

الفصل الرابع

العلاقة بين الجهد والتركيز

”معادلة نيرنست“

04th Chapter

The Relationship Between
Potential and Concentration
"Nernst Equation"

الفصل الرابع : العلاقة بين الجهد والتركيز

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزازي

الفصل الرابع

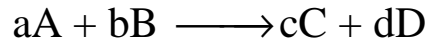
العلاقة بين الجهد والتركيز "معادلة نيرنست"

The Relationship Between Potential and Concentration

اعتماد الجهد القطبي على التركيز

Dependence of Electrode Potential Concentration

جهد أي قطب وكذلك جهد أي خلية لا يعتمد فقط على طبيعة مكونات هذا القطب أو هذه الخلية ولكنه يعتمد أيضاً على درجة الحرارة، وعلى فعالية المحاليل المستخدمة "تركيزها". واعتماد القوة الدافعة الكهربائية على هذه التغيرات الأخيرة يستنتج مما يأتي بالنسبة لأي تفاعل كيميائي :



حيث (a, b, c, d) عدد الجزيئات الجرامية من المواد المتفاعلة (A, B) والمواد الناتجة من التفاعل (C, D).

ومن الديناميكا الحرارية فإن التغير في الطاقة الحرة (ΔG) للخلية يكون دالة بفعالية المواد الداخلة في التفاعل وكذلك المواد الناتجة من التفاعل كما يلي :

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

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

الفصل الرابع : العلاقة بين الجهد والتركيز

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزازي

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

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

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

حيث :

a : الفعالية

ΔG° : التغير القياسي في الطاقة الحرة.

Q : رانز التفاعل.

وتسمى هذه المعادلة بمعادلة فانث هوف عند ثبوت درجة الحرارة

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

وعندما تكون تراكيز المواد المتفاعلة والمواد الناتجة تساوي

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

وحيث أن التغير في الطاقة الحرة القياسية :

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

حيث K : ثابت الإتزان للتفاعل.

وسبق أن ذكرنا العلاقة بين الطاقة الحرة وجهد الخلية :

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

الفصل الرابع : العلاقة بين الجهد والتركيز

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزازي

والعلاقة بين الطاقة الحرة القياسية وجهد الخلية القياسي :

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

الفصل الرابع : العلاقة بين الجهد والتركيز

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزازي

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

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

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

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

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

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

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

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

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

والمعادلة :

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

الفصل الرابع : العلاقة بين الجهد والتركيز

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزازي

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

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

R : ثابت الغازات العام.

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

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

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

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

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

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

الفصل الرابع : العلاقة بين الجهد والتركيز

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزازي

معادلة فان ت هوف عند ثبوت درجة الحرارة وتسمى أيزوثيرم

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

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

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

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

في الطاقة الحرة - طاقة جيبس الحرة - هو عبارة عن مقدار

الشغل اللازم إنجازه من أجل الوصول إلى حالة التوازن، وبما

أن التغيرات التي ندرسها هنا هي تغيرات كهروكيميائية فإن

هذا الشغل هو عبارة عن شغل كهربائي. والشغل الكهربائي

(W_{ele}) يحسب بالمعادلة التالية :

$$W_{ele} = z E F$$

وهذا الشغل هو نفسه التغير في الطاقة الحرة وهو يساوي

مقدار النقص في الطاقة الحرة للنظام، أي :

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

وبالتعويض بهذه القيمة في معادلة فان ت هوف فإن :

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

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

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

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

وعند درجة حرارة الغرفة :

الفصل الرابع : العلاقة بين الجهد والتركيز

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزازي

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

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

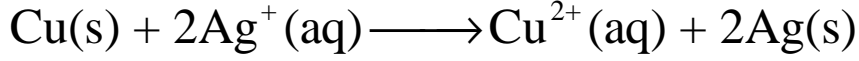
$$\Rightarrow E = E^{\circ} - \frac{0.05916}{z} \ln Q$$

وهذه المعادلة توصل إليها نيرنست عام ١٨٨٩م.

الفصل الرابع : العلاقة بين الجهد والتركيز

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزازي

مثال (١-٤)



وضح كيف يمكن حساب رائز التفاعل السابق.

