

الفصل الخامس : حالة التوازن التيرموديناميكي

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزاري

الفصل الخامس

ثابت التوازن وحسابه من قياسات القوة الدافعة**الكهربائية****العلاقة بين ثابت التوازن وجهد الخلية القياسي $(E_{\text{cell}}^{\circ})$**

05th Chapter

*Determination of Equilibrium Constant From
EMF Measurement***The Relationship Between****Equilibrium Constant** **$(E_{\text{cell}}^{\circ})$ and**

الفصل الخامس : حالة التوازن التيرموديناميكي

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزازي

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

Equilibrium Constant From EMF Measurement

العلاقة بين ثابت التوازن وجهد الخلية القياسي (E_{cell}^o)The Relationship Between Equilibrium Constant(E_{cell}^o) and

الخلية عبارة عن قطبين موصلين ببعضهما البعض، وأحدهما قبل التوصيل أعلى جهد اختزال من الآخر. بمعنى أنهما مهيطان لحظة التوصيل لأن تسري الإلكترونات في الجزء الخارجي من الدائرة الكهربائية من القطب الأغنى بالإلكترونات وهو الأخفض في جهد الاختزال إلى القطب الأفقر بالإلكترونات وهو الأعلى في جهد الاختزال.

أما جهد الخلية لحظة التوصيل وهو :

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

فيمثل الفرق بين هذين الجهدين عند تلك اللحظة فور وصل قطبي الخلية حيث تسري الإلكترونات من القطب الغني بها وهو الأخفض في جهد الاختزال إلى القطب الفقير بها وهو الأعلى في جهد الاختزال. ويبدأ جهد الخلية لحظة توصيل أقطابها بالإنخفاض

الفصل الخامس : حالة التوازن التيرموديناميكي

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزاري

بمرور الزمن إلى أن يتساوى فيها القطبان في الجهد وذلك حينما يتوقف سريان الإلكترونات بفعل عدم وجود فرق في الوجود الإلكتروني (الكثافة الإلكترونية) على القطبين.

لقد اختل التوازن القائم عند القطبين لحظة توصيلهما ببعضهما البعض، وكانت قيمة جهد الخلية (قوتها الكهربائية الدافعة) تساوي الفرق $(E_{\text{cell}} = E_{\text{cathode}} - E_{\text{anode}})$ ، ولكن هذا التوازن المختل يستعاد تدريجياً حتى يتحقق في نهاية المطاف. وخلال ذلك تتناقص القوة الدافعة الكهربائية حتى تتلاشى وتصبح صفراً عند التوازن. وتوصف الخلية عندئذ بأنها ميتة أو منهكة (exhausted cell).

على ضوء ما سبق فإن جهد الخلية لحظة التوصيل تحدده معادلة نيرنست :

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

وطاقتها الحرة تحددها معادلة فانت هوف :

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

وعند التوازن فإن :

$$E = 0$$

$$\Delta G = 0$$

$$Q = K$$

الفصل الخامس : حالة التوازن التيرموديناميكي

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزاري

أي أن :

$$E_{\text{cell}}^{\circ} = \frac{RT}{zF} \ln K$$

$$\Delta G^{\circ} = -R T \ln K$$

حيث أن $\left(E_{\text{cell}}^{\circ} = \frac{RT}{zF} \ln K \right)$: معادلة نيرنست عند التوازن.

و $(\Delta G^{\circ} = -R T \ln K)$ معادلة فان ت هوف عند التوازن.

ولقد سبق وأن أخذنا العلاقة بين طاقة جيبس الحرة وجهد الخلية :

$$\Delta G^{\circ} = - z E_{\text{cell}}^{\circ} F$$

وبمساواة العلاقتين :

$$\Delta G^{\circ} = - R T \ln K \quad \& \quad \Delta G^{\circ} = - Z E_{\text{cell}}^{\circ} F$$

$$\Rightarrow - R T \ln K = - Z E_{\text{cell}}^{\circ} F$$

$$R T \ln K = Z E_{\text{cell}}^{\circ} F$$

$$\Rightarrow \ln K = \frac{Z E_{\text{cell}}^{\circ} F}{R T}$$

$$\therefore K = e^{Z E_{\text{cell}}^{\circ} F / RT}$$

ويمكن حساب جهد الخلية القياسي E_{cell}° كما يلي :

