

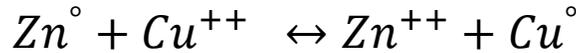
الكيمياء الكهربائية

الكيمياء الكهربائية

الجهد الكهربى

تتضمن تفاعلات التأكسد – اختزال فقدان الاليكترونات او اكتسابها ،
وإذا عملت الترتيبات بحيث يمكن امرار الاليكترونات ، التي تنتقل في تفاعل
تلقائي من هذا النوع خلال موصل فلزي فإنه يمكن استخدام هذا التفاعل
كمصدر للطاقة الكهربائية ويمكن الوصول الى ذلك اذا منعت المواد المتفاعلة
من الاتصال المباشر ، أما اذا تلامست المواد المتفاعلة فان الطاقة تنطلق
على هيئة طاقة حرارية بدلا من الطاقة الكهربائية .

فاذا غمسنا صفيحة من الخارصين في محلول كبريتات نحاس مثلا فاننا
نلاحظ ان النحاس يترسب على سطح صفيحة الخارصين وفي نفس الوقت
تذوب كمية مكافئة من فلز الخارصين على هيئة ايونات خارصين، ويمكن
كتابة معادلة التفاعل الصافي هكذا :



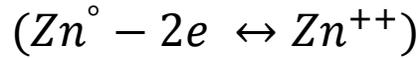
ومن الواضح ان الخارصين قد فقد اليكترونات فتأكسد وان ايونات النحاس قد
اكتسبت هذه الاليكترونات فاختزلت كما يتضح من المعادلتين التاليتين :



وفي هذا التفاعل تحركت ايونات النحاسيك نحو سطح صفيحة الخارصين
والتقطت الاليكترونات مباشرة من الخارصين ، او بمعنى اخر فان
الاليكترونات قد انتقلت مباشرة من فلز الخارصين الى ايونات النحاس دون
ان تمر خلال موصل فلزي ، ومن ثم فاننا لا نستطيع ان نستخلص طاقة
كهربائية من تفاعل من هذا النوع .

اما اذا تحكنا في طريقة انتقال الاليكترونات بحيث انها عند انتقالها من الخارصين الى النحاس يجب ان تمر اولا خلال موصل فلزي خارجي ، فاننا نحصل على سيل من التيار الكهربائي ، ومن الواضح ان الطريقة التي يجب اتباعها هو ان تمنع ايونات النحاسيك من الوصول الى سطح الخارصين ، وفي هذه الحالة يجري التفاعل فيما يسمى بالخلية الكهربية .

وفي هذه الخلية يحدث مرور التيار نتيجة لميل فلز الخارصين لفقدان الالكترونات:



وميل ايونات النحاسيك لاكتساب هذه الالكترونات:



ويبدي كل من هذين الميلين ضغطا كهربائياً (اي جهد كهربائي) ويسمى الجهد الذي يبديه كل منهما على حدة بجهد نصف الخلية ، ويكون الجهد الكهربائي للخلية مساوياً للفرق بين جهدي نصفي الخلية .

ويمكن اجراء عملية فصل ايونات النحاس عن فلز الخارصين بطرق مختلفة منها :

- ١- بملامسة محلول من كبريتات النحاس يحتوي على قطب من النحاس مع المحلول مخفف من كبريتات الخارصين مغمور فيه صفيحة من الخارصين ، يوضع فوقه دون ان يختلط به .
- ٢- باستخدام غشاء مسامي او حاجز مسامي لفصل المحلولين .
- ٣- باستخدام قنطرة ملحية تحتوي على محلول من كبريتات البوتاسيوم تمنع ايونات النحاس من الانتشار بسرعة نحو قطب الخارصين حيث تختزل مباشرة الى فلز النحاس .
- ٤- ويسمى الجزء من الخلية المكون من فلز الخارصين على اتصال بايونات الخارصين بنصف خلية الخارصين او مزدوج الخارصين ،

ويسمى الجزء الاخر من الخلية والمكون من فلز النحاس المغمور في ايونات النحاس بنصف خلية النحاس او مزدوج النحاس ، واي نظام يتكون من عنصر على اتصال بمحلول ايوناته يسمى نصف خلية او مزدوج .

انصاف الخلايا القياسية :

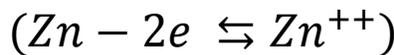
يسمى نصف الخلية الذي يتكون من عنصر على اتصال بمحلول جزئي جرمي من ايوناته بمزدوج قياسي او نصف خلية قياس مثال ذلك :

- أ- المزدوج القياسي للخارصين : يتكون من صفيحة من الخارصين مغمورة جزئيا في محلول جزئي من كبريتات الخارصين (Zn^{++} / Z)
- ب- المزدوج القياسي للنحاس : يتكون من صفيحة من النحاس مغمورة جزئيا في محلول من ايونات النحاس (Cu^{++} / Cu)

وعند ربط هذين المزدوجين بواسطة قنطرة ملحية وقفل الدائرة نلاحظ اربع حقائق واضحة هي :

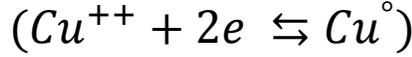
- ١- انه عندما تغلق الدائرة مباشرة يكون الجهد المقيس مساويا ١,١ فولت ، وهذا الجهد الابتدائي يستمر ثابتا فقط طالما ظل التركيز مساويا جزئ جرامي بالنسبة لكل من الايونات ، اي قبل ان تمر كمية واضحة من التيار الكهربائي خلال الخلية ، وعندما يبدأ التيار في المرور فان تركيز كل من المحلولين يتغير ، ولكننا سنستخدم في المناقشة التالية الجهد الاصلي كممثل للجهد القياسي للخلايا .
- ٢- بعد ان تقفل الدائرة يزوب بعض من الخارصين مكونا ايونات الخارصين.

تفاعل تأكسد



ثم تترك الاليكترونات التي فقدها لوح الخارصين في تفاعل التأكسد هذا نصف خلية الخارصين خلال السلك الخارجي .

٣- وفي نفس الوقت يترسب فلز النحاس عند قطب النحاس ، كما يتضح من التفاعل :
تفاعل اختزال

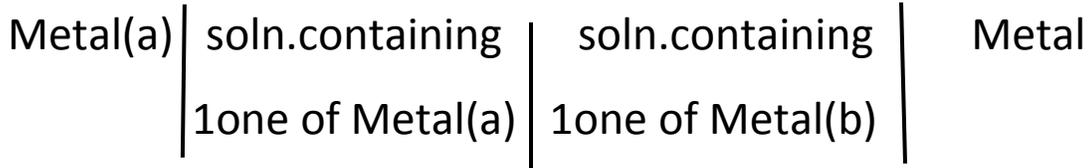


ومن الواضح ان الالكترونات التي فقدها الخارصين قد مرت خلال السلك الى قطب النحاس واتحدت مع ايونات النحاس المذاب في المحلول معطية نحاساً فلزياً .

٤- وعندما يحدث التفاعل السابق تنتج زيادة مؤقتة من ايونات الكبريتات في محلول نصف خلية النحاس ، وفي نفس الوقت تحدث زيادة مؤقتة من ايونات الخارصين في نصف خلية الخارصين ، مما يتسبب عنه اختلال كهربائي ، وللتغلب على هذه الظاهرة تتحرك الايونات الى الداخل والى خارج القنطرة الملحية المحتوية على ايونات البوتاسيوم K^{+} وايونات الكبريتات SO_4 وحيث ان ايونات الخارصين الزائدة موجودة مؤقتاً في نصف خلية الخارصين ، فإنها يجب ان تتعادل كهربائياً بواسطة ايونات الكبريتات التي تترك القنطرة الملحية وتدخل نصف خلية الخارصين ، وهذه العملية تترك من ايونات البوتاسيوم في القنطرة الملحية وهذه تترك بدورها الطرف الاخر من القنطرة الملحية الى نصف خلية النحاس لتعادل الزيادة من ايونات الكبريتات التي تركت عنما اختزلت ايونات النحاس ، ومن ناحية اخرى فقد تدخل ايونات الكبريتات القنطرة الملحية ، وفي الحقيقة تترك بعض ايونات البوتاسيوم القنطرة الملحية وتدخل بعض ايونات الكبريتات بدلاً منها ، وتعمل هجرة الايونات هذه على استتباب التعادل الكهربائي خلال المحلولين .

اصل القوة الدافعة الكهربائية

إذا اخذنا خلية ممثلة بالصورة :



(أ)

(أ)

(ب)

(ب)

- ثم وصلنا قطبي هذه الخلية بسلك مقاومة فاننا نلاحظ فروق الجهد الآتية :
- ١- عند اتصال السلك بالاقطاب وقيمة هذا المقدار تتلاشى تحت الظروف العادية وعند درجة الحرارة الثابتة .
 - ٢- بين الفلز أ والمحلول أ .
 - ٣- بين الفلز ب والمحلول ب .
 - ٤- بين المحلول أ و ب .

وقد وجد ان فرق الجهد (٤) بين المحلولين ويعرف بجهد الاتصال بين المحاليل لا يمكن التغاضي عنه ، لانه بالرغم من صغره في بعض لمحاليل الا انه قد يصل في البعض الاخر الى بضع مئات عن المليفولتات ، ويعزى هذا الفرق في الجهد لاختلاف سرعة انتشار الكاتيونات والانيونات ، ويمكن حساب هذا الجهد كما سيرد ذكر ذلك فيما بعد من قيم الانزلاق الايوني ومن ثم من الحمل الايوني للايونات المكونه للمحلول ، هذا ويمكن التغلب على جهد الاتصال للمحاليل هذا باحدى طريقتين :

- ١- بأن يمزج المحلولان بمحلول مركز من الكتروليت لا يتفاعل مع الاقطاب مثل نترات البوتاسيوم .
- ٢- بأن يدمج بين المحلولين محلول مشبع من كلوريد او نترات البوتاسيوم او الامونيوم ، يوضع في انبوبة زجاجية على شكل حرف U وتسمى قنطرة ملحية وهكذا بعد ان وجد ان فرق الجهد عند اتصال السلك

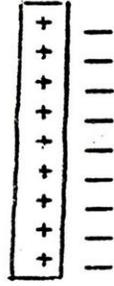
بالاقطاب يتلاشى عند ثبوت درجة الحرارة وجهد الاتصال بين المحاليل يتلاشى باستخدام قنطرة ملحية فانه لا يتبقى لدينا حينئذ غير فرق الجهد بين الاقطاب والمحلول عند النقطتين ٢، ٣ وهما اللتان تمثلان الجهد الكهربائي للخلية .

اذا غمر قطب من الخارصين في محلول كبريتات الخارصين فان الفلز يصبح سالب التكهرب بالنسبة للمحلول ، ولشرح هذا السبب افترض نرنت ان ضغط الذوبان الكهربائي للفلز يؤدي الى انتقال ايونات الفلز الى المحلول بنفس الطريقة التي يتحول فيها السائل الى بخار حتى يصبح الاخير سالب التكهرب ، وذلك بتأثير الالكترونات التي تركتها الايونات ونتيجة للشحنة الكهربائية لا تبتعد الايونات كثيرا عن سطح الفلز بل تظل قريبة منه ومجذوبة اليه بواسطة الشحنة السالبة ، مكونه ما يسمى بالطبقة المزدوجة .

هذا وقد يحدث في نفس الوقت ان تترسب ايونات الخارصين على سطح الفلز نتيجة لما يعرف بالضغط الاسموزي للايونات P ويتوقف الضغط الاسموزي على درجة تركيز الايونات في المحلول وتختلف قيمة كل من ضغط الذوبان P والضغط الاسموزي تبعا للفلز ففي حالة الخارصين مثلا يكون ضغط الذوبان اكبر من الضغط الاسموزي ومن ثم يصبح المحلول موجبا وعند بلوغ حالة الاتزان لا تقف عملية ذوبان الايونات ولكن الذي يحدث هو ان عدد الايونات المذابة في المحلول تكون مساوية لعدد الايونات المترسبة اي ان الاتزان في هذه الحالة يكون اتزاناً ديناميكياً.

اما فلز النحاس فحالته تختلف عن حالة فلز الخارصين فضغط ذوبانه صغير اذا ما قورن بفلز الخارصين ، ويكون الضغط الاسموزي في هذه الحالة ذا تأثير واضح اذا تميل ايونات النحاس الى الترسيب على سطح الفلز ويتخذ حينذاك شحنة موجبة .

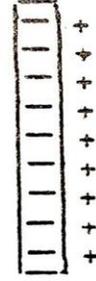
$$p < P$$



الطبقة المزدوجة

(ب) حالة فلز النحاس

$$p > P$$



الطبقة المزدوجة

(أ) حالة فلز الخارصين

شكل (١)

وتستمر عملية الترسيب حتى تصل الشحنة الموجبة الى حد يمنع الايونات من الاستمرار والترسيب اما الايونات السالبة في المحلول فتظل بالقرب من سطح الفلز ومنجذبة اليه بواسطة الشحنة الموجبة مكونة من طبقة مزدوجة وعندما نصل الى هذا الحد يحدث اتزان ديناميكي يكون من نتيجته ان عدد الايونات المترسبة يساوي عدد الايونات الذائبة ويكون التفاعل حينذاك تفاعل انعكاسي .

وما يحدث مع الخارصين والنحاس يحدث مع الفلزات اذا غمرت في محاليل املاحها ، كما انه يحدث بين اللافلزات اذا غمرت في محاليل تحتوي على ايوناتها مثل قطب غاز الكلور ، وتسمى هذه الاقطاب اقطاباً من النوع الاول وهناك نوع اخر من الاقطاب يسمى اقطاباً من النوع الثاني وهي الاقطاب التي تستجيب لكل من الانيونات او الكاتيونات فمثلا يستجيب قطب كلوريد الفضة في كل $Ag/AgCl$ لايونات كل من الكلور والفضة ومعنى ذلك ان الجهد الكهربائي للقطب يتوقف على تركيز ايونات الكلور ويكون التفاعل ايضا تفاعلا عكسيا ، فاذا امر تيار كهربائي من القطب الى المحلول ذاب فلز الفضة وتفاعلت ايونات الفضة الناتجة مع ايونات الكلور مكونة كلوريد الفضة .

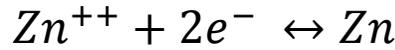
أما إذا امر تيار كهربائي في الاتجاه العكسي أي من المحلول إلى القطب ، فإن كلوريد الفضة يختزل إلى فضة تترسب على سطح الفلز ، وتتم عملية الاختزال عن طريق ذوبان الملح معطياً أيونات من الفضة تختزل بدورها بواسطة الإلكترونات ، ويدخل تحت النوع الأول من الأقطاب أقطاب الأكسدة والاختزال لأن فرق الجهد يتم عن طريق انتقال الكترولونات من المادة المختزلة إلى المادة المؤكسدة تماماً كما هو الحال عند ذوبان الفلز في المحلول .

الجهد المفرد والجهود القطبية :

إذا غمس فلز نشيط مثل الخارصين في الماء ، فإن ذرات الخارصين تميل إلى ترك الفلز وتذوب في المحلول على هيئة أيونات خارصين ، ويمكن التعبير عن هذه العملية بالمعادلة :



وتتجمع أيونات الخارصين في المحلول أما اليكترونات التكافؤ فتبقى على الفلز ومن ثم يصبح الخارصين سالب الشحنة ، أما المحلول فيصبح موجب الشحنة وهكذا ينشأ فرق في الجهد بين الفلز والمحلول كما سبق وصفه ، هذا من ناحية ومن ناحية أخرى فإن الشحنة السالبة على الخارصين ، تجذب أيونات الخارصين الموجبة وتميل إلى اختزالها إلى الحالة الفلزية تبعاً للمعادلة :



كما أن زيادة تركيز أيونات الخارصين التي تحدث بإضافة ملح الخارصين تميل إلى تسير العملية في الاتجاه العكسي ، وهكذا يمكن القول بأن العملية انعكاسية كما يتضح من المعادلة التالية :



وعند الاتزان ، يعتمد فرق الجهد بين الفلز والمحلول على العوامل التالية :

- ١- ميل الفلز نحو التحول الى ايوناته في المحلول المائي .
- ٢- تركيز ايونات الفلز في المحلول .
- ٣- ميل ايونات الفلز نحو الاختزال الى الفلز ، وكلما كان الفلز نشيطاً كلما زاد ميله نحو التحول الى الايونات وازداد الفرق في الجهد بين القطب والمحلول فقطب الخارصين يتحمل بشحنة اكثر سالبية من قطب الهيدروجين كما ان هذين القطبين يكونان اكثر سالبية من قطب النحاس لان الخارصين اكثر نشاطاً من الهيدروجين والهيدروجين اكثر نشاطاً من النحاس .

ويتغير جهد القطب بتغيير تركيز المواد الداخلة في التفاعل فجهد قطب الخارصين يمكن تغييره بتغيير تركيز ايونات الخارصين فزيادة تركيز ايونات الخارصين سوف يزاح الاتزان



الى اليمين (اما في المعادلة الافرنجية فانه يزاح الى اليسار) وسوف ينقص الفرق في الجهد بين الفلز والمحلول ، وعلى العكس من ذلك فان انقاص تركيز ايونات الخارصين سوف يزح حالة الاتزان نحو اليسار (نحو اليمين المعادلة الافرنجية) مؤدياً الى زيادة الفرق في الجهد .

ولما كان الخارصين فلزاً صلباً فان تركيزه يكون ثابتاً ولا يؤثر حجم القطب اطلاقاً على قيمة جهده القطبي .

قياس الجهود القطبية القياسية :

لم توضع حتى الان طريقة مؤكدة لقياس الفرق المطلق في الجهد الكهربائي بين قطب من فلز ما ومحلول ايوناته ، في حين ان الفرق بين جهدي قطبين يمكن قياسه بسهولة ، وقد استخدم قطب الهيدروجين الجزيئي الجرامي والذي سوف نصفه فيما بعد كقطب قياسي يمكن مقارنة جهود الاقطاب الاخرى به ، ويمكن تكوين اقطاب مفردة تشتمل على غازات وذلك بتمرير الغاز على موصل فلزي خامل ، يمكن ان يوصل الالكترونات دون ان يدخل هذا الفلز على الاطلاق في التفاعل القطبي ،

مثال ذلك يمكن تكوين قطب الهيدروجين بامرار غاز الهيدروجين على صفيحة من البلاتين المغطاة ببلاتين دقيق التجزئ مغموس في محلول يحتوي على ايونات الهيدروجين ويفيد البلاتين الاسود في الحصول على اكبر مساحة سطح ممكنة لامتصاص كمية كبيرة من غاز الهيدروجين وينغمر قطب البلاتين الاسود بما يحتويه من غاز الهيدروجين الممتزج في محلول مائي لايونات الهيدروجين (مثل محلول جزيئي جرامي من حمض الهيدروكلوريك) بمرور فيه غاز الهيدروجين باستمرار حول قطب البلاتين .

ويؤدي تنشيط الهيدروجين بواسطة البلاتين الى ميل الهيدروجين الغازي نحو التحول الى ايونات هيدروجين ، وفي نفس الوقت تميل ايونات الهيدروجين نحو الاختزال الى الهيدروجين بواسطة الالكترونات التي يستقبلها من القطب ، وهكذا ينشأ فرق في الجهد بين القطب والمحلول بنفس الطريقة التي سبق وصفها في حالة الخارصين هكذا :



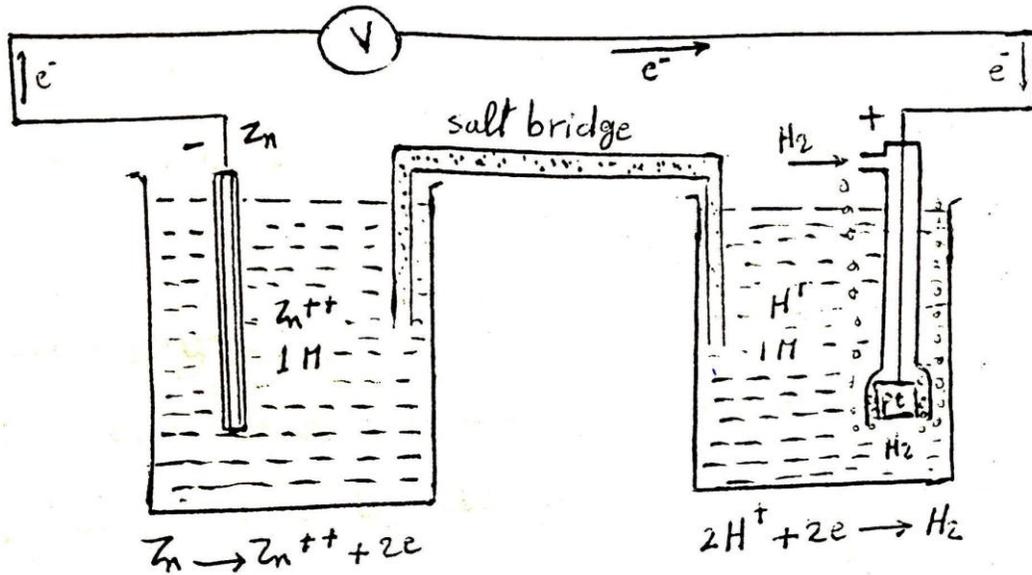
ويعتمد فرق الجهد في حالة الاقطاب الغازية بالاضافة الى تركيز الايونات في المحلول على الضغط الجزئي للغاز ، فيزداد فرق الجهد بزيادة الضغط الجزئي كما سنوضح ذلك فيما بعد .

ويحضر قطب الهيدروجين القياسي بامرار غاز الهيدروجين تحت ضغط يساوي ١ جو على بلاتين اسفنجي (اسود) مغموس في محلول يحتوي على ايونات هيدروجين تركيزها جزيئي جرامي (1M) وقد اتخذت قيمة اختيارية قدرها صفر لجهد قطب الهيدروجين القياسي .

وهكذا يمكن تعريف الجهد القياسي لأي قطب بأنه القطب المقيس حينما يكون تركيز الايونات في المحلول مساوياً جزيئياً جرامي والضغط الجزئي لاي غاز قد يشتمل عليه القطب مساوياً ١ جو وبالمقارنة مع جهد

القطب القياسي للهيدروجين فان جهد الصوديوم يبلغ - ٢,٧١ فولت وجهد الخارصين - ٠,٧٦ ، وجهد النحاس + ٠,٣٤ فولت ، وسوف نبين فيما بعد السبب الذي من اجله تختلف هذه الاشارات لقيم جهود الاقطاب .

ولكي يقاس الجهد القطبي للخارصين تكون خلية كهروكيميائية يتكون احد نصفها من شريحة من الخارصين مغمورة في محلول جزيئي جرامي من ايونات الخارصين ، والنصف الاخر عبارة عن قطب الهيدروجين القياسي كما هو مبين في الشكل :



شكل (٢)

ويرتبط نصف الخلية بواسطة قنطرة ملحية وهي عبارة عن انبوبة زجاجية على شكل حرف U مملوءة بمحلول مشبع من كلوريد البوتاسيوم او نترات الامونيوم او بهلام من الاجار اجار مشبع بالملح ، وتسمح هذه القنطرة للايونات بالمرور خلالها بطلاقة ولكنها تمنع المحلولين التي توصل بينهما من الامتزاج ثم يوصل طرفي قطب الخارصين وبلاطين قطب الهيدروجين بمقياس الجهد ويمكن حينئذ قياس فرق جهد الخلية.

وعندما تقفل الدائرة المكونة من نصف خلية الخارصين ونصف خلية الهيدروجين تكون قيمة الجهد القياسي وقتها مساوية ٠,٧٦ فولت وتسري الاليكترونات خلال السلك الموصل من نصف خلية

الخاصين الى نصف خلية الهيدروجين ، وحيث ان قيمة الجهد نصف خلية الهيدروجين القياسية قد اتخذت مساوية للصفر فان الجهد المقيس وهو ٠,٧٦ فولت يعتبر مقياسا لميل فلز الخاصين نفس الوقت يذوب بعض من فلز الخاصين في المحلول على هيئة ايونات الخاصين في المحلول الجزيئي الجرامي ولكن مر تيار خلال الخلية فان بعض ايونات الهيدروجين في نصف خلية الهيدروجين تعطي غاز هيدروجين وفي نفس الوقت يذوب بعض من فلز الخاصين في المحلول على هيئة ايونات الخاصين .

وقبل اغلاق الدائرة اي قبل توصيل القطبين بالسلك يكون التفاعلين التاليين في حالة اتزان :



ولما كان ميل الخاصين للذوبان على هيئة ايونات اكبر من ميل الهيدروجين ، فان الخاصين يتحمل بشحنة كهربائية الكترونية اكبر من الشحنة الموجودة على قطب الهيدروجين ومن ثم فعند اغلاق الدائرة تسري الالكترونات من قطب الخاصين حيث يكون الضغط الالكتروني اكبر الى قطب الهيدروجين خلال السلك الموصل بينهما وكلما زاد تركيز الالكترونات عند قطب الهيدروجين فان الاتزان يزاح جهة اليمين (جهة اليسار في المعادلة الافرنجية) وتختزل ايونات الهيدروجين الى الهيدروجين الغازي .

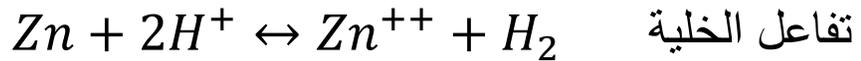
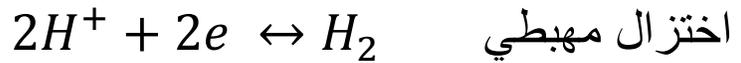
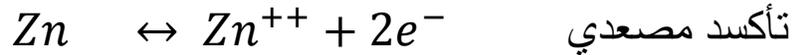


وفي نفس الوقت ينقص تركيز الالكترونات عند قطب الخاصين نتيجة لسريان الالكترونات الى قطب الهيدروجين ، ومن ثم فان الاتزان عند قطب الخاصين يزاح الى اليسار (الى اليمين في

المعادلة الافرنجية) مؤديا الى اكسدة الخارصين الى ايونات خارصين .

