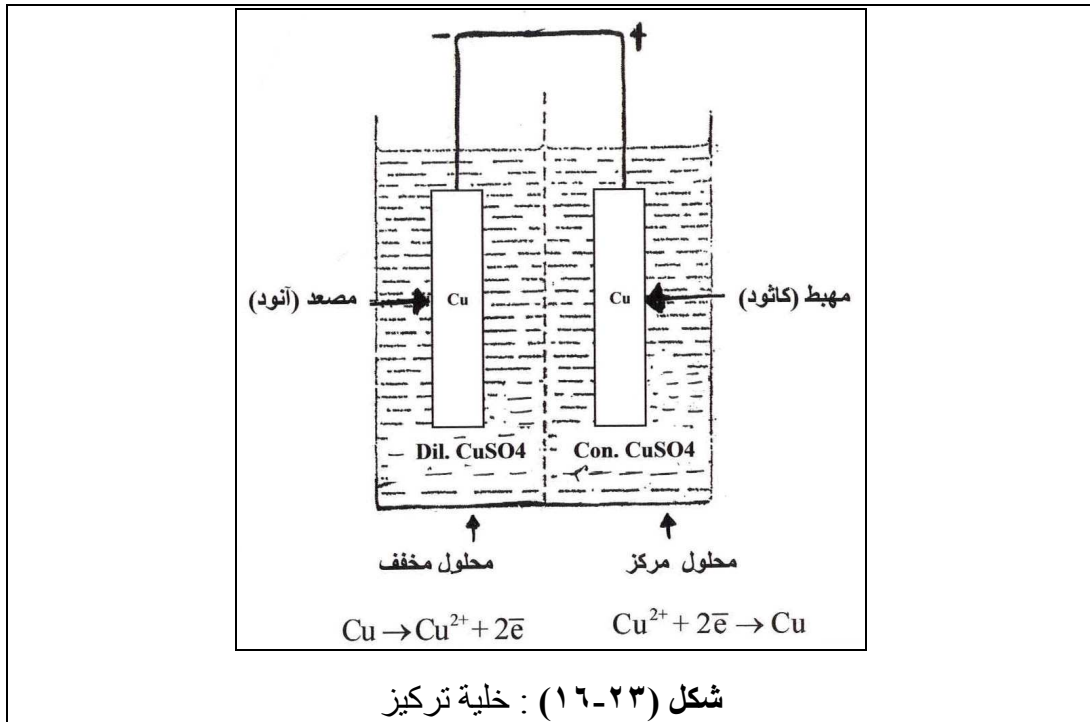
ب) التآكل الناتج من الإختلاف في تركيز الإلكتروليت

Differential Concentration of Electrolyte

هذا النوع عبارة عن قطبين متشابهين لمعدن واحد، تم وضعهما في محلول ذي تراكيزات مختلفة لإلكتروليت واحد، فنجد أن المعدن المعرض للمحلول المخفف يصبح مصعداً (أنوداً) ويتآكل والمعدن المعرض للمحلول المركز يصبح مهبطاً (كاثوداً) ومعنى هذا تكوين خلية جلفانية.

مثال توضيحي

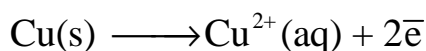
لدينا قطبا نحاس أحدهما معرض لتركيز مركز من كبريتات النحاس (CuSO_4) والآخر معرض لتركيز مخفف من نفس الإلكتروليت (شكل ٢٣-١٦).



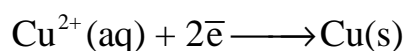
الفصل الثالث والعشرون : خلايا التآكل الكهروكيميائية

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزازي

فإذا تم غلق الدائرة بسلك خارجي نجد أن القطب الملامس للمحلول المخفف أصبح كاثوداً وتآكل :



وعلى الجانب الآخر فإن القطب الملامس للمحلول المركز يصبح كاثوداً ويترسب النحاس عليه ويزداد وزنه :



والتفاعلات الأنودية والكاثودية تعمل على أن تتساوى تركيزات المحلول في المنطقتين شكل (٢٣-١٧، ٢٣-١٨).

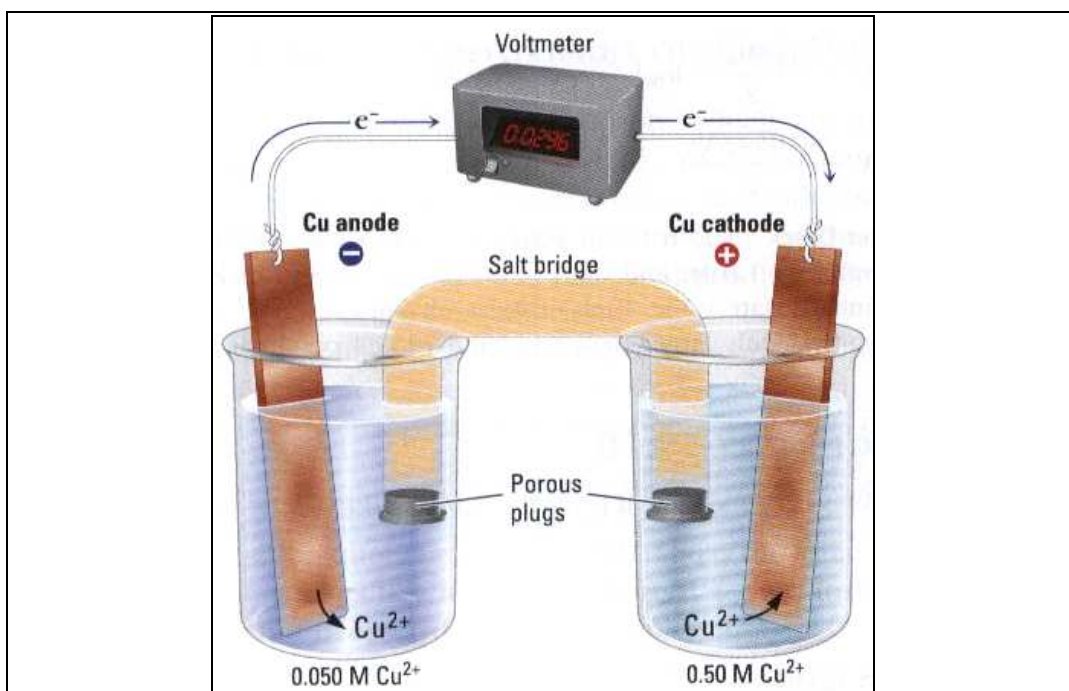
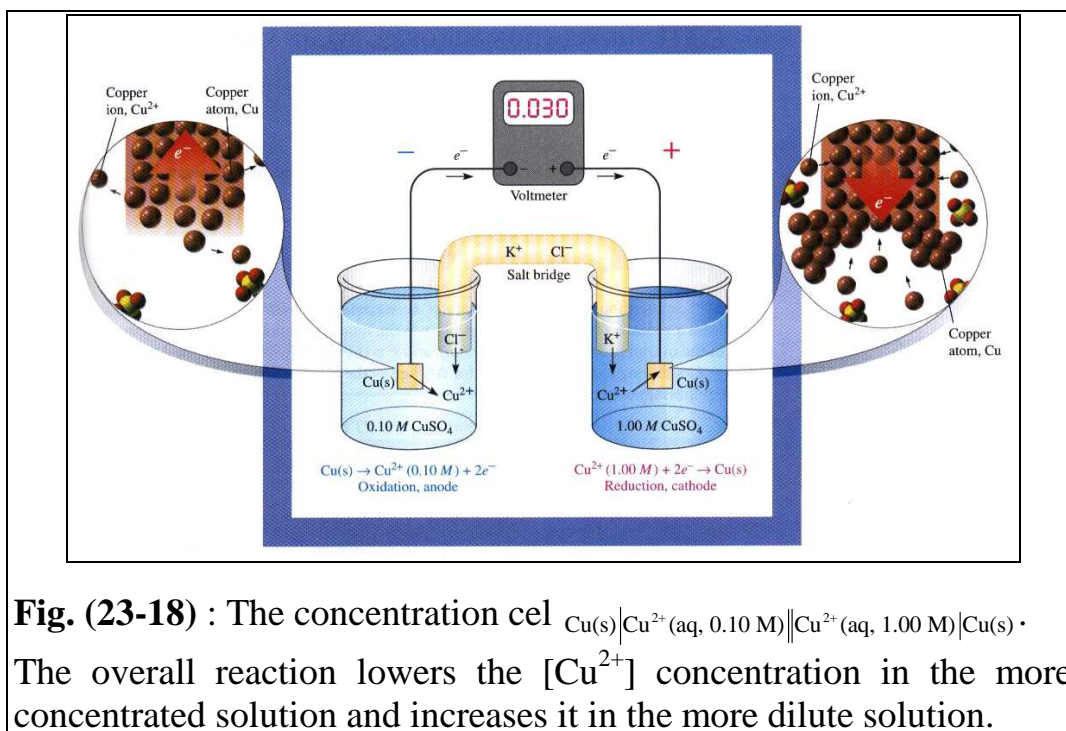


Fig. (23-17) : Concentration cell based on Cu/Cu²⁺ half-reactions. The cell has a positive net cell voltage and operates because the concentrations of Cu²⁺ ion are different in the two half-reaction compartments.

الفصل الثالث والعشرون : خلايا التآكل الكهروكيميائية

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزازي



٣ خلايا الفلز مع الأكسيد

يحدث هذا النوع من خلايا التآكل كما في حالة الفولاذ المشكل بواسطة السحب أو الدرفلة على الساخن حيث تتكون طبقة من الأكسيد على سطح الفلز.

هذه الطبقة تمتاز بأنها موصل جيد للكهرباء، كما أنها أكثر نبلاً (أقل نشاطاً) من الحديد، فإذا حدث لسبب من الأسباب أن تعرضت هذه الطبقة من الأكسيد للخدش عند موضع معين وتعرض هذا الموضع لفعل إلكتروني ما فإنه على الفور تتكون خلية تآكل يكون فيها الأنود هو الجزء الظاهر من الحديد، أما الكاثود فهو طبقة الأكسيد الموجودة

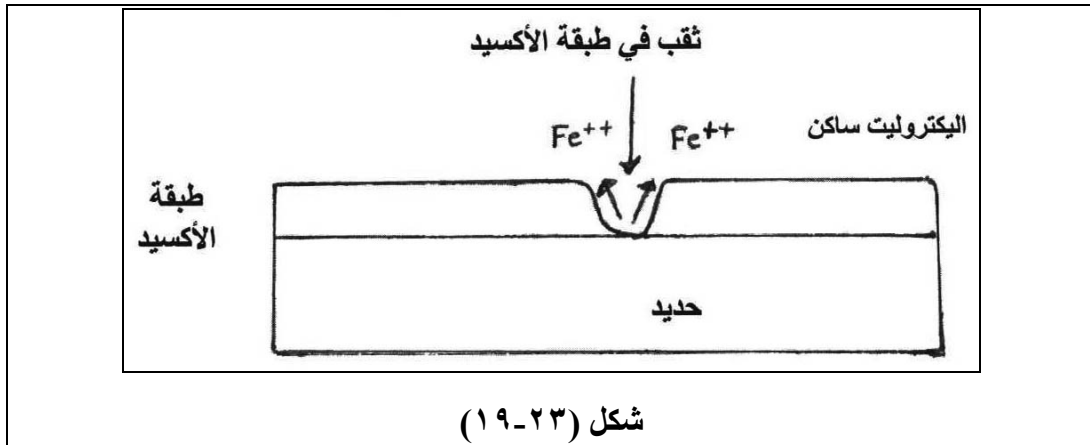
الفصل الثالث والعشرون : خلايا التآكل الكهروكيميائية

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزازي

حول الحديد الظاهر، ويزوب الحديد العادي وقد ينتهي الأمر إلى حدوث حفر أو تكون ثقب.

وعندما يكون الإلكتروليت ساكناً (شكل ٢٣-١٩) فإن الصدأ المتكون :

- يسد الثقب في النهاية
- قد يوقف التآكل وذلك إذا كان قد ترسب بطريقة تعوق وصول الأكسجين أي بطريقة غير مسامية.
- كما أنه قد يؤدي إلى استمرار التآكل إذا كانت طبقة الأكسيد قد ترسبت بطريقة مسامية.

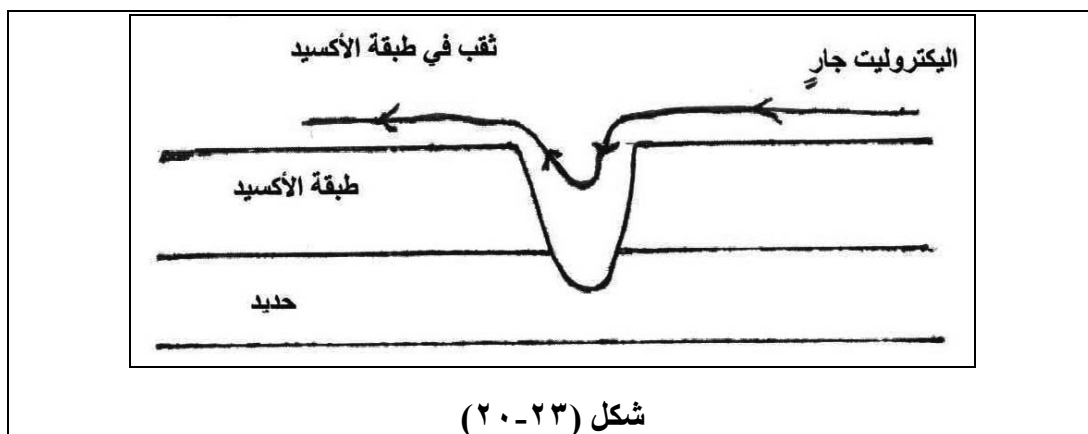


أما إذا كان الإلكتروليت جارياً :

فإنه في هذه الحالة سوف يحمل معه هيدروكسيد الحديد المتكون ويعرض مزيداً من الفلز لفعل الإلكتروليت مما يؤدي إلى تكون ثغرة أو حفرة في جسم الفلز تقلل من صفاته الميكانيكية وتضر بخواصه الهندسية كما في الشكل (٢٣-٢٠).

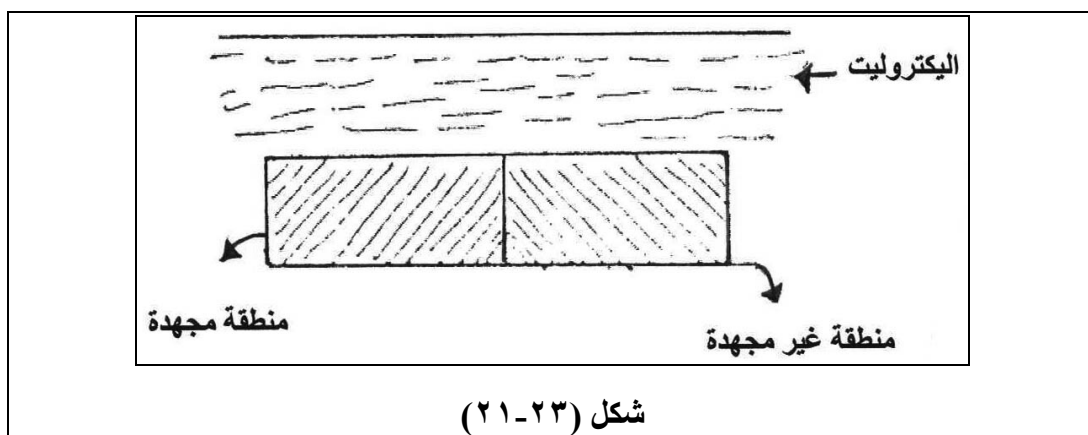
الفصل الثالث والعشرون : خلايا التآكل الكهروكيميائية

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزازي



٤) خلايا فرق الإجهاد

يحدث هذا النوع من الخلايا عندما تكون قطعة من الفلز مجهدة في مكان ما بدرجة أعلى من مكان آخر على نفس القطعة، فإذا تعرضت هذه القطعة لفعل إلكتروليتي ما فإنه تنشأ على الفور خلية تآكل يكون فيها الأنود هو الجزء الأكثر إجهاداً وسبب ذلك أن الجزء الأكبر إجهاداً يكون أعلى في محتوى الطاقة من الجزء الأقل إجهاداً ويكون كنتيجة لذلك أكثر نشاطاً ومن ثم يكون أكثر استعداداً للذوبان والتآكل عند الجزء الأقل إجهاداً وكنتيجة لذلك نجد أن المنطقة الأقل إجهاداً تتصرف كمهبط بينما تتصرف المنطقة الأكثر إجهاداً كمصعد. ويمكن توضيح ذلك بالشكل (٢١-٢٣).



الفصل الثالث والعشرون : خلايا التآكل الكهروكيميائية

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزازي

ومن الضروري عند تنفيذ أي منشأ فلزي قد يتعرض لفعل إلكتروليت أن يتم تخليص هذا الفلز من الإجهادات الكامنة فيه، وذلك عن طريق إجراء عملية تخمير له، وذلك بتسخين الفلز عند درجات حرارية عالية لمدة طويلة من الزمن تسمح له بالتخلص من الإجهادات الداخلية وتعطيه الفرصة لتصليح العيوب والتي قد تكون موجودة في بنائه الشبكي البلوري.

هـ) خلايا فرق التركيز في الأملاح

يحدث هذا النوع من الخلايا في المنشآت الفلزية في الأرض مثل الأنابيب الخاصة بتغذية المياه وأنابيب المجاري، ونجد أن هذه الأنابيب تنتقل من أراض تختلف في طبيعتها فمنها ما يحتوي على نسبة عالية من الأملاح ومنها ما يحتوي على نسب منخفضة من الأملاح، ونتيجة لاختلاف التركيز في الملح تنشأ خلية تآكل يعمل فيها الجزء المتواجد في المناطق ذات التركيز المنخفض للملح كأنود ويتآكل، بينما يعمل الجزء المتواجد في المناطق ذات التركيز المرتفع ككاثود يحدث عنده تفاعل استهلاك الإلكترونات أو تفاعل اختزال.

الفصل الثالث والعشرون : خلايا التآكل الكهروكيميائية

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزازي

ثالثاً : الخلايا الإليكتروليتيّة

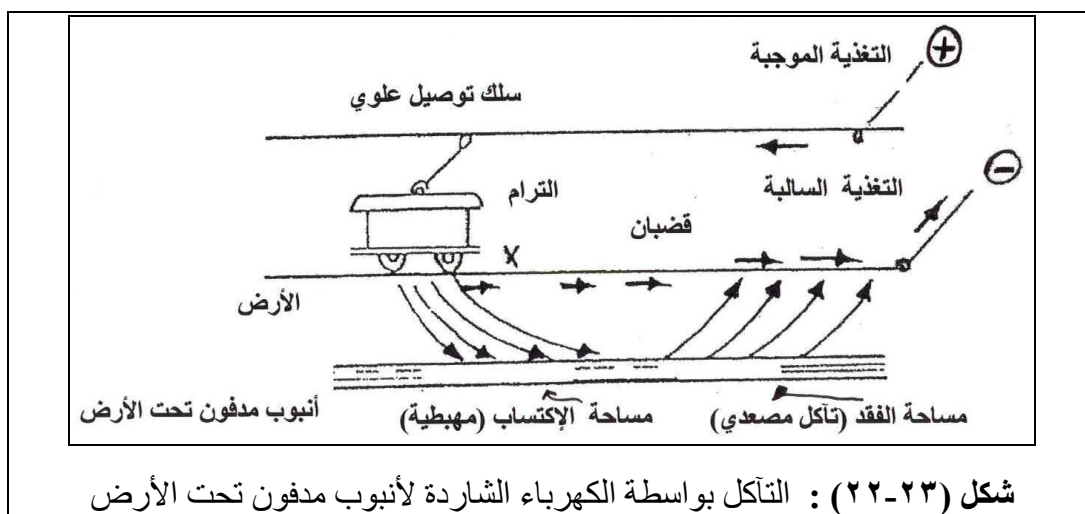
Electrolytic Cells

عندما يصبح سطح المعدن والمحلول متجانسين في كل المناطق، وهذا معناه لا توجد مناطق أنود ومناطق كاثود، وفي وجود تيار من مصدر خارجي، سوف تنشأ مناطق أنودية (anodic areas) ومناطق كاثودية (cathodic areas).

مثال توضيحي

إذا دخل تيار لمعدن معين في منطقة محددة وخرج من منطقة أخرى، فإننا نجد أن المنطقة التي خرج منها التيار تصبح أنوداً وتتآكل، والمنطقة التي دخل منها تصبح مهبطاً (كاثوداً). والمثال العملي لهذه الظاهرة التيار الهارب للأنابيب المدفونة (stray-current corrosion buried pipe line).

كما هو موضح بالشكل (٢٢-٢٣).



الفصل الرابع والعشرون : السيطرة على التآكل الفلزي

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزاري

الفصل الرابع والعشرون

24th Chapter

السيطرة على التآكل الفلزي

الفصل الرابع والعشرون : السيطرة على التآكل الفلزي

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزاري

**الفصل الرابع والعشرون
السيطرة على التآكل الفلزي****أولاً : الاختيار الجيد لمواد الإنشاء والتشييد**

يمكن التحكم في عملية التآكل وذلك بانتقاء المواد التي تتأثر متأثراً محدوداً بفعل الوسط الأكل المحيط بها.

وعلى الرغم من أن معظم التركيز فيما سبق كان عن التآكل الفلزي، فإن ذلك لا يجعلنا ننساق إلى أن الحل الوحيد لمشكلة التآكل يكمن في البعد عن استخدام الفلزات وإبدالها بمواد لا فلزية لا تتعرض لهذا التآكل الفلزي.

وقد يكون ذلك صحيحاً في بعض الأحيان، ولكنه ليس كذلك في غالبية الأحيان، وذلك لأنه لا يوجد سوى عدد محدود من المواد غير الفلزية والتي تملك من خواص المتانة والقابلية للسحب والطرق والثني والتشكيل مثلما تملك الفلزات والسبائك الفلزية كالفولاذ مثلاً.

فمثلاً البوليمرات تكون :

- أضعف وأكثر ليونة وأقل مقاومة لفعل الأحماض والقواعد العضوية
- كما أنها تكون عرضة لظاهرة الانتفاخ والتأثر بفعل المذيبات العضوية

- وهي كذلك مقيدة إلى حد كبير بالحدود الحرارية التي يمكن استخدامها فيها.

الفصل الرابع والعشرون : السيطرة على التآكل الفلزي

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزازي

- يعتبر الرصاص (Pb) من الفلزات المقاومة لتأثير حامض الكبريتيك المخفف إذا كان الحامض راکداً أو ساكناً ولكنه سرعان ما يتأثر بفعل الحامض إذا كانت هناك حركة لمحلول الحامض أو الفلز نفسه داخل الحامض أو في ملامسته.
- يمتاز الألومنيوم (Al) بمقاومته الجيدة للأحوال والتأثيرات الجوية المختلفة.
- يستخدم القصدير (Sn) كأوعية أو أنابيب لحفظ الماء المقطر النقي جداً والمستخدم في قياسات التوصيل الكهربائي – ذلك أنه في هذه الظروف يكون خاملاً تماماً.
- يمكن استعمال الفولاذ العادي في حفظ حمض الكبريتيك المركز إلا أن المخفف منه والمشبع بالهواء يتفاعل مع الفولاذ بسهولة.
- فلز التيتانيوم (Ti) يمكن الإستفادة منه في مقاومة المحاليل. كما يستخدم التيتانيوم وسبائكه في الأغراض التي تتعرض لظروف الأكسدة الشديدة.
- النيكل والنحاس وسبائكما تستخدم تحت الظروف الإختزالية أو غير المؤكسدة، بينما السبائك المحتوية على فلز الكروم فإنها تستخدم للظروف المؤكسدة.

الفصل الرابع والعشرون : السيطرة على التآكل الفلزي

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزازي

ثانياً : ظروف التعديل

مما سبق وضحنا أنواع خلايا التآكل والتي تتكون على سطوح الفلزات بسبب ظروف مختلفة ولاحظنا أن تركيز أيونات القطب المتآكل وكذلك تركيز الأكسجين لهما تأثير كبير على معدل التآكل بالتالي فإن أي عامل من شأنه أن يؤثر بصورة مباشرة على أي من هذين التركيزين يؤثر بصورة مباشرة على معدل التآكل.

أمثلة توضيحية

• يتوقع عند طرد الهواء من المراحل البخارية أن يؤدي ذلك إلى انخفاض التآكل. إلا أن هذه الطريقة لا تستخدم بصفة عامة ذلك أنه في كثير من الأحيان يكون تواجد الأكسجين ضرورياً حتى يمكن أكسدة الفلز أكسدة سطحية كي يتكون غشاء من الأكسيد يقي الفلز شر التآكل ويكسبه في نفس الوقت صفة السلبية، وبالتالي فإن تقليل تركيز المواد الآكلة الأخرى الموجودة بالوسط قد يكون أكثر فائدة من تقليل تركيز الأكسجين في الوسط.

• إزالة أيونات الكلور (Cl^- ions) تكون مفيدة في المجالات التي يكون وجوده فيها عاملاً في التعجيل بعملية التآكل.

• في بعض الأحيان يوصى بخفض درجة الحرارة كلما أمكن ذلك لا سيما في الحالات التي يكون فيها ارتفاع درجة الحرارة مؤدياً إلى زيادة معدل التآكل، ولكن خفض درجة الحرارة لا يوصى به في

الفصل الرابع والعشرون : السيطرة على التآكل الفلزي

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزاري

الحالات التي ينخفض فيها معدل التآكل برفع درجة الحرارة وذلك كما هو الحال في عملية التآكل بفعل ماء البحر حيث يؤدي الإرتفاع في درجة الحرارة إلى قلة ذوبان الأكسجين وبالتالي تقلل قابلية التآكل بفعل ماء البحر.

● **ومن العوامل الأخرى التي تساعد في التقليل من معدل التآكل هو إضافة المعوقات (inhibitors) التي تقوم بتعويق التفاعل الأنودي أو الكاثودي أو كليهما، وتكون النتيجة تعطيل عملية التآكل ككل.**

وإذا كانت هذه المعوقات تعوق التفاعل الأنودي سميت بالمعوقات الأنودية، وإذا كانت تعوق التفاعل الكاثودي تسمى بالمعوقات الكاثودية.

وهناك نوع ثالث يسمى بمعوقات الإمتزاز وفي هذا النوع تحدث عملية امتزاز للمعوق عند السطح الفاصل بين الفلز والوسط الآكل، مما يؤدي الى عزل سطح الفلز عن الوسط الآكل وبالتالي يقلل عملية التآكل.

● وهناك طريقة أخرى للتقليل من معدل التآكل هي طريقة إضافة المسمات مثل أملاح الزرنيخ (As) والأنتيمون (Sb) التي تسمم المراكز النشطة على السطح فتعوق تصاعد الهيدروجين عند الكاثود وبالتالي تعطل من عملية التآكل ككل.

الفصل الرابع والعشرون : السيطرة على التآكل الفلزي

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزاري

مزيد من القراءة**مثبطات التآكل****Corrosion Inhibitors**

تستخدم المثبطات لتقليل معدل التآكل على سطح الأنود وذلك بإضافتها إلى وسط التآكل.

تعريف

المثبطات هي مواد تضاف إلى وسط التآكل وتؤدي إلى زيادة الإستقطاب (leads to greater polarization) على سطح الأنود أو سطح الكاثود وذلك بتداخلها مع تفاعل الأنود أو الكاثود أو الكاثود والآنود معاً وبهذه الطريقة يقل تيار التآكل من (I_{corr}) إلى (I_{corr}) وبالتالي يقل معدل التآكل كما هو موضح في الشكل (٢٤-١) لكل من الأنود والكاثود.

الفصل الرابع والعشرون : السيطرة على التآكل الفلزي

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزازي

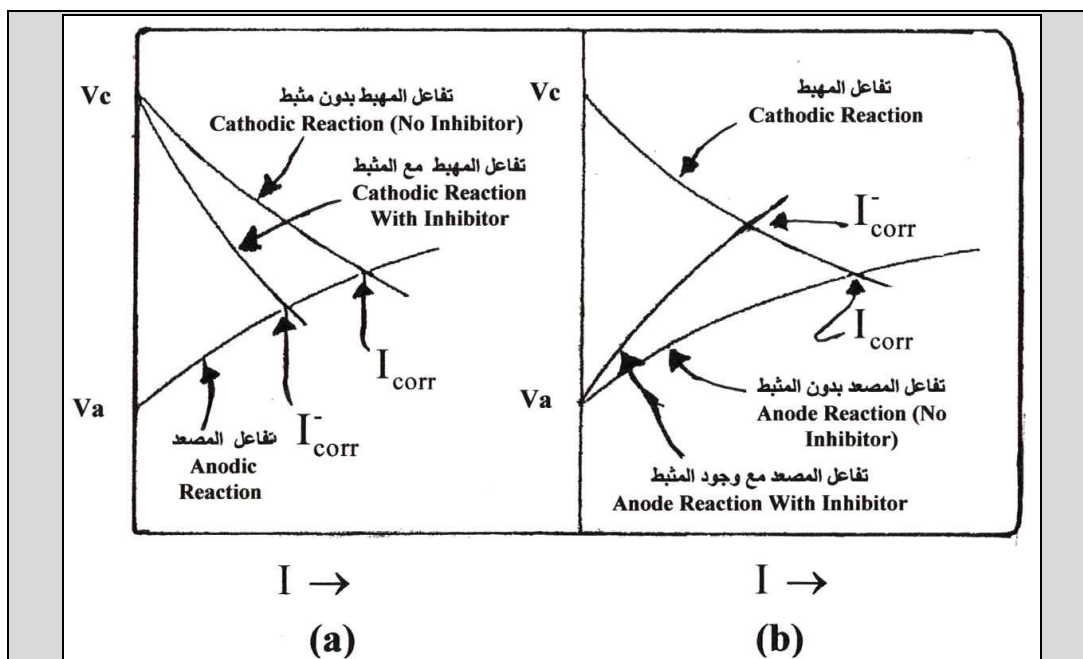


Fig. (24-1) : Schematic diagrams showing the effect of inhibitors on the rate of corrosion.

a) an inhibitor that interferes with the hydrogen reduction reaction increases the cathode polarization and reduces the corrosion current from (I_{corr}) to (I_{corr}^+) .

b) The formation of an adsorbed layer on the anode surface increases the anode polarization and decreases the corrosion current from (I_{corr}) to (I_{corr}^-) .

شكل (٢٤-١) : رسم تخطيطي يظهر تأثير المثبطات على معدل التآكل.
 أ) مثبط يتداخل مع تفاعل اختزال الهيدروجين، مما يزيد من استقطاب المهبط، ويقلل تيار التآكل من (I_{corr}) إلى (I_{corr}^+) .
 ب) تكوين طبقة ممتزة على سطح المصعد يزيد من استقطاب المصعد، ويقلل من تيار التآكل من (I_{corr}) إلى (I_{corr}^-) .

الفصل الرابع والعشرون : السيطرة على التآكل الفلزي

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزاري

طريقة عمل المثبطات وأنواعها :

- بعض المثبطات تؤدي إلى رفع فوق جهد الهيدروجين (η_H) على سطح الكاثود فيتوقف التفاعل الكاثودي ($2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2$) إلى حد ما وبالتالي يتوقف التفاعل الأنودي.
 - بعض المثبطات تغطي سطح الكاثود أو الأنود بتكوين طبقة رقيقة (forming a film) وتعزل المعدن عن وسط التآكل.
 - بعض المركبات العضوية القطبية (certain polar organic compounds) يحدث لها امتزاز قوي على سطح المعدن (strong adsorption on metal surface) وتحميه من التآكل.
- والمثبطات تكون مؤثرة باستخدام تركيزات قليلة منها والمفروض أنها لا تلوث الوسط المحيط (should not contaminate the environment).
- وعامة نجد أن المثبطات مفيدة في الأنظمة المغلقة مثل :
- الغلايات (boilers)، الغسالات (laundry equipment)
- الرديترات (radiators)، وسيلة النقل (automobile).

الفصل الرابع والعشرون : السيطرة على التآكل الفلزي

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزازي

ثالثاً : التغطيات

هناك أنواع عديدة من التغطيات التي تستخدم لتغطية الفلز أي عزله عن الوسط الآكل وبهذه الطريقة يمكن تقليل معدل التآكل. وهذه الأنواع تقسم إلى ثلاثة أقسام رئيسية :

(أ) التغطيات الفلزية.

(ب) التغطيات غير العضوية.

(ج) التغطيات العضوية.

أ) التغطيات الفلزية :**تعريف :**

التغطيات الفلزية عبارة عن طبقة ممتزة رقيقة من فلز أقل ميلاً للتآكل يغطي بها سطح فلز آخر أكثر ميلاً لعملية التآكل.

وهي بهذه الطريقة تعمل كعازل بين الفلز الأصلي والوسط الآكل فتقلل من عملية التآكل.

هناك نوع من التغطية يتم اختيارها بحيث تكون التغطية نفسها من فلز أكثر نشاطاً بحيث تتصرف كأنود عند تعرضها لفعل الوسط الآكل وتتآكل هي نفسها بينما يتصرف الفلز الأصلي – والذي يتم إحداث التغطية عليه ككاثود ولا يتآكل وتكون النتيجة النهائية تحت هذه الظروف أن يذوب ويتآكل الفلز المغطي بينما يحفظ الفلز الذي يتم تغطيته دون تآكل ويعني ذلك أن تكون التضحية بالتغطية مقابل

الفصل الرابع والعشرون : السيطرة على التآكل الفلزي

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزازي

الإحتفاظ بالفلز الأصلي دون تآكل ولذلك يسمى هذا النوع من الوقاية من

التآكل بالوقاية بالتضحية.

وهناك العديد من الطرق لتطبيق التغطيات الفلزية بعضها يغطي تغطيات سميكة والبعض الآخر يغطي تغطيات رقيقة، وتتغير كفاءة التغطية حسب الطريقة المستخدمة لإتمام هذه التغطية على السطح الفلزي.

مثال توضيحي

عندما يرش الفولاذ الغير قابل للصدأ بطبقة من الألومينيوم فإن هذه الطبقة تستطيع أن تقي هذا النوع من الفولاذ شر التآكل الجوي في ظروف حرارية تصل إلى (815 °C). ولذلك فغالباً ما تغطي سبائك الألومينيوم ذات المتانة العالية بطبقة رقيقة من الألومينيوم النقي مكونة جداراً واقياً ضد التآكل الناشيء عن الإجهادات والتي غالباً ما تصيب هذا النوع من السبائك.

وفي بعض الأحيان قد يؤدي تهدم طبقة التغطية الواقية الى التعجيل في عملية التآكل. وهذه الناحية يجب أن تؤخذ بعين الإعتبار عند اختيار التغطيات، مثل تغطية الفولاذ بطبقة من القصدير (Sn) لعمل طلاء بالقصدير أو تغطية بالزنك (Zn) لعمل الحديد المجلفن.

ولو أن لكل منهما تفاعله الذي يتميز به عند حدوث خدش على السطح. فإذا ما خدش سطح مطلي بالقصدير فإننا نجد أن الحديد المطلي

الفصل الرابع والعشرون : السيطرة على التآكل الفلزي

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزاري

بالقصدير المخدوش يتآكل بمعدل أعلى من الحديد الغير مطلي عندما يخدش بصورة مماثلة.

وهناك سببان لذلك وهما :

● القصدير أكثر كاثودية (أقل نشاطاً – أكثر نبلاً) من الحديد و عليه فإنه يكون مع الحديد خلية تآكل غير مرغوب فيها يكون فيها الحديد الظاهر كنتيجة للخدش هو الأنود وهو يمثل مساحة صغيرة بينما القصدير يمثل الكاثود الذي يشكل مساحة كبيرة و عليه تكون أيضاً نسبة المساحة غير متكافئة مما يؤدي الى أن التآكل يحدث بعمق أكبر عند الخدش.

● ويكون الموقف معكوساً بالنسبة للحديد المغطى بالخارصين، فالحديد هو الذي يتآكل إذا ما حدث خدش في طبقة الخارصين الواقية، وفي هذه الحالة فإن نسبة المساحة سوف تكون عكس الحالة السابقة حيث تكون مساحة الأنود كبيرة جداً بالنسبة لمساحات الكاثود مما ينجم عنه تيار تآكل صغير و عليه تكون عملية التآكل بطيئة جداً.

(ب) التغطيات الغير فلزية الغير عضوية :

في بعض الأحيان تغطي الفلزات بطلاء غير فلزي وغير عضوي ومن هذه التغطيات التغطية بالمينا، وهذه التغطيات تتصف بالنعومة والمظهر الجميل.

الفصل الرابع والعشرون : السيطرة على التآكل الفلزي

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزاري

استخدامها :

تستخدم هذه التغطيات للأدوات المنزلية وصنابير وأحواض الحمامات وتشمل هذه التغطيات أيضاً تغطية الفولاذ بالزجاج مثل ذلك المستخدم في المفاعلات المبطنه بالزجاج، وتتميز هذه التغطيات بأنها تقاوم فعل الأحماض والقلويات الكيميائية بصفة عامة.

شروط جعل التغطية الغير فلزية الغير عضوية لتكون وثيقة الالتحام بجسم الفلز :

- لكي تكون هذه التغطيات وثيقة الالتحام بجسم الفلز المغطى لا بد من :
- اختيار التراكيب الخاصة بها اختياراً خاصاً يختلف من فلز إلى آخر.
- يجب أن يتم الاختيار بحيث يكون معامل التمدد الحراري للتغطيات الغير فلزية والغير عضوية مقارباً لمعامل التمدد الحراري للفلز المغطى، لأن وجود اختلاف بين المعاملين يؤدي الى حدوث شروخ وتصدعات في التغطية يظهر من تحتها الفلز الأصلي في مساحات صغيرة وفي هذه الحالة يحدث التآكل بمعدل أشد مما لو كانت هذه التغطيات غير موجودة كما وضحنا ذلك سلفاً (حالة التغطية للفولاذ بالقصدير).

الفصل الرابع والعشرون : السيطرة على التآكل الفلزي

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزاري

مساوئ التغطيات الغير عضوية الغير فلزية

من مساوئ التغطيات الغير عضوية الغير فلزية أنها تحتاج الى درجات حرارة مرتفعة لتطبيقها على سطح الفلز مما يجعلها باهظة التكاليف.

ج) التغطيات العضوية :

وتنقسم الى :

١) التغطيات العضوية المؤقتة :

وتتم عن طريق تغطية الجسم بالشحوم، وتستخدم أثناء الشحن والتخزين للقطع الاحتياطية، ويمكن إزالة طبقة الشحم في أي وقت بمذيب مناسب. إلا أن هذه التغطية العضوية المؤقتة لا تصلح لحماية الفلزات في الأجواء :

- ذات درجات الحرارة المرتفعة لأن الشحوم تنصهر بفعل الحرارة.
- التي تتواجد فيها أبخرة المذيبات لأن تلك الأبخرة سوف تؤدي إلى إذابة الشحوم وإزالتها عن جسم الفلز مما يعرضه الى فعل الجو الأكل.

٢) التغطيات بالبويات

تختلف البويات اختلافاً بيناً من حيث التركيب ولكنها غالباً ما تكون من وسط عضوي عبارة عن :

- زيت قابل للجفاف

الفصل الرابع والعشرون : السيطرة على التآكل الفلزي

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزازي

- أو راتنجات صناعية يعلق بها اللون مثل أكسيد التيتانيوم (TiO_2) ذي اللون الأبيض وكبريتيد الأنتيمون (SbS) ذي اللون الأخضر والأزرق والبروسي.

ويمكن تخفيف الخليط بمذيب عضوي حتى يسهل استخدام البوية على السطح بصورة متجانسة. وعندما يتم تطبيق البوية على السطح يتطاير المذيب العضوي بالتبخر وإذا ما استخدم الزيت القابل للجفاف فإنه يتأكسد بفعل أكسجين الجو ويكون طبقة صلبة ملاصقة تماماً لسطح الفلز.

أما إذا استخدمت الراتنجات الصناعية فلا يحدث في هذه الحالة أكسدة وتكون عملية التصلب نتيجة تبخر المذيب فقط.

مدى صلاحية غشاء البوية لحماية ووقاية الفلز

يتوقف مدى صلاحية هذا الغشاء من البوية لعملية حماية ووقاية الفلز من التآكل على مدى استعداد هذا الغشاء لمقاومة نفاذ الأكسجين وبخار الماء إلى سطح الفلز.

