

Redox Reactions and Electrochemistry



بعد الانتهاء من دراسة هذا الفصل يتوقع من الطالب أن :

- يعرف معنى عدد التأكسد والتمييز بينه وبين التكافؤ، وكيفية حساب عدد التأكسد في المركبات أو الجذور الكيميائية .
- يوضح معنى التأكسد والاختزال وكيفية موازنة المعادلات الكيميائية التي تشتمل عليهما ويفسر معنى العامل المؤكسد والعامل المختزل .
- يفهم معنى كل من المصطلحات الآتية :
القطب ، الانود ، الكاثود ، التيار الكهربائي ، معادلة نرنست ، الخلية الكلفانية ، الخلية الالكتروليتية .
- يدرك تركيب قطب الهيدروجين القياسي واتخاذ جهده كمرجع لقياس جهود الاقطاب القياسية الأخرى .
- يفهم العمليات التي تحدث في اثناء التحليل والطلاء الكهربائي .
- يشرح تركيب البطاريات والتفاعلات التي تتم عند أقطابها المختلفة عند قيامها بتوليد التيار الكهربائي .
- يجد العلاقة بين وزن العنصر المتحرر عند القطب في أثناء التحليل الكهربائي وكمية التيار الكهربائي المار في خلية التحليل وتطبيق قانوني فاراداي .
- يفسر العلاقة بين جهد الخلية القياسي E_{cell}° والجهد غير القياسي E_{cell} والتغير في الطاقة الحرة القياسية ΔG° وثابت الاتزان K_{eq} .

تُعدُّ الكيمياء الكهربائية فرعاً من فروع الكيمياء، تهتم بالتحويلات بين الطاقة الكيميائية والطاقة الكهربائية حيث تحصل بعض التفاعلات الكيميائية نتيجة لامرار تيار كهربائي، كما تؤدي بعض التفاعلات الكيميائية الى نشوء تيار كهربائي. والعمليات الكهروكيميائية هي تفاعلات تأكسد واختزال، ويتم فيها انبعاث طاقة بوساطة تفاعل تلقائي، ومن ثم تحويل هذه الطاقة الى طاقة كهربائية. او يتم فيها استخدام الطاقة الكهربائية لانجاز تفاعل غير تلقائي. إن تصميم واستعمال البطاريات المختلفة وكذلك عمليات الطلاء والترسيب الكهربائي عمليات تعتمد على القوانين المشتقة من الكيمياء الكهربائية واستعمال هذه القوانين يشمل جميع النشاطات والمجالات الصناعية. تُعدُّ النييدة (البطارية) المستعملة لتشغيل السيارة او الراديو او المسجل او الساعة اوبقية الاجهزة الكهربائية مثلاً جيداً على استخدام التفاعلات الكيميائية لتوليد الطاقة. ومن ناحية اخرى تعتبر عملية الطلاء الكهربائي للاوعية والمعدات والاجهزة وكذلك تصنيع الدوائر الالكترونية المطبوعة وعملية تنقية الفلزات وتحضير بعض العناصر مثلاً اخر تستخدم فيها الطاقة الكهربائية الخارجية لانجاز هذا النوع من التفاعلات.

2-4 أعداد التأكسد Oxidation Number

توصف عمليات او تفاعلات التاكسد والاختزال بدلالة اعداد سالبة وموجبة والصفير تُكتب فوق رمز العناصر المشتركة فيها وتسمى اعداد التاكسد او تسمى حالات التاكسد. يمثل عدد التأكسد لكل ذرة موجودة في جزيء مركب الشحنة الكهربائية (عدد الالكترونات) التي تفقدها او تكتسبها تلك الذرة. وفيما يلي القواعد المستخدمة لحساب اعداد التأكسد:

1- عدد التأكسد لأي عنصر غير متحد (عنصر حر) يساوي صفراً.



2- عدد التأكسد للايون احادي الذرة يساوي الشحنة على هذا الايون.



3- عدد التأكسد للهيدروجين (+1) ما عدا الهيدريدات فيأخذ (-1)

فعدد التأكسد للهيدروجين في الماء H_2O هو (+1)، اما عدد تأكسده في هيدريد الصوديوم NaH فهو (-1).

4- عدد التأكسد للاوكسجين (-2) ما عدا البيروكسيدات فيأخذ (-1)

فعدد التأكسد للاوكسجين في الماء H_2O هو (-2)، اما عدد تأكسده في بيروكسيد الهيدروجين H_2O_2 فهو (-1).

أ- عدد التأكسد لعناصر الزمرة الاولى، زمرة (IA) هو (+1)



ب- عدد التأكسد لعناصر الزمرة الثانية، زمرة (IIA) هو (+2)



ج- عدد التأكسد لعناصر الزمرة الثالثة، زمرة (IIIA) هو (+3)



6- عدد التأكسد للهالوجينات، (الزمرة السابعة، VIIA) هو (-1) او قد



يأخذ قيم موجبة

ولا استخراج عدد التأكسد لذرات العناصر الاخرى عند وجودها في الجزيئات

والتي لم تذكر في القواعد اعلاه، فيمكن استخدام القاعدتين الاتيتين:

القاعدة الاولى: مجموع اعداد التأكسد لجميع الذرات في مركب متعادل يساوي

صفرًا.

و بحسب هذه القاعدة $(+1) + (-1) = 0$ في NaCl و $\text{Na} = +1$ و $\text{Cl} = -1$

القاعدة الثانية: مجموع اعداد التأكسد لجميع الذرات في ايون متعدد الذرات

يساوي شحنة الايون.

و بحسب القاعدة: $\text{H} = +1$ و $\text{P} = \text{P}$ و $\text{O} = -2$ في H_2PO_4^-

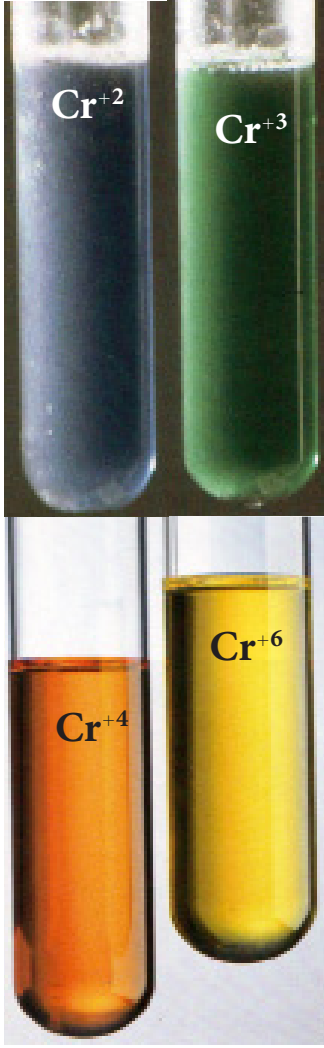
$\{2 \times (+1)\} + (\text{P}) + \{4 \times (-2)\} = -1$ ومنه نجد عدد تأكسد

الفسفور: $\text{P} = +5$

وقد تظهر الذرات التي لها اكثر من عدد تأكسد واحد في مركباتها المختلفة

الوانا مختلفة مع تغير عدد تأكسدها [الشكل (1-4)]. يبين الجدول 1-4 قيم

اعداد التأكسد للعناصر.

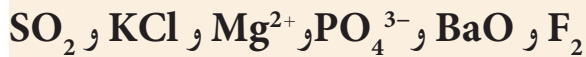


الشكل 1-4

تتغير الوان المحاليل التي تحتوي على املاح الكروم مع تغير عدد تاكسده في ذلك الملح.

مثال 1-4

حدد اعداد تاكسد العناصر في المركبات والايونات والذرات الاتية:



الحل:

F_2 : $\text{F} = 0$ حسب القاعدة (1)

BaO : يمكن ايجاد عدد تاكسد Ba حسب القاعدة الاولى، $\text{O} =$

-2 و Ba ، وعليه $(\text{Ba}) + (-2) = 0$ ومنه $\text{Ba} = +2$

PO_4^{3-} : يمكن ايجاد عدد تاكسد P حسب القاعدة الثانية، $\text{O} =$

-2 و P ، وعليه $(\text{P}) + \{4 \times (-2)\} = -3$ ومنه $\text{P} = +5$

Mg^{2+} : $\text{Mg} = +2$ حسب القاعدة (2)

KCl : $\text{K} = +1$ و $\text{Cl} = -1$ حسب القاعدة (5 أو 6)

SO_2 : يمكن ايجاد عدد تاكسد S حسب القاعدة الاولى، $\text{O} =$

-2 و S ، وعليه $(\text{S}) + \{2 \times (-2)\} = 0$ ومنه $\text{S} = +4$

تمرين 1-4

احسب عدد تأكسد العناصر المشار اليها باللون الاحمر في المركبات والايونات الاتية:



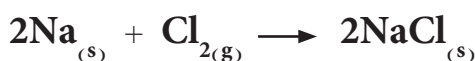
1 1A H +1																	18 1A Ar 0																		
2 2A He 0																	19 1A K +1	20 2A Ca +2	21 3A Sc +3	22 4A Ti +2, +3, +4	23 5A V +2, +3, +4, +5	24 6A Cr +2, +3, +4, +6	25 7A Mn +2, +3, +4, +6, +7	26 8A Fe +2, +3	27 9A Co +2, +3	28 10A Ni +2	29 11A Cu +1, +2	30 12A Zn +2	31 13A Ga +3	32 14A Ge +2, +4	33 15A As +3, +5	34 16A Se +2, +4, +6	35 17A Br +1, +3, +5	36 18A Kr 0	
11 1A Na +1	12 2A Mg +2																	37 1A Rb +1	38 2A Sr +2	39 3A Y +3	40 4A Zr +2, +3, +4	41 5A Nb +2, +3, +4, +5	42 6A Mo +2, +3, +4, +5, +6	43 7A Tc +2, +3, +4, +5, +6, +7	44 8A Ru +2, +3, +4	45 9A Rh +1, +3	46 10A Pd +2	47 11A Ag +1	48 12A Cd +2	49 13A In +3	50 14A Sn +2, +4	51 15A Sb +3, +5	52 16A Te +2, +4, +6	53 17A I +1, +3, +5	54 18A Xe 0
39 1A K +1	40 2A Ca +2	41 3A Sc +3	42 4A Ti +2, +3, +4	43 5A V +2, +3, +4, +5	44 6A Cr +2, +3, +4, +6	45 7A Mn +2, +3, +4, +6, +7	46 8A Fe +2, +3	47 9A Co +2, +3	48 10A Ni +2	49 11A Cu +1, +2	50 12A Zn +2	51 13A Ga +3	52 14A Ge +2, +4	53 15A As +3, +5	54 16A Se +2, +4, +6	55 17A Br +1, +3, +5	56 18A Kr 0																		
55 1A Rb +1	56 2A Sr +2	57 3A Y +3	58 4A Zr +2, +3, +4	59 5A Nb +2, +3, +4, +5	60 6A Mo +2, +3, +4, +5, +6	61 7A Tc +2, +3, +4, +5, +6, +7	62 8A Ru +2, +3, +4	63 9A Rh +1, +3	64 10A Pd +2	65 11A Ag +1	66 12A Cd +2	67 13A In +3	68 14A Sn +2, +4	69 15A Sb +3, +5	70 16A Te +2, +4, +6	71 17A I +1, +3, +5	72 18A Xe 0																		
87 1A Fr +1	88 2A Ra +2	89 3A La +3	90 4A Th +2, +3, +4	91 5A Pa +2, +3, +4, +5	92 6A U +2, +3, +4, +5, +6	93 7A Np +2, +3, +4, +5, +6, +7	94 8A Pu +2, +3, +4	95 9A Am +2, +3	96 10A Cm +2	97 11A Bk +3	98 12A Cf +2	99 13A Es +3	100 14A Fm +2, +3	101 15A Md +3, +4	102 16A No +2, +3, +4	103 17A Lr +3	104 18A Rn 0																		

3-4 تفاعلات التأكسد والاختزال Redox Reactions

تمثل تفاعلات التأكسد والاختزال نوعاً مهماً من التفاعلات الكيميائية. فالطاقة الناتجة من احتراق الوقود بأنواعه، والتيار الكهربائي الذي نحصل عليه من البطاريات وصدأ الحديد كلها أنواع لتفاعلات التأكسد والاختزال، [الشكل (2-4)].

تتضمن تفاعلات التأكسد والاختزال انتقال للإلكترونات. وكان أول تعريف لعملية التأكسد والاختزال هي فقدان أو اكتساب الأوكسجين، على التوالي لكن هذا التعريف أصبح قديماً رغم صحته، يعرف التأكسد والاختزال على النحو الآتي:

التأكسد (Oxidation): عبارة عن تغير كيميائي يصحبه فقدان في الإلكترونات من ذرة أو مجموعة من الذرات ويؤدي لزيادة في أعداد التأكسد. ففي التفاعل التالي الذي يتضمن تكوين أيونات الصوديوم وأيونات الكلوريد في شبكة بلورية من خلال التفاعل الباعث للحرارة كما في المعادلة الكيميائية الآتية:

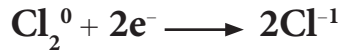


يمثل تكون ايونات الصوديوم عملية تاكسد لان كل ذرة صوديوم فقدت الكترونا لتصبح ايوناً من الصوديوم. تُمثل حالة الاكسدة بوضع عدد التاكسد فوق رمز الذرة او الايون:



نلاحظ من هذه المعادلة تغيير عدد التاكسد للصوديوم من (0) وهو عدد تاكسد العنصر الحر الى (+1) وهو عدد تاكسد ايون الصوديوم، اي ان ذرة الصوديوم تأكسدت الى ايون الصوديوم وزاد عدد تاكسدها بمقدار (+1).

الاختزال (Reduction): هو عبارة عن تغيير كيميائي تكتسب فيه الذرة أو مجموعة من الذرات إلكترونات يصاحبها نقصان في عدد التأكسد للعنصر، فسلوك الكلور في تفاعله مع الصوديوم في التفاعل اعلاه بأن تكتسب كل ذرة كلور الكترونًا واحدًا وينقص عدد تاكسدها من الصفر الى (-1) يعتبر اختزالاً:



فالصنف المشترك في التفاعل الذي يقل فيه عدد التاكسد هو الذي قد تم اختزاله، فذرة الكلور التي قل عدد تاكسدها من الصفر الى (-1) قد اختزلت الى ايون كلوريد. لا يمكن أن تحدث عملية التاكسد دون حدوث عملية اختزال مرافقة لها، لان المادة التي تتأكسد تقابلها مادة تختزل. ويكون العدد الكلي للالكترونات المفقودة نتيجة التاكسد مساويا لعدد الالكترونات المكتسبة في عملية الاختزال. ونحصل على التفاعل العام لعملية التأكسد والاختزال بعد جمع معادلتى التأكسد والاختزال كما هو مبين في المعادلة التالية بعد حذف عدد الالكترونات المفقودة نتيجة التاكسد والتي تكون مساوية لعدد الالكترونات المكتسبة في عملية الاختزال.



يدعى هذا التفاعل بتفاعل تاكسد واختزال ويحصل فيه انتقال الالكترونات من ذرة الى أخرى. فالذرة التي تفقد الالكترونات يقال عنها تأكسدت. اما التي تكتسب الالكترونات فيقال عنها اختزلت. وعليه، ففي هذا التفاعل تأكسدت ذرة الصوديوم، بينما اختزلت ذرة الكلور.

