

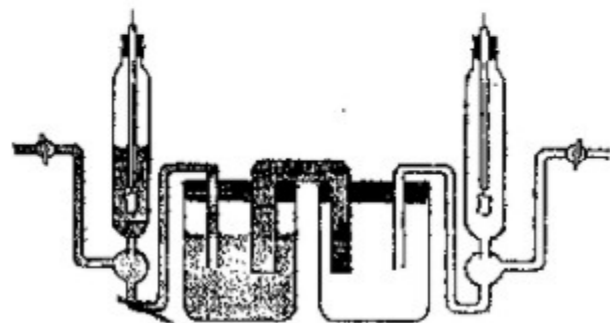
أسس الكيمياء الكهربية

أ. د / محمد مجدي واصل
أستاذ الكيمياء الفيزيائية
بكلية العلوم - جامعة الأزهر

Electrochemistry



أسس الكيمياء الكهربائية



أ.د. محمد مجدي واصل
أستاذ الكيمياء الفيزيائية بكلية العلوم
جامعة الأزهر

2010

الناشر

دار طيبة للنشر والتوزيع والتجهيزات العلمية

23 شارع الفريق إبراهيم - متفرع من مكرم عبيد - مدينة نصر - القاهرة ج.م.ع

تليفون: 22725312 - 22725376 - 26706912 (02)

إهداء

إلى روح أبي وأمي.....

إلى زوجتي وأولادي.....

إلى أحفادي: نور الدين..... ومحمد..... وجنى

إلى كل الباحثين والدارسين.....

في مصر والعالم العربي.....

المؤلف

أ. د محمد مجدي واصل

بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ

﴿ رَبَّنَا لَا تُؤَاخِذْنَا إِنْ كُنَّا سَيِّئًا وَلَا نَحْنُ بِمُحْسِنِينَ ﴾

صدق الله العظيم

اللهم ذكرني ما نسييت

وعلمني ما جهلت

وانفعني بما علمتني

يا رب

قال عمر بن الخطاب " رضي الله عنه "

ما كانت الدنيا هم رجل قط ، إلا لزم قلبه أربع خصال :

• فقر لا يدرك غناه ...

• وهم لا ينقضي مداه ...

• وشغل لا ينفض أولاه ...

• وأمل لا يبلغ مداه ...

تقديم

يمكن أن نعرف الكيمياء الكهربائية بأنها دراسة التأثيرات الكيميائية الناجمة عن مرور التيار الكهربائي وتعد جسراً بين الديناميك الحراري وبقية الكيمياء . كذلك فإنها تمكننا من دراسة التفاعلات الأيونية وخصوصاً تلك التفاعلات الحادثة على مسطوح الأقطاب ودراسة المحاليل الانكتروليتية والظواهر الناشئة على الأقطاب ودراسة المحاليل الانكتروليتية والظواهر الناشئة على الأقطاب المغمورة في تلك المحاليل . ومن أولى الدراسات الخاصة بالكيمياء الكهربائية هي ظاهرة التحليل الكهربائي Electrolysis حيث يرافق حدوثها تلقائية التفاعل الكيميائي تحت تأثير مباشر من قبل التيار الكهربائي .

وتعطي الكيمياء الكهربائية معلومات عن عدد من الظواهر مثل تنقية المعادن وتأكلها Corrosion وما يسبب هذا التآكل، ودراسة خلايا الوقود والخلايا المولدة للكهرباء مباشرة من الوقود . ولا ننسى هنا دور الكيمياء الكهربائية في معرفة القوة الدافعة للكهربائية لحصول تفاعلات التأكسد والاختزال والاستفادة منها في تحديد قيم اخامضية (pH) ومعرفة السلوك الكيميائي للعناصر . كما وتوجد تطبيقات كثيرة جداً، ومتعددة للكيمياء منها عملية الطلاء الكهربائي ودراسة ظاهرة الامتزاز، ودراسة معقدات الأيونات الفلزية .

إضافة إلى ما تقدم يعد موضوع الكيمياء الكهربائية من التطبيقات المهمة جداً في الكيمياء التحليلية واللاعضوية والعضوية والحياتية فضلاً عن الفروع الأخرى من الكيمياء . قد يكون كل اهتمام الباحثين هو دراسة المحلول الأيوني الذي يحيد

بالسلح البيئي الذي من دراسته استخلصوا تشخيص الكيمياء الكهربائية . في تلك المدة تم التفريق بين ما يسمى بـ Ionics و Electrolytics فالأولى تعني دراسة الأيونات في المحلول وكذلك في السوائل الناتجة من انصهار المواد الصلبة المتكونة من أيونات، أما الأخيرة فتختص بالمنطقة بين الموصلين الالكتروني والأيوني وكذلك بانتقال الشحنات الكهربائية عبرها . ومن الكيمياء الكهربائية .

وكانت بداية معرفة علم الكيمياء الكهربائية من قبل العالم فراداي والذي حقق من خلال قوانينه تقدماً كبيراً في العلم، ولقد كان للاكتشافات التي قام بها كل من العلماء جلفاني وفولتا وفراداي ولويلانك واستفانك وتافل أثر كبير على مستقبل علم الكيمياء الكهربائية من خلال فهم سرعة التفاعلات في الخلايا الكهروكيميائية كدالة لفروق الجهد عبر الخلايا، ومن ثم معالجة الترموديناميكية للخلايا الكهروكيميائية عند الاتزان . وبعد ذلك أصبح اتجاه الكيمياء الكهربائية نحو الحركية الجزيئية على السطوح البينية وتأثيرها على انتقال الالكترونات بين القطب والجسيمات الموجودة في محلول الطبقة المجاورة للقطب .

وأخيراً أصبح الاهتمام كبيراً بموضوع الكيمياء الكهربائية الكمية Quantum Electrochemistry ودراسة مدى سرعة انتقال الشحنة على السطوح البينية بين القطب - محلول القطب، ولعبت الكيمياء الكهربائية دوراً مهماً في الطاقة الفضائية، واستقرارية المراد، ووظيفة الخلايا البيولوجية، وصناعة النابلون وانتقال المركبات المختلفة، مثل مركبات الفضاة وغيرها .

وفي السنوات الحديثة، فإن علم الكيمياء الكهربائية قد تعرض لتطور كبير، والدليل هو تقدم الدراسات النظرية والعملية لحركية الأقطاب، وتحضير أنواع جديدة من أقطاب الغشاء الانتقالية الأيونية وتطوير أنواع جديدة من البطاريات وخلايا الوقود والتقدم في فهم الكيمياء الكهربائية في الكائنات الحية وغيرها .

ومن خلال تطور هذا العلم، فلقد اكتشفت عدة أنواع من التقنيات الكهروكيميائية . فمثلاً في مجال الصناعة فلقد طورت الطرق المستخدمة فيها للتحليل المستمر بحيث أنه تحت الظروف العادية يكون في الإمكان الحصول على تراكيز متناهية في الصغر . وعند استخدام الترسيب الكهربي وعكس الأقطاب، تكون في الإمكان تحديد حدود الحساسية للكيمياء الكهربائية بكمية تصل إلى ثلاث أو أربع مرات أي بمستوى جزء من البليون ppb .

وفي الترسيب الكهربي ترسب الفلزات على سطوح الأقطاب ويتم إيجاد أوزانها حيث يعد وزن الفلز المترسب مقياساً لتركيز الفلز الموجود أصلاً في المحلول . والتقنية التي يطلق عليها بالكولومتري Coulometry يتم استخدام قوانين فراداي لإيجاد كمية الفلزات . وعند قياس كمية من الكهربائية مطلوبة لاختزال (أو أكسدة) عينة معينة فيمكن إيجاد كمية المادة الألكتروليتيّة المختزلة .

ومن خلال قياسات الدبذبة Oscillometry يتم حساب التغيرات في تركيب العينة باستخدام تيار متغير ذي تردد عال ويتم قياس توصيلية أو ثابت عازل العينة وبحسب التغير في التركيب وذلك من التغيرات في الخواص الفيزيائية .

ومما دعا إلى إعداد هذا الكتاب تلك الأهمية الكبيرة التي أشرت إليها سابقاً وكذلك الحاجة الماسة للطلاب والباحثين والعاملين في مجالات الصناعة المختلفة والمستشفيات والمعامل وتحلية المياه والبتروكيمياويات وغيرهم ، إلى وجود مرجع باللغة العربية في هذا التخصص . ويحتوي هذا الكتاب على تسعة أبواب هي :

التحليل الكهربي - الخلايا الكهروكيميائية - تطبيقات على قياسات القوة الدافعة الكهربائية - تطبيقات معادلة نيرنست - التوصيل الكهربي في الألكتروليتات - علاقة الانتقال الكهربي الأيوني بالانتشار واللزوجة - المظواهر الكهروحرارية - التحليل الكهربي بالطرق الكهربائية - التآكل . بالإضافة إلى

قائمة كبيرة بالمصطلحات العلمية في مجال الكيمياء الكهربائية . وأدعو الله عز وجل أن
أكون قد وفقت في عرضي لهذا الموضوع الهام علمياً وصناعياً وأن يكون هذا الكتاب
إضافة جديدة إلى المكتبة العلمية العربية .

والله ولي التوفيق .

المؤلف

أ.د. محمد مجدي واصل

أستاذ الكيمياء التحليلية بكلية العلوم

جامعة الأزهر

الباب الأول :

التحليل الكهربائي (Electrolysis)

Add to Basket
مقدمة

قانونا فاراداي

الخلية الفولتائية

نظرية نيرنست

مكونات الخلية الكهروكيميائية

جهد القطب

الخلية غير العكسية

الخلية العكسية

أنواع الأقطاب العكسية

قطب التأكسد والاختزال

خلايا التخزين

عمليات التحلل الكهربائي

(أ) التحلل الكهربائي لمحلول كلوريد الصوديوم

خلية الزئبق

الخلايا ذات الحواجز

التحلل الكهربائي لمنصهر كلوريد الصوديوم

(ب) التحلل الكهربائي لكلوريد الهيدروجين

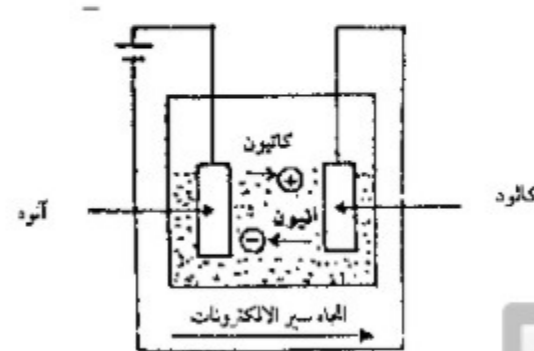
الباب الأول :

التحليل الكهربائي (Electrolysis)

مقدمة :

التحليل الكهربائي عبارة عن مجموعة من التغيرات التي تطرأ على الكتلونات الذرية أو التغيرات التي تطرأ على المركبات الالكترونية بفعل التيار الكهربائي. والمعروف أن الكتلونات الأغلفة الخارجية للفلزات شبه حرة وتستطيع بتأثير التيار الكهربائي الحركة والانتقال. لذلك تعتبر الفلزات كموصلات فلزية **Metallic Conductors** وتسمى أيضًا بالموصلات الالكترونية **Electronic Conductors** .

وتعتبر محاليل الأحماض والقواعد والأملاح ومنصهرات الأملاح من الموصلات الإلكتروليتيية **Electrolytic Conductors** ويرجع نقل التيار الكهربائي في المعدل الإلكتروليتي إلى حركة الأيونات وكما يبين في الشكل التالي:



Add to Basket

حيث يمر لوحان من الفلز في محلول الكتروليتي ويتصلان من الخارج بمصدر كهربائي فعند إمرار التيار الكهربائي تتبع الكترولونات من أحد اللوحين وتسرى في السلك الخارجي باتجاه اللوح الآخر. ويسمى اللوح الذي تتبع منه الكترولونات بالأنود Anode. ويسمى اللوح الذي يستلم الكترولونات بالكاثود.

وعلى هذا الأساس يمكن اعتبار مصدر التيار الكهربائي كمضخة كأيسة ماصة. حيث تنحصر الكترولونات من القطب الأنود وترفعها نحو القطب الكاثود. وتحرك الأيونات الموجبة داخل المحلول الكتروليتي في الوقت نفسه نحو الكاثود لتكتسب منه الكترولونات تتعادل. تسمى الأيونات الموجبة المنتقلة نحو الكاثود بالكاتيونات Cations وتسمى الأيونات السالبة المنتقلة نحو الكاثود بالكاتيونات Cations وتسمى الأيونات السالبة المنتقلة نحو الأنود بالأنيونات.

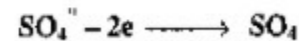
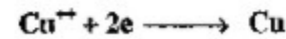
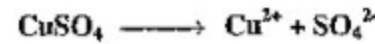
ومن جانب آخر يمكن اعتبار ما يحدث عند القطب الأنود كعملية تأكسد. حيث تزداد الشحنات الموجبة للذرة نتيجة انتقال الكترولونات. وما يحدث عند القطب الكاثود هو عملية اختزال حيث يقل عدد تأكسد الذرة. وعندما يمر تيار كهربائي خلال محلول أو منصهر الكتروليتي تتجه أيونات الكتروليت نحو الأقطاب الكهربائية التي تحمل شحنة معاكسة لشحنات الأيونات حيث تتعادل الشحنات وتتحول الأيونات إلى ذرات تترسب أو تتفاعل مع ماء المحلول أو مع مادة الأقطاب المستعملة أو تتحد الأيونات فيها بينها مكونة جزيئات غازية.

وتجري عملية التحلل الكهربائي بصورة عامة في جهاز خاص يطلق عليه الخلية الكهروكيميائية مثل الخلية الكتروليتية تتحول فيها الطاقة الكهربائية إلى طاقة كيميائية أو يطلق على الجهاز الخلية الجلفانية. تتحول فيها الطاقة الكيميائية إلى طاقة كهربائية.

ويحدث التفاعل في الخليتين بنفس الطريقة إلا أن نصف التفاعل في الخلية الجلفانية قد يفصل عن بعضها بطريقة تسمح بمرور الكترولونات خلال دائرة خارجية.

ووجد أن عملية تحليل كبريتات النحاس تتم في خلية كهروكيميائية بسيطة تسمى خلية هوفمان. وهي عبارة عن حوض يحتوي على محلول مائي لكبريتات النحاس وقطبان من الجرافيت. فعند إمرار التيار الكهربائي في الخلية يتكون مجال كهربائي بين القطبين تتجه وجود أيونات النحاس الموجبة وأيونات الكبريتات السالبة والناتجة عن تفكك كبريتات النحاس نحو الأقطاب المعاكسة لها في الشحنة .

حيث يكتسب أيونات النحاس عن القطب السالب الإلكترونات ويتحول إلى ذرة النحاس وهي ترسب. ويفقد أيون الكبريتات إلكتروناته الزائدة عند القطب الموجب ويتحول إلى جذر متعادل غير ثابت ويتفاعل مع الماء مكونًا حامض الكبريتيك وغاز الأوكسجين. وتوضح المعادلات التالية مجموعة التفاعلات الكيميائية التي تتم في الخلية الكهروكيميائية تفكك الألكتروليت بالإذابة .



قانون فاراداي :

ويرجع الفضل في دراسة العمليات الكهربائية إلى العالم الإنجليزي فاراداي Faraday وقد تمكن من استنتاج قانونين مهمين .

الأول : أن وزن العنصر المتحرر من التحليل الكهربائي عند أحد الأقطاب يتناسب طرديًا مع كمية التيار الكهربائي المار خلال المحلول. ويبدل ذلك على أن مقدار التغير الكيميائي الذي يحدث عند الكاثود أو الأنود يتناسب مع كمية التيار الكهربائي الذي يمر في المحلول .

ويبدل التغير الكيميائي على ترسب الفلز عند الكاثود أو تحرر الغاز عند أي من القطبين.

ويمكن التعبير عن التغير الكيميائي بالعلاقة التالية : $W \propto Q$

حيث أن W = وزن المادة المترسبة أو المتحررة .

Q = كمية التيار الكهربائي المارة في المحلول (كولوم) .

والكولوم عبارة عن الكمية الكهربائية الناتجة عن مرور تيار شدته أمبير واحد ولمدة ثانية

واحدة . إذن : $W \propto I \times t$

t = شدة التيار
 t = الزمن .

الثاني : أن إنتاج وزن مكافئ جرامي واحد من المادة يتطلب استهلاك فاراداي واحد. ويعني

ذلك عند إمرار نفس الكمية من التيار الكهربائي في محاليل كتروليتية مختلفة

تناسب وكميات التغير الذي يحدث عند الأقطاب المختلفة طرديًا مع الأوزان

المكافئة للمواد المترسبة أو المتحررة عند تلك الأقطاب. أي : $W \propto e$

حيث e = الوزن المكافئ الغرامي ويربط المعادلتين معا ينتج :

$$W \propto I \times t \times e$$

ويرفع علامة التناسب تصبح المعادلة بالشكل التالي :

$$W = I \times t \times e / F$$

حيث F / I = ثابت التناسب ، F = عدد وحدات الفاراداي . وهو يشمل مقدار التيار

الكهربائي اللازم لتحرير وزن مكافئ جرامي من أي عنصر وتبلغ قيمته بصورة تقريبية

96500 كولوم .

ويمكن تطبيق قوانين فاراداي في درجات الحرارة المنخفضة والعالية والظروف العادية

وكذلك في المحاليل المائية وغير المائية ومنصهرات الأملاح . ولإيجاد التوصيل الألكتروليسي

يمكن الاستعانة بالتوصيل النوعي بدلالة المقاومة الكهربائية وطول السلك ومساحة مقطعة

كما في المعادلة التالية .

$$R = r \left(\frac{l}{a} \right)$$

$r =$ المقاومة النوعية (أوم / سم) Specific Resistance ، l طول السلك .
 $a =$ مساحة مقطع السلك (مستمراً مربعاً) . والتوصيل الكهربائي هو مقلوب المقاومة R.

$$L = \hat{C} \left(\frac{l}{a} \right)$$

$L =$ التوصيل النوعي . $\hat{C} =$ مقلوب المقاومة .

ولإيجاد التوصيل المكافئ يمكن ربط التوصيل النوعي بعامل التركيز:

$$\text{التوصيل الكهربائي} = L / C = C \text{ التركيز}$$

ويزداد التوصيل المكافئ لمحلول الانكتروليتي بازدياد تخفيفه ويبلغ أقصى قيمة له عند تخفيف المحلول إلى ما لا نهاية من المرات، ويمكن استعمال نوع آخر من التوصيل وهو التوصيل الجزيئي. ويعني توصيلية ستمتر مكعب من المحلول الحاوي على مول واحد من الانكتروليتين المتذاب . ولإيجاد التوصيل النوعي يمكن الاستعانة بجسر ونستون Wheatstone وخليية التوصيل .

حيث يثبت عادة قطبان من البلاتين داخل وعاء زجاجي ويغطي القطبان بطبقة رقيقة من البلاتين الأسود لتحليل الاستقطاب الذي ينشأ عند قياسات التوصيل. يتصل كل لوح بواسطة سلك بمصدر التيار أو بجسر ونستون .

الخلية الفولتائية : Voltaic – Cell :

تتكون الخلية من قطبين مرتبطين بسلك خارجي. ويتكون كل قطب من موصلين أحدهما الكتروني والثاني الكتروليتي . ويسمى فرق الجهد الناتج عند سطح الالتقاء بجهد القطب Electrode Potential وتتكون جهد الخلية من المجموع الجبري لجهد القطبين. ويسمى فرق الجهد بين قطبي الخلية بالقوة الدافعة الكهربائية (E . M . F) . Electro Motive Force .
 • نصنف الخلايا الفولتائية إلى خلايا عكسية Reversible Cells وخلايا غير عكسية

• Irreversible Cells

نظرية نيرنست : Nerust Theory :

بين نيرنست أنه لا يوجد معدن عديم الذوبان مطلقاً. وعند وضع قطعة من النحاس في الماء. فإن بعض ذراته ستترك الكتروليتات وتدخل الماء على هيئة أيونات النحاس الموجبة تاركة زيادة من الشحنات السالبة على القطب المعدني مكونة فرقاً في الجهد بين المعدن والمحلل. ويعود في الوقت نفسه قسم من الأيونات الموجبة إلى القطب وتسترجع الكتروليتات وترسب على المعدن كالنحاس ويحدث في النهاية توازن بين الأيونات التي تنتقل إلى المحلول والتي تعود إلى القطب ثانية كما يلي :



وفي حالة وجود محلول ملح مركز لنحاس فإن ميل الأيونات النحاسية إلى الترسيب كفضة هو أكبر من ميل النحاس للذوبان كأيوناته. وعلى هذا الأساس يعتبر قطب النحاس موجب الشحنة. ويظهر الخارصين ميلاً أعلى من النحاس بالذخول في المحلول كأيونات موجبة. ويكون تركيزه في المحلول أعلى كثيراً قبل حدوث التوازن .

ويعتبر الهيدروجين أيضاً كمعدن وذلك بتكوينه أيونات موجبة في الماء. وعند الاستعانة بقانون الديناميكا الحرارية يمكن إيجاد العلاقة بين جهد القطب وتركيز (فعالية) أيونات المعدن في الماء .



$$K = a_{\text{Cu}^{++}} / a_{\text{Cu}^{\circ}} \quad \dots\dots (1)$$

K = ثابت الاتزان الكيميائي .

a = الفعالية Activity لكل من المواد المتفاعلة والناقبة .

ويمكن أيضاً أن نربط بين ثابت الاتزان الكيميائي ومقدار التغير في الطاقة والشكل التالي :

$$\Delta F = \Delta F^{\circ} + RT \ln k \quad \dots\dots (2)$$

ΔF = التغير في الطاقة الحرة .

ΔF° = التغير في الطاقة الحرة عند الظروف القياسية .

R = ثابت الغاز و T = درجة الحرارة المطلقة .

وكما هو معروف أن النقص في الطاقة الحرة يساوي الشغل الكهربي المنجز .

$$\Delta F = - nFE \quad \dots\dots (3)$$

n = عدد الإلكترونات المنقلة في التفاعل .

F = رقم فرايادي = 96496 كولومب .

E = الجهد (الفولت) .

ومن المعادلة (2 ، 3) ينتج :

$$- nFE = - nFE_0 - RT \ln \frac{a_{Cu^{++}}}{a_{Cu^{\circ}}}$$

أي :

$$E = E_0 - \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{Cu^{++}}}{a_{Cu^{\circ}}}$$

وبالتعويض عند قيمتي F ، R

$$E = E_0 - \frac{(2.303)(8.315)T}{(n)(96.496)} \log \frac{a_{Cu^{++}}}{a_{Cu^{\circ}}}$$

وعند درجة حرارة 25° م أو 298.15 كلفن

$$E = E_0 - \frac{(2.303)(8.315)(298.15)}{(n)(96496)} \log \frac{a_{Cu^{++}}}{a_{Cu^{\circ}}}$$

$$E = E_0 - \frac{0.05916}{n} \log \frac{a_{Cu^{++}}}{a_{Cu^{\circ}}}$$

$$E = E_0 - \frac{0.05916}{n} \log k \quad \dots\dots (4)$$

وتسمى المعادلة (4) بمعادلة نيرنست

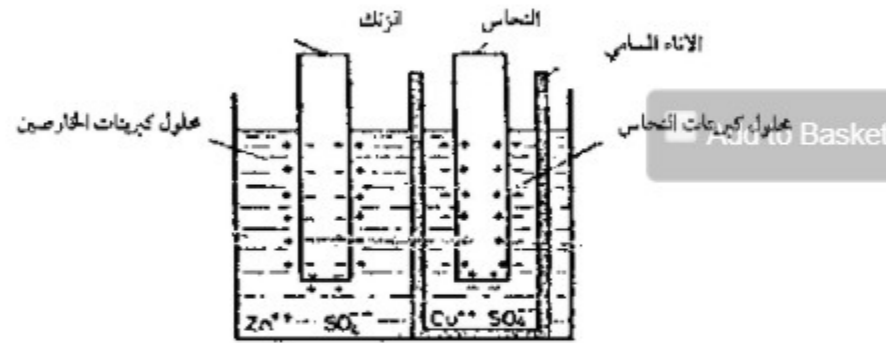
مكونات الخلية الكهروكيميائية :

ذكرنا من قبل أن الخلية الكهروكيميائية تتكون من أقطاب وحواجز ميثية داخل أحواض خاصة. حيث تصنع الأقطاب عادة من مواد جيدة التوصيل للتيار الكهربائي وذات مقاومة عالية للتأثيرات الكيميائية والآلية والحركية وتكون خاملة وهي تقوم بنقل الإلكترونات من المحلول الألكتروليتي أو إليه دون أن يطرأ عليها أي تبدل وقد تكون فعالة وتقوم بإذابة أو ترسب المادة خلال عملية التوصيل الكهربائي. ومن المواد الشائعة الاستعمال: الفحم والبلاتين والنحاس والنيكل والرصاص وأكاسيد بعض الفلزات .

وينبغي أن تصنف الحواجز التي تستعمل في فصل الأقطاب عن بعضها داخل الخلية بوجود مسامات خاصة تسمح بمرور الأيونات بكفاءة عالية بكونها ذات مقاومة جيدة للتأثيرات الكيميائية والآلية. ومن المواد الشائعة الاستعمال هي الأمبيست والسيراميك والسليكات وأكاسيد بعض الفلزات والسيلورز والأنسجة الصناعية وبعض أنواع البلاستيك . وتنصف الأحواض المستعملة لهذا الغرض بمقاومتها الجيدة للتأثيرات الكيميائية والآلية. ومن المواد المستعملة لصنعها هي الفحم والحديد والنحاس والنيكل والزرجاج والسيراميك وبعض المتوججات البلاستيكية .

جهد القطب : Electrode Potential :

يمثل الشكل التالي مخططاً لخلية كهروكيميائية مكونة من قطبين . الأول عبارة عن إناء مسامي يحتوي على قطب نحاسي مغمور في محلول كبريتات النحاس وموضوع داخل إناء أكبر يحتوي على القطب الثاني الذي يتكون من قطب الحارصين ومغمور في محلول كبريتات الحارصين .



خلية كهروكيميائية (جهد القطب)

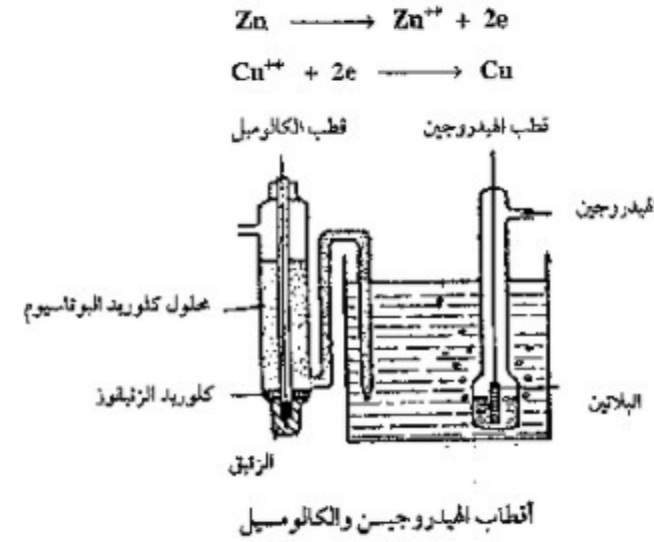
ومن المعروف أن الأيونات الموجبة في الأقطاب المعدنية في حركة تنجذب مستمرة. وإذا توفرت هذه الأيونات الطاقة الكافية فيمكنها ترك المعدن إلى المحلول المحيط تاركة عدداً من الإلكترونات. مثلاً عندما يترك أيون الخارصين القطب المعدني إلى المحلول يترك وراءه زوجاً من الإلكترونات وفي الوقت نفسه تنجذب بعض أيونات الخارصين من المحلول إلى القطب السالب وترسب بعضها إلى أن يحدث إنزاح كيميائي سريع بين أيونات الخارصين الموجبة في المحلول والمعدن. وفي حالة قطب النحاس الملامس لأيونات النحاس في المحلول يكون ميل أيونات النحاس إلى الترسب أكثر من ميل أيوناته إلى الذوبان في المحلول. لذا فإن النحاس يصبح مشحوناً بشحنة موجبة عند غمره في محلول كبريتات النحاس.

وقد اعتبر نيرنست Nernst بأن لكل معدن ضغطاً معيناً يسمى ضغط عمل المعدن Solution Pressure ويرجع هذا الضغط إلى مدى قابلية ذوبان المعدن وتركيز أيوناته في المحلول. وأن قابلية الذوبان تزداد بانخفاض تركيز أيونات المعدن من المحلول الملامس له. وعند انتقال أيونات المعدن الموجبة إلى المحلول يكتسب سطح المعدن شحنة سالبة وتزداد كثافة هذه الشحنة بازدياد قابلية ذوبان المعدن.

ويؤدي هذا الانتقال إلى تكوين جهد كهربي تتوقف قيمته على نوع المعدن وتركيز ودرجة حرارة المحلول أي تركيز أيوناته نسبة إلى جهد الأرض الذي قيمته صفر. مثلاً لجهد الخارصين في كبريتات الخارصين قيمة سالبة بينما لجهد النحاس في كبريتات النحاس قيمة

موجبة. نقل سلبية جهد الحارصين بزيادة تركيز أيوناته في المحلول بينما تزداد إيجابية جهد قطب النحاس بزيادة تركيز أيوناته .

وعند توصيل القطبين في الشكل التالي من الخارج بسلك معدني تسري الإلكترونات من الحارصين إلى النحاس إلى أن يتساوى جهد القطبين وأثناء سير التفاعل يذوب قطب الحارصين وترسب النحاس على قطب النحاس .



ويقاس جهد القطب القياسي نسبة إلى جهد الهيدروجين القياسي الذي يقدر قيمته بصفر فولت. ويتكون قطب الهيدروجين القياسي بمرار غاز الهيدروجين عند ضغط جو واحد فوق قطب من البلاتين مغطى بالبلاتين الأسود ومغموس في محلول حامض الهيدروكلوريك تركيزه واحد عياري مع مراعاة تشبع المحلول بالهيدروجين وتثبيت درجة الحرارة عند 25° م . ويمكن استعمالات وحدات فعالية بدلاً من وحدات تركيز ويشترط أن تكون فعالية الحامض واحدة حامضية واحدة (pH = 1) .

ومن المعروف أن الفعالية والتركيز يتساويان في المحاليل المخففة جداً. لكن محلول حامض الهيدروكلوريك الذي فعاليته وحدة واحدة تكون قيمة تركيزه العيارية 1.2 .

ويفضل استعمال قطب الكالومل في التطبيقات العممية بدلاً من قطب الهيدروجين القياسي. يتكون قطب الكالومل من قطب زئبقي مغطي بالكالومل (كلوريد الزئبقوز) ومغموس في محلول عشر عياري من كلوريد البوتاسيوم وقليل من كلوريد الزئبقوز. ويمثل الشكل السابق رسمًا تخطيطيًا لقطبي الهيدروجين والكالومل .

ونجد أن لقطب الكالومل جهدًا مقداره (0.333) فولت نسبة إلى جهد قطب الهيدروجين القياسي الذي قيمته صفر فولت. وفي حالة كون فعالية الهيدروجين أقل أو أكثر من وحدة واحدة. فإن قيمة جهد قطب الهيدروجين لا تكون صفرًا. ويمكن حساب جهد قطب الهيدروجين اعتمادًا على التركيز بالمعادلة :

$$\text{الجهد (فولت)} = -0.059 \times \text{الدالة الحمضية} .$$

وفي الجدول التالي قيم الجهد لبعض الأقطاب القياسية .

المعدن	جهد القطب (فولت عند 25° م)
الصوديوم	- 2.714
المغنسيوم	- 2.37
الألمنيوم	- 1.66
الزنك	- 0.761
الكروم	- 0.740
الحديد	- 0.441
النيكل	- 0.236
القصدير	- 0.140
الرصاص	- 0.126
الرصاص	- 0.126
الهيدروجين	0.000
النحاس	+ 0.339
الفضة	+ 0.799
الزئبق	+ 0.799

إن هذه القيم مقاسة على أساس أن المعدن نقي ومضمور في محلول يحتوي على أيون المعدن بقيمة وحدة فعالية واحدة. وتختلف قيمة الجهد لنفس القطب إذا كان المعدن منطوي بغشاء من الأوكسيد أو إذا اختلفت درجة الحرارة عن 25° م. أو إذا تغير محتوى أيونات المعدن في المحلول عن وحدة فعالية واحدة.

ولقد ترتيب المعادن استنادًا إلى جهد القطب القياسي لها في سلسلة تسمى السلسلة الكهروكيميائية. تتراوح السلسلة بين العناصر الفعالة والموجبة كهربائيًا والتي تقع في قمة الجدول السابق والعناصر غير الفعالة التي تقع في أسفل الجدول.

ويوجد في موضوع الكيمياء الكهربائية تلابس في المصطلحات ومعانيها. فمثلاً العنصر الموجب كهربائيًا هو الذي يكون أيونًا موجبًا بسهولة. لكن جهد قطبه بالنسبة إلى الهيدروجين كصفر يكون سالبًا. والمعدن المرجح كهربائيًا يحمل المعدن الأقل إيجابية كهربائية. مثلاً الحارصين يقوم بترسيب النحاس من محلول منحل نحاس. والنحاس يحمل حمل الفضة في محلول ملح الفضة. بينما الألمنيوم لا يحمل عن النحاس بالرغم من كون الألمنيوم أكثر إيجابية كهربائية.

ويرجع ذلك إلى وجود غشاء ثابت من الأوكسيد على سطح الألمنيوم يغير كثيرًا من قيمة الجهد. ويمكن تحطيم غشاء الأوكسيد على سطح الألمنيوم بواسطة أيون الكلوريد. لذلك فإن المعدن يظهر فعاليته الكيميائية الحقيقية في محلول ملح النحاس وفي وجود أيون الكلوريد. ويتيح عن ذلك ترسيب النحاس وإذابة الألمنيوم. وبصورة عامة يعتبر الجهد الكهربائي لكل معدن موجبًا بالنسبة إلى المعدن الذي يقع تحته في الجدول السابق. وبوجه عام فإن المعادن ذات الجهد الكهربائي السالب تحمل المعادن التي تقع تحتها في الجدول.

وتبعًا لذلك يتحرر الهيدروجين بواسطة المعادن التي سالبيتها الكهربائية أكبر منه. مثلاً يحمل الصوديوم مثل الهيدروجين في المحاليل المتعادلة والقاعدية بينما النحاس والفضة لا يحرران الهيدروجين من المحاليل الحامضية. وتكون المعادن التي سالبيتها الكهربائية عالية تكون قابليتها للتفاعل مع الأوكسجين عالية لأن الإيجابية الكهربائية للأوكسجين عالية.

ويمكن حساب الجهد الكهربائي للمعادن في محاليل أيوناتها حسب نظرية نيرنست من المعادلة التالية :

بالنسبة إلى القطب الموجب :

$$E = E_0 + \frac{2.303 RT}{nF} \log_{10} a^{++}$$

وبالنسبة إلى القطب السالب :

$$E = E_0 - \frac{2.303 RT}{nF} \log_{10} a^{--}$$

$E =$ الجهد الكهربائي للقطب . $E_0 =$ الجهد الكهربائي القياسي ، $n =$ تكافؤ الأيون ، $F =$ عدد فاراداي . a^+ ، $a^- =$ تركيز الأيون الموجب والسالب .

ويمكن الربط بين الجهد القياسي للقطب وثابت التوازن الكيميائي من جانب الديناميك الحراري :

$$\Delta F^0 = RT \ln K \quad \dots \dots \dots (1)$$

$\Delta F^0 =$ التغير من الطاقة الحرة عند الظروف القياسية . $R =$ ثابت الغاز
 $T =$ درجة الحرارة المطلقة . $K =$ ثابت التوازن الكيميائي .

وتكون العلاقة بين تغير الطاقة الحرة والنشغل الكهربائي المنجز عند الظروف الاعتيادية بالشكل التالي :

$$\Delta F^0 = nFE_0 \quad \dots \dots \dots (2)$$

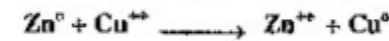
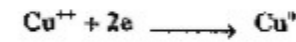
حيث $n =$ عدد الإلكترونات المتقلبة في التفاعل . $F =$ عدد فاراداي
 $E_0 =$ الجهد القياسي للقطب .

وبربط المعادلتين (1 ، 2) يتبع :

$$E_0 = \frac{0.05916}{n} \log K \quad \dots \dots \dots (3)$$

أسس الكيمياء الكهربائية

وكما هو معروف قد تتكون الخلية من أنصاف الخلايا ذات الجهود القطبية المختلفة. وعلى سبيل المثال عند توصيل نصف خلية نحاس قياسية مع نصف خلية خارصين قياسية بسلك معدني وجسر ملحي Salt Bridge فالخلية الناتجة تكون نتيجة التفاعلات التالية :



ويمكن حساب جهد الخلية والذي يساوي المجموع الجبري لجهد القطبين القياسين أي أن :

$$E_{\text{cell}} = E_{\text{c1}} + E_{\text{c2}}$$

وبالاستعانة بجدول جهد الأقطاب القياسية :

$$E_{\text{c}} = (+0.345) + (+0.762) \quad \therefore E_{\text{c}} = 1.107 \quad \text{فولت}$$

وبما أن التفاعل الكيميائي عند قطب النحاس هو تفاعل اختزالي لذلك تعكس العلاقة الجبرية لقيمة الجهد القياسي للنحاس . ويمكن حساب القوة الدافعة الكهربائية (E.M.F) للخلية باستعمال معادلة نيرنست كما يلي :

$$E = E_{\text{c}} - \frac{0.05916}{n} \log K$$

وبالتعويض :

$$E_{\text{Zn}} = E_{\text{c Zn}} - \frac{0.05916}{n} \log \frac{a_{\text{Zn}^{++}}}{a_{\text{Zn}^0}}$$

$$E_{\text{Cu}} = E_{\text{c Cu}} - \frac{0.05916}{n} \log \frac{a_{\text{Cu}^0}}{a_{\text{Cu}^{++}}}$$

ويجمع المعادلتين :

$$E_{\text{Zn}} - E_{\text{Cu}} = E_{\text{Cell}}$$

$$E_{\text{c Zn}} + E_{\text{c Cu}} = E_{\text{c Cell}}$$

$$E_{\text{Cell}} = E_0 \text{ Cell} - \frac{0.05916}{n} \log \frac{(a\text{Zn}^{++})(a\text{Cu}^0)}{(a\text{Zn}^0)(a\text{Cu}^{++})}$$

أو

$$E_{\text{Cell}} = E_0 \text{ Cell} - \frac{0.05916}{n} \log k$$

وتستخدم المعادلة الأخيرة في إيجاد القوة الدافعة الكهربية للخلية. وإذا فرضنا أن تركيز أيونات النحاس يساوي 0.001 مول وتركيز أيونات الخارصين يساوي 0.1 مول، فإن $E_0, 0.1 = 1.107$

أذن :

$$\text{Log } K = \frac{(a\text{Zn}^{++})(a\text{Cu}^0)}{(a\text{Zn}^0)(a\text{Cu}^{++})}$$

وبما أن فعالية المعادن بصورة عامة تساوي واحد.

أذن :

$$E = E_0 - \frac{0.05916}{2} \log \frac{0.1}{0.001}$$

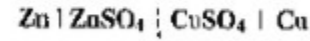
وتسمى هذه الخلية بخلية دانيال .

الخلية غير العكسية : Irreversible Cell :

وهي خلية ذات تفاعل ذاتي أي تلقائي . وتتكون الخلية من قطبين من النحاس والخارصين. يغير القطبان في محلول حامض الكبريتيك المخفف. يوجد في هذه الخلية ميل تلقائي للتفاعل بين حامض الكبريتيك والخارصين دون اتصال القطبين بمصدر خارجي. ويعني التفاعل التلقائي في مجال الديناميك الحراري حالة عدم إيزان .

الخلية العكسية : Reversible Cell :

تتكون الخلية من قطبين أحدهما من الخارصين ومغمور في محلول كبريتات الخارصين والآخر من النحاس مغمور في محلول كبريتات النحاس كما يلي :

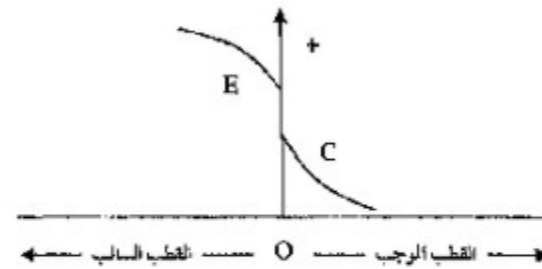


ويفضل المحلولان عن بعضهما بواسطة حاجز مسامي ويعتبر كجسر الكتروني داخلي . ولا يحدث التفاعل الكيماوي في هذه الخلية إلا بعد ربط القطبين بمصدر موصل فلزي خارجي لإكمال الدائرة الكهربائية. وإن فرق الجهد الكهربائي لهذه الخلية يساوي 1.2 فولت ، ففي هذه الخلية تتحول ذرات الخارصين إلى أيوناته وتذوب في المحلول وتتحول أيونات النحاس إلى ذراته وترسب على القطب النحاسي . ويتدفق التيار الكهربائي وهو ميل الالكترونات خلال السلك الخارجي من القطب السالب وهو الخارصين إلى القطب الموجب وهو النحاس لتعادل شحناته الموجبة .

وعند إمرار تيار كهربائي من مصدر خارجي في اتجاه معاكس لاتجاه تيار الخلية وبجهد أقل منه في الخلية. فإن سرعة ذوبان الخارصين وترسيب النحاس تقل إلى أن تصل إلى حالة الاتزان. وعندما يتوقف مرور التيار الكهربائي أي تتوقف عمليتا الذوبان والترسيب. وفي حالة كون جهد التيار الخارجي أكبر من جهد الخلية يعكس اتجاه التيار الكهربائي. مما يؤدي إلى ترسيب الخارصين وذوبان النحاس .

ويستتبع من ذلك أن تآكل الخارصين أو النحاس أو أي معدن آخر يعتمد في هذه الحالة على قوة التيار الخارجي نسبة لجهد الخلية عند حالة الاتزان. وعندما يتكون قطب الخلية من نفس المعدن كالنحاس مثلاً وينغمسان في محلول كبريتات النحاس. ففي هذه الحالة لا يتولد تيار كهربائي تلقائياً. لكن عند إمرار تيار كهربائي خارجي وبجهد قليل يحدث تغيير في تركيز أيونات النحاس عند القطبين واستقطاب الخلية. ومن ثم تحدث عمليتا الذوبان والترسيب .

ويستوجب في حالات كثيرة بدء عملية الترسيب عند القطب السالب بتقليل الجهد الخارجي إلى أقل من جهد الاتزان كما يتضح في الشكل التالي :



حيث تمثل النقطة (E) جهد الاتزان والنقطة (C) تمثل الجهد الكهربائي الذي يبدأ عنده الترسيب. وتسمى قيمة الانخفاض في الجهد عن جهد الاتزان أي المسافة (EC) الجهد الزائد (Over - Voltage) وتعتمد قيمة الجهد الزائد على طبيعة المعدن وتركيز المحلول وتركيز الذئنة الهيدروجينية (pH) وقوة التيار الكهربائي ودرجة الحرارة .

ويوجد عام للمعادن مثل الألمنيوم والنيكل جهد زائد، ولهذا الجهد الزائد أهميته خاصة عندما تتضمن العملية تفاعلات غاز الهيدروجين، وفي الحالات التي يتصاعد فيها غاز الهيدروجين يدهى الجهد الزائد بالجهد الزائد الهيدروجيني Hydrogen Over - Voltage . وهو الفرق بين جهد الاتزان والجهد اللازم لتحرير الهيدروجين على هيئة غاز. ويبين الجدول التالي قيم الجهد الزائد الهيدروجيني لبعض المعادن والكربون .

(الجدول الجهد الزائد الهيدروجيني)

الجهد الزائد بالفولت	المعدن	الجهد الزائد بالفولت	المعدن
0.50	الكاديوم	0.00	البلاتين الأسود
0.50	القصدير	0.01	البلاتين المصقول
0.60	الرصاص	0.02	الذهب
0.70	الزنك (الخارصين)	0.05	الحديد (في القاعدة)
0.80	الزئبق	0.20	الحديد (في الحمض)
0.14 - 0.33	الكربون	0.10	الفضة
-	-	0.15	النيكل
-	-	0.25	النحاس

ومما هو جدير بالذكر أن العلاقة بين الجهد الخارجي والجهد الزائد الهيدروجيني علاقة طردية وكلما كان الجهد الزائد الهيدروجيني منخفضًا كان المعدن أكثر مقاومة لعملية التآكل .

أنواع الأقطاب العكسية :

(1) يتكون القطب من معدن وهو في حالة تماس مع أيونات في المحلول كالحارصين المغمور في محلول كبريتات الحارصين أو الهيدروجين الذي يكون في تماس مع أيونات في المحلول أو الأكسجين الذي يكون في تماس مع أيونات الهيدروكسيل وكذلك الهالوجينات مع أيونات الهاليد. وفي حالة استعمال الغاز كقطب ولعدم توصيله التيار الكهربائي فيستخدم معه فلزًا موصل كالبلاتين وهو لا يتفاعل مع عنصر الفلز وأيوناته .

(2) يتكون القطب من فلز وملحه الذي يكون قليل الذوبان مع محلول يحتوي على الأيونات السالبة المشابهة لأيونات ملح القطب. مثل الفضة المغطى بكلوريد الفضة والذي يكون في تماس مع أيون الكلوريد. حيث يبدأ التفاعل بتحويل بعض ذرات الفضة إلى أيوناتها التي تتحد آنياً مع أيونات الكلوريد الموجودة في المحلول .



ويمكن أن يحدث هذا التفاعل تمامًا عند نفس القطب .



وقد يكون التفاعل الأخير مكافئًا لتفاعل قطب الكلور .



ويتحقق ذلك إذا أصبح كلوريد الفضة مصدرًا لتوليد غاز الكلور بالضغط المطلوب .



ويعتبر قطب الفضة - كلوريد الفضة من جانب الديناميك الحراري بمثابة قطب الكالسيوم وعندما يكون ضغط غاز الكلور مكافئاً لضغط الكلور الناتج من تفكك كلوريد الفضة في نفس درجة الحرارة. ولهذا السبب أهمية بالغة وذلك لعدم وجود طريقة مباشرة لعمل أقطابها. وبالنظر لصعوبة تحضير قطب من الغاز، يفضل تحضير الأقطاب اللافلزية بهذه الطريقة .

(3) يتكون القطب من فلز كالرصاص وهو في تماس مع ملح من قلبي الذوبان في المذيب. ويشمل الملحان ملح الرصاص مع ملح فلز آخر له نفس الجذر السالب مثل أوكسالات الرصاص والكالسيوم . حيث يغمر الفلز مع الملح في محلول الملح الثاني مثل كلوريد الكالسيوم .



ويذوب بعض الرصاص ويعطي أيونات الثنائية الشحنة



وإن إزالة أيونات الأوكسالات بتعادلتها مع أيونات الرصاص تؤدي إلى ذوبان أوكسالات الكالسيوم :



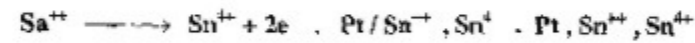
وتكون حصة التفاعلات بالشكل التالي :



(4) قطب التأكسد والاختزال .

يتكون القطب من سلك من البلاتين أو الذهب كوسيلة لنقل الإلكترونات من القطب إلى دائرة الخلية. وهو يغمر في محلول يحتوي على أيونات التأكسد والاختزال معاً. كأيونات الفسفيد ووزر والنقصديريك أو أيونات الفروساينيد - الفروساينيد. وتنتج الإلكترونات

القطب عند حدوث تغيير في حالة تأكسد القطب. كأن يتحول أيون القصديروزر إلى القصديريك .



وإن القطب الذي يمرر الالكترونات معرض لعملية التأكسد والقطب الذي يكتسب الالكترونات يعاني عملية الاختزان. ويمكن قياس القوة الدافعة الكهربائية بواسطة المجهد **Potentiometer** وهو عبارة عن بطارية خزن - كخلية وستون القياسي - له جهد ثابت E_0 ينهية القطب المشابهة لها في الخلية .

ويربط القطب الثاني من خلال مفتاح (K) وكلفانومتر (G) بسلك P وهو يتحرك على سلك موصل لقراءة القوة الدافعة الكهربائية. وعند معرفة مقاومة السلك المتحرك تصبح العلاقة بين مقاومتي السلكين بالشغل التالي .

$$\frac{E_x}{E_0} = \frac{R_x}{R_c} \quad E_x = \frac{E_0 \cdot R_x}{R_c}$$

ويمكن حساب الطاقة الحرة (ΔG) للتفاعل الذي يحدث في الخلية عند الحرارة المطلقة (T) على أن الشغل المنجز غير مصحوب بتغيرات في الحجم .

$$\Delta G = -nFE$$

$E =$ جهد الخلية ، $nF =$ كولوم من التيار ويسكن الاستعانة بمعادلة جيبس - هلمهولتز
Gibbs-Helmholtz .

$$\Delta G = \Delta H + T \frac{\delta \Delta G}{\delta T} \quad P = -nFE$$

$\Delta H =$ الزيادة في المحتوى الحراري. أذن

$$\Delta H = -nF \left[E - T \frac{\delta \Delta G}{\delta T} \right]$$

$$= \frac{\delta E}{\delta T} P$$

معامل درجة الحرارة لجهد الخلية تحت ضغط ثابت .

وبذلك يمكن إيجاد الكميات الحرارية الديناميكية ΔG , ΔH , ΔS (الانتروبي) وأن

$$P = nF \frac{\delta E}{\delta T}$$

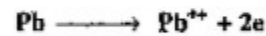
مقدار: $nF \frac{\delta E}{\delta T}$ يكافئ تغيير الانتروبي لتفاعل الخلية .

$$\Delta S = nF \left(\frac{\delta E}{\delta T} \right) P$$

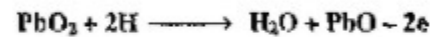
خلايا التخزين : Storage Batterleg :

كما نعلم تتقبل الالكترونات من قطب التأكسد إلى قطب الاختزال . لكن قد ينعكس التفاعل الكيميائي الذي تولد عنه التيار الكهربائي تحت ظروف ملائمة وتعيد المواد المؤكسدة والمختزنة بنائها عند القطبين باستخدام قوة دافعة كهربائية . فقد سخنت الخلية وتتحول الطاقة الكيميائية إلى طاقة كهربائية عند استعمال الخلية .

تصنع خلايا التخزين في الغالب من ألواح رصاصية أي سبيكة رصاصية تحتوي على الانتيمون والباريوم أو غيرهما . يغطي القطب السالب بالرصاص الإسفنجي الرمادي ويشبع القطب الموجب بنثاني أكسيد الرصاص PbO_2 ويستعمل حامض الكبريتيك كالكتروليت ويكون تركيزه حوالي 37% وكثافته النوعية 1.28 . وعند استعمال الخلية يحدث التأكسد في القطب السالب :



ويختزل نثاني أكسيد الرصاص في القطب الموجب :



وتتكون كبريتات على كلا اللوحين نتيجة تفاعل كل من أيون الرصاص وأوكسيده مع

الالكترونات



ويؤدي التضاعلان باستمرار إلى انخفاض تركيز حامض الكبريتيك وكتافته. ويجب أن لا يتجاوز الانخفاض 1.16 فولت. وعند إعادة شحن الخلية تنعكس التضاعلات الكهروكيميائية فتختزل أيونات الرصاص إلى الرصاص الإسفنجي ويؤكسد أول أكسيد الرصاص إلى ثنائي أكسيده لذلك يربط الطرف السالب من مصدر الطاقة الكهربائية خلال الشحن بالعمود السالب للخلية والطرف الموجب بالعمود الموجب.

وتعتبر خلية أديسون Edison Cell من خلايا التخزين التي يمكن إعادة شحنها أيضًا. يتكون اللوح الموجب من صفوف من الأنابيب الصغيرة المثقبة ومملوءة بطبقات رقيقة ومتعاقبة من أكسيد النيكل وقشر النيكل وملحومة في النهايات. ويتكون اللوح السالب من صفوف من التجاويف المثقبة والمحتوية على أكسيد الحديد الفعال أي 304 ثقبًا. حيث يختزل أكسيد الحديد في اللوح السالب خلال الشحن إلى الحديد النقي.



ويتأكسد أكسيد النيكل المائي إلى ثنائي أكسيد النيكل أي القطب الموجب :



وتجمع مضاعفات الخلية وتلحم داخل صندوق من النيكل المطلي بالفولاذ ويضاف إليه محلول هيدروكسيد البوتاسيوم (20%). وتنعكس التضاعلات الكيميائية عند استعمال الخلية المشحونة. علمًا أن تركيز هيدروكسيد البوتاسيوم لا يتغير خلال شحن الخلية وتفريغها.

وتتميز خلية تخزين أكسيد النيكل - الحديد عن خلية التخزين الرصاصية فهي خفيفة الوزن ولا تتأثر بدرجات الحرارة الواطئة وعمرها يكون أكثر بكثير. لكن كلفتها عالية وهي تستعمل في قاطرات المناجم والسكك الحديدية وأجهزة التكييف والإضاءة وغيرها.

عمليات التحلل الكهربائي :

تلعب عمليات التحلل الكهربائي في المجالات الصناعية دورًا بارزًا، ومن أهم هذه العمليات الشائعة في الصناعة :

(أ) التحلل الكهربائي لمحلول كلوريد الصوديوم :

تسمى العملية صناعيًا بعملية الكلور - القنوي. ويستعمل لهذا الغرض كلوريد الصوديوم النقي لإنتاج غاز الكلور وهيدروكسيد الصوديوم وهاتين المادتين استعملات عديدة في الصناعة كصناعة كلوريد الفينيل والهيبو كلوريد وكلوريد الهيدروجين وصناعة الورق ومعالجات المياه وغيرها، يستعمل لإنجاز عملية التحلل الكهربائي خلايا كهروكيميائية مختلفة منها :

خلية الزئبق Mercury Cell :

تتكون الخلية من حوض مستطيل من الحديد مغطى من الداخل بطبقة رقيقة متحركة من الزئبق تقوم بعمل القطب السالب. وتتكون القطب الموجب من أعمدة مثبته من الجرافيت وتسمى الخلية المحلل الكهربائي **Electrolyser**.

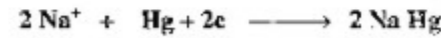
ويحضر محلول مائي من كلوريد الصوديوم بتركيز 300 جرام / لتر. ويمرر المحلول في الخلية على طبقة الزئبق في دورة مغلقة. وتتراوح حرارة الخلية بين 80 - 90°م يتم التحلل الكهربائي لكلوريد الصوديوم بين القطب الموجب (الجرافيت) والقطب السالب (الزئبق المتحرك) مكونًا غاز الكلور عند القطب الموجب وملغس الزئبق والصوديوم عند القطب السالب وحسب المعادلات التالية حيث التفكك الألكتروليتي بالإذابة :



نصف التفاعل عند القطب الموجب Anode half - reaction



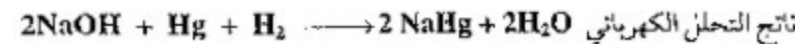
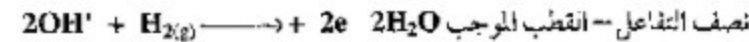
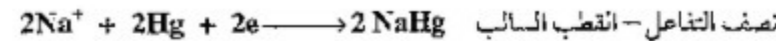
نصف التفاعل عند القطب السالب Cathode half - reaction



نتاج التفاعل



ويخرج غاز الكلور الناتج من العملية من القسم الأعلى من الخلية (الخلية الأولى) ويسترجع كلوريد الصوديوم غير المتحلل بعد تنقيته إلى نفس الخلية مرة أخرى. ينساب ملغم الصوديوم إلى الخلية الثانية (السفل) وتسمى محلول الملغم Amalgam decoposer. يعتبر ملغم الصوديوم في هذه الخلية كقطب مرجح والجرافيت كقطب سالب. كما تنفذ الخلية باستمرار بتيار من الماء النقي باتجاه مضاد (معاكس) ليسر ملغم الصوديوم وتحدث التفاعلات الكيميائية التالية :



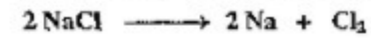
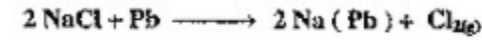
يلاحظ من المعادلات الكيميائية أن الزئبق يتولد مرة أخرى ويرسل ثانية إلى الخلية الأولى (العلوية) لإعادة استعماله. غير أن الجرافيت المستعمل يستهلك تدريجياً ويصبح هشاً وتسترجع العملية استبداله بين حين وآخر. يصل تركيز هيدروكسيد الصوديوم الناتج من العملية إلى حوالي 50%. وفي حالات خاصة يمكن زيادة تركيزه إلى حوالي 73% عند درجة حرارة 100°م أو أكثر.

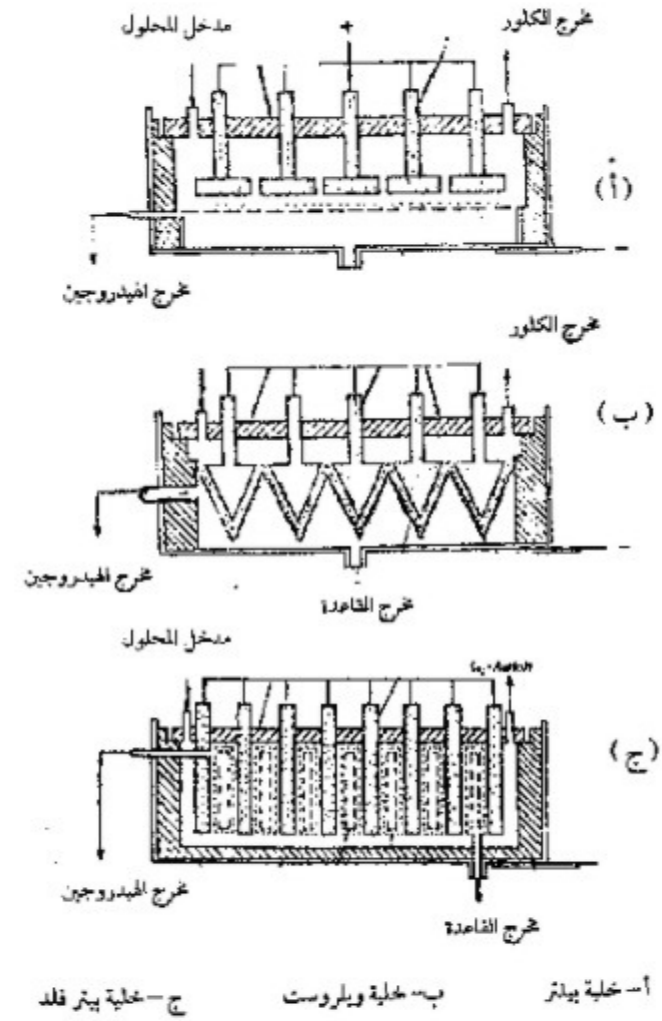
الخلايا ذات الحواجز : Diaphragm Cells :

وهي عبارة عن خلايا مماثلة للخلايا الزيتية مع وجود حواجز مسامية تسمح بمرور الأيونات من خلافاً بسهولة دون الغازات المتكونة مثل الكلور والهيدروجين ويمثل الشكل التالي نماذج مختلفة من هذه الخلية .

التحليل الكهربائي لمنصهر كلوريد الصوديوم:

تتكون الخلية بصورة عامة من سبيكة خاصة من النيكل والفولاذ . يستعمل الجرافيت كقطب سالب ومنصهر الرصاص كقطب موجب . ويجب أن يكون ملح كلوريد الصوديوم المستعمل في التحليل الكهربائي نقيًا وخاليًا من الشوائب خاصة من آثار الكبريت . نصل درجة حرارة الخلية إلى حوالي 850°م مع جهد كهربائي في حدود 150 ألفًا أمبير . وعند تحليل كلوريد الصوديوم إلى عنصر الصوديوم وغاز الكلور يكون الصوديوم مع منصهر الرصاص سبيكة من الصوديوم والرصاص والتي بتقطيرها نحصل على الصوديوم كما يلي :





ويمكن الحصول من هذه الطريقة أيضًا على هيدروكسيد الصوديوم وبيروكسيد الصوديوم وكاربونات الصوديوم. يبرد غاز الكلور الناتج إلى حوالي 100°C ويستعمل للأغراض المراد تحضيره من أجلها.

(ب) التحليل الكهربائي لكلوريد الهيدروجين :

ينتج غاز كلوريد الهيدروجين في عديد من انتفاعلات الكيمائية كنتاج ثانوي ويكون تركيزه في هذه الحالات غالبًا لكنه غير نقي حيث يحتوي على مقدار من الكلور وبعض المركبات العضوية الأخرى وحسب مصدر المواد المتفاعلة. وأن عدم نقاوة كلوريد الهيدروجين الناتج يقلل من قيمته التجارية واستعماله. لذلك يستغل كلوريد الهيدروجين غير النقي في عمليات التحليل الكهربائي للمحصول على غازي الكلور والهيدروجين .

ويؤثر تركيز كلوريد الهيدروجين المستعمل في عملية التحليل الكهربائي تأثيرًا بارزًا على طبيعة الخلية الكهروكيميائية المستعملة ونقاوة المواد الناتجة. وإذا قل تركيز كلوريد الهيدروجين عن 10% يتكون عند القطب السالب بالإضافة غاز الكلور مقدار من غاز الأوكسجين أيضًا مما يؤثر على نقاوة الكلور ويقلل من أهميته التجارية .

وبزيادة تركيز كلوريد الهيدروجين إلى 25% فما فوق تزداد نقاوة وكمية الكلور الناتج. وبما أن المواد المستعملة والناتجة من العملية مواد فعالة لذلك يجب استعمال مواد خاملة ومقاومة لعملية التآكل في بناء جميع أجزاء الخلية الكهروكيميائية. وعمل سبيل المثال تصنع الأحواض عادة من البلاستيك أو الجرافيت المعزول وتصنع الحواجز من أنسجة تركيبة كبريتي كلوريد القيتيل .

(ج) التحليل الكهربائي لمنصهر خام الألمنيوم :

يعتبر الألمنيوم أكثر الفلزات المنتشرة في الطبيعة ومن أهم خاماته هو البوكسايت وهو عبارة عن أوكسيد الألمنيوم المائي ممزوجًا مع السليكا وأكاسيد الحديد والتيتانيوم ويعتبر البوكسايت بصورة هامة الخام الرئيسي لاستخلاص الألمنيوم بطريقة التحليل الكهربائي .

وفي حالة تحضير الألمنيوم من خام البوكسايت فيجب تنقية الخام كأوكسيد الألمنيوم من الشوائب الموجودة معه. وتستند عملية التنقية على حقيقة بأن أوكسيد الألمنيوم مادة أمفوتيرية تتفاعل مع الأحماض والقواعد معًا .

حيث يتفاعل أكسيد الألمنيوم مع هيدروكسيد الصوديوم مكونًا مركبًا ذائبًا من ألومينات الصوديوم تاركًا انشوائب غير الذائبة كأوكسيد الحديد .



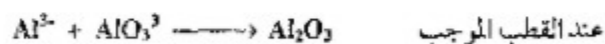
ويسخن البوكسايت مع محلول هيدروكسيد الصوديوم بتركيز 30% وزناً وتحت الضغط الجوي الاعتيادي. ثم تفصل المكونات غير الذائبة بعملية الترشيح. كما يرجع محلول ألومينات الصوديوم في حوض لمدة أيام حتى يحصل توازن بين الألومينات وأوكسيد الألمنيوم المائي. ثم يمكن فصل أوكسيد الألمنيوم بعملية الطرد المركزي .

ويخفف أوكسيد الألمنيوم المائي في فرن تجفيف دوار إلى 1150'م للحصول على أوكسيد الألمنيوم اللامائي كخام لعملية التحلل الكهربائي. وتتكون الخلية الكهروكيميائية من حوض فولاذي كبير طوله حوالي 10م وعرضه ثلاثة أمتار وارتفاعه حوالي مترين ومبطن من الداخل بطبقة من الفحم الكرافيتي بمثابة القطب السالب .

حيث يذاب البوكسايت الجاف والمنقي (Al_2O_3) في حمام منصهر الكريولايت Cryolite وهو يحضر صناعيًا من معاملة مزيج من أوكسيد الألمنيوم ومحلول كربونات الصوديوم مع حامض الهيدروفلوريك وبموجب المعادلة الكيميائية التالية :



ثم يضاف إلى الناتج محلول فلوريد الكالسيوم بنسبة 8% وزناً ولك خفض نقطة الانصهار ويضاف أيضًا مقدار من فلوريد الألمنيوم بتركيز 6% وزناً وذلك لثبات كفاءة التيار الكهربائي . ثم تغمس أعمدة الجرافيت (القطب الموجب) في منصهر الكريولايت والبوكسايت. وعندما يمرر التيار الكهربائي خلال المنصهر يتصاعد غاز الأوكسجين عند القطب السالب ويتحد جزئيًا مع كربون القطب مكونًا غاز ثنائي أوكسيد الكربون وترسب الألمنيوم عند القطب الموجب. وبما أن منصهر الكريولايت والبوكسايت يحتوي على كل من أوكسيد الألمنيوم وفلوريد الألمنيوم وفلوريك الصوديوم. لذلك تحدث مجموعة من التفاعلات ومن أهمها :



عند القطب السالب :



حيث يتحد الأوكسجين الناتج مع الكربون أي الجرافيت مكونًا غاز ثنائي أوكسيد الكربون الذي يؤثر على كمية الألمنيوم المترسبة لأنه يتفاعل مع الألمنيوم مكونًا أوكسيد الألمنيوم وغاز أول أوكسيد الكربون :



وكذا يتفاعل غاز ثنائي أوكسيد الكربون مع الكرافيت عند القطب السالب مكونًا أول

أوكسيد الكربون :



Add to Basket

(د) التحلل الكهربائي للمركبات العضوية :

تعتبر عملية التحلل الكهربائي للمركبات العضوية حديثة ولها عدة مزايا أجزاء العملية عند الظروف الجوية الاعتيادية من الحرارة والضغط مع كون حصيلتها المنتوج عالية نسبيًا .

وتستعمل في بناء الخلية الكهربائية أقطاب موجبة من الرصاص ، الزئبق ، الجرافيت ، الزنك ، الكاديوم أو الملائم وأقطاب سالبة من مواد مقاومة للصدأ مثل الجرافيت ، البلاتين ، الذهب ، أوكسيد الرصاص أو الحديد والمذيبات المستخدمة في هذه الحالة هي الماء ، مزيج من الماء والكحول ، الأستون نايتريل .

وتتضمن التفاعلات التي تجري عند الأقطاب تفاعلات من نوع الأكسدة والاختزال أو تفاعلات الاستبدال Substitution reactions أو البلمرة الثنائية. ويمكن تحضير حامض الأديبيك عن سبيل المثال من الهيكسات حلقي أو الفينول ويستعمل الحامض بكثرة في صناعة النايلون. وكذلك يمكن تحضير رابع مثيل الرصاص أو رابع أثيل الرصاص

كمضادات ظاهرة انفرقة في المحركات. وفي الجدول التالي نماذج أخرى من عمليات التحليل الكهربائي على المستوى الصناعي .

نماذج من التحليل الكهربائي تقنياً

وسط التحليل	الناتج	المسود
الماء	الكلور والهيدروكسيد القلوي والهيدروجين	تحليل الكلور - القلوي (طريقة الكلور والهيدروكسيد القلوي والهيدروجين (الخواجز)
الماء	الكلور وهيدروكسيد الصوديوم والهيدروجين وملغم الصوديوم	تحليل الكلور - القلوي (طريقة الكلور وهيدروكسيد الصوديوم والهيدروجين (الزئبق)
الماء	الهيدروجين والكلورات القلوية	تحليل الكلورات القلوية
منصهر	الصوديوم والكلور وسيبكة الرصاص الصوديوم	تحليل منصهر كلوريد الصوديوم
منصهر	الكلور والليثيوم والبوتاسيوم والصوديوم	تحليل الكلوريد القلوي
الماء	الكلور والهيدروجين	تحليل كلوريد الهيدروجين
الماء	أضيدروجين و H_2SO_4	أكسدة حامض الكبريتيك
الماء	أضيدروجين والأوكسجين	تحليل الماء
منصهر	الهيدروجين والفلور	تحليل فلوريد الهيدروجين
الماء	ثاني أكسيد المنغنيز وبرمنغنات البوتاسيوم	أكسدة المنغنات
الماء	النحاس والزنك والقصدير	فصل الفلزات في محلول الكبريتات
منصهر	الألمنيوم	تحليل خامات الألمنيوم
منصهر	الكلور والمنغنسيوم والكالسيوم والباريوم	تحليل الكلوريدات القلوية والترابية
مركب عضوي	رابع مثيل الرصاص أو رابع مثيل الرصاص	تحليل إلكان الرصاص الرياضي
مركب عضوي	ساليسيل الالدهايد	اختزال حامض الساليستيك
الماء	أكسيد الاينين أو أكسيد البروبيلين	أكسدة الأوليفينات

الأسئلة

- 1- أكتب مقالاً علمياً عن أوليات التحليل الكهربائي .
- 2- أذكر مع الشرح والتحليل قانوناً فاراداي .
- 3- أشرح شرحاً وافياً مع ذكر المعادلات معادلة نيرنست .
- 4- أكتب مذكرات علمية عن كل من:
 - أ- الخلية الجلفانية
 - ب- مكونات الخلية الكهربائية
 - ج- جهد القطب
 - د- الخلية العكسية
- 5- وضح بالتفصيل كل أنواع الأقطاب العكسية .
- 6- تكلم عن كل من:
 - أ- خلية الزئبق
 - ب- الخلايا ذات الحواجز
- 7- اشرح عملية التحليل الكهربائي لكل من:
 - أ- كلوريد الهيدروجين
 - ب- محلول كلوريد الصوديوم
 - ج- مصهور كلوريد الصوديوم
 - د- مصهور خام الألمنيوم

الباب الثاني :

الخلايا الكهروكيميائية (Electrochemical Cells)

1- مقدمة

2- الجهد الكهروكيميائي وفرق الجهد الكهربائي بين طورين

(أ) قطب معدني M مغمور في محلول تحوي أيوناته M^{2+}

(ب) غاز في توازن مع محلول أيوناته

(ج) قطب لمعدن M مغطى بطبقة من ملح شحيح الذوبان

(د) أقطاب أكسدة-اختزال

(هـ) قطب الزجاج

(ز) الاتزان الغشائي

قطب الهيدروجين القياسي

قطب الكالوميل

3- الخلايا الكهروكيميائية

الخلايا الجلفانية

قياس القوة الدافعة الكهربائية

4- الخلايا الكهروكيميائية

5- معادلة نيرنست

- 6- جهد القطب القياسي
- 7- تصنيف الخلايا الجلفانية
- " الأمثلة "

الباب الثاني :

" الخلايا الكهروكيميائية " (Electrochemical Cells)

(1) مقدمة :

يعني تعبير الكيمياء الكهربائية بأنه دراسة الموصلات الأيونية وانتقال الشحنة بين الموصلات الأيونية والالكترونية، ويسمى المجال المتعلق بدراسة الموصلات الأيونية مثل الالكترونيات، ومتصهرات الأملاح بعلم الأيونات Ionics. أما المجال المتخصص بدراسة انتقال الشحنة بين الموصلات الالكترونية أي المعادن والموصلات الأيونية فيسمى بعلم الأقطاب Electrodes .

فمثلاً إذا كان عندنا قطعة معدنية من الخارصين مغمورة في محلول مائي من $ZnCl_2$ وهنا يحتوي كل من المحلول والمعدن على أيونات Zn^{2+} يمكنها الانتقال بين هذين الطورين أي الصلب والسائل . ويحتوي المعدن أيضاً على الكترونات لكنها ليست حرة في دخول المحلول والأيون نفترض أن المحلول مخفف جداً. عندئذ في البداية تكون سرعة مغادرة أيونات Zn^{2+} للمعدن ودخولها المحلول أكبر من سرعة دخولها إلى المعدن من المحلول .

وإن النتيجة النهائية لفقدان أيونات Zn^{2+} من المعدن ستعطي شحنة سالبة أي زيادة من الالكترونيات على المعدن. هذه الشحنة السالبة ستعمل على إبطاء سرعة العملية :
(محلول) Zn^{2+} (معدن) Zn^{2+} وتسرع العملية : (معدن) Zn^{2+} (محلول) Zn^{2+}
وفي النهاية نصل إلى حالة التوازن حيث تتساوى هاتان العمليتان المتعاكستان وعندما سيمتلك المعدن شحنة سالبة .

كما أن انتقال الشحنة بين طورين سيؤدي إلى توليد فرق في الجهد الكهربائي بين هذين الطورين. وإن مقدار وإشارة هذا الفرق تعتمد على درجة الحرارة والضغط وعلى طبيعة المعدن والمذيب وتراكيز أيونات المعدن في المحلول.

(2) الجهد الكهروكيميائي وفرق الجهد الكهربائي بين طورين :

The Electrochemical Potential and Electric Potential difference between two Phases :

يعرف الجهد الكهروكيميائي $\bar{\mu}_i$ بالمعادلة التالية :

$$\bar{\mu}_i = \mu_i + z_i N e \phi = \mu_i + z_i F \phi \quad \dots\dots (1)$$

يشير (N) إلى عدد أفوجادرو ، (eN) تساوي ثابت فراداي F

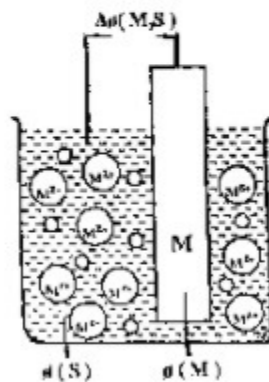
(z) هو عدد الشحنة ، (φ) الجهد الكهربائي .

(μ_i) تمثل الجزء الكيميائي (أو الجهد الكيميائي) من الجهد الكهروكيميائي

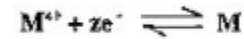
ويلاحظ من هذه المعادلة بأن الجهد الكيميائي سيساوي $\bar{\mu}_i$ لحالة غير مشحونة (حيث تكون $z_i = 0$) ولتوضيح كيفية استخدام الجهد الكهروكيميائي. نأخذ الأمثلة التالية على الأقطاب المختلفة المستخدمة في الكيمياء الكهربائية :

(أ) قطب معدني M مغمور في محلول يحتوي أيوناته M^{z+} :

كما هو موضح بالشكل التالي :



ومثال على ذلك قطب الفضة في محلول نترات الفضة $Ag^+ | Ag$ أو قطب النحاس في محلول كبريتات النحاس $Cu^{2+} | Cu$ أو قطب الرصاص في محلول أيونات $Pb^{2+} | Pb$ أما الاتزان بين الأيونات M^{z+} في المحلول وذرات المعدن والالكترونات في القطب فيكتب كماآتي :



فعند التوازن تكون الجهود الكهروكيميائية للمواد المتفاعلة تساوي تلك للمواد الناتجة

أي أن :

$$\bar{\mu}_{M^{z+}}(S) + z \bar{\mu}_{e^-}(M) = \bar{\mu}_M(M) \quad \dots\dots (2)$$

حيث $\bar{\mu}(S)$ تمثل الجهد الكهروكيميائي في المحلول (والرمز S يشير إلى المحلول Solution) ، $\bar{\mu}(M)$ تشير إلى الجهد الكهروكيميائي في القطب المعدني (حيث M هي Metal معدن) وبالإستعانة بمعادلة (1) يمكننا كتابة معادلة (2) بالصيغة التالية :

$$[\mu_{M^{z+}}(S) + zF\phi(S)] + z[\mu_{e^-}(M) + (-1)F\phi(M)] = \mu_M(M) \quad \dots\dots (3)$$

حيث أن الجهد الكهروكيميائي للذرات M (أي $\bar{\mu}_M(M)$) هو نفسه جهدها الكييميائي وذلك لأنها أي الذرات غير مشحونة. ونمثل كل من $\phi(M)$, $\phi(S)$ الجهد الكهربائي في المحلول والقطب على التوالي. ونكتب المعادلة (3) بعد ترتيبها بالشكل التالي :

$$\Delta\phi = \phi(M) - \phi(S) = \frac{1}{zF} [\mu_{M^{z+}}(S) + z\mu_{e^-}(M) - \mu_M(M)] \quad \dots\dots (4)$$

وعند التعبير عن الجهد الكييميائي للأيونات بدلالة فعالية هذه الأيونات. أي

$$\mu_{M^{z+}} = \mu_{M^{z+}}^0 + RT \ln a_{M^{z+}} \quad \dots\dots (5)$$

(حيث μ^0 هو الجهد الكييميائي القياسي).