قياس معدل التآكل لفلز مدهون ببوية

يمكن قياس معدل التآكل لأي فلز مدهون ببوية معينة عن طريق دراسة مدى نفاذية هذا الغشاء من البوية.

الفصل الرابع والعشرون : السيطرة على التآكل الفلزي

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزاري

طرق التأكد من الوقاية التامة من التآكل بالتغطية بالبويات

هناك طريقتان للتأكد من الوقاية التامة من التآكل بالتغطية بالبويات وهما :

(أ) أن تكون طبقة البوية سميكة بحيث لا تسمح بِنفاذ الماء والأكسجين ولذلك يفضل تطبيق البوية على أربع طبقات.

(ب) أن يعالج سطح الفلز قبل عملية الطلاء حتى تزال الأكاسيد ونواتج التآكل والشحومات حتى تعطى فرصة لأن تلتصق البوية تماماً على سطح الفلز.

محاسن التغطية بالبوية :

- (١) رخص وسهولة تطبيق البويات.
- (٢) رخص وسهولة إعادة تصليح ما ينهار منها.

مساويء التغطية بالبوية

- (١) أنها رديئة التوصيل للحرارة كما أنها تتأثر بها ولذلك يحدد استخدامها عند درجات الحرارة العادية.
- (٢) معامل التمدد الحراري لها صغير أي أصغر من معامل التمدد الحراري للفلزات مما يؤدي إلى حدوث تشققات نتيجة تغير درجات الحرارة بين الصيف والشتاء. ومن خلال هذه التشققات يظهر الفلز الأصلي الذي يتعرض للتآكل من خلال هذه التشققات وبعمق أكبر مما لو كانت هذه البوية غير موجودة.

الفصل الرابع والعشرون : السيطرة على التآكل الفلزي

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزاري

٣) لا تقاوم البوية فعل القلويات أو الأبخرة الحامضية بدرجة كافية، على أنه توجد بعض البويات ذات الإستعمال المحدد وهذه تكون غالية الثمن مثل البويات المقاومة لفعل الحرارة وهي عبارة عن راتنجات صناعية ذات درجة بلمرة معينة ومضاف الى خلطتها عامل مساعد يعمل على زيادة درجة البلمرة عند التطبيق حتى يصبح البوليمر فراغياً غير قابل للإنصهار، ولكن يلاحظ أن هذه البويات تتعرض للاحتراق إذا ما ارتفعت درجة الحرارة عند حدود معينة.

وهناك بويات تسمى بالبويات البحرية وأهم ميزة لها أنها تقاوم فعل ماء البحر ولذلك تستخدم في المنشآت البحرية وفي دهان وتغطية السفن، والبويات التي تستخدم في تغطية السفن لابد وأن تكون قاتلة وسامة للحشف البحري – النباتات البحرية التي تنمو على جسم السفينة – لأن ذلك الحشف يزيد من مقاومة الماء لحركة السفينة مما يقلل من سرعتها. وعليه فإن هذه البوية تؤدي غرضين :

- حماية جسم السفينة الفلزي من التآكل بفعل ماء البحر
- التخلص من الحشف البحري، لذلك يحتوي هذا النوع من البويات في تركيبه على أملاح النحاس والفوسفور السامة للحشف البحري.

الفصل الرابع والعشرون : السيطرة على التآكل الفلزي

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزازي

مزيد من القراءة**الحماية بالطلاء****Protecting by Coating**

وينقسم إلى طلاء معدني وطلاء غير معدني :

أ) الطلاء المعدني :

يستخدم لحماية المعادن من التآكل وذلك بإضافة طبقة من الطلاء تمنع اتصال المعدن بوسط التآكل. والطلاء المعدني يتم باستخلاص الطلاء الكهروكيميائي (electroplating). ومن الأشياء المهمة في هذه الحالة المسامية (porosity) لأنه إذا تمت حماية المعدن بواسطة معدن آخر جهده أكثر إيجابية (more noble potential) نجد أن تآكلاً سريعاً يحدث للمعدن المطلوب حمايته إذا وجد ثقب في الطلاء (when the plating is punctured) لأن مساحة الأنود تكون صغيرة جداً بالمقارنة بمساحة الطلاء الذي يمثل الكاثود، وهذا الوضع يجعل كثافة تيار التآكل تكون كبيرة (favors a large corrosion current density) وذلك بزيادة سمك طبقة الطلاء. ومن أمثلة هذا النوع الصلب المغطى بالكروم (chromium plated steel).

ب) طلاء غير معدني non-metallic coating

وينقسم إلى :

الفصل الرابع والعشرون : السيطرة على التآكل الفلزي

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزاري

١) الطلاء باستخدام البويات Painting

الطلاء باستخدام البويات هو طلاء غير معدني يستخدم لعزل المعدن المطلوب حمايته عن وسط التآكل وذلك بتكوين طبقة على سطح المعدن. ولكي يكون الطلاء متماسكاً على المعدن لا بد من تنظيف سطح المعدن قبل الطلاء بإزالة أي أكاسيد، شحوم، نواتج تآكل. وسمك الطلاء مهم جداً لكي نقلل المسامية بقدر الإمكان.

٢) الفسفة Phosphating

هي نوع آخر من الطلاء غير المعدني، ويتكون المحلول المستخدم في الطلاء أساساً من أملاح الفوسفات المعدنية وحمض الفوسفوريك وبوضع المعدن المطلوب حمايته في هذا المحلول يحدث له تآكل ولكن ناتج التآكل يكون الفوسفات الغير ذائبة (Insoluble Phosphate) التي تتماسك على سطح المعدن وتحميه من التآكل.

الفصل الرابع والعشرون : السيطرة على التآكل الفلزي

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزازي

سادساً : التصميم

لما كان التآكل يشكل مشكلة أساسية في العمليات الصناعية ويكلف المبالغ الطائلة، لذلك بدأ المهندسون التصميميون في وضع هذه المشكلة في مقدمة العوامل التي تدرس عند وضع التصاميم لأية عملية صناعية شأنها في ذلك شأن الخواص الميكانيكية والحرارية والكهربائية والاقتصادية التي تدرس بدقة من قبل المهندسين التصميميين.

قواعد عامة كفيلة عند تطبيقها بتقليل خطر التآكل

بالرغم من أن دراسة التآكل والعوامل المسببة له والطرق التي يجب أن تتبع للتقليل من خطره تحتاج الى خبرة المتخصصين في هذا المجال إلا أن هناك قواعد عامة يمكن أن تتبع تكون كفيلة عند تطبيقها بتقليل خطر التآكل إلى حد كبير إن لم يكن في بعض الأحيان تجنبه بصورة نهائية ومنها :

(١) عند التصميم لا بد من إضافة نسبة معينة الى السمك المحسوب على أساس متانة الفلز والإجهادات الميكانيكية التي سوف يتعرض لها، وهذا السمك الإضافي يتحدد بمدى تعرض هذا الفلز لفعل التآكل، ولتعويض ما يتآكل فعلاً، ويطبق هذا المنهج عند تصميم الأنابيب والمفاعلات.

ويتوقف مقدار هذا السمك الإضافي ، والذي يضاف لتعويض النقص في السمك بفعل التآكل، على المعدل الذي يتآكل به الجسم الفلزي بفعل

الفصل الرابع والعشرون : السيطرة على التآكل الفلزي

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزاري

الوسط الآكل الذي يخدم فيه إضافة إلى العمر الأدائي أو العمر الوظيفي المقدر لهذا الجسم الفلزي.

ويقصد بالعمر الأدائي أو العمر الوظيفي تلك الفترة الزمنية

المطلوب من الجسم الفلزي فيها أن يؤدي عمله بأمان قبل أن يستبدل بغيره.

ويتوقف معدل التآكل في الأوساط المختلفة للفلزات، والسبائك المختلفة في معظم كتب الهندسة الكيميائية التي تتعرض لعملية تصميم المعدات والوحدات الصناعية.

(٢) عند تصميم المفاعلات والأحواض وغيرها من الأوعية تكون عملية اللحام أفضل من عملية البرشمة وذلك لتجنب تآكل الفجوات.

(٣) إذا كان لا بد من استعمال طريقة البرشمة فيجب أن تكون مادة البرشام كاثودية بالنسبة للصفائح الفلزية المستخدمة في تنفيذ المنشأ المطلوب.

وإذا كان هناك ضرورة لربط فلزين مختلفين من حيث الجهد الكهربائي فإن ذلك يجب أن يتم عبر حلقة عازلة لتجنب تكون خلية تآكل عند نقطة الإتصال بين الفلزين المختلفين تعجل وتسهل حدوث عملية التآكل.

(٤) يوصى دائماً باختيار فلزات ذات جهد قطبي متشابه في جميع أجزاء هيكل المصنع وبصورة عامة يجب تجنب استخدام الفلزات المختلفة من حيث الجهد القطبي لأن ذلك يعجل من عمليات التآكل.

الفصل الرابع والعشرون : السيطرة على التآكل الفلزي

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزاري

٥) يجب تصميم الأحواض والأوعية والمفاعلات بحيث يمكن تفريغها تماماً وتنظيفها بسهولة دون بقاء المحاليل في الزوايا والأركان حتى لا يؤدي ذلك لحدوث تآكل موضعي.

٦) عند التصميم يجب مراعاة المرونة في استبدال الأجزاء التي تتعرض للتآكل مثل المضخات والمقلبات لأن هذه المواد تكون في حالة تلامس مباشر مع الوسط الآكل.

٧) يجب مراعاة عدم وجود انحناءات حادة في الأنابيب أو الزوايا في الأوعية والمفاعلات التي تمر بها السوائل الآكلة عند التصميم لأن ذلك يؤدي إلى نوعين من التآكل أحدهما كيميائي والآخر ميكانيكي يسمى تآكل البري.

٨) يوصى بتجنب التسخين الموضعي عند تصميم أجهزة التسخين لأن الإرتفاع الموضعي في درجات الحرارة يؤدي إلى تولد إجهادات في هذه المنطقة نتيجة للتمدد الحراري وهذه الإجهادات تؤدي إلى التعجيل بالتآكل والانهييار.

٩) يجب تجنب الفجوات عند تصميم حوامل الأجهزة والمعدات كما يجب إعداد أماكن للتصفية حول الخزانات، كما يراعى أن تكون الخزانات مسطحة القواعد تسمح دائماً بتراكم الأوساخ والرطوبة والمواد الغير مرغوبة فيها تحت هذه القواعد وبالقرب من حوافها ولذلك في التصميم يجب مراعاة أن تكون القواعد مقوسة ومرفوعة بحوامل مناسبة.

الفصل الرابع والعشرون : السيطرة على التآكل الفلزي

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزاري

١٠) يجب التخلص من الهواء المتداخل مع السوائل، وهذا الإجراء يكون بالغ الأهمية عند مداخل المضخات وريش المقربات، إلا أن هذا الإجراء يصبح غير مرغوب فيه إذا كانت مواد الإنشاء أو التشييد من فلزات أو سبائك لها صفة السلبية.

١١) يجب اختيار الموضع المناسب للمصنع من حيث تأثير المؤثرات الجوية كالرياح والأمطار وكذلك تأثير الغازات الصناعية المتولدة من مصانع أخرى لأن كل ذلك يؤثر على معدل التآكل.

سابعاً : الحماية الأنودية والكاثودية

معظم مشاكل التآكل ناجمة عن تكوين خلايا تآكل، إلى ذلك فإن التعرف على الخواص الكهروكيميائية للمجموعات المتفاعلة يمكن أن يساعد على تحويل الأجزاء المرغوب حمايتها إلى كاثودات غير قابلة للتهدم وذلك عن طريق تطبيق تيار كاثودي أو أنودي خارجي.

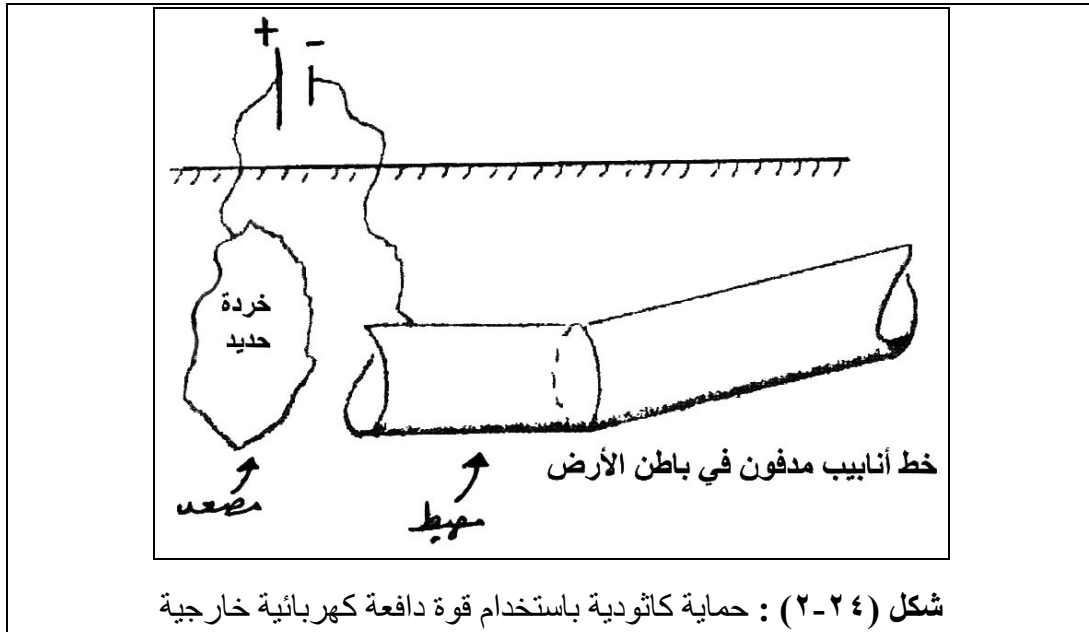
٧-١) الحماية القطبية الكاثودية (المهبطية)

الصورة الأكثر شيوعاً لحماية الخارصين هي الحماية الكاثودية. وفي هذه الطريقة يسلط جزء كاثودي على الجزء المراد حمايته ليحوّله إلى كاثود. وهذا يمكن تنفيذه عن طريق استخدام قوة دافعة خارجية أو بعمل ازدواج مع فلز آخر تكون خواصه الأنودية أقوى من الفلز المراد حمايته.

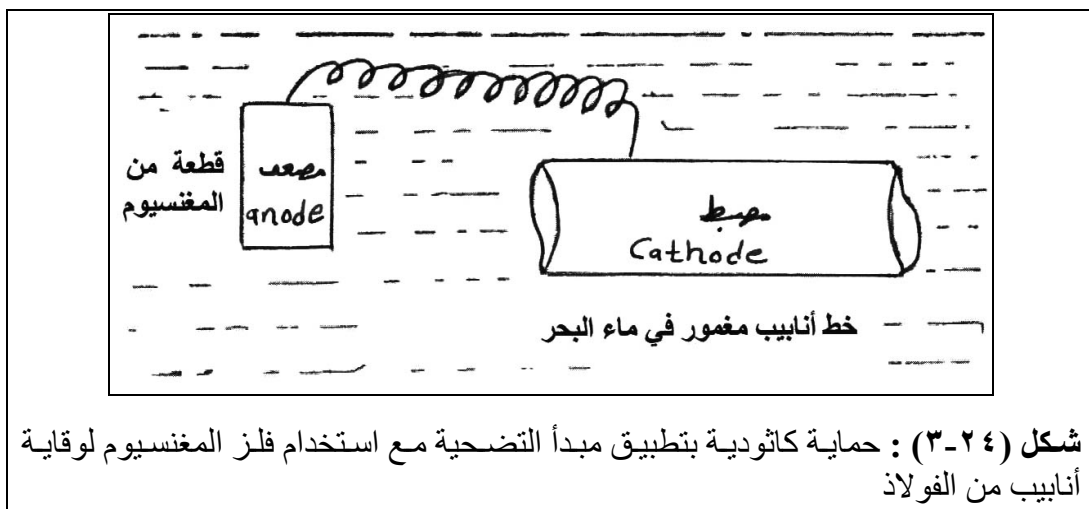
والشكل (٢٤-٢) يوضح الحماية الكاثودية لأنبوب مدفون تحت الأرض باستخدام قوة دافعة خارجية.

الفصل الرابع والعشرون : السيطرة على التآكل الفلزي

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزازي



والشكل (٢٤-٣) يمثل الحماية الكاثودية بعمل ازدواج مع فلز آخر خواصه الأنودية أقوى من الفلز المراد حمايته. حيث تمثل قطعة (Mg) الأنود المضحي، كذلك يمكن تطبيق الحماية الكاثودية عند جلفنة الحديد عن طريق تغطيته بالزنك. وعملياً فإن المغنسيوم يعمل كأنود مضحي نظراً لجهده السالب المرتفع والتيار الناجم عنه وعن المواد الشائعة الإستعمال : الفولاذ والجرافيت والحديد السيليكوني.



الفصل الرابع والعشرون : السيطرة على التآكل الفلزي

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزازي

مزيد من القراءة

الحماية المهبطية

Cathodic Protection

مبادئ الحماية المهبطية تعتمد على حماية المعدن المهم باستخدام معدن آخر له جهد أكثر سالبية (more negative potential) من جهد المعدن المطلوب حمايته. فمثلاً أنابيب الصلب المدفونة في التربة يمكن حمايتها من التآكل بواسطة مغنسيوم أو زنك (Mg or Zn anodes) بتوصيله كهربائياً بالأنابيب، ومثل هذا الأنود النشط (Mg or Zn) يتآكل ويحمي الصلب الذي يعمل هنا ككاثود. ويمكن توضيح ذلك بالشكل (٢٤-٤).

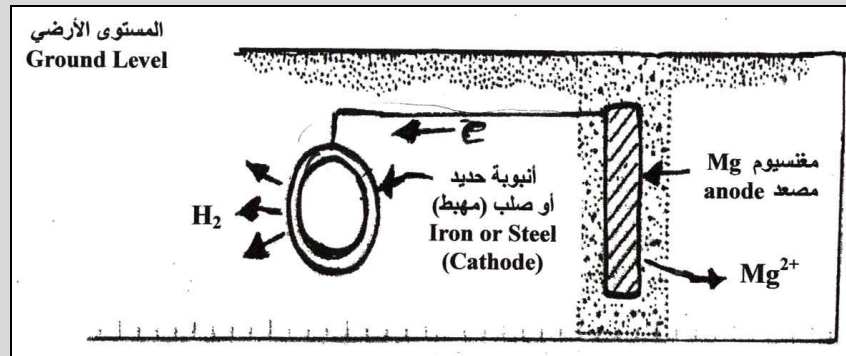


Fig. (24-4) : An example of Cathodic protection. The iron or steel pipelines is electrically connected to an Mg anode, which corrodes in preference to the pipeline.

شكل (٢٤-٤) : مثال للحماية المهبطية. أنابيب الصلب أو الحديد توصل كهربائياً إلى المغنسيوم (الأنود) والذي يتآكل بشكل تفضيلي على الأنابيب، مما يؤدي إلى حماية الصلب أو الحديد.

الفصل الرابع والعشرون : السيطرة على التآكل الفلزي

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزازي

ويمكن حماية المعادن الموجودة في مياه البحر بنفس الطريقة. والصلب الذي يتم طلاؤه بالخرصين (galvanized steel) يتم حمايته بنفس الطريقة السابقة، حتى إذا ما وجد ثقب في طبقة أنود الخرصين، نجد أن طبقة الخرصين تتآكل ببطء في وسط التآكل العادي لأن تيار التآكل ينتشر على مساحة كبيرة للأنود.

الفصل الرابع والعشرون : السيطرة على التآكل الفلزي

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزازي

ثامناً : الحماية الأنودية (المصعدية)

تستخدم هذه الطريقة إلى حد ما للحد من عملية التآكل وهي مبنية على أساس تكون غشاء واق من أكسيد الفلز على سطح الفلز وذلك عن طريق تسليط تيار كهربائي خارجي، وتطبق هذه الطريقة على الفلزات التي تظهر فيها ظاهرة السلبية مثل الحديد (Fe) والنيكل (Ni) والكروم (Cr) وسبائكها.

ومن العمليات الأنودية ذات التطبيق الواسع صناعياً عملية تكوين غشاء رقيق من أكسيد الفلز على الفلزات النشطة/خصوصاً على فلز الألومينيوم وسبائكها.

الهدف من تكوين الغشاء الأكسيدي

الهدف من تكوين هذا الغشاء هو عزل الفلز الأصلي عن تأثير الوسط الأكل وبالتالي يتم وقاية الفلز من التآكل وتجري هذه العملية بالذات على فلز الألومينيوم وسبائكها، والسبب في ذلك أن الألومينا (أكسيد الألومينيوم Al_2O_3) عبارة عن طبقة صلبة متماسكة غير مسامية، فتتمكن وهي بهذه المواصفات من منع الأكسجين وبخار الماء من النفاذ إلى جسم الفلز وبالتالي توقف عملية التآكل. ومما سبق فإن طبقة الألومينا المتكونة تعمل كطبقة واقية للفلز نفسه.

طرق الحصول على طبقة أكسيد الألومينيوم (الألومينا)

يمكن الحصول على هذه الطبقة بطريقتين :

الفصل الرابع والعشرون : السيطرة على التآكل الفلزي

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزاري

(١) بتعريض فلز الألومينيوم لفعل الهواء لمدة طويلة. ولكن طبقة الأكسيد المتكونة في هذه الحالة تكون عبارة عن غشاء رقيق جداً سهل الخدش والانهيار، في هذه الحالة (الحالة المخدوشة) يصبح وجوده أسوأ من عدمه.

(٢) هناك طريقة كهروكيميائية يمكن بها بناء غشاء سميك نوعاً ما من أكسيد الألومينيوم يمكنه وقاية الفلز بكفاءة من عملية التآكل.

وتلخص هذه الطريقة في الخطوات التالية :

(١) غمر فلز الألومينيوم الذي سبق تخليصه من الشحوم والزيوت في خلية تحليل كهربائي ويكون الإلكتروليت المستخدم في هذه الخلية محلول حامض الكبريتيك (H_2SO_4).

(٢) يوصل الألومينيوم بالقطب الموجب في مصدر التيار المستمر (ليكون مصعداً).

(٣) تضبط شدة التيار المار في خلية التحليل الكهربائي بحيث لا تزيد كثافة التيار على الأنود (50 mA/cm^2).

وتكون النتيجة لذلك هي تصاعد غاز الأكسجين عند الأنود (الألومينيوم)، وهذا الأكسجين يكون في حالة نشطة فيستهلك جزء منه في عملية أكسدة الألومينيوم إلى أكسيد الألومينيوم المتميأ (Al_2O_3)، وهذا الأكسيد يلتصق تماماً بسطح الفلز. وبما أن هذا الغشاء من الأكسيد موصل رديء للكهربائية لذلك نجد أنه يمنع التيار الكهربائي كلما ازداد سمكاً.

الفصل الرابع والعشرون : السيطرة على التآكل الفلزي

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزاري

ويجب مراعاة أن معدل زيادة سمك الغشاء يتوقف على :

(١) التيار المار بالخلية.

(٢) زمن مرور التيار ولذلك وللتعجيل بتكوين هذا الغشاء من الأكسيد فإن الجهد المطبق على خلية التحليل الكهربائي يجب أن يزداد مع الزمن وذلك لتعويض الكمية من الجهد المنصرفة في قهر المقاومة المتزايدة نتيجة لزيادة سمك الغشاء من أكسيد الألومينيوم.

ويستطيع هذا الغشاء من الأكسيد أن يحمي فلز الألومينيوم من التآكل طالما أن أيون الكلوريد غائب، أما إذا تواجدت آثار من أيون الكلوريد والمعروف بالانطلاقية العالية – السرعة الأيونية العالية – فإن هذا الأيون يستطيع أن ينفذ خلال الغشاء الأكسيدي ويدمره ويمحي أثره الوافي – ولذلك تعد هذه الطريقة ذات نفع طالما أن أيون الكلوريد غائب.

الفصل الرابع والعشرون : السيطرة على التآكل الفلزي

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزاري

مزيد من القراءة**الحماية الأنودية (المعدنية)**

Anodic protection

أنواع الحماية الأنودية :**أ) الحماية الأنودية بإضافة مواد مؤكسدة**

يمكن حماية الأنود من التآكل بهذه الطريقة وذلك بإضافة بعض المواد المؤكسدة النشطة (مثبطات) مثل الكرومات والنترات إلى وسط التفاعل فتسبب خمولا للمعدن (المعادن التي بها مناطق خمول ونشاط) بتكوين طبقة خاملة من الأكسيد على سطح المعدن (forms a passivating film on the anode surface). وهذه المثبطات لا بد أن تضاف بكميات كافية (تصل الى قيمة تكافئ المنحنى D في الشكل (٥-٢٤)).

الفصل الرابع والعشرون : السيطرة على التآكل الفلزي

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزازي

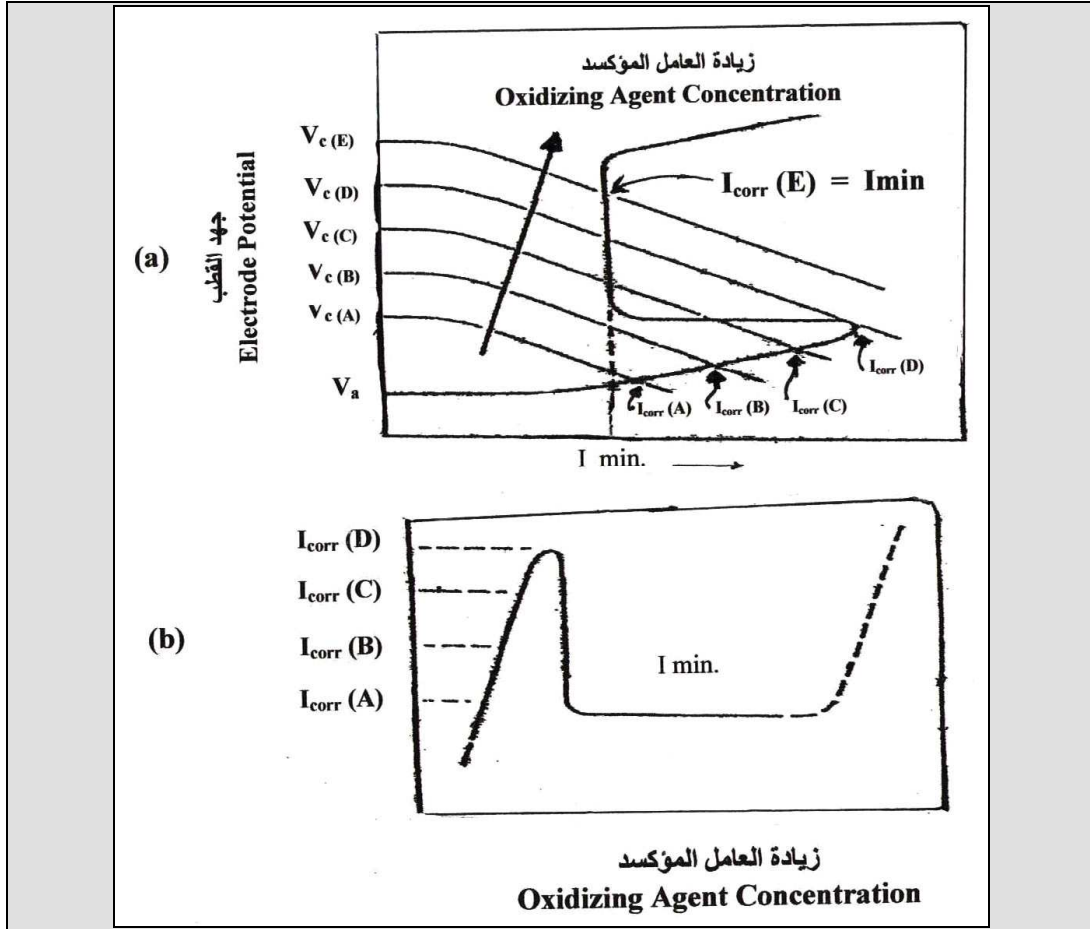


Fig. (24-5) : The effect of an oxidizing agent inhibitor on the corrosion behaviour of a metal that exhibits a passive transition.

a) As the concentration of the oxidizing agent is increased, the corrosion potential increases.

b) In the active region, the corrosion current increases, but upon exceeding the level of inhibitor corresponding to curve D, the corrosion current is reduced markedly to (I_{min}) since the corrosion potential now lies in the passive region.

شكل (٢٤-٥) : تأثير عامل التنشيط المؤكسد على سلوك التآكل لمعدن يظهر خمولا انتقالياً. (أ) كلما زاد تركيز العامل المؤكسد، فإن جهد التآكل يزداد. (ب) في المنطقة النشطة، تيار التآكل يزداد، لكن بزيادة عامل التنشيط الخاص بالمنحنى D، فإن تيار التآكل ينخفض بشكل ملحوظ إلى (I_{min}) بسبب أن جهد التآكل يتمدد في المنطقة الخاملة إلى وسط التفاعل لكي يصل جهد الأنود إلى الجهد اللازم للخمول (passivating potential) وبهذا يصل تيار التآكل إلى أقل قيمة ($I_{corr} = I_{min}$).

الفصل الرابع والعشرون : السيطرة على التآكل الفلزي

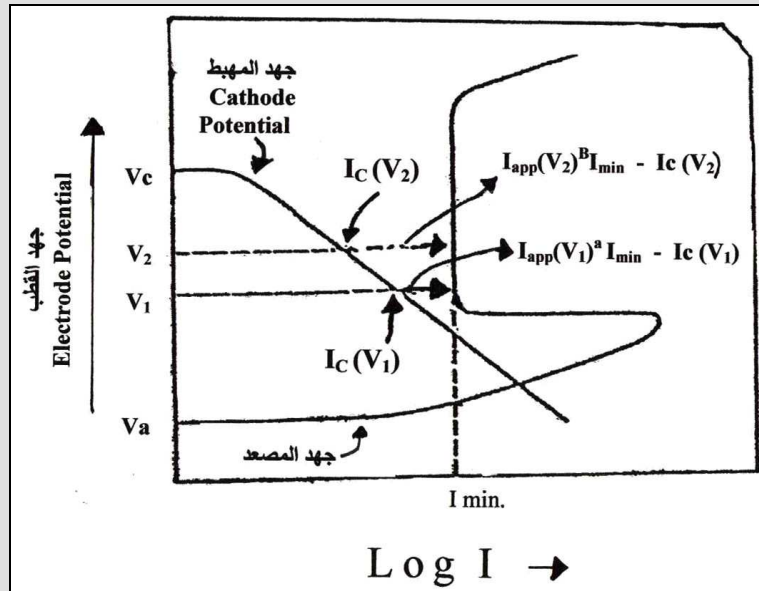
إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزازي

ب) الحماية بواسطة الإستقطاب الأنودي بالطريقة الكهربية

يمكن حماية الأنود بطريقة بديلة وهي الحماية الأنودية باستخدام الإستقطاب الأنودي بالطريقة الكهربية التي تم شرحها سابقاً في جزء الخمول للمعادن ويستخدم في هذا الغرض جهاز البوتنشيوستات (Potentiostat). وتتم هذه الطريقة برفع جهد الأنود (anode potential) إلى منطقة الخمول وبهذه الطريقة يكون التيار المطلوب يساوي :

$$I_{app} = I_{min} - I_c$$

انظر الشكل (٦-٢٤)



شكل (٦-٢٤) : الحماية الأنودية للمعدن تتم برفع الجهد للمقاومة التي لها منطقة (خمول - نشاط)، فنجد تيار التآكل يقل إلى أقل قيمة (I_{min}) برفع جهد المعدن على V_2 أو V_1

الفصل الرابع والعشرون : السيطرة على التآكل الفلزي

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزاري

قياس معدل التآكل**تعريف**

يعرف معدل التآكل بأنه معدل التناقص في وزن وحدة المساحات عبر وحدة الزمن أو بعبارة أخرى هو معدل انتقال الكتلة من الجسم الفلزي عبر وحدة المساحات عبر وحدة الزمن.

طرق قياس معدل التآكل

هناك العديد من الطرق لقياس معدل التآكل إلا أن أبسطها وهي طريقة النقص في الوزن (Weight Loss) ، وتتلخص هذه الطريقة في الخطوات التالية:

(١) غمر عينة موزونة من الفلز المراد قياس معدل تآكله في الوسط الآكل لفترة معلومة من الزمن.

(٢) ثم وزنها بعد مضي هذه الفترة وذلك بعد رفعها من الوسط الآكل وغسلها جيداً بالماء العادي والماء المقطر والكحول والإيثر بقصد تجفيفها، ولا ينصح بتجفيفها بالتسخين حتى لا يتعرض الفلز للتأكسد.

ويكون الفرق في وزن الفلز قبل وبعد غمره في الوسط الآكل ممثلاً

للكمية الذائبة نتيجة لعملية التآكل.

الفصل الرابع والعشرون : السيطرة على التآكل الفلزي

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزاري

ومن مزايا هذه الطريقة :

- (١) سهولة إجرائها
- (٢) خلوها من التعقيدات
- (٣) لا تتطلب أجهزة خاصة.

مساوى هذه الطريقة

من مساوئها أنها لا تصلح لقياس معدل التآكل لجميع الفلزات سيما تلك التي تتعرض للتآكل عن طريق تكوين الثغرات أو الفجوات ذلك لأن مساحة انتقال الكتلة في هذه الحالة تكون مستمرة التغير إضافة إلى أن هذه الثغرات قد تكون عميقة إلى القدر الذي يسمح لها باحتواء قدر من الإلكتروليت، مما يؤثر على دقة النتائج.

وهناك العديد من الطرق الأخرى التي تستخدم في قياس معدل التآكل والتي تكون أفضل من حيث الدقة من طريقة النقص في الوزن.

الفصل الرابع والعشرون : السيطرة على التآكل الفلزي

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزاري

مزيد من القراءة**الحماية ضد التآكل (ملخص)****Prevention of Corrosion****يمكن تحقيق هذا بعدة طرق :**

- ١) الطريقة العامة لمنع التآكل تكون بعزل الفلز من وسط التآكل بواسطة تغطية (coating) السطح المعدني بالدهانات (البويات) (paint) مثلاً. وكلما كان الدهان يغطي السطح بالكامل وغير مسامي ولا يتهاك (undamaged) فإن عملية التآكل لا يمكن أن تحدث.
- ٢) التغطية الفلزية يمكن تطبيقها لمنع تآكل الفلز باستخدام فلزات أخرى، على سبيل المثال، الكروم (Cr) أو الزنك (Zn). وفي حالة استخدام الزنك لتغطية الفلز فإن العملية تسمى جلفنة (galvanizing)، وفيها يمدنا الزنك بغطاء مقاوم ومؤثر جداً لتآكل الحديد.
- ٣) يمكن تكوين طبقة حامية (واقية) بواسطة تفاعل الفلز مع محاليل معينة حيث يمكن بواسطتها أكسدة الفلز وتكوين طبقة أكسيد، وفي الغالب تتكون هذه الطبقة طبيعياً نتيجة تعرض الفلز للجو. وطبقة الأكسيد المتكونة على سطح الفلز غالباً تكون صلبة ولاصقة بشكل جيد على السطح وبالتالي تحميه من التأثير المتزايد للجو. وتسمى طبقة الأكسيد هذه بالطبقة الخاملة (passive layer) وعملية أكسدة الفلز تسمى خمول (passivation).

الفصل الرابع والعشرون : السيطرة على التآكل الفلزي

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزاري

٤) ومن الطرق للتحكم في التآكل عدم إتاحة الفرصة للتفاعل الكاثودي (الإختزال) أو الأنودي (الأكسدة) (تثبيط أحدهما أو كلاهما) أن يحدث وذلك باستخدام مواد تضاف إلى الوسط السائل تسمى مثبطات (inhibitors) حيث تؤدي دورها كمثبط أو مركبه المعقد الناتج من تفاعل أيونات الفلز مع المثبط، في عملية التثبيط من خلال امتزازها على السطح الفلزي، وعملية التثبيط تسمى (inhibition).

الحماية الكاثودية Cathodic Protection

الحماية ضد التآكل يمكن أن تحدث بعدة طرق، والطريقة الجذابة جداً والتي تستخدم الأسس الكهروكيميائية وجدت في الحماية الكاثودية للفلزات، وهذه الطريقة غالباً تستخدم للتركيبات المدفونة (buried structures) تحت الأرض، مثل خطوط الأنابيب (pipelines).

والحماية الكاثودية يمكن أن تكون :

١) حماية جلفانية (galvanic protection) :

في الحماية الجلفانية للصلب يستخدم فلز أكثر نشاطاً من الحديد، على سبيل المثال الزنك، أو المغنسيوم الذي يوضع أكثر تلامساً للصلب حيث يتصلا ببعضهما بواسطة موصل كهربائي (electrical conductor) ويكون الفلز النشط أنوداً للخلية الجلفانية ويتآكل مضحياً بنفسه (sacrificially corroded) من أجل حماية الفلز الآخر (الصلب).

الفصل الرابع والعشرون : السيطرة على التآكل الفلزي

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزازي

٢) الحماية عن طريق الإستقطاب : polarization protection

تتألف الخلية في الحماية عن طريق الإستقطاب من الفلز المراد حمايته و فلز خامل (inert metal) ويتصل القطبان بالمصدر الكهربائي الذي يكون في هذه الحالة عبارة عن بطارية، القطب الموجب (anode) منها يتصل بقطب موصل مثل الجرافيت، البلاطين، أو خردة فلزية (scrap metal)، والقطب السالب (cathode) يتصل بالفلز المراد حمايته حيث يكون عند جهد أكثر سالبية من جهده العكسي.

تكوين طبقة الأكسيد الأنودية**Anodic Oxide Film Formation**

تتأكسد الفلزات أنودياً لتكوين طبقات من الأكسيد على السطح الأنودي. فعند التعرض للهواء فإن الفلز يكون معرضاً لتفاعل الأكسدة الهوائية أو الجوية (atmospheric oxidation) حيث يتكون أكسيد ذو سمك متغير على السطح الفلزي معتمداً على طبيعة الفلز وتركيب الهواء (H_2O Vapour، O_2 ، N_2)، والهواء يحتوي غازات أخرى ناتجة بسبب مشاريع صناعية مختلفة). وعند تكون طبقات أكسيد رقيقة (thin oxide films) أو طبقات رقيقة أخرى مثل كبريتيد الفضة (silver sulphide) التي تتكون على الفلز في الهواء فإن التفاعل يسمى (tarnishing reaction). ويمكن أن تنتج طبقات أكثر سمكاً نتيجة التآكل كما في صدأ الحديد.

الفصل الرابع والعشرون : السيطرة على التآكل الفلزي

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزازي

من المعتقد أن الأكسدة الجوية للفلزات (طبقات الأكسيد رقيقة أو سميكة) يمكن أن تسير بواسطة التفاعلات الكهروكيميائية. وموضوع تكوين طبقة الأكسيد الهوائية أو الجوية غالباً يناقش تحت موضوع التآكل في كثير من المراجع.

وحيث أننا نركز على الإستقطاب فإن طبقة الأكسيد المتكونة على سطح الفلز المستقطب أنودياً في إلكتروليت مناسب تعتمد على طبيعة ونوع الفلز والمحلول. ويوجد احتمالات لتكوين طبقة الأكسيد المتكونة أنودياً (anodic oxide film formation) :

أ) تكوين طبقات من الأكسيد رقيقة جداً حوالي (50 A) والعملية تدرج تحت موضوع الخمول (passivity).

ب) تكوين طبقات سميكة من الأكسيد حيث يصل سمكها الى واحد ميكرون أو أكثر.

مع ملاحظة أن :

$(1 \text{ m} = 100 \text{ cm} = 10^{10} \text{ \AA}), (1 \text{ \mu m} = 1 \times 10^{-6} \text{ m} = 10^4 \text{ \AA})$

طبقات الأكسيد السميكة المتكونة على بعض الفلزات والتي يطلق عليها بالفلزات الصمامية (valve metals) مثل النيوبيوم (Niobium : Nb)، الألومينيوم (Al)، والتنتالوم (Tantalum : Ta).

الفصل الخامس والعشرون: اقتصاديات العمليات الكهروكيميائية

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزاري

الفصل الخامس والعشرون
اقتصاديات العمليات الكهروكيميائية

25th Chapter

THE ECONOMICS OF THE ELECTROLYTIC
PROCESSES

الفصل الخامس والعشرون: اقتصاديات العمليات الكهروكيميائية

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزازي

الفصل الخامس والعشرون**اقتصاديات العمليات الكهروكيميائية****The Economics of the Electrolytic Processes**

تشمل اقتصاديات العمليات الكهروكيميائية الإستفادة التامة من الطاقة الكهربائية الداخلة إلى الخلايا، ولكن قلما يمكن تشغيل الخلايا الكهربائية عند كفاءة تيار (100 %)، وذلك لأنه ربما تكون مثل تلك الظروف التي يعمل عندها التيار الكهربائي بكفاءة (100 %) لها تأثير ضار على عمر الخلايا، ومن ثم يجب إجراء توازن بين كل هذه العوامل حتى يمكن الحصول على أنسب الظروف.

