

الفصل الخامس عشر

تطبيقات الخلايا الجلفانية

15th Chapter

Applications of Galvanic Cells

الفصل الخامس عشر : تطبيقات الخلايا الجلفانية

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزاري

الفصل الخامس عشر**تطبيقات الخلايا الجلفانية****Galvanic Cells Applications****أولاً : التطبيقات العلمية الكيميائية**

تفيد الخلايا الجلفانية في إيجاد الكثير من الثوابت الكيميائية الهامة مثل ثوابت التوازن بأنواعها المتعددة أو قيم أعداد الحمل أو الإنتقال أو معاملات الفعالية أو المتغيرات التيرموديناميكية. ويمكن على وجه العموم إبراز معظم هذه الفوائد بطرق متعددة جداً. ومن الطبيعي أن تتداخل هذه الفوائد بعضها ببعض، ولذلك فإن المجالات التالية لا يمكن أخذها على أنها مختلفة ومعزولة عن بعضها البعض، وما وضعها تحت عناوين مختلفة إلا لغرض تسهيل الدراسة لهذه التطبيقات.

١) الحصول على قوة دافعة كهربائية معينة

يمكن الحصول على القدر المطلوب من القوة الدافعة الكهربائية بانتقاء قطبين يكون الفرق بين جهدي الإختزال لهما مساوياً للقيمة المطلوبة.

الفصل الخامس عشر : تطبيقات الخلايا الجلفانية

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزازي

مثال (١٥-١)

كون خلية جلفانية ذات قوة كهربائية دافعة في حدود :

$$2 \text{ V (أ)}$$

$$3 \text{ V (ب)}$$

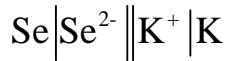
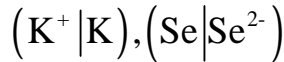
الحل

بالنظر الى السلسلة الكهروكيميائية يتبين لنا وجود عدد كبير من الاحتمالات التي تؤدي إلى تحقيق المطلوب.

(أ) خلايا قوتها الدافعة الكهربائية في حدود (2 V)

ومن الأمثلة على ذلك :

خلية من القطبين :



$$E_K^{\circ} = - 2.925 \text{ V}, E_{Se}^{\circ} = - 0.92 \text{ V}$$

$$E_{cell}^{\circ} = - 0.92 - (- 2.925)$$

$$E_{cell}^{\circ} = 2.005 \text{ V}$$

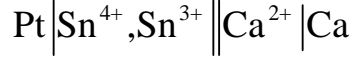
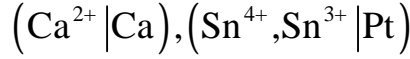
(أ) خلايا قوتها الدافعة الكهربائية في حدود (3 V)

ومن الأمثلة على ذلك :

خلية من القطبين :

الفصل الخامس عشر : تطبيقات الخلايا الجلفانية

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزازي

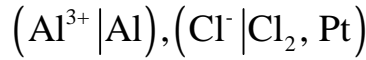


$$E_{Ca}^{\circ} = - 2.866 \text{ V}, E_{Sn^{4+}, Sn^{3+}}^{\circ} = 0.15 \text{ V}$$

$$E_{cell}^{\circ} = 0.15 - (- 2.866)$$

$$E_{cell}^{\circ} = 3.016 \text{ V}$$

أو خلية من القطبين :



$$E_{Al}^{\circ} = - 1.662 \text{ V}, E_{Cl_2}^{\circ} = 1.3595 \text{ V}$$

$$E_{cell}^{\circ} = 1.3595 - (- 1.662)$$

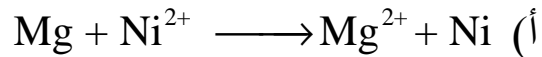
$$E_{cell}^{\circ} = 3.0215 \text{ V}$$

٢) التنبؤ بإمكانية حدوث تفاعل كيميائي معين :

حينما يكون لدينا تفاعل كيميائي معين فإنه يمكن التأكد من إمكانية حدوثه من عدمها من خلال تجزئة التفاعل إلى نصفي تفاعل أكسدة واختزال ومن ثم حساب جهد الخلية الكهروكيميائية التي تؤدي إلى حدوث ذلك ومنه تتحدد إمكانية حدوث التفاعل إن كان الجهد موجباً وعدم إمكانية حدوثه إن كان الجهد سالباً.

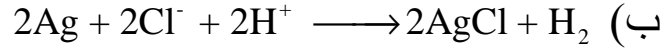
مثال (٢-١٥)

بين هل يمكن حدوث كل من التفاعلين :



الفصل الخامس عشر : تطبيقات الخلايا الجلفانية

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزازي

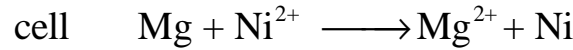
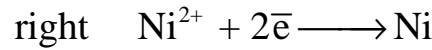
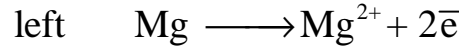


علمًا بأن جهود الإختزال القياسية :

$$(E_{\text{Ni}}^{\circ} = - 0.250 \text{ V} , E_{\text{Mg}}^{\circ} = - 2.363 \text{ V} , E_{\text{H}}^{\circ} = 0.000 , E_{\text{AgCl}}^{\circ} = + 0.2224 \text{ V})$$

الحل

(أ) يمكن فصل التفاعل $(\text{Mg} + \text{Ni}^{2+} \longrightarrow \text{Mg}^{2+} + \text{Ni})$ إلى :



وبحساب جهد الخلية :

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

$$E_{\text{cell}}^{\circ} = - 0.250 - (- 2.363)$$

$$E_{\text{cell}}^{\circ} = + 2.113 \text{ V}$$

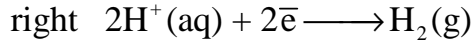
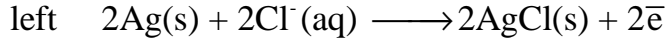
وبما أن قيمة جهد الخلية بالموجب، فإن التفاعل تلقائي ويمكن حدوثه.

(ب) يمكن فصل التفاعل $(2\text{Ag} + 2\text{Cl}^- + 2\text{H}^+ \longrightarrow 2\text{AgCl} + \text{H}_2)$

إلى :

الفصل الخامس عشر : تطبيقات الخلايا الجلفانية

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزازي



وبحساب جهد الخلية :

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

$$E_{\text{cell}}^{\circ} = 0 - (+0.2224)$$

$$E_{\text{cell}}^{\circ} = -0.2224 \text{ V}$$

نلاحظ أن قيمة جهد الخلية بالسالب، وهذا يعني عدم إمكانية حدوث التفاعل.

وبالنسبة لحدوث التفاعلات الكيميائية فإنه يعبر عنها بطرق مختلفة، فمثلاً يتم في المحاليل أحياناً أن تحل أيونات ما محل أيونات أخرى في المحلول من خلال اختزال الأولى وأكسدة الثانية، ومثل هذه العملية تسمى إحلال، ويمكن معرفة إمكانية حدوثها بالاستفادة من السلسلة الكهروكيميائية.

مثال (٣-١٥)

هل يستطيع الرصاص إحلال (أن يحل محل) كل من الحديد (II) والنحاس (II) في المحاليل عند (25 °C).

علماً بأن جهود الإختزال القياسية :

$$\left(E_{\text{Fe}}^{\circ} = -0.440 \text{ V}, E_{\text{Pb}}^{\circ} = -0.126 \text{ V}, E_{\text{Cu}}^{\circ} = 0.337 \text{ V} \right)$$

الفصل الخامس عشر : تطبيقات الخلايا الجلفانية

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزازي

الحل

نكون خلية من الرصاص في محلول الحديد (II) و خلية ثانية من الرصاص في محلول النحاس (II) ثم نحسب الجهد لكل خلية كما في الجدول (١٥-١).

