

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 الهزاري

الفصل الثالث

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

مقدمة

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.

• وقيمة 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 قبلها تعطي قيمة جهد الأكسدة،

وبمعنى آخر أن جهد الخلية يمكن أن يحسب بإحدى طريقتين :

الفصل الثالث : حساب جهد الخلية الجلفانية

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزالي

(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.

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

وسنتبع 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** لذلكيمكن أن يستبدل الرمز $(E^{\circ}_{\text{cathode}})$ بالرمز (E°_{R}) حيث (R)

تعني يمين (right).

(٢) **قطب المصعد (الأنود anode)** يكون إلى جهة **اليسار** لذلكيمكن أن يستبدل الرمز $(E^{\circ}_{\text{anode}})$ بالرمز (E°_{L}) حيث (L)

تعني يسار (left).

وبالتالي فإن جهد الخلية يحسب بأحد الصيغتين :

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

الفصل الثالث : حساب جهد الخلية الجلفانية

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزالي

أو

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

ورتبت العناصر في جدول السلسلة الكهروكيميائية (جدول ٣-٣) على أساس **تفاعلات الإختزال**، وبالتالي فإن القيم تؤخذ مباشرة من الجدول بدون تغيير إشارة الجهد (عندما يكون التفاعل تفاعل أكسدة) بسبب ما ذكر أعلاه.

س) كيف يحدد المصعد والمهبط وفقاً لقيم جهود الإختزال؟

ويكون القطب الذي له **جهد إختزال أكبر هو المهبط** والقطب الذي له **جهد إختزال 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 الهزاري

مزيد من القراءة**جهد الاختزال أم جهد الأكسدة**

Reduction Potential or Oxidation Potential

يعرف الجهد الكهربائي بأنه القدرة على اكتساب شحنة موجبة.

فماذا يعنى القول بأن جهد قطب ما يفوق أو يقل عن جهد قطب

الهيدروجين القياسى بمقدار كذا؟

والجواب ذلك يعنى :

" أن القطب الذي يفوق جهده جهد قطب الهيدروجين هو القطب

الأقدر على اكتساب شحنة موجبة والعكس صحيح".

والمقصود بالعكس :

" أن القطب الذي يقل جهده عن جهد قطب الهيدروجين هو

القطب الأقدر على اكتساب شحنة سالبة".

ولكن ماذا لو أن تعريفنا للجهد الكهربائي هو عكس التعريف

السابق أي أن الجهد الكهربائي هو " القدرة على اكتساب شحنة

سالبة، عندئذ ستتعاكس الأمور تبعاً لذلك.

وهذا يقودنا إلى ضرورة اختيار أحد التعريفين ومن ثم الانطلاق

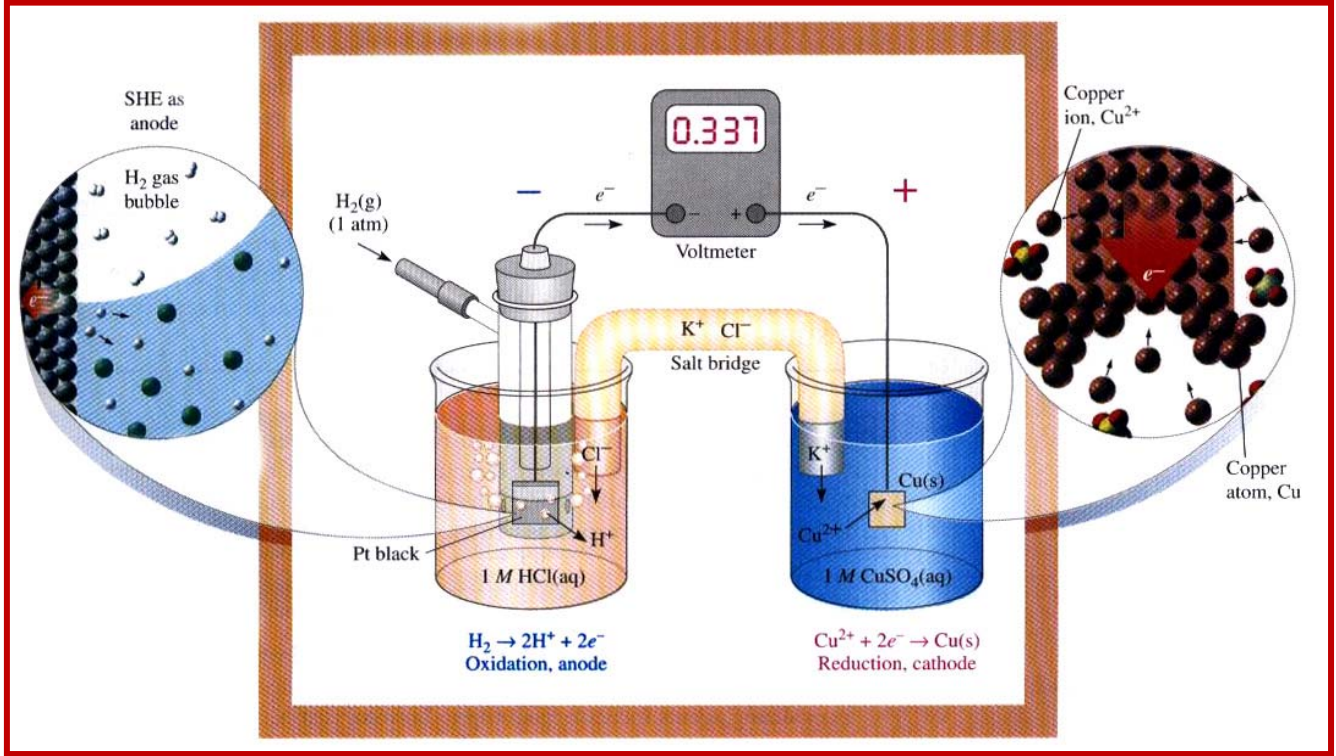
في الحديث عن جهود الأقطاب اعتماداً على الاختيار. **فأي**

التعريفين نختار؟ وللإجابة على هذا السؤال نأخذ مثلاً وليكن قطب

الفصل الثالث : حساب جهد الخلية الجلفانية

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزالي

النحاس المغمور في محلول لأيونات النحاس الثنائي عند الظروف القياسية الموصل بقطب الهيدروجين القياسي.



إن هذا النظام عبارة عن خلية كهروكيميائية وقد وجد أن قوتها

الدافعة تساوي (0.337 V). **فماذا يعني ذلك؟**

- | | |
|-----|--|
| (١) | يمثل هذا الجهد الكهربائي مقدار الفرق بين جهدي القطبين المذكورين. <u>أي أن جهد أحد القطبين يفوق الجهد الآخر بمقدار (0.337 V).</u> <u>ولكن أي القطبين جهده هو الأعلى؟</u> |
| (٢) | اتفق أو اصطلح أو افترض أن <u>جهد قطب الهيدروجين القياسي يساوي صفرًا.</u> 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. <u>فأي القيمتين تمثل جهد قطب النحاس القياسي؟</u> |

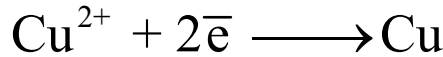
الفصل الثالث : حساب جهد الخلية الجلفانية

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزالي

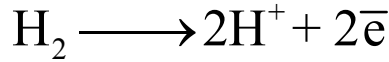
لن يكون بالإمكان الإجابة عن السؤال الأخير ما لم نحدد بالضبط نوع جهد قطب النحاس ذلك الذي نسال عنه. **فهل لجهد قطب النحاس أنواع؟**

الإجابة هي نعم 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 :

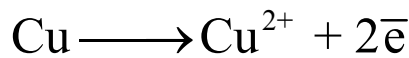


وما سيحدث لقطب الهيدروجين هو عملية الأكسدة التالية :



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

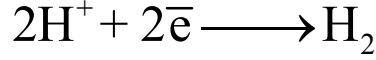
- **أما إن كانت الثانية**، أي أن قطب النحاس أقل قدرة من قطب الهيدروجين على أن تحدث عنده عملية الاختزال فإن ما سيحدث لقطب النحاس هو عملية الأكسدة التالية :



الفصل الثالث : حساب جهد الخلية الجلفانية

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزالي

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 – أنه أقل قدرة أن تحدث عنده عملية الأكسدة.

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

• النتيجة إذاً هي :

| | |
|-----|---|
| (١) | أن جهد قطب النحاس حينما يكون (+ 0.337 V) فهو جهد اختزال لقطب النحاس |
| (٢) | 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.

الفصل الثالث : حساب جهد الخلية الجلفانية

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزالي

- 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 أوالمسؤول 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).

الفصل الثالث : حساب جهد الخلية الجلفانية

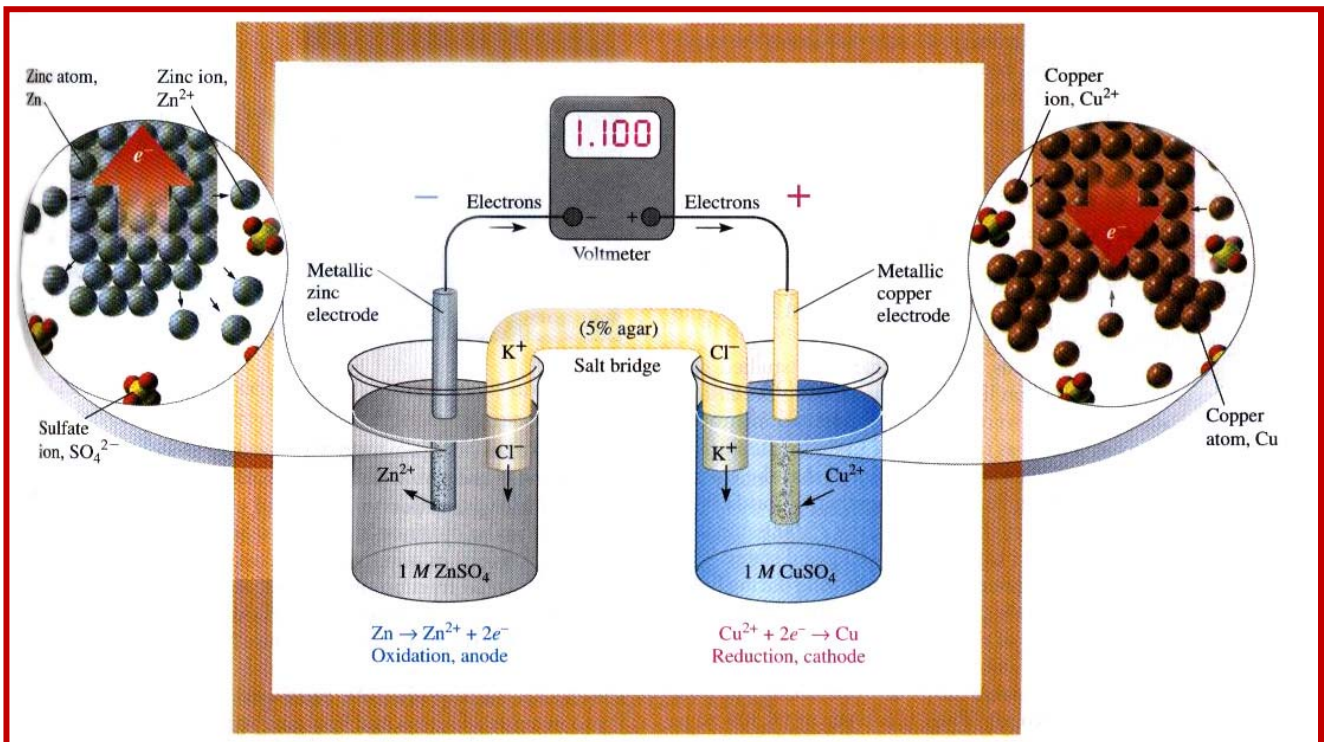
إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزاي

مزيد من القراءة

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؟

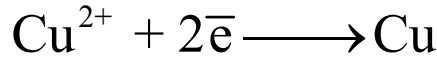
- لنفترض أن لدينا خلية مكونة من قطب النحاس المغمور في أيونات النحاس الثنائي وقطب الخارصين (الزنك) المغمور في أيونات الخارصين الثنائي وذلك عند الظروف القياسية.
- هذه الخلية هي ما يعرف **بخلية دانيال (Daniel cell)**. وعند الظروف القياسية يكون جهد الخلية أو قوتها الكهربائية الدافعة (1.0998 V) أو تقريباً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



الفصل الثالث : حساب جهد الخلية الجلفانية

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزالي

- 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 هو الأقطر من قطب الخارصين/أيونات الخارصين الثنائي على أن تحدث عنده عملية الاختزال التالية :



والثاني هو الأقطر على أن تحدث عنده عملية الأكسدة التالية :



وذلك عند الظروف القياسية.

الفصل الثالث : حساب جهد الخلية الجلفانية

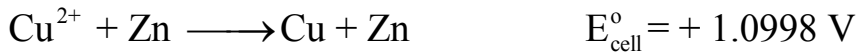
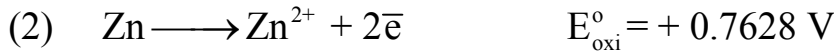
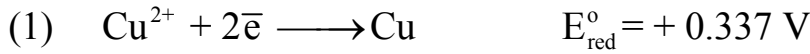
إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزاري

مزید من القراءة

طرق التعبير عن جهود الأقطاب والخلية

ويمكن التعبير عن جهود الأقطاب والخلية بأحد الطريقتين التاليتين :

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 :

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

أن نأخذ للقطبين اللذين تحدث عند أحدهما عملية الاختزال وعند الآخر عملية الأكسدة نفس النوع من الجهد أي إما جهد الأكسدة لهما معاً أو جهد الاختزال لهما معاً. ويكون عندئذ جهد الخلية هو الفرق بين هذين الجهدين، ويعبر عن ذلك بالصورة التالية حسب نوع الجهد المأخوذ :

الطريقة الأولى

الطريقة الثانية

الفصل الثالث : حساب جهد الخلية الجلفانية

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزالي

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 :

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

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.

الفصل الثالث : حساب جهد الخلية الجلفانية

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزالي

مزید من القراءة**اتفاقية الإشارة (Sign Convention)**

- في احد المؤتمرات العلمية المتخصصة في هذا المجال (عقدت باستوكهولم بالسويد) تم التوقيع على اتفاقية علمية تم من خلالها اعتماد واحدة من هذه الطرق.
- والطريقة التي اتفق على اعتمادها هي 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

الفصل الثالث : حساب جهد الخلية الجلفانية

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزالي

دعت إلى أن يتم حساب جهد الخلية الجلفانية من حساب الفرق بين جهدي الاختزال لقطبيها.

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

- ولقد اتفق علمياً أنه في حالة التصميم أو الترميز للخلية الكهروكيميائية فإن القطب الأيمن (الأيمن بالنسبة للقارئ) هو **القطب الذي تحدث عنده عملية الاختزال** دائماً، والقطب الأيسر (الأيسر بالنسبة للقارئ) 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 الهزاري

تطبيقات على حساب جهد الخلية القياسي

مثال (٣-١)

لديك جهود الإختزال القياسية التالية :

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

- (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 :

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

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

| | | |
|---|--------------------|----------------------|
| $Zn(s) \longrightarrow Zn^{2+}(aq) + 2e^{-}$ | oxidation reaction | تفاعل الأكسدة |
| $Cd^{2+}(aq) + 2e^{-} \longrightarrow Cd(s)$ | reduction reaction | تفاعل الإختزال |
| $Zn(s) + Cd^{2+}(aq) \longrightarrow Zn^{2+}(aq) + Cd(s)$ | | التفاعل الكلي للخلية |

الفصل الثالث : حساب جهد الخلية الجلفانية

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزاري

| | |
|--|----------------------------------|
| <p>لحساب جهد الخلية القياسي (E°_{cell}) نتبع العلاقة :</p> $E^{\circ}_{cell} = E^{\circ}_{cathode} - E^{\circ}_{anode}$ $E^{\circ}_{cell} = \left[\underbrace{E^{\circ}_{cathode}}_{Cd} \right] - \left[\underbrace{E^{\circ}_{anode}}_{Zn} \right]$ $E^{\circ}_{cell} = [(- 0.4029)] - [(- 0.7628)]$ $E^{\circ}_{cell} = 0.3599 \text{ V}$ | <p>جهد الخلية القياسي</p> |
|--|----------------------------------|

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

والقياسي تعني :

| | |
|--|-----|
| (١) تركيز المحلولين يساوي الوحدة (1 M) | (١) |
| درجة الحرارة التي تقاس عندها التجربة هي درجة حرارة الغرفة أي (25 °C = 298 K) | (٢) |
| وفي حالة الغازات فإن شروط القياسية تعني أيضاً ضغطاً مقداره (1 atm). | (٣) |

وفي حالة مخالفة الشروط السابقة فإنه لحساب جهد الخلية (E_{cell}) في غير الظروف القياسية نطبق علاقة **نيرنست** التي سندرسها لاحقاً إن شاء الله في الفصل الرابع، وصيغتها الرياضية هي :

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

الفصل الثالث : حساب جهد الخلية الجلفانية

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزالي

حيث أن :

| | |
|---|---|
| R | ثابت الغازات ويساوي (8.314 J/mol. K) |
| T | درجة الحرارة المطلقة (حيث الدرجة المطلقة بالكالفن = الدرجة المئوية + ٢٧٣). |
| Z | عدد المولات المشاركة في التفاعل الكلي (أو تفاعل القطب إذا كان المحسوب هو جهد القطب). |
| F | ثابت فاراداي ويساوي (96500 C). |
| Q | رائز التفاعل |

جهد القطب القياسي (E°)

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

الفصل الثالث : حساب جهد الخلية الجلفانية

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزالي

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**

الاتزان 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

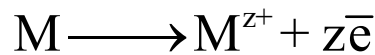
الفصل الثالث : حساب جهد الخلية الجلفانية

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزالي

العكس أي أن الجزيئات تهرب من السائل وتتحول الى البخار حتى يحدث الإتزان. وسنقارن هذا السلوك بالنسبة للمعادن النشطة والأقل نشاطاً المغمورة في محاليلها.

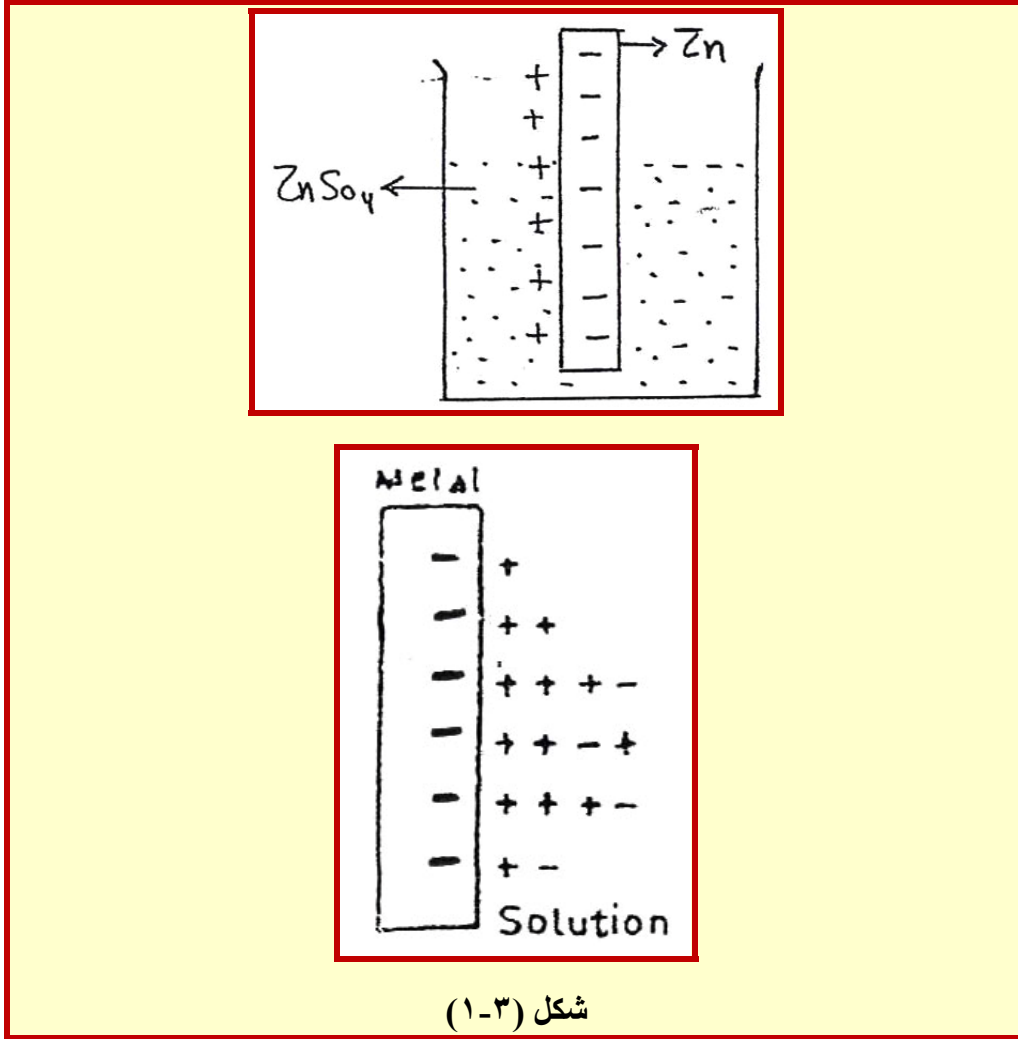
العناصر النشطة

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



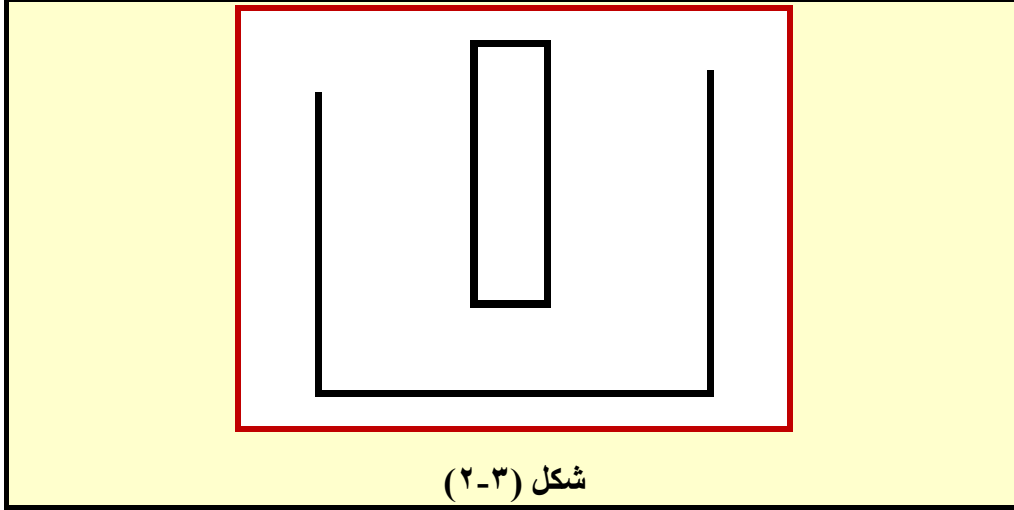
العناصر الأقل نشاطاً

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

الفصل الثالث : حساب جهد الخلية الجلفانية

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزالي

المحلول وتترسب على المعدن وتتكون طبقة مزدوجة من الشحنت الموجبة والسالبة بين المحلول والمعدن كما هو موضح من الشكل (٢-٣).

**شرح السلوك السابق**

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

الفصل الثالث : حساب جهد الخلية الجلفانية

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزالي

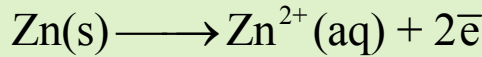
القطب والمحلول وبذلك ينشأ فرق جهد عبر هذه الطبقة الكهربائية ويعرف باسم **جهد القطب** (electrode potential).
وتعتمد إشارة هذا الجهد على الفرق بين الجهد الكيميائي لأيونات الفلز في كل من طبقة القطب والمحلول.

مثال توضيحي

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

■ بسبب أن الجهد الكيميائي لأيونات الخارصين في الشبكة البلورية أكبر

من الجهد لأيونات الخارصين في المحلول، فإن أيونات الخارصين تمر من سطح القطب إلى المحلول تاركة طبقة من الإلكترونات على سطح القطب ويكون التفاعل الحادث هو :

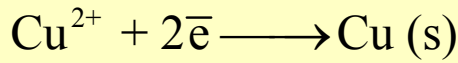


وبذلك تنشأ طبقة كهربائية مزدوجة من الإلكترونات على سطح القطب وأيونات الخارصين الموجبة في المحلول والقريبة من سطح القطب. **ويكون فرق الجهد الناشئ عبر هذه الطبقة هو جهد قطب الخارصين ويكون سالباً** (انظر شكل (٣-١)).

الفصل الثالث : حساب جهد الخلية الجلفانية

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزالي

■ بسبب أن الجهد الكيميائي لأيونات النحاس في المحلول أكبر من الجهد الكيميائي لأيونات النحاس في الشبكة البلورية، فإن أيونات النحاس تتجه إلى سطح قطب النحاس لتتفاعل مع الإلكترونات على سطحه ويطرسب 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

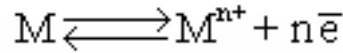
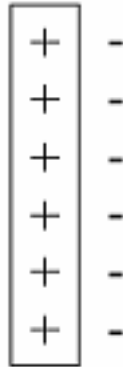
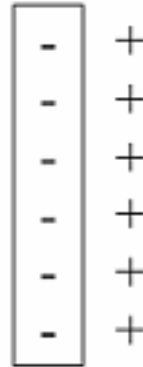
إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزالي

مزيد من القراءة

(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 الاتزان في حالة قطب الخارصين المغمور في محلول كبريتات الخارصين، وقطب نحاس مغمور في محلول أيونات نحاس بالشكل (شكل ٣-٣).