كفاءة التيار

current efficiency

تعريف كفاءة التيار

كفاءة التيار لأي عملية كهروكيميائية تطبيقية هي النسبة بين كمية التيار المستهلك نظرياً والكمية المستهلكة في إنتاج المنتج النهائي.

مثال توضيحي

لو فرضنا أن طلاءً كهربائياً قد رسب (X g) من فلز بواسطة تيار معين في زمن معين، وكانت قوانين فاراداي تشير الى أنه كان من

الفصل الخامس والعشرون: اقتصاديات العمليات الكهروكيميائية

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزاري

الضروري أن يترسب (Y g) من الفلز فإنه يقال في هذه الحالة أن كفاءة التيار تساوي :

$$\frac{X}{Y} \times 100$$

كفاءة الطاقة الكهربائية

Energy Efficiency

تعريف كفاءة الطاقة

تعرف كفاءة الطاقة في العمليات الكهروكيميائية التطبيقية بأنها كمية الطاقة اللازمة لإنتاج وحدة وزنية واحدة من المنتج النهائي. وكلما كانت هذه الكمية صغيرة كلما كانت العملية أكفأ، ومن الوحدات المتداولة في التكنولوجيا الكهروكيميائية لقياس كفاءة الطاقة هي كيلو وات/ رطل من المنتج في العمليات الكهربائية، وفي عمليات إنتاج الألومنيوم من الكربوليت نجد أن نسبة كبيرة من الطاقة تستهلك في الحفاظ على درجة الحرارة داخل الخلايا.

الفصل الخامس والعشرون: اقتصاديات العمليات الكهروكيميائية

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزاري

العلاقة بين كفاءة التيار وكفاءة الطاقة**Relation Between Currents and Energy Efficiency**

يكون انخفاض كفاءة التيار مصحوباً أيضاً بانخفاض في الطاقة على فرض أنه لم يحدث تغيير في الفولت عبر الخلية.

تأثير كثافة التيار**The Effect Current Density**

الكثافة المتوسطة للتيار عبر قطب معين هي عبارة عن التيار المار خلال وحدة المساحات الهندسية من السطح الفاصل بين القطب والإلكتروليت. ويلاحظ هنا أن المساحة الهندسية هي التي تستخدم في الحسابات وليست المساحة الحقيقية (لماذا؟)، وسبب ذلك لأن الأولى (أي الهندسية) يمكن حسابها، بينما الأخيرة نادراً ما يمكن حسابها وذلك لأنها تختلف تبعاً لطبيعة السطح وخصوصاً وفقاً لدرجة نعومته.

ويعبر عن كثافة التيار (بالأمبير/قدم²).

ويمكن لكثافة التيار أن تختلف من المصعد إلى المهبط حسب الحجم النسبي لكل من القطبين في الخلية.

وتحسب كثافة التيار كقيمة متوسطة عبر المساحة الهندسية، ولكنها ليست دائماً متجانسة ومتساوية لهذه القيمة المتوسطة وخاصة إذا كان السطح يحتوي على قنوات ونتوءات وخلافه.

الفصل الخامس والعشرون: اقتصاديات العمليات الكهروكيميائية

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزاري

العمليات المهبطية التطبيقية
Cathodic Technical Processes**أولاً : الطلاء الفلزي الكهروكيميائي**

مع التقدم التكنولوجي في العصر الحديث، وتعدد أوجه الإنتاج للسلع المختلفة، وبروز مشكلة تآكل الفلزات، أصبح الطلاء الفلزي الكهروكيميائي عملية من العمليات الصناعية شديدة الأهمية. فهناك العديد من أجزاء الآلات والسيارات والحافلات والقطارات والطائرات والأجهزة والمعدات مطلية بالطرق الكهروكيميائية. وعادة ما تستخدم عمليات الطلاء الكهروكيميائية في إنتاج تغطيات فلزية، على سلع فلزية أو غير فلزية، هذه التغطيات تكون :

- متجانسة السمك
- يمكن أن تكون من نفس الفلز أو من أي فلز آخر
- عادةً ما يكون الفلز المتخذ كتغطية أكثر نبلاً من فلز المغطى، والذي عادة ما يكون بدوره أشد نشاطاً من التغطية نفسها.

الأغراض من عمليات الطلاء الكهروكيميائي

(١) الزخرفة والتي يمكن أن تجرى لها بعد ذلك العديد من العمليات الكيميائية والكهروكيميائية، بقصد تلوينها، أو إبراز نقوش عليها.

الفصل الخامس والعشرون: اقتصاديات العمليات الكهروكيميائية

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزاري

- (٢) تحسين مقاومة الفلز الأصلي ضد التآكل، إذ عادةً ما تكون التغطية أكثر نبلاً، وأقل ميلاً للتآكل من الفلز الأصلي.
- (٣) الزخرفة وتحسين مقاومة الفلز الأصلي ضد التآكل.
- وتطبق عملية الطلاء الكهروكيميائي صناعياً لتغطية السلع المنتجة من الفلزات الرخيصة (الحديد مثلاً) بفلزات أخرى أقيم (الفضة مثلاً)، كما هو الحال عند إنتاج أدوات المائدة كالملاعق والشوك... الخ.
 - إضافة إلى ما تقدم، فإن عملية الطلاء بالكهربائية يمكن أن تجرى على السطوح التي تهدم منظرها الخارجي، بقصد إعادتها لحالتها الأولى، وذلك عن طريق تغطيتها بطبقة رقيقة من فلز قيم.
 - وفي بعض الأحيان تجرى عملية الطلاء الكهروكيميائي بقصد زيادة صلادة الفلز المطلي، وذلك كما هو الحال في طلاء الأسطوانات النحاسية (الدرافيل)، التي تستخدم في عمليات الطباعة على الورق، فإن طلاءها بالكروم يزيد من صلابتها، ويزيد من مقاومتها للتآكل، نتيجة الاحتكاك والبري.

لكن كيف تجرى عملية الطلاء بالكهرباء؟

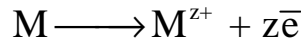
تتم عملية الطلاء بالكهرباء ببساطة عن طريق :

(١) إذابة الفلز المراد الطلاء به أنودياً،

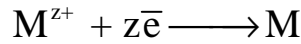
الفصل الخامس والعشرون: اقتصاديات العمليات الكهروكيميائية

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزاري

٢) ترسيب الفلز على السلعة المراد طلاؤها كاثودياً، في محلول (حمام الطلاء) يحتوي على أيونات الفلز المراد الطلاء به، من ملح مذاب في الإلكتروليت المستخدم في خلية الطلاء الكهربائي. وبالنسبة للمصاعد القابلة للذوبان، فإن التفاعل عندها يكون عملية أكسدة أو ذوبان لمادة المصعد حسب المعادلة :



بينما يكون التفاعل عند المهبط عكس ذلك فهو يكون تفاعل اختزال أو ترسيب حسب المعادلة التالية :



ونتيجة لمرور التيار الكهربائي، فإن الأيونات الفلزية موجبة التكهرب، المذابة في حمام الطلاء، تنجذب ناحية القطب السالب "الكاثود" وهناك تتعادل كهربائياً وتفقد شحنها وتتحول الى ذرات فلزية متعادلة، تترسب على السطح.

ويجب مراعاة أن الجهد المطبق عبر طرفي الخلية يجب أن يكون كبيراً بالقدر الذي يستطيع أن يقهر مقاومة المصاعد والمهابط، هذا

الفصل الخامس والعشرون: اقتصاديات العمليات الكهروكيميائية

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزازي

بالإضافة إلى مقاومة التوصيلات الخارجية للخلية، وكذلك مقاومة الإلكتروليت المستخدم في حمام الطلاء نفسه، مع الأخذ في الاعتبار مقدار فرط كل من جهدي التركيز والتنشيط (concentration and activation over-potential) عند كل من الأنود والكاثود ويجب أن تكون قيمة الجهد المطبق عبر طرفي الخلية أكبر من كل القيم السابقة بمقدار جهد الذوبان للفلز المراد إجراء عملية الطلاء به.

وعند استخدام المصاعد الغير قابلة للذوبان، تكون هناك فرصة لتصاعد غاز الأكسجين عند المصعد، لذلك يجب أن تصمم خلية الطلاء بحيث لا تكون هناك فرصة لوصول هذا الغاز إلى منطقة الكاثود (علل؟)، حتى لا يؤكسد الفلز، أثناء ترسيبه على الكاثود.

كما يجب تلافى تأثير التقليل، والذي يمكن أن يتولد كنتيجة لتصاعد فقائيع غاز الأكسجين، وعادة ما يفضل استخدام خلية طلاء ذات مقصورتين : مقصورة الأنود (anode compartment)، ومقصورة الكاثود (cathode compartment)

وعادة ما تقسم الخلية إلى قسمين بواسطة حاجز مسامي (diaphragm) يسمح بمرور الأيونات ولا يسمح بمرور الفقائيع

الفصل الخامس والعشرون: اقتصاديات العمليات الكهروكيميائية

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزازي

الغازية – كما يجب ضبط الجهد عبر طرفي الخلية بحيث يكون معدل تصاعد غاز الأكسجين معقولاً.

وليست عملية الطلاء الكهروكيميائي بسيطة بحيث يجعل الجسم المراد طلاؤه كاثوداً في خلية تحليل كهربائي، يكون أنودها من الفلز المراد التغطية به، وذلك لأن هناك العديد من المواصفات والتي يجب أن تتحقق في الطلاء الكهروكيميائي، حتى يؤدي الهدف الذي تم تطبيق الطلاء من أجله، وإلا يصبح وجوده أسوأ من عدمه.

**المواصفات التي يجب أن تتحقق في الطلاء الكهروكيميائي
(التغطية المطبقة على السطوح الفلزية)**

(١) أن تكون طبقة الطلاء ملتصقة تماماً مع السطح المغطى، وإلا كان من السهل إزالتها، وكانت عرضة للتقشر من على السطح، ويصبح السطح المراد تغطيته لحمايته من التآكل عرضة لفعل الوسط الآكل من جديد.

(٢) أن تكون طبقة الطلاء متماسكة مع بعضها البعض، وإلا فإنها سوف تكون مسامية وهشة، ويمكن إزالتها بسهولة من على

الفصل الخامس والعشرون: اقتصاديات العمليات الكهروكيميائية

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزاري

السطح، وبالتالي تفقد قيمتها في حماية الفلز المغطى من عملية التآكل.

(٣) أن تكون طبقة الطلاء في حالة تكامل واستمرار وتواصل، عبر السطح المراد تغطيته كلية، وذلك لأنه لو ظهرت مساحة عارية، وبرز منها الفلز الأصلي، وتعرض لفعل الإلكتروليت، وتكونت خلية تآكل، يصبح فيها الفلز الأصلي هو الأنود، ويتآكل بينما تتصرف التغطية (التي تكون عادة فلزاً أكثر نبلاً) ككاثود، وتكون الخطورة أشد، عندما تكون المساحات الأنودية صغيرة بالنسبة للمساحات الكاثودية، وهذا ما يحدث بالفعل مما يؤدي إلى تآكل هذه المناطق، تآكلاً موضعياً وبعمق أكبر، ويصبح وجود التغطية أكثر خطراً من عدم وجودها.

(٤) أن تكون طبقة الطلاء متجانسة من حيث السمك، لأنها لو كانت غير ذلك، لكانت هناك مساحات مغطاة بتغطية سميكة، وأخرى مغطاة بتغطية رقيقة، سهولة الإزالة. ونتيجة الإستعمال، تظهر مساحات عارية تسبب حدوث التآكل في هذه المناطق، بعمق أخطر.

الفصل الخامس والعشرون: اقتصاديات العمليات الكهروكيميائية

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزاري

العوامل المؤثرة على مواصفات التغطية الفلزية**أولاً : التصاق طبقة الطلاء**

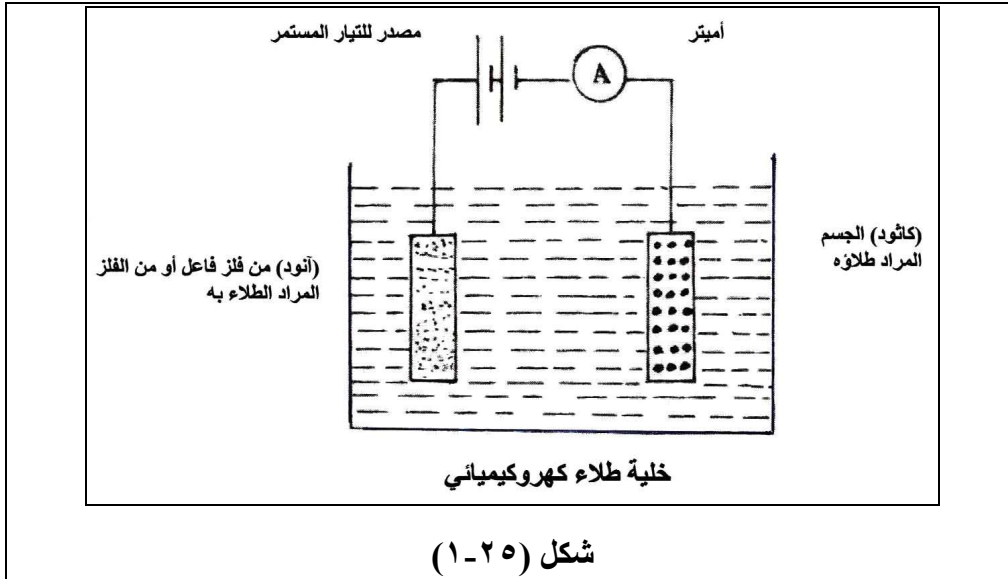
لكي تكون طبقة الطلاء ملتصقة ومتماسكة مع سطح الفلز المراد تغطيته، فلا بد :

(أ) أن يكون هذا السطح متحرراً تماماً من أي طبقة فاصلة أو عازلة، تعوق هذا التلاحم أو التماسك، كالشحومات، ونواتج التآكل، كالصدا أو الأكاسيد والكبريتيدات، وأيضاً الطبقة الرقيقة المتكونة من الفلز مع أكسيده، نتيجة لتعرضه لأكسجين الجو.

(ب) إضافة إلى ذلك، يجب أن يكون للفلز الأساسي (المراد طلاؤه) تركيب شبكي بلوري بنائي، ومعامل تمدد حراري، مقاربة لتلك الخاصة بالفلز المراد تطبيقه كتغطية، حتى يحدث تلاحم تام ووثيق بين التغطية والفلز الأساسي، ولذلك يكون من الضروري إجراء عملية إعداد وتحضير للسلع المراد طلاؤها كهروكيميائياً. وأهم خطوات عملية الإعداد هذه هي تنظيف السطح المراد طلاؤها كهروكيميائياً.

الفصل الخامس والعشرون: اقتصاديات العمليات الكهروكيميائية

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزازي



طرق تنظيف السطح المراد طلاؤه كهروكيميائياً

يمكن إجراء ذلك بعدة طرق أهمها :

أ) التنظيف الكيميائي :

وهو عبارة عن عملية تخليل (pickling) لهذه السطوح. ويتم ذلك عن طريق معالجتها بالأحماض المعدنية الساخنة. وعادة ما يضاف إلى هذه الأحماض بعض معوقات التآكل (لماذا؟)، بحيث تحد من تأثير الحامض على الفلز الأساسي ويركز فعله في إزالة نواتج عمليات التآكل والصدأ والأملاح الملتصقة، وتكون هذه الخطوة ذات فائدة في إزالة هذه المواد. لكنها لا تكون ذات تأثير يذكر في عملية إزالة الشحوم والدهون الملتصقة بالسطح الفلزي، ولذلك

الفصل الخامس والعشرون: اقتصاديات العمليات الكهروكيميائية

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزاري

ينصح أن تسبق هذه الخطوة بخطوة إزالة الشحوم، وذلك عن طريق المعالجة بمذيب عضوي. ويستخدم عادة لهذا الغرض الهيدروكربونات الكلورة مثل رابع كلوريد الكربون (CCl_4) وثاني كلوريد الإيثان (CH_2Cl_2)... الخ، ويتوقف نوع الحامض والمعوق المستخدم في عملية التخليل على :

- نوع الفلز المراد تنظيفه
- نوعية المواد المراد إزالتها من السطح.

ب) التنظيف الميكانيكي :

في هذه الحالة ينظف السطح المراد طلاءه بمجموعة متدرجة من حيث الخشونة من أوراق الصنفرة.

عيوب طريقة التنظيف الميكانيكي

- (١) تؤدي إلى تدهم البناء البلوري للفلز عند السطح.
- (٢) تؤدي الحرارة المتولدة أثناء الاحتكاك إلى حدوث بعض التشوهات في البناء البلوري للفلز.
- (٣) إذا كان الفلز ليناً، فإن أجزاء من حبيبات الصنفرة قد تتداخل في جسم الفلز، وهذه المناطق التي يحدث بها التداخل لا تتماسك مع التغطية، وتكون النتيجة في هذه الحالة عكسية.

ج) التنظيف الكهروكيميائي :

هناك نوعان من التنظيف الكهروكيميائي هما :

الفصل الخامس والعشرون: اقتصاديات العمليات الكهروكيميائية

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزاري

(١) التنظيف الكهروكيميائي الكاثودي

(٢) التنظيف الكهروكيميائي الأنودي.

(١) التنظيف الكهروكيميائي الكاثودي :

وفيه يؤخذ الجسم الفلزي ويوضع في خلية تحليل كهربائي، ويوصل بالقطب السالب ويستخدم الكتروليت لا يحدث له أي تحليل كهربائي أثناء مرور التيار، مثل حامض الكبريتيك (H_2SO_4) ، أو كبريتات البوتاسيوم (K_2SO_4) ، وتكون النتيجة النهائية لمرور التيار الكهربائي هي تحلل الماء، فيتصاعد الهيدروجين عند الكاثود المراد تنظيفه. ويضبط جهد الخلية والتيار المار بها بحيث يكون تصاعد غاز الهيدروجين بمعدل كاف لإزالة الأوساخ وتنظيف السطح من الأملاح والصدأ ونواتج التآكل.

أثر تعادل أيونات الهيدروجين عند الكاثود

تعادل أيون الهيدروجين عند الكاثود، وتصاعده، يجعل تركيز أيونات الهيدروكسيد (OH^-) في تلك المنطقة أعلى من تركيز أيونات الهيدروجين (H^+) ونتيجة لذلك يصبح المحلول المحيط بالكاثود قلويًا، وهذا بدوره يساعد على إزالة الشحوم الملتصقة بالسطح، سيما إذا كانت من أصل نباتي أو حيواني.

الفصل الخامس والعشرون: اقتصاديات العمليات الكهروكيميائية

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزازي

عيوب التنظيف الكهروكيميائي الكاثودي

(١) يكون من الممكن لذرات وجزيئات غاز الهيدروجين الذوبان في الفلز الذي تجري عليه عملية التنظيف، مما يؤدي إلى إصابته بالظاهرة المعروفة بهشاشة الهيدروجين ونتيجة ذلك أن يصبح الجسم الفلزي هشاً، ولا يتحمل الصدمات وهذا عيب خطير في التنظيف الكهروكيميائي الكاثودي.

(٢) إذا كان الهيدروجين يتصاعد بكميات كبيرة، فقد يسبب تصدعاً وشقوقاً في الجسم الفلزي، على أنه يمكن التقليل من خطر الهيدروجين باتباع التنظيف بالتسخين لعدة ساعات إلى درجة حرارة (400 °F).

ب) التنظيف الكهروكيميائي المصعدي

وفيه يجعل الجسم المراد تنظيفه أنوداً في خلية تحليل كهربائي، والأساس في عملية التنظيف هنا هو استغلال غاز الأوكسجين،

الناتج عند المصعد في رفع الشحوم والأوساخ المتعلقة بالسطح.

وتفيد هذه الطريقة في حالة الفلزات التي سبق طلاؤها، وتهدم هذا

الطلاء، فإنه يمكن تنظيفها من بقايا هذا الطلاء مصعدياً حيث يتم

ذوبان طبقة الطلاء المتهدم وتنظيف السطح.

الفصل الخامس والعشرون: اقتصاديات العمليات الكهروكيميائية

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزاري

ثانياً : تماسك طبقة الطلاء

لكي تكون طبقة الطلاء متماسكة مع بعضها البعض، يجب أن تتكون من حبيبات دقيقة الى حد ما.

وتتأثر حجم حبيبات طبقة الطلاء المرسب بالطرق الكهروكيميائية بعدة عوامل منها :

- تركيز الإلكتروليت
- نوع الإلكتروليت
- إضافة بعض المواد الغروية
- كثافة التيار
- درجة الحرارة.

أمثلة توضيحية :

- إذا كانت كثافة التيار مرتفعة، ودرجة الحرارة مرتفعة أيضاً، فإن هذا يؤدي الى أن يكون الطلاء في هذه الحالة متفككاً.
- وجود كميات صغيرة من الشوائب الفلزية تؤدي الى أن تكون طبيعة الطلاء إسفنجية.
- إذا كان الإلكتروليت المستخدم في عمليات الطلاء يحتوي على تركيز منخفض من الأيون المستخدم في عمليات الطلاء، وذلك

الفصل الخامس والعشرون: اقتصاديات العمليات الكهروكيميائية

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزازي

نتيجة استخدام أيون مركب ذي ثابت منخفض، مثل سيانيد الفضة (AgCN) المركب فإن ذلك يؤدي إلى حبيبات صغيرة متماسكة.

- إذا استخدم ملح بسيط مثل نترات الفضة (AgNO_3) فإن هذا الملح البسيط يتأين تماماً، ويعطي تركيزاً مرتفعاً من أيونات الفضة (Ag^+)، وهذا بدوره يؤدي إلى تكوين حبيبات كبيرة، وغير متماسكة.

- يمكن الحصول على طبقة طلاء متماسكة تماماً من فلز النحاس من محلول كبريتات النحاس (CuSO_4) المحمضة بحامض الكبريتيك (H_2SO_4)، إلا أن هذا الطلاء لا يكون لامعاً مثل ذلك الطلاء الذي يمكن الحصول عليه باستخدام حمام طلاء يحتوي على سيانيد النحاس (Cu(CN)_2) المركب.

- هناك إضافات تضاف أحياناً للإلكتروليت، وتكون لها أهمية قصوى في تحديد مواصفات طبقة الطلاء المرسبة، فمثلاً استخدام كميات صغيرة جداً من المواد العضوية الغروية، مثل: الغراء، الدكستريين – الجيلاتين، أو أي مواد غروية أخرى، تحسن إلى حد كبير من تماسك طبقة الطلاء، وكذلك تحسن التركيب البنائي للطبقة المرسبة.

الفصل الخامس والعشرون: اقتصاديات العمليات الكهروكيميائية

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزاري

ويلاحظ أن مثل تلك المواد الغروية :

- تستهلك أثناء عملية الطلاء، ومن ثم يجب ضبط كمياتها في أحواض الطلاء.
- كما لوحظ أيضاً أن هذه المواد الغروية تعطي طبقة طلاء ناعمة.

تفسير دور المواد الغروية

ويفسر دور هذه المواد الغروية بأنها ذات وزن جزيئي كبير، وعليه يكون لها ميل كبير للإمتزاز عند السطوح الفاصلة.

مواقع امتزاز المواد الغروية على السطح

تحدث عملية الإمتزاز (adsorption) للمواد الغروية عند المراكز النشطة الموجودة على السطح، أي عند النتوءات والبروزات بالسطح، وهذا يؤدي بدوره إلى أن تصبح هذه المراكز غير نشطة نسبياً من الجهة الكهربائية، وبالتالي تتجه الأيونات الفلزية إلى غيرها من الأماكن على السطح وتملأها حتى تتساوى في الإرتفاع من النتوءات من حيث السمك.

الفصل الخامس والعشرون: اقتصاديات العمليات الكهروكيميائية

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزازي

أثر إضافة المواد الغروية على تصاعد غاز الهيدروجين

تلك العوامل المضافة (المواد الغروية) تزيد من قيمة فرط جهد التنشيط الخاص بتعادل غاز الهيدروجين في حمام الطلاء، وبذلك نمنع، أو نحد من تولد غاز الهيدروجين أثناء عملية الطلاء.

خطورة غاز الهيدروجين عند ترسب طبقة الطلاء

فإن تصاعد غاز الهيدروجين أثناء ترسب طبقة الطلاء:

- يتيح الفرصة لهذا الغاز أن ينتشر داخل الطبقة المترسبة، ويؤدي إلى أن تكون هذه الطبقة هشة، وبذلك تفقد تماسكها.
- تصاعد الفقاعات الغازية لغاز الهيدروجين أثناء ترسب طبقة الطلاء يعوق تلاحم طبقة الطلاء مع الفلز الأساسي.

تأثير العوامل المضافة تأثير نوعي

يجب ملاحظة أن تأثير تلك العوامل المضافة (الإضافات) هو تأثير نوعي، فمثلاً من الممكن أن تكون مادة ما مفيدة في عملية طلاء معينة، وتحسن من خواص طبقة الطلاء، وتكون في نفس الوقت غير مفيدة، بل وضارة في عمليات طلاء أخرى.

ثالثاً : تكامل واستمرار طبقة الطلاء

تكامل واستمرار طبقة الطلاء يمكن أن يتحقق في حالتين :

الأولى : تكون ثقب منها يمكن أن يرى الفلز المراد تغطيته.

الفصل الخامس والعشرون: اقتصاديات العمليات الكهروكيميائية

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزاري

الثانية : يمكن أن تكون التغطية غير متجانسة، بحيث يمكن رؤية

مساحات كبيرة من الفلز دون تغطية.

فنادراً ما نجد أن الأفلام المرسبة كهروكيميائياً خالية من الثقوب،

ولو أنه يراد دائماً ألا تكون كذلك (لماذا؟)، وذلك لأن الفلز المراد

تغطيته غالباً ما يكون فلزاً قابلاً للتآكل، وفي هذه الحالة يتحول الى

مصعد للازدواج المكون من فلزين غير متشابهين.

وبما أن التغطية غالباً ما تكون أكثر نبلاً (متخلفة متأخرة) في

السلسلة الكهروكيميائية) وبالتالي يزداد تآكل الفلز المغطى.

طرق تقليل مسام الطلاء

الطريقة الأولى : زيادة سمك الطبقة المرسبة بعد تنظيف الفلز

المراد تغطيته.

أهميتها

يلاحظ أن هذه الطريقة تجعل الإتزان الاقتصادي للعملية ككل

محدوداً. ولو أنه أحياناً يكون زيادة سمك الطبقة المرسبة أفضل

اقتصادياً من عمل فيلم رقيق، يكون :

- عرضة للتآكل

- يكون عمره قصيراً

- تكون إعادة الطلاء مرة أخرى أكثر كلفة.

الفصل الخامس والعشرون: اقتصاديات العمليات الكهروكيميائية

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزاري

الطريقة الثانية : الإهتمام بنقاوة محلول الطلاء.

رابعاً : تجانس سمك الطلاء

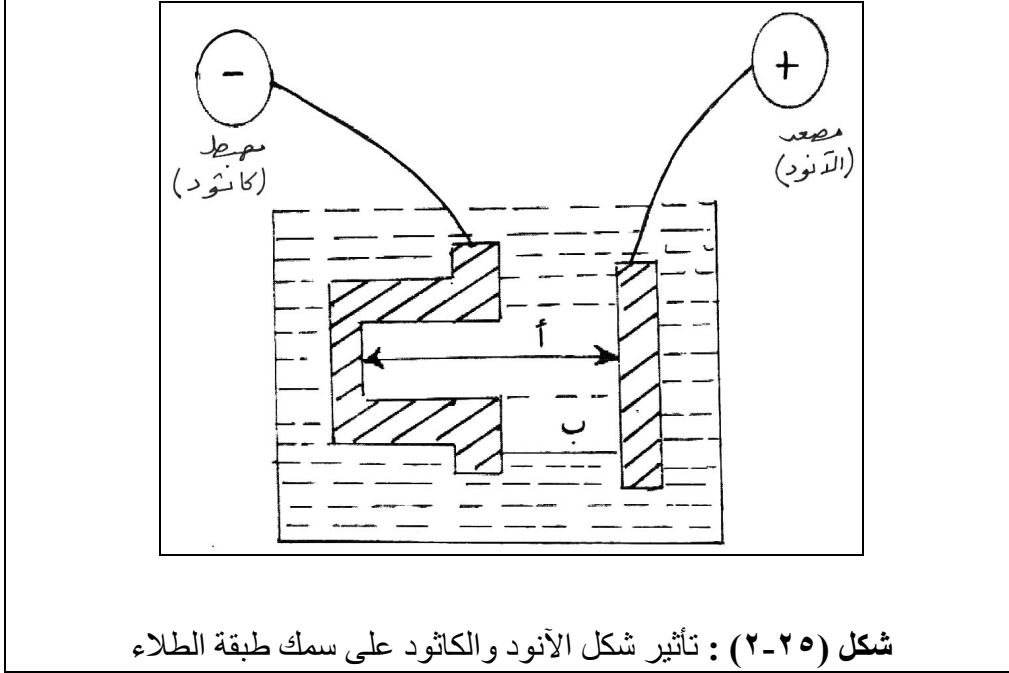
في عملية الطلاء بالكهربائية لا يكون المطلوب فقط إجراء عملية تغطية، ولكن المطلوب إجراء تغطية بطبقة متجانسة السمك على كل السلع المراد إنتاجها.

مثال توضيحي

لديك الشكل (٢٥-٢) وفيه فإن الأنود له شكل سوي، بينما الكاثود به رجوع للخلف، وبالتالي يمكن استنتاج أن الحصول على طبقة متجانسة السمك على كل الكاثود أمر لا يمكن تحقيقه كما بالشكل أعلاه. **والسبب** في ذلك يرجع إلى أن طول عمود الإلكتروليت، والذي يتحتم على التيار الكهربائي المرور عبره عند المقطع (أ)، أطول من نظيره عبر المقطع (ب)، ولنفترض أن الإلكتروليت المستخدم في عملية الطلاء المبينة بالشكل (٢٥-٢) متجانس من حيث التركيز، ودرجة الحرارة. ونتيجة لذلك، فإن التيار المار خلال الخلية الكهربائية، يمكن أن يقاس بمقاومة المحلول فقط. ولما كانت المقاومة تتوقف على طول الموصل، فإنه يتوقع أن مقاومة عمود الإليكتروليت عبر المقطع (أ) تكون أكبر من مقاومة الإليكتروليت عبر المقطع (ب) ونتيجة لذلك نجد أن مقدار

الفصل الخامس والعشرون: اقتصاديات العمليات الكهروكيميائية

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزازي

التيار الكهربائي المار عبر وحدة المساحات في وحدة الزمن منخلال المقطع (ب) يكون أكبر من ذلك التيار المار عبر (أ).

وحسب قوانين فاراداي، فإن وزن المادة المترسبة كهروكيميائياً تتناسب طردياً مع كمية الكهرباء المارة، لذلك تكون النتيجة الحتمية للترتيب الموضح بالشكل (٢٠-٢٥) هي أن يكون سمك طبقة الطلاء عبر المقطع (ب) أكبر من سمك طبقة الطلاء عبر المقطع (أ) وفي مثل هذه الأحوال، ولتجانس سمك طبقة الطلاء، لا بد من التصميم الجيد لشكل وملامح الأنود بالنسبة للكاثود.

كيفية الحصول على طلاء متجانس لفلز الكاثود في الشكل السابق

ففي الشكل (٢٠-٢٥) ، لو اتخذ الأنود نفس شكل الكاثود ووضع في خلية التحليل بحيث تكون كل نقطة على سطح الأنود متساوية البعد

الفصل الخامس والعشرون: اقتصاديات العمليات الكهروكيميائية

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزاري

عن نظيرتها على سطح الكاثود، لكان من الممكن الحصول على
طلاء متجانس السمك.

طلاء أسطوانة دائرية

- لطلاء أسطوانة دائرية قائمة من الداخل فلا بد أن يكون الأنود عبارة عن قضيب على شكل أسطوانة دائرية موضوع داخل الأسطوانة المراد طلاؤها، ويجب أن يكون مشتركاً معها في المحور، بحيث تكون كل نقطة من على السطح الداخلي للأسطوانة ثابتة البعد عن سطح الأنود.
- أما إذا كان المطلوب طلاء الأسطوانة الدائرية من الخارج فإن الأنود يجب أن يتخذ الآن شكل أسطوانة دائرية، تحيط بالأسطوانة المراد طلاؤها من الخارج.

ومما تقدم يتضح أن لتصميم الأنود تأثير كبير للحصول على طلاء متجانس السمك، ولكن يجب الإشارة إلى أن شكل الجسم الفلزي المراد طلاؤه يكون أيضاً ذا تأثير كبير.

وفي عمليات الطلاء الكهروكيميائي ينصح بتجنب الأطراف الحادة والسطوح المحدبة.

الفصل الخامس والعشرون: اقتصاديات العمليات الكهروكيميائية

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزاري

تأثير نوعية الإليكتروليت على تجانس الطلاء

عند تحديد العوامل التي تؤثر على تجانس سمك طبقة الطلاء يجب أن لا نغفل تأثير نوعية الإليكتروليت المستخدم، فهناك إليكتروليئات يسهل الحصول منها على طلاء متجانس السمك بينما هناك إليكتروليئات يصعب معها ذلك. والمقياس لمقدرة الإليكتروليت على تكوين طلاء متجانس هي مقدرة الإليكتروليت على القذف (throwing power of the electrolyte).

القدرة على القذف لإليكتروليت

تعرف القدرة على القذف لإليكتروليت ما بقدرة هذا الإليكتروليت على تكوين طبقة مترسبة بالطرق الكهروكيميائية ذات سمك متماثل عبر مساحة الكاثود.

العوامل المؤثرة على قدرة الإليكتروليت على القذف

(١) التعرجات والانحناءات الموجودة على سطح المهبط والتي يمكن أن تؤثر في كثافة التيار.

(٢) تركيز المحلول، وبالرغم من أن تركيز المحلول متجانس داخل المحلول إلا أنه لن يكون بهذا التجانس بالقرب من سطح الأقطاب،

الفصل الخامس والعشرون: اقتصاديات العمليات الكهروكيميائية

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزازي

ومن ثم فمن المحتمل أن يكون المحلول فقيراً في الأيونات المراد التغطية بها في المناطق المراد تغطيتها وهذا يؤدي بدوره إلى عدم كفاءة التغطية.

طرق تحسين قدرة القذف للإلكتروليت

(١) تقلب المحلول تقلباً تاماً.

(٢) أن تكون الأقطاب بعيدة عن بعضها البعض بالقدر الكافي، حتى يمكن تقلب المحلول بين الأقطاب بكفاءة.

(٣) تشكيل المصاعد بحيث لا تحد من القدرة على القذف للمحلول كما سبق بيانه.

قياس قوة القذف لإليكتروليت

يمكن قياس قوة القذف لإليكتروليت ما عن طريق توصيل مهبطين مستويين موضوعين في جانبي خلية مستطيلة الشكل، وموضوع بينهما مصعد على شكل شبكة مستوية، على شرط أن تكون المسافة بين المصعدين والمهبط كنسبة (1 : 5). وكنتيجة لذلك تكون نسبة التوزيع للتيار (C. D . R current distribution ratio)

الفصل الخامس والعشرون: اقتصاديات العمليات الكهروكيميائية

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزاري

بنفس النسبة. ويمكن تعيين وزني الفلز المترسب على كل من المهبطين عن طريق تعيين وزن كل منهما قبل وبعد عملية الترسيب وبذلك يمكن تعيين النسبة بين وزن الفلز المترسب على المهبط القريب، والمهبط البعيد وتسمى هذه النسبة بنسبة توزيع الفلز (metal distribution ration M. D. R).

وتحسب القدرة على القذف لإلكتروليت (T) من العلاقة التالية :

$$T = \frac{C. D. R - M. D. R}{C. D. R}$$

حمامات الطلاء

تتكون حمامات الطلاء من :

- (١) ملح من أملاح الفلز المراد الطلاء به.
- (٢) إذا لم يكن التوصيل الكهربائي للمحلول كافياً بعد إضافة الملح السابق، فإنه يضاف أي إلكتروليت لزيادة التوصيل الكهربائي للمحلول بشرط أن لا يتدخل هذا الإليكتروليت في عملية الطلاء.
- (٣) إذا كان ملح الفلز المضاف لا يستطيع أن يجعل المصعد يتآكل بسهولة، خصوصاً في حالة الفلزات التي تعاني من صفة السلبية، فإنه يجب إضافة مادة ما تكون وظيفتها تسهيل عملية ذوبان

الفصل الخامس والعشرون: اقتصاديات العمليات الكهروكيميائية

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزازي

المصعد، وذلك حتى لا تعطي له أي فرصة يتحول فيها من الصورة النشطة (القابلة للذوبان) إلى الصورة غير النشطة (الصورة الغير قابلة للذوبان نتيجة لترسيب أكاسيد وما إلى ذلك).

(٤) عوامل مضافة وظيفتها التحكم في حجم الحبيبات المترسبة والحصول على طبقة طلاء متجانسة.

(٥) إذا كانت درجة الحموضة أو القلوية تؤثر على عملية الطلاء الكهربائي فإنه يجب إضافة مواد منظمة حتى تحافظ على الرقم الهيدروجيني للمحلول ثابتاً.

وهناك حمامات للطلاء تحتوي على بعض المكونات السابقة، كما أن هناك حمامات تحتوي على كل المكونات السابقة

مثال توضيحي**١) حالة الطلاء بالنيكل**

- في حالة لطلاء بالنيكل (Ni)، تستخدم كبريتات النيكل (NiSO_4) كملح من أملاح الفلز المراد الطلاء به
- كما يستخدم كلاً من كلوريد الأمونيوم (NH_4Cl)، وكبريتات الصوديوم (Na_2SO_4) لزيادة التوصيل الكهربائي للمحلول
- كما يضاف كلوريد النيكل (NiCl_2) بقصد زيادة معدل تآكل المصعد

الفصل الخامس والعشرون: اقتصاديات العمليات الكهروكيميائية

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزاري

- ويضاف أيضاً حامض البوريك الذي يؤثر في هذه الحالة كمنظم يحافظ على الرقم الهيدروجيني (pH) للمحلول ثابتاً.

٢) حالة الطلاء بالقصدير

- في حالة الطلاء بالقصدير، فإنه يستخدم قصدرات الصوديوم كمصدر من مصادر القصدير.
- بينما يضاف هيدروكسيد الصوديوم (NaOH) لزيادة التوصيل الكهربائي للمحلول، كما أنه يساعد أيضاً على عملية تآكل المصعد.
- ويضاف أيضاً في هذه الحالة قليل من سكر الجلوكوز أو بعض المركبات العضوية الضرورية بقصد تحسين خواص طبقة الطلاء.

أقسام حمامات الطلاء

ويمكن تقسيم حمامات الطلاء إلى أنواع مختلفة كما يلي :

(أ) حمامات الكبريتات :

وهي تلك الحمامات التي تستخدم فيها أملاح الفلز المراد الطلاء به على صورة كبريتات.

(ب) حمامات السيانيد :

وهي تلك الحمامات التي تستخدم فيها أملاح الفلز المراد الطلاء به على صورة سيانيد.

الفصل الخامس والعشرون: اقتصاديات العمليات الكهروكيميائية

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزاري

(ج) حمامات الكلوريد :

وهي تلك الحمامات التي تستخدم فيها أملاح الفلز المراد الطلاء به على صورة الكلوريد.

(د) حمامات البيركلوريد :

وهي تلك الحمامات التي تستخدم فيها أملاح الفلز المراد الطلاء به على صورة البيركلوريد.

(هـ) حمامات الفوسفات :

وهي تلك الحمامات التي تستخدم فيها أملاح الفلز المراد الطلاء به على صورة الفوسفات.

تأثير كثافة التيار في تحديد نوعية الطلاء الكهروكيميائي المترسب

وقبل الفراغ من دراسة تأثير العوامل المختلفة في تحديد نوعية الطلاء الكهروكيميائي المترسب، فإنه من الضروري التأكيد على أهمية كثافة التيار المستخدم (كثافة التيار هي شدة التيار المار عبر وحدة المساحات من القطب موضوع الدراسة) وتأثير مقدارها في تحديد نوعية الطلاء المترسب.