جدول (١٥-١)

right	$Fe^{2+} + 2e^- \longrightarrow Fe$	right	$Cu^{2+} + 2e^- \longrightarrow Cu$
left	$Pb \longrightarrow Pb^{2+} + 2e^-$	left	$Pb \longrightarrow Pb^{2+} + 2e^-$
cell	$Fe^{2+} + Pb \longrightarrow Fe + Pb^{2+}$	cell	$Cu^{2+} + Pb \longrightarrow Cu + Pb^{2+}$
	$E_{cell}^{\circ} = E_{Fe}^{\circ} - E_{Pb}^{\circ}$		$E_{cell}^{\circ} = E_{Cu}^{\circ} - E_{Pb}^{\circ}$
	$E_{cell}^{\circ} = -0.44 - (-0.126)$		$E_{cell}^{\circ} = 0.337 - (-0.126)$
	$E_{cell}^{\circ} = -0.314 V$		$E_{cell}^{\circ} = 0.463 V$
	جهد الخلية بالسالب، وبالتالي لا يمكن للرصاص أن يزيح أيونات الحديد من محلوله.		جهد الخلية بالموجب، وبالتالي يمكن للرصاص أن يزيح أيونات النحاس من محلوله بترسيبه.

ومن ناحية أخرى فإن أكسدة المعادن تعرف بالتآكل أيضاً ومن الممكن حماية المعادن من التآكل بمنع حدوث الأكسدة ويتم ذلك بواسطة مواد أخرى تختزل المادة التي يراد حمايتها . ويمكن معرفة المواد المناسبة لحماية مواد أخرى من التآكل أيضاً بالاستفادة من السلسلة الكهروكيميائية.

الفصل الخامس عشر : تطبيقات الخلايا الجلفانية

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزازي

٣) ترتيب العوامل المختزلة أو المؤكسدة

يمكن اعتماداً على جهود الأقطاب معرفة أي المواد تكون عاملاً مختزلاً أو مؤكسداً أفضل من غيره.

مثال (١٥-٤)

رتب المواد التالية من حيث :

(أ) قدرتها على الإختزال (H_2, Mn, Cl^-, Zn)

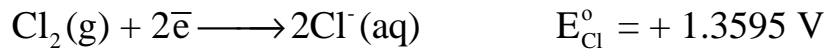
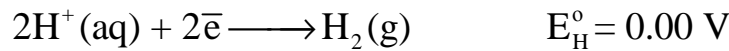
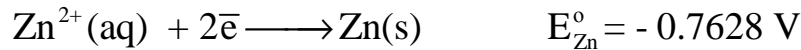
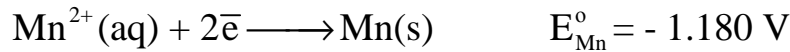
(ب) قدرتها على الأكسدة ($H^+, Mn^{2+}, Cl_2, Zn^{2+}$)

علماً بأن جهود الإختزال القياسية :

$$(E_{Mn}^{\circ} = - 1.180 \text{ V}, E_{Zn}^{\circ} = - 0.7628 \text{ V}, E_H^{\circ} = 0, E_{Cl}^{\circ} = 1.3895 \text{ V})$$

الحل

بترتيب قيم جهود الإختزال تصاعدياً :



ومنه يتضح أن :

(١) جزيئات الكلور (Cl_2) له أعلى جهد اختزال وبالتالي فهو قادر

على أكسدة كل من (H_2, Zn, Mn) يليه أيونات الهيدروجين

القادرة على أكسدة (Zn, Mn) ولكنه لا يقدر على أكسدة (Cl^-) ،

الفصل الخامس عشر : تطبيقات الخلايا الجلفانية

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزازي

يليه أيونات (Zn^{2+}) القادر فقط على أكسدة (Mn) ولا يقدر على أكسدة (H_2, Cl^-) .

(Mn) قادر على اختزال كل من (Zn^{2+}, H^+, Cl_2) ، أما (Zn) فهو قادر على اختزال (H^+, Cl_2) لكنه غير قادر على اختزال (Mn^{2+}) ، أما (H_2) فهو قادر على اختزال الكلور (Cl_2) فقط. أما (Cl^-) فليس لديه القدرة على اختزال أي من المواد (Zn^{2+}, H^+, Cl_2) .

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

حينما توجد عدة مواد ويراد اختزال (أو أكسدة) أحدهما دون الأخرى فإنه يمكن الاستعانة بالسلسلة الكهروكيميائية لتحقيق ذلك.

مثال (١٥-٥)

أي المواد التالية :

أ) يختزل (Ag^+) ولا يختزل (Pb^{2+}) ، النحاس (Cu) أو المولبدينيوم (Mo)

ب) يؤكسد (Sn) ولا يؤكسد (Rh) ، اليود (I_2) أم البروم (Br_2) ؟
علماً بأن جهود الإختزال كالتالي :

الفصل الخامس عشر : تطبيقات الخلايا الجلفانية

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزازي

$\text{Mo}^{3+} + 3\bar{e} \longrightarrow \text{Mo}$	$E^\circ = - 0.2 \text{ V}$
$\text{Pb}^{2+} + 2\bar{e} \longrightarrow \text{Pb}$	$E^\circ = - 0.126 \text{ V}$
$\text{Cu}^{2+} + 2\bar{e} \longrightarrow \text{Cu}$	$E^\circ = + 0.337 \text{ V}$
$\text{Ag}^+ + e \longrightarrow \text{Ag}$	$E^\circ = + 0.7991 \text{ V}$
$\text{Sn}^{2+} + 2e \longrightarrow \text{Sn}$	$E^\circ = - 0.136\text{V}$
$\text{I}_2 + 2\bar{e} \longrightarrow 2\text{I}^-$	$E^\circ = + 0.5355\text{V}$
$\text{Rh}^{2+} + 2\bar{e} \longrightarrow \text{Rh}$	$E^\circ = + 0.60\text{V}$
$\text{Br}_2 + 2\bar{e} \longrightarrow 2\text{Br}^-$	$E^\circ = + 1.0652\text{V}$

الحل

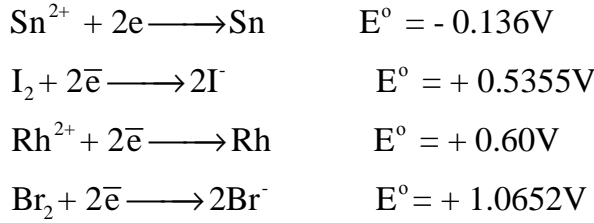
أ) كلا المعدنين (المولبدينيوم (Mo) والنحاس (Cu)) يستطيعان اختزال أيونات الفضة لأن جهد اختزالهما أكثر سالبية، بينما النحاس يختزل أيونات الفضة (لأن جهد أكثر سالبية) ولا يختزل أيونات الرصاص (لأن جهده أكثر إيجابية).

$\text{Mo}^{3+} + 3\bar{e} \longrightarrow \text{Mo}$	$E^\circ = - 0.2 \text{ V}$
$\text{Pb}^{2+} + 2\bar{e} \longrightarrow \text{Pb}$	$E^\circ = - 0.126 \text{ V}$
$\text{Cu}^{2+} + 2\bar{e} \longrightarrow \text{Cu}$	$E^\circ = + 0.337 \text{ V}$
$\text{Ag}^+ + e \longrightarrow \text{Ag}$	$E^\circ = + 0.7991 \text{ V}$

ب) البروم (Br_2) يؤكسد كلاً من القصدير (Sn) و (Rh) لأن جهد اختزال البروم أكثر إيجابية منهما، في حين أن اليود (I_2) يؤكسد القصدير (لأن جهد اختزال اليود أكثر إيجابية) بينما لا يؤكسد (الروديوم) (Rh) لأن جهد اختزال اليود أكثر سالبية.

الفصل الخامس عشر : تطبيقات الخلايا الجلفانية

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزازي



٥) حساب ثابت التوازن

من المعلوم أن :

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

$$K = e^{-\frac{\Delta G^{\circ}}{RT}}$$

أو :

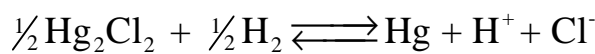
$$\ln K = \frac{z F E^{\circ}}{RT}$$

$$K = e^{\frac{z F E^{\circ}}{RT}}$$

وهذا يعني أن معرفة ثابت التوازن لتفاعل كيميائي معين ممكن من مجرد معرفة قيمة (E°) أو (ق. د. ك) للخلية التي تؤدي إلى حدوث ذلك التفاعل الكيميائي.