ومما ذكر اعلاه نلاحظ ان معرفة اعداد التأكسد تساعدنا بسرعة في الحكم فيما اذا كان تفاعل ما هو تفاعل تاكسد ام غير ذلك. ويمكن متابعة اعداد التاكسد للعناصر المشمولة في هذا التفاعل. لنلاحظ التفاعل التالي بين خامس كلوريد الفسفور والماء:



لا يُعتبر هذا التفاعل تفاعل تاكسد واختزال وذلك لعدم حدوث تغيير في اعداد التأكسد للعناصر المشمولة فيه. بينما نستطيع ان نحكم على تفاعل عنصر النحاس مع حامض النتريك المركز المبين في المعادلة الاتية:



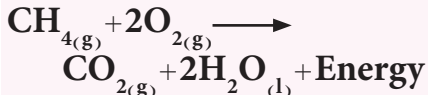
(أ)



(ب)

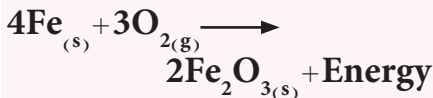
الشكل 2-4

(أ) احتراق الميثان تفاعل تاكسد واختزال



(ب) تاكسد الحديد (صدأ الحديد)

تفاعل تاكسد واختزال



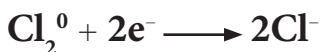
بسهولة على انه تفاعل تأكسد واختزال وذلك من ملاحظة التغير في اعداد التأكسد للنحاس والنتروجين. فذرة النحاس تغير عدد تأكسدها من (0) الى (+2) لذا فقد عانت تأكسداً بفقدانها الكترونين، بينما تغير عدد تأكسد ذرة النتروجين من (+5) الى (+4) اي انها اكتسبت الكترونات واحداً وعانت اختزالاً. يمكن توضيح تفاعل الكربون مع الكبريت لتكوين كبريتيد الكربون والذي فيه يتأكسد الكربون ويختزل الكبريت حسب الشكل المجاور . يمكن توضيح فقدان الالكترونات او اكتسابها في معادلة تفاعل التاكسد والاختزال اذا قسمناه الى نصفين: نصف تفاعل (تاكسد) و نصف تفاعل (اختزال)، فتفاعل الصوديوم مع الكلور:



يمكن تقسيمه الى نصفين:



وعند جمع نصفي التفاعل يجب مساواة عدد الالكترونات المفقودة مع المكتسبة اولاً، وعليه يُضرب نصف تفاعل التأكسد $2 \times$ لنحصل على:



ويجمع المعادلتين بعد حذف عدد الالكترونات المتساوية من الطرفين نحصل على التفاعل العام:



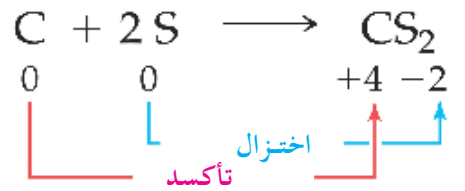
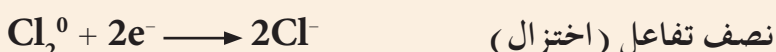
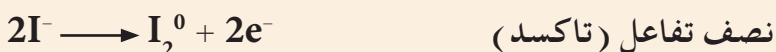
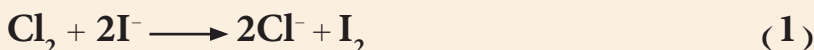
فالصوديوم زاد عدد تأكسده من (صفر الى +1) فالعملية تدعى تأكسداً. والكلور قل عدد تأكسده من (صفر الى -1) فالعملية تدعى اختزالاً. لذا يسمى هذا التفاعل تفاعل تأكسد واختزال.

مثال 4-2

حدد الذرات التي تعاني تاكسداً وتلك التي تعاني اختزالاً في التفاعلات التالية مع كتابة انصاف التفاعل للتاكسد والاختزال.



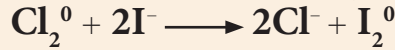
الحل:



التعبئة!

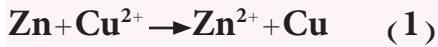
يجب ملاحظة ان الالكترونات المفقودة تكتب في طرف النواتج (في الطرف الايمن من المعادلة)، بينما تكتب الالكترونات المكتسبة في طرف المتفاعلات (الطرف الايسر من المعادلة).

وعند جمع نصفي التفاعل يجب مساواة عدد الالكترونات المفقودة مع المكتسبة، ولأنها متساوية، لذا نحصل على التفاعل العام:

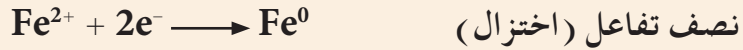


تمرين 2-4

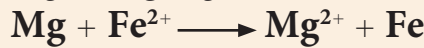
حدد الذرات التي تعاني تاكسداً وتلك التي تعاني اختزالاً في التفاعلات التالية مع كتابة انصاف التفاعل للتاكسد والاختزال.



فاليود زاد عدد تأكسده من (-1 الى صفر) فالعملية تدعى تاكسداً. وقل عدد تأكسد الكلور من (صفر الى -1) فالعملية تدعى اختزالاً. لذا يسمى هذا التفاعل تفاعل تاكسد واختزال.



وعند جمع نصفي التفاعل يجب مساواة عدد الالكترونات المفقودة مع المكتسبة أولاً، ولأنها متساوية في هذه الحالة، لذا نحصل على التفاعل العام:

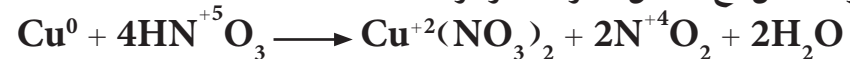


فالمغنيسيوم زاد عدد تاكسده من (صفر الى +2) فالعملية تدعى تاكسداً. وقل عدد تاكسد الحديد من (+2 الى صفر) فالعملية تدعى اختزالاً. لذا يسمى هذا التفاعل تفاعل تاكسد واختزال.

4-4 العوامل المؤكسدة والعوامل المختزلة

1-4-4 العامل المختزل Reducing Agent

يعرف العامل المختزل على أنه مادة لها القدرة على اختزال مادة أخرى. والعامل المختزل يفقد الالكترونات ويزداد عدد تاكسده خلال تفاعل التاكسد والاختزال، لذلك يكون العامل المختزل هي المادة التي تتأكسد. فمثلاً في تفاعل عنصر النحاس مع حامض النتريك المركز



النحاس هو العامل المختزل والذي يتأكسد بسبب فقدان الذرة الواحدة منه الكترولين ويزداد عدد تاكسده من 0 إلى +2.

2-4-4 العامل المؤكسد Oxidizing Agent

يعرف العامل المؤكسد على أنه المادة التي لها القدرة على أكسدة مادة أخرى. والعامل المؤكسد يكتسب الالكترونات ويقل عدد تاكسده خلال تفاعل التاكسد والاختزال، لذلك يكون العامل المؤكسد هو المادة التي تم إختزالها، ففي المثال اعلاه يُعدُّ حامض النتريك هو العامل المؤكسد لان عدد تاكسد النتروجين فيه يتغير من +5 الى +4 في ثنائي أو كسيد النتروجين بسبب اكتساب ذرة النتروجين الكترولاً واحداً. وعليه يمكن القول كالآتي:

العامل المختزل

العامل المؤكسد

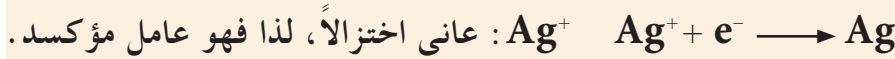
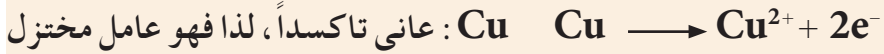
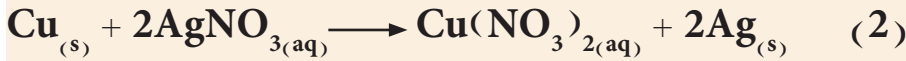
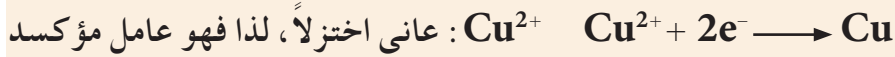
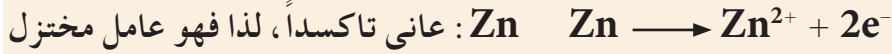
المادة التي تتأكسد وتسبب اختزالاً لمادة أخرى

المادة التي تُختزل وتسبب تاكسداً لمادة أخرى

حدد العامل المؤكسد والعامل المختزل في كل من التفاعلات الآتية :

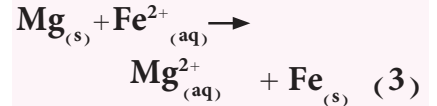
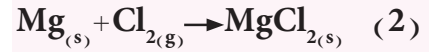
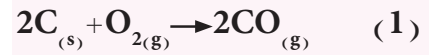


الحل:



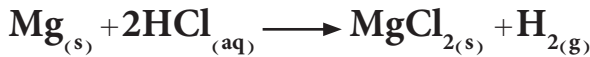
حدد العامل المؤكسد والعامل المختزل

في كل من التفاعلات الآتية :



5-4 الخلايا الكهروكيميائية Electrochemical Cells

عند دراستنا لتفاعلات التأكسد والاختزال، نلاحظ أن بعضاً منها يحدث بشكل تلقائي كتفاعل شريط من المغنيسيوم مع حامض الهيدروكلوريك المخفف حيث نلاحظ حدوث تفاعل سريع يصاحبه تصاعد غاز الهيدروجين.



بينما لا تحدث بعض هذه التفاعلات بصورة تلقائية، وعلى سبيل المثال، لا يتحلل الماء الى عناصره الأساسية المكون منها وهي الهيدروجين والاكسجين الا بتزويده بطاقة خارجية. فما علاقة تفاعلات التأكسد والاختزال التلقائية وغير التلقائية بالطاقة الكهربائية؟ وما علاقة هذه التفاعلات مع الخلايا الكهروكيميائية؟

تتكون الخلية الكهروكيميائية عادة من قطبين، يسمى احدهما القطب الموجب او الانود (Anode) وهو القطب الذي تجري عنده عملية التأكسد والذي يكون مصدراً للالكترونات، اما القطب الثاني فهو القطب السالب ويدعى بالكاثود (Cathode) وهو القطب الذي تجري عنده عملية الاختزال والذي تتحول اليه الالكترونات المنتقلة من القطب الموجب من خلال سلك خارجي (دائرة خارجية). ويكون كلا القطبين مغمورين في محلول الكتروليتي تشترك مكوناته في تفاعلات الاكسدة والاختزال التي تجري على سطحي القطبين.

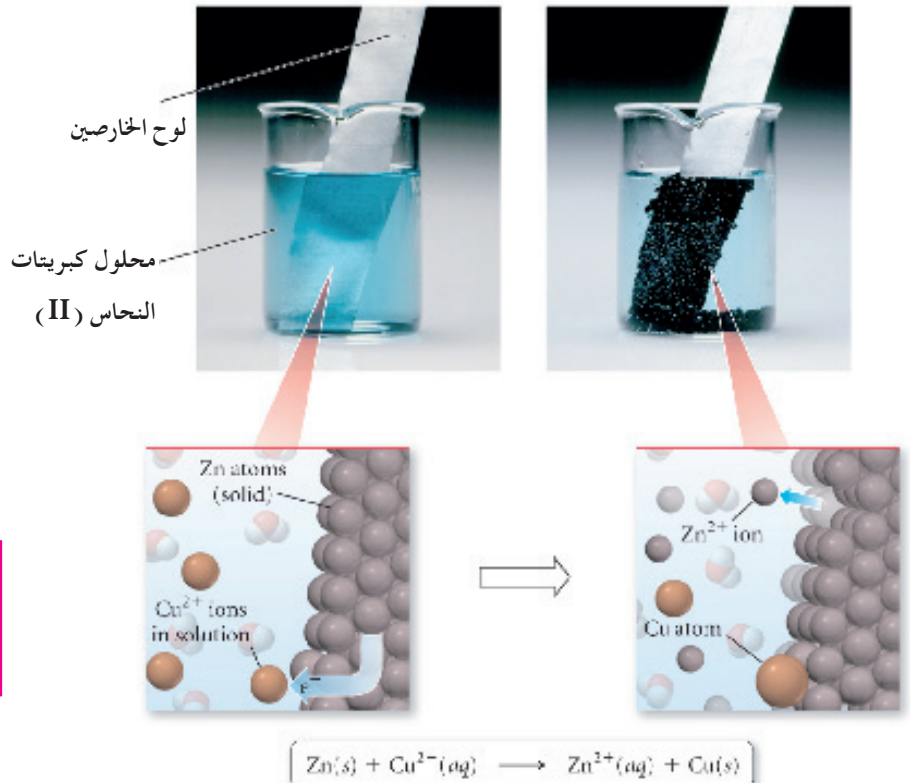
تقسم الخلايا الكهروكيميائية الى نوعين: الخلايا الكلفانية او الفولتائية والخلايا الالكتروليتيية مثل خلية التحليل الكهربائي (الطلاء الكهربائي).

6-4 الخلايا الكلفانية

هي تلك الخلايا التي تتحول فيها الطاقة الكيميائية الى طاقة كهربائية من خلال تفاعل كيميائي يجري تلقائياً، لتوليد تيار كهربائي. وتسمى مثل هذه الخلايا بالخلايا الكلفانية او الخلايا الفولتائية، وهذه الاسماء مشتقة من اسمي عالين ايطاليين هما ليوجي كلفاني (Luigi Galvani) واليساندرو فولتا (Alessandro Volta) حيث هما أول من صمما هذه الخلايا. إن البطاريات (النضائـد) (Battries) هي نوع من انواع الخلايا الكلفانية. وقبل الخوض في مجال وصف ما يجري في الخلايا الكلفانية نأخذ المثال الآتي: عند غمر لوح من الخارصين Zn في محلول كبريتات النحاس يبدأ بالتآكل والاضمحلال ويصاحب ذلك زيادة في تركيز ايونات الخارصين، أي: حدوث تفاعل تلقائي وبنفس الوقت تبدأ طبقة اسفنجية بنية اللون (عنصر النحاس) باكساء الخارصين و يترسب قسم من هذا النحاس في قعر الاناء ويبدأ اللون الازرق للمحلول بالاضمحلال نتيجة لنقصان تركيز ايونات النحاس في المحلول حتى يصبح عديم اللون [الشكل (3-4)]، كما في التفاعل الاتي:



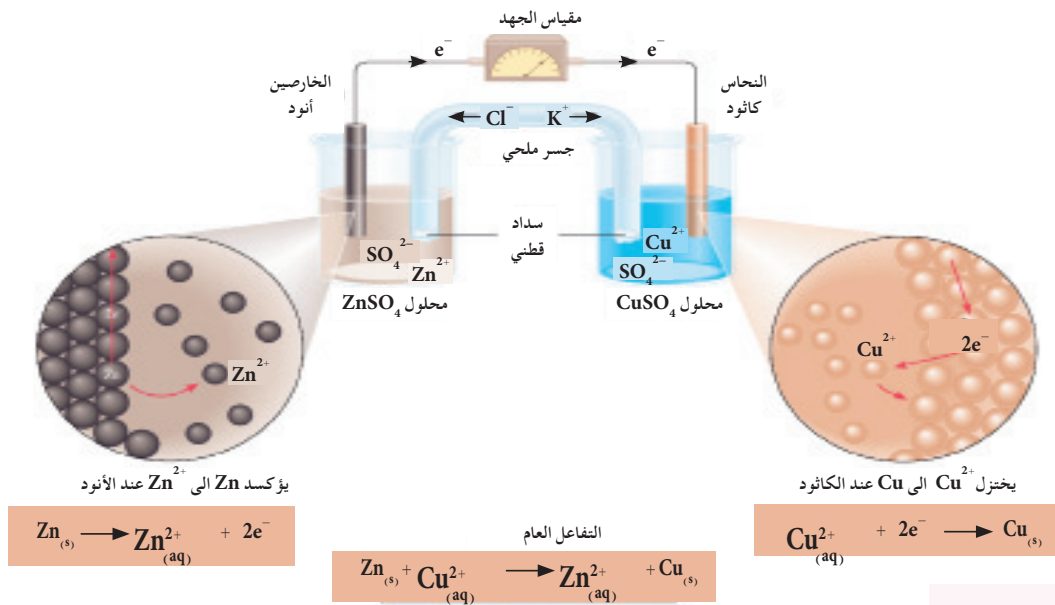
والملاحظة ان ايونات SO_4^{-2} لم تعان تغيراً في عدد تأكسدها (اي انها لم تشترك في التفاعل) لذا يمكن كتابة التفاعل أعلاه بالشكل المبسط الاتي:



الشكل 3-4

التفاعلات التي تحدث عند غمر لوح الخارصين في محلول كبريتات النحاس.