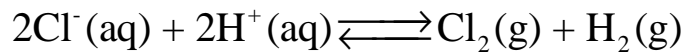
الحل

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

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

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

مثال (٢-٤)



وضح كيف يمكن حساب رائز التفاعل.

الحل

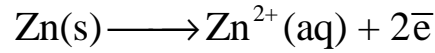
$$Q = \frac{(a_{\text{Cl}_2})(a_{\text{H}_2})}{(a_{\text{Cl}^-})^2 (a_{\text{H}^+})^2} = \frac{P_{\text{Cl}_2} \cdot P_{\text{H}_2}}{(a_{\text{Cl}^-})^2 (a_{\text{H}^+})^2}$$

الفصل الرابع : العلاقة بين الجهد والتركيز

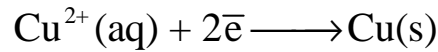
إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزازي

ملحوظة

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



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



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

الفصل الرابع : العلاقة بين الجهد والتركيز

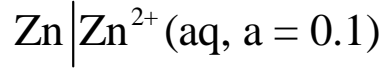
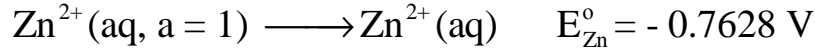
إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزازي

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

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

مثال (٣-٤)

احسب جهد القطب التالي عند (25 °C) :

**الحل**

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

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

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

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

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

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

الفصل الرابع : العلاقة بين الجهد والتركيز

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزازي

تأين مزيد من الذرات مما جعل القضيبي أكثر سالبية مما هو عليه عند الحالة القياسية، وهذا يعني أنه أصبح أكثر قدرة على أن يقوم بالاختزال وبالتالي تحدث له أكسدة، أي أن جهد الإختزال لا بد له وأن ينخفض.

ثانياً : تطبيق معادلة نيرنست لحساب جهد الخلية

تعني معادلة نيرنست فيما يخص الخلية أنه حينما تكون فعاليات مواد الأقطاب تساوي الوحدة، أي حينما تكون الأقطاب بحالتها القياسية، فإن :

$$\ln Q = 0$$

وبالتالي فإن :

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

مما يعني أن :

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

أي أن جهد الخلية لحظة التوصيل عند هذه الظروف هو جهدها القياسي.

ومن ناحية أخرى فإن نفس الخلية حينما تكون فعاليات مواد أقطابها لا تساوي الوحدة، أي حينما لا تكون بحالتها القياسية، فإن :

$$\ln Q \neq 0$$

الفصل الرابع : العلاقة بين الجهد والتركيز

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزازي

وبالتالي فإن :

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

مما يعني أن جهد الخلية يحسب من العلاقة :

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

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

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

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

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

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

z : عدد مولات الإلكترونات المتنقلة (المشاركة في نصف التفاعل

(المفقودة أو المكتسبة) وتختلف من تفاعل لآخر. وفي حالة تطبيق

معادلة نيرنست على التفاعل الكلي فإن (z) تعبر عن العدد النهائي

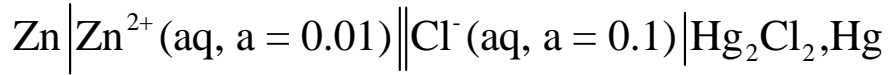
بعد توحيد (z) في نصفي تفاعل الأكسدة والإختزال.

الفصل الرابع : العلاقة بين الجهد والتركيز

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزازي

مثال (٤-٤)

احسب جهد الخلية التالية عند (25 °C) :



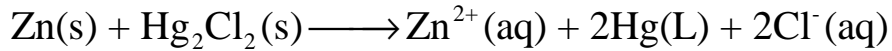
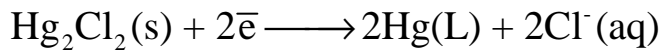
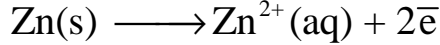
علماً بأن جهود الإختزال القياسية :

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

الحل

تفاعلات الأكسدة والإختزال والتفاعل الكلي في هذه الخلية يكون

على النحو التالي :



ولحساب جهد الخلية القياسي نتبع العلاقة :

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

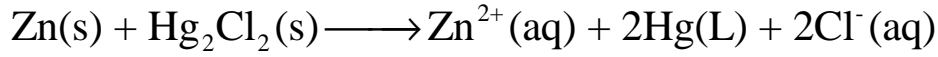
$$E_{\text{cell}}^{\circ} = 0.2678 - (- 0.7628)$$

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

الفصل الرابع : العلاقة بين الجهد والتركيز

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزازي

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



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

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

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

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

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

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

$$a = F \cdot m$$

$$a = F \cdot M$$

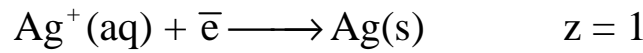
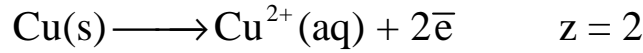
حيث (F) هو معامل الفعالية.