مثال (١٥-٦)

احسب ثابت التوازن للتفاعل :



الفصل الخامس عشر : تطبيقات الخلايا الجلفانية

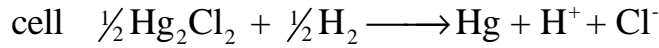
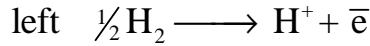
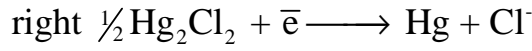
إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزازي

علماء بأن جهود الإختزال القياسية :

$$(E_{\text{Hg}_2\text{Cl}_2}^{\circ} = 0.2678 \text{ V}, E_{\text{H}}^{\circ} = 0.000 \text{ V})$$

الحل

يمكن التوصل إلى أن التفاعل التالي هو عبارة عن نصفي تفاعل أكسدة واختزال هما :



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

$$E_{\text{cell}}^{\circ} = 0.2678 - 0$$

$$E_{\text{cell}}^{\circ} = + 0.2678 \text{ V}$$

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

$$\ln K = \frac{1 \times 96500 \times 0.2678}{8.314 \times 298}$$

$$\ln K = 10.34$$

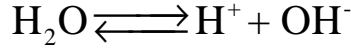
$$K = 3.39 \times 10^4$$

يفيد المثال السابق في إيضاح طريقة حساب ثابت التوازن لأي تفاعل كيميائي. ومن المعلوم أن ثابت التوازن يأخذ صوراً متعددة حسب حالة التوازن القائم. فوجود أيونات الهيدروجين وأيونات

الفصل الخامس عشر : تطبيقات الخلايا الجلفانية

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزازي

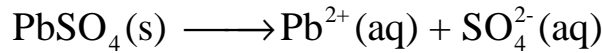
الهيدروكسيد في محلول مائي تعني وجود حالة توازن يتمثل بالمعادلة التالية :



وثابت هذا التوازن كما هو معروف يسمى الحاصل الأيوني للماء ويرمز له برمز خاص هو (K_w) حيث :

$$K_w = a_{\text{H}^+} \cdot a_{\text{OH}^-}$$

وكذلك توجد صور أخرى لثابت التوازن مثل ثابت التوازن المعروف بحاصل الإذابة الذي يمثل حالة التوازن الخاص بوجود أيونات ملح شحيح الذوبان في محلول بحالة توازن مع جزيئات غير ذائبة من الملح في المحلول. مثال ذلك الحالة التي يكون عليها محلول مشبع بملح كبريتات الرصاص حيث :



وعادة يرمز لثابت التوازن لمثل هذه الحالة بالرمز (K_{sp}) وهو يساوي هنا :

$$K_{sp} = a_{\text{Pb}^{2+}} \cdot a_{\text{SO}_4^{2-}}$$

وفيما يلي عرض يبين كيفية حساب قيمة ثوابت التوازن بصورها المختلفة بالاستفادة من قياسات ق. د. ك.

وسنلاحظ في كل الأحوال أن طريقة حساب ثابت التوازن تعتمد على كتابة المعادلة الكيميائية للتوازن أولاً وقبل كل شيء آخر،

الفصل الخامس عشر : تطبيقات الخلايا الجلفانية

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزازي

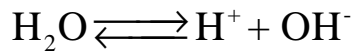
وبعد ذلك تجزئة المعادلة إلى نصفين أحدهما أكسدة والآخر اختزال، ومن ثم استخراج قيمتي جهدي الإختزال لنصفي التفاعل من السلسلة الكهروكيميائية لحساب (ق. د. ك) عند الظروف القياسية، وهذه القيمة الأخيرة تمثل الجهد القياسي للخلية الجلفانية التي تؤدي إلى حدوث التفاعل الكيميائي المراد حساب ثابت التوازن له.

أ) حساب الحاصل الأيوني للماء :

يحسب الحاصل الأيوني للماء (K_w) حسب المعادلة التالية :

$$K_w = a_{H^+} \cdot a_{OH^-}$$

وذلك حينما توجد أيونات (H^+) و (OH^-) بحالة توازن مع جزيئات الماء حسب المعادلة :



ولحساب ثابت التوازن (K_w) تجرى الخطوات المذكورة سابقاً في المثال التالي.

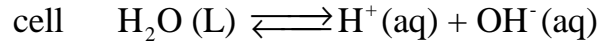
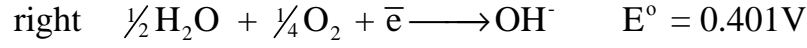
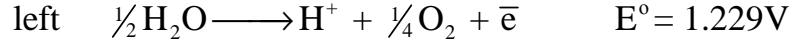
مثال (٧-١٥)

احسب الحاصل الأيوني للماء (K_w) باستعمال السلسلة الكهروكيميائية.

الفصل الخامس عشر : تطبيقات الخلايا الجلفانية

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزازي

الحل



$$E_{\text{cell}}^\circ = E_{\text{R}}^\circ - E_{\text{L}}^\circ = 0.401 - (+1.229)$$

$$E_{\text{cell}}^\circ = -0.828 \text{ V}$$

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

$$\ln K = \frac{1 \times 96500 \times (-0.828)}{8.314 \times 298}$$

$$\ln K = -32.25$$

$$K = 9.86 \times 10^{-15} \approx 1 \times 10^{-14}$$

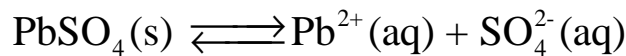
$$K_w = 1 \times 10^{-14}$$

ب) حساب حاصل الإذابة لمخ شحيح الذوبان :

يحسب حاصل الإذابة لمخ شحيح الذوبان (K_{sp}) من ضرب فعالية أيونات المخ في المحلول مرفوعة للأسس المناسبة حينما تكون بحالة توازن مع جزيئات غير ذائبة من المخ، أي عند حالة التشبع. فحاصل الإذابة لكبريتات الرصاص مثلاً هو :

$$K_{sp} = a_{\text{Pb}^{2+}} \cdot a_{\text{SO}_4^{2-}}$$

وذلك لأن حالة التوازن في المحلول تعبر عنها المعادلة التالية :



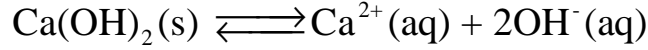
الفصل الخامس عشر : تطبيقات الخلايا الجلفانية

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزازي

بينما يكون هيدروكسيد الكالسيوم مثلاً :

$$K_{sp} = a_{Ca^{2+}} \cdot a_{OH^-}^2$$

وذلك لأن حالة التوازن في المحلول تعبر عنها المعادلة التالية :

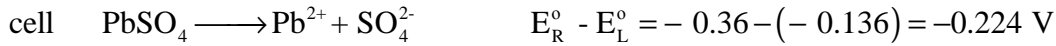
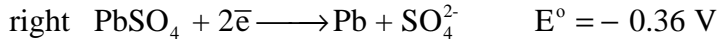
ولحساب ثابت التوازن (K_{sp}) تطبق نفس الخطوات المذكورة سابقاً

كما في المثال التالي :

مثال (١٥-٨)

احسب حاصل الإذابة لمخ كبريتات الرصاص.