والقيمة الأمثل لكثافة التيار، والتي يمكن بها الحصول على طلاء كهروكيميائي، تتحقق فيه الشروط التي سبق ذكرها، تتوقف على :

- نوع الفلز.

- تركيب حمام الطلاء.

الفصل الخامس والعشرون: اقتصاديات العمليات الكهروكيميائية

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزاري

- شكل الجسم الذي يتم تطبيق طبقة الطلاء عليه.
- درجة الحرارة.

مما تقدم يتضح أن عملية الطلاء الكهروكيميائي هي عملية ذات متغيرات متعددة ومتداخلة ولذلك فلا عجب أن نجد معظم ظروف تنفيذ عمليات الطلاء الكهروكيميائي بالفلزات المختلفة مقيدة كبراءة اختراع.

وليست عمليات الطلاء الكهروكيميائي للفلزات هي الوسيلة الوحيدة لتغطية الفلزات وحمايتها من التآكل، فإن هناك العديد من الطرق الأخرى لتطبيق التغطيات الفلزية.

اكتساب أو استخلاص الفلزات كهربائياً**Electrowinning of Metals**

تستخلص الفلزات بطرق كهروكيميائية، خاصة الفلزات المتواجدة في خاماتها بنسب بسيطة يصعب استخلاصها بطرق اقتصادية بالوسائل الكيميائية المعروفة، ومن ضمن الفلزات التي تستخلص كهروكيميائياً من خاماتها : النحاس (Cu)، الزنك (Zn)، الكاديوم (Cd)، المنجنيز (Mn).

الفصل الخامس والعشرون: اقتصاديات العمليات الكهروكيميائية

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزازي

**وتتلخص الفكرة الأساسية في عملية استخلاص الفلزات
كهروكيميائياً فيما يلي :**

- معاملة الخام المجهز بمحلول إلكتروليتي مائي بحيث يتحول الفلز لمركب قابل للذوبان في الماء، فيذوب في المحلول المائي.
 - ثم يؤخذ الإلكتروليت الغني الآن بأيونات الفلز وتجري له عملية تنقية
 - ثم يوضع بعد ذلك في خلايا التحليل الكهربائي حيث يتم فيها ترسيب أقصى كمية ممكنة من الفلز مهبطياً.
 - ثم يؤخذ الإلكتروليت المستهلك بعد ذلك لكي يعالج به كمية من الخام من جديد
 - ثم ينقى وتعاد الدورة مرة أخرى.
- وهكذا يمكن بهذه الطريقة الحصول على فلز على درجة عالية من النقاوة.

إنتاج مساحيق الفلزات**Production of Metals Powders**

في عملية إنتاج مساحيق الفلزات بالتحليل الكهربائي ليس مطلوباً من الفلز المترسب أن يكون متماسكاً ومتواصلاً أو متماثلاً أو متلاصقاً مع المهبط :

الفصل الخامس والعشرون: اقتصاديات العمليات الكهروكيميائية

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزاري

• إذ يجب في هذه الحالة أن يكون التماسك أقل ما يمكن حتى يمكن كشطه بسهولة

• أو أن يترك هو بنفسه يترسب في الإلكتروليت

وتفضل الحالة الأخيرة لأنها تؤدي إلى تناقص كثافة التيار (لماذا؟)

كنتيجة للزيادة الكبيرة في مساحة المهبط وذلك كنتيجة لتراكم طبقات من الفلز.

تراكم الفلز في قاع الخلية غير مرغوب فيه

ومن ناحية أخرى فإن تراكم الفلز في قاع الخلية غير مرغوب فيه

(لماذا؟) إذ أنه يعمل كقطب مزدوج (bipolar) مما يؤدي إلى

استهلاك جزء من تيار الخلية في تفاعلات جانبية.

ويجب أن يكون الفلز المترسب يملك أقل تماسك ممكن كما يجب

أن تكون حبيباته أصغر ما يمكن، هذا بالإضافة إلى أن تماثل

الحبيبات من حيث الحجم أحياناً ما يكون مرغوباً فيه.

الفلزات شديدة النشاط الكيميائي وهي على صورة مساحيق

وبما أن معظم الفلزات تكون شديدة النشاط الكيميائي وهي على

صورة مساحيق، فإنه يجب أن تؤخذ الاحتياطات اللازمة حتى :

• لا يتأكسد الفلز

الفصل الخامس والعشرون: اقتصاديات العمليات الكهروكيميائية

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزاري

- أو أن تمتاز أي شوائب على سطحه وهو متواجد في الإلكتروليت.

أهم شروط إنتاج مساحيق الفلزات

من أهم شروط إنتاج مساحيق الفلزات أن تكون كثافة التيار على المهبط أعلى ما يمكن، فمثلاً يمكن إنتاج مسحوق نحاسي عند كثافة تيار (0.3 A/cm^2) ويلاحظ أن هذه الكثافة للتيار هي (10) أمثال ذلك التيار اللازم لعمليات الطلاء لنفس الفلز.

تفسير زيادة كثافة التيار في عملية إنتاج مساحيق الفلزات

يمكن تفسير زيادة كثافة التيار في عملية إنتاج مساحيق الفلزات لأن في هذه الكثافة العالية للتيار ينتج في نفس الوقت غاز الهيدروجين الذي يعوق ترسيب الفلز في صورة متماسكة.

عمليات اتحاد مع الكترولونات الإختزال الكهروكيميائي**Electroreduction**

يمكن أن يستخدم الهيدروجين حديث التوليد عند المهبط في عمليات الإختزال الكهروكيميائي، ومن ضمن الأمثلة العديدة في عمليات الإختزال الكهروكيميائي هي عملية إختزال حمض النيتريك (HNO_3) للنشادر، وعملية إختزال حمض الفورميك إلى الفورمالدهيد.

الفصل الخامس والعشرون: اقتصاديات العمليات الكهروكيميائية

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزازي

- ومن ضمن المواد القابلة للإختزال عند المهبط كثيراً من المواد العضوية غير جيدة التوصيل للكهربائية، ولذلك يجب :
- أن يحتوي المحلول في هذه الحالة على قلوي أو ملح يستطيع أن يوصل التيار بين المصعد والمهبط،
 - كما يجب أن يقلب المحلول باستمرار حتى تجعل المواد القابلة للإختزال على اتصال مباشر مع المهبط.

عمليات التنظيف المهبطي**Cathodic Cleaning Processes**

- لقد وجد مما سبق أنه يلزم للسطوح التي يجب طلاؤها كهربائياً أن تكون تامة النظافة :
- وأحياناً تجري عملية التنظيف باستخدام أبخرة ثالث كلوريد الإيثيلين بهدف إزالة الشحومات
 - كما يمكن إجراء عمليات التنظيف كيميائياً باستخدام الأحماض والقلويات.
 - إلا أنه كثيراً ما يستخدم التنظيف الكهروكيميائي، والإلكتروليت الذي يستخدم في عمليات التنظيف الكهروكيميائي عبارة عن محلول ساخن، ومثال ذلك استخدام (5 %) من كربونات الصوديوم (Na_2CO_3) أو هيدروكسيد الصوديوم (NaOH)،

الفصل الخامس والعشرون: اقتصاديات العمليات الكهروكيميائية

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزاري

ويجعل الفلز المراد تنظيفه مهبطاً أو مصعداً وذلك على حسب طبيعة الفلز :

(١) فهناك بعض فلزات (خاصة الزنك) تذوب عندما تجعلها مصعداً في خلية تحليل كهربائي تحتوي على قاعدة (قلوي) ولذلك يفضل في مثل هذه الحالة إجراء تنظيف مهبطي للفلز.

(٢) وهناك فلزات أخرى كالحديد (Fe) والنيكل (Ni) تمتص كميات كبيرة من الهيدروجين أثناء عملية التنظيف المهبطي مما يتسبب في أن يصبح الفلز هشاً وفي هذه الحالة يصبح التنظيف باستخدام تيار متردد أمراً محتملاً، وذلك لأن الزمن البسيط بين كل نبضة والتالية لها من نبضات التيار سوف تعمل على استهلاك الهيدروجين الذي سبق إنتاجه في النبضة السابقة وبالتالي لا يسمح له بالنفاذ خلال الفلز هذا بالإضافة إلى أن استخدام التيار المتردد سوف ينتج أقل قدر ممكن من الغازات.

وإذا كان المطلوب من العملية الكهروكيميائية التنظيف فقط فإنه لا بد من ضبط كثافة التيار على المهبط حتى ينتج تيار عنيف من الفقاعات مع مراعاة أن تتكون رغاوي يكون غير مرغوب فيها.

الفصل الخامس والعشرون: اقتصاديات العمليات الكهروكيميائية

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزازي

ويلاحظ أن المحلول بالقرب من المهبط يصبح أكثر قاعدية وذلك كلما زادت كمية الهيدروجين التي تتم معادلتها مما يسمح للزيوت والشحوم الملائقة لسطح الفلز أن يحدث لها عملية ترسيب وبالتالي تعوم على سطح الإلكتروليت حيث يمكن من هناك كشطها وبالتالي نجد أنه خلال ثوان قليلة قد تخلص سطح الفلز من الشحوم الملتصقة به، وأصبح مبتلاً تماماً بالإلكتروليت.

والآن إذا كان هذا السطح معداً لعملية طلاء كهربائي فلا بد أن تجري عملية الطلاء حالاً وبدون أي تأخر، وذلك لأن مثل هذه السطوح المنظفة تكون شديدة النشاط ولذلك يحدث عليها تداخلات وتفاعلات في الهواء الجوي.

تنقية الفلزات التجارية بواسطة عملية التنقية الكهروكيميائية

وفيها يجعل الفلز الخام مصعداً في إلكتروليت ثم ترسيب هذا الفلز على مهبط من فلز نقي في نفس الخلية، وحتى تكون هذه العملية ناجحة يجب أن تكون الشوائب الموجودة في الفلز الخام غير قابلة للذوبان مصعدياً أو تكون خبت في خلية التحليل الكهربائي.

وإذا كانت تذوب مصعدياً فيجب أن لا تترسب على المهبط، وكثير من الفلزات تنقي الآن كهربائياً ومن الأمثلة الشائعة عمليات تنقية النحاس (Cu) والفضة (Ag) والرصاص (Pb) والذهب (Au).

الفصل الخامس والعشرون: اقتصاديات العمليات الكهروكيميائية

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزاري

مادة المصعد في حالة استخلاص الفلزات كهربائياً

وفي حالة استخلاص الفلزات كهربائياً فإن المصعد يجب أن يكون من مادة غير قابلة للتآكل في ظروف التنقية والاستخلاص الكهربائي (لماذا؟)، وذلك حتى لا يحدث تداخل بين مادة المصعد وبين الفلز المراد استخلاصه.

مادة المصعد في حالة التنقية الكهربائية

في عملية التنقية الكهربائية فإن المصعد يجب أن يكون من الفلز الخام المراد تنقيته، وفي كلا الحالتين (عملية استخلاص الفلزات أو تنقيتها كهربائياً) هو تفاعل واحد.

أنواع الخلايا في عملية تنقية الفلزات كهربائياً

هناك نوعان من الخلايا في عملية تنقية الفلزات كهربائياً :

(أ) خلايا أحادية الأقطاب (mono polar cells)

(ب) خلايا ثنائية الأقطاب (bi polar cells)

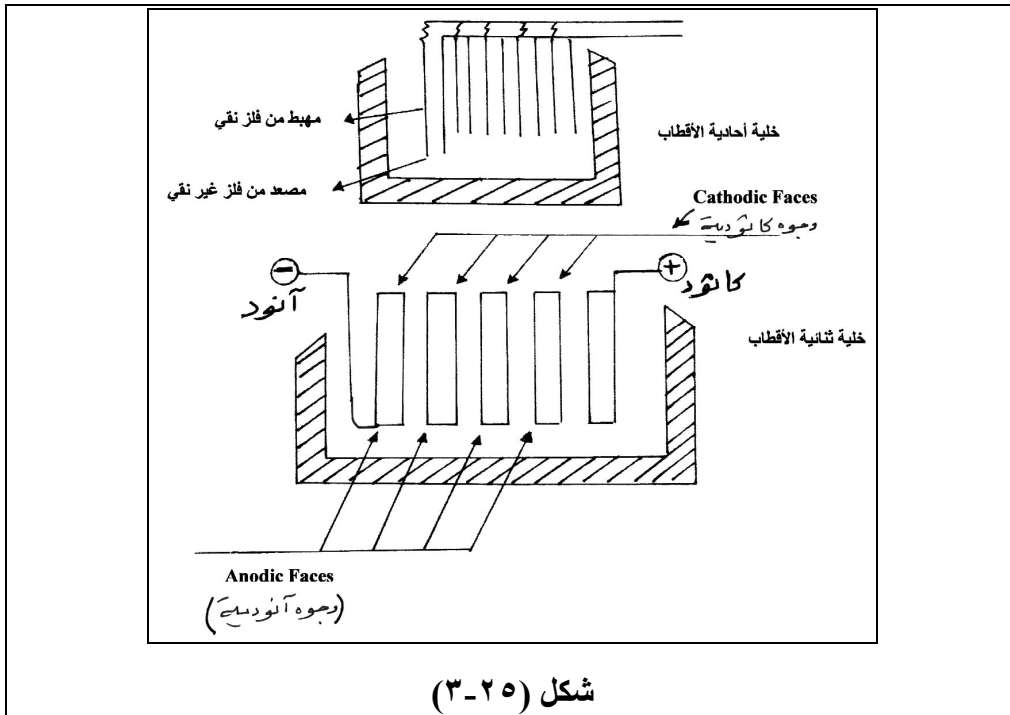
في حالة الخلايا أحادية الأقطاب فإن المصاعد والمهابط

موضوعة داخل الخلايا بصفة تبادلية وموصلة على التوازي كهربائياً، وبهذا التركيب نجد أن هذه المصاعد تذوب وترسب على المهابط.

الفصل الخامس والعشرون: اقتصاديات العمليات الكهروكيميائية

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزاري

أما في حالة الخلايا الثنائية الأقطاب وهي أقل استعمالاً الآن، فإنه يلاحظ أن وجهاً من أوجه القطب يعمل في هذه الحالة كمصعد، بينما يعمل الوجه الآخر كمهبط، وفي الجانب المهبطي يترسب الفلز النقي، بينما يذوب الفلز من الجانب المصعدي، وتبعاً لذلك نجد أنه بينما يذوب المصعد من ناحية فإنه يترسب من الناحية الأخرى، ويمكن اعتبار التفاعل عند الأقطاب ما هو إلا عملية إزاحة للأقطاب في اتجاه القطب السالب.



الفصل الخامس والعشرون: اقتصاديات العمليات الكهروكيميائية

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزاري

عملية استخلاص الفلزات من مصهور أملاحها

تنقسم الإليكتروليات إلى إليكتروليات حقيقية وإليكتروليات موضعية. وتشمل الإليكتروليات الموضعية تلك المركبات مثل غاز كلوريد الهيدروجين (HCl) الذي لا يوصل الكهربائية إلا إذا تمت إذابته في سائل يساعده على التأين. وهناك الكثير من العمليات الكهروكيميائية التطبيقية والتي تشترك فيها الإليكتروليات الموضعية.

أما الإليكتروليات الحقيقية فهي تلك المواد مثل الأملاح المعدنية التي تكون متأينة حتى وهي في بنائها البلوري الصلب، وعند صهر هذه الأملاح تصبح هذه الأيونات قادرة على الحركة لنقل التيار الكهربائي ويصبح مصهورها موصل جيد للكهربائية.

- وهناك العديد من العمليات الكهروكيميائية التطبيقية التي تمثل محاليل هذه الإليكتروليات الحقيقية.
- كما أن هناك العديد من العمليات الكهروكيميائية التطبيقية والتي تستخدم فيها مصهور الملح بدلاً من محلوله المائي، وأحياناً يستخدم مصهور هذا الملح مذاباً في مصهور ملح آخر.

الفصل الخامس والعشرون: اقتصاديات العمليات الكهروكيميائية

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزاري

ومن العمليات الأساسية :

- عملية إنتاج الألومنيوم (Al) من محلول الألومينا (Al_2O_3) في مصهور الكريوليت (Na_3AlF_6)
- إنتاج المغنسيوم (Mg) من مصهور يحتوي على المغنسيوم (Mg).
- إنتاج الصوديوم (Na) من مصهور كلوريد الصوديوم (NaCl) وهيدروكسيد الصوديوم (NaOH).

الفصل السادس والعشرون : تطبيقات حسابية

إعداد/ د. عمر بن عبد الله الهزازي

الفصل السادس والعشرون

26th Chapter

تطبيقات حسابية

الفصل السادس والعشرون : تطبيقات حسابية

إعداد/ د. عمر بن عبد الله الهزازي

الفصل السادس والعشرون

تطبيقات حسابية

مثال (١-٢٦)

صف التفاعلات التي تحدث في الحالات التالية :

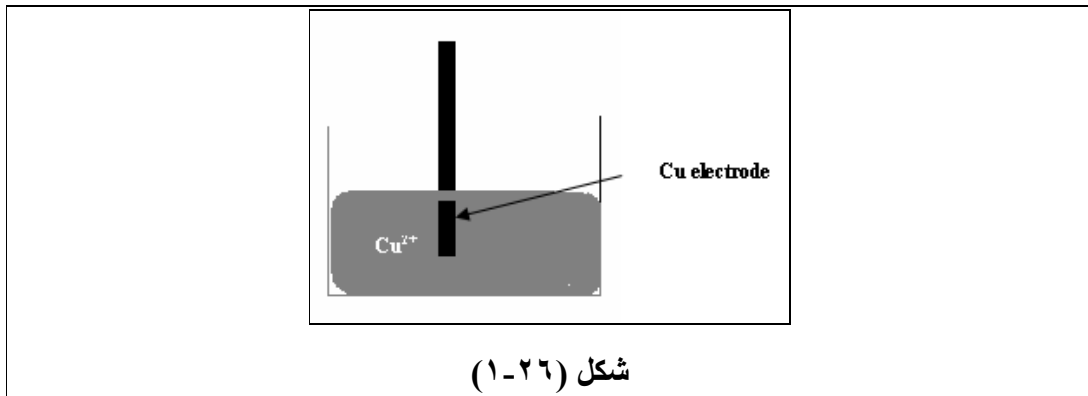
(أ) غمر قطب نحاس في محلول نحاس ($E_{\text{Cu}}^{\circ} = + 0.34 \text{ V}$)

(ب) غمر قطب خارصين في محلول نحاس :

 $(E_{\text{Zn}}^{\circ} = - 0.764 \text{ V}), (E_{\text{Cu}}^{\circ} = + 0.34 \text{ V})$

الحل

(أ) قطب نحاس مغمور في محلول نحاس

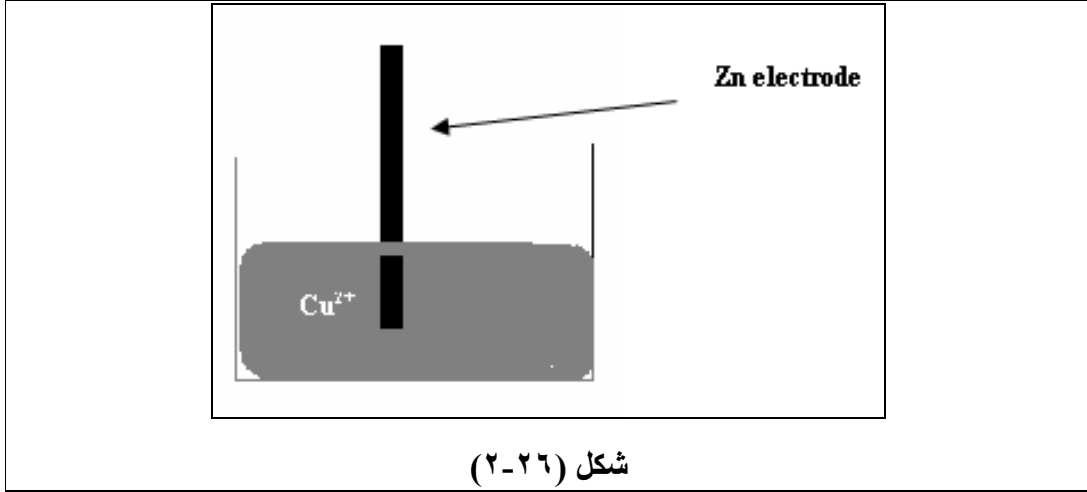


في الشكل (١-٢٦) لا يحدث أي تفاعل بسبب أن جهود الإختزال متساوية.

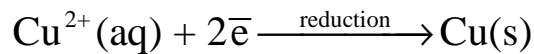
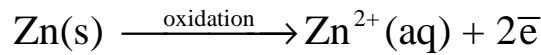
(ب) غمر قطب خارصين في محلول نحاس

الفصل السادس والعشرون : تطبيقات حسابية

إعداد/ د. عمر بن عبد الله الهزازي



في الشكل (٢-٢٦) يحدث تفاعل بسبب أن جهد اختزال قطب الخارصين أكثر سالبية من النحاس لذلك فإنه يتآكل، وبالمقابل يترسب النحاس (يختزل) كما يلي :



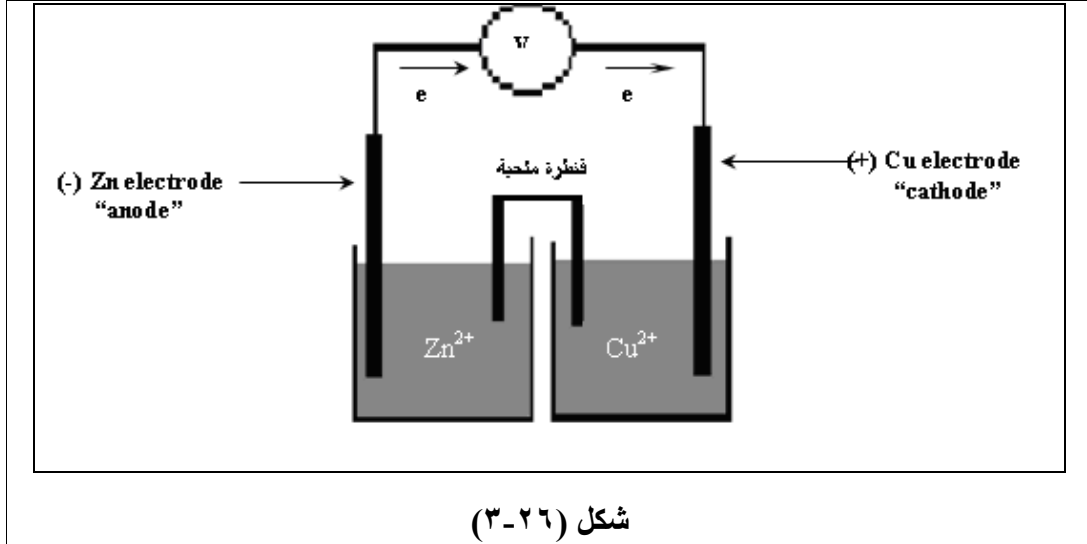
مثال (٢-٢٦)

صف بالرسم والترميز خلية دانيال، مع كتابة تفاعلات الأكسدة والإختزال والتفاعل الكلي للخلية.

الفصل السادس والعشرون : تطبيقات حسابية

إعداد/ د. عمر بن عبد الله الهزازي

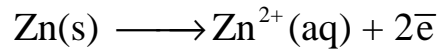
الحل



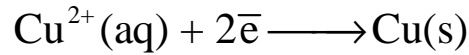
الترميز لخلية دانيال :



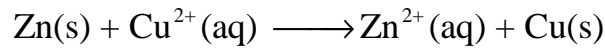
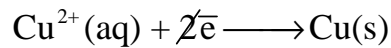
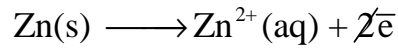
نصف تفاعل الأكسدة :



نصف تفاعل الإختزال :



التفاعل الكلي للخلية :



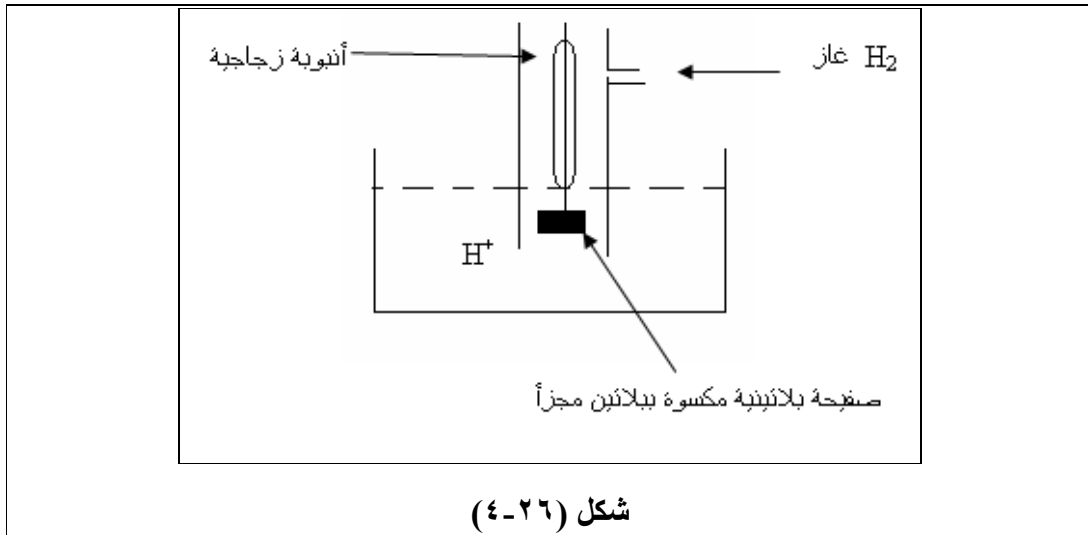
الفصل السادس والعشرون : تطبيقات حسابية

إعداد/ د. عمر بن عبد الله الهزازي

مثال (٣-٢٦)

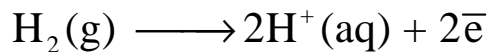
صف مع الرسم قطب الهيدروجين القياسي مع كتابة تفاعلاته كمصعد أو مهبط.

الحل

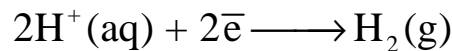


يتكون قطب الهيدروجين من قطعة من البلاتين على هيئة صفيحة مكسوة ببلاتين مجزأ ، وتحاط بغاز الهيدروجين ، ومغمورة في محلول يحتوي على أيونات الهيدروجين (H⁺).

تفاعل قطب الهيدروجين عندما يكون مصعداً :



تفاعل قطب الهيدروجين عندما يكون مهبطاً :



الفصل السادس والعشرون : تطبيقات حسابية

إعداد/ د. عمر بن عبد الله الهزازي

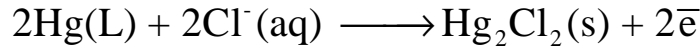
مثال (٢٦-٤)

أذكر مثلاً لقطب قياسي غير الهيدروجين مع كتابة تفاعلاته حينما يكون مصعداً أو مهبطاً.

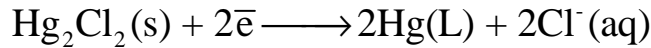
الحل

مثل قطب الكالوميل.

تفاعل الأكسدة لقطب الكالوميل عندما يكون مصعداً :



تفاعل الإختزال لقطب الكالوميل عندما يكون مهبطاً :



مثال (٢٦-٥)

علل / يفضل استخدام أقطاب قياسية غير قطب الهيدروجين.

الحل

بسبب الصعوبات التي نواجهها عند تحضير واستعمال قطب الهيدروجين القياسي ومنها أنه حساس للشوائب وأن جهده يتغير مع الزمن (غير ثابت).

مثال (٢٦-٦)

عرف التحليل الكهربائي، ومثل له بمثال.

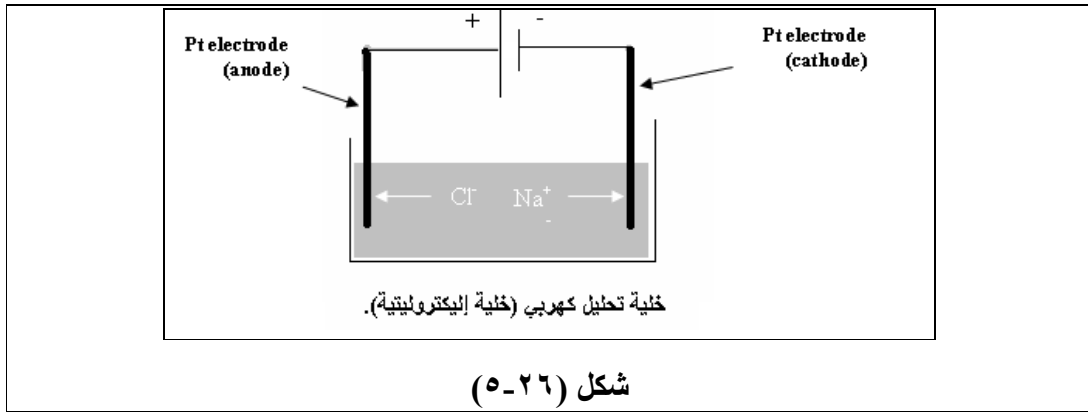
الفصل السادس والعشرون : تطبيقات حسابية

إعداد/ د. عمر بن عبد الله الهزازي

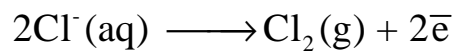
الحل

التحليل الكهربائي هو عملية يتم فيها تسليط تيار كهربائي على خلية تدعى (بخلية التحليل الكهربائي أو الخلية الإلكتروليتية) لإحداث تفاعل بها لا يتم تلقائياً.

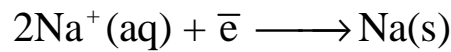
مثاله : التحليل الكهربائي لمصهور كلوريد الصوديوم (شكل (٥-٢٦)).



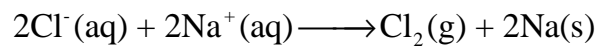
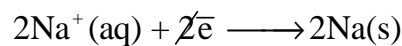
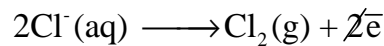
تفاعل الأكسدة :



تفاعل الإختزال :



التفاعل الكلي للخلية :



الفصل السادس والعشرون : تطبيقات حسابية

إعداد/ د. عمر بن عبد الله الهزازي

مثال (٧-٢٦)

ما الفرق بين الخلية الجلفانية، وخلية التحليل الكهربائي.

الحل

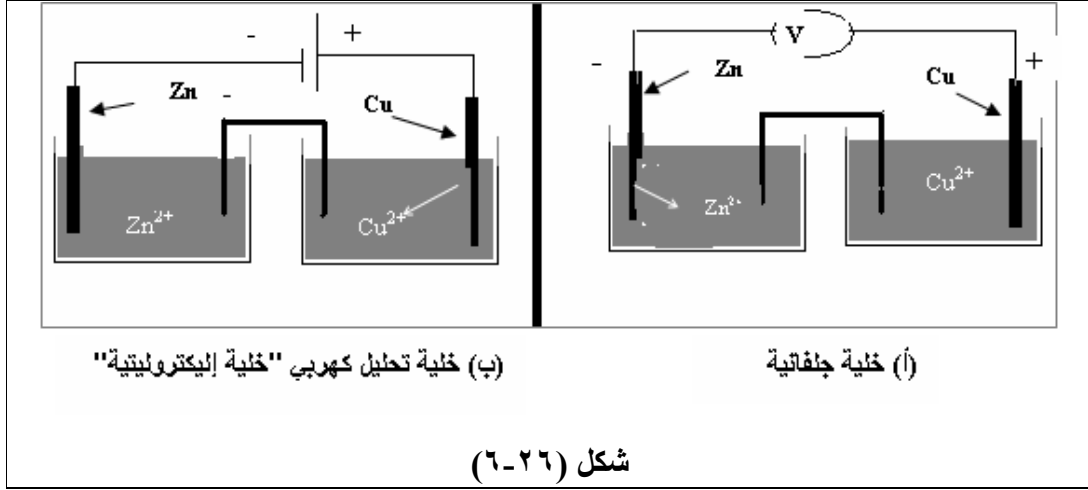
- **الخلية الجلفانية هي :** خلية تتألف من قطبين أحدهما مصعد (-) وتتم عنده عملية الأكسدة، والآخر مهبط (+) ويحدث عنده اختزال، وتفاعلاتها تلقائية ويتولد عنها تيار كهربائي.
 - بينما خلية التحليل الكهربائي (الخلية الإلكتروليتية) : هي خلية تتألف من قطبين خاملين (في العادة) مثل البلاتين، أحد هذين القطبين يمثل المصعد (+) وتتم عنده عملية الأكسدة، والآخر يمثل المهبط (-) وتتم عنده عملية الإختزال، وتفاعلاتها لكي تتم تحتاج الى تزويد الخلية بمصدر خارجي للتيار الكهربائي.
- وبذلك فإن الخلية الجلفانية : مصدر للتيار الكهربائي بسبب تفاعلاتها التلقائية.
- أما الخلية الإلكتروليتية فإنها تحتاج الى مصدر للتيار الكهربائي لتحدث تفاعلاتها.

مثال (٨-٢٦)

لديك خلية دانيال في صورتين ، خلية جلفانية، وخلية تحليل كهربائي، أكتب تفاعلات الأكسدة والاختزال والتفاعل الكلي في كلا الحالتين.

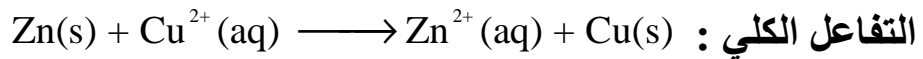
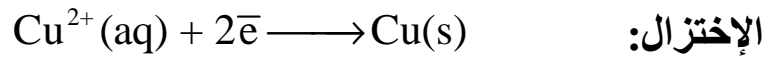
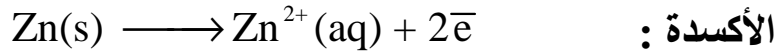
الفصل السادس والعشرون : تطبيقات حسابية

إعداد/ د. عمر بن عبد الله الهزازي

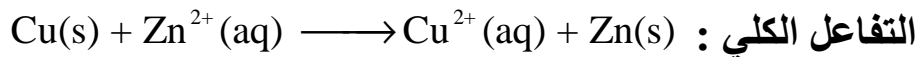
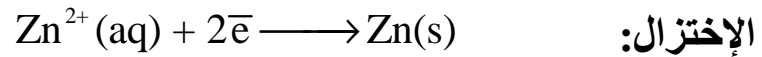
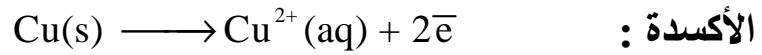


الحل

• تفاعلات الخلية الجلفانية (أ) :



• تفاعلات خلية التحليل الإليكتروليتي "تحليل كهربائي" (ب) :



الفصل السادس والعشرون : تطبيقات حسابية

إعداد/ د. عمر بن عبد الله الهزازي

مثال (٢٦-٩)

عرف جهد التفكك.

الحل :

جهد التفكك هو أقل جهد يلزم لبدء عملية التحليل الكهربائي.

مثال (٢٦-١٠)

ما نص قانون فاراداي الأول والثاني ، مع كتابته رياضياً.

الحل

قانون فاراداي الأول :

"كمية المادة التي يطرأ عليها تغير (أكسدة أو اختزال) عند الأقطاب في خلية تحليل كهربائي تتناسب طردياً مع كمية الكهرباء التي تمر في المحلول الإليكتروليتي".

رياضياً :

$$m = \frac{A_w \cdot I \cdot t}{Z \cdot F} \quad \text{or} \quad m = \frac{M_w \cdot I \cdot t}{Z \cdot F}$$

الفصل السادس والعشرون : تطبيقات حسابية

إعداد/ د. عمر بن عبد الله الهزازي

حيث m : كتلة المادة الناتجة عند الأقطاب.

Mw : الوزن الجزيئي إذا كانت المادة الناتجة على هيئة جزيء مثل اليود،
الأكسجين، الهيدروجين.....

Aw : الوزن الذري إذا كانت المادة الناتجة عند القطب على هيئة ذرية مثل :

Cr, Ag, Zn, Cu,.....

I : شدة التيار بوحدة الأمبير (A)

t : الزمن بالثانية

F : ثابت فاراداي = 96500 C

Z : عدد الإلكترونات المشاركة في التفاعل.

قانون فاراداي الثاني :

"عند مرور نفس الكمية من الكهرباء ($Q = It$) فإن كمية المواد التي يطرأ
عليها تغير عند الأقطاب (أكسدة أو اختزال) الأقطاب (m) تتناسب طردياً مع

أوزانها المكافئة (Ew)

القانون الثاني رياضياً :

$$\frac{m_1}{m_2} = \frac{Ew_1}{Ew_2}$$

حيث :

m_1 : كتلة المادة الناتجة في الخلية (١)

Ew_1 : الوزن المكافئ للمادة الناتجة في الخلية (١)

m_2 : كتلة المادة الناتجة في الخلية (٢)

Ew_2 : الوزن المكافئ للمادة الناتجة في الخلية (٢).

الفصل السادس والعشرون : تطبيقات حسابية

إعداد/ د. عمر بن عبد الله الهزازي

مثال (٢٦-١١)

علل : يصعب تخمين النواتج المترتبة على مرور تيار كهربى خلال محلول إلكترولىتى.

الحل

- ١) جزيئات الماء وأيونات الهيدروجين والهيدروكسيد فى المحلول الإلكترولىتى يمكن أن تساهم فى التفاعل.
- ٢) نواتج التفاعل عند الأقطاب يمكن أن تساهم فى تفاعلات أخرى.
- ٣) قد تتفاعل الأقطاب (خاصة المصعد) عند التحليل الكهربى، ولتلاشى تفاعل الأقطاب فإنه تستخدم أقطاب خاملة مثل البلاتين والذهب.

مثال (٢٦-١٢)

عرف خلايا الوقود.

الحل

هى خلايا تحول الطاقة الحرارية الناتجة عن احتراق بعض المواد (مثل الهيدروجين وأول أكسيد الكربون والميثان) الى طاقة كهربية.

مثال (٢٦-١٣)

عرف المقصود بتآكل المعادن.

الفصل السادس والعشرون : تطبيقات حسابية

إعداد/ د. عمر بن عبد الله الهزازي

الحل

التآكل عبارة عن تفاعلات أكسدة واختزال تحدث على سطوح المعادن عندما تكون على صلة بالوسط المسبب للتآكل مثل : الهواء الجوي أو المحاليل المائية وغيرها...

مثال (٢٦-١٤)

علل : نشوء فرق جهد على سطوح المعادن.

الحل

ينشأ فرق جهد على سطوح المعادن لعدة أسباب منها :

- (١) عدم نقاوة المعدن.
- (٢) خلل في التركيب البلوري للمعدن.
- (٣) حدوث عملية تأكسد جزئية على سطح المعدن.

مثال (٢٦-١٥)

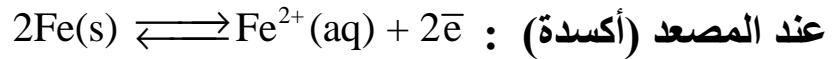
اشرح بالرسم والمعادلات تآكل قطعة حديد على صلة بمحلول مسبب للتآكل.

الفصل السادس والعشرون : تطبيقات حسابية

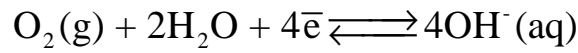
إعداد/ د. عمر بن عبد الله الهزازي

الحل

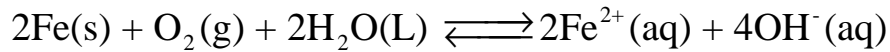
التفاعلات :



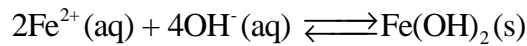
عند المهبط (اختزال) :



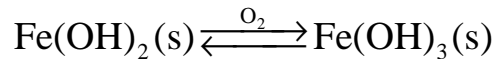
التفاعل الكلي للخلية :



والنواتج من التفاعل الكلي السابق تتحد :



والنواتج Fe(OH)_2 (هيدروكسيد الحديد II) عند توفر الأكسجين بكثرة يتحول الى هيدروكسيد الحديد (III) وهي المادة ذات اللون البني المحمر (الصدأ) :



مثال (٢٦-١٦)

عدد بعضاً من الطرق المستخدمة للتقليل من سرعة التآكل.