$$R T \ln K = z E_{\text{cell}}^{\circ} F$$

$$E_{\text{cell}}^{\circ} = \frac{RT}{z F} \ln K$$

الفصل الخامس : حالة التوازن التيرموديناميكي

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزاري

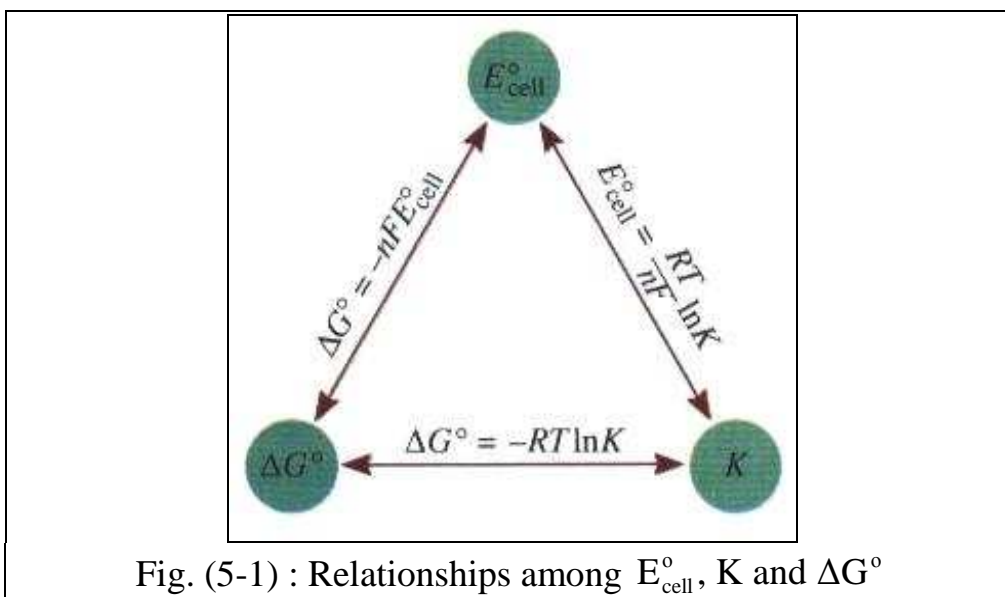
وبالتالي فإن العلاقة بين جهد الخلية القياسي وثابت الإتزان (K) تلخصها العلاقة :

$$\ln K = \frac{Z E_{\text{cell}}^{\circ} F}{R T}$$

أو

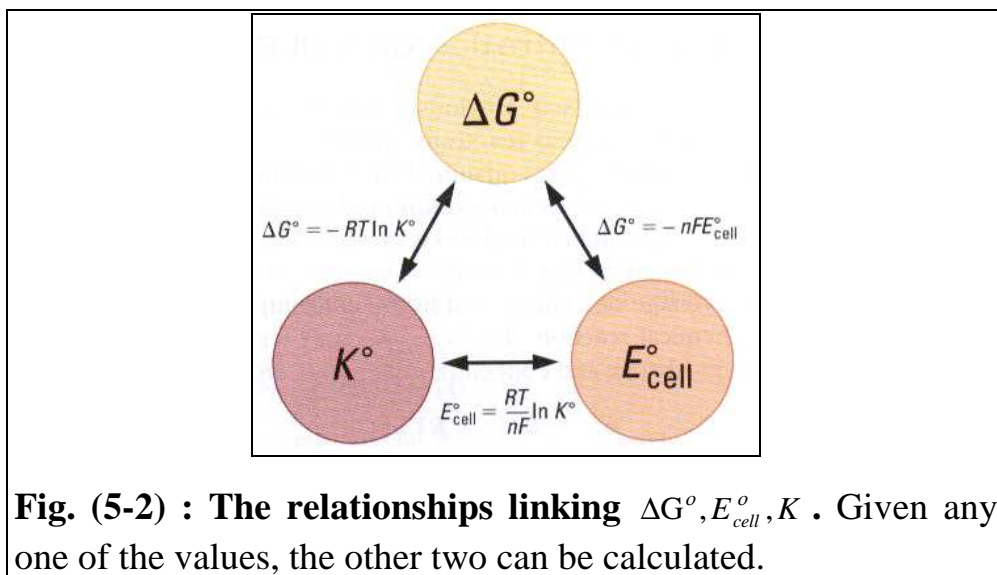
$$E_{\text{cell}}^{\circ} = \frac{RT}{ZF} \ln K$$

والعلاقة الأخيرة $\left(E_{\text{cell}}^{\circ} = \frac{RT}{ZF} \ln K \right)$ من أهم الطرق لحساب جهد الخلية القياسي.