الفصل الرابع : العلاقة بين الجهد والتركيز

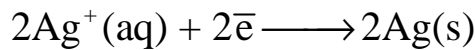
إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزازي

وحيثما يفترض أن قيمة معامل الفعالية تساوي الوحدة، فيعوض عن قيم الفعالية بقيم المولالية أو المولارية. غير أن افتراض الوحدة لمعامل الفعالية لا يكون صحيحاً أو مقبولاً إلا في المحاليل المخففة، لأنه مرتبط بقوى التجاذب في المحلول التي تتلاشى بالتخفيف.

مثال (٤-٥)



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



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

الفصل الرابع : العلاقة بين الجهد والتركيز

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزازي

الجهد القياسي للقطب ($E_{\text{Electrode}}^{\circ}$) الموجود في جدول السلسلة الكهروكيميائية يكون مقصوراً على التركيز (الفعالية) المساوية للوحدة، وفي حالة الغازات اقتصر على الضغوط المساوية لجو واحد (1 atm).

ويختلف الجهد للقطب باختلاف التركيز أو الضغط عن الوحدة، ويعطى حينئذ جهد القطب الرمز (E).

وعندما يكون التركيز غير الوحدة فإنه يمكن حساب جهد القطب ($E_{\text{Electrode}}$) أو جهد الخلية (E_{Cell}) باستخدام معادلة وولتر نيرنست

والمعروفة بمعادلة نيرنست (Nernst Equation)

الفصل الرابع : العلاقة بين الجهد والتركيز

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزازي

تبسيط معادلة نيرنست (معادلة نيرنست عند 25 °C)

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

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

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

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

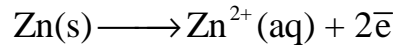
وبالتالي عند حل مسائل تعتمد على معادلة نيرنست (عند درجة
حرارة 25 °C) فإننا نستخدم المعادلة :

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

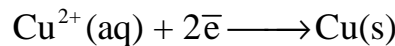
أو المعادلة المختصرة :

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

مثال (٦-٤)



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



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

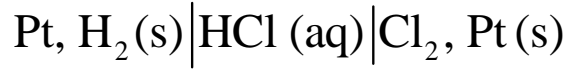
حيث (a) تعبر عن التركيز بالفعالية.

الفصل الرابع : العلاقة بين الجهد والتركيز

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزازي

مثال (٧-٤)

افترض الخلية التالية (Hydrogen – Chlorine) :

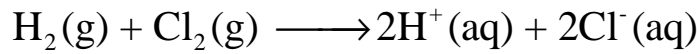
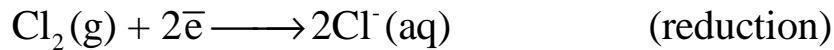
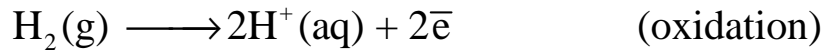


(أ) أكتب تفاعل الأكسدة والإختزال والتفاعل الكلي وفقاً لترميز الخلية.

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

الحل

(أ) تفاعل الأكسدة والإختزال والتفاعل الكلي



وحيث أن : $z = 2$

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

الفصل الرابع : العلاقة بين الجهد والتركيز

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزازي

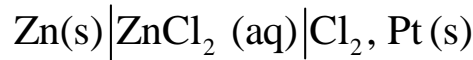
ويمكن استخدام الضغط الجزئي للكلور والهيدروجين بدلاً من التركيز، فإذا كان ضغط كل من الكلور والهيدروجين يساوي الوحدة فإن :

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

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

مثال (٤-٨)

افترض الخلية التالية :

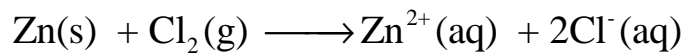
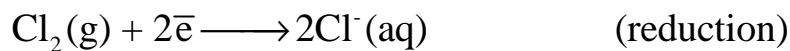
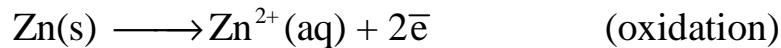


(أ) أكتب تفاعل الأكسدة والإختزال والتفاعل الكلي وفقاً لترميز الخلية.