نتمكن عندئذ من كتابة معادلة فرق الجهد (4) بالصيغة التالية :

$$\Delta\phi = \frac{1}{zF} [\mu_{M^{z+}}^0 + z\mu_{e^-}(M) - \mu_M(M)] + \frac{RT}{zF} \ln a_{M^{z+}} \quad \dots\dots (6)$$

أما فرق الجهد القياسي (حيث $a_{\text{H}_2\text{O}} = 1$) فيحصل عليه من المعادلة أعلاه. وهو:

$$\Delta\theta^\circ = \frac{RT}{zF} [\mu^\circ_{\text{M}_2\text{O}} + z\mu_{\text{e}^-}(\text{M}) - \mu_{\text{M}}(\text{M})] \quad \dots\dots(7)$$

وهكذا إذا كان فرق الجهد القياسي معلوماً فيمكننا حساب فرق الجهد الكهرومائي لأي

فعالية أيونية أخرى وذلك من توحيد معادتي (6) و (7) :

$$\Delta\theta = \Delta\theta^\circ + \frac{RT}{zF} \ln a_{\text{M}_2\text{O}} \quad \dots\dots(8)$$

(ب) عازلي توازن مع محلول أيوناته :

وكمثال على هذا النوع، قطب الهيدروجين ويكتب $\text{Pt} | \text{H}_2(\text{g}) | \text{H}^+(\text{aq})$ حيث يستخدم الهلاتين هنا كمصدر أو جامع للإلكترونات وهو لا يدخل في تفاعل القطب أو قطب الكلور الذي يمثل بـ $\text{Pt} | \text{Cl}_2(\text{g}) | \text{Cl}^-(\text{aq})$.

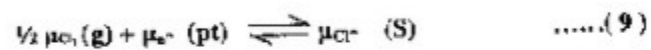
هذا النوع من الأقطاب يعرف بالأقطاب الغازية Gas Electrodes والتوازنات لها تكتب كما يلي :



والآن لنحاول استنتاج معادتي فرق الجهد الكهرومائي $\Delta\theta$ للتوازنين أعلاه وكما يلي :

عند الاتزان تكون الجهود الكهروكيميائية μ للمواد المتفاعلة تساوي تلك للمواد الناتجة

وبهذا نكتب توازن قطب الكلور الآتي :



ولتوازن قطب الهيدروجين :



ووفقاً لمعادلة (1) يكون عندنا :

$$\left. \begin{aligned} \mu_{H_2}(g) &= \mu_{H_2}(g) \\ \mu_{Cl_2}(g) &= \mu_{Cl_2}(g) \\ \mu_{e^-}(pt) &= \mu_{e^-}(pt) - F\phi(pt) \\ \mu_{Cl^-}(S) &= \mu_{Cl^-}(S) - F\phi(S) \\ \mu_{H^+}(S) &= \mu_{H^+}(S) + F\phi(S) \end{aligned} \right\} \dots\dots(11)$$

وعند التعويض عن الجهود الكهروكيميائية أعلاه بما يساويها من معادلة (11) في

معادلتني (10) ، (9) نحصل على :

$$\frac{1}{2} \mu_{Cl_2}(g) + [\mu_{e^-}(pt) - F\phi(pt)] = [\mu_{Cl^-}(S) - F\phi(S)] \quad \dots\dots(12)$$

$$[\mu_{H^+}(S) + F\phi(S)] + [\mu_{e^-}(pt) - F\phi(pt)] = \frac{1}{2} \mu_{H_2}(g) \quad \dots\dots(13)$$

وبعد ترتيب المعادلتين (12) ، (13) نكتب :

$$\Delta\phi = \phi(pt) - \phi(S) = \frac{1}{F} [\frac{1}{2} \mu_{Cl_2}(g) + \mu_{e^-}(pt) - \mu_{Cl^-}(S)] \quad \dots\dots(14)$$

$$\Delta\phi = \phi(pt) - \phi(S) = - \frac{1}{F} [\frac{1}{2} \mu_{H_2}(g) - \mu_{e^-}(pt) - \mu_{H^+}(S)] \quad \dots\dots(15)$$

ويمكن التعبير عن الجهود الكيميائية μ للأيونات والغازات بالمعادلات التالية :

$$\left. \begin{aligned} \mu_{Cl^-} &= \mu_{Cl^-}^{\circ} + RT \ln a_{Cl^-} \\ \mu_{H^+} &= \mu_{H^+}^{\circ} + RT \ln a_{H^+} \\ \mu_{H_2}(g) &= \mu_{H_2}^{\circ} + RT \ln \frac{f_{H_2}}{P^{\circ}} \\ \mu_{Cl_2}(g) &= \mu_{Cl_2}^{\circ} + RT \ln \frac{f_{Cl_2}}{P^{\circ}} \end{aligned} \right\} \dots\dots(16)$$

حيث f تمثل الضغط المكافئ Equivalent pressure أما P° فهو الضغط القياسي

وهو يساوي 1 atm . والأآن نعوض عن الجهود الكيميائية μ بما يساويها من معادلات (16)

في معادلتني (15)، (14) لنحصل على :

$$\Delta\theta = \frac{1}{F} [\frac{1}{2} \mu^{\circ}_{Cl_2} + \mu_{e^-} (pt) - \mu^{\circ}_{Cl^-}] + \frac{RT}{F} \ln \left[\frac{(f_{Cl_2})^{1/2}}{(a_{Cl^-})} \right] \dots\dots(17)$$

$$\Delta\theta = \frac{1}{F} [\frac{1}{2} \mu^{\circ}_{H_2} - \mu_{e^-} (pt) - \mu^{\circ}_{H^+}] - \frac{RT}{F} \ln \left[\frac{(f_{H_2})^{1/2}}{(a_{H^+})} \right] \dots\dots(18)$$

أما فرق الجهد القياسي $\Delta\theta^{\circ}$ حيث فعالية الأيونات تساوي واحدًا والضغط المكافئ للغازات يساوي واحدًا للقطبين الغازيين فيعطي بالمعادلتين التاليتين :

$$\Delta\theta^{\circ} = \frac{1}{F} [\frac{1}{2} \mu^{\circ}_{Cl_2} + \mu_{e^-} (pt) - \mu^{\circ}_{Cl^-}] \dots\dots(19)$$

$$\Delta\theta^{\circ} = - \frac{1}{F} [\frac{1}{2} \mu^{\circ}_{H_2} - \mu_{e^-} (pt) - \mu^{\circ}_{H^+}] \dots\dots(20)$$

وعندئذ فإن فرق الجهد الكهربائي هذين القطبين الغازيين عند أي ضغط مكافئ وأي فعالية للأيونات يكتب الآتي :

$$\Delta\theta = \Delta\theta^{\circ} + \frac{RT}{F} \ln \left[\frac{(f_{Cl_2})^{1/2}}{(a_{Cl^-})} \right] \dots\dots(21)$$

$$\Delta\theta = \Delta\theta^{\circ} - \frac{RT}{F} \ln \left[\frac{(f_{H_2})^{1/2}}{(a_{H^+})} \right] \dots\dots(22)$$

(ج) قطب معدن M مغطى بطبقة من ملح شحيح الذوبان $M_{v+} X_{v-}$:

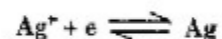
وهذا القطب مغمور في محلول كأن يكون ملح ذائب أو حامض يجتري على الأيون السالب X^{v-} . والمثال الشائع هنا هو قطب فضة - كلوريد الفضة الذي يمثل
 $Cl_{(aq)} | AgCl_{(s)} | Ag$

وقطب الكالوميل: $\text{Hg} \mid \text{Hg}_2\text{Cl}_2(\text{s}) \mid \text{Cl}^-(\text{aq})$. ويمكن أن نكتب تفاعل القطب هنا

بخطوتين:

الأولى بين معدن القطب وأيونات هذا المعدن في الملح الشحيح الذويان. أي لقطب الفضة

نكتب:



والخطوة الثانية بين أيونات X^+ في المحلول ونفس الأيونات في الملح الشحيح الذويان. أي

لنفس القطب نكتب:



وهذا سيكون التفاعل الكلي للقطب عند التوازن كما يلي:



وبصورة مشابهة نكتب تفاعل القطب الكلي عند الإتزان لقطب الكالوميل كالآتي:



والآن لنأخذ قطب الفضة ولنجد فرق الجهد الكهربائي له مثلما عملنا مع الأقطاب

السابقة في أ، ب وكما يلي:

$$\bar{\mu}_{\text{AgCl}} + \bar{\mu}_{e^-}(\text{Ag}) = \bar{\mu}_{\text{Ag}}(\text{Ag}) + \bar{\mu}_{\text{Cl}^-}(\text{S}) \quad \dots\dots(23)$$

واستناداً لمعادلة (1) نكتب ما يلي:

$$\left. \begin{aligned} \bar{\mu}_{\text{AgCl}} &= \mu_{\text{AgCl}} \\ \bar{\mu}_{\text{Cl}^-} &= \mu_{\text{Cl}^-}(\text{S}) - F\theta(\text{S}) \\ \bar{\mu}_{e^-}(\text{Ag}) &= \mu_{e^-}(\text{Ag}) - F\theta(\text{Ag}) \\ \bar{\mu}_{\text{Ag}}(\text{Ag}) &= \mu_{\text{Ag}}(\text{Ag}) \end{aligned} \right\} \dots\dots(24)$$

وإذن يمكن كتابة معادلة (23) بالشكل التالي:

$$\mu_{\text{AgCl}} + \mu_{e^-}(\text{Ag}) - F\theta(\text{Ag}) = \mu_{\text{Ag}}(\text{Ag}) + \mu_{\text{Cl}^-}(\text{S}) - F\theta(\text{S})$$

أو بعد ترتيبها تصبح :

$$\Delta\theta = \mu(\text{Ag}) - \theta(\text{S}) = \frac{1}{F} [\mu_{\text{AgCl}} + \mu_{\text{e}^-}(\text{Ag}) - \mu_{\text{Cl}^-}(\text{S}) - \mu_{\text{Ag}}(\text{Ag})] \dots(25)$$

أما الجهود الكيميائية μ لكل من Cl^- والمادة الصلبة AgCl نعطي كالآتي :

$$\mu_{\text{Cl}^-}(\text{S}) = \mu_{\text{Cl}^-}^{\circ}(\text{S}) + RT \ln a_{\text{Cl}^-} \dots\dots(26)$$

$$\mu_{\text{AgCl}} = \mu_{\text{AgCl}}^{\circ}$$

وهكذا يمكننا كتابة معادلة (25) بالصيغة التالية :

$$\Delta\theta = \frac{1}{F} [\mu_{\text{AgCl}}^{\circ} + \mu_{\text{e}^-}(\text{Ag}) - \mu_{\text{Cl}^-}^{\circ}(\text{S}) - \mu_{\text{Ag}}(\text{Ag})] - \frac{1}{F} RT \ln a_{\text{Cl}^-} \dots(27)$$

ومنها نحصل على $\Delta\theta^{\circ}$ (حيث $a_{\text{Cl}^-} = 1$) وكالآتي :

$$\Delta\theta^{\circ} = \frac{1}{F} [\mu_{\text{AgCl}}^{\circ} + \mu_{\text{e}^-}(\text{Ag}) - \mu_{\text{Cl}^-}^{\circ}(\text{S}) - \mu_{\text{Ag}}(\text{Ag})] \dots\dots(28)$$

عند أية فعالية لأيونات Cl^- وكما يلي :

$$\Delta\theta = \Delta\theta^{\circ} - \frac{RT}{F} \ln a_{\text{Cl}^-} \dots\dots(29)$$

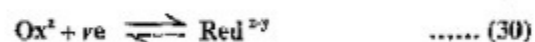
ومن هذا يتضح أن فرق الجهد الكهربائي لهذا النوع من الأقطاب يعتمد على فعالية الأيون السالب في المحلول (أي أيونات الكلوريد Cl^-)

(2) أقطاب أكسدة-اختزال Reduction- Oxidation (Redox) Electrodes :

ووجد عملياً أن جميع الأقطاب تتضمن عن تفاعل أكسدة - اختزال. ولكن جرت العادة على أن أقطاب أكسدة - اختزال تشير إلى الحالة التي فيها يحتوي المحلول على نوعين من حالات الأكسدة. وبغمر في هذا المحلول قطب معدني يعمل كمصدر أو مستقبل للإلكترونات. فمثلاً بغمر سلك البلاتين في محلول يحتوي على Fe^{2+} و Fe^{3+} وقطب الأكسدة - اختزال الناتج يكتب بالشكل $\text{Pt} | \text{Fe}^{2+}(\text{aq}), \text{Fe}^{3+}(\text{aq})$ أما تفاعل القطب عند التوازن هو :



أو بصورة عامة نكتب :



حيث Ox هي الصيغة المؤكسدة (Fe^{3+} في مثالنا أعلاه) في حين Red هي الصيغة المختزلة (Fe^{2+} في نفس المثال) وتشير v إلى عدد الإلكترونات المستخدمة في تفاعل القطب (وهي تساوي واحد في اتزان حديدك - حديدوز) أما شرط الاتزان فهو :

$$\bar{\mu}_{\text{Ox}}(S) + v\bar{\mu}_{e^-}(pt) = \bar{\mu}_{\text{Red}}(S) \quad \dots\dots (31)$$

أما الجهود الكهروكيميائية فتعطي كما يلي :

$$\left. \begin{aligned} \bar{\mu}_{\text{Ox}}(S) &= \mu_{\text{Ox}}(S) + zF\phi(S) \\ \bar{\mu}_{e^-}(pt) &= \mu_{e^-}(pt) - F\phi(pt) \\ \bar{\mu}_{\text{Red}}(S) &= \mu_{\text{Red}}(S) + (z-v)F\phi(S) \end{aligned} \right\} \quad \dots\dots (32)$$

وبعد التعويض عن الجهود الكهروكيميائية في معادلة (31) بما يساويها من معادلة (32)

نحصل على :

$$\mu_{\text{Ox}}(S) + zF\phi(S) + v\mu_{e^-}(pt) - vF\phi(pt) = \mu_{\text{Red}}(S) + (z-v)F\phi(S)$$

وبعد ترتيبها تصبح بالصيغة التالية :

$$\Delta\phi = \phi(pt) - \phi(S) = \frac{1}{vF} [\mu_{\text{Ox}}(S) - \mu_{\text{Red}}(S) + v\mu_{e^-}(pt)] \quad \dots\dots (33)$$

وكالسابق نعطي الجهود الكيمائية بالصيغ التالية :

$$\mu_{\text{Ox}}(S) = \mu_{\text{Ox}}^{\circ} + RT \ln a_{\text{Ox}} \quad , \quad \mu_{\text{Red}}(S) = \mu_{\text{Red}}^{\circ} + RT \ln a_{\text{Red}} \quad \dots(34)$$

هذه الجهود عند تعويضها في معادلة (33) نحصل على :

$$\Delta\phi = \frac{1}{vF} [\mu_{\text{Ox}}^{\circ} - \mu_{\text{Red}}^{\circ} + v\mu_{e^-}(pt)] + \frac{RT}{vF} \ln \left[\frac{a_{\text{Ox}}}{a_{\text{Red}}} \right] \quad \dots\dots(35)$$

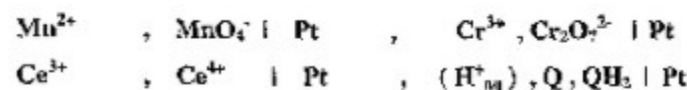
وعندما يكون $a_{ox} = a_{red} = 1$ فإن $\Delta\theta = \Delta\theta^\circ$ أي أن :

$$\Delta\theta^\circ = \frac{1}{vF} [\mu_{ox}^\circ - \mu_{red}^\circ + v\mu_{e^-}(\text{pt})] \quad \dots\dots(36)$$

ويربط معادلتني (35) و (36) تصل إلى :

$$\Delta\theta = \Delta\theta^\circ + \frac{RT}{vF} \ln \left[\frac{a_{ox}}{a_{red}} \right] \quad \dots\dots (37)$$

ومن الأمثلة الأخرى على هذا النوع من الأقطاب :



(حيث QH_2 تشير إلى الهيدرو كوينون)

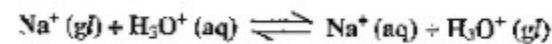
(هـ) **قطب الزجاج : Glass Electrode** :

يستخدم هذا القطب لقياس pH المحاليل وهو يشتمل عملياً على متفخ رقيق يحتوي في داخله على قطب فضة - كلوريد الفضة ($\text{AgCl} - \text{Ag}$) مغمور في محلول مائي من HCl .
نعلم أن الزجاج يحتوي في تركيبه على شبكة من الارتباطات التساهمية بين ذرات من السليكون والأكسجين والشحنة الإجمالية لهذه الشبكة هي سالبة. ويوجد أيضاً أيونات موجبة مثل Na^+ في فراغات موجودة ضمن الشبكة. وهذه الأيونات المرجبة لها القابلية على الانتقال خلال الزجاج.

كما أن وجود غشاء زجاجي رقيق يفصل بين محلولين مختلفين في قيم pH لكل منهما سيولد فرق جهد على جانبي الغلاف الزجاجي وهو يتناسب مباشرة مع الفرق في قيمتي الـ pH للمحلولين.

أما عمل الغشاء الزجاجي فيتضمن انتقال أيونات الصوديوم Na^+ الموجودة في مادة الغشاء الزجاجي إلى المحلول وانتقال أيونات الهيدروكسجين OH^- من المحلول إلى الغشاء

الزجاجي. وهذا الانتقال يعطي الاتزان التالي :



حيث gf تمثل الحالة الزجاجية و aq الحالة المائية .

والآن لنرى كيف يتناسب فرق الجهد على جانبي الغشاء مباشرة مع الفرق في قيمتي الـ pH لمحلولين مفصولين بهذا الغشاء الزجاجي



وله نكتب الكروكيمايائية كالتالي :

$$\bar{\mu}_{\text{H}_3\text{O}^+} (aq) = \bar{\mu}_{\text{H}_3\text{O}^+} (gf)$$

وبدلالة الجهود الكيمائية تكون :

$$\mu_{\text{H}_3\text{O}^+} (aq) + F\phi (aq) = \mu_{\text{H}_3\text{O}^+} (gf) + F\phi (gf)$$

$$\phi (gf) - \phi (aq) = \frac{1}{F} [\mu_{\text{H}_3\text{O}^+} (aq) - \mu_{\text{H}_3\text{O}^+} (gf)]$$

وإذا أعطينا للمحلولين رقمين 2.1 في النظام الذي هندنا هنا والذي يتكون من :

محلول (1) | غشاء زجاجي | محلول (2) فسوف نحصل على :

$$\phi (gf,1) - \phi (1) = \frac{1}{F} [\mu_{\text{H}_3\text{O}^+} (aq) - \mu_{\text{H}_3\text{O}^+} (gf)] + \frac{RT}{F} \ln a_{\text{H}_3\text{O}^+} \quad (1)$$

$$\phi (gf,2) - \phi (2) = \frac{1}{F} [\mu_{\text{H}_3\text{O}^+} (aq) - \mu_{\text{H}_3\text{O}^+} (gf)] + \frac{RT}{F} \ln a_{\text{H}_3\text{O}^+} \quad (2)$$

حيث تشير $\phi (gf,1)$ و $\phi (gf,2)$ إلى جهود الغشاء الزجاجي عند السطوح البينية مع محلول (1) ومحلول (2) على التوالي .

ويطرح المعادلتين الأخيرتين من بعضهما الآخر ينتج لنا :

$$\phi(2) - \phi(1) = [\phi(gf,2) - \phi(gf,1)] + \frac{2.303 RT}{F} [\log a_{H_2O}^+(2)]$$

وبما أن :

$$-\log a_{H_2O}^+(1) = pH(1) \quad , \quad -\log a_{H_2O}^+(2) = pH(2)$$

عندئذ نكتب :

$$\phi(2) - \phi(1) = [\phi(gf,2) - \phi(gf,1)] + \frac{2.303 RT}{F} [pH(2) - pH(1)]$$

وعلمياً عندما يكون المحلولان (1) و (2) متشابهين لدرجة معتدلة فإن فرق الجهد المولد عبر الغشاء الزجاجي $[\phi(gf,2) - \phi(gf,1)]$ يكون صغيراً وهو يعتمد على الخواص الفيزيائية للزجاج .

(ج) الاتزان الغشائي : Membrane Equilibrium :

إذا كان عندنا محلولان من KCl (ليرمز للمحلول الأكثر تركيزاً بـ أ والأقل تركيزاً بـ ب) مفصولين بغشاء يسمح بمرور أيونات K^+ ولا يسمح بمرور جزيئات المذيب ولا أيونات Cl^- . وإذن فإن أيونات K^+ ستنتقل خلال الغشاء من المحلول أ إلى المحلول ب . وهذا سيؤدي إلى ظهور الشحنة الموجبة على المحلول أ والشحنة السالبة على المحلول ب .

وطبيعياً فإن ظهور الشحنة السالبة على المحلول ب سيعمل على إعطاء عملية نفاذ أيونات K^+ (تجاذب) خلال الغشاء إلى الجهة الثانية وبالمقابل فإنها تعمل على تسريع انتقال هذه الأيونات من محلول أ إلى ب . وفي النهاية سنصل إلى حالة الاتزان التي عندها يكون معدل نفاذ أيونات البوتاسيوم K^+ بالاتجاهين متساوياً .

وعند الاتزان يكون الجهد الكهروكيميائي لأيونات K^+ متساوياً عند جهتي الغشاء أي أن :

$$\bar{\mu}_{K^+}(i) = \bar{\mu}_{K^+}(j) \quad \dots\dots (38)$$

وبدلالة الجهود الكيميائية تكون :

$$\mu_{K^+}(i) + F\phi(i) = \mu_{K^+}(j) + F\phi(j)$$

أو :

$$\Delta\theta = \theta(i) - \theta(j) = \frac{1}{F} [\mu_{K^+}(j) - \mu_{K^+}(i)] \quad \dots\dots(39)$$

وبما أن :

$$\begin{aligned} \mu_{K^+}(j) &= \mu_{K^+}^0(j) + RT/n_{a_{K^+}}(j) \\ \mu_{K^+}(i) &= \mu_{K^+}^0(i) + RT/n_{a_{K^+}}(i) \end{aligned} \quad \dots\dots (40)$$

لذا يمكن كتابة المعادلة (39) بالصيغة التالية :

$$\Delta\theta = \frac{1}{F} [\mu_{K^+}^0(j) - \mu_{K^+}^0(i)] + \frac{RT}{F} \ln \left[\frac{a_{K^+}(j)}{a_{K^+}(i)} \right] \quad \dots\dots(41)$$

ويسمى $\Delta\theta$ بالجهود الغشائية membrane potential ، وإذا كان المذيب هو نفسه في المحلولين (في i و j) فإن $\mu_{K^+}^0(i) = \mu_{K^+}^0(j)$ وهذا يجعل معادلة (41) تختزل للصيغة التالية :

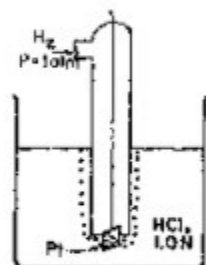
$$\Delta\theta = \frac{RT}{F} \ln \left[\frac{a_{K^+}(j)}{a_{K^+}(i)} \right] \quad \dots(42) \quad \text{(حيث المذيب هو نفسه في المحلولين)}$$

نلاحظ إن الغشاء هنا لا يسمح بمرور جزيئات المذيب وانتوازن في هذه الحالة يسمى بالاتزان الغشائي اللازموزي Nonsmatic Membrane Equilibrium . ولكن الأكثر شيوعاً هو أن الغشاء يسمح بمرور جزيئات المذيب إضافة إلى أيون أو أكثر من الأيونات المتواجدة في المحلول . الاتزان في مثل هذه الحالة يعرف بالاتزان الغشائي اللازموزي (ويعرف أيضاً بالاتزان الغشائي لدونان) (Donnan Membrane Equilibrium) .

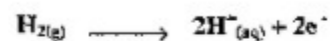
وقبل أن نتقل إلى الخلايا الكهروكيميائية نرد أن نذكر بصورة وجيزة حول مصطلح الأقطاب المرجعية الذي يكثر ذكره في مجال الكيمياء الكهربائية حيث أن من بين الأقطاب المرجعية المهمة ما ذكره هنا : قطبي الهيدروجين القياسي والكالوميل فقط .

قطب الهيدروجين القياسي :

وهو كما مبين بالشكل أدناه :



أما تفاعل القطب هو :

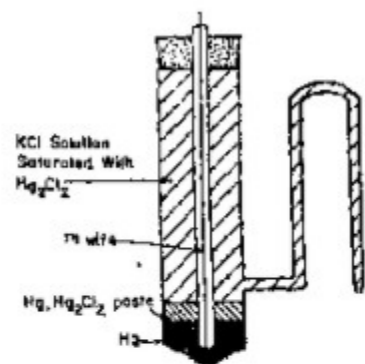


ويؤكد فإن هذا التفاعل لا يحدث ما لم يرتبط هذا القطب إلى نصف خلية أخرى. وقد

تم إعطاء هذا القطب القياسي جهداً اختيارياً مساوياً لصفر .

قطب الكالوميل :

وهو موضح أدناه :



أما تفاعل القطب فهو .

حيث الرمز c على أيون الكلوريد يشير إلى تركيز Cl⁻. أما جهد هذا القطب فيعتمد علىتركيز أيونات Cl⁻ وتدون أدناه جهود أقطاب الكالوميل في هذا الجدول :

القطب	الجهد عن $t^{\circ}\text{C}$	التفاعل
$\text{KCl}(0.1\text{M}) \text{Hg}_2\text{Cl}_2 - \text{Hg}(s) \text{Hg}(l)$	$0.3338 - 7 \times 10^{-5} (t - 25)$	$\text{Hg}_2\text{Cl}_2(s) + 2e^- \rightarrow$ $2\text{Hg}(l) + 2\text{Cl}^- (0.1 \text{ M})$
$\text{KCl}(1\text{M}) \text{Hg}_2\text{Cl}_2 - \text{Hg}(s) \text{Hg}(l)$	$0.2800 - 2.4 \times 10^{-4} (t - 25)$	$\text{Hg}_2\text{Cl}_2(s) + 2e^- \rightarrow$ $2\text{Hg}(l) + 2\text{Cl}^- (1 \text{ M})$
$\text{KCl} \text{Hg}_2\text{Cl}_2 - \text{Hg}(s) \text{Hg}(l)$ (محلول مشبع)	$0.2415 - 7.6 \times 10^{-4} (t - 25)$	$\text{Hg}_2\text{Cl}_2(s) + 2e^- \rightarrow$ $2\text{Hg}(l) + 2\text{Cl}^- (\text{مشبع})$

مثال (1) :

إمرار غاز الكلور فوق قطب البلاتين المغمور في محلول NaCl عند درجة حرارة 25°C أوجد التغير في $\Delta\theta$ عندما ازداد ضغط غاز الكلور من 1 atm إلى 2 atm مفترضاً أن الغاز يسلك سلوكاً مثاليًا عند الضغوط المذكورة أعلاه .

الحل :

نطبق معادلة (21) :

$$\Delta\theta = \Delta\theta^{\circ} + \frac{RT}{F} \ln \left[\frac{(f_{\text{Cl}^-})}{(a_{\text{Cl}^-})} \right]^{\frac{1}{2}}$$

وترمز لفرق الجهد الكهربي عند الضغط 1 atm بـ $\Delta\theta_1$ ولفرق الجهد الكهربي عند الضغط 2 atm بـ $\Delta\theta_2$.

أما السلوك المثالي للغاز فهو يجعل f (الضغط المكافئ) مساوية للضغط الاعتيادي أما فعالية أيونات Cl^- فقد بقيت ثابتة . وعندئذ نكتب :

$$\Delta\theta_2 - \Delta\theta_1 = \frac{RT}{F} \ln \left[\frac{(f_2)}{(f_1)} \right]^{\frac{1}{2}}$$

$$= (0.025 \text{ V}) \left(\frac{1}{2} / n_2 \right) = 0.0089 \text{ V}$$

(حيث $1 \text{ V.C} = 1 \text{ J}$: 1 جول = 1 فولت . كولوم) .

سؤال (2) :

لدينا قطب فضة - كلوريد الفضة مغمور في محلول مشبع بـ AgCl عند درجة حرارة 25°C (المولالية لأيونات Cl⁻ فيه تساوي $10^{-6} \text{ mol kg}^{-1}$) وعندما أضيف له محلول كلوريدالبروتاسيوم ازدادت المولالية لتصبح $10^{-2} \text{ mol kg}^{-1}$ وإذا كان معامل الفعالية عند هذين التركيزين متساويين إلى 0.996 و 0.906 على التوالي. فأحسب التغير في $\Delta\theta$ من جراء التغير في التركيز .

الحل:

نستخدم معادلة (29) :

$$\Delta\theta = \Delta\theta^\circ - \frac{RT}{F} \ln a_{\text{Cl}^-} = \Delta\theta^\circ - \frac{RT}{F} \ln (m_{\text{Cl}^-} \gamma_{\text{Cl}^-})$$

فيالنسبة للتركيز الأول تكون $\Delta\theta_1$

$$\Delta\theta_1 = \Delta\theta^\circ - \frac{(8.31)(298)}{(96493)} \ln (0.996 \times 10^{-6})$$

وللتركيز الثاني تكون $\Delta\theta_2$

$$\Delta\theta_2 = \Delta\theta^\circ - \frac{(8.31)(298)}{(96493)} \ln (0.906 \times 10^{-2})$$

أما التغير في $\Delta\theta$ فهي :

$$\begin{aligned} \Delta\theta_2 - \Delta\theta_1 &= - \frac{(8.31)(298)}{(96493)} \ln \frac{0.906 \times 10^{-2}}{0.996 \times 10^{-6}} \\ &= -0.175 \text{ V (فولت)} \end{aligned}$$

مشال (3) :

لوحظ أن الغشاء في الخلية العصبية للمكائن الحي تكون أكثر نفاذية لأيونات K^+ مما لأيونات أخرى (مثل Na^+ و Cl^-). وقد وجد عند درجة حرارة $25^\circ C$ أن مولية أيونات K^+ في المحلول داخل الخلية حوالي 30 أو 40 مرة أكبر مما هو خارج الخلية. فما هو فرق الجهد عبر الغشاء .

الحل :

نتيجة لوجود أيونات Na^+ و Cl^- فإن الشدات الأيونية ionic strengths داخل وخارج الخلية تكون متساوية تقريباً. وبذا يمكننا أخذ معامل النعالية (γ) لأيونات K^+ أنها متساوية على جانبي الغشاء .
والآن نستخدم معادلة (42) :

$$\Delta\phi = \frac{RT}{F} \ln \left(\frac{a_{K^+}(j)}{a_{K^+}(i)} \right)$$

$$= \frac{(8.31 \text{ JK}^{-1} \text{ mol}^{-1})(298 \text{ K})}{(96493 \text{ C. mol}^{-1})} \ln \frac{1 \times \gamma_{K^+}}{35 \times \gamma_{K^+}}$$

$$= -0.091 \text{ V فولت} \quad = -91 \text{ mV ملي فولت}$$

في حين أن القيمة الملحوظة بجهد الغشاء هي -70 ملي فولت. وهذا الاختلاف يعرود إلى أن أيونات K^+ في المحاليل في الكائنات الحية ليست في توازن .

Add to Basket

(3) الخلايا الكهروكيميائية: Electrochemical Cells:

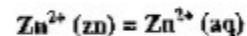
تشمل الخلية الكهروكيميائية على نظامين يتكون كل منهما من قطب - محلول أيوني ويسمى كل من هذين النظامين بنصف خلية half cell اللذين يرتبطان سوية بواسطة حاجز مسامي مثلاً، وكما يربط كل قطب في الخلية : بواسطة سلك نحاسي ويوصل إلى

جهاز مقياس الجهد Potentiometer وهو يعطي فرق الجهد بين طرفي القطبين والذي يساوي مجموع الجهود المتولدة عن السطح المشترك لكل قطب - محلول أيوني Electrode-Solution Interface Potential مضافاً إليه جهد التقاء المحلولين الأيونيين Liquid-junction potential أما إذا كان القطبان مغمورين في محلول أيوني مشترك ففي هذه الحالة لا يوجد جهد التقاء سائل - سائل .

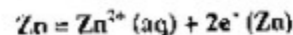
إن القطب الذي يسلك كمصدر للإلكترونات يسمى الكاثود Cathode والآخر الذي يستقبل الإلكترونات يسمى الأنود Anode أما الخلايا التي فيها تتحول الطاقة الكيميائية إلى طاقة كهربائية (أي الخلايا التي تنتج تيار) فتسمى بالخلايا الجلفانية Galvanic Cells (أو الخلايا الفولتية Voltaic Cells) في حين تعرف الخلايا التي تأخذ الطاقة كهربائية من مصدر خارجي لاستخدامه في حدوث تفاعل كيميائي بالخلايا الكهروكيميائية Electrolytic Cells .

الخلايا الجلفانية :

من الأمثلة على هذا النوع من الخلايا نأخذ خلية دانيال . هذه الخلية تتضمن وجود حاجز مساحي يفصل حجيرة حاوية على قضيب من Zn مغمور في محلول ZnSO₄ عن أخرى حاوية على قضيب من Cu مغمور في محلول CuSO₄ هذا وأن القطبين Zn , Cu قد ربطنا إلى سلكين نحاسيين Cu' , Cu'' هذين السلكين يعرفان بأطراف التوصيل Terminals) ويسمى الحاجز المسامي بمرور الأيونات من محلول إلى آخر فقط ولتأخذ الآن حالة الدائرة الكهربائية المفتوحة ولا تسمح بمرور التيار الكهربائي ، فنجد عند قطب الخارصين يتولد اتزان بين أيونات Zn²⁺ في المحلول وأيونات Zn²⁺ في معدن القطب أي أن :



وعند إضافة هذه المعادلة إلى الاتزان بين أيونات الخارصين وذرات الخارصين في معدن الزنك [Zn = Zn²⁺(zn) + 2e⁻(Zn)] سنحصل على الاتزان عند السطح المشترك بين القطب - محلول أيونات أي بين Zn - ZnSO₄ ، هذا الاتزان هو :



وما دام إن فرق الجهد بين القطب Zn والمحلول $ZnSO_4$ لا يمكن قياسه مباشرة فإننا لا نعرف فيما إذا كان Zn له جهد أعلى أو أقل مما هو لمحلول $ZnSO_4$. ولكن لنفترض أنه هناك خسارة في أيونات Zn^{2+} من القطب إلى المحلول. هذه الخسارة تترك شحنة سالبة على القطب Zn وبذا تجعله عند جهد أقل مما هو للمحلول أي أن: $\phi(Zn) < \phi(aq, ZnSO_4)$.

وبصورة مماثلة يحدث اتزان عند السطح المشترك بين النحاس ومحلول كبريتات النحاس. والمعروف هو أن معدن النحاس أقل فعالية من معدن الزنك وأن ميل انتقال Cu^{2+} من القطب إلى المحلول $CuSO_4$ أقل بكثير من ميل انتقال أيونات Zn^{2+} من قطب Zn إلى محلول $ZnSO_4$. ولذا فنحن نتوقع لتراكيز متقاربة من محلولي $CuSO_4$ و $ZnSO_4$ إن قطب النحاس عند التوازن سيمتلك شحنة سالبة أصغر (أو أقل) مما لقطب Zn.

وأذن لنفترض أنه الاتزان يكون جهد قطب Cu أكبر مما هو لمحلول $CuSO_4$ أي أن: $\phi(Cu) > \phi(aq, CuSO_4)$ والآن ماذا يجري عند نقطة التقاء القطب بالسلك الموصل؟ نجد أنه يحدث تبادل متوازن للإلكترونات بين قطب الزنك والسلك Cu متكوناً بذلك فرق جهد بين هذين الطورين. وبما أن فرق الجهد بين طورين مختلفي التركيب لا يمكن قياسه مباشرة لذا فإن قيمة فرق الجهد هنا هي غير معروفة ولكنه من الأكثر احتمالاً أن يكون:

$$\phi(Cu) < \phi(Zn)$$

أما عند نقطة التقاء قطب النحاس بالسلك الموصل Cu^{2+} فإنه لا يوجد فرق في الجهد بينها لأنيها من نفس المعدن. حيث أن:

$$\mu_{e^-}(Cu) - F\phi(Cu) = \mu_{e^-}(Cu^{2+}) - F\phi(Cu^{2+})$$

$$\text{وبما أن: } \mu_{e^-}(Cu) = \mu_{e^-}(Cu^{2+}) \text{ فسيكون إذن:}$$

$$\phi(Cu) = \phi(Cu^{2+}) \text{ or } \Delta\phi = 0$$

وهناك فرق جهد عند التقاء محلولي $ZnSO_4$ و $CuSO_4$ ومع ذلك فإن فرق الجهد هنا هو صغير مقارنة بفرق الجهود الأخرى في الخلية معتبرين أن:

$$\theta (\text{aq ZnSO}_4) = \theta (\text{aq, CuSO}_4)$$

وتبين أن فرق الجهد لخلية المقاس بين طرفي التوصيل Cu'' و Cu' عندما لا يوجد جريان للتيار يسمى بالقوة الدافعة الكهربائية للخلية Electromotive force وبالنسبة لثالثنا هنا تكون القوة الدافعة الكهربائية E (أو يرمز لها غالبًا بـ e.m.f) للخلية :

$$E = \theta (\text{Cu}'') - \theta (\text{Cu}') = \theta (\text{Cu}) - \theta (\text{Cu}')$$

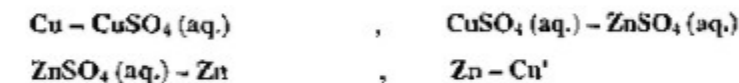
وعند طرح وإضافة كل من $\theta (\text{aq, ZnSO}_4)$, $\theta (\text{aq, CuSO}_4)$, $\theta (\text{Zn})$ على جهة اليمين للمعادلة أعلاه سنصل إلى :

$$E = [\theta (\text{Cu}) - \theta (\text{aq, CuSO}_4)] + [\theta (\text{aq, CuSO}_4) - \theta (\text{aq, ZnSO}_4)] \\ + [\theta (\text{aq, ZnSO}_4) - \theta (\text{Zn})] + [\theta (\text{Zn}) - \theta (\text{Cu}')]$$

ويمكن كتابتها أيضًا بالصيغة التالية :

$$E = \Delta\theta_1 (\text{Cu, CuSO}_4 \text{ aq.}) + \Delta\theta_2 (\text{CuSO}_4 \text{ aq., ZnSO}_4 \text{ aq.}) + \Delta\theta_3 \\ (\text{Zn, ZnSO}_4 \text{ aq.}) + \Delta\theta_4 (\text{Zn, Cu}')$$

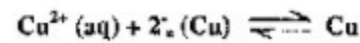
ومن هذه المعادلة يتضح إن القوة الدافعة الكهربائية تمثل مجموع فروق الجهد عند الأسطح المشتركة بين الأطوار التالية :



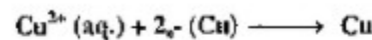
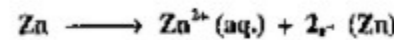
إن فروق الجهد $\Delta\theta_1$, $\Delta\theta_2$, $\Delta\theta_3$ جميعها موجبة أما $\Delta\theta_4$ فهي صغيرة (وسنهمل مقدارها) ونذا فإن القوة الدافعة الكهربائية E ستكون موجبة وإن الطرف الموصل المرتبط بقطب النحاس (أي Cu'') سيكون عند جهد أعلى مما هو للطرف الموصل المرتبط بقطب الزنك (أي الموصل لـ Cu') ونضع علامة (+) عند طرف قطب النحاس والإشارة (-) عند الطرف المرتبط بالزنك.

ولنأخذ الآن ما يحدث عندما نكتمل الدائرة الكهربائية لخلية دانيال بعد وضع مقاومة R بين الطرفين الموصلين. لقد بينا أن طرف التوصيل Cu⁺ (المرتبط بقطب الزنك) يكون عند جهد أقل مما يكون عنده طرف التوصيل Cu⁺ (المرتبط بقطب النحاس) ولهذا فالإلكترونات منضطر للسير خلال المقاومة R من Cu⁺ إلى Cu⁺ (حيث أن الإلكترونات السالبة الشحنة تتحرك أنبياً من منطقة الجهد المنخفض إلى أخرى ذات جهد أعلى) وعندما تترك الإلكترونات طرف التوصيل Cu⁺ فإن الاتزان سيضطرب عند السطح المشترك Zn - Cu⁺ مسبباً بذلك سريان الإلكترونات من Zn إلى Cu⁺ وهذا بالتسلي سيؤثر في الاتزان $Zn \rightleftharpoons Zn^{2+} + 2e^-$ (Zn) الذي يحدث عند السطح المشترك Zn - ZnSO₄ (aq). وهذا يسبب دخول كمية إضافية من Zn²⁺ (من القطب Zn) إلى المحلول تاركة إلكترونات على القطب Zn من أجل التعويض عن تلك التي انتقلت إلى Cu⁺.

هذا من جهة ومن جهة أخرى فإن انتقال الإلكترونات إلى القطب الآخر (قطب Cu) من الدائرة الكهربائية الخارجية سيسبب في انحاد أيونات Cu²⁺ من المحلول CuSO₄ مع الإلكترونات المنتقلة إلى قطب Cu. وسترسب ذرات النحاس على هذا القطب أي:



وهكذا نرى أنه في المنطقة المحيطة بقطب النحاس يتعرض محلول CuSO₄ إلى إفراغ أو إزالة في أيونات Cu²⁺ في حين يظهر في المنطقة المحيطة بقطب الزنك (حيث يوجد محلول ZnSO₄) تعزيراً أو زيادة في أيونات Zn²⁺. ونتيجة لذلك يتكون فرق جهد بين منطقتي المحلولين المذكورين وسيؤدي إلى جريان الأيونات الموجبة خلال المحلولين من القطب Zn إلى القطب Cu وانبياً تنتقل الأيونات السالبة (ومن خلال المحلولين) باتجاه القطب Zn. وينتقل التيار خلال المحلول بواسطة أيونات Zn²⁺ و Cu²⁺ و SO₄²⁻ وخلال عمل الخلية فإن التفاعلات الكهروكيميائية التي تجري هي:



أما جريان الإلكترونات فيكتب كالآتي :



ويجمع هذه المعادلات الثلاث نحصل على التفاعل الكلي للخلية الكلفانية :

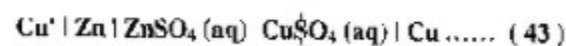


وبما أن الأكسدة Oxidation هي فقدان الإلكترونات والاختزال Reduction هي اكتساب الإلكترونات لذا يكون التفاعل $\text{Zn} \rightarrow \text{Zn}^{2+} (\text{aq}) + 2e^- (\text{Zn})$ تفاعل أكسدة والأخر $\text{Cu} \rightarrow \text{Cu}^{2+} (\text{aq}) + 2e^- (\text{Cu})$ تفاعل اختزال . ويعرف القطب التي تحدث عنده الأكسدة بالأنود (وهنا سيكون القطب الزنك) والذي يحدث عند الاختزال يدعى بالكاثود (أي قطب النحاس) .

والآن لنرى ماذا يحدث للخلية عند تركها مفتوحة الدائرة الكهربائية، إن ما يحدث هو نتيجة لانتشار البطيء لأيونات Cu^{2+} خلال محلول ZnSO_4 سيسمح بالنهاية بوصول هذه الأيونات إلى قطب الزنك مسبباً في حدوث تفاعل الأكسدة - الاختزال (التلقائي) :



من دون مرور الإلكترونات خلال السلك. وهذا سيؤدي إلى تحطيم الخلية ولذا فيبدلاً من ذلك تبقى المقاومة موصلة بين طرفي التوصيل، حيث أنه خلال عمل الخلية سيدفع المجال الكهربائي في المحلول أيونات Cu^{2+} بعيداً عن قطب Zn، ولذا تتضمن الخلايا الجلفانية الحديثة مثل البطاريات تفاعلات أقطاب حاوية على أملاح غير ذائبة، حيث يساعد هذا على إمكانية ترك هذا النوع من الخلايا مفتوح الدائرة الكهربائية والسؤال هو كيف يكون تمثيل الخلية الجلفانية تخطيطياً والواقع أنه بوضع متصل عمودي يعرف بحدود الطور بين طورين مختلفين . ويوضع خط منقطع عمودي ليفصل بين سائلين قابلين للامتزاج . وتوضع فاصلة بين الأيونات أو الجزيئات المختلفة والتي تكون موجودة بنفس الطور . فمثلاً نمثل خلية دانيال تخطيطياً كالآتي :



ونلاحظ أنه لم ندخل في مخطط الخلية أعلاه الطرف الموصل Cu'' عند جهة اليمين وذلك لأن هذا الطرف الموصل وقطب النحاس يكونان في طور واحد .

وعلى العموم . معظم التمثيلات التخطيطية للخلايا تحمل ذكر أطراف التوصيل ولكنها تؤكد على ذكر مولالية المحاليل الموجودة في الخلية .

ويمكن تحديد القوة الدافعة الكهربائية (E) والتفاعل للخلية الممثلة بتخطيط معين تكون :

$$E = \phi_R - \phi_L \quad \text{أولاً :}$$

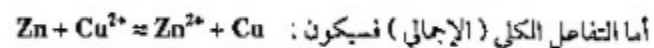
حيث ϕ_R و ϕ_L هما جهدي الاختزال في حالة الدائرة الكهربائية المفتوحة لظرفي التوصيل عند جهة اليمين وجهة اليسار لمخطط الخلية .

ثانياً : تفاعل الخلية يتضمن تفاعل أكسدة عند قطب الجهة اليسرى في مخطط الخلية وتفاعل اختزال عند قطب الجهة اليمنى .

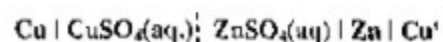
وبالنسبة لمخطط خلية ذاتيال تكون :

$$E = \phi (\text{Cu}) - \phi (\text{Cu}')$$

وقد لاحظنا سابقاً أن $\phi (\text{Cu}) > \phi (\text{Cu}')$ لذا ستكون E موجبة والتفاعل عند



ولو افترضنا أننا كتبنا مخطط الخلية بالشكل التالي :



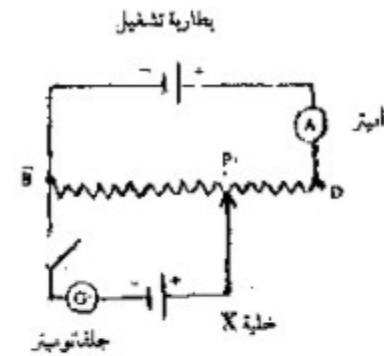
فإن القوة الدافعة الكهربائية ستكون :

$$E = \theta_R - \theta_L = \theta(\text{Cu}') - \theta(\text{Cu})$$

وبما أن $\theta(\text{Cu}) > \theta(\text{Cu}')$ لذا فإن E لمخطط الخلية هذا ستكون سالبة . والتفاعل عن القطب الايسر هو $\text{Cu} = \text{Cu}^{2+} + 2e^-$ وعند القطب الأيمن $\text{Zn} = \text{Zn}^{2+} + 2e^-$ وسيكون التفاعل الكلي: $\text{Zn}^{2+} + \text{Cu} = \text{Cu}^{2+} + \text{Zn}$

قياس القوة الدافعة الكهربائية :

إن الطريقة الأكثر شيوعاً في قياس القوة الدافعة الكهربائية لخلية جلفانية هي تلك التي تستخدم جهاز مقياس الجهد **Potentiometer** حيث تتضمن موازنة القوة الدافعة الكهربائية E للخلية من قبل فرق جهد معاكس بشكل نجعل التيار المار خلال الخلية مساوياً إلى صفر. وهكذا فقياسنا لفرق الجهد المعاكس سيعطينا القوة الدافعة الكهربائية للخلية. ويوضح الشكل التالي الرسم التخطيطي لدائرة الجهد الكهربائي :



حيث يتضمن وجود بطارية تشغيل **Working Battery** حديثة ذات قوة دافعة كهربائية أكبر من تلك للخلية المراد قياسها (نرمز لهذه الخلية بـ X) وسلك مقاومة منتظم (سلك انزلاق) يمتد بين النقطتين B و D وإن المقاومة الكلية لهذه السلك يرمز لها بـ R .
والآن عند غلق المفتاح K نقرم بضبط الاتصال المتحرك P إلى أن لا يظهر أي انحراف **Deflection** في الجلفانوميتر (G) وهذه تسمى بنقطة التوازن أو التعادل. ويعني هذا أن التيار

المار خلال الخلية X يساوي صفرًا وأن طرق التوصيل المرجب للخلية X يكون له نفس جهد الاتصال المتحرك P (المنضبط عند انحراف في الجلفانوميتر مساو إلى صفر) أما طرف التوصيل السالب للخلية X فيكون مساويًا إلى الجهد عند النقطة B وعندئذ فإنه عند نقطة الخمود تتعادل القوة الدافعة الكهربية للخلية X مع فرق الجهد $\Delta\phi$ بين النقطتين B و P. أي أن :

$$E_x = \Delta\phi - IR_x$$

حيث I هي التيار المار في الدائرة الكهربية العليا وإن R_x هي مقاومة السلك بين النقطتين B و P. وهي تعطي كالآتي :

$$\frac{R_x}{R} = \frac{BP}{BD}$$

(في حالة سلك مقاومة منتظم تتناسب المقاومتين R_x و R مباشرة مع الأطوال BP و BD على التوالي) وهكذا فإن قياس التيار I (من جهاز الأميتر A الموجود في الدائرة الكهربية العليا) والمقاومة R_x سيعطينا مقدار E_x .

وعملياً تقاس القوة الدافعة الكهربية للخلية X وذلك بإعادة الخطوات السابقة (أي تضبط الاتصال المتحرك P بحيث يكون انحراف الجلفانوميتر مساويًا إلى صفر) مرة مع خلية قياسية (نرسم لها ب S) معلومة القوة الدافعة الكهربية (ولتكن E_s) ومرة ثانية مع الخلية X فعند نقطة الخمود سنحتاج إلى المقاومتين R_x و R لموازنة القوة الدافعة الكهربية E_x للخلية القياسية S والقوة الدافعة الكهربية E_s للخلية X على التوالي. وعندئذ سيكون :

$$E_x = IR_x \quad , \quad E_s = IR_s$$

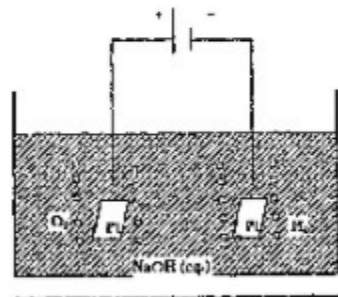
أو أن :

$$\frac{E_x}{E_s} = \frac{R_x}{R_s} = \frac{BP}{BP'}$$

ومنها يمكن معرفة E_x . وهناك أجهزة تجارية تستعمل فيها مقاييس مدرجة تمكننا من قراءة قيم E_x بصورة مباشرة .

(4) الخلية الكتروليتية :

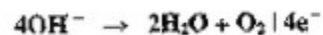
من الأمثلة على هذا النوع من الخلايا هو الخلية الموضحة في الشكل التالي :



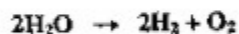
الذي يتضمن وجود قطبين من البلاتين مغمورين في المحلول المائي لهيدروكسيد الصوديوم وهذين القطبين متصلين بطرفي توصيل يواصلهما إلى مصدر قوة دافعة كهربائية فالإلكترونات القادمة من مصدر القوة الدافعة الكهربائية تنتقل إلى قطب البلاتين السالب وعنده سيتحرر غاز الهيدروجين وفقاً للتفاعل التالي :



في حين يتحرر غاز الأوكسجين عند القطب الموجب كما هو موضح بالتفاعل التالي :



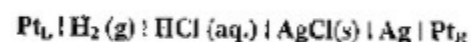
وبذا فإن تفاعل التحلل الكهربائي الكلي للخلية يكتب (بعد توحيد معادلتها تفاعلات القطبين أعلاه) كما يلي :



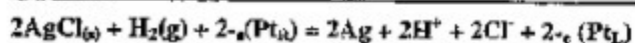
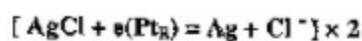
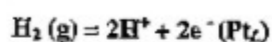
وكما هو واضح من الشكل فإن الكاثود هنا هو القطب السالب (في حين كان الكاثود في الخلايا الجلفانية قطباً موجباً) .

(5) معادلة نيرنست : Nernst Equation :

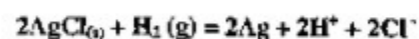
إن معادلة نيرنست تربط القوة اندافعة الكهربائية للخلية بفاعليات المواد المشاركة في تفاعل الخلية. ولتأخذ الخلية الجلفانية المتعكسة (Reversible Galvanic Cell) مع ذكر طرفي التوصيل) :



(حيث تشير الرموز السفلية L و R إلى اليسار Left واليمين Right على التوالي) أما تفاعلات الأقطاب والتفاعل الكلي للخلية (ذو الدائرة الكهربائية المفتوحة) فنكتسب كما يلي :



في الدائرة الكهربائية المفتوحة ، حيث طرفي التوصيل غير مبروضين لا يحدث جريان للإلكترونات من Pt_L إلى Pt_R ولهذا فقد تضمن تفاعل الخلية أعلاه على الإلكترونات ونسمى هذا النوع من التفاعل بالتفاعل الكهروكيميائي للخلية من أجل تمييزه عن التفاعل الكيميائي للخلية :



والآن شرط الاتزان لتفاعل الخلية هو :

$$2\bar{\mu}(\text{AgCl}) + \bar{\mu}(\text{H}_2) + 2(\text{e}^- \text{ in } \text{Pt}_L) = 2\bar{\mu}(\text{Ag}) + 2\bar{\mu}(\text{H}^+) + 2\bar{\mu}(\text{Cl}^-) + 2\bar{\mu}(\text{e}^- \text{ in } \text{Pt}_R)$$

أو تكتب كالآتي :

$$0 = -2\bar{\mu}(\text{e}^- \text{ in } \text{Pt}_L) + 2\bar{\mu}(\text{e}^- \text{ in } \text{Pt}_R) - 2\bar{\mu}(\text{AgCl}) - \bar{\mu}(\text{H}_2) + 2\bar{\mu}(\text{H}^+) + 2\bar{\mu}(\text{Cl}^-) \dots (44)$$

وبشكل مختصر تصبح هذه المعادلة كما يلي :

$$0 = \sum_j \nu_j \bar{\mu}_j(\text{e}^-) + \sum_i \nu_i \bar{\mu}_i \dots (45)$$

حيث أن ν (نيو nu) تمثل معامل الاتحاد العنصري Stoichiometric Coefficient. وتكون أعداد سالبة للمواد المتفاعلة وموجبة للمواد الناتجة.

والمعادلة (45) تتضمن حدين. الأول يشتمل على مجموع حدود الالكترونات الموجودة في معادلة (44). أما الحد الثاني فيشير إلى مجموع الحدود الأخرى في معادلة (45). ولتأخذ الحد الأول في معادلة (45):

$$\sum_i \nu_i \bar{\mu}_i(\bar{e}) = -n\bar{\mu}(\bar{e} \text{ in Pt}_R) + n\bar{\mu}(\bar{e} \text{ in Pt}_L) \quad \dots\dots (46)$$

حيث n تمثل عدد الشحنة لتفاعل الخلية (وهي عدد الالكترونات المتقلة لتفاعل الكهروكيميائي). كما هو مكتوب للخلية وهنا يساوي اثنين) وعند الاستعانة بمعادلة (1-1) يمكن التعبير عن الجهود الكهروكيميائية $\bar{\mu}$ للالكترونات (بعد التعويض عن A بـ e وعن Z بـ -1) كما يلي:

$$\mu(e \text{ in Pt}_R) = \mu(e \text{ in Pt}_R) - F\phi_R$$

$$\mu(e \text{ in Pt}_L) = \mu(e \text{ in Pt}_L) - F\phi_L$$

حيث ϕ_R, ϕ_L تمثلان الجهدين الكهربائيين على طرفي التوصيل الأيمن والأيسر عن التوالي والآن نعوض هذه الجهود الكهروكيميائية في معادلة (46):

$$\sum_i \nu_i \bar{\mu}_i(\bar{e}) = -n\bar{\mu}(\bar{e} \text{ in Pt}_R) + nF\phi_R + n\mu(\bar{e} \text{ in Pt}_L) - nF\phi_L \quad \dots\dots(47)$$

وبما أن طرفي التوصيل لها نفس التركيز الكيميائي. لذا فإن:

$$\mu(\bar{e} \text{ in Pt}_R) = \mu(\bar{e} \text{ in Pt}_L) \quad \dots\dots (48)$$

وبذا فسوف نحترق معادلة (47) إلى الصيغة التالية:

$$\sum_i \nu_i \bar{\mu}_i(\bar{e}) = nF(\phi_R - \phi_L) = nFE \quad \dots\dots(49)$$

[حيث E هي القوة الدافعة الكهربائية للخلية وهي تمثل فرق الجهد المقاس بين طرفي التوصيل (أي أن $E = \phi_R - \phi_L$)].

والآن نعوض معادلة (49) في معادلة (45) لنحصل على :

$$\sum_i \nu_i \bar{\mu}_i = -nFE \quad \dots\dots (50)$$

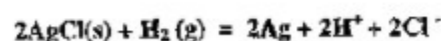
وبما أن الخلية هي عكوسية وإن جميع الأيونات في تفاعل الخلية تحدث في نفس انطور لهذا فإن الجهود الكهروكيميائية μ_i في المعادلة (50) يمكن استبدالها بجهود كيميائية μ_i أي أن :

$$\sum_i \nu_i \bar{\mu}_i = \sum_i \nu_i \mu_i$$

ولإثبات ذلك نتبع ما يلي (بالاعتقاد على معادلة (1)) :

$$\begin{aligned} \sum_i \nu_i \bar{\mu}_i &= \sum_i \nu_i (\mu_i + z_i F\phi) \\ &= \sum_i \nu_i \mu_i + F\phi \sum_i \nu_i z_i \quad \dots\dots (51) \end{aligned}$$

لنرى ماذا تساوي $\sum_i \nu_i z_i$ بالنسبة للتفاعل الكيميائي خليةنا :



$$\sum_i \nu_i z_i = -2(0) - 1(0) + 2(0) + 2(+1) + 2(-1) = 0$$

وهكذا فإن معادلة (51) تصبح : $\sum_i \nu_i \bar{\mu}_i = \sum_i \nu_i \mu_i$ وهو المطلوب .

ونرجع إلى معادلة (50) لنكتبها بالصيغة التالية :

$$\sum_i \nu_i \mu_i = -nFE \quad \dots\dots (52)$$

هذه المعادلة تربط القوة الدافعة الكهربائية E بالجهود الكيميائية للمواد المشاركة في تفاعل الخلية الكيميائي، أي خليةنا نكتب :

$$-2\mu(\text{AgCl}) - \mu(\text{H}_2) + 2\mu(\text{Ag}) + 2\mu(\text{H}^+) + 2\mu(\text{Cl}^-) = -2FE$$

وتدعي الكمية $\sum_i \nu_i \mu_i$ بالتغير في الطاقة الحرة لجيبس Gibbs Free Energy Change

ويرمز لها بـ ΔG وهكذا يمكن كتابة معادلة (52) بالصيغة التالية :

$$\sum_i \nu_i \mu_i = \Delta G = -nFE$$

لقد أوضحنا سابقاً بأن طرفي التوصيل في الخلية يجب أن يكونا من نفس المعدن. والسؤال الذي يمكن أن يبادر للذهن هنا هو هل تعتمد القوة الدافعة الكهربائية للخلية على نوع معدن طرفي التوصيل. فمثلاً إذا استخدمنا البلاديوم كطرفي توصيل بدلاً من البلاتين فماذا يحدث للقوة الدافعة الكهربائية E ؟ والجواب هو أن E تعتمد فقط على الجهود الكيميائية للمواد المشاركة في التفاعل الكيميائي للخلية (كما توضحه معادلة (52) وبذا فإن E لا تعتمد على نوع المادة التي يصنع منها أطراف التوصيل Terminals. والآن نرجع للمعادلة (52): نعوض عن الجهود الكيميائية μ_i بدلالة الفعاليات a_i حيث أن $\mu_i = \mu_i^\circ + RT \ln a_i$ لتصبح معادلة (52) بالشكل التالي :

$$\sum_i \nu_i \mu_i = \sum_i \nu_i \mu_i^\circ + RT \sum_i \nu_i \ln a_i \quad \dots\dots (53)$$

إن الحد الثاني في طرف يمين هذه المعادلة يمكن كتابته كما يلي :

$$\begin{aligned} \sum_{i=1}^m \nu_i \ln a_i &= \nu_1 \ln a_1 + \nu_2 \ln a_2 + \dots + \nu_m \ln a_m = \ln(a_1)^{\nu_1} (a_2)^{\nu_2} \dots (a_m)^{\nu_m} \\ &= \ln \left[\prod_i (a_i)^{\nu_i} \right] \end{aligned}$$

[حيث m عدد المواد المشاركة في تفاعل الخلية وهكذا نكتب معادلة (53) بالصيغة التالية :

$$\sum_i \nu_i \mu_i = \sum_i \nu_i \mu_i^\circ + RT \ln \left[\prod_i (a_i)^{\nu_i} \right] \quad \dots\dots (54)$$

إن الكمية $\sum_i \nu_i \mu_i^\circ$ تعرف بالتغير بالطاقة الحرة القياسية لجيبس

ويرمز لها بـ $-\Delta G^\circ$ وعندئذ سيكون :

$$\sum_i \nu_i \mu_i = \Delta G^\circ + RT \ln \left[\prod_i (a_i)^{\nu_i} \right] \quad \dots\dots (55)$$

وعندئذ تعويض معادلة (55) في معادلة (52) سيكون لدينا :

$$E = - \frac{\Delta G^\circ}{nF} - \frac{RT}{nF} \ln \left[\prod_i (a_i)^{\nu_i} \right] \quad \dots\dots (56)$$

وبما أن :

$$\Delta G^\circ = - nFE^\circ \quad \dots\dots (57)$$

(حيث E° هي القوة الدافعة الكهربية القياسية للخلية) لذا يمكن إعادة كتابة معادلة (56)

كالتالي :

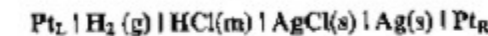
$$E = E^\circ - \frac{RT}{nF} \ln \left[\prod_i (a_i)^{\nu_i} \right] \quad \dots\dots (58)$$

وهذه المعادلة تعرف بمعادلة نيرنست .

وإذا افترضنا أن المواد الكيميائية في الخلية موجودة بحالاتها القياسية فإن الفعاليات a_i ستكون مساوية إلى واحد وأن الحد اللوغاريتمي في معادلة (58) سيختفي وتكون عندئذ $E = E^\circ$. إن هذا الافتراض ليس ممكن التحقيق من هذه البساطة حيث من الصعب تحضير خلية تكون فيها جميع المواد بحالاتها القياسية .

وعلى العموم فإن تعيين E° بهذه الطريقة إذن ليس عملياً لأننا قلنا أنه من غير المؤكد ضمان كينونة m_i γ_i (حيث γ_i معامل الفعالية و m_i المولالية) أن تساوي 1 mol kg^{-1} لكل مادة كيميائية في الخلية .

ويمكن إيجاد E° من قياسات القوة الدافعة الكهربية للخلية وذلك باستخدام طريقة الاستكمال البياني Extrapolation Procedure ونأخذ التفاعل الكيميائي لخليتنا في هذا الجزء :



وله نكتب معادلة نيرنست

$$E = E^{\circ} - \frac{RT}{2F} \ln [a(\text{H}^+)]^2 [a(\text{Cl}^-)]^2 [a(\text{Ag})] [a(\text{AgCl})]^{-2} [a(\text{H}_2)]^{-1} \dots (59)$$

حيث كما ذكرنا سابقاً أن ν تمثل أعداد سالبة للمواد المتفاعلة ومرجبة للمواد الناتجة. وعند ضغط 1 atm، فإن فعاليات المواد الصلبة النقية Ag, AgCl تساوي واحد أما فعالية غاز الهيدروجين فهي:

$$a(\text{H}_2) = \frac{f(\text{H}_2)}{P^{\circ}}$$

حيث P° تعرف بالضغط القياسي وتساوي 1 atm. أما f فتشمل الضغط المكافئ (وتسمى أيضاً بمقياس انقلاط الغاز المحصور Fugacity) وعند ضغوط قريبة من 1 atm (الغازات المثالية) يمكننا استبدال $f(\text{H}_2)$ بـ $P(\text{H}_2)$ أما فعالية الأيونات a_i فيمكن التعبير عنها بدلالة المولالية m_i ومعامل الفعالية γ_i وكما يلي:

$$a_i = \gamma_i m_i / m^{\circ} \dots (60)$$

(حيث أن $m^{\circ} \equiv 1 \text{ mol kg}^{-1}$)

وباستخدام هذه المعادلة نكتب ما يلي:

$$\begin{aligned} a(\text{H}^+) a(\text{Cl}^-) &= \frac{\nu(\text{H}^+) m(\text{H}^+) \nu(\text{Cl}^-) m(\text{Cl}^-)}{(m^{\circ})^2} \\ &= \frac{\nu + \nu - (m)^2}{(m^{\circ})^2} = \nu^2 \pm \left(\frac{m}{m^{\circ}}\right)^2 \end{aligned}$$

والآن نكتب معادلة (59) بالصيغة التالية:

$$E = E^{\circ} - \frac{RT}{2F} \ln \left[\nu^2 \pm \left(\frac{m}{m^{\circ}}\right)^2 \right] \left(\frac{P(\text{H}_2)}{P^{\circ}} \right)$$

وبعد ترتيبها يصبح:

$$E + \frac{2RT}{F} \ln \left(\frac{m}{m^{\circ}} \right) - \frac{RT}{2F} \ln \left(\frac{P(\text{H}_2)}{P^{\circ}} \right) = E^{\circ} - \frac{2RT}{F} \ln \gamma_{\pm} \dots (61)$$

وحسب نظرية ديبياي - هيكل فإنه لاكتروليت من نوع MX (أي واحد X لواحد M مثل HCl) في محلول مخفف جدًا يكون:

$$\text{Log } \gamma_{\pm} = -0.509 \left(\frac{m}{m^{\circ}} \right)^{1/2}$$

وعند تعويضها في معادلة (61) يتج لنا:

$$\begin{aligned} E + \frac{2RT}{F} \ln \left(\frac{m}{m^{\circ}} \right) - \frac{RT}{2F} \ln \left(\frac{P(H_2)}{P^{\circ}} \right) &= E^{\circ} \\ &= \left(\frac{2.34 RT}{F} \right) \left(\frac{m}{m^{\circ}} \right)^{1/2} \dots\dots (62) \end{aligned}$$

ونجد إن الكميات في الجهة اليسرى من هذه المعادلة هي معلومة وإذا رسمناها مقابل $\left(\frac{m}{m^{\circ}} \right)^{1/2}$ فسنحصل على خط مستقيم. وإن توصلنا هذا الخط المستقيم للحد $m = 0$ حيث نقطة التقاطع تمثل E° .

وإن القوة الدافعة الكهربائية المعطاة بمعادلة نيرنست (58) هي خلية لا تتضمن جهد التقاء السائل Liquid Junction Potential (الذي يرمز له بـ E_J) وإذا أخذنا خلية دانيال. فإن هذا الجهد. E_J . يعطي كالآتي:

$$E_J = \phi(\text{aq. CuSO}_4) - \phi(\text{aq. ZnSO}_4)$$

وإن القوة الدافعة الكهربائية لهذه الخلية يجب أن تتضمن جهد انتقاء السائل E_J إضافة إلى القوة الدافعة الكهربائية المعطاة بمعادلة نيرنست (58) أي أن:

$$E = E_J + E^{\circ} - \frac{RT}{nF} \ln [\Pi (a_i)^{\nu_i}] \dots\dots (63)$$

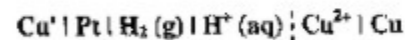
إن جهود انتقاء السائل بصورة عامة هي صغيرة ولكن لا يمكن إهمالها عندما يتطلب حسابات دقيقة. وعند ربط المحلولين بواسطة جسر ملحي Saltbridge فإن جهد التقاء

السائل سيتضائل. والجسر الملحي هو عبارة عن محلول مشبع لكوريد البوتاسيوم أو نترات البوتاسيوم مضاف إليها مادة صمغية مثل آجار ويدل عليه في مخطط الخلية عادة بوضع خطين عموديين (أحياناً تكتب بشكل \parallel أو ||).

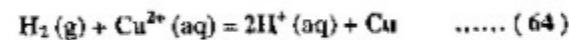
(6) جهد القطب القياسي: Standard Electrode Potential

إن التعبير قطب تعني به نصف خلية Half-Cell وجهد القطب إذن هو جهد نصف خلية. هذا الجهد ليس بالإمكان قياسه بصورة مطلقة ولكن يمكن قياسه نسبة إلى جهد قطب مرجعي مربوط معه لتكوين خلية. كما إن كل قطب عكسي يمكن استخدامه كقطب مرجعي. والقطب المرجعي المختار عند العمل في المحاليل المائية هو قطب الهيدروجين. $\text{Pt} | \text{H}_2 (\text{g}) | \text{H}^+ (\text{aq})$ ، حيث اختيرت قيمة الجهد القياسي لهذا القطب وحيث فيه تكون فعالية الأيونات مساوية إلى واحد وضغط الغاز مساو إلى واحد وعلى أساس أنها تساوي صفر.

أما الجهد القياسي لتفاعل قطب وهو جهد القطب القياسي عند درجة حرارة T وضغط P فقد حدد على أنه يساوي الجهد القياسي E^0 للخلية (عند T , P) التي تتكون من قطب الهيدروجين في جهة يسار ثميل الخلية التخطيطي ومن القطب المعنى على جهة اليمين وتكون فعالية أي من المواد المشاركة في هذه الخلية تساوي واحد. ولتأخذ الخلية التالية :



لهذه الخلية نكتب التفاعل الكيميائي التالي :

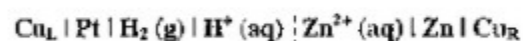


وعملياً وجد أن E^0 لهذه الخلية مساوية إلى 0.34 V + عند درجة حرارة 25°C وضغط 1 atm . وعندئذ يكون :

$$E^0_{\text{cell}} = 0.34 \text{ V} = E^0_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}} - E^0_{\text{H}^+/\text{H}_2}$$

وبما أن $E^0_{\text{H}^+/\text{H}_2} = 0$ لذا يكون جهد القطب القياسي $E^0_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}$ مساوياً إلى

+ 0.34 V . ولأخذ الخلية التالية :



والتفاعل الكيميائي لهذه الخلية هو :



أما E°_{cell} فوجدت من التجربة بأنها تساوي -0.6 V وهذا يؤدي إلى :

$$E^\circ_{\text{cell}} = -0.76 \text{ V} = E^\circ_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}} - E^\circ_{\text{H}^+/\text{H}_2}$$

ومن هنا نحصل على :

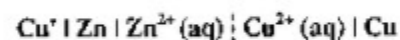
$$E^\circ_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}} = -0.76 \text{ V}$$

وهكذا عند استخدام قطب مرجعي يمكننا إيجاد جهد القطب القياسي للأقطاب وطالما أننا حددنا القطب الذي نريد قياس جهد القطب القياسي له بالقطب الذي يقع في الجهة اليمنى من نمط الخلية ويقع القطب المرجعي في الجهة اليسرى. لذا فإن التفاعل الكيميائي الذي يحدث عند ذلك القطب هو تفاعل الاختزال وبالتالي فجهود القطب القياسي هو جهد الاختزال القياسي. والآن إذا طرحنا معادلة (64) من معادلة (65) ينتج لنا :



$$E^\circ_{\text{Cu}^{2+}} - E^\circ_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}} = 0.34 - (-0.67) = 1.1\text{V}$$

هذه المعادلة الأخيرة هي نفسها معادلة التفاعل الكيميائي لخلية دانيال :



وإذن ستكون E°_{cell} لها :

$$E^\circ_{\text{cell}} = 1.1\text{V} = E^\circ_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}} - E^\circ_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}}$$

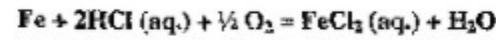
أو بصورة عامة نكتب :

$$E^\circ_{\text{cell}} = E^\circ_R - E^\circ_L \quad \dots\dots (66)$$

حيث E°_R و E°_L تمثلان جهنبي الاختزال القياسي لنصفي الخلية الأيمن والأيسر على التوالي . والمعادلة (66) يمكن استخدامها (عند أية درجة حرارة ثابتة لإيجاد E°_{cell} لأية من قيم جهد القطب القياسي عند تلك درجة الحرارة .

مسأل (1) :

لدينا خلية تفاعلها كما يلي :



عند درجة حرارة 25°C وضغط 1 atm .

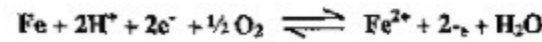
(1) أي اتجاه لهذا التفاعل سيكون تلقائي عندما تكون $A (\text{Fe}^{2+}) = 1, a(\text{H}^+) = 1$

(2) ثم ما هي فعالية Fe^{2+} التي عندها يتوقف الحديد من الذوبان في المحيط الحامضي حيث

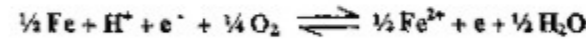
$$. a (\text{H}^+) = 1$$

الحل :-

إن التفاعل الكهروكيميائي للخلية يمكن كتابته كالآتي :



أو :



وهذه المعادلة ناتجة من جمع تفاعلي القطبين (الأيمن والأيسر) الكهروكيميائيين التاليين :



وبالاستعانة بالجدول الخاص بالجهد القياسي لبعض الأقطاب :

جهد القطب القياسي (اختزال) للقطب الأيمن يساوي 1.229 V .

جهد القطب القياسي (أكسدة) للقطب الأيسر يساوي 0.44 V .

وبما أن :

$$E^{\circ}_{\text{cell}} = E^{\circ}_{\text{R}} - E^{\circ}_{\text{E}} \quad \therefore E^{\circ} = 1.229 - (- 0.440) = 1.669 \text{ V}$$

وبما أن $E^{\circ}_{\text{cell}} > 0$ فإن الاتجاه التلقائي للتفاعل سيكون من اليسار إلى اليمين :

هذه النتيجة تنطبق عندما تكون $a(\text{H}^+) = 1$ ، $a(\text{Fe}^{2+}) = 1$ ، ولكن كلما تقدم التفاعل بالاستمرار فإنه سنصل إلى حالة تتغير عندها فعاليات الأيونات لدرجة تجعل الاتجاه التلقائي نحو اليمين غير موجود (و $E_{\text{cell}} = 0$) وسيتوقف التفاعل . ولحل الجزء الثاني من السؤال نستخدم معادلة نيرست :

$$E = E^{\circ} - \frac{RT}{nF} \ln [\prod (a_i)^{\nu_i}]$$

$$= 1.669 - \frac{3.303(8.31 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1})(298 \text{ K}^{-1})}{2(96493 \text{ C mol}^{-1})}$$

$$[a(\text{Fe}^{2+})] [a(\text{H}_2\text{O})] [a(\text{Fe})]^{-1} [a(\text{H}^+)]^2 [a(\text{O}_2)]^{-1/2}$$

$$= 1.669 - \frac{0.0592}{2} \log a(\text{Fe}^{2+})$$

والآن بما أن $E = 0$ حيث المطلوب هو أن نجد (Fe^{2+}) عندما يتوقف ذوبان الحديد (أي يتوقف التفاعل) وهكذا سنحصل على :

$$0 = 1.669 - \frac{0.0592}{2} \log a(\text{Fe}^{2+})$$

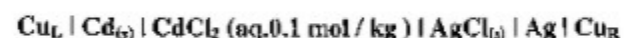
ومن هنا ينتج :

$$a = a_{\text{Fe}^{2+}} = 2.5 \times 10^{56}$$

هذه النتيجة العالية تبين وكان الحديد سيستمر بالذوبان في حامض الهيدروكلوريك القوي .

مثال (2) :

إذا كان معامل الفعالية γ لكلوريد الكاديوم في محلوله المائي (مولالية المحلول 0.1 mol kg^{-1}) عند درجة حرارة 25°C وضغط 1 atm يساوي 0.228 . أوجد كيان من $E_{\text{cell}}^\circ, E_{\text{cell}}^\circ$ للخلية التالية :

الحل :

كما ذكرنا سابقًا، بأن المنفق عليه هو أن القطب الأيسر يتضمن أكسدة وطبيعي سيكون عند القطب الأيمن تفاعل اختزال. وكما يلي :



والآن نستعين بالجدول لمعرفة جهد القطب الأيسر القياسي E_{L}° وهو -0.403 V وجهد القطب الأيمن القياسي E_{R}° وهو 0.222 V (ملاحظة هذين الجهدين هما جهدي اختزال قياسيين).

$$E_{\text{cell}}^\circ = E_{\text{R}}^\circ - E_{\text{L}}^\circ = 0.222 - (-0.403) = 0.625 \text{ V}$$

والآن معادلة نيرنست (58) :

$$E_{\text{cell}}^\circ = E_{\text{cell}}^\circ - \frac{0.0592}{2} \log \left(\frac{[a(\text{Ag})]^2 [a(\text{Cd}^{2+})] [a(\text{Cl}^-)]^2 [a(\text{Cd})]^{-1}}{[a(\text{AgCl})]^2} \right)$$

وهذه تختزل إلى :

$$E_{\text{cell}}^\circ = E_{\text{cell}}^\circ - \frac{0.0592}{2} \log [a(\text{Cd}^{2+})] [a(\text{Cl}^-)]^2$$

لأن فعاليات المواد الصلبة النقية Cd , AgCl , Ag تساوي واحد عند ضغط (1 atm) أما الحدود الموجودة بين القوسين فتعطي كالأتي :

لاكتروليت من نوع $M_{v+} X_{v-}$ نكتب :

$$(a_{-})^{v+} (a_{+})^{v-} = (v_{+})^{v+} (v_{-})^{v-} (\gamma_{\pm} m_{\pm} / m^{\circ})^{v_{+} + v_{-}}$$

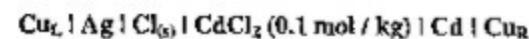
وهكذا بالنسبة إلى CdCl_2 يكون :

$$[a(\text{Cd}^{2+})] [a(\text{Cl}^{-})]^2 = 1^4 \cdot 2^2 \cdot [(0.228)(0.1 / (1.0))]^3 \\ = 4.75 \times 10^{-5}$$

وعندئذ نكتب :

$$E_{\text{Cell}} = 0.625 - \frac{0.0592}{2} \log (4.75 \times 10^{-5}) = 0.753 \text{ V}$$

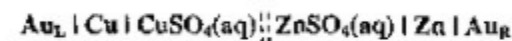
أما إذا تبادلت الأقطاب مواقعها، أي يكون عندنا خلية ذات التمثيل التخطيطي التالي :



فإن E_{Cell} , E°_{Cell} لهذه الخلية يساويان 0.625 V و -0.753 V عن التوالي .