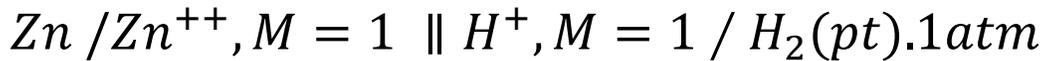


اما التفاعل الكلي الذي يحدث في الخلية فيمكن كتابته على الصورة :



ويحدث نفس هذا التفاعل عندما يغمس فلز الخارصين في حمض الهيدروكلوريك ولكن الخلاف بين الحالتين هو ان التفاعل يحدث في الخلية دون ان يكون هناك اتصال حقيقي بين المواد المتفاعله ، كما ان الالكترونات الداخلة في تفاعل التأكسد – اختزال تنتقل من الخارصين الى ايونات الهيدروجين خلال السلك الخارجي الموصل بينهما .

وتسمى اية خلية تنتج تياراً كهربائياً يتفاعل تأكسد – اختزال بخلية جلفانية ويمكن تمثيل الخلية التي سبق وصفها والتي تتكون من قطب من الخارصين مع قطب الهيدروجين على الصورة التالية :

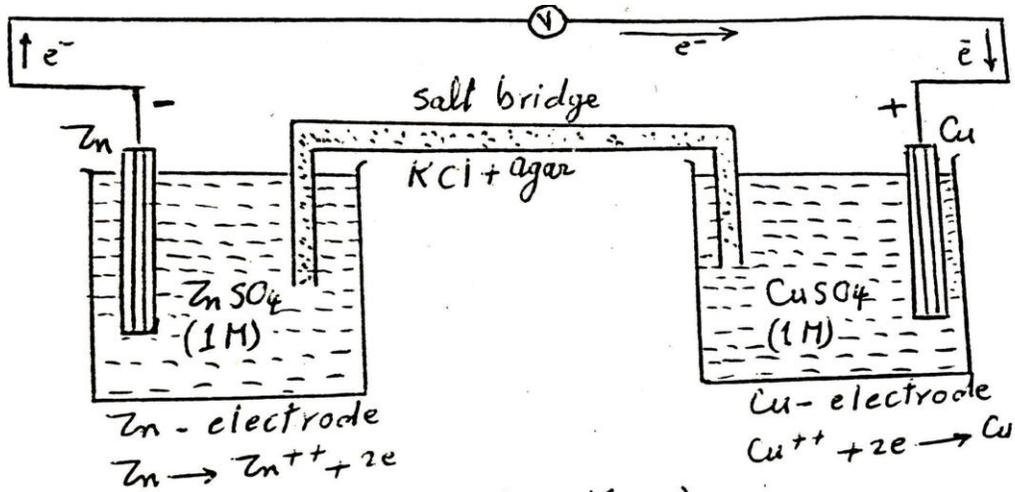


وتعمل القنطرة الملحية في الخلية المذكورة على ايجاد توصيل كهربائي بين محلولي نصفي الخلية ، ومن ثم فان وجودها اساسي لاكمال الدائرة ، ونتيجة للتفاعل يتجمع الكثير من ايونات الخارصين

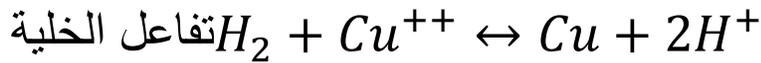
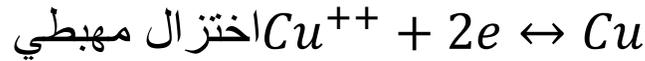
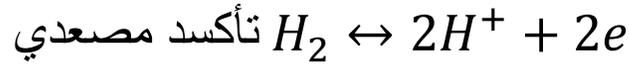
في نصف الخلية المحتوية على قطب الخارصين ، حيث يذوب الخارصين في المحلول اما في نصف الخلية الثاني فتنجم كثرة من الايونات ، نتيجة لاختزال ايونات الهيدروجين ، وتعمل هجرة الايونات خلال القنطرة الملحية على موازنة هذا الموقف والا فان التيار سوف يتوقف بسرعة عن السريان في الدائرة الخارجية ، وتكتب صيغة الخلية عادة بصورة بحيث يكون القطب الذي على جهة اليسار هو القطب السالب ، والقطب الذي على جهة اليمين هو القطب الموجب وفي هذا الوضع يحدث التفاعل تلقائياً في الخلية .

سلسلة الجهود الكهربائية للعناصر :

يمكن تعيين المواضع النسبية للعناصر الموجودة في سلسلة الجهود الكهربائية ، وذلك يعمل قياسات للجهود للجهود القياسية للاقطاب بالطريقة التي سبق شرحها في القسم السابق ، وقد بيننا في هذا القسم ان للخارصين ميلا للذوبان اكبر من ميل الهيدروجين ، مما يؤدي الى تراكم الاليكترونات على سطح القطب ، وقد وجد ان لقطب الخارصين جهداً قياسياً قدرة - ٠,٧٦٠ فولت وعندما يوصل قطب من النحاس الفلزي مغموس في محلول جزيئي جرامي من ايونات النحاس بقطب هيدروجين قياسي لعمل خلية ، فانه يلاحظ ان للخارصين ميل اكبر لتكوين ايونات موجبته عن قطب النحاس ، ويؤدي تكوين ايونات الهيدروجين نتيجة لذوبان الهيدروجين الى انفصال عدد من الاليكترونات التي تتراكم على قطب من الهيدروجين ، اكبر من العدد الذي يتراكم على قطب النحاس عندما يتحول الفلز الى ايونات



ومن ثم فان الاليكترونات تسري من قطب الهيدروجين الى قطب النحاس حيث تختزل ايونات النحاس .



جدول (سلسلة الجهود الكهربائية)

جدول (سلسلة الجهود الكهربائية)		
جهود القطب	الصورة المختزلة	الصورة المؤكسدة (التأكسدة)
٢,٩٢ -	$K^+ + e \rightleftharpoons K$	البوتاسيوم
٢,٧٦ -	$Ca^{++} + 2e \rightleftharpoons Ca$	الكالسيوم
٢,٧١ -	$Na^+ + e \rightleftharpoons Na$	الصوديوم
٢,٣٤ -	$Mg^{++} + 2e \rightleftharpoons Mg$	المغنسيوم
١,٦٧ -	$Al^{+++} + 3e \rightleftharpoons Al$	الالومنيوم

١,٠٥ -	$Mn^{++} + 2e \rightleftharpoons Mn$	المنجنيز
٠,٧٦ -	$Zn^{++} + 2e \rightleftharpoons Zn$	الزنك
٠,٥١ -	$Cr^{++} + 2e \rightleftharpoons Cr$	الكروم
٠,٤٤ -	$Fe^{++} + 2e \rightleftharpoons Fe$	الحديد
٠,٤٠ -	$Cd^{++} + 2e \rightleftharpoons Cd$	الكاديوم
٠,٢٨ -	$Co^{++} + 2e \rightleftharpoons Co$	الكوبلت
٠,٢٥ -	$Ni^{++} + 2e \rightleftharpoons Ni$	النيكل
٠,١٤ -	$Sn^{++} + 2e \rightleftharpoons Sn$	القصدير
٠,١٣ -	$Pb^{++} + 2e \rightleftharpoons Pb$	الرصاص
٠,٠٠ +	$2H^{+} + 2e \rightleftharpoons H_2$	الهيدروجين
٠,٣٤ +	$Cu^{++} + 2e \rightleftharpoons Cu$	النحاس
٠,٥٣ +	$I_2 + 2e \rightleftharpoons 2I^{-}$	اليود
٠,٨٠ +	$Ag^{+} + e \rightleftharpoons Ag$	الفضة
٠,٨٥ +	$Hg^{++} + 2e \rightleftharpoons Hg_2$	الزئبق
١,٠٦ +	$Br_2 + 2e \rightleftharpoons 2Br^{-}$	البروم
١,٢ +	$Pt^{++} + 2e \rightleftharpoons Pt$	البلاتين
١,٢٣ +	$O_2 + 4H^{+} + 4e^{-} \rightleftharpoons 2H_2O$	الأكسجين
١,٣٦ +	$Cl_2 + 2e \rightleftharpoons 2Cl^{-}$	الكلور
١,٦٨ +	$Au^{+} + e \rightleftharpoons Au$	الذهب
٢,٨٥ +	$F_2 + 2e \rightleftharpoons 2F^{-}$	الفلور

جدول (١)

وقد وجد ان القوة الدافعة الكهربائية للخلية تساوي ٠,٣٤ فولت وفي هذه الحالة يكون جهد قطب الهيدروجين (وجهده يساوي صفرأ) اقل ايجابية بمقدار ٠,٣٤ فولت عن جهد قطب النحاس ، وهذا يجعل جهد قطب النحاس مساويا ٠,٣٤ فولت بالنسبة لجهد قطب الهيدروجين .

ويمكن تعيين الجهود القياسية القطبية للفلزات الاخرى بنفس الطريقة ، واذا رتبنا هذه الجهود القياسية ترتيباً تنازلياً بالنسبة للجهود السالبة ، وتصاعدياً بالنسبة للجهود الموجبة بحيث تكون اكبر للقيم السالبة في اعلاه السلسلة واكبر القيم الموجبة في اسفلها ، و نحصل بذلك على سلسلة الجهود الكهربائية والتي يتضح جزء منها في الجدول وقد اشتملت هذه السلسلة بجانب الاقطاب الفلزية المشهورة على اقطاب لافلزية .

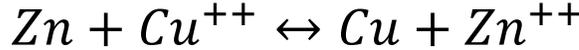
فوائد سلسلة الجهود الكهربائية

لسلسلة الجهود الكهربائية فوائد كثيرة من أهمها ما يلي :

١- الفلزات ذات الجهود الأكثر سالبية والتي تقع عند قمة المجموعة تعتبر عوامل مختزلة قوية وهي الفلزات التي تتأكسد بسهولة كبيرة وذلك بفقدنها للإلكترونات ، ولهذه العناصر ميول الكترونية ضعيفة وجهود تأين منخفضة وميل ضعيف نحو الكهرباء السالبة .

٢- العناصر ذات الجهود الكهربائية الموجبة تقع عند نهاية السلسلة تعتبر عوامل مؤكسدة قوية ، عندما تكون في صورتها المؤكسدة ، اي عندما تكون الفلزات على هيئة ايونات والفلزات في حالتها العنصرية .

٣- الصورة المختزلة لأي عنصر سوف تختزل الصورة المؤكسدة لأي عنصر يأتي بعده في السلسلة ، مثال ذلك ان فلز الخارصين يمكنه اختزال ايونات النحاسيك تبعاً للمعادلة التالية:

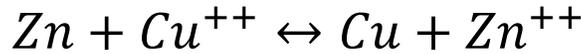
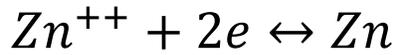
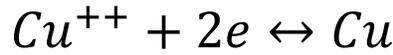


وإذا رجعنا إلى الجدول الذي يمثل سلسلة الجهود الكهربائية لرأينا ان التفاعلات الكيميائية تمثل حالة اختزال الايونات وليست هذه التفاعلات ممثلة للتفاعلات التلقائية التي يجب ان تحدث في كل حالة من هذه الحالات ، مثال ذلك ان فلز الصوديوم عندما يتفاعل تلقائياً يفقد الكترونات متحولاً إلى ايونات وفي هذه الحالة يكون التفاعل الحادث عكس التفاعل الموضح في الجدول ومن ثم فان اشارته تكون عكس اشارة الجهد الموضحة بالجدول بمعنى ان جهد التفاعل



هو +٢,٩٧ فولت بدلاً -٢,٩٧ وهي القيمة المبينة في الجدول.

٤-يستفاد من سلسلة الجهود الكهربائية في حساب جهود الخلايا
 ففي حالة خلية تتكون من قطب من خارصين قياسي وقطب
 نحاس قياسي يمكن الحصول على تفاعل الخلية بطرح نصف
 تفاعل الخارصين (وجهه تجاه قطب الهيدروجين -٠,٧٦,
 فولت) من نصف تفاعل النحاس (وجهه تجاه قطب
 الهيدروجين +٠,٣٤ فولت)



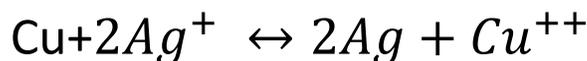
كما ان القوة الدافعة الكهربائية للخلية نحصل عليها بطرح الجهد
 الكهربائي للقطب السالب وهو الخارصين من الجهد الكهربائي
 للقطب الموجب وهو قطب النحاس

$$اي \quad ٠,٣٤ - (٠,٧٦-) = ١,١ \text{ فولت}$$

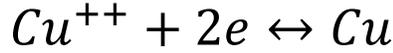
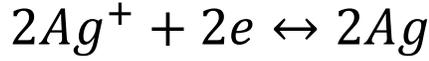
اما اذا كانت لدينا خلية تتكون من قطب نحاس قياسي وقطب فضة
 قياسي ، فان قطب الفضة يمثل القطب الموجب (جهده +٠,٨ فولت
) اما قطب النحاس فيمثل القطب السالب (جهده ٠,٣٤ فولت) فان
 القوة الدافعة الكهربائية للخلية تكون :

$$٠,٨ - ٠,٣٤ = ٠,٤٦ \text{ فولت}$$

اما تفاعل الخلية فهو :



ويمكن الحصول عليه بطرح نصف تفاعل الفضة (القطب الموجب) من نصف تفاعل النحاس (القطب السالب) هكذا :

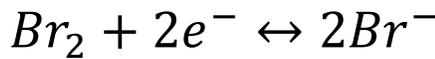
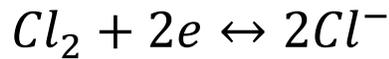


ذلك لان قطب النحاس الايسر في الخلية ، اما قطب الفضة فيمثل القطب الايمن ، هذا ولما كانت القوة الدافعة الكهربائية قيمة موجبة فان التفاعل سوف يسير نحو اليمين كما هو مدون ، وذلك حينما تعطي الخلية تيارا كهربائيا ، اما اذا عكس وضع الخلية تبعا لذلك مجرى التفاعل فانه سوف يحتاج لحدوثه الى قوة دافعة خارجية .

واذا اردنا حساب القوة الدافعة الكهربائية لخلية تتكون من قطب كلور قياسي وقطب بروم قياسي ، علما بان قطب الكلور ذو جهد موجب (١,٣٦ فولت) بالنسبة للبروم (١,٠٦ فولت) فان جهد الخلية يكون :

$$١,٣٦ - ١,٠٦ = ٠,٣ \text{ فولت}$$

اما تفاعل الخلية فانه يمكن الحصول عليه بطرح نصف تفاعل البروم من نصف تفاعل الكلور هكذا :



ولما كان جهد الخلية موجباً فان ذلك يعني ان التفاعل يسير نحو اليمين كما هو مكتوب ، اما اذا طرح نصف تفاعل الكلور من نصف تفاعل البروم :

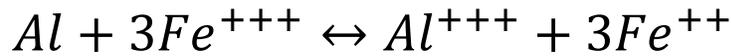


فان القوة الدافعة الكهربائية للخلية تكون سالبة ، وهذه القيمة معناها ان التفاعل يحدث تلقائياً ناحية اليسار ولا يحدث ناحية اليمين ، او بمعنى اخر فان الكلور سوف يؤكسد ايونات البروم الى البروم العنصري ، اما البروم فلن يستطيع اكسدة ايونات الكلور الى الكلور الخالص ، اما اذا اريد حدوث التفاعل ناحية اليمين فانه يجب بذل جهد كهربائي وذلك بالتاثير بقوة دافعة كهربائية اكبر من القوة الدافعة الكهربائية للخلية .

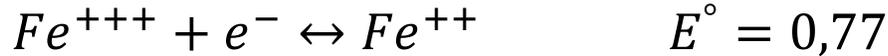
مما تقدم يتضح انه يمكن استخدام اشارة ج E° لخلية في معرفة ما اذا كان يمكن حدوث تفاعل كيميائي بين المواد المتفاعلة ونواتج التفاعل في نصفي الخلية ، ويمكن الحصول على المواد المتفاعلة والنواتج في انصاف الخلايا المختلفة وكذلك تقييم E° لها من قوائم الجهد ، ومنها يمكن تحديد قيمة للخلية الكاملة بالاضافة الى المعادلة الكيميائية للتفاعل .

مثال ١:

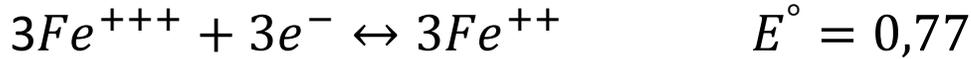
خلط محلولان بحيث كان المحلول النهائي محتويا على جزئ جرامي من كل من الايونات التالية Al^{+++} , Fe^{+++} , Fe^{++} في اللتر ، وغمر في المحلول قطب الومنيوم ، فهل يمكن ان يحدث التفاعل التالي :



اذا رجعنا الى قيم الجهود القياسية لانصاف الخلايا التي يتضمنها التفاعل فانه يمكن حساب جهد نصف الخليتين مجتمعين هكذا :



وبضرب المعادلة الثانية $\times 3$ نحصل على :



وبطرح المعادلة الاولى من الثانية نحصل على :

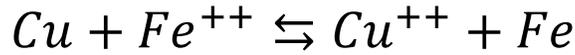


ولما كان جهد الخلية موجبا فمعنى هذا ان التفاعل يحدث تلقائياً في الاتجاه الذي توضحه المعادلة الكيميائية .

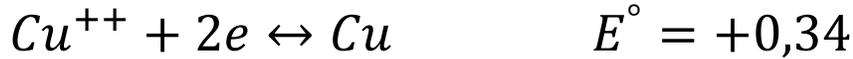
مثال ٢:

هل تستطيع ايونات الحديدوز Fe^{++} عند تركيز جزئي جرامي ان تتفاعل مع فلز النحاس في وجود ايونات النحاس تركيزها جزئي

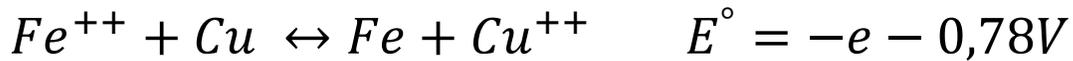
جرامي ، مكونة ايونات النحاسيك تبعاً للتفاعل :



نكتب انصاف الخلايا وجهودها القياسية هكذا :



ويطرح نصف التفاعل الاول من نصف التفاعل الثاني نحصل على :



وعلى الرغم من ان هذا التفاعل يقابل التفاعل الموضح في السؤال ، فان E° تكون ذات قيمة سالبة ، ومنها نستنتج ان التفاعل لا يمكن ان يسير كما هو موضح ، ولكن التفاعل الذي يعطي قيمة موجبة E° للجهد هو الذي يمكن ان يحدث ، ومن الواضح انه يجب ان نعكس التفاعل لكي نقلب اشارة الجهد بحيث ان :



مما تقدم يتضح ان القيمة الموجبة للجهد E° تشير الى ان التفاعل سوف يحدث في الاتجاه الذي توضحه المعادلة كما هي مكتوبة ، اما اذا كانت القيمة سالبة فمعنى هذا ان التفاعل لن يحدث في الاتجاه المكتوب ، ولكن في الاتجاه العكسي

ويمكن توضيح هذه الحقائق على اساس انه لكي يحدث تفاعل ما تلقائياً يجب ان يحدث هذا التفاعل بنقص في الطاقة الحرة ، اي

تكون قيمة الطح (F) له سالبة كما يتعين من المعادلة :

$$-\Delta F = nEF$$

وتكون قيمة التغير في الطاقة الحرة سالبة عندما يكون الجهد الكهربائي (E) موجباً ، وتكون تلك هي الحالة حينما يحدث التفاعل تلقائياً في الخلية من اليسار الى اليمين كما سبق توضيحه في الامثلة السابقة ، اما اذا عكس وضع الخلية فان التفاعل تلقائي سوف يعكس اتجاه نظرا لانعكاس وضع الاقطاب ، وتصبح قيمة الجهد سالبة ، وقيمة التغير في الطاقة الحرة موجبة ، مما يدل على ان التفاعل لا يمكن ان يحدث تلقائياً من اليسار الى اليمين تحت هذه الظروف الاخيرة ، الا اذا بذل شغل خارجي ، وذلك بالتأثير على الخلية بجهد يزيد عن الجهد الكهربائي لها .

سلسلة الجهود الكهربائية وجهود انصاف الخلايا :

سبق ان ناقشنا استخدام سلسلة الجهود الكهربائية في العمليتين التاليتين :

١-احلال الهيدروجين في الماء والاحماض

٢-احلال الفلزات محل ايونات فلزات اخرى .

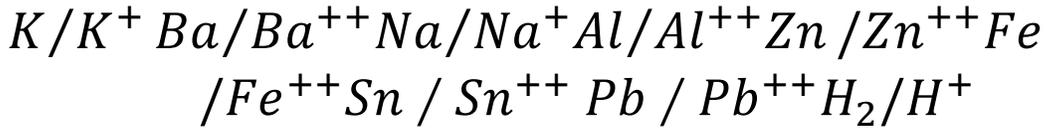
فسلسلة الجهود الكهربائية ترتب الفلزات تبعاً لنقص ميلها نحو حلولها محل ايونات الهيدروجين ، وتعطي جهود القطب القياسية تعبيراً كمياً عن الميل النسبي للفلزات نحو الحلول محل الهيدروجين في المحاليل الحامضة والماء .

جهود انصاف الخلايا وتصاعد الهيدروجين من المحاليل الحامضة الجزئية الجرامية :

تستطيع الفلزات التي تأتي قبل الهيدروجين في سلسلة الجهود الكهربائية ان تطلق الهيدروجين من المحاليل الحامضة ذات التراكيزات الجزئية الجرامية بالنسبة لايون الهيدروجين ، او بمعنى اخر فكل انصاف الخلايا التي لها قيمة E° سالبة مثل نصف خلية الخارصين والتي لها ميل نحو اطلاق الاليكترونات تكون ذات اثر واضح في اختزال ايونات الهيدروجين مكونة غاز الهيدروجين ، وكلما زادت القيمة السالبة للجهد E° كلما زاد الميل نحو الحلول محل ايونات الهيدروجين .

ويوضح المخطط التالي بعض انصاف خلايا الفلزات التي تتفاعل بهذه الطريقة :

٠,٠ - ٠,١٣ - ٠,١٤ - ٠,٤٤ - ٠,٧٦ - ١,٦٦ - ٢,٧١ - ٢,٩ - ٢,٩٣

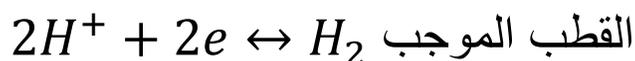
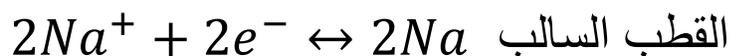


تفاعلات الفلزات مع الماء (تركيز ايون الهيدروجين = 10^{-7})

سوف نذكر ان بعض الفلزات التي قيم E° لها سالبة تستطيع والبعض الاخر لا يستطيع اطلاق غاز الهيدروجين من الماء ، فكيف يمكن استخدام جهود انصاف الخلايا القياسية لتقدير ما اذا كان الفلز ما مثل الصوديوم ، على اتصال بمحلول مائي يحتوي ايوناته عند تركيز يساوي جزيئي جرامي ، يستطيع ان يطلق غاز الهيدروجين من الماء ؟

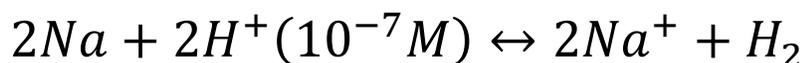
اولاً : نعمل خلية تتكون من نصف خلية قياسية من الفلز ، ونصف خلية قياسية تتكون من قطب الهيدروجين يمرر فيه غاز الهيدروجين خلال الماء تحت ضغط = جو واحد ، (وتسمى نصف الخلية الاخيرة بنصف خلية الماء) ويتعين اشارة قيمة E° لهذه الخلية فاننا سوف نصل الى جواب للسؤال السابق ، فنصف خلية الماء القياسية تحتوي على ايون هيدروجين تركيزه 10^{-7} جزيئي جرامي وهو تركيز ايون الهيدروجين في الماء وبحساب جهد لنصف خلية الماء وجد انه يساوي -0,41 فولت .

ويمكن حساب جهد الخلية الكاملة بالطريقة التالية :



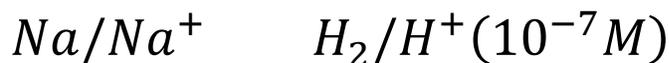
جهد الخلية = جهد القطب الموجب - جهد القطب السالب

$$2H^+ + 2e^- - 2Na^+ - 2e^- \\ \rightarrow H_2 - 2Na - 0.41 - (-271) = +2.30V$$



او بطريقة ابسط :

$$\begin{array}{cc} -2.71 & -0.41 \end{array}$$



$$E^\circ = -0.41 - (-2.71) = +2.30V$$

وتعني القيمة الموجبة لجهد الخلية E° ان فلز الصوديوم المغمور في محلول مائي يحتوي على ايونات الصوديوم تركيزها جزيئي جرامي ، سوف يحل محل ايونات الهيدروجين في الماء ، كما انه

إذا كان تركيز ايون الصوديوم اقل من جزيئي جرامي كما في الماء النقي فان التفاعل يكون اكثر ميلا للحدوث لان جهد نصف خلية الصوديوم سيكون اكثر سالبية وتكون قيمة الجهد الكلي للخلية اكثر ايجابية .