الحل



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

$$\ln K = \frac{2 \times 96500 \times (-0.224)}{8.314 \times 298}$$

$$\ln K = -17.45$$

$$K_{sp} = 2.64 \times 10^{-8}$$

الفصل الخامس عشر : تطبيقات الخلايا الجلفانية

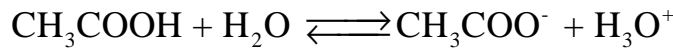
إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزازي

ج) حساب ثوابت تأين الأحماض والقواعد الضعيفة

لو أخذنا حمض الخل مثلاً للأحماض الضعيفة فإن ثابت تأين الحمض هو :

$$K_a = \frac{(a_{\text{CH}_3\text{COO}^-}) \cdot (a_{\text{H}^+})}{(a_{\text{CH}_3\text{COOH}})}$$

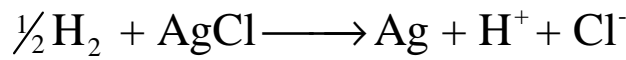
حيث :



ومنه فإن :

$$a_{\text{H}^+} = \frac{a_{\text{CH}_3\text{COOH}}}{a_{\text{CH}_3\text{COO}^-}} K_a$$

ولو صممنا خلية جلفانية من قطب الهيدروجين بحيث تكون أيونات الهيدروجين ناتجة عن محلول حمض الخل، ومن قطب الفضة/كلوريد الفضة المغمور في محلول أيونات الكلوريد فإن تفاعل الخلية سيكون :



ويكون جهد الخلية عند الضغط القياسي :

$$E = E^\circ - \frac{RT}{F} \ln(a_{\text{H}^+} \cdot a_{\text{Cl}^-})$$

الفصل الخامس عشر : تطبيقات الخلايا الجلفانية

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزاري

حيث $[H^+]$ هو تركيز أيونات الهيدروجين الناتجة من تأين حمض الخل، وبالتالي فإنه بالتعويض عن قيمة (a_{H^+}) في المعادلة الأخيرة من قيمتها المستنتجة من معادلة التوازن لتأين الحمض نحصل على :

$$E = E^{\circ} - \frac{RT}{F} \ln \frac{a_{CH_3COOH} \cdot a_{Cl^-}}{a_{CH_3COO^-}} K_a$$

وبمعرفة كل من (a_{Cl^-}) و $(a_{CH_3COO^-})$ و (a_{CH_3COOH}) وجهد الخلية (E) فإنه يمكن حساب قيمة (K_a) حسب المعادلة الأخيرة. وفي الواقع فإن الطريقة العملية لذلك تتم من خلال قياس (ق. د. ك) لعدد من الخلايا عند تراكيز مختلفة ثم ترسم علاقة بيانية – بعد تحويل المعادلة للأخيرة – يمكن من خلالها استنتاج قيمة (K_a) . وتعد هذه الطريقة من الطرق الهامة لحساب ثوابت التآين للأحماض والقواعد الضعيفة ولكن نظراً لتشعب العمليات الحسابية المتعلقة بذلك فإنه سيكتفى بما ذكر سابقاً حولها.

٦ حساب التوابع التيرموديناميكية

سبق وأن كتبت المعادلات الرياضية المستعملة لحساب التغيرات في كل من الطاقة الحرة والإنثالبي والأنتروبي لتفاعل كيميائي

الفصل الخامس عشر : تطبيقات الخلايا الجلفانية

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزازي

معين من خلال الإستفادة من قياسات (ق. د. ك) حيث يتضح أن حساب ذلك يتطلب معرفة التفاعل الكيميائي أولاً ومن ثم تجزئة هذا التفاعل إلى نصفي تفاعل أكسدة واختزال، ومن ثم الحصول على قيمتي جهدي الإختزال لنصفي التفاعل من السلسلة الكهروكيميائية لحساب (ق. د. ك) عند الظروف القياسية ومنها يمكن حساب كل من (ΔS°) , (ΔH°) , (ΔG°) . كما يمكن حساب (ΔS) , (ΔH) , (ΔG) ، أي هذه التوابع عند ظروف غير الظروف القياسية، متى عرفت قيمة (E)، أي (ق. د. ك) عند تلك الظروف، وفيما يلي مثال على ذلك :

مثال (٩-١٥)

وجد أن الجهد القياسي للخلية التالية :

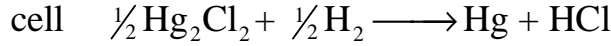
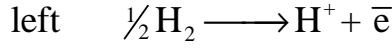
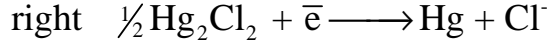


يساوي (0.2699 V) عند (20 °C) ويساوي (0.2669 V) عند (30 °C). احسب كلاً من (ΔG°) , (ΔH°) , (ΔS°) لتفاعل الخلية عند (25 °C).

الفصل الخامس عشر : تطبيقات الخلايا الجلفانية

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزازي

الحل



$$\Delta G_{298}^{\circ} = \frac{\Delta G_{293}^{\circ} + \Delta G_{303}^{\circ}}{2} = \frac{(-26.05) + (-25.76)}{2} = -25.905 \text{ kJ}$$

$$\left(\frac{dE}{dT}\right)_P = \frac{E_1^{\circ} - E_2^{\circ}}{T_1 - T_2} = \frac{0.2699 - 0.2669}{293 - 303} = -3 \times 10^{-4} \text{ V K}^{-1}$$

$$\Delta S^{\circ} = zF \left(\frac{dE}{dT}\right)_P = 1 \times 96500 \times (-3 \times 10^{-4}) = -28.95 \text{ J K}^{-1}$$

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

$$\Delta H^{\circ} = (-25.9 \times 10^3) + (298 \times 28.95) = -17272.9 \text{ J}$$

٧) تحديد الرقم الهيدروجيني

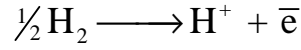
يعد تحديد وقياس الرقم الهيدروجيني لمحلول ما واحداً من أهم تطبيقات الخلايا الجلفانية. وتتم هذه العملية بواسطة خلية يكون أحد قطبيها عكسياً بالنسبة لأيونات الهيدروجين، وهو الذي يغمر في المحلول المراد قياس رقمه الهيدروجيني، أما القطب الآخر فيكون من الأقطاب المرجعية مثل الكالوميل أو الفضة/كلوريد الفضة. وبالنسبة للقطب الأول فإنه يمكن أن يكون قطب الهيدروجين وعندئذ تكون الخلية كما يلي :



الفصل الخامس عشر : تطبيقات الخلايا الجلفانية

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزازي

ومن قياس (ق. د. ك) ، ومن معرفة جهد القطب الآخر يمكن معرفة جهد القطب الأيسر وهو قطب الهيدروجين وبما أن جهد هذا القطب يعطى بالمعادلة التالية :



$$E = - \frac{RT}{F} \ln \frac{a_{H^+}}{(a_{H_2})^{0.5}}$$

فإنه يمكن التوصل الى أن :

$$E = - \frac{RT}{F} \ln \frac{a_{H^+}}{(a_{H_2})^{0.5}}$$

$$E = \frac{RT}{F} \ln (a_{H_2})^{0.5} - \frac{RT}{F} \ln a_{H^+}$$

$$E = \frac{RT}{F} \ln (a_{H_2})^{0.5} - \frac{2.303RT}{F} \log a_{H^+}$$

$$E = \frac{RT}{F} \ln (a_{H_2})^{0.5} + \frac{2.303RT}{F} (- \log a_{H^+})$$

$$E = 0.02567 \ln (a_{H_2})^{0.5} + 0.0591 \text{pH}$$

وذلك حينما تكون درجة الحرارة (25 °C).

مثال (١٥-١٠)

احسب الرقم الهيدروجيني لمحلول غمر فيه قطب الهيدروجين وقطب الكالوميل وأدى ذلك الى الحصول على ق.د.ك تساوي (0.5164 V) عند (25 °C). علماً بأن ضغط بخار الماء عند هذه الدرجة يساوي

الفصل الخامس عشر : تطبيقات الخلايا الجلفانية

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزازي

(23.8 torr)، والضغط الكلي يساوي (754.1 torr)، وجهد قطب الكالوميل يساوي (0.2800 V).

الحل

نحسب ضغط غاز الهيدروجين وفقاً لقانون دالتون للضغوط الجزئية :

$$P_{H_2} = 754.1 - 23.8 = 730.3 \text{ torr}$$

$$P_{H_2} = \frac{730.3 \text{ torr}}{760 \text{ torr atm}^{-1}} = 0.961 \text{ atm}$$

$$E_{H_2} = E_{\text{cell}} - E_{\text{calomel}}$$

$$E_{H_2} = 0.5164 - 0.2800$$

$$E_{H_2} = 0.2364 \text{ V}$$

وبتطبيق المعادلة :

$$E = 0.02567 \ln(a_{H_2})^{1/2} + 0.0591 \text{ pH}$$

$$E = 0.02567 \ln(P_{H_2})^{1/2} + 0.0591 \text{ pH}$$

$$E = \frac{0.02567}{2} \ln(P_{H_2}) + 0.0591 \text{ pH}$$

$$0.2364 = \frac{0.02567}{2} \ln(0.961) + 0.0591 \text{ pH}$$

$$0.0591 \text{ pH} = 0.2364 - \frac{0.02567}{2} \ln(0.961)$$

$$0.0591 \text{ pH} = 0.2369$$

$$\text{pH} = \frac{0.2369}{0.0591} \Rightarrow \text{pH} = 4.01$$

الفصل الخامس عشر : تطبيقات الخلايا الجلفانية

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزازي

ولكن من المعلوم أنه توجد بعض الاعتراضات على استعمال قطب الهيدروجين منها ما يتعلق بالخطورة ومنها ما يتعلق بالدقة ومنها ما يتعلق بصعوبة الإستعمال. ولهذا السبب فإنه من المستحسن اللجوء الى بدل لذلك.