الفصل الخامس : حالة التوازن التيرموديناميكي

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزاري



مثال (١-٥)

احسب ثابت التوازن للتفاعل التالي عند (25 °C) :

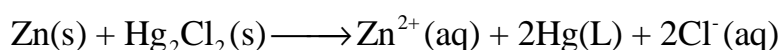
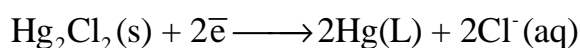
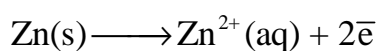


علماً بأن جهود الإختزال القياسية :

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

الحل

لكي نحسب ثابت التوازن لا بد من كتابة التفاعل الكلي للخلية كما يلي :



الفصل الخامس : حالة التوازن التيرموديناميكي

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزاري

ويمكن حساب ثابت الإتزان بطريقتين :

الطريقة الأولى :

من العلاقة :

$$\ln K = \frac{Z E_{\text{cell}}^{\circ} F}{R T}$$

$$k = e^{\left(\frac{Z E_{\text{cell}}^{\circ} F}{R T} \right)}$$

$$k = e^{\left(\frac{2 \times (0.2678 - (-0.7628)) \times 96500}{8.314 \times 298} \right)}$$

$$k = e^{(80.28)}$$

$$k = 7.331 \times 10^{34}$$

والطريقة الثانية :

يمكن حساب ثابت التوازن من خلال حساب قيمة الطاقة الحرة

القياسية كما يلي :

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

$$\Delta G^{\circ} = - 2 \times (0.2678 - (- 0.7628)) \times 96500$$

$$\Delta G^{\circ} = - 198905.8 \text{ J}$$

الفصل الخامس : حالة التوازن التيرموديناميكي

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزازي

ومنها يمكن حساب ثابت التوازن وفقاً للعلاقة :

$$\Delta G^{\circ} = -R T \ln K$$

$$- 198905.8 = - 8.314 \times 298 \ln K$$

$$\ln K = \frac{- 198905.8}{- 8.314 \times 298}$$

$$K = e^{\left(\frac{- 198905.8}{- 8.314 \times 298}\right)}$$

$$K = e^{80.28}$$

$$K = 7.331 \times 10^{34}$$

مثال (٢-٥)

إذا علمت أن الجهد القياسي لقطب الفضة أيونات الفضة (Ag^+/Ag) يساوي ($V = 0.7991$)، وأن حاصل إذابة ملح بروميد الفضة ($K_{sp} = 4.95 \times 10^{-13}$) فاحسب الجهد القياسي لقطب الفضة/بروميد الفضة ($Ag, AgBr/Br^-$).

الحل

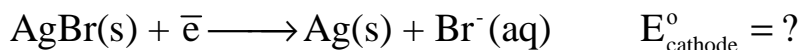
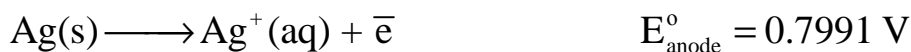
حاصل الإذابة لمُح بروميد الفضة هو ثابت الإتزان للتفكك التالي :



والتفاعلات التي تحدث في الخلية السابقة هي :

الفصل الخامس : حالة التوازن التيرموديناميكي

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزاري



ويمكن حساب جهد المهبط من العلاقة :

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

ولكن جهد المهبط غير معلوم بل هو المطلوب. وبالتالي فإننا نحسب جهد الخلية القياسي بمعلومة ثابت الإتزان (حاصل الإذابة) كما يلي :

$$E_{\text{cell}}^{\circ} = \frac{RT}{zF} \ln K_{\text{sp}}$$

$$E_{\text{cell}}^{\circ} = \frac{8.314 \times 298}{2 \times 96500} \ln (4.95 \times 10^{-13})$$

$$E_{\text{cell}}^{\circ} = -0.7275 \text{ V}$$

ومن هذه القيمة يمكن حساب جهد المهبط :

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

$$-0.7275 = E_{\text{cathode}}^{\circ} - (0.7991)$$

$$E_{\text{cathode}}^{\circ} = -0.7275 + 0.7991$$

$$E_{\text{cathode}}^{\circ} = +0.0716 \text{ V}$$

الفصل الخامس : حالة التوازن التيرموديناميكي

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزاري

مثال (٣-٥)

احسب ثابت التوازن (K) للتفاعل الحادث في خلية دانيال :



علماً بأن جهود الإختزال القياسية :

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

الحل

$$\ln K = \frac{z E_{\text{cell}}^{\circ} F}{R T}$$

$$\ln K = \frac{2 \times (0.337 - (- 0.7628)) \times 96500 \text{ C}}{(8.314 \text{ J/K.mol}) \times (298 \text{ K})} = 85.69$$

$$K = e^{85.69} = 1.64 \times 10^{37}$$

مثال (٤-٥)