Cu/Cu²⁺Zn/Zn²⁺

شكل (٣-٣)

الفصل الثالث : حساب جهد الخلية الجلفانية

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزالي

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

- فإذا كان ميل ذرات الفلز الى التأين يفوق ميل أيوناته للتحول الى ذرات، كما في حالة الخارصين (Zn) الملامس لمحلول كبريتات الخارصين ($ZnSO_4$)، ف نجد 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)).

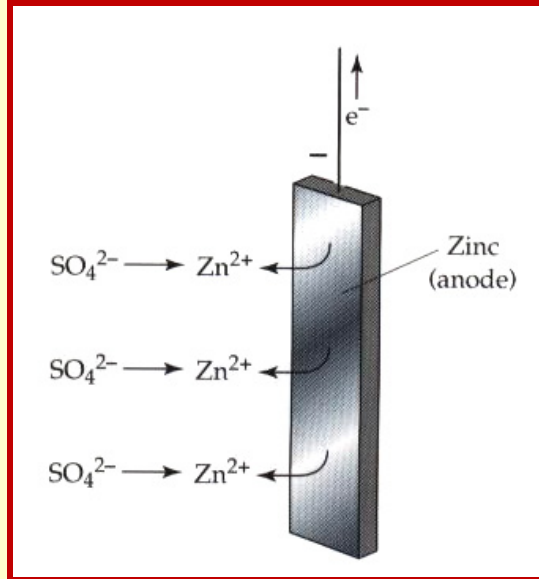


Fig. (3-4) : Anions move toward the anode to neutralize the positive charge of the cations produced in solution when zinc metal is oxidized.

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

الفصل الثالث : حساب جهد الخلية الجلفانية

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزاري

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

مزید من القراءة

نشوء جهد القطب

(Development of Electrode Potential)

- إن الجهد في حقيقة الأمر ما هو إلا طاقة وضع النظام، وحيث أن النظام الذي نتحدث عنه هو نظام كهربائي فإننا لو أخذنا قدرته على اكتساب شحنة كهربائية سالبة مثلاً (أي إلكترون) على أنها هي جهده الكهربائي، فإن القطب – تبعاً لذلك – سيكون ذا جهد كهربائي مرتفع إذا كانت قدرته على اكتساب الشحنة السالبة عالية، في حين إذا كان القطب ذا قدرة منخفضة على اكتساب هذه الشحنة فإنه سيكون ذا جهد كهربائي منخفض. وتبعاً لذلك فإنه كلما كان القطب أكثر سالبية كلما كان أقل جهداً، أي أقل قدرة على اكتساب شحنة كهربائية سالبة.
- ولكن لو أخذنا قدرة القطب على اكتساب شحنة موجبة على أنها هي جهده الكهربائي فإن القطب سيكون ذا جهد مرتفع كلما كان أكثر سالبية والعكس صحيح.
- وحيث أن الكهرباء هي عبارة عن حركة الإلكترونات، وحيث أن الإلكترونات ستتحرك من النقطة الغنية بها إلى النقطة الفقيرة بها، فإنه لكي تكون النقطة الأغنى بالإلكترونات هي الأعلى جهداً كهربائياً والأفقر بالإلكترونات هي الأخفض جهداً كهربائياً، فإنه لا

الفصل الثالث : حساب جهد الخلية الجلفانية

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزالي

بد من تعريف الجهد الكهربائي على أنه القدرة على اكتساب شحنة موجبة.

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

ستحدث العمليتان التاليتان :

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

وبالنسبة لهذه العملية، فإن حدوثها يؤدي إلى ازدياد الشحنة الموجبة في المحلول مقابل ازدياد الشحنة السالبة على القضيب، وأن هذه العملية –

العملية

الأولى

الفصل الثالث : حساب جهد الخلية الجلفانية

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزاري

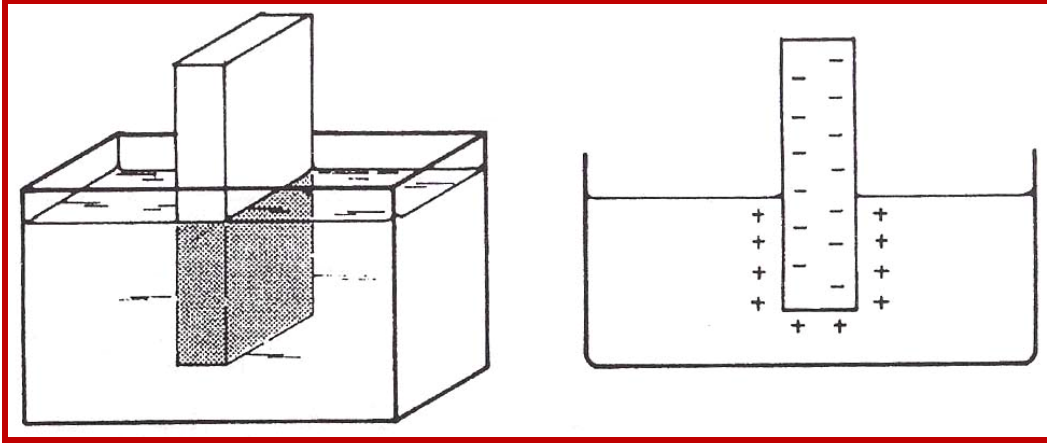
| | |
|--|-------------------------------|
| <p>وإن كان النظام متعادلاً كهربائياً – قد أدت إلى حدوث انفصال في الشحنات الكهربائية وذلك في منطقة الالتقاء أو التماس بين القضيب المعدني والمحلول.</p> | |
| <p>سيحدث ترسيب لأيونات المعدن الموجود في المحلول على سطح القضيب، <u>مغادرة المحلول لتترسب على القضيب على هيئة ذرات باكتساب إلكترونات من القضيب مما يؤدي إلى فقدان المحلول – تدريجياً – مزيداً من الشحنات الموجبة.</u> 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 <u>الإخلاء الأيوني (ion-discharge process).</u> ويمكن أن نلاحظ بالنسبة للعملية الثانية، <u>أن حدوثها يؤدي إلى انخفاض الشحنة السالبة على القضيب مقابل انخفاض الشحنة الموجبة في المحلول،</u> وأن هذه العملية تؤدي أيضاً إلى حدوث انفصال في الشحنات الكهربائية في منطقة التماس.</p> | <p>العملية الثانية</p> |

- وهكذا فأي عملية من العمليتين ستؤدي إلى انفصال الشحنات الكهربائية (charge separation).
- وهذه الشحنات عبارة عن إلكترونات سالبة على سطح القضيب المعدني وأيونات موجبة في المحلول وكلاهما ليس حر الحركة في حدود منطقة الالتقاء المذكورة وذلك بسبب التجاذب الكهربائي الساكن بينهما (electrostatic attraction)، الأمر

الفصل الثالث : حساب جهد الخلية الجلفانية

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزالي

الذي يؤدي إلى تكون غلاف من الأيونات الموجبة أو طبقة منها على طول السطح المعدني. يسمى هذا التوزيع الكهربائي في المنطقة بالطبقة الكهربائية المزدوجة (electrical double layer). ويوضح ذلك الشكل (٣-٥).



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

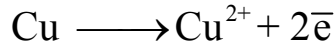
- إنه وعند لحظة غمر القضيب في المحلول حيث لم تكن أي من العمليتين قد شرعت في الحدوث فإن الفرق في الجهد بين القضيب والمحلول يساوي صفراً. ولكن سيؤدي حدوث العملية الأولى إلى حدوث ازدياد في جهد أحدهما وانخفاض في جهد الآخر وسينشأ فرق بين الجهدين وهذا الفرق يتزايد باستمرار حدوث هذه العملية، إلا أن معدل هذا التزايد سيأخذ بالتناقص نتيجة لانخفاض معدل حدوث العملية نفسها كما مر معنا سابقاً. ومن ناحية أخرى فإن العملية الثانية ستؤدي إلى حدوث نفس الأمر ولكن بالاتجاه المعاكس.

الفصل الثالث : حساب جهد الخلية الجلفانية

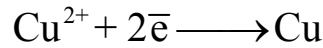
إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزالي

نستنتج من كل ما سبق حدوث عمليتين متعاكستين :

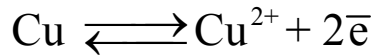
الأولى :



الثانية :

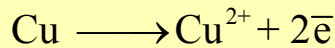


وأن هاتين العمليتين تحدثان بشكل متزامن، وأن سرعة حدوثهما تكون عالية في بداية الأمر ثم تبدأ بالتناقص إلى أن تتساوى سرعتا حدوثهما، وهذا يعني أن محصلة ما يحدث في خاتمة المطاف هو

حدوث توازن تمثله المعادلة التالية :

وسيكون موضع التوازن :

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

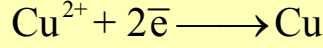


تكون قد حدثت بمعدل أعلى من معدل حدوث **العملية المعاكسة**، وعندئذ **فإن شحنة القضيب ستكون عند التوازن سالبة** وبالتالي يكون جهده قد ازداد عما كان عالية في بداية العملية (حيث أن الجهد هو القدرة على اكتساب الشحنة الموجبة).

الفصل الثالث : حساب جهد الخلية الجلفانية

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزالي

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

مزيد من القراءة

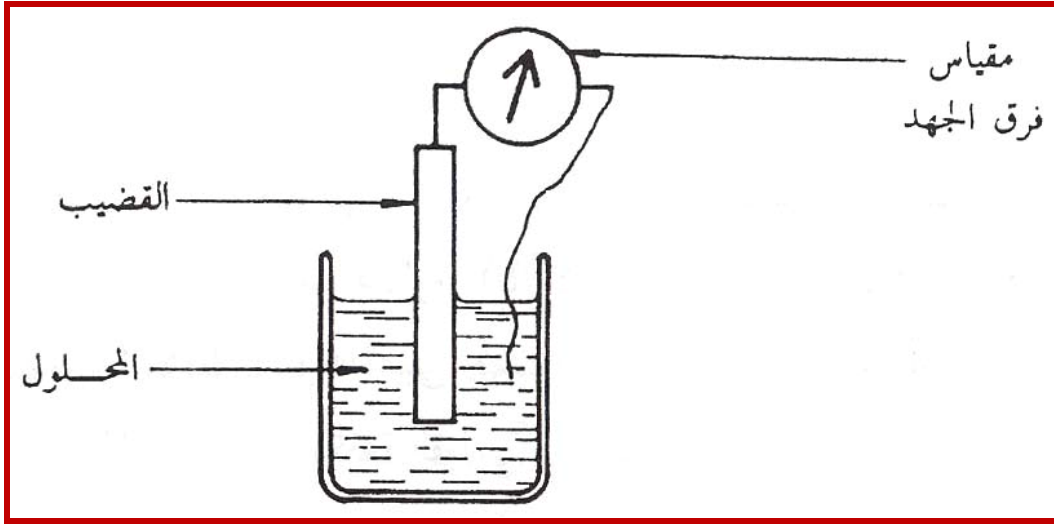
قياس جهد القطب

(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 يعنى 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 الهزاري



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

كيف يتم التغلب على المعضلة السابقة؟

- للتغلب 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**.

الأقطاب القياسية

Standard Electrodes

أولاً : قطب الهيدروجين القياسي

س) مم يتكون قطب الهيدروجين؟

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.

س) متى يوصف قطب الهيدروجين بأنه قياسي؟

يوصف قطب الهيدروجين بأنه قطب قياسي (standard electrode) إذا كان ضغط الغاز يساوي ضغط جوي واحد (1 atm) (عند $25\text{ }^\circ\text{C}$) وفعالية أيونات الهيدروجين تساوي مولاً واحداً (الوحدة)، وذلك عند جميع درجات الحرارة.

ولقد اتفق على أن يعطى جهد الإختزال القياسي له قيمة تساوي

صفرًا.

الفصل الثالث : حساب جهد الخلية الجلفانية

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزالي

س) كيف يمكن باستخدام قطب الهيدروجين القياسي معرفة جهد قطب مجهول قيمته؟

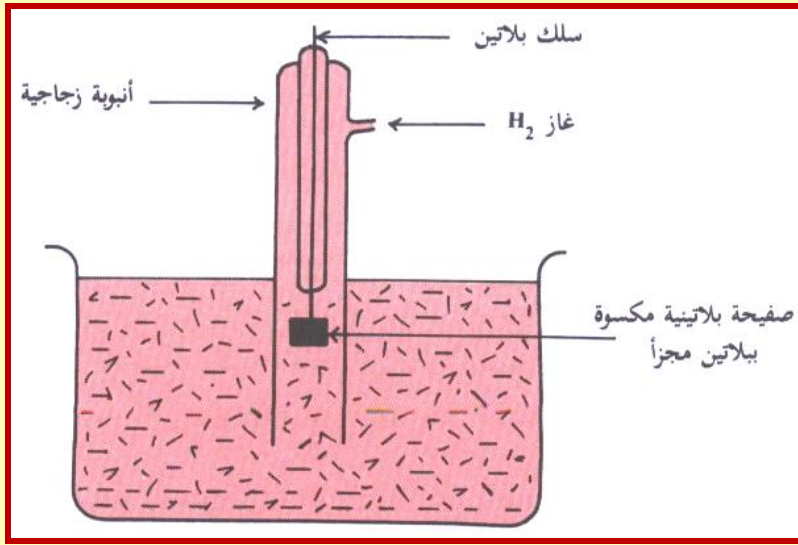
يمكن قياس جهد أي قطب غير معلومة قيمته بتكوين خلية من هذا القطب مع قطب الهيدروجين القياسي، ثم قياس قيمة القوة الدافعة الكهربائية (e.m.f) لهذه الخلية، وحيث أن قيمة جهد قطب الهيدروجين القياسي تساوي الصفر، فعلى هذا فإن قيمة (e.m.f) للخلية تساوي قيمة جهد القطب غير المعلومة قيمته، وتسمى هذه القيمة بالجهد النسبي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

تفاعلات الأكسدة والإختزال لقطب الهيدروجين

| | |
|--|----------------|
| $H_2(g) \longrightarrow 2H^+(aq) + 2e^-$ | تفاعل الأكسدة |
| $2H^+(aq) + 2e^- \longrightarrow H_2(g)$ | تفاعل الإختزال |

الفصل الثالث : حساب جهد الخلية الجلفانية

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزاري



شكل (٧-٣) : قطب الهيدروجين القياسي

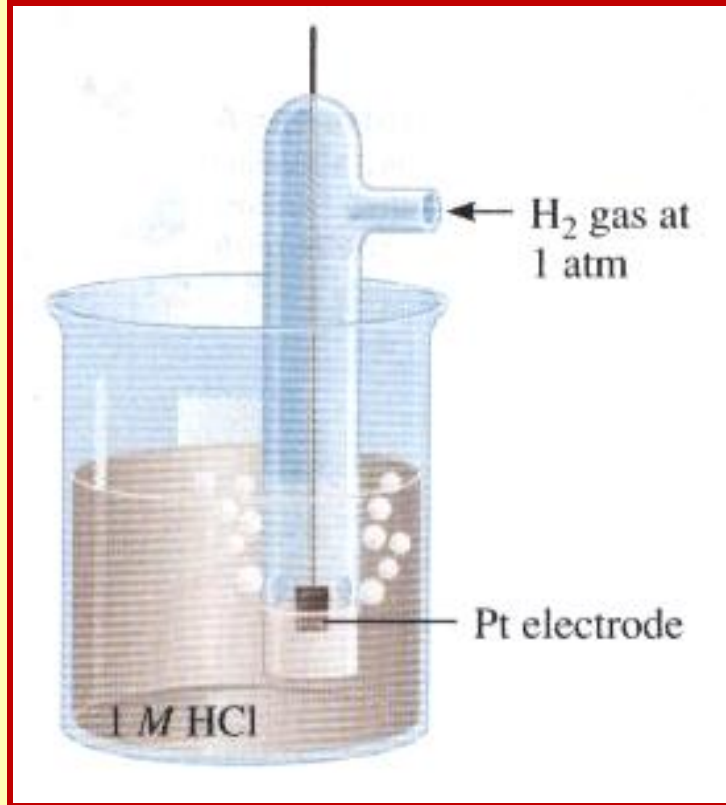


Fig. (3-8) : A hydrogen electrode operating under standard-state conditions. Hydrogen gas at 1 atm is bubbled through a 1 M HCl solution. The platinum electrode is part of the hydrogen electrode.

الفصل الثالث : حساب جهد الخلية الجلفانية

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزاري

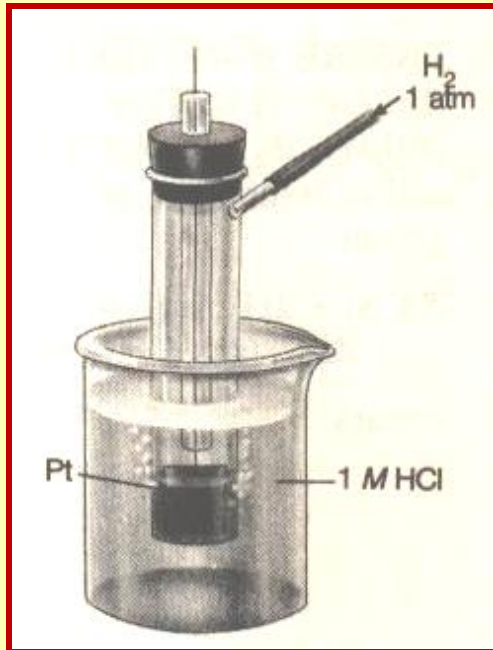


Fig. (3-9) : The standard hydrogen electrode.

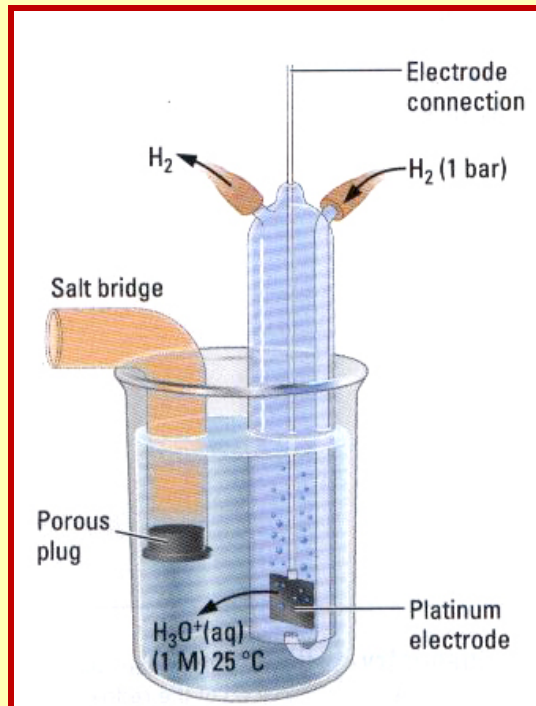


Fig. (3-10) : The standard hydrogen electrode. Hydrogen gas at 1 atm pressure bubbles over an inert platinum electrode that is immersed in a solution containing exactly 1 M H^+ ions at 25 °C. The potential for this electrode is defined as exactly 0 V.

الفصل الثالث : حساب جهد الخلية الجلفانية

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزالي

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 عيوب قطب الهيدروجين القياسي؟

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

| | |
|---|-----|
| <p>(١) <u>صعوبات تواجه تحضير واستعمال قطب الهيدروجين القياسي</u> (فغاز الهيدروجين من الغازات الخطرة بسبب انه قابل للاشتعال ويولد عند اشتعاله طاقة حرارية).</p> | (١) |
| <p>(٢) يمتاز قطب الهيدروجين بأنه حساس للشوائب في المحلول أيًا كانت.</p> | (٢) |
| <p>(٣) 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</p> | (٣) |

الفصل الثالث : حساب جهد الخلية الجلفانية

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزالي

- 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).

س) كيف قيست جهود الأقطاب (المرجعية) القياسية الثانوية؟

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

س) اذكر أمثلة للأقطاب الثانوية القياسية؟

من أمثلة هذه الأقطاب الثانوية القياسية :

| | |
|-----|--|
| (١) | قطب الكالوميل القياسي (calomel electrode). |
| (٢) | قطب الفضة/كلوريد الفضة (القطب الزجاجي glass electrode) والمستخدم في جهاز مقياس الحموضة (pH meter). |
| (٣) | قطب الكوينهيدرون القياسي لقياس pH للمحاليل. |

الفصل الثالث : حساب جهد الخلية الجلفانية

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزاري

الأقطاب القياسية الثانوية الأخرى

(Other Reference Electrode)

ما 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 للاستقطاب (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. |

س) بم تتميز الأقطاب الثانوية عن قطب الهيدروجين القياسي؟

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 للاشتعال |

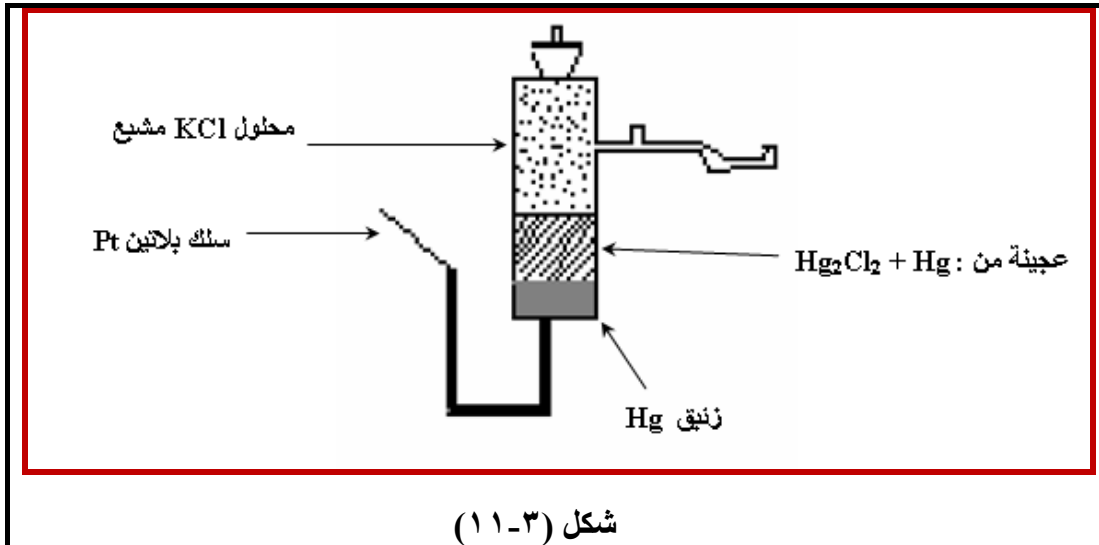
الفصل الثالث : حساب جهد الخلية الجلفانية

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزالي

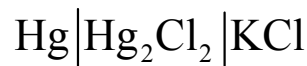
أهم الأقطاب القياسية الثانوية

أولاً : قطب الكالوميل القياسي
(Calomel Reference Electrode)

- **الكالوميل (الاسم التجاري)** هو كلوريد الزئبق الأحادي (Hg_2Cl_2) (كلوريد الزئبقوز)
- **وقطب الكالوميل** يتكون من زئبق بحالة تماس مع الكالوميل مغموراً في محلول يحتوي على أيونات الكلوريد (عادة محلول كلوريد البوتاسيوم) (شكل ٣-١١).



- **ويمكن تمثيل الترميز** لهذا القطب كما يلي :



الفصل الثالث : حساب جهد الخلية الجلفانية

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزالي

فيم يستخدم قطب الكالوميل؟

يستخدم قطب الكالوميل 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.

اشرح مع الرسم تركيب قطب الكالوميل .

يتألف قطب الكالوميل كما في الأشكال (٣-١٢) 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.