كان هابر (Haber) وكلمينسويز (Klemenciewicz) قد وجدا عام ١٩١٩م أن عزل محلولين مختلفين في الرقم الهيدروجيني عن بعضهما البعض بواسطة غشاء مسامي مصنوع من الزجاج سيؤدي الى نشوء جهد كهربائي ذي قيمة تعتمد على الفرق بين قيمتي الرقم الهيدروجيني للمحلولين.

وبناء على ذلك صمما ما يعرف بالقطب الزجاجي (glass electrode)، وهو يتكون كما يوضح شكل (١٥-١) من أنبوبة زجاجية قاعها عبارة عن غشاء زجاجي رفيع سمكه في حدود (0.1 mm) يتخذ شكلاً كروياً على هيئة بصيلة ومملوءة بمحلول حمض كلوريد الهيدروجين (HCl) تركيزه (1 mol L⁻¹) ومغمور في المحلول سلك من الفضة المغطى بملح كلوريد الفضة ليكون ذلك عبارة عن قطب الفضة/كلوريد الفضة المغمور في أيونات الكلوريد ولكن بحيث يكون الشق الموجب هو أيونات الهيدروجين. ويمثله المخطط التالي :

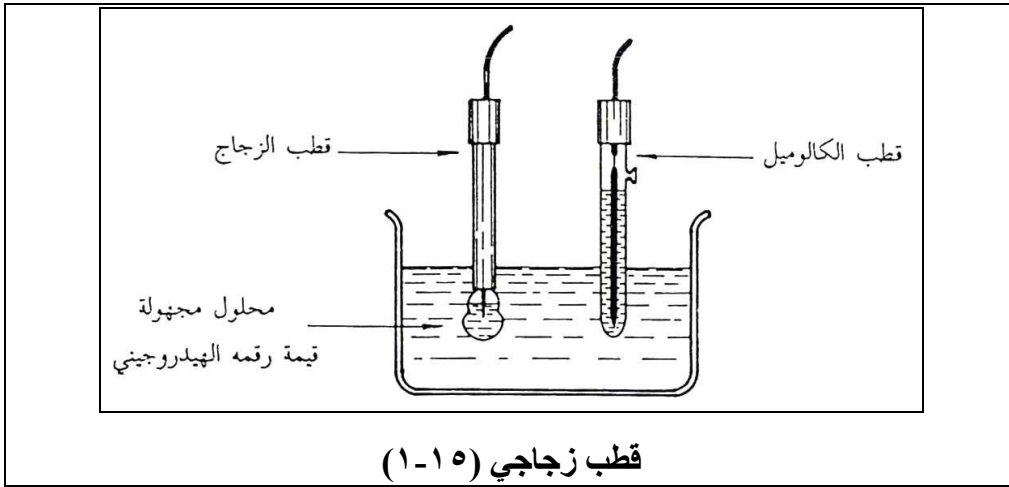


الفصل الخامس عشر : تطبيقات الخلايا الجلفانية

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزازي

يغمر القطب الزجاجي في المحلول المراد قياس قيمة رقمه الهيدروجيني، ثم يوصل هذا القطب بقطب مرجعي مثل قطب الكالوميل فتتكون الخلية الجلفانية التالية :

glass electrode | unknown sol. | calomel electrode



ويعطى جهد القطب الزجاج بالمعادلة التالية :

$$E_g = E_g^0 + \frac{2.303 R T}{F} \text{pH}$$

أما جهد الخلية فهو :

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

وبالتعويض فإن :

الفصل الخامس عشر : تطبيقات الخلايا الجلفانية

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزاري

$$\begin{aligned} \because E_{\text{cell}} &= E_{\text{calomel}} - E_g \\ \Rightarrow E_g &= E_{\text{calomel}} - E_{\text{cell}} \\ \because E_g &= E_g^{\circ} + \frac{2.303 R T}{F} \text{pH} \\ \Rightarrow E_{\text{calomel}} - E_{\text{cell}} &= E_g^{\circ} + \frac{2.303 R T}{F} \text{pH} \\ \frac{2.303 R T}{F} \text{pH} &= E_{\text{calomel}} - E_{\text{cell}} - E_g^{\circ} \\ \text{pH} &= \frac{E_{\text{calomel}} - E_{\text{cell}} - E_g^{\circ}}{2.303 R T/F} \\ \text{pH} &= \frac{E_{\text{calomel}} - E_g^{\circ} - E_{\text{cell}}}{0.0591} \end{aligned}$$

ومن معرفة قيم الجهود في بسط المعادلة الأخيرة يمكن حساب قيمة الرقم الهيدروجيني للمحلول.

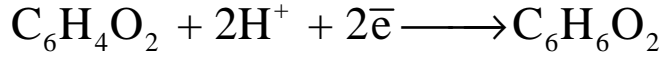
ويعد القطب الزجاجي من أكثر الأقطاب استعمالاً لحساب الرقم الهيدروجيني ولا تعترض استعمالاته مصاعب جوهرية باستثناء عدم إمكانية استعماله للمحاليل التي تتجاوز أرقامها الهيدروجينية (11). وذلك لما تحدثه المحاليل القلوية من تأثيرات على مادة الزجاج.

إضافة إلى كل من قطب الهيدروجين والقطب الزجاجي فإن قطب الكنهدرون (quinhydrone) يستعمل أيضاً لقياس الرقم الهيدروجيني.

الفصل الخامس عشر : تطبيقات الخلايا الجلفانية

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزازي

والكنهيدرون هو خليط من مولات متساوية من كل من الكينون (C₆H₄O₂) والهيدروكينون (C₆H₆O₂). وفي الوسط الحمضي يحدث التوازن التالي :



ويكتسب - متى ما غمر فيه قضيب خامل مثل البلاتين - جهداً يعطى بمعادلة نيرنست التالية :

$$E = E^{\circ} - \frac{RT}{2F} \ln \frac{a_{\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_2}}{a_{\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2} \cdot a_{\text{H}^+}^2}$$

وحيثما تكون فعالية المادتين هي الوحدة فإن :

$$E = E^{\circ} - \frac{RT}{2F} \ln \frac{a_{\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_2}}{a_{\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2} \cdot a_{\text{H}^+}^2}$$

$$E = E^{\circ} - \frac{2.303 RT}{2F} \left(\log \frac{1}{a_{\text{H}^+}^2} \right)$$

$$E = E^{\circ} - \frac{2.303 RT}{2F} (- \log a_{\text{H}^+}^2)$$

$$E = E^{\circ} - \frac{2 \times 2.303 RT}{2 \times F} (- \log a_{\text{H}^+})$$

$$\Rightarrow E = E^{\circ} - \frac{2.303 RT}{F} \text{pH}$$

وعند (25 °C) حيث (E[°] = + 0.6996 V) فإن :

$$E = E^{\circ} - \frac{2.303 RT}{F} \text{pH}$$

$$E = 0.6996 - 0.0591 \text{pH}$$

الفصل الخامس عشر : تطبيقات الخلايا الجلفانية

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزازي

بمعنى أن جهد القطب يعتمد على الرقم الهيدروجيني للمحلول. وبناءً على ذلك فإن غمر هذا القطب في المحلول المجهول وتوصيله بقطب قياسي معلوم الجهد سيؤدي إلى الحصول على خلية يمكن قياس قوتها الكهربائية مما يؤدي إلى معرفة جهد قطب الكوينهيدرون المغمور في المحلول المجهولة قيمة رقمه الهيدروجيني. وهذا يمكن بالتالي من حساب الرقم الهيدروجيني حسب المعادلة الأخيرة ($E = 0.6996 - 0.0591 \text{ pH}$).