خلية كهربائية على الصورة :



فإذا علمت أن جهود الإختزال القياسية هي :

$$(E_{\text{Ni}}^{\circ} = - 0.25 \text{ V}, E_{\text{Cu}}^{\circ} = 0.337 \text{ V})$$

الفصل الخامس : حالة التوازن التيرموديناميكي

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزازي

أكتب :

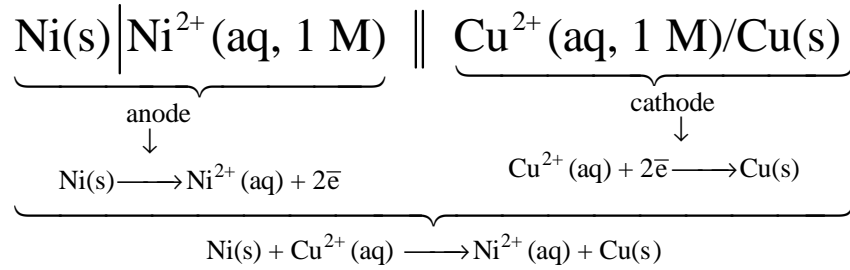
أ) تفاعلات الأكسدة والاختزال والتفاعل الكلي للخلية.

ب) احسب جهد الخلية القياسي

ج) احسب التغير في طاقة جيبس الحرة ΔG°

الحل

أ) كتابة تفاعلات الأكسدة والاختزال والتفاعل الكلي :



ب) حساب جهد الخلية القياسي :

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

$$E_{\text{cell}}^\circ = 0.337 - (-0.25)$$

$$E_{\text{cell}}^\circ = 0.587 \text{ V}$$

ج) حساب التغير في طاقة جيبس الحرة:

$$\Delta G^\circ = -z E_{\text{cell}}^\circ F$$

$$\Delta G^\circ = -2 \times (0.587) \times 96500$$

$$\Delta G^\circ = -113291 \text{ J}$$

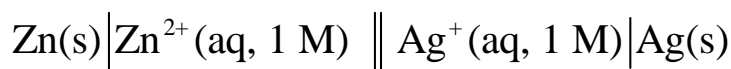
$$\Delta G^\circ = -113.3 \text{ kJ}$$

الفصل الخامس : حالة التوازن التيرموديناميكي

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزازي

مثال (5-5)

خلية على الصورة :



فإذا علمت أن جهود الإختزال القياسية :

$$(E_{\text{Zn}}^{\circ} = - 0.764 \text{ V}, E_{\text{Ag}}^{\circ} = 0.799 \text{ V})$$

أ) احسب جهد الخلية القياسي.

ب) احسب نسبة التركيز $\frac{[\text{Zn}^{2+}]}{[\text{Ag}^{+}]}$ إذا أصبح جهد الخلية (0 V).**الحل**

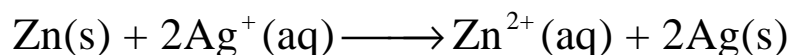
أ) حساب جهد الخلية القياسي :

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

$$E = 0.799 - (- 0.764) = 1.563 \text{ V}$$

ب) حساب نسبة التركيز $\frac{[\text{Zn}^{2+}]}{[\text{Ag}^{+}]}$ إذا صار جهد الخلية صفر فولت:

التفاعل الكلي للخلية :



الفصل الخامس : حالة التوازن التيرموديناميكي

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزاري

وبتطبيق معادلة نيرنست :

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

$$0 = 1.563 - \frac{0.0591}{2} \log \frac{[\text{Zn}^{2+}]}{[\text{Ag}^+]^2}$$

$$1.563 = \frac{0.0591}{2} \log \frac{[\text{Zn}^{2+}]}{[\text{Ag}^+]^2}$$

$$\log \frac{[\text{Zn}^{2+}]}{[\text{Ag}^+]^2} = \frac{1.563}{0.02955}$$

$$\log \frac{[\text{Zn}^{2+}]}{[\text{Ag}^+]^2} = 52.89$$

$$\frac{[\text{Zn}^{2+}]}{[\text{Ag}^+]^2} = 7.76 \times 10^{52}$$

مثال (٦-٥)

لديك الخلية التالية :



فإذا علمت أن جهود الإختزال القياسية :

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

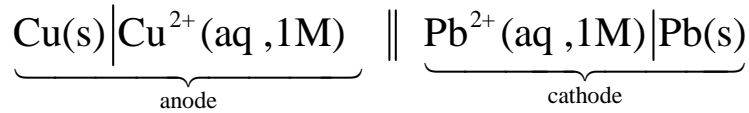
الفصل الخامس : حالة التوازن التيرموديناميكي

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزاري

- (أ) احسب جهد الخلية القياسي بناء على الترميز.
 (ب) احسب التغير في الطاقة الحرة ΔG° بناء على الترميز.
 (ج) احسب ثابت الإتزان في حالة التفاعل التلقائي.