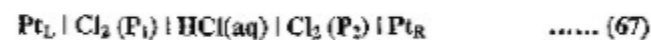
(7) تصنيف الخلايا الجلفانية: Classification of Galvanic Cells :

إن الخلايا الجلفانية تتكون من ربط نظامين وكل نظام يسمى نصف خلية. فإذا كانت التفاعلات الكهروكيميائية في نصفي الخلية مختلفة فإن تفاعل الخلية الإجمالي وهو تفاعل كيميائي وتسمى الخلية عندئذ بالخلية الكيميائية Cell Chemical ومثال على هذا النوع من الخلايا هو :

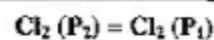


أما إذا كانت التفاعلات الكهروكيميائية في نصفي الخلية متشابهة ولكن تركيز المذاب يختلف في كل نصف خلية. فإن الخلية المتكونة من هذا النوع من أنصاف الخلايا سيكون له قوة دافعة كهربائية لا تساوي صفرًا وإن التفاعل الكلي لها هو تفاعل فيزيائي يعادل انتقال المذاب

من تركيز إلى آخر، هذا النوع من الخلايا يعرف بخلايا التركيز Concentration Cells ومثال على هذا النوع هو خلية متكونة من قطبي كلور ويكون فيها غاز الكلور عند ضغط مختلف في كل نصف خلية .



وتكون التفاعلات التي تحصل عند الأقطاب هي :



إن القوة الدافعة الكهربائية القياسية (E°_{Cell}) لمثل هذا النوع من الخلايا يساوي صفرًا لأن جهدي القطبين (الأيمن والأيسر) القياسيين متساويين أي أن $E^\circ_R = E^\circ_L$ وبالتالي فإن $E^\circ_{\text{Cell}} = E^\circ_R - E^\circ_L = 0$.

أما معادلة نيرنست لهذه الخلية فهي :

$$E_{\text{Cell}} = - \frac{RT}{2F} \ln a(\text{Cl}_2)_L a(\text{Cl}_2)_R^{-1}$$

$$\text{وبما أن } P^\circ \approx 1 \text{ atm حيث } a(\text{Cl}_2) = \frac{f(\text{Cl}_2)}{P^\circ}$$

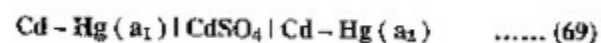
وإذا افترضنا أن ضغوط الغازات قريبة من 1 atm فإننا نستطيع استخدام $P(\text{Cl}_2)$ بدلاً من $f(\text{Cl}_2)$ وتصبح معادلة نيرنست عندئذ :

$$E_{\text{Cell}} = - \frac{RT}{2F} \ln (P_1) (P_2)^{-1}$$

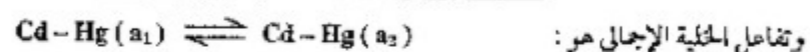
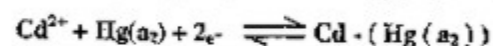
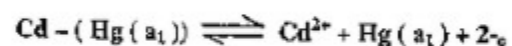
وفي حالة $P_1 = P_2$ فإن E_{Cell} متساوي صفر أما عندما تكون $P_1 < P_2$ فإن E_{Cell} مستكون

موجبة .

ومثال آخر على خلايا التركيز هو الخلية المذكورة قطين مملئين Amalgam Electrodes مختلفي التركيز وفي اتصال مع محلول يحتوي على أيونات المعدن الذائب في الملمع قمتلاً:



وتفاعلات الأقطاب هي:

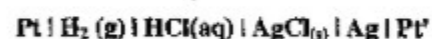


حيث لا يحدث تغير كيميائي والتفاعل يتضمن انتقال الكاديوم من ملمع ذي تركيز معين إلى الآخر المختلف التركيز.

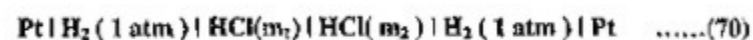
أما معادلة نيرنست فهي:

$$E_{\text{Cell}} = - \frac{RT}{2F} \ln (a_2) (a_1)^{-1}$$

إن الخلية الحاسوبية على سطح يبنى من التقاء سائل - سائل (أو ما يعرف بسطح التقاء السائل) تتضمن انتقال الأيونات عبر هذا السطح، هذه الخلية يقال عنها بخلية مع انتقال Cell with Transference. وتعتبر خلية دانيال خلية كيميائية مع انتقال، أما الخلية التالية:



فهي خلية كيميائية بدون انتقال Chemical Cell With Our Transference ونفس الحال مع خلايا التركيز. حيث تعد الخليتان المشكلتان في معادلتني (67) و (69) خليتي تركيز بدون انتقال Concentration cells with Out Transference. والخلية التالية:



تمثل خلية تركيز مع انتقال في الخلية يكون $m_1 < m_2$ أما التفاعلات الكهروكيميائية عند الأقطاب فهي:



حيث يشير (1)، (2) إلى محلول الطرف الأيسر والطرف الأيمن على التوالي والسؤال المطروح الآن هو ماذا يحدث عند مرور فاداي واحد خلال الخلية ويمكننا القول بأن ما يحدث هو :

1- انتقال مواد واحد من أيونات H^+ من المحلول الأكثر تركيزًا (m_2) إلى الأقل تركيزًا (m_1) كنتيجة لعمليات القطب .

2- انتقال t مول من أيونات Cl^- خلال سطح التقاء السائل وبالاتجاه من اليمين إلى اليسار .

3- انتقال t مول من أيونات H^+ خلال سطح التقاء السائل وبالاتجاه المعاكس (أي من اليسار إلى اليمين) .

وهكذا فالمحصلة النهائية عند القطب الأيسر زيادة مقدارها (t_+ - t_-) أو t مول من أيونات H^+ وأيضًا t مول من أيونات Cl^- . وبالعكس فهناك نقصان مقداره t مول لكل من H^+ و Cl^- في منطقة القطب الأيمن كما هو موضح في المعادلة التالية :



ونكتب القوة الدافعة الكهربية لهذه الخلية التركيبية التي تمثل $E_{\text{cell}}^{\circ} = 0$ كما يلي :

$$E_{\text{cell}} = - \frac{RT}{F} \ln \{ (a_+)_{\text{2}} (a_-)_{\text{1}} (a_+)_{\text{2}}^{-1} (a_-)_{\text{2}}^{-1} \}^t$$

أو بعد ترتيبها تصبح :

$$E_{\text{cell}} = t \left(\frac{RT}{F} \right) \ln \frac{(a_+)_{\text{2}} (a_-)_{\text{2}}}{(a_+)_{\text{1}} (a_-)_{\text{1}}} \quad \dots\dots (71)$$

وعند استخدام معدل الفعالية (a_{\pm}) , Near Activity للأيونات الذي يعرف بـ A_{\pm} بـ كالآتي :

$$(a_{\pm})^{x+y} = (a_+)^x (a_-)^y$$

ويأخذ نسبة لـ HCl يكون معدل الفعالية : $(a_{\pm})^2 = (a_{+})(a_{-})$

وعندئذ تكتب المعادلة (71) بالصيغة التالية :

$$E_{\text{Cell}} = 2t \cdot \left(\frac{RT}{F} \right) \ln \left[\frac{(a_{\pm})_2}{(a_{\pm})_1} \right] \quad \dots\dots (72)$$

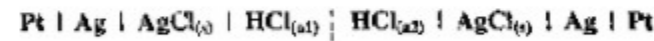
أما العلاقة بين فعالية الأيونات HCl ومعدل الفعالية للأيونات H^+ و Cl^- فتكتب

$$\text{كالاتي:} \quad a_1 = (a_{\pm})^2_1, \quad a_2 = (a_{\pm})^2_2$$

وهكذا تصبح معادلة (72) بدلالة فعالية الأيونات HCl بالشكل التالي :

$$E_{\text{Cell}} = t \cdot \left(\frac{RT}{F} \right) \ln \frac{a_{\pm 2}}{a_{\pm 1}}$$

يتضح أن E_{Cell} لهذه الخلية يعتمد على عدد انتقال الأيون السالب (وهو Cl^-) وعلى النسبة بين فعالية الأيونات. وبصورة عامة إذا كانت أقطاب خلية التركيز عكسية نسبة إلى الأيون الموجب (في خليتنا أعلاه الأيون الموجب هو H^+) فإن عدد الانتقال الذي ينبغي أن يظهر في معادلة القوة الدافعة الكهربائية لتلك الخلية هو عدد انتقال الأيون السالب. أما الخلية التالية :



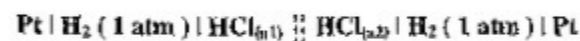
فإن الأقطاب هنا تكون عكوسة نسبة إلى الأيون السالب (Cl^-) وعليه تصبح معادلة القوة الدافعة الكهربائية كالاتي :

$$E_{\text{Cell}} = 2t \cdot \left(\frac{RT}{F} \right) / n = t \cdot \left(\frac{RT}{F} \right) / n \frac{a_1}{a_2} \quad \dots\dots (74)$$

وهي تعتمد على انتقال الأيون الموجب (H^+)

إن المعادلة (74) أو (72) إذن هي لإيجاد القوة الدافعة الكهربائية لخلية تركيز من انتقال تتضمن جهد التقاء بين محلولي حامض الهيدروكلوريك.

وإذا استطعنا إزالة التقاء السائل (كأن نستخدم جسر ملحي وهو يخفض جهد التقاء السائل إلى مقدار صغير يمكن إهماله) فإن معادلة القوة الدافعة الكهربية لخلية التركيز المناظرة (أي لتلك المعطاة في معادلة (70) :



ستكون :

$$E_{\text{Cell}} = \frac{RT}{F} \ln \left[\frac{(a_{\pm})_2}{(a_{\pm})_1} \right] \quad \dots\dots (75)$$

حيث أن تفاعل الخلية الإجمالي (على افتراض عدم وجود تفاعلات عند سطح التقاء السائل) هو :



فإذا افترضنا أن أيونات H^+ , Cl^- تمتلك نفس الفعالية عندئذ فإن a_{\pm} تساوي معدل الفعالية الأيونية a_{\pm} لأن $[(a_{\pm})^2 = (a_{+}) (a_{-})]$. وبذلك نكتب معادلة (75) بالصيغة التالية :

$$E_{\text{Cell}} = \frac{RT}{F} \ln \left[\frac{(a_{\pm})_2}{(a_{\pm})_1} \right] \quad \dots\dots (76)$$

وإن الفرق بين المعادلتين (76) ، (72) عندئذ سيعطي جهد التقاء السائل (E_T) أي أن :

$$E_T = (2t_{-} - 1) \frac{RT}{F} \ln \left[\frac{(a_{\pm})_2}{(a_{\pm})_1} \right] \quad \dots\dots (77)$$

مثال (3) :

أحسب جهد التقاء السائل عند درجة حرارة 25°C بين محلولي HCl لكل منهما معدل فعالية أيونية 0.1 , 0.01 على التوالي. علماً أن عدد انتقال الأيون الموجب يساوي 0.828 .

الحل :

$$t_+ + t_- = 1$$

$$t_- = 1 - 0.828 = 0.172$$

والآن نستخدم معادلة (77):

$$E_j = (2 \times 0.172 - 1) (0.059) \log \frac{0.01}{0.1} = 0.039 \text{ V}$$

مسألة (4):

عندنا خلية تركيز مع انتقال:

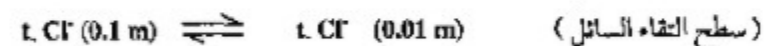
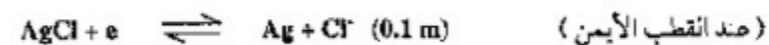
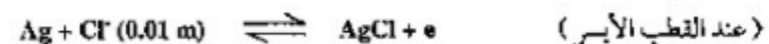


اكتب تفاعلات الخلية ثم احسب القوة الدافعة الكهروكيميائية عند درجة حرارة 25°C

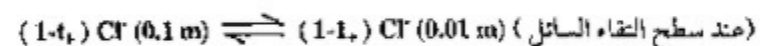
معتبراً أن $t_- = 0.6$ وأن معدل معاملات الفعالية هي: $0.9, 0.8$ لتركيزي $0.1 \text{ m}, 0.01 \text{ m}$ من KCl على التوالي.

الحل:

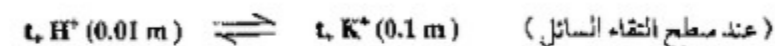
نكتب التفاعلات أولاً:



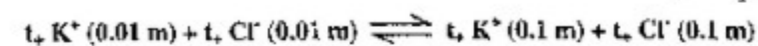
أو:



وأيضاً:



التفاعل الكلي للخلية



$$E_{\text{Cell}} = - \frac{RT}{F} \ln \left[\frac{(a_{+})_2 (a_{-})_2}{(a_{+})_1 (a_{-})_1} \right]^{t_+}$$

وبما أن $t_+ + t_- = 1$ إذن يكون $t_+ = 0.4$ وبالتالي فإن :

$$E_{\text{Cell}} = - (0.4)(0.0591) \log \left[\frac{(0.1)^2 (\gamma_{\pm})_2}{(0.01)^2 (\gamma_{\pm})_1} \right] = - 0.0236 \log$$

$$\left[100 \times \frac{(0.8)^2}{(0.9)^2} \right] = - 0.045 \text{ V}$$

الأسئلة

- 1- تكلم عن الجهد الكهروكيميائي و الفرق الجهد الكهروكيميائي بين طورين من خلال شرح عملية وجود قطب معدني M مغمور في محلول يحتوي على أيوناته M^{+2} . وكذا افسر في توازن مع محلول أيوناته .
- 2- وضع بالمعادلات والشرح الوافي عملية وجود قطب لمعدن M مغطي بطبقة من ملحده شحيح الذوبان X_2 , M_2^{+} .
- 3- تكلم بالتفصيل موضحاً إجابتك بالمعادلات أقطاب أكسدة - اختزال . وكذا قطب الرجاج .
- 4- اكتب مذكرات عن كل مما يأتي :
 - أ- الاتزان الغشائي .
 - ب- قطب الهيدروجين القياسي
 - ج- قطب الكانوميل
- 5- وضع بالمعادلات الخلايا الكهروكيميائية وخاصة الخلايا الجلفانية ثم بين كيف يمكن قياس القوة الدافعة الكهربية مع الرسم .
- 6- بالرسم والمعادلات تكلم بالتفصيل عن الخلايا الانكروليئية ؟
- 7- اشرح بالتفصيل معادلة نيرنست ؟
- 8- وضع بالأمثلة كيف يمكن إيجاد جهد القطب القياسي .
- 9- " أن الخلية الجلفانية تتكون من ربط نظامين وكل نظام يسمى نصف خلية " اشرح هذه العبارة بالمعادلات .

الباب الثالث :

تطبيقات على قياسات القوة الدافعة الكهربائية Applications of E. M. F Measurements

أولاً : تعيين كميات ترموديناميكية

ثانياً تعيين ثوابت الاتزان

ثالثاً: معايرات قياس الجهد الكهربائي

(أ) معايرات حامض - قاعدة

(ب) معايرات أكسدة - اختزال

تطبيقات عملية للخلايا الكهروكيميائية

1- البطاريات

2- خلايا الوقود

3- القوتية الإضافية

قياس الجهد الإضافي عملياً

أمثلة محلولة

الأمثلة

الباب الثالث :

تطبيقات على قياسات القوة الدافعة الكهربائية

Applications of E. M. F Measurements

تستعمل الخلايا الكهروكيميائية كأساس في تحديد مجموعة واسعة من الحسابات والقياسات في الكيمياء وستتطرق هنا إلى بعضها :

أولاً : تعيين كميات ترموديناميكية :

تعتبر قياسات القوة الدافعة الكهربائية مصدراً مناسباً لمعلومات عن تغير الطاقة الحرة المولارية لجس ΔG وتغير الانثالبي المولاري ΔH وتغير الانتروبي المولاري ΔS لتفاعل ما . كما أن قيم القياسية لهذه الكميات (ΔG° , ΔH° , ΔS°) هي القيم التي دائماً نعنيها عملياً فالتغير في الطاقة القياسية ΔG° يمكن إيجاده من القوة الدافعة الكهربائية القياسية المعينة عملياً. أما العلاقة بين E°_{cell} , ΔG° :

$$\Delta G^\circ = -nF E^\circ_{\text{cell}} \quad \dots\dots(78)$$

أما علاقة ΔG° بـ ΔG (انظر معادلة 55) بالمعادلة التالية :

$$\Delta G = \Delta G^\circ + RT \ln [\prod (a_i)^{n_i}] \quad \dots\dots (79)$$

وعند تعويض معادلة (78) في معادلة (79) ومن ثم ربط المعادلة الناتجة مع معادلة

نيرست :

$$E_{\text{cell}} = E^\circ_{\text{cell}} - \frac{RT}{nF} \ln [\prod (a_i)^{n_i}]$$

فستحصل على :

$$\Delta G = -nFE$$

مثال (5) :

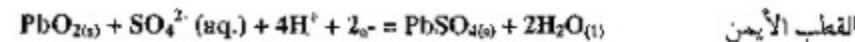
احسب قيم ΔG° و ΔG عند درجة حرارة 25°C للتفاعل التالي :



حيث هذا التفاعل تكون $\text{pH} = 4$

الحل :

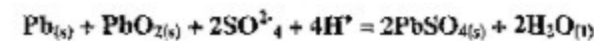
نكتب أولاً تفاعلات الأقطاب ونستعين بالجدول لإيجاد القطب الاختزالي القياسي :



$$E^\circ_{\text{R}} = 1.68 \text{ V (اختزالي)}$$



$$E^\circ_{\text{L}} = -0.4 \text{ V (اختزالي)}$$



$$E^\circ_{\text{Cell}} = E^\circ_{\text{R}} - E^\circ_{\text{L}} = 2.08 \text{ V} \quad , \quad \Delta G^\circ = -nFE^\circ_{\text{Cell}}$$

$$= 2 (96493 \text{ C mol}^{-1}) (2.08) = -403 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$E_{\text{Cell}} = E^\circ_{\text{Cell}} - \frac{RT}{2F} \ln \frac{[a(\text{PbSO}_4)]^2 [a(\text{H}_2\text{O})]^2}{[a(\text{Pb})][a(\text{PbO}_2)][a(\text{SO}_4^{2-})]^2 [a(\text{H}^+)]^4}$$

$$= E^\circ_{\text{Cell}} + \frac{RT}{2F} \ln \{ ([a(\text{H}^+)]^4 [a(\text{SO}_4^{2-})]^2) \}$$

والآن نحن نحتاج أن نعرف $a(\text{SO}_4^{2-})$ وللووصول إلى هذا نستخدم ما يلي :

$$a(\text{SO}_4^{2-}) = \gamma_{\pm} m(\text{SO}_4^{2-}) \quad , \quad a(\text{H}^+) = \gamma_{\pm} m(\text{H}^+)$$

$$m(\text{SO}_4^{2-}) \approx \frac{1}{2} m(\text{H}^+)$$

ومنها نحصل على :

$$a(\text{SO}_4^{2-}) \approx \frac{1}{2} \gamma_{\pm} m(\text{H}^+) = \frac{1}{2} a(\text{H}^+)$$

وهكذا نكتب :

$$\begin{aligned} E_{\text{Cell}} &= E^{\circ}_{\text{Cell}} + \frac{RT}{2F} \ln \{ [a(\text{H}^+)]^4 \left[\frac{1}{2} a(\text{H}^+) \right]^2 \} \\ &= E^{\circ}_{\text{Cell}} + \frac{3RT}{F} \ln \frac{a(\text{H}^+)}{4} \\ &= E^{\circ}_{\text{Cell}} - \frac{3RT}{F} \ln 4 + 2.303 \left(\frac{3RT}{F} \right) \log a(\text{H}^+) \\ &= E^{\circ}_{\text{Cell}} - \frac{3RT}{F} \ln 4 - 2.303 \left(\frac{3RT}{F} \right) \text{pH} \\ &= 2.08 - 3(0.02569) \ln 4 - 2.303(3 \times 0.02569) \times 4 \end{aligned}$$

والآن تعطى ΔG كالآتي :

$$\Delta G = -2F E_{\text{Cell}} = -246 \text{ kJ mol}^{-1}$$

إن قيم دالة جيبس القياسية ΔG° (أو ما تعرف بالتغير في الطاقة الحرة القياسية لجيبس) لتفاعلات أيونية في محلول يمكن الحصول عليها من جداول دالات جيبس لتكوين الأيونات الداخلة في التفاعل . أما كيف تم الحصول على القيم الموجودة في الجداول فهو باختيار دالة جيبس قياسية لأيون هلي أساساً أنها تساوي صفراً وبالاعتماد على هذه القيمة الاختيارية ثم تدوين القيم لجميع الأيونات الأخرى .

ومن قياسات E°_{Cell} يمكن تعيين دالة جيبس لتكوين الأيونات الأخرى فمثلاً يمكن تعيينها لتكوين أيون Ag^+ في الماء من دالة جيبس القياسية ΔG° للتفاعل التالي :



حيث تكون ΔG° لهذا التفاعل :

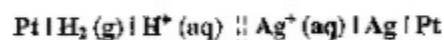
$$\Delta G^{\circ} = \Delta G^{\circ}(\text{H}^+, \text{aq}) + \Delta G^{\circ}(\text{Ag}, \text{s}) - \Delta G^{\circ}(\text{Ag}^+, \text{aq}) - \frac{1}{2} \Delta G^{\circ}(\text{H}_2, \text{g})$$

$$= 0 + 0 - \Delta G^\circ (\text{Ag}^+, \text{aq}) - 0$$

إذن :

$$\Delta G^\circ = - \Delta G^\circ (\text{Ag}^+, \text{aq}) \quad \dots\dots (81)$$

إن التفاعل المعطى في معادلة (80) يحدث في الخلية التالية :

حيث تمتلك هذه الخلية قوة دافعة كهربائية قياسية E°_{cell} كالآتي :

$$E^\circ_{\text{cell}} = E^\circ_{\text{R}} (\text{Ag}^+, \text{Ag}) - E^\circ_{\text{L}} (\text{H}^+, \text{H}_2) = E^\circ_{\text{R}} (\text{Ag}^+, \text{Ag})$$

ومن الجدول نأخذ جهد القطب (الاختزالي) القياسي لقطب Ag^+ , Ag وهو يساوي

$$0.7996 \text{ V} \text{ ونستخدم الآن معادلة (78) : } G^\circ = - nF E^\circ_{\text{cell}}$$

$$= - (96493 \text{ C mol}^{-1}) (0.7996 \text{ V}) = - 77.1 \text{ kJ mol}^{-1}$$

وإذن معادلة (81) تعطي :

$$\Delta G^\circ (\text{Ag}^+, \text{aq}) = 77.1 \text{ kJ mol}^{-1}$$

وهكذا فقد بينا كيف يمكننا إيجاد ΔG° , ΔG من قياسات القوة الدافعة الكهربائية .

أما الآن فتطرق إلى كيفية إيجاد التغير في الانتروبي ، والاتشالي من قياسات القوة الدافعة الكهربائية بواسطة المعادلة التي توضح اعتماد ΔG° على درجة الحرارة T عند ثبوت الضغط . وهو :

$$\left(\frac{\partial \Delta G^\circ}{\partial T} \right)_p = - \Delta S^\circ \quad \dots\dots (82)$$

نعرض هذه المعادلة في معادلة (78) لنحصل على :

$$\Delta S^\circ = nF \left(\frac{\partial E^\circ_{\text{cell}}}{\partial T} \right)_p \quad \dots\dots (83)$$

وبوضوح فإن قياس تغير E°_{cell} مع درجة الحرارة سيعطينا التغير في الانتروبي المولاري

القياسي ΔS° لتفاعل الخلية. والآن وبعد أن عرفنا ΔG° , ΔS° فإن ΔH° يمكن إيجادها من المعادلة التالية :

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T \Delta S^\circ \quad \dots (84)$$

ويمكن تطبيق نفس الطريقة على E_{cell} للحصول على ΔH , ΔS (أي سيكون) :

$$\Delta G = \Delta H - T \Delta S, \Delta S = nF \left(\frac{\partial E^\circ_{cell}}{\partial T} \right)_P$$

مثال (6) :

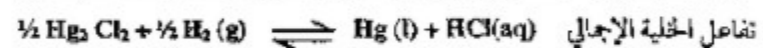
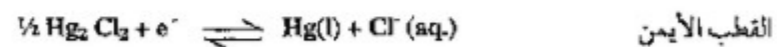
إذا كانت E_{cell} عند درجة حرارة 25°C للخلية .



هي 0.2669 V وعند درجة حرارة 30°C تساوي 0.2699 V أوجد قيم كل من ΔG° و ΔS° و ΔH° عند درجة حرارة 25°C .

الحل :

نكتب تفاعلات الأقطاب وتفاعل الخلية الإجمالي كالآتي :



$$\Delta G^\circ = - nF E^\circ_{cell} \quad : (78)$$

(حيث هنا n تساوي واحد) وعند درجة حرارة 20°C تكون ΔG°_1 كما يلي :

$$\Delta G^\circ_1 = - (96493 \text{ C mol}^{-1}) (0.2699 \text{ V}) = - 2604 \text{ kJ mol}^{-1}$$

وعند درجة حرارة 30°C تكون ΔG° كالآتي :

$$\Delta G^\circ_2 = - (96493 \text{ C mol}^{-1}) (0.2669 \text{ V}) = - 25.75 \text{ kJ mol}^{-1}$$

أن معدل قيمتي ΔG°_1 , ΔG°_2 سيعطينا ΔG° عند درجة حرارة 25°C أي أن :

$$\Delta G^{\circ} (298 \text{ K}) = \frac{(26.04) + (25.75)}{2} = -25.90 \text{ kJ mol}^{-1}$$

والآن نستخدم معادلة (82) من أجل الحصول على ΔS° عند درجة حرارة 25°C :

$$\Delta S^{\circ} = - \left(\frac{\partial \Delta G^{\circ}}{\partial T} \right)_P$$

$$= - \frac{[(25.75) - (26.04)] \text{ kJ mol}^{-1}}{(303 - 293) \text{ K}} = 29.0 \times 10^{-3} \text{ kJ K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$

ونستخدم معادلة (84) من أجل الحصول على ΔH° عند درجة حرارة 25°C :

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

$$= (-25.9 \text{ kJ mol}^{-1}) + (298 \text{ K}) (29.0 \times 10^{-3} \text{ kJ K}^{-1} \text{ mol}^{-1})$$

وإذا أردنا حساب التغير في الطاقة الحرة والانتالي والانتروبي القياسية لتفاعل الخلية الذي يتضمن انتقال إلكترونين أي :



ففي مثل هذه الحالة نضرب قيم ΔG° , ΔS° , ΔH° المحصل عليها أعلاه بـ 2 وعندئذ سيكون عند درجة حرارة 25°C :

$$\Delta G^{\circ} = -51.80 \text{ kJ mol}^{-1} \quad \Delta S^{\circ} = -85.00 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$\Delta H^{\circ} = -69.18 \text{ kJ mol}^{-1}$$

ومن الجدير ذكره هنا أيضًا هو أنه قد جرى الاتفاق على اختيار الانتروبي القياسي

$$S^{\circ}(\text{H}^+, \text{aq}) = 0 \text{ : أي :}$$

وعلى ضوء هذا الافتراض فقد تم الحصول على قيم الانتروبي القياسي للأيونات.

وقائمة للانتروبي القياسي للأيونات في الماء .

ثانياً : تعيين ثوابت الاتزان Determination of Equilibrium Constants

إن معرفة E°_{cell} لخلية يساعدنا في إيجاد ΔG° وثابت التوازن K_a لتفاعل الخلية الكيميائي ، حيث أن :

$$\Delta G^{\circ} = - RT \ln K_a \quad \dots\dots (85)$$

وعند ربط هذه المعادلة مع معادلة (78) $\Delta G^{\circ} = - nF E^{\circ}_{cell}$ ينتج لنا :

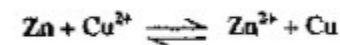
$$\ln K_a = \frac{nF E^{\circ}_{cell}}{RT} \quad \dots\dots (86)$$

أو بصيغة أسية :

$$K_a = \exp (nF E^{\circ}_{cell} / RT) \quad \dots\dots (87)$$

ولقد ذكرنا من قبل أن تفاعل الأنود في خلية هو تفاعل أكسدة وتفاعل الكاثود هو اختزال، ولكن ليس ضرورياً أن يكون تفاعل الخلية الكلي تفاعل أكسدة - اختزال وهذا يعني أن معادلة (86) هي ليست محددة فقط لتفاعلات أكسدة - اختزال .

أما أنواع ثوابت الاتزان التي يمكن تعيينها من قياسات القوة الدافعة الكهربائية للخلية فتتضمن ثابت اتزان تفاعلات أكسدة - اختزال K_a ، وحاصل الإذابة (Solubility Product) K_{sp} وثابت تأين الماء K_w° وثابت تأين الأحماض K_a° والقواعد K_b° فمثلاً لتفاعل أكسدة - اختزال التالي :



نعطي E°_{cell} كما يلي :

$$E^{\circ}_{cell} = 0.34 - (- 0.76) = 1.10 \text{ V}$$

وعند تعويض هذه القيمة في معادلة (86) ينتج لنا :

$$\ln K_a = \frac{2 (96493 \text{ C mol}^{-1}) (1.10 \text{ J C}^{-1})}{RT} = 85.6 \quad , \quad K_a = 1.5 \times 10^{17}$$

(حيث أن : $1V = 1J/C$) وهذا يعني أن :

$$K_n = \left(\frac{a(Zn^{2+})}{a(Cu^{2+})} \right)^2 = 1.5 \times 10^{37}$$

وتبين أن أكسدة معدن الزنك واختزال أيونات النحاس مستمرة إلى أن تصبح النسبة $\frac{a(Zn^{2+})}{a(Cu^{2+})}$ في المحلول تقريباً 10^{37} . عندئذ سينخفض جهد الخلية E_{cell} إلى صفر بسبب وصول التفاعل إلى حالة الاتزان إن كان جهد اختزال لقطب أو بالأحرى لنصف خلية : $M^{2+} + z.e \rightleftharpoons M$ أكبر ساليه أي له قيمة سالبة عالية ، فسيكون هناك ميل أكبر للعنصر M لأن يتأكسد وهكذا فإن عنصراً سيحل في المحلول محل تلك العناصر الواقعة تحته في الجدول ، فالعناصر الواقعة فوق قطب الهيدروجين في الجدول مستزيع H^+ من المحلول وستدرب مباشرة في الحوامض المائية مولدة بذلك غاز H_2 .

مثال (7) :

هل بإمكان الزنك إزاحة النحاس والمغنسيوم في محلولي $CuSO_4$ ، $MgSO_4$ المائتين .

الحل :

من الجدول نحصل على :

$$E^\circ (Cu^{2+}, Cu) = -0.337 V \quad , \quad E^\circ (Mg^{2+}, Mg) = -2.37 V$$

$$E^\circ (Zn^{2+}, Zn) = -0.763 V$$

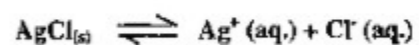
من هذه القيم يتضح أن قطب الزنك الاختزالي لقياس أكبر ساليه من جهد قطب النحاس الاختزالي القياسي وأقل ساليه من جهد قطب المغنسيوم الاختزالي القياسي ، أي أن :

$$E^\circ (Zn^{2+}, Zn) > E^\circ (Cu^{2+}, Cu)$$

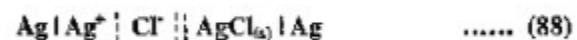
$$E^\circ (Zn^{2+}, Zn) < E^\circ (Mg^{2+}, Mg)$$

وبذا فإن الزنك يزيع النحاس ولا يمكنه ذلك مع المغنسيوم ، ولكي يتم تعيين حاصل

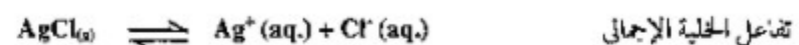
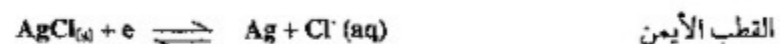
الإذابة K_{sp} لملح $AgCl$ عند درجة حرارة $25^{\circ}C$ فإننا نحتاج خلية تتفاعلها كالتالي :



ويمكن كتابة الخلية كما يلي :



ولها نكتب تفاعلات الأقطاب كالآتي :



حيث عند الأنود أي القطب الأيسر ، تتأكسد الفضة، وعند الكاثود أي القطب الأيمن فإن الفضة أي الموجودة في $AgCl$ قد اختزلت، ولذا فإن تفاعل الخلية الكلي هو ليس تفاعل أكسدة - اختزال . وبالإستعانة بالجداول نأخذ :

$$E^{\circ}_L (Ag^+, Ag) = 0.799 \text{ V} , E^{\circ}_R (Cl^-, AgCl, Ag) = 0.222 \text{ V}$$

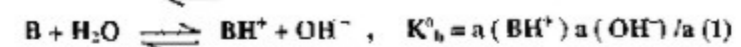
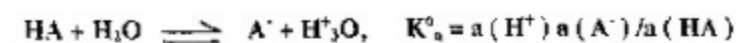
وعندئذ ستكون E°_{cell} :

$$E^{\circ}_{cell} = E^{\circ}_R - E^{\circ}_L = 0.222 - 0.799 = -0.577 \text{ V}$$

ولإيجاد K_{sp} نستخدم معادلة (86) :

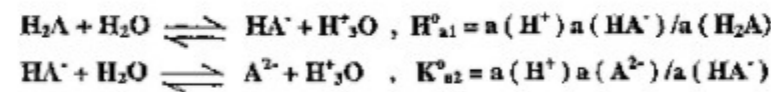
$$\ln K_{sp} = \frac{1(96493 \text{ C mol}^{-1})(-0.577 \text{ V})}{(8.314 \text{ JK}^{-1})(298 \text{ K})} = -22.5 , K_{sp} = 1.76 \times 10^{-10}$$

ويمكن تعريف الأحماض والقواعد حسب برونستد - لوري Bronsted - Lowry على أساس أن الحمض (HA) يعتبر مانح للبروتون والقاعدة (B) مستقبل للبروتون ولناخذ التوازنات التالية :

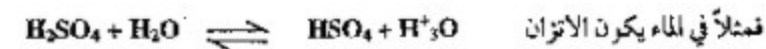


حيث اعتبرت فعالية الماء $a(\text{H}_2\text{O}) = 1$ وقد أدخلت ضمنيًا في الثابت K_a^0 ، K_b^0 وهذه الثوابت تعرف بثوابت التفكك .

وفي حالة الأحماض المتعددة البروتونات الحامضية مثل حامض H_2SO_4 الذي يمكنه منح أكثر من بروتون إلى مستقبل البروتونات ، فإن من الضروري التمييز بين ثابت التفكك الأول والثاني و..... الخ فعلاً :



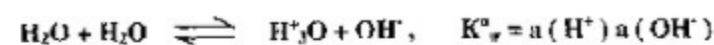
وبصورة عامة تكون $K_{a1}^0 > K_{a2}^0$ بسبب صعوبة إزاحة البروتون الثاني من HA^- وإن قوة حامض أو قاعدة في وسط ما يشار إليها من قيمة ثابت تفككه فلاحماض القوية هي المانحة القوية للبروتون ولها تكون K_a^0 كبيرة والقواعد القوية هي المستقبلة القوية للبروتون ولها تكون K_b^0 كبيرة .



متحيزاً بصورة شبه كاملة نحو اليمين ($K_{a1}^0 \rightarrow \infty$) ولكن لحامض الخليك عند درجة حرارة 25°C يكون $K_a^0 = 1.8 \times 10^{-5}$ أما للقاعدة كالأمونيا في الماء فيكون $K_b^0 = 1.77 \times 10^{-4}$. وصحيح أن هذا الثابت ليس كبيراً لكنه أكبر بكثير من قيمة ثابت تفكك اليوريا في الماء ($K_b^0 = 1.5 \times 10^{-14}$) وهي قاعدة أضعف بكثير من الأمونيا . كما إن المدى الواسع لقيم K_a^0 ، K_b^0 جعل من استعمالها بشكلها الخالي غير مرغوب به وقد تمكّن التغلب على عدم اللامعة هذه وذلك باستعمال الكميتين التاليتين PK_a^0 ، PK_b^0 وهما يحددان كما يلي :

$$\text{PK}_a^0 = -\log K_a^0 , \quad \text{PK}_b^0 = -\log K_b^0$$

ومن المعروف أن الماء يسلك حامض وقاعدة لذلك فإنه يوجد اتزان لتفكك بروتوني ذاتي Autoprotolysis أي :



حيث أن فعالية الماء تساوي واحد وقد أدخلت ضمنيًا في الثابت K_w° وعند درجة حرارة 25°C وجد أن $K_w^\circ = 1.008 \times 10^{-14}$ ومنه نستنتج أن جزيءًا صغيرًا جدًا من الماء قد تفكك وطلما أن تركيز الأيونات منخفضة فإننا نستطيع استخدام مولارية الأيونات بدلاً من فعاليتها، وسيكون :

$$K_w^\circ \approx \left(\frac{m(\text{H}^+)}{m^\circ} \right) \left(\frac{m(\text{OH}^-)}{m^\circ} \right), \quad (m^\circ = 1 \text{ mol kg}^{-1} \text{ حيث})$$

ونظرًا تكون السائل متعادلاً كهربائياً فإن $m(\text{H}^+) = m(\text{OH}^-)$ وهكذا ستكون مولارية البروتونات بالماء النقي وعند درجة حرارة 25°C كالآتي :

$$m(\text{H}^+) \approx (K_w^\circ)^{1/2} = 1.004 \times 10^{-7} \text{ mol kg}^{-1}$$

وتلعب مولارية البروتونات أو بالأحرى فعالية البروتونات دورًا أساسيًا في العديد من العمليات الكيميائية وإن مقاديرها ضمن مدى واسع فمثلاً: نجد إن وجود حامض قوي عند مولارية تساوي 1 mol kg^{-1} يعطي بروتونات ذات مولارية تساوي 1 mol kg^{-1} تقريبًا وفي الماء النقي تكون حوالي $10^{-7} \text{ mol kg}^{-1}$. أما وجود قاعدة قوية عند مولارية 1 mol kg^{-1} سيعطي $m(\text{OH}^-) \approx 1 \text{ mol kg}^{-1}$ وستنخفض مولالية البروتون إلى حوالي

$$\frac{K_w^\circ}{m(\text{OH}^-)} \approx 10^{-14} \text{ mol kg}^{-1}$$

$$(1 \text{ mol kg}^{-1})$$

إن هذا المدى الواسع في القيم يمكن اختزاله إلى مدى (0-14) وذلك باستخدام

التعبير pH الذي في البداية كان يعرف عن أساس أنه $-\log \left(\frac{m(\text{H}^+)}{(\text{mol kg}^{-1})} \right)$ ولكن الآن

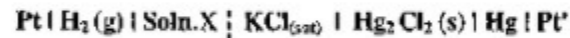
يعبر عنه بدلالة الفعالية وكما يلي :

$$\text{pH} = -\log a(\text{H}^+)$$

وبما أن فعالية البروتونات في الماء وعند درجة حرارة 25°C تساوي

$a(\text{H}^+) = (K_w^\circ)^{1/2} = 1.00 \times 10^{-7}$ لذا فإن pH تساوي 7.00 وتعود هذه القيمة إلى حنائه

التعادل عند درجة حرارة 25°C . وفي محاليل الحوامض المائية تكون $a(\text{H}^+)$ أكبر مما في حالة الماء النقي وعندئذ ستكون الـ pH أكبر من 7.00 ولأجل تعيين الـ pH نأخذ الخلية التالية:



والتي تتكون من قطب الكاثود ميل القطب الأيمن وقطب الهيدروجين المغمور في المحلول المائي X حيث فعالية أيونات الهيدروجين لهذا المحلول هي $a_x(\text{H}^+)$ أما تفاعل الخلية فيكتب كما يلي:



أما القوة الدافعة الكهربائية لهذه الخلية ونرمز لها $E_{\text{cell X}}$ انظر معادلة (63) كالآتي:

$$E_{\text{cell X}} = E_{\text{J.X}} + E^{\circ}_{\text{cell}} - \frac{RT}{F} \left[\ln a_x(\text{H}^+) + \ln a(\text{Cl}^-) - \frac{1}{2} \ln \left\{ \frac{P(\text{H}_2)}{P^{\circ}} \right\} \right]$$

حيث $E_{\text{J.X}}$ يمثل جهد التماس أو جهد الالتقاء بين محلول X والمحلول المشبع من KCl والآن إذا حضرنا خلية أخرى ماثلة لسالوي ما عدا أن المحلول X قد استبدل بمحلول S. عندئذ نعطي القوة الدافعة الكهربائية لهذه الخلية كما يلي:

$$E_{\text{cell S}} = E_{\text{J.S}} + E^{\circ}_{\text{cell}} - \frac{RT}{F} \left[\ln a_s(\text{H}^+) + \ln a(\text{Cl}^-) - \frac{1}{2} \ln \left\{ \frac{P(\text{H}_2)}{P^{\circ}} \right\} \right]$$

حيث $a_s(\text{H}^+)$ تمثل فعالية H^+ في المحلول S. وعند طرح المعادلتين نحصل على:

$$E_{\text{cell X}} - E_{\text{cell S}} = E_{\text{J.X}} - E_{\text{J.S}} - \frac{RT}{F} \left[\ln a_x(\text{H}^+) - \ln a_s(\text{H}^+) \right]$$

وبعد ترتيبها تصبح:

$$\frac{2.303 RT}{F} \left[-\log a_x(\text{H}^+) + \log a_s(\text{H}^+) \right] = E_{\text{cell X}} - E_{\text{cell S}} + E_{\text{J.S}} - E_{\text{J.X}}$$

وعند درجة حرارة 25°C نكتب هذه المعادلة بالصيغة التالية:

$$\text{pH}_{(\text{X})} = \text{pH}_{(\text{S})} + \frac{E_{\text{cell X}} - E_{\text{cell S}}}{0.0591} + \frac{E_{\text{J.S}} - E_{\text{J.X}}}{0.0591} \quad \dots (89)$$

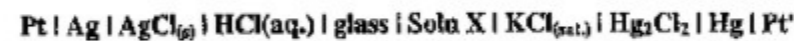
(حيث أن $\text{pH}_{(X)} = -\log a_{\text{H}^+}$, $\text{pH}_{(S)} = -\log a_{\text{H}^+}$)

وإذا كان المحلولان X و S متشابهين بدرجة مقبولة فإن جهدي التقاء السائل $E_{J,X} - E_{J,S}$ وسيكونان تقريباً متساويين وبالتالي سيؤدي ذلك إلى إهمال الحد الأخير من المعادلة (89) لتصبح :

$$\text{pH}_{(X)} = \text{pH}_{(S)} + \frac{E_{\text{cell},X} - E_{\text{cell},S}}{0.0591} \quad \dots\dots (90)$$

في هذه المعادلة تمثل $\text{pH}_{(S)}$ قيمة pH المحدودة لمحلل S القياسي وقيمة $\text{pH}_{(X)}$ لمحلل بفر المائي من $m(\text{NaHCO}_3) = 0.25 \text{ mol/kg}$, $m(\text{Na}_2\text{CO}_3) = 0.025 \text{ mol/kg}$ عند درجة حرارة 25°C وضغط 1 atm .

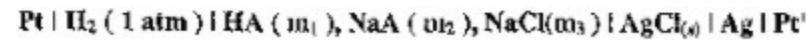
إن الـ $\text{pH}_{(X)}$ المحصل عليها وفقاً لمعادلة (90) تختلف لدرجة ما عن $-\log a_{\text{H}^+}$ وذلك لأن الفرق بين جهدي التقاء السائل ($E_{J,X} - E_{J,S}$) ليس صفرًا بالضبط وكذلك إن قيم $\text{pH}_{(S)}$ المعينة لمحاليل قياسية ليس بالتزام مساوية إلى $-\log a_{\text{H}^+}$ لذا فإن تعريف الـ pH المعطي في معادلة (90) هو بالأساس لإعطاء كمية يمكن قياسها بسهولة وعملياً وجد أن قطب الهيدروجين لا يكون ملائماً لقياسات في أنظمة الأكسدة والاختزال. أو في عدة محاليل غروية لذا استخدم قطب الزجاج بدلاً يمكن الاعتماد عليه. وهنا نكتب تمثيل الخلية التخطيطي :



ثم يستبدل المحلول X (محلل الـ pH) في الخلية أعلاه بمحلل منظم S قياسي (محلل بفر S) أما المعادلة التي تحدد الـ $\text{pH}_{(X)}$ فهي نفسها معادلة (90) أما لإيجاد ثابت تأين الحامض (K_a) فسوف نتابعه من خلال السؤال الحسابي التالي :

مشال (8) :

إذا كان لدينا الخلية التالية



(حيث الأيون A^- هو أيون الخلات CH_3COO^-) والمطلوب :

1- أثبت أن :

$$E_{\text{cell}} = E^{\circ}_{\text{cell}} + \frac{RT}{F} \ln \frac{\gamma(\text{Cl}^-) m(\text{Cl}^-) \gamma(\text{HA}) m(\text{HA}) K_a^{\circ}}{\gamma(A^-) m(A^-) m^{\circ}}$$

2- وعندما تكون القرة الأيونية الكلية (I) لثلاثيوليت مساوية إلى صفر فقد وجد عندها أن :

$$E_{\text{cell}} = E^{\circ}_{\text{cell}} + \frac{RT}{F} \ln \left[\frac{m(\text{HA}) m(\text{Cl}^-)}{m(A^-) m^{\circ}} \right] = 0.2814 \text{ V (at } 25^{\circ} \text{ C)}$$

احسب قيمة K_a° لحمض الخليك عند درجة 25°C .

الحل:

أولاً: تشتمل الخلية على قطب هيدروجين مع قطب Ag , AgCl , Cl^- الذي يمثل نصف الخلية الأخرى. وتشتمل على الكتروليت يحتوي على مزيج من حامض الخليك وملح الصوديوم للحامض وكوريد الصوديوم. والتفاعل العام للخلية هو:



ومعادلة نيرنست لهذا التفاعل تكتب كالآتي :

$$E_{\text{cell}} = E^{\circ}_{\text{cell}} - \frac{RT}{F} \ln [a(\text{H}^+) a(\text{Cl}^-)]$$

أما ثابت تفكك K_a° للحامض فيكتب كالآتي :

$$K_a^{\circ} = \frac{a(\text{H}^+) a(A^-)}{a(\text{HA})}$$

$$a(\text{H}^+) = \frac{a(\text{HA})}{a(A^-)} K_a^{\circ}$$

ومنها نحصل على :

وتصبح معادلة نيرنست بالصيغة التالية :

$$E_{\text{cell}} = E^{\circ}_{\text{cell}} - \frac{RT}{F} \ln \left[\frac{a(\text{HA}) a(\text{Cl}^-) K_a^{\circ}}{a(\text{A}^-)} \right] \quad \dots\dots (91)$$

وبما أن :

$$a(\text{HA}) = \left[\frac{m(\text{HA})}{m^{\circ}} \right] [\gamma(\text{HA})] \quad a(\text{Cl}^-) = \left[\frac{m(\text{Cl}^-)}{m^{\circ}} \right] [\gamma(\text{Cl}^-)]$$

$$a(\text{A}^-) = \left[\frac{m(\text{A}^-)}{m^{\circ}} \right] [\gamma(\text{A}^-)]$$

عندئذ يمكن إعادة كتابة معادلة (91) بالشكل التالي :

$$E_{\text{cell}} = E^{\circ}_{\text{cell}} - \frac{RT}{F} \ln \left[\frac{\gamma(\text{Cl}^-) m(\text{Cl}^-) \gamma(\text{HA}) m(\text{HA}) K_a^{\circ}}{\gamma(\text{A}^-) m(\text{A}^-) m^{\circ}} \right]$$

أو بعد ترتيبها تصبح :

$$E_{\text{cell}} - E^{\circ}_{\text{cell}} + \frac{RT}{F} \ln \left[\frac{m(\text{HA}) m(\text{Cl}^-)}{m(\text{A}^-) m^{\circ}} \right] = - \frac{RT}{F} \ln K_a^{\circ} - \frac{RT}{F} \ln \left[\frac{\gamma(\text{HA}) \gamma(\text{Cl}^-)}{\gamma(\text{A}^-)} \right]$$

ثانياً : عند $I = 0$ تصبح معاملات الفعالية في الطرف الأيمن من المعادلة أحلام مساوية إلى

واحد. وعندئذ يكون : $(\text{at } 25^{\circ}\text{C}) \quad -0.0591 \log K_a^{\circ} = 0.2814 \text{ V}$ ومنها نحصل على :

$$K_a^{\circ} = 1.75 \times 10^{-6}$$

ثالثاً : معايرات قياس الجهد الكهربائي Potentiometric Titrations :

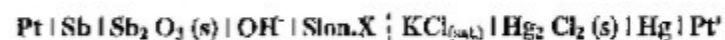
يعرف فرع التحليل الكمي المتضمن حساب الموائد في المحلول بواسطة قياس الجهد

الكهربائي بالتحليل أو المعايرة انبوتنسبومترية والتي يمكن تسميتها بالمعايرة الجهدية

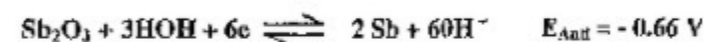
الكهربائية ، والمعايرات عادة تكون مصنفة إلى عدة أنواع. سنتناول هنا بعضها

(أ) معايرات حامض - قاعدية : Acid - base titrations :

يمكن متابعة عملية المعايرات باستخدام قطب الأنتيمون أو قطب زجاجي كما هو مبين
لخلية التالية :



وقطب الكالوميل هو قطب عكسي مع أيونات OH^- ويمكن كتابة تفاعل القطب :



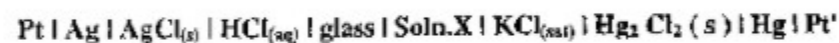
أما القوة الدافعة الكهربية لهذه الخلية E_{cell} فهي :

$$E_{\text{cell}} = E_{\text{cat.}} - E_{\text{Anti.}} = E_{\text{cat.}} - \left(E_{\text{Anti.}}^{\circ} - \frac{RT}{F} \ln [\text{OH}^-] \right)$$

ويتضح أن التغير في E_{cell} خلال فترة المعايرة يعتمد على التغير في تركيز أيون (OH^-) .

أما عملية المعايرة فتتم بإضافة المحلول القاعدي من السحاحة إلى المحلول الحامضي وبعد كل إضافة صغيرة تقاس E_{cell} . وعند نقطة التعادل تظهر زيادة في قيمة القوة الدافعة الكهربية للخلية وذلك بسبب الزيادة في تركيز أيونات OH^- وإذا رسم هذا التغير في E_{cell} مقابل حجم القاعدة المضاف يعطينا منحنى يعرف بمنحنى المعايرة البوتنشيو ميترية وأنه أكبر ميل عند نقطة التعادل .

ومما يجدر ذكره هنا هو أن قطب الأنتيمون لا يفضل استخدامه مع محاليل حامضية أو قاعدية مركزة وذلك بسبب تأثيرها على طبقة الأوكسيد (أي Sb_2O_3) الذي يغطي الأنتيمون Sb .
أما الخلية المركبة من قطبي الزجاج والكالوميل (حيث سبق وأن ذكرناها) فهي :



أما E_{cell} لهذه الخلية ستكون :

$$\begin{aligned} E_{\text{cell}} &= E_{\text{cat.}} - E_{(\text{Ag, AgCl, Cl}^-)} + E_{(\text{HCl, gl, X})} \\ &= E_{\text{cat.}} - E_{(\text{Ag, AgCl, Cl}^-)} + [\phi (\text{gl, X}) - \phi (\text{gl, HCl})] + \frac{2.303 RT}{F} \end{aligned}$$

$$[\text{pH}_{(0)} - \text{pH}_{(\text{N.C})}] = E_{\text{cell}} - E_{\text{gl}} + \left(\frac{2.303 RT}{F} \right) \text{pH}_{(0)}$$

حيث تكون E_{gl} ثابتة بالنسبة لقطب زجاجي معين .

ويتضح أن E_{cell} تعتمد على تركيز أيون H^+ في محلول X . وهذا يعني أن مراقبة الـ $\text{pH}_{(0)}$ بواسطة جهاز قياس الأس الهيدروجيني (pH meter) . سيساعدنا في تحديد نقطة التعادل .

(ب) معايرات أكسدة - اختزال Redox - Titrations :

إن أكسدة أيون Fe^{2+} بإضافة العامل المؤكسد أيون Ce^{4+} سيكون مثالنا هنا وإن التفاعل

الكلي هو :



ويمكن التعامل مع كل نوع من الأيونات على أساس نصف خلية وكما يلي :



أما ثابت الاتزان للتفاعل الكلي عند 25°C عندئذ سيساوي :

$$E^{\circ}_{\text{cell}} = \frac{RT}{F} \ln K$$

ومنها نحصل على :

$$(1.61 - 0.771) = 0.0591 \log K \quad \therefore K = 1.52 \times 10^{14}$$

ومن هذه القيمة يتبين أن اختيارنا للسيريوم من أجل المعايرة هو اختيار سليم بسبب كبر قيمة ثابت التوازن وتوجه التفاعل باتجاه الناتج Fe^{3+} . وعند نقطة التعادل فقد أضيفت كمية كافية من Ce^{4+} لإزالة Fe^{2+} ويبقى علينا مراقبة القوة الدافعة الكهربائية من أجل تشخيص نقطة التعادل هذه والحلقة المستخدمة هنا تتركب من قطب مرجعي ملائم وغالباً ما يكون قطب الكالوميل : وقطب آخر يتكون من مزيج المعايرة وقد عثرنا في هذا المزيج قطب البلاتين وقد ربطنا القطبان داخلياً بواسطة جسر منحي من قطب الكالوميل .

إن وجود أيونات الحديد ستولد جهد قطب (Fe^{3+} , Fe^{2+}) ووجود أيونات السيريوم يعطي جهد قطب (Ce^{4+} , Ce^{3+}) وتكون بنا أن هذه الأيونات جميعها تشارك في نفس القطب وأن القطب الواحد له جهد واحد فقط لذا يجب أن يكون الجهدان المذكوران أعلاه متساويين. ويمكننا عندئذ أن نكتب جهد القطب E عند أي مرحلة من المعايير كما يلي:

$$E = E^{\circ} (Ce^{4+}, Ce^{3+}) + \frac{RT}{F} \ln \left(\frac{a(Ce^{4+})}{a(Ce^{3+})} \right)$$

$$= E^{\circ} (Fe^{3+}, Fe^{2+}) + \frac{RT}{F} \ln \left(\frac{a(Ce^{4+})}{a(Ce^{3+})} \right)$$

والآن لو فرضنا أن كمية Fe^{2+} في البداية هي c. وعند إضافة Ce^{4+} سيؤدي إلى نقصان كمية Fe^{2+} إلى $c(1-x)$ وسيكون المقابل cx من Fe^{3+} حيث x تعتمد على كمية Ce^{4+} المضافة). وعند أية مرحلة وسطية من المعايير سيكون القطب جهد مساو إلى:

$$E = E^{\circ} (Fe^{3+}, Fe^{2+}) + \frac{RT}{F} \ln \left(\frac{cx}{c(1-x)} \right)$$

وإذا كانت x صغيرة جدًا فإن الدالة $\ln \frac{x}{1-x}$ تساوي تقريباً $\ln x$ وهو عدد كبير سالب أما عند جولور $x = \frac{1}{2}$ فإن الدالة $\ln \frac{x}{1-x}$ تساوي صفرًا في حين تكون الدالة كبيرة وموجبة عندما تقترب x من الواحد ($x \rightarrow 1$) إن التغير في سلوك الدالة $\ln \frac{x}{1-x}$ هذا يشير إلى أن جهد القطب عند البداية هو سالب، وعند إضافة Ce^{4+} يزداد هذا الجهد بسرعة ليقترب من $E^{\circ} (Fe^{3+}, Fe^{2+})$ وعند الاستمرار في إضافة Ce^{4+} فإن جهد القطب سيرتفع ببطء في بداية الأمر ومن ثم بالارتفاع الحاد، مبعثًا بذلك عن جهد القطب من منطقة $E^{\circ} (Fe^{3+}, Fe^{2+})$ (وهي 0.771 V).

ويمكننا معرفة كم سيرتفع جهد القطب عاليًا؟ حيث نجد أنه بعد إضافة كمية كافية من Ce^{4+} لإزالة Fe^{2+} ، يكون ممكنًا متابعة جهد القطب بدلالة تركيز السيريوم أو بالأحرى

فعالية السيريوم فإذا افترضنا كمية Ce^{4+} المضافة هي w فإن الكمية الموجودة في المحلول ستكون $w - c$ أي: تساوي كمية Ce^{4+} المضافة مطروحاً منه كمية Ce^{4+} المستهلكة لأكسدة كمية c من Fe^{2+} . أما كمية Ce^{3+} المتكونة فتساوي c . وبذا يمكن أن نكتب جهد القطب كالتالي:

$$E = E^{\circ} (Ce^{4+}, Ce^{3+}) + \frac{RT}{F} \ln \left(\frac{w - c}{c} \right)$$

فعندما تكون كمية Ce^{4+} المضافة هي ضعف الكمية اللازمة للوصول إلى نقطة التعادل أي بكلمة أخرى عندما تكون $w = 2c$ فإن جهد القطب سترتفع إلى $E^{\circ} (Ce^{4+}, Ce^{3+})$ وهي 1.7 V وهذا واضح من المعادلة أعلاه.

حيث عندما تكون $w = 2c$ فإن $\ln \left(\frac{w - c}{c} \right) = \ln 1 = 0$ وعند إضافة كمية أكثر من Ce^{4+} فإن جهد القطب يزداد ببطء (والسبب هو عندما تكون $w >> c$ فإن $\ln \left(\frac{w - c}{c} \right) \approx \ln \ln w$ وإن $\ln w$ هي دالة تزداد ببطء مع زيادة w). وكل ما نحتاج إليه في تشخيص نقطة التعادل هو ملاحظة التغير السريع في القوة الدافعة الكهربائية للمخية عندما ينتقل جهد قطب البلاتين من منطقة $E^{\circ} (Fe^{3+}, Fe^{2+})$ إلى $E^{\circ} (Ce^{4+}, Ce^{3+})$.

تطبيقات عملية لخلايا الكهروكيميائية :

(1) البطاريات : Batteries :

إن كلمة بطارية تعني إما خلية جلفانية منفردة أو عدد من الخلايا الجلفانية المرتبطة على التوالي التي لها تكون الفولتية مساوية إلى مجموع فولتية الخلايا الجلفانية المرتبطة على التوالي.

ويوجد نوعان من البطاريات :

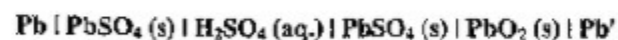
Add to Basket

النوع الأول : هو مركب (أو بطارية) الخزن الرصاصي Lead Storage Battery

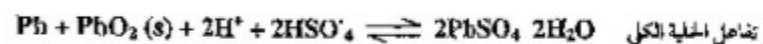
أما النوع الثاني فهو خلايا ليكلانش الجافة Leclanche' Dry Cells .

ومركب الرصاص يتكون من ثلاث أرسط خلايا جلفانية مرتبطة على التوالي معطية قوة دافعة كهربائية كلية للبطارية مقدارها 6V أو 12 V . وكل خلية جلفانية تتكون من قطب

رصاص وقطب ثاني أكسيد الرصاص مغمورين في حامض الكبريتيك :



أما تفاعلات الأقطاب فهي :

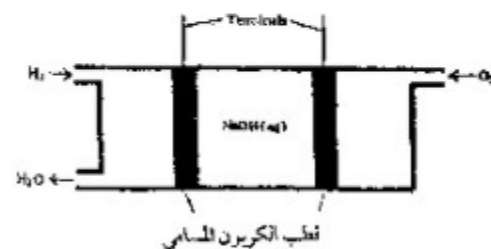


أما النوع الثاني فيمتلك فولتية حوالي 1.6V ويتركب من حلبة خارصين تحتوي على قطب كربون محاطاً بثاني أكسيد المنجنيز والجرافيت مغموراً في عجينة نشا حاوية على كلوريد الخارصين وزيادة من كلوريد الأمونيوم الصلب أما تفاعلات الأقطاب فتكتسب كما يلي :



(2) خلايا الوقود : Fuel Cells :

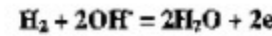
في هذا النوع من الخلايا تقوم بتغذية الأقطاب باستمرار بالمواد المتفاعلة من خارج الخلية. والشكل التالي أدناه يعطي خلية وقود هيدروجين - أكسجين الذي يكون تمثيلها التخطيطي :



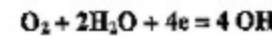
والأقطاب المستعملة هنا مصنوعة من الجرافيت المسامي **Porous Graphite** والذي يعتبر موصل جيد ، أما الغازين H_2 , O_2 فياستمرار يذفغان ليشترأ خلال مسامات القطب . وإن كل قطب يكون مشرباً بزيادة محفزة لتسريع تفاعل الأكسدة أو الاختزال . أما المحفزات المستخدمة فهي البلاتين أو الفضة أو أكاسيد فلزية والآن ماذا يحدث عند الأقطاب ؟ ونري أنه يحدث عند مسامات الأنود أكسدة الهيدروجين H_2 إلى أيونات H^+ وفقاً للمعادلة $H_2 \rightarrow 2H^+ + 2e$ وإن أيونات H^+ الناتجة يتم معادلتها من قبل أيونات OH^- (من الكتروليت) أي أن :



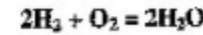
ويكون التفاعل النهائي عند الأنود كما يلي :



وعند الكاثود يختزل الأوكسجين كما يلي :

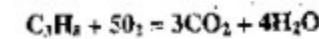
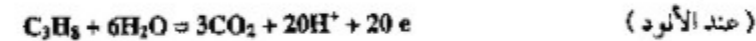


وسيكون التفاعل الإجمالي للخلية :



والقوة الدافعة الكهربائية للخلية هي : V_1 .

وقد استخدم في بعض خلايا الوقود هيدروكربونات (مثل CH_4 , C_2H_6 وغيرها) كوقود محل الهيدروجين . فإذا استخدم البروبان C_3H_8 محل H_2 فتكون تفاعلات الأقطاب الخلية الكلي كما يلي :



إن أكسدة الهيدروكربون يتطلب وجود Pt كعامل مساعد محفز وبسبب كلفته العالية

جعل إنتاج هذا النوع من الخلايا عملياً غير اقتصادي . أما خلايا وقود هيدروجين -
أوكسجين فقد استخدمت في السفن انفضائية في الولايات المتحدة الأمريكية لتجهيز الطاقة
للمدقفة والإنارة والاتصالات الراديوية . كما أن الماء الناتج من تفاعل الخلية فيختبر إلى خارج
الخلية ومن ثم يجري تكثيفه لأجل استخدامه لتشرب من قبل الملاحين .

مثال (9) :

إذا كانت القوة الدافعة الكهربائية $E_{cell,X}$ عند درجة حرارة 25°C للخلية التالية :



تساوي 0.612 V . وعند استبدال محلول X بمحلول بفر فوسفات القياسي (التي يمتلك
pH مساوية إلى 6.86) أصبحت القوة الدافعة الكهربائية $E_{cell,S}$ مساوية إلى 0.741 V أوجد
pH محلول X .

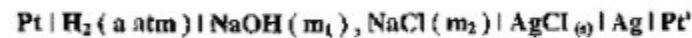
الحل :

نستخدم معادلة (90) :

$$\text{pH}_{(\infty)} = \text{pH}_{(S)} + \frac{E_{cell,X} - E_{cell,S}}{0.0591} = 6.86 + \frac{(0.612 - 0.741)}{0.0591} = 4.86$$

مثال (10) :

عندنا خلية ذات التمثيل التخطيطي التالي :



والمطلوب :

أولاً : وضع أن :

$$E_{cell} = E^\circ_{cell} - \frac{RT}{F} \ln a (\text{H}^+) a (\text{Cl}^-)$$

ويعين أيضاً أن :

$$E_{\text{cell}} = E^{\circ}_{\text{cell}} - \frac{RT}{F} \ln \left[\frac{\gamma(\text{Cl}^-) m(\text{Cl}^-) K_w^{\circ}}{\gamma(\text{OH}^-) m(\text{OH}^-)} \right]$$

حيث K_w° هو ثابت تأين الماء .

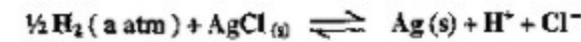
ثانياً : وعندما تكون القوة الأيونية الكلية للالكتروليت (المتكون من مزيج NaOH , NaCl) مساوية لتصفّر فقد وجد عندما أن :

$$E_{\text{cell}} = E^{\circ}_{\text{cell}} + \frac{RT}{F} \ln \left[\frac{m(\text{Cl}^-)}{m(\text{OH}^-)} \right] = 0.8279 \text{ V (at } 25^{\circ}\text{C)}$$

احسب K_w° عند درجة حرارة 25°C .

الحل :

(1) تفاعل الخلية هو :



ومعادلة نيرنست لهذا التفاعل هو :

$$E_{\text{cell}} = E^{\circ}_{\text{cell}} - \frac{RT}{F} \ln a(\text{H}^+) a(\text{Cl}^-)$$

أما K_w° (الحاصل الأيوني للماء) فيعطي كالآتي : $K_w^{\circ} = a(\text{H}^+) a(\text{OH}^-)$

$$a(\text{H}^+) = \frac{K_w^{\circ}}{a(\text{OH}^-)} \quad \text{ومنها نكتب}$$

وتصبح معادلة نيرنست كما يلي :

$$E_{\text{cell}} = E^{\circ}_{\text{cell}} - \frac{RT}{F} \ln \left[\frac{a(\text{Cl}^-) K_w^{\circ}}{a(\text{OH}^-)} \right]$$

$$a(\text{Cl}^-) = \left[\frac{m(\text{Cl}^-)}{m^{\circ}} \right] [\gamma(\text{Cl}^-)] \quad \text{وبما أن :}$$

$$a(\text{OH}^-) = \left[\frac{m(\text{OH}^-)}{m^{\circ}} \right] [\gamma(\text{OH}^-)]$$

عندئذ نعيد كتابة معادلة نيرنست بالصيغة التالية :

$$E_{\text{cell}} = E^{\circ}_{\text{cell}} - \frac{RT}{F} \ln \left[\frac{\gamma(\text{Cl}^-) m(\text{Cl}^-) K_w^{\circ}}{\gamma(\text{OH}^-) m(\text{OH}^-)} \right]$$

(2) وبعد ترتيبها تكون :

$$E_{\text{cell}} - E^{\circ}_{\text{cell}} + \frac{RT}{F} \ln \left[\frac{m(\text{Cl}^-)}{m(\text{OH}^-)} \right] = - \frac{RT}{F} \ln K_w^{\circ} - \frac{RT}{F} \ln \left[\frac{\gamma(\text{Cl}^-)}{\gamma(\text{OH}^-)} \right]$$

وعندما تكون القوة الأيونية مساوية لصفر فهذا يعني أن جميع معاملات الفعاليات (γ) تكون مساوية إلى واحد وعليه تختزل المعادلة الأخيرة إلى الصيغة التالية :

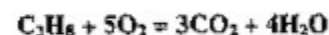
$$0.8279 \text{ V} = - 0.0591 \text{ Log } K_w^{\circ} \quad (\text{at } 25^{\circ}\text{C}) \quad \therefore K_w^{\circ} = 1.003 \times 10^{-14}$$

مثال (11) :

احسب القوة الدافعة الكهربائية E°_{cell} لخلية وقود (بروبان - أكسجين) عكسية العمل . علمًا أن ΔG° للبروبان والأكسجين وثاني أكسيد الكربون والماء هي $- 23.49$, 0.0 , $- 394.38$, $- 237.19$ (وبعبارات kJ mol^{-1}) على التوالي عند درجة حرارة 25°C وضغط 1 atm .

الحل :

إن التفاعل الكيميائي لهذه الخلية هو :



$$\Delta G^{\circ} \text{ للتفاعل} = 3\Delta G^{\circ}_{(\text{CO}_2)} + 4\Delta G^{\circ}_{(\text{H}_2\text{O})} - \Delta G^{\circ}_{(\text{C}_3\text{H}_8)} - 5\Delta G^{\circ}_{(\text{O}_2)}$$

$$= 3(- 394.38) + 4(- 237.19) - (- 23.49) - 0.0$$

$$= - 2108 \text{ kJ mol}^{-1} = - 2108 \times 10^3 \text{ J mol}^{-1}$$

هذا التفاعل يتضمن انتقال 20 إلكترون .

والآن نستخدم معادلة (78) :

$$\Delta G^{\circ} = - nF E^{\circ}_{\text{cell}}$$

$$E^{\circ}_{\text{cell}} = - \frac{\Delta G^{\circ}}{nF} = - \frac{(-2108 \times 10^3 \text{ mol}^{-1})}{20 (96493 \text{ C mol}^{-1})} = 1.092 \text{ V} \quad \text{أو}$$

(3) **الفولتية الإضافية : Over voltage :**

إن العمليات التي تحدث عند الأقطاب هي عمليات ديناميكية لأن الإلكترونات تستقل باستمرار في كلا الاتجاهين أي من القطب إلى المحلول أو من المحلول إلى القطب ، وعندما يكون القطب - المحلول في حالة توازن فإن الإلكترونات تستمر بالاتصال ولكن المحصلة النهائية هي صفر. وعلى النقيض من ذلك فإنه عندما تكون خلية متجهة تيارًا فسيكون هناك عدم موازنة بالاتصالات، أي سيكون هناك محصلة انتقالات من الإلكترونات تتجه أما نحو المحلول (مصاحبة للاختزال عند الكاثود) أو نحو القطب (مصاحبة للاكسدة عند الأنود) . ومن هذا يفرض أن انتقال التيار النهائي للقطب يعتمد على المقدار الذي عنده يختلف فرق الجهد عند القطب $\Delta\phi$ هذا الفرق يعرف بالفولتية الإضافية أو الجهد الإضافي (وعادة يرمز لها η) وإذن نكتب :

$$\eta = \Delta\phi - \Delta\phi_e \quad \dots\dots (92)$$

وإذا أردنا أن نحث تيارًا للانتقال خلال خلية (وكما هو الحال عندما يراد ترسيب معدن على آخر) يجب تسليط فرق جهد أكبر من قيمته التوازن (نعني بقيمة التوازن هي قيمة فرق الجهد عند حالة التوازن) من أجل الحصول على انتقال صاف للتيار . وإن مقدار التيار المتقل (وبالتالي مقدار ترسيب المعدن أو مقدار الغاز المتحرر) تعتمد على هذا الجهد الإضافي .

وقد استطاع بتلر Butler وفولمر Volmer من إيجاد علاقة كمية تربط التيار (أو بالأحرى كثافة التيار) بالجهد الإضافي وكما هو معبر عنه بمعادلة بتلر - فولمر التالية :

$$j = j_c - j_a = j_0 \left[e^{-\alpha n F / RT} - e^{(1-\alpha) n F / RT} \right] \quad \dots\dots (93)$$

حيث أن :

j هي كثافة التيار النهائية أو الصافية (Net Current Density)

j_a هي كثافة التيار الأنودية أو التيار الأنودي (Anodic Current)

j_c هي كثافة التيار الكاثودية أو التيار الكاثودي (Cathodic Current)

j_0 فتعرف بكثافة تيار التبادل (Exchange Current Density)

أما α فتدعي بمعامل الانتقال Transfer Coefficient أو عامل التوائل Symmetry Factor وقيمته تقع ضمن المدى من صفر إلى واحد. وقد وجد عملياً أنه غالباً يكون حوالي 0.5. ويمكن كتابة معادلة بتلر - فولمر (93) بصيغ أخرى وذلك بالاعتماد على قيمة الجهد الإضافي وكما يلي :

1- إذا كان الجهد الإضافي (η) صغيراً جداً (أقل من 0.01V) فيمكن فتح الحدود الأسية في معادلة (94) باستخدام $e^x = 1 + x$ وبذا تصبح معادلة (93) كالآتي :

$$j \approx j_0 [1 - (\alpha \eta F / RT)] - [1 + (1 - \alpha) \eta F / RT] \approx - j_0 \eta F / RT \dots\dots(94)$$

مثال (12) :

إذا كانت كثافة تيار التبادل للقطب $\text{Pb} | \text{H}_2 | \text{H}^+$ هي 0.79 m A cm^{-2} فما هو التيار المنتقل خلال قطب قياسي مساحته الكلية هي 5 cm^2 علماً أن فرق جهد القطب ($\Delta\phi$) يساوي 5 m V وفعالية أيونات H^+ تساوي واحد وإن درجة حرارة هي 25°C .

الحل :

إن فرق الجهد لقطب الهيدروجين (حيث $a(\text{H}^+) = 1$) عند التوازن ($\Delta\phi_0$) يساوي صفرًا، عندئذ :

$$\eta = \Delta\phi - \Delta\phi_0 = 5 \text{ m V} = 0.005 \text{ V}$$

والآن نستخدم معادلة (94) لإيجاد كثافة التيار النهائية j :

$$j = - (0.79 \text{ mA cm}^{-2}) (0.005 \text{ V}) \left[\frac{(96493 \text{ C mol}^{-1})}{(8.314 \text{ JK}^{-1} \text{ mol}^{-1})(298 \text{ K})} \right]$$

$$= - 0.154 \text{ mA cm}^{-2}$$

والآن نحول كثافة التيار j إلى تيار I وذلك باستخدام معادلة (81) :

$$I = jA \quad (\text{حيث } A \text{ هي مساحة القطب})$$

$$I = jA = (- 0.154 \text{ mA cm}^{-2}) (5 \text{ cm}^2) = - 0.77 \text{ mA}$$

إن وجود الإشارة السالبة أمام مقدار التيار يعني أن الانتقال من القطب وليس إليه (أي

بعيداً عنه) .

ثانياً : إذا كان الجهد الإضافي كبيراً (أكبر من حوالي 0.1V) فسوف تأخذ معادلة (93) الصيغ التالية :

أ- إذا كان η كبيراً وموجباً فإن الحد الأسي الأول في معادلة (93) سيكون أصغر بكثير من الحد الأسي الثاني ولذلك فسوف نهمل الحد الأول وستصبح معادلة (93) كما يلي :

$$j \approx j_0 (- e^{(1-\alpha)\eta F/RT})$$

وإذا كنا نريد مقدار كثافة التيار النهائية فقط يمكننا إهمال الإشارة السالبة، أي نكتب :

$$j \approx j_0 (e^{(1-\alpha)\eta F/RT}) \quad \dots\dots (95)$$

وإذا أخذنا اللوغاريتم لطرفي هذه المعادلة نحصل على :

$$\ln j \approx \ln j_0 + (1-\alpha)\eta F/RT \quad \dots\dots (96)$$

وإذا رسمنا اللوغاريتم كثافة التيار $\ln j$ مقابل الجهد الإضافي η (هذا الرسم يعرف بمخطط تافيل البياني Tafel plot) سيعطي كثافة تيار التبادل j_0 وذلك من تقاطع الخط البياني مع محور البياني مع محور التيار أما معامل التبادل α فيحصل عليه من ميل الخط البياني إذا كان الجهد الإضافي كبيراً وسالباً فيكون الحد الأسي الأول في معادلة (93) هو المهم

(ويحمل الحد الأسي الثاني) وعندئذ تفترض معادلة (93) للصيغة التالية: $j \approx j_0 (e^{-\alpha n F RT})$

وسيعتمد مخطط تافيل البياني على:

$$\ln j \approx \ln j_0 - \alpha n F RT \quad \dots\dots (97)$$

مثال (13):

لقطب بلاتين (مساحته 2 cm^2) مغمور في محلول Fe^{2+} , Fe^{3+} عند درجة حرارة 25°C

ندون النتائج التالية:

η (mV)	50	100	150	200	250
I (mA)	8.8	25.0	58.0	131	298

أوجد كثافة تيار التبادل j_0 ومعامل الانتقال α للعملية التي تحدث عند القطب.