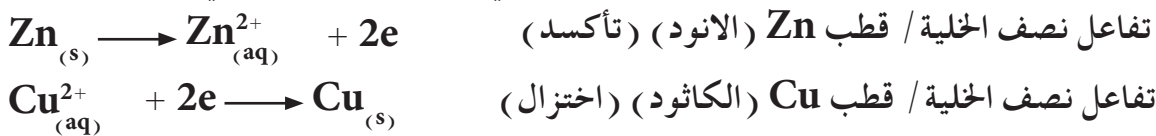
إن من أشهر وأبسط الخلايا الكلفانية هي خلية دانيال (Danil Cell) والموضحة مكوناتها الأساسية في الشكل (4-4). حيث يغمر لوح من الخارصين Zn في محلول كبريتات الخارصين $ZnSO_4$ ، ويغمر لوح من النحاس Cu في محلول كبريتات النحاس $CuSO_4$. وتعمل الخلية على مبدأ تأكسد Zn إلى Zn^{2+} واختزال Cu^{2+} إلى Cu والذي يمكن أن يحدث آنياً في وعائين منفصلين مع انتقال للإلكترونات بين القطبين من خلال سلك خارجي. يدعى لوحا الخارصين والنحاس بالاقطاب (Electrodes). يعرف قطب العنصر بأنه ذلك العنصر المغمور في محلول أيوناته، أو في حالة تماس مع محلول يحتوي على أيونات ذلك العنصر. والترتيب الخاص كما مبين في الشكل (4-4) لاقطاب Zn و Cu في محاليل $ZnSO_4$ و $CuSO_4$ يسمى بخلية دانيال.



الشكل 4-4

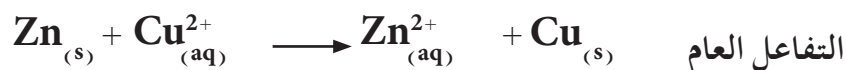
خلية دانيال الكلفانية

ومن التعريف الذي سبق ذكره يسمى القطب الموجب (لوح الخارصين) بالأنود (Anode) وهو القطب الذي تجري عنده عملية التأكسد والذي يكون مصدراً للإلكترونات. ويسمى القطب السالب بالكاثود (Cathode) وهو القطب الذي تجري عنده عملية الاختزال الذي تتحول إليه الإلكترونات المنتقلة من قطب الأنود إلى قطعة النحاس (قطب النحاس) من خلال السلك الخارجي، حيث تتفاعل مع أيونات النحاس Cu^{2+} في المحلول لتنتج ذرات النحاس التي تترسب على سطح القطب السالب. في خلية دانيال تسمى تفاعلات التأكسد والاختزال بتفاعلات نصفي الخلية عند الاقطاب وهي:



نلاحظ ان كل ذرة خارصين Zn فقدت الكترونين (عانت تأكسداً) لتعطي ايون الخارصين Zn^{2+} كما ان ايون النحاس Cu^{2+} اكتسب الكترونين (عانى اختزالاً) لينتج ذرة النحاس Cu. ونحصل على التفاعل العام للخلية عند جمع تفاعلي نصفي الخلية وذلك بعد مساواة عدد الإلكترونات

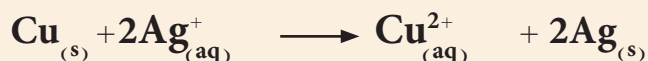
المكتسبة والمفقودة (وفي هذا المثال نرى ان العدد متساوٍ) والتفاعل العام للخلية لا يحتوي على الالكترونات :



ويجب ملاحظة أنه لولا فصل محلولي كبريتات النحاس عن كبريتات الخارصين عن بعضهما لتفاعلت أيونات (Cu^{2+}) مع لوح الخارصين مباشرة كما سبق أن تمت الإشارة الى ذلك، وعندها لا يمكن الحصول على اي تيار كهربائي خلال السلك الخارجي. ولاكمال الدائرة الكهربائية، يجب توصيل المحلولين بوسط جرياني يمكن للايونات السالبة والموجبة ان تتحرك من خلاله من وعاء احد الاقطاب الى وعاء القطب الاخر. يسمى هذا المتطلب بالجسر الملحي (Salt bridge)، وهو عبارة عن انبوب زجاجي على شكل حرف U مقلوب يحتوي على محلول الكتروليتي خامل لا يتغير كيميائيا خلال العملية يُثبت بداخل الانبوب بمادة الاكار (Ager) (ان مادة الاكار مادة صمغية يُحصل عليها من الطبيعة ولها استخدامات متعددة حيث تصبح سائلة عند تسخينها وتتصلب في درجة حرارة الغرفة). ومن المركبات المستعملة لملاء الجسر الملحي هي KCl او KNO_3 او K_2SO_4 . وحالما تتم تكملة الدائرة الكهربائية يبدأ التفاعل تلقائيا ويستمر التفاعل طالما لم تستهلك قطعة الخارصين بشكل تام او ينفذ تركيز ايونات النحاس، وتنتقل الالكترونات من قطب الخارصين الموجب (ذرات الخارصين) عبر السلك الموصل الخارجي نتيجة لتحويل ذرات الخارصين الى ايونات موجبة Zn^{2+} وتدخل المحلول الى قطب النحاس حيث تحصل عملية اختزال لايوناته. اما ايونات الكبريتات SO_4^{2-} التي بقيت في المحلول فتنتقل عبر الجسر الملحي الى محلول كبريتات الخارصين (نتيجة للزيادة الحاصلة في عدد الشحنات الموجبة في المحلول)، بينما تنتقل ايونات البوتاسيوم K^+ من الجسر الملحي الى كبريتات النحاس (بمعنى ايسر تنتقل الايونات السالبة باتجاه القطب الموجب الانود بينما تنتقل الايونات الموجبة باتجاه القطب السالب الكاثود). فالتوصيل الكهربائي يتم عبر انتقال الالكترونات في الدائرة الخارجية (السلك الموصل) بينما في الدائرة الداخلية (الجسر الملحي) يتم من خلال حركة انتقال الايونات.

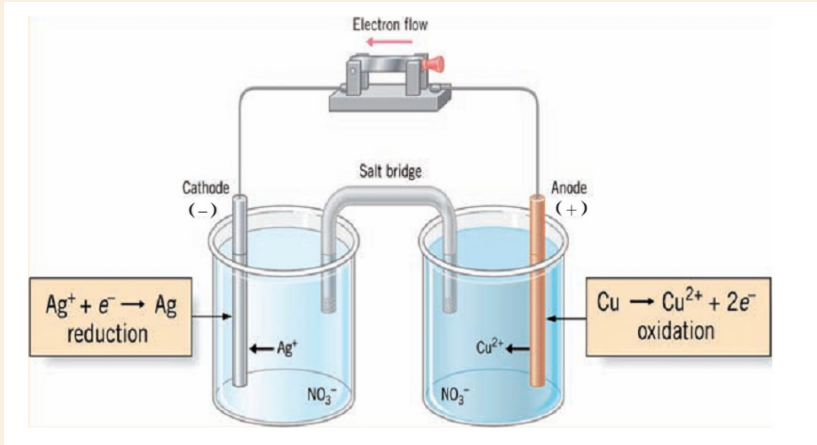
مثال 4-4

اذا علمت ان التفاعل التالي يحدث بصورة تلقائية في الخلية الكلفانية الموضحة في الشكل ادناه:



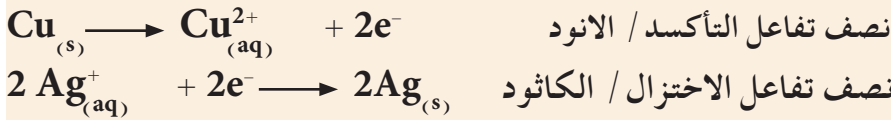
ا-اكتب تفاعلات نصفي الخلية.

ب-وضح اتجاه سريان الالكترونات عبر السلك الخارجي واتجاه حركة الايونات عبر الجسر الملحي المملوء بمحلول KNO_3 .



الحل:

أ-



ب- تسري الالكترونات عبر السلك الخارجي منطلقاً من الانود (قطب النحاس) باتجاه الكاثود (قطب الفضة). بينما تتحرك الأيونات الموجبة K^{+} عبر الجسر الملحي باتجاه القطب السالب الكاثود والايونات السالبة (NO_3^{-}) باتجاه القطب الموجب الانود.

7-4 جهد الخلية الكلفانية Galvanic Cell Potential

يسري التيار الكهربائي من الانود باتجاه الكاثود بسبب الفرق بين الجهد الكهربائي للقطبين. وهذا السريان للتيار الكهربائي مشابه لسقوط الماء من الشلال بتأثير الطاقة الكامنة التي يمتلكها الماء، او سريان الغاز من منطقة ضغط عالٍ الى منطقة ضغط واطئ. يعرف جهد القطب بأنه فرق الجهد الحاصل بين لوح العنصر ومحلول آيوناته ويقسم الى قسمين :

1- جهد التأكسد (Oxidation potential):

مقدار ميل المادة نحو فقدان الالكترونات.

2- جهد الاختزال (Reduction potential):

مقدار ميل المادة نحو اكتساب الالكترونات.

يسمى الجهد بين قطبي الخلية الكلفانية بجهد الخلية (Cell potential) ويرمز له بالرمز (E). ويسمى جهد الخلية بمصطلح شائع اخر القوة الدافعة الكهربائية للخلية ويرمز له بالرمز (emf) وتعني القوة الدافعة الكهربائية وهي مشتقة من كلمة (Electromotive force) وبالرغم من دلالة الاسم فهو مقياس للجهد وليس للقوة. يقاس جهد الخلية بمقياس يدعى مقياس الجهد



او الفولتميتر (Voltmeter) [الشكل (4-5)]. وسنرى فيما بعد أن جهد الخلية لا يعتمد فقط على طبيعة الاقطاب او الايونات وانما يعتمد ايضا على تراكيز الايونات ودرجة الحرارة التي تعمل عندها الخلية.

يعرف جهد الخلية بأنه أكبر قيمة لفرق الجهد الكهربائي بين القطبين في الخلية الكلفانية. ويرمز لجهد الخلية بالرمز E_{cell} (cell تعني خلية). لذا فجهد الخلية هو مقياس للقوة الدافعة للتفاعل الحاصل في الخلية. يعتمد جهد الخلية على جهدي قطب التأكسد (الانود) وقطب الاختزال (الكاثود). فاذا رمزنا لجهد التأكسد بالرمز E_{ox} (من oxidation وتعني تأكسد)، ورمزنا لجهد الاختزال بالرمز E_{red} (من reduction وتعني اختزال). فان جهد الخلية يساوي المجموع الجبري لجهد التأكسد والاختزال وعلى الشكل الآتي:

$$E_{cell} = E_{ox} + E_{red} \quad (1)$$

ولكون عملية التأكسد تحدث عند الانود فيمكن أن نرمز لجهد التأكسد بدلاً من E_{ox} بالرمز E_{anode} ، وتجري عملية الاختزال عند الكاثود لذا يمكن أن نرمز لجهد الاختزال بدلاً من E_{red} بالرمز $E_{cathode}$. لذا يمكن إعادة كتابة المعادلة (1) أعلاه على الصورة الآتية:

$$E_{cell} = E_{anode} + E_{cathode} \quad (2)$$

عند قياس جهد الخلية عند الظروف القياسية $25^{\circ}C$ وضغط 1 atm وعندما تكون التراكيز المولارية للأيونات في محاليل القطبين تساوي 1 mol/L (أو 1 M)، يسمى الجهد المقاس بجهد الخلية القياسي (Standard cell potential) ويرمز لجهد الخلية القياسي بالرمز E°_{cell} وتسمى جهود الاقطاب تحت نفس هذه الظروف بجهود الاقطاب القياسية ويرمز لها بالرموز E°_{anode} و $E^{\circ}_{cathode}$. وعليه يمكن إعادة كتابة المعادلة (2) للحالة القياسية على الشكل الآتي:

$$E^{\circ}_{cell} = E^{\circ}_{anode} + E^{\circ}_{cathode} \quad (3)$$

ان وحدة قياس الجهد الكهربائي هي الفولت (Volt) ويرمز له بالرمز (V).

1-7-4 قياس جهود الاقطاب

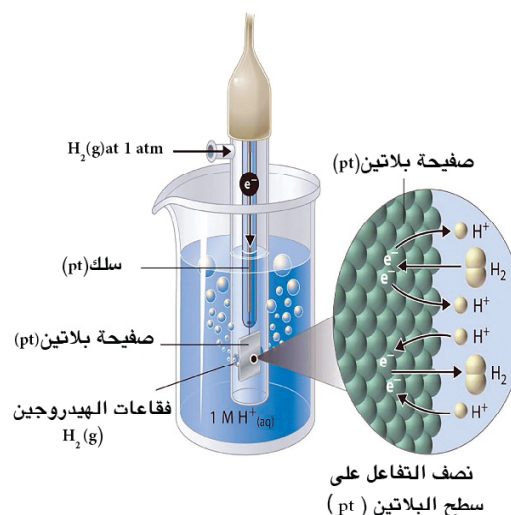
كما لاحظنا أعلاه ان قياس جهد الخلية القياسي E°_{cell} يتطلب قياس جهود اقطاب التاكسد والاختزال تحت الظروف القياسية. والسؤال انه كيف يتم قياس جهد القطب لوحده؟ وذلك لانه لا يمكن عمل خلية من قطب واحد وقياس جهدها، لذا لابد من وجود قطب مرجع (Reference electrode) لقياس جهود الاقطاب الاخرى نسبة إليه. وهناك انواع مختلفة من الاقطاب يمكن استخدامها كاقطاب مرجعية لقياس جهود الاقطاب الاخرى ومن اهمها قطب الهيدروجين القياسي.