الحل

(أ) حساب جهد الخلية القياسي وفقاً للترميز:



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

$$E_{\text{cell}}^\circ = -0.126 - 0.337$$

$$E_{\text{cell}}^\circ = -0.463 \text{ V}$$

(ب) حساب التغير في الطاقة الحرة وفقاً للترميز :

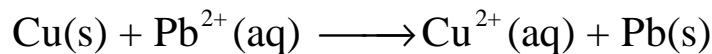
$$\Delta G^\circ = -z E_{\text{cell}}^\circ F$$

$$\Delta G^\circ = -2 \times (-0.463) \times 96500$$

$$\Delta G^\circ = +89359 \text{ J}$$

$$\Delta G^\circ = 89.4 \text{ kJ}$$

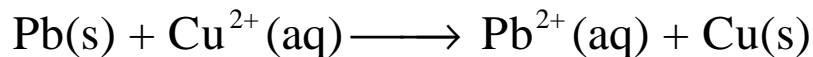
وتدل القيمة الموجبة للتغير في الطاقة الحرة القياسية على أن التفاعل في الترميز غير تلقائي :



الفصل الخامس : حالة التوازن التيرموديناميكي

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزازي

بينما التفاعل التلقائي هو العكسي :



ويكون الترميز له :



ويكون التغير في الطاقة الحرة لهذا التفاعل التلقائي

$$\Delta G^{\circ} = - 89.4 \text{ kJ}$$

(ج) حساب ثابت الإتزان في حالة التفاعل التلقائي :

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

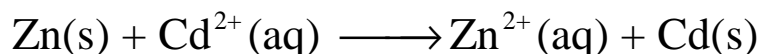
$$\ln K = - \frac{\Delta G^{\circ}}{RT}$$

$$\ln K = - \frac{89.4 \times 10^3 \text{ J}}{(8.314 \text{ J/K.mol}) \times 298}$$

$$K = e^{36.084} = 4.69 \times 10^{15}$$

مثال (٧-٥)

لديك التفاعل التالي الذي يمثل خلية كهربائية مكونة من الزنك والكادميوم :



(أ) أكتب تفاعلات كل من الأنود والكاثود والتفاعل الكلي.

الفصل الخامس : حالة التوازن التيرموديناميكي

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزازي

(ب) احسب جهد الخلية القياسي علماً بأن جهود الإختزال القياسية

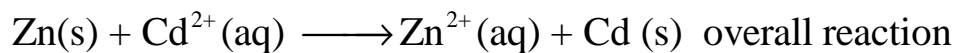
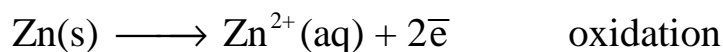
$$\text{هي : } (E_{\text{Zn}}^{\circ} = - 0.76 \text{ V}, E_{\text{Cd}}^{\circ} = - 0.4 \text{ V})$$

(ج) احسب ثابت الإتزان K

(د) احسب التغير في الطاقة الحرة القياسية.

الحل

(أ) تفاعلات الأنود والكاثود :



(ب) حساب جهد الخلية القياسي :

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

$$E_{\text{cell}}^{\circ} = - 0.4 - (- 0.76)$$

$$E_{\text{cell}}^{\circ} = 0.36 \text{ V}$$

الفصل الخامس : حالة التوازن التيرموديناميكي

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزاري

(ج) حساب ثابت الإتزان :

$$RT \ln K = z E_{\text{cell}}^{\circ} F$$

$$\ln K = \frac{z E_{\text{cell}}^{\circ} F}{RT}$$

$$\ln K = \frac{2 \times 0.36 \times 96500}{8.314 \times 298}$$

$$K = e^{\frac{2 \times 0.36 \times 96500}{8.314 \times 298}}$$

$$K = 1.51 \times 10^{12}$$

(د) حساب التغير في الطاقة الحرة القياسي :

$$\Delta G^{\circ} = - z E_{\text{cell}}^{\circ} F$$

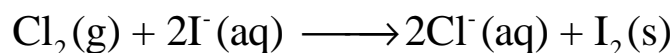
$$\Delta G^{\circ} = - 2 \times 0.36 \times 96500$$

$$\Delta G^{\circ} = - 69480 \text{ J}$$

$$\Delta G^{\circ} = - 69.480 \text{ kJ}$$

مثال (٥-٨)