الحل:

نحول التيار الموجودة في النتائج المدونة أعلاه إلى كثافة التيار وذلك بقسمة كل من قيم I

على مساحة القطب (حيث $j = \frac{I}{A}$) وكذلك نأخذ لوغاريتم وتصبح النتائج بالشكل

التالي:

η (mV)	50	100	150	200	250
j (mA cm ⁻²)	4.4	12.5	29.0	65.4	149
$\ln j$ (mA cm ⁻²)	1.50	2.53	3.37	4.18	5.00

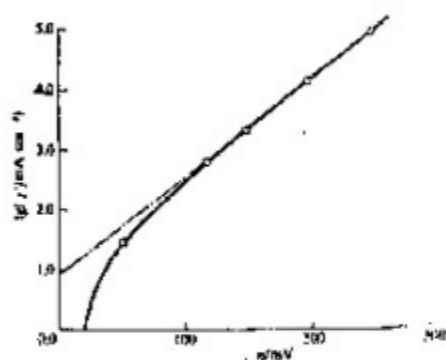
أما العملية التي تحدث عند القطب (تفاعل تفريغ) فيمكن التعبير عنها بالشكل

$\text{Fe}^{3+} + e \rightarrow \text{Fe}^{2+}$ وهي تتضمن انتقال أحادي الإلكترون في الخطوة المحددة لسرعة

هذه العملية.

والآن نستخدم معادلة (96) لرسم مخطط تافيل البياني بين $\ln j$ مقابل η وعند عمل هذا

فإننا ستحصل على الرسم التالي:



وتعطي منطقة الجهد الإضافي العالية خطاً مستقيماً يقطع المحور العمودي عند 0.916 أما الميل فيساوي 0.0163 (mV)^{-1} وهذا يعني أنه من المقدار الأول نحصل على :

$$\ln j_0 = 0.916 \quad j_0 = 2.5 \text{ mA cm}^{-2}$$

ومن المقدار الثاني يكون عندنا

$$(1 - \alpha) F/RT = 0.0163$$

وعند درجة حرارة 25°C تكون قيمة α كالآتي:

$$(1 - \alpha) \left[\frac{(96493 \text{ C mol}^{-1})}{(8.314 \text{ JK}^{-1} \text{ mol}^{-1})(298 \text{ K})} \right] = 0.0163 \times 10^3 \text{ V}^{-1}$$

$$1 - \alpha = 0.42 \quad \therefore \alpha = 0.58$$

قياس الجهد الإضافي عملياً :

إن الطريقة النموذجية لقياس الجهد الإضافي عملياً تتضمن استخدام الأجهزة هذه الأجهزة تحتوي على ثلاثة أقطاب، ويسمى المعنى (الذي هو تحت الدراسة) بقطب التشغيل **Working Electrode**. أما التيار المنتقل من هذا القطب أو إليه فيتم السيطرة عليه من مصدر خارجي. وإذا كانت مساحة القطب A والتيار هو I فإن كثافة التيار المارة خلال سطح القطب

المعروف بالحلول هي $j = \frac{I}{A}$ أما فرق الجهد المطلوب فلا يمكن قياسه مباشرة وإنما يمكن تعيينه نسبة إلى القطب الثالث (وهو قطب مرجعي Reference Electrode).

وفي البداية نقيس فرق الجهد العكوسي لقطب التشغيل نسبة إلى قطب الكالوميل بواسطة جهاز مقياس الجهد عند حالة عدم مرور تيار خلال خلية التحلل الكهربائي. وعندما نغير التيار المتقلبة خلال دائرة التشغيل الكهربائية فإن هذا سوف يسبب في تغيير جهد قطب التشغيل .

وإن فرق الجهد الجديد لهذا القطب نسبة إلى قطب الكالوميل يمكن قياسه أيضًا من البوتشيوميتر. والفرق بين القيمتين يعطي الجهد الإضافي. أما عندما نستمر بالتغيير في كمية التيار فإننا سنحصل بالمقابل على قيم مناظرة لما من الجهود الإضافية. وعندئذ نستطيع رسم مخطط تافل البياني الذي منه حصلنا على قيم عامل التبادل α وكثافة تيار التبادل j_0 .

ووجد أن الأقطاب التي تمتلك فروق جهد ذات قيم تعتمد اعتمادًا ضعيفًا على كمية التيار المسار خلال هذه الأقطاب تسمى بالأقطاب غير المستقطبة **Non-Polarizable Electrodes**. أما تلك المعتمدة - اعتمادًا قويًا على كمية التيار فتدعى بالأقطاب المستقطبة **Polarizable Electrodes**. ووفقًا لمعادلة (94) التي يمكن إعادة كتابتها بالصيغة التالية :

$$\eta \approx \left(\frac{RT}{F} \right) \left(\frac{j}{j_0} \right)$$

كما يتضح أن معيار الاستقطابية المنخفضة هو كثافة تيار تبادل j_0 عال (بحيث η يمكن أن تكون صغيرة حتى ولو كانت j كبيرة) والأقطاب غير المستقطبة تمتلك تركيبيًا يسمح بتنظيم الشحنة بسرعة كبيرة. وتعتبر أقطاب الكالوميل و Pt / H_2 أقطاب عالية الاستقطاب. وهو أحد الأسباب التي جعل استخدامها واسعًا في قياسات الكيمياء الكهربائية عند حالة التوازن .

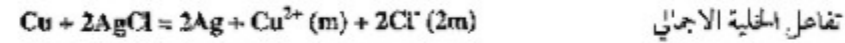
أمثلة محلولة

مثال (14) :

أعد وجد للخلية $\text{Ag} | \text{AgCl} | \text{m} | \text{Cu} | \text{Cu}^{2+} | \text{m} | \text{AgCl} | \text{Ag}$ عند درجة حرارة 25°C بأن الفورة الدافعة الكهربائية تساوي 0.191 V عندما تكون $m = 10^{-2}$ وتساوي 0.074 V في حالة

$m = 0.2$ والمطلوب كتابة تفاعلات القطبين والخلية الإجمالية ثم حساب معدل معامل الفعالية لـ $0.2m \text{ CuCl}_2$.

الحل:



ومن معادلة نيرنست نكتب:

$$E = E^\circ - \frac{0.059}{2} \log [a(\text{Cu}^{2+}) \{a(\text{Cl}^-)\}^2]$$

$$= E^\circ - 0.0295 \log (\gamma^3 [\text{Cu}^{2+}] [\text{Cl}^-]^2)$$

$$= E^\circ - 0.0295 \times 3 \log \gamma - 0.0295 \log ([\text{Cu}^{2+}] [\text{Cl}^-]^2)$$

والآن نأخذ الحالة الأولى عندما تكون $m = 10^{-4}$ وهنا يكون مقبولاً إذا اعتبرنا γ مساوية لوحد وعندئذ:

$$0.191 = E^\circ - 0.0295 \log ((10^{-4})^4 (2 \times 10^{-4})^2) = E^\circ + 0.335$$

ومنها نحصل على:

$$E^\circ = -0.144 \text{ V}$$

ونأخذ الحالة الثانية حيث $m = 0.2$

$$-0.074 = -0.144 - 0.0295 \times 3 \log \gamma - 0.0295 \log ((0.2) (2 \times 0.2)^2)$$

ومنها نحصل على:

$$\text{Log } \gamma = -0.295 \quad , \quad \gamma = 0.51$$

مثال (15):

من النتائج المدونة أدناه احسب ثابت التوازن K للتفاعل:



Half-Cell نصف خلية	E°
$\text{Au} = \text{Au}^+ + e$	-1.68
$\text{Au} = \text{Au}^{3+} + 3e$	-1.50
$\text{Fe}^{2+} = \text{Fe}^{3+} + e$	-0.77

الحل:

$$\begin{aligned} 1) \text{Au} &= \text{Au}^+ + e^- & E^{\circ}_1 &= -1.68 \\ 2) \text{Au} &= \text{Au}^{3+} + 3e^- & E^{\circ}_2 &= -1.50 \\ 3) \text{Au}^+ &= \text{Au}^{3+} + 2e^- & E^{\circ}_3 &= -(3E^{\circ}_2 - E^{\circ}_1) \\ & & 2E^{\circ}_3 &= -(3E^{\circ}_2 - E^{\circ}_1) / 2 \\ & & &= (-4.50 + 1.68) / 2 \\ & & &= -1.42 \end{aligned}$$

(ملاحظة المعادلة (3) أعلاه نتجت من طرح معادلة (1) من معادلة (2) أما وزن أي من E° أعلاه فيحدد بالاعتداد على عدد الإلكترونات الموجودة في تفاعل نصف الخلية حيث ضربنا E°_1 بواحد و E°_2 بثلاثة و E°_3 باثنين) .
أما الآن فلنتفاعل :



$$E^{\circ} = \frac{0.059}{n} \log K \quad 0.65 = \frac{0.059}{2} \log K$$

$$\log K = 22 \quad K = 10^{22}$$

مثال (16):

ما هو تركيز Ag^+ (الموجودة في محلول يجرى 0.1 m Cu^{2+}) الذي عنده يترسب المعدنان (الفضة والنحاس) سوية في عملية الترسيب الكهروكيميائي عند درجة حرارة 25°C علماً بأن معاملي الفعالية لـ Cu^{2+} , Ag^+ يمكن اعتبارها هما متماثلة وتساوي 0.8 أما قيم E° فهي :

$$\text{Cu} / \text{Cu}^{2+} - 0.345 \text{ V}, \text{Ag} / \text{Ag}^+ - 0.80 \text{ V}$$

الحل:

حتى يترسب المعدنان سوية فإنه يجب أن يكون جهد الاختزال (أو الأكسدة) لكلاهما متساويين أي:

$$E_1 = E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^{\circ} - \frac{0.059}{2} \log a_{\text{Cu}^{2+}}$$

$$E_2 = E_{\text{Ag}^+/\text{Ag}}^{\circ} + \frac{0.059}{2} \log (a_{\text{Ag}^+})^2, \quad E_1 = E_2$$

$$-0.345 - \frac{0.059}{2} \log a_{\text{Cu}^{2+}} = -0.80 + \frac{0.059}{2} \log (a_{\text{Ag}^+})^2$$

$$-0.345 + 0.80 = \frac{0.059}{2} \log \frac{a_{\text{Cu}^{2+}}}{(a_{\text{Ag}^+})^2}$$

$$= \frac{0.059}{2} \log \left(\frac{[\text{Cu}^{2+}]}{[\text{Ag}^+]^2} \right) + \frac{0.059}{2} \log \frac{1}{0.8}$$

ومنها نكتب:

$$\log \left(\frac{[\text{Cu}^{2+}]}{[\text{Ag}^+]^2} \right) = 15.4$$

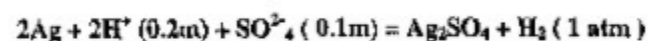
$$[\text{Cu}^{2+}] / [\text{Ag}^+]^2 = 2.5 \times 10^{15} \quad [\text{Ag}^+] = 6.3 \times 10^{-9}$$

مثال (17):

أوجد للخلية $\text{Ag} | \text{Ag}_2\text{SO}_4 | \text{H}_2\text{SO}_4 (0.1 \text{ m}) | \text{H}_2 (1 \text{ atm}) | \text{Pt}$ عند درجة حرارة 25°C أن E , E° تساوي 0.7 V , -0.63 V على التوالي. احسب الفرق $E - E^{\circ}$ عند درجة حرارة 35°C .

الحل:

نكتب أولاً تفاعل الخلية الإجمالي كالآتي:



ونكتب معادلة نيرنست:

$$E = E^{\circ} - \frac{RT}{nF} \ln \left[\frac{1}{(a_1)^2} \right]$$

إن $[\Pi (a_i)^{\nu_i}]$ نفسها لا تتغير مع تغير درجة الحرارة .

وهذا يؤدي إلى أن $E - E^{\circ}$ تتغير مع درجة الحرارة T وعندئذ نكتب :

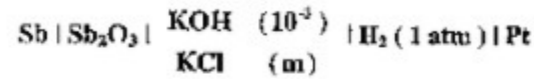
$$\frac{(E - E^{\circ})_{298}}{(E - E^{\circ})_{299}} = \frac{298}{308}$$

ومن هنا نحصل على :

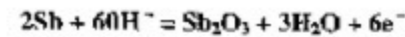
$$(E - E^{\circ})_{368} = (-0.7 + 0.63 \times \frac{298}{308}) = -0.072 \text{ V}$$

مشال (18) :

عندنا الخلية ذات المخطط التالي :



حيث E° تساوي 0.66V عند درجة حرارة 25°C للتفاعل :



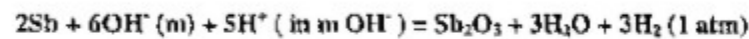
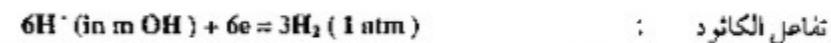
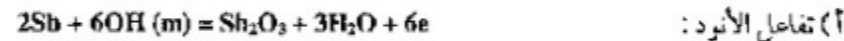
والمطلوب :

أ- كتابة تفاعلات القطبين والخلية الإجمالي .

ب- حساب القوة الدافعة الكهربائية للخلية عند 25°C (وأهمل تأثيرات معامل الفعالية) .

ج- إذا ازداد تركيز KCl من 0.01m إلى 0.1m فهل ستكون نتيجة الفقرة (ب) أعلاه في زيادة أو نقصان أو من دون تغيير .

الحل :



ب) ونكتب الآن معادلة نيرنست لتفاعل الخلية الإجمالي .

$$E_{\text{cell}} = F^{\circ} \text{Sb} | \text{Sb}_2\text{O}_3 - \frac{0.059}{6} \log \frac{1}{(H^+)^6 (OH^-)^6}$$

أو :

$$E_{\text{cell}} \approx 0.6 + 59 \log K_w = - 0.17V$$

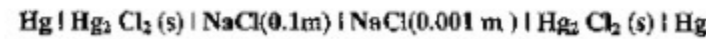
(ملاحظة: لقد عوضنا عن (OH^-) (H^+) بحاصل الأيوني (H^+) وهو يساوي 10^{-14}) .

إن ازدياد تركيز KCl سوف (وفقاً لقانون التحديد لنيباي - هيكل) :

وهو القانون الذي يوضح العلاقة بين معدل معامل الفعالية الأيونية والقوة الأيونية (OH^-, H^+) . وعلى اعتبار أن K_w هو بالأساس الثابت الترموديناميكي عندئذ للالكتروليت في تركيز $0.1m$ سيكون حاصل ضرب التركيزين (OH^-) (H^+) ينبغي أن تكون أكبر من 10^{-14}) وهكذا نتوقع الجواب في الفقرة (ب) أن يكون في زيادة (أي يكون موجباً أكثر من $- 0.17 V$) .

مشال (19) :

عندنا الخلية التالية :



(حيث يشير الخط المتقطع إلى التقاء السائل (Liquid junction))

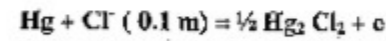
والمطلوب :

أ) كتابة تفاعلات القطبين والخلية الإجمالية .

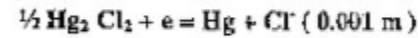
ب) إيجاد القوة الدافعة الكهربائية لهذه الخلية عند $25^\circ C$ إذا كان عدده الانتقال $t_{\pm} = 0.40$ لمحلولي NaCl . وإن معدل معامل الفعالية لمحلول $0.1m \text{NaCl}$ يساوي 0.60 (ومحلول $0.001 m \text{NaCl}$ يساوي واحد) .

ج - كم ستكون القوة الدافعة الكهربائية لهذه الخلية عندما يزال الجهد الناشئ من التقاء السائل .

الحل:



أ) تفاعل الأنود:



تفاعل الكاثود:

من الانتقال:

$$t_+ \text{Cl}^- (0.001 \text{ m}) = t_- \text{Cl}^- (0.1 \text{ m})$$

$$t_+ \text{Na}^+ (0.1 \text{ m}) = t_+ \text{Na}^+ (0.001 \text{ m})$$

تفاعل الخلية الإجمالي:

$$t_+ \text{Na}^+ (0.1 \text{ m}) + \text{Cl}^- (0.1 \text{ m}) - t_- \text{Cl}^- (0.1 \text{ m}) = t_+ \text{Na}^+ (0.001 \text{ m})$$

$$+ \text{Cl}^- (0.001 \text{ m}) - t_- \text{Cl}^- (0.001 \text{ m})$$

$$t_+ \text{Na}^+ (0.1 \text{ m}) + t_+ \text{Cl}^- (0.1 \text{ m}) = t_+ \text{Na}^+ (0.001 \text{ m}) + t_- \text{Cl}^-$$

(ب)

$$E_{\text{cell}} = - \frac{0.059}{1} \log \left[\frac{(0.001)^2 (\gamma_{\pm})_{0.001}^2}{(0.1)^2 (\gamma_{\pm})_{0.1}^2} \right]$$

$$= - 0.059 \times 0.40 \log \left[\frac{10^{-6} \times 1}{10^{-2} \times 0.36} \right] = 0.84 \text{ V}$$

ج) وإذا أهملنا ذلك الجزء من تفاعل الخلية الناشئ من الانتقال (وهذا يمثل إهمالنا لجهد

النقاء السائل) فإنه نحصل على:

$$E = - 0.059 \log \left[\frac{0.001}{0.1} \right] = 0.118 \text{ V}$$

(ملاحظة: من الضروري إهمال معاملات الفعالية هنا لأننا لا نملك قيم معاملات الفعالية

لأيون واحد أي لا نملك γ_- و γ_+).

مسأل (20) :

وجد للخلية التالية : $\text{Pt} | \text{H}_2 (1 \text{ atm}) | \text{NaOH} (m) | \text{HgO}(s) | \text{Hg}$

إن القوة الدافعة الكهربائية عند درجة حرارة 25°C تساوي 0.924 V

والمطلوب :

أ) كتابة تفاعلات القطبين والخلية الإجمالي .

ب) حساب E_{cell}° عند درجة حرارة 25°C (أو 298 K) .

ج) حساب E_{cell} عند درجة حرارة 35°C (أو 308 K) إذا كانت ΔH لتفاعل الخلية تساوي

$- 35 \text{ k Cal}$.

د) بين باختصار ماذا سيحدث للقوة الدافعة الكهربائية إذا أضفنا كميات صغيرة من

حامض النتريك لكي يعادل جزئياً القاعدة NaOH .

ملاحظة : إن $E_{\text{Hg} | \text{Hg}^{2+}}^\circ = - 0.854 \text{ V}$ تساوي .

الحل :

تفاعل الأنود : $\frac{1}{2} \text{H}_2 + \text{OH}^- (m) = \text{H}_2\text{O} + e$

تفاعل الكاثود : $e + \frac{1}{2} \text{HgO} + \frac{1}{2} \text{H}_2\text{O} = \frac{1}{2} \text{Hg} + \text{OH}^- (m)$

تفاعل الخلية الإجمالي $\frac{1}{2} \text{HgO} + \frac{1}{2} \text{H}_2 = \frac{1}{2} \text{Hg} + \frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$

ب) كما هو واضح من تفاعل الخلية الإجمالي أعلاه بأن جميع الأنواع المشتركة فيه هي مواد

نقيه لها فعالية تساوي واحداً وهذا يعني أن الحد اللوغاريتمي في معادلة نيرنست

سيساوي صفراً، أي أن :

$$E_{\text{cell}}^\circ = E_{\text{cell}} = 0.724 \text{ V at } 25^\circ\text{C (or } 298 \text{ K)}$$

$$\Delta H = - 35 \text{ kcal} = 35000 \text{ cal} = - 147000 \text{ J} \quad \text{ج}$$

(حيث أن : $1J = 0.239 \text{ cal}$)

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$$

$$- nFE = \Delta H - T\Delta S$$

عند 25°C :

$$- 1 \times 96500 \times 0.924 = - 147000 - 298 \times \Delta S$$

ومنها نحصل على :

$$\Delta S = - 195 \text{ J}$$

أما الآن فعند 35°C :

$$\Delta G = - 147000 - 308 \times (- 195) = - 87500 \text{ J}$$

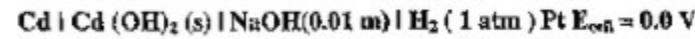
$$\Delta G = - nFE \quad , \quad - 87500 = - 1 \times 96500 \times E \quad , \quad E = 0.91 \text{ V at } 35^\circ\text{C} .$$

(د) طالما أن HgO بقي ثابتاً. فإن التعداد الجزئي لهيدروكسيد الصوديوم NaOH سوف لا يؤثر في تفاعل الخلية الإجمالي .

(لاحظ أن $[\text{OH}^-]$ لا تظهر في تفاعل الخلية الإجمالي) .

مشال (21) :

عندنا الخلية التالية :



وإن $E_{\text{Cd}^{2+}/\text{Cd}}^\circ$ عند درجة حرارة 25°C تساوي 0.4V .

والمطلوب :

(أ) كتابة تفاعلات النقطتين والخلية الإجمالي .

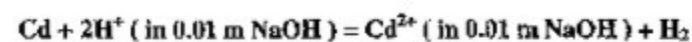
(ب) حساب حاصل الإذابة K_{sp} لـ $\text{Cd}(\text{OH})_2$.

(ج) حساب ΔH لتفاعل الخلية $\text{V K}^{-1} = 0.002$ $\frac{dE}{dT}$.

الحل :



أو :

ب) والآن نكتب معادلة نيرنست عند درجة حرارة 25°C لهذه الخلية كالآتي :

$$E_{\text{cell}} = 0.0 = E^\circ_{\text{Cd}^{2+}/\text{Cd}} - \frac{0.059}{2} \log \frac{[\text{Cd}^{2+}]}{[\text{H}^+]^2}$$

أما حاصل إذابة (K_{sp}) هيدروكسيد الكاديوم $\text{Cd}(\text{OH})_2$ فيعبر عنه كالآتي :

$$K_{sp} = [\text{Cd}^{2+}][\text{OH}^-]^2 \quad \text{or} \quad [\text{Cd}^{2+}] = K_{sp} / [\text{OH}^-]^2$$

وبذا نكتب معادلة نيرنست أعلاه بالصيغة التالية :

$$0.0 = 0.4 - \frac{0.059}{2} \log \frac{K_{sp}}{[\text{H}^+]^2 [\text{OH}^-]^2}$$

$$0.0 = 0.4 - \frac{0.059}{6} \log \frac{K_{sp}}{K_w^3} \quad \text{أو :}$$

ومنها نحصل على :

$$\frac{K_{sp}}{K_w^3} = 3.5 \times 10^{13} \quad \text{or} \quad K_{sp} = 3.5 \times 10^{-16} \quad , \quad \Delta G = \Delta H - T\Delta S$$

$$-nFE = \Delta H - T \left(nF \left(\frac{dE}{dT} \right) \right)$$

$$0 = \Delta H - 298 (2 \times 96500 \times 0.002)$$

$$\Delta H = 115000 \text{ J}$$

ومنها نحصل على :

مثال (22) :

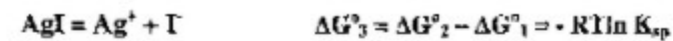
أوجد لتفاعل $\text{Ag} + \text{I} = \text{AgI} + \text{e}$ عند درجة حرارة 25°C أن E° تساوي 0.152 V

وللتفاعل $\text{Ag} = \text{Ag}^+ + \text{e}$ تساوي 0.80 V - فاحسب حاصل إذابة K_{sp} يوريد الفضة AgI .

الحل :



ويطرح المعادلتين من بعضهما البعض نحصل على :

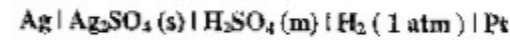


$$0.952 = -RT \ln K_{sp}$$

$$-0.952 = \frac{RT}{F} \ln K_{sp} = 0.059 \log K_{sp} \quad K_{sp} = 1.2 \times 10^{-17}$$

الأسئلة

(1) عندنا الخلية التالية :

التي تمتلك E_{cell}° عند 25°C مساوية لـ -0.627 V - وانظروب :

أ - كتابة تفاعلات القطبين والخلية الإجمالية .

ب - احسب E_{cell} عند درجة حرارة 25°C إذا كانت $m = 0.1$ ج - أهد طريقة حساب E_{cell} المتبعة في الفقرة (ب) ولكن هنا استخدم معدل معاملفعالية لـ $0.1 \text{ m H}_2\text{SO}_4$ مساويًا لـ 0.70 .

(2) عندنا الخلية التالية :

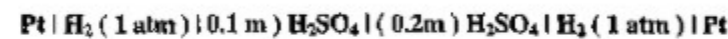
وإن جهدي نصفي الخلية عند 25°C هما :

والمطلوب :

أ- كتابة تفاعلات القطبين والخلية الإجمالية .

ب- حساب E_{cell} و E_{cell}° عند 25°C ج - إيجاد ثابت توازن عند 25°C لتفاعل الخلية الإجمالية .د - إذا كانت E_{cell}° لا تتغير مع درجة الحرارة. فهل تصبح E_{cell} للخلية أصلاء أكبرأو أصغر أو لا تتغير عند 35°C .

(3) عندنا خلية التركيز التالية :



أ) كتابة تفاعلات القطبين والتغيرات جراه الانتقال وتفاعل الخلية الإجمالية .

ب) حساب E_{cell} إذا كان t_{H^+} تساوي 0.18 لمحلول H_2SO_4 (أهمّل تأثيرات معامل

الفعالية)

(4) عندنا الخلية التالية :



والمطلوب :

أ) بعد إهمال التأثيرات الانتقالية انظر فقط في تفاعلات القطبين واحسب القوة

الدافعة الكهربائية المناظرة لها (الجواب: $E_{\text{cell}} = 0.0$).

ب) ادخل التغييرات الناشئة من الانتقال واحسب القوة الدافعة الكهربائية العائدة بهذه

التغييرات (أي حساب جهد التقاء السائل) أخذًا بمسار 0.80 (ودرجة

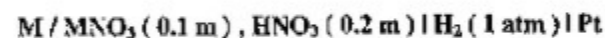
الحرارة هي 25°C). (الجواب: 0.035V)(5) من النتائج التالية عند درجة حرارة 25°C .

التفاعل	E°_{cell}	$\frac{dE^\circ}{dE}$
$\text{Cu} = \text{Cu}^+ + e$	- 0.52	- 0.050
$2\text{NH}_3 + \text{Cu} = \text{Cu} (\text{NH}_3)_2^+$	0.11	- 0.003
$\text{Cu} = \text{Cu}^{2+} + 2e$	- 0.35	- 0.0035

أوجد ما يلي :

أ) ثابت توازن التفاعل $\text{Cu} + \text{Cu}^{2+} = 2\text{Cu}^+$ ب) قيم ΔG° , ΔS° , ΔH° للتفاعل $2\text{NH}_3 + \text{Cu}^+ = \text{Cu} (\text{NH}_3)_2^+$ عند درجة حرارة 25°C .(6) إن الأيون M^+ (معدن معين) يشكل مع النترات ملحًا ذائبًا ومع الكلوريد

منحًا شحيح الذوبان. والخلية التالية

تمتلك قوة دافعة كهربائية تساوي 0.5V - عند درجة حرارة 25°C وقد وجد عند إضافةكمية كافية من KCl الصلب لجعل محلول الخلية بحوي K^+ 0.25m (مع ترسب MCl) إنالقوة الدافعة الكهربائية قد تغيرت وأصبحت 0.1V - عند درجة حرارة 25°C احسب K_{sp}

لـ MCl (وأهمل تأثيرات معامل التفاعلية)

الباب الرابع :

تطبيقات معادلة نيرنست

Application Of Nernst Equation

1- مقدمة

2- ثوابت الاتزان لتفاعلات التأكسد والاختزال

3- حساب ثابت حاصل الإذابة من معادلة نرنست

4- حساب تأثير تكوين مركب تناسقي على قيمة جهد القطب

5- حساب ثوابت الاستقرار

6- حساب جهد نقطة التكافؤ في التفاعلات التأكسدية الاختزالية

الجهود الفورمالية

الأمثلة

الباب الرابع :

تطبيقات معادلة نيرنست Application Of Nernst Equation

(1) مقدمة :

إن معادلة نيرنست التي اشتقت أصلاً من اعتبارات نظرية كانت تقريباً بالصورة الثانية :

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

حيث E يشير إلى جهد القطب لخلية إذا ما قيس بالنسبة إلى قطب الهيدروجين في ظروف أخرى من تراكيز المتفاعلات تختلف عن الحالة القياسية و E° تشير إلى جهد القطب القياسي أو الجهد القياسي لنصف التفاعل. وأن R هو ثابت الغازات العام (8.314 جول / كمول / كلفن مول) و T درجة الحرارة المطلقة و F يشير إلى الفاراداي (96543 كولوم) و n عدد الإلكترونات المكتسبة بواسطة الضروب المتأكسدة لتتحول إلى ضروب مختزلة (بفتح الزام). وتمثل Q العلاقة بين تراكيز المتفاعلات **Reactants** والناتج **Products** لنصف تفاعل في حالة إتران عادي . ويعبر عنها بالمول / لتر بالضغط كما هو الحال في ثابت الأتزان .

لقد أخذ العلماء العلاقة $\frac{RT}{F}$ عند درجة 25° م كمقدار ثابت هو 0.059 وقد كيّفوا مصطلحاً لكتابة Q بحيث تكون الضروب المتأكسدة في البسط ولذا فإن معادلة نيرنست المحورة بالنسبة لهذه الضروب تكتب بالصيغة التالية :

$$E = E^{\circ} + \frac{0.059}{n} \log \frac{[OX]}{[Red]} \quad \dots\dots (1)$$

حيث أن [OX] هو التركيز المولاري للضروب المؤكسدة في نصف التفاعل و [Red] هو التركيز المولاري للضروب التي في حالة الاختزال .

وفي الحقيقة يجب أن نكتب النشاطية بدلاً من التركيز المولاري، ولما كان تعيين النشاطيات مباشرة أمر صعب ، فإنها يمكن تعويضها بالتركيز المولارية، حيث أن الخطأ الناتج من هذه الحالة ليس بندي أهمية كبيرة خصوصاً في حالة المحاليل التي نتعامل بها في التحليل الكمي الاعتيادي . ويمكن أن نختار انشكل التالي لكتابة المعادلة وذلك يجعل حالة الاختزال في البسط، وفي هذه الحالة تبدل العلامة بعد E° إلى العلامة السالبة كما يلي :

$$E = E^{\circ} - \frac{0.059}{n} \log \frac{[Red]}{[OX]} \quad \dots\dots (2)$$

كما أن أي شكل من أشكال كتابة المعادلة ملائم طالما كان الطالب منسجماً في تفهمه للوضع الذي يقوم عليه تتبع العلامات الاصطلاحية. ولذا فلا غرابة إذا ما وجدت أن الإشارة بعد E° قد تكون مرة موجبة ومرة سالبة.

وكما جاء في المعادلتين أعلاه فإنها لا يحتويان على تراكيز الضروب الأخرى في الأيونات المحيطة بظروف التفاعل مثل H^+ والتي قد تشارك في التفاعل، ولذا فإن هذه التراكيز يجب إدخالها في المعادلتين، إذا ما كانت مشتركة في نصف التفاعل التام كما هو مقرر بواسطة معادلة الاتزان المتوازنة. ونلاحظ من المعادلة أنه إذا ما تساوت تراكيز الضروب المؤكسدة والمختزلة فإن قيمة $E = E^{\circ}$ أي جهد الاختزال القياسي، ويتبع من هذا التعبير أنه مثلاً، إذا حدث تبدل يساوي إلى عشر مرات في نسبة تراكيز المؤكسدات إلى المختزلات فإنه يتبع تبدل في جهد المنظومة يساوي إلى $\frac{0.0591}{n}$.

(2) ثوابت الاتزان لتفاعلات التأكسد والاختزال :

Equilibrium Constants Of Redox Reaction :

يمكن كتابة المعادلة العامة لتقطب التأكسد والاختزال كما يلي :



ويكتب جهد التفاعل كما يلي :

$$E = E^{\circ} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_A^p \cdot a_B^q \cdot a_C^r}{a_X^s \cdot a_Y^t \cdot a_Z^u}$$

حيث تشير a إلى النشاطات، و u إلى عدد الإلكترونات المشتركة في التفاعل التأكسدي الاختزالي. ويختزل هذا التعبير إلى الشكل التالي في درجة 25° م (حيث يعوض عن النشاطيات بالتركيز ويمكن إجراء التطبيقات في الحالة العادية).

$$E = E^{\circ} + \frac{0.0591}{n} \log \frac{C_A^p \cdot C_B^q \cdot C_C^r}{C_X^s \cdot C_Y^t \cdot C_Z^u}$$

ويمكن بالطبع حساب تأثير تغير تركيز بعض مكونات المنظومة باستعمال المعادلة الأخيرة لتأخذ مثال تفاعل البرمنجنات عند درجة 25° م.

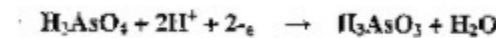
$$E = E^{\circ} + \frac{0.0591}{5} \log \frac{[\text{MnO}_4^-][\text{H}^+]^8}{[\text{Mn}^{2+}]}$$

ويعتبر تركيز الماء كمية ثابتة نظرًا لأن التفاعل يحدث في محاليل مخففة وإن تركيز الماء لا يتبدل بصورة كبيرة كنتيجة للتفاعل، فلذا يمكن كتابة المعادلة كما يلي :

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

إن هذه المعادلة تمكننا من حساب تأثير التبديل في النسبة $\frac{[\text{MnO}_4^-]}{[\text{Mn}^{2+}]}$ عند أي من تركيز

الميدروجين إذا ما بقيت العوامل الأخرى ثابتة ، وفي التفاعل التالي (عند درجة 25 °م)



$$E = E^\circ + \frac{0.0591}{2} \log \frac{[\text{H}_3\text{AsO}_4][\text{H}^+]^2}{[\text{H}_3\text{AsO}_3]}$$

$$E = E^\circ + \frac{0.0591}{2} \log \frac{[\text{H}_3\text{AsO}_4]}{[\text{H}_3\text{AsO}_3]} + \frac{0.059}{2} \log [\text{H}^+]^2$$

ونحن الآن في وضع يمكننا من حساب ثوابت الاتزان للتفاعلات التأكسدية والاختزالية، وتقدير ما إذا كان مثل هذه التفاعلات صالحة لتطبيق التحليل الكمي. فلنأخذ التفاعل البسيط التالي :-



صيغة ثابت الاتزان هي :

$$K = \frac{[\text{Cl}^-]^2 [\text{Fe}^{3+}]^2}{[\text{Cl}_2] [\text{Fe}^{2+}]^2}$$

يمكن اعتبار التفاعل كأنه يجري في خلية فولتية وأن تصفي التفاعل هما منظومة 2Cl^- و Cl_2 ومنظومة Fe^{2+} , Fe^{3+} . ويسمح للتفاعل بأن يجرى إلى حالة الاتزان وإن الفولتية الكلية أو القوة الدافعة الكهربائية E.M.F. للخلية ستكون صفراً ، أي أن جهدي القطبين سيكونان متساويين: $E_1 = E_2$ أي أن :

$$E^\circ_{\text{Cl}_2, 2\text{Cl}^-} + \frac{0.0591}{2} \log \frac{[\text{Cl}_2]}{[\text{Cl}^-]^2} = E^\circ_{\text{Fe}^{3+}, \text{Fe}^{2+}} + \frac{0.0591}{1} \log \frac{[\text{Fe}^{3+}]}{[\text{Fe}^{2+}]}$$

ومن جدول الجهود القياسية عندنا قيمة :

$$E^\circ_{\text{Cl}_2, 2\text{Cl}^-} = 1.36 \text{ فولت} \quad E^\circ_{\text{Fe}^{3+}, \text{Fe}^{2+}} = 0.75 \text{ فولت}$$

وعليه :

$$\text{Log} = \frac{[\text{Fe}^{3+}]^2 \times [\text{Cl}^-]^2}{[\text{Fe}^{2+}]^2 [\text{Cl}_2]} = \frac{0.61}{0.02965} \log K$$

$$= 20.67 = \log K \quad \therefore K = 4.7 \times 10^{20}$$

إن القيمة العالية لثابت الاتزان تشير إلى أن التفاعل سيجري من اليسار إلى اليمين بصورة تامة، أي أن ملح الحديد الثنائي سيتأكسد كلياً بواسطة الكلور. لنأخذ الآن تفاعلاً أكثر تعقيداً كالتفاعل التالي :

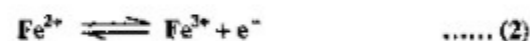
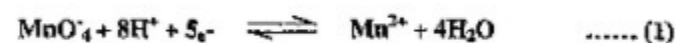


بحسب ثابت التوازن مما يلي :

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

ويحذف الحد $4\text{H}_2\text{O}$ ، نظراً لأن التفاعل يجري في محلول مخفف، حيث يفترض أن تركيز الماء يبقى ثابتاً .

يمكن فصل التفاعل التام إلى تفاعلات نصفية خلية متطابقة مع التفاعلات الجزئية التالية :



للمعادلة الأولى، باعتبارها قطبياً تأكسدياً اختزالياً يكون جهده في هذه الظروف

$$E = E^0 + \frac{0.059}{5} \log \frac{[\text{MnO}_4^-][\text{H}^+]^8}{[\text{Mn}^{2+}]} = 1.52 + \frac{0.059}{5} \log \frac{[\text{MnO}_4^-][\text{H}^+]^8}{[\text{Mn}^{2+}]}$$

ويمكن ضرب المعادلة رقم (2) بالعدد 5 لغرض موازنة المعادلة (1) كهربائياً فيكون لدينا :



ولهذا التفاعل باعتباره قطبًا تأكسليًا - اختزاليًا تكون

$$E = E^{\circ} + \frac{0.059}{5} \log \frac{[\text{Fe}^{3+}]^5}{[\text{Fe}^{2+}]^5} = 0.77 + \frac{0.059}{5} \log \frac{[\text{Fe}^{3+}]^5}{[\text{Fe}^{2+}]^5}$$

ويربط القطبين في خلية، ستكون القوة الدافعة الكهربائية لها عند الوصول إلى حالة

الإتزان صفرًا.

$$1.52 + \frac{0.059}{5} \log \frac{[\text{MnO}_4^-][\text{H}^+]^8}{[\text{Mn}^{2+}]}$$

$$= 0.77 + \frac{0.059}{5} \log \frac{[\text{Fe}^{3+}]^5}{[\text{Fe}^{2+}]^5} \quad \text{أي أن :}$$

$$= 3 \times 10^{63} \frac{[\text{Fe}^{3+}]^5}{[\text{Fe}^{2+}]^5} \log \quad \text{أو أن :}$$

إن هذه النتيجة تدل بوضوح على أن التفاعل يجري نحو التمام وأن حساب التركيز المتخلف (أي غير المؤكسد) من $\text{Fe}(\text{II})$ يمكن إجراؤه في حالة خاصة فلنفرض إننا قد سحبتنا 10 سم³ من محلول البرمنجنات الذي تركيزه 0.1N مقابل محلول 0.1N Fe^{2+} بوجود تركيز مولاري لأيون الهيدروجين، ولنفرض أن حجم المحلول عند نقطة التكافؤ هو 100 سم³ وعندئذ يكون $[\text{Fe}^{3+}] = 0.01\text{N}$ وذلك لعلمنا بأن التفاعل يكون تامًا $[\text{Mn}^{2+}] = 1/5$
 $[\text{Fe}^{2+}] = X \times [\text{Fe}^{3+}] = 0.002\text{N}$

ولنفرض أي الزيادة النازلة من محلول البرمنجنات عند نقطة النهاية هي قطرة واحدة أي 0.05 سم³ وتركيزها يكون :

$$10^{-5} \times 5 = \frac{0.1 \times 0.05}{100} = [\text{MnO}_4^-]$$

ويتعويض هذه القيم في المعادلة نحصل على :

$$K = \frac{(2 \times 10^{-3}) \times (1 \times 10^{-2})^3}{(5 \times 10^{-5}) \cdot X^2 \cdot 1^6} = 3 \times 10^{63} \quad \therefore X = [Fe^{2+}] = 5 \times 10^{-13} \text{ N}$$

وهذا التركيز غير المتأكسد من Fe^{2+} هو مقدار صغير مهمل .

إن الحكم من هذه القيم على إتمام التفاعل وجريانه بصورة تامة إلى جهة اليمين واعتباره تفاعلاً كيميائياً نافعاً يكون غير كافي إلا إذا درس تأثير العوامل الأخرى مثل درجة الحرارة، وتغير الـ pH وتراكيز المتفاعلات ووجود عامل مساعد. مثلاً نستطيع القول من الحسابات النظرية أن البرمنجنات البوتاسيوم يؤكسد حامض الأوكزاليك كلياً في محاليله المائية. ولكن وجد أن هذا التفاعل بطيء جداً في درجات الحرارة العادية، ولكنه أكثر سرعة في درجة 80م وتزداد سرعة التفاعل كذلك بوجود قليل من أيون المنجنيز الثنائي الذي يؤثر كعامل مساعد . ومن الأفضل أن نكتب الصيغة العامة لحساب ثابت التوازن للتفاعل التأكسدي الاختزالي وذلك كالتالي :



والتفاعل الكامل مؤلف من قطب تأكسد واختزال ، $bOx_{11} \cdot bRed_{11}$ ، $aOx_1 \cdot bRed_1$ مرتبطين معاً في خلية. فعند التوازن يكون جهد القطبين متساويين .

$$E_1 = E_1^0 + \frac{0.0591}{n} \log \frac{[Ox_1]^a}{[Red_1]^a} , E_2 = E_2^0 + \frac{0.0591}{n} \log \frac{[Ox_{11}]^b}{[Red_{11}]^b}$$

$$E_1 = E_2 \quad \text{وفي حالة الاتزان}$$

إذن :

$$E_1^0 + \frac{0.0591}{n} \log \frac{[Ox_1]^a}{[Red_1]^a} = E_2^0 + \frac{0.0591}{n} \log \frac{[Ox_{11}]^b}{[Red_{11}]^b}$$

أو أن :

$$\log \frac{[OX_{II}]^b \times [Red_I]^a}{[Red_{II}]^b \times [OX_I]^a} = \log K = \frac{0.0591}{n} (E^{\circ}_1 - E^{\circ}_2)$$

$$\frac{n \Delta E^{\circ}}{0.0591} = \log K \quad \Delta E^{\circ} = \frac{0.0591}{n} = \log K$$

إن هذه المعادلة يمكن استعمالها لحساب ثابت اتزان أي تفاعل تأكسدي - اختزالي بشرط أن يكون الجهدان القياسان E°_1 و E°_2 معروفين .

ومن قيمة K المحسوبة يمكن معرفة مدى صلاحية هذا التفاعل لأغراض التحليل الكمي ويمكن أن نبين حالاً بأن التركيز عند نقطة التكافؤ عندما تتفاعل كميثان متكافئتان من المادتين OX_I و Red_{II} يمكن معرفتها من العلاقة :

$$\frac{[Red_I]}{[OX_I]} = \frac{[OX_{II}]}{[Red_{II}]}$$

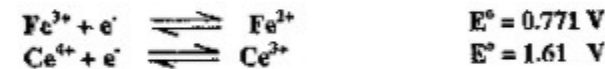
وهذا التعبير يمكننا من حساب التركيز المضبوط عند نقطة التكافؤ لأي تفاعل تأكسدي اختزالي من النوع العام المذكور في أملاء، ومن ثم يمكننا من الحكم على صلاحية التصحيح لأغراض التحليل الكمي .

مثال (1) :

احسب K_R للتفاعل :



أن نصفي التفاعل هما :



الحل :

في نصفي التفاعل هذين المتأخوذين من المعادلة الكلية يكون $n = 1$

وبالتعويض عن قيم E° وقيمة n في المعادلة :

$$\therefore \log K_E = \frac{(E_1^\circ - E_2^\circ)}{0.0591} \quad \log K_E = \frac{1.61 - 0.771}{0.0591} = 14.2$$

$$K_E = 10^{14.2} = 1.58 \times 10^{14} = \frac{[Fe^{3+}][Ce^{3+}]}{[Fe^{2+}][Ce^{4+}]}$$

مثال (2):

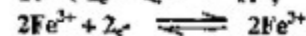
احسب K_E للتفاعل



نصفي التفاعل هما:



$$E^\circ = 1.25 \text{ V}$$



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

$$n = 2$$

الحل:

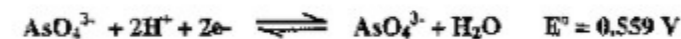
$$\log K_E = \frac{1.25 - 0.771}{\frac{0.059}{2}} = 15.97 \quad \therefore K_E = 9.33 \times 10^{15}$$

مثال (3):

احسب K_E عند $pH = 7$ للتفاعل:



نصفي التفاعل هما



الحل:

قبل تطبيق القانون لحساب ثابت الاتزان، نحسب قيمة E للتفاعل الأول بوجود أيون

الهيدروجين.

$$E = E^\circ + \frac{0.0591}{2} \log \frac{[AsO_4^{3-}][H^+]^2}{[AsO_3^{3-}]}$$

وبافتراض أن نشاطية $[AsO_4^{3-}]$ و $[AsO_3^{3-}]$ غير متغيرة في 1.0M من كل منهما وبالتعويض عن قيمة $[H^+] = 10^{-7}$

$$E = E^{\circ} + \frac{0.0591}{2} \log \frac{[AsO_4^{3-}][10^{-7}]^2}{[AsO_3^{3-}]}$$

$$E = 0.559 + 0.030 \log 10^{-14} \quad , \quad E = 0.559 + 0.03 \times 14 \quad , \quad E = 0.139 \text{ v}$$

إن هذه القيمة تعبر عن جهد التقطب لـ AsO_3^{3-} و AsO_4^{3-} تحت هذه الظروف من الـ pH أي أنها تكون بمثابة الجهد القياسي له في هذه الظروف، ولذا يمكننا التعويض بهذه القيمة في الصيغة العامة لحساب ثابت الاتزان .

$$\log K_E = \frac{(0.536 - 0.139)_2}{0.05} = 13.23 \quad \therefore \quad K_E = 1.7 \times 10^{13}$$

(3) حساب ثابت حاصل الإذابة من معادلة نرنست

Calculations of Solubility Product Constant

يمكن حساب ثابت حاصل الإذابة لبعض الأملاح الشحيحة الذوبان بتطبيق معادلة نرنست واحد الأمثلة المتنازلة لهذه الحسابات هو حساب K_{sp} هاليدات الفضة مثل $AgCl$ و $AgBr$ و AgI فمثلاً لـ AgI يكون تفاعل التوازن الذي يطبق عليه K_{sp} كما يلي :



حيث يوجد نصف تفاعل :



وبكتابة المعادلة الثانية بالعكس وإضافتها إلى الأولى نحصل على المعادلة التوازنية الكلية لمحلل مشبع من AgI .

ويتطبيق المعادلة العامة لحساب ثابت الاتزان المشتقة من معادلة نرنست :

$$\log K_{sp} = \frac{-0.151 - 0.7991}{0.059} \quad \log K_{sp} = \frac{16.103 - 0.9501}{0.059}$$

$$= 0.897 - 17 \quad \therefore K_{sp} = 7.95 \times 10^{-17}$$

إن قيم K_{sp} في مختلف المصادر لـ AgI تقع بين 8.5×10^{-17} و 1.4×10^{-16} فإذا ما كان التعويض في المعادلة بطرح -0.151 من 0.7991 عندئذ :

$$\log K_{sp} = \frac{0.7991 - (-0.151)}{0.059} = 16.103.$$

وإن K_{sp} المحسوب 1.27×10^{16} هو معكوس القيمة المذكورة في أعلاه، وإن ثابت حاصل الإذابة لمعادلة التوازن الإذابي يجب أن تكتب بصورة معكوسة .



ورغم أنه ليس مألوفاً لدينا أن نستعمل K_{sp} للتفاعل المعكوس، فإن مقلوب العدد هو تماماً بقدر ثابت حاصل ضرب الإذابة نفسه وإن معادلة تفاعل التوازن يمكن أن نكتبها بأي اتجاه كان كما يشير إلى ذلك استعمال السهمين المتعاكسين في الاتجاه .

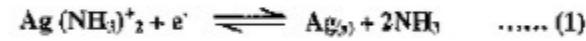
(4) حساب تأثير تكوين مركب تناسقي على قيمة جهد القطب

Calculation Of the effect Of Coordination Compound Formation On the Elctrod Potential Value :

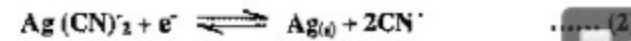
تعتبر قيمة E لتوازن نصف تفاعل مقياساً للقدرة التأكسدية أو الاختزالية للمنتفاعلات، لأن تراكيز المتفاعلات تؤثر على قيمة E لأنصاف التفاعلات لأنها تؤثر على التراكيز الحقيقية للمنتفاعلات فمثلاً تحت الظروف القياسية تكون قيمة E^0 لنصف التفاعل Ag^+ و Ag حوالي 0.799 فولت .

فنجده في محلول عند حالة الظروف القياسية ، وفي نفس الوقت يحتوي على 1.0 مولاري

من الأمونيا (1.0M NH₃)، ينخفض التركيز الحقيقي لأيون الفضة لدرجة كبيرة بسبب تكون المعقد الأمونياكي للفضة Ag(NH₃)₂⁺ وهو مركب تناسقي، وأن نصف التفاعل يكتب عندئذ كما يلي:



وقيمة E° لهذا التفاعل هي 0.373 فولت. وفي الواقع ينخفض التركيز الفعال لأيون الفضة Ag⁺ القليلة الباقية في المحلول هي أضعف بكثير من عددها الذي كان موجوداً قبل إضافة NH₃ وإن تأثير أيون السيانيد CN⁻ على تغير قيمة E° لنصف التفاعل Ag⁺ و Ag⁺ يكون أكثر وضوحاً من السابق. حيث يكون أيون السيانيد معقداً مع أيون الفضة من المعقد الذي يكونه مع الأمونيا ومعاداة الاتزان لهذا التفاعل هي:



فيوجد تركيز 1M من أيون السيانيد في المحلول (CN⁻ = 1.0M) تكون قيمة E° مساوية إلى 0.3 - وإن العلامة السالبة لقيمة E° بوجود محلول 0.1M CN⁻. يدل على أن فلز الفضة عامل مؤكسد أقوى من H₂، أي أنه أكثر فعالية، من H₂ ويمكن من اختزال H⁺ إلى H₂، تماماً مثل فعل Zn أو Fe أو أي فلزات فعالة أخرى في المحاليل الحامضية.

ومن المحتمل أن تؤدي المعادلتان (1) و (2) إنسالفتان إلى سوء فهم، فهما يدلان على أن توازنات نصف التفاعل هي بين فلز الفضة Ag واللجن من جهة، والمركب التناسقي من جهة أخرى. وفي الواقع لا يشترك غالباً وعلى التأكيد في نصف التفاعل إطلاقاً أن نصف التفاعل هو نفسه في كلا الحالتين وهو ليس إلا الاتزان التالي:



وقيمة E له تساوي إلى 0.799 فولت عدا أن الاتزان قد انحرف بعيداً إلى اليسار بإزاحة من المحلول لسبب تكون المركبات التناسقية وبكلمة أخرى تكون قيم E° لتفاعلات المذكورة في المعادلتين (1) و (2) مختلفة عن 0.779 فولت فقط بسبب انخفاض المقدار الحقيقي

لتركيز أيون الفضة $[Ag^+]$ وكلما كانت قيمة E^0 أقل كلما كان تركيز Ag^+ أصغر. ونتيجة ذلك كلما كان تركيز Ag^+ أصغر برجرود انعضائد كلما كان المركب التناسقي أكثر استقرارًا. وهكذا توجد علاقة بين قيم E المقاسة في محاليل تحتوي على عضائد (Ligands) وأيونات مركزية وبين ثوابت التكوين أو ثوابت الاستقرار للمركبات التناسقية.

(5) حساب ثوابت الاستقرار Calculations Of Stability Constants :

لقد ذكرنا بأن قيمة E^0 لتوازن نصف التفاعل المذكور في المعادلتين (1) و (2) هي 0.373 فولت. لنفترض بأن هذه الـ E^0 هي حقًا E مقاسة عندما لا يكون $[Ag^+]$ مساويًا إلى 1.0 M في النشاطية ولكن أقل مقدارًا. لنفترض أبعد من هذا أنه إذا كان الـ $[Ag^+]$ يساوي إلى 1.0 M فإن قيمة E^0 هي 0.799 فولت. عندئذ نستطيع أن نحسب التركيز الحقيقي لـ Ag^+ في المحلول بالتعويض في معادلة نرنست لتصف التفاعل :

$$0.373 = 0.799 + 0.059 \log \frac{[Ag^+]}{[Ag]}$$

حيث أن $[Ag] = 1.0 M$ من التعريف إذن :

$$\log [Ag^+] = \frac{0.373 - 0.799}{0.059} \quad \log [Ag^+] = \frac{-0.426}{0.059} = -7.2$$

$$\log [Ag^+] = 0.8 - 8 \quad [Ag^+] = 6.3 \times 10^{-8} M$$

ونستطيع أن نعتبر أن الأمونيا قد خففت تركيز $[Ag^+]$ إلى 6.3×10^{-8} بتكوين المركب المعقد الذي يتمثل أن يكون $Ag(NH_3)_2^+$ أن معادلة تكوين $Ag(NH_3)_2^+$ هي :



والتي يكتب لها ثابت الاتزان K كما يلي :

$$K = \frac{[Ag(NH_3)_2^+]}{[Ag^+][NH_3]^2}$$

أسس الكيمياء الكهربائية

فإذا ما كان $[Ag^+] = 1.0 \text{ M}$ قبل إضافة الأمونيا إلى المحلول وأن قيمة $[Ag^+] = 6.3 \times 10^{-8} \text{ M}$ بعد إضافة الأمونيا فإن معظم الـ Ag^+ يكون قد تحول إلى $Ag(NH_3)_2^+$ ويمكن اعتبار $[Ag(NH_3)_2^+] = 1.0 \text{ M}$ يمكن جعل $[NH_3]$ مساوياً إلى 1.0 M بإضافة 3 مولات من NH_3 لكل مول من Ag^+ حيث يتفاعل 2 مول من الأمونيا مع كل مول من الـ Ag^+ .

وبذا يتناسق كل 2 مول من الأمونيا مع المول الواحد الموجود في المحلول من الـ Ag^+ ويترك وقرة مقدارها 1 مول من الأمونيا في اللتر من المحلول في حالة توازن مع الضروب الأخرى. وبالتعويض عن هذه التراكيز في معادلة الـ K نستطيع أن نحسب قيمة ثابت الاستقرار للمعقد $Ag(NH_3)_2^+$ هكذا:

$$K = \frac{1}{6.3 \times 10^{-8} \times 1^2} = \frac{1}{6.3 \times 10^{-8}} = 1.6 \times 10^7$$

وإن ثابت عدم الاستقرار K_{inst} هو بالطبع معكوس المقدار 1.6×10^7 أو يساوي إلى 6.8×10^{-8} . إن هذه إحدى الطرق لقياس وحساب ثوابت الاستقرارية المرتبة في جداول خاصة المذكورة في الكتب المعنية بها. ويمكن حساب K لـ $Ag(CN)_2^-$ بالضغط بنفس الطريقة التي ذكرت لـ $Ag(NH_3)_2^+$.

مثال (4):

أحسب E لقطب فضة مغمور في محلول مكون من $0.02 \text{ M } Ag(CN)_2^-$ و $0.05 \text{ M } CN^-$ علمًا بأن $E^\circ = 0.31$ فولت للاثزان.

الحل:

إن معادلة نرنست لنصف التفاعل هذا هي:

$$E = -0.31 + \frac{0.059}{1} \log \frac{[Ag(CN)_2^-]}{[CN^-]^2 [Ag^+]}$$

حيث $[Ag^+] = 1.00$ لأنه في الحالة القياسية وأن :

$$0.02 \text{ M} = [Ag(CN)_2^-] \quad , \quad 0.05 \text{ M} = [CN^-]$$

$$E = -0.31 + 0.059 \log \frac{0.02}{(0.05)^2} = -0.31 + 0.059 \log 8$$

$$= -0.31 + 0.059 \times 0.3031 = -0.31 + 0.053 = 0.26 \text{ Volt}$$

مثال (5) :

أحسب E لقطب مغمر في محلول مكون من 0.02 F KCN و 0.008 F AgNO_3 .

الحل :

نفترض أن كل Ag^+ تحول كلياً إلى $Ag(CN)_2^-$ وعليه فإن $[Ag(CN)_2^-] = 0.008 \text{ M}$ وإن

$$[CN^-] = 0.02 - 2 \times (0.008) = 0.004 \text{ M}$$

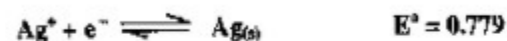


$$0.008 \quad 2 \times 0.008 \quad 0.008$$

$$\text{المتبقي} \quad (0.02 - 2 \times 0.008)$$

ولما كان $K_{Ag(CN)_2} = 6 \times 10^{20}$ فإنه يمكن الافتراض باطمئنان أن معظم الـ CN^- قد استعمل في تكوين $Ag(CN)_2^-$ حيث يبقى منه أثر ضئيل في حالة إتزان مع الضروب الأخرى في المحلول.

نستطيع أن نخمن أن $[Ag(CN)_2^-]$ يكون 0.01 وتقريباً نصف كمية الـ CN^- الفورمالية، وعليه فإن الـ $[CN^-]$ يكون صغيراً جداً وأن الـ $[Ag^+]$ حوالي 0.005 مول بالتر لأنه يوجد حوالي 0.005 مول بالتر من Ag^+ أكثر من الذي يرتبط بالـ CN^- المجهز بمعادلة نيرنست.



وبالتعويض في معادلة نيرنست

$$E = 0.799 + 0.059 \log 0.005 = 0.799 + 0.059 \log 5 \times 10^{-3}$$

$$E = 0.799 + 0.059 (0.699-3) = 0.799 + 0.059 \times (-0.301)$$

$$E = 0.799 - 0.16 = 0.763 \text{ V}$$

ولمعرفة درجة اكتمال التفاعل :



فإن نقطة التكافؤ يمكن تعيينها بحساب النسبة OX_{II} إلى Red_{II} عند نقطة التكافؤ. إن

التفاعل المذكور يبين بأن المواد تتفاعل معاً بنسبة $\frac{a}{b}$.

$$\frac{[\text{OX}_I]}{[\text{Red}_{II}]} = \frac{a}{b} = \frac{[\text{Red}_I]}{[\text{OX}_{II}]} \quad \text{عند نقطة التكافؤ أو :}$$

$$\frac{[\text{Red}_I]}{[\text{OX}_I]} = \frac{[\text{OX}_{II}]}{[\text{Red}_{II}]} \quad \text{أو أن :}$$

وبالتعويض عن ذلك في معادلة ثابت التوازن للتفاعل وهي :

$$K = \frac{[\text{Red}_I]^a}{[\text{OX}_I]^a} \quad \text{أو} \quad \frac{[\text{OX}_{II}]^b}{[\text{Red}_{II}]^b}$$

$$K' = \frac{[\text{Red}_I]^{a+b}}{[\text{OX}_I]} = \frac{[\text{OX}_{II}]^{a+b}}{[\text{Red}_{II}]} \quad \text{يصبح كما يلي :}$$

$$\frac{[\text{Red}_I]}{[\text{OX}_{II}]} = \frac{[\text{OX}_{II}]}{[\text{Red}_{II}]} = K^{1/(a+b)}$$

عند نقطة التكافؤ :

$$E_{ep} = E_1 + E_2$$

$$E_{ep} = E_1 = E_1^0 + \frac{0.0591}{n} \log \frac{[\text{OX}_I]^a}{[\text{Red}_I]^a}$$

$$E_{ep} = E_2 = E_2^0 + \frac{0.0591}{n} \log \frac{[\text{OX}_{II}]^b}{[\text{Red}_{II}]^b} = E_1^0 + \frac{0.0591 \times a}{n} \log \frac{[\text{OX}_I]}{[\text{Red}_I]}$$

$$= E^{\circ}_2 + \frac{0.0591 \times b}{n} \log \frac{[OX_{II}]}{[Red_{II}]}$$

$$a E_{ep} = u E^{\circ}_2 + \log \frac{0.0591 \ a b}{n} \log \frac{[OX_{II}]}{[Red_{II}]}$$

$$b E_{ep} = b E^{\circ}_1 + \frac{0.0591 \ a b}{n} \log \frac{[OX_I]}{[Red_I]}$$

ولما كانت المواد تتفاعل معاً بنسبة a/b عند نقطة التكافؤ يكون :

$$\frac{[OX_I]}{[Red_I]} = \frac{[Red_{II}]}{[OX_{II}]} \quad , \quad \frac{[OX_I]}{[Red_I]} = \frac{[Red_{II}]}{[OX_{II}]} = 1$$

$$E_{ep} = \frac{a E^{\circ}_2 + b E^{\circ}_1}{a + b} \quad , \quad (a + b) E_{ep} = b E^{\circ}_1 + a E^{\circ}_2$$

(6) حساب جهد نقطة التكافؤ في التفاعلات التأكسدية الاختزالية :

Calculation of Equivalence point of Redox Reaction :

إذا المعادلة العامة التالية :



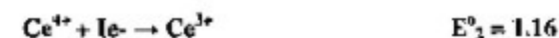
حيث a و b هي المعادلات الكمية لنصفي التفاعل. وإذا كان لنصفي التفاعل الجهد

التأكسدية E°_1 و E°_2 فإن جهد نقطة التكافؤ E_{ep} تكون :

$$E_{ep} = \frac{a E^{\circ}_2 + b E^{\circ}_1}{a + b}$$

لنأخذ التفاعل التأكسدي الاختزالي : $Fe^{2+} - Ce^{4+} \rightarrow Ce^{3+} + Fe^{3+}$

أن نصفا التفاعل هما :-



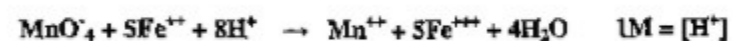
أسس الكيمياء الكهربائية

ومن معادلتنا التفاعل نجد أن قيمة كل من a و b تساوي واحدًا وعليه يكون :

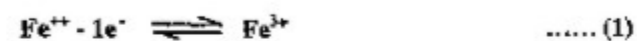
$$E_{ep} = \frac{a E_2^{\circ} + b E_1^{\circ}}{a + b} = \frac{1 \times 0.771 + 1 \times 1.61}{1 + 1} = 1.19 \text{ فولت}$$

مثال (6) :

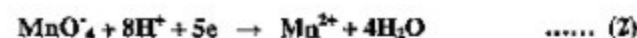
ما هو جهد التكافؤ للتفاعل التأكسدي الاختزالي التالي :



الحل :



$$E^{\circ}_2 = 0.771 \text{ Volt}$$



$$E^{\circ}_1 = 1.51$$

$$E = \frac{a E_2^{\circ} + b E_1^{\circ}}{a + b} \quad \dots\dots (3)$$

حدد نقطة التكافؤ يكون مقدار التركيز المولاري لأيون الحديدوز Fe^{2+} خمسة أضعاف التركيز المولاري MnO_4^- .
وعليه يكون :

$$[\text{Fe}^{2+}] = 5 [\text{MnO}_4^-] \text{ عند نقطة التكافؤ}$$

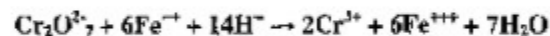
$$[\text{Fe}^{3+}] = 5 [\text{Mn}^{2+}] \quad \text{ومتى } a = 1, b = 5$$

وعليه استنادًا إلى المعادلة (3) يكون :

$$E_{EP} = \frac{a E_2^{\circ} + b E_1^{\circ}}{a + b} \quad E_{EP} = 1.38$$

مثال (7) :

ما هو جهد نقطة التكافؤ لتفاعل التأكسدي الاختزالي التالي :



$$1M = [\text{H}^+] \quad , \quad E_2^0 = 0.771 \quad , \quad E_1^0 = 1.36$$

الحل :

$$6 [\text{Fe}^{2+}] = [\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}] \quad \text{عند نقطة التكافؤ}$$

$$E_{EP} = \frac{a E_1^0 + b E_2^0}{a + b} \quad \therefore \quad a = 1 \quad , \quad b = 6$$

$$E_{EP} = \frac{0.771 + 6 \times 1.36}{1 + 6} \quad E_{EP} = 1.28$$

الجهود القورمالية : Formal Potential :

اتفق علي أن نعوض بالتركيز المولارية عن نشاطية الالكتروليت الذائب ، وإن هذا الافتراض قد يؤدي أحياناً إلى خطأ كبير خصوصاً في تلك المحاليل التي تحتوي على تراكيز عالية لأيونات ذوات شحنة عالية مثلاً أننا نعبر عن جهد المزدوج التأكسدي الاختزالي سيريك / سيروزي $\text{Ce}^{IV} / \text{Ce}^{3+}$ باستعمال معادلة Nernst :

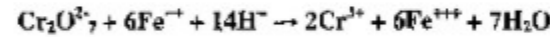
$$E = E^0 - 0.059 \log \frac{[\text{Ce}^{3+}]}{[\text{Ce}^{4+}]}$$

ويظهر من المعادلة بأن الجهد لا يعتمد على طبيعة وتركيز الالكتروليتات الأخرى في المحلول. وفي الواقع وجد أن قيمة E^0 تتغير من 1.23 فولت في محلول 1M HCL إلى 1.7 فولت في المحلول 1M HClO₄ وتتغير أيضاً بالنسبة لكل تركيز من تراكيز الحامض ونقد وجد نفس التأثير مع أنظمة كثيرة أخرى .

إن جهد منظومة الحديدك - حديدوز هو 0.077 فولت في محلول 1M HCL و 0.732 V

مثال (7) :

ما هو جهد نقطة التكافؤ لتفاعل التأكسدي الاختزالي التالي :



$$1M = [\text{H}^+] \quad , \quad E_2^0 = 0.771 \quad , \quad E_1^0 = 1.36$$

الحل :

$$6 [\text{Fe}^{2+}] = [\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}] \quad \text{عند نقطة التكافؤ}$$

$$E_{EP} = \frac{a E_1^0 + b E_2^0}{a + b} \quad \therefore \quad a = 1 \quad , \quad b = 6$$

$$E_{EP} = \frac{0.771 + 6 \times 1.36}{1 + 6} \quad E_{EP} = 1.28$$

الجهود القورمالية : Formal Potential :

اتفق علي أن نعوض بالتركيز المولارية عن نشاطية الالكتروليت الذائب ، وإن هذا الافتراض قد يؤدي أحياناً إلى خطأ كبير خصوصاً في تلك المحاليل التي تحتوي على تراكيز عالية لأيونات ذوات شحنة عالية مثلاً أننا نعبر عن جهد المزدوج التأكسدي الاختزالي سيريك / سيروزي $\text{Ce}^{IV} / \text{Ce}^{3+}$ باستعمال معادلة Nernst :

$$E = E^0 - 0.059 \log \frac{[\text{Ce}^{3+}]}{[\text{Ce}^{4+}]}$$

ويظهر من المعادلة بأن الجهد لا يعتمد على طبيعة وتركيز الالكتروليتات الأخرى في المحلول. وفي الواقع وجد أن قيمة E^0 تتغير من 1.23 فولت في محلول 1M HCL إلى 1.7 + فولت في المحلول 1M HClO₄ وتتغير أيضاً بالنسبة لكل تركيز من تراكيز الحامض ونقد وجد نفس التأثير مع أنظمة كثيرة أخرى .

إن جهد منظومة الحديدك - حديدوز هو 0.077 فولت في محلول 1M HCL و 0.732 V

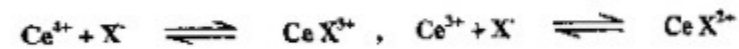
فولت في محلول $1M HClO_4$. ويوجد سببان لهذا أولهما أن معاملات النشاطية للأيونات البسيطة (غير المعقدة) تتغير بتغير تركيز الألكتروليت في المحلول ولذا فإنه يجب علينا أن نكتب المعادلة السالفة الذكر كما يلي :

$$E = E^{\circ} - 0.059 \log \frac{a_{Ce^{3+}}}{a_{Ce^{4+}}} = E^{\circ} - 0.059 \log \frac{\gamma [Ce^{3+}] Ce^{3+}}{\gamma [Ce^{4+}] Ce^{4+}}$$

$$= E^{\circ} - 0.059 \log \frac{\gamma Ce^{3+}}{\gamma Ce^{4+}} - 0.059 \log \frac{[Ce^{3+}]}{[Ce^{4+}]} \quad \text{أو}$$

$$E = E^{\circ}_r - 0.059 \log \frac{[Ce^{3+}]}{[Ce^{4+}]} \quad \text{و}$$

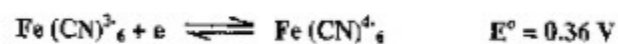
و E°_r هي عبارة عن E° عند وحدة التراكيز للأيونات غير المعقدة وتسمى بالجهد النورمالي للمزدوج التأكسدي الاختزالي بتغير الجهد القورمالي بتغير القوة الأيونية للمحلول وذلك لأن الأخير يؤثر على معاملات النشاطية وهو يتضمن أيضًا أي جهد يعود للوصلة السائلة بين نصفي التفاعل. والسبب الثاني لهذا السلوك الجهدي هو حدوث تفاعل مثل تكوين معقد أو تحلل مائي مما يؤدي إلى التأثير على تراكيز الأيونات وبالتالي التبدل في الجهد. فمن المعلوم أن أيونات السيريك والسيروز تكون معقدات مع الأيونات كما هو موضح في المعادلة .



حيث تمثل X واحدًا من الأيونات. وإن مدى تكوين المعقدات ليس واحدًا عادة إذ. أن ثوابت التكوين لمعقدات السيريك والسيروز ليست متساوية. ولذا فإن المحلول المحضر بإذابة عدد متساو من المولات من كل من أملاح السيريك وأملاح السيروز في حامض الهيدروكلوريك ليس فيه تراكيز متساوية من كل من أيونات السيريك والسيروز البسيطة .

حيث إن تراكيز الأيونات البسيطة أيضًا تكون مختلفة عن تلك الحاصلة عن إذابة هذه الأملاح في حامض الكبريتيك أو حامض النتريك. والمثال الآخر على تأثير الوسط على جهد

هو مزدوج فيروسيانيد - فيري سيانيد :



إن جهد المنظومة الحاوية على تراكيز فورمالية متساوية من كل من الأيونين يتغير بتغير تركيز HCl كما يلي :

في 1M HCl	الجهد يساوي	0.71 فولت
وفي 0.1M HCl	الجهد يساوي	0.56 فولت
في 0.01M HCL	الجهد يساوي	0.48 فولت

إن كلا هذين الأيونين يرتبط مع أيونات الهيدروجين ليكونا أحماض ؛ ولكن أحماض الهيدروفيروسيانيك تكون أضعف من أحماض الهيدروفيري سيانيك وهكذا فإنه كلما يزداد تركيز أيون الهيدروجين، ينحرف التوازن المذكور في أعلاه إلى اليمين ويزداد الجهد . ومن الواضح أنه حتى لو كان الجهد القياسي معروفاً فإن استعمال قيمته هذه يكون خطأ بالنسبة لمحلول يحتوي على تراكيز عالية من الألكتروليتات .

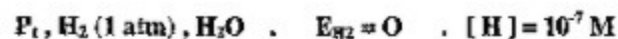
إن كثيراً من العلماء يفضلون استعمال الجهود الفورمالية أكثر من الجهود القياسية. ويعرف الجهد الفورمالي بأنه ذلك الجهد الذي يظهر مزدوج تآكسدي - اختزالي، تركيز كل مادة متفاعلة فيه تساوي واحداً فورمالياً أو (مولارياً) وتكون تراكيز المكونات الأخرى في المحلول مخصصة .

فمثلاً القيم المذكورة في أعلاه لمزدوج الفيروسيانييد - فيرسيانييد ومزدوج السيريك - سيروز هي عبارة عن جهودها الفورمالية ، وإن مثل هذه الجهود عرضة للقياسات التجريبية المباشرة وهكذا تكون عادة ذات قيمة عملية بالنسبة للمحلول الكيميائي أكثر من الجهود القياسية .

كما أن الجهود الفورمالية تعطي نتائج أكثر اتساقاً مع التجربة، مما تعطيه الجهود القياسية وذلك لأن المعايير تجري في محاليل أملاح عالية التراكيز وإنه غالباً ما يصحب قياس الجهود القياسية وكثير من قيم هذه الجهود الموجودة في الكتب هي في الحقيقة قيم فورمالية .

الأسئلة

- 1- وضع ثوابت الاتزان لتفاعلات التأكسد والاختزال بواسطة جهد التفاعل .
- 2- بين كيف يمكن حساب ثابت حاصل ضرب الإذابة من معادلة نرنست .
- 3- اشرح بالتفصيل كيفية حساب تأثير تكوين مركب تناسقي على قيمة جهد القطب .
- 4- اكتب مذكرات علمية وافية عن :
 - أ- حساب ثوابت الاستقرار .
 - ب - الجهود الفورمالية .
 - ج- حساب جهد نقطة التكافؤ في التفاعلات الأكسدة والاختزال .
- 5- احسب فولتية نصف الخلية



- 6- أضيفت براءة الحديد إلى محلول يحتوي على Fe^{2+} و Cd^{2+} تركيز كل منهما $0.1M$ بين فيما إذا أمكن أن يختزل الحديد أيون الـ Cd^{2+} باستعمال معادلة نرنست ؟

$$E^{\circ}_{Fe^{2+}/Fe} = 0.44 \text{ فولت} \quad , \quad E^{\circ}_{Cd^{2+}/Cd} = 0.40 \text{ فولت}$$

- 7- يحتوي محلول على أيونات Fe^{3+} و I^- تركيز كل منهما $0.1M$ ، ومثبع I_2 ، فهل يؤكسد Fe^{2+} أيون اليوديد أو أن I_2 يؤكسد Fe^{3+} ؟

$$E^{\circ}_{Fe^{3+}/Fe^{2+}} = -0.77 \text{ فولت} \quad , \quad E^{\circ}_{I_2/I_2^-} = -0.45 \text{ فولت}$$

- 8- ما هو ثابت الاتزان للتفاعل :



$$E^{\circ}_{Cu^{2+}/Cu} = 0.34 \text{ فولت}$$

- 9- أضيف فلز الزنك إلى محلول $0.1M CuSO_4$ ، فما هو تركيز Cu^{2+} المتبقي المحلول ؟
علماً أن $K_e = 2 \times 10^{37}$.

10- عويرة محلول يحتوي على 5 مليمول Fe^{2+} مقابل محلول KMnO_4 0.02 M في محيط حامضي تركيز أيون الهيدرونيوم فيه 1M، وقد اكتشفت نقطة النهاية عند توفر نقطة (0.05 مل) زيادة من محلول KMnO_4 فإذا كان الحجم النهائي للمحلول 200 مل هو مقدار أيون الحديدوز الذي بقي غير مؤكسد عند نقطة النهاية ؟

$$\text{فولت } E^{\circ}_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}} = -0.77 \quad \text{فولت } E^{\circ}_{\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}} = -1.55$$

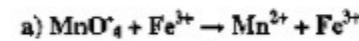
11- عويرة محلول يحتوي على 3 مليمول Fe^{2+} بمحلول كبريتات السيريك القياسي $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$ فإذا كان الحجم النهائي هو 200 مل فما هو وزن أيون الحديدوز غير المتأكسد عند نقطة التكافؤ ؟

$$\text{فولت } E^{\circ}_{\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}} = -1.61 \quad \text{فولت } E^{\circ}_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}} = -0.77$$

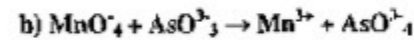
12- عويرة نموذج يحتوي على Fe^{2+} زيادة مؤكسدة فكم يجب أن تكون قيمة الجهد الانتقالي للدليل يعطي بدلاً لونيًا عندما يتأكسد 99.9% من أيون الحديدوز ؟

$$\text{فولت } E^{\circ}_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}} = -0.77$$

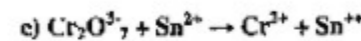
13- احسب E عند نقطة التكافؤ ونسبة تراكيز الشكل المؤكسد إلى الشكل المختزل لتفاعل واحد في كل من التفاعلات الآتية :



$$\text{فولت } E^{\circ}_{\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}} = 1.5 \quad \text{فولت } E^{\circ}_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}} = 0.65$$



$$\text{فولت } E^{\circ}_{\text{MnO}_4^-/\text{AsO}_3^{3-}} = 0.56$$



Add to Basket

الباب الخامس :

التوصيل الكهربائي في الالكتروليتات Electric Conductance in Electrolytes

مقدمة

التحلل الكهربائي

قياس التوصيلية للالكتروليت

التوصيل المكافئ والمولاري

التوصيل المولاري للأيونات

Add to Basket

الحصول على Λ° لالكتروليت ضعيف

درجة تفكك الالكتروليتات في المحلول

الانتقالات الكهربائية للأيونات

الانتقال الكهربائي للأيونات وعلاقته بالخواص الانتقالية للالكتروليت

التوصيلية والانتقال الكهربائي الأيوني

الأسئلة

Add to Basket

الباب الخامس :

التوصيل الكهربائي في الالكتروليتات Electric Conductance in Electrolytes

مقدمة :

يعتبر التوصيل الكهربائي ظاهرة انتقالية فيها تنتقل الشحنة الكهربائية (الموجودة بشكل الكترولونات أو أيونات) خلال النظام .