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

الحل

(أ) تفاعل الأكسدة والإختزال والتفاعل الكلي



الفصل الرابع : العلاقة بين الجهد والتركيز

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزازي

وحيث أن $(z = 2)$:

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

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

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

مثال (٩-٤)

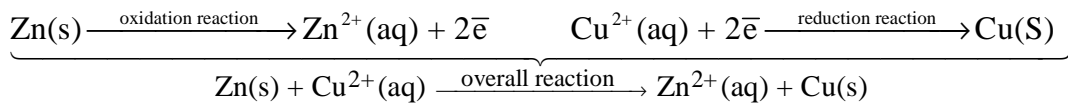
احسب جهد الخلية المكونة من خلية مماثلة لخلية دانيال ولكن عند تركيز قدره (0.001M) من أيونات الخارصين. اعتبر تركيز أيونات النحاس تساوي (1 M)، ودرجة الحرارة (298 K).

علماً بأن جهود الإختزال القياسية للأقطاب :

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

الحل

أولاً معادلة التفاعل الكلي هي :



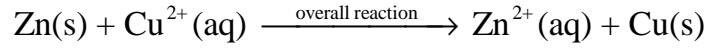
وبتطبيق معادلة نيرنست لحساب جهد الخلية للتفاعل الكلي :

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

الفصل الرابع : العلاقة بين الجهد والتركيز

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزازي

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



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

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

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

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

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

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

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

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

ومن هذا المثال يتضح أن جهد الخلية :

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

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

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

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

مما يعني أن جهد هذه الخلية يمكن زيادته بزيادة تركيز المواد المتفاعلة (Cu^{2+}) أو تقليل تركيز المواد الناتجة (Zn^{2+}) أو كليهما. والجدول (٤-١) يوضح تأثير تغيير تركيز أيوني ($\text{Zn}^{2+}, \text{Cu}^{2+}$) على جهد الخلية :

الفصل الرابع : العلاقة بين الجهد والتركيز

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزازي

جدول (٤-١) تغير جهد الخلية (Zn – Cu) مع تغير تركيز كل من أيوني الخارصين والنحاس عند درجة الحرارة (298 K)

[Cu ²⁺], M	[Zn ²⁺], M	[Cu ²⁺]/[Zn ²⁺]
0.1	100	1.16
1.0	10	1.13
0.1	10	1.13
1.0	1	1.10
0.10	1	1.10

مثال (٤-١٠)

ما النسبة بين تركيزي (Cu²⁺, Zn²⁺) التي عندها تكون خلية دانيال قد اضمحلت. افترض أن درجة حرارة الغرفة (298 K).

الحل

كون الخلية اضمحلت فإن هذا يعني أن جهدها يساوي صفراً (E_{cell} = 0) وبالتالي :

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

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

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

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

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

الفصل الرابع : العلاقة بين الجهد والتركيز

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزازي

مثال (١١-٤)

احسب جهد الخلية التالية :

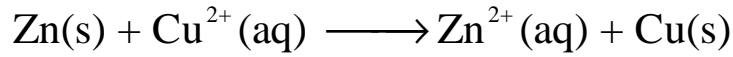


علماً بأن جهود الإختزال القياسية هي :

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

الحل

أولاً نكتب التفاعل الكلي للخلية :



ثم نحسب قيمة Q كما يلي :

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

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

حساب جهد الخلية القياسي :

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

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

الفصل الرابع : العلاقة بين الجهد والتركيز

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزازي

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

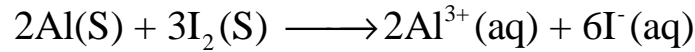
$$E_{\text{cell}} = E_{\text{cell}}^{\circ} - \frac{RT}{ZF} \ln Q$$

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

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

مثال (٤-١٢)

احسب مقدار الجهد للخلية التي يحدث بها التفاعل التالي :



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

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

الحل

١- نحسب جهد الخلية القياسي

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

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

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

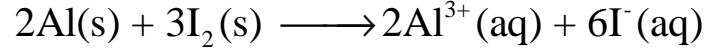
٢- من خلال التفاعل الكلي فإن عدد الإلكترونات المشاركة في

التفاعل هو $(Z = 6)$.