مثال (١٥-١١)

غمر قطب الكوينهيدرون في محلول مجهول رقمه الهيدروجيني، ثم وصل بقطب الكالوميل وجهد القياسي (0.2415 V)، وكانت القوة الدافعة الكهربائية للخلية (0.123 V) احسب الرقم الهيدروجيني للمحلول.

الحل

$$E = 0.6996 - 0.0591 \text{ pH}$$

$$\text{pH} = \frac{0.6996 - E}{0.0591}$$

$$E = E_{\text{cell}} + E_{\text{calomel}}$$

$$E = 0.123 + 0.2415 = 0.3645 \text{ V}$$

$$\text{pH} = \frac{0.6996 - 0.3645}{0.0591}$$

$$\text{pH} = 5.67$$

الفصل الخامس عشر : تطبيقات الخلايا الجلفانية

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزازي

٨) إيجاد معاملات الفعالية

من المعلوم أن استعمال الفعالية في الحسابات التيرموديناميكية يعطي نتائج دقيقة وصادقة لا يمكن أن يحصل عليها باستعمال التركيز (المولالية، المولارية، ... الخ).

وفي المحاليل الإليكتروليتية حيث توجد المادة متفككة إلى شقين أحدهما موجب والآخر سالب فإن فعالية المحلول (α) تساوي حاصل ضرب الفعالية الأيونية (α_+) و (α_-) :

$$\alpha = (\alpha_+) \cdot (\alpha_-)$$

إن قيم معامل الفعالية الأيونية تختلف للأيون الموجب عنها للأيون السالب، ولذلك يلجأ لمتوسط الفعالية الأيونية (activity mean ionic) التي يرمز لها بالرمز (α_{\pm})، حيث :

$$\alpha_+ = \gamma_+ C$$

$$\alpha_- = \gamma_- C$$

$$\alpha_{\pm}^2 = (\alpha_+) \cdot (\alpha_-)$$

ولمتوسط معامل الفعالية الأيونية (coefficient mean ionic activity) الذي يرمز له بالرمز (γ_{\pm}) وذلك لأنه يساوي حاصل ضرب معاملي الفعالية الأيونية (γ_+) و (γ_-) :

$$\gamma_{\pm} = \gamma_+ \gamma_-$$

الفصل الخامس عشر : تطبيقات الخلايا الجلفانية

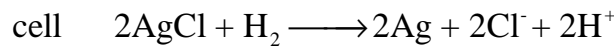
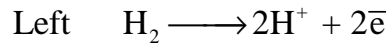
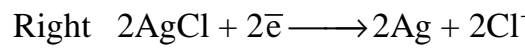
إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزازي

وكذلك فإن :

$$\gamma_{\pm}^2 = \gamma_+ \gamma_-$$

ولاستعمال الفعالية (α) في الحسابات يتطلب الأمر إضافة إلى معرفة التركيز - وهو أمر ميسور - معرفة متوسط معامل الفعالية الأيونية وهو أمر غير ميسور عادة.

وقد وجد أن قياسات القوة الدافعة الكهربائية للخلايا الجلفانية يمكن أن تؤدي إلى تحقيق المطلوب متى ما صممت الخلية بطريقة مناسبة لذلك. فمثلاً خلايا التركيز الإلكتروليتية غير المصحوبة بانتقال والخلايا الكيميائية غير المصحوبة بانتقال أيضاً تقدم طريقة ميسورة لحساب متوسطات معاملات الفعالية الأيونية، فالخلية المكونة من قطبي الهيدروجين والفضة/كلوريد الفضة المغموران في محلول كلوريد الهيدروجين تكون ذات جهد يعطى بالمعادلة :



$$E = E^\circ - \frac{RT}{zF} \ln \frac{(\alpha_{\text{H}^+})^2 \cdot (\alpha_{\text{Cl}^-})^2}{\alpha_{\text{H}_2}}$$

$$E = E^\circ - \frac{RT}{2F} \ln \frac{(\alpha_{\text{H}^+})^2 \cdot (\alpha_{\text{Cl}^-})^2}{\alpha_{\text{H}_2}}$$

الفصل الخامس عشر : تطبيقات الخلايا الجلفانية

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزازي

وحيثما يكون الهيدروجين عند ضغط يساوي (1 atm) فإن :

$$E = E^{\circ} - \frac{RT}{2F} \ln (\alpha_{H^+})^2 \cdot (\alpha_{Cl^-})^2$$

$$E = E^{\circ} - \frac{2RT}{2F} \ln (\alpha_{H^+}) \cdot (\alpha_{Cl^-})$$

$$E = E^{\circ} - \frac{RT}{F} \ln (\alpha_{H^+}) \cdot (\alpha_{Cl^-})$$

$$\therefore \alpha_+ \cdot \alpha_- = (\alpha_{\pm})^2 = m^2 \gamma_{\pm}^2$$

$$E = E^{\circ} - \frac{RT}{F} \ln m^2 \gamma_{\pm}^2$$

$$E = E^{\circ} - \frac{2RT}{F} \ln m - \frac{2RT}{F} \ln \gamma_{\pm}$$

و عند (25 °C) فإن :

$$E = E^{\circ} - \frac{2RT}{F} \ln m - \frac{2RT}{F} \ln \gamma_{\pm}$$

$$E = E^{\circ} - 0.0513 \ln m - 0.0513 \ln \gamma_{\pm}$$

$$0.0513 \ln \gamma_{\pm} = E^{\circ} - E - 0.0513 \ln m$$

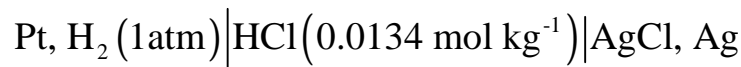
$$\ln \gamma_{\pm} = \frac{E^{\circ} - E - 0.0513 \ln m}{0.0513}$$

وبالتالي فإنه يمكن حساب متوسط معامل الفعالية الأيونية عند أي

تركيز (m) إذا عرف جهد الخلية عند هذا التركيز.

مثال (١٥-١٢)

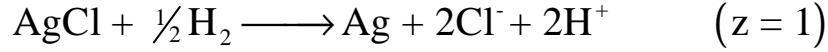
احسب للخلية التالية عند (25 °C) :



الفصل الخامس عشر : تطبيقات الخلايا الجلفانية

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزازي

متوسط الفعالية الأيونية علماً بأن جهداً (0.450 V) في حين أن
جهداً لقياسي (0.2224 V).



وبتطبيق العلاقة :

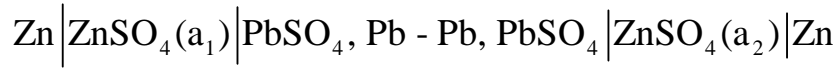
$$\ln \gamma_{\pm} = \frac{E^{\circ} - E - 0.0513 \ln m}{0.0513}$$

$$\ln \gamma_{\pm} = \frac{0.2224 - 0.450 - 0.0513 \ln 0.0134}{0.0513}$$

$$\ln \gamma_{\pm} = -0.124$$

$$\gamma_{\pm} = 0.88$$

كما تمكن الاستفادة من خلايا التركيز الإليكتروليتيّة والتي تكون
بدون انتقال مثل :



حيث :

$$E = - \frac{RT}{2F} \ln \left(\frac{\alpha_1}{\alpha_2} \right)^2$$

وبما أن :

$$\alpha = (\alpha_+) \cdot (\alpha_-) = (\alpha_{\pm})^2$$

$$\alpha_{\pm} = (\gamma_{\pm}) \cdot (m)$$

فإنه يمكن التوصل إلى أن :

$$E = \frac{2RT}{F} \ln \frac{m_2}{m_1} + \frac{2RT}{F} \ln \frac{\gamma_{\pm 2}}{\gamma_{\pm 1}}$$