ويعرف التيار الكهربائي (I) على أساس أنه سرعة جريان الشحنة خلال مادة موصلة

أي أن :-

$$I \equiv dQ / dt \quad \dots\dots (1)$$

حيث dQ تمثل الشحنة المارة خلال مقطع عرضي لموصل في زمن dt أما كثافة أو تركيز

التيار الكهربائي (j) فتعرف بأنها تمثل التيار الكهربائي بوحدة المساحة أي أن :-

$$j = I / A \quad \dots\dots (2)$$

حيث أن A مساحة المقطع العرضي للموصل .

ويعود جريان الشحنة هنا إلى وجود مجال كهربائي في الموصل الناقل للتيار ويمكن

عندئذ تحديد التوصيلية Conductivity (أو ما تعرف بالتوصيل النوعي Specific

Conductance) لمادة كما يلي :-

$$k \equiv j / E \quad \dots\dots (3)$$

حيث R تمثل مقدار المجال الكهربائي Electric Field وإن مقلوب التوصيلية يعطي المقاومة Resistivity (r) وتعرف أيضًا بالمقاومة النوعية Specific Resistance (أي أن :-

$$r = 1 / k \quad \dots\dots (4)$$

والآن إذا أخذنا اتجاه المجال الكهربائي للموصل على طول الاحداثي x فيمكننا كتابة مقدار المجال الكهربائي كما يلي :-

$$E = - d\phi / dx \quad \dots\dots (5)$$

حيث ϕ تمثل الجهد الكهربائي Electric Potential عند نقطة ما من الموصل. وإذا عوضنا في معادلة (3) عن E في معادلة (5) وعن z في معادلة (2) فسوف نحصل على :

$$K = \frac{(I / A)}{(- d\phi / dx)} \quad \dots\dots(6)$$

والآن نعوض في هذه المعادلة عن التيار الكهربائي (I) من معادلة (1) ومن ثم نقوم بترتيب النتيجة لنصل إلى :-

$$\frac{d\phi}{dt} = - k A \frac{d\phi}{dx} \quad \dots\dots (7)$$

وهذه المعادلة تسمى معادلة انتقال الشحنة الكهربائية ، تبين وجود جريان للتيار في الموصل فقط عندما يكون هناك تغير في الجهد الكهربائي في الموصل مثل هذا التغير يمكن الحصول عليه بربط كل من نهايتي الموصل إلى أحد قطبي بطارية كهربائية . والآن إذا كان الموصل متجانس التركيب ومستطلي أي له مقطع عرضي ثابت مساحته A عندئذ ستكون كثافة التيار i ثابتة عند أية نقطة من الموصل .

وستكون شدة المجال E ثابتة أيضًا عند أية نقطة وأن المعادلة (4) تتكامل لتعطي :-

$$k = \int_{\phi_1}^{\phi_2} d\phi = - E \int_{x_1}^{x_2} dx \quad , \quad \phi_2 - \phi_1 = - E (x_2 - x_1)$$

$$\Delta\phi = -E (\Delta x) \quad , \quad E = - \frac{\Delta\phi}{\Delta x}$$

وعندئذ يمكن كتابة معادلة (6) بالصيغة التالية :-

$$k = \frac{I / A}{(-\Delta\phi) / \Delta x} \quad \dots\dots (8)$$

وإذا جعلنا Δx مساوية إلى أي طول الموصل عندئذ بعد ترتيب معادلة (8) نحصل على

مقدار فرق الجهد ($|\Delta\phi|$) كما يلي :-

$$|\Delta\phi| = \frac{I l}{k A} \quad \dots\dots (9)$$

أو باستخدام معادلة (4) تصبح معادلة (9) كالآتي :-

$$|\Delta\phi| = \left(r \frac{l}{A} \right) I \quad \dots\dots (10)$$

أما المقاومة (R) للموصل فتحدد بالمعادلة الرياضية التالية :-

$$R = \frac{\Delta\phi}{I} \quad \dots\dots (11)$$

وباستخدام معادلتنا (9) ، (10) تصبح معادلة (11) بالشكل التالي :-

$$R = r \frac{l}{A} \quad \dots\dots (12)$$

$$R = \frac{l}{k} \frac{l}{A} \quad \dots\dots (13)$$

أما مقلوب المقاومة فتمثل التوصيل (L) أي أن :-

$$L = \frac{1}{R} = k \frac{A}{l} \quad \dots\dots (14)$$

أما الوحدات الدولية للمقاومة (R) هي أوم Ohm (يرمز لها "أوميغا" Ω , Omega)

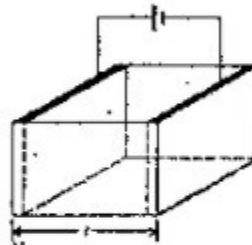
أما للمقاومة النوعية (r) فهي $\Omega \cdot m$ وللتوصيلية k (التوصيل النوعي) تكون

$\Omega^{-1} m^{-1}$ (تكتب الوحدة $\Omega^{-1} m^{-1}$ أحياناً بالشكل Mho (معكوس أوم Ohm) وأحياناً تدعى

سيمتس (S) Siemens). واتوصلية k تعتمد على تركيب الموصل وليس على أبعاده .
 في حين تعتمد المقاومة R (ومقلوبها التوصيل L) على أبعاد الموصل والمادة المكونة له
 حيث تزداد R مع زيادة طول الموصل وتقل مع زيادة مساحة المقطع العرضي للموصل
 وللعديد من المواد تكون التوصيلية k (في معادلة (3)) غير معتمدة على مقدار المجال
 الكهربائي E المسلط وبالتالي فهي لا تعتمد على مقدار كثافة التيار j . ويقال عن مثل هذه
 المواد بأنها تخضع لقانون أوم الذي ينص على أن التوصيلية k تبقى ثابتة عند تغير E .
 وتبين أن المعادن تخضع لقانون أوم وكذلك محاليل الألكتروليتات شريطة أن لا يكون E
 عالية جداً . وما يوسف له أن بعض الكتب تؤكد . أن قانون أوم هو معادلة (II) والحقيقة أن
 هذه المعادلة هي ببساطة تعريفاً للمقاومة R وهذا التعريف يطبق على كل المواد . في حين أن
 قانون أوم هو النص الذي فيه تكون R غير معتمدة على $\Delta\theta$ (أو على L) ولا يطبق على
 جميع المواد . فأشبهاء الموصلات والعوازل لا تخضع بصورة عامة لقانون أوم والتوصيلية لمثل
 هذه المواد تزداد مع زيادة فرق الجهد المسلط ($\Delta\theta$) .

التحليل الكهربائي: Electrolysis :

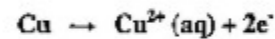
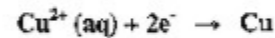
يبين الشكل التالي . وجود قطبين معدنيين عند نهايتي خلية مملوءة بمحلول الكتروليتي
 ويسلط فرق جهد على القطبين وذلك بعد ربطها إلى بطارية بواسطة أسلاك معدنية .



خلية التحليل الكهربائي

تقوم الألكتروليتات بنقل التيار خلال الأسلاك والأقطاب المعدنية . في حين تقوم
 الأيونات بنقل التيار خلال المحلول . ويحدث تفاعل كيميائي كهربائي عند منقطة تلامس

قطب بالمحلول. هذا التفاعل ينقل الالكترونات أما من أوى انقطب. وبذا يسمح للشحنة بالجريان كلياً ضمن الدائرة الكهربائية. فإذا كان القطبان المعدنيان هنا نحاساً والمحلول الالكتروليتي هو كبريتات النحاس. فتفاعلات القطبين هما :



ومنها يتضح أنه لترسيب مكافؤ واحد من النحاس من المحلول يتطلب جريان 2N من الالكترونات خلال الدائرة الكهربائية حيث N هو عدد أفوجادروا من الالكترونات .

وعند بقاء التيار I ثابتاً فإن الشحنة المارة Q تساوي التيار في الزمن ومن القياسات العملية وجد أنه يتطلب مرور شحنة مقدارها 192.986 كولوم من أجل ترسيب مكافؤ واحد من النحاس لذا فإن مقدار الشحنة الكلية لعدد أفوجادروا من الالكترونات يكون 96.493 كولوم وهذه القيمة تسمى بثابت (أو عدد) فراداي (F).

وبصورة عامة. من أجل ترسيب مكافؤ واحد من معدن B من محلول يحتوي على الأيون B^{+a} يتطلب جريان aN من الالكترونات وهكذا فإن الوزن المترسب e لمعدن بواسطة الشحنة المارة Q يساوي .

$$w = (Q / aF) e \quad \dots\dots (15)$$

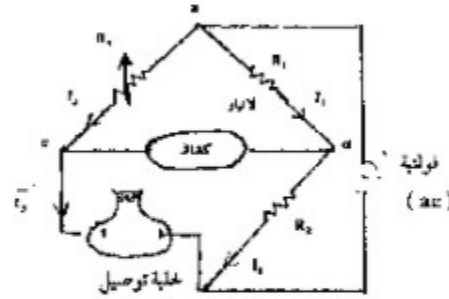
حيث e يمثل الوزن المكافؤ للمعدن. وهذه المعادلة تتضمن قوانين فراداي في التحليل الكهربائي :

قياس التوصيلية للالكتروليت :

Measurements of Conductivity of Electrolyte :-

يمكن الحصول على اتوصيلية أي التوصيل النوعي لمحلول الكتروليتي بواسطة معادلة (13) من المقاومة R لموصل الكتروليتي معلوم الأبعاد (معلوم l , A) . أما المقاومة لمحلول الكتروليتي فيمكن قياسها باستخدام قنطرة ويستن Wheatstone Bridge الموضحة

في الشكل التالي:



قاس للتوصيلية المحلول الكتروليتي

والقياس هنا يتضمن تنظيم مقاومة متغيرة (R_3) حتى نضمن عدم مرور التيار خلال الكشاف Detector بين النقطتين c و d . هذا يعني أن الجهد عند هاتين النقطتين يكون متساويًا. وحسب معادلة (13) يكون عندنا:

$$|\Delta\phi|_{ad} = I_1 R_1, \quad |\Delta\phi|_{ac} = I_3 R_3, \quad |\Delta\phi|_{ab} = I_1 R_2, \quad |\Delta\phi|_{cb} = I_3 R$$

وبما أن $\phi_d = \phi_c$ فيكون عندنا:

$$|\Delta\phi|_{ac} = |\Delta\phi|_{ad}, \quad |\Delta\phi|_{cb} = |\Delta\phi|_{ab}$$

وبذلك نحصل على:

$$I_3 R_3 = I_1 R_1 \quad \dots\dots (16)$$

$$I_3 R = I_1 R_2 \quad \dots\dots (17)$$

ويقسمة معادلة (17) على معادلة (16) يتج لنا:

$$\frac{R}{R_3} = \frac{R_2}{R_1} \quad \dots\dots (18)$$

والتي نحصل منها على المقاومة (R) للمحلول الكتروليتي ثم نستخدم معادلة (13)

$$k = \frac{1}{R} \cdot \frac{1}{A}$$

حيث l تمثل المسافة بين القطبين أما A فهي مساحة القطب.

ويعرف ثابت خلية التوصيل والذي نرسم له K_{cat} على أساس أنه يساوي $\frac{1}{A}$ وهكذا

نكتب معادلة (13) لخلية التوصيل بالشكل التالي :

$$k = K_{cat} / R \quad \dots\dots (19)$$

وبما أن التوصيل L هو مقلوب المقاومة R عندئذ يمكننا كتابة معادلة (19) بالصيغة

التالية :-

$$k = K_{cat} L \quad \dots\dots (20)$$

ومن الشيء المهم والضروري ذكره هنا هو وجوب استخدام مذيب نقي جدًا في قياسات التوصيل لأن وجود كميات صغيرة جدًا من الشوائب ستسبب تأثيرًا كبيرًا في التوصيلية. وإضافة إلى ذلك. من أجل الحصول على k لاكتروليت يجب طرح توصيلية المذيب النقي من توصيلية المحلول .

مثال (1) :

تيار مقداره أمبير واحد يمر في سلك معدني. ما هو عدد الالكترونات المارة خلال مقطع عرضي من السلك في زمن قدرة ثانية واحدة ..

الحل :-

مقدار الشحنة المارة (أو كمية الكهربائية) = التيار \times الزمن

$$= (1 \text{ أمبير}) \times (1 \text{ ثانية}) = 1 \text{ كولوم}$$

وبما أن الشحنة التي مقدارها 96.493 كولوم تسبب في جريان N من الالكترونات عندئذ من عدد الالكترونات المارة نتيجة لمرور شحنة كهربائية مقدارها كولوم واحد هي :

$$(1 \text{ كولوم}) (6.023 \times 10^{23} \text{ الكترون}) \\ = \frac{6.2 \times 10^{18} \text{ الكترون}}{(96493 \text{ كولوم})}$$

مشال (2) :

كم هو الزمن اللازم لطلاء صفيحة ذات مساحة 25 cm^2 بطبقة من النحاس بسماك 0.0 mm مستخدمين تيار ثابت مقداره (0.5 Amp) . علماً أن كثافة النحاس تساوي 8.96 g cm^{-3} .

الحل :

كتلة النحاس (w) يمكن إيجادها من حجم وكثافة النحاس أي :

$$w = (25 \text{ cm}^2 \times 0.01 \text{ cm}) (8.96 \text{ g cm}^{-3}) = 2.24 \text{ g.}$$

والآن نستخدم معادلة (15) :

$$w = \frac{Q \times e}{aF} = \frac{I \times t \times e}{aF} \quad \therefore 2.24 = \frac{0.5 \times t \times 63.5}{2 \times 96493}$$

$$t = 13616 \text{ s} = 3 \text{ hr and } 47 \text{ min}$$

مشال (3) :

محلول 0.1 M من كلوريد البوتاسيوم يمتلك توصيل نوعي مقداره $0.01289 \text{ } \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$ ما هو التوصيل والمقاومة لخلية توصيل التي تكون فيها المساحة الفعالة للأقطاب تساوي 2.037 cm^2 والمسافة الفاصلة بين الأقطاب هي 0.531 cm .

الحل :

$$0.62 \text{ cm}^{-1} = \frac{0.531}{2.037} = \frac{\text{المسافة بين القطبين}}{\text{المساحة الفعالة للأقطاب}} = K_{\text{cell}} \text{ ثابت الخلية}$$

والآن نستخدم المعادلة (19) :-

$$k = \frac{K_{\text{cell}}}{R} \quad \therefore 0.01289 \text{ } \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1} = \frac{0.26 \text{ cm}^{-1}}{R} \quad \therefore R = 20.17 \text{ } \Omega$$

$$L_r (\text{التوصيل}) = \frac{1}{R} = \frac{1}{20.17} = 0.0495 \text{ } \Omega^{-1}$$

التوصيل المكافئ والمولاري : Equivalent and Molar Conductances

يعرف التوصيل المكافئ لآكترونيت والذي يرمز له عادة بالرمز Λ_{eq} لأمدا Lambda ، بأنه توصيل حجم محلول حاو على مكافئ غرامي واحد من الالكتروليت ويعبر عنه بالمعادلة التالية :

$$\Lambda_{eq} = 10^{-3} K / C \quad \dots\dots (21)$$

حيث تشير C إلى التركيز بوحدات مكافئات بالديسيمتر المكعب (Equiv. dm^{-3}) أما وحدات التوصيلية k فهي $\Omega^{-1} m^{-1}$ أما الرقم 10^{-3} فهو يحول الديسيمتر (dm) المكعب إلى متر (m) مكعب. وعندئذ تكون وحدات Λ_{eq} بـ $\Omega^{-1} m^2 \text{Equiv}^{-1}$ (أما إذا اتركيز معطي بوحدات Equiv. m^{-3} والتوصيلية بـ $\Omega^{-1} m^{-1}$ فلا حاجة إذن لرقم التحويل (10^{-3}) في المعادلة (25) .

ما المقصود بالمكافئ (Equivalent) ؟ المكافئ هو تلك الكمية من المادة التي تعطي أو تستخدم عدد أفوجادروا من الالكترولونات في تفاعل. أو التي تعطي أو تستخدم عدد أفوجادروا من البروتونات أو أيونات الهيدروكسيل في تفاعلات التعادل .

مثال (4) :

إذا كانت توصيلية محلول 0.1 M من HCl عند 298 K تساوي $0.4112 \Omega^{-1} m^{-1}$ احسب Λ_{eq} .

الحل :

إن مولارية محلول HCl تساوي عباراته (واحد عبارية تساوي مكافئ واحد مذاب في الديسيمتر المكعب من المحلول) والآن نستخدم معادلة (25) .

$$\Lambda_{eq} = \frac{(10^{-3} m^2 dm^{-3})(0.4112 \Omega^{-1} m^{-1})}{(0.1 \text{equiv. dm}^{-3})} = 0.04112 \Omega^{-1} m^2 \text{equiv}^{-1}$$

وأوضحت القياسات العلمية بأن Λ_{eq} تزداد كلما أقل التركيز. وتصل إلى قيمتها العظمى

عندما يقترب التركيز من الصفر. ويرمز للتوصيل المكافئ عندما يقترب التركيز من الصفر (أي عند التخفيف اللانهائي للمحلول) بالرمز Λ_{eq} .

والآن إذا كان التركيز c مقاساً بوحدات مول باللمتر (أو مول بالديسيمتر المكعب حيث أن $1 \text{ liter} = \text{dm}^3$).

فإن التوصيل المحصل عليه من معادلة (21) يدعى بالتوصيل المولاري ويرمز له بـ Λ أي أن:

$$\Lambda = \frac{(10^{-3} \text{ m}^3 \text{ dm}^{-3})(k \Omega^{-1} \text{ m}^{-1})}{(c \text{ mol dm}^{-3})} \dots\dots (22)$$

أما وحدات Λ فتكون $\Omega^{-1} \text{ m}^2 \text{ mol}^{-1}$

ويرمز للتوصيل المولاري عند التخفيف اللانهائي (عندما يقترب التركيز من الصفر) بالرمز Λ° .

مشال (5):

خلية تحوي محلول كلوريد البوتاسيوم ذو تركيز 0.1 mol dm^{-3} ويمتلك توصيل مولاري مقداره $129 \Omega^{-1} \text{ cm}^2 \text{ mol}^{-1}$. وقد تم قياس المقاومة وكانت تساوي 28.44Ω . وبعد ذلك تم ملئ نفس الخلية بمحلول مائي لهيدروكسيد الصوديوم ذي تركيز 0.05 mol dm^{-3} وكانت المقاومة تساوي 31.6Ω احسب التوصيل المولاري لمحلول هيدروكسيد الصوديوم.

الحل:

$$\Lambda = \frac{10^{-3} k}{c} \quad \text{نستخدم معادلة (22)}$$

$$(129 \times 10^{-4} \Omega^{-1} \text{ m}^2 \text{ mol}^{-1}) = \frac{(10^{-3} \text{ m}^3 \text{ dm}^{-3})(k)}{(0.1 \text{ mol dm}^{-3})}$$

$$k = 129 \times 10^{-2} \Omega^{-1} \text{ m}^{-1}$$

$$k = K_{\text{cell}} / R \quad \text{نستخدم معادلة (19)}$$

$$(129 \times 10^{-3} \Omega^{-1} \text{ m}^{-1}) = \frac{K_{\text{cell}}}{(28.44 \Omega)} \quad \therefore K_{\text{cell}} = 36.7 \text{ m}^{-1}$$

والآن بالنسبة لمحلول NaOH نحاول أولاً إيجاد التوصيلية k

$$k = \frac{K_{\text{cell}}}{R} = \frac{36.7 \text{ m}^{-1}}{31.4 \Omega} = 1.16 \Omega^{-1} \text{ m}^{-1}$$

$$\Lambda = \frac{(10^{-3} \text{ m}^3 \text{ dm}^{-3})(1.16 \Omega^{-1} \text{ m}^{-1})}{(0.05 \text{ mol dm}^{-3})} = 2.32 \times 10^{-2} \Omega^{-1} \text{ m}^2 \text{ mol}^{-1}$$

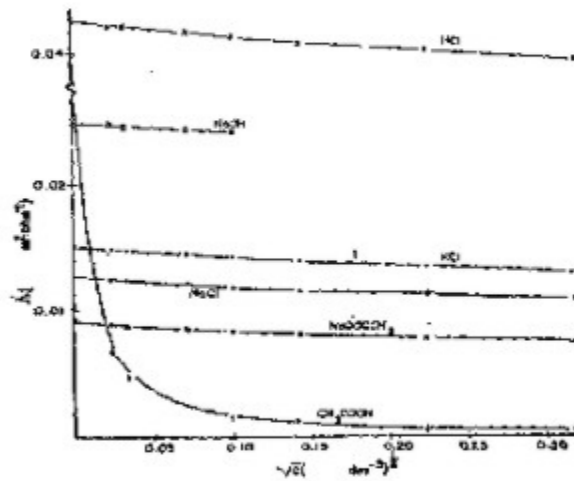
وإذا كان عندنا الكتروليت ذو الصيغة $M_{\nu+} X_{\nu-}$ عند تأيئه تأيئاً تاماً يعطي الأيونات $M^{\nu+}$, $X^{\nu-}$ في المحلول. فهذا الألكتروليت نكتب ما يلي :

$$A_{\text{eq}} = \Lambda / (\nu_+) (z_+) \quad \dots\dots (23)$$

فمثلاً إذا كان عندنا $\text{Cu}_3(\text{PO}_4)_2$ يكون هنا $\nu_+ = 3$, $\nu_- = 2$ وعندئذ فإن :

$$A_{\text{eq}} = \Lambda / 6$$

ونقوم الآن برسم قيم التوصيل المولاري لبعض من الألكتروليتات (القوية والضعيفة) مقابل الجذر التربيعي لتركيزها (\sqrt{c}) كما هو مبين في الشكل التالي. ولقد استخدمنا \sqrt{c} بدلاً من c وذلك لجعل الخطوط البيانية خطية تقريباً. إن امتداد الخطوط البيانية ليقطع المحور العمودي (محور التوصيل المولاري) أي عندما يكون التركيز مساوياً للصفر فإنه سيعطينا قيم مضبوطة لـ Λ° للألكتروليتات القوية في حين لا تكون النتيجة دقيقة تماماً مع الألكتروليتات الضعيفة وذلك يرجع إلى سرعة التغير المفاجئ للتوصيل المولاري مقابل التركيز عندما يقترب التركيز من الصفر كما هو واضح من الشكل السابق لهذا يجب إيجاد طرق أخرى لتعيين Λ° للألكتروليتات الضعيفة.



التوصيل المولاري للأيونات : Molar Conductance of Ions :

المعروف إن الألكتروليتات تنقسم إلى نصفين: الكتروليتات قوية وأخرى ضعيفة فالألكتروليتات القوية يكون لها توصيلات عالية ويزداد بمقدار صغير عند التخفيف مثل المحاليل المائية للأملاح والأحماض والقواعد المعدنية .

أما الألكتروليتات الضعيفة يكون لها توصيلات منخفضة ويزداد زيادة كبيرة نسبياً عند التخفيف مثل حامض الخليك والأمونيا أو المحاليل الأمينية . حيث استطاع العالم كولراوش **Kohlrausch** بعد دراسة وقياسات واسعة على الألكتروليتات القوية أن يؤكد ما يلي :

عند التخفيف اللانهائي فإن كل أيون يساهم بمقدار محدد يسمى التوصيل الأيوني ، إلى التوصيل المولاري للألكتروليت الذي يضم الأيون في تركيبه وبغض النظر عن طبيعة الأيون الأخر أو الأيونات المصاحب له قبل تأين الألكتروليت .

وإذا رمزنا للتوصيل المولاري للأيون الموجب عند التخفيف اللانهائي بالرمز Λ_m^+ وللأيون السالب بالرمز Λ_m^- هـندئذ وفقاً لقانون كولراوش نكتب Λ لآلكتروليت ذو صيغة

$M_x X_y$ كما يلي :

$$\Lambda = (\nu_+) \lambda_+ + (\nu_-) \lambda_- \dots (24)$$

حيث ν_+ , ν_- تمثل أعداد الأيونات الموجبة والسالبة الداخلة في تركيب جزيئة من الالكتروليت (حيث تكون $\nu_+ = \nu_- = 1$ لكل من NaCl , CuSO_4 في حيث تكون $\nu_+ = 1$, $\nu_- = 2$ ملح MgCl_2) .

مثال (6) :

أوجد التوصيل المولاري لمحاليل LiCl , MgCl_2 المائية عند التخفيف اللانهائي وعند درجة حرارة 25°C

الحل :

1- بالنسبة لمحلول LiCl

$$\lambda_+ = 38.7 \Omega^{-1} \text{cm}^2 \text{mol}^{-1} , \lambda_- = 76.3 \Omega^{-1} \text{cm}^2 \text{mol}^{-1}$$

$$\Lambda^0 = \lambda_+^0 + \lambda_-^0$$

$$= 38.7 + 76.3 = 115.0 \Omega^{-1} \text{cm}^2 \text{mol}^{-1} = 1.15 \times 10^{-2} \Omega^{-1} \text{m}^2 \text{mol}^{-1}$$

2- بالنسبة لمحلول MgCl_2 :-

$$\lambda_+^0 = 106.0 \Omega^{-1} \text{cm}^2 \text{mol}^{-1} , \lambda_-^0 = 76.3 \Omega^{-1} \text{cm}^2 \text{mol}^{-1}$$

$$\Lambda^0 = \lambda_+^0 + 2\lambda_-^0$$

الحصول علي Λ^0 لالكتروليت ضعيف :

لكي يتم الحصول علي قيمة Λ^0 لالكتروليت ضعيف مثل حمض الخليك نقيس التوصيل المولاري لالكتروليت قوية معينة ثم نرسم هذا التوصيل مقابل \sqrt{c} لكي نحصل عل قيم Λ^0 هذه الالكتروليتات وبعد ذلك نطبق قانون كولراوش الاصح بالتوصيل الأيوني المستقل .

فلو فرضنا أننا نريد حساب Λ^0 لحمض الخليك . نختار الالكتروليتات قوية معينة . هنا مثلاً تكون محاليل حامض الهيدروكلوريك وكلوريد الصوديوم وخلات الصوديوم ونقيس

التوصيل المولاري لكل منها عند تراكيز مختلفة ثم نرسم هذه القيم أي قيم Λ مقابل \sqrt{c} وامتداد الخط البياني لكل انكروليت حتى يقطع المحور العمودي أي محور التوصيل سيعطينا قيمة Λ° لكن انكروليت . والآن نستعين بالشكل السابق الذي يتضمن هذه الانكروليسات لنكتب :

$$\Lambda^\circ_{\text{HCl}} = 426.16 \times 10^{-4} \Omega^{-1} \text{ m}^2 \text{ mol}^{-1}$$

$$\Lambda^\circ_{\text{NaCl}} = 126.45 \times 10^{-4} \Omega^{-1} \text{ m}^2 \text{ mol}^{-1}$$

$$\Lambda^\circ_{\text{NaOAc}} = 91.0 \times 10^{-4} \Omega^{-1} \text{ m}^2 \text{ mol}^{-1}$$

الخطوة الثانية ، نطبق قانون كولراوش وكما يلي :

$$\Lambda^\circ_{\text{HCl}} = \lambda^\circ_{\text{H}^+} + \lambda^\circ_{\text{Cl}^-} = 426.16 \times 10^{-4} \quad (\text{أ})$$

$$\Lambda^\circ_{\text{NaCl}} = \lambda^\circ_{\text{Na}^+} + \lambda^\circ_{\text{Cl}^-} = 126.45 \times 10^{-4} \quad (\text{ب})$$

$$\Lambda^\circ_{\text{NaOAc}} = \lambda^\circ_{\text{Na}^+} + \lambda^\circ_{\text{OAc}^-} = 91.0 \times 10^{-4} \quad (\text{ج})$$

وبطرح معادلة (ب) من معادلة (ج) ينتج لنا :

$$\lambda^\circ_{\text{OAc}^-} - \lambda^\circ_{\text{Cl}^-} = -35.45 \times 10^{-4}$$

وعند إضافة معادلة (د) إلى معادلة (أ) نحصل على :

$$\lambda^\circ_{\text{H}_3\text{O}^+} + \lambda^\circ_{\text{OAc}^-} = \Lambda^\circ_{\text{HOAc}} = 390.71 \times 10^{-4} \Omega^{-1} \text{ m}^2 \text{ mol}^{-1}$$

درجة تفكك الانكروليسات في المحلول :

The Degree of Dissociation of Electrolytes In Solution :

استطاع العالم أرهينوس Arrhenius أن يضع علاقة لإيجاد درجة تأين الانكروليسات الضعيفة والقوية أيضاً. وقد توصل أرينوس إلى هذه العلاقة بالاهتمام على الحقيقتين التاليتين :

1- التوصيل المولاري Λ يعتمد على عدد الأيونات الموجودة لتحمل التيار الكهربائي .

2- عند التخفيف اللانهائي فإن جميع الألكتروليتات تكون متأينة تماماً لأيوناتها
وعكذا اقترح أرينيوس أنه عند مقارنة Λ عند تركيز معين مع Λ° عند التخفيف
اللانهائي سيعطي مقياس للدرجة التأين (يرمز لها بالرمز α) عند ذلك التركيز .

$$\alpha = \frac{\Lambda}{\Lambda^\circ} \quad \dots\dots (25) \quad \text{أي أن :}$$

مثال (7) :

احسب α لكل من HCl , HOAc (حيث لكل منهما يكون التوصيل المولاري مساوياً
التوصيل المكافئ) عند التراكيز المعطاة سابقاً .

الحل :

$$1- \text{ بالنسبة لـ } \text{HCl} \quad \Lambda^\circ_{\text{HCl}} = 426.16 \times 10^{-4} \Omega^{-1} \text{ m}^2 \text{ mol}^{-1}$$

وعند التركيز $0.5 \times 10^{-2} \text{ mol dm}^{-3}$ يكون التوصيل المولاري :

$$\Lambda = 422.74 \times 10^{-4} \Omega^{-1} \text{ m}^2 \text{ mol}^{-1}$$

وعندهذا فإن α له ستكون :

$$\alpha = \frac{422.74 \times 10^{-4}}{426.16 \times 10^{-4}} = 0.993$$

2- بالنسبة لحمض الخليك HOAc

$$\Lambda^\circ = 390.7 \times 10^{-4} \Omega^{-1} \text{ m}^2 \text{ mol}^{-1}$$

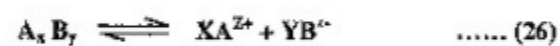
وعند تركيز $0.5 \times 10^{-2} \text{ mol dm}^{-3}$ يظهر التوصيل المولاري :

$$\Lambda = 67.7 \times 10^{-4} \Omega^{-1} \text{ m}^2 \text{ mol}^{-1}$$

$$\alpha = \frac{\Lambda}{\Lambda^\circ} = \frac{67.7 \times 10^{-4}}{390.7 \times 10^{-4}} = 0.173$$

وننتج نفس الطريقة مع التراكيز الأخرى لكل من HCl , HOAc .

هذا وإن قيم α تتغير من صفر بالنسبة لمحايل غير الكتروليتية إلى واحد بالنسبة للالكتروليتات القوية التي تتأين تأيناً تاماً. ويمكن استخدام درجة التأين في تعيين ثابت التوازن لتفكك الكتروليت في محلول. ولتأخذ معادلة التأين التي تتضمن حانة توازن بين الأيونات الناتجة والالكتروليت. وكما يلي :



$$\begin{array}{ccc} C & 0 & 0 & \text{(التركيز البدائية)} \\ C - C\alpha & Xc\alpha & Yc\alpha & \text{(التركيز بعد تفكك مقداره } C\alpha \text{)} \end{array}$$

ونكتب ثابت التوازن لتفكك الالكتروليت كالتالي :

$$K = \frac{[A^{z+}]^x [B^{c-}]^y}{[A_x B_y]} \quad \dots\dots (27)$$

حيث تشير الأقواس المحددة () إلى التركيز. والآن نعوض عن هذه التركيزات من معادلة (26) وكما يلي :

$$K = \frac{(XC\alpha)^x (YC\alpha)^y}{C(1-\alpha)} \quad \dots\dots (28A)$$

$$K = \frac{(C\alpha)^{x+y} X^x Y^y}{C(1-\alpha)} \quad \dots\dots (28B) \text{ أو}$$

وإذا كانت الالكتروليت من نوع AB (أي أن $X = Y = 1$) فإن معادلة (28)

$$K = \frac{C \alpha^2}{1 - \alpha} \quad \dots\dots (29)$$

وإذا عوضنا عن α بـ $\frac{\Lambda}{\Lambda^0}$ عندئذ نكتب معادلة (29) كالتالي :

$$K = \frac{C \left(\frac{\Lambda}{\Lambda^{\circ}} \right)^2}{1 - \frac{\Lambda}{\Lambda^{\circ}}} = \frac{C \Lambda^2}{\Lambda^{\circ} (\Lambda^{\circ} - \Lambda)} \quad \dots\dots (30)$$

أو بعد ترتيبها بالصيغة الآتية :

$$C\Lambda = K (\Lambda^{\circ})^2 \left(\frac{1}{\Lambda} \right) - K\Lambda^{\circ} \quad \dots\dots (31)$$

وإذا رسمنا البياني بين $C\Lambda$ مقابل $\frac{1}{\Lambda}$ سنحصل حل خط مستقيم ومنه نحصل على :

1- نقطة التقاطع مع محور $C\Lambda$ يعطينا $-K\Lambda^{\circ}$

2- نقطة التقاطع مع محور $\frac{1}{\Lambda}$ يعطينا $\frac{1}{\Lambda^{\circ}}$ وبهذا نوجد قيمة كل من K , Λ° .

مثال (8) :

لقد تم قياس مقاومة المحلول المائي 0.01 mol dm^{-3} لحمض الخليك بواسطة خلية توصيل (ثابت الخلية يساوي 0.367 cm^{-1}) وكانت 2220Ω ما هي ثابت التفكك K ثم احسب مقدار pK ودرجة التفكك للحامض عند ذلك التركيز .

الحل :

$$\Lambda^{\circ}_{(HOAC)} = \lambda^{\circ}_{H^+} + \lambda^{\circ}_{OAc^-}$$

$$= (349.6 + 40.9) = 390 \Omega^{-1} \text{ cm}^2 \text{ mol}^{-1} = 3.9 \times 10^{-2} \Omega^{-1} \text{ m}^2 \text{ mol}^{-1}$$

أما التوصيلية k فتعطي كالآتي :-

$$k = \frac{K_{\text{cell}}}{R} = \frac{0.367 \text{ cm}^{-1}}{2220 \Omega} = 1.653 \times 10^{-4} \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$$

$$= 1.653 \times 10^{-2} \Omega^{-1} \text{ m}^{-1}$$

وعندئذ فإن التوصيل المولاري للحامض عند تركيز 0.01 mol dm^{-3} يعطي كما يلي :

$$\Lambda = \frac{10^{-3} (1.653 \times 10^{-2} \Omega^{-1} \text{ m}^{-1})}{(0.01 \text{ mol dm}^{-3})} = 0.165 \times 10^{-2} \Omega^{-1} \text{ m}^2 \text{ mol}^{-1}$$

وتحسب درجة التفكك للحامض من المعادلة التالية :

$$\alpha = \frac{\Lambda}{\Lambda^{\infty}} = \frac{0.165 \times 10^{-2}}{3.9 \times 10^{-2}} = 0.0423$$

إن الالكتروليت المستخدم في هذا المثال هو من نوع AB (أي أن $X = Y = 1$)
سنستخدم معادلة (29) وكما يلي :

$$K = \frac{\alpha^2 c}{1 - \alpha} = \frac{(0.0423)^2 (0.01 \text{ mol dm}^{-3})}{(1 - 0.0423)} = 1.86 \times 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}$$

$$PK = -\log K = -\log (1.86 \times 10^{-5}) = 4.73 .$$

مثال (9) :

استخدم قيم α والتركيز المحصل عليها سابقًا والمدونة في الجدول لحساب ثابت التفكك لكل من HCl , HOAc عند كل تركيز معطى في الجدول .

الحل :

الالكتروليتان هنا من نوع AB لذا يمكن استخدام معادلة (29) مباشرة :

1- بالنسبة لـ HCl: عند تركيز $c = 0.005 \text{ mol dm}^{-3}$ كانت $\alpha = 0.993$ عندئذ ستكون قيمة ثابت التفكك كما يلي :

$$K = \frac{\alpha^2 c}{1 - \alpha} = \frac{(0.993)^2 (0.005 \text{ mol dm}^{-3})}{(1 - 0.993)} = 0.07 \text{ mol dm}^{-3}$$

2- بالنسبة لـ HOAc :

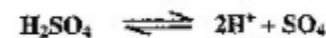
عند تركيز $c = 0.005 \text{ mol dm}^{-3}$ كانت $\alpha = 0.173$

وبذا تصبح قيمة K كالآتي :

$$K = \frac{(0.173)^2 (0.005 \text{ mol dm}^{-3})}{(1 - 0.173)} = 1.82 \times 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}$$

مثال (10) :

احسب درجة التفكك وثابت التفكك عند تركيز 0.1 mol dm^{-3} للمعادلة التالية :



الحل :

من الجدول نحصل على :

$$\Lambda^\circ = 0.04296 \Omega^{-1} \text{ m}^2 \text{ mol}^{-1} \quad , \quad \Lambda = 0.0250 \Omega^{-1} \text{ m}^2 \text{ mol}^{-1}$$

ومنها نحصل :

$$\alpha = \frac{\Lambda}{\Lambda^\circ} = \frac{0.0250}{0.04296} = 0.5819$$

والآن نستخدم معادلة (28B) حيث هنا تكون $x = 2$, $y = 1$:

$$K = \frac{(XCa)^x (YCa)^y}{C(1-\alpha)} = \frac{(2Ca)^2 (Ca)}{C(1-\alpha)} = \frac{4C^2 \alpha^3}{(1-\alpha)}$$

$$= \frac{4(0.1 \text{ mol dm}^{-3})^2 (0.5819)^3}{(1 - 0.5819)} = 0.02 \text{ mol}^2 \text{ dm}^{-6}$$

الانتقالات الكهربائية للأيونات : Electric Mobilities of Ions

عندما يسלט فرق جهد بين قطبي خلية تحوي محلول الكتروليتي فإن الأيونات في المحلول ستقع تحت تأثير مجال كهربائي شدته E ، يعمل على تسريعها باتجاه الأقطاب المناسبة لها. هذه الأيونات ستواجه قوة احتكاكية مسلطة عليها من قبل المذيب وتزداد القوة الاحتكاكية كلما زاد تسريع الأيونات .

وعندما تتساوى قوة المجال الكهربائي مع قوة الاحتكاك فإن الأيونات ستنتقل بسرعة

نهائية ثابتة أي لها مقدار واتجاه أي أنها سرعة اتجاهية، وسنطلق على مقدارها بالسرعة الانتقالية Drift Speed (نرمز لها S).

وإن السرعة الانتقالية تتناسب مع شدة المجال الكهربائي الأيوني يمثل سرعة الأيون في مجال كهربائي شدته 1 فوالت بالمتر. ويمكن قياس الانتقالات الكهربائية للأيونات باستخدام طريقة الحد الفاصل المتحرك Moving- Boundary Method.

ويتضمن أنبوبة تحلل كهربائي متقدمة حيث مساحة مقطعها العرضي هي A، وضع فيها محلول الكتروليت KCl فوق محلول الكتروليت آخر CdCl₂ ويجب استخدام محاليل تمتلك أيون مشترك. وعندما يمر التيار الكهربائي، تنتقل أيونات البوتاسيوم (K⁺) إلى الأعلى نحو القطب السالب ومثلها تنتقل أيونات الكاديوم (Cd²⁺). ومن أجل استمرارية عمل هذه التجربة، يجب أن تمتلك الأيونات الموجبة في المحلول السفلي انتقال كهربائي أقل مما للأيونات الموجبة في المحلول العلوي. أي يجب أن يكون U (K⁺) < U (Cd²⁺)

ووجد أن سرعة الانتقالات لأيونات البوتاسيوم S (K⁺) يمكن إيجادها وذلك بقياس للمسافة x التي يقطعها الحد الفاصل في زمن t. أي أن الحد الفاصل بين المحلولين هو مرتني وذلك بسبب الفرق في معامل الانكسار للمحلولين. وهكذا فإن:

$$S (K^+) = x/t \quad \dots\dots (33)$$

(وهي تقاس بوحدة ms⁻¹ وفقاً لنظام الوحدات القياسية الدولية)

أما الانتقال الكهربائي لأيونات البوتاسيوم فنعطي (من معادلة (23) كالآتي:

$$U (K^+) = S (K^+) / E \quad \dots\dots(34)$$

(ووفقاً لنظام الوحدات القياسية الدولية تكون وحدات الانتقال الكهربائي للأيونات

V⁻¹ m² s⁻¹ ولشدة المجال الكهربائي V m⁻¹). أما مقدار المجال الكهربائي في محلول KCl

فيمكن إيجادها كما يلي تعطي شدة المجال الكهربائي E كما يلي:

$$= \frac{E |\Delta \phi|}{l}$$

حيث تمثل $\Delta \theta$ الفرق في الجهد خلال مسافة l من محلول KCl وهذا التفرق في الجهد

$$|\Delta \theta| = I l / k \quad \text{يعطي كما يلي :-}$$

حيث I التيار و k هي التوصيلية لمحلول KCl أما A فهي مساحة مقطع العرضي لأنيود التحليل الكهربائي. وتعويض معادلة (9) في (7) نحصل على :

$$E = I / kA \quad \dots\dots (35)$$

وعندئذ تصبح معادلة (34) بالصيغة التالية :

$$U(K^+) = S(K^+) / E = \frac{kA}{I} \quad \dots\dots (36)$$

إن حاصل ضرب التيار بالزمن (It) يساوي الشحنة الكهربائية (Q) المسارة ويمكن قياسها بواسطة كولوميتير *Coulometer*. لتكتب بالاعتقاد على معادلة (32) ما يلي :

$$S(Cd^{2+}) = U(Cd^{2+}) E(CdCl_2) \\ S(K^+) = U(K^+) E(KCl) \quad \dots\dots (37)$$

ومن معادلة (35) يتضح أن E تتناسب عكسيًا مع التوصيلية k وبالتالي فإن S تتناسب عكسيًا مع التوصيلية k أيضًا (حيث k لكل محلول تعتمد على تركيز KCl أو $CdCl_2$). وإذا تصورنا أن k لمحلول ($CdCl_2$) تكون منخفضة ما فيه الكفاية لأن نجعل :

$$(أ) \quad S(Cd^{2+}) > S(K^+) \\ (ب) \quad U(Cd^{2+}) < U(K^+) \\ (ج) \quad E(CdCl_2) > E(KCl)$$

وبسبب كون S لأيونات الكاديوم أكبر مما لأيونات البوتاسيوم (علاقة أ) فإن أيونات Cd^{2+} تبدأ في دخول محلول KCl وهي بذلك ستقع في منطقة المجال الكهربائي الساطع (علاقة ج) وستكون لها في هذه المنطقة كالاتي :-

$$S(Cd^{2+}) = U(Cd^{2+}) E(KCl) \quad (د)$$

وبما أن $S(K^+)$ أي أن أيونات الكاديوم ستتراجع لتقع خلف أيونات البوتاسيوم. أن تحلف أيونات الكاديوم هذا سيزيد من تركيز محلول $CdCl_2$ الذي يقع تحت الحد الفاصل مباشرة وبالتالي فإن التوصيلية k ستزداد في حين يتناقص المجال الكهربائي E في هذه المنطقة. كما إن زيادة تركيز محلول $CdCl_2$ الذي يقع تحت الحد الفاصل مباشرة سيستمر إلى أن تكون $S(Cd^{2+})$ قد انخفضت في هذه المنطقة إلى درجة أصبحت عندها مساوية إلى السرعة الانتقالية لأيونات البوتاسيوم $S(K^+)$ فوق الحد الفاصل.

وهكذا فإن أيونات K^+ فوق الحد الفاصل وأيونات Cd^{2+} في المنطقة تحت الحد الفاصل مباشرة ستتحرك بنفس السرعة ويبقى الحد الفاصل محظوظاً وواضحاً. إضافة إلى ذلك فظهور التغير في تركيز محلول $CdCl_2$ عند المنطقة تحت الحد الفاصل مباشرة سيجعله غير معروف في هذه المنطقة وبالتالي ستكون التوصيلية k له غير معلومة أيضاً وبذلك لا نتمكن من قياس $U(Cd^{2+})$ وإنما نستطيع تحديد قيمة $U(K^+)$ فقط من هذه التجربة أما إذا أردنا قياس $U(Cl^-)$ فيمكننا استخدام محلولي KNO_3 و KCl والجدول التالي يبين بعض القيم العملية للانتقالات الكهربائي لكل من أيوني K^+ و Cl^- وعند تراكيز مختلفة ويتضح من الجدول أن قيم U لكل أيون تنخفض كلما زاد التركيز والسبب يعود إلى أن الأيون يحاط بجو من الأيونات المعاكسة له في الشحنة. هذا الجو المعاكس بالشحنة سيقفل من حركة الأيون المعني

الانتقالات الكهربائية لبعض الأيونات الموجبة والسالبة

$c / (\text{mol dm}^{-3})$	0	0.01	0.10	0.20	1.0
$10^4 u(K^+) / (\text{cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1})$	(76.2)	71.8	65.4	62.9	56.6
$10^4 u(Cl^-) / (\text{cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1})$	(79.1)	74.6	68.2	65.6	59.3

ونجد إن كثافة هذا الجو تزداد كلما زاد التركيز. والجدول التالي يبين بعض القيم للانتقالات الكهربائية لأيونات في المحاليل المائية عند درجة الحرارة

الانتقالات الكهربائية للأيونات في المحاليل المائية وعند درجة حرارة

Cations		Anions	
H ⁺	36.23	OH ⁻	20.64
Li ⁺	4.01	F ⁻	5.70
Na ⁺	5.19	Cl ⁻	7.91
K ⁺	7.62	Br ⁻	8.09
Rb ⁺	7.92	I ⁻	7.96
Ag ⁺	6.42	NO ⁻³	7.40
NH ₄ ⁺	7.63	CO ₃ ²⁻	7.46
Ca ²⁺	6.17	SO ₄ ²⁻	8.29
Cu ²⁺	5.56	CH ₃ CO ₂ ⁻	4.24
La ³⁺	7.21		

وبما أن القوى بين الأيونات تختفي عند التخفيف اللانهائي. لذا تكون مثلاً قيمة (U^o Na⁺) نفسها لمحاليل NaCl, Na₂SO₄ والخب في حين وجد أنه عند تركيز 0.2 mol dm⁻³ لمحلول NaCl المائي عند ضغط 1 atm ودرجة حرارة 25°C بأن :

$$U (Cl^-) = 65.1 \times 10^{-6} V^{-1} cm^2 s^{-1}$$

وهذه القيمة تختلف قليلاً من القيمة المدونة وعند نفس التركيز لمحلول KCl هذا يعود إلى الاختلاف البسيط في مقدار القوى بين Na⁺ Cl⁻ مقارنة بتلك الموجودة بين K⁺ Cl⁻. وعند النظر في الجدول السابق ترى قيم U^o تقع ضمن المدى $40 \times 10^{-6} V^{-1} cm^2 s^{-1}$ إلى $80 \times 10^{-6} V^{-1} cm^2 s^{-1}$ ولكن أيونا H⁺ و OH⁻ يشذان بوضوح. حيث يمتلكان انتقال كهربائي أيوني عالٍ بشكل غير اعتيادي وقد عزيت القيم العالية هنا إلى ميكانيكية القفز Jumping Mechanism التي اقترحها جروتس Grothuss والتي تتضمن انتقال بروتون من H⁺O إلى سلسلة من جزيئات الماء المجاورة أما بالنسبة لأيونات OH⁻ فيمكنها القفز تتضمن انتقال بروتون من جزيئات ماء إلى أيون OH⁻.

أما عند استخدام مذيبات أخرى غير الماء فإن هذه الأيونات لا تخضع لميكانيكية كرونس ويتوقع أن تظهر هذه الأيونات في مذيبات أخرى انتقالات كهربائية أيونية تقع ضمن المدى الذي تظهره الأيونات الأخرى .

ونجد أن أهمية السرعة والانتقالات الكهربائية للأيونات تكمن في حقيقة ربط الخواص الأيونية هذه إلى الخواص الانتقالية للالكتروليت مثل التوصيلية والانتشار واللزوجة وستطرق إليها بعد هذه الأمثلة :-

مثال (11) :

طبقت طريقة أخذ الفاصل المتحرك على محلول 0.2 mol dm^{-3} المائي لكلوريد الصوديوم الموجود فوق محلول كلوريد الكاديوم عند درجة حرارة 25°C وقد وجد عند إمرار تيار ثابت مقداره 1.6 mA أن الحد الفاصل تحرك مسافة 10 cm في 3453 s في أنبوبة التحلل الكهربائي مساحة مقطعها 0.1115 cm^2 . أما توصيلية محلول NaCl عند درجة 25°C هي $1 \text{ cm}^{-1} \cdot 2.313 \times 10^{-3} \Omega^{-1}$ احسب الانتقال الكهربائي لأيون الصوديوم .

الحل :

نستخدم معادلة (33) لإيجاد

$$S(\text{Na}^+) = \frac{\text{المسافة}}{\text{الزمن}} = \frac{10.0 \times 10^{-2} \text{ m}}{3453 \text{ s}} = 2.9 \times 10^{-5} \text{ ms}^{-1}$$

ثم نستخدم معادلة (35) لإيجاد

$$E = \frac{I}{kA} = \frac{(1.6 \times 10^{-3} \text{ Amp.})}{(2.313 \times 10^{-1} \Omega^{-1} \text{ m}^{-1})(0.1115 \times 10^{-4} \text{ m}^2)}$$

$$= 6.204 \times 10^2 \text{ V m}^{-1}$$

والآن نستخدم معادلة (34) لإيجاد

$$U(\text{Na}^+) = \frac{S(\text{Na}^+)}{E} = \frac{2.9 \times 10^{-5} \text{ ms}^{-1}}{6.204 \times 10^2 \text{ V m}^{-1}} = 0.46 \times 10^{-7} \text{ V}^{-1} \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$$

مثال (12) :

استخدم مجال كهربائي شدته 10 V cm^{-1} في تجربة تحليل كهربائي احسب السرعة الانتقائية لأيونات المغنيسيوم (Mg^{2+}) في الماء تحت تأثير هذا المجال وعند درجة حرارة 25°C وضغط 1 atm . ثم قارن النتيجة مع سرعة هذه الأيونات في غياب المجال الكهربائي. علماً أن الانتقال الكهربائي لأيونات المغنيسيوم هي :

$$55 \times 10^{-6} \text{ V}^{-1} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$$

الحل :

نستخدم معادلة (34) لإيجاد

$$\begin{aligned} S(\text{Mg}^{2+}) &= U(\text{Mg}^{2+}) E \\ &= (55 \times 10^{-6} \text{ V}^{-1} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1})(10 \times 10^2 \text{ V m}^{-1}) = 0.55 \times 10^{-6} \text{ V}^{-1} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1} \end{aligned}$$

وعند غياب المجال الكهربائي فإن أيونات المغنيسيوم ستمتلك معدل طاقة حركية انتقالية تعطي كالآتي :

$$\frac{3}{2} kT = \frac{1}{2} mv^2$$

$$v_{\text{rms}} = \left[\frac{3 kT}{m} \right]^{1/2} = \left[\frac{3 RT}{m} \right]^{1/2} \quad \text{ومنها نكتب :}$$

$$= \left[\frac{3(8.14 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1})(298 \text{ K})}{(0.012 \text{ kg mol}^{-1})} \right]^{1/2} = 5 \times 10^2 \text{ ms}^{-1}$$

ومن هذه النتائج يتضح أن سرعة انتقال الأيونات إلى القطب هي أقل بكثير من سرعتها الناشئة نتيجة لحركتها العشوائية .

الانتقال الكهربائي للأيونات وعلاقته بالخواص الانتقالية للالكتروليت :**Relation between U_+ and the transport properties of Electrolyte :**

إن الخواص الانتقالية للالكتروليتات التي مرت علينا سابقاً هي التوصيلية والانتشار واللزوجة وستطرق هنا إلى علاقة كل منها بالانتقال الكهربائي للأيونات .

التوصيلية والانتقال الكهربائي الأيوني :

إن التيار في محلول الكتروليتي ينشأ من مجموع ما يحمله كل أيون من تيار في المحلول ولتأخذ خلية توصيل فيها محلول الكتروليتي يحتوي على نوعين من الأيونات : أيونات موجبة ذات شحنة $z_+ e$ وأيونات سالبة ذات شحنة $z_- e$ (حيث e تمثل شحنة البروتون). فعندما يساط فرق جهد بين قطبي الخلية فإن الأيونات ستقع تحت تأثير مجال كهربائي (شدته E) يعمل على تسريعها باتجاه الأقطاب المناسبة لها . فالأيونات الموجبة تتسرع باتجاه الكاثود وهذه الأيونات ستواجه قوة احتكاكية مسلطة عليه من قبل المذيب . هذه القوة تزداد كلما زاد تسريع هذه الأيونات .

وعندما تتساوي قوة المجال الكهربائي (قوة التسريع $Ceelerating Force$) مع قوة الاحتكاك أي قوة التباطؤ $Retarding Force$ فإن الأيونات مستتلق بسرعة ثابتة يرمز لمقدارها بالرمز S_+ . وبفترة زمنية dt ستقطع هذه الأيونات مسافة مقدارها $S_+ dt$. وإن جميع الأيونات الموجبة الواقعة ضمن هذه المسافة من القطب السالب متصل ذلك القطب . فإذا كان عدد الأيونات الموجبة هو N_+ في المحلول فإن عدد الأيونات الموجبة الواقعة ضمن هذه المسافة تساوي $N_+ \left(\frac{S_+ dt}{l} \right)$ حيث l هي المسافة بين القطبين . وبما أن الأيونات الموجبة تمتلك شحنة $z_+ e$ لذا تكون كمية الشحنة الموجبة dQ_+ المارة خلال مسو (مساحته A) مواز للقطب في زمن dt كالآتي :

$$dQ_+ = (z_+ e) \left(\frac{S_+ N_+}{l} \right) dt \quad \dots\dots (38)$$

ويكون التيار المحمول (يرمز له I_+) معطى كالآتي :

$$I_+ = \frac{dQ_+}{dt} = (z_+ e) \left(\frac{S_+ N_+}{l} \right) \quad \dots\dots (39)$$

أما كثافة التيار المحمول من قبل الأيونات الموجبة (ويرمز له j_+) هو كما يلي :

$$j_+ = \frac{I_+}{A} = (z_+ e) \left(\frac{S_+ N_+}{lA} \right) = (z_+ e) \left(\frac{S_+ N_+}{V} \right) \quad \dots\dots(40)$$

وبما أن :

$$\frac{eN_+}{V} = \frac{c(n_+ N)}{V} = \frac{(n_+) F}{V} = (c_+) F \quad \dots\dots(41)$$

حيث أن : (N هي عدد أفوجادروا و n_+ عدد مولات الأيونات الموجبة) $N_+ = n_+ N$

$$F = eN \quad (\text{F ثابت فرداي})$$

$$c_+ = \frac{n_+}{V} \quad (\text{C}_+ \text{ تركيز الأيونات الموجبة})$$

ونكتب معادلة (40) بالصيغة التالية :

$$j_+ = z_+ F S_+ c_+ \quad \dots\dots (42)$$

وبنفس الطريقة نكتب للأيونات السالبة :

$$j_- = |z_-| F S_- c_- \quad \dots\dots (43)$$

وتعطي كثافة التيار الكلي j بالمعادلة التالية :

$$\begin{aligned} j &= j_+ + j_- \\ &= z_+ F S_+ c_+ + |z_-| F S_- c_- \quad \dots\dots (44) \end{aligned}$$

وباستخدام معادلة (32) يمكن كتابة المعادلة (44) كالآتي :

$$\begin{aligned} j &= z_+ F (U_+ E) C_+ + |z_-| F (U_- E) c_- \\ &= (z_+ u_+ c_+ + |z_-| u_- c_-) FE \quad \dots\dots (45) \end{aligned}$$

ويستخدم معادلة (82) : $J = k E$ فإن معادلة (45) تصبح بالشكل التالي :

$$k = (z_+ u_+ c_+ + |z_-| u_- c_-) F \quad \dots\dots (46A)$$

وبصورة عامة لأيون B تكون التوصيلية k_B : $k_B = z_B u_B c_B F$

أما التوصيل المولاري لهذا الأيون Λ_B فتعطي كالآتي :

$$\lambda_B = \frac{k_B}{c_B} = \frac{z_B u_B c_B F}{c_B} = z_B u_B F' \quad \dots\dots (46B)$$

فإذا كان عندنا الكتروليت فري بصيغة $M_{\nu+} X_{\nu-}$ وذو تركيز c فإننا سنكتب :

$$c_+ = \nu_+ c, c_- = \nu_- c \quad \dots\dots (47)$$

ومعادلة التوصيلية (46) تكون :

$$k = (z_+ u_+ \nu_+ + |z_-| u_- \nu_-) c F \quad \dots\dots (48)$$

وعند قسمة معادلة (48) على c نحصل على معادلة التوصيل المولاري أي :

$$\frac{k}{c} = \Lambda = (z_+ u_+ \nu_+ + |z_-| u_- \nu_-) F \quad \dots\dots (49)$$

وبعد الاستعانة بمعادلة (46) يمكن كتابة المعادلة أعلاه كما يلي :

$$\Lambda = \nu_+ \lambda_+ + \nu_- \lambda_- \quad \dots\dots (50)$$

أما إذا كان عندنا الكتروليت ضعيف (كحامض HX ضعيف التأين) درجة تفككه هي α ففي هذه الحالة نكتب معادلة (50) بالشكل التالي :

$$\Lambda = (\alpha \lambda_+ + \alpha \lambda_-) = \alpha (\lambda_+ + \lambda_-) \quad \dots\dots (51)$$

مشال (13) :

احسب التوصيلية k لمحلول كلوريد الصوديوم ذي التركيز 0.1 mol dm^{-3} عند درجة حرارة 25°C علماً أن الانتقال الكهربائي لأيونات Na^+ , Cl^- عند هذا التركيز هي :

$$u_+ = u(\text{Na}^+) = 42.6 \times 10^{-5} \text{ V}^{-1} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$$

$$u_- = u(\text{Cl}^-) = 68.0 \times 10^{-5} \text{ V}^{-1} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$$

الحل :

نستخدم معادلة (3-128) التالية :

$$k = (z_+ u_+ v_+ + |z_-| u_- v_-) cF$$

للالكتروليت NaCl يكون :

$$z_+ = |z_-| = 1, \quad v_+ = v_- = 1$$

وعندئذ تختزل المعادلة أعلاه إلى الشكل التالي :

$$k = cF (u_+ + u_-)$$

$$k = (0.1 \times 10^{-3} \text{ mol cm}^{-3}) (96493 \text{ Coulomb mol}^{-1})$$

$$[(42.6 \times 10^{-5} + 68.0 \times 10^{-5}) \text{ V}^{-1} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}]$$

$$= 0.01067 \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1} = 0.1067 \Omega^{-1} \text{ m}^{-1}$$

$$\Omega^{-1} = \frac{(\text{Coulomb})(\text{s}^{-1})}{(\text{Volt})}$$

حيث أن

مشال (14) :

التوصيل المولاري لأيون Li^+ عند درجة حرارة 25°C هي $38.7 \Omega^{-1} \text{ cm}^2 \text{ mol}^{-1}$ احسب الانتقال الكهربائي $U(\text{Li}^+)$ ثم ما هي السرعة الانتقالية لهذا الأيون $S(\text{Li}^+)$ عندما يساظ فرق جهد مقداره 10V لقطبي خلية توصيل طولها 1 cm . كم سيستغرق أيون الليثيوم للانتقال من قطب إلى آخر ؟

الحل:

نستخدم أولاً المعادلة (46 B) لإيجاد u_+ (Li⁺) وكما يلي:

$$\lambda_+ = z_+ u_+ F$$

$$(38.7 \Omega^{-1} \text{ cm}^2 \text{ mol}^{-1}) = (1) u_+ (96493 \text{ C. mol}^{-1})$$

$$u_+ = 4.01 \times 10^{-4} \text{ V}^{-1} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1} = 4.01 \times 10^{-8} \text{ V}^{-1} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$$

والآن نستخدم معادلة (8):

$$E = \frac{|\Delta\phi|}{l} = \frac{10 \text{ V}}{1 \text{ cm}} = 10 \text{ V cm}^{-1}$$

وإيجاد S_+ = S (Li⁺) نطبق معادلة (32):

$$S_+ u_+ E = (4.01 \times 10^{-4} \text{ V}^{-1} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}) (10 \text{ V cm}^{-1}) = 4.01 \times 10^{-3} \text{ cm s}^{-1}$$

وأخيراً فإن الزمن t اللازم لأيون الليثيوم أن يستغرقه لقطع المسافة بين القطبين يساوي

أي: $\frac{\text{المسافة}}{\text{السرعة}}$

$$t = \frac{1 \text{ cm}}{4.01 \times 10^{-3} \text{ cm s}^{-1}} = 0.25 \times 10^3 \text{ s} = 4.17 \text{ min}$$

الأسئلة

- 1- اشرح مع الرسم كيفية قياس التوصيلية للألكتروليت .
- 2- تكلم بالتفصيل عن التوصيل المكافئ والمولاري .
- 3- اكتب مذكرة علمية وافية عن التوصيل الأيوني .
- 4- بين بالشرح ماذا يحدث للألكتروليتات في المحلول .
- 5- وضح بالتفصيل الحركة الأيونية أي الانتقالات الكهربائية للأيونات .
- 6- بين بالتفصيل العلاقة بين التوصيلية والانتقال الكهربائي الأيوني .

الباب السادس :

علاقة الانتقال الكهربائي الأيوني بالانتشار واللزوجة

The relation of electric ionic mobility with
the Diffusion & the Viscosity

مقدمة

أعداد انتقال الأيونات

طرق قياس بأعداد الانتقال

أولاً: طريقة هيتورف

ثانياً: طريقة الحد الفاصل المتحرك

تغير التوصيل مع التركيز

تغير التوصيل المولاري مع درجة الحرارة

تطبيقات على قياسات التوصيل

أولاً: تعيين قابلية الذوبان للأملاح الشحيحة الذوبان

ثانياً: تعيين الحاصل الأيوني للماء

ثالثاً: المعايير بواسطة قياس التوصيل الكهربائي

أ- معايرات الحامض - القاعدة

ب- معايرة تفاعلات الترسيب

رابعاً: تطبيقات أخرى

الالكتروليات الغروية

- 1- الامتزاز التفضيلي للأيونات
 - 2- طريقة التآين أو التفاعلات الكيميائية
 - 3- طريقة امتزاز المذيب أو أية مادة قطبية أخرى في المحلول
- الأسئلة

الباب السادس :

علاقة الانتقال الكهربائي الأيوني بالانتشار واللزوجة

The relation of electric ionic mobility with the Diffusion & the Viscosity

مقدمة :

لقد بينا أن السرعة الانتقالية S لأيون في مجال كهربائي E ترتبط بالانتقال الكهربائي U لذلك الأيون بواسطة المعادلة $S = UE$ وإن القوة المحركة مثل هذا الأيون هو المجال الكهربائي والذي يساوي التغير في الجهد الكهربائي (بإشارة سالبة) أي : $E = -\frac{\partial \phi}{\partial x}$ وبغياب المجال الكهربائي الخارجي. فإن الأيونات يمكنها الانتقال إذا كان موجوداً تقريباً واختلاف في الجهد الكيميائي μ , Chemical Potential بين أجزاء مختلفة من المحلول حيث أن انتقال مادة تحت تأثير الاختلاف في الجهد الكيميائي أسميته سابقاً بالانتشار. فإذا رمزنا للقوة المحركة لانتشار جسيم بـ F_D يمكننا أن نكتب (على المحور x) :

$$F_D = - \frac{1}{N} \left(\frac{d\mu}{dx} \right) \quad \dots\dots (1)$$

حيث μ تعود إلى مول واحد من الجسيمات ولذلك قسمنا على عدد أفوجادرو N وبما أن الجهد الكيميائي μ لمحلول مخفف :

$$\mu = \mu^* + RT \ln (c \text{ mol dm}^{-3}) \quad \dots\dots (2)$$

التي عند تفاضلها نسبة إلى \times تكون :

$$\frac{d\mu}{dx} = RT \frac{1}{N} \frac{dc}{dx} \quad \dots (3)$$

(حيث μ مستقلة لا تتغير مع \times)

عندئذ نربط معادلتين (1) و (3) لنحصل على :

$$F_D = - \frac{RT}{cN} \frac{dc}{dx} = - \frac{kT}{c} \frac{dc}{dx} \quad \dots (4)$$

أما قانون فلك الأول فنعيد كتابته هنا :

$$J = -D \frac{dc}{dx}$$

وبما أن الفيض J تساوي حاصل ضرب سرعة الجسيم للانتشار (v) في تركيزه c

$$vc = -D \frac{dc}{dx} \quad \text{ونكتب المعادلة السابقة كما يلي :}$$

$$v = - \frac{D}{c} \frac{dc}{dx} \quad \dots (5)$$

وعند مقارنة معادلتين (4) و (5) نحصل على :

$$v = - \frac{D}{c} \frac{dc}{dx} = \left[\frac{D}{kT} \right] F_D \quad \dots (6)$$

وهكذا فإذا كانت الحركة للانتشار هي وحدة قوة فإن الجسيمات ستشر بسرعة مقدارها

$$\left[\frac{D}{kT} \right] . \text{والآن لننظر في الأيونات الواقعة تحت المجال الكهربائي :}$$

تكون القوة المسرعة F_a Accelerated Force، هذا الأيونات هي :

$$F_a = ez E \quad \dots (7)$$

ويمكن الحصول على المعادلة الثانية :

$$S = uE = \frac{u}{ez} F_a \quad \dots (8)$$

ومنها يتضح أن السرعة لانتقالات الأيونات تحت تأثير وحدة قوة تكون $\left(\frac{u}{ez}\right)$ وعند توحيد معادلتين (6) و (8) يمكننا أن نكتب :

$$\frac{u}{ez} \approx \frac{D}{kT} \quad \dots\dots (9)$$

أو بالصيغة التالية :

$$D = \frac{ukT}{ez} \quad \dots\dots (10)$$

وهذه المعادلة تعرف بعلاقة اينشتاين Einstein Relation وهي تربط معامل الانتشار D مع الانتقال الكهربيائي الأيوني (u) . وبالإستعانة بمعادلة اينشتاين (10) نحصل على ما يلي :

$$\Lambda = \left(\frac{ezD_+}{kT} + \frac{ezD_-}{kT} \right) zF = \frac{z^2 eF}{kT} (D_+ + D_-) \quad \dots\dots (11)$$

$$\Lambda = \frac{z^2 eNF}{RT} (D_+ + D_-) = \frac{z^2 F^2}{RT} (D_+ + D_-) \quad \dots\dots (12) \text{ أو}$$

$$\left(\text{حيث أن } \frac{R}{N} = \text{ ثابت بولتزمان } k \text{ وأن } F = eN \right)$$

وتسمى المعادلة السابقة بعلاقة نيرنست - اينشتاين Nernst-Einstein Relation أما علاقة الانتقال الكهربيائي الأيوني مع اللزوجة (أو معامل اللزوجة) فهي كالآتي : لقد ذكرنا بأن القوة المسرعة F_e للأيونات الواقعة تحت تأثير مجال كهربيائي تساوي Ez . وتصل الأيونات إلى سرعتها النهائية (S) عندما تتعادل القوة المسرعة مع قوة الاحتكاك F_r التي تساوي fS حيث f هي معامل الاحتكاك وتساوي حسب قانون ستوك $6\pi r\mu$ وأن r هنا تمثل نصف القطر الفعال للأيون .

$$ezE = 6\pi r\mu S \quad \text{أي أن : } \dots\dots (13)$$

ومنها نحصل على :

$$S = \frac{ezE}{6\pi r\mu} \quad \dots\dots (14)$$

ويرا أن $S = UE$ لذا تكتب :

$$\alpha = \frac{ez}{6\pi r\mu} \quad \dots (15)$$

هذه المعادلة عند التخفيف اللانهائي تعرف الاختلاف في قيم الانتقالات الكهربائية للأيونات إلى الاختلافات في قيم أنصاف أقطارها وهذا لا ينطبق هذا بالطبع على أيوني H^+ و OH^- . فقيم α المنخفضة للأيونات الموجبة مقارنة بالأيونات السالبة تشير إلى أن الأولى تكون أكثر قابلية على التميؤ من الأيونات السالبة .

والحجم الأصغر للأيونات الموجبة يساعد على أحاطتها بمجال كهربائي أكثر شدة وبالتالي سيزيد من عدد جزيئات الماء المشدودة معها مقارنة لما يحدث مع الأيونات السالبة. وإن عدد جزيئات الماء التي تتحرك مع الأيون في المحلول تدعى بعدد التميؤ الأول **Primary Hydration Number** للأيون وتدور أدناه في الجدول التالي بعض قيم عدد التميؤ الأولى لبعض الأيونات الموجبة والسالبة :

بعض من أعداد التميؤ الأولية للأيونات

الأيون	Li^+	Na^+	K^+	F^-	Cl^-	Br^-	I^-
n_h	5	4	3	4	2	2	1

ويمكن الآن استخدام علاقة أينشتاين (معادلة (10) لربط معامل الانتشار باللزوجة :

حيث تعرض مباشرة معادلة (10) في (15) لتحصل على :

$$\frac{ezD}{kT} = \frac{ez}{6\pi r\mu}$$

ومن هنا نحصل على :

$$D = \frac{kT}{6\pi r\mu} \quad \dots (16)$$

وهذه المعادلة تسمى بعلاقة أينشتاين - ستوكس Stokes- Einstein Relation ومنها يتضح أنها لا تعتمد على شحنة الجسيمات المنتشرة ولذلك يمكن استخدامها للجزيئات

المعادلة وهذا يعني أننا نستطيع استخدام هذه المعادلة لتحديد معامل الانتشار من قياسات اللزوجة مباشرة .

مثال (1) :

أوجد كل من معامل الانتشار والتوصيل المولاري ونصف القطر الفعال لأيون الكبريتات، SO_4^{2-} في محلول مائي مخفف جداً عند درجة حرارة $25^\circ C$.

علماً أن : $n = 1.0 \times 10^{-3} \text{ kg m}^{-3} \text{ s}^{-1}$ (لزوجة الماء) لزوجة

الحل :

$$U (SO_4^{2-}) = 8.29 \times 10^{-4} \text{ V}^{-1} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$$

والآن نستخدم معادلة (10) التالية لإيجاد معامل الانتشار :

$$\begin{aligned} D &= \frac{U \cdot kF}{ez} \\ &= \frac{(8.29 \times 10^{-4} \text{ V}^{-1} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1})(1.3807 \times 10^{-23} \text{ JK}^{-1})(298 \text{ K})}{(1.6022 \times 10^{-19} \text{ C}) \times 2} \\ &= 1.065 \times 10^{-9} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1} \end{aligned}$$

والآن نأخذ الجزء الخاص بالتوصيل المولاري للأيون السالب من معادلة (12) كما يلي :

$$\begin{aligned} \lambda (SO_4^{2-}) &= \frac{z^2 F^2}{RT} (D) \\ &= \frac{(2)^2 (96493 \text{ C mol}^{-1})^2 (1.065 \times 10^{-9} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1})}{(8.3144 \text{ JK}^{-1} \text{ mol}^{-1})(298 \text{ K})} \\ &= 1.6 \times 10^{-2} \Omega^{-1} \text{ m}^2 \text{ mol}^{-1} \end{aligned}$$

وأخيراً نستخدم معادلة (16) لإيجاد نصف القطر الفعال لأيون SO_4^{2-}

$$r = \frac{kT}{6\pi \eta D} = \frac{(1.3807 \times 10^{-23} \text{ JK}^{-1})(298 \text{ K})}{6\pi (1.0 \times 10^{-3} \text{ kg m}^{-1} \text{ s}^{-1})(1.065 \times 10^{-9} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1})}$$

مثال (2) :

أحسب نصف القطر الفعال لأيوني الليثيوم والصوديوم $[r(\text{Li}^+), r(\text{Na}^+)]$ في محلول مائي مخفف عند درجة حرارة 25°C وقارن بين النتيجةين .

الحل :

نأخذ قيم $u(\text{Li}^+)$ ، $u(\text{Na}^+)$ ، $u(\text{Li}^+)$ ، $u(\text{Na}^+) = 5.19 \times 10^{-4} \text{ V}^{-1} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ أما لزوجة الماء فهي $1.0 \times 10^{-3} \text{ kg m}^{-1} \text{ s}^{-1}$ (من

$$r = \frac{e\xi}{6\pi\eta u} \text{ . (15) } \text{ . والآن نطبق معادلة (15) .}$$

$$r(\text{Li}^+) = \frac{(1.6022 \times 10^{-19} \text{ C})(1)}{6\pi(1.0 \times 10^{-3} \text{ kg m}^{-1} \text{ s}^{-1})(4.01 \times 10^{-4} \text{ V}^{-1} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1})}$$

$$= 2.4 \times 10^{-10} \text{ m} = 2.4 \text{ \AA}$$

$$r(\text{Na}^+) = \frac{(1.6022 \times 10^{-19} \text{ C})(1)}{6\pi(1.0 \times 10^{-3} \text{ kg m}^{-1} \text{ s}^{-1})(5.19 \times 10^{-4} \text{ V}^{-1} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1})}$$

$$= 1.8 \times 10^{-10} \text{ m} = 1.8 \text{ \AA}$$

(حيث أن الكولوم $\text{C} = \text{kg m}^2 \text{ s}^{-2} \text{ V}^{-1}$) .

إن الحجم الأكبر لأيون الليثيوم يعزى إلى عند جزيئات الماء المصاحبة له وهي خمسة مقارنة بما لأيون الصوديوم حيث تصاحبه أربع جزيئات ماء .

أعداد انتقال الأيونات : Transference numbers of ions :

يعرف عدد انتقال أيون بأنه الجزء من التيار الذي ينقله ذلك الأيون فإذا رمزنا لعدد انتقال أيون A بالرمز t_A فإنه سيعطى كالتالي:

$$t_A = \frac{j_A}{j} \text{ (17)}$$

حيث j_A تمثل كثافة تيار أيون A أما j فتشير إلى كثافة التيار الكلي ومكتب معادلة (17) بالصيغة التالية :

$$t_A = \frac{|z_A| F S_A c_A}{j} \quad \dots\dots (18)$$

والآن نعوض عن j ب kE كما يلي :

$$t_A = \frac{|z_A| F S_A c_A}{kE} \quad \dots\dots (19)$$

حيث $S_A = U_A E$ يمكننا إعادة كتابة معادلة (19) بالصيغة التالية :

$$t_A = \frac{|z_A| F U_A c_A}{k} \quad \dots\dots (20)$$

وإذا كان عندنا محلول الكتروليت قوي متكون من نوعين من الأيونات (كان يكون ذا الصيغة $M^{z_+} X^{z_-}$ حيث لمثل هذا النوع تكون $|z_+| c_+ = |z_-| c_-$ فإن عدد انتقال الأيون الموجب (ونرمز له t_+) يعطي بالمعادلة التالية :

$$t_+ = \frac{j_+}{j_+ + j_-} = \frac{(z_+ F S_+ c_+)}{(z_+ F S_+ c_+ + |z_-| F S_- c_-)} = \frac{S_+}{S_+ + S_-}$$

$$= \frac{U_+ E}{U_+ E + U_- E} = \frac{U_+}{U_+ + U_-} \quad \dots\dots (21)$$

وبنفس الطريقة فإن عدد انتقال الأيون السالب (ونرمز له t_-) يعطي كالآتي :

$$t_- = \frac{U_-}{U_+ + U_-} \quad \dots\dots (22)$$

وسيكون مثلنا :

$$t_+ + t_- = 1 \quad \dots\dots (23)$$

ويمكن التعبير عن أعداد الانتقال بدلالة التوصيل المولاري الأيوني حيث $U_+ = |z_+| F \lambda_+$ (علماً أن لهذا النوع من الالكتروليت يكون $z_+ = |z_-| = z$) يمكننا كتابة معادلتنا (21) و (23) بالأشكال التالية :

$$t_+ = \frac{\lambda_+}{\lambda_+ + \lambda_-} = \frac{\lambda_+}{\Lambda} \quad \dots\dots (24)$$

وكذلك :

$$t_- = \frac{\lambda_-}{\lambda_+ + \lambda_-} = \frac{\lambda_-}{\Lambda} \quad \dots\dots(25)$$

أو بمعادنة واحدة نكتب :

$$\lambda_+ = \Lambda t_+ \quad \dots\dots (26)$$

وهكذا إذا كانت أعداد الانتقال معلومة فإنه يمكن حساب قيم التوصيل الأيون وياتالي الانتقال الكهربائي الأيوني من التوصيل المولاري للمحلول وتدون قيمًا لأعداد انتقال الأيونات الموجبة عند درجة حرارة 25° C لبعض الألكتروليتات عند تراكيز مختلفة في الجدول التالي :

أعداد انتقال الأيونات الموجبة عند درجة حرارة

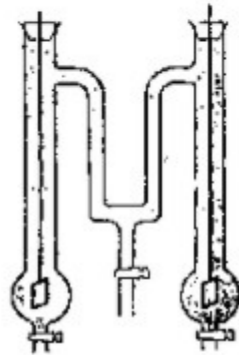
Normality	HCl	NaCl	KCl	LiCl	BaCl ₂	NaOH
0	0.821	(0.394)	0.491	0.336	0.443	0.290
0.01	0.825	0.392	0.490	0.329	0.440	0.203
0.05	0.829	0.388	0.490	0.321	0.432	0.189
0.10	0.831	0.385	0.490	0.317	0.425	0.183
0.50	0.489	0.300	0.399	0.169
1.00	0.488	0.287	0.379	0.163

وتوجد عدة طرق لقياس أعداد الانتقال. نشير إليها باختصار وهي :-

طرق قياس بأعداد الانتقال :

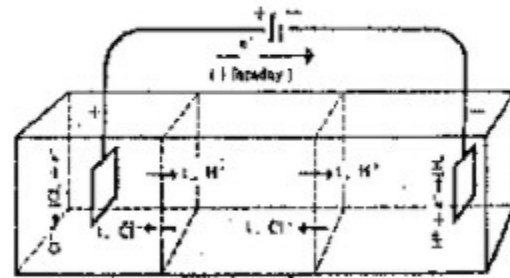
أولاً: طريقة هيتورف : Hittorf Method :

استخدم هيتورف خلية كيميائية بالشكل التالي مكونة من ثلاث حجيرات كل منها يحتوي على صينور للمساعدة في تنزيل المحلول بعد مرور التيار من أجل تحليل المحلول وبالتالي إيجاد أعداد الانتقال :



أجهزة أعداد الانتقال لهيتورف

ولتوضيح ما يجري في هذه الخلية ننظر في الشكل التالي الذي يوضح الحجيرات الثلاثة بخطوط متقطعة . أما المحلول الألكتروليتي المستخدم هو محلول HCl .