الفصل السادس والعشرون : تطبيقات حسابية

إعداد/ د. عمر بن عبد الله الهزازي

الحل

- ١) طلاء المعدن بمادة تمنع وصول الأكسجين والماء الى المعدن.
- ٢) استخدام المثبطات التي تمتاز على سطح المعدن وتعرض تدفق الشحنات المسببة للتآكل.
- ٣) الحماية المهبطية : وذلك بتوصيل المعدن المراد حمايته بمعدن آخر أكثر سالبية منه، فيتآكل هذا المعدن (الضحية) ويحمي المعدن الآخر.

مثال (١٧-٢٦)

ما وظيفة القنطرة الملحية في الخلية الجلفانية؟

الحل

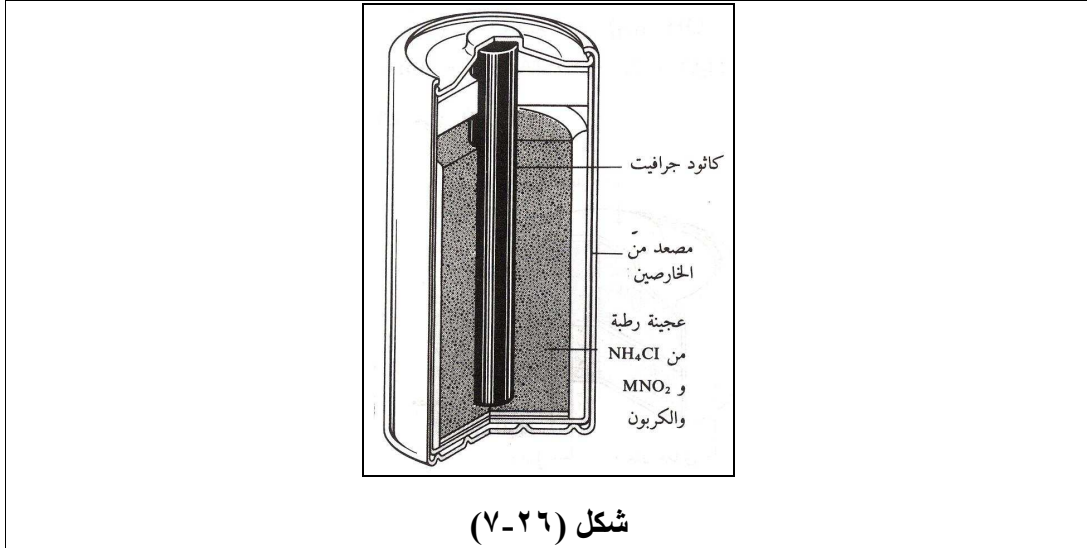
تعمل على المحافظة على التعادل الكهربائي للمحاليل الإلكتروليتية في الخلية الجلفانية.

مثال (١٨-٢٦)

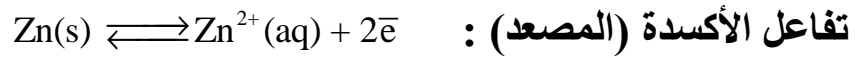
أرسم مقطعاً عرضياً لخلية لي كلانشيه الجافة مع كتابة تفاعلات الأكسدة والإختزال والتفاعل الكلي في هذه الخلية.

الفصل السادس والعشرون : تطبيقات حسابية

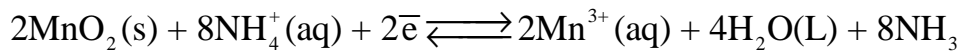
إعداد/ د. عمر بن عبد الله الهزازي



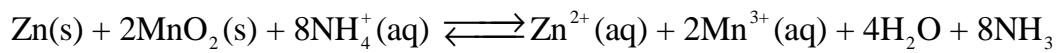
وسميت بالجافة لأن كمية الماء فيها قليلة نسبياً.



تفاعل الإختزال (المهبط) :



التفاعل الكلي للخلية :



وفي حالة سحب كمية كبيرة من التيار، فإن الأمونيا الناتجة عند قطب الجرافيت تكون طبقة عازلة حول القطب.

مثال (١٩-٢٦)

عرف الطلاء الكهربى. وكيف يتم (وضحه بمثال).

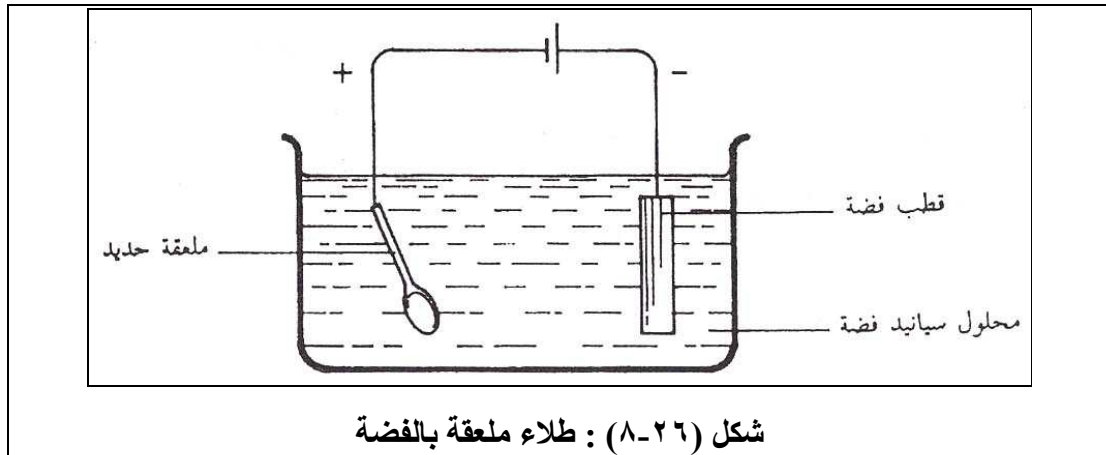
الفصل السادس والعشرون : تطبيقات حسابية

إعداد/ د. عمر بن عبد الله الهزازي

الحل

الطلاء الكهربائي هو ترسيب طبقة رقيقة من معدن معين على معدن آخر أو سبيكة بهدف حمايته من التآكل أو إعطائه مظهراً جذاباً أو بهما معاً. ويتم بعمل خلية تحليل كهربائي، تكون فيها المادة المراد طلاؤها مهبطاً، والمادة المراد ترسيبها مصعداً، ويغمر كلا القطبين في ملح المعدن المراد الطلاء به.

مثال : طلاء ملعقة بالفضة (شكل (٢٦-٨)).



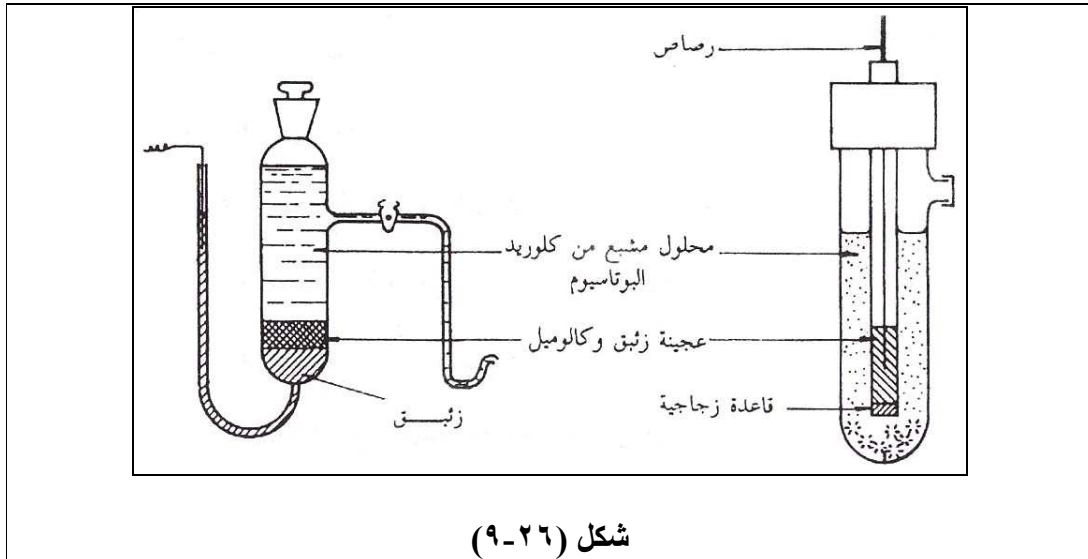
مثال (٢٦-٢٠)

قطب الكالوميل من الأقطاب المرجعية القياسية. صف بالرسم تركيب هذا القطب، مع كتابة معادلات الأكسدة والإختزال لهذا القطب.

الفصل السادس والعشرون : تطبيقات حسابية

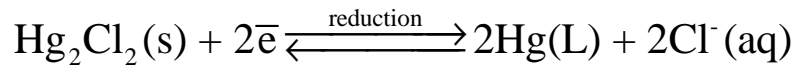
إعداد/ د. عمر بن عبد الله الهزازي

الحل

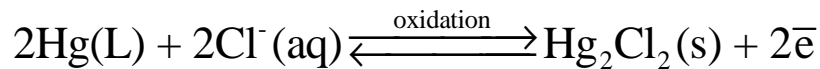


شكل (٩-٢٦)

(١) عندما يعمل قطب الكالوميل كمهبط يكون تفاعل الإختزال له كالتالي :



(٢) عندما يعمل قطب الكالوميل كمصعد يكون تفاعل الأكسدة له كالتالي :



وهو عكس تفاعل الإختزال.

مثال (٢٦-٢١)

لديك الخلية التالية : $\text{Al}(\text{s}) | \text{Al}^{3+}(\text{aq}) || \text{Fe}^{2+}(\text{aq}) | \text{Fe}(\text{s})$

إذا علمت أن جهود الإختزال القياسية ($E_{\text{Al}}^{\circ} = -1.66 \text{ V}$, $E_{\text{Fe}}^{\circ} = -0.41 \text{ V}$)

الفصل السادس والعشرون : تطبيقات حسابية

إعداد/ د. عمر بن عبد الله الهزازي

أ) أكتب التفاعلات النصفية للأكسدة والإختزال والتفاعل الكلي.

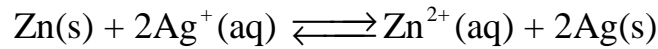
ب) احسب جهد الخلية القياسي E_{cell}°

(الجواب : 1.26 V)

ج) احسب ΔG° عند 25°C

(الجواب : - 723.750 kJ)

مثال (٢٦-٢٢)

احسب ثابت الإتزان K عند 25°C للتفاعل التالي:حيث أن : ($E_{\text{Zn}}^{\circ} = -0.764 \text{ V}$, $E_{\text{Ag}}^{\circ} = 0.779 \text{ V}$)(الجواب : $K = 1.59 \times 10^{52}$)

مثال (٢٦-٢٣)

لديك الخلية التالية :

فإذا علمت أن جهود الإختزال القياسية : ($E_{\text{Cd}}^{\circ} = -0.403 \text{ V}$, $E_{\text{Cu}}^{\circ} = 0.337 \text{ V}$)

أ) أكتب تفاعل الأكسدة

ب) تفاعل الإختزال

الفصل السادس والعشرون : تطبيقات حسابية

إعداد/ د. عمر بن عبد الله الهزازي

(ج) التفاعل الكلي

(د) احسب جهد الخلية القياسي

(الجواب : 0.403 V)

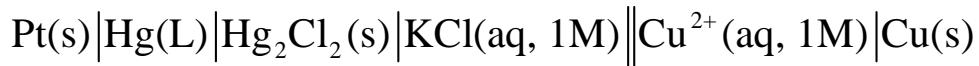
(هـ) احسب جهد الخلية بناء على التراكيز السابقة

(الجواب : 0.710 V)

(و) احسب نسبة تركيزي $\frac{[Cd^{2+}]}{[Cu^{2+}]}$ إذا صار جهد الخلية صفراً(الجواب: 5.26×10^{26})

مثال (٢٦-٢٤)

لديك الخلية الكهربية التالية :



(أ) أكتب تفاعل الأكسدة

(ب) أكتب تفاعل الإختزال

(ج) التفاعل الكلي للخلية.

(د) احسب جهد الخلية القياسي

(الجواب: 0.069 V)

الفصل السادس والعشرون : تطبيقات حسابية

إعداد/ د. عمر بن عبد الله الهزازي

مثال (٢٥-٢٦)

لديك الخلية التالية :

حيث جهود الإختزال القياسية ($E_{\text{Al}}^{\circ} = -1.66\text{ V}$, $E_{\text{Ag}}^{\circ} = 0.79\text{ V}$)

أكتب :

أ) تفاعل الأكسدة

ب) تفاعل الإختزال

ج) التفاعل الكلي للخلية

د) احسب ΔG° (الجواب : - 709.3 kJ)

هـ) احسب ثابت الإتزان K

مثال (٢٦-٢٦)

لديك الخلية التالي :

فإذا علمت أن جهود الإختزال القياسية : ($E_{\text{Cu}}^{\circ} = 0.337\text{ V}$, $E_{\text{Ag}}^{\circ} = 0.799\text{ V}$)

أ) احسب جهد الخلية القياسي

(الجواب : 0.462 V)

الفصل السادس والعشرون : تطبيقات حسابية

إعداد/ د. عمر بن عبد الله الهزازي

(ب) احسب جهد الخلية عند التراكيز المبينة أعلاه

(الجواب : 0.344 V)

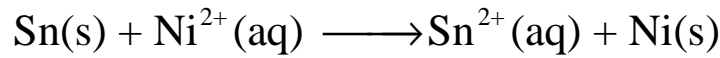
(ج) احسب نسبة تركيز أيونات الفضة الى أيونات النحاس عندما $\frac{[Cu^{2+}]}{[Ag^+]}$

يكون جهد الخلية = 0.2 V

(الجواب: 5.637×10^8)

مثال (٢٦-٢٧)

لديك التفاعل الكلي التالي لخلية :



(أ) هل التفاعل السابق تلقائي؟ لماذا؟

(ب) احسب ثابت الإتزان لتفاعل الخلية التلقائي عندما تصل الى حالة

الإتزان وعند درجة حرارة 25 ° C

(علماً بأن : $E_{Ni}^{\circ} = - 0.250 \text{ V}$, $E_{Sn}^{\circ} = - 0.140 \text{ V}$)(الجواب : 5.27×10^3)

مثال (٢٦-٢٨)

لديك الخلية الكهربية التالية :



الفصل السادس والعشرون : تطبيقات حسابية

إعداد/ د. عمر بن عبد الله الهزازي

فإذا علمت أن جهود الإختزال القياسية ($E_{Ni}^{\circ} = - 0.25 \text{ V}$, $E_{Cu}^{\circ} = 0.337 \text{ V}$)

(أ) أكتب تفاعل الأكسدة

(ب) تفاعل الإختزال

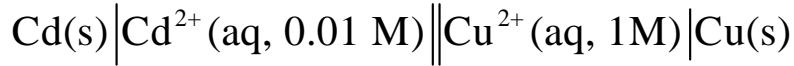
(ج) التفاعل الكلي للخلية

(د) احسب جهد الخلية القياسي

(الجواب : 0.587 V)

مثال (٢٦-٢٩)

لديك الخلية التالية :



فإذا علمت أن جهود الإختزال القياسية ($E_{Cd}^{\circ} = - 0.403 \text{ V}$, $E_{Cu}^{\circ} = 0.337 \text{ V}$)

(أ) احسب جهد الخلية القياسي

(الجواب : 0.74 V)

(ب) احسب جهد الخلية بناء على التراكيز في الترميز

(الجواب : 0.799 V)

(ج) احسب نسبة تركيزي $\frac{[\text{Cd}^{2+}]}{[\text{Cu}^{2+}]}$ إذا صار جهد الخلية صفراً

(الجواب : 5.26×10^{26})

الفصل السادس والعشرون : تطبيقات حسابية

إعداد/ د. عمر بن عبد الله الهزازي

(د) التغير في طاقة جيبس الحرة

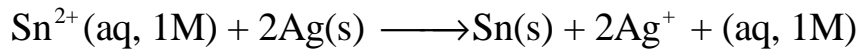
(الجواب : - 142.820 kJ)

(هـ) احسب ثابت الإتزان K

(الجواب : 1.08×10^{26})

مثال (٢٦-٣٠)

إذا أعطيت تفاعلات الخلية التالية :



وإذا علمت أن الجهود الإختزالية القياسية :

$$(E_{\text{Sn}}^{\circ} = - 0.136 \text{ V}, E_{\text{Ag}}^{\circ} = 0.799 \text{ V})$$

(أ) هل تفاعلات الخلية تلقائية، أثبت ذلك.

(ب) احسب التغير في الطاقة الحرة القياسي للخلية في وضعها التلقائي

(الجواب: - 180.455 kJ)

(ج) احسب ثابت الإتزان للخلية في وضعها التلقائي.

(الجواب: 4.28×10^{31})

الفصل السادس والعشرون : تطبيقات حسابية

إعداد/ د. عمر بن عبد الله الهزازي

مثال (٢٦-٣١)

لديك الخلية التالية :



فإذا علمت أن جهود الإختزال القياسية : ($E_{\text{Ag}}^{\circ} = 0.79 \text{ V}$, $E_{\text{Pd}}^{\circ} = 0.99 \text{ V}$)

(أ) احسب جهد الخلية القياسي

(ب) احسب جهد الخلية عند التراكيز المبينة

(ج) احسب نسبة تركيز أيونات الفضة الى أيونات البلاديوم عند $\frac{[\text{Ag}^+]}{[\text{Pd}^{2+}]}$

اضمحلال الخلية.

الحل

(أ) (0.2 V)	(ب) (0.141 V)	(ج) (4.78×10^6)
-------------	---------------	----------------------------

مثال (٢٦-٣٢)

أكتب معادلة نيرنست واحسب جهد الخلية القياسي، وجهد الخلية، والتغير في الطاقة الحرة القياسية، وثابت الإتزان للتفاعلات التالية :

1. $\text{Cu}^{2+}(0.1 \text{ M}) + \text{Zn(s)} \longrightarrow \text{Cu(s)} + \text{Zn}^{2+}(1.0 \text{ M})$
2. $\text{Sn}^{2+}(\text{aq}, 0.5 \text{ M}) + \text{Ni(s)} \longrightarrow \text{Sn(s)} + \text{Ni}^{2+}(\text{aq}, 0.01 \text{ M})$
3. $\text{Zn(s)} + 2\text{H}^+(\text{aq}, 0.01 \text{ M}) \longrightarrow \text{Zn}^{2+}(\text{aq}, 1 \text{ M}) + \text{H}_2(\text{g}, 1 \text{ atm})$
4. $2\text{H}^+(0.1 \text{ M}) + \text{Fe(s)} \longrightarrow \text{H}_2(\text{g}, 1 \text{ atm}) + \text{Fe}^{2+}(0.2 \text{ M})$

الفصل السادس والعشرون : تطبيقات حسابية

إعداد/ د. عمر بن عبد الله الهزازي

مثال (٢٦-٢٣)

إذا مر تيار كهربى شدته (10.4 A) مدة (23 min) فى محلول يوديد البوتاسيوم KI فاحسب كتل المواد التى تتجمع عند القطبين (K = 39.1, I = 127)

الحل

الجواب : (5.82 g , 18.89 g)

مثال (٢٦-٢٤)

احسب الزمن اللازم لترسيب 2.16 g من الفضة عند إمرار تيار كهربى فى محلول نترات الفضة شدته 32 A (الوزن الذرى (Ag = 108)

الحل

الجواب : 60.31 S

مثال (٢٦-٢٥)

احسب شدة التيار اللازم لترسيب (6 g) من الفضة فى زمن قدره (30 min) علماً بأن الوزن الذرى للفضة يساوى (108 g).

الحل

الجواب : 2.98 A

الفصل السادس والعشرون : تطبيقات حسابية

إعداد/ د. عمر بن عبد الله الهزازي

مثال (٢٦-٢٦)

إذا مرت نفس الكمية من الكهرباء الناتجة عن ترسيب (2.158 g) من الفضة خلال ملح ذهب ووجد أن كمية الذهب المترسبة (1.314 g) إحسب الوزن المكافئ للذهب في الملح علماً بأن الوزن المكافئ للفضة (107.9)، ثم احسب تكافؤ الذهب علماً بأن الوزن الذري للذهب (Au = 197).

الحل

65.7 Equiv. وبالتالي فتكافؤ الذهب هو التكافؤ الثنائي.

مثال (٢٦-٢٧)

مرر (2A) خلال محلول مائي لكبريتات النحاس II لمدة (8 min) احسب :
أ) كمية الكهرباء بالكولوم.

الجواب (960 C)

ب) كمية الكهرباء بالفاراداي

الجواب (0.01 F)

ج) عدد مولات النحاس المترسبة.

الجواب (n = 0.005 mol)

الفصل السادس والعشرون : تطبيقات حسابية

إعداد/ د. عمر بن عبد الله الهزالي

مثال (٢٦-٣٨)

عند مرور نفس الكمية من الكهرباء خلال خليتين تحررت (9.2 g) في الخلية الأولى، فكم جراماً من الألمنيوم تتحرر في الخلية الثانية. علماً بأن الكتل الذرية (Na = 23, Al = 27)

الحل

الجواب 3.6 g

مثال (٢٦-٣٩)

احسب حجم الغازات التالية عند الظروف القياسية وذلك عند مرور (5 Faraday) من الكهرباء :
أ) غاز الأكسجين (O_2)
ب) غاز الكلور (Cl_2)

الحل

أ) الجواب : 28 L of O_2 ب) الجواب : 56 L of Cl_2

مثال (٢٦-٤٠)

كيف يحصل انفصال الشحنات؟ وما المقصود بالطبقة المزدوجة؟

الفصل السادس والعشرون : تطبيقات حسابية

إعداد/ د. عمر بن عبد الله الهزازي

مثال (٢٦-٤١)

بين كيف أن انفصال الشحنات يؤدي إلى نشوء ما يعرف بجهد القطب.

مثال (٢٦-٤٢)

متى لا تكون هناك حاجة سواء لجدار مسامي أو لجسر ملحي عند تصميم خلية جلفانية.

مثال (٢٦-٤٣)

ما فائدة الجسر الملحي.

مثال (٢٦-٤٤)

لماذا لا يمكن قياس جهد القطب المفرد؟ ثم بين تركيب قطب الهيدروجين القياسي.

مثال (٢٦-٤٥)

على ماذا يعتمد قطب الكالوميل؟ وما هي مميزاته التي يمتاز بها على قطب الهيدروجين؟

مثال (٢٦-٤٦)

بين متى يمكن استعمال كل من المعادلات التالية لحساب جهد الخلية الجلفانية :

الفصل السادس والعشرون : تطبيقات حسابية

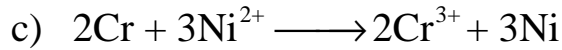
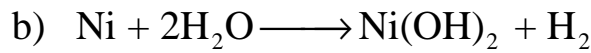
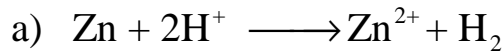
إعداد/ د. عمر بن عبد الله الهزازي

$$E_{\text{cell}} = E_{\text{R}} + E_{\text{L}}$$

$$E_{\text{cell}} = E_{\text{R}} - E_{\text{L}}$$

مثال (٤٧-٢٦)

بين ما يحدث عند قطبي خلية جلفانية تؤدي التفاعلات التالية :



مثال (٤٨-٢٦)

اشتق معادلة نيرنست من معادلة فانت هوف لحساب الطاقة الحرة.

مثال (٤٩-٢٦)

ما الأسس التي اعتمد عليها :

(أ) تصنيف الأقطاب

(ب) تصنيف الخلايا

مثال (٥٠-٢٦)

لماذا لا يظهر الحد الخاص بالجهد القياسي للخلية في معادلة نيرنست لأي

خلية من خلايا التركيز؟

الفصل السادس والعشرون : تطبيقات حسابية

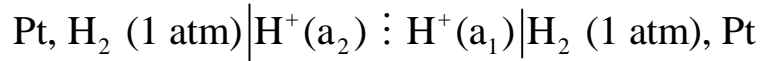
إعداد/ د. عمر بن عبد الله الهزازي

مثال (٢٦-٥١)

قطبان من الهيدروجين مختلفين في تركيز أيونات الهيدروجين وموصلين بغشاء مسامي، فعالية المحلول الأول (a_1) وفعالية المحلول الثاني (a_2) أي المحلولين يكون إلى اليسار إذا علمت أن القطب الأيسر حدثت عنده عملية أكسدة.

مثال (٢٦-٥٢)

لديك الخلية التالية :



(أ) ما نوع هذه الخلية؟

(ب) استنتج تفاعل الخلية.

(ج) أكتب معادلة نيرنست لهذه الخلية.

مثال (٢٦-٥٣)

ما الفرق بين الخلايا الأولية والخلايا الثانوية؟

مثال (٢٦-٥٤)

بماذا تمتاز خلية الزئبق عن الخلية الجافة؟

الفصل السادس والعشرون : تطبيقات حسابية

إعداد/ د. عمر بن عبد الله الهزازي

مثال (٢٦-٥٥)

بين بالمعادلة الكيميائية العملية التي تحدث عند إعادة شحن البطارية المستعملة في السيارة.

مثال (٢٦-٥٦)

بين مع الرسم تركيب القطب الزجاجي ومعادلة نيرنست لتفاعله.

مثال (٢٦-٥٧)

أكتب معادلة تفاعل قطب الكوينهيدرون، ومعادلة نيرنست له.

مثال (٢٦-٥٨)

بين كيف يمكن حساب عدد الحمل بواسطة الخلايا الجلفانية.

مثال (٢٦-٥٩)

وضح المقصود بعملية التحليل الكهربائي، ثم أجب عن الفقرات التالية :
أ) ما الفرق بين نواتج التحليل الكهربائي لكل من محلول كلوريد الصوديوم وصهيره.

ب) لماذا يكون الحصول على الألومينيوم بالتحليل الكهربائي لمحلول الألومينا في الأكروليت أيسر من الحصول عليه بالتحليل الكهربائي لصهير الألومينا؟

الفصل السادس والعشرون : تطبيقات حسابية

إعداد/ د. عمر بن عبد الله الهزازي

ج) وضح بالمعادلات كيف يمكن الحصول على معدن المغنسيوم بالتحليل الكهربائي.

د) بين كيف أن تنقية النحاس من شوائبه عملية غير مكلفة مالياً.

هـ) بين كيف يمكن بالتحليل الكهربائي طلاء إسورة معدنية بطبقة من معدن الفضة.

مثال (٢٦-١٠)

لماذا يلزم تغيير أنود الكربون من وقت لآخر في عملية هول – هيرولت لتحضير الألومينيوم؟

مثال (٢٦-١١)

وفقاً لجدول السلسلة الكهروكيميائية، حدد في كل من الأزواج التالية أيها الأفضل كعامل اختزال :

أ) Ag, Sn

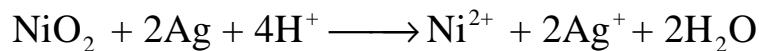
ب) Br⁻, Cl⁻

ج) Zn, Co

د) Au, I⁻

مثال (٢٦-١٢)

لديك الخلية التي تفاعلها كما يلي :



الفصل السادس والعشرون : تطبيقات حسابية

إعداد/ د. عمر بن عبد الله الهزازي

وجهدها القياسي (2.48 V).

كم سيكون جهدها حينما يكون : $([Ni^{2+}] = [Ag^+] = 0.01 \text{ mol/L})$

والرقم الهيدروجيني للمحلول (pH = 5.00)

الجواب : 2.07 V

مثال (٢٦-١٣)

لدينا عينة من الماء وتريد قياس تركيز أيونات الكلوريد فيها، فإذا غمرت في العينة سلكاً من الفضة المغطى بـكلوريد الفضة ثم وصلت ذلك بسلك من النحاس المغمور في محلول $(1.01 \text{ mol/L CuSO}_4)$.
ووجدت أن جهد الخلية يساوي (0.0926 V)، احسب تركيز أيونات الكلوريد، افترض أن جهد قطب النحاس القياسي يساوي (0.3419 V).

الحل

الجواب : 0.348 mol/L

مثال (٢٦-١٤)

حلل (260 ml) من الماء المالح لمدة (20.0) باستعمال تيار يساوي (2.00 A). ثم أخذ المحلول وعویر بواسطة $(0.620 \text{ mol/L HCl})$ ، احسب حجم الحمض اللازم في هذا المعايرة.

الفصل السادس والعشرون : تطبيقات حسابية

إعداد/ د. عمر بن عبد الله الهزازي

الحل

الجواب : 40.1 ml

مثال (٢٦-٦٥)

في عملية قياس الجهد القياسي لقطب البلاتين/ أيونات البلاتين الثنائي وصل هذا القطب بقطب الفضة/كلوريد الفضة. إذا كان القطب مغموراً في $(0.010 \text{ mol/L Pt(NO}_3)_2)$ ، والقطب الآخر مغموراً في محلول (HCl) تركيزه (0.10 mol/L) . ووجد أن جهد الخلية (0.778 V) وأن قطب البلاتين هو الموجب فاحسب جهد الاختزال القياسي لقطب البلاتين.

الحل

الجواب : 1.118 V

مثال (٢٦-٦٦)

إذا كلفت بطلاء صينية بطبقة من الفضة سمكها (0.020 mm) ، وإذا كانت أبعادها تساوي (24 cm) وكثافة الفضة تساوي (10.54 g/cm^3) ، ولو تجاهلت أحرف الصينية ، فكم من الوقت تحتاج لإمرار التيار في الخلية المؤدية لهذا الطلاء إذا كانت قيمة شدة التيار (7.65 A) .

الحل

الجواب : 1420 s

الفصل السادس والعشرون : تطبيقات حسابية

إعداد/ د. عمر بن عبد الله الهزازي

مثال (٢٦-٦٧)

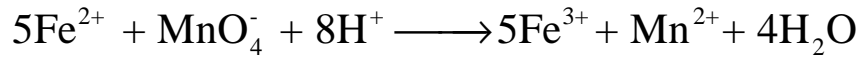
رتب المواد التالية بحيث يحل كل واحد منها محل الآخر في المحلول :
(Zn, Mg, Fe, Cu, Al).

الحل

الجواب : (Mg → Al → Zn → Fe → Cu)

مثال (٢٦-٦٨)

يمكن تصميم الخلية التي تعطي التفاعل التالي :



بغمز قطب بلاتين في محلول برمنجنات البوتاسيوم وحمض الكبريت،
وبغمز قطب بلاتين في محلول كبريتات الحديد الثنائي، ويتم وصل
المحلولين بجسر ملحي.

لو عملت هذا التصميم فأجب عن الآتي :

(أ) أكتب تفاعلات الأقطاب

(ب) في أي اتجاه تتحرك الإلكترونات؟

(ج) احسب جهد الخلية القياس.

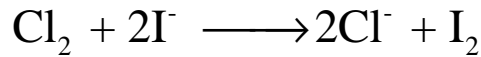
الجواب : 0.74 V

الفصل السادس والعشرون : تطبيقات حسابية

إعداد/ د. عمر بن عبد الله الهزازي

مثال (٢٦-٦٩)

إذا علمت أن تفاعل أحد الخلايا هو :



فما أثر إذابة مزيد من اليوديد في المحلول على جهد الخلية؟ أثبت ذلك.

الجواب : يزيد جهد الخلية.

مثال (٢٦-٧٠)

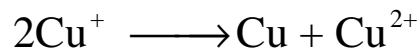
يختزل الرصاص أيونات القصدير الثنائي متحولاً إلى أيونات الرصاص الثنائي. ويتم ذلك في خلية يكون فيها تركيز أيونات القصدير يساوي (1.00 mol/L) فإذا كان جهد الخلية يساوي (0.022 V)، فكم تركيز أيونات الرصاص؟

الحل

الجواب : 0.0826 mol/L

مثال (٢٦-٧١)

احسب ثابت التوازن للتفاعل التالي :



الفصل السادس والعشرون : تطبيقات حسابية

إعداد/ د. عمر بن عبد الله الهزازي

الحل

الجواب : 1.75×10^6

مثال (٧٢-٢٦)

من معرفة أن الجهد القياسي للنحاس يساوي (0.034 V) حينما يغمر في النحاس الثنائي، ويساوي (0.522 V) حينما يغمر في أيونات النحاس الأحادي. احسب جهد قطب الأكسدة والاختزال $(\text{Cu}^+, \text{Cu}^{2+} | \text{Pt})$.

الحل

الجواب : 0.158 V

مثال (٧٣-٢٦)

احسب جهد قطب الحديد المغمور غفي أيونات الحديد الثلاثي من معرفة جهد القطب لكل من قطب الحديد المغمور في أيونات الحديد الثنائي، وقطب البلاتين المغمور في محلول أيونات الحديد الثنائي والثلاثي.

الحل

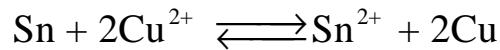
الجواب : - 0.0365 V

الفصل السادس والعشرون : تطبيقات حسابية

إعداد/ د. عمر بن عبد الله الهزازي

مثال (٧٤-٢٦)

احسب التغير في الطاقة الحرة وثابت التوازن للتفاعل التالي عند الظروف القياسية :

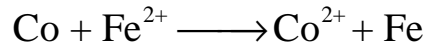


الحل

الجواب : $(\Delta G = - 55.97 \text{ kJ}, K = 6.36 \times 10^9)$

مثال (٧٥-٢٦)

هل التفاعل التالي تلقائي :



عند التراكيز التالية :

$$[\text{Co}^{2+}] = 0.15 \text{ mol/L}$$

$$[\text{Fe}^{2+}] = 0.68 \text{ mol/L}$$

وذلك عند (25°C) .

الحل

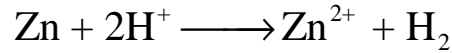
الجواب : $(E = - 0.14 \text{ V})$ وبالتالي فالتفاعل عند التراكيز السابقة غير تلقائي.

الفصل السادس والعشرون : تطبيقات حسابية

إعداد/ د. عمر بن عبد الله الهزازي

مثال (٢٦-٧٦)

في التفاعل التالي :



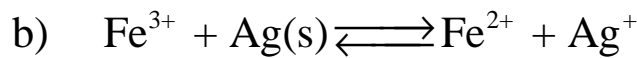
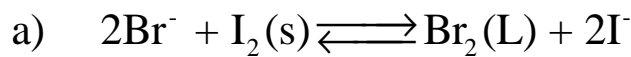
إذا كانت فعالية أيونات الزنك تساوي الوحدة وضغط الهيدروجين يساوي (1 atm)، فكم يجب أن يكون الرقم الهيدروجيني (pH) للمحلول عند (25 °C) لكي يكون جهد خلية تؤدي ذلك التفاعل مساوياً (0.54 V)؟

الحل

الجواب : pH = 3.7

مثال (٢٦-٧٧)

احسب ثابت التوازن للتفاعلات التالية عند (25 °C) :



الحل

الجواب : a) 1.48×10^{-18} b) 0.33

الفصل السادس والعشرون : تطبيقات حسابية

إعداد/ د. عمر بن عبد الله الهزازي

مثال (٢٦-٧٨)

في السؤال السابق بالفقرة (ب) : كم يجب أن تكون النسبة $\left(\frac{[Fe^{2+}]}{[Fe^{3+}]}\right)$ لكي

يكون التفاعل $(Fe^{3+} + Ag(s) \rightleftharpoons Fe^{2+} + Ag^+)$ تلقائياً حينما يكون تركيز الفضة $([Ag^+] = 1 \text{ mol/L})$.

الحل

الجواب : (ratio > 0.73)

مثال (٢٦-٧٩)

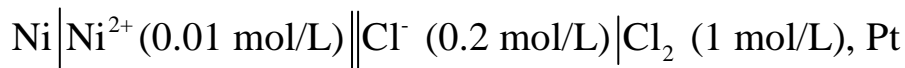
احسب مقدار التغير في الطاقة الحر القياسية لتفاعل تكوين كلوريد الفضة عند الظروف القياسية.

الحل

الجواب : - 109.7 kJ

مثال (٢٦-٨٠)

احسب $(\Delta G, \Delta G^{\circ}, K)$ لتفاعل الخلية التالية عند $(25^{\circ}C)$:



الفصل السادس والعشرون : تطبيقات حسابية

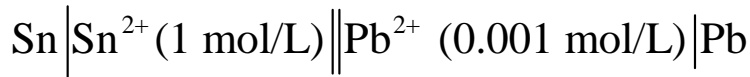
إعداد/ د. عمر بن عبد الله الهزازي

الحل

الجواب : $(\Delta G^\circ = - 310.6 \text{ kJ}, \quad \Delta G = - 330 \text{ kJ}, \quad K = 2.8 \times 10^{54})$

مثال (٢٦-٨١)

احسب $(E, \Delta G, K)$ لتفاعل الخلية التالية عند (25°C) :



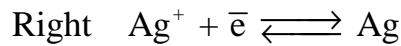
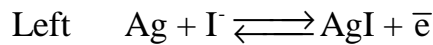
الحل

الجواب : $(E = 0.079 \text{ V}, \quad \Delta G = 15.18 \text{ kJ}, \quad K = 2.18)$

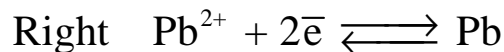
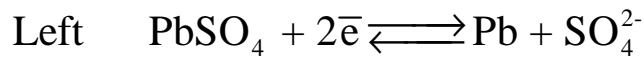
مثال (٢٦-٨٢)

مثل الخلية وأوجد ثابت توازنها عند (25°C) وكذلك (ΔG°) في كل مما يلي

أ) خلية تفاعل نصفها كما يلي :



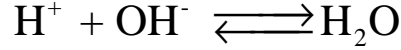
ب) خلية تفاعل نصفها كما يلي :



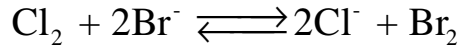
ج) خلية تفاعلها كما يلي :

الفصل السادس والعشرون : تطبيقات حسابية

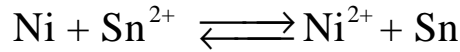
إعداد/ د. عمر بن عبد الله الهزازي



(د) خلية تفاعلها كما يلي :



(هـ) خلية تفاعلها كما يلي :



الحل

الجواب :

- a) $K = 1.2 \times 10^{16}$, $\Delta G^\circ = -91.77 \text{ kJ}$
 b) $K = 7.6 \times 10^7$, $\Delta G^\circ = -44.97 \text{ kJ}$
 c) $K = 1 \times 10^{-14}$, $\Delta G^\circ = -79.9 \text{ kJ}$
 d) $K = 9 \times 10^9$, $\Delta G^\circ = -56.8 \text{ kJ}$
 e) $K = 7.1 \times 10^3$, $\Delta G^\circ = -22 \text{ kJ}$

مثال (٢٦-٨٣)

احسب حاصل الإذابة (K_{sp}) عند (25°C) لكل من الأملاح التالية :

- a) Ag_2SO_4 b) Hg_2Cl_2 c) PbSO_4 d) AgCl

الفصل السادس والعشرون : تطبيقات حسابية

إعداد/ د. عمر بن عبد الله الهزازي

الحل

الجواب :

- a) 1.7×10^{-10}
 b) 1.3×10^{-8}
 c) 1×10^{-18}
 d) 1.15×10^{-5}

مثال (٢٦-٨٤)

مثل واكتب تفاعل جهد خلية تتكون من قطبي الزنك والكلور علماً بأن تركيز أيونات الزنك والكلوريد يساوي لكل منهما (0.05 mol/L) وضغط الكلور يساوي (1.26 atm) واحسب (ΔG) لها وثابت توازنها (K) .

الحل

$$(E = 2.24 \text{ V}, \quad \Delta G = - 432.4 \text{ kJ}, \quad K = 6.3 \times 10^{71})$$

مثال (٢٦-٨٥)

إذا علمت أن حاصل إذابة كبريتات الباريوم يساوي (1.5×10^{-9}) فاحسب جهد قطب الباريوم/كبريتات الباريوم، علماً أن جهد قطب الباريوم/الباريوم الثنائي يساوي (V -2.906) .

الحل

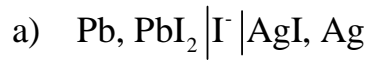
$$E = - 3.1668 \text{ V} \text{ : الجواب}$$

الفصل السادس والعشرون : تطبيقات حسابية

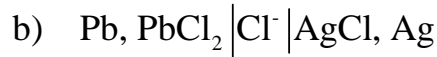
إعداد/ د. عمر بن عبد الله الهزازي

مثال (٢٦-٨٦)

إذا كان جهد الخلية ومعامل درجة الحرارة للخليتين التاليتين هو على التوالي :



$$E = 0.211 \text{ V}, \quad \frac{dE}{dT} = 1.27 \times 10^{-4} \text{ VK}^{-1}$$



$$E = 0.4902 \text{ V}, \quad \frac{dE}{dT} = -1.86 \times 10^{-4} \text{ VK}^{-1}$$

(أ) اكتب تفاعل كل خلية.