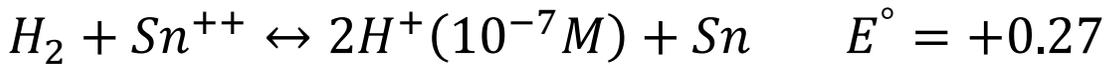
وبكيفية مماثلة تحسب قيمة E° للخلية الكلية المتكونة من نصف الخلية $Sn / Sn^{++} (1M)$ وجهدها -0.14 فولت ونصف الخلية $H_2 / H^+ (10^{-7} M)$ وجهدها -0.41 فولت ولما كانت نصف الخلية الاولى تمثل القطب الموجب ونصف الخلية الثانية تمثل القطب السالب فان الجهد الكلي للخلية = -0.14 - (-0.41) = 0.27

$$-0.41 \quad - 0.14$$

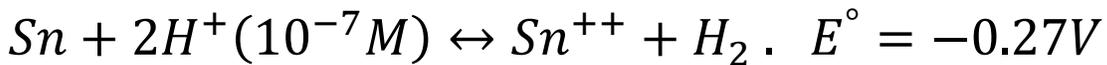


القطب الموجب القطب السالب

ويمكن كتابة الفاعل الحادث هكذا :



هذا التفاعل يدل على ان غاز الهيدروجين يستطيع ان يختزل ايون القصدير في حين ان القصدير المغمور في محلول مائي يحتوي على تركيز جزيئي جرامي من ايونات القصديروز لن يطلق الهيدروجين من الماء لان التفاعل :



له قيمة سالبة للجهد E° .

ويمكن تحديد جهد نصف خلية الماء في المخطط التالي لبيان موقعة بالنسبة لانصاف لخلايا الاخرى :

-2.93	-2.9	-2.71	-1.66	-0.76	-0.44
K/K ⁺	Ba/Ba ⁺⁺	Na/Na ⁺	Al/Al ⁺⁺⁺	Zn/Zn ⁺⁺	Fe/Fe ⁺⁺
-0.41	-0.14		-0.13	0.0	
H ₂ /H ⁺	Sn/Sn ⁺⁺		Pb/Pb ⁺⁺	H ₂ /H ⁺	

ومن هذه القيم يتضح ان انصاف الخلايا التي لها جهود اكثر سالبية تستطيع ان تطلق الهيدروجين من الماء عند درجة حرارة الغرفة ، او بمعنى اخر فان الفلزات التي تقل قيمة الجهد لها عن -0.41 فولت (اي تكون ذات جهداً اكثر سالبية) سوف تطلق الهيدروجين من الماء اما الفلزات التي تزيد جهودها عن -0.41 (اي تكون اقل سالبية) فلن تستطيع ذلك .

بعض التحديدات عند استخدام جهود انصاف الخلايا القياسية :

تبعاً للطريقة التي سبق وصفها يمكن ان نستنتج ان الالمونيوم يستطيع ان يحل محل الهيدروجين في الماء ، ولكن من الحقائق التجريبية وجد ان الالمونيوم لا يتفاعل مع الماء الى حد ملحوظ كي يطلق غاز الهيدروجين ، وهذه الحقيقة التجريبية تدل على ان جهود انصاف الخلايا القياسية ذات استخدام محدود ، وتذكرنا باهمية معرفة العوامل الاخرى التي قد تؤثر على التفاعلات الكيميائية .

فيجب ان نتذكر اولاً: ان قيم E° تعبر فقط عن ميل التفاعل الكيميائي المشار اليه للحدوث عندما يكون تركيز الايونات مساوياً جزئياً جرامي ، او بمعنى اخر فانها توجه نظرنا الى ميل طبيعي او الى قوة دافعة ، تعمل على حدوث التفاعل المشار اليه ، فاذا حدثت ظروف تعمل على اضعاف هذا الميل فان التفاعل لن يحدث والسبب في ان الفلز الالمونيوم لا يتفاعل مع الماء الى حد واضح ، ان التفاعل يقف عندما تتحول ذرات الطبقة السطحية للالمونيوم

الى اكسيد الومنيوم ، ويعمل هذا الاكسيد طبقة متماسكة تمنع الاتصال بين الالمونيوم والماء .

ومن ناحية اخرى فاذا استخدم مملغم الالمونيوم وهو (سبيكة من الفلز مع الزئبق) تصاعد غاز الهيدروجين ، والسبب في ذلك ان الزئبق يقلل من تلاحق اكسيد الالمونيوم مع سطح الفلز وبذلك يسمح بالاتصال بين الفلز و الماء .

كما ان قيمة E° لا تشير اطلاقاً الى السرعة التي يتصاعد بها الهيدروجين مثال ذلك اننا تبعاً للقيم E° قد نتنبأ بأن نصف خلية ما سوف تطلق غاز الهيدروجين من الماء او من محلول حامض ، بسرعة معقولة ولكن الحقائق التجريبية تبين ان التفاعل يحدث ببطء الى حد نواتج التفاعل يصعب ملاحظتها ، وهكذا فعلى الرغم من اننا قد نبين ما اذا كان التفاعل كيميائي ما قد يميل الى الحدوث ، فاننا لا يمكننا دائماً ان نتنبأ بالسرعة التي يحدث بواسطتها هذا التفاعل .

لتلخيص ما تقدم : يعرف ترتيب العناصر على الصورة الموضحة في الجدول تبعاً لقيم جهوها الكهربائية بسلسلة الجهود الكهربائية ويتضح من هذه السلسلة انه كلما زادت القيمة السالبة للجهود زاد ميل الفلز الاكثر سالبية للتحويل الى الحالة الايونية ويتبع ذلك ايضاً ان الفلز ذا الجهود الاكثر سالبية يمكنه ان يحل محل فلز يليه في السلسلة ، في محاليله فمثلاً يحل الخارصين محل النحاس في محاليل املاحه ويحل النحاس محل الزئبق والفضة وهكذا ، كما ان الفلزات التي تسبق الهيدروجين في السلسلة تحل محله في المحاليل الحامضية المحتوية على مكافئ جرامي من ايوم الهيدروجين فيما عدا بعض الحالات التي لا يتصاعد فيها الهيدروجين نتيجة لفرق

جهد الهيدروجين العالي ، كما يحدث عند تفاعل الخارصين النقي مع حمض الكبريتيك المخفف مثلاً .

ويمتنع ذوبان الفلز في الحمض ايضاً اذا تكونت طبقة واقية من الاكسيد على سطح الفلز تمنع ايونات الهيدروجين من الوصول الى سطح الفلز ، كما قد تمنع ايونات الفلز من الاتجاه الى المحلول حيث تحدث التفاعلات عند السطح الفاصل بين الفلز و المحلول وكما هو الحال في الفلزات ، تعطي اللافلزات في محاليل ايوناتها جهوداً كهربائية ويمكن كذلك ترتيب اللافلزات تبعاً لقيم الجهود الكهربائية فالجهود الكهربائية لاقطاب الكلور والبروم واليود هي على الترتيب ١,٣٥٩ ، ١,٠٦٦ ، ٠,٥٣٦ فولت على الترتيب وتميل هذه الاقطاب لاعطاء ايونات السالبة ولكن ميل الكلور لاعطاء هذه الايونات اكبر من ميل البروم واليود ومن هذا نستنتج انه كلما زاد الجهد الكهربائي الموجب في حالة الفلزات زادت قدرته على التأين ، ومن ثم على الاكسدة كما ان اللافلزات ذات الجهود الاعلى تميل الى الحلول محل اللافلزات ذات الجهد الاقل في محاليلها وهذا يوضح السبب في ان الكلور يمكنه ان يطرد كلا من البروم واليود من محاليل املاحهما وحيث ان هذه الاقطاب تميل اعطاء ايونات سالبة فان تكون هذه الايونات بجعل المحلول سالباً بالنسبة للقطب اما القطب فيصبح موجباً بالنسبة للمحلول .

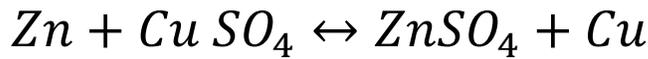
الخلايا الانعكاسية والخلايا غير الانعكاسية :

قبل ان توجد العلاقة بين الطاقة الكهربائية وحرارة التفاعل يجب ان نفرق بين نوعين من الخلايا ، الا وهما الخلايا الانعكاسية والخلايا غير الانعكاسية .

الخلايا الانعكاسية :

مثال ذلك خلية دانيال فهذه الخلية عندما تعطي طاقتها الكهربائية يذوب الخارصين على هيئة ايونات من الخارصين وتترسب اينات النحاس على هيئة فلز النحاس على قطب النحاس ، فاذا امرت كمية من الكهرباء مساوية للطاقة الكهربائية المستمدة من الخلية في الاتجاه المضاد لاتجاه التيار الناتج اي من النحاس الى الخارصين ، فان النحاس يذوب معطياً ايونات النحاس اما الخارصين فيترسب على هيئة فلز الخارصين على قطب الخارصين .

وتكون كمية الخارصين المترسبة مساوية كمية الخارصين التي اذيبت منه ، وكذلك الحال في النحاس اذ تذوب منه كمية مساوية للكمية التي ترسبت عليه ، وتعود الخلية الى ما كانت عليه اولاً ، ومعنى ذلك ان خلية دانيال خلية انعكاسية يحدث التفاعل فيها على الوجه التالي :



الخلايا الغير الانعكاسية :

اذا اخذنا خلية اخرى مثل $Zn H_2SO_4, aq, Cu$ واخذنا منها تياراً كهربائياً فان الخارصين يذوب في المحلول ويتصاعد الهيدروجين على قطب النحاس ، ويكون التفاعل الذي يحدث هو :



اما اذا امر التيار في الاتجاه العكسي فان النحاس يذوب في المحلول ويتصاعد الهيدروجين على قطب الخارصين ويكون التفاعل الذي يحدث هو :



ولما كان هذان التفاعلان غير انعكاسيين ، فان الخلية تعتبر خلية غير انعكاسية لان التفاعل الذي يحدث في الخلية ادى الى تصاعد الهيدروجين على سطح النحاس عندما ذاب الخارصين ، وعند امرار التيار الكهربائي في الاتجاه المضاد تصاعد الهيدروجين على سطح الخارصين عندما اذيب النحاس ومعنى ذلك اننا عندما عكسنا مرور التيار الكهربائي لم نعد الى الحالة الاصلية على عكس ما حدث في خلية دانيال .

من ذلك نرى انه لكي نحصل على علاقة محددة بين الطاقة الكهربائية والطاقة الكيميائية ، يجب ان نستخدم التفاعلات التي يمكن اجراءها في خلايا انعكاسية ، واذا شعلت الخلية انعكاسياً وذلك بان يؤخذ منها تيار صغير فانها تكون حينذاك في كل لحظة في حالة اتزان ، ومن ثم فانه يمكن الحصول على الشغل الاقصى من عمل الخلية ، هذا ومن الواضح ان الشغل الاقصى لكل ايون جرامي يمكن التعبير عنه بالمقدار. (nEF)

حيث (E) = القوة الدافعة الكهربائية للخلية

(n) = تكافؤ الايون و عدد الفراديات التي تلتزم لاتمام التفاعل.

(F) = الفارادي = 96500 كولوم .

تأثير التركيز على جهود انصاف الخايا :

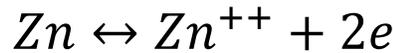
من الواضح ان قيم E° تنطبق على انصاف الخلايا المحتوية على تركيز جزيئي جرامي من الايونات ، ولهذا السبب لا يمكن استخدام قيم E° هذه للتنبؤ باتجاه تفاعلات نصف الخلية الا اذا كان تركيز الايونات مساوياً جزيئياً جرامي .

اما اذا كان تركيز الايونات في اي من نصفي الخلية الكاملة لا يساوي جزيئي جرامي ، فان الجهد الحقيقي للخلية العاملة لن يساوي E° للخلية الجرامية .

ولمعرفة تأثير تركيز الايونات على جهد الخلية نفترض ان لدينا خلية تتكون من نصف خلية خارصين ونصف خلية هيدروجين ، ثم ازلنا بعضاً من ايونات الخارصين من المحلول ، بحيث يصبح تركيز ايونات الخارصين المتبقية اقل من جزيئي جرامي ، ففي حين ان تركيز ايونات الهيدروجين ظل كما هو ، فانه يلاحظ تحت هذه الظروف ان ميل الخارصين للذوبان في المحلول يزداد والسبب في ذلك هو ان تفاعل :



يحدث بسرعة اقل ، عندما يكون تركيز ايونات الخارصين اقل من جزيئي جرامي ، وبذلك تختل حالة الاتزان:



ويزاح التفاعل ناحية اليمين ونتيجة لذلك يبدي فلز الخارصين ميلاً أكبر نحو الذوبان في المحلول ، ويصبح الجهد اكثر سالبية عن -0,76 فولت ، مثال ذلك انه اذا نقص تركيز ايونات الخارصين من 1 جزيئي جرامي الى 0,1 ويكون جهد نصف

الخلية عند تركيز قدره ٠,١ جزيئي جرامي من ايونات
الخاصين هو -٠,٧٦ - ٠,٠٣ = -٠,٧٩ فولت.

وعلى العكس من ذلك فاذا اردنا تركيز ايونات الخاصين في
المحلول عن جزيئي جرامي فان ميل قطب الخاصين لاعطاء
الايكترونات يقل ويصبح الجهد المقيس اقل سالبية عن E° اي اقل
من -٠,٧٦ .

أما اذا ظل تركيز ايون الخاصين على ما هو عليه وتغير تركيز
ايون الهيدروجين الى قيمة تزيد عن جزيئي جرامي ، فان هذه
الزيادة تزيد من ميل ايونات الهيدروجين لاكتساب الايكترونات ،
وبذلك يزداد ميل الايكترونات للسريان من نصف خلية
الخاصين الى نصف خلية الهيدروجين ، ونتيجة لذلك يصبح جهد
قطب الخاصين اكثر سالبية عن -٠,٧٦ فولت وعلى العكس ذلك
فاذا نقص تركيز ايون الهيدروجين عن جزيئي جرامي ، فان ميل
قطب الهيدروجين لاكتساب الايكترونات يقل ، لان حالة الاتزان
تختل ويذاح التفاعل الى اليسار ، بمعنى ان ميل التفاعل كما هو
مكتوب للحدوث يقل ، ومن ثم ميل ايونات الهيدروجين عند
التركيز المنخفض الى اكتساب الايكترونات يقل ميلها عند التركيز
المرتفع ، وفيما يلي جهود الخلايا المكونة من نصف خلية
خاصين ونصف خلية هيدروجين عندما يتغير تركيز الايونات
فيها .

الخلية		الجهد بالفولت
Zn/Zn ⁺⁺ (IM)	H ₂ /H ⁺ (IM)	٠,٧٦-
Zn/Zn ⁺⁺ (<IM)	H ₂ /H ⁺ (IM)	٠,٧٩-
Zn/Zn ⁺⁺ (>IM)	H ₂ /H ⁺ (IM)	٠,٧٦->
Zn/Zn ⁺⁺ (IM)	H ₂ /H ⁺ (>IM)	٠,٧٦-<
Zn/Zn ⁺⁺ (IM)	H ₂ /H ⁺ (<IM)	٠,٧٦->

وعلى اساس هذه الارقام يمكن التنبؤ بما يحدث لقيمة جهد الخلية عندما يسمح لها بالعمل لبعض الوقت ، فعندما يكون تركيز الايونات جزيئي جرامي يكون جهد الخلية -٠,٧٦ فولت فاذا اغلقت الدائرة بين نصفي الخلية فان التفاعل التلقائي التالي يحدث :



ويكون من نتيجة زيادة تركيز ايونات الخارصين مما يتسبب عند زيادة الجهد (يصبح اقل سالبية) وينقص في نفس الوقت تركيز ايونات الهيدروجين وهذا يؤدي ايضاً الى زيادة الجهد ونتيجة لذلك فاذا تركت الدائرة مغلقة فان جهد الخلية يزداد اكثر فأكثر عن -٠,٧٦ فولت ، وهذا يوضح السبب في ان جهد البطارية الجافة العادية يقل باستمرار استخدامها .

العلاقة بين الجهد الكهربائي ودرجة تركيز الايونات معادلة نرنست :

ليس هناك من شك في ان الجهد الكهربائي لقطب ما يتوقف على درجة تركيز الايونات التي تتركه متجهه الى المحلول ، اي على ضغط الاذابة للفلز (F) وليس هذا فحسب هو العامل الوحيد الذي يؤثر في الجهد الكهربائي بل ان الجهد الكهربائي للقطب يتوقف على تركيز الايونات الموجودة اصلاً بالمحلول ، اي على الضغط الاسموزي لأيونات الفلز في المحلول (p) .

ويمكن استنتاج علاقة كمية ، تربط الجهد الكهربائي لفلز بتركيز ايوناته بالطريقة الاتيه :

اذا كان لدينا فلز ضغطه الاذابي (p) وغمر جزئياً في محلول يحتوي على ايوناته فحدث فرق جهد قدره (E) ، وكان تركيز المحلول هو (C) والضغط الاسموزي للايونات في المحلول هو (P) فاننا نلاحظ انه اذا امر تيار كهربائي بين القطب والمحلول انعكاسها حتى ذاب ايون جرامي من الفلز ، فان الشغل المبذول في هذه العملية :

$$1) W = nEF$$

ويفترض اثناء اجراء هذه العملية ان يكون حجم المحلول كبيراً الى حد ان الجرام الايوني الذائب من القطب لا يؤثر على تركيز المادة المذابة اصلاً ، فاذا غيرنا الضغط الاسموزي للمحلول من (p) الى (p-dp) بانقاص تركيز الايونات فان الجهد الكهربائي ينقص من (E) الى (E-dE) ومن ثم يكون الشغل اللازم بذله لاذابة ايون جرامي من المادة اقل من المقدار السابق .

$$2) W' = nF(E - dE)$$

ويكون النقص في مقدار الشغل هو :

$$3) W - W' = nEF - nF(E - dE) = nFdE$$

وهذا الشغل المبذول في نقل ايون جرامي من المذاب من محلول ضغطه الاسموزي (P) الى المحلول الاقل تركيزاً حيث الضغط الاسموزي (P-dP) ويكون مقدار الشغل الاسموزي هو VdP ، حيث V يمثل حجم المذيب المحتوي على ايون جرامي من المذاب ، ومن ثم فان :

$$4) nFdE = VdP$$

فاذا فرضنا ان هذه المحاليل مثالية ، فانه يمكن تطبيق القانون العام للغازات عليه حيث :

$$PV = RT$$

او

$$V = \left(\frac{RT}{P} \right)$$

وبالتعويض عن V في المعادلة رقم ٤ بالقيمة $\left(\frac{RT}{P} \right)$ فان :

$$5) nEF = \frac{dP}{p} RT$$

وباجراء تكامل لهذه المعادلة نجد ان :

$$6) nEF = RT \ln p + \text{constant}$$

ويمكن استنتاج قيمة هذا الثابت بأن نأخذ في الاعتبار انه اذا كان الضغط الاسموزي (p) = ضغط الذوبان (p) فان (E) = صفر ، واذا عوضنا عن هذه القيم في المعادلة ٦ نحصل على :

$$\text{Zero} = RT \ln p + \text{constant}$$

$$7) \text{Constant} = -RT \ln p$$

وبالتعويض عن قيمة الثابت في المعادلة بما يساويه من المعادلة ٧
تصبح المعادلة ٦ هكذا :

$$nEF = RT \ln p - RT \ln p$$

$$= RT \ln \frac{p}{\rho}$$

وكذلك :

$$8) E = \frac{RT}{nF} \ln \frac{P}{\rho}$$

يمكن استنتاج معادلة متشابهة اذا غمس نفس القطب في محلول ذي
تركيز مختلف (\hat{C}) حيث يكون الجهد الكهربائي هو (\hat{E})
والضغط الاسموزي للأيونات هو (\hat{P}) :

$$9) (\hat{E}) = \frac{RT}{nF} \ln \frac{\hat{P}}{\rho}$$

وبطرح المعادلة رقم ٩ من المعادلة رقم ٨ نجد ان :

$$10) E - \hat{E} = \frac{RT}{nF} \ln \frac{P}{\rho} \times \frac{\rho}{\hat{P}} = \frac{RT}{nF} \ln \frac{P}{\hat{P}}$$

وحيث ان الضغط الاسموزي يتناسب تناسباً طردياً مع درجة تركيز
الأيونات فانه يمكن التعويض عن (P) بدرجة التركيز (C)

$$\therefore E - E' = \frac{RT}{nF} \ln \frac{C}{C'}$$

او

$$11) E - E' + \frac{RT}{nF} \ln \frac{C}{C'}$$

فاذا كان التركيز (C') = مكافئ جرامي / لتر فان تصبح (E°) وهي الجهد القياسي للقطب ، وبذلك تصبح المعادلة بعد هذا التعديل في الصورة الاتيه :

$$12) E = E^\circ + \frac{RT}{nF} \ln C$$

اذا عوضنا عن (C') بالواحد الصحيح وعن (E') بالجهد القياسي (E°) فان : $E = E^\circ$

وتسمى هذه العلاقة بمعادلة نرنست وتنطبق المعادلة في هذه الصورة على الاقطاب الفلزية .

اما اذا كان القطب لافلزي فان المعادلة تتخذ الصورة التالية :

$$13) E = E^\circ - \frac{RT}{nF} \ln C$$

وهذه المعادلة من الاهمية بمكان في الكيمياء الكهربائية اذ انها توضح العلاقة بين الجهد الكهربائي المقيس والجهد القياسي للقطب ودرجة تركيز الايونات في المحلول ، كما تشتمل على تكافؤ العنصر او عدد الفراديات اللازمة لاتمام عملية التأين ، ومن ثم فانه يمكن استخدامها بنجاح كبير في تقدير اي من هذه القيم اذا عرفت القيم الاخرى .

فمثلاً اذا قيس الجهد الكهربائي (E) لقطب ما في المحلول لاحد ايوناته ذي تركيز معلوم (C) ، وعلمت معادلة التفاعل ومنها تعرف (n) ، فان الجهد القياسي للقطب يمكن حسابه ، كما يمكن استخدام المعادلة في تعيين محلول ملح بقياس الجهد الكهربائي للقطب المناظر ومعرفة الجهد القياسي (E°) وبالمثل تعين (E) بمعرفة كل من (C)، (E°) وهكذا .

وويسمى القطب الكهربائي المغمور في محلول ايوناته بنصف خلية .

واذا ادمج نصفاً خلية حصلنا على خلية كاملة ، وهناك انواع عديدة من هذه الخلايا ذكرنا بعضاً منها فيما سبق وسنذكر انواعاً اخرى فيما بعد .

وكثيراً ما يستخدم التركيز في هذه المعادلة بدلاً من فعالية الايونات ، الا ان هذا التقريب لا يؤدي الى نتائج دقيقة ، فان المعادلة الصحيحة يمكن كتابتها على الصورة :

$$14) E = E^\circ \pm \frac{RT}{nF} \log a_{\pm}$$

حيث (a) هو فعالية الايونات ، وهو يمثل ذلك الجزء من تركيز الايونات التي تستطيع ان تصطدم بالقطب في حالة اتزان ديناميكي ، فنظراً للتجاذب بين الايونات لا تستطيع جميع الايونات وخاصة في المحاليل المركزة ان تصل الى سطح القطب ، اما اذا خفف المحلول فان التجاذب بين الايونات يقل ، ويستطيع عدد اكبر من الايونات المشاركة في حالة الاتزان وبذلك تقترب قيمة (C) من (a) .

وعلى ذلك فانه يجب ان تشتمل هذه العلاقة على معامل خاص لتحويل درجات التركيز الى نشاط ويعرف هذا المعامل بمعامل النشاط Y ويعرف هذا المعامل بأنه النسبة بين الفعالية والتركيز اي ان:

$$Y = \frac{a}{c}$$

ومن الواضح ان هذا المعامل قيمة كسرية وان قيمته تقترب من الواحد الصحيح عندما تقترب (C) من (a)، وهذا يحدث في حالة المحاليل المخففة بمعنى $Y = 1$ صحيح في حالة المحاليل المخففة تخفيفاً كبيراً ، اي التخفيف اللانهائي ، ويمكن كتابة المعادلة رقم 14 بادماج معامل تحويل اللوغاريتم الطبيعي الى اللوغاريتم العشري على الصورة :

$$E = E^{\circ} \pm \frac{2.303RT}{nF} \log a \pm$$

وقد امكن حسب المعامل $\frac{2.303RT}{nF}$ عند درجات حرارية مختلفة وقد وجد انها تساوي مثلاً عند ٢٥ مئوية قيمة قدرها ٠,٠٥٩١ في حالة فلز يعطي ايونات احادية التكافؤ حيث يعوض عن قيمة (R) بالجول هكذا :

$$\frac{2.303RT}{nF} + \frac{2.303 \times 8.32 \times 298}{1 \times 9600} = 0.0591$$

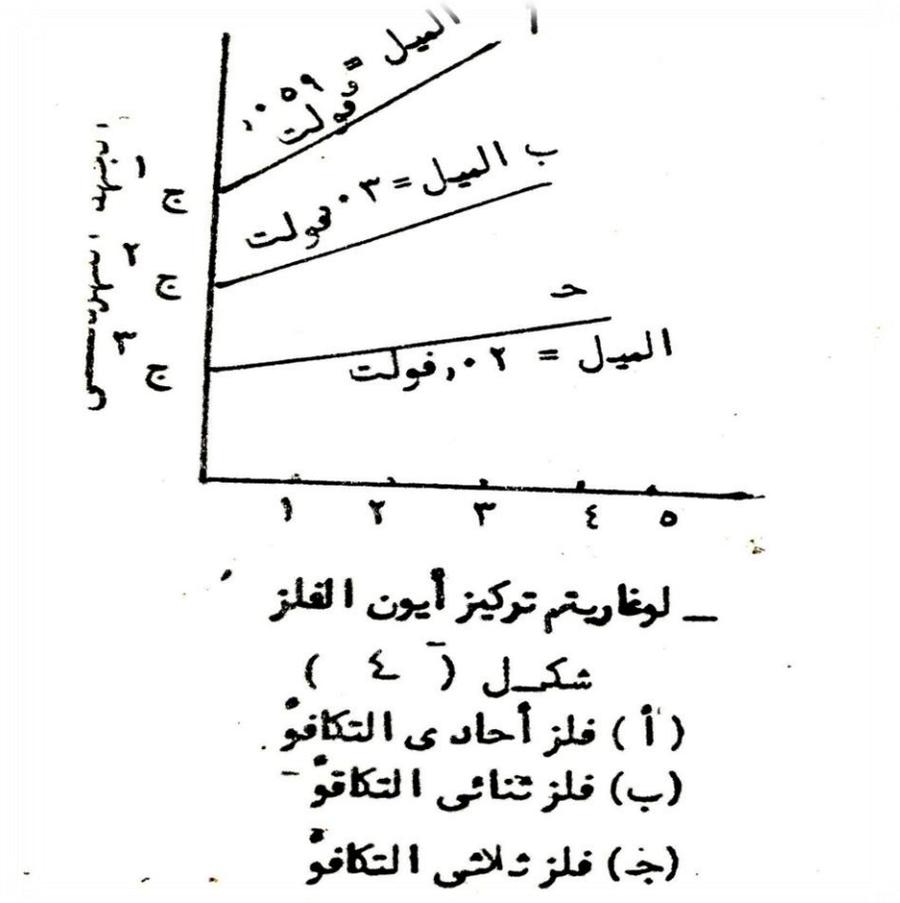
اما اذا كان الايون ثنائي التكافؤ فان هذا المعامل = ٠,٠٢١٥٥

وفي حالة الايون ثلاثي التكافؤ فان هذا المعامل = ٠,٠١٩٧

ومن هذا نستنتج انه في حالة قطب يعطي ايونات احادية التكافؤ ان التغير في فعالية الايونات يحدث تغييراً قدره -٠,٠٥٩ فولت في الجهد اذا اصبح تركيز الايون ١/١٠ قيمته او عشرة امثال هذه

القيمة ، فزيادة التركيز في حالة الكاتيونات تقلل من قيمة الجهود السالبة وتزيد من قيمة الجهود لموجبة .