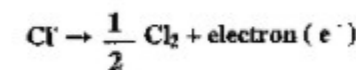
إيجاد أعداد الانتقال وفقاً لطريقة هيتورف

وإذا كانت Q تمثل كمية الشحنة الكلية أو كمية الكهرباء وهي تساوي التيار \times الزمن ،
المارة خلال التجربة. فإن كمية تساوي $\frac{Q}{z_+ F}$ من الأيونات الموجبة مستطرد عند الكاثود
وبنفس الوقت تنتقل كمية تساوي $t + \left(\frac{Q}{z_+ F}\right)$ من الأيونات الموجبة إلى منطقة الكاثود.
وبذلك فإن التغير النهائي Δn_L في كمية الأيونات الموجبة (أيونات H^+ التي لها $z_+ = 1$)
بالقرب من الكاثود تكون:

$$\begin{aligned}\Delta n_L (H^+) &= - \left(\frac{Q}{z_+ F} \right) + t + \frac{Q}{z_+ F} = (-1 + t_+) \left(\frac{Q}{F} \right) \\ &= -t_- \left(\frac{Q}{F} \right) \quad \dots\dots (27)\end{aligned}$$

وهكذا يمكننا بعد قياس التغير في مولات أيونات الهيدروجين قبل وبعد التحليل
الكهربي في حجيرة الكاثود من الحصول على قيمة t_- .

وبنفس الطريقة أعلاه نتبع الأيونات السالبة (Cl^-) في حجيرة الأنود، حيث نتوقع طرد
 $\frac{Q}{|z_-|F}$ (وهنا $|z_-| = 1$) من الأيونات السالبة كما هو موضح في تفاعل القطب الآتي:



ونتوقع أيضًا انتقال $t - \left(\frac{Q}{|z_-|F}\right)$ من هذه الأيونات إلى منطقة الأنود وبذلك سيكون
التغير النهائي Δn_R في كمية الأيونات السالبة في حجيرة الأنود كالتالي:

$$\begin{aligned}\Delta n_R (Cl^-) &= - \left(\frac{Q}{F} \right) + t - \left(\frac{Q}{F} \right) = -(-1 + t_-) \left(\frac{Q}{F} \right) \\ \Delta n_R (Cl^-) &= -t_+ \left(\frac{Q}{F} \right) \quad \dots\dots (28)\end{aligned}$$

وهذا يعني أنه عندنا تقيس التغير النهائي في مولات أيونات الكلوريد في حجيرة الأنود
ستتمكن عندئذ من الحصول على t_+ وبالإضافة إلى ما ذكر أعلاه، نود أن نشير إلى أنه لا

يوجد أي تغير في عدد مولات H^+ أو Cl^- في الحجيرة الوسطي . أما مقدار الشحنة Q فيمكن قياسها بواسطة كولوميتير Coulometer .

ثانياً : طريقة الحد الفاصل المتحرك : Moving – Boundary Method :

نفترض أن الحد الفاصل يتحرك مسافة x عند مرور كهربائية مقدارها Q كولوم عندئذ ستكون عدد مولات الأيونات المتقلة (نتيجة لمرور $\frac{Q}{F}$ من الكهرباء) مساوياً إلى $t_+ \frac{Q}{z_+ F}$ حيث z_+ تمثل شحنة الأيونات الموجبة وإذا كانت هذه الأيونات الموجبة عند

سيكون حجم المحلول المتحرك بواسطة الحد الفاصل مساوياً إلى عدد مولات الأيونات الموجبة $t_+ \left(\frac{Q}{z_+ c F} \right) = \frac{\text{عدد مولات الأيونات الموجبة}}{\text{التركيز}}$ هذا الحجم يكفي المسافة x التي قطعها الحد الفاصل مضروباً في المساحة A للمقطع العرضي للأنبوبة : أي أن

$$t_+ \left(\frac{Q}{z_+ c F} \right) = xA$$

$$t_+ = \frac{x A F c z_+}{Q} \quad \text{أو بعد ترتيبها :}$$

مثال (1) :

إذا كان التوصيل المولاري لمحلول $0.05 M$ من KCl هو $0.013337 \Omega^{-1} m^2 mol^{-1}$ عند درجة حرارة $25^\circ C$ فأوجد التوصيل المولاري والانتقالات الكهربائية لأيوني K^+ , Cl^- علماً أن عدد انتقال أيون K^+ يساوي 0.4899 عند هذا التركيز .

الحل :

t_- (عدد انتقال Cl^-) = $t - t_+ = 0.5101$ نستخدم معادلة (26) لحساب التوصيل المولاري لأيوني K^+ (λ_+) , Cl^- (λ_-) .

$$\lambda_+ = \Lambda t_+ = (0.013337 \Omega^{-1}) (0.4899) = 0.0653 \Omega^{-1} m^2 mol^{-1}$$

$$\lambda_- = \Lambda t_- = (0.013337 \Omega^{-1}) (0.5101) = 0.0680 \Omega^{-1} m^2 mol^{-1}$$

والآن نستخدم المعادلة التالية :

$$\lambda_{+} = u_{+} |z_{+}| F$$

وهنا تكون $z_{+} = |z_{-}| = 1$ عندئذ نكتب :

$$u_{+} = \frac{\lambda_{+}}{F} = \frac{(0.0653 \Omega^{-1} \text{ m}^2 \text{ mol}^{-1})}{(96493 \text{ C mol}^{-1})} = 0.677 \times 10^{-6} \text{ V}^{-1} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$$

$$u_{-} = \frac{\lambda_{-}}{F} = \frac{(0.0680 \Omega^{-1})}{(96493 \text{ C mol}^{-1})} = 0.704 \times 10^{-6} \text{ V}^{-1} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$$

$$\left(\Omega^{-1} = \frac{\text{C} \cdot \text{s}}{\text{V}} \right) \text{ (حيث أن :)}$$

مثال (2) :

تم تحليل محلول حامض HCl كهربائياً في خلية هتورف المحتوية على قطبين بلاتين. وقد وجد أن حمض الكبريتيك المحتوي على 0.177 g من أيونات الكلوريد قبل عملية التحليل الكهربائي و 0.163 g بعد هذه العملية. وكان مربوطاً بهذه الخلية كولوميتر الفضة الذي حدث فيه ترسيب 0.2508 g من الفضة، فما هي أعداد الانتقال لأيونات Cl^{-} , H^{+} .

الحل :

نجد أولاً التغير في عدد المولات Δn لأيونات Cl^{-} وكما يلي :

$$\Delta n = \frac{(0.177 - 0.163) \text{ g}}{35.5 \text{ g mol}^{-1}} = 0.4 \times 10^{-3} \text{ mol}$$

ثم نجد مقدار الشحنة Q المارة في الخلية وذلك باستخدام قانون فردياي العام كالآتي :

$$\frac{w_{(\text{Ag})}}{e_{(\text{Ag})}} = \frac{Q}{F}$$

$$\frac{0.2508}{107.9} = 0.2 \times 10^{-2} \text{ equiv.} = 0.2 \times 10^{-2} \text{ mol} = \frac{Q}{F}$$

والآن نستخدم المعادلة التالية :

$$\lambda_{+} = u_{+} |z_{+}| F$$

وهنا تكون $z_{+} = |z_{-}| = 1$ عندئذ نكتب :

$$u_{+} = \frac{\lambda_{+}}{F} = \frac{(0.0653 \Omega^{-1} \text{ m}^2 \text{ mol}^{-1})}{(96493 \text{ C mol}^{-1})} = 0.677 \times 10^{-6} \text{ V}^{-1} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$$

$$u_{-} = \frac{\lambda_{-}}{F} = \frac{(0.0680 \Omega^{-1})}{(96493 \text{ C mol}^{-1})} = 0.704 \times 10^{-6} \text{ V}^{-1} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$$

$$\left(\Omega^{-1} = \frac{\text{C} \cdot \text{s}}{\text{V}} \right) \text{ (حيث أن :)}$$

مثال (2) :

تم تحليل محلول حامض HCl كهربائياً في خلية هتورف المحتوية على قطبين بلاتين. وقد وجد أن حمض الكبريتيك المحتوي على 0.177 g من أيونات الكلوريد قبل عملية التحليل الكهربائي و 0.163 g بعد هذه العملية. وكان مربوطاً بهذه الخلية كولومتر الفضة الذي حدث فيه ترسيب 0.2508 g من الفضة، فما هي أعداد الانتقال لأيونات Cl^{-} ، H^{+} .

الحل :

نجد أولاً التغير في عدد المولات Δn لأيونات Cl^{-} وكما يلي :

$$\Delta n = \frac{(0.177 - 0.163) \text{ g}}{35.5 \text{ g mol}^{-1}} = 0.4 \times 10^{-3} \text{ mol}$$

ثم نجد مقدار الشحنة Q المارة في الخلية وذلك باستخدام قانون فردياي العام كالآتي :

$$\frac{w_{(\text{Ag})}}{e_{(\text{Ag})}} = \frac{Q}{F}$$

$$\frac{0.2508}{107.9} = 0.2 \times 10^{-2} \text{ equiv.} = 0.2 \times 10^{-2} \text{ mol} = \frac{Q}{F}$$

الباب السادس : علاقة الانتقال الكهربائي الأيوني بالانتشار والذوابة

213 عند الكاثود تنتقل كمية تساوي $t_- \left(\frac{Q}{F} \right)$ من أيونات Cl^- من منطقة الكاثود إلى منطقة الأنود. وسيكون التغير النهائي Δn_{Cl^-} في كمية (مولات) الأيونات السالبة بالقرب من الكاثود كالآتي :

$$\Delta n_{\text{Cl}^-} = -t_- \left(\frac{Q}{F} \right)$$

والإشارة السالبة الموجودة قبل عدد الانتقال في هذه المعادلة تشير إلى النقصان في أيونات Cl^- في منطقة الكاثود. والآن نعوض في هذه المعادلة لإيجاد t_- وكما يلي :

$$t_- = \frac{\Delta n_{\text{Cl}^-}}{Q/F} = \frac{0.4 \times 10^{-3}}{0.2 \times 10^{-2}} = 0.2$$

$$t_+ = t_- = 1 \quad t_+ = 1 - 0.2 = 0.8$$

مثال (3) :

طبقت طريقة الحد الفاصل المتحرك على المحلول المائي $33.27 \text{ m mol dm}^{-3}$ من GdCl_3 عند درجة حرارة 25°C باستخدام LiCl كمحلول تابع. وعند إمرار تيار ثابت مقداره 5.594 mA تحرك الحد الفاصل بين علامتين على الأنبوبة في زمن مقداره 4406 s . أما حجم المحلول بين هاتين العلامتين فقد وجد بأنه يساوي 1.11 cm^3 أوجد أعداد الانتقال للأيونات الموجبة والسالبة في محلول GdCl_3 .

الحل :

$$c = 33.27 \frac{\text{m mol (ملي مول)}}{\text{dm}^3} = 33.27 \frac{\text{mol}}{\text{m}^3} \quad \text{التركيز } c \text{ هو}$$

نستخدم معادلة (29)

$$t_- = \frac{F(xA)cz_+}{Q} = \frac{F(V)cz_+}{Ixt \text{ (الزمن)}}$$

حيث أن $x_A = V = 1.11 \text{ cm}^3$ ، أما Q فتساوي الزمن (t) في التيار I .

$$t_+ = \frac{(96496 \text{ C mol}^{-1})(1.11 \times 10^{-6} \text{ m}^3)(33.27 \text{ mol m}^{-3})(3)}{(5.594 \times 10^{-3} \text{ Amp.})(4406 \text{ s})} = 0.4337$$

$$t_+ + t_- = 1 \quad t_- = 1 - 0.4337 = 0.5663$$

تغيير التوصيل مع التركيز:

Variation of Conductance with Concentration :

إن الزيادة الحادة في التوصيل المولاري لالكتروليت ضعيف التي تحصل كلما اقترب التركيز من الصفر يعود بالأساس إلى الزيادة العالية في درجة تفكك تلك الالكتروليت كلما اقترب انتركيز من الصفر .

أما بالنسبة للالكتروليات القوية (غير تلك ذي الصيغة $X^{2-} M^{2+}$: 1) Electrolyte فإن جزءاً من النقصان في Λ عند زيادة c يعود إلى تكوين الأزواج الأيونية Ion - Pairs التي من شأنها تخفيض انتركيز الأيونية وبصورة عامة تظهر الالكتروليات القوية جميعاً نقصاناً في Λ كلما ازداد التركيز c . هذا الانخفاض ينشأ من القوى الموجودة بين الأيونات .

من المعادلة التالية : $u_{\pm} = |z_{\pm}| F u_{\pm}$ يتضح أن التوصيل المولاري الأيوني λ_{\pm} يعتمد على الانتقال الكهربائي الأيوني u_{\pm} (الذي يعبر عنه : $E_{\pm} = u_{\pm} S_{\pm}$) فهذا يعني (فرضاً) أنه إذا كان الانتقال الكهربائي الأيوني لا يعتمد على التركيز فإن التوصيل المولاري الأيوني لا يعتمد على التركيز أيضاً . وعلى أية حال فإن السرعة النهائية الأيونية S تعتمد على التركيز للسببين التاليين :

أولاً : إن كل أيون في محلول يكون محاطاً بعدد كبير من الأيونات المعاكسة له بالشحنة، هذا التجمع في الأيونات يدعى الجو الأيوني Ion Atmosphere الذي يحيط الأيون المركزي المعاكس له بالشحنة. ولنفترض أن الأيون المركزي هو موجب . والآن ما هو تأثير المجال الكهربائي المسلط على هذه الأيونات ؟

وتجد أن الأيون الموجب يتحرك في اتجاه والأيونات السالبة في الجس الأيوني تتحرك بالاتجاه المعاكس. أي أن الأيون المركزي يجاور التخلص من الجس الأيوني المحيط به. أن تحرك الأيون المركزي هذا خلال المحلول سيصاحبه باستمرار إعادة بناء الجس الأيوني المعاكس له بالشحنة وتكن هذا يتطلب وقت من الزمن ، هذا يعني أن الأيون المركزي خلال حركته يكون دائماً محاط بجس أيوني غير كامل التكوين يدهي جو عد التناظر .
Asymmetric Ion Atmosphere .

وإن التجاذب الكهربيائي بين هذا النوع من الجس الأيوني والأيون المركزي سيخفض من سرعة الأخير، وإن هذا التأثير يدهي تأثير عدم تناظر Asymmetric Effect ويدعي أحياناً بتأثير الاسترخاء Relaxation .

وعندما يزداد التركيز فإن كثافة الأيونات في الجس الأيوني مستزداً وهذا سيؤدي إلى نقصان أكثر في الانتقال الكهربيائي الأيوني من قبل هذا التأثير .

ثانياً: إن أيونات الجس الأيوني المتحركة في اتجاه معاكس لحركة الأيون المركزي ستقوم بنقل جزيئات التميؤ المرتبطة بها. وهو الأمر الذي سيسبب في ظهور حركة للمذيب في المنطقة القريبة من الأيون المركزي معاكسة في الاتجاه لحركة الأيون المركزي هذه الظاهرة التي تعرف بالتأثير الكهروفوريتي Electrophoretic Effect ستعمل على إبطاء أو إعاقة حركة الأيون المركزي .

وهكذا يتضح أن تأثير عدم التناظر يقوم بتخفيض القوة الكهربيائية على الأيون وإن التأثير الكهروفوريتي يزيد من مقاومة المذيب لحركة الأيون المركزي وكلا التأثيرين يخفضان السرعة النهائية S والانتقال الكهربيائي الأيوني U . وعندئذ فإن λ, μ سيتناقصان كلما ازداد التركيز .

إن أول محاولة لتفسير هذه النتيجة نظرياً زودتنا بها نظرية ديبياي - هيكسل - Debye - Huckel Theory التي تطورت فيما بعد من قبل أونساكر Onsager لتعطي تقديراً كمياً للتأثيرين المشار إليهما أعلاه وهذا يقودنا إلى قانون أونساكر المحدد Onsager limiting Law .

$$\Lambda = \Lambda^{\circ} - (A + B\Lambda^{\circ}) I^{1/2} \quad \dots\dots (30)$$

حيث A , B كميات ثابتة تعتمد على الخواص الكهربائية ودرجة حرارة المحلول (وتدعى بمعاملات ديبي-هيكل-أونساكر . أما I فنمثل القوة الأيونية Ionic Strength للمحلول وهي تعطي بالمعادلة التالية :

$$I = \frac{1}{2} \sum_i m_i z_i^2 \quad \dots\dots (31)$$

فمثلاً نحسب I لمحلول 0.01 molal من KCl كما يلي :

$$I = \frac{1}{2} [0.01 (+1)^2 + 0.01 (-1)^2] = 0.01 \text{ mol kg}^{-1}$$

إما إذا كان التركيز معطى بشكل تركيز مولاري c (وليس مولالي m) عندئذ يمكننا أن نكتب المعادلة التالية (للمحاليل المخففة) :

$$I = \frac{1}{2} \sum_i m_i z_i^2 = \frac{1}{2\rho_0} \sum_i c_i z_i^2 \quad \dots\dots (32)$$

حيث ρ_0 هي كثافة المذيب .

ومن هذا يتضح أنه لا لكتروليت من نوع $M^{z+} X^{z-}$ تكون القوة الأيونية مساوية للتركيز. وبذا لهذا النوع من الألكتروليتات تصبح معادلة (30) كما يلي :

$$\Lambda = \Lambda^{\circ} - (A + B\Lambda^{\circ}) c^{1/2}$$

وتنطبق هذه المعادلة على المحاليل المخففة جداً . أما A , B فهنا تعطي كالتالي :

$$A = \frac{82.5}{\eta(\epsilon_r T)^{1/2}} \quad B = \frac{8.204 \times 10^9}{(\epsilon_r T)^{3/2}}$$

حيث ϵ_r , η يمثلان ثابت العزل الكهربائي Dielectric Constant ولزوجته المذيب على التوالي ، T هي درجة الحرارة المطلقة . وفي الجدول التالي ندون قسماً للمعاملات A , B عند درجة حرارة 25°C ولذبيبات متنوعة .

معاملات ديبي هينكل - أونساجر لاكتروليات

Solvent	A	B	Solvent	A	B
Water	60.20	0.229	Acetone	32.8	1.63
Methanol	156.1	0.913	Nitromethane	125.1	0.708
Ethanol	89.7	1.83	Nitrobenzene	44.2	0.776
Acetonitrile	22.9	22.9			

مسأل (4):

في دراسة لللاكتروليات القوية في محاليلها المخففة عبر عن التغير بين التوصيل المولاري مع التركيز بالعلاقة التالية:

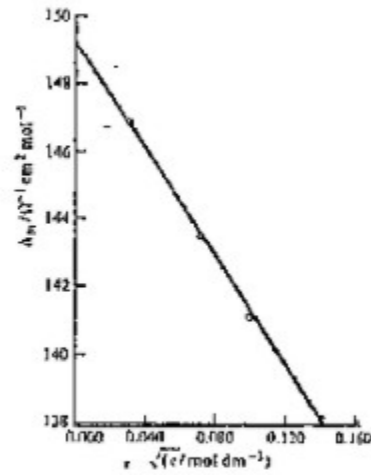
$$\Lambda = \Lambda^{\circ} - Lc^{1/2}$$

حيث L يسمى معامل كولراوش . فإذا كانت النتائج المدونة أدناه قد تم الحصول عليها للمحلول المائي من KCl أوجد قيمة L التجريبية ثم أوجد قيمته النظرية التي يمكن أن تعطىها معادلة أونساجر (33) .

c (mol dm ⁻³)	0.001	0.005	0.010	0.020
Λ ($\Omega^{-1} \text{cm}^2 \text{mol}^{-1}$)	146.9	143.5	141.2	138.2

الحل:

نرسم قيم التوصيل المولاري مقابل الجذر التربيعي لقيم التراكيز ماذا نحصل من هذا الرسم البياني ؟ الجواب نحصل على



1) A^0 (التوصيل المولاري عند التركيز صفر وذلك بعد مد الخط البياني ليقطع محور

التوصيل المولاري ووجد أن: $A^0 = 149.3 \Omega^{-1} \text{ cm}^2 \text{ mol}^{-1}$.

2) L (معامل كولراوش) وذلك لأن ميل الخط البياني (الذي وجد أنه يساري 79.14 -)

يساوي L .

أي أن: $L = 79.14 (\Omega^{-1} \text{ cm}^2 \text{ mol}^{-1}) / (\text{mol dm}^{-3})^{1/2}$

والآن عند مقارنة معادلة كولراوش مع معادلة أونساكر (3-165) يتبين أي

$$L = A + BA^0$$

لذا سنرى صحة ذلك، نأخذ قيم A , B من الجدول (13), A^0 من الجدول (5) وهي:

$$A = 60.2 (\Omega^{-1} \text{ cm}^2 \text{ mol}^{-1}) / (\text{mol dm}^{-3})^{1/2}$$

$$B = 0.229 (\text{mol dm}^{-3})^{-1/2}, \quad A^0 = 149.8 \Omega^{-1} \text{ cm}^2 \text{ mol}^{-1}$$

وإذن سيكون:

$$A + BA^0 = 60.2 + (0.229)(149.8)$$

$$= 94.4 (\Omega^{-1} \text{ cm}^2 \text{ mol}^{-1}) / (\text{mol dm}^{-3})^{1/2}$$

وعندئذ فإن القيمة النظرية لمعامل كولراوش حسب ما تعطيه معادلة أوتساكر هي $L = (\text{mol dm}^{-3})^{1/2} / (\Omega^{-1} \text{cm}^2 \text{mol}^{-1})$ و هذه النتيجة لا أس بها إذا أخذنا بنظر الاعتبار انصعوبات النظرية التي يمكن مواجهتها عند التعامل مع أنظمة في غاية التعقيد نظراً لتعدد التأثيرات المتبادلة بين الأيونات .

تغير التوصيل المولاري مع درجة الحرارة :

The Variation of molar conductivity with temperature :

بصورة عامة تزداد التوصيلات المولارية للالكتروليتات والأيونات بازدياد درجة الحرارة . ويمكن تقدير اعتمادية التوصيل المولاري الأيوني λ_i (للأيون 1) على درجة الحرارة وذلك بتعويض في المعادلة :

$$u_i = \frac{e|z_i|}{6\pi r_i \eta}$$

$$\lambda_i = u_i |z_i| F \quad \text{والمعادلة التالية :}$$

لنحصل على :

$$\lambda_i = \frac{ez_i^2 F}{6\pi r_i \eta} \quad \dots\dots (34)$$

ويأخذ لوغاريتم الطرفين نكتب :

$$\ln \lambda_i = \ln \frac{ez_i^2 F}{6\pi r_i \eta} - \ln \eta \quad \dots\dots (35)$$

ويأخذ التفاضل لطرفي المعادلة (35) نسبة إلى درجة الحرارة T يتج لنا:

$$\frac{d \ln \lambda_i}{dT} = - \frac{d \ln \eta}{dT} = - \frac{1}{\eta} \frac{d\eta}{dT} \quad \dots\dots (36)$$

ولنأخذ قيم معامل اللزوجة للماء (عند 1 atm) المدونة أدناه :

درجة الحرارة Temp :	297 K	298 K	299 K
$\eta (10^{-3} \text{ kg m}^{-1} \text{ s}^{-1})$	0.9111	0.8904	0.8705

نرى ما تعطيه معادلة (36) للهذء عند درجة حرارة 25°C أي :

$$\frac{1}{\eta} \frac{d\eta}{dT} = \frac{1}{(0.8904)} \frac{(0.8705 - 0.9111)}{2K} = -0.023 \text{ K}^{-1}$$

وهكذا تتبأ معادلة (3 - 168) بأن $\frac{d \ln \lambda}{dT} = 0.023 \text{ K}^{-1}$ في الماء عند درجة حرارة 25°C وهذه القيمة مقبولة عند مقارنتها مع القيم العملية التي تتراوح من 0.018 K^{-1} إلى 0.022 K^{-1} لمعظم الأيونات في الماء عند 25°C (باستثناء أيوني H_3O^+ , OH^- التي تكون القيم لها 0.014 K^{-1} و 0.016 K^{-1} على التوالي .

تطبيقات على قياسات التوصيل :

Application of Conductance measurements :

حالياً تركزت استخداماتنا لقياسات التوصيل من أجل دراسة طبيعة الالكتروليتات في المحلول . وستتطرق هنا إلى عدد من التطبيقات على قياسات التوصيل لبعض من المسائل الكيميائية .

أولاً: تعيين قابلية الذوبان للأملاح الشحيحة الذوبان :

Determination of Solubilities of Sparingly Soluble Salts :

هناك العديد من الأملاح التي يكون ذوبانها في الماء شحيحاً مثل AgCl و PbS والسخ . وهو الأمر الذي يجعل من استخدام طريقة التحلل الكيميائي لإيجاد قابليات ذوبانها ليس أمراً سهلاً . وفي الوقت نفسه تساعدنا قياسات التوصيل لمحلول مشبع من هذا النوع من الأملاح من الحصول على معلومات عن تركيز الأيونات المكونة للملح . فلأخذ AgCl مثالاً لنا :

وجدت k (التوصيلية) عند درجة حرارة 25°C للملح بأنها تساوي $2.28 \times 10^{-4} \Omega^{-1} \text{ m}^{-1}$ (هذه التوصيلية يحصل عليها من من توصيلية المحلول K_{Soln} مطروحاً منها توصيلية الماء K_{Water} أي أن : $K_{\text{AgCl}} = K_{\text{Soln}} - K_{\text{Water}}$.

أما التوصيل المولاري عند التخفيف اللانهائي Λ° فيتم الحصول عليه من قياسات تجري عنى الالكتروليتات ما قابلية عنى الذوبان: وهكذا فإن :

$$\Lambda^\circ = \lambda^\circ_{Ag} + \lambda^\circ_{Cl-} \\ = 6.192 \times 10^{-3} + 7.635 \times 10^{-3} = 13.827 \times 10^{-3} \Omega^{-1} m^2 mol^{-1}$$

وريا أن قابلية الذوبان لـ $AgCl$ شحيحة لذا يكون التوصيل المولاري Λ لمحلل مشبع من هذا المنح لا يختلف كثيرًا عن التوصيل المولاري له عند التخفيف اللانهائي أي :

$$\Lambda = \frac{10^{-3} k}{c} = \Lambda^\circ$$

أو أن :

$$c = \frac{10^{-3} k}{\Lambda^\circ} = \frac{10^{-3} (2.28 \times 10^{-4} \Omega^{-1} m^{-1})}{(13.827 \times 10^{-3} \Omega^{-1} m^2 mol^{-1})} = 1.65 \times 10^{-5} \Omega^{-1} m^2 mol^{-1}$$

وعندئذ يمكننا أن نحسب ثابت حاصل الإذابة الكلاسيكي K_3 كما يلي :

$$K_3 = [Ag^+][Cl^-] = c^2 \\ = (1.65 \times 10^{-5} mol dm^{-3})^2 = 2.72 \times 10^{-10} mol^2 dm^{-6}$$

أما ثابت حاصل الإذابة الترموديناميكي K_{th} فيعطي بالمعادلة التالية :

$$K_{th} = a(Ag^+) a(Cl^-) = \gamma_{\pm}^2 [Ag^+][Cl^-]$$

وهنا يمكن اعتبار الثابت الكلاسيكي عمليًا مساويًا للثابت الترموديناميكي لأنه عندما يكون المحلول مختلف جدًا فإن معدل معامل الفعالية الأيونية لا يمكن اعتبارها مساوية لواحد .

ثانيًا : تعيين الحاصل الأيوني للماء : Determination of ionic product water :

وجد أن أقل توصيلية (عند درجة حرارة $25^\circ C$) يمكن الحصول عليها مع الماء النقي جيدًا هي $5.5 \times 10^{-6} \Omega^{-1} m^{-1}$ وهي تعزي لتركيز التوازن الأيون H_3O^+ ، OH^- . أما

التوصيل المولاري عند التخفيف اللانهائي Λ° فتعطي كالآتي :

$$\Lambda^\circ = \lambda^\circ_{\text{H}_3\text{O}^+} + \lambda^\circ_{\text{OH}^-}$$

$$= (34.96 \times 10^{-3}) + (19.91 \times 10^{-3}) = 54.87 \times 10^{-3} \Omega^{-1} \text{ m}^2 \text{ mol}^{-1}$$

وعلى اعتبار الماء محلولاً مخففاً جداً للأيونات H_3O^+ و OH^- يمكننا عندئذ نكتب :

$$\Lambda = \Lambda^\circ = \frac{10^{-3} k}{c}$$

$$c = \frac{10^{-3} (5.5 \times 10^{-6} \Omega^{-1} \text{ m}^2 \text{ mol}^{-1})}{(54.87 \times 10^{-3} \Omega^{-1} \text{ m}^2 \text{ mol}^{-1})} \cdot 1.002 \times 10^{-7} \text{ mol dm}^{-3}$$

وعندئذ يتعين الحاصل الأيوني K_a للماء كالآتي :

$$K_a = [\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-] = c^2$$

$$= (1.002 \times 10^{-7})^2 = 1.004 \times 10^{-14} \text{ mol}^2 \text{ dm}^{-6}$$

ويمكن استخدام قيم الانتقال الكهربائي الأيوني لكل من OH^- , H_3O^+ لتحديد الحاصل

الأيوني للماء وكالآتي : نستخدم معادلة 3 - 128

$$k = (z_+ u_+ v_+ + |z_-| u_- v_-) cF$$

وبالنسبة لأيوني OH^- , H_3O^+ يكون : $v_+ = v_- = 1$, $z_+ = |z_-| = 1$

ولذا تختزل المعادلة أعلاه إلى الصيغة التالية :

$$k = (u_+ + u_-) cF$$

نحصل على قيم u_{OH^-} , $u_{\text{H}_3\text{O}^+}$ وعندئذ يكون :

$$5.5 \times 10^{-6} \Omega^{-1} \text{ m}^{-1} = [(36.23 \times 10^{-8} + 20.64 \times 10^{-8}) v^{-1} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}]$$

$$(c) (96493 \text{ Coulomb mol}^{-1})$$

ومن هنا نحصل على :

$$c = 1.002 \times 10^{-4} \text{ mol m}^{-3} = 1.002 \times 10^{-7} \text{ mol dm}^{-3}$$

وسيكون الحاصل الأيوني (مثلما هو مذكور أعلاه) :

$$K_w = [H_3O^+][OH^-] = (1.002 \times 10^{-7})^2 \\ = 1.004 \times 10^{-14} \text{ mol}^2 \text{ dm}^{-6}$$

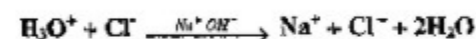
ثالثاً : المعايرات بواسطة قياس التوصيل الكهربائي: Conductometric Titrations

تمتاز هذه الطريقة عن طرق المعايرة التي تستخدم دلائل يكون الأخيرة تعتمد على تغير اللون نذاً فإن وجود أي مؤثر يعمل على حجب هذا اللون كما هو الحال في المحاليل الغروية أو المحاليل الشديدة التلون سيؤدي إلى فتهور خطأ في نتيجة التحليل إضافة إلى ذلك قد يبني الخطأ من الشخص المحلل نفسه الذي يعتمد على بصره في تمييز اللون .

إن التغير الحاصل في قيم التوصيلية الكهربائية K عند إضافة المادة المعايرة يعتبر طريقة جيدة لتابعة عمليات المعايرة . وبصورة عامة تظهر نقطة التعادل عندما يحصل تغير مفاجئ في انحدار المنحنى المرسوم بين قيم التوصيلية الكهربائية وبين حجم المادة المعايرة . وبصورة عامة تعتمد الخطوط البيانية على طبيعة المواد المتفاعلة في عمليات المعايرة . ولتأخذ بعض الأمثلة :

(أ) معايرات الحامض - القاعدة :

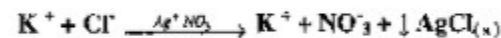
نأخذ معايرة حامض قوي كحامض الهيدروكلوريك مقابل قاعدة قوية مثل هيدروكسيد الصوديوم فعند إضافة القاعدة وهي المادة المعايرة من المسحاحة إلى محلول الحامض فسوف نلاحظ انخفاضاً في التوصيلية الكهربائية للمحلول الحامضي وذلك بسبب استبدال أيونات H_3O^+ العالية التوصيلية الموجودة في المحلول في البداية بأيونات Na^+ ذات التوصيلية المنخفضة في حين يبقى تركيز أيونات Cl^- ثابتاً حسب المعادلة التالية :



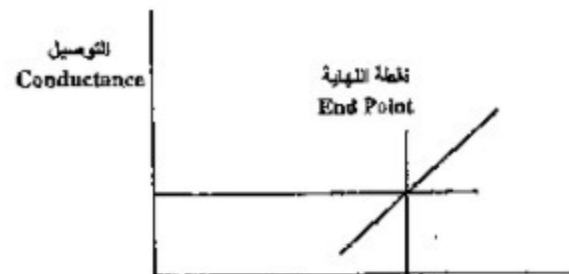
وباستمرار المعايرة تنخفض توصيلية المحلول حتى تصل إلى أقل وذلك عندما يتم التخلص من جميع أيونات H_3O^+ في المحلول . وبعد ذلك فإن إضافة أخرى من القاعدة ستؤدي إلى زيادة التوصيلية وذلك بسبب وجود زيادة في أيونات OH^- العالية التوصيلية .

(ب) معايرة تفاعلات الترسيب :

يمكن متابعة هذا النوع من التفاعلات بنجاح عن طريق قياس التوصيلية الكهربائية ولناخذ مثال معايرة نترات الفضة مقابل كلوريد البوتاسيوم والذي يعبر عنه بالمعادلة التالية :



وكما هو واضح من المعادلة ، تبقى التوصيلية الكهربائية للمحلول في المراحل المبكرة من التفاعل تقريباً ثابتة ، حيث أن التوصيلية لأيونات Cl^- مقاربة لتوصيلية أيونات NO_3^- إضافة إلى ذلك تعتبر توصيلية الراسب الصحيح الذويان AgCl صغيرة يمكن إهمالها ، وبعد نقطة النهاية وعند إضافة زيادة من محلول نترات الفضة التي تعتبر الكتروليتاً قوياً تظهر زيادة حادة في التوصيلية الكهربائية . وبصورة مشابهة يمكن إنجاز المعايرات بين كبريتات المغنيسيوم ونترات الفضة وكذلك بين كبريتات الفضة وكلوريد الباريوم .



الشكل معايرة التوصيل لتفاعل الترسيب

رابعاً : تطبيقات أخرى :

استخدمت قياسات التوصيل في مجالات أخرى مثل دراسة تكوين المعقدات حيث حاول فرتر Werner بالاعتماد على قياسات التوصيل المولاري عند التخفيف اللانهائي أن يقدم صورة عن تركيب العديد من الأيونات المعقدة ، حيث اعتبر هذا النوع من التوصيل خاصية مميزة لعدد الأيونات المشتركة في بناء الكتروليت .

الالكتروليتات الغروية : Colloidal Electrolytes :

تعرف المحاليل بصورة عامة بأنها تتكون من الحالة المشتتة Dispersed Phase ويقصد

بها الدقائق الغروية ووسط التشتت Dispersion Medium وهو الحالة أو الطور الذي فيه تشتت الدقائق الغروية وتدون أدناه التصنيف الشائع للمحاليل الغروية ويوجد أيضًا تعابير مستخدمة في هذا المجال لوصف ميل الدقائق الغروية للمذيب وهي :

1- غرويات محبة أو ميالة للمذيب Lyophilic

2- غرويات كارهة (أو باعده للمذيب) Lyophobic .

فإذا كان المذيب هو الماء فالتسمية تصبح للأول غروي محب للماء Hydrophilic وللتاني غروي كاره للماء Hydrophobic . ومما ينبغي الإشارة إليه هنا هو أن هذا التمييز في ميل الدقائق الغروية للمذيب لا يمكن اعتباره تصنيف حاد بين الغرويات لأن معظم الغرويات لها جزء محب للمذيب وآخر كاره له .

وإن العديد من الخواص الفريدة للغرويات تأتي من كون الغرويات تمتلك سطح مشحون Charged Surface فبالمقارنة مع المواد الكيميائية العادية التي يمكن أن تمتلك من الشحونات إلى ثلاث أو أربع شحونات .

في حين يمكن أن يكون هناك مئات الشحونات في الغرويات. إن هذا السطح المشحون سيكون له التأثير الكبير في سلوك الدقائق الغروية في المحلول العالق. وخاصة عندما يكون هناك مجال كهربائي. وإن السطح في الغرويات يكتسب شحنة بأحد الطرق الثلاث التالية :

أنواع الأنظمة الغروية

الطور المتشتت	وسط التشتت	الاسم	أمثلة
سائل	غاز	أيروسول سائل	الضباب، والرذاذ السائل
صلب	غاز	أيروسول صلب	الدخان، والغبار
صلب	سائل	رغوة (Foam)	الرغوة فوق محلول الصابون، الرغوة فوق البيرة
سائل	سائل	مستحلب	الحليب، الصبيغ

الطور المنتشت	وسط التشتت	الاسم	أمثلة
صلب	سائل	الاصول (Sol) والغرويات العالقة أو المعجينة (Paste)	صول AgI معجون الأسنان
غاز	صلب	الرغوة الصلبة	البوليميرات أو البسولي يوريشان المتمدد
سائل	صلب	جل (Gel) (مستحلب صلب)	اللؤلؤ، الأوبال (حجر كريم) والجلام (أو الجلي Jelly)
صلب	صلب	العائق الصلب	اللدائن الملونة (Pigmented Plastics)

(1) الامتزاز التفضيلي للأيونات : Preferential adsorption of ions :

يمكن توضيح هذه الطريقة بوضع الغروي مثل AgI يوديد الفضة في محلول محوي HI وهنا سيفضل الغروي AgI على امتزاز أيونات I⁻ ليعطي سطحًا مشحونًا بشحنة أما إذا وضعنا الغروي AgI في محلول AgNO₃ فإن الغروي سيقوم بامتزاز أيونات Ag⁺ ليؤدي إلى سطح موجب الشحنة .

(2) طريقة التأين أو التفاعلات الكيميائية :

Ionization Method or Chemical Reactions :

تتوضح هذه الطريقة بواسطة البروتينات التي تمتلك مجاميع كربوكسيلية (-COOH أو أمينية -NH₂ ، فإذا كان البروتون محوي مجموعة كربوكسيلية في تركيبه. فإن هذه المجموعة ستأين عند محلول ذي pH عالية لتعطي (-COO) وبذلك ينتج عن ذلك سطح مشحون .

وبنفس الطريقة إذا كانت المجموعة الموجودة هي أمينية فإنه في محلول عند pH منخفضة حيث هناك زيادة في البروتونات H⁺ الحامضية تتفاعل أيونات H⁻ مع المجموعة الأمينية

ليتكون (NH_4^+) الذي سيكسب الغروي سطحًا مشحونًا، والمهم في هذا المجال أن البروتينات تحوي المجموعتين (أي الكربوكسيلية والأمينية). فعند pH واطئة مستظهر المجموعة الأمينية بشكل NH_3^+ فإن مجموعة الأمين تبقى على حالها وتظهر مجموعة الكربوكسيل بشكل (COO^-) .

(3) طريقة امتزاز المذيب أو أية مادة قطبية أخرى في المحلول :

فمثلاً لو افترضنا غروياً متشئت في وسط مائي وأيضاً افترضنا أن هذا الغروي يمتاز ببعض من المذيب الماء نتيجة لجذبة النهايات الموجبة من جزئ الماء والنهايات الموجبة هنا تكون الهيدروجين على اعتبار إنها جزئياً موجبة الشحنة لأن الأوكسجين له ساليه كهربائية أعلى وبذا فهي جزئياً سالبة الشحنة. وهنا سؤال يطرح نفسه هو : ما هو تأثير هذه الشحنة على توزيع الأيونات المجاورة لهذا السطح ؟ والجواب : على ذلك هو أنه إذا كان السطح سالب الشحنة فإنه يوجد ميل للأيونات الموجبة من وسط التشتت لتنظيم نفسها قريباً من السطح في حين تبعد عنه الأيونات السالبة. وهذا التنظيم سيؤدي إلى تكوين الطبقة المزدوجة الكهربائية **Electric Double Layer** ويمكن تصور هذه الطبقة المزدوجة على أساس أنها تتكون من طبقة من أيونات أكثر ارتباطاً بسطح غروي (وتدعى بالطبقة الارتباطية **Bound Layer**) ومن منطقة الأيونات المنتشرة (**Diffuse Region of Ions**) خارج الطبقة الارتباطية.

إن وجود الشحنات على أو بالقرب من السطح الغروي سيؤدي إلى نشوء جهد كهربائي بين سطح الدقائق الغروية ومادة وسط التشتت. أما تشخيص التغير في هذا الجهد الكهربائي فليس بالأمر اليسير.

الأسئلة

- 1- اكتب مقالاً علمياً تفصيلياً عن علاقة الانتقال الكهربائي الأيوني بالانتشار واللزوجة .
- 2- أشرح شرحاً وافياً إعداد انتقال الأيونات .
- 3- تكلم بالتفصيل عن طرق قياس أعداد الانتقال .
- 4- وضح بالشرح الزاوي تغير التوصيل مع التركيز .
- 5- بين بالشرح كيفية تغير التوصيل المولاري مع درجة الحرارة .
- 6- اكتب مذكرات علمية عن كل مما يأتي:
 - أ- تعيين قابلية الذوبان للأملاح الصحيحة الذوبان .
 - ب- تعيين الحاصل الأيوني للماء .
 - ج- المعايير بواسطة قياس التوصيل الكهربائي .
 - د - الألكتروليتات الغروية .

الباب السابع :

الظواهر الكهروحركية

Electrokinetic phenomena

ظاهرة الالكتروفوريز

الظاهرة الأزموزية الكهربائية

ظاهرة تكون جهد الركود الكهربائي

توازن دونان

ثباتية الغرويات

أمثلة محلولة

الأسئلة

Add to Basket

الباب السابع :

الظواهر الكهروحركية Electrokinetic phenomena

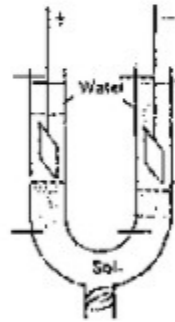
وهي تشمل الظواهر التالية :

- ظاهرة هجرة الدقائق الغروية في مجال كهربائي أي الالكتروفوريزر Electrophoresis
- ظاهرة الانتشار الغشائي الكهربائي أو الظاهرة الأوزموزية الكهربائية- Electr-Osmosis
- ظاهرة تكون جهد الانسياب الكهربائي Streaming Potential
- ظاهرة تكون جهد الركود أو الترسيب الكهربائي Sedimentation Potential

ظاهرة الالكتروفوريزر:

تشير هذه الظاهرة إلى حركة دقيقة مشحونة بصحبة أية أيونات أو جزيئات مذيبة ملتصقة إلى سطحها خلال سائل ساكن. تحدث الحركة نتيجة لتسليط جهد كهربائي خلال السائل، فلنأخذ محلول عالق لدقائق غروية مستحلب Emulsion أو صل Sol، وهذه الدقائق كبيرة لدرجة أنه يمكن رؤيتها خلال جهاز المجهر. وعندما نضع هذا المحلول العالق في خلية الالكتروفوريزر الميئة في الشكل التالي، ومن ثم تسليط مجال كهربائي خلال قطبي الخلية فإننا سنلاحظ بأن دقائق الغروية تنتج نحو الكاثود إذا كانت الدقائق موجبة الشحنة وتنتج نحو الأنود عندما تكون سالبة الشحنة وتبقى من دون حركة عندما تكون متعادلة الشحنة. وهكذا فملاحظة سلوك الدقائق الغروية بوجود المجال الكهربائي تساعدنا على

معرفة نوع الشحنة الموجودة على الدقائق الغروية . كما أن دراسة سرعة الدقائق الغروية كدالة لحجمها ولشدة المجال الكهربائي المسلط سيساعدنا في تقدير جهد زيتا ζ .



جهاز الالكتروفوريسز

وبلاحظ أن المعادلة التي تربط سرعة الدقائق الغروية المشحونة (نرسم لها S) بالمجال الكهربائي المسلط هي :

$$s = \frac{\epsilon \zeta \Delta \phi}{L \eta} = \frac{\epsilon \zeta E}{\eta} \quad \dots (1)$$

فرق الجهد المسلط $\Delta \phi$

حيث أن E هي شدة المجال وتساوي

المسافة بين القطبين أو طول الأنبوبة (L)

أما ζ فهي تمثل سماحية أو نفاذية المذيب وهي تساوي $\epsilon = \epsilon_r \epsilon_0$ حيث ϵ_r تمثل السماحية النسبية وتسمى ثابت العزل أما ϵ_0 فهي السماحية في الفراغ ومقدارها : $\epsilon_0 = 8.854 \times 10^{-12} \text{ kg}^{-1} \text{ s}^2 \text{ A}^2$ أما η فهي لزوجة المذاب .

وهكذا يكون عندنا متغيرات (η, L) وكهربائية ($\epsilon_r, \epsilon_0, \zeta, E$) وإن تبسيط المجال الكهربائي مبسط في حركة الدقائق الغروية بسرعة مقدارها S . هذه المتغيرات قياسها باستثناء جهد زيتا الذي يمكن تعيينه من قياساتنا للمتغيرات الأخرى .

والآن نعرف الانتقال الكهروفيزيائي للدقائق الغروية بأنه سرعة الدقائق تحت تأثير وحدة المجال الكهربائي أي رياضياً :

$$u = \frac{SL}{\Delta\phi} = \frac{S}{E} \quad \dots\dots (2)$$

ويمكن كتابة هذه المعادلة كما يلي :

$$u = \frac{\epsilon \zeta}{\eta} = \frac{\epsilon_r \epsilon_0 \zeta}{\eta} \quad \dots\dots (3)$$

مثال (1) :

إذا كان الانتقال الكهروفيزيائي لدقائق كروية (نصف قطرها 0.55μm) هو $3.0 \times 10^{-8} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1} \text{ V}^{-1}$. عين جهد زيتا إذا كان معامل لزوجة الماء عند درجة حرارة 25°C هي $8.9 \times 10^{-4} \text{ kg m}^{-1} \text{ s}^{-1}$ وأن ثابت العزل يساوي 78.5 .

الحل :

نستخدم معادلة (3)

$$\zeta = \frac{u \eta}{\epsilon_r \epsilon_0} = \frac{(3.0 \times 10^{-8} \text{ V}^{-1} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1})(8.9 \times 10^{-4} \text{ Kg m}^{-1} \text{ s}^{-1})}{(78.5)(8.85 \times 10^{-12} \text{ kg}^{-1} \text{ m}^{-3} \text{ s}^4 \text{ A}^2)}$$

$$= 3.84 \times 10^{-2} \frac{\text{kg}^2 \text{m}^4}{\text{VA}^2 \text{s}^4}$$

$$\text{As} = 1\text{C} = 1\text{JV}^{-1} \text{kg m}^2 \text{s}^{-2} \text{V}^{-1}$$

وبما أن :

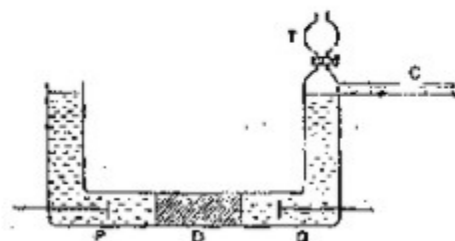
$$\frac{\text{kg}^2 \text{m}^4}{\text{Vs}^4 \text{A}^2 \text{s}^2} = \frac{\text{kg}^2 \text{m}^4}{\text{Vs}^4 (\text{kg}^2 \text{m}^4 \text{s}^{-4} \text{V}^{-2})} \quad \text{وعليه فإن الوحدات أعلاه تصبح :}$$

$$\zeta = 3.84 \times 10^{-2} \text{ V (فولت)}$$

وهكذا تمكنا من حساب ζ بهذه الطريقة وهي بالتأكيد لها أهمية كبيرة في المجال النظري في كيمياء الغرويات. نكن مع ذلك تبقى القيمة الكبيرة لعملية الالكتروفوريز في استخدامها لفصل وتشخيص المواد الغروية .

الظاهرة الأزموزية الكهربائية :

وهي حركة السائل نسبة إلى سطح مشحون ساكن خلال حاجز مسامي نتيجة لتسليط مجال كهربائي ويدعي الضغط اللازم لمنع حركة السائل بضغط الانتشار الغشائي الكهربائي (أو الضغط الأزموزي الكهربائي Electro-Osmotic Pressure). وقد درست هذه الظاهرة بواسطة خلية شكلها التخطيطي موضح في الشكل التالي .



الجهاز المستخدم للالكروأزموز

في هذه الظاهرة يكون الغروي ثابتاً أي غير متحرك وبذا ستكون الطبقة الارتباطية وهي الجزء من الطبقة المزدوجة الكهربائية الملاصق لسطح الغروي المشحون غير قادرة على الحركة . وعندما نسلط مجال كهربائي فإن أيونات المنطقة المنتشرة وهي الجزء الثاني من المنطقة المزدوجة الكهربائية . وجزيئات المذيب كالماء المحيطة لها ستتحرك باتجاه أحد القطبين . أما اتجاه الحركة الأزموزية الكهربائية فهي تعتمد على محصلة شحنة أيونات المنطقة المنتشرة .

إن المجال الكهربائي يكون مسلطاً خلال الحاجز أو الغشاء المسامي المثبت في الخلية هذا الغشاء يمكن أن يكون من مادة خاملة مثل الكوارتز، حيث عند سطح مسامات هذا الحاجز مستشاً طبقة مزدوجة كهربائية فيها تكون الطبقة الارتباطية سالبة الشحنة . وبذا فإن منطقة الأيونات المنتشرة تمتلك محصلة شحنة موجبة وهذا سيؤدي إلى أن أيونات المنطقة المنتشرة وجزيئات الماء المحيطة بها ستجذب إلى الكاثود . أما سرعة هذه الحركة فيمكن قياسها بدلالة سرعة حركة السائل في الأنبوبة الشعرية .

كما أن حركة المذيب نحو الكاثود ستولد ضغط معاكس. وهذا الضغط سيزداد باستمرار إلى أن تتساوى القوة الناتجة من التأثير الأسموزي الكهربائي. والقوة الناشئة من الضغط المعاكس لحركة السائل تحت تأثير المجال الكهربائي المسلط فإذا رمزنا لنصف قطر الأنبوية الشعرية بالرمز r فإن مساحة المقطع العرضي لهذه الأنبوية الشعرية سيكون πr^2 وإذا رمزنا للسرعة النهائية للسائل بالرمز S فإنه في زمن مقداره t سيقطع السائل مسافة مقدارها St وعندئذ سيكون حجم السائل المنتقل (نرمز له V) مساوياً إلى مساحة مقطع الأنبوية الشعرية مضروباً بالمسافة (الارتفاع) الذي قد قطعها السائل في الأنبوية أي أن :

$$V = (\pi r^2) (St) = \pi r^2 t \quad \dots\dots (4)$$

أما الضغط للمعاكس فيسبب جريان معاكس يعطي بواسطة معادلة بوازيلي :

$$V = \frac{\pi r^4 t p}{8L\eta} \quad \dots\dots (4)$$

وعند حالة التوازن، فإن مقدار الحجم المنتقل تحت تأثير الكهربائي يساوي الحجم المنتقل (بالاتجاه المعاكس) نتيجة للضغط المعاكس، أي أن :

$$S \pi r^2 t = \frac{\pi r^4 t \bar{p}}{8L\eta} \quad \therefore \bar{p} = \frac{8L\eta S}{r^2} \quad \dots\dots (5)$$

$$= \frac{8 \epsilon_r \epsilon_0 \zeta \Delta \phi}{L\eta}$$

وبما أن السرعة النهائية S للسائل تحت تأثير المجال تساوي

لذا يمكن كتابة معادلة (5) كما يلي :

$$\bar{p} = \frac{8 \epsilon_r \epsilon_0 \zeta \Delta \phi}{r^2} \quad \dots\dots (6)$$

أي أن المتغيرات الموجودة في هذه المعادلة يمكن قياسها باستثناء جهد زيتا لذا يعتبر

استخدام معادلة (6) طريقة أخرى لقياس جهد زيتا.

مثال (2):

إذا كانت سرعة الجريان الأزموزي الكهربائي للماء خلال أنبوب شعري زجاجي طوله 10 cm وقطره 1 mm هي $6.22 \times 10^{-6} \text{ ms}^{-1}$ تحت تأثير فرق جهد مقداره 200 V. أحسب:

(1) جهد زيتا الناشئ بين سطح الماء - الزجاج .

(2) الضغط الأزموزي الكهربائي الذي يظهره النظام عند حالة التوازن .

علماً أن لزوجة الماء $\eta = 8.9 \times 10^{-4} \text{ kg m}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ، وثابت العزل له $\epsilon_r = 78.5$

الحل: (1)

$$\zeta = \frac{SI \cdot \eta}{\epsilon_r \epsilon_0 \Delta \phi} = \frac{(6.22 \times 10^{-6} \text{ ms}^{-1})(10 \times 10^{-2} \text{ m})(8.9 \times 10^{-4} \text{ kg m}^{-1} \text{ s}^{-1})}{(78.5)(8.85 \times 10^{-12} \text{ kg}^{-1} \text{ m}^{-3} \text{ s}^4 \text{ A}^2)(200 \text{ V})}$$

$$= 3.98 \times 10^{-2} \text{ V}$$

$$\bar{P} = \frac{8 \epsilon_r \epsilon_0 \zeta \Delta \phi}{r^2} \quad (2) \text{ نستخدم معادلة التالية:}$$

$$= \frac{(8)(78.5)(8.85 \times 10^{-12} \text{ kg}^{-1} \text{ m}^{-3} \text{ s}^4 \text{ A}^2)(3.98 \times 10^{-2} \text{ V})(200 \text{ V})}{\left(\frac{1}{2} \times 10^{-3} \text{ m}\right)^2}$$

$$= 17.7 \times 10^{-12} \frac{\text{kg}^{-1} \text{ m}^{-3} \text{ s}^4 \text{ A}^2 \text{ V}^2}{\text{m}^2}$$

وكما هو الحال في المثال السابق نعالج هذه الوحدات بالاعتناء على:

$$1 \text{ As} = 1 \text{ C} = 1 \text{ J V}^{-1} = 1 \text{ kg m}^2 \text{ s}^{-2} \text{ V}^{-1}$$

وعندئذ تصبح الوحدات أحلاه:

$$\frac{\text{kg}^{-1} \text{ m}^{-3} \text{ s}^4 \text{ A}^2 \text{ V}^2}{\text{m}^2} = \frac{\text{kg}^{-1} \text{ m}^{-3} \text{ s}^2 (\text{kg m}^2 \text{ s}^{-2} \text{ V}^{-1})^2 \text{ V}^2}{\text{m}^2} = \frac{\text{kg m s}^2}{\text{m}^3} = \frac{\text{N}}{\text{m}^2} = \text{Nm}^{-2}$$

ويكون الضغط كما يلي:

$$\bar{p} = 17.7 \times 10^{-2} \text{ Nm}^{-2} = 1.74 \times 10^{-6} \text{ atm (جو)}$$

$$(\text{ حيث أن } 1 \text{ atm} = 1.01325 \times 10^5 \text{ Nm}^{-2}) .$$

مثال (3) :

إذا كانت توصيلية الماء المدفوع خلال أنبوبة شعيرية من قبل ضغط مقدار 1 atm تساوي $7.0 \times 10^{-5} \Omega^{-1} \text{ m}^{-1}$ وجهد زيتا له يساوي $3.98 \times 10^{-3} \text{ V}$ أوجد جهد الانسياب الكهربائي .

الحل :

نحول وحدات الضغط من (جو) إلى Nm^{-2} كما يلي:

$$P = 1 \text{ atm} = 10 \times (1.01325 \times 10^5) = 1.01325 \times 10^6 \text{ Nm}^{-2} = 1.01325 \times 10^6 \text{ Kg m}^{-1} \text{ s}^{-2}$$

والآن نستخدم معادلة التالية :-

$$\Delta \psi_s = \frac{\epsilon_r \epsilon_0 P \zeta}{\eta k_s}$$

$$\frac{(78.5)(8.85 \times 10^{-12} \text{ kg}^{-1} \text{ m}^{-3} \text{ s}^4 \text{ A}^2)(1.01325 \times 10^6 \text{ kg m}^{-1} \text{ s}^{-2})(3.98 \times 10^{-3} \text{ V})}{(8.9 \times 10^{-4} \text{ kg m}^{-1} \text{ s}^{-1})(7.0 \times 10^{-5} \Omega^{-1} \text{ m}^{-1})}$$

$$= 4.5 \times 10^3 \frac{\text{m}^{-2} \text{ s}^3 \text{ VA}^2}{\Omega^{-1} \text{ kg}}$$

والآن نمالج هذه الوحدات كالآتي :

$$1 \Omega^{-1} = \frac{1 \text{ A}}{1 \text{ V}}$$

أولاً : نستخدم العلاقة

$$1 \text{ As} = 1 \text{ kg m}^2 \text{ s}^{-1} \text{ V}^{-1}$$

ثانياً : نستخدم العلاقة

$$\frac{\text{m}^{-2} \text{ s}^3 \text{ VA}^2}{\Omega^{-1} \text{ kg}} = \frac{\text{m}^{-2} \text{ s}^3 \text{ VA}^2}{(\text{A/V}) \text{ kg}} = \frac{\text{m}^{-2} \text{ s}^3 \text{ V}^2 \text{ A}}{\text{kg}} = \frac{\text{m}^{-2} \text{ s}^3 \text{ V}^2 \text{ As}}{\text{kg}}$$

$$= \frac{\text{m}^{-2} \text{ s}^3 \text{ V}^2 (\text{kg m}^2 \text{ s}^{-1} \text{ V}^{-1})}{\text{kg}} = \text{V (فولت)}$$

$$\Delta \psi_s = 4.5 \times 10^3 \text{ V} \quad \text{وعندئذ فإن جهد الانسياب الكهربائي :}$$

ومن هنا يتضح كم سيكون جهد الانسياب الكهربائي لمواد كالميدروكربونات التي تمتلك توصيلية أقل من توصيلية الماء. بالتأكيد ستكون $\Delta\phi$ له أعلى وتبقى خطورة حدوث شرارات كهربائية عند تفريغ السائل خلال أنبوب خرطومي غير موصل أرضياً عالية الاحتمالية .

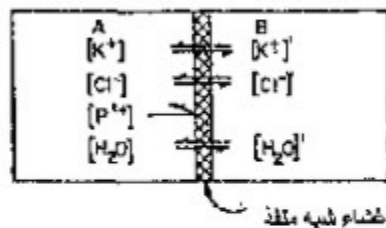
ظاهرة تكون جهد التركيز الكهربائي :

وهي الظاهرة الأخيرة من الظواهر الكهروحرارية. وينشأ هذا الجهد الكهربائي عندما ترسب دقائق مشحونة في مذيب، وقد افترض هنا بأن الدقائق في حركة والسائل في سكون، هذه الظاهرة عكس ظاهرة الكهروفوريز (أو الالكتروفوريز) التي فيها يسلط مجال كهربائي كي يدفع الدقائق المشحونة على الحركة. ولذا فالمعادلات التي ينبغي استخدامها في هذه الظاهرة هي نفسها التي استعملت في ظاهرة الالكتروفوريز .

ولقد تبين أن الاختلاف بين سرعة الترسب للدقائق المشحونة وغير المشحونة هو : عند نزول الدقائق المشحونة خلال المذيب فإنها ستزيد بعض الأيونات التي تمتلك شحنة معاكسة لشحنة السطح الموجودة في منطقة الأيونات المنتشرة مؤدية بذلك إلى حدوث انفصال في الشحنة والذي بدوره يعطي جهد كهربائي وفي الوقت نفسه تحاول هذه الأيونات المزالة على جذب الدقائق التي فقدتها الدقائق التي فقدت بعض من أيونات المنطقة المنتشرة. وهي ذات شحنة معاكسة لشحنة الأيونات المزالة وبالتالي يؤدي هذا الفقدان إلى تجاذب الأيونات. إن هذا التجاذب الذي يظهر في حالة الدقائق المشحونة هو بمثابة قوة تباطؤ تجعل سرعة ترسيب الدقائق المشحونة أقل مما لو كانت غير مشحونة .

توازن دولان : Donnan Equilibrium :

يظهر توازن دولان بوضوح عندما يتصل محلول غروي فيه الدقائق الغروية تكون مشحونة عن محلول آخر من دون الدقائق الغروية بواسطة غشاء شبه نفوذ *Semipermeable Membrane* كما هو واضح في الشكل التالي :



حيث يبين أن المحلول على الجانب الأيسر من الغشاء يحتوي على أيونات موجبة من P^{z+} التي لا تستطيع النفاذ خلال الغشاء وهي يمكن أن تكون مادة ذات وزن جزيئي عالٍ مثل البروتين في حين تنفذ أيونات K^+ ، Cl^- وجزيئات الماء خلال هذا الغشاء. وإن وجود أيونات غير قادرة على النفاذ يسبب في توزيع غير متساو للأيونات الأخرى على جانبي الغشاء. ويعطي شرط تولزن دونان بالمعادلة التالية :

$$a(K^+)a(Cl^-) = a(K^+)a(Cl^-) \quad \dots\dots (7)$$

حيث يشير الرمز a إلى الفعالية Activity وهي تساوي حاصل ضرب معامل الفعالية γ بالتركيز c . وفي حالة استخدامنا لمحاليل مخففة نستطيع استخدام التركيز c بدلاً من الفعالية a لأن معامل الفعالية سيكون مساوياً إلى واحد تقريباً وبذا نكتب المعادلة أعلاه بالصيغة التالية :

$$c(K^+)c(Cl^-) = c(K^+)c(Cl^-) \quad \dots\dots (8)$$

وحتى يكون المحلول في كل جانب من الغشاء متعادلاً كهربائياً يجب أن يكون :

أ- محلول الطرف الأيسر:

$$c(K^+) + z^+c(P^{z+}) = c(Cl^-) \quad \dots\dots (9)$$

ب- محلول الطرف الأيمن:

$$c(K^+)c(Cl^-) = c^2 \quad \dots\dots (10)$$

وعند تعويض معادلتنا (9)، (10) في معادلة (8) نحصل على :

$$c(K^+)[c(K^+) + z^+c(P^{z+})] = (c^2)^2 \quad \dots\dots (11)$$

وعند قسمة طرفي معادلة (8) على $[c(K^+)]^2$ ثم نأخذ الجذر التربيعي نجد:

$$\frac{c'}{c(K^+)} = \left[1 + \frac{z^+ c(P^{2+})}{c(K^+)} \right]^{1/2} \quad \dots (12)$$

وهذه المعادلة تساعدنا في حساب النسب لتركيز الأيونات على جانبي الغشاء إذا كان تركيز وشحنة الأيون الغير قابل للنفوذ خلال الغشاء (ولأجل التصرف على كيفية اشتقاق شرط توازن دوتان بإمكانك الإطلاع على ملحق III).

مثال (4):

أوجد النسبة $\frac{c(Cl^-)'}{c(Cl^-)}$ ، $\frac{c'}{c(K^+)}$ لمحلول يمتلك $c(K^+) = 0.001 \frac{\text{mol}}{\text{dm}^3}$ وإن $z^+ c(P^{2+})$ تساوي $0.002 \text{ mol dm}^{-3}$.

الحل:

نجد أولاً $C(K^+)$ وذلك باستخدام معادلة (3-184) حيث تظهر $c(K^+)$ على طرفي المعادلة:

$$\frac{c'}{c(K^+)} = \left[1 + \frac{z^+ c(P^{2+})}{c(K^+)} \right]^{1/2}$$

وكنقطة بداية نعتبر $c(K^+) c(K^+) = c'$ وتبرير ذلك يرجع إلى كون الغشاء يسمح بنفوذ أيونات K^+ -:

$$\frac{c'}{c(K^+)} \approx \left[1 + \frac{0.002}{0.001} \right]^{1/2} = 1.73$$

$$c(K^+) = \frac{c'}{1.73} = \frac{0.001}{1.73} = 0.00058$$

ثم نستخدم هذه القيمة ونعيد تطبيق معادلة (12). أي نستخدم طريقة التكرار حين

ا الحصول على أحسن قيمة وهي القيمة التي تظهر تغير قبلاً عن القيم التي تأتي قبلها وبعدها :

$$\frac{c'}{c(K^+)} = \left[1 + \frac{0.002}{0.00058} \right]^{1/2} = 2.1 \quad c(K^+) = \frac{c'}{2.1} = \frac{0.001}{2.1} = 0.00047$$

ومرة أخرى :

$$\frac{c'}{c(K^+)} = \left[1 + \frac{0.002}{0.00047} \right]^{1/2} = 2.3 \quad c(K^+) = \frac{c'}{2.3} = \frac{0.001}{2.3} = 0.00043$$

وأخرى :

$$\frac{c'}{c(K^+)} = \left[1 + \frac{0.002}{0.00043} \right]^{1/2} = 2.38 \quad c(K^+) = \frac{0.001}{2.38} = 0.00042$$

وهكذا فإن النسبة المقبولة $\frac{c'}{c(K^+)}$ مساوية إلى $2.38 >$

والآن لإيجاد النسبة $\frac{c(Cl^-)'}{c(Cl^-)}$ يجب أن يكون عندنا $c(Cl^-)$ وللحصول عليها نستخدم

معادلة (9) :

$$c(Cl^-) = c(K^+) + z^+ c(P^{2+}) = 0.00042 + 0.002 = 0.00242$$

$$\frac{c(Cl^-)'}{c(Cl^-)} = \frac{0.001}{0.00242} = 0.41 \quad \text{وعندئذ فالنسبة هي: -}$$

مثال (5) :

وضع غشاء شبه نفاذ بين حجمين متساويين من محلولين مائين بتركيز 0.2 mol dm^{-3} من NaCl . وقد أضيفت جزيئة كبيرة وزنها الجزيئي يساوي 5500 g mol^{-1} بشكل ملح صوديوم بتركيز 50 g dm^{-3} إلى الجهة اليسرى من الخلية أوجد التراكيز عند التوازن لكل من الأيونات Na^+ , Cl^- في كل جانب من الغشاء .

الحل:

نكتب أولاً شرط دونان لهذه الخلية كما يأتي:

$$c(\text{K}^+)c(\text{Cl}^-) = c(\text{Na}^+)c(\text{Cl}^-) \quad (1)$$

وحتى يكون المحلول متعادلاً كهربائياً في كل جانب من الغشاء نكتب ما يلي:

$$-1 \text{ محلول الجانب الأيسر: } \dots (ب) \quad c(\text{Na}^+) = c(\text{Cl}^-) + 6c(\text{P}^{6-})$$

$$-2 \text{ محلول الجانب الأيمن: } \dots (ج) \quad c(\text{Na}^+) = c(\text{Cl}^-) = c'$$

وعند تعريض معادلتَي (ب) و (ج) في معادلة (1) نحصل على:

$$[c(\text{Cl}^-) + 6c(\text{P}^{6-})]c(\text{Cl}^-) = (c')^2$$

وبالقسمة على $[c(\text{Cl}^-)]^2$ وأخذ الجذر التربيعي يكون عندنا:

$$\frac{c'}{c(\text{Cl}^-)} = \left[1 + \frac{6c(\text{P}^{6-})}{c(\text{Cl}^-)} \right]^{1/2}$$

أما $c(\text{P}^{6-})$ فهي:

$$c(\text{P}^{6-}) = (50 \text{ g dm}^{-3}) / (5500 \text{ g mol}^{-1}) = 9.0909 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$$

وكتقريب أولى نعتبر $c(\text{Cl}^-) = c(\text{Cl}^+) = 0.2 \text{ mol dm}^{-3}$ أي أن:

$$\frac{c'}{c(\text{Cl}^-)} = \left[1 + \frac{6(9.0909 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3})}{(0.2 \text{ mol dm}^{-3})} \right]^{1/2} = 1.0135$$

$$c(\text{Cl}^-) = \frac{c'}{1.0135} = \frac{0.2}{1.0135} = 0.1973$$

ثم نكرر العملية مرة أخرى:

$$\frac{c'}{c(\text{Cl}^-)} = \left[1 + \frac{6(9.0909 \times 10^{-4})}{(0.1973)} \right]^{1/2} = 1.0137$$

$$c(\text{Cl}^-) = \frac{c'}{1.0137} = \frac{0.2}{1.0137} = 0.19729 \text{ mol dm}^{-3}$$

وهي قيمة مقبولة لـ $c(\text{Cl}^-)$ مقارنة بالقيمة السابقة :

$$\begin{aligned} c(\text{Na}^+) &= c(\text{Cl}^-) + 6c(\text{P}^{6-}) \\ &= 0.19729 + 6(9.0909 \times 10^{-4}) = 0.20274 \text{ mol dm}^{-3} \end{aligned}$$

ثباتية الغرويات : The Stability of Colloids :

إذا كان عندنا نظام فيه دقائق غروية متخالفة الشحنة فإن هذه الدقائق ستبقى معلقة في المحلول ، أما إذا كانت مختلفة الشحنة فسوف يحدث اندماج هذه الدقائق وبالتالي تكون احتمالية ترسيبها عالية . وتعتبر الغرويات الكارهة للمذيب *Iyophobic Colloids* حساسة جداً لإضافة كمية صغيرة من الكتروليت . وقد فسر هذا التأثير على أساس أن الالكتروليت المضاف يسبب انضغاطاً لطبقة الأيونات المنتشرة . فإذا كان هذا الاقتراب ما فيه الكفاية فسوف تكون قوى التجاذب نتيجة لتداخلات فاندرناز كبيرة لدرجة تسبب إلى اندماج الدقائق وبالتالي سرعة ترسيبها . وهناك ثمة تأثير آخر يتعلق بامتزاز *Adsorption* . أيونات من قبل طبقة ستيرن أي الارتباطية حيث ستخفض قيمة الجهد السطح . وهذا بدوره يسهل اقتراب الدقائق إلى بعضها البعض .

ومما سبق نستنتج أن إضافة الكتروليتات ذات شحنات أيونية عالية تكون أكثر فعالية من الالكتروليتات . ذات الشحنات الأيونية الأقل في أحداث اندماج الدقائق الغروية . وقد وجد أن الأيونات الأحادية التكافؤ تمتلك نفس التأثير تقريباً على اندماج الدقائق الغروية فمثلاً نحتاج نفس الكميات من أيونات K^+ , Na^+ من أجل حدوث اندماج الغرويات السائبة ، ولكن عند استخدام أيونات ثنائية متشابهة الشحنة لترسيب هذه الدقائق فقد وجد أننا نحتاج تقريباً إلى $\frac{1}{100}$ نسبة إلى حاجتنا من الأيونات الأحادية التكافؤ . أما إضافة

كميات صغيرة من الالكتروليتات إلى غرويات محبة للمذيب فتأثيرها على درجة التشتت يكون قليل جداً .

ولكن إضافة كميات كبيرة من الالكتروليتات سيؤدي إلى اندماج الدقائق ومن ثم سهولة ترسيبها. أما عند إضافة غروي محب للمذيب إلى آخر كاره للمذيب فإنه سيقوم بتكوين طلاء حول الغروي الكاره للمذيب. وبالتالي سيسلك الأخير سلوك غروي محب للمذيب وستكون إمكانية ترسيبه من قبل الأيونات ضعيفة.

وثمة تأثير آخر على الدقائق الغروية يأتي في عملية التميؤ Salvation فإذا كانت الدقائق متميئة بقرة فإنه من الصعب عليها الاقتراب إلى بعضها البعض بدرجة تساعد على الاندماج فمثلاً إن الجيلاتين له قوة جذب كافية نحو المذيب باقياً معلقاً في المجال حتى في حالة تعادل جميع شحنات السطح من قبل الأيونات المضافة .

أمثلة محلولة

مثال (1) :

جسيم غروي قطره 0.2μ وكثافة 1.15 g m^{-3} فكم يتطلب من الوقت لهذا الجسيم أن يتحرك مسافة 0.2 mm إذا كان هناك: (أ) انتشاراً فقط . (ب) ركود تحت تأثير الجاذبية أما الوسط السائل فهو الماء وعند درجة حرارة 25°C .

الحل :

نفترض أن الجسيم الغروي يمتلك شكلاً كروياً. قطره 0.2μ (أو نصف قطره r يساوي 0.1μ .

(أ)

$$D = \frac{kT}{6\pi\eta r} = \frac{(1.381 \times 10^{-23} \text{ JK}^{-1})(298\text{K})}{6(3.14)(8.95 \times 10^{-6} \text{ kgm}^{-1} \text{ s}^{-1})(0.1 \times 10^{-5} \text{ m})}$$

$$= 2.17 \times 10^{-12} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$$

والآن نستخدم معادلة اينشتين في حركة الجسيمات الغروية :

$$D \frac{(\Delta x)^2}{2t} \quad \text{or} \quad t = \frac{(\Delta x)^2}{2D} \quad t = \frac{(0.2 \times 10^{-3} \text{ m})^2}{2(2.17 \times 10^{-12} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1})} = 9.3 \times 10^3 \text{ s}$$

$$v(\rho - \rho_f)g = f u_{sed} \quad \text{(ب) نستخدم المعادلة التالية :}$$

$$u_{sed} = \frac{v(\rho - \rho_f)g}{f} \quad \text{أو تكتب بالصيغة الآتية :}$$

حيث v هو حجم الجسيم ويساوي $\frac{4}{3}\pi r^3$ و ρ كثافته، أما f فهي معامل الاحتكاك وتساوي $6\pi\eta r$ في حين ρ_f تمثل كثافة المذيب وأخيراً فإن g التعميل الأرضي ويساوي 980 cm s^{-2} .

$$u_{sed} = \frac{(\frac{4}{3}) (3.14) (0.1 \times 10^{-4} \text{ cm})^3 (1.15^{-1}) \text{ g cm}^{-3}}{6(3.14)(0.01 \text{ poise})(0.1 \times 10^{-4} \text{ cm})} = 3.25 \times 10^{-7} \text{ cm s}^{-1}$$

وهكذا فالزمن الذي يستغرقه الجسيم لتحرك مسافة 0.2 mm هو :

$$t = \frac{0.2 \times 10^{-4} \text{ cm}}{3.25 \times 10^{-7} \text{ cm s}^{-1}} = 6.2 \times 10^4 \text{ s}$$

مثال (2) :

وجد عند 25°C بأن مقاومة خلية التوصيل تساوي 220000Ω عندما ملئت بالماء، وتساوي 100Ω عندما ملئت بـ 0.02 M KCl وتساوي 102000Ω عندما ملئت بالماء المشبع بـ AgCl . وإذا كان التوصيل المولاري لـ AgCl هو $126.8 \Omega^{-1} \text{ cm}^2 \text{ mol}^{-1}$ ولـ KCl يساوي $138.3 \Omega^{-1} \text{ cm}^2 \text{ mol}^{-1}$ (واقترض أن المحاليل قد حضرت بالماء ذي المقاومة نفسها المذكورة أعلاه، وأيضاً أهمل التغير في التوصيل المولاري مع التركيز) والمطلوب هو : أولاً: حساب ثابت الخلية.

ثانياً: التوصيل النوعية (أو التوصيلية) لمحلول AgCl المشبع.

ثالثاً: قابلية الإذابة لـ AgCl عند 25°C .