لديك التفاعل التالي :



فإذا علمت أن جهود الإختزال القياسية :

$$(E_{\text{Cl}_2}^{\circ} = 1.36 \text{ V}, E_{\text{I}_2}^{\circ} = 0.53 \text{ V})$$

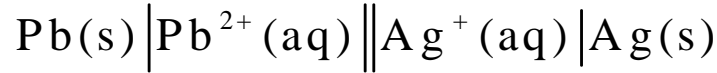
(أ) احسب جهد الخلية القياسي.

الفصل الخامس : حالة التوازن التيرموديناميكي

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزاري

مثال (٩-٥)

حسب الخلية التالية :



فإذا علمت أن جهود الإختزال القياسية :

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

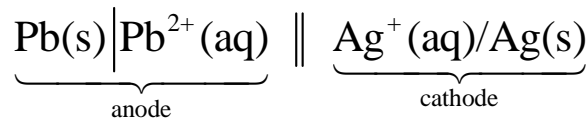
(أ) احسب جهد الخلية القياسي (E_{cell}°)

(ب) احسب ثابت الإتزان.

(ج) التغير في الطاقة الحرة القياسية (ΔG°)

الحل

(أ) حساب جهد الخلية القياسية :



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

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

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

الفصل الخامس : حالة التوازن التيرموديناميكي

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزازي

(ب) حساب ثابت الإتزان:

$$RT \ln K = z E_{\text{cell}}^{\circ} F$$

$$8.314 \times 298 \ln K = 2 \times 0.93 \times 96500$$

$$\ln K = \frac{2 \times 0.93 \times 96500}{8.314 \times 298}$$

$$\ln K = 72.45$$

$$K = e^{72.45} = 2.9 \times 10^{31}$$

(ج) التغير في الطاقة الحرة :

$$\Delta G^{\circ} = - z E_{\text{cell}}^{\circ} F$$

$$\Delta G^{\circ} = - 2 \times 0.93 \times 96500$$

$$\Delta G^{\circ} = - 179490 \text{ J}$$

$$\Delta G^{\circ} = - 179.490 \text{ kJ}$$

مثال (١٠-٥)

لديك الخلية التالية :



فإذا علمت أن جهود الإختزال القياسية :

$$(E_{\text{Zn}}^{\circ} = - 0.76 \text{ V}, E_{\text{Pb}}^{\circ} = - 0.13 \text{ V})$$

(أ) احسب جهد الخلية القياسي

(ب) احسب ثابت الإتزان.

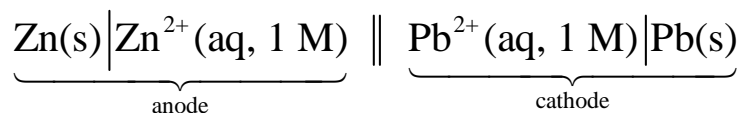
(ج) احسب التغير في الطاقة الحرة ΔG°

الفصل الخامس : حالة التوازن التيرموديناميكي

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزازي

الحل

(أ) حساب جهد الخلية :



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

$$E_{\text{cell}}^{\circ} = -0.13 - (-0.76) = 0.63 \text{ V}$$

(ب) حساب ثابت الإتزان K :

$$RT \ln K = z E_{\text{cell}}^{\circ} F$$

$$8.314 \times 298 \ln K = 2 \times 0.63 \times 96500$$

$$\ln K = \frac{2 \times 0.63 \times 96500}{8.314 \times 298}$$

$$\ln K = 49.08$$

$$K = e^{49.08} = 2.07 \times 10^{21}$$

(ج) حساب التغير في الطاقة الحرة

$$\Delta G^{\circ} = -z E_{\text{cell}}^{\circ} F$$

$$\Delta G^{\circ} = -2 \times 0.63 \times 96500$$

$$\Delta G^{\circ} = -121590 \text{ J}$$

$$\Delta G^{\circ} = -121.590 \text{ kJ}$$

وبما أن قيمة الطاقة الحرة بالسالب بالتفاعل تلقائي.