ويحدث عكس ذلك في حالة الانيونات نظراً لاختلاف اشارة المعامل في الحالتين ، ونظراً لظهور قيمة T في المعامل فان قيمته تتوقف على درجة الحرارة ففي حالة ايون احادي وجد انها تساوي القيم التالية عند درجات الحرارة المناظرة :



الدرجة المئوية	
١٥	٠,٠٥٧٧
١٨	٠,٠٥٨
٢٥	٠,٠٥٩١
٣٠	٠,٠٦٠
٣٥	٠,٠٦١

ومن الواضح ان هذا المعامل يمثل منحني الجهد – تركيز ، اذا رسمت العلاقة بين الجهد ودرجة التركيز ، كما ان نقطة تقابل هذا المنحني مع احدائي الجهد عند تركيز يساوي مكافئ ايوني قيمة الجهد القياسي للقطب .

خلايا التركيز :

سبق ان بيننا ان تركيز الايونات يؤثر على جهد نصف الخلية فاذا كان لدينا خلية تتاين من نصف خلية الخارصي من عندتركيز لايونات اللخارصين = ١ جزيئي جرامي ، ونصف خلية خارصين عند تركيز ٠,١ جزيئي جرامي ، فاننا نحصل على خلية تركيز ذات جهد كهربائي محدد ويمكن بتشغيلها الحصول على تيار كهربائي ، ويمكن ان نعيين اتجاه سريان الاليكترونات وجهد هذه الخلية ، بنفس الطريقة التي سبق ذكرها ، فجهد نصف الخلية الاول = -٠,٧٦ وجهد نصف الخلية الثاني = -٠,٧٩ فولت .

$$\text{جهد الخلية} = -٠,٧٦ - (-٠,٧٩) = +٠,٠٣ \text{ فولت}$$

+ سريان الاليكترونات –



وعندما تقفل الدائرة ونسمح للتيار بالسريان بين نصفي الخلية يزداد تركيز ايونات الخارصين في نصف الخلية الايسر ، ويقل نصف الخلية الايمن والسبب في ذلك هو سريان الاليكترونات من نصف الخلية الايسر الى نصف الخلية الايمن ، فاذا ما اكتسبت هذه الاليكترونات ببعض ايونات الخارصين في نصف الخلية الايمن ، فان بعضاً من الايونات يختزل مكوناً ذرات من الخارصين تترسب على القطب ويحدث التفاعل :



اما نصف الخلية الايسر فان الاليكترونات تتطلق نتيجة للتفاعل العكسي الذي يحدث تبعاً لعملية التأكسد :



وحيث ان جهد قطب ما يتغير مع تركيز الايونات او فعاليتها على وجه اصح ، فان خلية كهربائية تتكون من قطبين من نفس الفلز مغمورين في محلولين مختلفي التركيز لنفس الايونات لابد وان تكون ذات قوة دافعة كهربائية محددة ، ويكون فرق الجهد بين قطبي الخلية مساوياً للفرق بين جهدي القطبين في المحاليل المناظرة اي ج_١ (E₁) ، ج_٢ (E₂) مثل هذه الخلية تسمى خلية تركيز لا يتضمن حمل او هجرة ايونات .

فلز	محلول يحتوي على	محلول يحتوي على	فلز
ج _١	ايونات الفلز ف _١	ايونات الفلز ف _٢	ج _٢

التي تشتمل على فلز ثنائي التكافؤ (يستجيب للكاثيونات) فان الجهود القطبية تكون :

$$E_1 = E^\circ + 2.303 \frac{RT}{2F} \log a_1$$

$$E_2 = E^\circ + 2.303 \frac{RT}{2F} \log a_2$$

ومن ثم فان القوة الدافعة الكهربائية للخلية حسابها على وجه التقريب من العلاقة :

$$E = E_2 - E_1 = 2.303 \frac{RT}{2F} \log \frac{a_2}{a_1}$$

فهذا التعبير يكون صحيحاً في حالة عدم وجود جهد اتصال سائل ، اي حينما يكون للانيون والكاتيون نفس سرعة الانتشار او نفس الانزلاق ، وعلى وجه العموم فانه دائماً ينشأ فرق جهد عن نقطة اتصال المحلولين ، وتنتوقف قيمة هذا الجهد على الفرق بين سرعتي الايونين ، فهي تزداد كلما زاد اختلاف السرعة ذلك لأن الايونات الاسرع تنتشر بسرعة اكبر من المحلول المركز الى المحلول المخفف ، وحينئذ تتكون طبقة مزدوجة عند اتصال المحلولين ويتخذ المحلول المخفف شحنة الايونات الاكبر سرعة ، ويكون الجهد الخلية في هذه

$$E = E_2 - E_1 + E_3: \text{العلاقة}$$

وقد وجد في حالة الاليكترونات الاحادية - احادية الايون ، ان جهد الاتصال بين المحلول المركز والمحلول المخفف هو :

$$E_3 = \frac{Uc - Ua}{Uc + Ua} 2.303 \frac{RT}{F} \log \frac{a_1}{a_2}$$

حيث (a_1) ، (a_2) هما فعاليتا الكاتيون، Ua ، Uc هما الانزلاق الايوني للكاتيون والانيون على الترتيب ، واذا كانت سرعة الكاتيون اكبر من سرعة الانيون فان المحلول المركز يصبح سالب التكهرب اما المحلول المخفف فيتخذ شحنة موجبة ، ويشأ بينهما جهد كذلك .

خلايا الاقطاب المملغمة :

اذا استخدم مملغم كقطب مغمور في محلول يحتوي على ايونات الفلز المذاب في الزئبق فان جهد القطب لايعتمد فقط على تركيز او فعالية ايونات الفلز في المحلول ولكنه يعتمد ايضاً على تركيز الفلز في المملغم ، فاذا غمس قطبان مملغان يحتويان على تركيز مختلف من الفلز في الزئبق في محلول واحد ، فانهما تكونانخلية تتوقف الطاقة الناتجة منها على الشغل المبذول في نقل الفلز المذاب من مملغم حيث يكون تركيزه لاي مملغم اخر حيث تركيزه واذا افترضنا ان الفلز يذوب في الزئبق على هيئة ذرات ، كما هو معروف لكثير من الفلزات فقد وجد ان جهد الخلية المتضمنة على اقطاب مملغمة يمكن حسابه من المعادلة :

$$E = 2.303 \frac{RT}{F} \log \frac{C_1}{C_2}$$

الاقطاب الغازية والخلايا الغازية

تشتمل انواع الاقطاب التي ذكرناها حتى الان على اقطاب غازية في حالة اتزان مع ايونات الفلز ف بالمحلول ، الا انه وجد ان قطبا من البلاتين مغموس في محلول مشبع بغاز يستطيع اعطاء ايونات في المحلول مثل الهيدروجين والاكسجين والكلور والخ .. ويحتوي على ايونات الغاز وهي H^+ ، OH^- ، Cl^- تكون اقطاباً انعكاسية ويعطي جهداً محدداً يعتمد على كل من ضغط الغاز وعلى تركيز الايونات

في المحلول مثله في ذلك قطب مملغم ، ويمكن بواسطة خلايا خاصة تشمل على هذه الاقطاب تقدير الطاقة الحرة للتفاعلات الغازية وتركيز او فعالية الايونات في المحلول واهم الاقطاب الغازية المعروفة قطب الهيدروجين .

ويمكن وضع اشكال مختلفة للقطب الغازي تبعاً للظروف التي تحتها يتم استخدام القطب وتعتبر الاشكال الموضحة في الشكل رقم ٥ في حالة قطب الهيدروجين مناسبة ، ففي حالة اناء القطب الموضح يكون القطب من صفيحة بلاتينية مغطاة بالبلاتين الاسفنجي ، تلحم في انبوبة زجاجية ويتم التوصيل الكهربائي مع الدائرة الخارجية عن طريق كمية صغيرة من الزئبق توضع في الانبوبة ، وينغمس القطب البلاتيني في المحلول المحتوي على ايونات الهيدروجين ، ويكون محاطاً جزئياً بغاز الهيدروجين الذي يمر خلال الانبوبة د والصمام الزئبقي و ، ويجب ان يكون الصنبور الملحوم في الانبوبة ح مغلقاً اثناء مرور الغاز في اناء القطب .

اما في حالة قطب هلدبيراند فان الصفيحة البلاتينية تلم في الانبوبة ويتم الاتصال مع الدائرة الخارجية عن طريق بعض الزئبق الذي يوضع فيها ، ينغمس الطرف الاسفل في المحلول الحامض ثم يمرر الغاز خلال الانبوبة الجانبية ثم يخرج الغاز خلال الثبين ، ف اللذين رتبا بحيث يكون القطب مغموراً جزئياً في السائ ومحاطاً جزئياً بالغاز .

ويعتمد جهد قطب الهيدروجين والاقطاب الغازية كما هو الحال في قطب المملغم على تركيز الغاز في القطب وهذا يعتمد في نفس الوقت على ضغط الغاز ، كما يعتمد جهد القطب ايضاً على تركيز الايونات المناظرة في المحلول كما سنوضحه فيما بعد .

قطب الاكسيد:

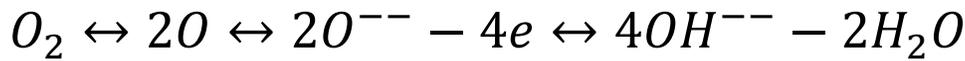
اذا تعطي سطح بطبقة من اكسيد هذا الفلز فان مثل هذا النظام يمكن ان يتغير جهد مع فعالية ايونات الهيدروجين في المحلول ، فكما ان قطب الهيدروجين يعتبر في حالة اتزان مع ايونات الهيدروجين في المحلول فانه يمكن اعتبار قطب الاكسجين في حالة اتزان مع ايونات السالبة والتي تكون في حالة اتزان مع ايونات OH^- هكذا :



ومن ثم فان جهد قطب الاكسجين يعتمد دون شك على تركيز ايونات الهيدروكسيل وحيث ان هذا التركيز يرتبط بتركيز ايونات الهيدروجين في اي محلول ، وان حاصل ضرب هذين التركيزين يساوي مقداراً ثابتاً عند درجة حرارة ثابتة ، وهو الذي يعرف بثابت تأين الماء (K_W) فاننا نستنتج ان جهد قطب الاكسجين سوف يعتمد هو الاخر على تركيز او فعالية ايون الهيدروجين في المحلول .

ويحضر قطب الاكسجين بنفس الطريقة التي يجهز بها قطب الهيدروجين تماماً ، فيما عددا الغاز اذي يمرر في اناء القطب يكون الاكسجين بدلاً من الهيدروجين ، وفي بعض الاحيان يستخدم الهواء بدلاً من الاكسجين .

وقد وجد ان قطب الاكسجين لا يسلك مسلكاً انعكاسياً تماماً نظراً لتأكسد قطب البلاتين بواسطة الاكسجين وتكوين طبقة من الاكسيد على سطح الفلز ، في حين ان عمل القطب لا يستلزم اكثر من تنشيط عملية تفكك الاكسجين وتأيينه او العكس في تحويل ايونات الاكسجين الى جزيئات من الغاز تبعاً للمعادلات الاتية :



ومما لاشك فيه ان جهد الاكسجين ايضاً يعتمد على الضغط الجزئي لغاز الاكسجين المار في المحلول .

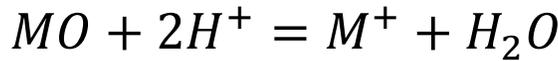
كما ان قطب الفلز – اكسيد الفلز يمكن اعتباره قطب اكسجين تحت ضغط جزئي للاكسجين يساوي ضغط التفكك للاكسيد ، ومن احسن الاقطاب من هذا النوع هو قطب الانتيمون المغطى بطبقة من الاكسيد Sb_2O_2 فهذا القطب يعمل كقطب انعكاسي يمكن حساب جهده من العلاقة :

$$E = E^{\circ} + \frac{2.303RT}{F} \log H +$$

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

ويمكن استنباط هذه العلاقة بالطريقة الآتية :

اذا فرضنا ان اكسيد الفلز هو (MO) فان التفاعل بينه وبين ايونات الهيدروجين يحدث طبقاً للمعادلة :



$$\frac{[M^{++}][H_2O]}{[MO][H^+]^2}$$

وحيث ان كلا من الماء واكسيد الفلز يوجد بكمية كافية فان فعاليتها يمكن اعتبارها مساوية للوحدة ومن ثم فان :

$$[M^{++}] = K[H^+]^2$$

فاذا ضربنا طرفي المعادلة في (OH^{-2}) فاننا نحصل على :

$$[M^{++}][OH^-]^2 = K[H^+]^2[OH^-]^2$$

وحيث ان الطرف الايسر يساوي حاصل اللاذابة للاكسيد (S) وان حاصل ضرب $K_W = [OH^-] \times [H^+]$ فان المعادلة تصبح :

$$K = \frac{S}{K^2W}$$

فاذا طبقنا معادلة نرنست السابقة حيث:

$$E = E_0 + \frac{RT}{2F} 2.303 \log[M^{++}]$$

وبالتعويض عن $[M^{++}]$ بالمقدار $[H^+]^2 K$ فان :

$$\begin{aligned} E &= E_0 + \frac{RT}{2F} \log K + \frac{RT}{2F} \log[H^+]^2 \\ &= E_0 + \frac{RT}{2F} \log \frac{S}{K^2W} + \frac{RT}{F} \log[H^+] \end{aligned}$$

وحيث ان الحد الثاني على الطرف الايسر في هذه المعادلة (الايمن في المعادلة الافرنجية) يساوي مقدراً ثابتاً فانه يمكن ادماجه مع E_0 لنحصل على وهو الجهد القياسي لقطب الفلز - اكسيد الفلز اي ان :

$$E = E^{\circ} + \frac{RT}{F} \log[H^+] = E^{\circ} - 0.591pH$$

عند درجة ٢٥م ومن هذه المعادلة يتضح ان جهد اي قطب فلز- اكسيد فلز لا يتوقف على تكافؤ الفلز ، سواء كان هذا الفلز احادي ام ثنائي ام ثلاثي ام رباعي التكافؤ ولا يقتصر الامر على قطب الانتيمون ، بل يمكن استخدام اقطاب اخرى مثل قطب الزرنيخ والتنجستين والموليد والتبلور وهكذا .

ومن الواضح في هذه الحالة ان جهد القطب يكون دالة خطية لفعالية ايون الهيدروجين في المحلول ، وان الخط البياني بين الجهد والرقم الهيدروجيني يكون موازياً لنظيره ، في حالة الهيدروجين ولكنه مزاح عنه بقيمة تساوي وهي جهد قطب الفلز – اكسيد الفلز

ويمكن تقدير قيمة هذا الجهد من معرفة حاصل الاذابة للهيدروكسيد بالجهد القطبي القياسي للفلز في محلول ايوناته .

وقد وجد في حالة قطب الانتيمون ان العلاقة الخطية بين الجهد والرقم الهيدروجيني تنطبق في خلال المدى الهيدروجيني ، وحينئذ يمكن تعيين الرقم الهيدروجيني من المنحنى مباشرة من معرفة قيمة الجهد المقيس في المحلول غير المعلوم ، ويمكن عمل هذا المنحنى القياسي بقياس الجهد قطب الانتيمون – اكسيد الانتيمون في محاليل معلومة الفعالية لايون الهيدروجين ، ويستخدم للقياس الخلية التالية :

قطب كالميل	محلول منظم	قطب الانتيمون
------------	------------	---------------

ومن عيوب قطب الانتيمون – اكسيد الانتيمون انه لا ينطبق عند قيم للرقم الهيدروجيني اعلى من ٨ الا انه يفضل عن قطب الهيدروجين في انه يمكن استخدامه حال وجود المواد المؤكسدة والمحاليل الغروية.

قياس القوة الدافعة الكهربائية (جهود الخلايا)

يمكن تعيين جهد خلية ما بمقارنتها بخلية قياسية جهدها الكهربائي معروف ، والخلية المستخدمة عادة في خلية الكاديوم او خلية وستون .

خلية وستون القياسية : وتتكون هذه الخلية من قطبين : القطب السالب عبارة عن مملغم من الكاديوم يحتوي على ١٢,٥% من الكاديوم على اتصال بمحلول شبع من كبريتات الكاديوم ، والقطب الموجب عبارة عن قطب من الزئبق معطى بطبقة كبريتات الزئبقوز، وعلى اتصال بمحلول كبريتات الكاديوم المشبع بكبريتات الزئبقوز والخلية عبارة عن اناء زجاجي على شكل حرف U ملحوم بكل من طرفيها سلك بلاتيني يعمل على التوصيل الكهربائي ، ويوجد في احد طرفيها قطب الكاديوم والطرف الخر قطب الزئبق ، ويغطي قطب الكاديوم بطبقة من البلورات الصغيرة من كبريتات الكاديوم فوقها طبقة من البلورات الكبيرة من نفس المادة ، كما يعطي قطب الزئبق بطبقة سائلة من اللبورات الكبيرة تعلق طبقة كبريتات الزئبقوز .

وخلية ستون او الكاديوم لها جهد كهربائي قدره ١,٠١٨٣ فولت دولي عند درجة ٢٠ م ولا تتغير قيمة هذا الجهد الا تغيراً طفيفاً بتغير درجة الحرارة ، كما ان قيمة هذا الجهد تظل ثابتة مدة طويلة من الزمن مما يجعل هذه الخلية ذات اهمية خاصة في مقارنة جهود الخلايا الاخرى .

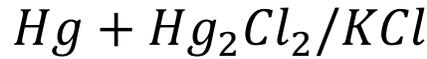
قياس الجهد الكهربائي : من الطبيعي لكي نقيس الجهد الكهربائي بين قطب ومحلول يجب تكوين خلية كهربائية من هذا القطيب مع قطب قياس مثل قطب الهيدروجين او قطب الكالوميل وسوف نصف فيما يلي قطب الكالوميل .

قطب الكالوميل

على الرغم من ان قطب الهيدروجين يعتبر القطب القياسي لجميع القياسات القطبية ،فانه يصعب تحضيره وحفظه ، ومن ثم وجد انه من الالسلم في لتجارب العملية ان نستخدم اقطاباً اكثر سهولة في تحضيرها ، ومن اهمها اقطاب الكالوميل .

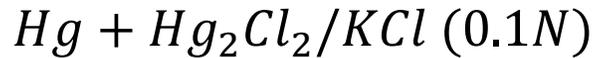
ويتركب قطب الكالوميل كما في شكل من اناء يحتوي على بعض الزئبق ،توضع فوقه عجينة من كلوريد الزئبقور وكلوريد البوتاسيوم ثم يملأ الاناء بمحلول كلوريد البوتاسيوم المشبع بكلوريد الزئبقوز ، تتم عملية توصيل الكالوميل مع الدائرة الكهربائية عن طريق سلك ملحوم في قاع الاناء تحيط به انبوبة زجاجية ملتوية تحتوي على قليل من الزئبق او عن طريق انبوبة زجاجية ملحوم بطرفها سلك بلاتيني مغمور في الزئبق وتحتوي الانبوبة على بعض الزئبق ، يتم عن طريقه الاتصال بجهاز قياس الجهد وذلك بواسطة سلك نحاس .

ويمكن تمثيل قطب الكالوميل بالصورة المبسطة التالية :



وهناك ٣ انواع من اقطاب الكالوميل تسمى تبعاً لتركيز الكلوريد البوتاسيوم الذي يحتويه القطب :

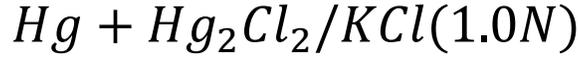
اولاً: قطب الكالوميل عشر العياري ويحتوي على محلول عياري من كلوريد البوتاسيوم ويمكن تمثيله على الصورة :



وجهده عند درجة ٢٥ م هو :

$$E(1.0N \text{ calomel}) = +0.338 \text{ Volt}$$

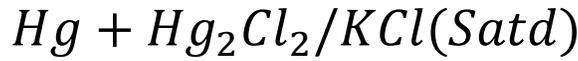
ثانياً : قطب الكالوميل العياري ويحتوي على محلول عياري من كلوريد البوتاسيوم ، يمكن تمثيله على الصورة :



وجهد عند ٢٥ م هو :

$$E(1.0N \text{ calomel}) = +0.281 \text{ Volt}$$

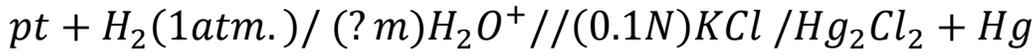
ثالثاً : قطب الكالوميل المشبع ويحتوي على محلول مشبع من كلوريد الوتاسيوم ويمكن تمثيله على الصورة :



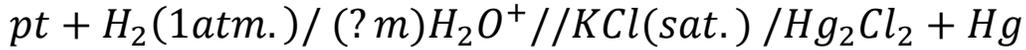
وجهد عند درجة ٢٥ م هو :

$$E(\text{satd calomel}) = +0.241 \text{ Volt}$$

ويمكن ادماج قطب الكالوميل مع قطب الهيدروجين في خلية كالموضحة في شكل ٨ ويمكن تمثيلها على الصورة :



مثال : اذا كان جهد الخلية التالية :



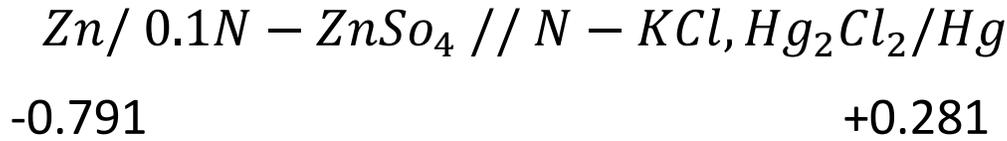
هو ٠,٧٢ فولت .

$$\begin{aligned} E \text{ Cell} &= E \text{ right} = E \text{ left} = E^+ - E^- \\ &= +0.246 - 0.059 \log H_2O^+ = +0.72 \end{aligned}$$

$$\log H_3O^+ = -\frac{+0.72 - 0.246}{0.059} = -8.03 = 9 - 97$$

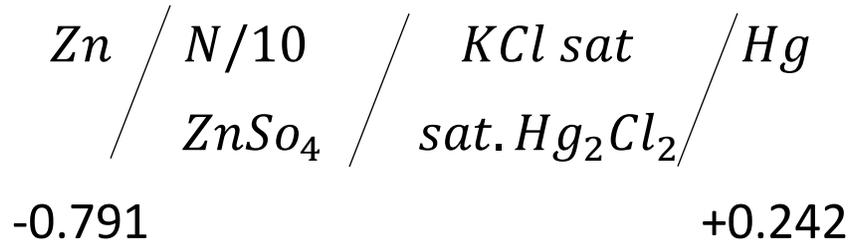
$$[H_2O^+] = 9.3 \times 10^{-9}$$

ومن الطبيعي تختلف قيمة الجهد الكهربائي للثلاثة اقطاب من نوع لآخر تبعاً لتركيز محلول كلوريد البوتاسيوم ، مما يؤدي الى اختلاف الجهد الكهربائي لخلية كهربائية يكون قطب الكالومل احد نصفها .
فمثلاً في الخلية:



يكون الجهد الكهربائي = $0.281 - (-0.791) = 1.072$ فولت .
في هذه الخلية يحدث مرور تيار من الفلز الى المحلول فيكون الفلز سالب التكهرب ويكون الجهد كذلك من ثم فانه يمثل القطب السالب للخلية .