الفصل الرابع : العلاقة بين الجهد والتركيز

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزازي

٣- حساب Q :



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

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

ويمكن حساب جهد الخلية بتطبيق معادلة نيرنست :

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

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

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

مثال (٤-١٣)

خلية كهروكيميائية تتكون من قطب فضة مغمور في محلول كبريتات الفضة تركيزه (0.005 M)، وقطب نحاس مغمور في محلول كبريتات نحاس تركيزه (0.01 M)، فإذا علمت أن جهود الإختزال القياسية :

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

أ) أكتب التفاعلات الحادثة عند كل قطب.

ب) احسب جهد الخلية القياسي.

ج) احسب رانز التفاعل

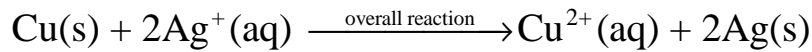
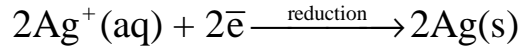
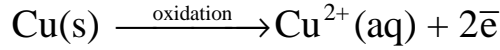
د) احسب جهد الخلية عند التراكيز المذكورة.

الفصل الرابع : العلاقة بين الجهد والتركيز

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزازي

الحل

(أ) التفاعلات عند الأقطاب :



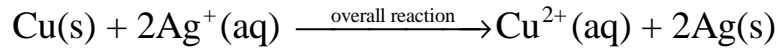
(ب) قيمة جهد الخلية القياسي :

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

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

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

(ج) قيمة رانز التفاعل :



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

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

(د) حساب جهد الخلية عند التراكيز المعطاة :

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

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

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

الفصل الرابع : العلاقة بين الجهد والتركيز

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزازي

مثال (٤-١٤)

التفاعل التالي يمثل خلية كهربائية :



فإذا علمت أن جهود الإختزال القياسية :

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

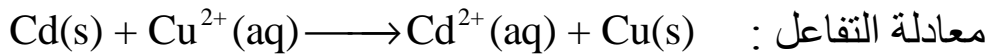
أ) احسب الجهد القياسي للخلية.

ب) احسب جهد الخلية عند التراكيز :

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

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

الحل



أ) حساب الجهد القياسي للخلية :

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

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

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

الفصل الرابع : العلاقة بين الجهد والتركيز

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزازي

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

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

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

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

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

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

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

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

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

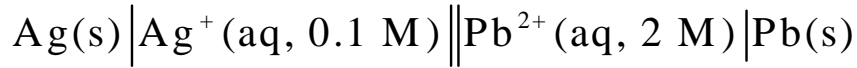
$$Q = \frac{[\text{Cd}^{2+}]}{[\text{Cu}^{2+}]} = e^{59.23} = 5.29 \times 10^{25}$$

الفصل الرابع : العلاقة بين الجهد والتركيز

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزازي

مثال (١٥-٤)

لديك الخلية التالية :



(أ) أكتب التفاعلات عند الأقطاب والتفاعل الكلي للخلية.

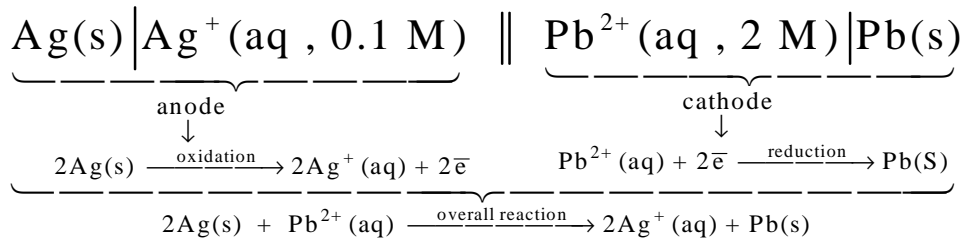
(ب) احسب الجهد القياسي للخلية، علماً بأن جهود الإختزال القياسية

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

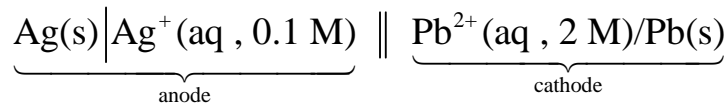
(ج) عندما يكون ($E_{\text{cell}} = 1.6 \text{ V}$) فاحسب $[\text{Pb}^{2+}]$ في نصف خليته.