الشكل 4-5

مقياس الجهد (الفولتميتر) الذي يستخدم لقياس جهد الخلية (القوة الدافعة الكهربائية للخلية)

2-7-4 قطب الهيدروجين القياسي

أختير قطب الهيدروجين القياسي كقطب مرجع (ذو جهد قياسي معلوم) . ولان الهيدروجين عنصر نشاطه الكيميائي متوسط بين العناصر فيمكن استخدامه كقطب انود او كاثود . يتكون قطب الهيدروجين القياسي من انبوبة زجاجية يمرر بها غاز الهيدروجين على شكل فقاعات بضغط مقداره 1 atm وعند درجة حرارة 25°C في محلول يحتوي على ايونات H^+ مثل محلول HCl ويكون تركيزه (1 M) . تحتوي الانبوبة الزجاجية في اسفلها على قطعة من البلاتين مغطاة بطبقة خشنة من البلاتين الاسود متصلة بسلك من البلاتين . ويستخدم عنصر البلاتين لصنع هذا النوع من الاقطاب لانه مادة خاملة لا تعاني تأكسداً واختزالاً تحت الظروف التي يستخدم بها ولكنها تقوم بمهمتين :



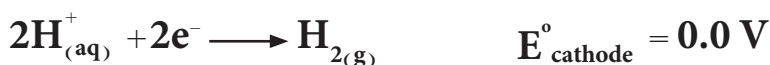
الشكل 4-6

قطب الهيدروجين القياسي

أ- توفير سطح للقطب يمكن تفكك جزيئات الهيدروجين عليه .
ب- توفير وسيلة لحدوث توصيل كهربائي مع الدائرة الخارجية .
يوضح الشكل (4-6) قطب الهيدروجين القياسي . يرمز لقطب الهيدروجين القياس بالرمز (SHE) وهذا مشتق من الاحرف الاولى للكلمات (Standard Hydrogen Electrode) . ولقد تم الاتفاق في الاتحاد الدولي للكيمياء الصرفة والتطبيقية (IUPAC) على افتراض ان يكون جهد قطب الهيدروجين القياسي يساوي صفر فولت ($E^\circ_{\text{H}_2} = 0.0 \text{ V}$) . ان التفاعل الذي يحدث على قطب الهيدروجين القياسي اذا تم استخدامه كاثود (تأكسد) هو كالتالي :



اما اذا استخدم ككاثود (اختزال) فتفاعله يكون :



3-7-4 جهود الاقطاب القياسية

يمكن استخدام قطب الهيدروجين القياسي لقياس الجهود القياسية للاقطاب الاخرى ، فعندما يربط هذا القطب مع اي قطب اخر لعمل خلية ، سيكون جهد الخلية القياسي مساوياً الى مجموع الجهود القياسي لقطب العنصر مضافاً له جهد قطب الهيدروجين القياسي . وبما ان قيمة جهد (SHE) يساوي صفراً ، فمعنى هذا ان الجهد القياسي لقطب العنصر سيساوي جهد الخلية نفسها . وعلى هذا الاساس تم قياس جهود الاختزال القياسية لاقطاب جميع العناصر ، وتم ترتيب هذه الجهود في جدول يعرف باسم جدول جهود الاختزال القياسية . يبين الجدول (4-2) تفاعلات الاختزال لانصاف الخلايا لمختلف الاقطاب وجهود اختزالها القياسية .

	$F_{2(g)} + 2e^- \longrightarrow 2F_{(aq)}^-$	+2.87
	$H_2O_{2(aq)} + 2H^+_{(aq)} + 2e^- \longrightarrow 2H_2O$	+1.77
	$Au^{3+}_{(aq)} + 3e^- \longrightarrow Au_{(s)}$	+1.50
	$Cl_{2(g)} + 2e^- \longrightarrow 2Cl_{(aq)}^-$	+1.36
	$O_{2(g)} + 4H^+_{(aq)} + 4e^- \longrightarrow 2H_2O$	+1.23
	$Br_{2(l)} + 2e^- \longrightarrow 2Br_{(aq)}^-$	+1.07
	$2Hg^{2+}_{(aq)} + 2e^- \longrightarrow Hg^{2+}_{2(aq)}$	+0.92
	$Hg^{2+}_{2(aq)} + 2e^- \longrightarrow 2Hg_{(l)}$	+0.85
	$Ag^+_{(aq)} + e^- \longrightarrow Ag_{(s)}$	+0.80
	$Fe^{3+}_{(aq)} + e^- \longrightarrow Fe^{2+}_{(aq)}$	+0.77
	$I_{2(s)} + 2e^- \longrightarrow 2I_{(aq)}^-$	+0.53
	$O_{2(g)} + 2H_2O + 4e^- \longrightarrow 4OH^-_{(aq)}$	+0.40
	$Cu^{2+}_{(aq)} + 2e^- \longrightarrow Cu_{(s)}$	+0.34
	$Sn^{4+}_{(aq)} + 2e^- \longrightarrow Sn^{2+}_{(aq)}$	+0.13
	$2H^+_{(aq)} + 2e^- \longrightarrow H_{2(g)}$	0.00
	$Pb^{2+}_{(aq)} + 2e^- \longrightarrow Pb_{(s)}$	-0.13
	$Sn^{2+}_{(aq)} + 2e^- \longrightarrow Sn_{(s)}$	-0.14
	$Ni^{2+}_{(aq)} + 2e^- \longrightarrow Ni_{(s)}$	-0.25
	$Co^{2+}_{(aq)} + 2e^- \longrightarrow Co_{(s)}$	-0.28
	$Cd^{2+}_{(aq)} + 2e^- \longrightarrow Cd_{(s)}$	-0.40
	$Fe^{2+}_{(aq)} + 2e^- \longrightarrow Fe_{(s)}$	-0.44
	$Cr^{3+}_{(aq)} + 3e^- \longrightarrow Cr_{(s)}$	-0.74
	$Zn^{2+}_{(aq)} + 2e^- \longrightarrow Zn_{(s)}$	-0.76
	$2H_2O + 2e^- \longrightarrow H_{2(g)} + 2OH^-_{(aq)}$	-0.83
	$Mn^{2+}_{(aq)} + 2e^- \longrightarrow Mn_{(s)}$	-1.18
	$Al^{3+}_{(aq)} + 3e^- \longrightarrow Al_{(s)}$	-1.66
	$Be^{2+}_{(aq)} + 2e^- \longrightarrow Be_{(s)}$	-1.85
	$Mg^{2+}_{(aq)} + 2e^- \longrightarrow Mg_{(s)}$	-2.37
	$Na^+_{(aq)} + e^- \longrightarrow Na_{(s)}$	-2.71
	$Ca^{2+}_{(aq)} + 2e^- \longrightarrow Ca_{(s)}$	-2.87
	$Ba^{2+}_{(aq)} + 2e^- \longrightarrow Ba_{(s)}$	-2.90
	$K^+_{(aq)} + e^- \longrightarrow K_{(s)}$	-2.93
	$Li^+_{(aq)} + e^- \longrightarrow Li_{(s)}$	-3.05

تزداد القوة كعامل مؤكسد

تزداد القوة كعامل مختزل

ولتوضيح عملية قياس الجهود القياسية للأقطاب باستخدام قطب الهيدروجين القياسي، نأخذ على سبيل المثال خلية مكونة من قطب الخارصين كأنود وقطب الهيدروجين ككاثود والموضحة في الشكل جانباً، فعند قياس جهد الخلية القياسي E°_{cell} لهذه الخلية وحسب العلاقة:

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

وجد ان قيمة E°_{cell} لهذه الخلية تساوي $+0.763 \text{ V}$ وبما ان جهد (SHE) يساوي صفرًا فعلياً.

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

$$0.763 \text{ V} = E^{\circ}_{\text{anode}} + 0.0 \text{ V}$$

$$E^{\circ}_{\text{anode}} = +0.763 \text{ V}$$

وهذا يعني ان جهد التأكسد القياسي للخارصين يساوي $+0.763 \text{ V}$ ولذلك يكون جهد الاختزال القياسي له مساوياً الى -0.763 V ، اي ان جهد الخلية القياسي يمثل الجهد القياسي لقطب الخارصين لان القطب الاخر المرتبط معه هو (SHE).

يمكن استخدام جدول جهود الاختزال القياسية للعناصر لمقارنة قوتها عند استخدامها كعوامل مؤكسدة وعوامل مختزلة، حيث تُعد قيم جهود الاختزال القياسية مقياساً عملياً للقُدرة على التأكسد والاختزال. ولا بد ان نعرف النقاط التالية المهمة حول هذا الجدول عند استخدامه في الحسابات.

1- قيم الجهود القياسية للأقطاب في الجدول 4-2 تمثل جهود الاختزال القياسية لها.

2- تقل جهود الاختزال القياسية كلما اتجهنا الى اسفل الجدول وهذا يعني زيادة سهولة تأكسدها اي زيادة قوتها كعوامل مختزلة حيث يبدأ من الاعلى لاكبر جهد اختزال $+2.87 \text{ V}$ لعنصر الفلور.



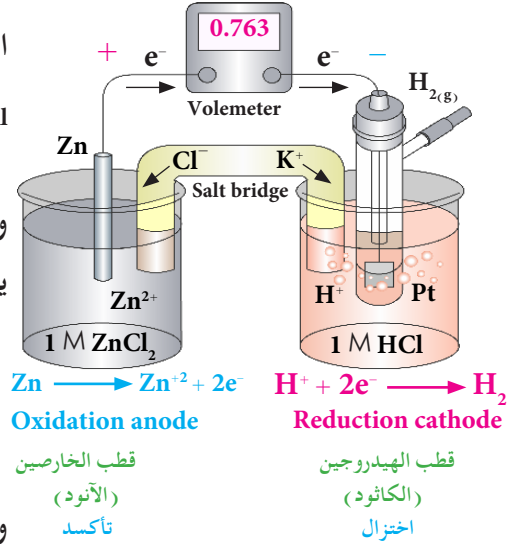
الى الاسفل لاوطاً جهد اختزال -3.04 V لعنصر الليثيوم.



لذا يُعد Li^{+} هو العامل المؤكسد الاضعف لكونه المادة الاضعف في الاختزال. وبالمقابل يكون عنصر F هو العامل المختزل الاضعف لكونه المادة الاضعف في التأكسد.

3- الجهد القياسي لاي خلية يشكل احد اقطابها قطب الهيدروجين القياسي (SHE) يساوي الجهد القياسي لقطب العنصر القياسي المرتبط مع قطب الهيدروجين القياسي في الخلية كما موضح في المثال اعلاه.

4- ان ميل تفاعل نصف الخلية الذي يحدث عند الانود (تأكسد) في قطب معين (قيمة جهد التأكسد القياسي E°_{anode}) هو عكس ميل تفاعل نصف



تمرين 4-4

للخلية الموضحة في الشكل ادناه المكونة من قطب الهيدروجين كأنود وقطب النحاس ككاثود. احسب الجهد القياسي لقطب النحاس، اذا علمت ان جهد الخلية القياسي الذي تمت قراءته في مقياس الجهد يساوي $+0.337 \text{ V}$.

ج : $+0.337 \text{ V}$

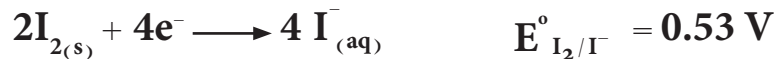
الخلية الذي يحدث عند الكاثود (اختزال) (قيمة جهد الاختزال القياسي $E^{\circ}_{\text{cathode}}$) للقطب نفسه. فعلى سبيل المثال جهد القطب لتفاعل الاختزال لنصف الخلية في قطب الليثيوم يساوي -3.04 V ، فان جهد القطب لتفاعل التأكسد لنصف الخلية في هذا القطب يساوي $+3.04 \text{ V}$.



4-7-4 حساب جهد الخلية القياسي

عند حساب جهد الخلية القياسي يجب مراعاة النقاط الآتية:

- 1- يتم اختيار قطب الانود للعنصر الذي يمتلك اقل جهد اختزال قياسي. بينما يتم اختيار قطب الكاثود للعنصر الذي يمتلك اعلى جهد اختزال قياسي.
- 2- يجب ان يكون عدد الالكترونات المفقودة عند قطب الانود (عملية التأكسد) مساوياً لعدد الالكترونات المكتسبة عند قطب الكاثود (عملية الاختزال). وفي حال انها غير متساوية فيجب اخذ المضاعف المشترك الأصغر لاعداد الالكترونات حتى يتم حذفها من طرفي تفاعلات نصفي الخلية والحصول على التفاعل العام للخلية الخالي من الالكترونات.
- 3- في حال كون عدد الالكترونات المفقودة في عمليه التأكسد غير مساوية لعدد الالكترونات المكتسبة في عملية الاختزال واخذ المضاعف المشترك الأصغر. وعند ضرب طرفي معادلات الاقطاب بعدد معين، فان قيمة جهد القطب القياسي تبقى ثابتة لا تتغير، وذلك لان الجهد من الخواص المركزة التي لا يعتمد على كمية المادة المشتركة في التفاعل وإنما يعتمد على التركيز المولاري لايونات محلول القطب. فعلى سبيل المثال:



- 4- تفاعلات نصفي الخلية هي تفاعلات انعكاسية، حيث يمكن لاي قطب ان يعمل كأنود او ككاثود، اعتماداً على الظروف التي يستعمل فيها.
- 5- لاستخراج قيمة جهد الخلية القياسي E°_{cell} تكتب تفاعلات نصفي الخلية عند الاقطاب وتكتب امامها قيم جهودها القياسية ثم تستخدم العلاقة الآتية لحساب E°_{cell} :

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

اما اذا اعطيت جهود الاختزال القياسية وتم اخذها من الجدول مباشرةً فيمكن استخدامها كما هي واستخدام العلاقة الآتية:

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

النتيجة!

الخواص المركزة هي تلك الخواص التي لا تعتمد على كمية المادة. راجع التعريف في الفصل الاول ص 26.

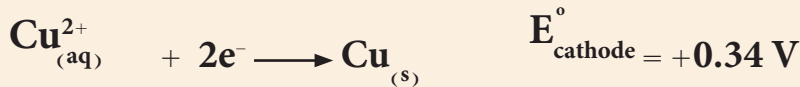
اي ان جهد الخلية القياسي يمثل الفرق بين جهدي الاختزال لقطبي الخلية .
 6- اذا كانت قيمة جهد الخلية القياسي موجبة ($E^{\circ}_{cell} = +$) تكون تفاعلات
 اقطابها تلقائية. اما اذا كانت قيمة E°_{cell} سالبة ($E^{\circ}_{cell} = -$) فتكون
 تفاعلات الاقطاب فيها غير تلقائية .

مثال 4-5

اكتب تفاعلات نصفي خلية دانيال الموضحة في الشكل المجاور وتفاعلها
 العام، واحسب جهد الخلية القياسي. اذا علمت ان جهود الاختزال القياسية
 $E^{\circ}_{Cu^{2+}/Cu} = +0.34 V$ و $E^{\circ}_{Zn^{2+}/Zn} = -0.76 V$
 (معلومة: نستخدم الرمز $E^{\circ}_{Cu^{2+}/Cu}$ لتبيان ان الجهد القياسي هو جهد اختزال).

الحل:

عند النظر الى قيم جهود الاختزال القياسية يجب ان نختار قطب النحاس
 ككاثود لانه يمتلك اعلى جهد اختزال قياسي وقطب الزنك انوداً لانه يمتلك اقل
 جهد اختزال قياسي {النقطة (1)} .



لاحظ هنا اننا عكسنا اشارة جهد الاختزال القياسي للزئبق لاننا استعملناه
 كأنود {النقطة (4)} . نحصل على التفاعل العام للخلية من حاصل جمع تفاعلات
 نصفي الخلية اذا كان عدد الالكترونات المفقودة يساوي عدد الالكترونات
 المكتسبة كما هو في تفاعلات هذه الخلية .