اما اذا استخدمنا قطب الكالوميل المشبع فان الخلية تصبح :



ويكون الجهد الكهربائي للخلية = $0.242 - (-0.791) = 1.033$ فولت

طريقة قياس القوة الدافعة الكهربائية :

الطريقة المتبعة عادة لقياس القوة الدافعة الكهربائية لخلية هي طريقة بوجندروف ، فاذا كان لدينا مصدر للتيار الكهربائي أ ذو جهد ثابت ، ثم وصل هذا المصدر الى طرفي السلك و د ، وهو ذو مقاومة منتظمة ، فان الفرق في جميع اجزاء السلك يكون واحداً ، ويكون فرق الجهد بين النقطتين و ه متناسباً مع المسافة و ه ، كما انه يكون مساوياً للنسبة و ه/ و د مضروبة في فرق الجهد على طول السلك اي بين و ، د واذا وجدت في الدائرة خلية واحدة اخرى مثل ب جهدها الكهربائي اقل من الجهد الكهربائي للمصدر أ وكذلك جلفانومتر في الخ الدائرة الثانوية و ج ب ه ، بحيث كان مرور التيار فيها مضاداً لمروره في الدائرة الاصلية ، ثم حركت النقطة ه على طول السلك حتى تتوقف مرور التيار ، فان الجهد الكهربائي للخلية ب = و ه/ دو في جهد المصدر أ.

فاذا كانت القوة الدافعة الكهربائية للخلية أ ثابتة ومعروفة بالضبط فان الجهد الكهربائي للخلية يمكن حسابه باستخدام العلاقة السابقة وذلك بقياس البعدين و د ، و ه ولكن لما كان من الصعوبة بمكان الحصول على خلية من هذا النوع وجب التحايل على ذلك باستعمال خلية قياسية ز ، تدمج في الدائرة بدلاً من الخلية ب وذلك باستخدام مفتاح ذي وجهين ثم يعين طول السلك و ه الذي يتناسب مع جهدها الكهربائي ، وبعد ذلك يعين طول السلك المتناسب مع جهد الخلية (و ه) ثم يحسب جهد الخلية الموراد قياسه من العلاقة .

$$\frac{\text{جهد الخلية القياسية}}{\text{و ه}} = \frac{\text{جهد الخلية ب}}{\text{و ه}}$$

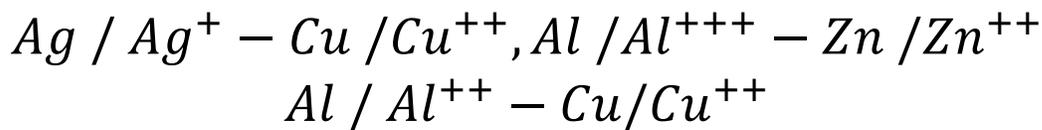
وهناك طريقة اخرى تستخدم ايضاً في عمليات المقارنة ، وذلك بالرجوع الى الرسم الموجود في شكل ، وفي هذا الشكل تمثل أ الخلية الخازنة وهي ذات جهد ثابت قدره ٢ فولت ، ويمثل (ب ج) سلكاً ذات مقاومة متماثلة ، اما م فهي مقاومة متغية ، وتمثل س الخلية القياسية ، وتمثل ه الخلية التي يراد قياس جهدها ج جلفانومتر ، اما د فهو لامس متحرك ، و مفتاح ذي وجهين يمكن بواسطته ادخال اي من الخليتين في الدائرة ، اما ك فهو مفتاح لاغلاق الدائرة .

ولاجراء عملية القياس يقفل المفتاح و لادخال الخلية القياسية في الدائرة ، ثم يحرك اللامس د حتى تصبح لالمسافة (ب د) مساوية ١،٠١٨٣ مم ، وبعد ذلك تغير المقاومة م حتى ينعدم انحراف الجلفانومتر ج عندما يضغط على المفتاح ك وحيث انه لا يمر تيار خلال الجلفانومتر عند هذه النقطة ، فان هذا يعني ان فرق الجهد بين ب، د يساوي جهد الخلية القياسية اي ١،٠١٨٣ فولت ، ومن ثم فنظراً لان السلك متماثل المقاومة فاننا نرى ان كل ملليمتر بين ب ح يقابل فرق هد قدره مليفولت .

يغير المفتاح و لادخال الخلية غير المعروفة ه في الدائرة ، ثم يحرك اللامس ح ينعدم انحراف الجلفانومتر ثانية ، فتكون المسافة ب د مقيسة بالملليمتر مساوية لجهد الخلية بالمليفولت .

وف هذه الدائرة تتزن الخلية ضد الجهد المؤثر ، بحيث يؤدي اي نقص طفيف في هذا الجهد فتجعل التفاعل يبسير في الاتجاه العكسي ، ومعنى ذلك ان عمل الخلية يحدث انعكاسياً وتحت هذه الظروف يكون جهد الخلية مقياساً للشغل الاقصى المفيد الذي يحصل عليه من تفاعل الخلية ، ومن ثم يعتبر مقياساً للنقص في الطاقة الحرة للتفاعل .

١- على اساس الجهود القياسية المسجلة في الجدول ، احسب جهود الخلايا القياسية المكونة من انصاف الخلايا التالية :



٢- رتب المحاليل المحتوية على تركيز جزئي جرامي من ايونات الفلزات التالية تصاعدياً تبعاً لقوتها الاختزالية :



٣- اذا اعطيت معادلات انصاف الخلايا التالية :



أ- هل يذوب فلز الفضة في محلول جزئي جرامي من ايونات الهيدروجين ؟

ب- هل يذوب فلز الفضة في محلول جزئي جرامي م ن ايونات الهيدروجين يحتوي على ايونات يوديد تركيزها جزئي جرامي ليطلق غاز الهيدروجين ؟ واذا وضع بعض من فلز الفضة في حمض هيدروديريك فهل تنتظر ان يحدث تفاعل ما ؟

علل لما تقول.

٤- اكتب التفاعل الكيميائي الذي يحدث في الخلية :



واذا كانت القوة الدافعة الكهربائية لهذه الخلية هي ٠,٧١٢٣ فولت عند درجة ٢٠ م فاحسب الشغل الصافي للتفاعل علما بان الفضة تمثل القطب الموجب .

الجواب = ٣٢,٨٧٠ سعراً

٥- اذا كانت القوة الدافعة الكهربائية للخلية :



هي ٠,٣٩٢٨ عند درجة ٢٥ م على اعتبار ان قطب الزئبق هو القطب هو القطب الموجب ،اكتب التفاعل الخلية ثم اوجد التغيير في الطاقة الحرة .

الجواب = ١٨,١٢٥ سعراً

٦- اذا كانت القوة الدافعة الكهربائية للخلية :



هي ٠,٤٨٠١ عند ١٦,٧ م

وكان المعامل الحراري $\frac{dE}{dT} = -4 \times 10^{-4}$ فولت لكل درجة فأوجد ادرجة التغير في المحتوى الحراري لتفاعل الخلية .

٧- القوة الدافعة الكهربائية للخلية :



هي ٠,٤٣٠٩ فولت عند ١٨ م ، فاذا كان المعامل الحراري

للخلية فولت / درجة اوجد:

أ- التعبير في الطاقة الحرة للتفاعل .

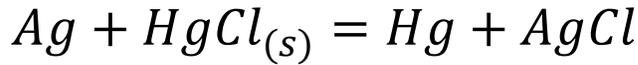
ب - الحرارة الممتصة في العمل الانعكاسي للخلية .

ج-التغير في المحتوى الحراري للتفاعل الحادث فيها .

الاجوبة: (أ) طح (F) = ١٩٨٨٠ سعراً، (ب) ح (q) = ٦٣١٠ سعراً

(ج) مح (H) = -١٣٧٥٠ سعراً.

٨- ماهي الخلية التي يمكن استخدامها لتقدير التغير في الطاقة الحرة للتفاعل :



وإذا كانت القوة الدافعة الكهربية المطابقة لهذا التفاعل هي $0,0455$ فولت عند درجة 25 م ، وكان التغير في المحتوى الحراري للتفاعل هو 1275 سعراً احسب كمية الحرارة الممتصة او المنطلقة في العمل العكسي للخلية ، هل يتفق ذلك مع الحقيقة ان المعامل الحراري للخلية $= 0,000338$ فولت / درجة؟

والجواب ح (q) $= 3325$ سعراً والقيمة المحسوبة من المعامل الحراري $= 3324$ سعراً

٩- إذا كانت القوة الدافعة الكهربية للخلية :



هي $0,814$ فولت عند درجة 220 م ، فما هو حاصل الاذابة ليوديد الفضة ؟

الجواب حاصل الاذابة $= 10^{-16}$

١٠- وجد ان القوة الدافعة الكهربية للخلية :



بعد تصحيح جهد الاتصال للسائل $= 0,3985$ عند درجة 25 م وكان قطب الفضة هو القطب الموجب فاحسب الجهد الكهربائي للقطب الفضة تجاه قطب الهيدروجين .

الجواب = الجهد $= 0,7326$ فولت

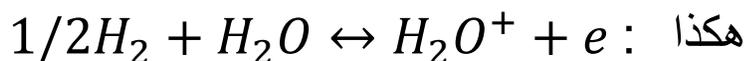
ايون الهيدروجين

توجد طريقتان لتقدير تركيز ايون الهيدروجين في محلول ما ، وهما طريقة القوة الدافعة الكهربائية وطريقة الادلة ، ولكن الطريقة الكهربائية هي الطريقة الرئيسية التي تعتمد عليها طريقة الادلة وسوف نشرح الطريقة الكهربائية في هذا الباب وتوَجَل طريقة الادلة الى باب الاحماض والقواعد .

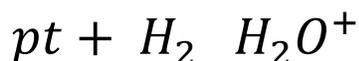
قياسات القوة الدافعة الكهربائية

باستخدام قطب الهيدروجين

يعتمد استخدام قطب الهيدروجين لقياس تركيز ايون الهيدروجين على التفاعل الذي يحدث حينما يتأين غاز الهيدروجين في المحلول المائي مكوناً ايون الهيدرونيوم ، ويمكن التعبير عن هذا التفاعل



فاذا غمرت صفيحة من البلاتين المغطاة بالبلاتين الاسود في المحلول ومرر غاز الهيدروجين حولها ، لوجد ان الغاز يذوب البلاتين الاسود واذا حدث التفاعل السابق في اتجاه طردي فان الالكترونات التي تنطلق تبقى على سطح الفلز . مكسباً اياه شحنة سالبة ، اما ايونات الهيدروجين الموجبة فانها تظهر في المحلول ويمكن التعبير عن القطب الهيدروجين بالطريقة التالية :



ويمثل الخط لرأسي في هذا التعبير الحد الفاصل بين الصنفين المكونين للقطب الهيدروجيني ، ففي هذا القطب يرسم هذا الحد الفاصل بين الصنف المحتوي على ايونات الهيدروجين وبين البلاتين الصلب المحتوي على غاز الهيدروجين المذاب .

هذا ولما كانت الطريقة الحرة للتفاعل السابق مرتبطة مع الشغل الكهربائي الاقصى الذي يمكن الحصول عليه بواسطة المعادلة .

$$nEF = -\Delta F^\circ + 2.303RT \log \frac{[H_2O^+]}{p^{1/2} 2}$$

والتي منها يمكن حساب جهد القطب (E) هكذا:

$$E = \frac{-\Delta F^\circ}{nF} + 2.303 \frac{RT}{nF} \log \frac{[H_2O^+]}{p^{1/2} 2}$$

ويمثل الحد $\frac{-\Delta F^\circ}{nF}$ الجهد المقابل للتغير القياسي في الطاقة الحرة للتفاعل وهو الجهد الناشئ حينما يكون ضغط غاز الهيدروجين = 1 جو وفعالية ايون الهيدروجين تساوي الوحدة .

وتسمى هذه القيمة بجهد القطب القياسي ويمز لها بالرمز ومن ثم تصبح المعادلة السابقة على الصورة :

$$E = E^\circ + 2.303 \frac{RT}{nF} \log \frac{[H_2O^+]}{p^{1/2} 2}$$

وحيث اننا قد اعطينا للتغير القياسي في الطاقة الحرة للتفاعل رقم اقيمة اختيارية قدرها صفر $\Delta F^\circ = 0$ فانه يتبع ذلك ان يكون الجهد القياسي لقطب الهيدروجين مساوياً ايضاً الصفر $E^\circ = 0$. ويسمى قطب الهيدروجين حينما يكون ضغط الهيدروجين مساوياً 1 جو وفعالية ايون الهيدروجين مساوية للوحدة بقطب الهيدروجين العياري وجده = صفر $E=0.0$ فولت ، وتتغير قيمة جهد القطب .

ويمكن تبسيط المعادلة رقم ٣ بالتعويض عن القيم العددية لكل من (ثابت الغاز) (R) والفارادي (F) حيث :

$$R = 8.314 \frac{\text{Volt} \times \text{coulombs}}{\text{mole} \times K^{\circ}}$$

$$F = 96.500 \text{coulombs}$$

وبالتعويض في المعادلة ٣ نحصل على :

$$4) E = E^{\circ} + 0.000196 \frac{T}{n} \log \frac{[H_2O^+]}{p^{1/2} H_2}$$

وحيث ان $n=1$ في حالة تفاعل رقم ١ ، والقياسات تجري عادة عند ٢٥ م ثو عوضنا عن هذه القيم في المعادلة ٤ نحصل على :

$$5) E = E^{\circ} + 0.059 \log \frac{[H_2O^+]}{p^{1/2} H_2}$$

وإذا ثبت الضغط الجزئي للهيدروجين كما هو الحال عادة عند ١ جو ، فإن المعادلة ٥ يمكن تبسيطها لتعطي جهد قطب الهيدروجين عند ٢٥ وتحت ضغط جزئ للهيدروجين = ١ جو هكذا :

$$6) E = E^{\circ} + 0.059 \log [H_2O^+]$$

وكل من المعادلتين ٣ و ٥ صورة صورة خاصة لمعادلة عامة يمكن تطبيقها عامة يمكن تطبيقها على اي تفاعل انعكاسي تنطلق فيه اليكترونات ، اما المعادلتان العامتان فيهما :

$$7) E = E^{\circ} + 2.303 \frac{RT}{nF} \log Q$$

$$8) E = E^{\circ} + 0.000198 \frac{T}{n} \log Q$$

وتصبح هذه المعادلة عند ٢٥ م على الصورة :

$$9) E = E^{\circ} + \frac{0.059}{n} \log Q$$

وفي هذه المعادلات تعبر n عن عدد مكافئات المادة التي تتفاعل او عن عدد الالكترونات التي تنطلق في التفاعل ، كما ان Q يشتمل على التعبير الخاص بثابت الاتزان للتفاعل القطبي ، اما E° فهو الجهد القياسي للقطب ، اي الجهد المقابل للتغير القياسي في الطاقة الحرة للتفاعل ، حينما تكون جميع المواد في حالاتها القياسية ، والتي عندها تكون قيمة Q مساوية للوحدة ، ومن ثم فان :

$$10a) E^{\circ} = \frac{-\Delta F^{\circ}}{nF}$$

هذا ولما كانت :

$$10b) \Delta F^{\circ} = -2.303 RT \log K$$

فعند ضم المعادلتين ١٠ أ ، ١٠ ب نحصل على التعبير التالي ، الذي يبين العلاقة بين جهد القطب القياسي لتفاعل ، وثابت اتزانه هكذا :

$$11) \log K = \frac{n F E^{\circ}}{2.303 RT}$$

وعند درجة ٢٥ م تصبح المعادلة ١١ على الصورة :

$$12) \log K = \frac{n F E^\circ}{0.059}$$

ويمكن الحصول على قيمة E° لتفاعل قطبي ما بالتجزئة ، وذلك بمقارنة جهد هذا القطب بجهد قطب الهيدروجين العياري ، والذي سبق ان اعطيناه قيمة اختيارية = صفر ، وهي القيمة خاصة فقط بقطب الهيدروجين ، اما الاقطاب الاخرى فان قيم جهودها القياسية قد تكون اكبر او اقل من الصفر .

ومن المحتمل ان تكون اشارة الجهد هي اكبر العوامل المربكة عند الاشتغال بجهد الاقطاب ، ولكي نقلل هذا الارتباك يجب ان نضع بعض الاعتبارات والا نحيد عنها البتة وقد وضع المؤلفون اعتبارات مختلفة وكل منها صحيحة اذا فهمت على اصولها واستخدمت بعناية ، وفيما يلي سوف نستخدم الاعتبارات التالية :
اولاً : ان التفاعل الحادث عند القطب سوف يكتب بحيث تنطلق الاليكترونات عند الطرف الايمن من التفاعل .

ثانياً : ان التعبير عن سيكتب مساوياً لحاصل ضرب تركيزات او ضغوط المواد التي تظهر على الجهة اليمنى من المعادلة مقسومة على تلك التي تظهر على الطرف الايسر .

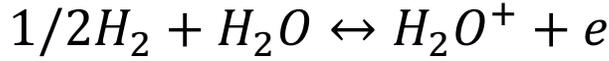
ثالثاً : ان اشارة الناتجة من الحسابات توضح ضغط الاليكترونات على القطب بالنسبة للقيمة الخاصة بقطب الهيدروجين العياري ، فالقيمة السالبة للجهد تشير الى ضغط اليكتروني اكبر من قيمة قطب الهيدروجين العياري .

مثال

احسب جهد القطب التالي عند درجة ١٠ م .



التفاعل القطبي هو :



ولهذا التفاعل نلاحظ ان :

$$n = 1, Q = \frac{[H_3O^+]}{P^{1/2}}$$

وبالتعويض المعادلة ٨ نجد ان :

$$E = E^\circ + 0.000198 \times \frac{283}{1} \log \frac{2.0}{(0.50)^{1/2}}$$

$$E = 0.0 + 0.056 \log 2.8$$

$$E = +0.056 \times 0.45$$

$$= +0.025 \text{ Volt}$$

وتبين القيمة الموجبة للجهد ان E القطب يختص بضغط اليكتروني اصغر من جهد الهيدروجين العياري .

هذا ويجب الاشارة الى ان هذه المسألة يمكن حلها على اساس التفاعل التالي :



وفي هذه الحالة نلاحظ ان

$$n = 2. Q = \frac{[H_3O^+]^2}{p^2}$$

وبالتعويض في المعادلة ٨ نجد ان :

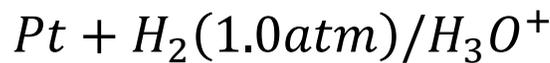
$$E = E^\circ + 0.000198 \times \frac{283}{2} \times \log \frac{2.0^2}{0.50}$$

$$E = 0.0 + 0.028 \log 8.0$$

$$= +0.028 \times 0.9$$

$$= +0.025 \text{ Volt}$$

مثال ٢ ← اذا كانت قيمة الجهد عند ٢٥ م للقطب التالي هي ٠,٠٣ فولت فاحسب تركيز ايون الهيدروجين في المحلول :



في هذه الحالة يمكن استخدام المعادلة ٦ وهي تمثل جهد القطب عند درجة ٢٥ م ، تحت ضغط جزئي للهيدروجين = ١ جو .

$$-0.030 = 0.0 + 0.059 \log(H_3O^+)$$

$$\log(H_3O^+) = \frac{-0.030}{+0.059} = -0.51 = -1.49$$

$$(H_3O^+) = 0.31$$

ما هو الرقم الهيدروجيني لهذا المحلول (الجواب = ٠,٥١)

مثال ٣

إذا كانت قيمة الجهد عند درجة ٢٥ م للقطب التالي هي +١,٣٤١ فولت فاحسب قيمة الجهد القياسي لقطب الكلور .



ومنه يتضح ان :

$$n = 2, Q = \frac{P_{Cl_2}}{(Cl^-)^2}$$

وحيث ان درجة الحرارة = ٢٥ م فإنه يمكن استخدام المعادلة رقم ٩ هكذا :

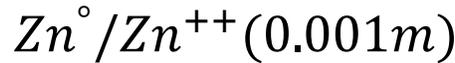
$$+1.341 = E^\circ + \frac{0.059}{2} \times \log \frac{4.0}{1.0}$$

$$+1.341 = E^\circ + 0.0295(-0.602)$$

$$E^\circ = +1.341 + 0.018 = 1.359 \text{ Volt}$$

مثال ٤

إذا كانت قيمة الجهد القياسي لقطب الخارصين هي +٠,٧٥٨ فولت ، فاحسب الجهد عند درجة ١٥ م ، للقطب التالي :



N=2 ولما كان فلز الخارصين في حالته القياسية فإن فعاليته =

٠,٠١ وقيمة وباستخدام المعادلة رقم ٨ نحصل على :

$$E = -0.758 + 0.000198 \times \frac{288}{2} \times \log 0.001$$

$$E = -0.758 + 0.285 (-3.0) = -0.758 - 0.0855$$

$$E = -0.844 \text{ Volt}$$

ماهي قيمة التغير القياسي في الطاقة الحرة وقيمة ثابت الاتزان للتفاعل : 



قيمة E° للتفاعل = +0,758 فولت ، لانه عكس التفاعل المذكور

في الجدول رقم ٨ وقيمة E° له = -0,758 فولت

من المعادلة ١٠ نرى ان التغير القياسي في الطاقة الحرة هو:

$$-\Delta F^{\circ} = nE^{\circ}F$$

$$-\Delta F^{\circ} = (2 \times 96500 \times +0.758) \text{ Joules}$$

$$= +146300 \text{ Joules}$$

$$= +35000 \text{ Calories}$$

ومن المعادلة ١٢ نحصل على قيمة ثابت الاتزان كما يلي :

$$\log K = \frac{\frac{nE^{\circ}}{2}}{0.059} = \frac{2 \times +0.758}{0.059} = +25.7$$

$$K = 5 \times 10^{25}$$

وفي هذه الحالة تكون قيمة ثابت الاتزان مساوية لتركيز ايون
الخاصين التي توجه في حالة اتزان مع فلز الخاصين .

جهود الخلايا – الاقطاب القياسية

سبق ان اشرنا انه لا يمكن قياس الجهد القطبي لقطب وحيد ، وفي
التجارب العملية يجري قياس فرق الجهد بين قطبين واذا اخذ جهد
احد هذين القطبين كجهد قياسي فانه يمكن حساب جهد القطب
الآخر ، وسوف نصف فيما يلي كلا قطب الهيدروجين وقطب
الزجاج وهما من اهم الاقطاب المستخدمة في قياس تركيز ايونات
الهيدروجين في المحلول ، اما قطب الكوينهيدرون فسوف تؤجل
شرحه الى باب قادم .

قطب الهيدروجين

من اهم الاقطاب القياسية المعروفة قطب الهيدروجين العياري ،
الذي حددت لجده قيمة قدرها صفر ، ويوضح الشكل خلية تشمل
على هذا القطب ، ويمكن وضع هذه الخلية على الصورة التالية :



وفيها يستخدم الخط المزدوج الراسي لتمثيل الحد الفاصل بين
المحلولين مختلفي التركيز في نفس المذيب ، ويمكن قياس الفرق
بين القطبين المكونين للخلية بطرق سبق ذكرها ويقاس الفرق في
الجهد عادة على انه الفرق بين جهد القطب الايمن (الموجب)
وجهد القطب الايسر السالب .

ومن ثم ، فاذا قيس جهد الخلية ، وعلم جهدا احد القطبين فان جهد
القطب الاخر يمكن حسابه ومن هذه القيمة يمكن حساب تركيز
ايون الهيدروجين حول القطب .

وكما هو الحال في حالة جهود الاقطاب يوجد بعض الاعتبارات التي يجب اتباعها عند معالجة جهود الخلايا وهي :

اولاً : ان الخلية تتكون بحيث يكون القطب الموجب ناحية اليمين والقطب السالب ناحية اليسار .

ثانياً : ان جهد الخلية دائماً يساوي الفرق بين جهد القطب الايمن وجهد القطب الايسر .

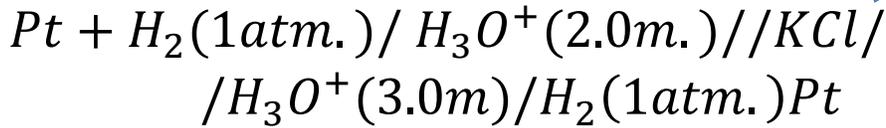
ثالثاً : تكون اشارة جهد الخلية دائماً موجبة .

رابعاً : الاليكترونات تمر في الدائرة الخارجية من القطب السالب الى القطب الموجب .

خامساً : تسري الكاتيونات خلال القنطرة نحو المهبط وتسري الانيونات نحو المصعد .

احسب جهد الخلية التالية عند ٢٥ م .

مثال



$$E_{cell} = E_{right} - E_{left} = E^+ - E^-$$

$$= (+0.059 \log 3.0) - (+0.059 \log 2.0)$$

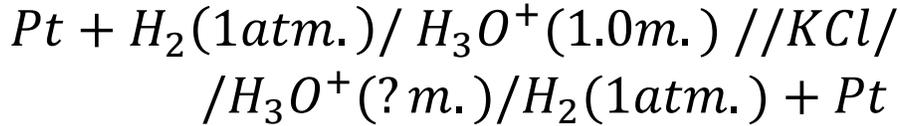
$$= (+0.059 \times 0.477) - (+0.059 \times 0.301)$$

$$= (+0.028) - (0.018) = +0.01Volt$$

وتعني الإشارة الموجبة لجهد الخلية ان القطب الايمن هو القطب الموجب في الخلية وان التفاعل يحدث تلقائياً من اليسار الى اليمين.

اذا كانت قيمة جهد الخلية عند درجة ٢٥م للخلية التالية :

مثال



هي ٠,٠٦٠ فولت ، وكان القطب الايمن هو القطب الموجب ، فأحسب تركيز ايون الهيدروجين حول القطب الايمن .

$$E_{cell} = E_{right} - E_{left} = E^+ - E^-$$

$$E_{cell} = +0.059 \log H_3O^+ - 0000$$

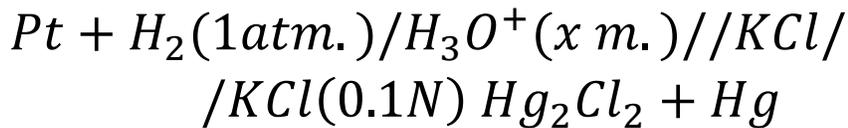
$$+0.060 = +0.059 \log H_3O^+$$

$$\log(HO) = \frac{+0.060}{+0.0599} = +1.02$$

$$(H_3O^+) = 10.5$$

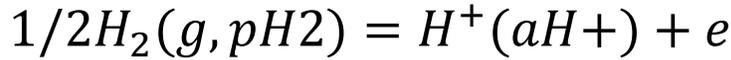
هذا ويمكن عمل خلايا تشتمل على نصف خلية هيدروجين ونصف خلية كالوميل كما هو موضح بالشكل .