س) ما التراكيز لمحلول كلوريد البوتاسيوم والتي يكون جهد**قطب الكالوميل ثابتاً عندها؟**

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

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

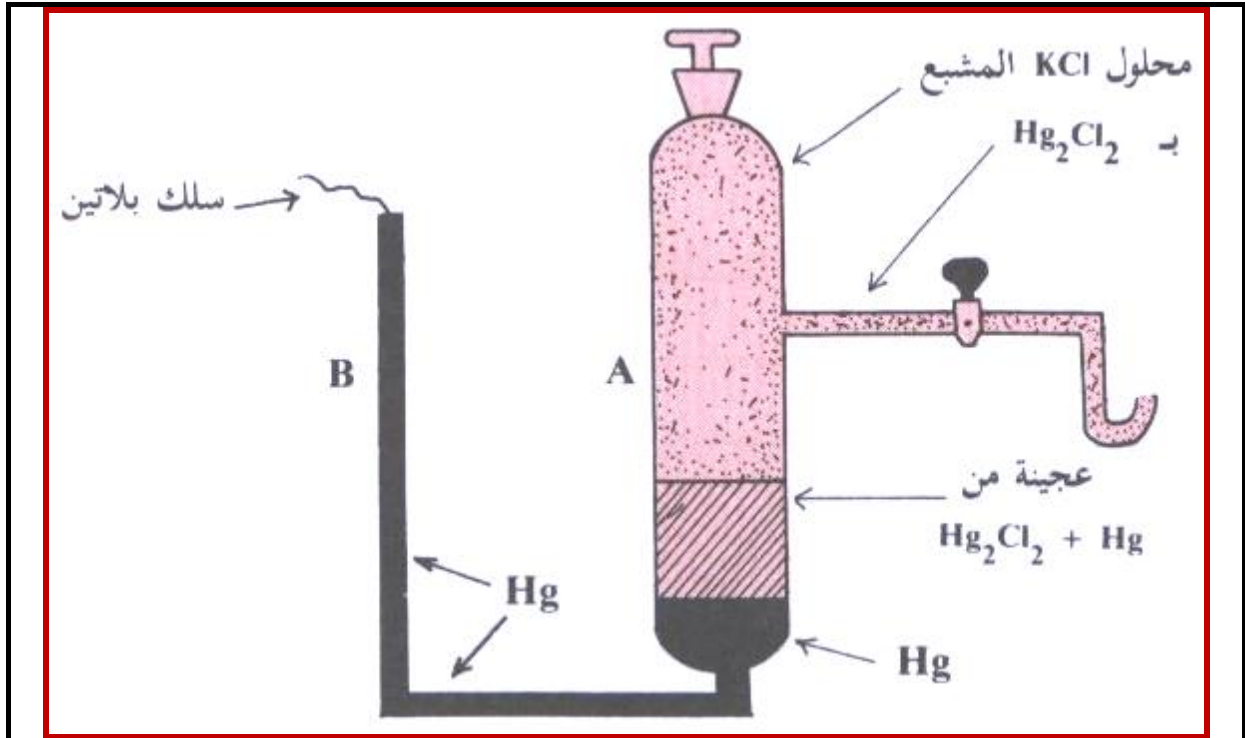
الفصل الثالث : حساب جهد الخلية الجلفانية

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزالي

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)

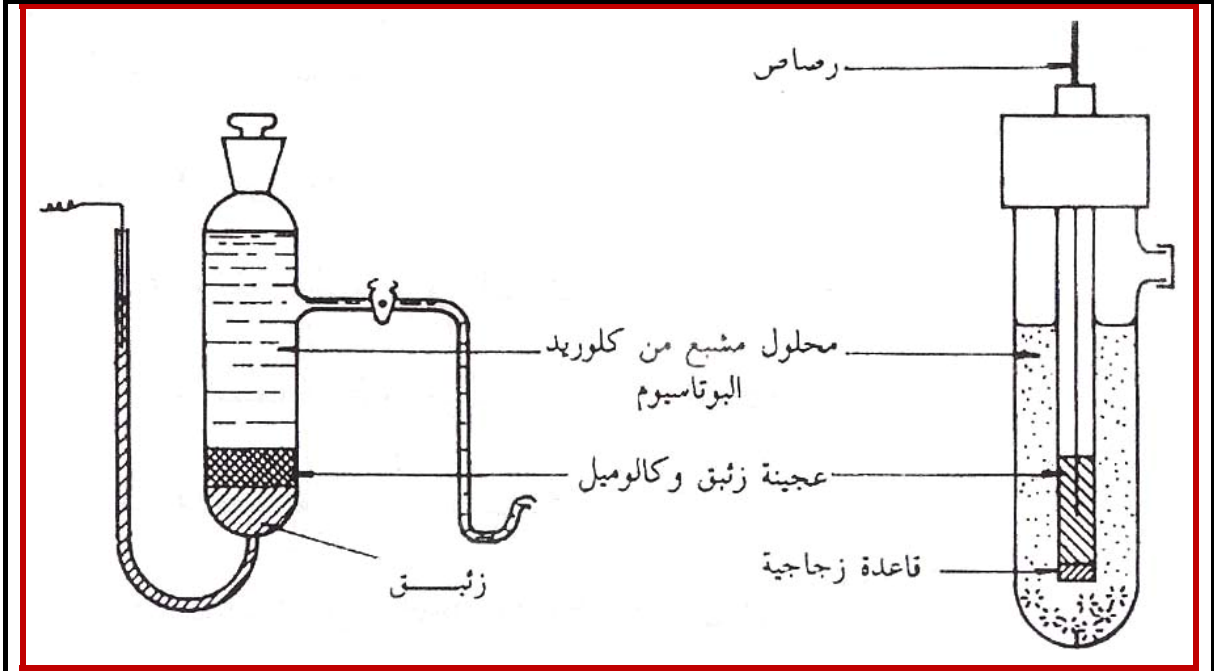
| جهد قطب الكالوميل | تركيز KCl |
|-------------------|----------------|
| 0.2415 V | مشبع saturated |
| 0.2800 V | 1 N |
| 0.3338 V | 0.1 N |



شكل (١٢-٣) : قطب الكالوميل القياسي

الفصل الثالث : حساب جهد الخلية الجلفانية

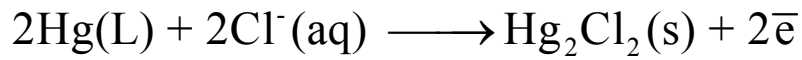
إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزالي



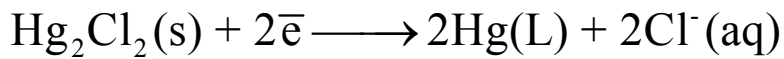
شكل (٣-١٣) : أقطاب كالوميل وفيها يتضح الكالوميل الصلب والزئبق على هيئة عجينة وبحالة تماس مع محلول كلوريد البوتاسيوم ويتم وصلها بالقطب الآخر المراد قياس جهده الكهربائي.

س) ما تفاعلات الأكسدة والاختزال لقطب الكالوميل؟

عندما يكون قطب الكالوميل مصعداً يحدث له تفاعل الأكسدة التالي :



وعندما يكون مهبطاً يحدث له تفاعل الاختزال التالي :



الفصل الثالث : حساب جهد الخلية الجلفانية

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزالي

س) كيف يعين جهد قطب الكالوميل؟

يعين جهد هذا القطب بتوصيله بقطب الهيدروجين وعمل خلية من هذين القطبين، ويكون الترميز لها كما يلي :

**س) ما تفاعلات الأكسدة والاختزال لخلية تتألف من****قطبي الهيدروجين والبلاتين؟**

| | |
|---|-----------------------|
| $\text{H}_2(\text{g}) \longrightarrow 2\text{H}^+(\text{aq}) + 2\bar{e}$ | تفاعل الأكسدة |
| $\text{Hg}_2\text{Cl}_2(\text{s}) + 2\bar{e} \longrightarrow 2\text{Hg}(\text{L}) + 2\text{Cl}^-(\text{aq})$ | تفاعل الاختزال |
| $\text{H}_2(\text{g}) + \text{Hg}_2\text{Cl}_2(\text{s}) \longrightarrow 2\text{H}^+(\text{aq}) + 2\text{Hg}(\text{L}) + 2\text{Cl}^-(\text{aq})$ | التفاعل الكلي |

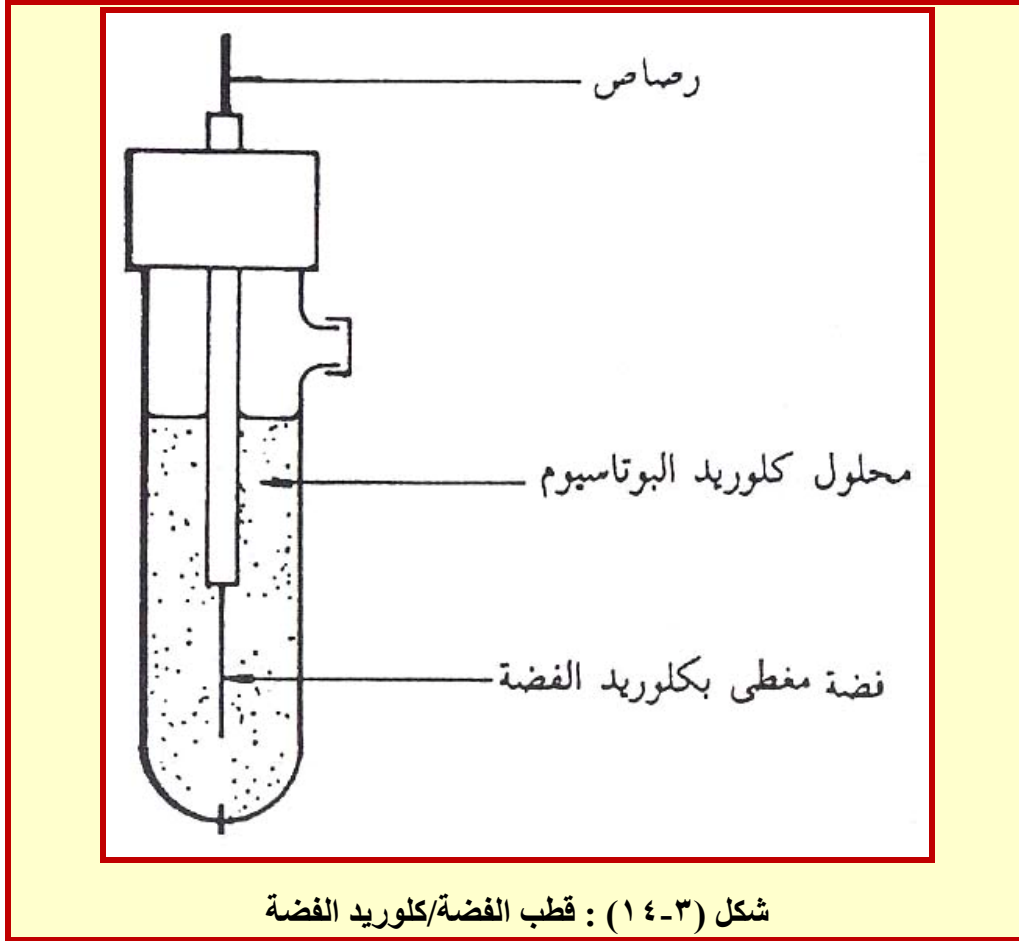
الفصل الثالث : حساب جهد الخلية الجلفانية

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزالي

ثانياً : قطب الفضة / كلوريد الفضة
(Silver/Silver Chloride Electrode)

س) مم يتكون قطب الفضة/كلوريد الفضة مع التوضيح بالرسم

يتكون قطب الفضة/كلوريد الفضة من قضيب فضة محاط بكلوريد فضة صلب مغمور في محلول يحتوي على أيونات الكلوريد (شكل ٣-٤). ويسمى هذا القطب بالقطب الزجاجي.



الفصل الثالث : حساب جهد الخلية الجلفانية

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزالي

س) فيم يستعمل قطب الفضة/ كلوريد الفضة؟

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.

س) على ماذا تعتمد قيمة جهد قطب الفضة/ كلوريد الفضة؟

يعتمد جهد قطب الفضة/كلوريد الفضة على تركيز أيون الكلوريد كما هو الحال في قطب الكالوميل (جدول ٣-٢).

جدول (٢-٣)

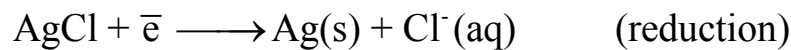
| جهد قطب الفضة/كلوريد الفضة | تركيز KCl |
|----------------------------|----------------|
| 0.200 V | مشبع saturated |
| 0.222 V | 1 N |

س) ما تفاعلات الأكسدة والاختزال لقطب الفضة/كلوريد الفضة؟

عندما يكون قطب الفضة/كلوريد الفضة مصعداً يحدث له تفاعل الأكسدة التالي :



وعندما يكون قطب الفضة/كلوريد الفضة مهبطاً يحدث له تفاعل الاختزال التالي :

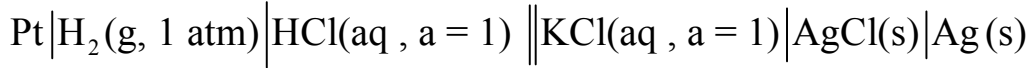


الفصل الثالث : حساب جهد الخلية الجلفانية

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزالي

س) كيف يعين جهد قطب الفضة/كلوريد الفضة؟

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



وتفاعلات الأكسدة والإختزال والتفاعل الكلي لهذه الخلية على

النحو التالي :

| | |
|--|-----------------------|
| $\text{H}_2(\text{g}) \longrightarrow 2\text{H}^+(\text{aq}) + 2\bar{e}$ | تفاعل الأكسدة |
| $2 \times [\text{AgCl} + \bar{e} \longrightarrow \text{Ag}(\text{s}) + \text{Cl}^-(\text{aq})]$ | تفاعل الإختزال |
| $\text{H}_2(\text{g}) + 2\text{AgCl} \longrightarrow 2\text{H}^+(\text{aq}) + 2\text{Ag}(\text{s}) + 2\text{Cl}^-$ | التفاعل الكلي |

الفصل الثالث : حساب جهد الخلية الجلفانية

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزاري

مزيد من القراءة

القطب الزجاجي وقياس الحموضة
(Glass Electrode)

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

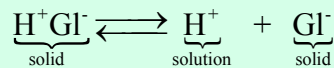
تركيب القطب الزجاجي

يتكون القطب الزجاجي من غشاء زجاجي رقيق ذو حساسية لأيون الهيدروجين (أنظر الأشكال (٣-١٥) - (٣-١٧)) ولا يسمح الغشاء الزجاجي بنفاذ أيونات الهيدروجين من المحلول.

لكن فرق تركيزي أيونات الهيدروجين بين المحلول الخارجي والمحلول داخل القطب يحدث فرقاً في جهد القطب عبر الغشاء الزجاجي. ويحدث فرق الجهد في منطقة من الغشاء الزجاجي التي تتكون من خمسة أجزاء :

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

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

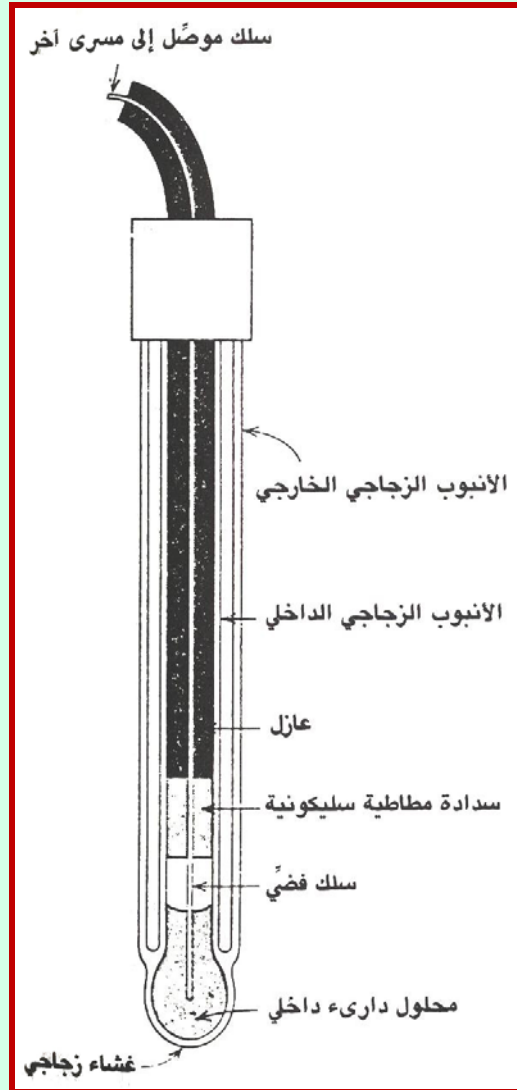


وقد يحدث تبادل لأيون العنصر القلوي في الزجاج بأيون الهيدروجين. ويمر تيار الكهرباء أثناء تحرك أيونات العنصر القلوي من اختلاف تراكيز أيونات الهيدروجين.

الفصل الثالث : حساب جهد الخلية الجلفانية

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزالي

- 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 (١٥-٣) : قطب الزجاج.

الفصل الثالث : حساب جهد الخلية الجلفانية

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزاري

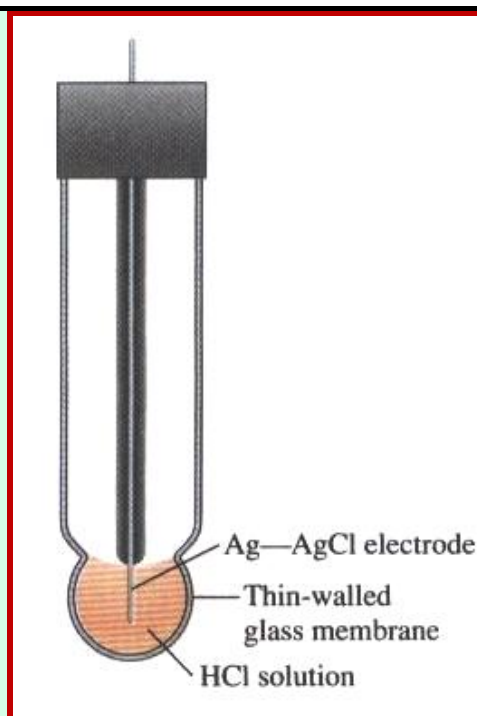


Fig. (3-16) : A glass electrode that is used in conjunction with a reference electrode in a pH meter.

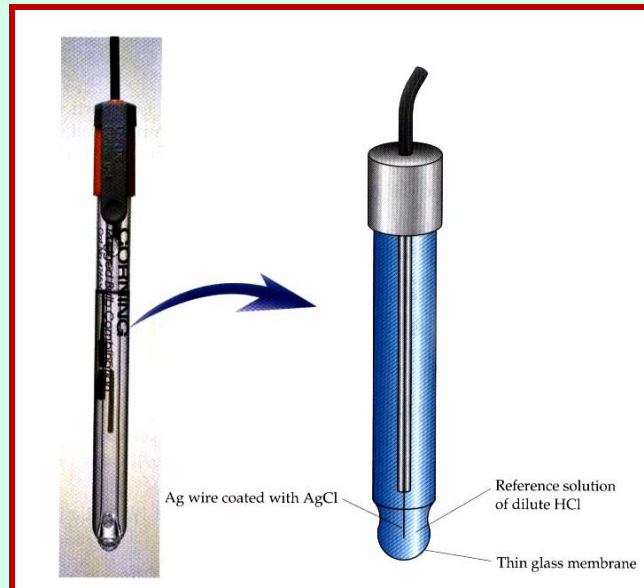


Fig. (3-17) : A glass electrode consists of a silver wire coated with silver chloride that dips into a reference solution of dilute hydrochloric acid. The hydrochloric acid is separated from the test solution of unknown pH by a thin glass membrane. When a glass electrode is immersed in the test solution,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

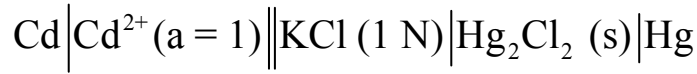
الفصل الثالث : حساب جهد الخلية الجلفانية

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزالي

**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

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

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

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

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

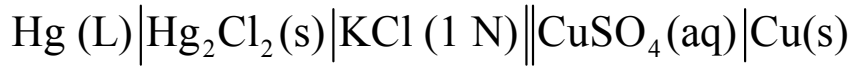
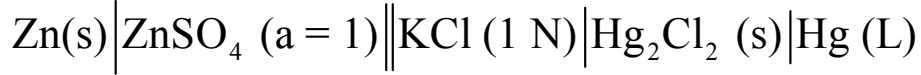
مثال (٣-٣)

للحصول على الجهد القياسي لقطب الخارصين أو النحاس نكون خلية من هذا القطب مع قطب قياسي آخر مثل الكالوميل ثم تقاس

الفصل الثالث : حساب جهد الخلية الجلفانية

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزاري

قيمة (e.m.f) للخلية، وحيث أن قيمة القطب القياسي معلومة فإنه يمكن قياس قيمة الجهد لقطب الخارصين أو النحاس. فإذا علمت أنه تم تكوين الخليتين التاليتين :



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) | خلية (الخارصين – الكالوميل) |
|---|---|
| $\text{Hg (L)} \text{Hg}_2\text{Cl}_2 (s) \text{KCl (1 N)} \text{CuSO}_4 (aq) \text{Cu(s)}$ | $\text{Zn(s)} \text{ZnSO}_4 (a = 1) \text{KCl (1 N)} \text{Hg}_2\text{Cl}_2 (s) \text{Hg (L)}$ |
| $E_{\text{cell}}^{\circ} = E_{\text{Cathode}}^{\circ} - E_{\text{anode}}^{\circ}$ $E_{\text{Cathode}}^{\circ} = E_{\text{cell}}^{\circ} + E_{\text{anode}}^{\circ}$ $E_{\text{Cathode}}^{\circ} = 0.018 + 0.281$ $E_{\text{Cathode}}^{\circ} = 0.299 \text{ V}$ | $E_{\text{cell}}^{\circ} = E_{\text{Cathode}}^{\circ} - E_{\text{anode}}^{\circ}$ $E_{\text{anode}}^{\circ} = E_{\text{Cathode}}^{\circ} - E_{\text{cell}}^{\circ}$ $E_{\text{anode}}^{\circ} = 0.281 - 1.083$ $E_{\text{anode}}^{\circ} = - 0.802 \text{ V}$ |

الفصل الثالث : حساب جهد الخلية الجلفانية

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزاري

مثال (٤-٣)

عند عمل خلية مؤلفة من قطب الكالوميل وقطب الهيدروجين :

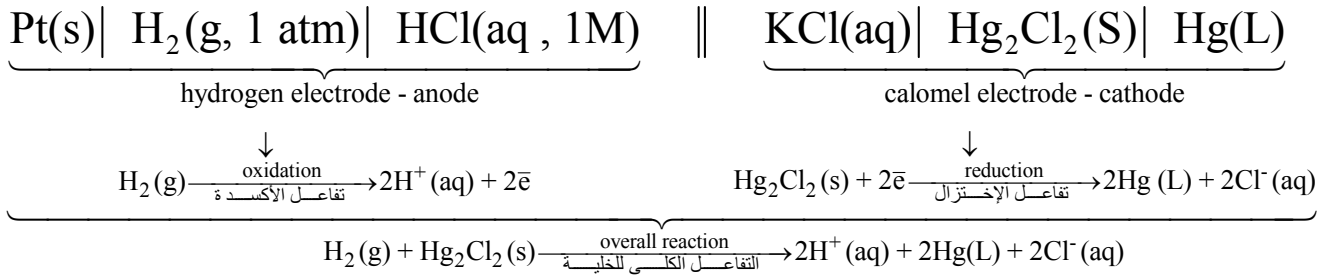


أ) حدد المصعد والمهبط

ب) أكتب تفاعلات الأكسدة والإختزال والتفاعل الكلي.

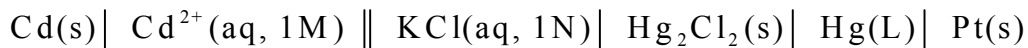
الحل

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 :



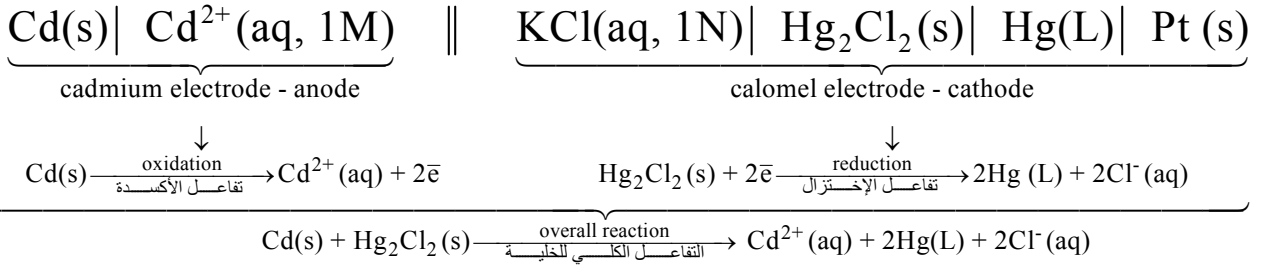
الفصل الثالث : حساب جهد الخلية الجلفانية

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزاري

(أ) أكتب تفاعلات الأكسدة والإختزال والتفاعل الكلي للخلية.

(ب) احسب جهد قطب الكادميوم القياسي E_{Cd}° ، علماً 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 :

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

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

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

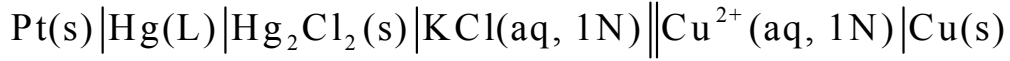
$$E_{Cd}^{\circ} = -0.4154 \text{ V}$$

الفصل الثالث : حساب جهد الخلية الجلفانية

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزاري

مثال (٦-٣)

لديك الخلية التالية المؤلفة من قطبي النحاس والكالوميل :



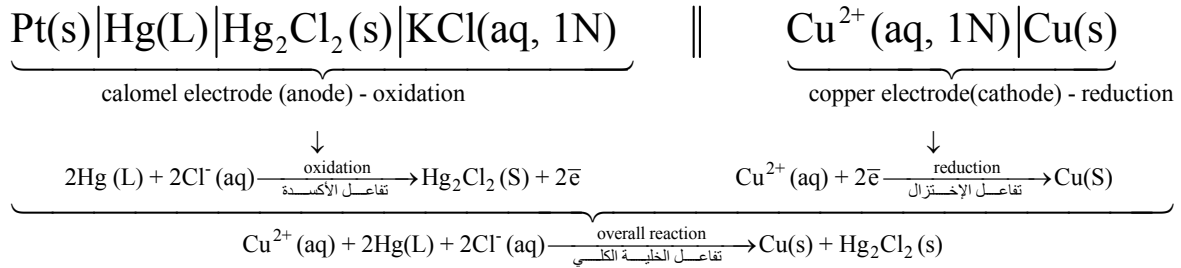
(أ) أكتب تفاعلات الأكسدة والإختزال والتفاعل الكلي للخلية

(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 :

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

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

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

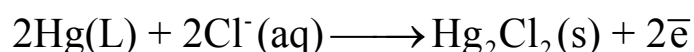
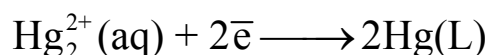
$$E_{\text{Cu}}^{\circ} = 0.3246 \text{ V}$$

الفصل الثالث : حساب جهد الخلية الجلفانية

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزاري

مثال (٧-٣)

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

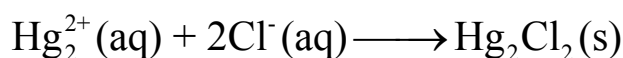
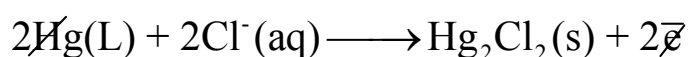
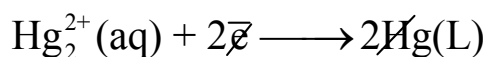


b) Write the cell diagram and draw a schematic picture of the cell and its contents, label the anode and cathode, and indicate the direction of electron flow. Assume that the cell contains a salt bridge filled with a KCl gel.