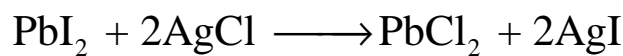
(ب) احسب التغير في كل من الطاقة الحرة والأنتروبي والإنثالبي لكل من التفاعلين.

a) 33.3 kJ, - 105.3 kJ, 25 J k⁻¹

b) - 40.74 kJ, - 9461 kJ, 25 J k⁻¹

مثال (٢٦-٨٧)

بناءً على ما ورد في السؤال السابق (مثال ٢٦-٨٦) ومن إجابته، احسب للتفاعل التالي عند نفس الظروف :



الفصل السادس والعشرون : تطبيقات حسابية

إعداد/ د. عمر بن عبد الله الهزازي

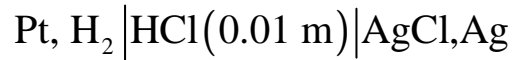
$$\left(E, \Delta G, \Delta S, \Delta H, \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_p \right) : \text{كلاً من}$$

الحل

$$\left(E = 0.2791 \text{ V}, \Delta G = - 53.87 \text{ kJ}, \Delta S = - 61 \text{ JK}^{-1} \right. \\ \left. \Delta H = - 72 \text{ kJ}, \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right) = 3.16 \times 10^{-5} \text{ VK}^{-1} \right)$$

مثال (٢٦-٨٨)

من معرفة جهد الخلية التالية ومعامل درجة الحرارة لها :



$$E = 0.2002 \text{ V}$$

$$\left(\frac{\partial E}{\partial T} \right) = - 8.665 \times 10^{-5} \text{ VK}^{-1}$$

أ) اكتب التفاعل

ب) احسب التغير في كل من الطاقة الحرة والأنتروبي والإنثالبي.

الحل

$$\left(\Delta G = - 44.3 \text{ kJ}, \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right) = - 8.4 \text{ JK}^{-1}, \Delta H = - 41.8 \text{ kJ} \right)$$

الفصل السادس والعشرون : تطبيقات حسابية

إعداد/ د. عمر بن عبد الله الهزازي

مثال (٢٦-٨٩)

وصل قطب الحديد/الحديد الثنائي بقطب الكالوميل المشبع ذو الجهد (0.2444 V) عند (25 °C)، فإذا كان تركيز أيونات الحديد الثنائي يساوي (1.15 mol/Kg) فما جهد هذه الخلية عند (25 °C).

الحل

$$E = 0.6826 \text{ V} \quad \text{الجواب :}$$

مثال (٢٦-٩٠)

كم يجب أن يكون تركيز أيونات النحاس الثنائي المغمور بها قطب نحاس موصولاً بقطب هيدروجين قياسي عند (25 °C) وذلك لكي تكون القوة الدافعة الكهربائية (0.26 V).

الحل

$$[\text{Cu}^{2+}] = 9.02 \times 10^{-4} \text{ mol/L} \quad \text{الجواب :}$$

مثال (٢٦-٩١)

احسب الجهد القياسي لخلية يبلغ ثابت التوازن لتفاعلها (1×10^{10}) علماً أن تفاعل الخلية يصاحبه انتقال (3 mol) من الإلكترونات.

الحل

$$E^\circ = 0.197 \text{ V} \quad \text{الجواب :}$$

الفصل السادس والعشرون : تطبيقات حسابية

إعداد/ د. عمر بن عبد الله الهزازي

مثال (٢٦-٩٢)

ما الجهد الكهربائي لخلية جلفانية تفاعلها هو ذوبان الخارصين في محلول أيونات الهيدروجين تركيزه $(1 \times 10^{-4} \text{ mol/L})$. علماً بأن ضغط غاز الهيدروجين يساوي (1 atm) وتركيز أيونات الخارصين يساوي (1 mol/L) .

الحل

الجواب : 0.52 V

مثال (٢٦-٩٣)

الجهد القياسي لاختزال ثاني أكسيد المنجنيز إلى منجنيز ثنائي يساوي (1.23 V)، كم سيكون جهد الاختزال عند نفس الظروف لو أن الرقم الهيدروجيني للمحلول يساوي (2.3).

الحل

الجواب : $E^\circ = 0.96 \text{ V}$

مثال (٢٦-٩٤)

خلية مكونة من قطبي $(\text{Ag}^+ | \text{Ag})$, $(\text{Cu}^{2+} | \text{Cu})$ أضيف إلى محلول الفضة أيونات كلوريد مما أدى إلى ترسب كلوريد الفضة وصار جهد

الفصل السادس والعشرون : تطبيقات حسابية

إعداد/ د. عمر بن عبد الله الهزازي

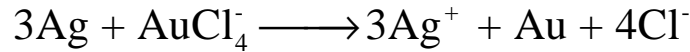
الخلية (0.06 V)، إذا كان تركيز أيونات النحاس (1.0 mol/L)، فكم أصبح تركيز أيونات الفضة؟

الحل

الجواب : 2×10^{-9} mol/L

مثال (٢٦-٩٥)

احسب ثابت التوازن للتفاعل التالي :



الحل

الجواب : 1×10^{10}

مثال (٢٦-٩٦)

خلية مؤلفة من قطبي (Sn²⁺ | Sn), (Zn²⁺ | Zn)

أجب عن الأسئلة التالية :

- (أ) ماذا يحدث لتركيز أيونات الخارصين والقصدير بعد بدء الخلية بالعمل؟
 (ب) حينما يصل جهد الخلية إلى الصفر ما نسبة تركيز أيونات الخارصين إلى أيونات القصدير؟
 (ج) إذا كان التركيز الابتدائي لكل أيزن هو (1 mol/L)، كم سيكون تركيز كل منهما حينما يصل إلى جهد الخلية إلى الصفر؟

الفصل السادس والعشرون : تطبيقات حسابية

إعداد/ د. عمر بن عبد الله الهزازي

الحل

الجواب :

أ) يزداد تركيز أيونات الخارصين، وينخفض تركيز أيونات القصدير.

ب) 1×10^{12} ج) $[Sn^{2+}] = 2.0 \text{ mol/L}$, $[Zn^{2+}] = 2 \times 10^{-21} \text{ mol/L}$

مثال (٢٦-٩٧)

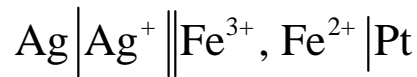
خلية تركيز من قطبي نحاس أحدهما مغمور في
 (0.5 mol/L CuSO₄) والآخر في (0.005 mol/L CuSO₄) جهدها
 عند (18 °C) يساوي (0.0391 V)، احسب نسبة فعالية أيونات النحاس
 في المحلولين لبعضهما البعض.

الحل

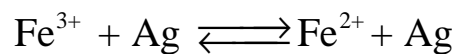
الجواب : 22.28

مثال (٢٦-٩٨)

لديك الخلية التالية :



إذا علمت أن ثابت التوازن للتفاعل التالي :



الفصل السادس والعشرون : تطبيقات حسابية

إعداد/ د. عمر بن عبد الله الهزازي

يساوي (0.351) وأن الجهد القياسي للقطب الأيسر يساوي (0.799 V) احسب الجهد القياسي للقطب الأيمن.

الحل

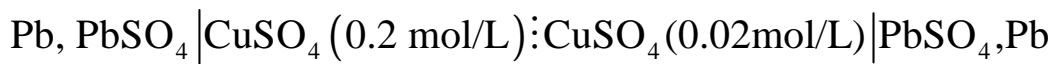
الجواب : 0.783 V

مثال (٢٦-٩٩)

جهد الاختزال لقطب الأكسدة والاختزال من غمر قطب البلاتين في محلول يحتوي على أيونات السيريوم الثلاثي والرابعي يساوي (1.5 V)، إذا علمت أن الجهد القياسي لهذا القطب يساوي (1.75 V)، وأن تركيز أيونات السيريوم الثلاثي (Ce^{3+}) يساوي (0.015 mol/L) فاحسب تركيز أيونات السيريوم الرابعي (Ce^{4+}) في المحلول؟

الحلالجواب : 9.819×10^{-4} mol/L**مثال (٢٦-١٠٠)**

احسب عدد الحمل لأيون النحاس الثنائي في الخلية التالية :



مستعملًا في الحساب الفعاليات. علماً أن معامل فعالية الكبريتات في المحلول الأيمن يساوي (0.320) وفي المحلول الأيسر يساوي (0.110).

الجواب : 0.372

الفصل السادس والعشرون : تطبيقات حسابية

إعداد/ د. عمر بن عبد الله الهزازي

مثال (٢٦-١٠١)

١ إذا علمت أن تفاعل أحد الخلايا هو : $Cl_2 + 2I^- \longrightarrow 2Cl^- + I_2$

١) ما أثر إذابة مزيد من اليوديد في المحلول على جهد الخلية

(علمًا بأن : $PCl_2 = 1 \text{ atm}$) :

أ) يزيد من جهد الخلية	ب) ينقص من جهد الخلية	ج) لا يؤثر على جهد الخلية.
-----------------------	-----------------------	----------------------------

٢) القانون الذي اعتمدت عليه في إجابة الفقرة السابقة هو :

أ) $E_{\text{cell}} = E_{\text{cell}}^{\circ} - \frac{RT}{ZF} \ln \frac{[I^-]^2}{[Cl^-]^2}$	ب) $E_{\text{cell}} = E_{\text{cell}}^{\circ} + \frac{RT}{ZF} \ln \frac{[I^-]^2}{[Cl^-]^2}$	ج) $E_{\text{cell}} = E_{\text{cell}}^{\circ} + \frac{RT}{ZF} \ln \frac{[Cl^-]^2}{[I^-]^2}$
---	---	---

٢ إذا علمت أن التفاعل الكلي لخلية ما هو : $Br_2 + 2Ag + 2I^- \longrightarrow 2Br^- + 2AgI$ فإذا علمت أن : $(E_{\text{AgI}}^{\circ} = -0.51 \text{ V}, E_{\text{Br}_2}^{\circ} = 1.0652 \text{ V}), (1 F = 96500 \text{ C})$

ولديك المعطيات التالية :

المتفاعلات والنواتج	AgI	Br ⁻	I ⁻	Ag	Br ₂
ΔH_f° kJ/mol	- 62.4	- 121.55	- 55.9	0	0
S° J/ k. mol	114	82.4	109.4	42.55	152.23
C_p° J/ K. mol	50.74	- 141.8	- 126.6	25.35	75.69

١) حساب التغير في الطاقة الحرة القياسية (ΔG°) عند درجة حرارة 25°C بوحدة kJ

أ) 117.6	ب) - 117.6	ج) 266.1	د) - 266.1	هـ) 257.533
و) - 267.533	ز) 237.228	ح) - 237.228	ط) 235.85	ي) - 235.585

٢) حساب التغير في الطاقة الحرة (ΔG) عند درجة حرارة 50 °C بوحدة kJ

أ) 117.6	ب) - 117.6	ج) 266.1	د) - 266.1	هـ) 257.533
و) - 267.533	ز) 237.228	ح) - 237.228	ط) 235.85	ي) - 235.585

٣) حساب جهد الخلية القياسي (E_{cell}°) عند 25 °C :

أ) 1.5752 V	ب) - 1.5752 V	ج) 0.5552 V
د) - 0.5552 V	هـ) 1.2206 V	و) - 1.2206 V

الفصل السادس والعشرون : تطبيقات حسابية

إعداد/ د. عمر بن عبد الله الهزازي

٤ حساب جهد الخلية (E_{cell}°) عند $50^{\circ}C$:			
0.5552 V (ج)	- 1.5752 V (ب)	1.5752 V (أ)	
- 1.2206 V (و)	1.2206 V (هـ)	- 0.5552 V (د)	
٤ عند مرور تيار كهربائي في خليتين متصلتين على التوالي (شدة التيار واحدة) تحتوي إحداهما على محلول $CuSO_4$ والأخرى على محلول $AgNO_3$ (فإذا علمت أن الوزن المكافئ للفضة يساوي 108، والوزن المكافئ للنحاس = 31.7).			
١ ما وزن النحاس المترسب إذا علم أن وزن الفضة المترسبة (4 g)			
3.56 g (و)	11.74 g (هـ)	13.628 g (د)	85.89 g (ج)
1.174 g (ب)	136.28 g (أ)		
٢ احسب شدة التيار المار لمدة ساعة لترسيب (5 g) من الفضة (علمًا بأن $(A_{W_{Ag}} = 108, 1 F = 96500 C)$)			
74.46 A (هـ)	20.145 A (د)	1.241 A (ج)	2.482 A (ب)
36.69 A (أ)			
٣ لديك الخلية التالية :			
$Zn ZnCl_2 AgCl, Ag$			
فإذا علمت أن ($E_{cell} = 2.015 V$) ، عند درجة $25^{\circ}C$ ، وأن معامل تأثير درجة الحرارة يساوي ($\left[\frac{\partial E}{\partial t}\right]_p = -6.02 \times 10^{-6} V/K$) (وإذا علمت أن $(F = 96500 C, R = 8.314 J/K)$)			
١ احسب قيمة التغير في الطاقة الحرة ΔG :			
$\Delta G = + 448.2 kJ$ (د)	$\Delta G = - 448.2 kJ$ (ج)	$\Delta G = + 217.526 kJ$ (ب)	$\Delta G = - 217.526 kJ$ (أ)
$\Delta G = + 388.895 kJ$ (ح)	$\Delta G = - 388.895 kJ$ (ز)	$\Delta G = + 175.13 kJ$ (و)	$\Delta G = - 175.13 kJ$ (هـ)
$\Delta G = + 389.241 kJ$ (ط)	$\Delta G = - 389.241 kJ$ (ك)	$\Delta G = + 406.265 kJ$ (ي)	$\Delta G = - 406.265 kJ$ (ط)
٢ احسب قيمة التغير في الإنثالبي ΔH :			
$\Delta H = + 448.2 kJ$ (د)	$\Delta H = - 448.2 kJ$ (ج)	$\Delta H = + 217.526 kJ$ (ب)	$\Delta H = - 217.526 kJ$ (أ)
$\Delta H = + 388.895 kJ$ (ح)	$\Delta H = - 388.895 kJ$ (ز)	$\Delta H = + 175.13 kJ$ (و)	$\Delta H = - 175.13 kJ$ (هـ)
$\Delta H = + 389.241 kJ$ (ط)	$\Delta H = - 389.241 kJ$ (ك)	$\Delta H = + 406.265 kJ$ (ي)	$\Delta H = - 406.265 kJ$ (ط)
٣ احسب قيمة التغير في الإنتروبي ΔS :			
$\Delta S = - 0.581 J/K$ (ج)	$\Delta S = + 2.16 J/K$ (ب)	$\Delta S = - 2.16 J/K$ (أ)	
$\Delta S = - 1.162 J/K$ (و)	$\Delta S = + 1.162 J/K$ (هـ)	$\Delta S = + 0.581 J/K$ (د)	

الفصل السادس والعشرون : تطبيقات حسابية

إعداد/ د. عمر بن عبد الله الهزازي

مثال (١٠٢-٢٦)

لديك خلية التركيز التالية :



فإذا علمت أن $(T = 25 \text{ }^\circ\text{C}, R = 8.314 \text{ J/mol K}^{-1}, F = 96500 \text{ C})$
 أ) أكتب تفاعلات الأكسدة والإختزال والتفاعل الكلي للخلية السابقة في الفراغات المناسبة في الجدول التالي :

المحلول ذي التركيز [Cu ²⁺] = 0.3 M	المحلول ذي التركيز [Cu ²⁺] = 0.05 M	التفاعل
		الأكسدة
		الإختزال
		التفاعل الكلي
		جهد الخلية بالفولت

مثال (١٠٣-٢٦)

أكتب تفاعلات الأكسدة والإختزال والتفاعل الكلي لما يلي :

التحليل الكهربائي لحلول يوديد البوتاسيوم ($E_{\text{H}_2\text{O}}^\circ = -0.827, E_{\text{K}^+/\text{K}}^\circ = -2.925 \text{ V}, E_{\text{I}_2/\text{I}^-}^\circ = 0.535 \text{ V}$)	
	الأكسدة
	الإختزال
	التفاعل الكلي

مثال (١٠٤-٢٦)

احسب عدد الأكسدة للكروم في مركب ثنائي كرومات البوتاسيوم



الفصل السادس والعشرون : تطبيقات حسابية

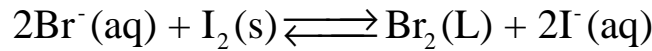
إعداد/ د. عمر بن عبد الله الهزازي

مثال (٢٦-١٠٥)

علل : المعادن (Al, Mg, Cr, Ti) مقاومة للتآكل.

مثال (٢٦-١٠٦)

١ لديك التفاعل التالي عند (25 °C) :

علماً بأن ($E_{\text{Br}}^{\circ} = 1.0652 \text{ V}$, $E_{\text{I}}^{\circ} = 0.5355 \text{ V}$)١ احسب قيمة جهد الخلية القياسي (E_{cell}°) :

(أ) - 0.5297 V	(ب) 0.5297 V	(ج) 0.028 V	(د) - 0.028 V	(هـ) + 0.786 V
----------------	--------------	-------------	---------------	----------------

٢ احسب قيمة الطاقة الحرة القياسية (ΔG°) بوحدة kJ :

(أ) - 1930	(ب) - 308.3561	(ج) + 308.3561	(د) - 2702	(هـ) - 102.232
------------	----------------	----------------	------------	----------------

٣ احسب قيمة ثابت الإتزان (K) :

(أ) 6.83×10^{-23}	(ب) 4.56×10^{12}	(ج) 2.82×10^{67}	(د) 1.98×10^{56}	(هـ) 8.32×10^{17}
----------------------------	---------------------------	---------------------------	---------------------------	----------------------------

٦ إذا علمت أن التفاعل الكلي لخلية ما هو : $\text{Br}_2 + 2\text{Ag} + 2\text{I}^- \longrightarrow 2\text{Br}^- + 2\text{AgI}$ فإذا علمت أن : ($E_{\text{AgI}}^{\circ} = -0.51\text{V}$, $E_{\text{Br}_2}^{\circ} = 1.0652 \text{ V}$), ($1 \text{ F} = 96500 \text{ C}$)

ولديك المعطيات التالية :

المتفاعلات والنواتج	AgI	Br^-	I^-	Ag	Br_2
$\Delta H_f^{\circ} \text{ kJ/mol}$	- 62.4	- 121.55	- 55.9	0	0
$S^{\circ} \text{ J/k. mol}$	114	82.4	109.4	42.55	152.23
$C_p^{\circ} \text{ J/K. mol}$	50.74	- 141.8	- 126.6	25.35	75.69

الفصل السادس والعشرون : تطبيقات حسابية

إعداد/ د. عمر بن عبد الله الهزازي

١) حساب التغير في الطاقة الحرة القياسية (ΔG°) عند درجة حرارة 25°C بوحدة kJ				
أ) 117.6	ب) -117.6	ج) 256.1	د) -266.1	هـ) 257.533
و) -267.533	ز) 237.228	ح) -237.228	ط) 235.85	ي) -235.585
٢) حساب التغير في الطاقة الحرة (ΔG) عند درجة حرارة 50°C بوحدة kJ				
أ) 117.6	ب) -117.6	ج) 256.1	د) -266.1	هـ) 257.533
و) -267.533	ز) 237.228	ح) -237.228	ط) 235.85	ي) -235.585
٣) حساب جهد الخلية القياسي (E°_{cell}) عند 25°C :				
أ) 1.5752 V	ب) -1.5752 V	ج) 0.5552 V		
د) -0.5552 V	هـ) 1.2206 V	و) -1.2206 V		
٤) حساب جهد الخلية (E°_{cell}) عند 50°C :				
أ) 1.5752 V	ب) -1.5752 V	ج) 0.5552 V		
د) -0.5552 V	هـ) 1.2206 V	و) -1.2206 V		
٣) لديك خلية تفاعلها كما يلي : $\text{NiO}_2 + 2\text{Ag} + 4\text{H}^+ \longrightarrow \text{Ni}^{2+} + 2\text{Ag}^+ + 2\text{H}_2\text{O}$ فإذا علمت أن الرقم الهيدروجيني يساوي ($\text{pH} = 3.00$)، وجهود الإختزال القياسية ($E^\circ_{\text{NiO}_2/\text{Ni}^{2+}} = 1.678 \text{ V}$, $E^\circ_{\text{Ag}} = 0.7991 \text{ V}$):				
١) احسب جهد الخلية القياسي :				
أ) -0.5297 V	ب) 0.5297 V	ج) 0.284 V	د) -0.8789 V	هـ) 0.8789 V
٢) قيمة تركيز أيون الهيدروجين $[\text{H}^+]$ بوحدة mol/L				
أ) 1×10^{-2}	ب) 1×10^{-3}	ج) 1×10^{-4}	د) 1×10^{-5}	هـ) 1×10^{-10}
٣) احسب جهد الخلية (E_{cell}) حينما يكون التركيز $[\text{Ni}^{2+}] = [\text{Ag}^+] = 0.01 \text{ mol/L}$				
أ) 0.6830 V	ب) 0.3960 V	ج) 1.0565 V	د) 0.7013 V	هـ) 2.893 V
٦) لديك الخلية التالية :				
$\text{Zn} \mid \text{ZnCl}_2 \parallel \text{AgCl}, \text{Ag}$				
فإذا علمت أن ($E_{\text{cell}} = 2.015 \text{ V}$)، عند درجة 25°C، وأن معامل تأثير درجة الحرارة يساوي				
($F = 96500 \text{ C}$, $R = 8.314 \text{ J/K. mol}$) وإذا علمت أن $\left[\left(\frac{\partial E}{\partial t}\right)_P = -6.02 \times 10^{-6} \text{ V/K}\right]$				

الفصل السادس والعشرون : تطبيقات حسابية

إعداد/ د. عمر بن عبد الله الهزازي

١) احسب قيمة التغير في الطاقة الحرة ΔG :

$\Delta G = + 448.2 \text{ kJ}$ (د)	$\Delta G = - 448.2 \text{ kJ}$ (ج)	$\Delta G = + 217.526 \text{ kJ}$ (ب)	$\Delta G = - 217.526 \text{ kJ}$ (أ)
$\Delta G = + 388.895 \text{ kJ}$ (ح)	$\Delta G = - 388.895 \text{ kJ}$ (ز)	$\Delta G = + 175.13 \text{ kJ}$ (و)	$\Delta G = - 175.13 \text{ kJ}$ (هـ)
$\Delta G = + 389.241 \text{ kJ}$ (ل)	$\Delta G = - 389.241 \text{ kJ}$ (ك)	$\Delta G = + 406.265 \text{ kJ}$ (ي)	$\Delta G = - 406.265 \text{ kJ}$ (ط)

٢) احسب قيمة التغير في الإنثالبي ΔH :

$\Delta H = + 448.2 \text{ kJ}$ (د)	$\Delta H = - 448.2 \text{ kJ}$ (ج)	$\Delta H = + 217.526 \text{ kJ}$ (ب)	$\Delta H = - 217.526 \text{ kJ}$ (أ)
$\Delta H = + 388.895 \text{ kJ}$ (ح)	$\Delta H = - 388.895 \text{ kJ}$ (ز)	$\Delta H = + 175.13 \text{ kJ}$ (و)	$\Delta H = - 175.13 \text{ kJ}$ (هـ)
$\Delta H = + 389.241 \text{ kJ}$ (ل)	$\Delta H = - 389.241 \text{ kJ}$ (ك)	$\Delta H = + 406.265 \text{ kJ}$ (ي)	$\Delta H = - 406.265 \text{ kJ}$ (ط)

٣) احسب قيمة التغير في الأنتروبي ΔS :

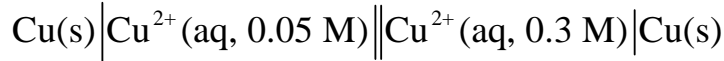
$\Delta S = - 0.581 \text{ J/K}$ (ج)	$\Delta S = + 2.16 \text{ J/K}$ (ب)	$\Delta S = - 2.16 \text{ J/K}$ (أ)
$\Delta S = - 1.162 \text{ J/K}$ (و)	$\Delta S = + 1.162 \text{ J/K}$ (هـ)	$\Delta S = + 0.581 \text{ J/K}$ (د)

الفصل السادس والعشرون : تطبيقات حسابية

إعداد/ د. عمر بن عبد الله الهزازي

مثال (٢٦-١٠٧)

لديك خلية التركيز التالية :



فإذا علمت أن ($T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$, $R = 8.314 \text{ J/mol K}^{-1}$, $F = 96500 \text{ C}$)
 أ) أكتب تفاعلات الأكسدة والإختزال والتفاعل الكلي للخلية السابقة في الفراغات المناسبة في الجدول التالي :

المحلول ذي التركيز [Cu ²⁺] = 0.05 M	المحلول ذي التركيز [Cu ²⁺] = 0.3 M	التفاعل
		الأكسدة
		الإختزال
		التفاعل الكلي
		جهد الخلية بالفولت

مثال (٢٦-١٠٨)

أكتب تفاعلات الأكسدة والإختزال والتفاعل الكلي

التحليل الكهربائي لمحلول كلوريد النحاسيك ($E_{\text{H}_2\text{O}}^\circ = -0.827$, $E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^\circ = 0.337 \text{ V}$, $E_{\text{Cl}_2/\text{Cl}^-}^\circ = 1.3595 \text{ V}$)	
	الأكسدة
	الإختزال
	التفاعل الكلي

مثال (٢٦-١٠٩)

احسب عدد الأكسدة للرصاص في مركب هيدروكسيد الرصاص



الفصل السادس والعشرون : تطبيقات حسابية

إعداد/ د. عمر بن عبد الله الهزازي

مثال (٢٦-١١٠)

ما طرق حماية المعدن. عددها باختصار

مثال (٢٦-١١١)

علل: لا يمكن حفظ كبريتات النحاس في إناء مصنوع من الخارصين، بينما يمكن حفظها في إناء مصنوع من الفضة (جهود الإختزال القياسية $(\text{Cu} = 0.337 \text{ V}, \text{Ag} = 0.779 \text{ V}, \text{Zn} = -0.7642 \text{ V})$)

مثال (٢٦-١١٢)

ما الشروط اللازم توافرها في القطب القياسي؟

مثال (٢٦-١١٣)

أذكر مثالين لقطبين قياسييين استخدامهما أفضل من قطب الهيدروجين القياسي، مع كتابة تفاعلي الإختزال لهذين القطبين.

مثال (٢٦-١١٤)

من الأقطاب المستخدمة في قياس الأس الهيدروجيني قطب الكوينهيدرون.
(١) مم يتكون قطب الكوينهيدرون؟
(٢) كيف أمكن حساب pH من تفاعل قطب الكوينهيدرون وضح ذلك بالمعادلات؟

الفصل السادس والعشرون : تطبيقات حسابية

إعداد/ د. عمر بن عبد الله الهزاري

مثال (٢٦-١١٥)

علل: الطلاء بالمعادن أفضل من الطلاء بالمواد العضوية (الدهانات)

مثال (٢٦-١١٦)

التفاعل الكلي من التحليل الكهربائي لمحلول كلوريد الصوديوم هو :

مثال (٢٦-١١٧)

اشرح بالمعادلات طريقة تحضير معدن المغنسيوم.

مثال (٢٦-١١٨)

أرسم الخلية الجافة واكتب على الخلية تركيبها وتفاعلات الأكسدة والاختزال والتفاعل الكلي.

مثال (٢٦-١١٩)

اشرح مع التوضيح بالمعادلات كيف يمكن تصنيع المنظفات (مثل الكلوركس) من خلال عملية التحليل الكهربائي لمحلول ملح الطعام؟

مثال (٢٦-١٢٠)

لديك نحاس تم استخلاصه من خاماته، وبلغت نسبة نقاوته 99%

الفصل السادس والعشرون : تطبيقات حسابية

إعداد/ د. عمر بن عبد الله الهزازي

مثال (٢٦-١٢١)

اشرح مع الرسم، كيف يمكن كهربياً تنقيته الى نسبة % 99.96 من أجل زيادة كفاءته في التوصيل المعدني الكهربائي. علماً بأن الشوائب الموجودة فيه هي (Au, Ag, Pt, Fe, Zn) وجهود الإختزال القياسية لهذه المواد هي:

$$(E_{\text{Au}}^{\circ} = +1.5, E_{\text{Pt}}^{\circ} = +1.2, E_{\text{Ag}}^{\circ} = +0.779 \text{ V}, E_{\text{Cu}}^{\circ} = +0.337 \text{ V}, E_{\text{Fe}}^{\circ} = -0.440 \text{ V}, E_{\text{Zn}}^{\circ} = -0.776 \text{ V})$$

مثال (٢٦-١٢٢)

علل/ بالرغم من أن معدن الألومينيوم نشط (جهد اختزاله $(E_{\text{Al}}^{\circ} = -1.66 \text{ V})$) إلا أنه مقاوم للتآكل.

مثال (٢٦-١٢٣)

لا ينصح باستعمال الألومينيوم لحفظ للأطعمة الحامضية مثل فواكه الحمضيات أو الأطعمة المخزنة ولا المواد القاعدية؟

مثال (٢٦-١٢٤)

اكتب تفاعلات اختزال الأكسجين في الوسط:

(أ) الحامضي

(ب) القاعدي أو القلوي

الفصل السادس والعشرون : تطبيقات حسابية

إعداد/ د. عمر بن عبد الله الهزازي

مثال (٢٦-١٢٥)

ما التفاعلات التي تحدث على قطعة حديد تحوي مناطق رطبة وأخرى جافة.

مثال (٢٦-١٢٦)

لديك مسمار غرز نصفه داخل قطعة خشب ووضعت قطعة الخشب في إناء به ماء مهوى (به أكسجين)، ما التفاعلات التي تحدث في جزئي المسمار؟

مثال (٢٦-١٢٧)

ما الحلول العملية التي يمكن أن تساهم في تقليل عملية التآكل لقطعة حديد؟

مثال (٢٦-١٢٨)

ماذا سيحدث للحديد عند طلائه بمعدن :

أ) الخارصين

ب) القصدير

مثال (٢٦-١٢٩)

عند حدوث خدش (شرخ، كسر) في طبقة الطلاء المعدني علماً بأن جهود الإختزال القياسية هي:

$$(E_{Fe}^{\circ} = -0.440 \text{ V}, E_{Zn}^{\circ} = -0.764 \text{ V}, E_{Sn}^{\circ} = -0.140 \text{ V})$$

الفصل السادس والعشرون : تطبيقات حسابية

إعداد/ د. عمر بن عبد الله الهزازي

مثال (٢٦-١٣٠)

علل: بالرغم من أن الخارصين أسهل في تأكسده (تآكله من الحديد) فيبدو حينئذ أنه من غير المناسب حماية الحديد بالخارصين لأن الخارصين حينئذ سيتآكل وتزول طبقتة المغطية للحديد وينكشف حينئذ الحديد للعوامل الجوية، ومع هذا يستخدم الخارصين في حماية الحديد من التآكل بطلائه به.

مثال (٢٦-١٣١)

أرسم الخلايا والأقطاب التالية مع كتابة البيانات عليها وتفاعلات الأكسدة والإختزال

(١) خلية الفضة

(٢) خلية الزئبق

(٣) قطب الهيدروجين

(٤) قطب الكالوميل

الفصل السادس والعشرون : تطبيقات حسابية

إعداد/ د. عمر بن عبد الله الهزازي

مثال (٢٦-١٣٢)

ضع علامة صح أو خطأ فيما يلي :

١.	الصيغة الرياضية لمعادلة فان ت هوف لحساب الطاقة الحرة: $\Delta G = \Delta G^\circ + RT \ln Q$	()
٢.	الصيغة الرياضية لمعادلة فان ت هوف لحساب الطاقة الحرة: $\Delta G^\circ = \Delta G + RT \ln Q$	()
٣.	عند الإتزان فإن معادلة فان ت هوف تؤول الى : $\Delta G^\circ = - RT \ln K$	()
٤.	عند الإتزان فإن معادلة فان ت هوف تؤول الى : $\Delta G = - RT \ln K$	()
٥.	لديك الخلية التالية : $Zn Zn^{2+} (a = 0.01) Cl^- (a = 0.1) Hg_2Cl_2, Hg$ ولحساب جهد الخلية فإن : $E_{cell} = E_{cell}^\circ - \frac{RT}{ZF} \ln \frac{1}{(0.01)(0.1)^2}$	()
٦.	لديك الخلية التالية : $Zn Zn^{2+} (a = 0.01) Cl^- (a = 0.1) Hg_2Cl_2, Hg$ ولحساب جهد الخلية فإن : $E_{cell} = E_{cell}^\circ + \frac{RT}{ZF} \ln \frac{1}{(0.01)(0.1)^2}$	()
٧.	يبدأ جهد الخلية لحظة توصيل أقطابها بالانخفاض 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.	()
٨.	تتلاشى القوة الدافعة الكهربائية لخلية بمرور الزمن حتى تصبح صفراً عند التوازن. وتوصف الخلية حينئذ بأنها ميتة أو منهكة (exhausted cell).	()

الفصل السادس والعشرون : تطبيقات حسابية

إعداد/ د. عمر بن عبد الله الهزازي

()	عند التوازن تؤول معادلة نيرنست الى العلاقة التالية : $E = \frac{RT}{ZF} \ln K$	٩.
()	عند التوازن تؤول معادلة نيرنست الى العلاقة التالية : $E^\circ = \frac{RT}{ZF} \ln K$	١٠.
()	توصف الخلية بأنها خلية أكسدة واختزال حينما يكون أحد قطبي الخلية هو قطب أكسدة واختزال مثل : $\text{Pt, H}_2 \mid \text{H}^+ \parallel \text{Fe}^{2+}, \text{Fe}^{3+} \mid \text{Pt}$	١١.
()	الخلايا الأولية (primary cells) هي الخلايا التجارية التي تقوم بتحويل الطاقة الكيميائية الى طاقة كهربية، وعند استهلاك المواد الفعالة فيها والمنتجة للطاقة الكهربائية فإنه لا يمكن إعادة النشاط أو الحياة لهذه الخلية وتوصف بأنها مستهلكة (exhausted) أو ميتة (dead)	١٢.
()	الخلايا الثانوية (secondary cells) هي الخلايا التجارية التي تقوم بتحويل الطاقة الكيميائية الى طاقة كهربية، وعند استهلاك المواد الفعالة فيها والمنتجة للطاقة الكهربائية فإنه لا يمكن إعادة النشاط أو الحياة لهذه الخلية وتوصف بأنها مستهلكة (exhausted) أو ميتة (dead)	١٣.
()	الخلايا الأولية (primary cells) (خلايا التخزين storage cells) : هي الخلايا التي تقوم بتخزين الطاقة الكهربائية وتسحب عند الحاجة إليها خلال عملية التفريغ الكهربائي (electric discharging) كما يمكن تخزين الكهرباء فيها عندما ينخفض مخزونها من خلال عملية الشحن الكهربائي (electric charging)	١٤.
()	الخلايا الثانوية (secondary cells) (خلايا التخزين storage cells) : هي الخلايا التي تقوم بتخزين الطاقة الكهربائية وتسحب عند الحاجة إليها خلال عملية التفريغ الكهربائي (electric discharging) كما يمكن تخزين الكهرباء فيها عندما ينخفض مخزونها من خلال عملية الشحن الكهربائي (electric charging)	١٥.