ويمكن وضع هذه الخلية على الصورة :



وفيها يمثل قطب الكالوميل القطب الموجب اما قطب الهيدروجين فهو القطب السالب ، تأثير الضغط الجزئي للهيدروجين على جهد القطب .

اذ اعتبرنا ان التفاعل الحادث على قطب الهيدروجين يمكن تمثيله بالمعادلة :



وحيث انه سبق القول بان جهد القطب سوف يتوقف على كل من الضغط الجزئي للغاز وفعالية ايونات الهيدروجين ، فاذا اعتبرنا ان فعالية غاز الهيدروجين تحت الضغوط المنخفضة = ضغط الغاز مقيساً بالجوفان :

$$E = E_0 + 2.303 \frac{RT}{F} \log \frac{a_{H^+}}{p_{H_2}^{1/2}}$$

فاذا كان الضغط الجزئي لغاز الهيدروجين = ١ جوفان المعادلة تصبح :

$$E = E_0 + \frac{2.303 RT}{F} \log a_{H^+} +$$

حيث يكون الجهد معتمداً فقط على تركيز او فعالية ايون الهيدروجين في المحلول .

ومن الواضح انه اذا ادمجنا قطبين من الهيدروجين في خلية كهربائية بحيث كان تركيز ايون الهيدروجين في نصفي الخلية واحداً ، ولكن الضغط الجزئي للغاز المار في القطبين مختلفاً ، فان ذلك سوف يؤدي الى حدوث فرق جهد بين القطبين .

ويرجع ذلك الى ان محتوى الطاقة الحرة للغاز يتغير بتغير ضغط الغاز عند درجة حرارة ثابتة ، ومن ثم فان فان التفاعل الحادث عند الاقطاب يكون مصحوباً بتغير في الطاقة الحرة للنظام ، مما يؤدي الى حدوثه تلقائياً ، حيث يمر التيار الالكتروني في الدائرة الخارجية من القطب ذي الضغط العالي الى القطب ذي الضغط المنخفض ، فاذا اخذنا خلية مثل:

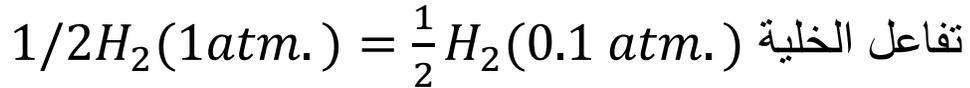
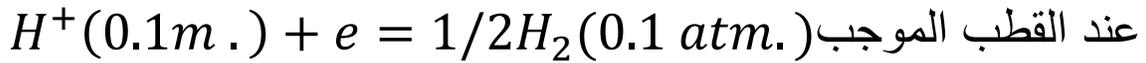
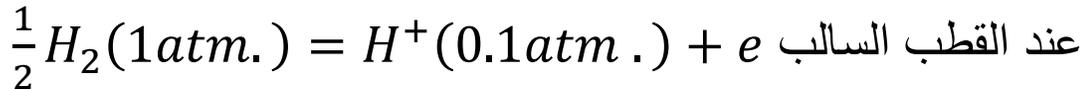
القطب الموجب القطب السالب



E_1, P_1

E_2, P_2

حيث تحدث التفاعلات الاتية :



وتبين هذه المعادلات انه حينما تمر كمية من التيار قدرها فاراداي خلال الخلية فان نصف جزئ جرامي من الهيدروجين يتمدد من ضغط قدره 1 جو P_1 الى ضغط قدره 0,1 جو P_2 وبذلك يكون التغير في الطاقة الحرة للنظام : حيث هو عدد الجزيئات الجرامية المتفاعلة من الغاز .

$$-\Delta F = -nEF = NRT .2.303 \log \frac{P_1}{P_2}$$

ومن هذه المعادلة نجد ان

$$E = \frac{RT}{nF} 2.303 \log \frac{P_1}{P_2}$$

لان $n =$ نصف جزئ جرامي .

ويمكن استنباط هذه العلاقة بادماج الجهدين القطبين لنصفي الخلية اي E_1, E_2 حيث :

$$E_1 = E^\circ + 2.303 \frac{RT}{F} \log \frac{aH + \frac{1}{P_1^{\frac{1}{2}} H_2}}{1}$$

$$E_2 = E^\circ + 2.303 \frac{RT}{F} \log \frac{aH + \frac{1}{P_2^{\frac{1}{2}} H_2}}{1}$$

$$E = E_1 - E_2 = E^\circ + 2.303 \frac{RT}{F} \log \frac{aH + \frac{1}{P_2^{\frac{1}{2}} H_2}}{1}$$

$$E + 2.303 \frac{RT}{F} \log \frac{aH + \frac{1}{P_2^{\frac{1}{2}} H_2}}{1}$$

$$= 2.303 \frac{RT}{F} \log \frac{P_1^{\frac{1}{2}} H_2}{P_2^{\frac{1}{2}} H_2}$$

$$\therefore E = 2.303 \frac{RT}{2F} \log \frac{P_1}{P_2}$$

مما تقدم يتضح ان جهد قطب الهيدروجين كما هو الحال في قطب المملغم يعتمد على تركيز غاز الهيدروجين في القطب ، وهذا يعتمد في نفس الوقت على ضغط الغاز ، كما يعتمد جهد القطب

عندما يثبت ضغط الهيدروجين على تركيز (فعالية) ايونات الهيدروجين في المحلول ، بنفس الطريقة كما في حالة الاقطاب الفلزية الانعكاسية بمعنى ان :

$$E = E_0 + 2.303 \frac{RT}{F} \log(H^+)$$

وذلك نظراً لان الهيدروجين يعطي ايونات موجبة التكهرب مثله في ذلك مثل الاقطاب الفلزية وتمثل في هذه المعادلة الجهد القياسي لقطب الهيدروجين العياري ، ويمكن كتابة هذه المعادلة باستبدال تركيز الهيدروجين بفعاليتها هكذا :

$$E = E_0 + \frac{RT}{F} \log a H^+$$

حيث تمثل E_0 جهد قطب الهيدروجين عندما تكون فعالية ايونات الهيدروجين مساوية للوحدة ، a^+ تمثل فعالية ايونات الهيدروجين في المحلول .

مثال اذا كان لدينا خلية تركيز لايون الهيدروجين مثل:

$$Pt(H_2)/(H^+) = a_1 // (H^+) = a_2/Pt(H_2)$$

وكانت النسبة بين فعالية الايونات $\frac{a_2}{a_1} = 1:10$ والنسبة $\frac{Ua}{Ua+Uc}$ $= 0.17$ عند درجة 25 م ، فاحسب جهد هذه الخلية .

$$E = \frac{2Ua}{Ua + Uc} 2.303 \frac{RT}{2F} \log \frac{a_2}{a_1}$$

$$= 2 \times 0.17 \times 0.0571 \times 1 = 0.0194 V$$

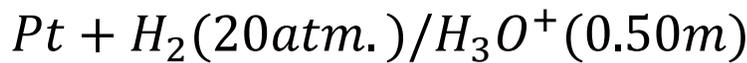
ومن الواضح ان جهد قطب الهيدروجين كجهد قطب الفلزات يعتبر علاقة خطية لفعالية ايون الهيدروجين في المحلول ، بمعنى اننا اذا رسمنا العلاقة بين E_1 ، $\log a^+$ فاننا نحصل على خط مستقيم ، ميله $= \frac{2.303RT}{F}$ كما سبق بيانه في حالة اقطاب الفلزات ويقطع المحور الرأسي عند $E_0 = E$ وقد اتخذت قيمة E_0 لقطب الهيدروجين مساوية للصفر ، بشرط ان يكون ضغط الغاز مساوياً ١ جو ، وفعالية ايون الهيدروجين في المحلو مساوية الوحدة .

ومن ثم فان قطب الهيدروجين يستخدم في قياس نشاط او تركيز ايونات الهيدروجين في المحلول او الرقم الهيدروجيني له (PH) .

وقطب الهيدروجين يعتبر من الاقطاب القياسية مثل اقطاب الكالوميل الا انه اصعب في استخدامه عن قطب الكالوميل ، لانه يجب اتخاذ احتياطات خاصة بخصوص ضبط الغاز عند ١ جو واستخدام محاليل ممنظمة لا يتغير فيها رقمها الهيدروجيني كثيراً اثناء امرار الغاز خلالها كما يجب تنقية غاز الهيدروجين بتخليصه من الاكسجين وثنائي اكسيد الكربون ، وذلك بامراره خلال محاليل منظمة ثم على نحاس سخن لدرجة الاحمرار ثم امراره في جزء من الحلول قبل مروره على القطب لتشييعه ببخار المذيب .

مسائل :

١- احسب جهد القطب التالي عند درجة ٢٥ م



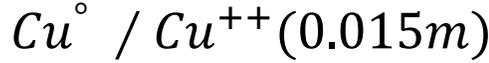
٢- اذا كانت قيمة الجهد عند ٢٥ م للقطب التالي:



هي ٠,٢٥ فولت ، فما هو تركيز ايون الهيدرونيوم في المحلول ؟

٣- ماهو الجهد عند ٢٥ م لقطب يتكون من فلز الهيدروجين تحت ضغط ١ جو يمر خلال ماء نقي .

٤- احسب جهد القطب التالي عند درجة ٢٠ م:

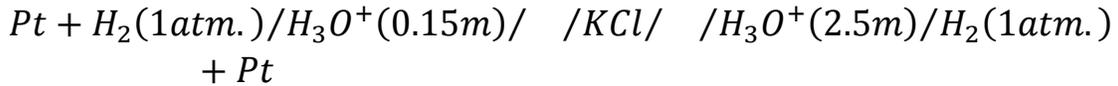


٥- من البيانات الموجودة في الجدول ، احسب الطاقة الحرة القياسية لتكوين ايون القصديروز.

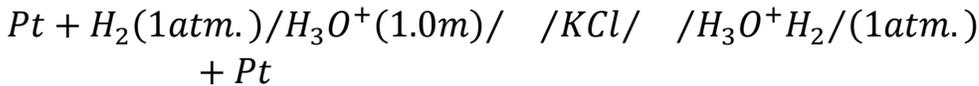
٦- احسب باستخدام البيانات الجدول قيمة ثابت الاتزان للتفاعل



٧- احسب قيمة الجهد عند ٢٥ م للخلية التالية ثم بين اي الاقطاب فيها يمثل القطب الموجب .

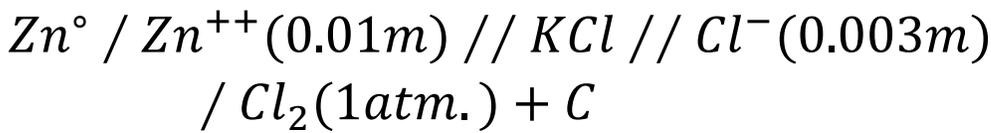


٨- اذا كان الجهد عند ٢٥ م للخلية التالية :

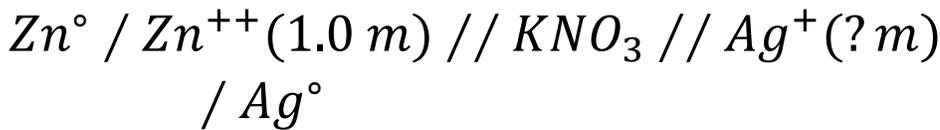


هي ٠,٠٤٧ فولت ، ماهو تركيز ايون الهيدروجين حول القطب الايمن ؟

٩- احسب الجهد عند ٢٥ م للخلية التالية :

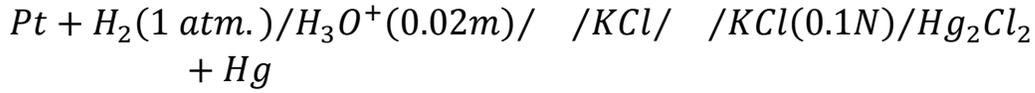


١٠- اذا كان الجهد عند ٢٥ م للخلية التالية :



هو ١,٥ فولت ما هو تركيز تركيز ايون الفضة حول القطب الايمن .

١١- احسب الجهد عند ٢٥ م للخلية التالية :

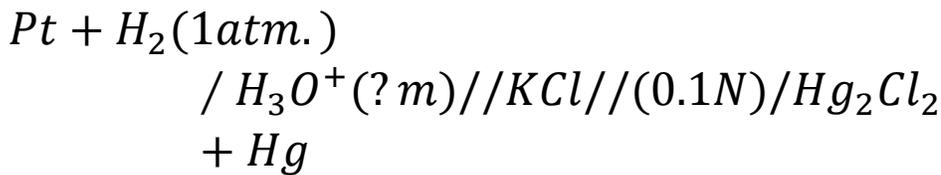


١٢- خلية يتكون احد قطبيها من غاز هيدروجين تحت ضغط ١ جو يمر في محلول رقه الهيدروجيني ٣,٧ ، اما القطب الاخر فهو قطب كالوميل مشبع ، ما هو جهد الخلية عند ٢٥ م واي قطبيها هو القطب الموجب ؟

١٣- تكونت خلية احد قطبيها قطب كالوميل مشبع اما القطب الاخر فيتكون من غاز الهيدروجين تحت ضغط ١ جو يمر في المحلول رقه الهيدروجيني غير معلوم ، فاذا كان جهد الخلية عند ٢٥ م هو ٠,٤٩٢ فولت ، وكان قطب الكالوميل هو القطب الموجب ، ما هو الرقم الهيدروجيني للمحلول غير المعلوم .

١٤- الجهد الكهربائي عند درجة ٢٥ م للخلية التالية :

هو ٠,٦٥٠ فولت ، ما هو الرقم الهيدروجيني للمحلول في نصف الخلية الايسر .



تطبيقات على قياسات القوة الدافعة الكهربائية

بينما فيما سبق انه يمكن قياس القوة الدافعة الكهربائية للخلايا الجلفانية حساب الميل الكيميائي للتفاعل او النقص في طاقته للحررة ، كما امكن ايضاً حساب حرارة التفاعل وسوف نشرح فيما يلي عدداً من التطبيقات الاخرى للقوة الدافعة الكهربائية .

١-قابلية ذوبان الاملاح شحيحة الذوبان وحوصل الاذابة :

لكي نعين قابلية ذوبان كلوريد الفضة مثلاً، تكون خلية التركيز (لا يون الفضة التالية) التي تتكون من نصفي خلية ، احدهما عبارة عن قطب من الفضة مغموس في محلول من نترات الفضة المعلوم الفعالية ن والنصف الاخر عبارة عن قطب من الفضة مغموس في محلول من كلوريد البوتاسيوم معلوم الفعالية ايضاً ومشبع بكلوريد الفضة ، وهذا الاخير يعطي ايونات الفضة اللازمة لحدوث الاتزان ، كما ان كلوريد البوتاسيوم يعمل على زيادة التوصيل الكهربائي في الخلية ، وفي نفس الوقت يعطي تركيزاً معيناً من ايون الكلوريد .

وقد وجد ان القوة الدافعة الكهربائية لهذه الخلية عند درجة ١٥ م يمكن التعبير عنها بالعلاقة :

$$E_m = 0.0571 \log \frac{0.0090}{x}$$

وحيث يرمز ٠,٠٠٩ لفعالية ايون الفضة في محلول نترات الفضة عشر العياري ، ذلك لان معامل الفعالية لمحلول نترات الفضة هذا هو

٩، ٠، ١ ، ولما كانت فعالية محلول كلوريد الفضة اذا علمت ايون الفضة في نصف الخلية المحتوي على كلوريد البوتاسيوم ثم طبقت العلاقة :

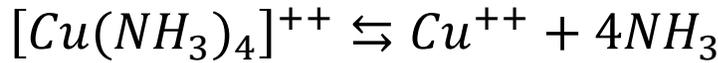
$$[Ag^+][Cl^-] = K_S$$

ومن الواضح ان فعالية ايون الفضة المطلوب x يمكن حسابه من قياس القوة الدافعة .

ومن قيمة حاصل الاذابة يمكن تقدير قابلية الذوبان ، فنظراً لان كيف ايون الفضة يساوي تركيز ايون الكلوريد في المحلول المائي النقي ، فان تركيز كل من الايونين = واذا افترضنا ان كلوريد الفضة يتأين تأيناً تاماً في المحلو وام معامل الفعالية للمحلول = ١ فان تعطي ايضاً قابلية ذوبان كلوريد الفضة .

٢- ثوابت تفكك الايونات المترابكة :

اذا كان لدينا محلول يحتوي على ايونات مترابكة كمثل $[Cu(NH_3)_4]^{++}$ فان المحلو يشتمل على حالة اتزان بين هذه الايونات ونواتج تفككها:



وبتطبيق قانون فعل الكتلة نحصل نحل على ثابت تفكك المترابك هكذا :

$$\frac{[Cu^{++}][NH_3]^4}{[Cu(NH_3)_4]^{++}} = K_{comp}$$

فاذا كانت درجة التفكك هي α فان الجزء غير المتفكك من المتراكب = $(1-\alpha)$ واذا كان حجم المحلول هو V فان المعادلة السابقة يمكن وضعها على الصورة التالية :

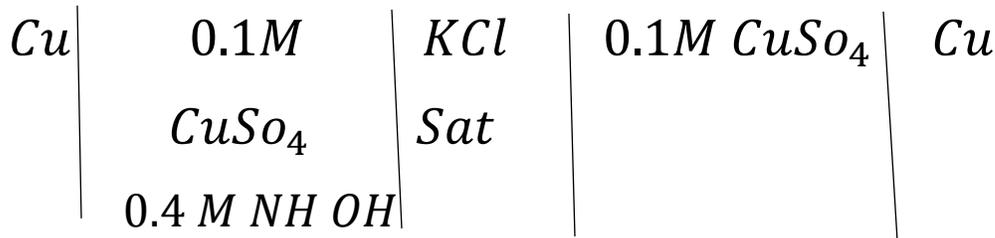
$$\frac{\frac{\alpha (4\alpha)^4}{V \cdot V}}{\frac{1-\alpha}{V}} = K_{Comp}$$

واذا كان تركيز المحلول بالجرامات الجزيئية هو C :

$$\frac{\alpha C \cdot (4\alpha C)^4}{(1-\alpha)C} = K_{Comp}$$

حيث αC هو تركيز ايونات النحاسيك ، $(1-\alpha)C$ هو تركيز المتراكب غير المتفكك ، $4\alpha C$ هو تركيز النشادر .

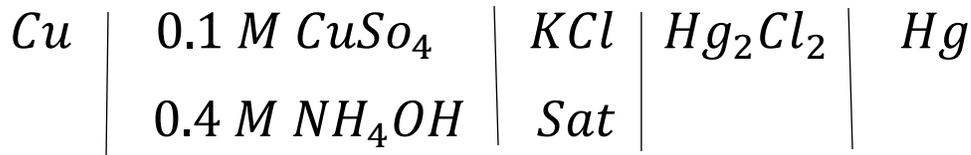
فاذا علم تركيز ايون النحاس ف محلول الايون المتراكب ،امكن معرفة القيم الاخرى ومنها يمكن حساب ثابت الاتزان ، هذا ويمكن تعيين ايون النحاس في محلول المتراكب من قياس القوة الدافعة الكهربائية لخلية التركيز التالية :



ثم تطبق العلاقة :

$$E_m = \frac{RT2.303}{nF} \log \frac{0.1 \times Y_{Cu^{++}}}{[Cu^{++}]}$$

لكي نحصل على فعالية ايون النحاسيك في محلول مترالكب $[Cu^{++}]$ الذي يمكن استخدامه بديلاً عن في معادلة ثابت الاتزان هذا ويمكن استخدام خلية تشتمل على نصف خلية يتكون من قطب النحاس مغموس في محلول عشر جزيئي من كبريتات النحاس ، ٤ ، ٠ جزيئي من هيدروكسيد الامونيوم ، اما النصف الاخر فعبارة عن قطب كالوميل هكذا :



فاذا قيست القوة الدافعة الكهربائية لهذه الخلية فانه يمكن تعيين الجهد الكهربائي للنحاس في محلول المترالكب ، وبتطبيق معادلة نرنست نستطيع حساب تركيز (فعالية) ايون النحاس في المحلول .

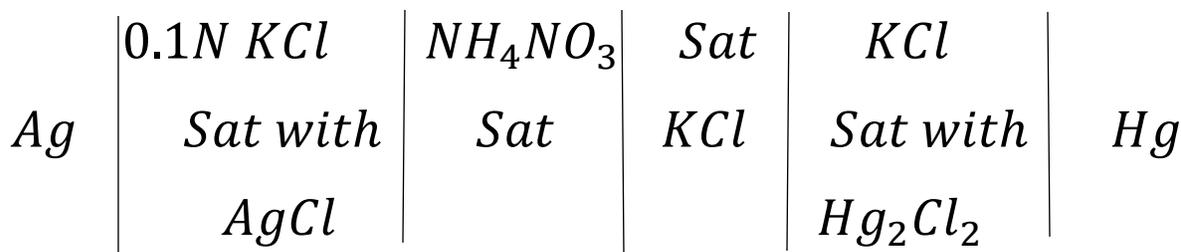
$$E_m = E^+ - E^- : \text{ فحيث ان جهد الخلية :}$$

اي جهد الكالوميل - جهد النحاس ، فان :

$$E_{Cu} = E^\circ + 2.303 \frac{RT}{2F} \log a_{Cu^{++}}$$

ويمكن استخدام خلية مماثلة في تعيين قابلية ذوبان كلوريد الفضة تشتمل على قطب كالوميل ونصف خلية يتكون من قطب

من الفضة مغموس في محلول عشر عياري من كلوريد البوتاسيوم المشبع بكلوريد الفضة هكذا :



٣-تقدير تركيز ايونات الهيدروجين والرقم الهيدروجيني :

يمكن تقدير تركيز ايونات الهيدروجين من قياسات القوة الدافعة الكهربائية لخلية تتكون من قطب هيدروجين مدمج مع قطب هيدروجين عياري ، وفي هذه الحالة يكون جهد الاتصال للسائل ويكون جهد الخلية هو :

$$E = 2.303 \frac{RT}{F} \log a_{H^+}$$

ذلك لان جهد قطب الهيدروجين العياري = صفر.

وعلى ذلك يمكن حساب فعالية ايون الهيدروجين ، يمكن استخدام قطب الكالوميل المشبع بدلاً من قطب الهيدروجين العياري ، وذلك للتخلص من جهد الاتصال للسائل يكون جهد الخلية هو :

$$E_m = E_{(Calomel)} - E_{(hydrogen)}$$

$$= E_{(Cal.)} - 2.303 \frac{RT}{F} \log a_{H^+} \quad \text{اي}$$

$$E_{(Cal.)} - E_m = 2.303 \frac{RT}{F} \log a_{H^+}$$

حيث $E_{(Cal.)}$ هو جهد القطب الكالوميل تجاه قطب الهيدروجين العياري باعتبار جهد هذا الاخير مساوياً للصفر.

وبدلاً من قطب الهيدروجين الذي لا يصلح استخدامه حال وجود مواد مختزلة او ايونات فلزات جهدها الكهربائي اكثر ايجابية من الجهد الكهربائي للهيدروجين مثل النحاس والفضة فانه يمكن استخدام قطب الكوينهيدرون ، اصف الى المحلول تحت الاختبار ١-٢ جم من الكوينهيدرون لكل ١٠٠ سم من المحلول وقلب جيداً ، اغمر قطباً بلاتينياً لامعاً ثم ادمج نصف الخلية هذا مع قطب الكالوميل مشبع لتكون خلية كهربائية ، والتخلص من هد الاتصال للسائل ويمكن حساب تركيز فعالية ايونات لهيدروجين في المحلول من المعادلات التالية :

$$E_m = E_{(quinhydrone)} - E_{(calomel)}$$

$$= 0.704 + 2.303 \frac{RT}{F} \log a_{H^+} - E_{(calomel)}$$

$$2.303 \frac{RT}{F} \log a_{H^+} = E_m - 0.704 + E_{cal}$$

ومن هذه العلاقة يمكن حساب فعالية ايون الهيدروجين .

ولا يمكن استخدام قطب الكوينهيدرون في محاليل ذات رقم هيدروجيني يزيد عن ٨ ، اي في المحاليل التي يكون تركيز الهيدروجين فيها اقل من 1×10^{-8} عياري .

كما يمكن استخدام قطب الانتيمون او قطب الزجاج في تقدير تركيز ايون الهيدروجين ويمكن بواسطة قطب الهيدروجين

دراسة تأثير الاملاح المتعادلة على فعالية ايونات الهيدروجين
 فمثلاً يقاس قطب الهيدروجين المغمور في محلول ١٠٠/١ ع
 من حمض الهيدروكلوريد ، ثم يقاس الجهد بعد اضافة كميات
 متزايدة من كلوريد البوتاسيوم الى الحمض ، فاذا كانت هي
 جهد القطب في محلول الحمض وكانت هي الجهد عند اضافة
 كمية معينة من الملح فان :

$$E_0 - E_s = 2.303 \frac{RT}{F} \log \frac{a_0}{a_s}$$

حيث a_s هو فعالية ايون الهيدروجين حال وجود الملح ، a_0
 فعالية ايون الهيدروجين في محلول الحمض النقي .

فاذا افترضنا ان فعالية ايون الهيدروجين والكلور متساويتان فان
 a_0 يمكن اخذها مساوية γC حيث γ هو معامل الفعالية ، C تركيز
 الحمض .