الفصل الخامس عشر : تطبيقات الخلايا الجلفانية

إعداد / د. عمر بن عبد الله الهزازي

وعند (25 °C) :

$$E = \frac{2RT}{F} \ln \frac{m_2}{m_1} + \frac{2RT}{F} \ln \frac{\gamma_{\pm 2}}{\gamma_{\pm 1}}$$

$$E = \frac{2 \times 8.314 \times 298}{96500} \ln \frac{m_2}{m_1} + \frac{2 \times 8.314 \times 298}{96500} \ln \left(\frac{\gamma_{\pm 2}}{\gamma_{\pm 1}} \right)$$

$$E = 0.0513 \ln \left(\frac{m_2}{m_1} \right) + 0.0513 \ln \left(\frac{\gamma_{\pm 2}}{\gamma_{\pm 1}} \right)$$

$$0.0513 \ln \left(\frac{\gamma_{\pm 2}}{\gamma_{\pm 1}} \right) = E - 0.0513 \ln \left(\frac{m_2}{m_1} \right)$$

$$\ln \left(\frac{\gamma_{\pm 2}}{\gamma_{\pm 1}} \right) = \frac{E - 0.0513 \ln \left(\frac{m_2}{m_1} \right)}{0.0513}$$

والمعادلة الأخيرة $\left(\ln \left(\frac{\gamma_{\pm 2}}{\gamma_{\pm 1}} \right) = \frac{E - 0.0513 \ln \left(\frac{m_2}{m_1} \right)}{0.0513} \right)$ توضح أنه لو

ثبت التركيز الأول (m_1) وغير التركيز الثاني (m_2) وقيس الجهد (E) تبعاً لذلك، فإنه يمكن معرفة نسبة متوسط معامل الفعالية للمحلولين، وبالتالي فلو عرف متوسط معامل فعالية المحلول الأول لأمكن معرفته للمحلول الثاني عند أي تركيز.

الفصل الخامس عشر : تطبيقات الخلايا الجلفانية

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزازي

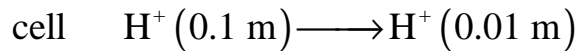
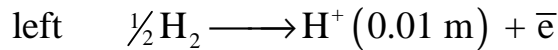
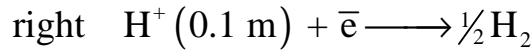
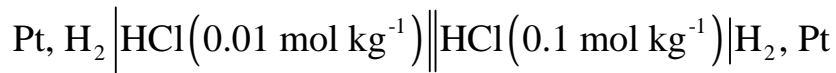
كما يمكن الاستفادة من خلايا التركيز لحساب معامل الفعالية لأيون معين في محلول إذا عرف معامل فعاليته في محلول آخر. ويوضح ذلك المثال (١٥-١٤) التالي.

مثال (١٥-١٣)

احسب معامل فعالية أيونات الهيدروجين في محلول $(0.1 \text{ mol kg}^{-1} \text{ HCl})$ إذا علمت أنها تساوي (0.9) في محلول $(0.01 \text{ mol kg}^{-1} \text{ HCl})$

الحل

إذا أخذنا المحلولين المذكورين في المثال وغمرنا فيهما قطبين من البلاتين ومررنا غاز الهيدروجين عليهما عند نفس الضغط ثم وصلنا المحلولين بجسر ملحي فإن هذا يعني الحصول على خلية تركيز إلكتروليزية مصحوبة بتحول ولكن بدون جهد اتصال :



الفصل الخامس عشر : تطبيقات الخلايا الجلفانية

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزازي

أما جهد الخلية فإنه :

$$E = - \frac{RT}{zF} \ln \left(\frac{\alpha_1}{\alpha_2} \right)$$

حيث (α_1) و (α_2) هما فعاليتا الأيونات في المحلولين الأيسر والأيمن على التوالي. وعلينا أن نقيس جهد الخلية وسنجد أنه يساوي (0.0558 V) عند (298 K) ، ومنه فإن :

$$0.0558 = 0.0257 \ln \left(\frac{0.9 \times 0.01}{\gamma_2 \times 0.1} \right)$$

$$\ln \frac{0.9 \times 0.01}{\gamma_2 \times 0.1} = \frac{0.0558}{0.0257}$$

$$\ln (0.9 \times 0.01) - \ln (\gamma_2 \times 0.1) = \frac{0.0558}{0.0257}$$

$$-\ln (\gamma_2 \times 0.1) = \frac{0.0558}{0.0257} - \ln (0.9 \times 0.01)$$

$$-\ln \gamma_2 + (-\ln 0.1) = 6.8820$$

$$-\ln \gamma_2 = 6.8820 + \ln 0.1$$

$$-\ln \gamma_2 = 4.579$$

$$\ln \gamma_2 = - 4.579$$

$$\gamma_2 = 0.010$$

الفصل الخامس عشر : تطبيقات الخلايا الجلفانية

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزازي

٩) إيجاد أعداد الحمل

يقوم الموصل الإليكتروليتي من خلال توصيله للكهرباء بنقل أو بحمل التيار الكهربائي بواسطة أيوناته الموجبة والسالبة. وتساهم هذه الأيونات في حملها التيار الكهربائي بمقادير مختلفة، فقد يحمل التيار الكهربائي مناصفة بين الأيونات الموجبة والسالبة، وقد تزيد نسبة التيار الذي تحمله الأيونات الموجبة مثلاً عن النصف أو تقل. ويعتمد حمل توزيع التيار الكهربائي بين الأيونات الموجبة والسالبة على عدة عوامل.

يسمى الجزء من التيار المحمول بأحد الأيونات (الموجبة أو السالبة) عدد الحمل أو عدد الانتقال لهذه الأيونات. والحمل أو الانتقال يعني باللغة الإنجليزية إما (transport) أو (transference)، حيث يشيع استعمال الكلمة الأولى عند البريطانيين والثانية عند الأمريكيين. ويرمز له بالرمز (t_+) و (t_-) حيث :

$$t_+ = \frac{I_-}{I_+ + I_-}$$

$$t_- = \frac{I_+}{I_+ + I_-}$$

$$I_+ + I_- = I$$

وتدل (I) و (I_+) و (I_-) على قيم كل من التيار الكلي والتيار المحمول بواسطة الأيونات الموجبة وبواسطة الأيونات السالبة على التوالي.

الفصل الخامس عشر : تطبيقات الخلايا الجلفانية

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزازي

وتتعدد طرق إيجاد أعداد الحمل. ومن هذه الطرق استعمالات قياسات القوة الدافعة الكهربائية لخلية جلفانية مصحوبة بتحول أو بانتقال للأيونات بين المحلولين، ويقصد بذلك خلايا التركيز الإلكتروليتية المصحوبة بتحول وبجهد اتصال أيضاً، وبمعنى آخر إذا أريد قياس عدد الحمل لأحد الأيونات (أيون سالب مثلاً) فإنه يؤخذ محلولان لهذا الأيون مختلفين في التركيز ويغمر فيهما قطبان متشابهان تماماً بحيث يكونان عكسيين بالنسبة للأيون ذي الشحنة الأخرى ثم تقاس القوة الدافعة الكهربائية للخلية. ويمكن حساب عدد الحمل للأيون السالب من العلاقة التالية :

$$E_1 = t \cdot \frac{RT}{F} \ln \left(\frac{\alpha_1}{\alpha_2} \right)$$

حيث يتطلب الأمر معرفة معاملات الفعالية للمحلولين من أجل التعويض عن قيم $(\alpha_1), (\alpha_2)$. إلا أنه يتم التغلب على هذه المشكلة عادة بقياس القوة الدافعة الكهربائية لنفس الخلية من نوع خلايا التركيز الإلكتروليتية غير المصحوبة بتحول وسيكون جهد الخلية في هذه الحالة هو :

$$E_2 = \frac{RT}{F} \ln \left(\frac{\alpha_1}{\alpha_2} \right)$$

تدل الرموز (E_1) و (E_2) على جهدي نفس الخلية مرة بتحول ومرة بدون تحول، وهذا يعني أن :

الفصل الخامس عشر : تطبيقات الخلايا الجلفانية

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزازي

$$\frac{E_1}{E_2} = t_- \frac{\frac{RT}{F} \ln \left(\frac{\alpha_1}{\alpha_2} \right)}{\frac{RT}{F} \ln \left(\frac{\alpha_1}{\alpha_2} \right)}$$

$$t_- = \frac{E_1}{E_2}$$

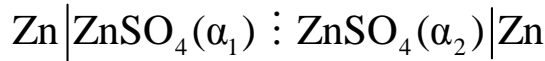
مثال (١٥-١٤)