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

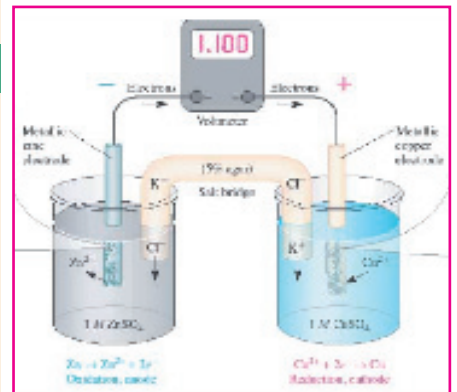
$$E^{\circ}_{cell} = (+0.76 V) + (+0.34 V) = 1.10 V$$

ملاحظة: ويمكن حساب جهد خلية دانيال القياسي باستخدام العلاقة:

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

على شرط ان نأخذ قيم جهود الاختزال القياسية من الجدول مباشرةً بدون
 تغيير وعلى الشكل الاتي:

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



تمرين 4-5

احسب جهد الخلية القياسي
 لخلية تم عملها من قطب الكاديوم
 Cd المغمور في محلول 1 M من
 نترات الكاديوم وقطب الكروم
 Cr المغمور في 1 M نترات الكروم. اذا
 علمت ان جهود الاختزال القياسية

$$E^{\circ}_{Cd^{2+}/Cd} = -0.40 V$$

$$E^{\circ}_{Cr^{3+}/Cr} = -0.74 V \text{ و}$$

$$E^{\circ}_{Cr^{3+}/Cr} = -0.34 V \text{ ج}$$

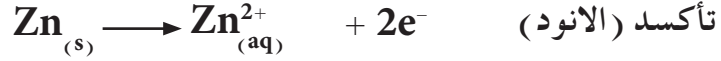
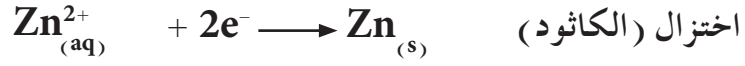
4-7-5 انواع الاقطاب Types of Electrodes

كما هو معلوم تتكون اي خلية كلفانية من قطبين هما الانود والكاثود. وعند
 تصميم اي خلية لا بد ان نعرف فكرة عن الاقطاب المستخدمة في تصنيع هذا

النوع من الخلايا، وسنتطرق هنا الى الانواع الشائعة من الاقطاب المستخدمة في بناء الخلايا الكلفانية.

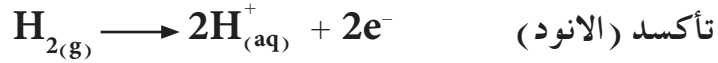
1 - قطب الفلز / ايون الفلز

يتكون هذا النوع من الاقطاب من غمر لوح من الفلز في محلول ايونات ذلك الفلز، مثال ذلك قطب الخارصين (Zn/Zn^{2+}) الذي يتكون من غمر لوح من الخارصين في محلول كبريتات الخارصين، ويكون تفاعل القطب على الصور التالية، عند استخدامه كأنود او ككاثود:

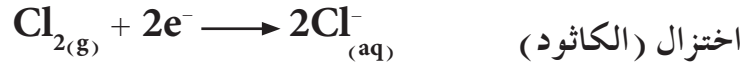


2 - القطب الغازي

ويتكون من ضخ غاز خلال انبوبة زجاجية بضغط معين داخل محلول يحتوي على ايونات ذلك الغاز. ولكون الغاز غير موصل للتيار الكهربائي يستخدم عادة سلك من البلاتين كعنصر حامل يكون مثبت في الانبوبة الزجاجية ليعمل كسطح موصل للتيار الكهربائي. وعلى سبيل المثال، ضخ غاز الهيدروجين بضغط 1 atm في محلول يحتوي على ايونات الهيدروجين كمحلول HCl . وتفاعل الانود لقطب الهيدروجين الذين يحدث عند سطح قطعة البلاتين يكون على الصورة الاتية:



او ضخ غاز الكلور في محلول يحتوي على ايونات الكلور كمحلول HCl او $NaCl$. ويكون تفاعل الكاثود لقطب الكلور الذي يحدث على سطح قطعة البلاتين على الشكل الاتي:



3- أقطاب التأكسد والاختزال

تتكون عادة من غمر سلك من البلاتين او عمود من الكرافيت في محلول يحتوي على ايونات عنصر له حالتي تأكسد مختلفتين. وعلى سبيل المثال، غمر سلك من البلاتين في محلول يحتوي على ايونات Fe^{2+} و Fe^{3+} (او في محلول يحتوي على ايونات Sn^{2+} و Sn^{4+}). حيث يمكن كتابة تفاعلات التأكسد عندما يكون هذا القطب انوداً على الصورة الاتية:



4-6-7-7 التعبير عن الخلية الكلفانية كتابةً

تستخدم في احيان كثيرة طريقة الترميز للتعبير عن الخلية الكلفانية كتابةً ولذلك يجب ان نتعلم اولاً طريقة التعبير عن الاقطاب كتابةً ومن ثم استعمال ذلك للتعبير عن الخلية. للتعبير عن قطب فلز / ايون الفلز، ولناخذ مثلاً قطب الخارصين المغمور في محلول كبريتات الخارصين في تفاعل الاختزال الذي يعبر عنه كالآتي:

تمرين 4-6

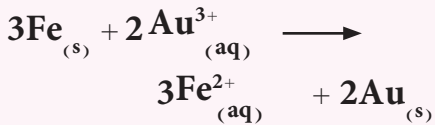
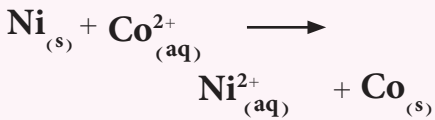
هل يمكن حدوث كل من تفاعلات التأكسد والاختزال الممثلة بالمعادلات التالية تحت الظروف القياسية بشكل تلقائي، اذا علمت ان جهود الاختزال القياسية

$$E_{Co^{2+}/Co}^{\circ} = -0.28 \text{ V}$$

$$E_{Ni^{2+}/Ni}^{\circ} = -0.25 \text{ V}$$

$$E_{Fe^{2+}/Fe}^{\circ} = -0.44 \text{ V}$$

$$E_{Au^{3+}/Au}^{\circ} = +1.50 \text{ V}$$



ج : غير تلقائي ; تلقائي .



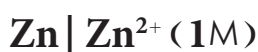
يعبر عنه كما يظهر في معادلة نصف الخلية حيث يوضع رمز ايون الفلز أولاً وبجانبه يوضع بين قوسين تركيزه المولاري ثم يُرسم خط عمودي ثم يُكتب رمز الفلز وعلى الصورة الآتية:



او تفاعل تأكسد:



في هذه الحالة يكتب رمز الفلز أولاً ثم يرسم خط عمودي ثم يكتب رمز ايون الفلز وبجانبه يوضع بين قوسين تركيزه المولاري وذلك كما يظهر التسلسل في معادلة نصف الخلية:



يمثل الخط العمودي حد الطور ، فنلاحظ ان الخارصين في الطور الصلب (s) وايونات الخارصين في محلولها المائي (aq) طور سائل وعليه يُرسم خطاً عمودياً لتبيان الحد الفاصل بين الطورين. ويجب وضع تركيز المحلول بعد رمز الايون، حيث يمثل (1 M) التركيز القياسي واحد مولاري.

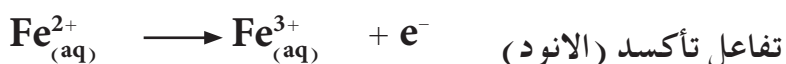
اما التعبير عن القطب الغازي كتابة فيمكن توضيحه في التعبير عن قطب الهيدروجين كتابةً. فمثلاً في تفاعل التأكسد:



يعبر عن القطب بوضع مكونات تفاعل نصف الخلية كما يظهر تسلسلها في معادلة القطب، يوضع رمز غاز الهيدروجين أولاً وبجانبه يكتب بين قوسين قيمة ضغط الغاز (هكذا الحال بالنسبة للغازات) ثم يكتب رمز ايون الغاز وبجانبه يوضع تركيزه المولاري.



ولكون الغاز غير موصل للتيار الكهربائي يستخدم معه سلك من البلاتين لهذا الغرض حيث يكتب في اول التعبير اذا استخدم انوداً وفي اخره اذا استعمل كاثوداً. اما في اقطاب التأكسد والاختزال فيعبر عن القطب كتابة على الصورة التالية لقطب يحتوي محلوله على ايونات Fe^{2+} و Fe^{3+} لتفاعل التأكسد كالاتي:



وهذا النوع من المحاليل غير موصل للتيار الكهربائي شأنه شأن الغازات لذا يجب غمر سلك من البلاتين في داخله وكتابة رمز البلاتين Pt عند التعبير عن القطب كتابةً، كما في التعبير عن القطب الغازي. ويلاحظ هنا وضع (؛) بين رمزي الأيونين لكونهما موجودين في نفس المحلول.

طالما اننا تعلمنا التعبير عن الاقطاب كتابة، يمكننا الان بسهولة التعبير عن الخلية كتابة وذلك بدمج قطبي الانود (تأكسد) والكاثود (اختزال). وللتعبير عن الخلية كتابة يكتب تفاعل التأكسد عند قطب الانود على اليسار، اما تفاعل الاختزال عند قطب الكاثود فيكتب على اليمين ويفصل بينهما عادة خطان عموديان متوازيان يمثلان الجسر الملحي في الخلية.

وعلى سبيل المثال، للتعبير عن خلية دانيال ذات التفاعل العام:



يعبر عن هذه الخلية كتابة على الصورة الاتية:

تفاعل الاختزال عند الكاثود || تفاعل التأكسد عند الانود

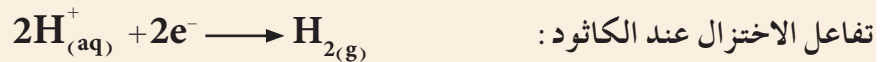
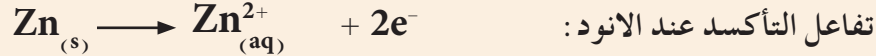


يمثل الخطان العموديان في الوسط الجسر الملحي في الخلية.

مثال 4-6

عبر عن الخلية الموضح شكلها في الرسم المجاور كتابةً ثم اكتب تفاعلات نصفي الخلية وتفاعلها العام.

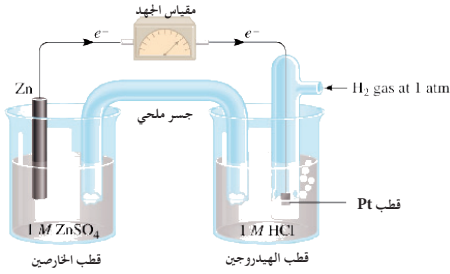
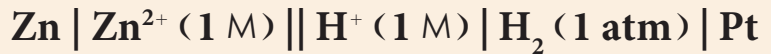
الحل:



والتفاعل العام للخلية الناتج من حاصل جمع تفاعلي نصف الخلية يكون كالآتي:



ويعبر عن هذه الخلية كتابةً على الصورة الاتية:



4-7-7-7 العلاقة بين جهد الخلية E°_{cell} وطاقة كبس الحرة القياسية $\Delta^{\circ}G$ وثابت الاتزان K_{eq}

كما عرفنا ان الخلايا الكلفانية تحول الطاقة الكيميائية الى طاقة كهربائية لانجاز شغل. ان الطاقة الكهربائية { بوحدة الجول (J) } التي تنتجها الخلية تساوي جهد الخلية E°_{cell} بوحدة الفولت (V) مضروباً في الشحنة الكهربائية الكلية بوحدة الكولوم (C) (Columb) المارة خلال الخلية.

التعبير!

ان حاصل ضرب وحدة الكولوم (C) في وحدة الفولت (V) تساوي وحدة الجول (J).

$$\text{الطاقة الكهربائية (J)} = \text{جهد الخلية (V)} \times \text{الشحنة الكلية (C)}$$

لذا فوحدة الجول تساوي حاصل ضرب وحدة الفولت (V) في وحدة الشحنة بالكولوم (C)، اي ان:

$$1 \text{ J} = 1 \text{ V} \times 1 \text{ C}$$

والشحنة الكلية المارة في الخلية تساوي حاصل ضرب عدد مولات الالكترونات (n) في الشحنة الكلية لمول واحد من الالكترونات التي تسمى بالفاراداي (Faraday) ويرمز لها بالرمز (F). اي ان الشحنة الكلية المارة في الخلية تساوي ($n \times F$). وكما هو معروف ان المول الواحد يحتوي على عدد افوكادرو (N_A) من الالكترونات، لذا فالفاراداي (F) يساوي حاصل ضرب شحنة الالكترون في عدد افوكادرو.

$$F = \text{شحنة الالكترون } (e^-) \times \text{عدد افوكادرو } (N_A)$$

وبالتعويض عن قيمة عدد افوكادرو $N_A = 6.023 \times 10^{23}$ وقيمة شحنة الالكترون $e^- = 1.6 \times 10^{-19} \text{ C}$ نحصل على :

$$F = 6.023 \times 10^{23} \times 1.6 \times 10^{-19} (\text{C}) = 96478 \text{ C/mol. } e^-$$

تقرب هذه القيمة الى $96500 \text{ C/mol. } e^-$ في الحسابات الكيميائية. لذا فالطاقة الكهربائية تساوي :

$$\text{الطاقة الكهربائية } (J) = \text{الشحنة الكلية } (nF) \times \text{جهد الخلية } (E^\circ_{\text{cell}})$$

$$nFE^\circ_{\text{cell}} =$$

ان الطاقة الكهربائية الناتجة من الخلايا الكلفانية (nFE°_{cell}) تساوي عكس اشارة طاقة كبس الحرة القياسية $\Delta^\circ G$ وعليه :

$$\Delta^\circ G = - nFE^\circ_{\text{cell}} \quad (1)$$

وكما هو معروف انه عندما تكون قيمة الطاقة الحرة سالبة فإن ذلك يعني ان التفاعل تلقائي. وفي العلاقة (1) في اعلاه ولكي تصبح قيمة $\Delta^\circ G$ سالبة لابد ان تكون اشارة E°_{cell} موجبة. وعليه كلما كانت قيمة E°_{cell} للخلية موجبة اكثر كلما زادت تلقائية التفاعلات التي تجري عند اقطابها. نلاحظ ايضاً من العلاقة (1) انها لا تحتوي على تراكيز او ضغوط للاصناف التي تشترك في تفاعلات الخلية وكذلك انها لا تحتوي على درجة حرارة لذا فمن الممكن كتابتها بدلالة جهد الخلية القياسي E°_{cell} وطاقة كبس الحرة القياسية $\Delta^\circ G$ وعلى الصورة الآتية :

$$\Delta^\circ G = - nFE^\circ_{\text{cell}} \quad (2)$$

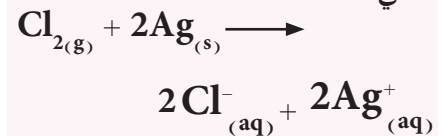
لقد تعرفنا سابقاً على العلاقة بين طاقة كبس الحرة القياسية $\Delta^\circ G$ وثابت الاتزان K_{eq} في فصل الاتزان الكيميائي والتي هي :

$$\Delta^\circ G = - RT \ln K_{\text{eq}} \quad (3)$$

تمرين 4-7

التفاعل العام لخلية كلفانية هو

الآتي :



عبر عن الخلية كتابةً عند الظروف القياسية ثم بين تفاعلي التأكسد والاختزال.

تمرين 4-8

هل بإمكان محلول HCl اذابة فلز

الفضة الموجود في محلول يحتوي على

ايون الفضة Ag^+ بتركيز (1M) للخلية

التالية، علماً ان جهد الاختزال القياسي

للفضة $E^\circ_{\text{Ag}^+/\text{Ag}} = +0.80 \text{ V}$.

(معلومة : يقصد بدوبان الفلز في المحلول

هي حدوث التفاعل بشكل تلقائي).



ج : لا يذيب الفلز.