٤-تميو الاملاح :

يمكن التعبير عن درجة التميؤ لملاح ما بالعلاقتين :

$$X = \frac{[H^+]}{C} \quad X = \frac{[OH^-]}{C}$$

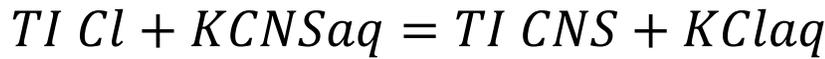
حيث C هي تركيز الملح ، فاذا قيس ايون الهيدروجين في
 محلول ما باحدى الطرق السابق ذكرها فانه يمكن حساب قيمة
 درجة التميؤ ومن ثم يمكن حساب ثابت التميؤ K_h .

٥- تقدير ثابت الاتزان والطاقة الحرة :

يمكن اجراء هذا التقدير بتطبيق المتماثل الحراري لفانتروف

$$-\Delta F = RT \ln K + RT \ln Q$$

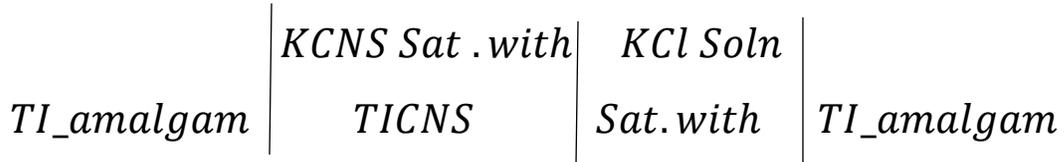
حيث Q هي القيمة الابتدائية للنسبة بين تركيز النواتج والمواد المتفاعلة ، وهكذا يمكن تقدير قيمة اذا عرفت ، فمثلاً يمكن حساب F للتفاعل من قياسات القوة الدافعة الكهربائية لخلايا جلفانية مناسبة ، كما تمكنا هذه القياسات من حساب ثابت الاتزان للتفاعل فاذا اخذنا تفاعلا مثل :



فان هذا التفاعل يصل الى حالة الاتزان حينما تكون النسبة

$$\frac{[Cl^-]}{[CNS^-]} = K$$

ويمكن حساب قيمة من القوة الدافعة الكهربائية للخلية التالية :



$$Q = \frac{[Cl^-]}{[CNS^-]}$$

وفي هذه الخلية تكون النسبة

فاذا كانت $K > Q$ فان التيار الموجب سوف يمر في الخلية من اليمين الى اليسار ، ويؤدي ذلك الى زيادة في تركيز ايونات الكلوريد ونقص في تركيز ايونات الثيوسيانات ، ذلك ان التيار الاليكتروني يمر في الدائرة الخارجية في عكس الاتجاه اي من اليسار الى اليمين ويختزل جزء من الايونات الثاليوم في نصف الخلية الايمن ، وقد وجد ان القوة الدافعة الكهربائية للخلية

المذكورة = 0,0105 فولت عندما تكون $O = 0,84$ وعلى ذلك فان :

$$F = RT \ln K - RT \ln O = n EF$$

$$E = 2.303 \frac{RT}{nF} \log K - 2.303 \frac{RT}{nF} \log 0.84$$

$$= 0.0581 \log K - 0.0581 \log 0.84$$

ذلك لان $n = 1$

$$\log K = \frac{E}{0.0581} + \log 0.84$$

$$= 0.1857 - 0.1757 = 0.1050$$

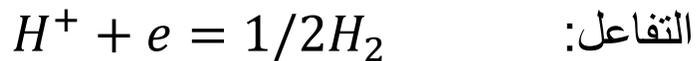
ومن ثم فان $K = 1,27$ وهذه القيمة لا تختلف كثيراً عن القيمة المحسوبة من نتائج التحليل الكيميائي والتي تبلغ 1,24 فاذا كان تركيز المواد المتفاعلة والنااتجة من التفاعل = الوحدة فان $Q = 1$ ، وتكون القوة الدافعة الكهربية للخلية مساوية للمقدار

$$E = 2.303 \frac{RT}{F} \log K$$

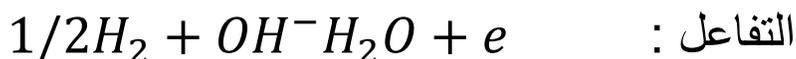
كما يمكن تقدير ثابت التايين للماء (الحاصل الايوني للماء) بنفس الطريقة المذكورة ولهذا الغرض تستخدم الخلية التالية :



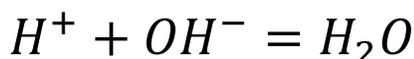
فجهد نصف الخلية الايمن ($E_o = 0.00$) حيث يحدث



وجهد نصف الخلية الايسر ($E_o = 0.8280$) حيث يحدث



ومجمع معادلتني نصفي التفاعل الكلي للخلية :



ولما كان جهد الخلية التي يحدث فيها هذا التفاعل = 0,8280 ،

فولت فيكون النقص في الطاقة الحرة لهذا التفاعل هو :

$$-\Delta F = 0.8285 nF = nEF$$

$$n=1$$

ولم كان تفكك الماء الى ايون الهيدروجين وايون الهيدروكسيل

يحدث من اليمين الى اليسار فان قيمة الجهد لهذا التفاعل تصبح

(-0.828) بعكس الاشارة لقيمة جهد الخلية :

$$-0.8280 = 2.303 \frac{RT}{F} \log K_W = 0.05915 \log K_W$$

ومن ثم فان $K_W = 1.005 \times 10^{-14}$

ويمكن حساب النقص في الطاقة الحرة للتفاعل المذكور

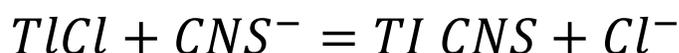
باستخدام المعادلة :

$$-\Delta F = 2.303 RT \log K$$

حيث K يمثل ثابت الاتزان ، وذلك من معرفة قيمة $-\Delta F$ التي

يمكن حسابها من القوة الدافعة الكهربائية للخلية ، فمثلاً في حالة

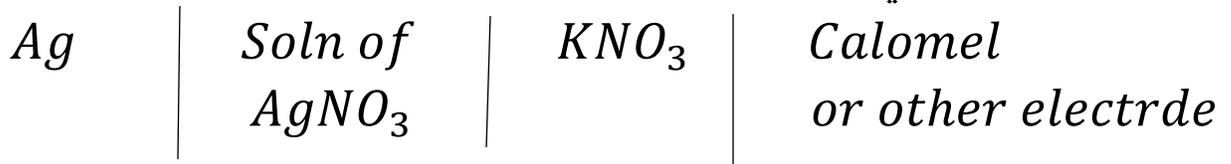
التفاعل :



وجد ان ثابت الاتزان عند درجة ٢٥م = ١,٢٧ ومنه يمكن حساب النقص في الطاقة الحرة هكذا :

$$-\Delta F = 2.303 \times 1.987 \log 1.27 = 141.6 \text{ cal}$$

٦-المعايرة الجهدية : حيث ان جهد قطب ما مغمور في محلول اليكتروليت يعتمد على تركيز او فعالية ايونات معينة ، فانه يمكن استخدام قياسات الجهد ككاشف في التحليل الحجمي ، فمثلاً في حالة الخلية الجلفانية التالية :



سيكون لها جهد يعتمد على تركيز ايونات الفضة ، فاذا اضيف محلول قياسي من كلوريد الصوديوم الى نترات الفضة فان جهد الخلية يتغير ، ويكون التعبير بطيئاً عند بدء المعايرة وذلك لأن التغير في الجهد القطبي يعتمد على كمية النسبية من ايونات الفضة المترسبة وعندما تقترب كمية الكلوريد المضافة من نقطة التكافؤ فان المقدار النسبي من ايونات الفضة التي تترسب بكل قطرة من محلول الكلوريد يزداد بسرعة ، ويتبع هذه الزيادة تغير سريع في القوة الدافعة الكهربائية ، وبعد انتهاء عملية الترسيب ، فان اضافة زيادة ايون الكلوريد لا تعمل على تغير الجهد الا ببطء ، فاذا رسمنا القوة الدافعة الكهربائية مقابل حجم المحلول القياسي لايونات الكلور المضافة فاننا نحصل على منحنى يشبه (الشكل رقم ١٢ أ) وفيه تعبر الانقلاب على المنحنى عن نقطة النهاية .

ويمكن كذلك اجراء معايرة محاليل الاحماض بواسطة القلويات باستخدام قطب الهيدروجين المغمور في المحلول الحامض ، كما

يمكن اجراء معايرة جهدية لمحلول ملح حديدوز بواسطة البيكرومات ، وذلك باستخدام قطب بلاتيني لامع ، اعتماداً على ان جهد التأكسد – اختزال يعتمد على تركيز كل من المواد المختزلة والمؤكسدة .

ومن الاقطاب المناسبة لاستخدامها في معايرات التأكسد والاختزال اقطاب البلاتين اللامعة والتنجستين ويمكن اجراء عدد كبير من المعايير بالطريقة الجهدية .

وفي حالة معايرات التادل يتوقف تغير الجهد على تغير الرقم الهيدروجيني اثناء المعايرة ، وكما لاظنا في حالة الترسيب لا يتغير ميل المنحنى تغيراً يذكر في بداية المعايرة لان الرقم الهيدروجيني يتغير ببطء باضافة المادة المعايرة ، ولكن التغير يصبح حاداً ويتخذ نهايته العظمى عند نقطة التكافؤ ، وبعد هذه النقطة ينقص ميل المنحنى نقصاناً واضحاً ولا تتغير قيم كل من الرقم الهيدروجيني او الجهد تغيراً اصـ يذكر ، باستمرار اضافة المادة المعايرة ومن ثم فان هذه المنحنيات تعتبر ذات فائدة عظـى في تحديد نقطة التعادل برسم مقابل متوسط الحجم فنحصل على منحنى على شكل حرف مقلوب شكل ويمثل الحجم المقابل لنقطة النهاية العظمى نقطة التعادل .

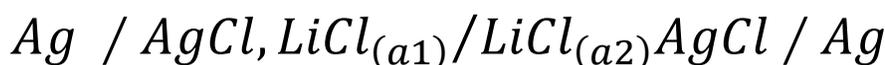
ففي معايرة الاحماض والقواعد يحدث التغير الحاد في الجهد عندما يتغير الرقم الهيدروجيني للمحلول من الناحية الحامضية (او القاعدية) وهذا التغيير يتبعه تغير في الجهد الكهربائي دون شك ويعتمد مدى هذا التغيير على الكسر النسبي المعايير من الحمض او القاعدة .

وفي حالة معايرات اتأكسد – الاختزال يحدث التغير في الجهد عند نقطة التعادل نتيجة لتغير نظم التأكسد – الاختزال قبل بدء المعايرة ونهايتها ، ومن الواضح يجب ان يختلف جهد النظام المعايير عن

النظام المعايير اختلافاً واضحاً يسمح بحدوث التغير الحاد عند نقطة التكافؤ .

٧-تقدير الاحمال الايونية :

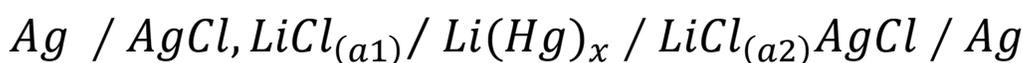
سبق ان ذكرنا ان القوة الدافعة الكهربائية لخلية ذات حمل ايوني مثل :



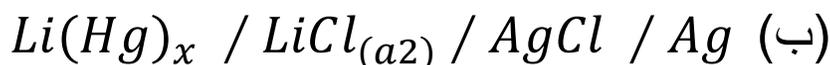
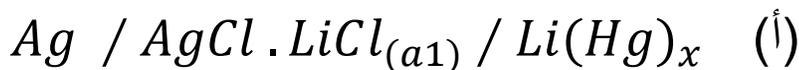
حيث تكون الاقطاب انعكاسية بالنسبة لايون الكلوريد ، يمكن حسابها من المعادلة :

$$E_t = \frac{2Uc}{Uc + Ua} \cdot \frac{RT}{F} \ln \frac{a_2}{a_1}$$

الا انه يمكن تحويل هذه الخلية الى خلية عديمة الحمل ، وذلك بادماج مملغم ليثيوم بين محلولي كلوريد الليثيوم ، وفي هذه الخلية لا ينتقل كلوريد الليثيوم من احد نصفي الخلية الى الاخر عندما يسحب تيار من اخلية .ويمكن مثل هذه الخلية هكذا :



وتعتبر هذه الخلية مكونة من خليتين هما :



وتكون القوة الدافعة الكهربائية للخلية مساوية للفرق بين القوتين الدافعتين الكهربائيتين للخليتين المنبسطتين أ ، ب

فجهد الخلية أ هو $E_2 = E_{AgCl}(a_2)^{-Li(Hg)}x(a_2)$

وجهد الخلية ب هو $E_1 = E_{AgCl}(a_1)^{-Li(Hg)}x(a_1)$

وتكون القوة الدافعة الكهربية مساوية

$$E_{Cell} = E_2 - E_1 = \frac{2RT}{F} \ln \frac{a_2}{a_1}$$

فاذا قدرت القوة الدافعة الكهربية للخلية ذات الحمل والقوة الدافعة الكهربية للخلية عديمة الحمل E ، فإنه يمكن حساب الحمل الايوني من العلاقة :

$$\begin{aligned} \frac{E_1}{E} &= \frac{2Uc}{Uc + Ua} \cdot \frac{RT}{F} \ln \frac{a_2}{a_1} / \frac{2RT}{F} \ln \frac{a_2}{a_1} \\ &= \frac{2Uc}{Uc + Ua} = t_+ \end{aligned}$$

وبطرح قيم t_+ (الحمل الايوني للكاثيون) من الواحد الصحيح نحصل على قيمة (الحمل الايوني للانيون) ويعطي الجدول التالي قيم الحمل الايوني المحسوبة من القوة الدافعة الكهربية والمقدرة بطريقة هتورف

جدول رقم (٣)

حمل الكاثيون بطريقة هتورف	$\frac{E_t}{E} = t_+$	E ملليفولت	E ملليفولت	نسبة التركيز $\frac{a_2}{a_1}$
٠,٣٠٤	٠,٣٠٤	٣٥,٤٣	١١٦,٥	٠,١:١
٠,٣٢٠	٠,٣١٧	٣٥,٢١	١١١,٢	٠,٠٣:٠,٣
-	٠,٣٤٣	٣٩,٠٥	١١٤	٠,٠٠١:٠,٠١

٨- تقدير معامل الفعالية :

يمكن التعبير عن القوة الدافعة الكهروكيميائية لخلية عديمة الحمل بالعلاقة التي سبق ذكرها وهي في الحالة اليكتروليت احادي - احادي التكافؤ :

$$1) E = \frac{2RT}{F} \ln \frac{a_2}{a_1}$$

حيث تشير a_2 ، a_1 الى الجذر التربيعي لحاصل ضرب فعالية الانيون والكاتيون ، ولكن اذا اخذنا في الاعتبار تركيز كل من الانيون والكاتيون فان العلاقة تصبح :

$$2) E = \frac{RT}{F} \ln \frac{a_2 + a_{2-}}{a_1 + a_{1-}}$$

حيث

$$3) a = a_{\pm} = \sqrt{a_1 \cdot a_{-}} = Y_C$$

وبالتعويض عن هذا التعبير في المعادلة ٢ نحصل على :

$$E = \frac{2.303RT}{F} \log \frac{Y_2^2 C_2^2}{Y_1^2 C_1^2} = \frac{2 \times 2.303}{F} \log \frac{Y_2 C_2}{Y_1 C_1}$$
$$= 0.1183 \log \frac{Y_2 C_2}{Y_1 C_1}$$

وعندما تقترب قيمة C_1 من الصفر اي عندما يكون المحلول مخففاً جداً فان Y_1 تقترب من الواحد الصحيح وتصبح المعادلة هكذا :

$$E = 0.1183 \log \frac{Y_2 C_2}{C_1}$$

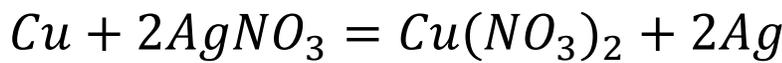
وبهذه الطريقة يمكن تقدير معامل الفعالية الالكتروليت عند تركيزات مختلفة ، ومن النتائج التي حصل عليها وجد ان معامل الفعالية للالكتروليت ينقص بزيادة التركيز ثم يمر خلال نهاية صغرى يزداد بعدها ، ويتضح هذا التغيير من القيم المدونة في الجدول التالي ، كما انه يمكن تعيين معامل فعالية الالكتروليتات حال وجود الالكتروليتات اخرى :

جدول رقم (٤)

التركيز جزيئي جرامي	٠,٠١	٠,٠٥	٠,٢	٠,٥	١	٣	٤
معامل فعالية LiCl	٠,٩١	٠,٨١٩	٠,٧٧٩	٠,٧٢٥	٠,٧٥٧	١,١٧٤	١,٥٥٤
معامل فعالية Hcl	٠,٩٤	٠,٨٢٩	٠,٧٩٦	٠,٧٥٧	٠,٨١	١,٣٢٠	١,٧٦٣

٩- حساب تركيز ايونات الفلز بعد ترسيبه من محلول احد املاحه بفلز اخر :

اذا غمرت قطعة من النحاس في محلول نترات الفضة فان فلز الفضة يترسب تبعاً للمعادلة :



وعندما يستتب الاتزان بين فلز النحاس وايونات الفضة في المحلول ، فان الجهد القطبي للفلزين يكون واحداً ، ويمكن تفسير ما يحدث على اساس ان فلزي الفضة والنحاس ، مع ايوناتهما في المحلول ، يمر بينهما تيار كهربائي يعمل على ان يستمر النحاس في الذوبان وتستمر الفضة في الترسيب حتى تصبح القوة الدافعة الكهربائية صفراً ، ويمكن الربط بين الجهد :

$$E_{(Ag)} = E_{\circ(Ag)} + 0.058 \log[Ag^+]$$

$$E_{(Cu)} = E_{\circ(Cu)} + \frac{0.058}{2} \log[Cu^{+2}]$$

وبالتعويض عن E_{\circ} في كلتا المعادلتين نحصل على :

$$E_{(Ag)} = 0.799 + 0.058 \log[Ag^+]$$

$$E_{(Cu)} = 0.345 + \frac{0.058}{2} \log[Cu^{+2}]$$

وعند الاتزان يتساوى جهداً نصفي الخلية ومن ثم فان :

$$0.799 + 0.058 \log[Ag^+] = 0.345 + 0.029 \log[Cu^{+2}]$$

ومن هذه العلاقة نجد ان :

$$0.058 \log(Ag^+) - \frac{0.058}{2} \log[Cu^{+2}] = -0.454$$

$$0.058 \log(Ag^+) - 0.058 \log \sqrt{[Cu^{+2}]} = -0.454$$

$$\therefore \log \frac{(Ag^+)}{\sqrt{(Cu^{+2})}} = \frac{-0.454}{0.058} = -7.8$$

ومن هذه القيمة يتضح ان تركيز ايونات النحاس في المحلول النهائي يكون اكبر بكثير من تركيز ايونات الفضة ، فاذا كان تركيز ايونات الفضة في المحلول الابتدائي هو جزئ جرامي في اللتر فان تركيز ايونات النحاس بعد التفاعل سوف يكون $1/2$ جزئ جرامي / لتر لان كل ايونين من الفضة يترسبان بواسطة ذرة واحدة من النحاس ، ومن ثم فان :

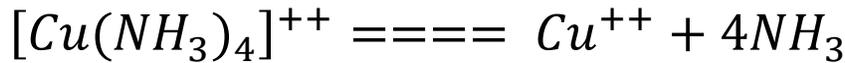
$$\log \frac{(Ag^+)}{\sqrt{0.5}} = -7.8 [Ag^+] = \sqrt{0.5} \times 10^{-7-8} = 2.1 \times 10^{-8}$$

٩-الكشف عن تكوين الايونات المترابطة :

اذا كان لدينا محلول لمترابك مثل $[Cu(NH_3)_4] SO_4$ فان هذا الملح يتأين في المحلول تبعاً لمعادلة :



ولكن الكاتيون المترابك نفسه سوف يتفكك هو الآخر جزئياً تبعاً للمعادلة :



فبينما تمثل المعادلة ١ حالة تأين تام فان المعادلة ٢ تمثل حالة الاتزان بين الايون المترابك ونواتج التفكك ، ومن ثم فانه يمكن

تطبيق قانون فعل الكتلة على حالة الاتزان هذه حيث :

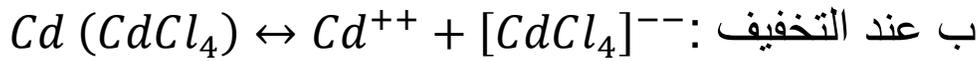
$$\frac{[Cu^{++}][NH_3]^4}{[Cu(NH_3)_4]^{++}} = K$$

وهكذا يمكن حاب ثابت التفكك لهذا المتراكب بمعرفة تركيز ايونات النحاس في المحلول ، والتركيز الكلي للنحاس ، ويمكن قياس تركيز ايونات النحاس في المحلول بواسطة قطب من النحاس ، وذلك بادماج المتراكب وقطب النحاس في خلية تركيز كالتالي سبق وصفها في التطبيق رقم ٣ صفحة او بادماج نصف الخلية المكونة من قطب النحاس والمحلول والمتراكب في خلية جلفانية تشتمل على قطب اكالوميل او قطب كبريتات زئبقوز .

ومن الواضح من هذه القياسات ان جهد قطب النحاس في المحلول المتراكب سيكون اقل بكثير من جهد قطب ن اخر مغمور في محلول يحتوي على ايونات نحاس بسيطة ، يكون تركيزها مساوياً التركيز الكلي للنحاس في محلول المتراكب ، ذلك لان القطب لن يستجيب في حالة المحلول المتراكب الا لايونات النحاس الناتجة من تفكك المتراكب ، ولكنه في المحلول البسيط سيستجيب لجميع ايونات النحاس (باهمال معامل الفعالية) .

فاذا كان لدينا محلولاً وارداً الكشف عن وجود متراكب النحاسيك فيه مثلاً ، فيجب اولاً ان نقيس الجهد الكهربائي لقطب النحاس فيه ثم نحسب تركيز النحاس باستخدام معادلة نرنست ، بعد ذلك يقارن هذا التركيز بتركيز النحاس الكلي في المحلول المقدر بطريقة تحليلية فان تساوت القيمتان ددل ذلك على عدم

وجود ايونات مترابكة ، اما اذا كان التركيز المحسوب اقل من التركيز الكلي للنحاس في المحلول فان ذلك يؤكد وجود ايونات النحاس مترابكة ، ويمكن معرفة ما اذا كان محلولان يكونان عند خلطهما ايونات مترابكة ام لا ، بأن يقاس الجهد الكهربائي لقطب للايونات في احد المحلولين قبل الخلط وبعد ، فاذا لم يلاحظ تغير في الجهد الكهربائي (مع مراعاة حفظ التركيز ثابتاً قبل الخلط وبعد ، فاذا هذا يدل على عدم تكوين مترابكات ، اما اذا كان جهد القطب بعد الخلط اقل من قيمته قبل الخلط ، فان ذلك يدل على حدوث تراكب في المحلول ، مثال ذلك عند قياس الجهد الكهربائي للنحاس في محلول النحاس قبل وبعد اضافة هيدروكسيد الامونيوم ، ويمكن ملاحظة اهمية القوة الدافعة الكهربائية في الحالات التي يتكون فيها مترابكات ذاتية ، كما يحدث في حالة هاليدات الكاديوم ، حيث تتكون هذه المترابكات في حالة الهاليدات المركزة ولكنها تتفكك بالتخفيف مثال ذلك :



فاذا غمر قطب الكاديوم في محلول مركز لكوريد الكاديوم ذو تركيز معلوم ، وقيس الجهد الكهربائي له فان قيمة التركيز المحسوبة من هذا الجهد بتطبيق معادلة نرنست تكون اقل من التركيز التحليلي للكاديوم .

واذا خففنا محلول الكاديوم بالتدريج فاننا نلاحظ ان قيم التركيز المقيس بالطريقة الكهربائية تقترب بالتدريج من قيمة التركيز التحليلي ، وعند تخفيف معين نلاحظ تغيراً ملحوظاً في

القوة الدافعة الكهربية ويصبح تركيز المحلول المقيس بالطريقة الكهربية مساوياً للتركيز التحليلي .

وإذا رسمنا منحنى بيانياً ييمثل تغير القوة الدافعة الكهربية مع التركيز نلاحظ حدوث تغير مفاجئ في ميل المنحنى ، ومثل ذلك التغير لا يحدث في الأحوال العادية التي لا تتضمن تكوين المتراكبات ، وتوضح هذه الحقائق من شكل ١٣ حيث يمثّل المنحنى أ القيم المقيسة للجهد الكهربي ، أما المنحنى ب فيمثّل قيم الجهد المحسوبة من معادلة نرنست عند التركيزات المختلفة لأيون الكاديوم ، ومن الواضح انه بالإضافة الى التغير المفاجئ في ميل المنحنى ب فان قيمة الجهد الكهربي تكون اقل من الجهد الكهربي للقيم المحسوبة (المنحنى أ) على اساس التركيز التحليلي .

وهناك طريقة اخرى يمكن بواسطتها الكشف عن تكوين المتراكبات وذلك بعمل خلايا تركيز الموضحة فيما يلي :



مثل هذه الخلية تكون ذات قوة دافعة كهربية = صفر ، وعندما يكون تركيز ايونات القصدير متساو في نصي خلية ، فاذا قل تركيز ايونات القصدير في احد نصفي الخلية مر تيار كهربي في الخلية واصبحت لها قوة دافعة كهربية .