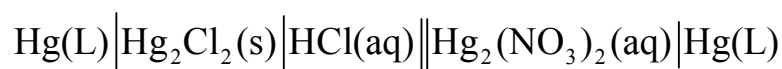
الحل

Answer :

a)

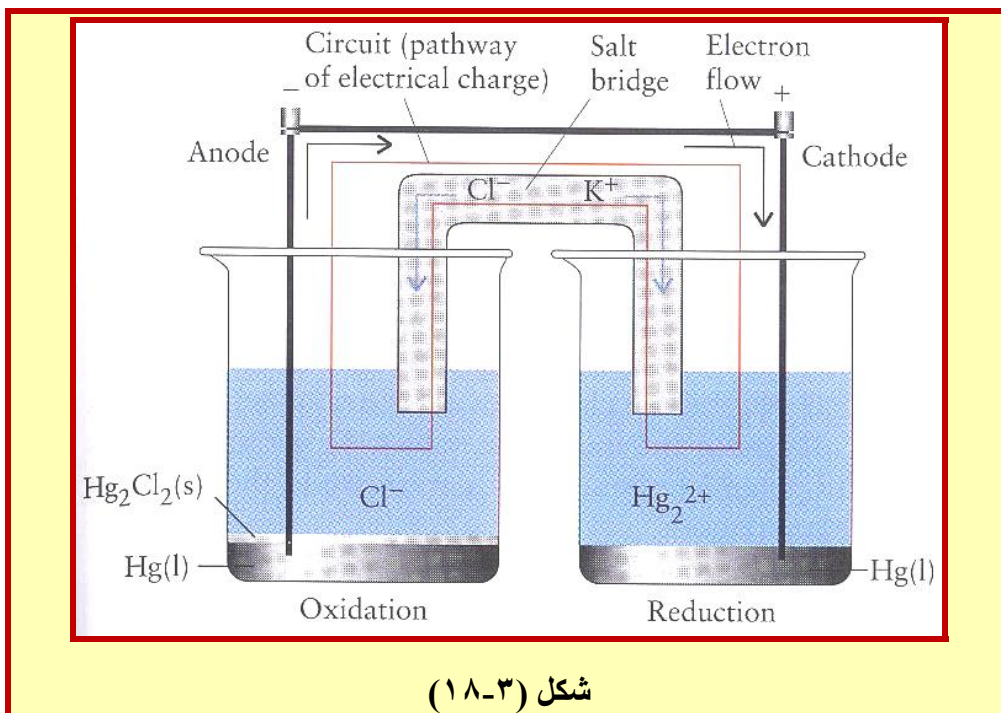


b)



الفصل الثالث : حساب جهد الخلية الجلفانية

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزالي



الفصل الثالث : حساب جهد الخلية الجلفانية

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزاري

السلسلة الكهروكيميائية**Electrochemical Series**

- رتبت جهود الأقطاب القياسية والتي يرمز لها بالرمز (E°) في الجداول بناءً على التناقص في قيم جهود تفاعلات الاختزال أي التزايد في الإيجابية (أنظر جدول ٣-٣)،.
 - وعند كتابة تفاعل أكسدة فإن قيمة الجهد تساوي لما هو مكتوب في جداول الاختزال إلا أنها بعكس الإشارة.
 - وترتيب الجداول بناءً على جهود الاختزال (reduction potential) سبقه ترتيب الجداول بناءً على جهود الأكسدة (oxidation potential) وفيه ترتب الجهود بصورة معاكسة لجهود الاختزال أي يبدأ بالأقطاب الأكثر إيجابية ثم تتناقص قيمة الأكسدة.
 - وتسمى الجداول المؤلفة من جهود اختزال أو جهود أكسدة بالسلسلة الكهروكيميائية، أو سلسلة الإزاحة، أو سلسلة القوة الدافعة الكهربائية.
- ولقد اعتمدت أخيراً جداول الاختزال في مؤتمر عالمي عقد في استكهولم بحيث أن جميع الجهود التي تعطى في المسائل هي جهود اختزال.

الفصل الثالث : حساب جهد الخلية الجلفانية

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزالي

س) إذا أعطيت جهدي الاختزال لعنصرين فأيهما يمثل المهبط

وأيهما يمثل والمصعد عند وجودهما في خلية جلفانية؟

ج) إذا أعطيت عنصرين عرف جهدا اختزالهما، فإن العنصر الذي

جهد اختزاله أكبر يمثل المهبط (cathode)، والعنصر الذي جهد

اختزاله أصغر يمثل المصعد (anode) أي أن :

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

• ولقد تم الاتفاق على أن يكون قطب الهيدروجين هو القطب

المرجع، أي يتم مقارنة جهود الأقطاب مع قطب الهيدروجين،

• وقد تم الاتفاق 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 الهزاري

مزيد من القراءة**جهود الاختزال للأقطاب وتطبيقاتها**

- **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 الاختزال 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 الاختزال 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 [].**

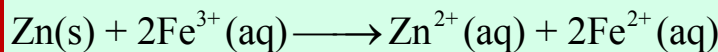
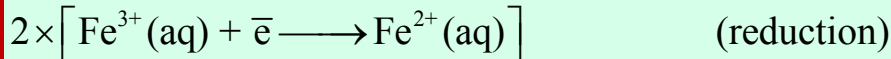
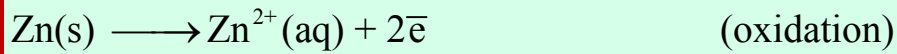
الفصل الثالث : حساب جهد الخلية الجلفانية

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزاري

- 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 الاختزال 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 اختزال الخارصين أكثر سالبية فإن الخارصين يحدث له أكسدة فيتآكل (يذوب، ينحل) ويتحول الى أيونات في المحلول، بينما أيونات الحديدك (Fe^{3+}) يحصل لها اختزال باكتساب الإلكترونات التي منحها الخارصين عند ذوبانه فتنسب على قطب البلاتين (الخامل الذي لا يشارك في تفاعل الأكسدة والإختزال **ومهمته فقط التوصيل**) وتكون التفاعلات على النحو التالي :



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

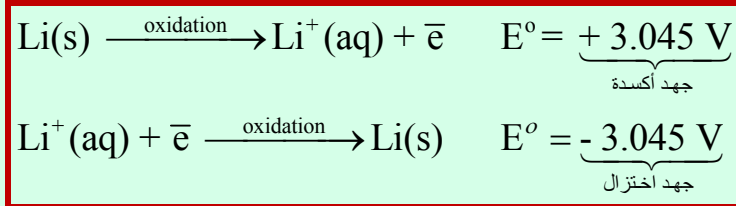
الفصل الثالث : حساب جهد الخلية الجلفانية

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزالي

• وتقسم الخلية الكهروكيميائية الى صنفين، خلية تحليل كهربائي وخلية جلفانية. وكلتاها تتألفان من مصعد تحدث عنده عملية الأكسدة، ومهبط تحدث عنده عملية الاختزال.

• 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 الاختزال لقطب **يساوي جهد الأكسدة إلا أنهما يختلفان في الإشارة.**
مثال توضيحي :



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

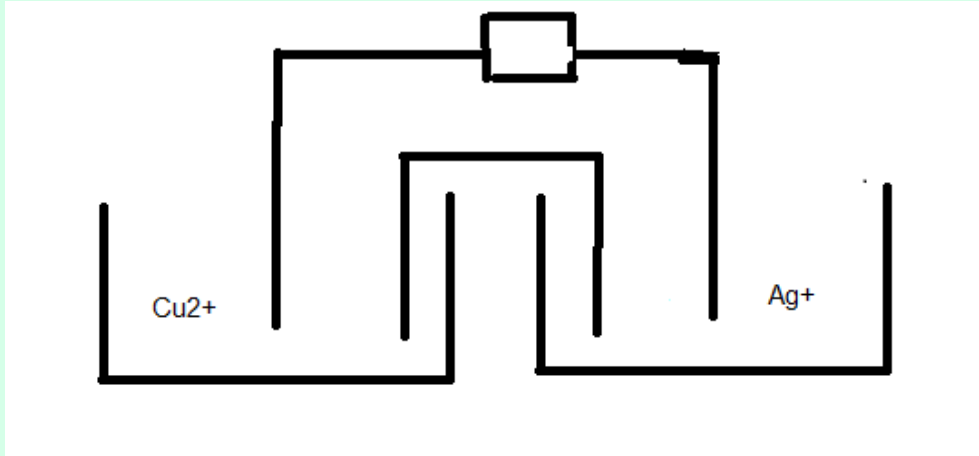
• إن أي عنصر في السلسلة الكهروكيميائية (electrochemical series) يستطيع إزاحة أي عنصر أسفل منه في السلسلة من محلوله. لأن **العنصر الأكثر سالبية عنده القدرة لتكوين أيونات موجبة في المحلول.**

• وإذا أخذنا جهود الاختزال 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

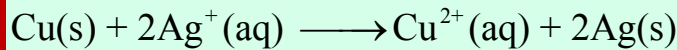
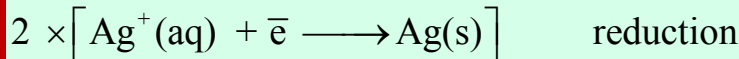
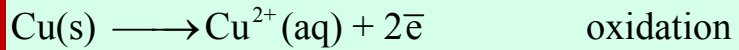
الفصل الثالث : حساب جهد الخلية الجلفانية

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزالي

النحاس الصلب يطرد أيونات الفضة في المحلول والتي تترسب على هيئة ذرات متعادلة صلبة على قطب الفضة (المهبط) بينما قطب النحاس الصلب يذوب في محلوله على هيئة أيونات موجبة (كاتيونات) ويفقد الكتروناته التي تتدفق من منطقة المصعد الى منطقة المهبط عبر أسلاك التوصيل المعدنية (النحاس مثلاً).



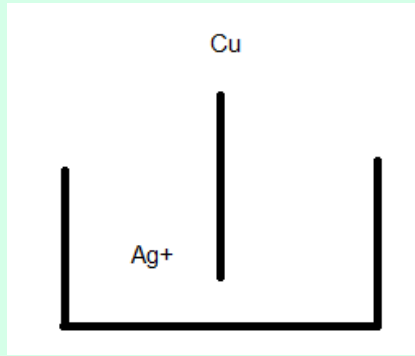
- ويمكن تمثيل التفاعلات في الخلية الجلفانية السابقة على النحو التالي :



- ويمكن أن تحدث نفس التفاعلات إذا غمسنا قطب النحاس (Cu) مباشرة في محلول أيونات الفضة (Ag⁺) ف نجد 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.

الفصل الثالث : حساب جهد الخلية الجلفانية

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزاري



- من هنا فإنه من الخطورة حفظ محاليل أيونات الفضة في أوعية مصنوعة من النحاس أو في أي وعاء مصنوع من معدن له جهد اختزال أكثر سالبية مما لجهد اختزال الفضة لأنه سيحدث نفس الشيء من تلوث محلول أيونات الفضة بذلك المعدن بسبب ذوبانه فيه وترسب أيونات الفضة على سطحه.
- (س) علل : لا يصلح حفظ محلول الفضة في إناء مصنوع من الخارصين أو النحاس؟
اكتب تفاعلات الأكسدة والاختزال.

| إناء مصنوع من الخارصين به محلول الفضة | إناء مصنوع من النحاس به محلول الفضة |
|---------------------------------------|-------------------------------------|
| الأكسدة : | الأكسدة : |
| الاختزال : | الاختزال : |
| التفاعل الكلي : | التفاعل الكلي : |

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 الهزالي

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 |

الفصل الثالث : حساب جهد الخلية الجلفانية

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزاري

| Species | Reduction half-reaction | E°, V |
|--|---|----------|
| Mg ²⁺ /Mg | Mg ²⁺ + 2e ⁻ → Mg | - 2.363 |
| 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 |

الفصل الثالث : حساب جهد الخلية الجلفانية

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزاري

| Species | Reduction half-reaction | E°, V |
|--|--|----------|
| Nb ³⁺ /Nb | $\text{Nb}^{3+} + 3\text{e}^- \longrightarrow \text{Nb}$ | - 1.099 |
| WO ₄ ²⁻ /W | $\text{WO}_4^{2-} + 4\text{H}_2\text{O} + 6\text{e}^- \longrightarrow \text{W} + 8\text{OH}^-$ | - 1.05 |
| PaO ²⁺ /Pa, H ₂ O | $\text{PaO}^{2+} + 4\text{H}^+ + 5\text{e}^- \longrightarrow \text{Pa} + 2\text{H}_2\text{O}$ | - 1.0 |
| Po/H ₂ Po | $\text{Po} + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \longrightarrow \text{H}_2\text{Po}$ | > - 1.00 |
| Se/Se ²⁻ | $\text{Se} + 2\text{e}^- \longrightarrow \text{Se}^{2-}$ | - 0.92 |
| TiO ²⁺ /Ti | $\text{TiO}^{2+} + 2\text{H}^+ + 4\text{e}^- \longrightarrow \text{Ti} + \text{H}_2\text{O}$ | - 0.882 |
| H ₃ BO ₃ /B | $\text{H}_3\text{BO}_3(\text{aq}) + 3\text{H}^+ + 4\text{e}^- \longrightarrow \text{B} + 3\text{H}_2\text{O}$ | - 0.8698 |
| H ₃ BO ₃ /B | $\text{H}_3\text{BO}_3(\text{s}) + 3\text{H}^+ + 3\text{e}^- \longrightarrow \text{B} + 3\text{H}_2\text{O}$ | - 0.869 |
| SiO ₂ /Si | $\text{SiO}_2 (\text{quartz}) + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^- \longrightarrow \text{Si} + 2\text{H}_2\text{O}$ | - 0.857 |
| Ta ₂ O ₃ /Ta | $\text{Ta}_2\text{O}_3 + 10\text{H}^+ + 10\text{e}^- \longrightarrow 2\text{Ta} + 5\text{H}_2\text{O}$ | - 0.812 |
| OH ⁻ /H ₂ | $2\text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- \longrightarrow \text{H}_2 + 2\text{OH}^-$ | - 0.809 |
| Zn ²⁺ /Zn | $\text{Zn}^{2+} + 2\text{e}^- \longrightarrow \text{Zn}$ | - 0.7628 |
| Zn ²⁺ /Zn(Hg) | $\text{Zn}^{2+} + \text{Hg} + 2\text{e}^- \longrightarrow \text{Zn}(\text{Hg})$ | 0.7627 |
| Tl/Tl | $\text{TlI} + \text{e}^- \longrightarrow \text{Tl} + \text{I}^-$ | - 0.752 |
| Cr ³⁺ /Cr | $\text{Cr}^{3+} + 3\text{e}^- \longrightarrow \text{Cr}$ | - 0.744 |
| Te/H ₂ Te (aq) | $\text{Te} + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \longrightarrow \text{H}_2\text{Te}(\text{aq})$ | - 0.739 |
| Te/H ₂ Te (g) | $\text{Te} + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \longrightarrow \text{H}_2\text{Te}(\text{g})$ | - 0.718 |
| SbO ₂ ⁻ /Sb | $\text{SbO}_2^- + 2\text{H}_2\text{O} + 3\text{e}^- \longrightarrow \text{Sb} + 4\text{OH}^-$ | - 0.67 |
| Tl, Br/Tl, Br ⁻ | $\text{TlBr} + \text{e}^- \longrightarrow \text{Tl} + \text{Br}^-$ | - 0.658 |
| Nb ₂ O ₃ /Nb | $\text{Nb}_2\text{O}_3 + 10\text{H}^+ + 10\text{e}^- \longrightarrow 2\text{Nb} + 5\text{H}_2\text{O}$ | - 0.644 |
| U ⁴⁺ /U ³⁺ | $\text{U}^{4+} + \text{e}^- \longrightarrow \text{U}^{3+}$ | - 0.607 |
| As/AsH ₃ | $\text{As} + 3\text{H}^+ + 3\text{e}^- \longrightarrow \text{AsH}_3(\text{g})$ | - 0.607 |
| TlCl/Tl, Cl ⁻ | $\text{TlCl} + \text{e}^- \longrightarrow \text{Tl} + \text{Cl}^-$ | - 0.5568 |
| Ga ³⁺ /Ga | $\text{Ga}^{3+} + 3\text{e}^- \longrightarrow \text{Ga}$ | - 0.529 |
| Sb/SbH ₃ | $\text{Sb} + 3\text{H}^+ + 3\text{e}^- \longrightarrow \text{SbH}_3$ | - 0.510 |
| H ₃ PO ₂ /P | $\text{H}_3\text{PO}_2 + \text{H}^+ + \text{e}^- \longrightarrow \text{P}(\text{white}) + 2\text{H}_2\text{O}$ | - 0.508 |
| H ₃ PO ₃ /H ₃ PO ₂ | $\text{H}_3\text{PO}_3(\text{aq}) + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \longrightarrow \text{H}_3\text{PO}_2(\text{aq}) + \text{H}_2\text{O}$ | - 0.499 |
| S/S ²⁻ | $\text{S} + 2\text{e}^- \longrightarrow \text{S}^{2-}$ | - 0.447 |

الفصل الثالث : حساب جهد الخلية الجلفانية

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزاري

| Species | Reduction half-reaction | E°, V |
|---|--|----------|
| 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 |
| 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 |

الفصل الثالث : حساب جهد الخلية الجلفانية

إعداد / د. عمر بن عبد الله الهزاري

| Species | Reduction half-reaction | E°, V |
|--|---|----------|
| 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 |
| Hg ²⁺ , Hg ⁺ /Pt | Hg ²⁺ + e ⁻ → Hg ⁺ | + 0.91 |
| N ⁵⁺ /N ²⁺ | NO ₃ ⁻ + 4H ⁺ + 3e ⁻ → NO + 2H ₂ O | + 0.96 |
| Pd ²⁺ /Pd | Pb ²⁺ + 2e ⁻ → Pd | + 0.987 |
| Br ⁻ /Br ₂ , Pt | Br ₂ + 2e ⁻ → 2Br ⁻ | + 1.0652 |
| Pt ²⁺ /Pt | Pt ²⁺ + 2e ⁻ → Pt | + 1.2 |
| O/O ²⁻ | O ₂ + 4H ⁺ + 4e ⁻ → 2H ₂ O | + 1.229 |
| Mn ²⁺ , H ⁺ /MnO ₂ , Pt | MnO ₂ + 4H ⁺ + 2e ⁻ → Mn ²⁺ + 2H ₂ O | + 1.23 |
| Tl ³⁺ , Tl/Pt | Tl ³⁺ + 2e ⁻ → Tl ⁺ | + 1.25 |
| MnO ₂ /Mn ²⁺ | MnO ₂ + 4H ⁺ + 2e ⁻ → Mn ²⁺ + 2H ₂ O | 1.28 |
| Cr ³⁺ , Cr ₂ O ₇ ²⁻ , H ⁺ /Pt | Cr ₂ O ₇ ²⁻ + 14H ⁺ + 6e ⁻ → 2Cr ³⁺ + 7H ₂ O | + 1.33 |
| Cl ⁻ /Cl ₂ , Pt | Cl ₂ + 2e ⁻ → 2Cl ⁻ | + 1.3595 |
| Au ³⁺ , Au ⁺ /Pt | Au ³⁺ + 2e ⁻ → Au ⁺ | + 1.402 |
| Pb ²⁺ , H ⁺ /PbO ₂ , Pt | PbO ₂ + 4H ⁺ + 2e ⁻ → Pb ²⁺ + 2H ₂ O | + 1.455 |
| ClO ₃ ⁻ /Cl ₂ | 2ClO ₃ ⁻ + 12H ⁺ + 10e ⁻ → Cl ₂ + 6H ₂ O | + 1.47 |
| Au ³⁺ /Au | Au ³⁺ + 3e ⁻ → Au | + 1.498 |
| Mn ³⁺ , Mn ²⁺ /Pt | MnO ₄ ²⁻ + 8H ⁺ + 5e ⁻ → Mn ²⁺ + 4H ₂ O | + 1.51 |
| Mn ³⁺ , Mn ²⁺ /Pt | Mn ³⁺ + e ⁻ → Mn ²⁺ | + 1.51 |
| Ce ⁴⁺ , Ce ³⁺ /Pt | Ce ⁴⁺ + e ⁻ → Ce ³⁺ | + 1.61 |

الفصل الثالث : حساب جهد الخلية الجلفانية

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزالي

| Species | Reduction half-reaction | E°, V |
|---|--|---------|
| Cl ⁻ /Cl | 2HOCl + 2H ⁺ + 2e ⁻ → Cl ₂ + H ₂ O | + 1.63 |
| SO ₄ ²⁻ , H ⁺ /PbSO ₄ , PbO ₂ , Pb | PbO ₂ + SO ₄ ²⁻ + 4H ⁺ + 2e ⁻ → PbSO ₄ + 2H ₂ O | + 1.682 |
| Au ⁺ /Au | Au ⁺ + e ⁻ → Au | + 1.691 |
| O ⁻¹ /O ⁻² /Pt | H ₂ O ₂ + 2H ⁺ + 2e ⁻ → 2H ₂ O | + 1.776 |
| Co ³⁺ , Co ²⁺ /Pt | Co ³⁺ + e ⁻ → Co ²⁺ | + 1.808 |
| S ₂ O ₈ ²⁻ /SO ₄ ²⁻ | S ₂ O ₈ ²⁻ + 2e ⁻ → 2SO ₄ ²⁻ | + 2.00 |
| O/O ²⁻ | O ₃ + 2H ⁺ + 2e ⁻ → O ₂ + H ₂ O | + 2.07 |
| H ⁻ /H ₂ , Pt | H ₂ (g) + 2e ⁻ → 2H ⁻ (aq) | + 2.2 |
| Hg ₂ Cl ₂ /Hg, Cl ⁻ | Hg ₂ Cl ₂ (s) + 2e ⁻ → 2Hg(L) + 2Cl ⁻ (aq) | + 2.27 |
| F ⁻ /F ₂ , Pt | F ₂ (g) + 2e ⁻ → 2F ⁻ (aq) | + 2.87 |

الفصل الثالث : حساب جهد الخلية الجلفانية

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزالي

ملحوظات هامة على السلسلة الكهروكيميائية

| | |
|---|-----|
| <p>كلما نقصت جهود الاختزال 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 $(E_{Li}^{\circ} = - 3.045)$.</p> | (١) |
| <p>كلما قلت قيمة جهد الاختزال كلما زادت قوة المادة كعامل مختزل</p> | (٢) |
| <p>كلما زادت قيم جهود الاختزال 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 $(E_{F_2}^{\circ} = + 2.87)$.</p> <p>كلما زاد قيمة جهد الاختزال كلما زادت قوة المادة كعامل مؤكسد</p> | (٣) |
| <p>في أي نظام (خلية كهروكيميائية) يحتوي على قطبين، فإن القطب ذو جهد الاختزال الأكبر يمثل المهبط، ويمثل إلى جهة اليمين في هندسة الخلية، بينما القطب ذو جهد الاختزال الأصغر فيمثل المصعد، ويمثل إلى الجهة اليسار.</p> | (٤) |

الفصل الثالث : حساب جهد الخلية الجلفانية

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزالي

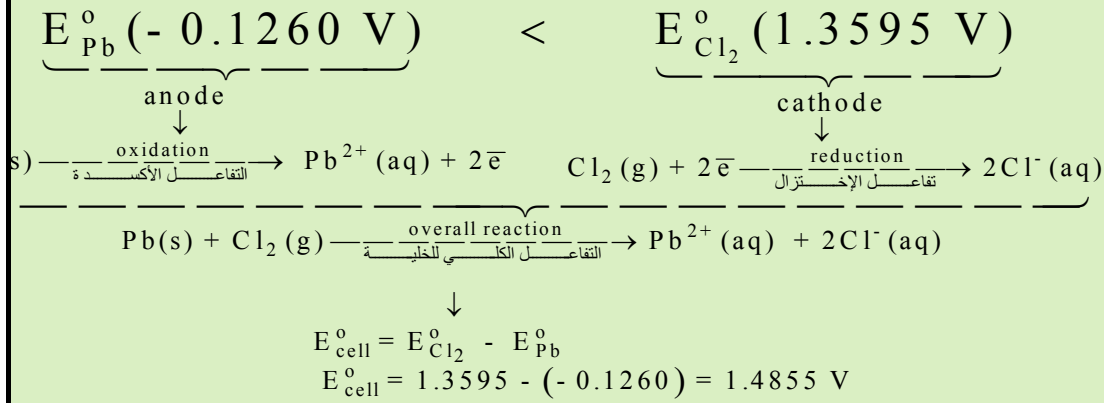
يحدد القطب الذي يحدث له أكسدة والذي يحدث له اختزال من خلال قيم جهود الاختزال وفقاً للعلاقة التالية :

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

فلو كان لدينا قطبا الرصاص والكلور، وكانت جهودهما الاختزالية :

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

فلاحظ أن :



إذا كانت قيمة جهد الاختزال للقطب بالموجب فإنه مقارنة بأيون الهيدروجين (الذي جهد اختزاله يساوي الصفر) **يصبح هذا القطب سهل الاختزال** (إذا كان على صورة أيونات) و**صعب 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 الهزاري

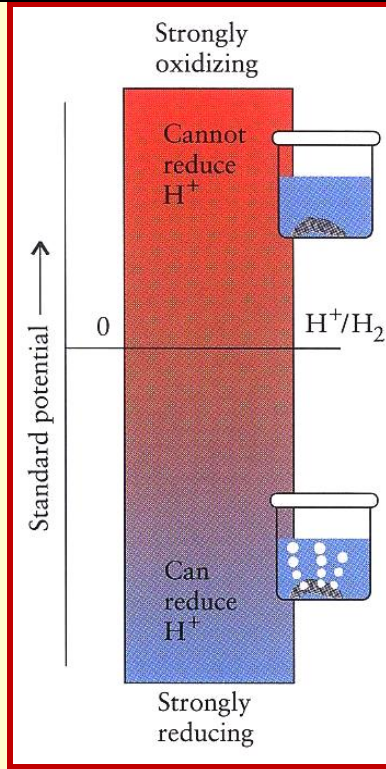


Fig. (3-19) : The significance of standard potentials. Only couples with negative standard potentials (and hence lying below hydrogen) can reduce hydrogen ions to hydrogen gas. The reducing power increases as the standard potential becomes more negative.