الفصل الخامس : حالة التوازن التيرموديناميكي

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزازي

مثال (١١-٥)

لديك الخلية التالية :



فإذا علمت أن جهود الإختزال القياسية :

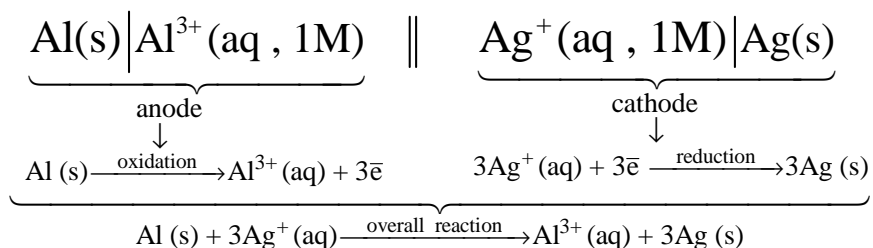
$$(E_{\text{Al}}^{\circ} = -1.67 \text{ V}, E_{\text{Ag}}^{\circ} = 0.8 \text{ V})$$

أ) أكتب تفاعلات الأقطاب والتفاعل الكلي للخلية

ب) احسب جهد الخلية القياسي.

ج) احسب قيمة التغير في الطاقة الحرة القياسية للخلية ΔG°

الحل



ب) ولحساب جهد الخلية القياسي :

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

$$E_{\text{cell}}^{\circ} = 0.8 - (-1.67)$$

$$E_{\text{cell}}^{\circ} = 2.47 \text{ V}$$

الفصل الخامس : حالة التوازن التيرموديناميكي

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزازي

ج) ويكون التغير في الطاقة الحرة القياسية :

$$\Delta G^{\circ} = - z E_{\text{cell}}^{\circ} F$$

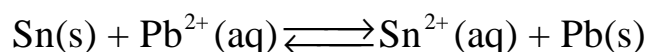
$$\Delta G^{\circ} = - 3 \times 2.47 \times 96500$$

$$\Delta G^{\circ} = - 715065 \text{ J}$$

$$\Delta G^{\circ} = - 715.065 \text{ kJ}$$

مثال (١٢-٥)

احسب من بيانات القوة الدافعة الكهربائية ثابت الإتزان للتفاعل بين القصدير والرصاص وأيوناتهما :



علماً بأن جهود الإختزال القياسية :

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

الحل

أولاً : نحسب جهد الخلية القياسي كما يلي :

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

$$E_{\text{cell}}^{\circ} = - 0.126 - (- 0.136)$$

$$E_{\text{cell}}^{\circ} = 0.01 \text{ V}$$

الفصل الخامس : حالة التوازن التيرموديناميكي

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزاري

ثانياً : حسب التغير في الطاقة الحرة لتفاعل الخلية :

$$\Delta G^{\circ} = - z E_{\text{cell}}^{\circ} F$$

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

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

ولحساب ثابت الإتزان نتبع العلاقة التالية :

$$\Delta G^{\circ} = - R T \ln K$$

$$- 1930 = - 8.314 \times 298 \ln K$$

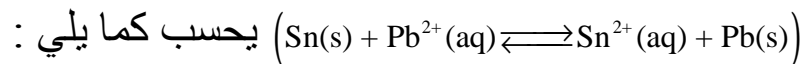
$$\ln K = \frac{- 1930}{- 8.314 \times 298}$$

$$K = e^{\left(\frac{- 1930}{- 8.314 \times 298}\right)}$$

$$K = e^{0.779}$$

$$K = 2.18$$

ومن المعلوم أن ثابت الإتزان للتفاعل



$$K = \frac{a_{\text{Sn}^{2+}}}{a_{\text{Pb}^{2+}}} = 2.18$$

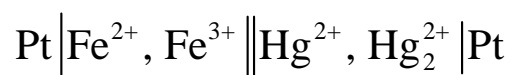
وشرحاً لذلك بعبارة أخرى نتبين أنه إذا أضيف القصدير الى محلول ملح رصاص نحصل على حالة اتزان تكون فيها فعالية أيونات القصدير أكبر من فعالية أيونات الرصاص بما يصل الى (2.18) مرة.