الحل:

$$\Lambda (\Omega^{-1} \text{ m}^2 \text{ mol}^{-1}) = \frac{(10^{-3} \text{ m}^2 \text{ dm}^{-3})(k \Omega^{-1} \text{ m}^{-1})}{(c \text{ mol dm}^{-3})} \quad \text{أولاً:}$$

ولحللول KCl نكتب:

$$\Lambda_{\text{KCl}} = 138.3 \times 10^{-4} \Omega^{-1} \text{ m}^2 \text{ mol}^{-1} = \frac{10^{-3} k}{(0.2 \text{ mol dm}^{-3})}$$

$$k = 2.77 \times 10^{-4} \Omega^{-1} \text{ m}^{-1} \quad \text{ومنها نحصل على التوصيلية } k:$$

$$k (\text{ثابت الخلية}) = k \times R = (0.277 \Omega^{-1} \text{ m}^{-1})(100 \Omega) = 27.7 \text{ m}^{-1}$$

ثانياً: ونجد التوصيلية لمحللول AgCl المشبع كالآتي:

$$k = \frac{k}{R} = \frac{27.7 \text{ m}^{-1}}{102000 \Omega} = 2.71 \times 10^{-4} \Omega^{-1} \text{ m}^{-1}$$

ثالثاً: ونجد توصيلية الماء K_w كما يلي:

$$K_w = \frac{k}{R} = \frac{27.7 \text{ m}^{-1}}{220000} = 1.26 \times 10^{-4} \Omega^{-1}$$

وهكذا فإن توصيلية AgCl لوحدة هي:

$$K_{\text{AgCl}} = k - k_w = (2.71 - 1.26) \times 10^{-4} = 1.45 \times 10^{-4} \Omega^{-1} \text{ m}^{-1}$$

$$\Lambda = \frac{10^{-3} k}{c}$$

$$126.8 \times 10^{-4} \Omega^{-1} \text{ m}^2 \text{ mol}^{-1} = \frac{10^{-3}(1.45 \times 10^{-4} \Omega^{-1} \text{ m}^{-1})}{c (\text{mol dm}^{-3})}$$

$$c = 1.15 \times 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3} \quad \text{ومنها نحصل على:}$$

مثال (3):

احسب $\Lambda^\circ_{1/2} \text{ m}^{1/2} \text{ mol}^{-1/2}$ (حيث أن X, Y هي أيونين أحادي التكافؤ) من القيم المدونة فقط في الجدول التالي علماً أن جميع الالكترونات المدونة هنا تنفك كلياً.

XOH	$\frac{1}{2} \text{H}_2\text{SO}_4$	HCl	$\frac{1}{2} \text{Y}_2\text{SO}_4$	YOH		YCl	الكثروايت
278	430	426	136	254	126	Λ°	$(\Omega^{-1} \text{cm}^2 \text{equiv}^{-1})$

الحل:

$$\Lambda^\circ_{\text{XCl}} = \Lambda^\circ_{\text{XOH}} + \Lambda^\circ_{\text{YCl}} - \Lambda^\circ_{\text{YOH}} \quad \text{وفقاً لقانون كولراوش نكتب الآتي:}$$

$$= 278 + 126 - 254 = 150 \Omega^{-1} \text{cm}^2 \text{equiv}^{-1}$$

$$\Lambda^\circ_{\frac{1}{2} \text{YHSO}_4} = \frac{1}{2} (\Lambda^\circ_{\frac{1}{2} \text{Y}_2\text{SO}_4} + \Lambda^\circ_{\frac{1}{2} \text{H}_2\text{SO}_4})$$

$$= \frac{1}{2} (136 + 430) = 283 \Omega^{-1} \text{cm}^2 \text{equiv}^{-1}$$

مسأل (4):

يتكون محلول A من 50 cm^3 من 0.02 M NaOH ومحلول B يتكون من 50 cm^3 من 0.0466 M HCl . وإن قيم التوصيل المولاري لأيونات H^+ , Na^+ , OH^- , Cl^- هي 350×10^{-4} و 50×10^{-4} , 200×10^{-4} , 75×10^{-4} ($\Omega^{-1} \text{m}^2 \text{mol}^{-1}$) على التوالي. مزجنا بعدئذ المحلولين والمطلوب هو حساب التوصيل النوعي للمزيج $0.0056 \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$.

الحل:

إن التوصيلية الكلية k للمزيج مثل حاصل جمع توصيلية كل أيون في المزيج، أي:

$$k = \sum k_i = \sum 10^3 (c_i \lambda_i)$$

حيث c_i هو تركيز الأيون (بوحدهات mol dm^{-3})، λ_i هو التوصيل المولاري للأيون (بوحدهات $\Omega^{-1} \text{m}^2 \text{mol}^{-1}$). أما التوصيلية k فهي بوحدهات $\Omega^{-1} \text{m}^{-1}$. وبعد مزج المحلولين A, B نتج لنا محلول يحوي NaCl والفائض من الحامض HCl.



$$0.02 \text{ M} \quad 0.0466 \text{ M} \quad 0.01 \quad \text{M} \quad 0.0133 \text{ M}$$

$$(\text{in } 50 \text{cm}^3) \quad (\text{in } 50 \text{cm}^3) \quad (\text{in } 50 \text{cm}^3) \quad (\text{in } 50 \text{cm}^3)$$

والآن نحسب التوصيلية الكمية كالآتي :

$$k = \sum k_i = K^+_{Na} + k^-_{Cl} + k^-_{Cl}$$

(يوجد الحديد من k^-_{Cl} الأول من NaCl واثاني من HCl)

$$= 10^3 [(0.01 \times 50 \times 10^{-4}) + (0.01 \times 75 \times 10^{-4}) + (0.0133 \times 350 \times 10^{-4}) + (0.0133 \times 75 \times 10^{-4})]$$

$$= 0.69 \times 10^{-2} \Omega^{-1} m^{-1}$$

مثال (5) :

إن التوصيلية لمحلول 0.1 M NaOH هي $0.0221 \Omega^{-1} cm^{-1}$ وعندما أضيف إليه حجم مماثل من 0.1 M HCl فإن التوصيلية قد انخفضت إلى $0.006 \Omega^{-1} cm^{-1}$ ومن ثم أضفنا حجم آخر من محلول HCl مماثل للحجم الأول المضاف . وهذه الإضافة الأخيرة سببت في ارتفاع التوصيلية إلى $0.0170 \Omega^{-1} cm^{-1}$.

والمطلوب :

أولاً: إيجاد التوصيل المولاري Λ لهيدروكسيد الصوديوم .

ثانياً: إيجاد التوصيل المولاري لكلوريد الصوديوم . ثالثاً: إيجاد التوصيل المولاري لـ HCl .

رابعاً: إيجاد التوصيل المولاري لـ $(H^+ + OH^-)$.

الحل :

$$\begin{aligned} \Lambda_{NaOH} &= \frac{10^{-3} k (\Omega^{-1} m^{-1})}{c (\text{mol dm}^{-3})} && \text{أولاً:} \\ &= \frac{10^{-3} (0.0221 \times 10^3 \Omega^{-1} m^{-1})}{(0.1 \text{ mol dm}^{-3})} = 22.1 \times 10^{-4} \Omega^{-1} m^2 \text{ mol}^{-1} \end{aligned}$$

ثانياً: عند التعادل مع حامض HCl يتنج لنا محلول من 0.05 M NaCl

$$\Lambda_{NaCl} = \frac{10^{-3} k}{c} = \frac{10^{-3} (0.0056 \times 10^3 \Omega^{-1} m^{-1})}{(0.05 \text{ mol dm}^{-3})} = 112 \times 10^{-4} \Omega^{-1} m^2 \text{ mol}^{-1}$$

ثالثاً: عند هذه المرحلة . مزجنا ثلاث هجومات (حجم واحد من 0.1 M NaOH وحجمين من 0.1 M HCl) والمحللول الناتج سيحوي على $\frac{0.1}{3}$ M NaCl وحامض فائض $\frac{0.1}{3}$ M HCl عندئذ نكتب التوصيلية الكلية k للمزيج كالتالي :

$$k_{NaCl} = \frac{(\Lambda_{NaCl})(C)}{10^{-3}} = \frac{(112 \times 10^{-4} \Omega^{-1} m^2 mol^{-1})(0.033 mol dm^{-3})}{10^{-3} m^3 dm^{-3}}$$

$$= 0.369 \Omega^{-1} m^{-1}$$

$$k_{HCl} \approx \frac{(\Lambda_{HCl})(0.033)}{10^{-3}} = 33 (\Lambda_{HCl}) \Omega^{-1} m^{-1}$$

$$k \text{ الكلية} = 0.017 \times 10^3 = 33 \Lambda_{HCl} + 0.369 \quad (\text{الكلية})$$

$$\Lambda_{HCl} = 403 \times 10^{-4} \Omega^{-1} m^2 mol^{-1} \quad \text{ومنها نحصل على :}$$

رابعاً: (على افتراض أن التوصيل المولاري لا يتغير مع التركيز) نكتب :

$$\Lambda_{H^+ + OH^-} = \Lambda_{HCl} + \Lambda_{NaOH} - \Lambda_{NaCl}$$

$$= (403 + 221 - 112) \times 10^{-4} = 512 \times 10^{-4} \Omega^{-1} m^2 mol^{-1}$$

مثال (6) :

احسب سرعة أيونات Na^+ في محلول $0.1M NaNO_3$ وذلك عند إمرار تيار مقداره أمبير واحد خلال أنبوبة تحوي هذا المجال. علماً أنه عندما استخدمنا نفس الأنبوبة والجهد المسلط وجدنا أن سرعة أيونات K^+ في محلول $0.2M KCl$ تساوي $3 \times 10^{-4} cm s^{-1}$ (الانتقال الكهربائي لأيون البوتاسيوم $76 \times 10^{-4} V^{-1} cm^2 s^{-1}$ ولأيون الصوديوم $50 \times 10^{-4} V^{-1} cm^2 s^{-1}$).

الحل :

بما إننا استخدمنا نفس الأنبوبة والجهد المسلط فهذا يعني أن التغير في الجهد $\frac{|\Delta\phi|}{l}$ هو

نفسه في الحالتين . أي أن E هي نفسها أيضًا . (حيث أن $E = \frac{|\Delta\phi|}{l}$. والآن بما أن :

$$U_{Na^+} = \frac{S_{Na^+}}{E} , U_{K^+} = \frac{S_{K^+}}{E}$$

$$\frac{U_{Na^+}}{U_{K^+}} = \frac{S_{Na^+}}{S_{K^+}}$$

لذا نكتب :

أي سرعتي (S) الأيونين تتناسب مع الانتقاليين الكهربائيين (U) لهما .

$$\frac{S_{Na^+}}{3 \cdot 10^{-2} \text{ cm s}^{-1}} = \frac{50 \times 10^{-4} \text{ V}^{-1} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}}{76 \times 10^{-5} \text{ V}^{-1} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}}$$

$$S_{Na^+} = 2.05 \times 10^{-2} \text{ cm s}^{-1} = 2.05 \times 10^{-4} \text{ ms}^{-1}$$

مشال (7) :

عند عملية التحلل الكهربائي لمحلول 0.1 m NaBr في خلية هتورف الحاوية على قطب (فضة - بروميد الفضة) موجب وقطب (بلاتين) سالب، وجد أنه تحتاج 20 cm^3 من 0.15 N HCl لمعادلة (Neutralize) محلول القطب السالب . وإن محلول القطب يزن 85 g ويحوي على 0.74 g (أو 7.3×10^{-3} مول من NaBr) والمطلوب :

أولاً: كتابة تفاعل القطب الموجب ومقدار الزيادة أو الخسارة نتيجة للانتقال لمنقطة القطب الموجب .

ثانياً: حساب عدد انتقال أيون Br^- في 0.1 m Na Br .

الحل :

أولاً: تفاعل الأتود (القطب الموجب) هو : $\text{Ag} + \text{Br}^- \rightleftharpoons \text{AgBr} + e^-$

بالانتقال تحدث زيادة t_- مكافئات من Br^- وخسارة t_+ مكافئات من Na^+ . أما التغير النهائي هنا فسيكون خسارة $(1 - t_-)$ مكافئات من Br^- (أو t_+ مكافئات من Br^-) وخسارة t_+ من Na^+ وبصورة عامة سيكون التغير النهائي t_+ مكافئات من NaBr .

ثانياً: تفاعل الكاثود (التقطب السالب) هو: $\text{H}_2\text{O} + \text{e}^- = \frac{1}{2} \text{H}_2 + \text{OH}^-$

وهنا يتطلب 0.020×0.15 (أو 0.003) مكافئات من HCl لمعادلة OH^- وبالتالي فإن الكهربية Q (أو F 0.003) حيث F هو ثابت فردي (مستمر خلال خلية هتوروف . كما أن كمية الماء في منطقة الأنود هي 84.26 g (حيث وزن المحلول هو 85 g مطروحاً منه وزن NaBr وهو 0.74) .

ونجد أن المحلول الأصلي في الخلية هو 0.1 m NaBr (m هي مولالية وبالتالي عندنا هنا 0.1 مول من NaBr مذابة في 1000 g من الماء) . لذا فإن عدد مولات NaBr الموجودة في 84.26 g ستكون $84.26 \times \frac{0.1}{1000}$ أو 8.43×10^{-3} مول .

والآن فالتغير في عدد المولات Δn هنا سيكون :

$$\Delta n = (8.43 \times 10^{-3}) - (7.3 \times 10^{-3} \text{ mol})$$

وعندئذ :

$$t_+ = \frac{\Delta n}{O/F} = \frac{1.13 \times 10^{-3}}{0.003} = 0.377$$

عدد انتقال Na^+

$$t_+ + t_- = 1$$

$$t_- = 1 - 0.377 = 0.623$$

عدد انتقال Br^-

مثال (8) :

إن التوصيل لأيون Na^+ في محلول NaCl المخفف هو 0.4 وإن التوصيل المولاري لأيون Cl^- يساوي $75 \text{ } \Omega^{-1} \text{ cm}^2 \text{ mol}^{-1}$ وإضافة إلى ذلك تم قياس المقاومة لخلية التوصيل التي ملئت بالتعاقب بالمحاليل التالية :

- 0.1 M KCl له وجدت المقاومة تساوي $7000 \text{ } \Omega$.

- مزيج من 0.1 M KCl و 0.2 M NaCl قيست مقاومته وكانت $2600 \text{ } \Omega$ والمطلوب إيجاد قيمة التوصيل المولاري لمحلول كلوريد البوتاسيوم (Λ_{KCl}) .

الحل:

إن عدد انتقال أيون Cl^- في محلول NaCl المخفف يساوي : $t_- = 1 - t_+ = 0.6$

وبما أن :

$$t_- = \frac{\lambda_-}{\Lambda} \text{ or } \Lambda_{\text{NaCl}} = \frac{75 \times 10^{-4} \Omega^{-1} \text{ m}^2 \text{ mol}^{-1}}{0.6} = 125 \times 10^{-4} \Omega^{-1} \text{ m}^2 \text{ mol}^{-1}$$

والآن للمحلول الأول 0.1 M KCl نكتب التوصيلية k_1

$$k_1 (\Omega^{-1} \text{ m}^{-1}) = 10^3 (\Lambda_{\text{KCl}} \Omega^{-1} \text{ m}^2 \text{ mol}^{-1}) (c \text{ mol dm}^{-3})$$

$$k_1 = 10^3 \Lambda_{\text{KCl}}$$

وللمحلول الثاني (المزيج) نكتب التوصيلية k_2 :

$$k_2 = 10^3 [(\Lambda_{\text{KCl}})(0.1) + (\Lambda_{\text{NaCl}})(0.2)] \\ = 10^3 [\Lambda_{\text{KCl}}(0.1) + 125 \times 0.2]$$

وبما أن التوصيلية k (التوصيل النوعي) تتناسب عكسيًا مع المقاومة R .

أي أن :

$$\frac{k_1}{k_2} = \frac{R_2}{R_1}$$

$$\frac{102(\Lambda_{\text{KCl}})}{103[(\Lambda_{\text{KCl}})(0.1) + (125)(0.2)]} = \frac{2600}{7000}$$

ومنها نحصل على :

$$\Lambda_{\text{KCl}} = 147 \times 10^{-4} \Omega^{-1} \text{ m}^2 \text{ mol}^{-1}$$

مشال (9) :

وضح مزيج (متكون من 0.02 M KCl , 0.01 M LiNO_3) في خلية توصيل المسافة

بين قطبها تساوي 3 cm وأبقى فرق جهد مقداره 6 V بين القطبين. احسب التيار المحمول من

قبل أيونات Li^+ . علمًا أن المقاومة المقاسة في هذه التجربة كانت 200Ω وأن :

253

Electrokinetic phenomena الظواهر الكهروحركية

$$\lambda_{Li} = 38.7 \times 10^{-4} \Omega^{-1} m^2 mol^{-1} \quad \lambda_{K} = 73.5 \times 10^{-4} \Omega^{-1} m^2 mol^{-1}$$

$$\lambda_{Na} = 71.4 \times 10^{-4} \Omega^{-1} m^2 mol^{-1} \quad \lambda_{Cl} = 76.3 \times 10^{-4} \Omega^{-1} m^2 mol^{-1}$$

الحل:

وفقاً لقانون أوم نحسب التيار المار كالتالي:

$$I = \Delta V / R = 6/100 = 0.03 \text{ A}$$

أما التوصيلية الكلية k للمزيج فتحسب كما يلي:

$$k = \sum 10^3 \lambda_i c_i$$

$$= 10^3 [(38.7 \times 10^{-4} + 71.4 \times 10^{-4}) (0.01) + (73.5 \times 10^{-4} + 76.3 \times 10^{-4}) (0.02)] = 0.41 \Omega^{-1} m^{-1}$$

أما التوصيلية k_{Li} لأيون الليثيوم فهي:

$$k_{Li} = 10^3 (38.7 \times 10^{-4}) (0.01) = 0.0387 \Omega^{-1} m^{-1}$$

أما عدد الانتقال لأيون فيمكن اعتباره على أساس أنه الجزء من التيار الكلي الذي يجعله

ذلك الأيون. وإذا كان عندنا الكتروليت بسيط مكون من أيونين عندئذ نكتب $t_+ = \frac{\lambda_+}{\Lambda}$

$$t_- = \frac{\lambda_-}{\Lambda}$$

وبصورة عامة عندئذ نكتب: $t_i = \frac{k_i^+}{k}$ (توصيلية الأيونات) / (التوصيلية الكلية) (عدد انتقال أيون i)

$$t_{Li} = \frac{k_{Li}}{k} = \frac{0.0387}{0.41} = 0.094$$
 وهكذا فعدد انتقال أيون الليثيوم هو:

أما التيار المحمول من قبل أيونات الليثيوم فيساري التيار الكلي (0.03 A) مضروباً

$$0.03 \times 0.094 = 0.00283 \text{ A}$$

بعدد انتقال هذا الأيون (0.094) وسوف يساوي

مثال (10) :

احسب سرعة أيونات Li^+ في محلول 0.1 M LiCl عندما يمر تيار مقداره أمبير (1A) خلال أنبوبة (مساحة مقطعها 2 cm^2) نفوي هذا المحلول علماً أن التوصيل المولاري لأيوني Li^+ , Cl^- هو $40 \Omega^{-1} \text{ cm}^2 \text{ mol}^{-1}$ و $75 \Omega^{-1} \text{ cm}^2 \text{ mol}^{-1}$ على التوالي :

الحل :

عدد انتقال أيون الليثيوم Li^+ يعطي كالآتي :

$$t_{\text{Li}^+} = \frac{\lambda_{\text{Li}^+}}{\Lambda_{\text{LiCl}}} = \frac{40}{40 + 75} = 0.148$$

أما التيار الكلي المار خلال الخلية هو 1A أو $1.03 \times 10^6 \text{ equiv, s}^{-1}$ ويقوم أيون الليثيوم بحمل الجزء 0.348 من هذا التيار الكلي أو ما يعادل $0.348 \times 1.03 \times 10^6 \text{ equiv, s}^{-1}$ إن هذا الجزء المحمول يساوي أيضًا (السرعة) (المساحة) (المكافئات بالسنتيمتر مكعب) .

أي نكتب :

$$(0.1 \times 10^{-3} \text{ equiv.cm}^{-3}) (2 \text{ cm}^2) (v) = 0.348 \times 1.03 \times 10^6 \text{ equiv.s}^{-1}$$

ومنها نحصل على السرعة v وقد كانت مساوية لـ $1.8 \times 10^{-2} \text{ cm}^{-1}$

الأسئلة

1 - إن معامل الانتشار لصل الكبريت هو $10^{-7} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ ومعامل ركوده هو 10^{-2} s (كلاهما عند درجة حرارة 25°C) والمطلوب :

(أ) ما هي مسافة انتشار جسيم الكبريت في زمن 10 s (أهمل الركود بسبب الجذب الأرضي) .

(ب) ما هي المسافة التي يقطعها للركود بسبب الجذب الأرضي في نفس الزمن .

(أهمل الحركة الانتشارية هنا) .

2- تمتلك خلية توصيل مقاومة مقدارها 22Ω عندما ملئت بمحلول A (وهو محلول $0.1 \text{ M CH}_3\text{COO Na}$) وكانت المقاومة تساوي 7.3Ω عندما اخلية مملوءة بمحلول B (وهو مزيج من حجمين متساويين من 0.2 M HCl و $0.1 \text{ M CH}_3\text{COO Na}$) ووجد أن المقاومة تساوي 16Ω عندما كانت الخلية مملوءة بمحلول C (وهو محلول 0.1 M NaCl) حلياً أن Λ_{NaCl} تساوي $126 \Omega^{-1} \text{ cm}^2 \text{ mol}^{-1}$ وأن λ_{Na^+} تساوي $50 \Omega^{-1} \text{ cm}^2 \text{ mol}^{-1}$ وعلى افتراض أن التوصيل المولاري لا يتغير مع التركيز أوجد :

أولاً : ثابت الخلية k

ثانياً : التوصيلية k والتوصيل المولاري Λ لمحلول $0.1 \text{ M CH}_3\text{COO Na}$

ثالثاً : التوصيلية k لمحلول B

رابعاً : Λ_{HCl} (أي إيجاد $\lambda_{\text{H}^+} + \lambda_{\text{Cl}^-}$)

3 - تيار مقداره 0.1 A انتقل خلال أنبوبة (مساحة مقطعها 10 cm^2) مملوءة

بـ 0.1 N من الكتروليت قوي AB (وهو يعطي أيوني A^+ و B^-) .

احسب التغير في الجهد إذا كان التوصيل المولاري للكتروليت AB يساوي

$120 \Omega^{-1} \text{ cm}^2 \text{ mol}^{-1}$

4 - إذا كان :

$$\Lambda_{\text{NaCl}} = 126 \Omega^{-1} \text{ cm}^2 \text{ mol}^{-1}$$

$$\Lambda_{\text{KNO}_3} = 145 \Omega^{-1} \text{ cm}^2 \text{ mol}^{-1}$$

$$\Lambda_{\text{NaNO}_3} = 121 \Omega^{-1} \text{ cm}^2 \text{ mol}^{-1}$$

$$t_{\text{KCl}} = 0.50$$

وعلى افتراض أن المعلومات المعطاة أعلاه لا تتغير مع التراكيز احسب

أولاً: التوصيل المولاري لكل أيون مذكور أعلاه .

ثانياً: إذا كانت مقاومة محلول 0.1 M HCl تساوي $\frac{1}{35}$ مقاومة محلول 0.01 M NaCl

عندما يتم القياس في نفس خلية التوصيل .

5- ملئت خلية هتورف بمحلول 0.1 m NSO_4 (الكتروليت قوي) إما قطبي الخلية

فمصنوعة من مادة المعدن M . وعند إمرار كمية معلومة من الكهرباء خلال خلية

وجد أن محلول منطقة القطب الموجب قد حقق زيادة في الوزن ضعف خسارة القطب

الموجب .

والمطلوب :

أولاً: كتابة تفاعل القطب الموجب والزيادة والخسارة الناتجة من الانتقال لمحلول

القطب الموجب .

ثانياً: إذا كان الوزن الذري لـ M هو 44 (و لـ SO_4^{2-} هو 96) احسب عند انتقال M^{2+}

في هذا المحلول .

الباب الثامن :

التحليل الكيميائي بالطرق الكهربائية Chemical Analysis by Electrical Methods

الخلايا الجلفانية والخلايا الالكترونية

الخلية الجلفانية

جهد القطب

تغير جهد القطب بتغير درجة التركيز (معادلة نرنست)

حساب جهد الخلية الجلفانية

الخلية الالكترونية

الجهد اللازم للتحليل الكهربائي

فرق الجهد

التفاعلات التي تحدث عند الأقطاب

الترسيب بالكهرباء

متطلبات الزمن والتيار

أمثلة لتقدير الفلزات بالترسيب الكهربائي

فصل العناصر بالترسيب الكهربائي

فصل الفلزات بالمهبط الزئبقي

طرق التحليل الكولومترية

أنواع الطرق الكولومترية

١- الطرق المباشرة

- 2- الطرق غير المباشرة
 تطبيقات ومزايا الطرق الكولومترية
 مزايا الطرق الكولومترية
 الطرق البولاروجرافية
 مقارنة بين الترميب الكهربائي والبولاروجرافيا
 تفسير الموجة البولاروجرافية
 جهد نصف الموجة
 معادلة الكوفيتشن
 بعض التفاصيل العملية
 مدى استخدام الطرق البولاروجرافية
 المعايير الأميرومترية
 الطرق التي تعتمد على قياس فرق الجهد
 1- قطب الكالوميل
 2- قطب الهيدروجين القياسي
 3- قطب الزجاج
 نظرية قطب الزجاج
 الطريقة العملية لقياس الجهد الكهربائي
 مقياس الأس فييدروجيني
 المعايير الجهدية
 الأقطاب ذات الغشاء السائل
 بعض تطبيقات الأقطاب المتخصصة
 الجهود الفورمالية
 الأسئلة

الباب الثامن :

التحليل الكيميائي بالطرق الكهربائية Chemical Analysis by Electrical Methods

هناك علاقة وثيقة بين الكهرباء والمادة ويختص فرع الكيمياء الكهربائية بهذه العلاقة، ويمكن الاستفادة من العلاقة بين الطاقة الكهربائية والتفاعلات الكيميائية في الكيمياء التحليلية من نواحٍ متعددة . كما يمكن استخدام الطرق الكهربائية في فصل العناصر بعضها عن البعض وكذلك في تقديرها كميًا وسيتناول هذا الفصل تلك الطرق بالتفصيل . وسنرى أن معظم هذه الطرق يتضمن استخدام خلية كهربائية جلفانية أو خلية كهربائية كتروليتية فمن الضروري أن نميز بين هذين النوعين من الخلايا الكهربائية .

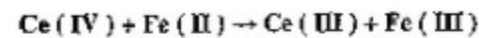
الخلايا الجلفانية والخلايا الكتروليتية :

الخلية الجلفانية هي خلية كهربائية يتولد فيها تيار كهربائي نتيجة لتفاعلات كيميائية تحدث عند قطبي الخلية الأنود والكاثود أما الخلية الكتروليتية فتحدث فيها التفاعلات الكيميائية عند القطبين نتيجة لمرور تيار كهربائي في الخلية ويمكن أن يقال بوجه عام أن التفاعلات التي تحدث عند أقطاب هذه الخلايا هي تفاعلات تأكسد واختزال تتضمن فقد أو اكتساب الإلكترونات على الترتيب .

الخلية الجلفانية :

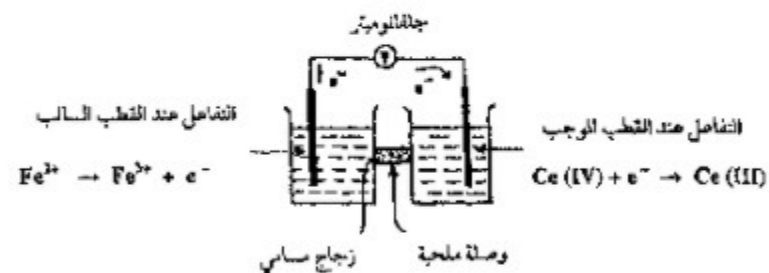
سبق أن ذكرنا أن عمليات التأكسد والاختزال تتضمن انتقال الإلكترونات وعلى ذلك فإن هذه التفاعلات ترتبط بمرور التيار الكهربائي ، ويمكن توضيح ذلك بالتجربة الآتية :

من المعلوم أن عائليل أيون السيريوم الرباعي بترتقالية اللون بينها محاليل السيريوم الثلاثي عديمة اللون ويلاحظ أنه إذا أضيف محلول السيريوم الرباعي إلى محلول حامضي يحتوي على أيونات الحديد الثنائي فإن اللون البرتقالي لمحلول السيريوم يزول مما يدل على أن الحديد الثنائي اختزل إلى السيريوم الثلاثي وإذا أضيفت قطرات من محلول ثيوسيانات الصوديوم إلى المخنوط السابق يلاحظ كون اللون الأحمر دليلاً على وجود أيون الحديد الثلاثي أي أن السيريوم الرباعي اختزل إلى السيريوم الثلاثي وتأكد الحديد الثنائي إلى الحديد الثلاثي ويمثل التفاعل بالمعادلة :



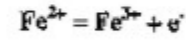
فإذا وضعنا محلولاً حامضياً للحديد الثنائي في كأس ومحلول السيريوم الرباعي في كأس آخر ووضع سلك بلاتين في كل كأس ووصل السلكان كما هو موضح بالشكل التالي ثم وصل المحلولان عن طريق وصلة تحتوي على محلول ملحي بحيث يكون طرفها من زجاج مسامي يسمح بمرور الأيونات يلاحظ مرور تيار كهربائي تدل عليه قراءة الجلفانومتر المتصل بطرفي سلكي البلاتين .

ويلاحظ أثناء التجربة أن اللون البرتقالي لمحلول السيريوم الرباعي يخف تدريجياً كما أن إضافة محلول ثيوسيانات الصوديوم في الكأس الأيسر يبين أن الحديد الثنائي يتأكسد إلى الحديد الثلاثي .



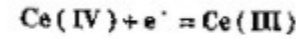
ويمكن تلخيص ما يحدث في الآتي :

1- يتأكسد الحديد الثنائي على سطح البلاتين في الكأس الأيسر



2- وتمر الالكترونات في السلك الخارجي إلى البلاتين في الكأس الأيمن حيث تختزل

أيونات السيريوم الرباعي إلى السيريوم الثلاثي



وتكون النتيجة النهائية هي انتقال الالكترونات خلال السلك من اليسار إلى اليمين كما يتضح من انحراف الجلفانومتر. ولكي يمر التيار في المحلول لابد أن تنتقل الأيونات الموجبة (الكاتيونات) خلال الوصلة الملحية إلى محلول السيريوم أو تنتقل أيونات سانية (أنيونات) خلال الوصلة الملحية إلى محلول الحديد .

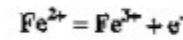
والواقع أن كلا الكاتيونات والأنيونات تحمل التيار الكهربائي خلال المحلول وتعتمد كمية الأيونات العابرة خلال الوصلة الملحية بالنسبة إلى كمية الكاتيونات العابرة على مدى سهولة حركة كل منهما فأيون الفلورايد صغير الحجم سريع الحركة يحمل من التيار قدرًا كبيرًا إذا قورن بما يتقله أيون الكلوريد كبير الحجم بطيئ الحركة .

ويطلق على الجزء من التيار الذي يحمله الأيون بعدد النقل (Transport Number) للأنيون ويرمز له بالرمز (t_a) كما يرمز له للجزء الذي يحمله الكاتيون بالرمز (t_c) وإذا تساوت شحنة الكاتيون بشحنة الأنيون فإن مجموع الجزئين هو الواحد الصحيح أي ($t_a + t_c = 1$) .

يتضح من التجربة السابقة أن تفاعلات التأكسد والاختزال عند قطبي الخلية أدت إلى توليد تيار كهربائي أي أن الطاقة الكيميائية يمكن أن تحول إلى طاقة كهربائية ويكون فرق الجهد الناتج مناسبًا لطاقة تفاعل التأكسد والاختزال وحيث أنه يمكن أن يقاس فرق الجهد بسهولة ودقة فإنه يمكن بالتالي قياس طاقة تفاعل التأكسد والاختزال .

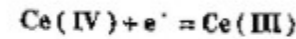
ويمكن تلخيص ما يحدث في الآتي :

1- يتأكسد الحديد الثنائي على سطح البلاتين في الكأس الأيسر



2- وتمر الالكترونات في السلك الخارجي إلى البلاتين في الكأس الأيمن حيث تختزل

أيونات السيريوم الرباعي إلى السيريوم الثلاثي



وتكون النتيجة النهائية هي انتقال الالكترونات خلال السلك من اليسار إلى اليمين كما يتضح من انحراف الجلفانومتر. ولكي يمر التيار في المحلول لابد أن تنتقل الأيونات الموجبة (الكاتيونات) خلال الوصلة الملحية إلى محلول السيريوم أو تنتقل أيونات سالية (أنيونات) خلال الوصلة الملحية إلى محلول الحديد .

والواقع أن كلا الكاتيونات والأنيونات تحمل التيار الكهربائي خلال المحلول وتعتمد كمية الأيونات العابرة خلال الوصلة الملحية بالنسبة إلى كمية الكاتيونات العابرة على مدى سهولة حركة كل منهما فأيون الهيدروجين صغير الحجم سريع الحركة يحمل من التيار قدرًا كبيرًا إذا قورن بما يتقله أيون الكلوريد كبير الحجم بطول الحركة .

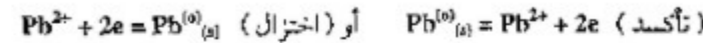
ويطلق على الجزء من التيار الذي يحمله الأيون بعدد النقل (Transport Number) للأنيون ويرمز له بالرمز (t_a) كما يرمز له للجزء الذي يحمله الكاتيون بالرمز (t_c) وإذا تسارت مشحنة الكاتيون بشحنة الأنيون فإن مجموع الجزئين هو الواحد الصحيح أي $(t_a + t_c = 1)$.

يتضح من التجربة السابقة أن تفاعلات التأكسد والاختزال عند قطبي الخلية أدت إلى توليد تيار كهربائي أي أن الطاقة الكيميائية يمكن أن تحول إلى طاقة كهربائية ويكون فرق الجهد الناتج مناسبًا لطاقة تفاعل التأكسد والاختزال وحيث أنه يمكن أن يقاس فرق الجهد بسهولة ودقة فإنه يمكن بالتالي قياس طاقة تفاعل التأكسد والاختزال .

جهد القطب :

يمكن أن يعرف القطب بإحدى الحالات الآتية :

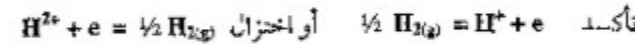
1- ساق من فلز موصل مغمور في محلول يحتوي على أحد أيوناته مثل ساق من الرصاص مغمور في محلول من تترات الرصاص ويرمز له بالرمز $Pb^{(aq)} / Pb^{2+}$ وبدل الرمز (o) على أن الفلز في حالة العنصرية وتكافؤه مساو للصفر ويرمز الحرف (s) إلى كلمة (solid) أي الحالة الصلبة أما الخط المائل فيمثل الحد الفاصل بين الفلز الصلب والمحلول المحتوي على أيونات ويكون التفاعل الحادث عند هذا القطب هو تفاعل تأكسد واختزال هكذا .



2- ساق من فلز حامل كالذهب أو البلاتين مغمور في محلول يحتوي على أيونات في حالتين على الأقل من حالات التكافؤ : $Fe^{(aq)} / Fe^{2+}$ و Fe^{3+}

وقد يكون التفاعل الحادث على سطح البلاتين تفاعل تأكسد حيث تتحول أيونات الحديد الثاني إلى أيونات الحديد الثلاثي وقد يكون تفاعل اختزال حيث يحدث العكس .

3- أقطاب تتضمن أحد الغازات كالهيدروجين يدفع في المحلول ويمتز على سطح صليحة من البلاتين الأسود مغمورة في محلول مائي يحتوي على أيونات الهيدروجين . ويمثل التفاعل الحادث كالتالي :



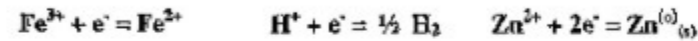
ويرمز الحرف (g) إلى كلمة (gas) أي غاز. ويعرف مثل هذا القطب بقطب الهيدروجين .

وتختلف المواد فيما بينها في قدرتها على اكتساب الإلكترونات لتختزل أو قدرتها على فقد الإلكترونات لتؤكسد، وتقاس القدرات بما يسمى جهد القطب، ولا يمكن قياس هذا الجهد لقطب منفرد ولكن يمكن قياس فرق الجهد لقطبين مختلفين فإذا اتخذنا جهد أحد القطبين كجهد مرجع (Reference) فيمكن أن يقاس جهد القطب الأخر بالنسبة لجهد القطب المرجع .

ويستخدم غالباً قطب الهيدروجين كقطب مرجع وقد اصطلح على أن جهده مساو للمصفر وبذلك يكون فرق الجهد الناشئ من قطب الهيدروجين وقطب آخر هو جهد القطب هذا. وتوجد أقطاب أخرى تتخذ مرجعاً في قياسات مختلفة إلا أن جهدها يقاس أيضاً بالنسبة لجهد قطب الهيدروجين، ومن بين هذه الأقطاب قطب الكالومييل وقطب الفضة وغيرها .

وعند كتابة التفاعل عند القطب يجب إتباع بعض القواعد التالية :

1- تكتب تفاعلات التأكسد - اختزال بشكل تفاعل اختزال فمثلاً :



ويمثل كل من المعادلات السابقة نصف التفاعل فقط أما التفاعل الكامل فيتضمن تأكسد واختزال ويمكن استنتاجه بطرح أحد نصفي التفاعل من الآخر كما سيتضح فيما بعد .

2- تكون إشارة الجهد مرجبة إذا كانت الصورة المؤكسدة من نصف التفاعل تفوق أيون الهيدروجين كعامل مؤكسد وتكون سالبة إذا كانت الصورة المؤكسدة تقل عن أيون الهيدروجين في قدرهما على الأوكسدة .

3- جهد القطب القياسي، E° هو جهد القطب عندما تكون كل مادة تتضمنه في نصف التفاعل في حالتها القياسية، والحالة القياسية لأيون ما في حالة المحلول هي عندما تكون نشاطيته مساوية للوحدة ($a = 1$)، إلا أنه يمكن أن تعتبر النشاطية مساوية للتركيز المولاري، خصوصاً في المحلول المخفف وعلى ذلك فالحالة القياسية أيون ما هي عندما تكون درجة تركيزه المولاري مساوية للوحدة أي 1M . ويعتبر الفلز في صورته العنصرية في حالة قياسه أما الحالة القياسية للغاز فهي عندما يكون ضغطه مساوياً لضغط جوي واحد .

ويبين الجدول الآتي بعض جهود انقطب القياسية وكلها كان الجهد مرجعاً كلما زادت القوة المؤكسدة للصورة للمؤكسدة في نصف التفاعل وكلما كان سالباً كلما زادت القوة السالبة للصورة المختزلة في نصف التفاعل وعلى ذلك يمكن استنتاج القاعدة التالية: يمكن أن تتفاعل الصورة المؤكسدة من نصف تفاعل ما مع الصورة المختزلة من نصف تفاعل آخر أسفل الأول في جدول الأقطاب .

كما أن الصورة المؤكسدة من نصف تفاعل ما لا يمكن أن تتفاعل مع الصورة المختزلة لنصف تفاعل آخر يقع فوق الأول في الجدول المذكور فمثلاً يمكن للأيون I_2 أي يرد ملاباً في يوديد البوتاسيوم أن يؤكسد H_2S إلى S ولكنه لا يؤكسد Fe^{2+} إلى Fe^{3+} كما أن Fe^{3+} يمكن أن يؤكسد $(U(IV))$ إلى UO_2 ولكنه لا يؤكسد VO^{2+} إلى VO_2^+ .

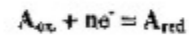
جهود التأكسد القياس لبعض الأقطاب في 25°م

الجهد القياسي E^0 (فولت)	تفاعل التأكسد عند القطب (كاتود)	القطب كاتود من اليسار إلى اليمين
3.045	$Li = Li^+ + e$	Li ; Li^+
0.763	$\frac{1}{2} Zn = \frac{1}{2} Zn^{2+} + e$	Zn ; Zn^{2+}
0.403	$\frac{1}{2} Cd = \frac{1}{2} Cd^{2+} + e$	Cd ; Cd^{2+}
0.151	$Ag + I^- = AgI + e$	Ag ; $AgI_{(s)}$; I
0.000	$\frac{1}{2} H_2 = H^+ + e$	pt , H_2 , H^+
- 0.095	$Ag + Br^- = AgBr + e$	Ag , $AgBr_{(s)}$; Br
- 0.153	$Cu^+ = Cu^{2+} + e$	pt ; Cu^+ , Cu^{2+}
- 0.771	$Fe^{2+} = Fe^{3+} + e$	Pt ; Fe^{2+} , Fe^{3+}
- 0.779	$Ag = Ag^+ + e$	Ag ; Ag^+
- 0.920	$\frac{1}{2} Hg_2^{2+} = Hg^{2+} + e$	pt ; Hg_2^{2+} , Hg^{2+}
- 0.3595	$Cl^- = \frac{1}{2} Cl_2 + e$	pt ; $Cl_{2(g)}$, Cl^-

تغير جهد القطب بتغير درجة التركيز (معادلة نرنست) :

يتغير جهد القطب عن القيمة القياسية إذا لم توجد المواد على الصورة القياسية فيتغير بتغير درجة تركيز الأيونات ويمكن تعيين قيمة الجهد تحت هذه الظروف بقياس القوة الدافعة الكهربائية لخلية تحتوي على قطب مرجع كقطب الهيدروجين يتصل عن طريق

وصلة ملحية بالقطب المراد قياس جهده ويعرف بالقطب الدليل، كما يمكن حساب هذا الجهد من معادلة نرنست، فإذا مثل نصف التفاعل بالمعادلة:



فإن معادلة نرنست تكون:

$$E = E^{\circ} + 2.303 \frac{RT}{nF} \log \frac{[A_{ox}]}{[A_{red}]}$$

حيث: E هي الجهد المراد قياسه، E° جهد القطب القياسي، R الثابت العام للغازات، T درجة الحرارة المطلقة، n عدد الإلكترونات المتضمنة في نصف التفاعل، F هو الفارادي ويساوي 96487 كولومب، $[A_{ox}]$ التركيز المولاري للصورة المؤكسدة، $[A_{red}]$ هو التركيز المولاري للصورة المختزلة.

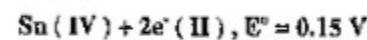
ويمكن أن تكتب المعادلة بصورة مبسطة بعد وضع قيم R ، F ، والتعويض عن T بقيمتها عند درجة الحرارة 25°C (تكون $298 = 25 + 273$)، تكون:

$$E = E^{\circ} + \frac{RT}{nF} \log \frac{[A_{ox}]}{[A_{red}]}$$

وعلى ذلك فإن جهد القطب يعتمد على النسبة بين درجة تركيز الصورة المؤكسدة A_{ox} والصورة المختزلة، A_{red} في نصف التفاعل.

مثال (1):

احسب جهد قطب البلاتين المغمور في محلول يحتوي على الفصدير الرباعي بدرجة تركيز 0.1 مولاري وعلى الفصدير الثنائي بدرجة تركيز 0.01 مولاري مع العلم بأن:

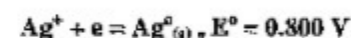


الحل:

$$\begin{aligned} E &= 0.15 + \frac{0.059}{2} \log \frac{[\text{Sn IV}]}{[\text{Sn II}]} \\ &= 0.15 + 0.03 \log \frac{10^{-1}}{10^{-2}} = 0.15 + 0.03 (+1) = 0.18 \text{ volt.} \end{aligned}$$

مثال (2):

محلول يحتوي على أيونات الفضة Ag^+ ومغمور فيه قطب هيدروجين قياسي وقطب الفضة وقد وجد أن جهد الأخير هو 0.692 فولت، احسب التركيز المولاري لأيون الفضة في المحلول .

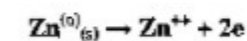
الحل:

$$E = 0.800 + 0.059 \log [Ag^+] \quad \therefore + 0.692 = 0.800 + 0.059 \log [Ag^+]$$

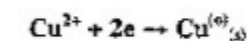
$$\log [Ag^+] = \frac{-0.118}{0.059} = -1.83 \quad \therefore [Ag^+] = 1.47 \times 10^{-2} \text{ M}$$

حساب جهد الخلية الجلفانية:

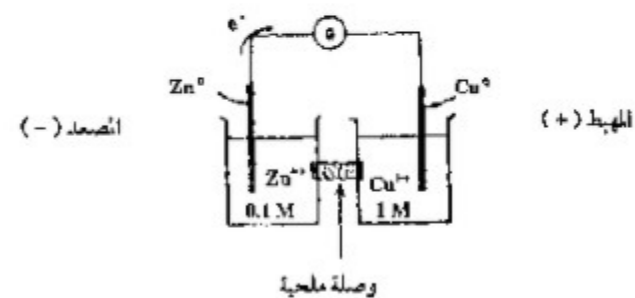
لتفرض أن الخلية الجلفانية تحتوي على قطب من الزنك مغمور في محلول يحتوي على أيونات الزنك تركيزها 0.1 مولاري وقطب من النحاس مغمور في محلول يحتوي على أيونات انحاسيك بتركيز 1 M ويتصل محلولاً الزنك والنحاس بوصلة ملحبة كما بالشكل التالي حيث التفاعل عند الأنود أكسدة الزنك الفلزي إلى أيونات الزنك، والتفاعل عند المهبط اختزال أيونات النحاس إلى فلز النحاس .



التفاعل عند المصعد



التفاعل عند المهبط

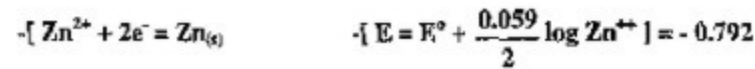
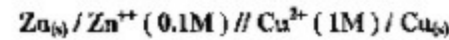


يمكن حساب جهد الخلية والتفاعل الكلي فيها كما يلي :

1- يكتب نصف التفاعل - كتفاعل اختزال القطب ذي الجهد الموجب الأكبر ويكتب أمامه جهد القطب بالقولت وقد يكون هذا الجهد انقياس، E^0 إذا كانت درجة تركيز المحلول 1 مولاري، أما إذا اختلفت درجة التركيز عن 1 مولاري فيحسب جهد القطب من معادلة نرنست كما سبق شرحه .

2- يكتب نصف التفاعل - كتفاعل اختزال أيضًا - للقطب ذي الجهد الأقل ويكتب أمامه جهد القطب بالقولت .

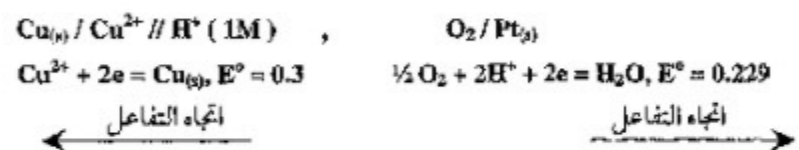
3- نطرح نصف التفاعل الثاني من الأول وكذلك جهد الثاني من الأول فينتج التفاعل الكلي وجهد الخلية. ويمكن أن نمثل الخلية كالآتي :



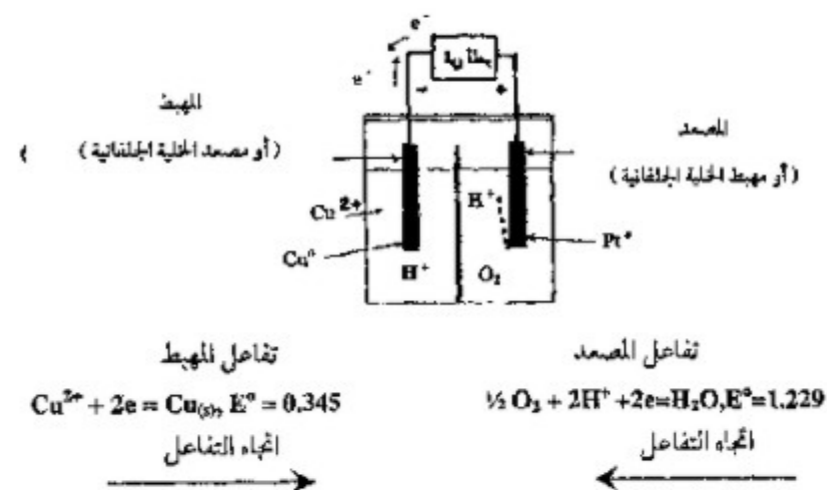
الخلية الالكترونية :

في هذه الخلية تحدث التفاعلات الكيميائية نتيجة لوجود فرق جهد كهربائي يفرض على الخلية ويعمل فرق الجهد هذا على معارضة مرور التيار الناشئ من خلية جلفانية تتضمنها الخلية الالكترونية، وعلى ذلك فإن التفاعلات التي تحدث عند الأقطاب والتفاعل الكلي في الخلية هي عكس التفاعل التلقائي الذي يحدث في الخلية الجلفانية. ويكون فرق الجهد اللازم لعملية التحليل الكهربائي أكبر بقليل من جهد الخلية الجلفانية المعاكس

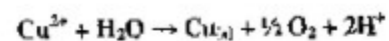
وعلى سبيل المثال يمكن أن نأخذ في الاعتبار الخلية الآتية :



يلاحظ أن أي خلية كهروكيميائية تتضمن أيضًا خلية جلفانية وتحدث التفاعلات في الخلية الجلفانية كما هو موضح باتجاه السهم إذا أن الإلكترونات تؤخذ بالقطب السالب وتسير في السلك الخارجي إلى القطب الآخر (الموجب) كما هو موضح بالشكل التالي :



يلاحظ في الخلية الكهروكيميائية السابقة أن النحاس ما زال هو القطب السالب والبلاتين هو القطب الموجب، إلا أن الجهد المفروض على الخلية يجتم من مرور الإلكترونات من القطب السالب إلى القطب الموجب في الاتجاه المضاد أي تمر الإلكترونات e^- من القطب السالب خلال المحلول إلى القطب الموجب، مما يؤدي إلى انعكاس التفاعلات عند القطبين إذا قورنت بتفاعلات الخلية الجلفانية، ويكون التفاعل الكلي في الخلية الكهروكيميائية هو مجموع التفاعلين الحاصلين عند القطبين أي :



أما جهد الخلية جلفانية كانت أم الكتروليتية فهو الفرق بين جهدي القطبين مع ملاحظة أنه عند إيجاد القطب من الجداول يجب أن تأخذ جهد الاختزال الممثل لنصف التفاعل الاختزالي مثلاً :

$$\text{Cu}^{2+} + 2e \rightarrow \text{Cu}, E^{\circ} = 0.345$$

فالتفاعل المير هو تفاعل اختزال والجهد 0.345 فولت هو جهد القطب الاختزالي ويلاحظ أن التفاعل انعكس تفاعل أكسدة والجهد في هذه الحالة هو جهد القطب التأكسدي وهو نفس القيمة إلا أنه يتخذ إشارة مضافة أي -0.345 وفي المثال الذي نحن بصدده يكون جهد الخلية $1.229 - 0.0345 = 0.884$ فولت .

واحد الأدنى للجهد اللازم لتشغيل الخلية الكتروليتية هو أساساً جهد الخلية الجلفانية المتضمنة في الخلية الكتروليتية ويجب وضع قوة دافعة كهربائية خارجية لمواجهة الجهد التلقائي للخلية الجلفانية، ومن الناحية العملية تحتاج الخلية الكتروليتية إلى قوة دافعة كهربائية أكبر من هذا الحد الأدنى وذلك بسبب مقاومة الخلية وظاهرة فرق الجهد .

ويلاحظ أنه في كلتا الحالتين الجلفانية والكتروليتية يكون المهبط هو القطب الذي يحدث عنده تفاعل الاختزال أما المصعد فهو القطب الذي يحدث عنده التفاعل الأكسدة. كما يلاحظ أن المصعد هو القطب السالب في الخلية الجلفانية وهو القطب الموجب في الخلية الكتروليتية .

الجهد اللازم للتحليل الكهروكيميائي :

في الخلية الكتروليتية كالتالي نستخدم في عمليات ترسيب العناصر عن أحد القطبين تستهلك كمية كبيرة من الطاقة الكهروكيميائية لترسيب فلز من محلوله، ويتغير الجهد اللازم لتشغيل الخلية باستمرار بعملية الترسيب وتغير تركيب المحلول .

يضاف إلى ذلك أن الجهد المستخدم يجب أن يزيد على جهد الخلية الجلفانية بكمية تعرف بفرق الجهد وتتغير أيضاً قيمة فرق الجهد هذا أثناء عملية التحليل الكهروكيميائية وذلك بعوامل مختلفة والجهد اللازم لتشغيل الخلية الكتروليتية عند قيمة معينة للتيار يمكن أن يمثل بالمعادلة :

الجهد اللازم للخلية = الجهد الرجعي + الجهد الناتج من مقاومة الخلية

فإذا رمزنا للجهد اللازم استخدامه بالرمز (E_{appl}) وللجهد الرجعي بالرمز (E_{back})

$$E_{\text{appl}} = E_{\text{back}} + iR$$

وتوجد معظم المقاومة في الخيز من الخلية الموجود بين القطبين . ويتضمن الجهد الرجعي كميّتان أحدهما الجهد الانعكاسي (E_{rev}) الناتج من الخلية الجلفانية المتضمنة في الخلية الالكتروليزية والأخرى فوق الجهد أي أن :

$$E_{\text{back}} = E_{\text{rev}} + \text{Overvoltage}$$

ويمكن حساب الجهد الانعكاسي باستخدام معادلة نيرنست السابق ذكرها .

فسوق الجهد :

يقال أن قطباً ما قد استقطب إذا جعل جهده مخالفاً للجهد الانعكاسي المحسوب من معادلة نيرنست ويكون مقدار الاستقطاب ممثلاً لقيمة فوق الجهد هذا القطب . فإذا رمز لفرق الجهد بالرمز " η " أي أن $\eta = E - E_{\text{rev}}$ فإن :

ويوجد نوعان لفوق الجهد يعرف أحدهما بفسوق الجهد التركيزي ويعرف الآخر بفوق الجهد التنشيطي . ويحدث فوق الجهد التركيزي عندما تكون سرعة الاختزال (أو التأكسد) عند القطب كبيرة إلى حد أن تتغير درجة تركيز الأيون المختزل (أو المؤكسد) عند سطح القطب عن درجة تركيزه في المحلول ككل .

مثال (3) :

وجد أن تركيز أيونات النحاس Cu^{2+} عند القطب الذي يترسب عليه النحاس تساوي 10^{-4} جزيئي وأن درجة التركيز في المحلول 10^{-2} جزيئي، احسب فوق الجهد التركيزي .

الحل :

حسابه وفقاً لمعادلة نيرنست يجب أن يكون جهد قطب النحاس كالآتي :

$$E_{rev} = 0.345 + \frac{0.059}{2} \log 10^{-2} = 0.286 \text{ volt.}$$

ويكون الجهد نتيجة لفرق الجهد التركيزي كالآتي :

$$E = 0.345 + \frac{0.059}{2} \log 10^{-4} = 0.227 \text{ volt.}$$

ويكون فرق الجهد التركيزي هو الفرق بين هذين الجهدين أي أن :

$$\eta = E - E_{rev} = 0.225 - 0.285 = 5 \text{ } 0.060 \text{ volt.}$$

هذا ويمكن تقليل فرق الجهد التركيزي بتحريك المحلول باستخدام مقليب كهربائي وتشغيل الخلية عندما تكون كثافة التيار قليلة نسبيًا، أي تساوي شدة التيار بالأمير مقسومة على مساحة سطح القطب بالستمرات المربعة. أما فوق الجهد التنشيطي فهو الجهد الإضافي اللازم لدفع التيار في الخلية ضد الجهد الانعكاسي للخلية الجلفانية يفرض أنه لا يوجد فرق جهد تركيزي .

وتراوح قيمة فرق الجهد التنشيطي من جزء ضئيل جدًا من الفولت لترسيب فلز على سطح قطب بلاتين لامع إلى بضعة أعشار الفولت لانطلاق بعض الغازات عند قطب ما وتعتمد قيمة فرق الجهد التنشيطي للقطب ما على ظروف سطح القطب وشدة التيار المار أي تقل قيمة فرق الجهد كلما قلت شدة التيار ، وعلى عوامل أخرى. ويبين الجدول الآتي فرق الجهد للأوكسجين والهيدروجين عند ظروف مختلفة .

فرق الجهد التنشيطي للهيدروجين والأوكسجين

الأوكسجين		الهيدروجين		كثافة التيار
بلاتين لامع	بلاتين ميتلن	بلاتين لامع	بلاتين ميتلن (أسود)	أمبير / سم ²
0.72	0.040	0.024	0.015	0.001
0.85	10.52	0.068	0.030	0.01
1.28	0.64	0.29	0.041	0.1
1.49	0.79	0.68	0.048	1.00

ويمكن أن يوجد فرق الجهد عند كل من القطبين ويزدي إلى جهد أكثر إيجابية للتأكسد عند المصعد وجهد أكثر سالبة للاختزال عند المهبط وعلى ذلك يكون فرق الجهد عند المصعد، η_a موجب وفرق الجهد عند المهبط η_c سالب (يرمز الحرف a إلى Anode أي المصعد ويرمز الحرف c إلى Cathode أي المهبط) . وعلى ذلك يكون فرق الجهد اللازم لتحليل الكهربائي:

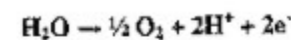
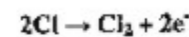
$$E = (E_a + \eta_a) - (E_c + \eta_c) + iR$$

حيث ترمز E_a و E_c إلى جهد المنهبط وجهد المصعد على التوالي المحسوبة من معادلة نرنست واستخدام قيمة جهد القطب القياسي المستخرج من جداول خاصة ويكون الجهد اللازم لمقاومة مرور التيار في المحلول (iR) قليلاً نسبياً ويبلغ حوالي نصف فونت .

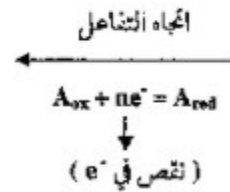
التفاعلات التي تحدث عند الأقطاب :

إن التفاعلات التي تحدث عند الأقطاب في الخلايا الإلكتروليتية هي التفاعلات التي تتطلب أقل قيمة من القوة الدافعة الكهربائية وعلى ذلك فإذا كان من المحتمل حدوث أكثر من تفاعل عند القطب فإن تفاعل التأكسد الذي يتطلب أقل جهد موجب مضافاً إليه فرق الجهد وهو التفاعل الذي يحدث عند المصعد . كما أن تفاعل الاختزال الذي يتطلب أقل جهد سالب (بالنسبة إلى المصعد) هو الذي يحدث عند المهبط، وكثيراً ما يلعب فرق الجهد دوراً هاماً في تحديد التفاعل الذي سيحدث عند قطب ما .

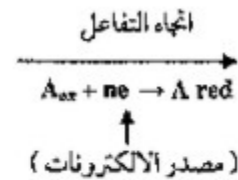
ولتوضيح هذه النقاط نأخذ في الاعتبار التحليل الكهربائي لمحلول يحتوي على أيونات الزنك Zn^{2+} في محلول جزيئي من حامض الهيدروكلوريك باستخدام قطبين من البلاتين اللامع . حيث نجد أن تفاعلات التأكسد المحتمل حدوثها (عند المصعد) هي تأكسد أيون الكلوريد إلى كلور أو تأكسد الماء إلى أوكسجين .



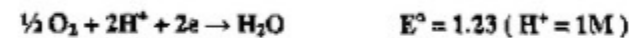
ولكي يحدث أي من هذين التفاعلين لابد أن تجعل جهد المصعد أكثر إيجابية من جهد الاختزال لتصف التفاعل . حيث أنه من المعلوم أن القطب إذا وجد مع كميات معينة من الصورة المؤكسدة A_{ox} والصورة المختزلة A_{red} يتخذ جهدًا ثابتًا عند الوصول إلى حالة الاتزان، فلو فرض عليه جهد أكثر إيجابية (أي نقص في الإلكترونات) فإن حالة الاتزان تنحرف إلى اليسار :



وبالتالي إذا فرض على القطب المذكور جهد أكثر سلبية (مصدر إلكترونات) تنحرف التفاعل إلى جهة اليمين .



ولنعد الآن إلى مثالنا فنجد أن أكسدة الماء إلى الأوكسجين يتطلب جهدًا أقل إيجابية من الجهد اللازم لأكسدة أيون الكلوريد إلى الكلور .



إلا أن فرق الجهد اللازم لتصاعد الأوكسجين على سطح البلاتين لا يقل عن 0.4 أو 0.5 فولت بينما نجد أن فرق الجهد لتأكسد الكلوريد إلى كلور قليل جدًا وعلى ذلك فإن تفاعل التأكسد المفضل هو تأكسد الكلوريد إلى الكلور . $2Cl^- \rightarrow Cl_2 + 2e^-$ أما تفاعلات

الاختزال المحتملة عند المهبط فهي :



ومن الواضح أن اختزال أيونات الهيدروجين تتطلب جهداً أقل سالبية من الجهد اللازم لاختزال أيونات الزنك، وحتى لو أخذنا في الاعتبار فرق الجهد اللازم لتصاعد الهيدروجين (0.3 أو 0.4 فولت متأخراً بقيم سالبيه) فإن اختزال أيونات الهيدروجين لا زالت تمثل التفاعل الذي يتطلب أقل جهد سالب وعلى ذلك فيحدث التفاعل :



أما إذا كان المحلول قلويًا فيمكن أن يرسم الزنك على المهبط إذا أنه في هذه الحالة تكون درجة تركيز أيونات الهيدروجين ضئيلة جدًا فيحدث تصاعد الهيدروجين عند جهد أكثر سالبية كما يتضح فيما يلي :

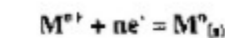


وعندما يكون الأس الهيدروجيني (pH) = 10 تكون درجة تركيز أيونات الهيدروجين 10^{-10} ويكون الجهد - محسوبًا من معادلة نرنست - كالآتي :

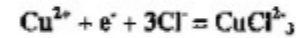
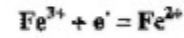
$$E = 0.00 + 0.059 \log 10^{-10} = -0.59 \text{ V}$$

ويصبح هذا الجهد أيضًا أكثر سالبية نتيجة لفرق الجهد وقد يصل إلى 1.0 فولت وعلى ذلك فإن الزنك يرسم تحت هذه الظروف ولا يتصاعد الهيدروجين إلا إذا استخدم جهد أكثر سالبية من 1.0 فولت .

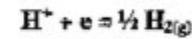
وعند فصل المواد بالتحليل الكهربائي يكون اختزال أيون الفلز إلى الفلز وترسيبه على المهبط هو التفاعل الأساسي .



ومن تفاعلات المهبط الشائعة اختزال أيون فلز إلى أيون آخر في حالة تأكسد أقل من الأول
كاختزال الحديد الثلاثي إلى الحديد الثنائي أو اختزال النحاس الثنائي إلى النحاس الأولي .



كما يحدث أيضًا عند المهبط اختزال أيونات الهيدروجين إلى غاز الهيدروجين .



وانفصال الهيدروجين عند المهبط يشكل صعوبة كبيرة في فصل العناصر بالترسيب الكهربي، ففي المحلول الحامضي لا يمكن أن تختزل إلا عدد ضئيل من الفلزات التي تتطلب جهدًا موجبًا بفرق الجهد اللازم لانفصال الهيدروجين عند مهبط بلاتين فيمكن مثلاً أن يفصل النحاس بالترسيب الكهربي في وسط حامضي ويمثل هذا الترسيب طريقة تحليلية هامة للنحاس، ويتضمن التفاعل عند المصعد عادة تصاعد غاز الأوكسجين :



ونظرًا لأن فرق الجهد اللازم لانفصال الأوكسجين على قطب بلاتين يكون كبيرًا نسبيًا فلا بد أن يرتفع جهد المصعد إلى قيمة أكبر من 1.23 ببطانة عشر من الفولت .

وفي المحاليل القلوية يكون الجهد اللازم لتصاعد الأوكسجين عند المصعد أقل إيجابية .
فمثلاً إذا كان (pH) الأس الهيدروجيني 7 يمكن حساب الجهد كالآتي :

$$\begin{aligned} E &= 1.229 + \frac{0.059}{2} \log [\text{H}^{+}]^2 = 1.229 + 0.059 \log 10^{-7} \\ &= 1.229 - 0.413 = 0.81 \end{aligned}$$

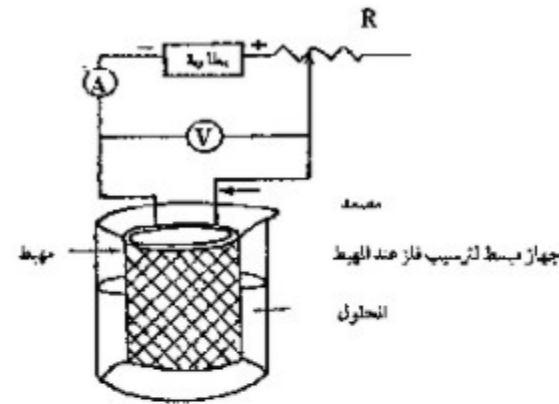
ولا بد أن يكون الجهد المستخدم فعلاً أكبر من 0.81 فولت وذلك بسبب ظاهرة فرق الجهد .

الترسيب بالكهرباء :

يستخدم لذلك الجهاز المين بالشكل التالي حيث يمر تيار مستمر من البطارية ويقاس فرق الجهد للخلية بالفولتميتر (V) ويسجل التيار بالأميتر (A) ، ويمكن ضبط جهد الخلية باستخدام المقاومة المتغيرة (R). ويتكون من اسطوانتين من مشبك انبلاطين ويحرك المحلول بمقلب كهربائي أو مقلب مغناطيسي.. (ويترسب الفلز على المهبط ويكون قد وزن من قبل وعندما تتم عملية الترسيب ينطفئ المهبط ويعاد وزنه وتحسب كمية الفلز المترسب من الزيادة في وزن المهبط) .

متطلبات الزمن والتيار:

تتضح العلاقة بين شدة التيار الكهربائي والزمن بالثانية المتضمن في عمليات الترسيب بالكهرباء مما يأتي :



من المعلوم - بحسب قوانين فاراداي - أن الفارادي الواحد من الكهرباء (96487 كولومب) يلزم لترسيب مكافئ جرامي واحد من الفلز ويكون عدد وحدات الفارادي مساوياً لكمية الكهرباء بالكولومب مقسومة على الفارادي (96487 كولومب) وتغل عدد وحدات الفارادي أيضاً عدد الأوزان المكافئة الجرامية المترسبة .

$$\frac{\text{عدد الكولومات}}{\text{شدة التيار بالأمبير} \times \text{الزمن بالثانية}} = \frac{\text{الأوزان المكافئة الجرامية}}{96500}$$

ومن المعلوم أيضًا أن عدد الأوزان المكافئة هو عدد الجرامات مقسومًا على الوزن المكافئ .

$$\frac{\text{عدد الجرامات (وزن المادة بالجرام)}}{\text{الوزن المكافئ}} = \text{الأوزان المكافئة الجرامية}$$

$$\frac{\text{وزن الصيغة (الوزن الجزيئي)}}{\text{عدد الالكترونات المتضمنة في التضاعل (N)}} = \text{وحيث أن الوزن المكافئ}$$

$$\frac{\text{عدد الجرامات} \times N}{\text{وزن الصيغة}} = \text{الأوزان المكافئة الجرامية}$$

ومن المعادلتين 1 , 2 يمكن استنتاج أن .

$$\frac{96500 \times \text{عدد الجرامات} \times N}{\text{شدة التيار بالأمبير} \times \text{وزن الصيغة}} = \text{الزمن بالثانية}$$

وبذلك يمكن حساب الزمن اللازم لترسيب وزن معين من فلز ما .

أمثلة لتقدير الفلزات بالترسيب الكهربائي :

لا يوجد إلا عدد قليل من الفلزات يمكن تقديرها بالترسيب الكهربائي من وسط حامضي وهي الفلزات التي لها جهد قياس اختزالي موجب إذ إنها ترسب عادة قبل تصاعد الهيدروجين وتوجد صعوبة في تقدير أو فصل بعض الفلزات بالترسيب الكهربائي إذ يكون الفلز غير متناسك على القطب فلا يمكن وزنه بدقة ولهذا السبب ترسب الفضة من محلول أمونيومي قلوي أو محلول قلوي يحتوي على سيانيد البوتاسيوم، وقد يكون النحاس هو الفلز الوحيد الذي يترسب من وسط حامضي وغالبًا يحسوي المحلول على حامض النتريك أو

الكبريتيك وفي الحالة الأخيرة يضاف ملح نترات يعمل كمزيل للاستقطاب .

يلاحظ في المراحل الأخيرة من ترسيب النحاس من وسط حامضي، يتخذ المهبط جهدًا يسمح بتصاعد الهيدروجين كتفاعل جانبي وفي وجود النترات يتكون حامض النتروز ونواتج أخرى بدلاً من تصاعد الهيدروجين الذي قد يؤثر على خواص الفلز المترسب. ويمكن تقدير الزنك بالترسيب من محلول أمونياكي أو محلول يحتوي على هيدروكسيد الصوديوم .

أما الرصاص فيعتبر عنصر فريد إذ إنه يترسب على هيئة PbO_2 عند المصعد، وغالبًا ما يحتوي الأوكسيد المترسب على كمية من الأوكسجين تفوق القيمة المثلى في الصيغة الكيميائية المذكورة ويجب أن يؤخذ ذلك في الاعتبار عند حساب وزن الفلز باستخدام هذه الصيغة . وترسيب الرصاص على هيئة ثاني أوكسيد الرصاص يعتبر طريقة جيدة لفصل .

فصل العناصر بالترسيب الكهربائي :

إن فصل العناصر بالترسيب الكهربائي يتطلب أن تكون قبة جهد المهبط بحيث تسمح بأن يكون الترسيب ترسيبًا كميًا، أي أنه يجب أن يكون جهد المهبط اللازم للترسيب الكمي أكثر سالبية من الجهد اللازم عند المراحل الأولى من التحليل الكهربائي .

هذا بصرف النظر عن فرق الجهد الذي يجب أيضًا أن يؤخذ في الاعتبار ويتطلب أن يكون جهد المهبط أكثر سالبية، فمثلاً يكون الجهد الأدنى اللازم لبدء ترسيب النحاس من محلول يحتوي على أيونات النحاس، Cu^{2+} بتركيز 0.1 جزئي - محسوبا من معادلة نرنست - كالآتي:

$$E = 0.35 + \frac{0.059}{2} \log 10^{-4} = 0.35 - 0.03 = 0.32 \text{ Volt}$$

وحيث أن المقصود بالترسيب الكمي هو الترسيب الذي لا يبقى من أيونات النحاس إلا جزءًا في كل ألف جزء منه فإن التركيز النهائي لأيونات النحاس لا يجب أن يزيد على 10^{-4} جزئي ويكون جهد المهبط عند هذا التركيز كالآتي :

$$E = 0.35 + \frac{0.059}{2} \log 10^{-4} = 0.23 \text{ Volt.}$$

وإذا أخذنا في الاعتبار فرق الجهد عند المهبط والجهد اللازم لمرار التيار ضد مقاومة المحلول فإن جهد المهبط يجب أن يكون أكثر سالبية من 0.23 فولت .

ويمكن فصل النحاس من أي فلز آخر بشرط ألا يبدأ هذا الفلز في الترسب عند الجهد الذي يكون فيه ترسيب النحاس قد اكتمل فمثلاً إذا كان ترسيب النحاس يكتمل عند جهد 0.2 فولت فلا يجب أن يبدأ ترسيب الفلز الآخر عند هذا الجهد بل عند جهد سالبه منه .

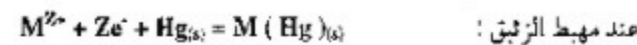
وتطبق نفس الأسس لفصل فلزات أخرى بالترسيب الكهربي إلا إنه من الصعب جداً التحكم في جهد المهبط طوال مدة الترسب لأنه كلما تغيرت درجة تركيز المحلول تتغير مقاومته وتتغير أيضاً شدة التيار المار بقيمة فرق الجهد ونظراً لهذه الصعوبات فإن الترسب الكهربي بالطرق العنودية يعتبر طريقة فصل جيدة فقط عندما توجد فروق كبيرة في قيم الجهد اللازم لترسيب الفلزات المراد فصلها .

ويمكن إنجاز عمليات فصل أخرى بالترسيب الكهربي وذلك بأن يظل جهد المهبط ثابتاً عند قيمة معينة فيوضع في الخلية قطب إضافي مرجع (Reference) ويوصل المهبط والقطب المرجع بمقياس للجهد وبذلك يمكن تعيين قيمة جهد المهبط وهذه الطريقة أكثر دقة من حساب جهد المهبط من قيمة فرق الجهد بين المهبط والمصعد .

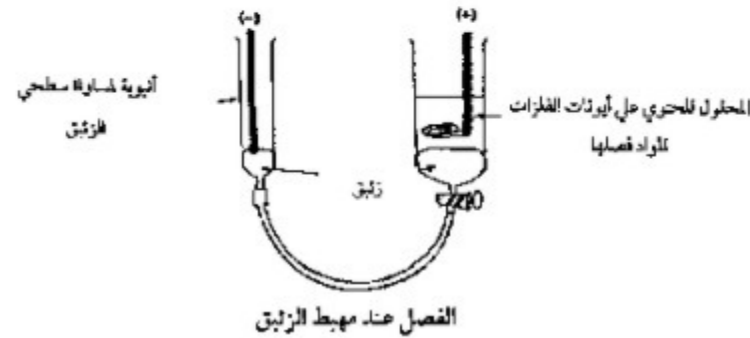
هذا ويجب - من وقت لآخر - ضبط جهد المهبط عند القيمة الثابتة وذلك لمقابلة التغيرات التي تطرأ على مقاومة المحلول وقيمة فرق الجهد أثناء التحليل الكهربي وعلى ذلك فإن طريقة الترسب الكهربي عند جهد ثابت للمهبط تعتبر طريقة صعبة ما لم يتضمن الجهاز طريقة لضبط جهد المهبط تلقائياً .

فصل الفلزات بالمهبط الزئبقي :

إن عمليات التحليل الكهربي باستخدام مهبط الزئبق تستحق عناية خاصة ونظراً لصعوبة تجهيف الزئبق ووزنه فإن هذه الطريقة لا تستخدم إلا لفصل الفلزات ولا تستخدم لتقديرها كمياً. وهي طريقة مقيدة جداً للتخلص من كثير من أيونات العناصر التي تحتلزل



وعلى هذا الأساس يمكن فصل أيونات العناصر التي تختزل عند هذا المهبط من الأيونات التي تختزل إلى الفلز عند هذه ومميزات هذه الطريقة أن الكثير من الفلزات يمكن أن تكون ملغيات مع الزئبق وبذلك تختزل عند جهد أقل ساليه كما أن فرق الجهد للمهيدروجين فرق الزئبق كبير نسبيًا مما يسهل إجراء عملية الفصل في المحلول الحامضي دون تصاعد المهيدروجين ويبين الشكل التالي الفصل عند مهبط الزئبق :



ونفرض مثلاً أن المحلل انكيميائي يرقب في إزالة كمية كبيرة من الفلز (قد تصل إلى الجرام) بكل سرعة ممكنة ويحتاج ذلك إلى كمية كبيرة من الزئبق مع التحريك بمقلب ميكانيكي أو مقلب مغناطيسي وعند استخدام مهبط الزئبق لا تحاول اختزال أيونات فلزات معينة وإنما يفرض على الخلية جهد معين بحيث تختزل جميع الأيونات القابلة للاختزال في أقصر وقت ممكن. وفيما يلي بيان بالفلزات التي يمكن أن تفصل كميًا من محاليل تحتوي على حامض الكبريتيك ، 0.15 جزئي .

Ag , As , Au , Bi , Cd , Co , Cr , Cu , Fe , Ga , Ge , In , Ir , Mo , Ni , Os , Pb ,
Pd , Po , Re , Rh , Se , Te , Pt , Zn ,

وفيما يلي بيان بالفلزات التي تختزل اختزالًا جزئيًا : Mn , Ru , Sb أما بقية الفلزات فتبقى في المحلول دون اختزال .

طرق التحليل الكولومترية : Coulometry :

تعتمد هذه الطرق على قياس كمية الكهرباء (مقدرة بالكولوم) اللازمة لتفاعل كمي من التفاعلات الكيموكهربائية، وتحسب كمية المادة المتفاعلة من قانون فارداي لتحليل الكهربي، وتتطلب هذه الطرق معرفة مدى كفاءة التيار أي أنه لا بد من وجود علاقة معلومة بين عدد الكولومات وعدد المكافئات الجرامية للمواد التي تؤكسد أو تختزل، ونظرًا لأن المقاس في هذه الطرق هو عدد الكولومات المستخدمة فإن هذه الطرق تعرف بطرق التحليل الكولومترية .

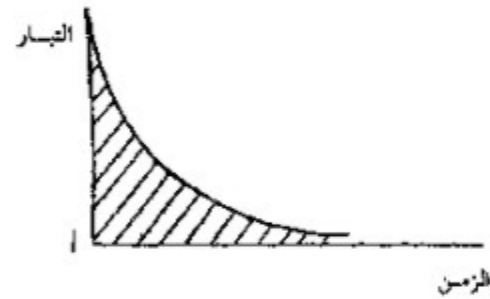
والفرق الكولومترية أكثر استخدامًا وانتشارًا من طرق الترسيب الكهربي إذ أنها تتضمن أيضًا التفاعلات التي ينتج عنها غاز ما كما تتضمن التفاعلات التي يكون فيها كل من المادة المتفاعلة والمادة الناتجة من الأنواع الذائبة، هذا ويمكن بهذه الطرق أن تقدر بدقة كميات من المواد تبلغ من الضآلة جدًا بحيث لا يمكن أن توزن أو تعابى بالطرق العادية .