الحل

(أ) تفاعلات الأقطاب والتفاعل الكلي للخلية :



(ب) حساب الجهد القياسي للخلية وفقاً للترميز :



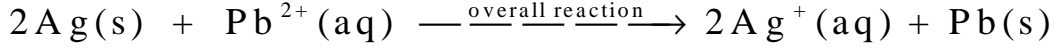
$$E_{\text{cell}}^{\circ} = \underbrace{E_{\text{cathode}}^{\circ}}_{\text{Pb}} - \underbrace{E_{\text{anode}}^{\circ}}_{\text{Ag}}$$

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

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

الفصل الرابع : العلاقة بين الجهد والتركيز

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزازي

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

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

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

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

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

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

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

$$\ln Q = -197.66$$

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

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

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

مثال (٤-١٦)

(أ) احسب جهد الخلية المكونة من خلية دانيال ولكن عند تركيز

قدره (0.001 M) من أيونات الخارصين (Zn^{2+}) ، اعتبر أن

تركيز أيونات النحاس = 1 M

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

وجهد الإختزال القياسية هي :

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

الفصل الرابع : العلاقة بين الجهد والتركيز

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزازي

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

الحل

بتطبيق معادلة نيرنست :

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

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

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

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

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

وهذا يعني أن جهد الخلية في التراكيز السابقة قد زاد بمقدار (0.09 V) عن قيمة الجهد القياسي (1.1 V)، وهذا يعني أن التركيز للأيونات يؤثر في قيمة جهد الخلية زيادة (كما في مثالنا) أو نقصاً.

(ب) حساب النسبة بين تركيزي $\frac{[Zn^{2+}]}{[Cu^{2+}]}$ التي تكون عندها خلية

دانيال قد اضمحلت (عند 25 °C):

الفصل الرابع : العلاقة بين الجهد والتركيز

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزازي

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

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

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

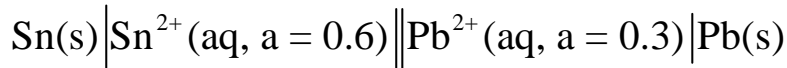
$$0 = 1.1 - \frac{0.0591}{2} \log \frac{[\text{Zn}^{2+}]}{[\text{Cu}^{2+}]} \Rightarrow 1.1 = \frac{0.0591}{2} \log \frac{[\text{Zn}^{2+}]}{[\text{Cu}^{2+}]}$$

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

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

مثال (٤-١٧)

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



علماً بأن جهود الإختزال القياسية :

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

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

(ب) احسب التغير في الطاقة الحرة لتفاعل الخلية.

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

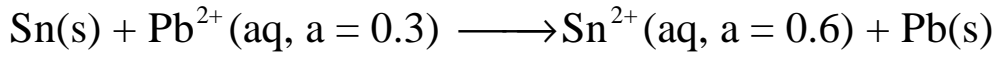
الطاقة الحرة للتفاعل عند الظروف الغير قياسية.

الفصل الرابع : العلاقة بين الجهد والتركيز

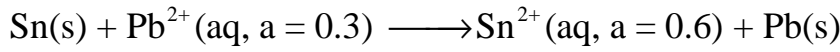
إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزازي

الحل

تفاعل الخلية السابقة يكون على النحو التالي :

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

نطبق معادلة نيرنست كما يلي :



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

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

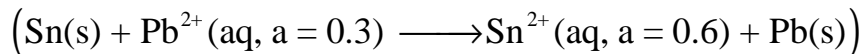
$$E_{\text{cell}} = E_{\text{cell}}^{\circ} - \frac{2.303 \times (8.314 \text{ V} \cdot \cancel{\text{C}} \text{ mol}^{-1} \text{ K}^{-1}) \times 298 \text{ K}}{2 \text{ mol } \bar{e} \times 96500 \cancel{\text{C}}} \log \frac{[\text{Sn}^{2+}]}{[\text{Pb}^{2+}]}$$