وعند التعويض عن قيمة $\Delta^\circ G$ من المعادلة (3) في المعادلة (2) نحصل على :

$$-RT \ln K_{eq} = -nFE^\circ_{cell} \quad (4)$$

وباعادة ترتيب المعادلة (4) نجد ان :

$$E^\circ_{cell} = \frac{RT}{nF} \ln K_{eq} \quad (5)$$

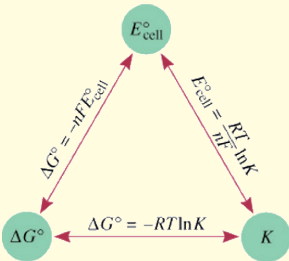
يمكن تبسيط المعادلة (5) بالتعويض عن قيمة درجة الحرارة $(298 \text{ K})25^\circ\text{C}$ وقيمة $R=8.314 \text{ J/K.mole}$ وقيمة $F=96500 \text{ C/mol.e}^-$ لنحصل على :

$$E^\circ_{cell} = \frac{8.314 \text{ (J/K . mol)} \times 298 \text{ (K)}}{n \times 96500 \text{ (C/mol.e}^-)} \ln K_{eq}$$

$$E^\circ_{cell} = \frac{0.026 \text{ (V)}}{n} \ln K_{eq}$$

الجدول 3-4

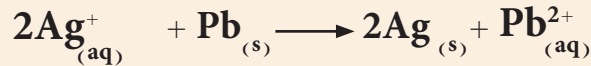
العلاقة بين الطاقة الحرة القياسية $\Delta^\circ G$ وجهد الخلية القياسي E°_{cell} وثابت الاتزان K_{eq}



حيث ان n عدد مولات من الالكترونات التي تشارك في تفاعل التأكسد والاختزال والتي يتم حذفها عند جمع تفاعلي نصفي الخلية لايجاد التفاعل العام. تستخدم هذه المعادلة فقط عندما يكون تفاعل الخلية عند درجة حرارة $(298 \text{ K})25^\circ\text{C}$. يوضح الجدول (3-4) العلاقة بين الطاقة الحرة القياسية $\Delta^\circ G$ وجهد الخلية القياسي E°_{cell} وثابت الاتزان K_{eq} للتفاعل العام للخلية.

مثال 4 - 7

خلية كلفانية قياسية تفاعلها العام كالآتي :



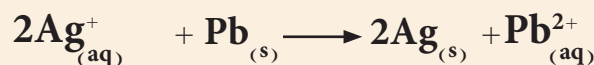
احسب قيمة $\Delta^\circ G$ وثابت الاتزان K_{eq} عند درجة حرارة 25°C علماً ان جهود الاختزال القياسية $E^\circ_{\text{Pb}^{2+}/\text{Pb}} = -0.13 \text{ V}$ و $E^\circ_{\text{Ag}^+/\text{Ag}} = +0.80 \text{ V}$.

الحل :

نكتب تفاعلات نصفي الخلية عند الانود (تأكسد) والكاثود (اختزال)



وبالجمع نحصل على التفاعل العام للخلية



النتيجة !
هذه العلاقة تستخدم فقط عندما تكون التفاعلات عند درجة حرارة $(298 \text{ K})25^\circ\text{C}$.

التفاعل تحت الظروف القياسية	E°_{cell}	K_{eq}	$\Delta^\circ G$
يفضل تكوين النواتج	موجبة	$K_{eq} > 1$	سالبة
النواتج والمتفاعلات متساوية بالافضلية	صفر	$K_{eq} = 1$	صفر
يفضل تكوين المتفاعلات	سالبة	$K_{eq} < 1$	موجبة

ويمكن حساب جهد الخلية القياسي E°_{cell} .

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

$$E^{\circ}_{\text{cell}} = (+0.13 \text{ V}) + (+0.80 \text{ V}) = +0.93 \text{ V}$$

تُحسب قيمة الطاقة الحرة القياسية ΔG° من خلال علاقتها مع جهد الخلية القياسي E°_{cell}

$$\Delta^{\circ}G = -nFE^{\circ}_{\text{cell}} = -2 \times 96500 \text{ (C/mol.e}^{-}) \times 0.93 \text{ (V)}$$

$$= -181420 \text{ J/mol}$$

ولحساب ثابت الاتزان K_{eq} تستخدم العلاقة الآتية:

$$E^{\circ}_{\text{cell}} = \frac{RT}{nF} \ln K_{\text{eq}}$$

ولكون التفاعل يحدث عند درجة حرارة 25°C (298 K) وقيمة $n=2$ لان عدد الالكترونات المأخوذة من طرفي تفاعلات نصفي الخلية تساوي 2 تكون العلاقة كالآتي:

$$+0.93 \text{ V} = \frac{0.026 \text{ (V)}}{2} \ln K_{\text{eq}}$$

ويحل المعادلة نحصل على قيمة K_{eq}

$$K_{\text{eq}} = 2.5 \times 10^{31}$$

4-7-8 اعتماد جهد الخلية على التركيز (معادلة نيرنست)

لقد ركزنا حتى الان على تفاعلات التاكسد والاختزال التي فيها المواد المتفاعلة والناجمة لتفاعلات الاقطاب في حالتها القياسية، وهي ان تركيزها المولاري يساوي الواحد الصحيح (1 M). ولكننا نحتاج ايضاً في احيان كثيرة الى التعامل مع تراكيز تختلف عن (1 M). لذا من الضروري ايجاد علاقة تربط جهد الخلية غير القياسي E_{cell} مع تراكيز مكونات الخلية.

لقد تعرفنا في الترموداينمك على العلاقة التي تربط الطاقة الحرة القياسية $\Delta^{\circ}G$ مع الطاقة الحرة غير القياسية ΔG ، فللتفاعل العام الآتي:



ترتبط الطاقة الحرة ΔG مع الطاقة الحرة القياسية $\Delta^{\circ}G$ لهذا التفاعل العام بالعلاقة الآتية:

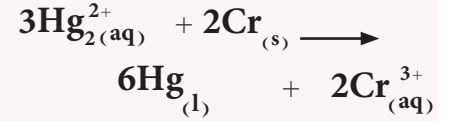
$$\Delta G = \Delta^{\circ}G + RT \ln \frac{[G]^g [H]^h}{[A]^a [B]^b} \quad (1)$$

حيث $\Delta^{\circ}G$ الطاقة الحرة القياسية و R ثابت الغازات ويساوي بوحدات الطاقة ($R = 8.314 \text{ J/K.mol}$) و T درجة الحرارة بوحد الكلفن (K)، و ΔG هي الطاقة الحرة غير القياسية.

وحاصل القسمة $\frac{[G]^g [H]^h}{[A]^a [B]^b}$ يرمز له بالرمز (Q) (Q من Quotient وتعني حاصل القسمة).

تمرين 4 - 9

احسب التغير في طاقة كبس الحرة القياسية لتفاعل الخلية القياسي الآتية عند درجة حرارة 25°C .



اذا علمت ان جهود الاختزال القياسية

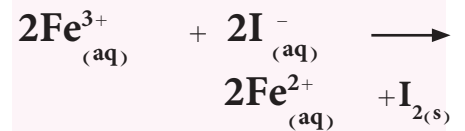
$$E^{\circ}_{\text{Hg}_2^{2+}/\text{Hg}} = +0.85 \text{ V}$$

$$E^{\circ}_{\text{Cr}^{3+}/\text{Cr}} = -0.74 \text{ V}$$

$$\text{ج : } -920610 \text{ J/mol}$$

تمرين 4 - 10

لتفاعل الخلية القياسي التالي عند درجة حرارة 25°C .



اذا علمت ان جهود الاختزال القياسية

$$E^{\circ}_{\text{I}_2/\text{I}^{-}} = +0.53 \text{ V}$$

$$E^{\circ}_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}} = +0.77 \text{ V}$$

أ- جهد الخلية القياسي.

ب- طاقة كبس الحرة القياسية.

ج- ثابت الاتزان.

$$\text{ج : أ- } +0.24 \text{ V}$$

$$\text{ب- } -46320 \text{ J/mol}$$

$$\text{ج- } 1 \times 10^8$$

لذا يمكن كتابة المعادلة (1) على الصورة الآتية:

$$\Delta G = \Delta^\circ G + RT \ln Q \quad (2)$$

ومن العلاقة بين الطاقة الحرة القياسية وغير القياسية مع جهد الخلية:

$$\Delta G = -nFE_{\text{cell}} \quad (3)$$

$$\Delta^\circ G = -nFE_{\text{cell}}^\circ \quad (4)$$

وبتعويض قيم ΔG و $\Delta^\circ G$ من المعادلة (3) و (4) في المعادلة (2) نحصل على:

$$-nFE_{\text{cell}} = -nFE_{\text{cell}}^\circ + RT \ln Q \quad (5)$$

وبقسمة المعادلة (5) على nF - نحصل على:

$$E_{\text{cell}} = E_{\text{cell}}^\circ - \frac{RT}{nF} \ln Q \quad (6)$$

تسمى المعادلة (6) بمعادلة نيرنست (Nernst equation) وهي التي تربط جهد الخلية E_{cell} مع جهد الخلية القياسي E_{cell}° من خلال حاصل القسمة Q . وعندما تكون تراكيز المواد المتفاعلة والناجمة بحالتها القياسية أي (1 M) تصبح قيمة Q مساوية إلى الواحد الصحيح وقيمة $\ln Q$ تساوي صفراً، فيصبح الحد الثاني من المعادلة (6) صفراً أي تكون $E_{\text{cell}} = E_{\text{cell}}^\circ$.

يمكن تبسيط المعادلة (6) بالتعويض عن قيمة درجة الحرارة 25°C (298 K) وقيمة

$R = 8.314\text{ J/K} \cdot \text{mol}$ وقيمة $F = 96500\text{ C/mol} \cdot e^-$ لنحصل على:

$$E_{\text{cell}} = E_{\text{cell}}^\circ - \frac{0.026\text{ V}}{n} \ln Q \quad (7)$$

تستخدم هذه المعادلة فقط عندما يكون تفاعل الخلية عند درجة حرارة 25°C (298 K).

تمكننا معادلة نيرنست من حساب E_{cell} كدالة لتراكيز المواد المتفاعلة والناجمة في تفاعل الخلية. وعلى سبيل المثال خلية دانيال ذات التفاعل العام:

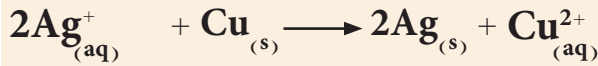


يمكن كتابة معادلة نيرنست لهذه الخلية التي جهدها القياسي يساوي 1.10 V عند درجة حرارة 25°C على الشكل الآتي:

$$E_{\text{cell}} = E_{\text{cell}}^\circ - \frac{0.026\text{ V}}{n} \ln \frac{[\text{Zn}^{2+}]}{[\text{Cu}^{2+}]}$$

يجب العلم ان تراكيز المواد الصلبة والسائلة في التفاعل العام للخلية يساوي الواحد الصحيح أي $[\text{Cu}] = 1$ و $[\text{Zn}] = 1$ لذا لا تظهر في حاصل القسمة.

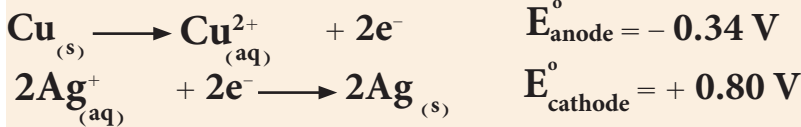
احسب جهد الخلية E_{cell} عند درجة الحرارة 25°C للخلية التي تفاعلها العام:



إذا علمت ان تراكيز الايونات $[\text{Cu}^{2+}] = 0.01 \text{ M}$ و $[\text{Ag}^+] = 0.01 \text{ M}$ وجهود الاختزال القياسية $E^\circ_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}} = +0.34 \text{ V}$ و $E^\circ_{\text{Ag}^+/\text{Ag}} = +0.80 \text{ V}$

الحل:

نكتب تفاعلات نصفي الخلية عند الانود (تأكسد) والكاثود (اختزال)



التفاعل العام للخلية. $2\text{Ag}^+_{(aq)} + \text{Cu}_{(s)} \longrightarrow 2\text{Ag}_{(s)} + \text{Cu}^{2+}_{(aq)}$

ويمكن حساب جهد الخلية القياسي E°_{cell} .

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

$$E^\circ_{cell} = (-0.34 \text{ V}) + (+0.80 \text{ V}) = 0.46 \text{ V}$$

وباستخدام معادلة نيرنست نحسب E_{cell}

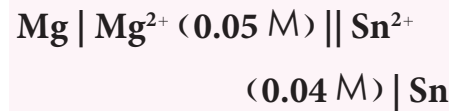
$$E_{cell} = E^\circ_{cell} - \frac{0.026 \text{ V}}{n} \ln \frac{[\text{Cu}^{2+}]}{[\text{Ag}^+]^2}$$

$$E_{cell} = 0.46 \text{ V} - \frac{0.026 \text{ V}}{2} \ln \frac{[0.01]}{[0.01]^2}$$

$$E_{cell} = 0.40 \text{ V} \quad \text{وبحل المعادلة نحصل على قيمة } E_{cell}$$

تمرين 4 - 11

احسب E_{cell} و E°_{cell} و ΔG للخلية الاتية:



إذا علمت ان جهود الاختزال القياسية

$$E^\circ_{\text{Sn}^{2+}/\text{Sn}} = -0.14 \text{ V}$$

$$E^\circ_{\text{Mg}^{2+}/\text{Mg}} = -2.37 \text{ V}$$

$$\text{ج : } +2.227 \text{ V ; } +2.23 \text{ V}$$

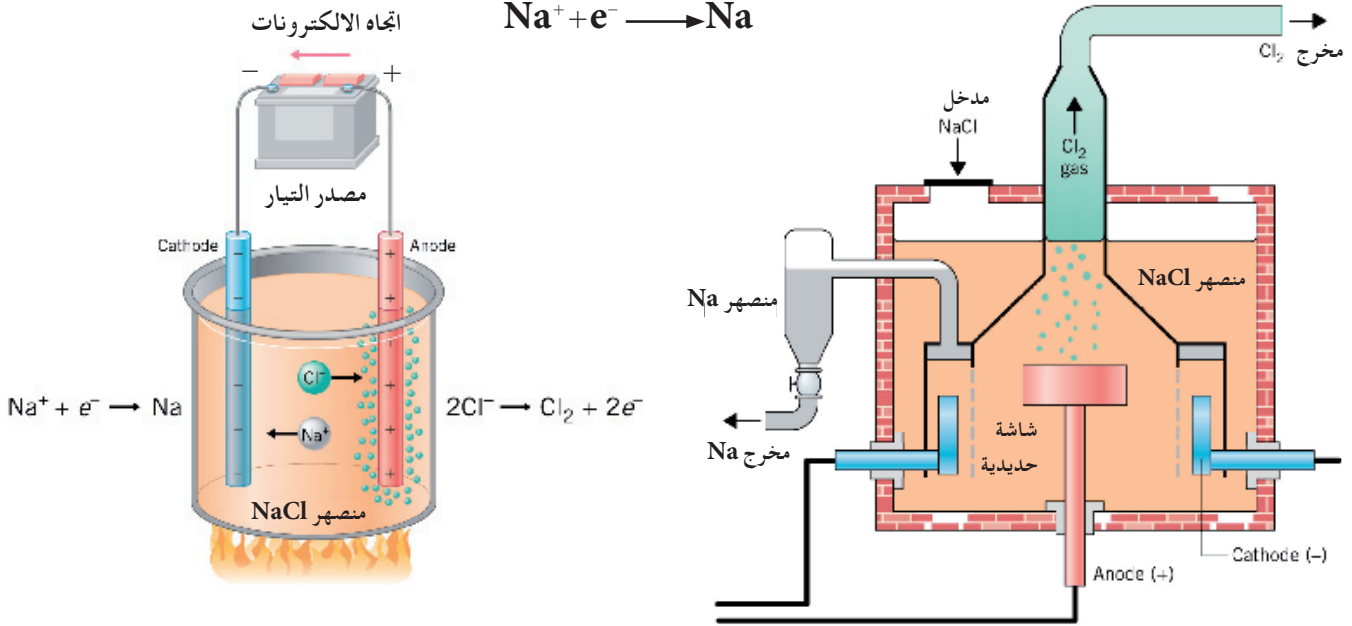
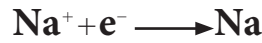
$$-429811 \text{ J/mol ;}$$