الفصل الخامس : حالة التوازن التيرموديناميكي

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزاري

مثال (١٣-٥)

في الخلية التالية :

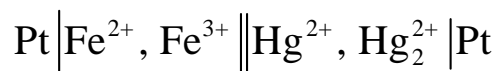


وضح إلى أي مدى يمكن أن يختزل أيون الزئبقك بإضافة أيون الحديدوز عند (25 °C) علماً بأن جهود الإختزال القياسية :

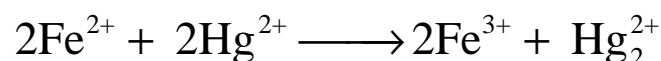
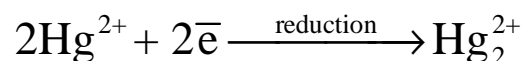
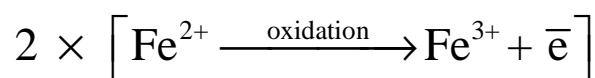
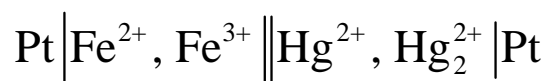
$$\left(E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}} = 0.771 \text{ V}, E_{\text{Hg}_2^{2+}/\text{Hg}^{2+}} = 0.910 \text{ V} \right)$$

الحل

تفاعل الخلية



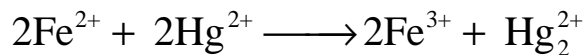
يمكن كتابته على النحو التالي :



الفصل الخامس : حالة التوازن التيرموديناميكي

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزازي

نحسب أولاً جهد الخلية القياسي :

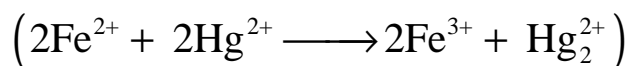


$$E_{\text{cell}}^{\circ} = \underbrace{E_{\text{cathode}}^{\circ}}_{\text{Hg}_2^{2+}/\text{Hg}_2^{2+}} - \underbrace{E_{\text{anode}}^{\circ}}_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}$$

$$E_{\text{cell}}^{\circ} = 0.910 - 0.771$$

$$E_{\text{cell}}^{\circ} = 0.139 \text{ V}$$

ثانياً : نحسب الطاقة الحرة لتفاعل الخلية



$$\Delta G^{\circ} = - z E_{\text{cell}}^{\circ} F$$

$$\Delta G^{\circ} = - 1 \times 0.139 \times 96500$$

$$\Delta G^{\circ} = - 13413.5 \text{ J}$$

ولحساب ثابت الإتزان K :

$$\Delta G^{\circ} = - R T \ln K$$

$$- 13413.5 = - 8.314 \times 298 \ln K$$

$$\ln K = \frac{- 13413.5}{- 8.314 \times 298}$$

$$K = e^{\left(\frac{- 13413.5}{- 8.314 \times 298}\right)}$$

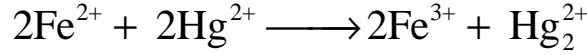
$$K = e^{5.414}$$

$$K = 224.53$$

الفصل الخامس : حالة التوازن التيرموديناميكي

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزازي

وهذه القيمة يمكن الحصول عليها من قسمة فعالية النواتج على المتفاعلات كما يلي :

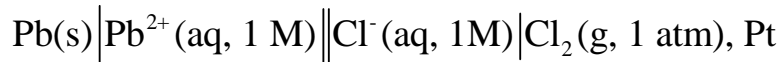
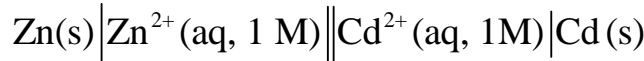


$$K = \frac{(a_{\text{Fe}^{3+}})^2 (a_{\text{Hg}_2^{2+}})}{(a_{\text{Fe}^{2+}})^2 (a_{\text{Hg}^{2+}})} = 224.54$$

وهذا الحساب يوضح أن أيون الحديدوز (Fe^{2+}) يختزل أيون الزئبقيك (Hg^{2+}) إلى الحد الذي تصبح فيه حالة ضرب مربع تركيز أيون الحديدك وتركيز أيون الزئبقوز أكبر من حاصل ضرب مربع تركيز أيون الحديدوز في مربع تركيز أيون الزئبقيك بمقدار (224.54).

مثال (١٤-٥)

أكتب معادلات الأنود والكاثود والخلية للخلايا الجلفانية الفولتية التي تتكون من أزواج الأقطاب التالية، ثم احسب ($E_{\text{cell}}^{\circ}, \Delta G$).



علماً بأن جهود الإختزال القياسية هي :

$$\left(\begin{array}{l} E_{\text{Zn}}^{\circ} = -0.7628 \text{ V}, \quad E_{\text{Cd}}^{\circ} = -0.403 \text{ V} \\ E_{\text{Pb}}^{\circ} = -0.126 \text{ V}, \quad E_{\text{Cl}_2}^{\circ} = 1.358 \text{ V} \\ E_{\text{Ni}}^{\circ} = -0.23 \text{ V}, \quad E_{\text{Cu}}^{\circ} = 0.337 \text{ V} \end{array} \right)$$