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

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

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

(ب) حساب التغير في الطاقة الحرة للتفاعل:



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

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

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

الفصل الرابع : العلاقة بين الجهد والتركيز

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزازي

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

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

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

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

يلاحظ أن التغير في الطاقة الحرة ($\Delta G = - 210.177 \text{ J}$) للتفاعل أقل من التغير في الطاقة الحرة القياسية ($\Delta G^{\circ} = - 1930 \text{ J}$) لنفس التفاعل عندما تكون فعالية كل من المواد المتفاعلة والنتيجة مساوية للوحدة. ويعود سبب ذلك إلى أن الفعالية للمواد الناتجة ($a = 0.6$) أكبر من الفعالية للمواد المتفاعلة ($a = 0.3$).

مثال (٤-١٨)

احسب الجهد القطبي لكل من النحاس والزنك في خلية تتألف منهما في تراكيز :

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

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

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

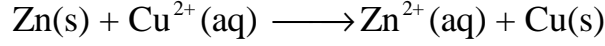
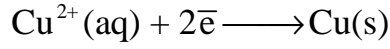
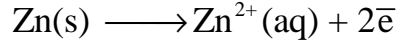
$$(E_{Cu}^{\circ} = 0.337 \text{ V}, E_{Zn}^{\circ} = - 0.7630 \text{ V})$$

الحل

التفاعلات في هذه الخلية (خلية دانيال) على النحو التالي :

الفصل الرابع : العلاقة بين الجهد والتركيز

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزازي



يمكن حل هذه المسألة بطريقتين :

الطريقة الأولى :

التطبيق في معادلة نيرنست الخاصة بجهد الخلية كما يلي :

([Zn ²⁺] = 0.001 M, [Cu ²⁺] = 0.01M)	([Zn ²⁺] = 0.01 M, [Cu ²⁺] = 0.001M)
$E_{\text{cell}} = E_{\text{cell}}^{\circ} - \frac{0.0591}{2} \log \frac{[\text{Zn}^{2+}]}{[\text{Cu}^{2+}]}$	$E_{\text{cell}} = E_{\text{cell}}^{\circ} - \frac{0.0591}{2} \log \frac{[\text{Zn}^{2+}]}{[\text{Cu}^{2+}]}$
$E_{\text{cell}} = \underbrace{E_{\text{cell}}^{\circ}}_{E_{\text{Cu}^{2+}}^{\circ} - E_{\text{Zn}^{2+}}^{\circ}} - \frac{0.0591}{2} \log \frac{[\text{Zn}^{2+}]}{[\text{Cu}^{2+}]}$	$E_{\text{cell}} = \underbrace{E_{\text{cell}}^{\circ}}_{E_{\text{Cu}^{2+}}^{\circ} - E_{\text{Zn}^{2+}}^{\circ}} - \frac{0.0591}{2} \log \frac{[\text{Zn}^{2+}]}{[\text{Cu}^{2+}]}$
$E_{\text{cell}} = (0.337 - (-0.7630)) - \frac{0.0591}{2} \log \left(\frac{0.001}{0.01} \right)$	$E_{\text{cell}} = (0.337 - (-0.7630)) - \frac{0.0591}{2} \log \left(\frac{0.01}{0.001} \right)$
$E_{\text{cell}} = (0.337 - (-0.7630)) - \frac{0.0591}{2} \log \left(\frac{0.001}{0.01} \right)$	$E_{\text{cell}} = (0.337 - (-0.7630)) - \frac{0.0591}{2} \log \left(\frac{0.01}{0.001} \right)$
$E_{\text{cell}} = 1.1 - \frac{0.0591}{2} \log \left(\frac{0.001}{0.01} \right)$	$E_{\text{cell}} = 1.1 - \frac{0.0591}{2} \log \left(\frac{0.01}{0.001} \right)$
$E_{\text{cell}} = 1.1 - \frac{0.0591}{2} \log \left(\frac{0.001}{0.01} \right)$	$E_{\text{cell}} = 1.1 - \frac{0.0591}{2} \log \left(\frac{0.01}{0.001} \right)$
$E_{\text{cell}} = 1.130 \text{ V}$	$E_{\text{cell}} = 1.07 \text{ V}$