مثال توضيحي

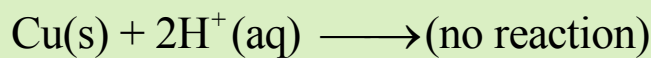
على سبيل المثال النحاس الذي جهد اختزاله $(E^{\circ}_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}} = + 0.337 \text{ V})$ لا

يستطيع طرد الهيدروجين (من محاليله والذي يكون على صورة أيونات

هيدروجين H^+) لأن جهد اختزال النحاس أكبر من الصفر :



أو



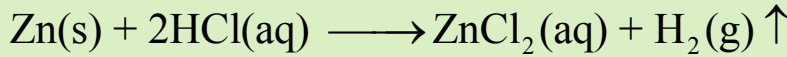
الفصل الثالث : حساب جهد الخلية الجلفانية

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزالي

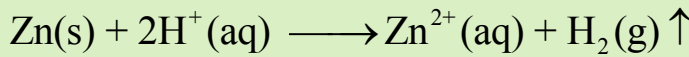
إذا كانت قيمة **جهد الاختزال للقطب بالسالب** (أصغر من الصفر) فإنه مقارنة بأيون الهيدروجين (الذي جهد اختزاله يساوي الصفر) **يصبح صعب الإختزال (إذا كانت على صورة أيونات) وسهل التأكسد (إذا كان على صورة صلبة أو أيونية لها أكثر من تكافؤ)** ولذلك يصبح أكثر نشاطاً من الهيدروجين، أي يستطيع أن يحل محل الهيدروجين في مركباته مثل الماء والأحماض في الظروف العادية.

مثال توضيحي

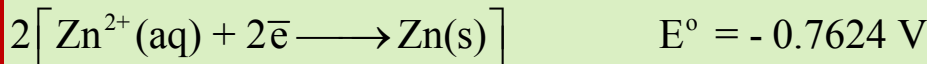
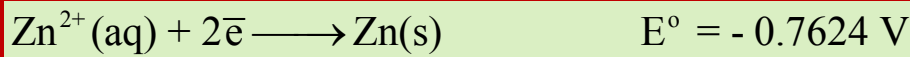
على سبيل المثال الخارصين (الزنك Zn) الذي جهد اختزاله ($E_{Zn}^{\circ} = -0.7624 \text{ V}$) يستطيع طرد الهيدروجين (من محاليله والذي يكون على صورة أيونات هيدروجين H^{+}) لأن جهد اختزال الخارصين أصغر من الصفر :



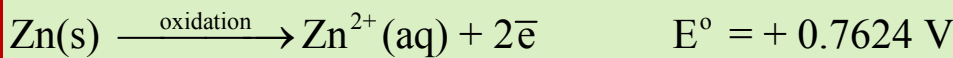
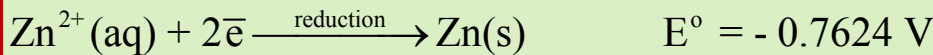
أو



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



يختلف جهد الأكسدة عن جهد الاختزال في الإشارة فقط :



الفصل الثالث : حساب جهد الخلية الجلفانية

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزاري

| | |
|---|------|
| <p>الفرق بين جهد المهبط القياسي وجهد المصعد القياسي يعبر عن جهد الخلية. <u>وجهد الخلية هو مقياس لقدرة الخلية على القيام بجهد كهربائي، أو هو مقياس لقدرة المواد المتفاعلة على التفاعل عند الشروط القياسية.</u></p> | (١٠) |
| <p>الشروط القياسية هي :</p> <p>أ) تركيز المحلول الوحدة</p> <p>ب) درجة الحرارة (25 °C)</p> <p>ج) ضغط الغازات (1 atm)</p> | (١١) |

الفصل الثالث : حساب جهد الخلية الجلفانية

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزالي

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 ($R = 8.314 \text{ J/mol K}$)T : درجة الحرارة المطلقة بالكالفن ($K = ^{\circ}\text{C} + 273$)

z : عدد الإلكترونات المشاركة في التفاعل (سواء تفاعل أكسدة أو

اختزال أو تفاعل كلي بعد توحيد المعاملات في معادلتَي الأكسدة والاختزال).

الفصل الثالث : حساب جهد الخلية الجلفانية

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزالي

F : ثابت فاراداي ($1 F = 96500$)

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

ln : اللوغاريتم الطبيعي (ويكافئ بقية اللوغاريتم العشري $(\ln = 2.303 \log_{10})$).

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

الفصل الثالث : حساب جهد الخلية الجلفانية

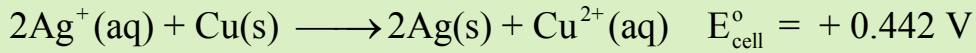
إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزالي

دلالة قيمة جهد الخلية

تدل قيمة جهد الخلية على قابلية المواد المتفاعلة لتكوين مواد ناتجة

(١) إذا كانت قيمة جهد الخلية بالموجب ($E_{\text{cell}} = +$) فإن التفاعل يكون

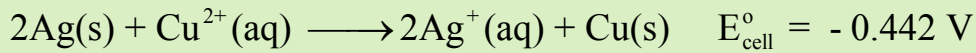
تلقائياً (spontaneous) أي أن اتجاه الإلكترونات يكون من اليسار إلى اليمين، أي يحدث التفاعل كما هو مكتوب في معادلة التفاعل المعطاة بالمسألة كما في المعادلة التالية :

(٢) إذا كانت قيمة جهد الخلية بالسالب ($E_{\text{cell}} = -$) فإن التفاعل يكون غير

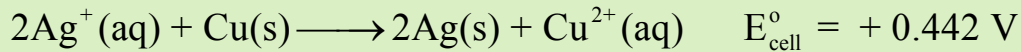
تلقائي (non spontaneous) أي أن اتجاه الإلكترونات يكون من اليمين إلى اليسار، أي يحدث التفاعل عكس ما هو مكتوب في معادلة التفاعل المعطاة بالمسألة.

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.

الفصل الثالث : حساب جهد الخلية الجلفانية

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزاري

مثال (٣-٨)

لديك الخلية التالية :

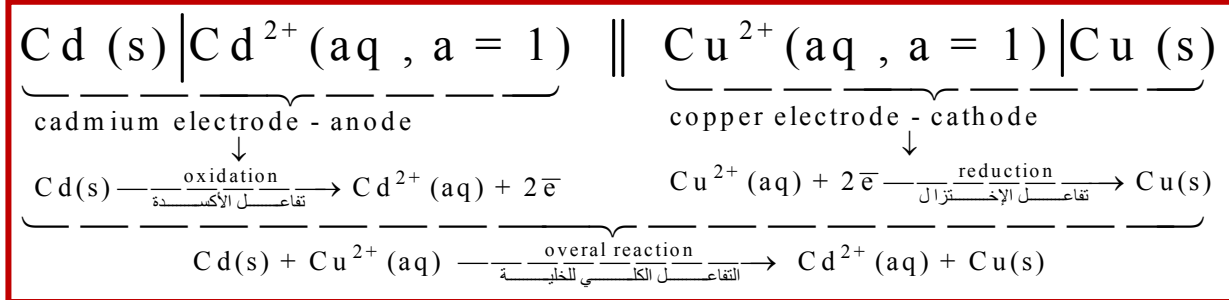


عند درجة حرارة (298 K)، فإذا علمت أن جهود الاختزال القياسية هي :

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

أكتب تفاعل الخلية واحسب جهدها.

الحل :



ولحساب جهد الخلية نتبع العلاقة :

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

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

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

الفصل الثالث : حساب جهد الخلية الجلفانية

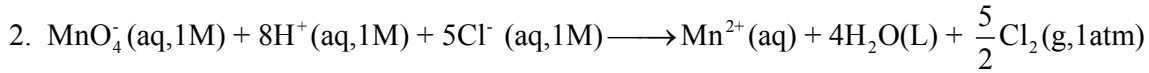
إعداد / د. عمر بن عبد الله الهزاري

مثال (٩-٣)

لديك الجهود الإختزالية القياسية التالية :

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

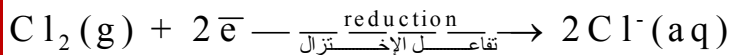
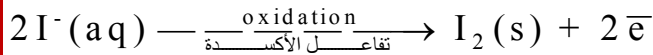
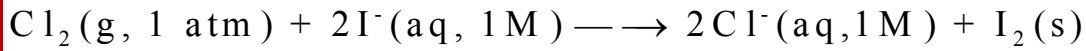
أ) أكتب تفاعلات الأكسدة والإختزال من معادلة التفاعل الكلي للتفاعلين (١، ٢) التاليين :



ب) احسب جهد الخلية القياسي.

الحل

بالنسبة للمعادلة (١) :



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

$$E^{\circ}_{cell} = E^{\circ}_{Cl_2} - E^{\circ}_{I_2}$$

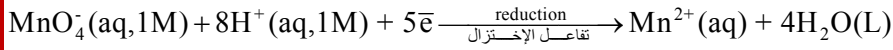
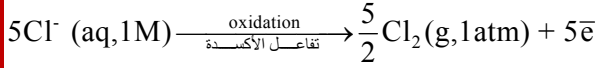
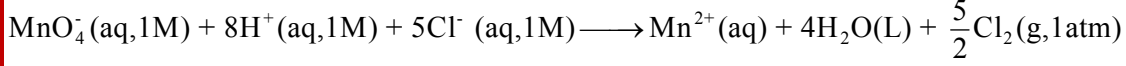
$$E^{\circ}_{cell} = 1.3595 - 0.5360$$

$$E^{\circ}_{cell} = 0.8235 \text{ V}$$

الفصل الثالث : حساب جهد الخلية الجلفانية

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزاري

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

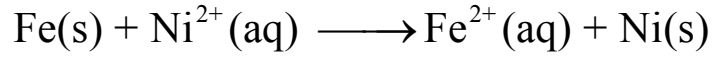
- عندما يكون لدينا معادلة فإننا نحدد قطب المصدر أو المهبط بناءً على المعادلة وليس على قيم جهود الاختزال المعطاة.
- وقد توافق المعادلة نفس دلالات قيم جهود الاختزال القياسية وقد تخالفها.
- وعند موافقتها لها فإن جهد الخلية تكون قيمته بالموجب ويوصف التفاعل بأنه تلقائي الحدوث.
- أما عندما يكون جهد الخلية بالسالب فيوصف التفاعل المعطى بأنه غير تلقائي.

الفصل الثالث : حساب جهد الخلية الجلفانية

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزاري

مثال (١٠-٣)

أرسم الخلية الكهروكيميائية التي يحدث فيها التفاعل التالي :



ثم بين:

(أ) المصعد والمهبط واتجاه حركة الإلكترونات على الرسم.

(ب) التفاعلات الحادثة على كل قطب.

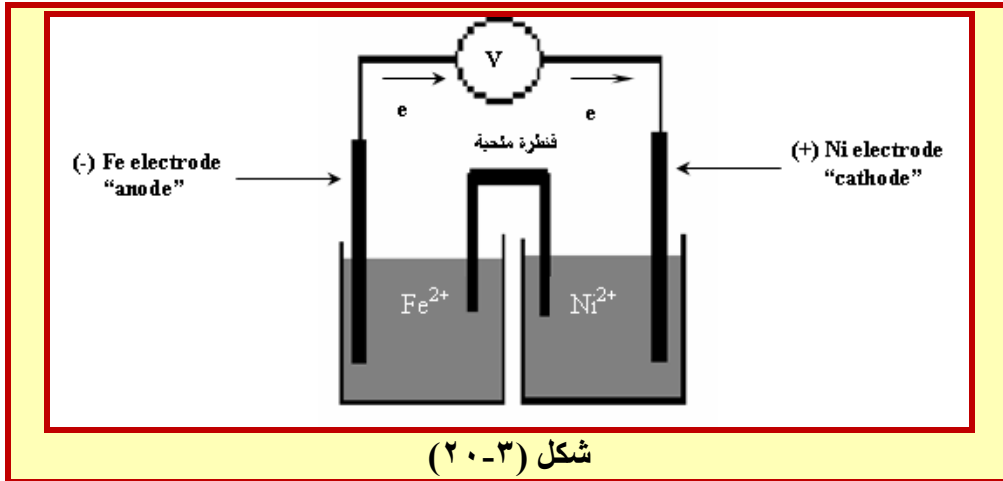
(ج) الجهد القياسي للخلية علماً بأن جهد الإختزال القياسي :

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

(د) هل التفاعل تلقائي أم لا؟ ولماذا؟

الحل

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



الفصل الثالث : حساب جهد الخلية الجلفانية

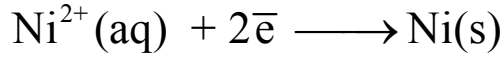
إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزاري

(ب) التفاعلات الحادثة عند الأقطاب :

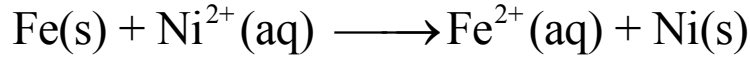
(١) عند قطب المصعد (الحديد) يحدث تفاعل الأكسدة :



(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)

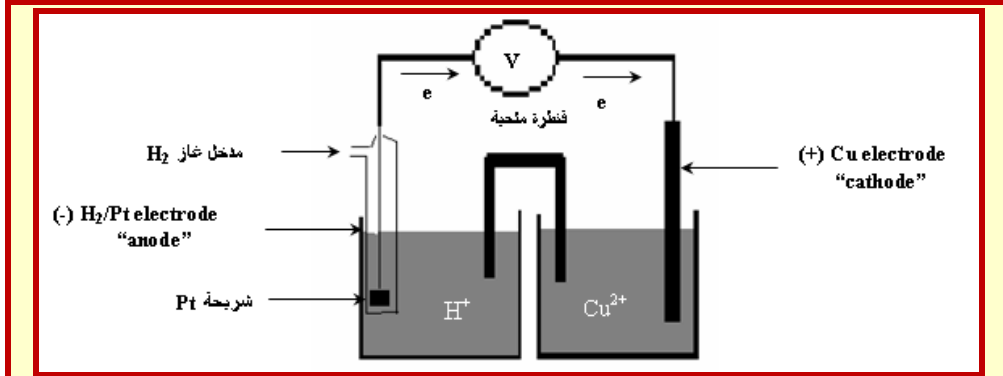
أرسم نموذجاً لخلية كهروكيميائية (جلفانية) مكونة من قطب النحاس (II)، ومن غاز الهيدروجين في محلول حمض الكبريت، فإذا كان جهد الإختزال القياسي للنحاس هو ($E_{\text{Cu}}^{\circ} = +0.34 \text{ V}$)، فاكتب التفاعلات الحادثة عند كل قطب في الظروف القياسية. واحسب الجهد القياسي للخلية.

الفصل الثالث : حساب جهد الخلية الجلفانية

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزاري

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.

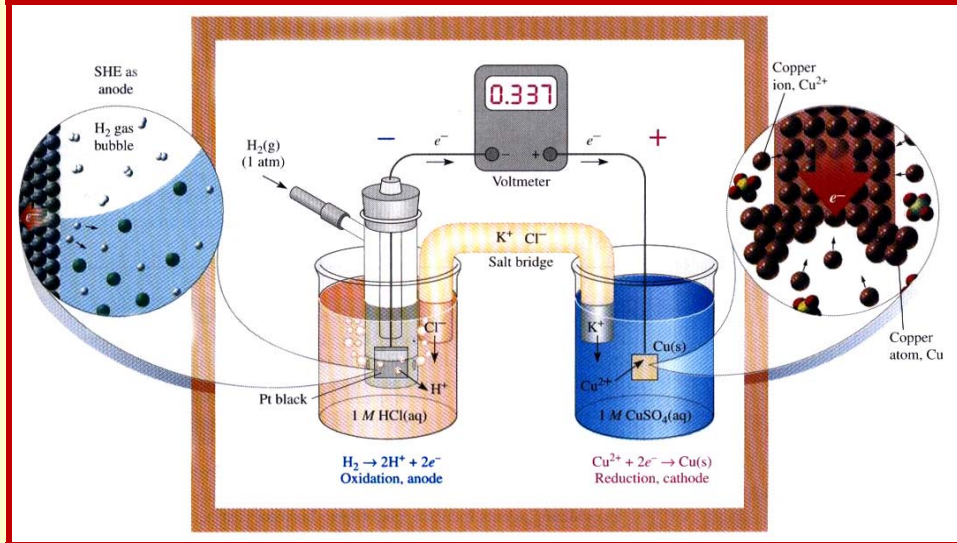
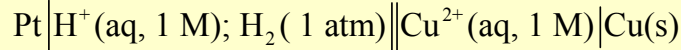


Fig. (3-22) : The standard copper-SHE cell :



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 الهزاري

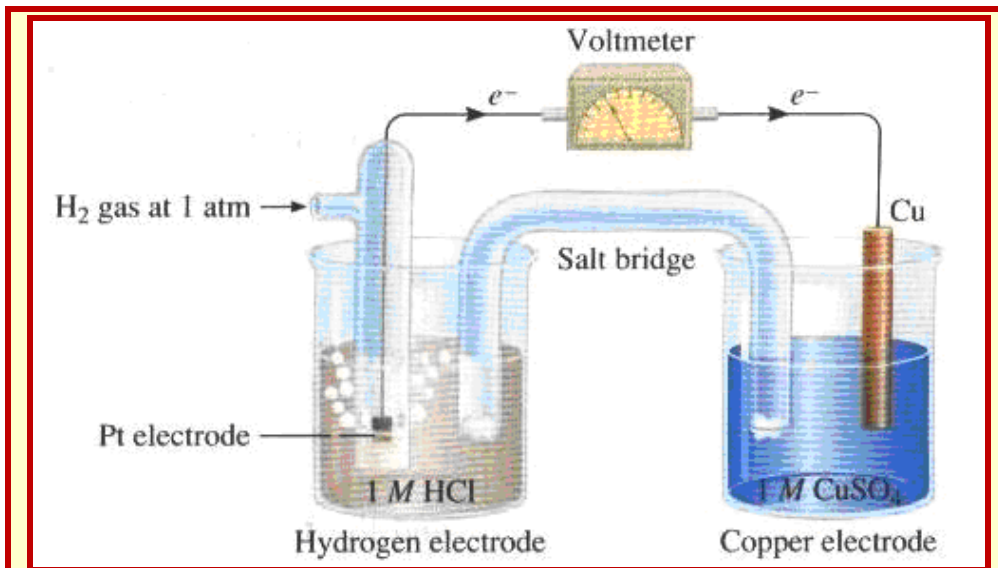


Fig. (3-23) : A cell consisting of a copper electrode and a hydrogen electrode. This cell is operating under standard-state conditions. SHE acts as anode.

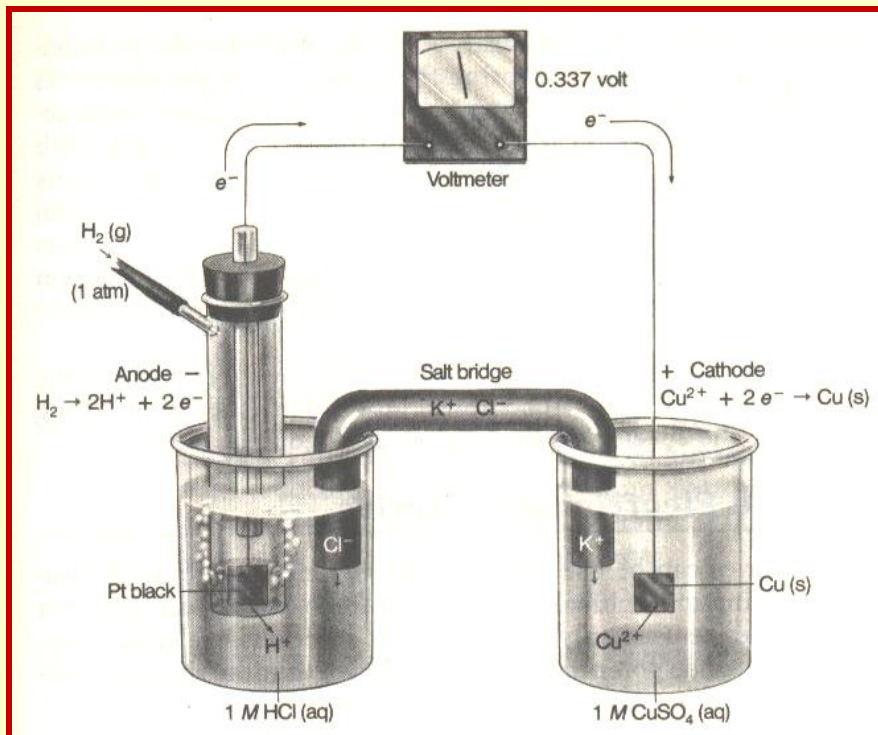


Fig. (3-24) : The standard Cu/SHE cell

الفصل الثالث : حساب جهد الخلية الجلفانية

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزاري

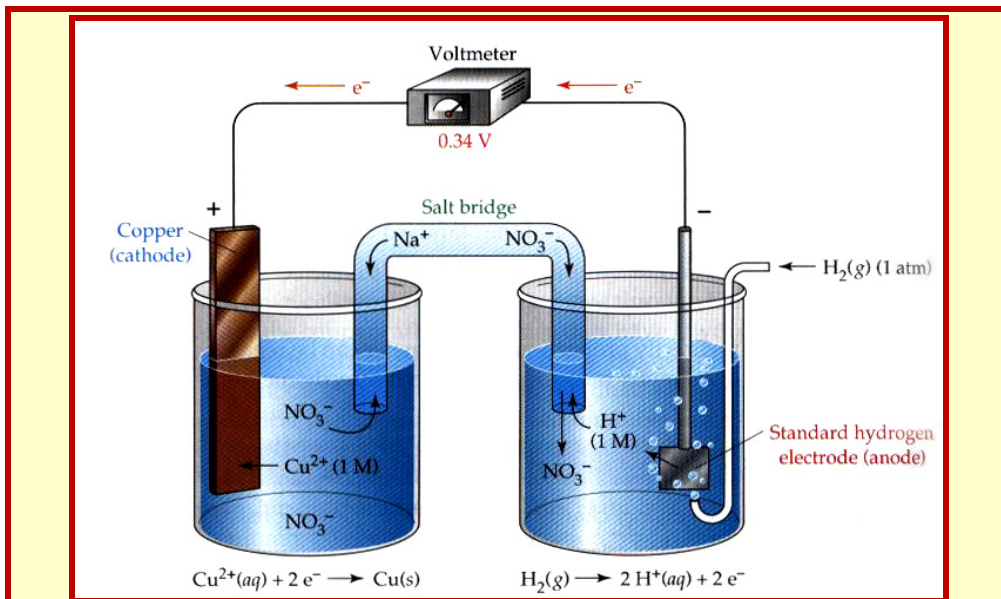


Fig. (3-25) : A galvanic cell consisting of a $\text{Cu}^{2+}(1\text{ M})/\text{Cu}$ half-cell and a standard hydrogen electrode (S.H.E). The S.H.E. is a piece of platinum foil that is in contact with bubbles of $\text{H}_2(\text{g})$ at 1 atm pressure and with $\text{H}^+(\text{aq})$ at 1 M concentration.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

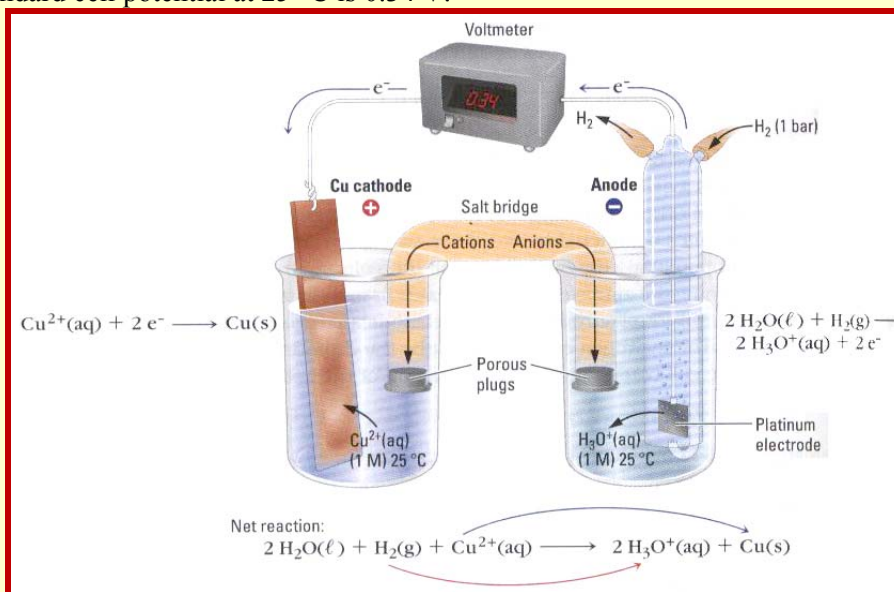


Fig. (3-26) : An electrochemical cell using the Cu^{2+}/Cu half-cell and the standard hydrogen electrode. A voltage of + 0.34 V is produced. In this cell, Cu^{2+} ions are reduced to form Cu metal, and H_2 is oxidized at the standard hydrogen electrode. The reaction at the standard hydrogen electrode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

$$\text{H}_2(\text{g}) + 2\text{H}_2\text{O}(\text{L}) \longrightarrow 2\text{H}_3\text{O}^+(\text{aq}) + 2\bar{\text{e}}$$

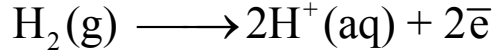
Cathodic half-cell reaction is : $\text{Cu}^{2+}(\text{aq}) + 2\bar{\text{e}} \longrightarrow \text{Cu}(\text{s})$.