8 - 4 الخلايا الإلكتروليتية Electrolyte Cells

وهي الخلايا المستهلكة للتيار الكهربائي، وفي هذه الخلايا تتحول الطاقة الكهربائية الى طاقة كيميائية. تجري تفاعلات الخلايا الإلكتروليتية بشكل غير تلقائي، اي ان قيمة الطاقة الحرة لها تكون موجبة ($\Delta G = +$). ان للخلايا الإلكتروليتية تطبيقات مهمة في الصناعة. فعلى سبيل المثال، تستخدم خلايا التحليل الكهربائي في تنقية الفلزات وكذلك في عملية الطلاء الكهربائي. وسنتطرق في هذا الموضوع الى بعض الخلايا الإلكتروليتية:

4- 8 - 1 خلية التحليل الكهربائي لمنصهر كلوريد الصوديوم

يعرف التحليل الكهربائي بأنه العملية التي يتم فيها استخدام الطاقة الكهربائية لجعل تفاعل الخلية الألكتروليتية غير التلقائي يحدث. إن منصهر كلوريد الصوديوم يحتوي على أيونات الصوديوم Na^+ وأيونات الكلوريد Cl^- حرة الانتقال. يوضح الشكل (4 - 7) الخلية الكهربائية لتحليل منصهر كلوريد الصوديوم التي تكون فيها الأقطاب مثل الكربون أو البلاتين مغمورة في منصهر كلوريد الصوديوم. وعند عملية التحليل الكهربائي فإن الاختزال يحدث على الكاثود حيث تختزل أيونات Na^+ فقط مكونة فلز الصوديوم Na ويمثل تفاعل نصف الخلية عند الكاثود كالآتي:



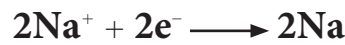
الشكل 4-7

خلية التحليل الكهربائي لمنصهر كلوريد الصوديوم

وعند الأقطاب تحدث عملية التأكسد، حيث تتأكسد أيونات الكلوريد Cl^- فقط وعندها يتحرر الكاتيون إلى الأقطاب عند تكون ذرة الكلور المتعادلة، وبعدئذ تتحد ذرتان من الكلور وتحرر على شكل غاز الكلور Cl_2 . يمكن كتابة نصف تفاعل الخلية الذي يجري عند الأقطاب كالآتي:



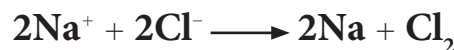
ولموازنة الإلكترونات يجب أن نضرب نصف تفاعل الاختزال (الكاثود) $2 \times$ ، وتحذف الإلكترونات من طرفي معادلات نصف الخلية، ثم يجمع تفاعلي نصف الخلية للحصول على التفاعل العام كالآتي:



نصف تفاعل الاختزال (الكاثود)



نصف تفاعل التأكسد (الأقطاب)



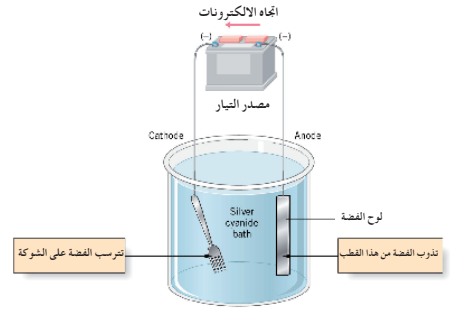
التفاعل العام للخلية

ويجب إبقاء الصوديوم مفصلاً عن غاز الكلور حتى لا يتفاعلا بشكل تلقائي لتكوين NaCl مرة ثانية.

4 - 8 - 2 خلايا الطلاء الكهربائي

عملية الطلاء الكهربائي طريقة يستخدم بها التحليل الكهربائي لطلاء فلز معين بطبقة رقيقة من فلز آخر، وللطلاء أهمية كبرى تتمثل بحماية المعادن من الصدأ أو التآكل، تتركب خلية الطلاء من قطب الانود ويتكون من الفلز النقي المراد الطلاء به مثل الفضة النقية أو الذهب النقي. أما الكاثود فيتكون من السطح المراد طلاؤه مثل ملعقة الطعام أو ما شابهها.

يكون محلول الخلية حاوياً على أحد أملاح الفلز النقي المراد الطلاء به كنترات الفضة ($AgNO_3$) أو نترات الذهب $[Au(NO_3)_3]$ عندما يشكل الفضة أو الذهب الانود. يبين الشكل (4 - 8) خلية طلاء تستخدم بها الفضة لطلاء شوكة الطعام. تعتمد جودة الطلاء على عاملين مهمين هما أن تكون شدة التيار الكهربائي المستخدم ضعيفة وتركيز أيونات الفلز المراد الطلاء به قليل.



الشكل 4-8

خلية الطلاء الكهربائي

4 - 9 قوانين فاراداي Faraday Laws

استطاع العالم الانكليزي فاراداي (Faraday) بالتجارب العملية ان يبرهن قوانين التحليل الكهربائي والتي سميت بإسمه في بداية القرن التاسع عشر. وهذه القوانين تنص على الآتي :

القانون الاول :

تناسب طردياً كتلة اي مادة ترسب على الكاثود او تذوب من الانود او تتحرر كغازات عند هذه الاقطاب مع كمية الكهرباء التي تمر خلال الخلية الكهربائية.

القانون الثاني :

تناسب طردياً كتل المواد المختلفة التي ترسب على الكاثود او تذوب من الانود او تتحرر كغازات عند هذه الاقطاب، باستخدام نفس الكمية من الكهرباء مع الكتل المكافئة للمواد المختلفة.

وحتى يتم فهم اعمق لاستخدام هذه القوانين لا بد ان نعرف ما هي العمليات التي تجري عند الاقطاب في الخلية الالكتروليزية.

العمليات التي تجري عند قطب الكاثود :

- أ - تختزل ايونات الفلز الى ذراته عند الكاثود وترسب عليه .
- ب - تتحرر عند الكاثود الغازات التي تحمل ايوناتها في المحلول شحنة موجبة مثل غاز الهيدروجين H_2 وغيره .

العمليات التي تجري عند الانود :

- أ - تتأكسد الفلزات (اي تذوب) في محلول القطب اي ان الفلز يعاني ذوباناً او اضمحلالاً .
- ب - تتحرر عند قطب الانود الغازات التي تحمل ايوناتها في المحلول شحنة سالبة مثل غاز الكلور Cl_2 والاكسجين O_2 .

قبل استخدام قوانين فاراداي في الحسابات لا بد ان نتعرف على بعض المصطلحات والوحدات المستخدمة في هذه القوانين :

- 1- التيار الكهربائي يرمز له بالرمز (I) ووحدته الامبير (Ampere) ويرمز لهذه الوحدة بالرمز (A) .

2- الشحنة الكهربائية ويرمز لها بالرمز (Q) ووحدتها الكولوم (Coulomb) ويرمز للوحدة كما تقدم سابقاً بالرمز C . وقد تقاس الشحنة الكهربائية بعدد مولات الالكترونات التي تساوي الكولومات (Q) مقسوماً على الفاراداي F (حيث ان $F = 96500 \text{ C/mol.e}^-$) وهو عدد افوكادرو من الشحنات الكهربائية. والشحنة الكهربائية Q تساوي حاصل ضرب شدة التيار بوحدة الامبير I (A) في الزمن بوحدة الثانية t (s) اي ان :

$$Q (C) = I (A) \times t (s)$$

ولتحويل الشحنة بدلالة عدد مولات الالكترونات تقسم Q على ثابت فاراداي 96500 C/mol.e^- .

$$Q (\text{mol.e}^-) = \frac{I (A) \times t (s)}{96500 (\text{C/mol.e}^-)}$$

حيث الوحدة (mol . e⁻) تعني عدد المولات من الالكترونات. ان من الضروري توضيح المعنى الحسابي لقوانين فاراداي، فطالما ان كمية المواد المترسبة عند الكاثود او الذائبة من الانود او المتحررة من الغازات عند القطبين تتناسب طردياً مع مكافئاتها الغرامية عند مرور نفس الكمية من الكهرباء. ان هذا يعني ان امرار شحنة مول واحد من الالكترونات (1 mol . e⁻) والتي تكافئ 96500 C او واحد فاراداي فانه يرسب مكافئ غرامي واحد من العنصر على الكاثود او يذيب مكافئ غرامي واحد من العنصر عند الانود او يحرر مكافئ غرامي واحد من الغازات عند القطبين. ولتجنب استخدام المكافئ الغرامي يمكن تحويل عدد مولات الالكترونات (mol . e⁻) الى عدد المولات بواسطة عدد الالكترونات المفقودة او المكتسبة في تفاعل التاكسد والاختزال . حل المسائل المتعلقة بقوانين فاراداي تُتبع الخطوات الموضحة في المخطط (1-6) كالآتي :

1- نستخرج الشحنة الكهربائية القادمة من البطارية بدلالة عدد مولات الالكترونات Q (mol . e⁻) باستخدام العلاقة الآتية :

$$Q (\text{mol.e}^-) = \frac{I (A) \times t (s)}{96500 (\text{C/mol.e}^-)}$$

2 - نستخدم عدد الالكترونات المفقودة او المكتسبة في تفاعلات نصفي الخلية e للحصول على كمية الكهرباء Q (mol . e⁻) اللازمة لترسيب او تحرير

$$n = \frac{Q}{e} \times \frac{1 \text{ mole}}{e}$$

عدد الالكترونات المفقودة أو المكتسبة.
بطارية المترسبة أو المتحررة

3- نجد عدد مولات العنصر المترسبة او المتحررة نتيجة لمرور التيار الكهربائي من البطارية باستخدام العلاقة في الفقرة (2) .

4- نحول عدد المولات (n mole) وذلك بضربها في الكتلة المولية M g/mol الى كتلة المواد المترسبة على الكاثود او الذائبة من الانود باستخدام العلاقة الآتية :

$$m (g) = n (mol) \times M (g/mol)$$

او نحول عدد المولات الى حجم الغازات المتحررة بالظروف غير القياسية باستخدام قانون الغاز المثالي :

$$PV = n RT$$

$$Q = \frac{\text{عدد الالكترونات المارة}}{\text{عدد افوكادرو}}$$

$$Q = \frac{I (A) \times t (s)}{96500}$$

$$n = Q \times \frac{1 \text{ mole}}{e}$$

$$n = \frac{m (g)}{M (g/mol)}$$

$$n = \frac{\text{عدد الجسيمات المتحررة}}{\text{عدد افوكادرو}}$$

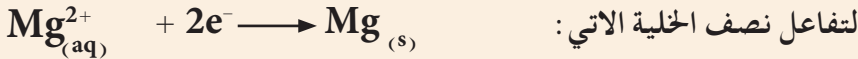
$$n = \frac{V_{(L)} \times 1 \text{ mole}}{22.4 L}$$

$$n = \frac{PV}{RT}$$

$$n = M (mol/L) \times V (L)$$

المخطط 1-4

الخطوات الواجب اتباعها لحل المسائل المتعلقة بقوانين فاراداي.



احسب عدد غرامات المغنيسيوم التي يمكن انتاجها من فلز المغنيسيوم عند امرار تيار شدته 25 A لفترة ساعة واحدة (1 hr) . علماً ان الكتلة الذرية للمغنيسيوم تساوي 24 . ماهي عدد ذرات المغنيسيوم المترسبة عند الكاثود تحت نفس الظروف .

الحل :

وحدة الزمن في علاقة فاراداي هي الثانية لذا نحول الساعة الى ثواني :

$$t (\text{s}) = t (\text{hr}) \times \frac{3600 (\text{s})}{1 (\text{hr})}$$

$$= 1 (\text{hr}) \times \frac{3600 (\text{s})}{1 (\text{hr})} = 3600 \text{ s}$$

نجد كمية الكهرباء المارة في الخلية بدلالة عدد مولات الالكترونات .

$$Q (\text{mol. e}^{-}) = \frac{I (\text{A}) \times t (\text{s})}{96500 (\text{C/mol. e}^{-})}$$

$$= \frac{25 (\text{A}) \times 3600 (\text{s})}{96500 (\text{C/mol. e}^{-})} = 0.9 \text{ mol. e}^{-}$$

وحسب معادلة اختزال المغنيسيوم نجد ان 2 mol. e^{-} ترسب 1 mole من المغنيسيوم لذا فعدد مولات المغنيسيوم تساوي :

$$n = Q \times \frac{1 \text{ mole}}{e}$$

بطارية المترسبة او المتحررة

$$n_{\text{Mg}} (\text{mole}) = 0.9 \text{ mol. e}^{-} \times \frac{1 (\text{mole})}{2 (\text{mol. e}^{-})} = 0.45 \text{ mole}$$

ولتحويل عدد المولات الى كتلة نستخدم العلاقة الاتية :

$$n (\text{mole}) = \frac{m (\text{g})}{M (\text{g/mol})}$$

وبترتيب هذه المعادلة نحصل على الكتلة m بالغرامات

$$m (\text{g}) = n (\text{mole}) \times M (\text{g/mol})$$

$$m (\text{g}) = 0.45 (\text{mole}) \times 24 (\text{g/mol}) = 10.8 \text{ g}$$

عدد الذرات = عدد المولات × عدد افوكادرو

$$N_A (\text{atoms/mol}) \times n (\text{mol}) =$$

$$6.023 \times 10^{23} (\text{atoms/mol}) \times 0.45 (\text{mol}) =$$

$$\text{عدد الذرات} = 2.7 \times 10^{23} \text{ atoms}$$

تمرين 4 - 12

ماهي شدة التيار الذي يجب امراره في محلول كلوريد الذهب AuCl_3 لمدة 200 s ليرسب 3 g من الذهب عند الكاثود ، الكتلة الذرية للذهب 197 .
ج : 21.7 A

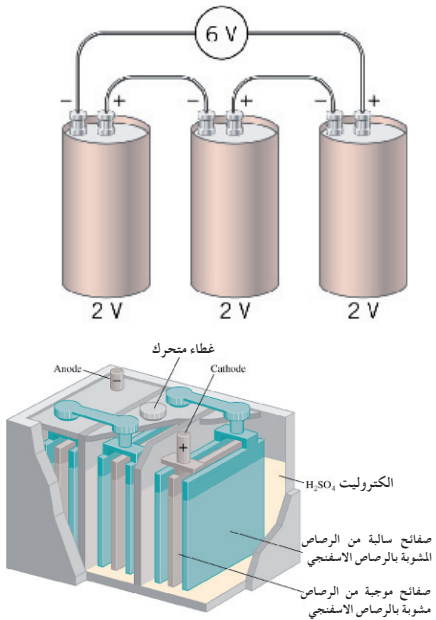
تمرين 4 - 13

محلول من كبريتات النحاس CuSO_4 تركيزه 0.2 M وحجمه 600 mL . امر فيه تيار كهربائي شدته 96.5 A . احسب الزمن اللازم لكي يتبقى 0.03 mol من ايون النحاس .
ج : 180 s

عادة ما تسمى الخلايا الكلفانية بالبطاريات وتصنف الى نوعين: بطاريات اولية وهي التي لا يمكن اعادة شحنها، وبطاريات ثانوية وهذه يمكن اعادة شحنها. والبطارية عادة ما تتكون من تجميع عدد من الخلايا الكلفانية تربط عدالتوالي ويكون جهدها مساوياً لمجموع جهود الخلايا المتكونة منها. وسنشرح بعض انواع البطاريات الشائعة الاستخدام.

10-4-1 بطارية الخزن الرصاصية Lead - Storage Battrey

تستعمل هذه البطارية في تشغيل السيارة وكثيرا من المعدات الكهربائية والصناعية. وهي تتكون من مجموعة خلايا رصاصية كلفانية جهد كل منها اكثر بقليل من (2 V). تتكون كل بطارية من قطبين احدهما مصنوع من مادة الرصاص Pb يمثل الانود والآخر مصنوع من اوكسيد الرصاص PbO_2 ويمثل الكاثود ويكون القطبين مغمورين في محلول الكتروليتي هو محلول حامض الكبريتيك الذي تتراوح كثافته عند شحن البطارية من 1.2 g/mL الى 1.3 g/mL وهذه البطارية مجموعة من ثلاث او ست خلايا تعمل كخلية كلفانية جهدها 6 V او 12 V على التوالي [الشكل (4 - 9)].