كيف يمكن إيجاد عدد الحمل لأيون الكبريتات في محلول لكبريتات الخارصين؟

الحل

١) يعبر الرمز (α) عن حاصل ضرب الفعاليات الأيونية"

نأخذ محلول كبريتات الخارصين ونجعله على اتصال بمحلول كبريتات خارصين آخر من خلال غشاء مسامي ويكون مغموراً في المحلولين قطبا خارصين. ثم تقاس القوة الدافعة الكهربائية لهذه الخلية :



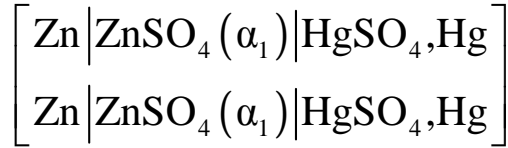
حيث :

$$E_1 = t_- \frac{RT}{F} \ln \frac{\alpha_1}{\alpha_2}$$

الفصل الخامس عشر : تطبيقات الخلايا الجلفانية

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزازي

(٢) نأخذ محلول كبريتات الخارصين ونغمر فيه قطب خارصين وقطب معدن/كبريتات المعدن كثل الزئبق/ كبريتات الزئبق)، ثم نأخذ محلول كبريتات الخارصين الآخر ونغمر فيه قطبين كالتطيين السابقين تماماً، ثم نصل قطبي الخارصين ببعض وقطبي الزئبق/كبريتات الزئبق ببعض مكونين بذلك خلية من الخلايا المعروفة بخلايا هارند (Harned-type cell) :



حيث :

$$E_2 = \frac{RT}{F} \ln \frac{\alpha_1}{\alpha_2}$$

(٣) بقسمة المعادلتين السابقتين على بعض نجد أن :

$$t_- = \frac{E_1}{E_2}$$

"يمكن بعد إجراء الخطوة (١) في الحل إيجاد (t-) دون إجراء الخطوتين (٢) و (٣) إذا كانت قيمتا $(\alpha_1), (\alpha_2)$ معلومتين".
من الضروري الإشارة هنا إلى أن قيمة عدد الحمل المستنتجة هنا هي ليست القيمة الخاصة للأيون في الإلكتروليت الأول أو الثاني بل هي متوسط قيمة عدد الحمل في المحلولين.

الفصل الخامس عشر : تطبيقات الخلايا الجلفانية

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزازي

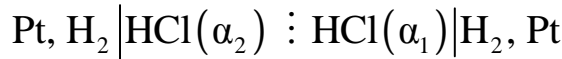
١٠) إيجاد جهد الاتصال

حينما يكون محلول نصف الخلية مختلفاً عن محلول النصف الآخر كيميائياً أو مختلفاً عنه في التركيز فإنه لا بد من جعل المحلولين على اتصال ببعض بصورة من الصور. وكنا وجدنا أن ذلك سيؤدي في جميع الأحوال – إلا حالة واحدة – إلى مشكلة نشوء جهد عند حدود هذا الاتصال سمي جهد الاتصال أو جهد الانتشار، وتتمثل هذه المشكلة في أن جهد الخلية (E_{cell}) لا يساوي في تلك الحالات جهد الاختزال للقطب الأيمن (E_R) مطروحاً منه جهد الاختزال للقطب الأيسر (E_L) أي أن :

$$E_{cell} \neq E_R - E_L$$

وذلك لأن (E_{cell}) يتضمن أيضاً جهد الاتصال. فكيف يمكن معرفة قيمة هذا الجهد؟

لنرمز لجهد الاتصال بالرمز (E_j) حيث يدل الحرف التحتي (j) على كلمة اتصال (junction). ولنأخذ خلية جلفانية تتضمن جهد اتصال مثل الخلية التالية :

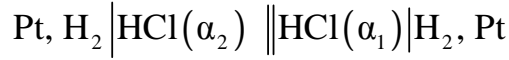


$$\alpha_1 > \alpha_2$$

الفصل الخامس عشر : تطبيقات الخلايا الجلفانية

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزازي

حيث يتصل المحلولان ببعض مباشرة من خلال جدار مسامي. ثم
لنأخذ نفس الخلية السابقة بحيث يتصل المحلولان ببعض من خلال
محلول ثالث (أي قنطرة ملحية)، على النحو التالي :



$$\alpha_1 > \alpha_2$$

إن جهد الخلية الأولى هو الجهد الناشئ عن العمليات الحادثة عند
القطبين إضافة إلى الجهد الناشئ عند منطقة الاتصال نتيجة انتقال
الأيونات بالاتجاهين المتعاكسين.

وبتطبيق ما ورد عن هذا النوع من الخلايا (في فصل تصنيف
الخلايا) سنجد أن جهدها يعطى بالمعادلة التالية :

$$E_1 = \left(\frac{RT}{F} \ln \frac{\alpha_2}{\alpha_1} \right) t.$$

وفي نفس الوقت فإن جهد الخلية الثانية، وهي نفس الخلية الأولى،
لو لم تحدث فيها عمليات عند منطقة الاتصال تؤدي إلى نشوء
جهد، سيعطى بالمعادلة التالية :

$$E_2 = \left(-\frac{RT}{F} \ln \frac{(\alpha_{\text{H}^+})_1}{(\alpha_{\text{H}^+})_2} \right)$$

الفصل الخامس عشر : تطبيقات الخلايا الجلفانية

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزازي

ولكن من المعروف أن فعاليته (HCl) في المحلولين $(\alpha_1), (\alpha_2)$ هما كما يلي :

$$\alpha_1 = (\alpha_{\pm 1})^2$$

$$\alpha_2 = (\alpha_{\pm 2})^2$$

في حين أن فعاليته (H^+) في المحلولين $(\alpha_{H^+})_1$ و $(\alpha_{H^+})_2$ هما كما يلي :

$$(\alpha_{H^+})_1 = \alpha_{\pm 1}$$

$$(\alpha_{H^+})_2 = \alpha_{\pm 2}$$

ولذلك فإن معادتي نيرنست السابقتين تؤولان إلى الصورة التالية :

$$E_1 = -2t_- \frac{RT}{F} \ln \frac{\alpha_{\pm 2}}{\alpha_{\pm 1}}$$

$$E_2 = -\frac{RT}{F} \ln \frac{\alpha_{\pm 2}}{\alpha_{\pm 1}}$$

وبالطبع فإن الفرق بين الحالتين المذكورتين هو أن الجهد في الحالة الأولى (E_1) يتضمن (E_j) بينما لا يتضمن ذلك الجهد في الحالة الثانية (E_2) ومنه :

$$E_j = E_1 - E_2$$

$$E_j = \left(-\frac{RT}{F} \ln \frac{\alpha_{\pm 2}}{\alpha_{\pm 1}} \right) (2t_- - 1)$$

الفصل الخامس عشر : تطبيقات الخلايا الجلفانية

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزازي

ولكن :

$$I = t_+ + t_-$$

$$\therefore (2t_- - 1) = 2t_- - t_+ - t_- = t_- - t_+$$

$$\therefore E_j = (t_- - t_+) \left(-\frac{RT}{F} \ln \frac{\alpha_{\pm 2}}{\alpha_{\pm 1}} \right)$$

وهكذا يتضح أن جهد الاتصال يعتمد في قيمته على فعاليات المحاليل وعلى أعداد الحمل للأيونات الموجبة والسالبة. كما يتضح من ناحية أخرى أنه لو كانت أعداد الحمل للأيونات الموجبة والسالبة متساوية، بمعنى لو أن التيار يحمل مناصفة بين الأيونات الموجبة والسالبة فإن :

$$E_j = 0$$

ولهذا السبب تستعمل القناطر الملحية، حيث تختار محاليل ملحية يتحقق فيها هذا الأمر، أي :

$$t_+ = t_-$$

أو :

$$t_+ \approx t_-$$

لتكون بفعل قيمة جهد الاتصال :

$$E_j = 0$$

أو :

$$E_j \approx 0$$

وأخيراً فلعله غني عن الذكر إن جهد الاتصال قد يرفع جهد الخلية وقد يخفضه حسب أيهما أكبر من الأخرى قيمة (t_+) أم قيمة (t_-) ؟