الفصل الثالث : حساب جهد الخلية الجلفانية

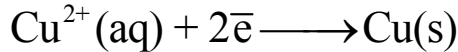
إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزاري

التفاعلات الحادثة عند الأقطاب :

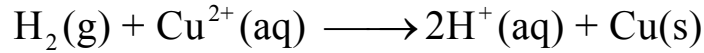
عند المصعد (قطب الهيدروجين) :



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 الهزاري

الحل

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

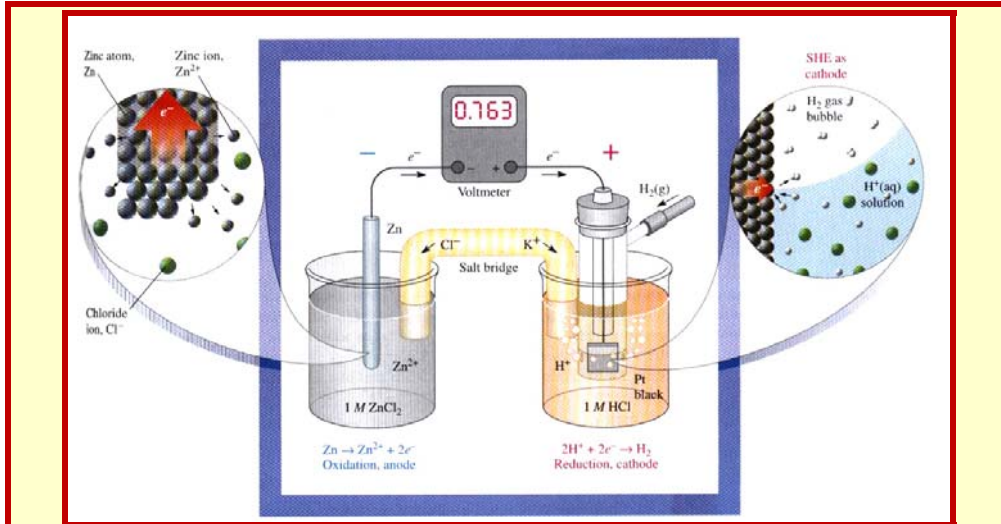


Fig. (3-27) : The $Zn(s) | Zn^{2+}(aq, 1 M) || H^+(aq, 1 M); H_2(1 atm) | Pt$ in which the following net reaction occurs. $Zn(s) + 2H^+(aq) \longrightarrow Zn^{2+}(aq) + H_2(g)$. In this cell the standard hydrogen electrode functions as the cathode.

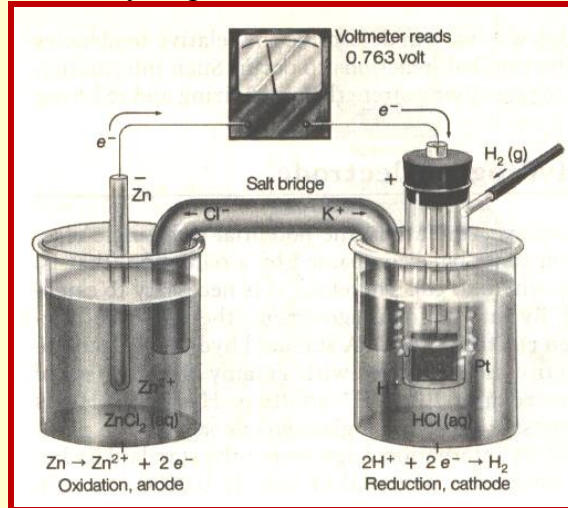


Fig. (3-28) : The $Zn/Zn^{2+} (1.0 M) // H^+(1.0 M), H_2 (1 atm)/Pt$ cell in which the reaction $Zn(s) + 2H^+(aq) \longrightarrow Zn^{2+}(aq) + H_2(g)$

الفصل الثالث : حساب جهد الخلية الجلفانية

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزالي

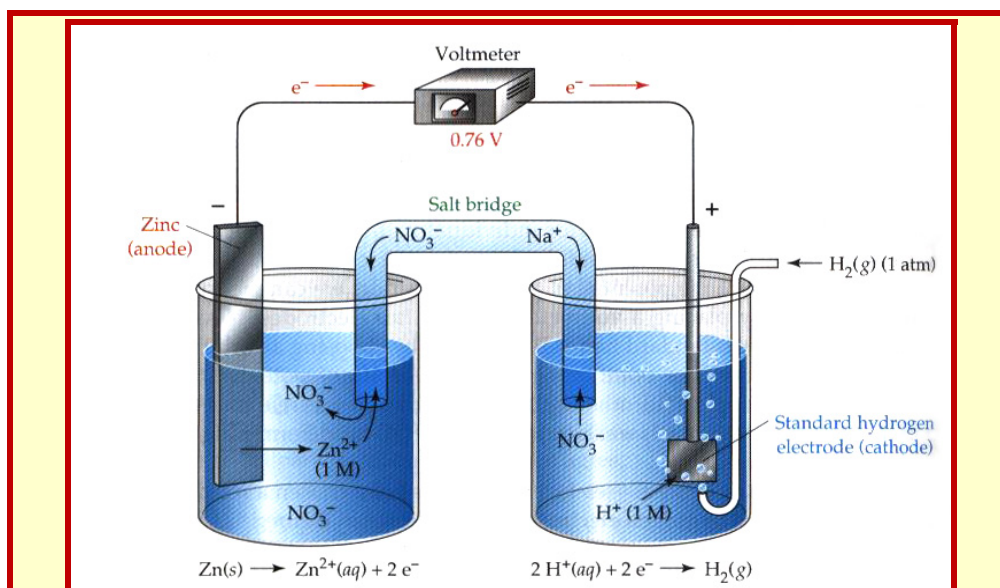


Fig. (3-29) : A galvanic cell consisting of a Zn/Zn^{2+} (1 M) half-cell and a standard hydrogen electrode. Electrons flow from the zinc anode to the S.H.E. (cathode). The measured standard cell potential at 25 °C is 0.76 V.

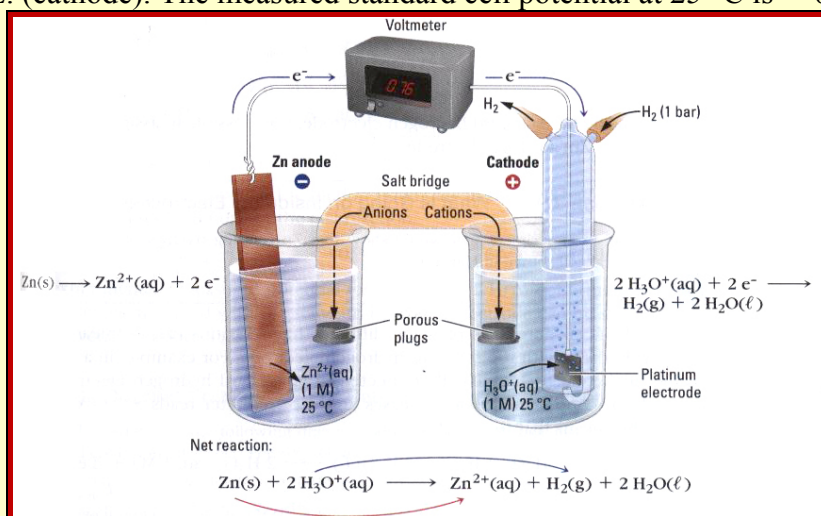
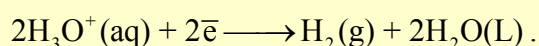


Fig. (3-30) : An electrochemical cell using a $\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}(\text{s})$ half-cell and a standard hydrogen electrode. In this cell, the zinc electrode is the anode and the standard hydrogen electrode is the cathode. The cell voltage is + 0.76 V. Zinc is the reducing agent and is oxidizing to Zn^{2+} ; H_3O^{+} is the oxidizing agent and is reduced to H_2 . In the standard hydrogen electrode, reaction occurs only where the three phases-gas, solution, and solid electrode- are in contact. The platinum electrode does not undergo any chemical change, and in the cell pictured here the cathodic half-cell reaction is :



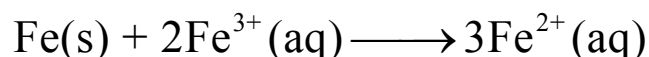
The anodic half-cell reaction is : $\text{Zn}(\text{s}) \longrightarrow \text{Zn}^{2+}(\text{aq}) + 2\bar{\text{e}}$.

الفصل الثالث : حساب جهد الخلية الجلفانية

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزالي

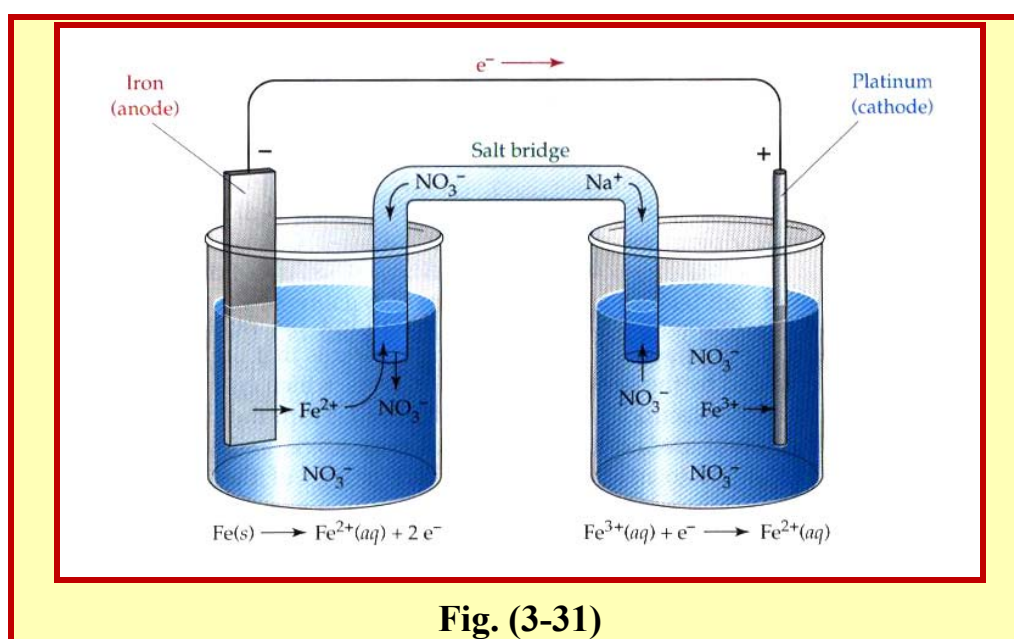
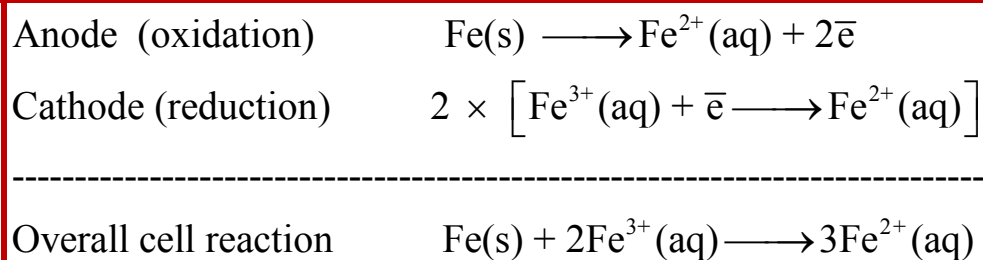
مثال (٣-١٣)

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

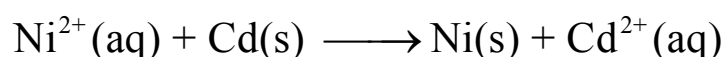


الفصل الثالث : حساب جهد الخلية الجلفانية

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزالي

مثال (٣-١٤)

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.

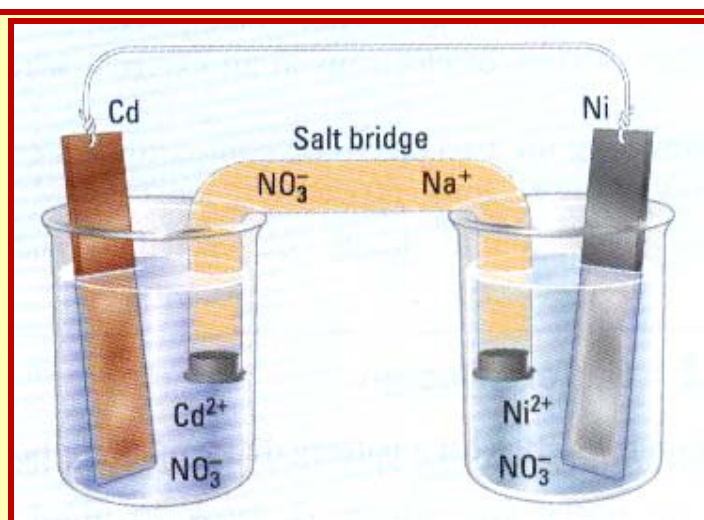


Fig. (3-32)

الفصل الثالث : حساب جهد الخلية الجلفانية

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزالي

الحل

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

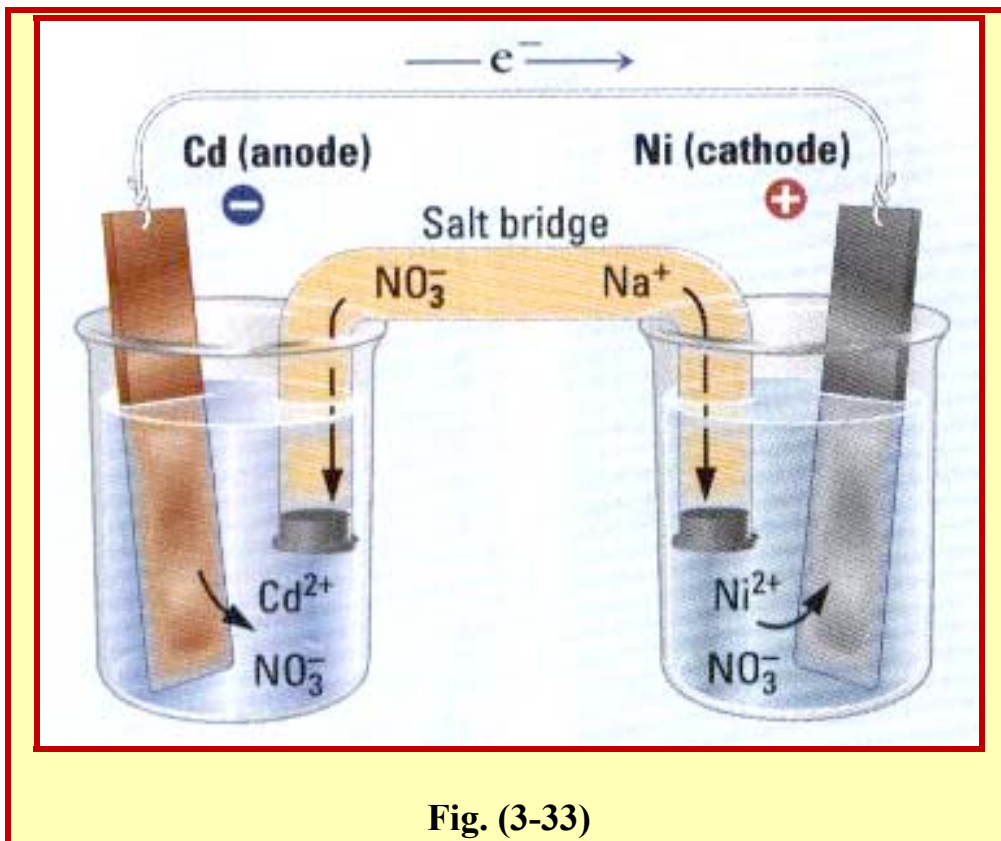


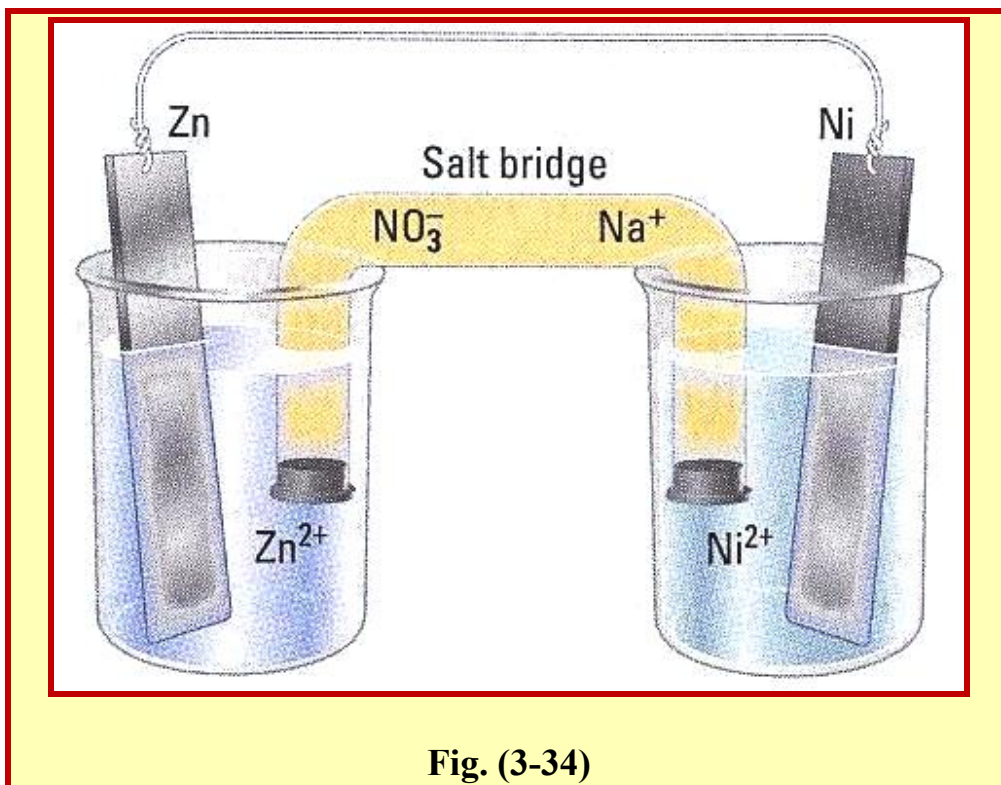
Fig. (3-33)

الفصل الثالث : حساب جهد الخلية الجلفانية

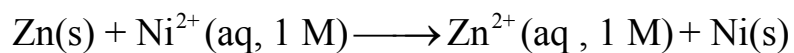
إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزالي

مثال (٣-١٥)

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 الهزالي

- b) Show the direction of electron flow outside the cell, and complete the cell diagram.
- c) Calculate the standard potential for the half-cell $\text{Ni}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{e}^- \longrightarrow \text{Ni}(\text{s})$

الحل

- a) Zinc is the anode; nickel is the cathode.
- b) The cell diagram is shown in the drawing below (Fig. (3-35)).
- c) -0.25 V

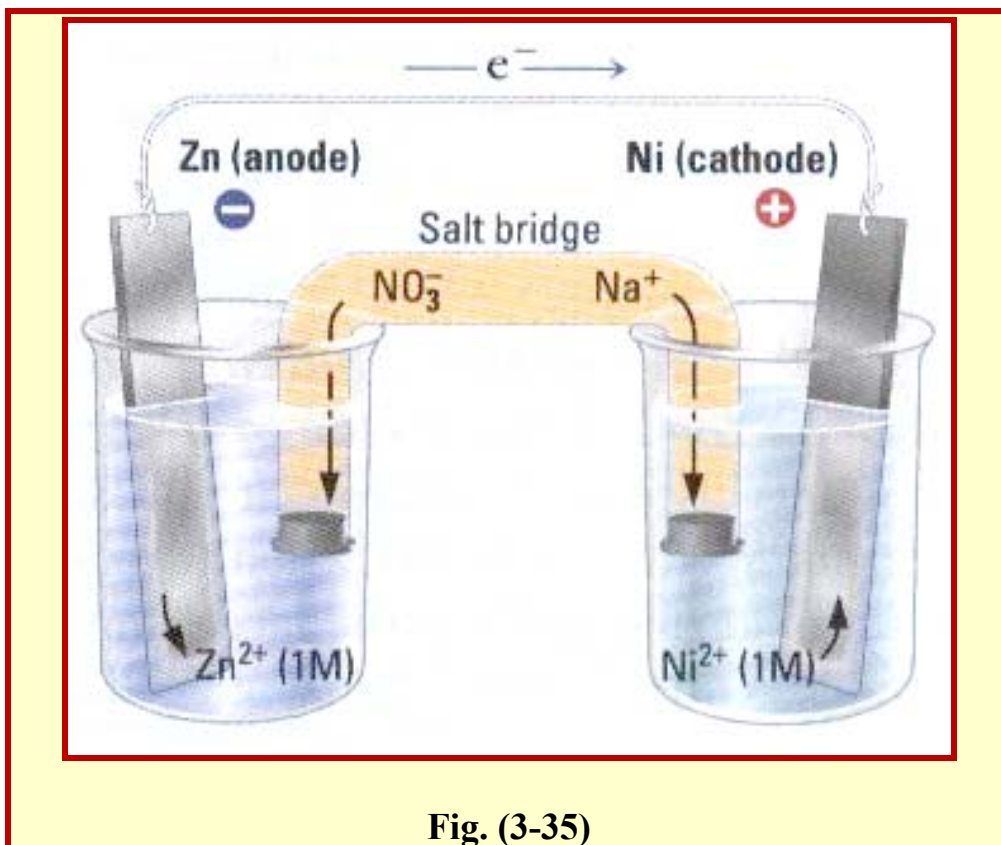


Fig. (3-35)

الفصل الثالث : حساب جهد الخلية الجلفانية

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزالي

مثال (٣-١٦)

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.

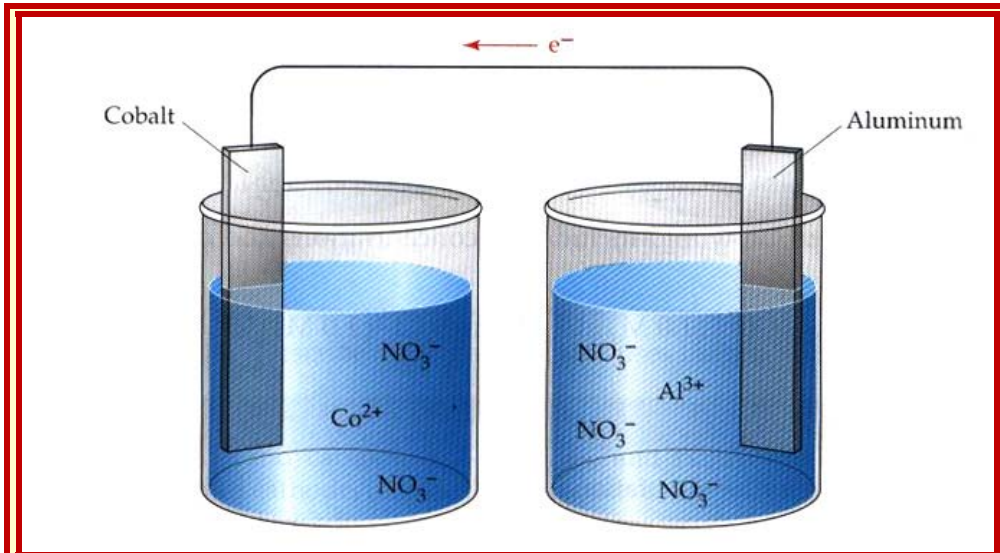


Fig. (3-36)

الفصل الثالث : حساب جهد الخلية الجلفانية

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزاري

مثال (١٧-٣)

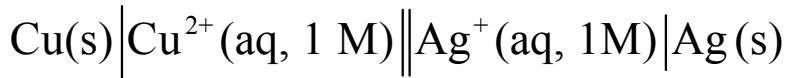
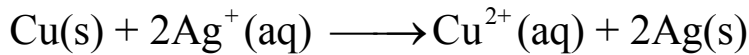
لديك خلية مؤلفة من قطبي الفضة (Ag) والنحاس (Cu) والتي لها جهود اختزال قياسية :

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

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).