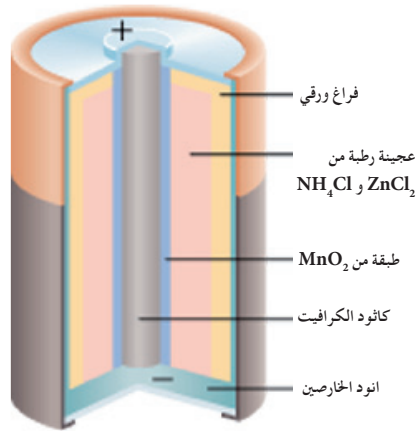


عند استمرار عمل الخلية تترسب كبريتات الرصاص $PbSO_4$ بشكل مسحوق ابيض على القطبين كما ويستهلك حامض الكبريتيك الموجود بشكل متآين فتزداد كمية الماء مما يؤدي الى انخفاض كثافة محلول الحامض. وما ان تنطلق السيارة حتى تنعكس تفاعلات نصف الخلية تحت تاثير الفولتية التي ينتجها المولد ويعاد انتاج H_2SO_4 و PbO_2 و Pb. يمكن اعادة شحن البطارية بامرار تيار كهربائي خارجي لعكس تفاعل الخلية فتصبح البطارية مجموعة خلايا الكتروليتية حيث يتفكك راسب $PbSO_4$ من على القطبين ويستعيد الحامض تركيزه (كثافته).

الشكل 4-9 بطارية الخزن الرصاصية

10-4-2 الخلية الجافة (خارصين - كاربون) Dry Cell

هذه الخلية عبارة عن وعاء خارصين يعمل كأنود مملؤ بمعجون رطب من MnO_2 و كاربون (كرافيت) و كلوريد الامونيوم NH_4Cl كما موضح في الشكل (4 - 10).



مواصفاتها: تعطي جهداً مقداره 1.48 V وغير قابلة للشحن وتستخدم في اجهزة الراديو والحاسوب وغيرها.

الشكل 10-4 الخلية الجافة (الخارصين - كاربون)

اسئلة الفصل الرابع

ملاحظة: استفد من العلاقة الاتية في حل المسائل ($\ln x = 2.303 \log x$)

1-4 عرف المصطلحات الاتية: الانود، القوة الدافعة الكهربائية، جهد الاختزال القياسي، الجسر الملحي.

2-4 احسب ثابت فاراداي وبين وحداته.

3-4 اي المواد في الازواج التالية هو الافضل كعامل مؤكسد تحت الظروف القياسية. اذا علمت ان جهود

الاختزال القياسية $E^\circ_{\text{Br}_2/\text{Br}^-} = +1.07 \text{ V}$ و $E^\circ_{\text{Au}^{3+}/\text{Au}} = +1.50 \text{ V}$ و $E^\circ_{\text{Ag}^+/\text{Ag}} = +0.80 \text{ V}$ و $E^\circ_{\text{Cd}^{2+}/\text{Cd}} = -0.40 \text{ V}$ و $E^\circ_{\text{Cr}^{3+}/\text{Cr}} = -0.74 \text{ V}$

أ) Br_2 ام Au^{3+}

ب) H_2 ام Ag^+

ج) Cd^{2+} ام Cr^{3+}

4-4 اكتب العلاقة التي تربط ΔG° مع K_{eq} و E°_{cell} و عرف جميع الرموز التي تحتويها.

5-4 عند الظروف القياسية 25°C وضغط 1 atm اي تفاعل سيجري تلقائياً في محلول مائي يحتوي على

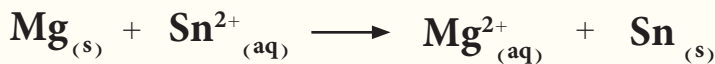
أيونات Ce^{4+} و Ce^{3+} و Fe^{3+} و Fe^{2+} ؟ احسب ΔG° و K_{eq} لهذا التفاعل. اذا علمت ان جهود الاختزال

القياسية $E^\circ_{\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}} = +1.61 \text{ V}$ و $E^\circ_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}} = +0.77 \text{ V}$

ج : -81060 J/mol ; 1.1×10^{14}

6-4 اكتب معادلة نيرنست و عرف جميع الرموز التي تحتويها.

7-4 احسب E°_{cell} و E_{cell} و ΔG لتفاعلات الخلايا الاتية:



$[\text{Mg}^{2+}] = 0.05 \text{ M}$ و $[\text{Sn}^{2+}] = 0.04 \text{ M}$



$[\text{Cr}^{3+}] = 0.01 \text{ M}$ و $[\text{Zn}^{2+}] = 0.001 \text{ M}$

اذا علمت ان جهود الاختزال القياسية $E^\circ_{\text{Mg}^{2+}/\text{Mg}} = -2.37 \text{ V}$ و $E^\circ_{\text{Sn}^{2+}/\text{Sn}} = -0.14 \text{ V}$ و $E^\circ_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}} = -0.76 \text{ V}$

ج : $+2.23 \text{ V}$; $+2.227 \text{ V}$; -429811 J/mol

و $E^\circ_{\text{Cr}^{3+}/\text{Cr}} = -0.74 \text{ V}$

$+0.02 \text{ V}$; $+0.07 \text{ V}$; -40530 J/mol

8-4 احسب E°_{cell} للخلية المكونة من نصفي التفاعل Zn/Zn^{2+} و SHE . كم سيكون جهد الخلية

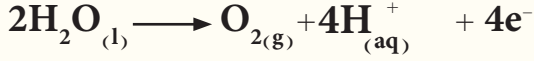
اذا كان $[\text{Zn}^{2+}] = 0.45 \text{ M}$, $P_{\text{H}_2} = 1 \text{ atm}$, $[\text{H}^+] = 1.8 \text{ M}$. اذا علمت ان جهد الاختزال القياسي

ج : $+0.76 \text{ V}$; $+0.79 \text{ V}$

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

9-4 ما الفرق بين الخلية الكلفانية (مثل خلية دانيال) و خلايا التحليل الكهربائي.

10-4 احد التفاعلات النصفية للتحليل الكهربائي للماء هو :



فاذا تم جمع 0.08 L من O_2 عند 25°C وضغط 755 mm.Hg فأحسب عدد مولات الالكترونات التي يجب تمريرها في المحلول (معلومة: $1\text{atm} = 760 \text{ mm.Hg}$).

ج : 0.012 mol.e

11-4 بين ايهما يحرر الهيدروجين الالمنيوم ام الذهب عند تفاعلها مع الحوامض المخففة. اذا علمت ان جهود الاختزال القياسية للالمنيوم $E^\circ_{\text{Al}^{3+}/\text{Al}} = -1.66 \text{ V}$ وللذهب $E^\circ_{\text{Au}^{3+}/\text{Au}} = +1.50 \text{ V}$ ولماذا؟

ج : الالمنيوم يحرر الهيدروجين.

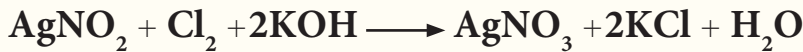
12-4 هل يجري تفاعل الخلية التالية المعبر عنها ادناه تلقائياً ام لا؟ علماً ان جهود الاختزال القياسية $E^\circ_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}} = +0.77 \text{ V}$ و $E^\circ_{\text{Br}_2/\text{Br}^-} = +1.07 \text{ V}$.



ج : يمكن.

13-4 احسب جهد قطب غاز H_2 في 25°C وضغط 1atm اذا علمت ان pH محلوله الالكتروليتي = 1

14-4 حدد العامل المؤكسد والعامل المختزل في التفاعل الآتي :
ج : -0.0592 V



15-4 هل يمكن حفظ محلول ملح الطعام في اناء من النحاس؟ علماً ان جهود الاختزال القياسية $E^\circ_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}} = +0.34 \text{ V}$ و $E^\circ_{\text{Na}^+/\text{Na}} = -2.70 \text{ V}$.

ج : يمكن.

16-4 هل يمكن حفظ محلول كبريتات النحاس CuSO_4 في اناء من النيكل ام لا يمكن ذلك؟ بين ذلك مع ذكر السبب؟ علماً ان جهود الاختزال القياسية $E^\circ_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}} = +0.34 \text{ V}$ و $E^\circ_{\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}} = -0.24 \text{ V}$.

ج : لا يمكن.

17-4 احسب تركيز ايونات الخارصين في محلول قطب الخارصين اذا كان جهد اختزال الخارصين غير القياسي يساوي (-0.82 V) وجهد اختزاله القياسي $E^\circ_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}} = -0.76 \text{ V}$.

ج : 0.01 mol/L

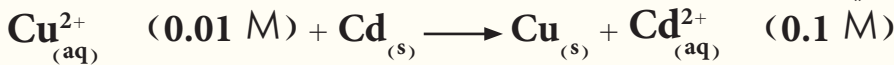
18-4 احسب جهد خلية دانيال اذا علمت ان تركيز كبريتات الخارصين (0.1 M) وتركيز كبريتات النحاس (0.01 M) في درجة 25°C . وان الجهد القياسي للخلية يساوي (1.10 V) ؟

ج : $+1.07 \text{ V}$

19-4 اي تفاعل هو تفاعل اكسدة - اختزال :

- 1) $\text{Al}_2\text{O}_3 + 6\text{HCl} \longrightarrow 2\text{AlCl}_3 + 3\text{H}_2\text{O}$
- 2) $2\text{Na} + \text{Cl}_2 \longrightarrow 2\text{NaCl}$
- 3) $2\text{KClO}_3 \longrightarrow 2\text{KCl} + 3\text{O}_2$
- 4) $\text{SiBr}_4 + 3\text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{H}_2\text{SiO}_3 + 4\text{HBr}$
- 5) $\text{Zn} + \text{CuSO}_4 \longrightarrow \text{ZnSO}_4 + \text{Cu}$

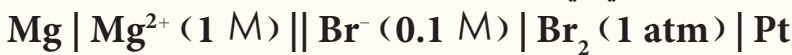
20-4 خلية كلفانية تفاعلها العام في درجة 25°C



وجهداها القياسي يساوي $(+0.74 \text{ V})$. احسب التغير في الطاقة الحرة.

ج : -137030 J/mol

21-4 احسب التغير في الطاقة الحرة لتفاعل الخلية التالي في درجة 25°C :



اذا علمت ان جهود الاختزال القياسية $E^\circ_{\text{Mg}^{2+}/\text{Mg}} = -2.37 \text{ V}$ و $E^\circ_{\text{Br}_2/\text{Br}^-} = +1.07 \text{ V}$

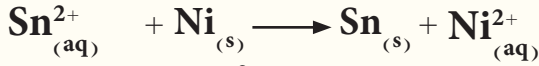
ج : 675500 J/mol

22-4 ما مقدار التغير في الطاقة الحرة للخلية التالية في درجة 25°C علما ان $K_{\text{eq}} = 2.3 \times 10^4$ وان التفاعل العام لهذه الخلية :



ج : -36515 J/mol

23-4 خلية فولتائية في درجة 25°C تفاعلها العام:



إذا علمت أن جهد الخلية غير القياسي يساوي $(+0.17 \text{ V})$. احسب تركيز أيونات النيكل Ni^{2+} ، علماً أن قطب

القصدير في ظروفه القياسية وجهود الاختزال $E^{\circ}_{\text{Sn}^{2+}/\text{Sn}} = -0.14 \text{ V}$ و $E^{\circ}_{\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}} = -0.25 \text{ V}$.

ج : 0.01 mol/L

24-4 للخلية الآتية :



إذا علمت أن جهد الخلية القياسي يساوي (1.26 V) وجهد الاختزال القياسي للكادميوم يساوي $E^{\circ}_{\text{Cd}^{2+}/\text{Cd}} = -0.40 \text{ V}$.

احسب جهد الاختزال القياسي للالمنيوم؟

ج : -1.66 V

25-4 خلية كلفانية في درجة 25°C أحد قطبيها هو الهيدروجين وبضغط 1 atm من غاز الهيدروجين والآخر

قطب النيكل تركيز أيوناته فيه 0.01 M ؟ احسب الأس الهيدروجيني (pH) لمحلول قطب الهيدروجين إذا علمت

أن مقدار الطاقة الحرة لتفاعل الخلية -48.25 kJ/mol وأن جهد اختزال قطب النيكل القياسي -0.25 V ؟

ج : 1

26-4 إذا علمت أن جهد الخلية الآتية:



عند درجة 25°C يساوي 0.9992 فولت. جد تركيز أيونات القصدير (Sn^{2+}) في محلول القطب علماً أن قطب

الفضة في ظروفه القياسية وجهود الاختزال القياسية $E^{\circ}_{\text{Sn}^{2+}/\text{Sn}} = -0.14 \text{ V}$ و $E^{\circ}_{\text{Ag}^{+}/\text{Ag}} = +0.80 \text{ V}$.

ج : 0.01 mol/L

27-4 مرور تيار كهربائي شدته 10 A خلال 965 s في خلية تحليل كهربائي تحتوي على كبريتات النحاس ما

هو وزن النحاس المترسب وعدد ذراته علماً أن الكتلة الذرية للنحاس = 63 ؟ ج : 3.15 g ; $0.3 \times 10^{23} \text{ atoms}$

28-4 يترسب 0.648 g من أحد الفلزات أحادي التكافؤ على الكاثود عند مرور تيار كهربائي شدته 3 A لمدة

3 min و 13 s في محلول أحد الأملاح لذلك الفلز. احسب الكتلة الذرية للفلز المترسب؟ ج : 108 g

29-4 احسب عدد الإلكترونات اللازمة لتحرير ضعف الحجم المولي لغاز الأوكسجين في STP (معلومة: الحجم

المولي لأي غاز عند STP يساوي 22.4 L)؟ ج : $48.16 \times 10^{23} \text{ e}$

30-4 احسب شدة التيار اللازم لمراره لمدة 2 hr و 520 s في خلية تحليل الماء كهربائياً لكي يحرق

36.12×10^{21} جزيئة من الهيدروجين والأوكسجين على قطبي الخلية؟ ج : 1 A

31-4 اراد احد الصاغة طلاء خاتم بالذهب فامرر تيار كهربائي شدته 10 A في خلية الطلاء الكهربائي تحتوي على احد املاح الذهب فترسب الذهب على الخاتم، لوحظ انه خلال 9.65 s ان 75 % من الكهربائيه قد استهلك لترسيب الذهب فما كتلة الذهب المترسب ؟ الكتلة الذرية للذهب =197 .

ج : 0.05 g

32-4 احسب ثابت الاتزان للتفاعل الاتي :



علما ان جهود الاختزال القياسيه $E^{\circ}_{\text{Sn}^{2+}/\text{Sn}} = -0.14 \text{ V}$ و $E^{\circ}_{\text{Pb}^{2+}/\text{Pb}} = -0.13 \text{ V}$

ج : 2.16

33-4 في خلية تحليل الماء كهربائياً في STP تم امرر تيار كهربائي فيها لمدة 3 دقائق و 13 ثانية، فتحرر غازي الهيدروجين والاكسجين عند قطبي الخلية، وكان مجموع حجمي الغازين المتحررين يساوي 0.0672 L . اكتب معادلتني نصفية الخلية والتفاعل العام لها، ثم جد حجم كل غاز متحرر وشدة التيار المار.

ج : 2 A

34-4 خفف محلول قطب الكاثود خلية دانيال القياسي بالماء المقطر فأخفض جهد القطب بمقدار 0.0592 V عن جهده القياسي . أحسب تركيز ايونات القطب حينئذ .

ج : 0.01 M