الفصل السادس والعشرون : تطبيقات حسابية

إعداد/ د. عمر بن عبد الله الهزازي

()	<p>١٦. في خلية لي كلانشييه (الخلية الجافة dry cells) : يتألف قطب المصعد من الخارصين الذي هو عبارة عن الوعاء الحاوي لمكونات الخلية، بينما يتألف قطب المهبط من الكربون الجرافيتي تحيط به عجينة من ثاني أكسيد المنجنيز (MnO_2) مخلوط بها مسحوق الفحم لتحسين التوصيل الكهربائي. ويغطي جميع جوانب الصفيحة ماعدا السطح السفلي منها فيترك مكشوفاً ليمثل الطرف السالب للخلية.</p>	١٦
()	<p>١٧. الموجب لهذه الخلية هو أكسيد الزئبق الثنائي (HgO) أما القطب السالب فهو ملغمة الخارصين، وبين القطبين توجد طبقات من مادة ممتص بها المحلول الإلكتروليتي القلوي.</p>	١٧
()	<p>١٨. خلية الزئبق تتميز بأنها تعطي جهداً ثابتاً خلال الإستخدام. والقطب).</p>	١٨
()	<p>١٩. خلية الفضة تتألف من الخارصين وهو القطب السالب، ومن الفضة/أكسيد الفضة الأحادي وهو القطب الموجب. وتتميز هذه الخلية بأن نسبة الطاقة الى الحجم تكون عالية مقارنة بالخلية الجافة أو خلية الزئبق</p>	١٩
()	<p>٢٠. تعزى قابلية الخلايا الثانوية للشحن الى عدم وجود تفاعلات جانبية تؤدي الى استهلاك المواد المتفاعلة في الخلية، وبهذا فإنه تخزن فيها الطاقة الكهربائية على هيئة طاقة كيميائية.</p>	٢٠
()	<p>٢١. من الرصاص وثاني أكسيد الرصاص، والقطب السالب (المصعد أو الأنود) من صفائح من الرصاص. أما المحلول الإلكتروليتي المغمورة به هذه الصفائح فهو حمض الكبريت (H_2SO_4). ولشحن هذه الخلية مرة أخرى يسلط عليها جهد كهربائي أكبر من جهدها حيث يؤدي ذلك الى حدوث تحليل كهربائي وفق التفاعل التالي :</p> $2PbSO_4 + 2H_2O \longrightarrow PbO_2 + Pb + 2H_2SO_4$ <p>ومن ناحية أخرى فإنه كلما كانت الأقطاب أكبر أو أضخم فإن مقدرة الخلية على إعطاء الطاقة الكهربائية تكون عالية.</p>	٢١

الفصل السادس والعشرون : تطبيقات حسابية

إعداد/ د. عمر بن عبد الله الهزازي

()	٢٢ . في خلية مركم الرصاص يتألف القطب الموجب (المهبط أو الكاثود)
()	٢٣ . استعمال سبيكة الرصاص والكالسيوم مصعداً في خلايا مركم الرصاص، قلل من الحاجة الى تهوية الخلية وبالتالي مكن من تصميمها على هيئة مصممة وذلك تلافياً لانسكاب محلول حمض الكبريت الخطر
()	٢٤ . من نتائج التحليل الكهربائي لمحلول ملح الطعام تصاعد غاز الكلور والهيدروجين اللذين يمنع اختلاطهما لمنع حدوث الانفجارات
()	٢٥ . من نتائج التحليل الكهربائي لمصهور ملح الطعام تصاعد غاز الكلور والهيدروجين اللذين يمنع اختلاطهما لمنع حدوث الانفجارات.
()	٢٦ . تصنع المنظفات الصناعية "سوائل الغسيل" من خلال عملية التحليل الكهربائي لمحلول ملح الطعام وذلك من خلال السماح للكلور بأن يختلط بالمحلول مما يؤدي الى تحول المحلول تدريجياً من محلول كلوريد الصوديوم الى محلول هيبوكلوريت صوديوم (NaOCl) الذي يخفف ثم يباع على أنه من سوائل الغسيل المنظفة مثل الكلوركس.
()	٢٧ . من نتائج التحليل الإلكتروليتي لصهير ملح الطعام : الصوديوم والكلور، ويجب أخذ الاحتياطات اللازمة لمنع اختلاط غاز الكلور بذرات الصوديوم الصلبة المتكونة مما يؤدي الى إعادة تكوين كلوريد الصوديوم مرة أخرى.
()	٢٨ . من نتائج التحليل الإلكتروليتي لمحلول ملح الطعام : الصوديوم والكلور، ويجب أخذ الاحتياطات اللازمة لمنع اختلاط غاز الكلور بذرات الصوديوم الصلبة المتكونة مما يؤدي الى إعادة تكوين كلوريد الصوديوم مرة أخرى.
()	٢٩ . المادة التي استخدمت في إذابة خام الألومينيوم (البوكسايت) - أكسيد الألومينيوم (Al_2O_3) - هي مادة الكريوليت السائلة (Na_3AlF_6) ودرجة انصهارها (1000 °C) والمحلول الناتج يؤدي تحليله الكهربائي الى الحصول على معدن الألومينيوم. وتعد هذه العملية مكلفة لأنها تتطلب قدراً كبيراً من الطاقة الكهربائية في ظل الحاجة المتزايدة للطاقة عالمياً، مما يجعل عملية إعادة تصنيع مخلفات الألومينيوم من العمليات المربحة تجارياً

الفصل السادس والعشرون : تطبيقات حسابية

إعداد/ د. عمر بن عبد الله الهزازي

()	٣٠. في حالة تكرير النحاس فإنه يعمل خلية يكون مصعدها النحاس غير النقي، ومهبطها النحاس النقي ، ثم يسلب جهد على الخلية بالقدر الذي يسمح بأكسدة (Cu, Zn, Fe) ولا يسمح بأكسدة (Au, Ag, Pt) وكذلك يسمح فقط باختزال أيونات النحاس دون أيونات الخارصين والحديد فنحصل على نحاس ذي نقاوة 99.96% فيكون أثر الشوائب المتبقية (0.04%) على توصيل النحاس حينئذ غير ذي بال، أي ضئيل الى حد الإهمال
()	٣١. عملية التأكسد تتضمن فقد الكترولونات بينما عملية الإختزال تتضمن اكتساب الكترولونات.
()	٣٢. يبدأ جهد الخلية لحظة توصيل أقطابها بالانخفاض بمرور الزمن إلى أن يتساوى فيها القطبان في الجهد وذلك حينما يتوقف سريان الإلكترولونات بفعل عدم وجود فرق في الوجود الإلكتروني (الكثافة الإلكترونية) على القطبين.
()	٣٣. الخلايا الكهروكيميائية تستخدم لغرضين هما تحويل الطاقة الكيميائية الى طاقة كهربية أو تحويل الطاقة الكهربائية الى طاقة كيميائية.
()	٣٤. عند اتصال قطبين مغمورين في محاليل أملاحهما، بدائرة خارجية (أسلاك + جلفانومتر) فإن القطب الذي جهد اختزاله أكثر إيجابية يكون المهبط (يحدث عنده الإختزال)، بينما القطب الأكثر سالبية يكون المصعد (يحدث له أو عنده الأكسدة).
()	٣٥. تفاعل اختزال الكلور هو : $Cl_2 + 2e^- \longrightarrow 2Cl^-$
()	٣٦. (٣٢) تفاعل اختزال الكلور هو : $2Cl^- + 2e^- \longrightarrow Cl_2$
()	٣٧. (٣٣) تفاعل اختزال الهيدروجين هو : $H_2 + 2e^- \longrightarrow 2H^+$
()	٣٨. (٣٤) تفاعل اختزال الهيدروجين هو : $2H^+ + 2e^- \longrightarrow H_2$

الفصل السادس والعشرون : تطبيقات حسابية

إعداد/ د. عمر بن عبد الله الهزازي

()	٣٩ . عند معايرة الحديدوز ببرمنجنات البوتاسيوم فإن البرمنجنات تختزل الحديدوز بينما يؤكسد الحديدوز البرمنجنات
()	٤٠ . عند معايرة الحديدوز ببرمنجنات البوتاسيوم فإن البرمنجنات تؤكسد الحديدوز بينما يختزل الحديدوز البرمنجنات
()	٤١ . في الخلية التالية : $\text{Sn} \text{Sn}^{2+} \text{Pb}^{2+} \text{Pb}$ فإن القصدير يمثل قطب المصعد بينما الرصاص يمثل قطب المهبط
()	٤٢ . في الخلية التالية : $\text{Sn} \text{Sn}^{2+} \text{Pb}^{2+} \text{Pb}$ فإن القصدير يمثل قطب المهبط بينما الرصاص يمثل قطب المصعد
()	٤٣ . عند حساب جهد الخلية القياسي فإننا نتبع العلاقة التالية : $E^{\circ}_{\text{cell}} = E^{\circ}_{\text{cathode}} - E^{\circ}_{\text{anode}}$
()	٤٤ . عند حساب جهد الخلية القياسي فإننا نتبع العلاقة التالية : $E^{\circ}_{\text{cell}} = E^{\circ}_{\text{anode}} - E^{\circ}_{\text{cathode}}$
()	٤٥ . عند غمر قطبي بلاتين في محلول HCl وتوصيل القطبين بمصدر خارجي للتيار فإن أيونات الهيدروجين تتأكسد بينما تختزل أيونات الكلوريد
()	٤٦ . عندما يكون الجهد الكيميائي Chemical Potential للأيونات في طبقة القطب المغمور في محلول أكبر من الجهد الكيميائي لأيونات الفلز في المحلول فإن أيونات الفلز تمر من طبقة القطب إلى المحلول. فتتكون طبقة كهربائية مزدوجة Electrical double bond بين سطح القطب والمحلول وبذلك ينشأ فرق جهد عبر هذه الطبقة الكهربائية يعرف باسم جهد القطب Electrode Potential
()	٤٧ . عندما يكون الجهد الكيميائي Chemical Potential للأيونات في طبقة القطب المغمور في محلول أقل من الجهد الكيميائي لأيونات الفلز في المحلول فإن أيونات الفلز تمر من طبقة القطب إلى المحلول. فتتكون طبقة كهربائية مزدوجة Electrical double bond بين سطح القطب والمحلول وبذلك ينشأ فرق جهد عبر هذه الطبقة الكهربائية يعرف باسم جهد القطب Electrode Potential

الفصل السادس والعشرون : تطبيقات حسابية

إعداد/ د. عمر بن عبد الله الهزازي

()	تعتبر الخلية التالية $Zn ZnCl_2 AgCl,Ag$ من الخلايا العكسية التي يمكن أن يعكس فيها التفاعل التلقائي عند توصيل الخلية بمصدر خارجي للتيار له جهد أعلى من جهد الخلية الجلفانية ذات التفاعل التلقائي.	٤٨
()	تعتبر الخلية التالية $Zn ZnCl_2 AgCl,Ag$ من الخلايا غير العكسية التي لا يمكن أن يعكس فيها التفاعل التلقائي عند توصيل الخلية بمصدر خارجي للتيار له جهد أعلى من جهد الخلية الجلفانية ذات التفاعل التلقائي.	٤٩
()	تعتبر الخلية التالية $Zn H_2SO_4 Ag$ من الخلايا العكسية التي يمكن أن يعكس فيها التفاعل التلقائي عند توصيل الخلية بمصدر خارجي للتيار له جهد أعلى من جهد الخلية الجلفانية ذات التفاعل التلقائي.	٥٠
()	تعتبر الخلية التالية $Zn H_2SO_4 Ag$ من الخلايا غير العكسية التي لا يمكن أن يعكس فيها التفاعل التلقائي عند توصيل الخلية بمصدر خارجي للتيار له جهد أعلى من جهد الخلية الجلفانية ذات التفاعل التلقائي.	٥١
()	من شروط الخلية العكسية أن يكون معاملها الحراري $\left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)$ صغير جداً	٥٢
()	من شروط الخلية العكسية أن يكون معاملها الحراري $\left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)$ كبير جداً	٥٣
()	العلاقة التي تربط بين التغير في الطاقة الحرة القياسية وبين جهد الخلية القياسي هي : $\Delta G^\circ = - Z E^\circ_{\text{cell}} F$	٥٤
()	العلاقة التي تربط بين التغير في الطاقة الحرة القياسية وبين جهد الخلية القياسي هي : $\Delta G^\circ = Z E^\circ_{\text{cell}} F$	٥٥
()	اعتبر جهد قطب الهيدروجين القياسي يساوي صفراً عند جميع درجات الحرارة المختلفة ونسبت إليه جميع جهود الأقطاب.	٥٦

الفصل السادس والعشرون : تطبيقات حسابية

إعداد/ د. عمر بن عبد الله الهزازي

()	قطب الهيدروجين القياسي يتميز بأنه سهل التحضير ويمكن الاحتفاظ به لفترة طويلة بدون تغير في جهده.	٥٧.
()	قطب الهيدروجين القياسي يتميز بأنه صعب التحضير ولا يمكن الاحتفاظ به لفترة طويلة بدون تغير في جهده.	٥٨.
()	قطب الفضة / كلوريد الفضة من الأقطاب القياسية ويعتمد جهده على تركيز أيون الكلوريد وفقاً للمعادلة التالية : $E = E^{\circ} + 0.0591 \log [Cl^{-}]$ ومنه يتضح أن جهد قطب الفضة/كلوريد الفضة يزداد بزيادة تركيز أيون الكلوريد	٥٩.
()	قطب الفضة /كلوريد الفضة من الأقطاب القياسية ويعتمد جهده على تركيز أيون الكلوريد وفقاً للمعادلة التالية : $E = E^{\circ} - 0.0591 \log [Cl^{-}]$ ومنه يتضح أن جهد قطب الفضة/كلوريد الفضة ينقص بزيادة تركيز أيون الكلوريد	٦٠.
()	قطب الكالوميل من الأقطاب القياسية ويعتمد جهده على تركيز أيون الكلوريد وفقاً للمعادلة التالية : $E = E^{\circ} + 0.0591 \log [Cl^{-}]$ ومنه يتضح أن جهد قطب الكالوميل يزداد بزيادة تركيز أيون الكلوريد.	٦١.
()	قطب الكالوميل من الأقطاب القياسية ويعتمد جهده على تركيز أيون الكلوريد وفقاً للمعادلة التالية : $E = E^{\circ} - 0.0591 \log [Cl^{-}]$ ومنه يتضح أن جهد قطب الكالوميل ينقص بزيادة تركيز أيون الكلوريد.	٦٢.
()	العلاقة التي تربط بين الأس الهيدروجيني وجهد قطب الهيدروجين توضح أنه كلما زادت قيمة الأس الهيدروجيني فإن جهد قطب الهيدروجين يزداد.	٦٣.
()	العلاقة التي تربط بين الأس الهيدروجيني وجهد قطب الهيدروجين توضح أنه كلما زادت قيمة الأس الهيدروجيني فإن جهد قطب الهيدروجين ينقص.	٦٤.

الفصل السادس والعشرون : تطبيقات حسابية

إعداد/ د. عمر بن عبد الله الهزازي

()	٦٥	عند وضع قطب خارصين ذي الجهد الاختزالي ($E = - 0.7628 \text{ V}$) في محلول HCl ذي التركيز (1 M) ، فإن الخارصين سوف يذوب ويزيح أيونات الهيدروجين التي تختزل وتتصاعد على هيئة غاز هيدروجين.
()	٦٦	عند وضع قطب خارصين ذي الجهد الاختزالي ($E = - 0.7628 \text{ V}$) في محلول HCl ذي التركيز (1 M) ، فإن الخارصين غير قادر على إزاحة أيونات الهيدروجين لصعوبة أكسدته في هذا المحلول.
()	٦٧	عند وضع قطب نحاس ذي الجهد الاختزالي ($E = + 0.337 \text{ V}$) في محلول HCl ذي التركيز (1 M) ، فإن النحاس سوف يذوب ويزيح أيونات الهيدروجين التي تختزل وتتصاعد على هيئة غاز هيدروجين.
()	٦٨	عند وضع قطب نحاس ذي الجهد الاختزالي ($E = + 0.337 \text{ V}$) في محلول HCl ذي التركيز (1 M) ، فإن النحاس غير قادر على إزاحة أيونات الهيدروجين لصعوبة أكسدته في هذا المحلول.
()	٦٩	عندما يكون تركيز أيونات الهيدروجين في محلول يساوي $1 \times 10^{-6} \text{ M}$ فإن قيمة pH تساوي 6 ويكون جهد قطب الهيدروجين في هذا المحلول يساوي 0.354V
()	٧٠	عندما يكون تركيز أيونات الهيدروجين في محلول يساوي $1 \times 10^{-6} \text{ M}$ فإن قيمة pH تساوي 3 ويكون جهد قطب الهيدروجين في هذا المحلول يساوي - 0.354V
()	٧١	بالنسبة للتفاعل التالي : $\text{Zn}_{(s)} + 2\text{AgCl}_{(s)} \rightleftharpoons \text{ZnCl}_2 + 2\text{Ag}_{(s)}$ فإذا كان جهد الخلية 1.015 V والمعامل الحراري لها يساوي $(- 4.02 \times 10^{-4} \text{ V/degree})$ فإن التغير في الإنثالبي ΔH يساوي (-217.076 kJ)، (علماً بأن $F = 965500 \text{ C}$).

الفصل السادس والعشرون : تطبيقات حسابية

إعداد/ د. عمر بن عبد الله الهزازي

()	<p>بالنسبة للتفاعل التالي :</p> $\text{Zn}_{(s)} + 2\text{AgCl}_{(s)} \rightleftharpoons \text{ZnCl}_{2(aq)} + 2\text{Ag}_{(s)}$ <p>فإذا كان جهد الخلية 1.015 V والمعامل الحراري لها يساوي $(- 4.02 \times 10^{-4} \text{ V/degree})$ فإن التغير في الإنثالبي ΔH يساوي (217.076 kJ)، (علماً بأن $F = 965500 \text{ C}$).</p>	٧٢.
-----	---	-----

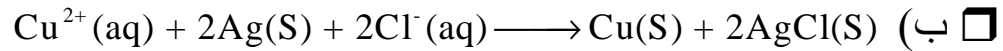
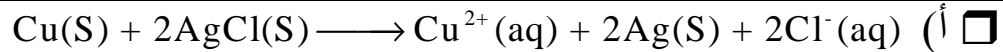
الفصل السادس والعشرون : تطبيقات حسابية

إعداد/ د. عمر بن عبد الله الهزازي

مثال (٢٦-١٣٣)

اختر (الإجابة الصحيحة أو الأصح) أو أجب عن جميع ما يلي

١. لديك عينة من الماء وتريد قياس تركيز أيونات الكلوريد فيها، فإذا غمرت في العينة سلك من الفضة المغطى بكلوريد الفضة، ثم وصلت ذلك بسلك من النحاس المغمور في محلول (0.43 mol /L CuSO₄) ووجدت أن جهد الخلية يساوي (0.0367 V) (افتراض أن جهد الإختزال القياسي لقطب النحاس يساوي 0.3370 V). وجهد الإختزال القياسي لقطب الفضة/كلوريد الفضة القياسي = 0.2222 V).
١) تفاعل الخلية الكلي هو :



٢) احسب تركيز أيونات الكلوريد بوحدة mol/L :

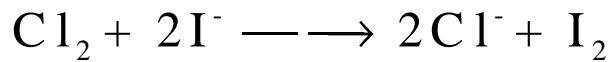
0.2413 (د) <input type="checkbox"/>	0.789 (ج) <input type="checkbox"/>	0.073 (ب) <input type="checkbox"/>	0.2341 (أ) <input type="checkbox"/>
-------------------------------------	------------------------------------	------------------------------------	-------------------------------------

٣) المعادلة التي اعتمدت عليها في حساب تركيز أيونات الكلوريد هي :

$$E_{\text{cell}} = E_{\text{cell}}^{\circ} - \frac{RT}{ZF} \ln [\text{Cu}^{2+}] [\text{Cl}^{-}]^2 \quad (\text{أ} \quad \square)$$

$$E_{\text{cell}} = E_{\text{cell}}^{\circ} + \frac{RT}{ZF} \ln [\text{Cu}^{2+}] [\text{Cl}^{-}]^2 \quad (\text{ب} \quad \square)$$

٢. إذا علمت أن تفاعل أحد الخلايا هو :



١) فما أثر إذابة مزيد من اليوديد في المحلول على جهد الخلية

(علماً بأن P_{Cl₂} = 1 atm) :

يزيد من جهد الخلية (أ) <input type="checkbox"/>	ينقص من جهد الخلية (ب) <input type="checkbox"/>	لا يؤثر على جهد الخلية (ج) <input type="checkbox"/>
---	---	---

الفصل السادس والعشرون : تطبيقات حسابية

إعداد/ د. عمر بن عبد الله الهزازي

<p>٢) والقانون الذي يثبت ذلك هو :</p> <p>$E_{\text{cell}} = E_{\text{cell}}^{\circ} - \frac{RT}{ZF} \ln \frac{[I^{-}]^2}{[Cl^{-}]^2}$ (أ <input type="checkbox"/>)</p> <p>$E_{\text{cell}} = E_{\text{cell}}^{\circ} + \frac{RT}{ZF} \ln \frac{[I^{-}]^2}{[Cl^{-}]^2}$ (ب <input type="checkbox"/>)</p> <p>$E_{\text{cell}} = E_{\text{cell}}^{\circ} + \frac{RT}{ZF} \ln \frac{[Cl^{-}]^2}{[I^{-}]^2}$ (ج <input type="checkbox"/>)</p>							
<p>٣. يختزل القصدير أيونات الرصاص الثنائي. ويتم ذلك في خلية يكون فيها تركيز أيونات الرصاص يساوي (1 mol/L) فإذا كان جهد الخلية يساوي (0.073 V). فإذا علمت بأن جهود الإختزال القياسية للأقطاب هي :</p> <p>($E_{\text{Sn}}^{\circ} = - 0.136 \text{ V}$, $E_{\text{Pb}}^{\circ} = - 0.126 \text{ V}$)</p> <p>١) تفاعل الخلية الكلي هو :</p> <p>$Pb(S) + Sn^{2+}(aq) \longrightarrow Pb^{2+}(aq) + Sn(S)$ (أ <input type="checkbox"/>)</p> <p>$Pb^{2+}(aq) + Sn(S) \longrightarrow Pb(S) + Sn^{2+}(aq)$ (ب <input type="checkbox"/>)</p> <p>٢) تركيز أيونات القصدير بوحدة mol/L :</p> <table border="1" data-bbox="135 1478 1380 1585"> <tr> <td>٠.٨ (أ <input type="checkbox"/>)</td> <td>3.987×10^{-3} (ب <input type="checkbox"/>)</td> <td>4.275×10^{-11} (ج <input type="checkbox"/>)</td> </tr> <tr> <td>٠.٥ (د <input type="checkbox"/>)</td> <td>7.9×10^{-5} (هـ <input type="checkbox"/>)</td> <td>١.٢٤ (و <input type="checkbox"/>)</td> </tr> </table>	٠.٨ (أ <input type="checkbox"/>)	3.987×10^{-3} (ب <input type="checkbox"/>)	4.275×10^{-11} (ج <input type="checkbox"/>)	٠.٥ (د <input type="checkbox"/>)	7.9×10^{-5} (هـ <input type="checkbox"/>)	١.٢٤ (و <input type="checkbox"/>)	
٠.٨ (أ <input type="checkbox"/>)	3.987×10^{-3} (ب <input type="checkbox"/>)	4.275×10^{-11} (ج <input type="checkbox"/>)					
٠.٥ (د <input type="checkbox"/>)	7.9×10^{-5} (هـ <input type="checkbox"/>)	١.٢٤ (و <input type="checkbox"/>)					
<p>٤. لديك تفاعل الخلية التالية : $Co + Fe^{2+} \longrightarrow Co^{2+} + Fe$</p> <p>عندما تكون التراكيز : $[Co^{2+}] = 0.15 \text{ mol/L}$, $[Fe^{2+}] = 0.68 \text{ mol/L}$ عند (25 °C).</p> <p>فإذا علمت بأن جهود الإختزال القياسية :</p> <p>$E_{\text{Co}}^{\circ} = - 0.277 \text{ V}$, $E_{\text{Fe}}^{\circ} = - 0.4402 \text{ V}$</p>							

الفصل السادس والعشرون : تطبيقات حسابية

إعداد/ د. عمر بن عبد الله الهزازي

أ) جهد الخلية القياسي E_{cell}° :		
<input type="checkbox"/> أ) 0.024 V	<input type="checkbox"/> ب) 0.2396 V	<input type="checkbox"/> ج) 0.04 V
<input type="checkbox"/> د) 0.1632 V	<input type="checkbox"/> هـ) 0.1826 V	
١) جهد الخلية عند التراكيز أعلاه E_{cell} :		
<input type="checkbox"/> أ) 0.02 V	<input type="checkbox"/> ب) 0.2396 V	<input type="checkbox"/> ج) 0.04 V
<input type="checkbox"/> د) 0.01 V	<input type="checkbox"/> هـ) 0.1826 V	
٢) من قيمة جهد الخلية السابقة فإن التفاعل السابق عند التراكيز المعطاة :		
<input type="checkbox"/> أ) تلقائي لأن قيمة جهد الخلية بالسالب.	<input type="checkbox"/> ب) تلقائي لأن قيمة جهد الخلية بالموجب	
<input type="checkbox"/> ج) غير تلقائي لأن قيمة جهد الخلية بالموجب	<input type="checkbox"/> د) غير تلقائي لأن قيمة جهد الخلية بالسالب	
لديك الخلية التالية :		
$\text{Sn} \text{Sn}^{2+} (0.01 \text{ mol/L}) \text{Pb}^{2+} (0.1 \text{ mol/L}) \text{Pb}$		
فإذا علمت أن : $(E_{\text{Sn}^{2+}/\text{Sn}}^{\circ} = - 0.136 \text{ V}, E_{\text{Pb}^{2+}/\text{Pb}}^{\circ} = - 0.126 \text{ V})$		
و $(R = 8.314 \text{ J/K. mol}, F = 96500 \text{ C})$		
١) معادلة التفاعل للخلية أعلاه :		
٢) جهد الخلية القياسي (E_{cell}°)		
<input type="checkbox"/> أ) 0.02 V	<input type="checkbox"/> ب) 0.0396 V	<input type="checkbox"/> ج) 0.04 V
<input type="checkbox"/> د) 0.01 V	<input type="checkbox"/> هـ) 0.183 V	
٣) جهد الخلية (E_{cell}) عند التراكيز المعطاة في الترميز :		
<input type="checkbox"/> أ) 0.02 V	<input type="checkbox"/> ب) 0.0396 V	<input type="checkbox"/> ج) 0.04 V
<input type="checkbox"/> د) 0.01 V	<input type="checkbox"/> هـ) 1.0V	
٤) التغير في الطاقة الحرة القياسية (ΔG°) :		
<input type="checkbox"/> أ) - 1930 kJ	<input type="checkbox"/> ب) - 1.930 kJ	<input type="checkbox"/> ج) + 19.30 kJ
<input type="checkbox"/> د) - 76.428 kJ	<input type="checkbox"/> هـ) - 7.6428 kJ	

الفصل السادس والعشرون : تطبيقات حسابية

إعداد/ د. عمر بن عبد الله الهزازي

٥) التغير في الطاقة الحرة (ΔG)		
<input type="checkbox"/> أ) 1930 kJ	<input type="checkbox"/> ب) 1.930 kJ	<input type="checkbox"/> ج) 19.30 kJ
<input type="checkbox"/> د) - 76.428 kJ	<input type="checkbox"/> هـ) - 7.6428 kJ	
٦) قيمة ثابت الإتزان (K) :		
<input type="checkbox"/> أ) 458.869	<input type="checkbox"/> ب) 45.8869	<input type="checkbox"/> ج) 2.179
<input type="checkbox"/> د) 54×10^{18}	<input type="checkbox"/> هـ) 7.8×10^{-8}	
٦. عند مرور تيار كهربائي في خليتين متصلتين على التوالي (شدة التيار واحدة) تحتوي إحداهما على محلول CuSO_4 والأخرى على محلول AgNO_3		
١) ما وزن النحاس المترسب إذا علم أن وزن الفضة المترسبة 4 g علماً بأن الوزن المكافئ للفضة = 108، الوزن المكافئ للنحاس = 31.7		
<input type="checkbox"/> أ) $m_{\text{Cu}} = 136.28 \text{ g}$	<input type="checkbox"/> ب) $m_{\text{Cu}} = 1.174 \text{ g}$	<input type="checkbox"/> ج) $m_{\text{Cu}} = 85.89 \text{ g}$
<input type="checkbox"/> د) $m_{\text{Cu}} = 13.628 \text{ g}$	<input type="checkbox"/> هـ) $m_{\text{Cu}} = 11.74 \text{ g}$	
٢) احسب شدة التيار المار لمدة ساعة لترسيب 5 g من الفضة ($1 \text{ F} = 96500 \text{ C}$) .		
($A_w \text{ Ag} = 108$) .		
<input type="checkbox"/> أ) $I = 36.69 \text{ A}$	<input type="checkbox"/> ب) $I = 2.482 \text{ A}$	<input type="checkbox"/> ج) $I = 1.241 \text{ A}$
<input type="checkbox"/> د) $I = 20.145 \text{ A}$	<input type="checkbox"/> هـ) $I = 74.46 \text{ A}$	
٧) إذا علمت أن الجهد القياسي لقطب الفضة/ أيونات الفضة (Ag^+/Ag) يساوي ($E_{\text{Ag}}^\circ = +0.7991 \text{ V}$) وأن حاصل إذابة ملح يوديد الفضة ($K_{\text{sp}}(\text{AgI}) = 1.5 \times 10^{-16}$) والتفاعلات التي تحدث عند الأقطاب هي :		
at anode (مصعد) : $\text{Ag} \rightarrow \text{Ag}^+ + \text{e}^-$		
at cathode (مهبّط) : $\text{AgI} + \text{e}^- \rightarrow \text{Ag} + \text{I}^-$		

cell: $\text{AgI} \rightarrow \text{Ag}^+ + \text{I}^-$		
فإذا علمت أن : ($R = 8.134 \text{ J/K. mol}$, $T = 25^\circ \text{C}$, $1 \text{ F} = 96500 \text{ C}$)		

الفصل السادس والعشرون : تطبيقات حسابية

إعداد/ د. عمر بن عبد الله الهزازي

١) احسب جهد الخلية القياسي E_{cell}° :		
$E_{cell}^{\circ} = + 0.9355 \text{ V}$ (ج <input type="checkbox"/>	$E_{cell}^{\circ} = - 0.8958 \text{ V}$ (ب <input type="checkbox"/>	$E_{cell}^{\circ} = + 0.8958 \text{ V}$ (أ <input type="checkbox"/>
$E_{cell}^{\circ} = - 1362 \text{ V}$ (و <input type="checkbox"/>	$E_{cell}^{\circ} = + 0.1362 \text{ V}$ (هـ <input type="checkbox"/>	$E_{cell}^{\circ} = - 0.9355 \text{ V}$ (د <input type="checkbox"/>
$E_{cell}^{\circ} = + 0.4677 \text{ V}$ (ط <input type="checkbox"/>	$E_{cell}^{\circ} = - 0.7273 \text{ V}$ (ح <input type="checkbox"/>	$E_{cell}^{\circ} = + 0.7273 \text{ V}$ (ز <input type="checkbox"/>
$E_{cell}^{\circ} = - 0.4677 \text{ V}$ (ي <input type="checkbox"/>		
٢) احسب الجهد القياسي لقطب الفضة / يوديد الفضة (Ag, AgI) :		
$E_{AgI}^{\circ} = + 0.9355 \text{ V}$ (ج <input type="checkbox"/>	$E_{AgI}^{\circ} = - 0.8958 \text{ V}$ (ب <input type="checkbox"/>	$E_{AgI}^{\circ} = + 0.8958 \text{ V}$ (أ <input type="checkbox"/>
$E_{AgI}^{\circ} = - 0.1364 \text{ V}$ (و <input type="checkbox"/>	$E_{AgI}^{\circ} = + 0.1364 \text{ V}$ (هـ <input type="checkbox"/>	$E_{AgI}^{\circ} = - 0.9355 \text{ V}$ (د <input type="checkbox"/>
$E_{AgI}^{\circ} = + 0.4677 \text{ V}$ (ط <input type="checkbox"/>	$E_{AgI}^{\circ} = - 0.17916 \text{ V}$ (ح <input type="checkbox"/>	$E_{AgI}^{\circ} = + 0.17916 \text{ V}$ (ز <input type="checkbox"/>
$E_{AgI}^{\circ} = - 0.4677 \text{ V}$ (ي <input type="checkbox"/>		
٨. احسب ثابت الإتزان K عند 25°C للتفاعل التالي :		
$\text{Zn}_{(s)} + 2\text{Ag}^{+}_{(aq)} \longrightarrow \text{Zn}^{2+}_{(aq)} + 2\text{Ag}_{(s)}$		
علمًا بأن جهود الإختزال القياسية :		
$\left[E_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}}^{\circ} = - 0.764 \text{ V}, \quad E_{\text{Ag}^{+}/\text{Ag}}^{\circ} = + 0.779 \text{ V} \right]$		
($R = 8.314 \text{ J/K mol}$, $1 \text{ F} = 96500 \text{ C}$)		
$K = 6.2908 \times 10^{-17}$ (ج <input type="checkbox"/>	$K = 1.5896 \times 10^{-52}$ (ب <input type="checkbox"/>	$K = 0.3108 \times 10^{36}$ (أ <input type="checkbox"/>
$K = 1.5896 \times 10^{52}$ (و <input type="checkbox"/>	$K = 3.217 \times 10^{98}$ (هـ <input type="checkbox"/>	$K = 6.2908 \times 10^{53}$ (د <input type="checkbox"/>
٩. لديك الخلية التالية عند 25°C :		
$\text{Zn} \left \text{Zn}^{2+} (a = 0.1) \right \left \text{Cl}^{-} (a = 0.001) \right \text{Hg}_2\text{Cl}_2, \text{Hg}$		
فإذا علمت أن :		
($E_{\text{Hg}_2\text{Cl}_2}^{\circ} = 0.2678 \text{ V}$, $E_{\text{Zn}}^{\circ} = - 0.7628 \text{ V}$), ($T = 25^{\circ}\text{C}$, $1 \text{ F} = 96500 \text{ C}$, $R = 8.314 \text{ J/K.mol}$)		
١) تفاعل الخلية الكلي هو :		

الفصل السادس والعشرون : تطبيقات حسابية

إعداد/ د. عمر بن عبد الله الهزازي

$Zn^{2+} + 2Hg + 2Cl^- \rightarrow Zn + Hg_2Cl_2$ (ب <input type="checkbox"/>)	$Zn + Hg_2Cl_2 \rightarrow Zn^{2+} + 2Hg + 2Cl^-$ (أ <input type="checkbox"/>)	
٢) جهد الخلية القياسي E_{cell}° هو:		
$E_{cell}^{\circ} = + 1.0306 \text{ V}$ (ج <input type="checkbox"/>)	$E_{cell}^{\circ} = - 1.1488 \text{ V}$ (ب <input type="checkbox"/>)	$E_{cell}^{\circ} = + 1.1488 \text{ V}$ (أ <input type="checkbox"/>)
$E_{cell}^{\circ} = - 0.8237 \text{ V}$ (و <input type="checkbox"/>)	$E_{cell}^{\circ} = + 0.8237 \text{ V}$ (هـ <input type="checkbox"/>)	$E_{cell}^{\circ} = - 1.0306 \text{ V}$ (د <input type="checkbox"/>)
$E_{cell}^{\circ} = - 1.238 \text{ V}$ (ح <input type="checkbox"/>)		$E_{cell}^{\circ} = + 1.238 \text{ V}$ (ز <input type="checkbox"/>)
٣) جهد الخلية E_{cell} عند التراكيز المعطاة :		
$E_{cell} = + 1.0306 \text{ V}$ (ج <input type="checkbox"/>)	$E_{cell} = - 1.1488 \text{ V}$ (ب <input type="checkbox"/>)	$E_{cell} = + 1.1488 \text{ V}$ (أ <input type="checkbox"/>)
$E_{cell} = - 0.8237 \text{ V}$ (و <input type="checkbox"/>)	$E_{cell} = + 0.8237 \text{ V}$ (هـ <input type="checkbox"/>)	$E_{cell} = - 1.0306 \text{ V}$ (د <input type="checkbox"/>)
$E_{cell} = - 1.238 \text{ V}$ (ح <input type="checkbox"/>)		$E_{cell} = + 1.238 \text{ V}$ (ز <input type="checkbox"/>)
٤) قيمة الطاقة الحرة القياسية ΔG° للتفاعل هي :		
$\Delta G^{\circ} = + 198.906 \text{ kJ}$ (ج <input type="checkbox"/>)	$\Delta G^{\circ} = - 99.458 \text{ kJ}$ (ب <input type="checkbox"/>)	$\Delta G^{\circ} = + 99.458 \text{ kJ}$ (أ <input type="checkbox"/>)
$\Delta G^{\circ} = - 298.364 \text{ kJ}$ (و <input type="checkbox"/>)	$\Delta G^{\circ} = + 298.364 \text{ kJ}$ (هـ <input type="checkbox"/>)	$\Delta G^{\circ} = - 198.906 \text{ kJ}$ (د <input type="checkbox"/>)
٥) قيمة ثابت الإتزان K للتفاعل هي:		
$K = 1.128 \times 10^{47}$ (ج <input type="checkbox"/>)	$K = 1.084 \times 10^{28}$ (ب <input type="checkbox"/>)	$K = 2.708 \times 10^{17}$ (أ <input type="checkbox"/>)
$K = 7.35 \times 10^{34}$ (هـ <input type="checkbox"/>)		$K = 1.994 \times 10^{52}$ (د <input type="checkbox"/>)

١٠. إذا كانت قيمة الجهد لخلية ($E_{cell} = 0.634 \text{ V}$) مؤلفة من قطب الفضة في محلول نترات

فضة تركيزه (0.01 M)، مع قطب النحاس في محلول كبريتات النحاس عند درجة

حرارة 25°C ، فإذا علمت أن الجهود الإختزالية القياسية هي :

$$(E_{Cu}^{\circ} = 0.337 \text{ V}, E_{Ag}^{\circ} = 0.799 \text{ V})$$

وإذا علمت أن : ($F = 96500 \text{ C}, R = 8.314 \text{ J/K. mol}$)

١) احسب جهد قطب الفضة (E_{Ag}) ($2Ag^+ + 2e^- \rightarrow 2Ag$)

$E_{Ag} = + 0.047 \text{ V}$ (ج <input type="checkbox"/>)	$E_{Ag} = - 1.315 \text{ V}$ (ب <input type="checkbox"/>)	$E_{Ag} = + 1.315 \text{ V}$ (أ <input type="checkbox"/>)
$E_{Ag} = - 0.681 \text{ V}$ (و <input type="checkbox"/>)	$E_{Ag} = + 0.681 \text{ V}$ (هـ <input type="checkbox"/>)	$E_{Ag} = - 0.047 \text{ V}$ (د <input type="checkbox"/>)
$E_{Ag} = - 0.702 \text{ V}$ (ح <input type="checkbox"/>)		$E_{Ag} = + 0.702 \text{ V}$ (ز <input type="checkbox"/>)

الفصل السادس والعشرون : تطبيقات حسابية

إعداد/ د. عمر بن عبد الله الهزازي

٢) احسب جهد قطب النحاس (E_{Cu}) ($Cu \rightarrow Cu^{2+} + 2e^-$)

$E_{Cu} = +0.047 V$ (ج <input type="checkbox"/>	$E_{Cu} = -1.315 V$ (ب <input type="checkbox"/>	$E_{Cu} = +1.315 V$ (أ <input type="checkbox"/>
$E_{Cu} = -0.384 V$ (و <input type="checkbox"/>	$E_{Cu} = +0.384 V$ (هـ <input type="checkbox"/>	$E_{Cu} = -0.047 V$ (د <input type="checkbox"/>
$E_{Cu} = -0.917 V$ (ح <input type="checkbox"/>		$E_{Cu} = +0.917 V$ (ز <input type="checkbox"/>

٣) احسب تركيز $[Cu^{2+}]$:

$[Cu^{2+}] = 3.06 \times 10^{-7} M$ (ج <input type="checkbox"/>	$[Cu^{2+}] = 1.54 \times 10^{-10} M$ (ب <input type="checkbox"/>	$[Cu^{2+}] = 7.04 \times 10^{-4} M$ (أ <input type="checkbox"/>
$[Cu^{2+}] = 2.96 \times 10^{-5} M$ (هـ <input type="checkbox"/>		$[Cu^{2+}] = 1.8 \times 10^{-3} M$ (د <input type="checkbox"/>

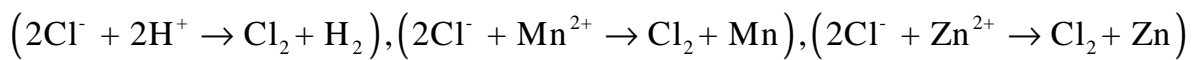
١١) لديك المواد التالية (H_2, Mn, Cl_2, Zn) فإذا علمت أن جهود الإختزال القياسية

لها هي :

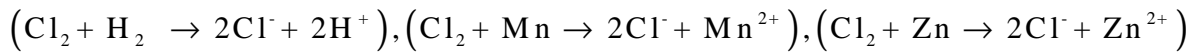
$$(E_{Mn}^{\circ} = -1.180 V, E_{Zn}^{\circ} = -0.7628 V, E_{H}^{\circ} = 0.000 V, E_{Cl}^{\circ} = +1.3595 V)$$

من بين هذه المواد الأربعة هناك مادة لها القدرة على أكسدة الثلاث مواد الأخرى وهذه المادة هي :

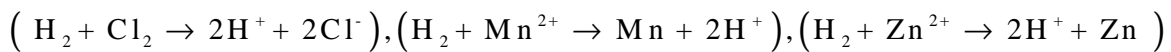
أ) الكلور (Cl_2) ويكون تفاعلها مع الثلاث مواد الأخرى كالتالي:



ب) الكلور (Cl_2) ويكون تفاعلها مع الثلاث مواد الأخرى كالتالي:



ج) الهيدروجين (H_2) ويكون تفاعلها مع الثلاث مواد الأخرى كالتالي:



د) الهيدروجين (H_2) ويكون تفاعلها مع الثلاث مواد الأخرى كالتالي:

الفصل السادس والعشرون : تطبيقات حسابية

إعداد/ د. عمر بن عبد الله الهزازي

<p>($2H^+ + 2Cl^- \rightarrow H_2 + Cl_2$), ($Mn + 2H^+ \rightarrow H_2 + Mn^{2+}$), ($2H^+ + Zn \rightarrow H_2 + Zn^{2+}$)</p> <p><input type="checkbox"/> هـ) المنجنيز (Mn) ويكون تفاعلها مع الثلاث مواد الأخرى كالتالي:</p> <p>($Mn + Cl_2 \rightarrow Mn^{2+} + 2Cl^-$), ($Mn + Zn^{2+} \rightarrow Mn^{2+} + Zn$), ($Mn + 2H^+ \rightarrow Mn^{2+} + H_2$)</p> <p><input type="checkbox"/> و) المنجنيز (Mn) ويكون تفاعلها مع الثلاث مواد الأخرى كالتالي:</p> <p>($Mn^{2+} + 2Cl^- \rightarrow Mn + Cl_2$), ($Mn^{2+} + Zn \rightarrow Mn + Zn^{2+}$), ($Mn^{2+} + H_2 \rightarrow Mn + 2H^+$)</p> <p><input type="checkbox"/> ز) الخارصين (Zn) ويكون تفاعلها مع الثلاث مواد الأخرى كالتالي:</p> <p>($Zn + Cl_2 \rightarrow Zn^{2+} + 2Cl^-$), ($Zn + Mn^{2+} \rightarrow Zn^{2+} + Mn$), ($Zn + 2H^+ \rightarrow Zn^{2+} + H_2$)</p> <p><input type="checkbox"/> ح) الخارصين (Zn) ويكون تفاعلها مع الثلاث مواد الأخرى كالتالي:</p> <p>($Zn^{2+} + 2Cl^- \rightarrow Zn + Cl_2$), ($Zn^{2+} + Mn \rightarrow Zn + Mn^{2+}$), ($Zn^{2+} + H_2 \rightarrow Zn + 2H^+$)</p>	
<p>١٢ من نتائج التحليل الكهربائي لمصهور كلوريد الصوديوم في الخلية الإلكتروليتية :</p> <p><input type="checkbox"/> أ) $2Na_{(s)} + Cl_{2(g)} \rightarrow 2Na^+_{(aq)} + 2Cl^-_{(aq)}$</p> <p><input type="checkbox"/> ب) $2Na^+_{(aq)} + 2Cl^-_{(aq)} \rightarrow 2Na_{(s)} + Cl_{2(g)}$</p> <p><input type="checkbox"/> ج) $2Na_{(s)} + 2Cl^-_{(aq)} \rightarrow 2Na^+_{(aq)} + Cl_{2(g)}$</p> <p><input type="checkbox"/> د) $2Na^+_{(aq)} + Cl_{2(g)} \rightarrow 2Cl^-_{(aq)} + 2Na_{(s)}$</p>	
<p>١٣ ١) أثناء استخدام بطارية السيارة كخلية جلفانية فإنه يحدث فيها التفاعل التالي:</p> <p><input type="checkbox"/> أ) $2PbSO_4 + 2H_2O \rightarrow Pb_{(s)} + PbO_{2(s)} + 4H^+ + 2SO_4^{2-}$</p> <p><input type="checkbox"/> ب) $Pb_{(s)} + PbO_{2(s)} + 4H^+ + 2SO_4^{2-} \rightarrow 2PbSO_4 + 2H_2O$</p> <p>٢) بينما عند استخدام هذه الخلية كخلية تحليل كهربائي فإنه يحدث فيها التفاعل التالي:</p> <p><input type="checkbox"/> أ) $2PbSO_4 + 2H_2O \rightarrow Pb_{(s)} + PbO_{2(s)} + 4H^+ + 2SO_4^{2-}$</p> <p><input type="checkbox"/> ب) $Pb_{(s)} + PbO_{2(s)} + 4H^+ + 2SO_4^{2-} \rightarrow 2PbSO_4 + 2H_2O$</p>	