ولسنا في حاجة الان لانقاص التركيز بالتخفيف فقد سبق الكلام عنه ، ولكن اذا دخل ايون القصدير في متراكب فان تركيز الايونات السائبة التي يستجيب لها قطب القصدير سوف ينقص ، ويحدث ذلك اذا اضيف الى احد نصفي الخلية أ محلولاً مركزاً من حينما نلاحظ مرور تيار كهربي في الخلية يكون

اتجاهه من القطب ب في الدائرة الخارجية الى القطب أ ويمر التيار الاليكتروني طبعاً في الاتجاه المضاد وهذا يدل على ان تركيز المحلول في أ قد اصبح اقل منه في ب ، وهذا يرجع دون شك الى دخول ايونات القصديروز في متراكب مثل عند اتحاد كلوريد القصديروز مع حمض الهيدروكلوريك .

كما انه امكن بواسطة القوة الدافعة الكهربائية معرفة تركيب ايون الزئبقوز ، فهذا الايون يرمز له خطأ بالرمز في حين ان الرمز الحقيقي له هو فعند قياس القوة الدافعة الكهربائية للخلية :



وطبق القانون

$$E = \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_2}{a_1}$$

حيث a_1 و a_2 وجد ان ولا يصح تفسير ذلك على اساس ان ايون الزئبقوز ثنائي التكافؤ ولكن الذي يحدث هو ان كل ايونين من Hg^+ يتحدان لتكوين الايون المزدوج Hg_2^{+2} .

التحليل الكهربائي والاستقطاب

سبق ان اوضحنا انه اذا كان لدينا قطب انعكاسي في حالة اتزان ، فان ترسيب الايونات على سطح القطب وذوبانها منه يحدثان بنفس السرعة ، وبذلك يكون التيار المار مساوياً للصفر

، اي لا يمر تيار على الاطلاق ، فاذا مر تيار كهربائي من مصدر خارجي للجهد ، فان حالة الاتزان تختل ويسمى هذا الاختلال في حالة الاتزان والمصحوبه بمرور تيار بالاستقطاب الكهربائي ، ويعرف القطب في هذه الحالة بانه سي مستقطب وتبعاً للاراء الحديثة يحدث الاستقطاب نتيجة لبطء عملية واحدة او اكثر من العمليات التي تحدث عند القطب ترسيب او تكوين الايونات .

ويعتمد نوع الاستقطاب على طبيعة العملية البطيئة ، ويقال للاقطاب المستقطبة عادة بأنها غير انعكاسية ، وتكون هذه الظاهرة ناتجة عن طور او اخر من اطوار العملية ، فهناك نوع بسيط من الاستقطاب راجع اساساً الى بطء انتشار الايونات في المحاليل ، ومنها ما ينتج من اختلاف التركيز ، مثال ذلك عندما يدوب فلز مصعدياً يزداد تركيز ايوناته بالقرب من سطحه بينما يحدث نقص مناظر بالقرب من المهبط حيث تترسب الايونات على سطح القطب ، وهناك بعض المواد التي تعمل على ازالة الاستقطاب ، وتسمى بمزيلات الاستقطاب ، ومن امثلتها المواد المؤكسدة التي تزيل اسستقطاب الهيدروجين ، وذلك في الحالات التي يتصاعد فيها غاز الهيدروجين على المهبط .

جهد الانحلال

اذا كان لدينا قطبان من النحاس مغموسان في محلول كبريتات نحاس كما هو الحال في الكولومتر النحاسي ، ثم وصلناهما ببطارية فاننا نلاحظ ان اية قوة دافعة كهربائية مهما كانت صغيرة سوف تحدث تحليلاً كهربائياً ، اما اذا استخدمت صفيحتان من البلاتين فاننا نلاحظ انه لا يحدث تحليل كهربائي

ملحوظ حتى تصبح القوة الدافعة الكهربائية ذات قيمة معينة تسمى جهد الانحلال ، ويمكن قياس جهد الانحلال باستخدام الجهاز الموضح بالرسم .

ويتركب هذا الجهاز من بطارية ب يمكن الحصول منها على القوة الدافعة الكهربائية المتغيرة التي تؤثر على الاقطاب ، وهذه البطارية متصلة بطرفي مقاومة م يحدث خلالها فرق في الجهد اما فهو فولتميتر يسجل فرق الجهد المؤثر على الاقطاب ، اميتر يستخدم لقياس التيار المار في الخلية ، وعندما تقفل الدائرة يمر تيار ثابت في الخلية ، فاذا رسم هذا التيار ضد فرق الجهد نحصل على منحنى كالممثل في الشكل .

وبالمثل اذا غمست صفيحتان صغيرتان من البلاتين الاملس في محلول مخفف من حمض الكبريتيك ثم زادت القوة الدافعة الكهربائية المؤثرة على الاقطاب بالتدريج ، وقيس التيار الذي يمر في المحلول في كل حالة حتى يبدأ لمحلول في التحليل ، فاننا نحصل على منحنى مماثل لذلك المبين في شكل ١٥ ، ومن هذا المنحنى يتضح انه لا بد من استخدام جهد عالي قبل ان يمر التيار بطلاقة خلال الخلية ، ويسمى الجهد المستخدم عند النقطة د بجهد الانحلال للمحلول الذي يجري تحليله على قطب معين ، وعند هذه النقطة عادة يمكن ملاحظة صعود فقاقيع غاز الاكسجين و الهيدروجين بانتظام .

ويجدر بنا ان نشير الى انه لا يمكن تحديد قيمة الجهد للانحلال بدقة باستخدام المنحنى الموضح في شكل ١٥ ولو ان هذا الجهد ليس له اي معنى من الوجة النظرية .

ولكن على الرغم من ذلك فان جهد الانحلال مفيد من الناحية العملية لانه يعطي فكرة تقريبية عن اقل قوة دافعة كهربائية يجب التأثير بواسطتها علة محلول معين حال غياب مزيل للاستقطاب كي يمر في المحلول تيار ذو شدة ملحوظة ، وهذا الجهد يمثل مجموع الجهود التي يلزم الوصول اليها عند القطبين قبل ان تكون سرعة عمليات ترسيب الايونات اكبر بكثير من سرعة التفاعلات الانعكاسية الحادثة عند الاقطاب ، وقد قام لوللانك عام ١٨٩٣-١٨٩٣ بدراسة منظمة لجهد الانحلال (للمحاليل المائية) ويوضح الجدول بعضاً من النتائج التي حصل عليها هذا العالم باستخدام اقطاب من البلاتين الاملس .

جدول : جهود الانحلال للاحماض والقواعد في المحاليل المائية

ومن هذه البيانات يتبين ان قيمة جهد الانحلال تقرب من ١,٧ فولت ، ومن ثم فقد استنتج لوللانك ان نفس العمليات الالكتروليزية تحدث عند الاقطاب في كل حالة وحيث ان العملية الوحيدة التي يمكن ان تكون عامة في المحاليل المائية لاحماض والقواعد هي انفصال ايونات الهيدروجين عند المهبط وايونات الهيدروكسيل عند المصعد لتكوين غازي الهيدروجين والاكسجين على الترتيب ، فان جهد الانحلال هذا يمثل تصاعد الهيدروجين عند المهبط والاكسجين عند المصعد ، ومن هذا يتضح انه بالرغم من ان التيار ينتقل بواسطة جميع الايونات الموجودة في المحلول ، فان بعض الايونات (لا يلزم ان تكون هي التي توجد بكثرة) هي التي تترسب فقط عند الاقطاب ، فمثلاً في محلول الصودا الكاوية ينتقل التيار الى المهبط بواسطة ايونات الصوديوم فقط ، ولكن على الرغم من ذلك فان ايونات

الهيدروجين هي التي تنفصل على قطب البلاتيني (على الاقل)

ويمكن حساب جهد الانحلال للاحماض والقواعد على اساس ان ناتج التحليل هما الهيدروجين عند المهبط والاكسجين عند المصعد من حقيقة مؤادها ان القوة الدافعة الكهربائية التي تكفي لتمام هذه العملية لابد ان تكون القوة الدافعة الكهربائية لخلية الاكسجين والهيدروجين .

ويعبر التفاعل في هذه الخلية عن تكوين الماء من الهيدروجين والاكسجين هكذا :

كما ان القوة الدافعة الكهربائية لابد ان تعبر عن التغير في الطاقة الحرة لهذا التفاعل ، وتكون تبعاً لذلك غير متأثرة بطبيعة المحلول ، الا منحيت تأثر الطاقة الحرة للماء بالمادة المذابة ، ويكون هذا التأثير تافهاً في حالة المحاليل المخففة .

هذا وقد اشرنا من قبل الى السلوك الشاذ لقطب الاكسجين ، ومن ثم فقد حسبت القوة الدافعة الكهربائية لهذه الخلية من التغير في الطاقة الحرة للتفاعل المقيسة بطريقة مختلفة فوجد انها ١،٢٢ فولت ، الا ان القيم العملية تتراوح بين ٠،٠٤ و ١،١٤ ولكن القيمة العملية التي تمثل جهد التفكك للاحماض والقواعد التي تبلغ ١،٧ فولت ، ويرجع الفرق بين القيمة النظرية والقيم العملية الى فوق جهود الاكسجين والهيدروجين على اقطاب البلاتين وهكذا .

القيمة النظرية للجهد = ١،٢٢

فرق جهد الاكسجين = ٠،٤٤

فرق جهد الهيدروجين = ٠،٠٤

إذا جهد الانحلال المقيس = ١،٧٠

ويوضح الدول رقم ٦ جهود الانحلال للمحاليل المائية لبعض
الأملاح وهي تحدث فيما بينها ، خلافا لما لوحظ في حالة
محاليل الأحماض نظراً لاختلاف العمليات التي تحدث في كل
منها نتيجة لاختلاف الأيونات المنفصلة ، وعلى الرغم من أن
قيمة جهد الانحلال ليست قيمة محددة إلا أنها تفيد في معرفة
الجهد الذي سوف يحدث عنده التحليل ، يلزم دراسة الظواهر
التي تحدث عند الأقطاب أثناء مرور التيار في الخلية .

اتقطاب الأقطاب

إذا مر تيار متوسط الشدة خلال قطب انعكاسي مثل قطب
الكالوميل ، فإن الجهد لا يزاح إلا بمقدار قليل عن قيمته
الانعكاسية ، مثل عهدا القطب يقال أنه غير قابل للاستقطاب ،
أما إذا ازاح فرق الجهد (عن قيمته التي تشاهد عندما تكون
الدائرة مفتوحة) بمرور تيار كهربائي .

كما يحدث في كثير من الأحيان ، فإن القطب يقال أنه قابل
للاستقطاب وفي بعض الأحيان يحدث الاستقطاب نتيجة لتغير
تركيز المادة التي يتوقف عليها جهد القطب في المنطقة القريبة
منه فقط .

فمثلاً إذا حللنا محلولاً من نترات الفضة بقطبين من الفضة فإن
الفضة تترسب عند المهبط وتذوب عند المصعد .

ولما كان الانتشار في المحلول بطيئاً نسبياً فإن المحلول بالقرب
من المهبط بعد فترة من التحليل يصبح فقيراً في أيونات الفضة

، ولكن العكس يحدث بالقرب من المصعد ونتيجة لهذا الخلاف ، في التركيز يحدث فرق في الجهد بين القطبين ، ومثل هذا النوع من الاستقطاب يمكن التخلص منه بتقليب المحلول .

ويحدث الاستقطاب ايضاً في الحالات التي لا تحدث فيها تغير في التركيز نتيجة لعدم اماكن حدوث التفاعل القطبي حتى نصل الى قيمة معينة للجهد .

ويمكن تتبع جهد القطب اثناء مرور التيار باستخدام الجهاز المبين بالشكل

وذلك بادماج قطب قياسي في المحلول " لانه يمكن حينئذ قياس فرق الجهد بين هذا القطب واح د اقطاب التحليل الكهربائي واثناء مرور التيار ، وذلك باستخدام مقياس الجهد (بوتنشيومتر) ويكون من الصعب حفظ التيار المستخدم في عملية التحليل ثابتاً تحت هذه الظروف، وحيث انه من المرغوب فيه ملاحظة جهد القطب عند ثبوت الالتيار ، فانه من الاسلم ان نستخدم الجهاز الموضح في شكل ١٦ وفيه يستمد التيار من البطارية عالية الجهد (ويمكن ان نستخدم لهذا الغرض بطارية جافة جهدها ١٠٠ فولت) متصلة على التوالي مع مقاومة م وفي هذه الحالة لا يتأثر التيار المار الا تأثيراً طفيفاً بتغير مقاومة المحلول او فرق الجهد بين القطبين ، ولكي لا يدخل في قياس الجهد ، فرق الجهد الحادث نتيجة لمرور التيار الكهربائي خلال المحلول فانه يفضل ان تجلب فتحة الانبوبة المتصلة بالقطب القياسي بالقرب من سطح القطب تحت الاختبار .

ويكون فرق الجهد الكلي بين قطبي خلية اليكتروليتيية اثناء مرور التيار مساوياً لفرق الجهد بين القطبين مضافاً اليه فرق الجهد

الناشئ عند مرور التيار في الاليكتروليت فمثلاً اذا كان ، هما جهد القطبين المقيمان تجاه قطب قياسي ، بحيث لا يكون هناك فرق في الجهد نتيجة لمرور التيار في المحلول فان قيمة فرق الجهد الكلي بين الاقطاب المقيس بواسطة فولتمتر متصل بينهما وهو تكون :

ذلك لانه اذا كانت هو التيار هي مقاومة الاليكتروليت فان يكون فرق الجهد الناشئ عند مرور التيار في الاليكتروليت .

ترسيب الفلزات على المهبط

وجد لوبلانك ان ترسيب فلز من محلول على المهبط يحدث عند نفس الجهد الذي ينشأ بين الفلز وهذا المحلول ، فمثلاً يكون جهد المهبط عندما يبدأ الكادميوم في الترسيب من محلول كبريتات الكدميوم هو -0,72 فولت تجاه قطب الكالوميل ، بينما يكون جهد الكدميوم في نفس المحلول هو -0,7 فولت .

جهد المهبط

- 1-1 خارصين – كبريتات خارصين عياري
- 2-حديد – كبريتات حديدوز عياري +0,5% حمض يوريك .
- 3-نيكل – كلوريد النيكل 0,5 حمض يوريك كدميوم – كبريتات كدميوم عياري
- 4-كوبلت – كبريتات كوبلت 0,5 + حمض يوريك
- 5-نحاس – كبريتات نحاس عشر عياري
- 6-نحاس – كبريتات نحاس عياري
- 7-زئبق – نترات زئبقوز عياري 0,66 + حمض نثريك عشر عياري .

ولا يحدث الترسيب على الاطلاق الا عندما نصل الى الجهد الترسيب ، وقد حاول لوبلانك قياس كمية الفلز التي تترسب على القطب البلاتيني قبل ان يعطي القطب الجهد الخاص بالفلز ، فوجد ان هذه الكمية صغيرة جداً اذ ربما تبلغ سمكها بضع ذرات ، ويوضح شكل ١٧ منحنيات تغير جهد المهبط مع التيار اثناء التحليل الكهربائي لبعض محاليل الفلزات ، هذا ويجب ان نعلم ان الجهد القطبي للفلز ينقص بمقدار ك و / ن او $0,0058$ فولت لكل نقص قدره عشرة مرات في تركيز الايون في المحلول وهذه الحقائق ذات اهمية في فصل الفلزات بالترسيب الكهربائي .

فمثلاً عندما يحلل محلول يحتوي على جزئ جرامي من الخارصين والكاديوم كهربائياً ، فان الكاديوم يبدأ في الترسيب عند المهبط حينما يكون الجهد ج يد - $0,4$ فولت ، ولكما نقص تركيز ايون الكاديوم الى العشر نقص جهد القطب بمقدار $0,029$ فولت ، ويبدأ الخارصين في الترسيب عند $0,76$ فولت ، ومن ثم فان تركيز ايونات الكاديوم حينما نصل الى جهد ترسيب الخارصين ينقص بمقدار $0,029/136$ في $10 = 124$ مرة من هذه القيمة يتضح انه يمكن اجراء فصل تام للكاديوم عند الخارصين .

ولكي نحصل على فصل تام للعنصرين يجب ان يكون الفرق بين جهدي الانحلال $0,2$ فولت على الاقل ، وتؤدي اضافة مادة تعمل ايونات متراكبة مع ايونات احد الفلزين الى انقاص الجهد الكهربائي لهذا الفلز بمقدار كبير ، فمثلاً يكون الجهد الكهربائي لقطب الفضة في محلول عياري من نترات الفضة هو $0,8$ فولت ولكنه - $0,5$ فولت عند اضافة جزئ جرامي من سيانيد البوتاسيوم ، ومن هذا يتضح انه يمكن باضافة مواد مناسبة

اجراء عمليات فصل لا يمكن اجراؤها بدون اضافة هذه تالمواد ويكون فصلها غير تام .

فوق الجهد الحادث اثناء ترسيب الفلزات :

تبين دراسات فوق الجهد اثناء الترسيب المهبطي للفلزات ان هذا الترسيب يحدث بفوق جهد صغير نسبياً ، وتمشيأمع النواحي النظرية لا يبدأ ترسيب الفلزات على المهبط الا اذا تخطينا جهد الفلز في المحلول الذي يحدث منه الترسيب ، وبعد ذلك يرتفع جهد الفلز ببطء بارتفاع شدة التيار ، مما يوضح وجود بعض الاستقطاب ولكن فرق الجهد نادراً ما يزيد على بضع اجزاء من العشرة من الفولت ، عند القيم العالية لشدة التيار ، وتختلف قيم فوق الجهد من فلز الى اخر ، فأقطاب الخارصين والنحاس والكاديوم مثلاً تعطي فوق جهود منخفضة جداً ، في حين ان فلزات مجموعة الحديد وهي الحديد والكوبلت والنيكل يكون ترسيبها مصحوباً بفوق جهوداً اعلى بكثير ، والسبب في حدوث فوق الجهود للفلزات غير معروف .

وقد اقترحت عدة نظريات ولكن المعلومات المعروفة لا تكفي للمفاضلة بينها ويخلف فوق جهد الفلز تبعاً للملح الذي يجري منه الترسيب اختلافاً طفيفاً تبعاً للانيون المرافق ، كما انه كما انه يتأثر بوجود الاحماض والمواد العروية او المواد المضافة ويزداد فوق الجهد للفلزات عندما تترسب هذه الفلزات من المحاليل المحتوية على متراكبات كما يحدث عند ترسيب الفضة من محلول ارجنتوسيانيد الفضة بدلاً من نترات الفضة .

انفصال الهيدروجين عند المهبط :

ينطلق الهيدروجين على قطب البلاتين الاسفنجي تقريباً عند الجهد الانعكاسي لقطب الهيدروجين في المحلول الذي يجري فيه التحليل ، ولكن عند استخدام اقطاب اخرى فانه يلزم الوصول الى جهود اكثر سالبية لكي يتصاعد الهيدروجين ، ويسمى الفرق بين الجهد الانعكاسي للهيدروجين وجهد الانحلال في نفس المحلول بفوق الجهد للهيدروجين ، ويمكن قياس قيمة تقريبية لفوق جهد الهيدروجين بملاحظة جهد المبدول عندما يشير منحني التير - جهد الى حدوث تحليل كهربائي واضح .

كما يمكن استخدام قطب صغير جداً وقياس الجهد الذي ينشأ عندما يلاحظ ظهور فقاعات غازية على القطب ، وقد استخدم كون وانتبرج الطريقة الاولى اما الطريقة الثانية فقد استخدمها كاسباري ، ويبين الدول التالي القيم التي حصل عليها كل منهما ، وهذه القيم على الرغم من انها ليست صحيحة تماماً انها تعطي فكرة عن مقدار فوق الجهد للهيدروجين على الفلزات المختلفة .

جدول (فوق جهود الهيدروجين)

القطب	قيم كون واد نيرج	قيم كاسباري
البلاتين الاسفنجي	صفر	٠,٠٠٥
البلاتين الاملس	-	٠,٠٩
الحديد	٠,٠٣	٠,٠٨
الفضة	٠,٠٧	٠,١٥
النيكل	٠,١٤	٠,٢١
النحاس	٠,١٩	٠,٢٣
القصدير	-	٠,٥٣
الرصاص	٠,٣٦	٠,٦٤
الخارصين	-	٠,٧٠
الزئبق	٠,٤٤	٠,٧٨

من هذه القيم وقيم تجريبية غيرها يلاحظ انه عند قطب البلاتين المبلتن وعند شدة تيار تساوي صفر يكون فوق الجهد الهيدروجين صفراً ، لان هذه الظروف هي تلك التي يسلك عندها قطب الهيدروجين سلوكاً انعكاسياً .

ويزداد فوق الجهد الجهد بازدياد شدة التيار ، ولكن فوق الجهد لا يكون بأي حال من الاحوال كبيراً عند قطب البلاتين المبلتن ، ففي الحقيقة تكون قيمة فوق الجهد ٠,٥ فولت عند درجة ٢٥ م باستخدام تيار شدته ١,٥ امبير لكل سم^٢ ، اما اذا استخدمت مهابط اخرى فان فوق الجهد يكون اكبر كثيراً كما هو مبين في الشكل ١٨ ، وحصلنا على هذه النتائج في حمض الكبريتيك عند

درجة ٢٥ م وتبين ان فوق الجهد يكون صغيراً كذلك عند قطب
البلاتين الاملس عند شدات التيار الصغيرة .

ولكنه يزيد بالتدرج بزيادة شدة التيار ليقترب من قيمة محددة
عند التيارات المرتفعة .

وتنطبق هذه الحقائق في حالة اقطاب الذهب والجرافيت والتيلور
واللاديوم ، اما اقطاب الفضة والزنبق والبرزموت والكدميوم
والقصدير والحديد والنيكل والزنك والرصاص فيكون فوق
الجهد عندها مرتفعاً حتى عند تيار قدره صفر .

ومن ثم فان مثل هذه الاقطاب لا يمكن ان تسلك مسلكاً انعكاسياً
تحت اي ظرف من الظروف كما انه لا يمكن ترسيب
الهيدروجين عليها عند اي جهد بالقرب من الجهد الانعكاسي ،
ومن ومن الخواص الاخرى لهذه الفلزات ذات فوق الجهود
العالية للهيدروجين ان منحنياتها توضح عند التيارات
المنخفضة زيادات سريعة جداً في فوق الجهد الى قيم تظل
ثابتة تقريباً عند التيارات المرتفعة .

١- بزموت

٢- كربون جراميت

٣- زنبق

٤- فضة

٥- ذهب

٦- بلاتين املس

٧- بلاتين مبلتن

فوق جهد الهيدروجين على الفترات المختلفة (حمض
كبريتيك ثنائي العيارية عند ٢٥ م)

وإذا درسنا الخطوات التي تحدث في عملية ترسيب ايون الهيدروجينحتى يصبح جزئياً من الهيدروجين لاتضح الاسباب التي من اجلها يتوقف فوق الجهد على مادة القطب ، فقبل ان تنفصل ايونات الهيدروجين المماهة الموجودة في بطن المحلول وتفقد اماهتها ، لابد ان تقترب من سطح القطب بواسطة عدد من العمليات تتضمن الهجرة الايونية والانتشار والحمل ولا يعرف بالضبط تلك الخطوة التي تفقد فيها الايونات اماهتها ، غير انه من المسلم به ان هذه العملية لا تحدث من ايون الهيدروجين نفسه نظراً للتجاذب القوي بين الايون والمذيب ، كما انه قد امكن ايضاح ان وجود عدد م كبير من ذرات الهيدروجين الحرة بالقرب من سطح قطب ما لا يمكن تصوره ، ومن ثم فانه يعتقد بان جزءاً هاماً من خوة الانفصال الحقيقية يتضمن امتزاز ذرات الهيدروجين على سطح القطب ، وتكون الخطوة النهائية في عملية التصاعد هو اتحاد ازواج من ذرات الهيدروجين الممتزة مكونة جزيئات من الغاز ، ومهذه الجزيئات اما ان تنتشر في المحلول بعيداً عن القطب او تتجمع مكونة فقاعات ، وثمة خطوة نهائية اخرى بدلاً من السابقة تتضمن انفصال ايون عند سطح يكاد يكون معطى تماماً بذرات الهيدروجين ،، ويمكن تلخيص الخطوات المختلفة التي تتضمنها عملية تصاعد الهيدروجين المهبطة فيما يلي :

و .

ولكي نفهم لماذا يعتمد فوق جهد الهيدروجين على طبيعة القطب فانه يجب ان نأخذ في الاعتبار خطوة الانفصال ٢ في هذه الخطوة يجب ان يترك الالكترود القطب ، وان الطاقة او الجهد اللازم لازالة هذا الاليكترون يمكن التعبير عنها بدالة الشغل ،

غير انه من المعروف ان انطلاق الطاقة التي تحدث عند امتزاز ذرات الهيدروجين تختلف من قطب الى اخر بنفس الطريقة التي تختلف بها دالة الشغل ولكلما كبرت طاقة الامتزاز (اي كلما كبرت دالة الشغل كلما سهل اتمام خطوة الانفصال وكلما نقص فوق الجهد اللازم لحدوث هذه الخطوة بسرعة معينة) وقد وجد فعلاً ان الفلزات ذات دالة الشغل العالية تتميز بفوق جهود هيدروجينية منخفضة ، وتتضح كيفية نشؤ فوق الجهد اذا اخذنا في الاعتبار خطة التفاعل الكلي وليس من هنالك من شك في ان السرعة المشاهدة للتصاعد المهبطي للهيدروجين هي سرعة التفاعل الكلي وهو :



ويتبع ذلك ان كل خطوة منفصلة في التفاعل الكلي تحدث بنفس هذه السرعة ، ولكن احدى هذه الخطوات تحدد السرعة الكلية ، ولما كانت دالة الشغل وطاقة الامتزاز لا يختلفان كثيراً في حالة قطب ما ، فنه من الواضح ان الطاقة الاضافية للخطوة البطيئة في العملية تعطي عن طريق فرق الجهد .