الفصل الثالث : حساب جهد الخلية الجلفانية

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزاري

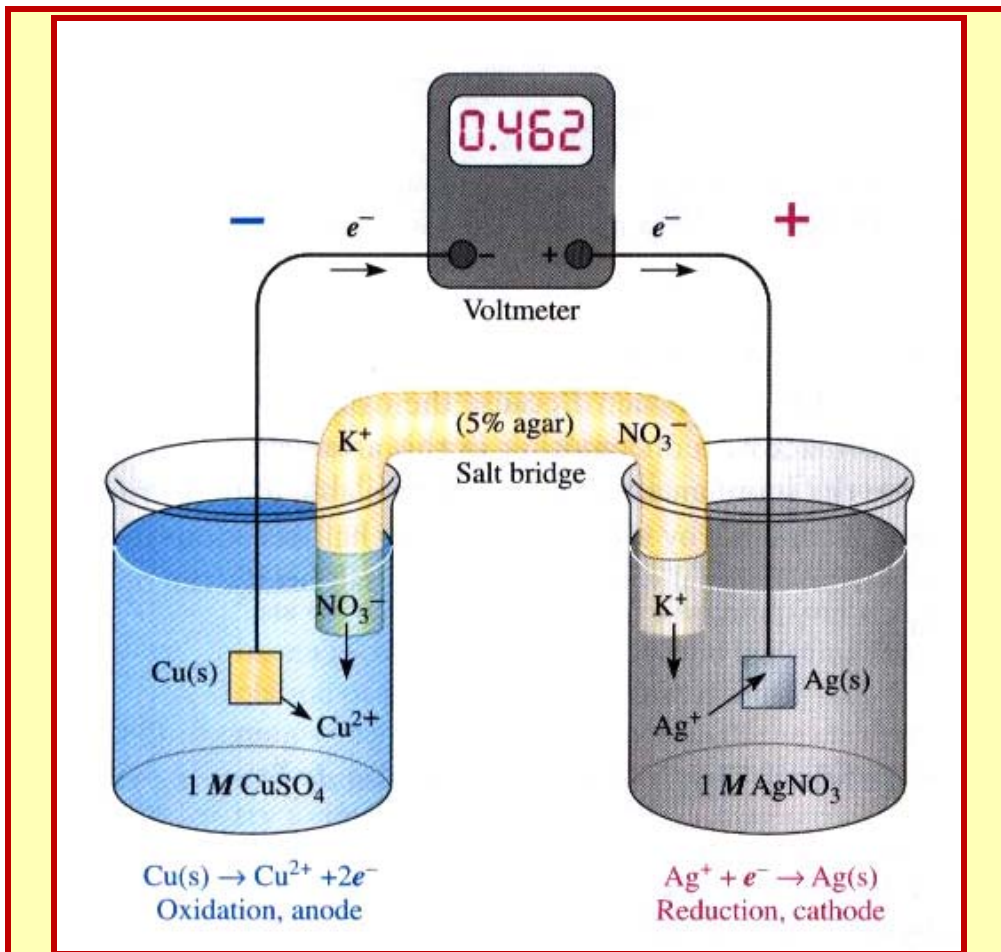
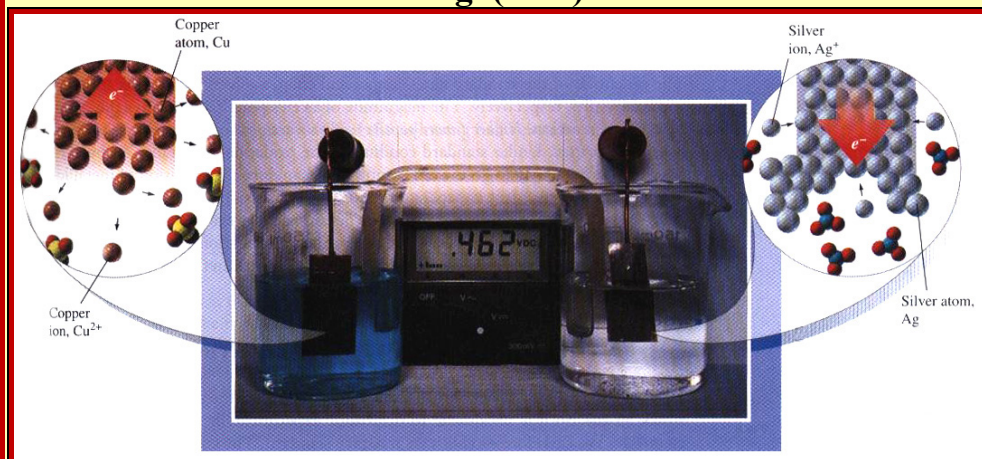


Fig. (3-37)

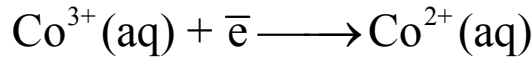
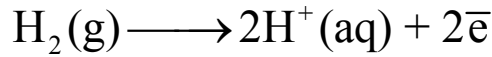
Fig. (3-38) : The standard $\text{Cu(s)}|\text{Cu}^{2+}(\text{aq}, 1\text{ M})||\text{Ag}^+(\text{aq}, 1\text{ M})|\text{Ag(s)}$

الفصل الثالث : حساب جهد الخلية الجلفانية

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزالي

مثال (٣-١٨)

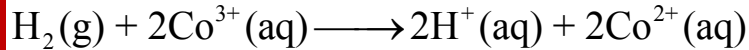
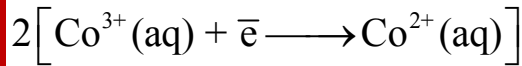
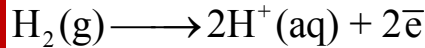
أ) أكتب التفاعل الكيميائي لتفاعل الخلية الناتج من أنصاف التفاعلات التالية :



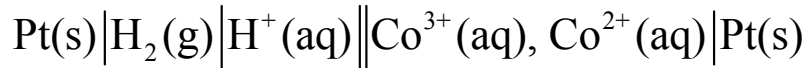
ب) بافتراض استخدام البلاتين، أكتب ترميز الخلية (cell diagram) وارسم صورة تخطيطية (schematic picture) للخلية ومحتوياتها، وعلم (label) المصعد والمهبط وحدد اتجاه تدفق الإلكترون (direction of electron flow).

الحل

أ) التفاعل الكلي للخلية :



ب) ترميز الخلية :



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

الفصل الثالث : حساب جهد الخلية الجلفانية

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزاري

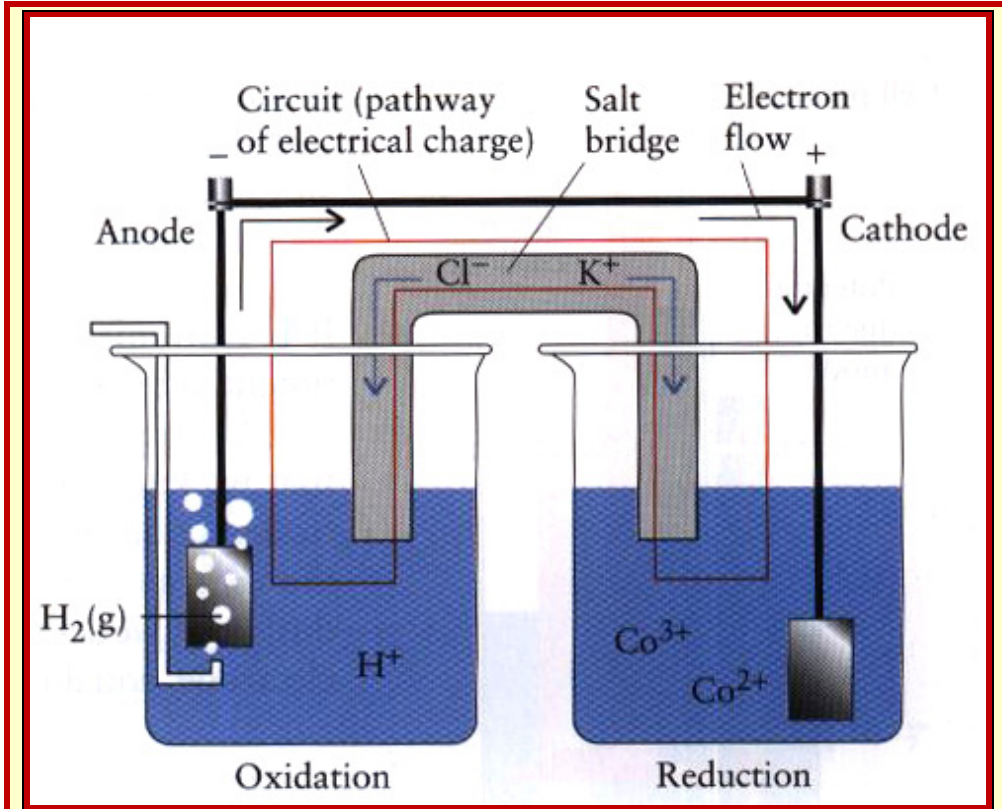
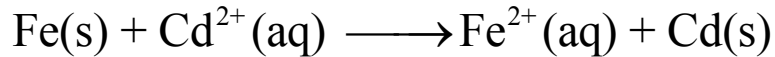


Fig. (3-39) : The narrow red outlines the electrical circuit formed by the movement of electrons (through the external wire) and ions (through the cell and salt bridge).

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

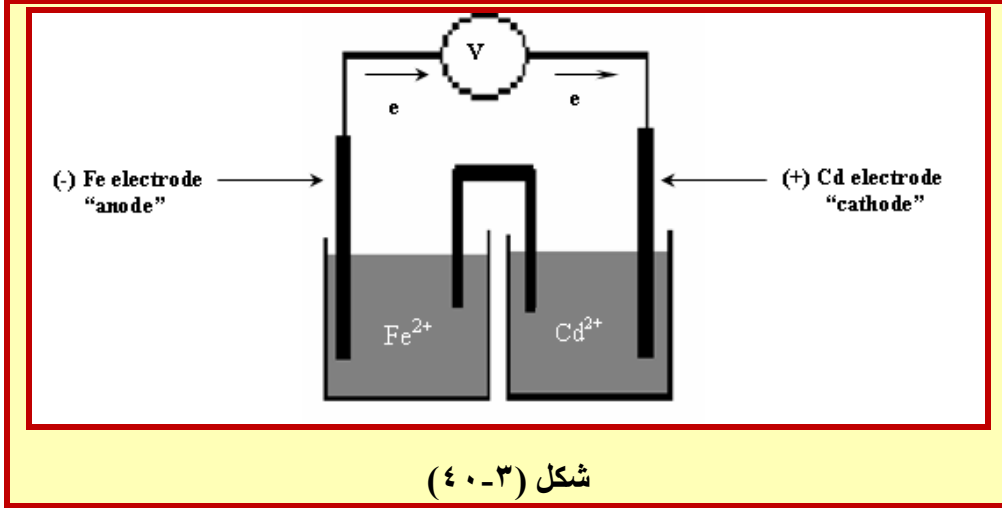
$$(E_{\text{Fe}}^{\circ} = -0.44 \text{ V}, E_{\text{Cd}}^{\circ} = -0.40 \text{ V})$$

الفصل الثالث : حساب جهد الخلية الجلفانية

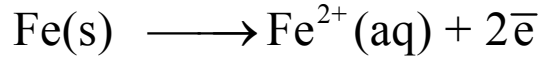
إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزاري

الحل

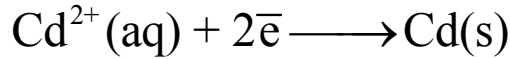
أ) التصميم بالشكل (٣-٤٠) يمثل رسماً لخلية جلفانية تتألف من قطبي كادميوم وحديد.



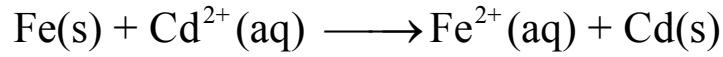
نصف تفاعل الأكسدة :



نصف تفاعل الإختزال :



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 الهزاري

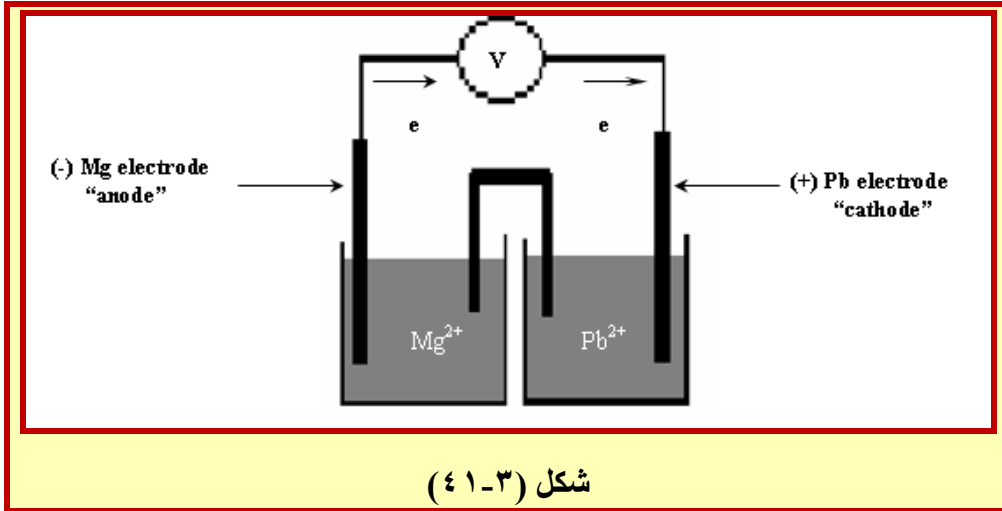
مثال (٣-٢٠)

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

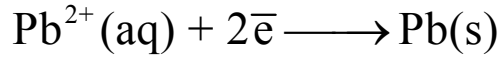
إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزاري

(ب)

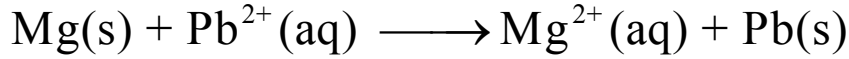
نصف تفاعل الأكسدة عند المصعد (المغسيوم) :



نصف تفاعل الإختزال عند المهبط (الرصاص) :



التفاعل الكلي للخلية :



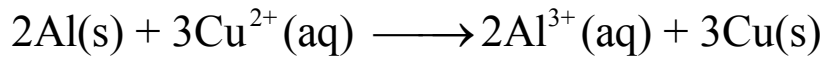
(ج) حساب جهد الخلية القياسي :

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

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

مثال (٣-٢١)

(أ) ارسم الخلية الجلفانية التي تمثل التفاعل التالي :



(ب) أكتب تفاعل نصف الأكسدة والإختزال.

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

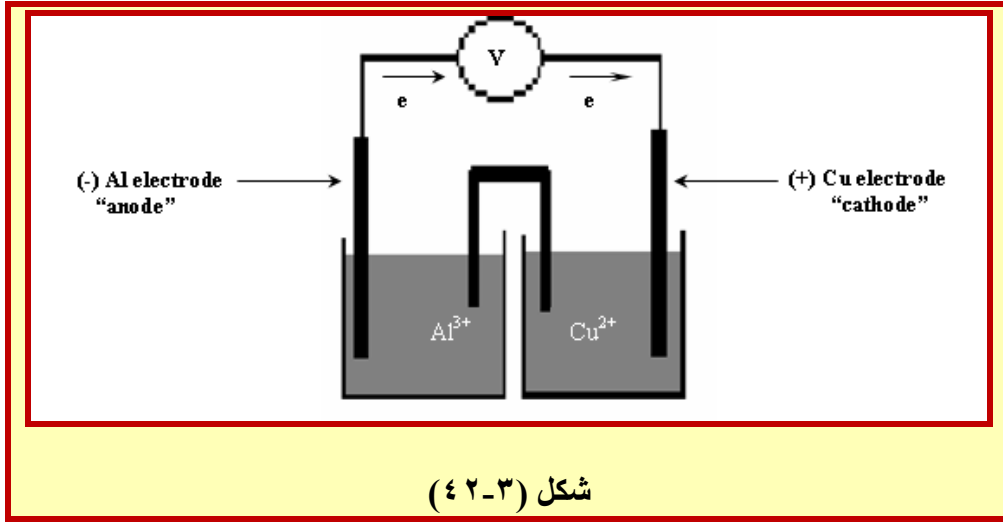
$$\left(E_{\text{Al}}^{\circ} = -1.66 \text{ V}, E_{\text{Cu}}^{\circ} = 0.34 \text{ V} \right)$$

الفصل الثالث : حساب جهد الخلية الجلفانية

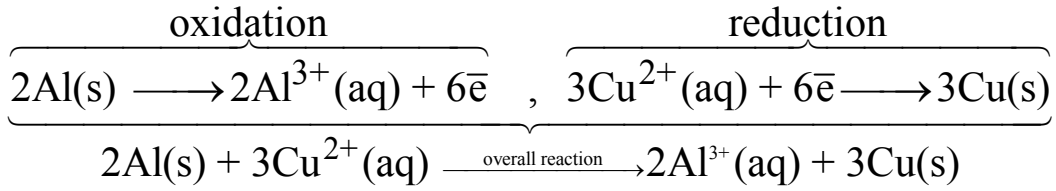
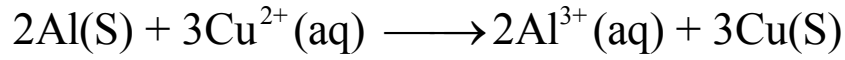
إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزالي

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

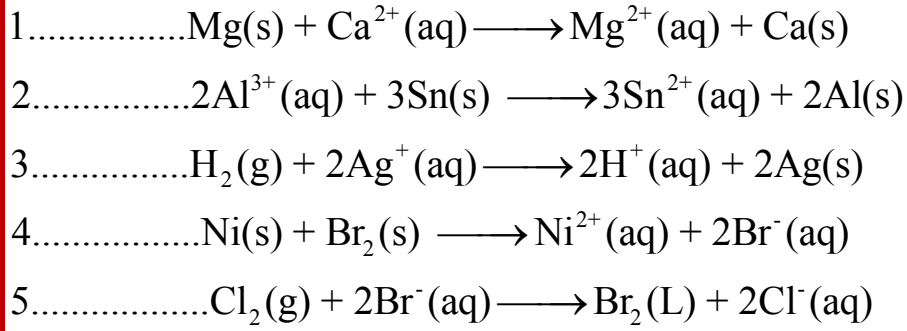
إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزاري

مثال (٢٢-٣)

إذا علمت أن جهود الإختزال القياسية للعناصر :

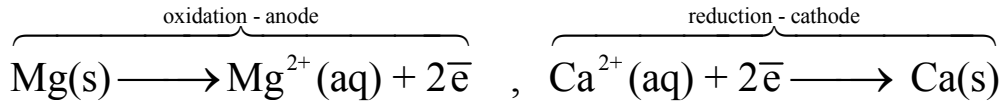
$$\left(\begin{array}{l} E_{\text{Mg}}^{\circ} = -2.36\text{V}, E_{\text{Ca}}^{\circ} = -2.86\text{V}, E_{\text{Al}}^{\circ} = -1.66\text{V}, E_{\text{Sn}}^{\circ} = -0.14\text{V}, E_{\text{H}}^{\circ} = 0.000, \\ E_{\text{Ag}}^{\circ} = 0.8\text{V}, E_{\text{Ni}}^{\circ} = -0.250\text{V}, E_{\text{Br}}^{\circ}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

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



الحل

المعادلة الأولى :



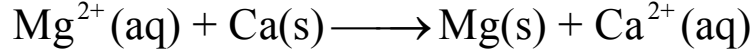
$$E_{\text{cell}}^{\circ} = \underbrace{E_{\text{Ca}}^{\circ}}_{\text{cathode}} - \underbrace{E_{\text{Mg}}^{\circ}}_{\text{anode}}$$

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

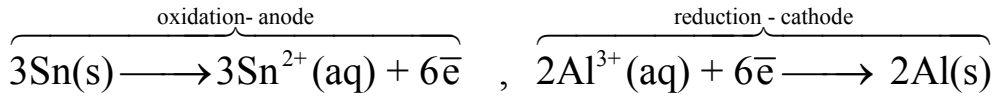
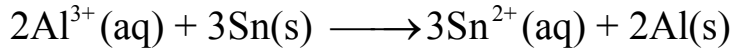
الفصل الثالث : حساب جهد الخلية الجلفانية

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزاري

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



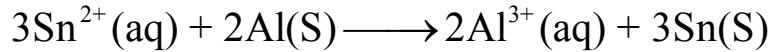
المعادلة الثانية :



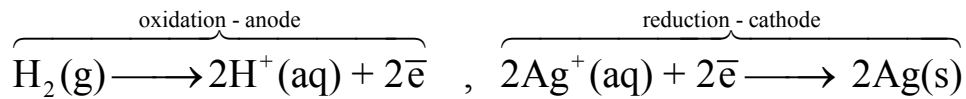
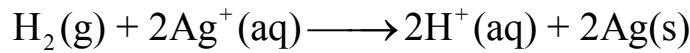
$$E_{\text{cell}}^{\circ} = \underbrace{E_{\text{Al}}^{\circ}}_{\text{cathode}} - \underbrace{E_{\text{Sn}}^{\circ}}_{\text{anode}}$$

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

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



المعادلة الثالثة :



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

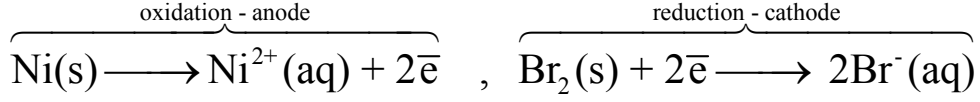
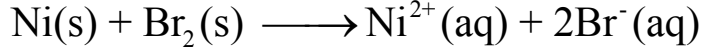
$$E_{\text{cell}}^{\circ} = 0.8 - (-0.000) = 0.8 \text{ V}$$

إشارة جهد الخلية بالموجب، لذلك فالتفاعل تلقائي.

الفصل الثالث : حساب جهد الخلية الجلفانية

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزالي

المعادلة الرابعة :

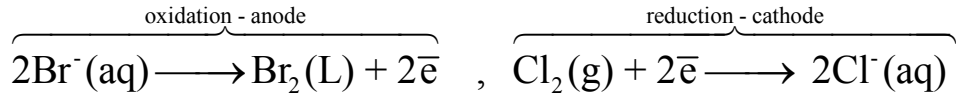
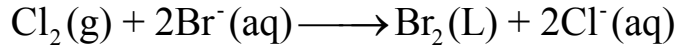


$$E_{\text{cell}}^{\circ} = \underbrace{E_{\text{Br}_2}^{\circ}}_{\text{cathode}} - \underbrace{E_{\text{Ni}}^{\circ}}_{\text{anode}}$$

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

إشارة جهد الخلية بالموجب، لذلك فالتفاعل تلقائي.

المعادلة الخامسة :



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

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

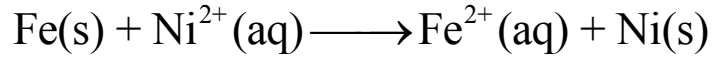
إشارة جهد الخلية بالموجب، لذلك فالتفاعل تلقائي.

الفصل الثالث : حساب جهد الخلية الجلفانية

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزاري

مثال (٢٣-٣)

احسب جهد قطب النيكل في التفاعل التالي :

علماً بأن : $(E_{\text{cell}}^{\circ} = 0.19\text{V}, E_{\text{Fe}}^{\circ} = - 0.44 \text{ V})$.**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 (٢٤-٣)إذا علمت أن : $(E_{\text{Fe}}^{\circ} = - 0.44 \text{ V}, E_{\text{Cu}}^{\circ} = + 0.34 \text{ V})$

ماذا يحدث :

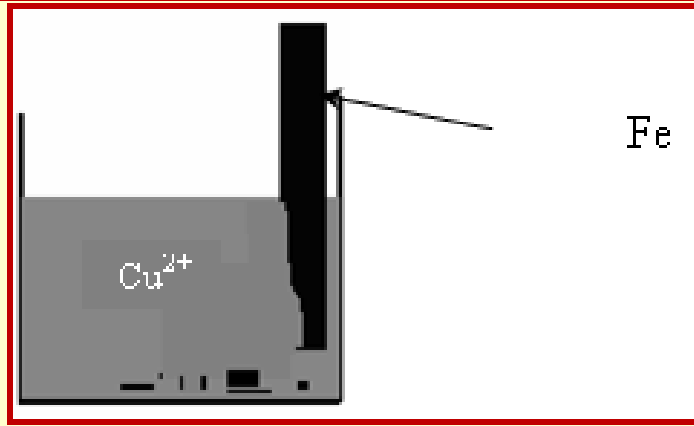
- ١) عند غمس سلك من الحديد في محلول كبريتات النحاس (II).
- ٢) غمس سلك من النحاس في محلول كبريتات الحديد (II).

الفصل الثالث : حساب جهد الخلية الجلفانية

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزالي

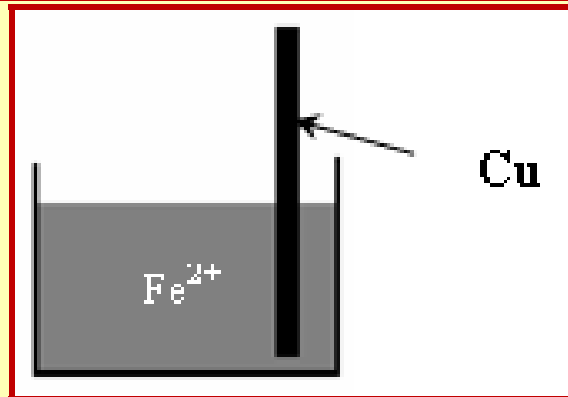
الحل

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



شكل (٣-٤٣)

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



شكل (٣-٤٤)

الفصل الثالث : حساب جهد الخلية الجلفانية

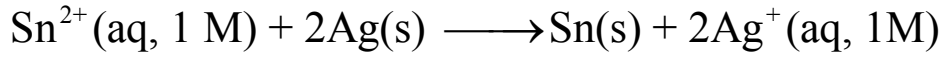
إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزاري

مثال (٢٥-٣)

إذا علمت أن الجهدين القياسيين لقطبي الفضة والقصدير هما :

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

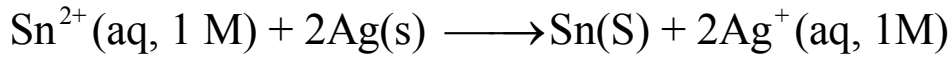
فأجر الحسابات اللازمة لتبين هل التفاعل التالي سيكون تلقائياً أم لا عند الشروط المذكورة :



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).

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

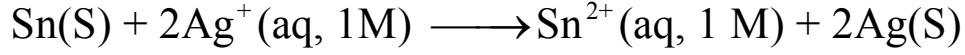
$$E_{\text{cell}}^{\circ} = - 0.14 - (0.8) = - 0.94 \text{ V}$$

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

الفصل الثالث : حساب جهد الخلية الجلفانية

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزالي

وبالتالي فإن التفاعل التلقائي هو عكس التفاعل السابق :



ويكون جهد الخلية لهذا التفاعل :

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

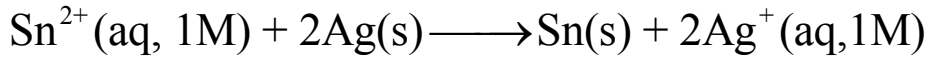
$$E_{\text{cell}}^{\circ} = 0.8 - (-0.14) = +0.94 \text{ V}$$

مثال (٣-٢٦)

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:

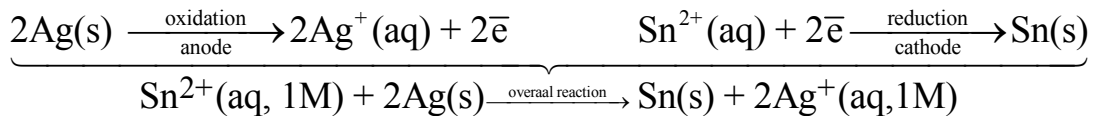


(أ) أكتب تفاعلات الأكسدة والإختزال للتفاعل الكلي السابق.