الفصل الرابع : العلاقة بين الجهد والتركيز

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزازي

الطريقة الثانية

وفيها نحسب جهد كل قطب على حدة ومن ثم نطبق العلاقة :

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

$\text{Zn(s)} \longrightarrow \text{Zn}^{2+}(\text{aq}) + 2\bar{e}$ $[\text{Zn}^{2+}] = 0.001$	$\text{Cu}^{2+}(\text{aq}) + 2\bar{e} \longrightarrow \text{Cu(s)}$ $[\text{Cu}^{2+}] = 0.01$
$\text{Zn(s)} \longrightarrow \text{Zn}^{2+}(\text{aq}) + 2\bar{e}$ $E_{\text{Zn}} = E_{\text{Zn}}^{\circ} + \frac{0.0591}{2} \log [\text{Zn}^{2+}]$ $E_{\text{Zn}} = -0.7630 + \frac{0.0591}{2} \log (0.001)$ $E_{\text{Zn}} = -0.8520$	$\text{Cu}^{2+}(\text{aq}) + 2\bar{e} \longrightarrow \text{Cu(s)}$ $E_{\text{Cu}} = E_{\text{Zn}}^{\circ} - \frac{0.0591}{2} \log \frac{1}{[\text{Cu}^{2+}]}$ $E_{\text{Cu}} = 0.337 - \frac{0.0591}{2} \log \frac{1}{0.01}$ $E_{\text{Cu}} = 0.2780$
$E_{\text{cell}} = E_{\text{Cu}} - E_{\text{Zn}}$ $E_{\text{cell}} = 0.2780 - (-0.8520)$ $E_{\text{cell}} = 1.130 \text{ V}$	
$\text{Zn(s)} \longrightarrow \text{Zn}^{2+}(\text{aq}) + 2\bar{e}$ $[\text{Zn}^{2+}] = 0.01$	$\text{Cu}^{2+}(\text{aq}) + 2\bar{e} \longrightarrow \text{Cu(s)}$ $[\text{Cu}^{2+}] = 0.001$
$\text{Zn(s)} \longrightarrow \text{Zn}^{2+}(\text{aq}) + 2\bar{e}$ $E_{\text{Zn}} = E_{\text{Zn}}^{\circ} + \frac{0.0591}{2} \log [\text{Zn}^{2+}]$ $E_{\text{Zn}} = -0.7630 + \frac{0.0591}{2} \log (0.01)$ $E_{\text{Zn}} = -0.822 \text{ V}$	$\text{Cu}^{2+}(\text{aq}) + 2\bar{e} \longrightarrow \text{Cu(s)}$ $E_{\text{Cu}} = E_{\text{Zn}}^{\circ} - \frac{0.0591}{2} \log \frac{1}{[\text{Cu}^{2+}]}$ $E_{\text{Cu}} = 0.337 - \frac{0.0591}{2} \log \frac{1}{0.001}$ $E_{\text{Cu}} = 0.248$
$E_{\text{cell}} = E_{\text{Cu}} - E_{\text{Zn}}$ $E_{\text{cell}} = 0.248 - (-0.822)$ $E_{\text{cell}} = 1.07 \text{ V}$	

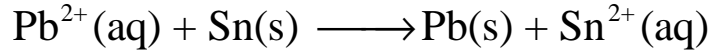
ويلاحظ أن كلا الطريقتين أعطتا الناتج نفسه.

الفصل الرابع : العلاقة بين الجهد والتركيز

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزازي

مثال (١٩-٤)

إذا علمت أن التفاعل الكلي لخلية تتكون من قطبي قصدير
ورصاص تمثله المعادلة التالية :



احسب القوة الدافعة الكهربائية للخلية تحت هذه الظروف :

(أ) عند الظروف القياسية لكلا القطبين. $([\text{Sn}^{2+}] = [\text{Pb}^{2+}])$

(ب) عند التراكيز :

$$([\text{Sn}^{2+}] = 1 \times 10^{-2} \text{ mol/L}, [\text{Pb}^{2+}] = 0.2 \text{ mol/L})$$

(ج) عند التراكيز :

$$([\text{Sn}^{2+}] = 0.4 \text{ mol/L}, [\text{Pb}^{2+}] = 0.005 \text{ mol/L})$$

وفي كل الحالات الثلاث عين اتجاه التفاعل.