الفصل السادس والعشرون : تطبيقات حسابية

إعداد/ د. عمر بن عبد الله الهزازي

<p>١٤ الخلايا التي تقوم بتخزين الطاقة الكهربائية والتي تسحب عند الحاجة إليها من خلال عملية التفريغ الكهربائي كما يمكن تخزين الكهرباء فيها عندما ينخفض مخزونها من خلال عملية الشحن الكهربائي تسمى :</p> <p><input type="checkbox"/> أ) الخلايا التجارية الأولية. <input type="checkbox"/> ب) الخلايا التجارية الثانوية.</p>	١٤
<p>١٥ الخلايا التي تقوم بتحويل الطاقة الكيميائية الى طاقة كهربائية ، ويتوقف الإمداد بالطاقة الكهربائية عند استهلاك المواد الفعالة الموجودة في الخلية، وعندها لا يمكن إعادة النشاط والحياة للخلية وتوصف بأنها مستهلكة أو ميتة تسمى :</p> <p><input type="checkbox"/> أ) الخلايا التجارية الأولية. <input type="checkbox"/> ب) الخلايا التجارية الثانوية.</p>	١٥
<p>١٦ اكتب معادلة نيرنست لكل تفاعل فيما يلي:</p>	
<p style="text-align: center;">$Ag^+ + e^- \rightarrow Ag$ (١)</p>	
<p><input type="checkbox"/> أ) $E_{Ag} = E_{Ag}^{\circ} - \frac{RT}{ZF} \ln \frac{1}{[Ag^+]}$</p>	<p><input type="checkbox"/> ب) $E_{Ag} = E_{Ag}^{\circ} + \frac{RT}{ZF} \ln \frac{1}{[Ag^+]}$</p>
<p><input type="checkbox"/> ج) $E_{Ag} = E_{Ag}^{\circ} - \frac{RT}{ZF} \ln [Ag^+]$</p>	<p><input type="checkbox"/> د) $E_{Ag} = E_{Ag}^{\circ} + \frac{RT}{ZF} \ln [Ag^+]$</p>
<p><input type="checkbox"/> هـ) الإجابتان (أ، ب) صحيحتان</p>	<p><input type="checkbox"/> و) الإجابتان (أ، ج) صحيحتان</p>
<p><input type="checkbox"/> ز) الإجابتان (أ، د) صحيحتان.</p>	<p><input type="checkbox"/> ح) الإجابتان (ب، ج) صحيحتان</p>
<p><input type="checkbox"/> ط) الإجابتان (ب، د) صحيحة .</p>	<p><input type="checkbox"/> ي) الإجابتان (ج، د) صحيحتان.</p>
<p style="text-align: center;">$Cu \rightarrow Cu^{2+} + 2e^-$ (٢)</p>	
<p><input type="checkbox"/> أ) $E_{Cu} = E_{Cu}^{\circ} - \frac{RT}{ZF} \ln \frac{1}{[Cu^{2+}]}$</p>	<p><input type="checkbox"/> ب) $E_{Cu} = E_{Cu}^{\circ} + \frac{RT}{ZF} \ln [Cu^{2+}]$</p>
<p><input type="checkbox"/> ج) $E_{Cu} = E_{Cu}^{\circ} + \frac{RT}{ZF} \ln \frac{1}{[Cu^{2+}]}$</p>	<p><input type="checkbox"/> د) $E_{Cu} = E_{Cu}^{\circ} - \frac{RT}{ZF} \ln [Cu^{2+}]$</p>
<p><input type="checkbox"/> هـ) الإجابتان (أ، ب) صحيحتان</p>	<p><input type="checkbox"/> و) الإجابتان (أ، ج) صحيحتان</p>
<p><input type="checkbox"/> ز) الإجابتان (أ، د) صحيحتان.</p>	<p><input type="checkbox"/> ح) الإجابتان (ب، ج) صحيحتان</p>
<p><input type="checkbox"/> ط) الإجابتان (ب، د) صحيحة .</p>	<p><input type="checkbox"/> ي) الإجابتان (ج، د) صحيحتان.</p>

الفصل السادس والعشرون : تطبيقات حسابية

إعداد/ د. عمر بن عبد الله الهزازي

$\text{Cu} + 2\text{Ag}^+ \rightarrow \text{Cu}^{2+} + 2\text{Ag}$ (٣)	
$E_{\text{cell}} = E_{\text{cell}}^{\circ} + \frac{RT}{ZF} \ln \frac{[\text{Cu}^{2+}]}{[\text{Ag}^+]^2}$ (ب) <input type="checkbox"/>	$E_{\text{cell}} = E_{\text{cell}}^{\circ} - \frac{RT}{ZF} \ln \frac{[\text{Ag}^+]^2}{[\text{Cu}^{2+}]}$ (أ) <input type="checkbox"/>
$E_{\text{cell}} = E_{\text{cell}}^{\circ} + \frac{RT}{ZF} \ln \frac{[\text{Ag}^+]^2}{[\text{Cu}^{2+}]}$ (د) <input type="checkbox"/>	$E_{\text{cell}} = E_{\text{cell}}^{\circ} - \frac{RT}{ZF} \ln \frac{[\text{Cu}^{2+}]}{[\text{Ag}^+]^2}$ (ج) <input type="checkbox"/>
<input type="checkbox"/> (و) الإجابتان (أ، ج) صحيحتان	<input type="checkbox"/> (هـ) الإجابتان (أ، ب) صحيحتان
<input type="checkbox"/> (ح) الإجابتان (ب، ج) صحيحتان	<input type="checkbox"/> (ز) الإجابتان (أ، د) صحيحتان.
<input type="checkbox"/> (ي) الإجابتان (ج، د) صحيحتان.	<input type="checkbox"/> (ط) الإجابتان (ب، د) صحيحة.
<p>١٧ عند وجود سائل ملحي (كالقطرة) متصل بمعدن (مثل الحديد) فإن :</p> <p>١) الجزء من المعدن المعرض لكمية من الأكسجين أعلى يحدث فيه التفاعل التالي:</p>	
$\text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 4\text{e}^- \rightarrow 4\text{OH}^-$ (ب) <input type="checkbox"/>	$\text{Fe} \rightarrow \text{Fe}^{2+} + 2\text{e}^-$ (أ) <input type="checkbox"/>
<p>٢) بينما الجزء من المعدن المحبوس عنه الأكسجين بسبب القطرة (الجزء أسفل القطرة) يحدث فيه التفاعل التالي:</p>	
$\text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 4\text{e}^- \rightarrow 4\text{OH}^-$ (ب) <input type="checkbox"/>	$\text{Fe} \rightarrow \text{Fe}^{2+} + 2\text{e}^-$ (أ) <input type="checkbox"/>
<p>١٨ الحماية المهبطية تعمل على:</p>	
<input type="checkbox"/> (ب) اعتراض تدفق الشحنات المسببة للتآكل.	<input type="checkbox"/> (أ) منع وصول الأكسجين والماء الى المعدن.
<input type="checkbox"/> (د) تغيير جهد المعدن المتآكل بحيث يصبح جهده أكثر سالبة.	<input type="checkbox"/> (ج) تغيير جهد المعدن المتآكل بحيث يصبح جهده أكثر ايجابية.
<p>١٩ لديك أنبوب صرف صحي مدفون تحت الأرض ومصنوع من الحديد (جهد اختزاله القياسي ($E_{\text{Fe}/\text{Fe}^{2+}}^{\circ} = - 0.4402 \text{ V}$) ، فإنه من أجل حمايته من التآكل يتم توصيله بمعدن:</p>	
$(E_{\text{Pb}/\text{Pb}^{2+}}^{\circ} = - 0.1260 \text{ V})$ (ب) الرصاص <input type="checkbox"/>	$(E_{\text{Cu}/\text{Cu}^{2+}}^{\circ} = + 0.3370 \text{ V})$ (أ) النحاس <input type="checkbox"/>
$(E_{\text{Mn}/\text{Mn}^{2+}}^{\circ} = - 1.180 \text{ V})$ (د) المنجنيز <input type="checkbox"/>	$(E_{\text{Cd}/\text{Cd}^{2+}}^{\circ} = - 0.4029 \text{ V})$ (ج) الكاديوم <input type="checkbox"/>

الفصل السادس والعشرون : تطبيقات حسابية

إعداد/ د. عمر بن عبد الله الهزازي

٢٠ عند غمر قطبي بلاتين في محلول حمض HCl وتوصيل طرفي القطبين بمصدر للتيار الكهربائي الخارجي، فإنه تحدث التفاعلات التالية:
١) التفاعل عند المصعد :

$H_2 \rightarrow 2H^+ + 2e^-$ (ب <input type="checkbox"/>)	$2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2$ (أ <input type="checkbox"/>)
$2Cl^- \rightarrow Cl_2 + 2e^-$ (د <input type="checkbox"/>)	$Cl_2 + 2e^- \rightarrow 2Cl^-$ (ج <input type="checkbox"/>)

٢) التفاعل عند المهبط :

$H_2 \rightarrow 2H^+ + 2e^-$ (ب <input type="checkbox"/>)	$2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2$ (أ <input type="checkbox"/>)
$2Cl^- \rightarrow Cl_2 + 2e^-$ (د <input type="checkbox"/>)	$Cl_2 + 2e^- \rightarrow 2Cl^-$ (ج <input type="checkbox"/>)

٣) التفاعل الكلي للخلية :

$H_2 + 2Cl^- \rightarrow 2H^+ + Cl_2$ (ب <input type="checkbox"/>)	$2H^+ + Cl_2 \rightarrow H_2 + 2Cl^-$ (أ <input type="checkbox"/>)
$2H^+ + 2Cl^- \rightarrow H_2 + Cl_2$ (د <input type="checkbox"/>)	$H_2 + Cl_2 \rightarrow 2H^+ + 2Cl^-$ (ج <input type="checkbox"/>)

٢١ لديك خلية تحليل كهربائي تحوي قطبي بلاتين مغمورين في محلول يحوي الأيونات التالية (Ag^+ , Cu^{2+} , Pb^{2+} , H^+) فإذا علمت جهود الإختزال القياسية :
($E_{Pb}^{\circ} = -0.126V$, $E_{Cu}^{\circ} = 0.374V$, $E_{Ag}^{\circ} = 0.799V$) فإن تفاعل الإختزال الأسهل هو :

$Ag^+(aq) + e^- \rightarrow Ag(S)$ (ب <input type="checkbox"/>)	$Cu^{2+}(aq) + 2e^- \rightarrow Cu(S)$ (أ <input type="checkbox"/>)
$2H^+(aq) + 2e^- \rightarrow H_2(g)$ (د <input type="checkbox"/>)	$Pb^{2+}(aq) + 2e^- \rightarrow Pb(S)$ (ج <input type="checkbox"/>)

٢٢ لديك خلية تحليل كهربائي تحوي قطبي بلاتين مغمورين في محلول يحوي الأيونات التالية (Br^- , Cl^- , I^-) فإذا علمت جهود الإختزال القياسية :

$$(E_{Cl_2/2Cl^-}^{\circ} = 1.3596 V, E_{I_2/2I^-}^{\circ} = 0.5355V, E_{Br_2/2Br^-}^{\circ} = 1.0652V)$$

فإن تفاعل الأكسدة الأسهل الذي يتم عند قطب المصعد هو بالترتيب :

$2I^- \rightarrow I_2(S) + 2e^-$ (ب <input type="checkbox"/>)	$2Cl^- \rightarrow Cl_2(g) + 2e^-$ (أ <input type="checkbox"/>)
$2H_2O(L) \rightarrow O_2(g) + 4H^+(aq) + 4e^-$ (د <input type="checkbox"/>)	$2Br^- \rightarrow Br_2(g) + 2e^-$ (ج <input type="checkbox"/>)

الفصل السادس والعشرون : تطبيقات حسابية

إعداد/ د. عمر بن عبد الله الهزازي

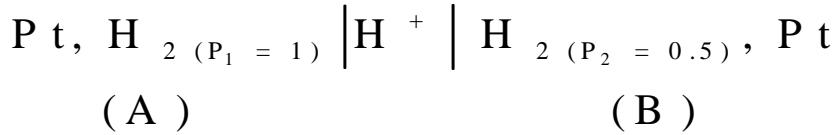
٧) جهد الخلية السابقة يحسب من العلاقة التالية:

$E_{\text{cell}} = + \frac{RT}{ZF} \ln \frac{[\text{Cu}^{2+}]_A}{[\text{Cu}^{2+}]_B}$ (ب) <input type="checkbox"/>	$E_{\text{cell}} = + \frac{RT}{ZF} \ln \frac{[\text{Cu}^{2+}]_B}{[\text{Cu}^{2+}]_A}$ (أ) <input type="checkbox"/>
$E_{\text{cell}} = - \frac{RT}{ZF} \ln \frac{[\text{Cu}^{2+}]_A}{[\text{Cu}^{2+}]_B}$ (د) <input type="checkbox"/>	$E_{\text{cell}} = - \frac{RT}{ZF} \ln \frac{[\text{Cu}^{2+}]_B}{[\text{Cu}^{2+}]_A}$ (ج) <input type="checkbox"/>
<input type="checkbox"/> و) الإجابتان (أ، د) صحيحتان.	<input type="checkbox"/> هـ) الإجابتان (أ، ج) صحيحتان.
<input type="checkbox"/> ج) الإجابتان (ب، د) صحيحتان	<input type="checkbox"/> ز) الإجابتان (ب، ج) صحيحتان

٨) إذا علمت أن (R = 8.314 J/K.mol, 1 F = 96500 C) فإن قيمة جهد الخلية السابقة عند درجة حرارة 25°C :

$E_{\text{cell}} = -0.296 \text{ V}$ (ب) <input type="checkbox"/>	$E_{\text{cell}} = +0.296 \text{ V}$ (أ) <input type="checkbox"/>
$E_{\text{cell}} = -0.0296 \text{ V}$ (د) <input type="checkbox"/>	$E_{\text{cell}} = +0.0296 \text{ V}$ (ج) <input type="checkbox"/>

٢٥) لديك الخلية التالية المكونة من نصفين (A) و (B):



١) تفاعل الجزء (A) من هذه الخلية يمثل تفاعل :

<input type="checkbox"/> الأوكسدة	<input type="checkbox"/> الإختزال
-----------------------------------	-----------------------------------

٢) ويكون على الشكل التالي :

$2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2 (P = 1 \text{ atm})$ (ب) <input type="checkbox"/>	$H_2 (P = 1 \text{ atm}) \rightarrow 2H^+ + 2e^-$ (أ) <input type="checkbox"/>
--	--

٣) تفاعل الجزء (B) يمثل تفاعل :

<input type="checkbox"/> الأوكسدة	<input type="checkbox"/> الإختزال
-----------------------------------	-----------------------------------

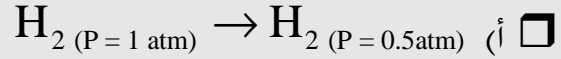
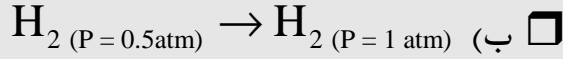
٤) ويكون على الشكل التالي :

$2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2 (P = 0.5 \text{ atm})$ (ب) <input type="checkbox"/>	$H_2 (P = 0.5 \text{ atm}) \rightarrow 2H^+ + 2e^-$ (أ) <input type="checkbox"/>
--	--

الفصل السادس والعشرون : تطبيقات حسابية

إعداد/ د. عمر بن عبد الله الهزازي

٥) التفاعل الكلي للخلية هو



٦) جهد الخلية السابقة يحسب من العلاقة التالية:

$$E_{\text{cell}} = - \frac{RT}{ZF} \ln \frac{(P_{\text{H}_2})_A}{(P_{\text{H}_2})_B} \quad (\text{ب} \quad \square)$$

$$E_{\text{cell}} = - \frac{RT}{ZF} \ln \frac{(P_{\text{H}_2})_B}{(P_{\text{H}_2})_A} \quad (\text{أ} \quad \square)$$

$$E_{\text{cell}} = + \frac{RT}{ZF} \ln \frac{(P_{\text{H}_2})_A}{(P_{\text{H}_2})_B} \quad (\text{د} \quad \square)$$

$$E_{\text{cell}} = + \frac{RT}{ZF} \ln \frac{(P_{\text{H}_2})_B}{(P_{\text{H}_2})_A} \quad (\text{ج} \quad \square)$$

(و) الإجابتان (أ، د) صحيحتان.

(هـ) الإجابتان (أ، ج) صحيحتان.

(ح) الإجابتان (ب، د) صحيحتان.

(ز) الإجابتان (ب، ج) صحيحتان.

٧) إذا علمت أن (R = 8.314 J/K.mol, 1 F = 96500 C) فإن قيمة جهد الخلية

السابقة عند درجة حرارة 25 °C :

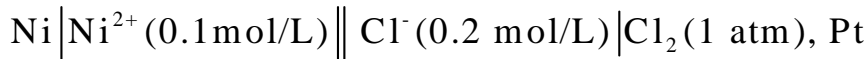
$$E_{\text{cell}} = - 8.898 \text{ V} \quad (\text{ب} \quad \square)$$

$$E_{\text{cell}} = + 8.898 \text{ V} \quad (\text{أ} \quad \square)$$

$$E_{\text{cell}} = - 8.898 \times 10^{-3} \text{ V} \quad (\text{د} \quad \square)$$

$$E_{\text{cell}} = + 8.898 \times 10^{-3} \text{ V} \quad (\text{ج} \quad \square)$$

٢٦) لديك الخلية التالية :



فإذا علمت أن : $(E_{\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}}^{\circ} = - 0.250 \text{ V}, E_{\text{Cl}_2/2\text{Cl}^-}^{\circ} = 1.3595 \text{ V})$

(R = 8.314 J/K.mol, F = 96500 C)

١) أكتب تفاعل الخلية السابقة

٢) احسب جهد الخلية القياسي E_{cell}° :

$$1.6095 \text{ V} \quad (\text{ب} \quad \square)$$

$$0.02 \text{ V} \quad (\text{أ} \quad \square)$$

$$0.01 \text{ V} \quad (\text{د} \quad \square)$$

$$0.04 \text{ V} \quad (\text{ج} \quad \square)$$

$$1.0 \text{ V} \quad (\text{هـ} \quad \square)$$

الفصل السادس والعشرون : تطبيقات حسابية

إعداد/ د. عمر بن عبد الله الهزازي

٣) قيمة التغير في الطاقة الحرة القياسية ΔG° :	
<input type="checkbox"/> أ) - 1930 kJ	<input type="checkbox"/> ب) - 310.633 kJ
<input type="checkbox"/> ج) + 19.30 kJ	<input type="checkbox"/> د) - 578.98 kJ
<input type="checkbox"/> هـ) - 7.6428 kJ	
٤) احسب جهد الخلية E_{cell} عند التراكيز المعطاة في الترميز أعلاه :	
<input type="checkbox"/> أ) 0.028 V	<input type="checkbox"/> ب) 0.0396 V
<input type="checkbox"/> ج) 0.7015 V	<input type="checkbox"/> د) 1.680 V
<input type="checkbox"/> هـ) 2.893 V	
٥) احسب قيمة التغير في الطاقة الحرة ΔG	
<input type="checkbox"/> أ) - 1930 kJ	<input type="checkbox"/> ب) - 324.24 kJ
<input type="checkbox"/> ج) + 324.24 kJ	<input type="checkbox"/> د) - 578.98 kJ
<input type="checkbox"/> هـ) - 102.232 kJ	
٦) احسب ثابت الإتزان K :	
<input type="checkbox"/> أ) 2.82×10^{18}	<input type="checkbox"/> ب) 2.82×10^{37}
<input type="checkbox"/> ج) 2.82×10^{54}	<input type="checkbox"/> د) 2.9760
<input type="checkbox"/> هـ) 4.56×10^8	
٢٧) لديك التفاعل التالي عند (25°C) :	
$2\text{Br}^- + \text{I}_2(\text{S}) \rightleftharpoons \text{Br}_2(\text{L}) + 2\text{I}^-$	
علماء بأن : $(E^\circ_{\text{Br}_2/2\text{Br}^-} = 1.0652\text{V}, E^\circ_{\text{I}_2/2\text{I}^-} = 0.5355\text{V},)$	
١) احسب قيمة جهد الخلية القياسي (E°_{cell}) :	
<input type="checkbox"/> أ) - 0.5297 V	<input type="checkbox"/> ب) 0.5297 V
<input type="checkbox"/> ج) 0.028 V	<input type="checkbox"/> د) - 0.028 V
<input type="checkbox"/> هـ) + 0.786 V	
٢) احسب قيمة الطاقة الحرة القياسية (ΔG°) :	
<input type="checkbox"/> أ) - 1930 kJ	<input type="checkbox"/> ب) - 308.3561 kJ
<input type="checkbox"/> ج) + 308.3561 kJ	<input type="checkbox"/> د) - 2702 kJ
<input type="checkbox"/> هـ) - 102.232 kJ	

الفصل السادس والعشرون : تطبيقات حسابية

إعداد/ د. عمر بن عبد الله الهزازي

٢٨ ثانياً / التفاعل :	
$\text{Fe}^{3+} + \text{Ag(S)} \rightleftharpoons \text{Fe}^{2+} + \text{Ag}^+$	
علماً بأن : $(E_{\text{Ag}^+/\text{Ag}}^{\circ} = 0.799\text{V}, E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}^{\circ} = 0.771\text{V})$	
١ احسب قيمة جهد الخلية القياسي E_{cell}° :	
<input type="checkbox"/> أ) 0.028 V	<input type="checkbox"/> ب) 1.6095 V
<input type="checkbox"/> ج) 0.04 V	<input type="checkbox"/> د) 0.01 V
<input type="checkbox"/> هـ) 1.0V	
٢ احسب قيمة الطاقة الحرة القياسية ΔG° :	
<input type="checkbox"/> أ) $- 55.777\text{ kJ}$	<input type="checkbox"/> ب) $- 308.3561\text{ kJ}$
<input type="checkbox"/> ج) $+ 308.3561\text{ kJ}$	<input type="checkbox"/> د) $- 2.702\text{ kJ}$
<input type="checkbox"/> هـ) $- 102.232\text{ kJ}$	
٣ احسب قيمة ثابت الإتزان K :	
<input type="checkbox"/> أ) 2.82×10^{18}	<input type="checkbox"/> ب) 4.986
<input type="checkbox"/> ج) 5.986×10^9	<input type="checkbox"/> د) 2.9760
<input type="checkbox"/> هـ) 4.56×10^8	
٢٩ لديك التفاعل التالي عند الظروف القياسية :	
$\text{Sn} + 2\text{Cu}^{2+} \rightleftharpoons \text{Sn}^{2+} + 2\text{Cu}^+$	
فإذا علمت أن : $(E_{\text{Sn}^{2+}/\text{Sn}}^{\circ} = - 0.136\text{ V}, E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+}^{\circ} = 0.153\text{ V})$	

الفصل السادس والعشرون : تطبيقات حسابية

إعداد/ د. عمر بن عبد الله الهزازي

١) قيمة جهد الخلية القياسي E_{cell}°	
<input type="checkbox"/> أ) - 0.5297 V	<input type="checkbox"/> ب) 0.5297 V
<input type="checkbox"/> ج) 0.289 V	<input type="checkbox"/> د) - 0.289 V
<input type="checkbox"/> هـ) + 0.017 V	
٢) قيمة ثابت الإتزان K :	
<input type="checkbox"/> أ) 2.82×10^{18}	<input type="checkbox"/> ب) 4.986
<input type="checkbox"/> ج) 5.986×10^9	<input type="checkbox"/> د) 2.9760
<input type="checkbox"/> هـ) 4.56×10^8	
٣) قيمة الطاقة الحرة القياسية (ΔG°)	
<input type="checkbox"/> أ) - 55.777 kJ	<input type="checkbox"/> ب) - 308.3561 kJ
<input type="checkbox"/> ج) + 308.3561 kJ	<input type="checkbox"/> د) - 2702 kJ
<input type="checkbox"/> هـ) - 102.232 kJ	
٣٠) لديك خلية تفاعلها كما يلي :	
$\text{NiO}_2 + 2\text{Ag} + 4\text{H}^+ \longrightarrow \text{Ni}^{2+} + 2\text{Ag}^+ + 2\text{H}_2\text{O}$	
وجهدها القياسي (2.48 V). والرقم الهيدروجيني للمحلول (3.00) فإذا علمت أن:	
$(E_{\text{NiO}_2/\text{Ni}^{2+}}^{\circ} = 1.678 \text{ V}, E_{\text{Ag}^+/\text{Ag}}^{\circ} = 0.7991 \text{ V})$	
١) احسب جهد الخلية القياسي (E_{cell}°)	
<input type="checkbox"/> أ) - 0.5297 V	<input type="checkbox"/> ب) 0.5297 V
<input type="checkbox"/> ج) 0.284 V	<input type="checkbox"/> د) - 0.8789 V
<input type="checkbox"/> هـ) + 0.8789 V	
٢) قيمة تركيز أيون الهيدروجين $[\text{H}^+]$ بوحدة mol/L	
<input type="checkbox"/> أ) 1×10^{-2}	<input type="checkbox"/> ب) 1×10^{-3}
<input type="checkbox"/> ج) 1×10^{-4}	<input type="checkbox"/> د) 1×10^{-5}
<input type="checkbox"/> هـ) 1×10^{-10}	

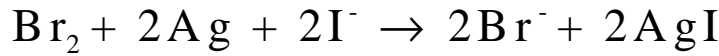
الفصل السادس والعشرون : تطبيقات حسابية

إعداد/ د. عمر بن عبد الله الهزازي

٣) كم سيكون جهد الخلية (E_{cell}) حينما يكون التركيز : $[Ni^{2+}] = [Ag^+] = 0.01 \text{ mol/L}$

<input type="checkbox"/> أ) 0.6830 V	<input type="checkbox"/> ب) 0.3960 V
<input type="checkbox"/> ج) 1.0565 V	<input type="checkbox"/> د) 0.7013 V
<input type="checkbox"/> هـ) 2.893 V	

٣١ إذا علمت أن التفاعل الكلي لخلية ما هو :



المتفاعلات والنواتج	ΔH_f° kJ/K. mol	S° J/K. mol	C_p° J/K. mol
AgI	- 62.4	114	50.74
Br ⁻	- 121.55	82.4	- 141.8
I ⁻	- 55.9	109.4	- 126.6
Ag	0	42.55	25.35
Br ₂	0	152.23	75.69

١) حساب قيمة التغير في الإنثالبي (ΔH°) للتفاعل عند درجة حرارة 25 °C

<input type="checkbox"/> أ) $\Delta H^\circ = + 117.6 \text{ kJ}$	<input type="checkbox"/> ب) $\Delta H^\circ = - 117.6 \text{ kJ}$
<input type="checkbox"/> ج) $\Delta H^\circ = + 256.1 \text{ kJ}$	<input type="checkbox"/> د) $\Delta H^\circ = - 256.1 \text{ kJ}$
<input type="checkbox"/> هـ) $\Delta H^\circ = + 257.533 \text{ kJ}$	<input type="checkbox"/> و) $\Delta H^\circ = - 257.533 \text{ kJ}$
<input type="checkbox"/> ز) $\Delta H^\circ = + 237.228 \text{ kJ}$	<input type="checkbox"/> ح) $\Delta H^\circ = - 237.228 \text{ kJ}$
<input type="checkbox"/> ط) $\Delta H^\circ = + 235.585 \text{ kJ}$	<input type="checkbox"/> ي) $\Delta H^\circ = - 235.585 \text{ kJ}$

٢) حساب قيمة التغير في الأنتروبي (ΔS°) للتفاعل عند درجة حرارة 25 °C :

<input type="checkbox"/> أ) $\Delta S^\circ = + 63.33 \text{ J}$	<input type="checkbox"/> ب) $\Delta S^\circ = - 63.33 \text{ J}$
<input type="checkbox"/> ج) $\Delta S^\circ = + 75.31 \text{ J}$	<input type="checkbox"/> د) $\Delta S^\circ = - 75.31 \text{ J}$
<input type="checkbox"/> هـ) $\Delta S^\circ = + 57.31 \text{ J}$	<input type="checkbox"/> و) $\Delta S^\circ = - 57.31 \text{ J}$
<input type="checkbox"/> ز) $\Delta S^\circ = + 67.95 \text{ J}$	<input type="checkbox"/> ح) $\Delta S^\circ = - 67.95 \text{ J}$
<input type="checkbox"/> ط) $\Delta S^\circ = + 213.9 \text{ J}$	<input type="checkbox"/> ي) $\Delta S^\circ = - 213.9 \text{ J}$

٣) حساب قيمة التغير في الطاقة الحرة (ΔG°) للتفاعل عند درجة حرارة 25 °C

<input type="checkbox"/> أ) $\Delta G^\circ = + 117.6 \text{ kJ}$	<input type="checkbox"/> ب) $\Delta G^\circ = - 117.6 \text{ kJ}$
<input type="checkbox"/> ج) $\Delta G^\circ = + 256.1 \text{ kJ}$	<input type="checkbox"/> د) $\Delta G^\circ = - 256.1 \text{ kJ}$
<input type="checkbox"/> هـ) $\Delta G^\circ = + 257.533 \text{ kJ}$	<input type="checkbox"/> و) $\Delta G^\circ = - 257.533 \text{ kJ}$
<input type="checkbox"/> ز) $\Delta G^\circ = + 237.228 \text{ kJ}$	<input type="checkbox"/> ح) $\Delta G^\circ = - 237.228 \text{ kJ}$
<input type="checkbox"/> ط) $\Delta G^\circ = + 235.585 \text{ kJ}$	<input type="checkbox"/> ي) $\Delta G^\circ = - 235.585 \text{ kJ}$

الفصل السادس والعشرون : تطبيقات حسابية

إعداد/ د. عمر بن عبد الله الهزازي

٤) حساب قيمة التغير في السعة الحرارية (ΔC_p°)

$\Delta C_p^\circ = - 63.33 \text{ J}$ (ب <input type="checkbox"/>)	$\Delta C_p^\circ = + 63.33 \text{ J}$ (أ <input type="checkbox"/>)
$\Delta C_p^\circ = - 75.31 \text{ J}$ (د <input type="checkbox"/>)	$\Delta C_p^\circ = + 75.31 \text{ J}$ (ج <input type="checkbox"/>)
$\Delta C_p^\circ = - 57.31 \text{ J}$ (و <input type="checkbox"/>)	$\Delta C_p^\circ = + 57.31 \text{ J}$ (هـ <input type="checkbox"/>)
$\Delta C_p^\circ = - 132 \text{ J}$ (ح <input type="checkbox"/>)	$\Delta C_p^\circ = + 132 \text{ J}$ (ز <input type="checkbox"/>)
$\Delta C_p^\circ = - 213.9 \text{ J}$ (ي <input type="checkbox"/>)	$\Delta C_p^\circ = + 213.9 \text{ J}$ (ط <input type="checkbox"/>)

٥) حساب قيمة التغير في الإنثالبي (ΔH_2) للتفاعل عند درجة حرارة 50°C

$\Delta H_2 = - 117.6 \text{ kJ}$ (ب <input type="checkbox"/>)	$\Delta H_2 = + 117.6 \text{ kJ}$ (أ <input type="checkbox"/>)
$\Delta H_2 = - 256.1 \text{ kJ}$ (د <input type="checkbox"/>)	$\Delta H_2 = + 256.1 \text{ kJ}$ (ج <input type="checkbox"/>)
$\Delta H_2 = - 257.533 \text{ kJ}$ (و <input type="checkbox"/>)	$\Delta H_2 = + 257.533 \text{ kJ}$ (هـ <input type="checkbox"/>)
$\Delta H_2 = - 237.228 \text{ kJ}$ (ح <input type="checkbox"/>)	$\Delta H_2 = + 237.228 \text{ kJ}$ (ز <input type="checkbox"/>)
$\Delta H_2 = - 235.585 \text{ kJ}$ (ي <input type="checkbox"/>)	$\Delta H_2 = + 235.585 \text{ kJ}$ (ط <input type="checkbox"/>)

٦) حساب قيمة التغير في الأنتروبي (ΔS_2) للتفاعل عند درجة حرارة 50°C :

$\Delta S_2 = - 63.33 \text{ J}$ (ب <input type="checkbox"/>)	$\Delta S_2 = + 63.33 \text{ J}$ (أ <input type="checkbox"/>)
$\Delta S_2 = - 75.31 \text{ J}$ (د <input type="checkbox"/>)	$\Delta S_2 = + 75.31 \text{ J}$ (ج <input type="checkbox"/>)
$\Delta S_2 = - 57.31 \text{ J}$ (و <input type="checkbox"/>)	$\Delta S_2 = + 57.31 \text{ J}$ (هـ <input type="checkbox"/>)
$\Delta S_2 = - 67.95 \text{ J}$ (ح <input type="checkbox"/>)	$\Delta S_2 = + 67.95 \text{ J}$ (ز <input type="checkbox"/>)
$\Delta S_2 = - 213.9 \text{ J}$ (ي <input type="checkbox"/>)	$\Delta S_2 = + 213.9 \text{ J}$ (ط <input type="checkbox"/>)

٧) حساب قيمة التغير في الطاقة الحرة ΔG_2 للتفاعل عند درجة حرارة 50°C

$\Delta G_2 = - 117.6 \text{ kJ}$ (ب <input type="checkbox"/>)	$\Delta G_2 = + 117.6 \text{ kJ}$ (أ <input type="checkbox"/>)
$\Delta G_2 = - 256.1 \text{ kJ}$ (د <input type="checkbox"/>)	$\Delta G_2 = + 256.1 \text{ kJ}$ (ج <input type="checkbox"/>)
$\Delta G_2 = - 257.533 \text{ kJ}$ (و <input type="checkbox"/>)	$\Delta G_2 = + 257.533 \text{ kJ}$ (هـ <input type="checkbox"/>)
$\Delta G_2 = - 237.228 \text{ kJ}$ (ح <input type="checkbox"/>)	$\Delta G_2 = + 237.228 \text{ kJ}$ (ز <input type="checkbox"/>)
$\Delta G_2 = - 235.585 \text{ kJ}$ (ي <input type="checkbox"/>)	$\Delta G_2 = + 235.585 \text{ kJ}$ (ط <input type="checkbox"/>)

٨) حساب قيمة جهد الخلية القياسي (E_{cell}°) عند 25°C علماً بأن :

$$(E_{\text{AgI}}^\circ = - 0.51 \text{ V}, E_{\text{Br}_2}^\circ = + 1.0652 \text{ V})$$

الفصل السادس والعشرون : تطبيقات حسابية

إعداد/ د. عمر بن عبد الله الهزازي

$E_{\text{cell}}^{\circ} = -1.5752 \text{ V}$ (ب <input type="checkbox"/>)	$E_{\text{cell}}^{\circ} = +1.5752 \text{ V}$ (أ <input type="checkbox"/>)
$E_{\text{cell}}^{\circ} = -0.5552 \text{ V}$ (د <input type="checkbox"/>)	$E_{\text{cell}}^{\circ} = +0.5552 \text{ V}$ (ج <input type="checkbox"/>)
$E_{\text{cell}}^{\circ} = -1.2206 \text{ V}$ (و <input type="checkbox"/>)	$E_{\text{cell}}^{\circ} = +1.2206 \text{ V}$ (هـ <input type="checkbox"/>)
٩) حساب قيمة جهد الخلية القياسي E_{cell} عند 50°C (علماً بأن $F = 96500 \text{ C}$)	
$E_{\text{cell}} = -1.5752 \text{ V}$ (ب <input type="checkbox"/>)	$E_{\text{cell}} = +1.5752 \text{ V}$ (أ <input type="checkbox"/>)
$E_{\text{cell}} = -0.5552 \text{ V}$ (د <input type="checkbox"/>)	$E_{\text{cell}} = +0.5552 \text{ V}$ (ج <input type="checkbox"/>)
$E_{\text{cell}} = -1.2206 \text{ V}$ (و <input type="checkbox"/>)	$E_{\text{cell}} = +1.2206 \text{ V}$ (هـ <input type="checkbox"/>)
٣٢) تم عمل خلية مؤلفة من قطب الهيدروجين (مغمور في محلول رقمه الهيدروجيني $\text{pH} = 7$) وقطب الكالوميل المشبع الذي جهده القياسي يساوي 0.242 V	
١) احسب جهد قطب الهيدروجين E_{H} :	
$E_{\text{H}} = -0.059 \text{ V}$ (ب <input type="checkbox"/>)	$E_{\text{H}} = +0.059 \text{ V}$ (أ <input type="checkbox"/>)
$E_{\text{H}} = -0.295 \text{ V}$ (د <input type="checkbox"/>)	$E_{\text{H}} = +0.295 \text{ V}$ (ج <input type="checkbox"/>)
$E_{\text{H}} = -0.413 \text{ V}$ (و <input type="checkbox"/>)	$E_{\text{H}} = +0.413 \text{ V}$ (هـ <input type="checkbox"/>)
$E_{\text{H}} = -0.655 \text{ V}$ (ح <input type="checkbox"/>)	$E_{\text{H}} = +0.655 \text{ V}$ (ز <input type="checkbox"/>)
٢) احسب جهد الخلية E_{cell} :	
$E_{\text{cell}} = -0.059 \text{ V}$ (ب <input type="checkbox"/>)	$E_{\text{cell}} = +0.059 \text{ V}$ (أ <input type="checkbox"/>)
$E_{\text{cell}} = -0.295 \text{ V}$ (د <input type="checkbox"/>)	$E_{\text{cell}} = +0.295 \text{ V}$ (ج <input type="checkbox"/>)
$E_{\text{cell}} = -0.413 \text{ V}$ (و <input type="checkbox"/>)	$E_{\text{cell}} = +0.413 \text{ V}$ (هـ <input type="checkbox"/>)
$E_{\text{cell}} = -0.655 \text{ V}$ (ح <input type="checkbox"/>)	$E_{\text{cell}} = +0.655 \text{ V}$ (ز <input type="checkbox"/>)
٣٣) غمر قطب الكوينهيدرون في محلول مجهول رقمه الهيدروجيني، ثم وصل بقطب الكالوميل وجهده القياسي ($E_{\text{Cal.}}^{\circ} = +0.2415 \text{ V}$) وكانت القوة الدافعة الكهربائية للخلية ($E_{\text{cell}} = +0.1985 \text{ V}$).	
١) احسب جهد قطب الكوينهيدرون في الظروف أعلاه (علماً بأن قطب الكالوميل يمثل المصعد)	

الفصل السادس والعشرون : تطبيقات حسابية

إعداد/ د. عمر بن عبد الله الهزازي

$E_{H_2Q} = -0.4395 \text{ V}$ (ب <input type="checkbox"/>)	$E_{H_2Q} = +0.4395 \text{ V}$ (أ <input type="checkbox"/>)
$E_{H_2Q} = -0.043 \text{ V}$ (د <input type="checkbox"/>)	$E_{H_2Q} = +0.043 \text{ V}$ (ج <input type="checkbox"/>)
$E_{H_2Q} = -0.8981 \text{ V}$ (و <input type="checkbox"/>)	$E_{H_2Q} = +0.8981 \text{ V}$ (هـ <input type="checkbox"/>)
$E_{H_2Q} = -0.4581 \text{ V}$ (ح <input type="checkbox"/>)	$E_{H_2Q} = -0.4581 \text{ V}$ (ز <input type="checkbox"/>)
٢) احسب الرقم الهيدروجيني للمحلول السابق إذا علمت أن الجهد القياسي لقطب الكوينهيدرون $(E_{H_2Q}^{\circ} = 0.6996 \text{ V})$:	
pH = 4.39 (ب <input type="checkbox"/>)	pH = 2.32 (أ <input type="checkbox"/>)
pH = 7.93 (د <input type="checkbox"/>)	pH = 5.75 (ج <input type="checkbox"/>)
	pH = 9.46 (هـ <input type="checkbox"/>)