(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 الهزالي

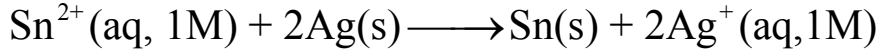
(ب) لحساب جهد الخلية نحدد من التفاعلات السابقة المصعد (anode) والمهبط (cathode) ثم نطبق العلاقة المعروفة :

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

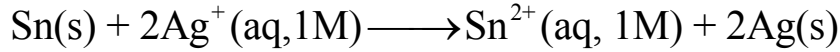
$$E_{\text{cell}}^{\circ} = (-0.140 \text{ V}) - (0.80 \text{ V})$$

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

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 :

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

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

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

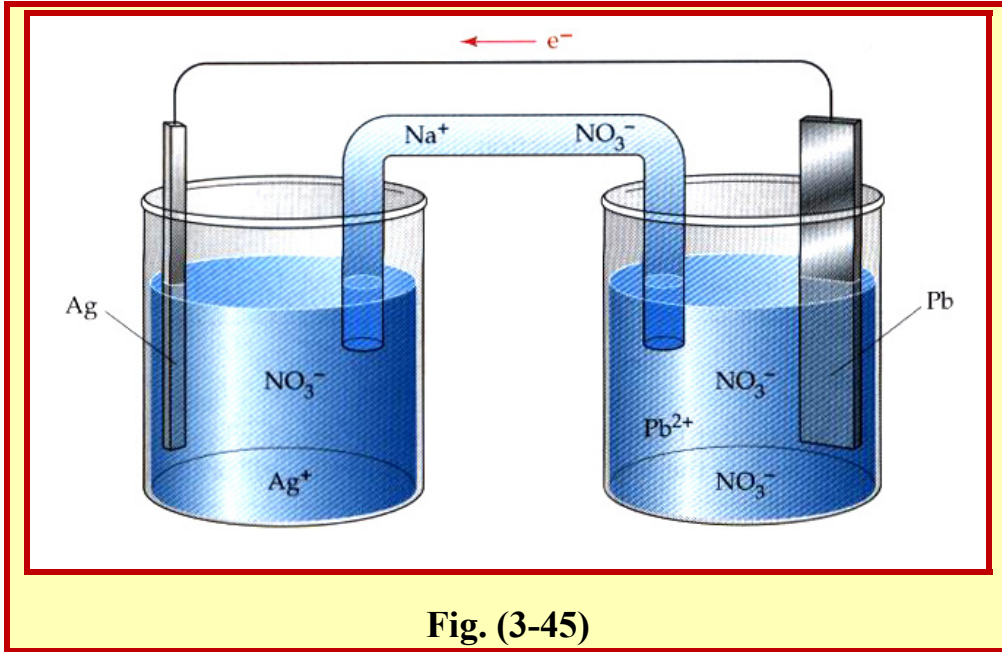
الفصل الثالث : حساب جهد الخلية الجلفانية

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزالي

مثال (٣-٢٧)

Consider the following galvanic cell (Fig. (3 - 45))

- What is the quantitative change in the cell voltage on increasing the ion concentrations in the anode compartment by a factor of 10?
- What is the quantitative change in the cell voltage on increasing the ion concentrations in the cathode compartment by a factor of 10?



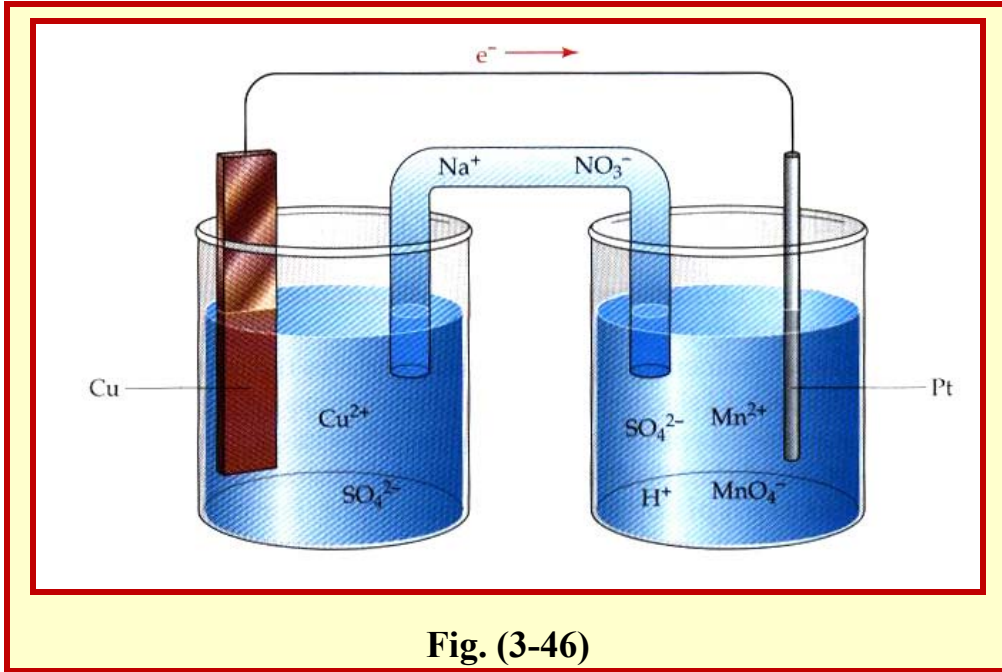
الفصل الثالث : حساب جهد الخلية الجلفانية

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزالي

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 الهزاري

مثال (٣-٢٩)

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.

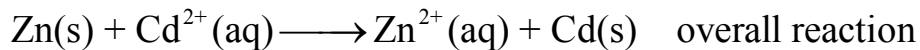
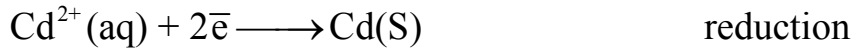
الحل

(أ) تحديد المصعد والمهبط :

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

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

(ب) تفاعلات الأكسدة والإختزال والتفاعل الكلي :



الفصل الثالث : حساب جهد الخلية الجلفانية

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزاري

ج) حساب جهد الخلية القياسي :

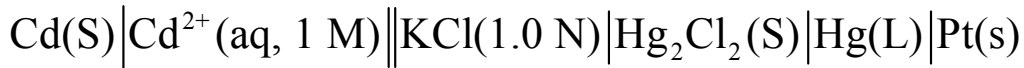
$$E_{\text{cell}}^{\circ} = \underbrace{E_{\text{cathode}}^{\circ}}_{\text{Cd}} - \underbrace{E_{\text{anode}}^{\circ}}_{\text{Zn}}$$

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

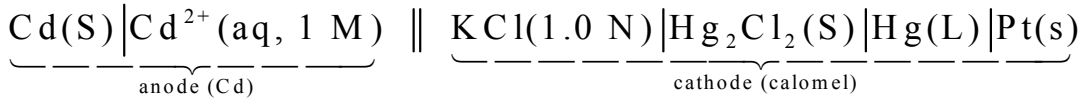
$$E_{\text{cell}}^{\circ} = +0.3599 \text{ V}$$

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



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

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

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

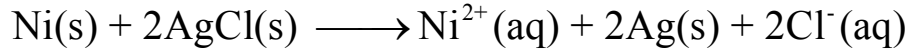
$$E_{\text{Cd}}^{\circ} = -0.4154 \text{ V}$$

الفصل الثالث : حساب جهد الخلية الجلفانية

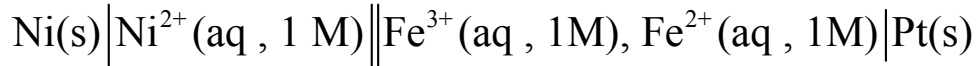
إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزاري

مثال (٣-٣١)

أكتب الخلية التالية بطريقة الترميز :

**الحل****مثال (٣-٣٢)**

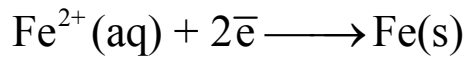
أكتب تفاعلات الخلية التالية :

**الحل**

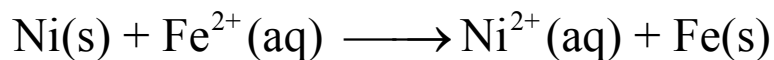
تفاعل الأكسدة :



تفاعل الإختزال :



التفاعل الكلي للخلية :

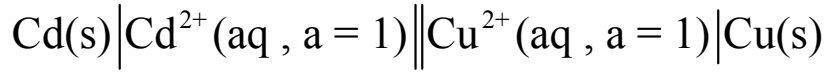


الفصل الثالث : حساب جهد الخلية الجلفانية

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزاري

مثال (٣-٣٣)

لديك الخلية التالية :



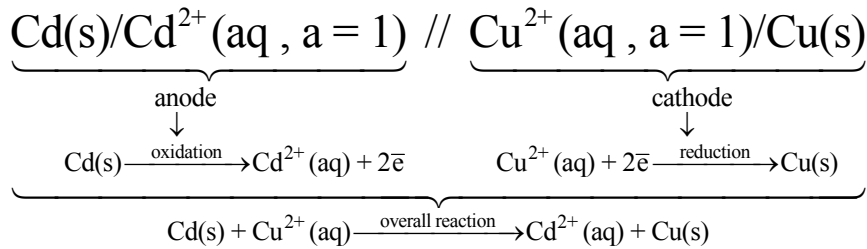
(أ) اكتب تفاعل الخلية الكلي

(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 :

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

Cu Cd

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

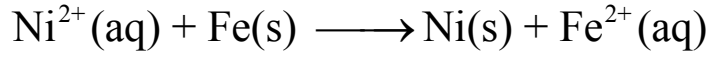
$$E_{\text{cell}}^{\circ} = 0.7399\text{V}$$

الفصل الثالث : حساب جهد الخلية الجلفانية

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزاري

مثال (٣-٣٤)

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)

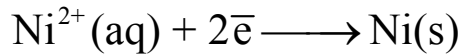
وجهد الاختزال القياسية هي: ($E_{\text{Fe}}^{\circ} = -0.44 \text{ V}$, $E_{\text{Ni}}^{\circ} = -0.25 \text{ V}$)

الحل

(أ)

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

(اكتساب الإلكترونات):

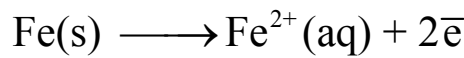


وبالتالي فقطب النيكل يمثل المهبط لأن عملية الإختزال تمت على

سطحه.

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

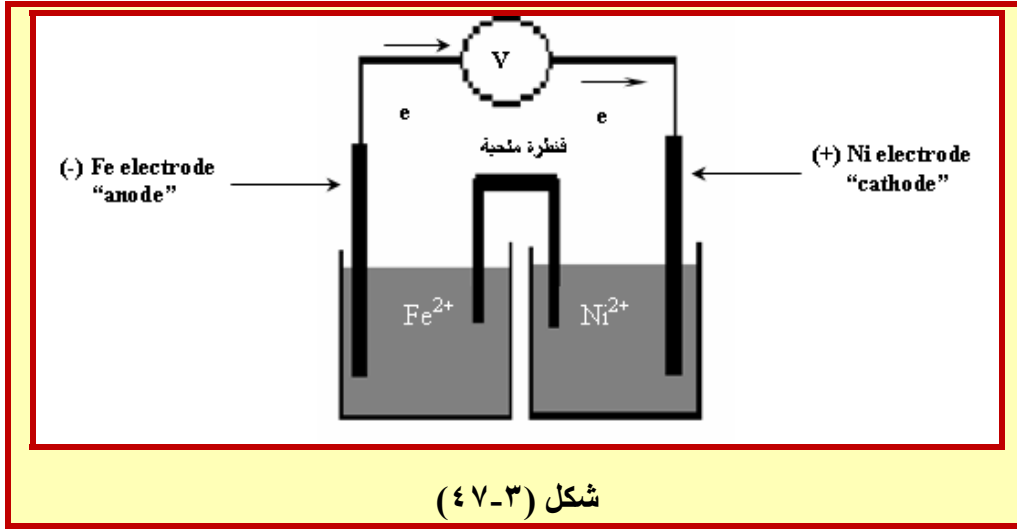
للإلكترونات (أكسدة).



الفصل الثالث : حساب جهد الخلية الجلفانية

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزالي

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 :

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

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

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

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

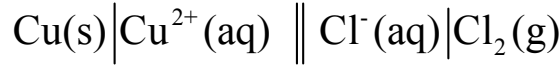
الفصل الثالث : حساب جهد الخلية الجلفانية

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزالي

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

مثال (٣-٣٥)

لديك الخلية التالية :



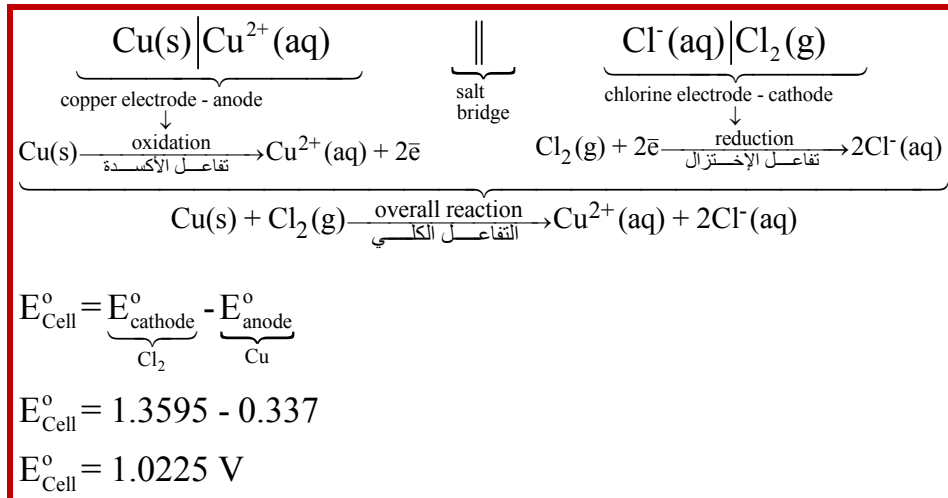
فإذا علمت أن الجهود الإختزالية القياسية هي :

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

(أ) أكتب تفاعلات الأكسدة والإختزال والتفاعل الكلي.

(ب) احسب جهد الخلية القياسي.

الحل



الفصل الثالث : حساب جهد الخلية الجلفانية

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزاري

مثال (٣-٣٦)

لديك الخلية التالية :



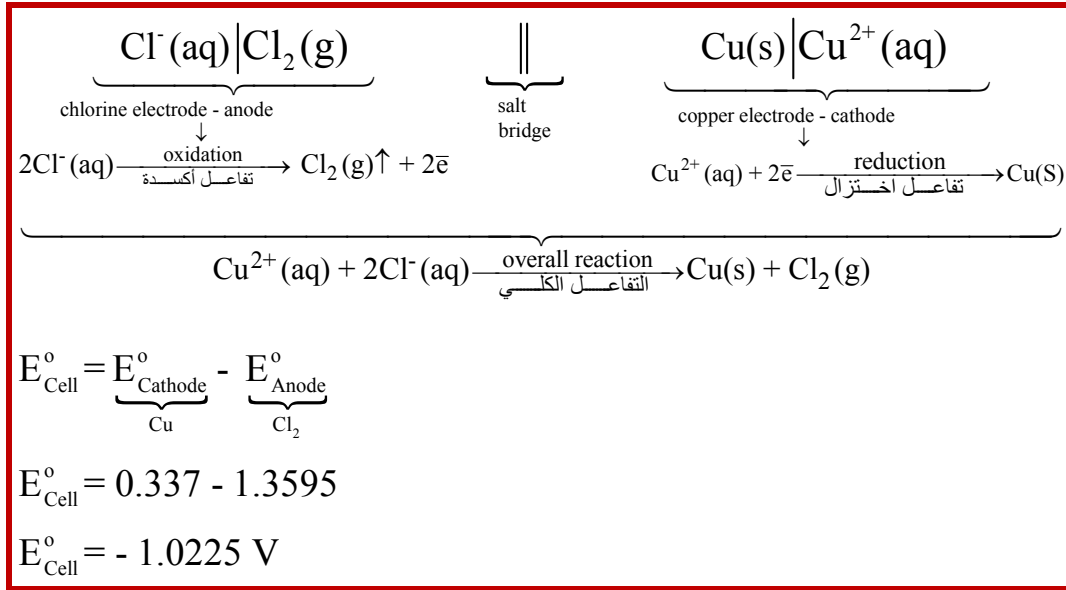
فإذا علمت أن الجهود الإختزالية القياسية هي :

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

أ) أكتب تفاعلات الأكسدة والإختزال والتفاعل الكلي.

ب) احسب جهد الخلية القياسي.

الحل

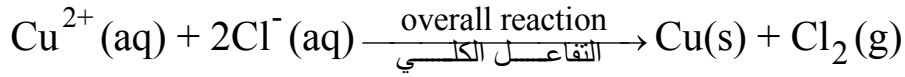


الفصل الثالث : حساب جهد الخلية الجلفانية

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزاري

يلاحظ من قيمة جهد الخلية أن التفاعل غير تلقائي لأن جهد الخلية بالسالب، وبالتالي فانتقال الإلكترونات من الكلور الى النحاس لن يتم إلا عندما يمد بكمية كافية من الطاقة.

• وعند توصيل تيار خارجي بجهد أكبر قليلاً من جهد الخلية الأولى (1.0225 V) فإن الإلكترونات سوف تتدفق بالاتجاه المعاكس، وعندئذ يحدث التفاعل التالي :



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

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

الفصل الثالث : حساب جهد الخلية الجلفانية

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزالي

الحل

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

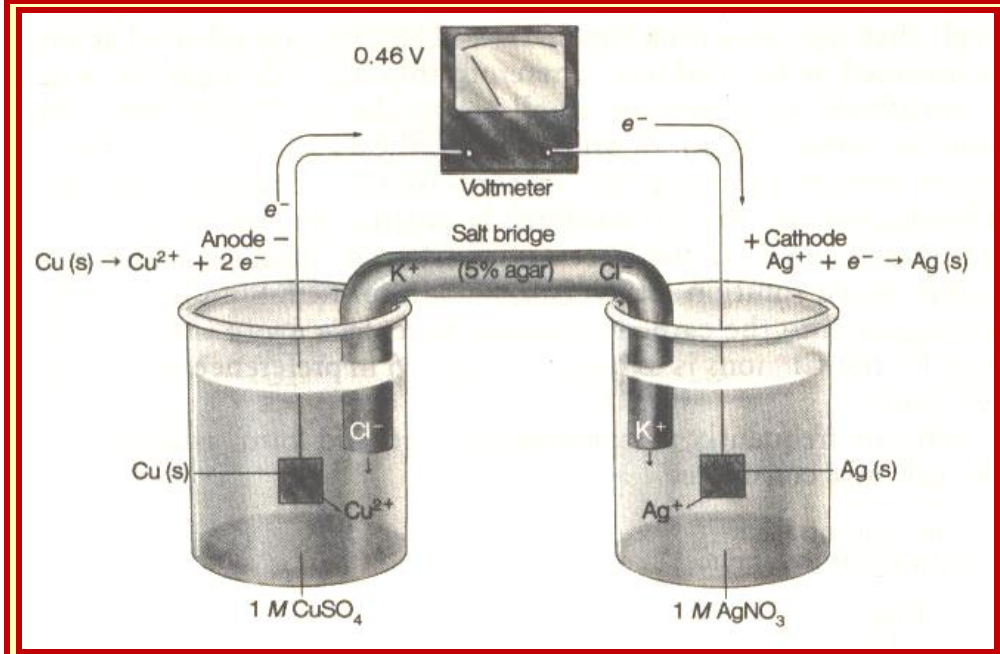


Fig. (3-48) : The copper/silver voltaic cell utilizes the reaction :

$$\text{Cu(s)} + 2\text{Ag}^+(\text{aq}) \longrightarrow \text{Cu}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{Ag(s)}$$
 The potential of this cell is 0.46 volt.

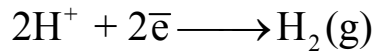
الفصل الثالث : حساب جهد الخلية الجلفانية

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزالي

مثال (٣-٣٨)

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

الحل



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

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

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

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

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

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

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

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 الهزالي

مثال (٣-٣٩)

إذا تم عمل خلية مكونة من قطب الهيدروجين (في محلول أسه الهيدروجيني (pH = 5)) 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 :

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

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

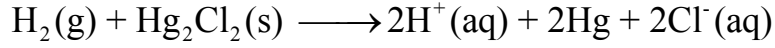
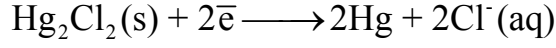
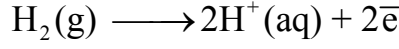
$$E_{\text{cell}} = 0.242 - (- 0.2955)$$

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

الفصل الثالث : حساب جهد الخلية الجلفانية

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزالي

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

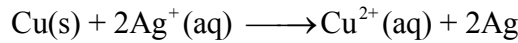
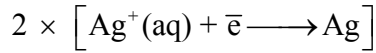
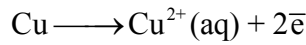
إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزالي

مثال (٤١-٣)

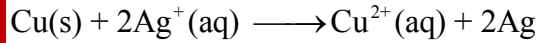
إذا كانت قيمة (e.m.f) لخلية مكونة من قطب الفضة في محلول (0.01 M) نترات فضة مع قطب النحاس في محلول كبريتات نحاس تساوي (0.425 V) عند درجة حرارة (25 °C). احسب تركيز أيونات النحاس.

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

الحل



وبتطبيق معادلة نيرنست :



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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

الفصل الثالث : حساب جهد الخلية الجلفانية

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزاري

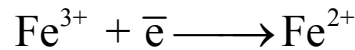
مثال (٤٢-٣)

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

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

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

الحل



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

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

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

المعطاة :

الفصل الثالث : حساب جهد الخلية الجلفانية

إعداد / د. عمر بن عبد الله الهزاري

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

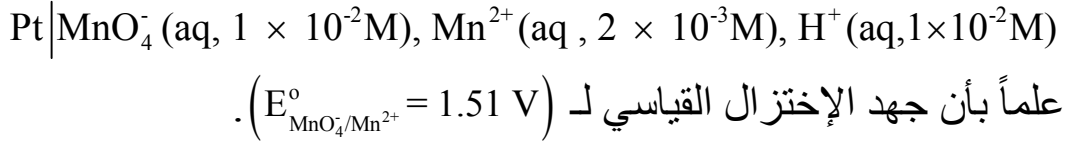
$$E = 0.8892 \text{ V}$$

الفصل الثالث : حساب جهد الخلية الجلفانية

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزاري

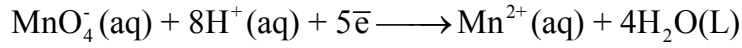
مثال (٤٣-٣)

احسب الجهد القطبي لنصف الخلية التالية :



الحل

تفاعل الإختزال :



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

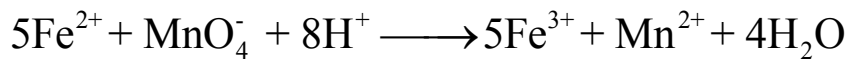
$$E_{\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}} = 1.51 - \frac{0.0591}{5} \log \frac{(2 \times 10^{-3})}{(1 \times 10^{-2}) \cdot (1 \times 10^{-2})^8}$$

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

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

مثال (٤٤-٣)

احسب ثابت الإتزان للتفاعل التالي :



علماً بأن الجهود الإختزالية القياسية في الوسط الحامضي :

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

الفصل الثالث : حساب جهد الخلية الجلفانية

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزالي

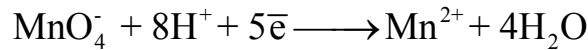
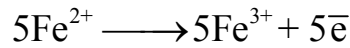
الحل

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

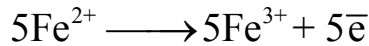
هو :

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

وبفصل التفاعل الكلي الى تفاعلي أكسدة واختزال :

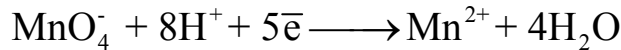


وبتطبيق قانون نيرنست على المعادلتين :



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

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



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

الفصل الثالث : حساب جهد الخلية الجلفانية

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزالي

وعند الإتزان نجد أن :

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

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

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

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

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

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

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

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

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

$$\log K = 62.606$$

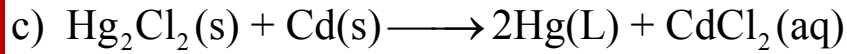
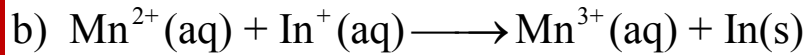
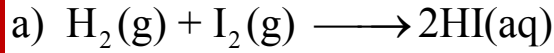
$$K = 4.03 \times 10^{62}$$

الفصل الثالث : حساب جهد الخلية الجلفانية

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزالي

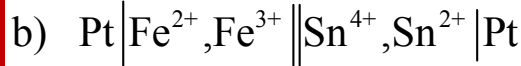
مثال (٤٥-٣)

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 ($\text{Hg}, \text{Hg}_2\text{Cl}_2/\text{Cl}^-$) ووجدت (0.2360 V). فإذا كان جهد قطب الكالوميل يساوي (+ (0.2812 V) وهو القطب السالب، فاحسب جهد القطب الآخر.

الجواب : 0.5172 V