أنواع الطرق الكولومترية :**(1) الطرق المباشرة :**

في هذه الطرق تؤكسد أو تختزل المادة المراد تقديرها مباشرة عند أحد الأقطاب وعلى سبيل المثال نذكر تقدير النحاس بالطريقة الكولومترية عند جهد ثابت والتفاعلات التي تحدث عند القطبين هي نفسها التي سبق ذكرها في طرق الترسيب الكهربي ويلاحظ أثناء الترسيب نقص التيار الكهربي تدريجيًا باستمرار ترسيب النحاس وتقل درجة تركيز أيونات النحاس في المحلول .

وتعتمد سرعة التفاعل عند المهبط على عوامل مختلفة منها سرعة ورود أيونات النحاس إلى المهبط تختزل على سطحه وتعتمد هذه السرعة على درجة تركيز أيونات النحاس في المحلول وتقل سرعة التفاعل كلما قلت درجة تركيز أيونات النحاس وعلى ذلك فتقل شدة التيار بمرور الزمن ويتم ترسيب النحاس عندما تصل شدة التيار إلى كمية ضئيلة جدًا،

ويمكن حساب كمية الكهرباء المستخدمة في الترسيب من المساحة تحت المنحني الذي يبين تغير شدة التيار مع الزمن كما موضح فيما يلي :



هذا وقد لوحظ أن الطرق الكولومترية عند جهد ثابت تتطلب وقتاً طويلاً ولذلك نستخدم طرق كولومترية عند تيار ثابت وتتميز بالدقة والسهولة. فيمرر تيار ثابت وتستخدم مساحة إيقاف لقياس الزمن عند انتهاء التفاعل ويعرف ذلك بإحدى الطرق المستخدمة لدورتين نقطة التكافؤ ومن ذلك يمكن حساب عدد الكولومات المستخدمة لتفاعل ما وبالتالي مقدار المادة التي تفاعلت .

فيمكن مثلاً تقدير كمية مادة معينة على شكل رقائق رقيقة أو مرسبة على قطب ما بإذابتها الكتروليتياً (عكس الترسيب الكهربائي) ويمكن معرفة نقطة التكافؤ في التفاعل من نقطة انعكاس في منحنى الجهد - الزمن .

ولا تستخدم الطرق الكولومترية المباشرة إلا في بعض الحالات ذلك لأن بعض التفاعلات الجانبية قد تحدث قبل إتمام التفاعل المطلوب وعلى ذلك تقل كفاءة التيار عن 100% .

ولنأخذ مثلاً تقدير أيون الحديد الثنائي بطريقة التأكسد الكولومري المباشر فكلما قلت درجة تركيز الحديد الثنائي في المحلول تقل أيضاً شدة التيار فإذا ثبتنا شدة التيار لابد أن يزيد الجهد إلى حد يسمح لحدوث تفاعل جانبي آخر (وهو أكسدة الماء إلى الأوكسجين) قبل أن تتأكسد كل أيونات الحديد الثنائي .

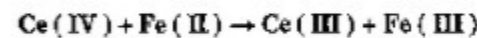
(2) الطرق غير المباشرة :

تشكل هذه الطرق أكبر عدد من التطبيقات التحليلية للطرق الكولومترية وفي هذه الطرق تنتج كمية صغيرة من المادة للمعاير (Titrant) بالتحليل الكهربائي وبسرعة منتظمة من الصورة المختزلة أو المؤكسدة لهذه المادة والموجودة بتركيز عالي نسبياً وكلما تولدت المادة المسححة تفاعلت مع المادة المراد تقديرها وتعرف نهاية التفاعل باستخدام إحدى الطرق المستخدمة لمعرفة نقطة التكافؤ .

ومن مزايا هذه الطريقة غير المباشرة أنه يمكن التغلب على الصعوبة التي تصادفنا في الطرق المباشرة ذلك أنه يمكن أن يظل الجهد ثابتاً أثناء التفاعل برغم نقص درجة تركيز المادة التي تتولد منها المادة المسححة .

والسبب في ذلك أننا نستخدم تركيزاً عالياً منها ولا يستهلك منه إلا قدر ضئيل يكفي الكميات الضئيلة من المادة المراد تقديرها وبذلك يظل الجهد ثابتاً تقريباً وتتمتع التفاعلات الجانبية وتظل كفاءة التيار قريبة من 100% . ويسمى القطب الذي يحدث عنده التفاعل بالقطب العامل أو القطب المولد وقد يكون هذا القطب مهبطاً أو مصعداً حسب ظروف التجربة .

ومثالاً على سبيل المثال تقدير أيون الحديدوز بأيون السيريوم الرباعي عند تيار ثابت. يضاف أولاً قدر زائد من السيريوم الثلاثي للمحلول الحامضي لأيونات الحديدوز ويؤكسد السيريوم الثلاثي، إلا أن السيريوم الرباعي عند القطب المولد ومرعان ما يؤكسد أيونات الحديد الثلاثي .

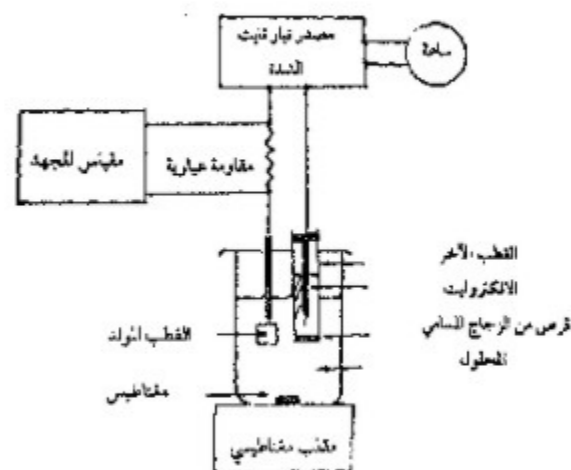


وحيث أنه يوجد قدر زائد من أيونات السيريوم الثلاثي لتأكسد عند المصعد فإن الجهد يبقى ثابتاً تقريباً ولا يرتفع إلى الحد الذي يؤكسد فيه أيون السيريوم الرباعي الماء إلى الأوكسجين (بالرغم من أن هذا التفاعل الجانبي يكون بطيئاً للغاية حتى يمكن إهماله عند التراكيز العالية إلا أنه قد يؤدي إلا خطأ ملحوظ عند التركيزات المنخفضة في الطرق الكولومترية) . هنا ويمكن التعرف على نقطة التكافؤ باستخدام إحدى الدلائل التي تغير نونها أو بالطرق الجهدية .

هذا وقد تتأكسد بعض أيونات الحديدوز مباشرة عند المصعد في المراحل الأولى من التحليل الكهربائي وقبل أن يسود تفاعل تأكسد السيريوم الثلاثي إلى السيريوم الرباعي إلا أن هذا لا يسبب أي خطأ وذلك لأن القياس الكولومتري يعطي تمامًا عدد مكافئات الحديد الثنائي بصرف النظر عن طبيعة التفاعل .

وكثيرًا ما تسمى الطرق الكولومترية غير المباشرة بالمعايرات الكولومترية فيمكن أن تنظر إلى الطريقة التي وصفت على أنها معايرة محلول يحتوي على أيونات الحديد الثنائي بأيونات السيريوم الرباعي والفرق بين هذه المعايرة والمعايرة التقليدية أننا لا نحتاج إلا مساحة أو إلى محلول قياسي من السيريوم في الطرق الكولومترية وما يقاس هنا هو عدد الكولومات التي يتطلبها إتمام التفاعل وهو القيمة المقاسة وذلك بدلاً من حجم المحلول القياسي المستخدم في الطرق التقليدية وتشابه الطريقتان في التعرف على نقطة التكافؤ فقد تكون طرق لونية أو طرق كهربائية سيأتي ذكرها فيما بعد .

ويبين الشكل الآتي مخططاً بسيطاً لجهاز كولومتري يعمل بتيار ثابت الشدة ويمكن أن تستخدم بطارية (45 فولت) متصلة بتيار مستمر يؤخذ من مصدر التيار المتغير عن طريق محول ثابت الجهد .



ويمكن قياس شدة التيار المار في الخلية بواسطة ميللي أميتر إلا أنه لا يعين شدة التيار بدقة ولذلك تقاس شدة التيار بدقة عالية بقياس الجهد على طرفي مقاومة عيارية (100 أوم) بواسطة مقياس جهد خاص، فإذا كان فرق الجهد هو E والمقاومة R فإن شدة التيار تحسب من قانون أوم .

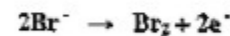
$$i = E / R$$

ويقاس الزمن بواسطة ساعة إيقاف كهربائية دقيقة ولا بد من تشغيل الساعة وبدء التحليل الكهربائي في وقت واحد .

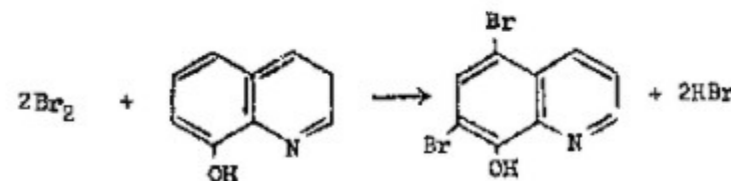
ويتكون انقضب المولد من صفيحة بلاينية لامعة، أما القطب الآخر فقد يتخذ صوراً مختلفة وقد يكون سنك بلاتين منتمح بساق زجاجية توجد داخل إناء زجاجي آخر قاعدته قرص من الزجاج المسامي ويدخله محلول الكتروليتي مناسب. ويقطب المحلول في الخلية وبواسطة مقلب مغناطيسي .

تطبيقات ومزايا الطرق الكولومترية :

ذكرنا من قبل طريقة معايرة الحديد الثنائي بالسيريم الرباعي للمولد كهربائياً ويمكن تقدير عوامل اختزال أخرى أي محلات الحديد الثنائي بطرق مشابهة. ويمكن استخدام البروم الناتج من أكسدة أيون البروميد عند قطب بلاتين في المعايرات الكولومترية للعديد من المواد .



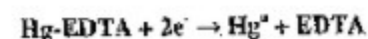
ويعتمد تقدير الزرنيخ الثلاثي والأنتيمون الثلاثي واليورانيوم الرباعي والهيدرازين وغيرها على الأكسدة بواسطة البروم أكسدة تامة. وفي بعض الأحيان يتفاعل البروم مع بعض المواد العضوية كالفينولات تفاعلاً استبدالياً حيث تستبدل ذرات الهيدروجين بذرات البروم ويمكن التمثيل لذلك بمعايرة الأوكسين (8- هيدروكسي كوينولين) كما يلي :



هذا وقد أمكن أيضًا توليد الكلور واليود بطرق كهربائية واستخدامها في تقدير العديد من المواد. وحيث أن الأيون المتولد والذي يستخدم لمعايرة المادة تحت الاختبار يستهلك بمجرد تولده فيمكن أن تجري المعايرات الكولومترية مع مواد على درجة ملحوظة من عدم الاستقرار بحيث لا يمكن استخدامها في المعايرات التقليدية .

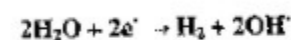
فمثلاً يمكن استخدام أيون الفضة الثنائي المحضر بأكسدة الأيون الأحادي في المعايرة الكولومترية لأيون السيريوم الثلاثي والثناديوم الرباعي وفلزات أخرى، كما أمكن معايرة عوامل مؤكسدة بأيون النحاس الأحادي أي المتراكب المعقد الكلوريميدي للنحاس الأول، CuCl^{2-} وكذلك بأيون التيتانيوم الثلاثي وكلاهما من الأيونات غير المستقرة تحت الظروف العادية .

ويمكن تقدير الكثير من أيونات الفلزات بالمعايرة الكولومترية وذلك بالاختزال المهبلي لمتراكب الزئبق الثنائي مع EDTA أي: $\text{Hg}(\text{II})\text{EDTA}$.



ويستخدم EDTA المتحرر في معايرة أيون الفلز الموجود في العينة المراد تحليلها . ويمكن كذلك إجراء معايرات كولومترية في تقدير الأحماض والقلويات ومن الأمثلة الهامة معايرة كميات صغيرة من حامض ما بأيون الهيدروكسيل المولد كهربائياً ومن مزايا هذه الطريقة أن كمية صغيرة من القلوي تحضر وتقاس بدقة كما إنها تكون خالية من الكاربونات وهو أيون كثيراً ما يلوث المحاليل القلوية المستخدمة في المعايرات العادية .

وفي هذه الطرق يضاف مزيد من بروميد السورديوم أو البوتاسيوم إلى محلول العينة. ويتضمن التضاعل عند المهبط اختزال الماء إلى أيون الهيدروكسيل :



بينما يتأكسد أيون البروميد إلى البروم عند المصعد : $2\text{Br}^- \rightarrow \text{Br}_2 + 2e^-$

هذا وقد أمكن أيضًا معايرة كميات صغيرة من الحماض (1-10 ميلي جرام) معايرة كولومترية في محاليل غير مائية بواسطة هيدروكسيد الأمونيوم رباعي البيوتيل المثولد كهربائيًا .

مزايا الطرق الكولومترية :

ويمكن تلخيص مزايا الطرق الكولومترية في الآتي :

- 1- يمكن أن تستخدم لتقدير كميات ضئيلة للمواد وذلك لإمكانية قياس كل من شدة التيار والزمن بدقة متناهية .
- 2- لا تستدعي استخدام محاليل قياسية إذا علمت درجة كفاءة التيار ويصبح الكولومب هو المعيار الأولي وعندما تكون شدة التيار ثابتة فإن قياس الزمن يساعد في حساب عدد الكولومات بسهولة .
- 3- يمكن استخدام مواد كواشف غير مستقرة كأيون Tl^{3+} أو Ag^{2+} إذ إنها تستهلك في التفاعل بمجرد تولدها .
- 4- يمكن أن تطبق الطرق الأوتوماتيكي على التسحيح الكولومري ويستفاد من ذلك في تسحيح المواد المشعة .

الطرق البولاروجرافية :

البولاروجرافيا هي إحدى الطرق التحليلية وفيها تمتاز وفي أحوال قليلة تؤكسد كميات ضئيلة من المادة كهربائيًا عند قطب الزيتق المنقطر أي النازل بشكل قطرات والذي سيوصف فيما بعد ، وفي هذه الطريقة يقاس تغير التيار المار بالخلية أثناء التحليل الكهربائي بتغير الجهد المتردض عليها .

ويرسم منحني العلاقة بين الجهد والتيار أو تسجل هذه العلاقة بيانيًا بطريقة أوتوماتيكية ، ويتضمن هذا المنحني جزء متبسط مواز تقريبًا للمحور الأفقي وفي هذه المنطقة تتناسب شدة التيار مع درجة تركيز المادة المختزلة أو المؤكسدة التي توجد في المحلول . ويمكن معرفة درجة تركيز المادة من منحنى تقنين مناسب بين العلاقة بين شدة التيار عن المنطقة المنبسطة من المنحني ودرجات تركيز معلومة للمادة المراد تحليلها .

وبالرغم من أن الطريقة البولاروجرافية قد تتعرض لخطأ نسبي كبير نوعاً (+1% أو أكثر) إلا أنها طريقة مفيدة لتحليل تركيزات ضئيلة من المواد تتراوح بين 10^{-8} و 10^{-3} جزيئي، ويمكن أن تستخدم الطريقة لتقدير أيونات غير عضوية قد تترسب إلى الفلز أو قد تترسب إلى أيون آخر ذو تكافؤ أقل كما يمكن أن تستخدم لتقدير العديد من المركبات العضوية. وحيث أن لكل مادة جهد معين تترسب عنده ويختلف عن جهد مادة أخرى فإنه يمكن أن تستخدم الطريقة لتقدير مادة معينة في وجود مواد أخرى .

مقارنة بين الترسيب الكهربائي والبولاروجرافيا :

تهدف طرق التحليل الكهرووزنية إلى ترسيب كمية كبيرة نسبياً من الفلز على القطب بحيث يمكن تعين الزيادة في وزن هذا القطب وفي هذه الطرق تستخدم أقطاب كبيرة وتيار كهربائي في حدود بضعة ميلي أمبيرات. وقد سبق أن أوضحنا العلاقة الآتية للخلية

$$E_{app} = E_{nec} + iR$$

الالكترولية :

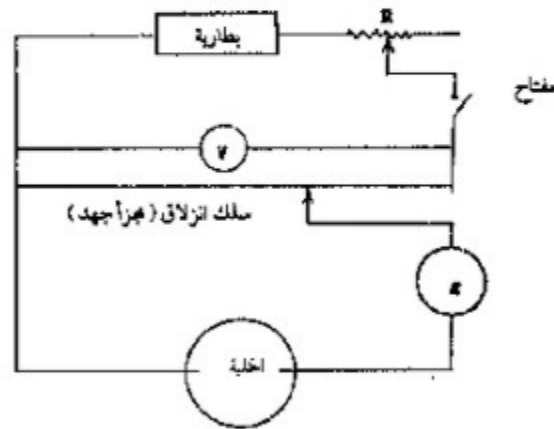
أي أن الجهد المستخدم في هذه الخلية هو الجهد الرجعي ويساوي الفرق بين جهدي القطبين المستخدمين مضافاً إليه فرق الجهد وكذلك الجهد اللازم ضد مقاومة المحلول (iR). ويحسب جهد القطب من معادلة ترنسست إذا كان قطباً انعكاسياً ويعرف الجهد اللازم لبدء التحليل الكهربائي بجهد التحلل وكلما زاد الجهد عن جهد التحلل زادت شدة التيار المار بالخلية حسب قانون أوم ($E = iR$) كما هو مبين بالشكل التالي :



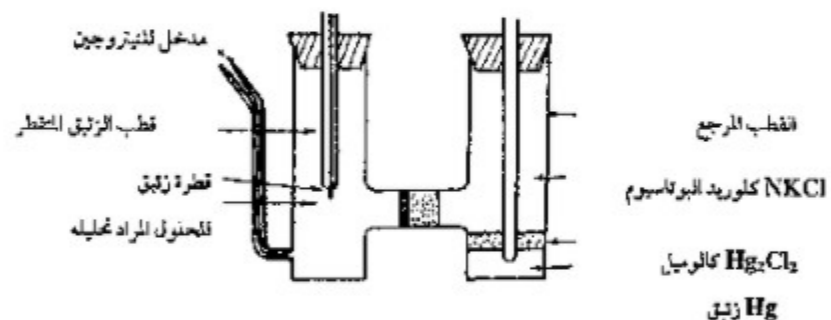
أما في البولارجرافيا فإن التيار المار في الخلية أقل بكثير من التيار المستخدم في عمليات الترسيب الكهربي ويبلغ بضعة ميكروأمبيرات (أمبير = 10^6 ميكرو أمبير) كما أنه لا يتخزل من المادة إلا جزء ضئيل من المادة الأصلية التي تحتزل عند القطب وإذا رسمت العلاقة بين الجهد وشدة التيار فإننا نحصل على منحنى كالمبين بالشكل التالي (ويعرف أحياناً بالبولارجرام) .



ويبين الشكل الآتي الدائرة الكهربية المستخدمة ويمكن تغير الجهد المقروض على الخلية البولارجرافية بتغير المقاومة (R) وتحريك الزاقي على سلك الانزلاق الذي يعمل كمجزء للجهد. أما التيار المار في الخلية فيقاس بالميكروأمبير باستخدام الجلفانومتر (G) .



كما ويبين الشكل التالي خلية بولاروجرافية نموذجية



ويحتوي القطب المرجع وهو غالبًا قطب الكالوميل ، على كمية كبيرة من الصورة المؤكسدة والصورة المختزلة حتى لا يتغير جهده أثناء التحليل الكهربائي ويمكن أن يقال جهد هذا القطب يقاوم أية تغيرات كما يقاوم المحلول المنظم التغيرات في الأس الهيدروجيني .

أما القطب الآخر وهو القطب التحليلي فهو غالبًا قطب الزئبق المنقطر ويتكون من أنبوبة شعرية دقيقة مملوءة بفلز الزئبق، والأنبوبة مفتوحة من أسفلها بحيث ينساب منها الزئبق على هيئة قطرات دقيقة ويمكن التحكم في سرعة انسياب الزئبق بضغط سطح الزئبق في المستودع الذي يغير الضغط على الأنبوبة الشعرية .

هذا ويمكن أيضًا استخدام قطب من البلاتين أو فلز آخر إلا أن فرق جهد فيسندروجين من الزئبق يسمح باستخدام جهود أكثر ساليه من التي تستخدم مع فلز آخر. ومن مزايا قطب الزئبق المنقطر إنه يعرض سطحًا متجددًا باستمرار .

ولابد أن يكون القطب التحليلي صغيرًا جدًا حتى لا يستمر التحليل الكهربائي إلا بقدر ضئيل بحيث تظل درجة تركيز المحلول المراد تحليله ثابتة تقريبًا أثناء إجراء التحليل وهناك سبب آخر لصغر القطب التحليلي وهو إنه سهل الاستقطاب بحيث يمكن أن يتخذ أي جهد مطلوب في حدود فولتين .

تفسير الموجة البولاروجرافية :

عند عمل البولاروجرام يزداد الجهد المفروض تدريجياً بحيث يصبح جهد القطب التحليلي أكثر سالبية ففي أول الأمر عندما يكون جهد القطب التحليلي موجباً بدرجة لا تسمح بحدوث التحليل الكهربائي لا يمر تيار كهربائي محسوس في الخلية إلا أنه في الواقع يمر تيار ضئيل يعرف بالتيار المشبهي وعندما يصل جهد القطب التحليلي إلى الحد الذي يسمح بحدوث التحليل الكهربائي وحدث تفاعل عند هذا القطب غالباً اختزال ، يبدأ التيار الكهربائي في المرور خلال الخلية .

وحيث أن مساحة القطب التحليلي ضئيلة جداً فإن حدوث التفاعل الكهروكيميائي يؤدي إلى سرعة تناقص الأيونات الواردة إلى هذا القطب تناقصاً سريعاً يعكس ما يحدث إذا كان القطب التحليلي كبيراً حيث يتواجد عدد أكبر من الأيونات قرب سطحه فلا تتناقص بالسرعة الكافية ولكي يستمر التفاعل الكهروكيميائي لابد أن ترد الأيونات التي ستختزل من وسط المحلول إلى سطح القطب .

ولنفرض أن السرعة التي تتفاعل بها الأيونات عند سطح القطب هي V_1 وإن السرعة التي ترد بها هذه الأيونات من وسط المحلول إلى سطح القطب هي V_2 فإذا كانت $V_1 < V_2$ فإن درجة تركيز الأيونات عند سطح القطب تظل ثابتة ولا يتغير جهد هذا القطب .

أما إذا كانت $V_2 < V_1$ فإن درجة تركيز الأيونات المتفاعلة بالقرب من سطح القطب تصبح أقل من درجة تركيزها في وسط المحلول مما يؤدي إلى الاستقطاب التركيبي ويصبح جهد القطب أكثر سالبية .

وتوجد ثلاث طرق تصل بواسطتها الأيونات من وسط المحلول إلى قرب سطح القطب وهي (أ) تيارات الحمل الحرارية أو تحريك المحلول (ب) تيار الانتشار (ج) الهجرة الكهروكيميائية للأيونات (وهي التي تحمل التيار الكهربائي) وتصمم الخلية البولاروجرافية بحيث تتمثل الأيونات بطريقة الانتشار وللتغلب على تيارات الحمل التي قد تسبب نقل الأيونات توضع الخلية في حمام مائي ذو درجة حرارة ثابتة .

ويمنع استخدام أي محرك لتحريك المحلول ولتغلب على هجرة الأيونات يضاف إلى المحلول الكتروليت مساعد بحيث لا تختزل أيوناته عند القطب التحليلي وتكون درجة تركيزه مائة مرة تقريباً مثل درجة تركيز المحلول الأصلي وبذلك يحمل التيار أساساً بأيونات هذا الكتروليت ولا يعمل منه إلا كسر ضئيل بواسطة الأيونات التي تختزل عند القطب أي الأيونات المراد تحليلها وبذلك لا ينتقل التيار إلا عن طريق انتشار الأيونات ولذا يعرف هذا التيار بتيار الانتشار .

وتتناسب سرعة انتشار مادة ما مع مدرج التركيز الذي يتم الانتشار خلاله (يقصد بمدرج التركيز الوسط ذو درجات التركيز المتدرجة) ويمكن التعبير عن ذلك كالآتي :

$$\text{تركيز الانتشار} \propto ([A] - [A^{\prime}])$$

حيث نرسم $[A]$ إلى درجة تركيز الأيونات في وسط المحلول و $[A^{\prime}]$ درجة تركيز الأيونات بالقرب من القطب وحيث أن سرعة التفاعل عند القطب تعتمد على سرعة الانتشار وأن شدة التيار المار في الخلية يتناسب مع سرعة التفاعل فإن :

$$\text{شدة التيار} = K([A] - [A^{\prime}]) \text{ حيث } K \text{ مقدار ثابت .}$$

وكلما زاد الجهد المفروض على الخلية عن القوة الدافعة الكهروكيميائية العكسية كلما زادت شدة التيار وكلما تزايد مدرج التركيز في المحلول، وبزيادة الجهد المفروض إلى قيم أكبر (بحيث يصبح جهد القطب التحليلي أكثر سالبية) فإن درجة تركيز الأيونات بالقرب من سطح القطب $[A^{\prime}]$ تقرب من الصفر ويتوسط مدرج تركيزي ثابت، وعلى ذلك يمكن تبسيط المعادلة السابقة كالآتي : تيار الانتشار $(i_a) =$ مقدار ثابت $[A]$

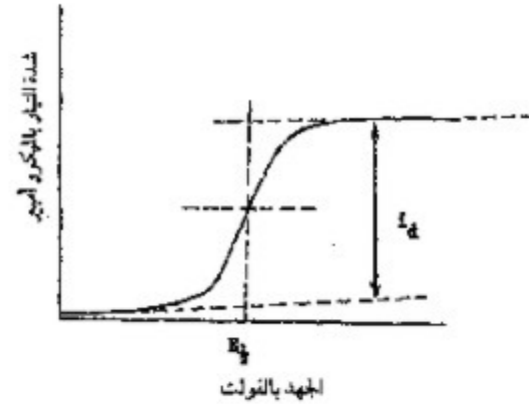
وعلى ذلك يصبح التيار المار هو تيار النهاية وتعتمد قيمته على الخصائص الانتشارية للأيونات وعلى درجة تركيز هذه الأيونات في وسط المحلول، ويحين تيار النهاية هذا المسطح الظاهر في المنحني السابق البولاروجرام Polarogram .

وفي التحليل الكمي بطريقة البولاروجراف ليس من الضروري دائماً أن يرسم المخطط من البداية إذ يمكن أن نختار قيمة للجهد تناظر الجزء المسطح من البولاروجرام، ولإيجاد

درجة تركيز محلول ما لا بد من رسم منحنى يبين العلاقة بين درجات تركيز معلومة وتيسر الانتشار لكل منها .

جهد نصف الموجة :

في البولاروجرافيا تتميز كل مادة من المواد التي تتفاعل عند القطب التحليلي بما يعرف بجهد نصف الموجة ويعرف هذا الجهد بالجهد الذي يكون عنده التيار المار بالخلية نصف تيار الانتشار (i_d). كما يتضح من الشكل الآتي حيث $E_{1/2}$ هي جهد نصف الموجة و i_d تيار الانتشار .



ويلاحظ من الشكل السابق أن التيار المثبت يطرأ بحيث لا يتضمن في قيمة تيار الانتشار .

وترتبط قيمة جهد نصف الموجة - في النظم الانعكاسية - بالجهد القياسي للملغم، E^0 ويختلف جهد نصف الموجة، $E_{1/2}$ عن الجهد القياسي E^0 ويعتمد ذلك على الاختلاف بين معاملي الانتشار للصبغين المؤكسد والمختزل وبين الجدول الآتي بعض جهود نصف الموجة .

الالكتروليت المساعد	جهد نصف الموجة $E_{1/2}$	التفاعل
كلوريد البوتاسيوم، 0.1 جزئي .	0.04 +	$Cu^{2+} \rightarrow Cu$
كلوريد الأمونيوم، 4 جزئي + حامض الهيدروكلوريك جزئي .	0.25 -	$Sn^{4+} \rightarrow Sn^{2+}$
محلون آخر .	0.52 -	
كلوريد البوتاسيوم، 0.1 جزئي .	0.4 -	$Pb^{2+} \rightarrow Pb$
طرطرات الصوديوم، 0.5 جزئي .	0.5 -	$Pb^{2+} \rightarrow Pb$
كلوريد البوتاسيوم، 0.1 جزئي .	0.6 -	$Cd^{2+} \rightarrow Cd$
هيدروكسيد الصوديوم، 1 جزئي .	0.76 -	$Pb^{2+} \rightarrow Pb$
كلوريد البوتاسيوم، 0.1 جزئي .	1.00 -	$Zn^{2+} \rightarrow Zn$
كلوريد البوتاسيوم، 0.01 جزئي .	1.1 -	$Ni^{2+} \rightarrow Ni$
طرطرات الصوديوم، 0.5 جزئي .	1.15 -	$Zn^{2+} \rightarrow Zn$
كلوريد البوتاسيوم، 1 جزئي .	1.51 -	$Mn^{2+} \rightarrow Mn$
هيدروكسيد الصوديوم، 1 جزئي .	1.53 -	$Zn^{2+} \rightarrow Zn$

معادلة الكوفيتشن : Ilkovic equation :

سبق أن بينا أن تيار الانتشار، i_d يتناسب مع درجة تركيز المادة المتفاعلة عند القطب التحليلي وكذلك مع سرعة انتشار هذه المادة من وسط المحلول إلى سطح القطب المذكور. ويتأثر كذلك تيار الانتشار بعدد الإلكترونات المتضمنة في التفاعل الكهروكيميائي وعلى كتلة قطرة الزئبق والوقت الذي يمر بين قطرتين متتاليتين، وتعتبر معادلة الكوفيتشن عن هذه

$$i_d = 706n CD^{1/2} m^{2/3} t^{1/6} \quad \text{كذلك :}$$

حيث :

$i_d =$ أقصى قيمة لتيار الانتشار أثناء تواجد قطرة الزيتيق .

706 = تمثل مجموعة ثوابت ، $n =$ عدد الالكترونات المتضمنة في التفاعل

$C =$ درجة تركيز المواد المتفاعلة مقدرة بالميلي مول / لتر .

$D =$ معامل الانتشار بالسنتيمتر المربع / الثانية .

$m =$ كتلة الزيتيق بالميلي جرام / الثانية .

$t =$ الزمن الذي يمر بين سقوط قطرة وأخرى من قطرات الزيتيق مقلدًا بالثانية .

ويوضح من معادلة الكوفيتشن ضرورة التحكم في هذه المتغيرات من تجربة لأخرى من تجارب التحليل الكمي فإذا تغير قطر الأنبوبة الشعرية لقطب الزيتيق فإن m قد تتغير كما أن ارتفاع صمود الزيتيق في هذا القطب يؤدي إلى تغير قيمة t أضف أنه من الضروري أن تبقى درجة الحرارة ثابتة إذ أن D تعتمد على درجة الحرارة .

والمتبع في الطرق البولاروجرافية هو أن تبقى قيم كل من D و m و t ثابتة دون الحاجة إلى قياس كل منها، ويقاس تيار الانتشار بعناية وتعين درجة تركيز المادة المراد تحليلها بين رسم منحني معايرة باستخدام تراكيز معلومة وقياس i_d لكل منها كما سبق ذكره .

بعض التفاصيل العملية :

1. يجدر بنا الآن أن نتعرض لبعض التفاصيل العملية التي لم نناقش بعد قبل البدء في تقدير المادة البولاروجرافية يجب إزالة الأوكسجين الذائب في المحلول وذلك بإمرار غاز النتروجين في المحلول لمدة خمس عشرة دقيقة قبل أخذ أية قياسات وإزالة الأوكسجين ضروري إذ إنه يسهل اختزاله وتنتشأ موجة بولاروجرافية كثيرًا تكون متداخلة مع موجة المادة المراد تحليلها .
2. ولا بد من إضافة الالكتروليت المساعد بتركيز يبلغ مائة مرة على الأقل مثل تركيز المادة المراد تحليلها والهدف من استخدام تركيز أعلى من الالكتروليت هو تقليل التيار الناشئ من هجرة الأيونات المتفاعلة عند القطب التحليلي إلى أقل قيمة ممكنة بحيث يمكن إهمالها وبذلك يكون التيار المقاس هو تيار الانتشار فقط .

3. ومن الضروري ألا يحتوي الالكتروليت المساعد على أية شوائب يمكن أن تختزل عند القطب التحليلي وكثيراً ما يكون الالكتروليت المساعد منظماً عند أس هيدروجيني معين وقد يحتوي أحياناً على مواد تؤدي إلى تكوين مترابكات (معقدات) .
 4. ومن الممكن جهود الموجة (فتتغير بالتالي الطريقة البولاروجرافية بحيث تصلح لتقدير مادة دون الأخرى) بالاختبار الصحيح للمادة التي تكون المترابك وكذلك باختيار درجة الحموضة المناسبة في الالكتروليت المساعد.
 5. وقد لوحظ أن التيار الخاص بالموجة انبولاروجرافية كثيراً ما يسلك سلوكاً قريباً فيحتاج إلى نهاية عظمى غير عادية قبل أن يصل إلى الجزء المسطح من انبولاروجرام ولتلافي هذا الشذوذ في البولاروجرام يضاف قليل من الجيلاتين أو أحد العوامل من ذوى السطح المنشط وتعرف هذه المواد بمقللات أو مانعات النهاية العظمى .
- وتسجل نتائج القياسات أرتوماتيكياً أحياناً فيظهر البولاروجرام كمنحني متعرج إذا استخدم قطب الزئبق المنقطر ذلك لأن شدة التيار تتردد تدريجياً كبير حجم قطرة الزئبق المتشابهة من طرف الأنودية الشعرية ثم تنخفض شدة التيار فجأة عندما تسقط القطرة من طرف الأنودية ثم تعود شدة التيار إلى الزيادة مرة أخرى عند خروج قطرة أخرى وهكذا .

مدى استخدام الطرق البولاروجرافية :

يتحدد مدى فرق الجهد المستخدم في الطرق البولاروجرافية بالجهد الذي يبدأ عنده تأكسد الفئبق وتراوح قيمته من الجهة السالبة بين 0.2-1.9 فولت بالنسبة لقطب الكالوميل فولت تحسب طبيعة الالكتروليت المستخدم ويمكن استخدام جهود أكثر إيجابية إذا استبدل قطب الزئبق بقطب بلاتيني إلا أنه في هذه الحالة لا يمكن استخدام جهود سالبة بدرجة كافية تسمح بتصاعد الهيدروجين على قطب البلاتين .

بلا حظ أن جهد قطب الزئبق كثيراً ما يعطي قيمته بالنسبة لجهد قطب الكالوميل القياسي ويمكن تحويله إلى جهد مقاساً بالنسبة لجهد قطب الهيدروجين القياسي بسهولة وذلك بإضافة جهد قطب الكالوميل فمثلاً إذا كان جهد قطب الزئبق - 0.500 فولت

بالنسبة لجهود قطب الكالومييل القياسي فإن جهده بالنسبة لقطب أليدروجين القياسي هو
 $-0.500 + 0.246 = 0.254$ فولت (حيث 0.246 فولت هي جهد قطب الكالومييل القياسي) .

وبوجه عام يمكن تقدير مادة ما بولاروجرافيا إذا كان جهد نصف الموجة لها واقعا في
 المدى المذكور من قبل، وبعض المواد تختزل على خطوات فتعطي أكثر من موجة بولاروجرافية.
 ويمكن التمييز بين مادتين أو أكثر من ارتفاع الموجات المتتالية في البولاروجرام بشرط ألا
 تكون الموجات قريبة جدًا من بعضها بحيث لا يقل الجهد بينها عن: 0.2 .

ومن الجدير بالذكر أن نكرر مرة أخرى أن الطرق البولاروجرافية لا تستخدم إلا لتقدير
 كميات صغيرة من المواد في المحلول وأن الخطأ النسبي المحتمل فيها تكون في حدود 1% أو
 أكثر؛ أما المعايير الأمبيرومترية والتي ستذكر فيما بعد فإنها تسمح بتقدير كميات أكبر من
 المواد بدرجة من الدقة تقارن بالمعايير العادية .

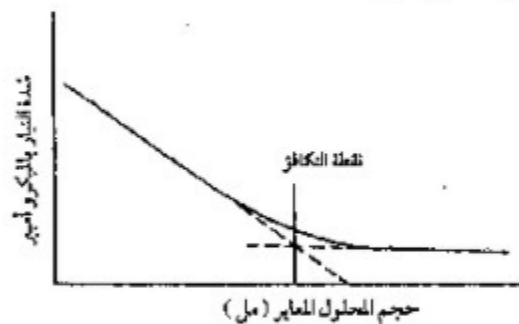
المعايير الأمبيرومترية : Amperometric Titration :

يمكن أن تستخدم طريقة البولاروجرافيا لتعيين نقطة التكافؤ في المعايير التي تتضمن
 مادة قابلة لأن تختزل وفي هذه الطرق يفرض جهد على الخلية الكهروكيميائية يكفي لاختزال
 المادة المراد تحليلها عند القطب التحليلي ويقاس التيار المار في الخلية عند كل إضافة من
 المحلول المستخدم للمعايرة ويرسم العلاقة بين شدة التيار وحجم المحلول المضاف يمكن
 تعيين نقطة التكافؤ .

وتعتبر المعايرة الأمبيرومترية لأيون البزموت Bi^{3+} بمحلول الأثيلين ثنائي الأمين رابع
 خلات الصوديوم، EDTA من أحسن الأمثلة لهذا النوع من التحليل. يعاير البزموت عند
 رأس هيدروجين يتراوح بين 1 و 2 بمحلول EDTA القياسي .

ولا بد أن يضبط جهد القطب التحليلي عند $(0.16-0.20)$ فولت بالنسبة لجهود قطب
 الكالومييل حتى لا تختزل إلا أيونات البزموت Bi^{3+} دون المحلول المعاصر، EDTA أو
 المتراب Bi-EDTA ويلاحظ عند قياس التيار بعد كل إضافة من EDTA إنه يقل تدريجياً
 كلما قلت أيونات البزموت بارتباطها مع EDTA حتى نقطة التكافؤ وعندئذ يتخذ التيار قيمة

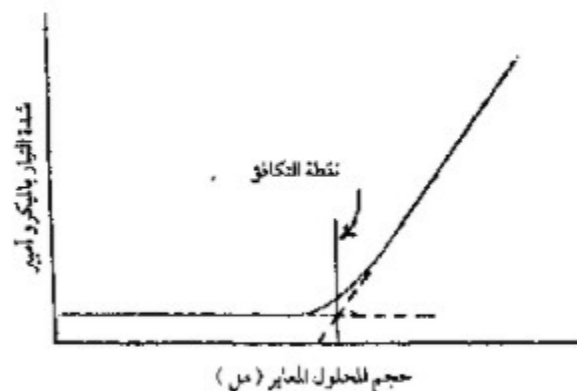
ثابتة ويين الشكل الآتي المنحني الناتج :



معايرة محلول يحتوي على اليزموث Bi^{3+} بمحلول EDTA

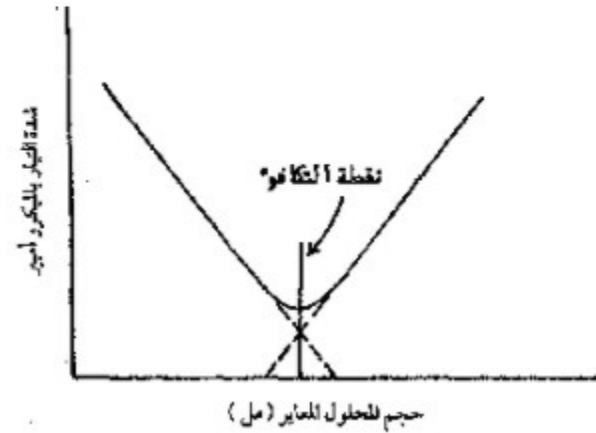
وهناك نوع ثاني من المنحنيات حيث يكون جهد القطب التحليلي مناسباً لاختزال المحلول المعيار بدلاً من المحلول المنجهول كما يوجد نوع ثالث حيث يكون جيد القطب التحليلي مناسباً لاختزال كل من المحلول المعيار والمحلول المنجهول .

ويمثل الشكل الآتي منحنى معايرة المغنيسيوم بمحلول الأوكسين (*oxine*) عند جهد 1.6 فولت، وهو الجهد اللازم لاختزال الأوكسين وعلى ذلك فإن شدة التيار تبقى ثابتة حتى نقطة التكافؤ وعندها يبدأ التيار في الزيادة بسبب اختزال الكمية الزائدة المضافة من المحلول المعيار وهو الأوكسين .



معايرة محلول يحتوي على المغنيسيوم بمحلول الأوكسين عند جهد 1.6 فولت

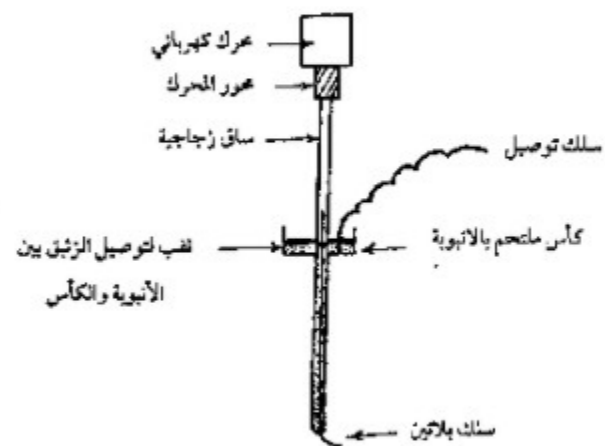
أما معايرة الرصاص بمحلول ثاني كرومات البوتاسيوم عند جهد -0.8 فولت فيصالح لاختزال كل من المحلول المعيار والمحلل المجهول (الرصاص) وهو ما يلاحظ في الشكل التالي إن شدة التيار تتناقص تدريجياً لتتناقص أيونات الرصاص حتى تقطة التكافؤ ثم في الازدياد تدريجياً لتزايد كمية ثاني الكرومات في المحلول .



معايرة الرصاص بمحلول ثاني الكرومات عند جهد -0.8 فولت

يلاحظ من الأشكال السابقة أن منحنيات المعايرة تنحني قليلاً بالقرب من نقطة التكافؤ ويمكن تعيين الأخيرة بسد جزئي للمنحني المستقيمين فتكون نقطة التكافؤ هي نقطة تقاطعها وتعتبر هذه الطريقة من مزايا الطريقة الأميرومترية حيث أنها تعين بدقة نقطة التكافؤ تحت ظروف يتعدر معها تعيينها بدقة بالدلائل اللونية أو بالطرق الجهدية .

والجهاز المستخدم مثل هذا النوع من المعايرات هو في الواقع خلية بولاروجرافية مع الكثير من التبسيط فالجهد المفروض على القطب بلا يتحتم ضبطه بدقة ويمكن أن يزيد أو يقل بمقدار 0.1 فولت كما أنه لا داعي لتثبيت درجة حرارة الحرارة تفسيراً يذكر هنا ولا بد في هذه الطريقة أيضاً من إمرار غاز النيتروجين في الخلية للتخلص من الأوكسجين الذائب وذلك قبل المعايرة وبعد كل إضافة من المحلول المستخدم في المعايرة .



وفي المعايير الأميرومترية يمكن أن يكون الجهد التحليلي هو قطب الزئبق المنتظر ويمكن أن يكون أيضًا قطب البلاتين الكيرومي انسدي يدور في المحلول بواسطة محرك كهربائي . واستخدام هذا القطب يسهل ويسرع عملية انتشار الأيونات فيكون تيار الانتشار الناتج أكبر من التيار الناتج بقطب الزئبق أي أن قطب البلاتين يزيد من حساسية الطريقة فيسمح بتقدير كميات ضئيلة جدًا من المادة المراد تحليلها. ويبين الشكل الآتي قطب البلاتين الميكرومي .

الطرق التي تعتمد على قياس فرق الجهد :

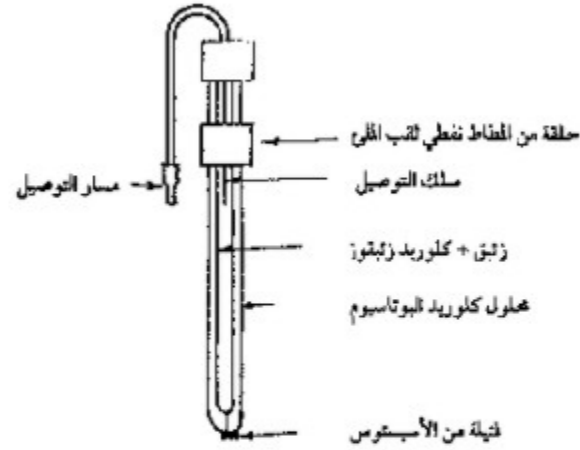
في هذا النوع من التحليل تستخدم خلايا جلفانية يقاس جهدها بمقياس الجهد وتحتوي الخلية على قطبين يعرف أحدهما بالقطب الدليل **Indicator Electrode** ويعرف الآخر بالقطب المرجع **Reference Electrode** وهو عادة قطب الكالوميل وله جهد ثابت .

أما القطب الدليل فيعتمد جهده على درجة تركيز (أو نشاطية) أيون معين دون غيره ولذا تعرف بالأقطاب التخصصية **Ion-Selective Electrodes** وفيها يلي وصف للقطب المرجع وبعض الأقطاب التخصصية واستخداماتها .

(1) قطب الكالوميل :

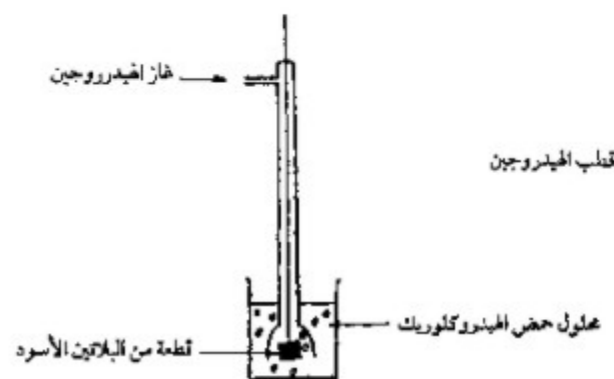
يحتوي هذا القطب على فلز الزئبق وكذلك على عجينة من كلوريد الزئبقوز (الكالوميل) Hg_2Cl_2 وفلز الزئبق وتلامس هذه العجينة عمولاً مائياً من كلوريد البوتاسيوم . ويركب هذا القطب بحيث يعمل محلول كلوريد البوتاسيوم كوصلة ملحية بين القطب والمحلول المغمور فيه القطب . وجهد هذا القطب 0.246 فولت منسويًا إلى جهد قطب الهيدروجين الذي يؤخذ مساويًا للمصفر عندما يكون محلول كلوريد البوتاسيوم مشبعًا .

أما إذا كان المحلول 1.0 جزئي فإن الجهد يكون 0.281 فولت وإذا كان المحلول عشر جزئي فإن الجهد يصبح 0.333 . ويلاحظ أن جهد هذا القطب يتزايد كلما قلت درجة تركيز محلول كلوريد البوتاسيوم . الشكل التالي يوضح نوعًا مستحدثًا من هذه الأقطاب ويتكون من أنبوبة داخلية فيها الزئبق وكلوريد الزئبقوز والسلك الموصل ومحاط بأنبوبة أخرى فيها محلول كلوريد البوتاسيوم الذي يتصل بالمحلول الخارجي بفتيلة من الأمستومس وتوجد حلقة من المطاط قابلة للحركة وتعطي ثقبًا يستخدم لملء القطب .

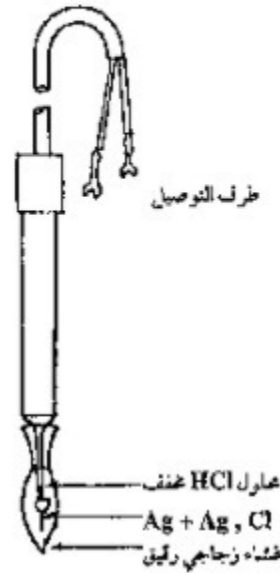


(2) قطب الهيدروجين القياسي :

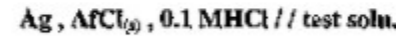
يتكون هذا القطب من محلول حامض (1 جزئي) يمر فيه غاز الهيدروجين تحت ضغط جوي مساوياً إلى جو واحد ولكي يتم التلامس بين الغاز وأيونات الهيدروجين توجد صفيحة من البلاتين الأسود توصل بسلك التوصيل ويؤخذ جهد هذا القطب مساوياً للصفر ويكون هذا القطب قياسياً عندما تكون درجة تركيز أيونات الهيدروجين أو نشاطيتها مساوية إلى واحد جزئي كما بالشكل التالي :

**(3) قطب الزجاج : Glass electrode :**

ويتطلب هذا القطب نوعاً معيناً من الزجاج ذو تركيب كيميائي معين وخواص فيزيائية مناسبة وقد أتضح حديثاً أنه يمكن بتغيير التركيب الكيميائي للزجاج من صنع أقطاب حساسة لأيونات أخرى بخلاف أيون الهيدروجين، فمثلاً يمكن زيادة نسبة الألومينا (Al_2O_3) في الزجاج صنع قطب حساس لأيون الصوديوم كما أنه توجد أقطاب زجاجية يمكن بها قياس درجة تركيز أيون البوتاسيوم أو أيون الفضة. وفي هذه الحالات لا بد من تنظيم درجة حموضة المحلول بحيث لا تزيد درجة تركيز أيون الهيدروجين زيادة ملحوظة . ولاستخدام هذا القطب لا بد أن يوصل بقطب مرجع وتصنع الآن أقطاب مزدوجة تتضمن قطب الزجاج والقطب المرجع ويبين الشكل الآتي أحد هذه الأقطاب .



ويتكون هذا القطب كما بالشكل من قطب مرجع (فضة + كلوريد فضة) مغمور في محلول مخفف من حامض الهيدروكلوريك ويحاط كل ذلك بغشاء زجاجي رقيق من نوع خاص يفصل من محلول الحامض المخفف والمحلل الخارجي المراد قياس درجة تركيز أيون الهيدروجين فيه ويوصف هذا القطب بطريقة مختصرة كالآتي :



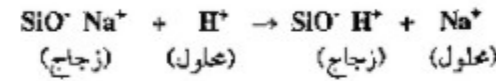
ويرمز الخطان المتوازيان إلى الغشاء الزجاجي . ويلاحظ أن جهد القطب المرجع الداخلي ثابت وينشأ جهد كهربائي على جانبي الغشاء الزجاجي باختلاف درجة تركيز أيونات الهيدروجين على جانبيه .

نظرية قطب الزجاج :

يتكون الزجاج الخاص بهذا القطب من سليكات الصوديوم والألومنيوم أي أنه مركب كيميائي من SiO_2 وقليل من Al_2O_3 ويتميز سطح الزجاج الداخلي والخارجي بأن

كل منها مهدرت (Hydrated) ويحتوي السطح في هذه الحالة على أيونات الصوديوم والهيدروجين مرتبطة ارتباطاً غير وثيق بأيونات السليكات بحيث يمكن أن تتبادل مع أيونات أخرى من محلول ملامس لها .

وعندما يستخدم قطب الزجاج لأول مرة فإنه يغمر في محلول حامض بعض الوقت وعند ذلك تحمل أيونات الهيدروجين محل أيونات الصوديوم في الزجاج ويصبح سطح الزجاج مشبعاً بأيونات الهيدروجين ويصبح بذلك معداً للاستعمال .



وبذلك يمكن اعتبار انسطح الخارجي لقطب الزجاج كمبادل أيوني قابلية لامتناس أيونات الهيدروجين تفوق قابلية لامتناس أيونات الصوديوم وبذلك يصبح حساساً لأيونات الهيدروجين .

وعندما يغمر القطب في المحلول المراد قياس درجة تركيز أيونات الهيدروجين فيه (أي pH) فإن بعض أيونات الهيدروجين من المحلول تدخل إلى السطح المهذرت حيث تكون درجة تركيز أيونات الهيدروجين فيه أقل من درجة تركيزها في المحلول الخارجي .

ولا تدخل الأيونات السالبة لأنها تتنافر مع أيونات السليكات في الزجاج ولا تدخل أيونات الهيدروجين في الزجاج باستمرار إذ أن طبقة أيونات الهيدروجين التي تكونت على انسطح موجبة الشحنة تتنافر مع أيونات الهيدروجين التي تحاول الدخول إلى السطح .

ويلاحظ أيضاً أن سطحي الغشاء الزجاجي مختلفاً الشحنة وذلك لأن المحلول الداخلي يكون أكثر حموضة دائماً من المحلول الخارجي وبذلك يكتسب السطح الداخلي شحنة موجبة تفوق السطح الخارجي ومن هنا الاختلاف في الشحنة ينشأ جهداً للقطب والذي يعتمد على مقدار هذا الفرق .

ونظراً لأن درجة تركيز أيون الهيدروجين في المحلول الداخلي ثابتة فإن الجهد يعتمد على درجة تركيز أيون الهيدروجين في المحلول الخارجي المراد قياسه ويعبر عن الجهد بالمعادلة الآتية :

$$E = K + 0.059 \log [H^+]$$

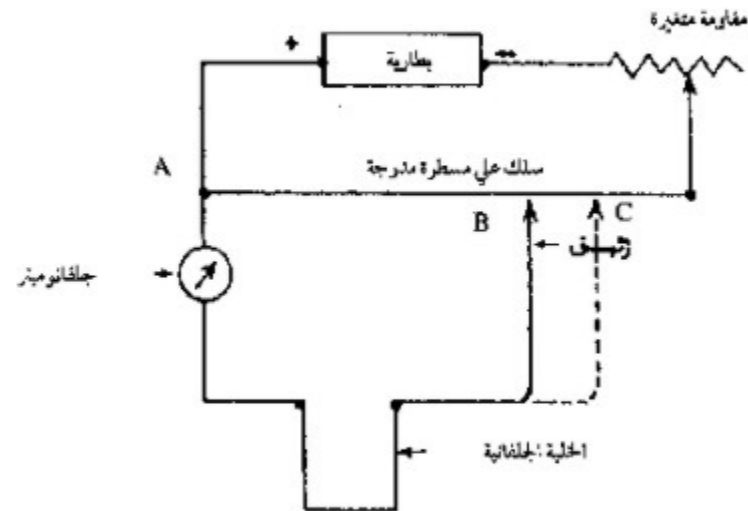
حيث K مقدار ثابت، E هي جهد القطب

$$E = K - 0.059 \text{ pH} \quad \text{أو}$$

الطريقة العملية لقياس الجهد الكهروكيميائي :

إذا اتصل القطب المرجع بالقطب الدليل تكونت خلية جلفانية ونظرًا لأن جهد انقطب المرجع الثابت وأن جهد القطب الدليل يعتمد على تركيب المحلول المراد قياس درجة تركيز أيون معين فيه ، فإن القوة الدافعة الكهروكيميائية للخلية الجلفانية المتكونة تعتمد أيضًا على درجة تركيز الأيون المراد قياس تركيزه في المحلول .

ولا تقاس القوة الدافعة الكهروكيميائية للخلية بالفولتметр، ولكي يحتفظ كل قطب بجهدته فإنه يتحتم أن يقاس فرق الجهد دون أن يسحب من الخلية تيار كهربائي إلا بدرجة ضئيلة ويستخدم لهذا الغرض مقياس الجهد ويمثل الشكل الآتي مخططًا للدائرة الكهروكيميائية المستخدمة .



حيث تعطي البطارية جهداً يمكن تغييره بالمقاومة المتغيرة ويسلط هذا الجهد على السلك كما تعطي الخلية الجلفانية جهداً في اتجاه مضاد وتغيير موضع الزائق على السلك، كما يمكن أن يتساوى جهد الخلية بالجهد المحصور بين نقطتي A ، B وذلك عندما تكون قراءة الجلفانومتر هي الصفر .

ونظراً لانظام السلك فإن فرق الجهد بين أي نقطتين عليه يتناسب مع بعدي هاتين النقطتين. وباستبدال الخلية الجلفانية بخلية أخرى قياسية قوتها الدافعة الكهربائية معلومة بالاضبط (مثل خلية وستون القياسية 1.0186 فولت) يمكن إيجاد موضع جديد للزائق تكون عنده قراءة الجلفانومتر صفراً أيضاً . وبذلك يكون

$$\frac{A B}{A C} = \frac{\text{القوة الدافعة الكهربائية للخلية الجلفانية}}{1.0186}$$

وبذلك يمكن تعيين القوة الدافعة الكهربائية للخلية الجلفانية .

مقياس الأس الهيدروجيني : pH-Meter :

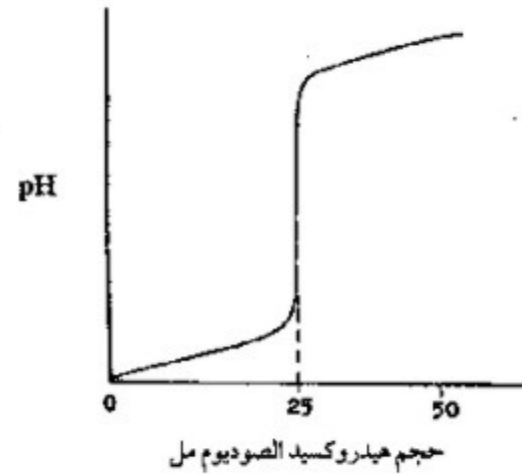
إذا استخدم قطب الزجاج مع قطب الكالوميل كتقطب مرجع أو إذا استخدم القطب المزدوج المتكون من قطب الزجاج مع القطب المرجع والذي سبق وصفه فإنه يمكن قياس الأس الهيدروجيني لمحلول ما بقياس القوة الدافعة الكهربائية للخلية الجلفانية . ونظراً لكبر مقاومة قطب الزجاج (1 - 100 ميا أوم) فلا يصلح قياس الجهد السابق هذا الغرض ولذا يستخدم جهاز ذو دائرة الكترونية مصممة خصيصاً لتستوعب مثل هذه المقاومة الكبيرة ويعرف هذا الجهاز بمقياس الـ pH .

المعايرة الجهدية :

في هذا النوع من المعايير لا يستخدم دليل لوني لمعرفة التكافؤ وإنما تعرف هذه النقطة من التغير المفاجئ في الجهد إذا قيس أثناء المعايرة بعد كل إضافة . فإذا أضيف محلول 0.1 عياري من هيدروكسيد الصوديوم إلى 25 مل من محلول 0.1 عياري من حامض

الهيدروكلوريك مثلاً وغمر قطب الزجاج والقطب المرجع في المحلول وقيس الأس الهيدروجيني بمقياس pH بعد كل إضافة من القلوي .

وبعد ذلك يتم وضع العلاقة بين حجم انقلوي و pH المحلول نحصل على منحنى ميبين بالشكل التالي حيث يتغير الـ pH تغيراً مفاجئاً بعد إضافة 25 مل من محلول القلوي ويمكن من هذا المنحنى معرفة مدى الـ pH الذي تحدث عنده نقطة التكافؤ وبالتالي يمكن اختيار الدليل المناسب لهذه المعايرة .

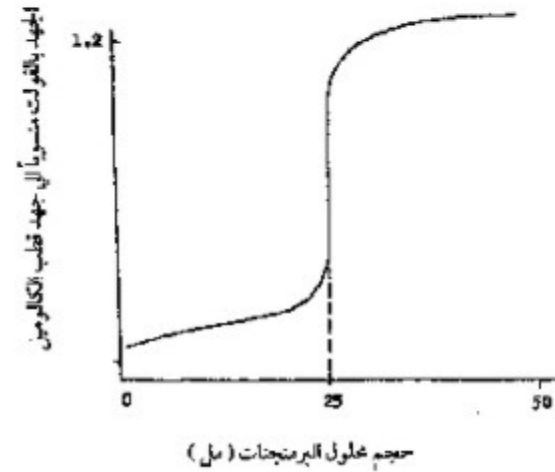


ويستخدم في معايرات التأكسد والاختزال قطب مرجع مثل قطب الكالوميل مع قطب مكون من سلك بلاتين لامع يغمر في المحلول الذي يحتوي على الأيون المؤكسد والمختزل ويتصل بالقطب المرجع بواسطة ملحية .

فإذا أضفنا مثلاً محلول 0.1N من برمنجنات البوتاسيوم تدريجياً إلى 25 من محلول 0.1N من أيونات الحديدوز فإن المحلول يحتوي على بقية أيونات الحديدوز وكذلك أيونات الحديدك التي تكونت بإضافة البرمنجنات ونظراً لأن جهد قطب البلاتين يعتمد على النسبة لكل من أيوني الحديدوز والحديدك كما يتعين من معادلة نرنست :

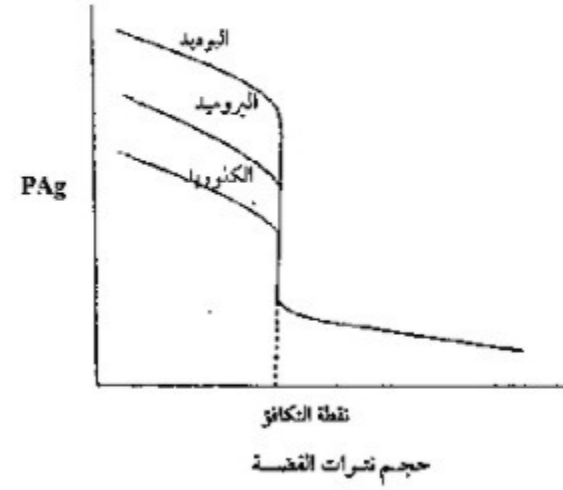
$$E = E_0 + 0.059 \log \frac{Fe^{3+}}{Fe^{2+}}$$

ونلاحظ أن الجهد المقاس باستخدام مقياس الجهد يتغير تدريجيًا أثناء المعايرة ويزيد زيادة مفاجئة عند نقطة التكافؤ ويستفاد من هذا المنحني في الشكل التالي في معرفة الدليل المناسب لمثل هذه المعايرة إذ أن لكل دليل من أدلة التأكسد والاختزال مدى معين من الجهد ويتغير فيه لون الدليل .



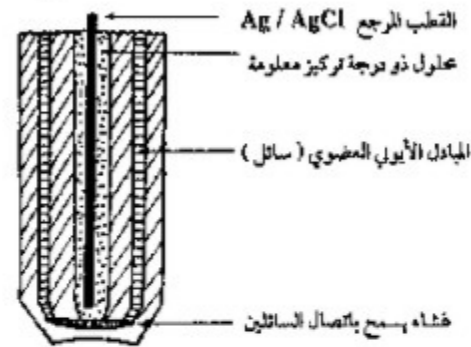
كما يمكن معايرة الهاليدات (الكلوريد والبروميدي واليوديد) وكذلك الثايوسيانيت بمحلول نترات الفضة وفي هذا الحالة يمكن استخدام قطب الفضة وهو القطب الدليل وقطب الكالوميل وهو القطب المرجع .

وحيث أن جهد قطب الفضة يعتمد على درجة تركيز أيونات الفضة في المحلول فعند إضافة نترات الفضة إلى المحلول يبقى الجهد ثابتاً تقريباً حتى تقترب من نقطة التكافؤ فيرتفع ارتفاعاً مفاجئاً ، وتعين نقطة التكافؤ من رسم المنحني بين حجم نترات الفضة المضاف وقيمة pAg (أي $-\log [Ag^+]$) والتي يمكن حسابها من قيمة الجهد المقاس . ويبين الشكل الآتي منحنيات المعايرة الجهدية المذكورة .



الأقطاب ذات الغشاء السائل :

تمثل هذه الأقطاب نوعاً من الأقطاب المتخصصة وتصنع غالباً مزيجاً من مادة أي تحتوي أيضاً على قطب مرجع بداخلها وبين الشكل الآتي أحد هذه الأقطاب .



ويتكون من قطب مرجع في الداخل مغمور في محلول ذو تركيز معلوم وبدلاً من الغشاء الزجاجي الرقيق في قطب الزجاج يوجد غشاء رقيق مكون من بوليمر عضوي مشبع بسائل له خواص التبادل الأيوني ومذاب في مذيب عضوي غير قابل للامتزاج بالماء .

ويختار المبادل الأيوني العضوي السائل بحيث يكون له ميل لامتناس أيون معين أكثر من أي أيون آخر فيصبح متخصصاً لقياس درجة تركيز هذا الأيون وقد تكون هذه الأقطاب متخصصة بالنسبة للكاثيون أو بالنسبة للأيون مثل قطب النترات أو قطب البيروكلورات .

بعض تطبيقات الأقطاب المتخصصة :

بالرغم من أن استخدام هذه الأقطاب يعتبر من الطرق المستحدثة فإنها تجود مجالات متعددة يمكن أن نقيدها فيها ونذكر منها على سبيل المثال :

- 1- يستخدم قطب الفلوريد المتخصص في تعيين درجة تركيز هذا الأيون في الماء المعالج بفلوريد الصوديوم وفي الهواء والعظام والأنسجة والدم ومعالجين الأسنان والصخور الفوسفاتية وغيرها حيث يوجد هذا الأيون بكميات ضئيلة .
- 2- للكشف عن الأيونات في السوائل التي تندفق باستمرار من المستودعات الصناعية ويمكن باستخدام عدة أقطاب التعرف على التغيرات التي تحدث في درجة تركيز هذه الأيونات من وقت لآخر .
- 3- قياس درجة تركيز الكالسيوم في عينات بيولوجية لا يزيد حجمها عن 0.2 مل .

الجهود القياسية : Formal Potentials :

لقد أشرنا إلى أنه من المعتاد أن نعروض بالتراكيز المولارية عن نشاطية الألكتروليت الذائب ، وإن هذا الافتراض قد يؤدي أحياناً إلى خطأ كبير خصوصاً في تلك المحاليل التي تحتوي على تراكيز عالية لأيونات ذوات شحنة عالية .

مثلاً أننا نعبر عن جهد المزدوج التأكسدي الاختزالي سيريك - سيروس Ce^{IV} / Ce^{III} باستعمال معادلة نرنست .

$$E = E^{\circ} - 0.59 \log \frac{[Ce^{3+}]}{[Ce^{4+}]}$$

ويظهر من المعادلة بأن الجهد لا يعتمد على طبيعة وتركيز الألكتروليتات الأخرى في المحلول، وفي الواقع وجد أن قيمة E° تتغير من 1.23 فولت في محلول 1M HCl إلى +1.7

فولت في محلول $1M HClO_4$ وتتغير أيضًا بالنسبة كل تركيز من تراكيز الحامض ولقد وجد نفس التأثير مع أنظمة كثيرة أخرى .

كما أن جهد نظام الحديدك - حديدوز هو 0.700 فولت في محلول $1M HCl$ و 0.732 فولت في محلول $1M HClO_4$ ويوجد سببان لهذا السلوك أولهما أن معاملات النشاطية للأيونات البسيطة أي غير المعقدة ، تتغير بتغير الألكتروليت في المحلول ولذا فإنه يجب علينا أن نكتب المعادلة السابقة كما يلي :

$$E = E^{\circ} - 0.059 \log \frac{a_{Ce^{3+}}}{a_{Ce^{4+}}}$$

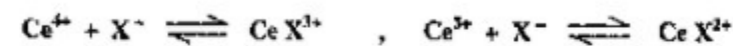
$$= E^{\circ} - 0.059 \log \frac{\gamma_{Ce^{3+}} [Ce^{3+}]}{\gamma_{Ce^{4+}} [Ce^{4+}]}$$

$$E = E^{\circ} - 0.059 \log \frac{\gamma_{Ce^{3+}}}{\gamma_{Ce^{4+}}} - 0.059 \log \frac{[Ce^{3+}]}{[Ce^{4+}]}$$

$$E = E^{\circ}_r - 0.059 \log \frac{[Ce^{3+}]}{[Ce^{4+}]}$$

و E°_r هي عبارة عن E° عند وحدة التراكيز للأيونات غير المعقدة وتسمى بالجهد الفوري عمالي للمزدوج التأكسدي الاختزالي. ويتغير الجهد الفوري عمالي بتغير القوة الأيونية للمحلول وذلك لأن الأخير يؤثر على المعاملات النشاطية وهو يتضمن أيضًا أي جهد يعود للوصلة السائلة بين نصفي التفاعل .

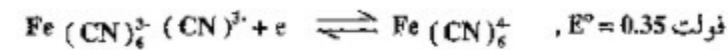
والتسبب الثاني لهذا السلوك الجهدي هو حدوث تفاعلات مثل تكوين معقد أو تحلل مائي مما يؤدي إلى التأثير على تراكيز الأيونات وبالتالي إلى التبدل في الجهد. فمن المعلوم أن أيونات السيريك والسيروز تكون معقدات مع الأيونات كما هو موضح في المعادلة .



حيث تمثل X^{-} الأنيونات .

وإن مدى تكوين المعقدات ليس واحداً عادة إذ أن ثوابت التكوين لمعقدات السيريك وائسروز ليست متساوية. ولذا فإن المنحرف المحضر بإذابة عدد متساوي من المولات من كل من أملاح السيريك وأملاح السروز في حامض الهيدروكلوريك ليس فيه تراكيز متساوية من كل من أيونات السيريك والسروز البسيطة .

كما أن تراكيز الأيونات البسيطة أيضاً تكون مختلفة عن تلك الحادثة عن إذابة هذه الأملاح في حامض الكبريتيك أو حامض النتريك. والمثال الآخر عن تأثير الوسط على الجهد هو مزدوج فيروسيانيد - فيرسيانيد .



إن جهد النظام المحتوي على تراكيز فورمالية متساوية من كل من الأيونين يتغير بتغير تركيز HCl كما يلي :

حيث نجد في	1M HCl	الجهد يساوي	0.71 فولت
وفي	0.1M HCl	الجهد يساوي	0.56 فولت
بينما في	0.01M HCl	الجهد يساوي	0.48 فولت

إن كلاً من هذين الأيونين يرتبط مع أيونات الهيدروجين ليكونا أحماض ، ولكن أحماض الهيدروفيروسيانيد تكون أضعف من أحماض الهيدروفيرسيانيد وهكذا فإنه كلما يزداد تركيز الهيدروجين، ينحرف التوازن السابق إلى اليمين ويزداد الجهد . ومن الواضح أنه حتى لو كان الجهد القياسي معروف، فإن استعمال قيمته هذه يكون خطأ بالنسبة لمحلول يحتوي على تراكيز عالية من الألكتروليتات .

ويعرف الجهد الفورمالي بأنه ذلك الجهد الذي يظهره مزدوج تأكسدي - اختزالي ، تركيز كل مادة متفاعلة منه تساوي واحداً فورمالياً (أو مولارياً) وتكون تراكيز المكونات الأخرى في المحلول مخصصة فمثلاً القيم المذكورة في أعلاه لمزدوج الفيروسيانيد - فيرسيانيد ومزدوج السيريك - سروز هي عبارة عن جهودها انفرمالية .

كما أن الجهود الفوقمالية تعطي نتائج أكثر اتفاناً مع التجربة، مما تعطيه الجهود القياسية وذلك لأن التسجيلات تجري في محاليل عالية التركيز. وإنه غالباً ما يصعب قياس الجهود القياسية وكثيراً ما قيم هذه الجهود الموجودة في الكتب هي في الحقيقة قيم فورمالية .

الأسئلة

- 1- عرف المهبط والمصعد من حيث التفاعل الذي يحدث عند كل منهما . وبين أيهما يعتبر القطب السالب من الخلية الجلفانية ؟ وما هو القطب السالب في الخلية الالكترونية ؟
- 2- عرف كل مما يأتي :
(أ) القوة الدافعة الكهربائية المرجعة (ب) الاستقطاب (ج) فرق الجهد .
- 3- اشرح ما المقصود بالاستقطاب التركيزي وكيف يتأثر بتقليب المحلول ؟
- 4- حلل الآتي :
أ- يمكن اختزال الزنك من الوسط الحمضي عند المهبط الزئبقي وليس عند مهبط بلاتيني .
ب- يمكن ترسيب الزنك كميًا عند مهبط بلاتيني من محلول قلوي .
- 5- احسب الزمن اللازم لترسيب 400 ميلي جرام من النحاس بالتحليل الكهربائي لمحلول حامضي من كبريتات النحاس باستخدام تيار 4.00 أمبير . افترض أن كفاءة التيار 50% فقط .
- 6- أذكر مزايا الطرق الكولومترية للتحليل إذا قورنت بطرق الترسيب الكهربائي .
- 7- اشرح السبب في إضافة السيريوم الثلاثي في التحليل الكولومري للحديد الثنائي باستخدام تيار ثابت الشدة .
- 8- اقترح طريقة لتقدير الحديد الثلاثي بالطريقة الكولومترية باستخدام تيار ثابت الشدة . كيف يمكن معرفة نقطة النهاية في هذه الطريقة ؟

- 9- قدرت عينة بها حامض اللكتيك $\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{COOH}$ بواسطة أيون الهيدروكسيل المولد كولومترياً باستخدام تيار ثابت الشدة مقداره 19.3 ميلي أمبير واستغرق ذلك دقيقتان و 21.4 ثانية . احسب عدد ميليجرامات الحامض في العينة مفترضاً كفاءة 100% للتيار .
- 10- اشرح السبب في وصول التيار إلى نهاية ثابتة في الطرق البولاروجرافية . ثم أذكر بعض العوامل التي تحدد القيمة الفعلية لتيار النهاية .
- 11- اشرح وظائف الألكتروليت المساعد المستخدم في البولاروجرافيا . أذكر بعض الشروط الراجب توافرها في هذا الألكتروليت .
- 12- فارق بين الطرق البولاروجرافيا والمعايرة الأمرومترية كطرق للتحليل الكمي .
- 13- صف مقياس الجهد العادي وطريقة استخدامه لقياس القوة الدافعة الكهربائية لخلية جلفانية .
- 14- عرف القطب المرجع والقطب الدليل مثل لكل منهما مع اسم القطب في كل حالة .
- 15- اكتب نبذة عن الأقطاب المتخصصة والمجالات التي تستخدم منها .
- 16- صف كيف يتأثر جهد قطب الزجاج بالتغير في درجة تركيز أيونات الهيدروجين من السائل الذي موضع فيه القطب .
- 17- ما فائدة المعايير الجهدية ؟ صف طريقة رسم منحنى المعايرة بهذه الطريقة عند معايرة حامض الهيدروكلوريك بمحلول هيدروكسيد الصوديوم ؟
- 18- قارن بين قطب الزجاج والقطب ذو الغشاء السائل مع الرسم .

الباب التاسع :

التآكل Corrosion

مقدمة :

العوامل التي تؤثر في تآكل المعادن

التآكل الكيميائي المباشر

المجموعة الأولى

المجموعة الثانية

التآكل الكيميائي غير المباشر

التآكل المصحوب بتحرير غاز الهيدروجين

أ- محلول صلب

ب- مزيج غير متجانس

ج- تكون الشوائب

التآكل بفعل تناقل الأوكسجين

تآكل القطب الموجب

تكوين جذر الهيدروكسيل عند القطب الموجب

التآكل في الوسط المتعادل

التآكل والإجهاد الميكانيكي

التآكل الكلاسي

التآكل بفعل التصادم

وقاية المعادن من التآكل

مانعات التآكل

- 1- مانعات القطب الموجب
 - 2- مانعات القطب السالب
 - وقاية القطب السالب والموجب
 - 1- القطب الجلفاني
 - 2- التيار الخارجي
 - مانعات التآكل الشائعة
 - 1- القواعد
 - 2- الكرومات
 - المواد العضوية
 - الأغشية الواقية
 - أ- المعالجات الفيزيائية
 - ب- المعالجات الكيميائية
 - أنواع الأغشية الواقية من التآكل
 - أ- الأغشية الأوكسيدية
 - ب- الأغشية القوسفانيسية
 - ج- الأغشية الصباغية
 - المواد الصباغية لمنع التآكل
 - النوع الأول
 - النوع الثاني
 - د- الأغشية المعدنية
 - 1- طريقة الجلفنة
 - 2- طريقة التغطية بالقصدير
 - 3- طريقة الطلاء الكهربائي
 - مانعات التآكل المؤقتة
- " الأمثلة "

الباب التاسع :

التآكل Corrosion

مقدمة :

تتواجد غالبية المعادن في الطبيعة على هيئة الأكاسيد أو الكبريتيدات في حين تتواجد قلة منها في حالة حرة. ويرجع ذلك إلى ميل المعادن للاتحاد مع عناصر أخرى مكونة مركبات أكثر ثباتية. ويمكن تفسير التآكل على أساس هذه الظاهرة .

وتعتبر ظاهرة التآكل في مجال الصناعات الكيميائية من أخطر المشاكل وهي تنجم عن جملة من التفاعلات الكيميائية وتسمى التآكل الكيميائي أو تنجم عن جملة من التأثيرات الفيزيائية وتسمى التآكل الفيزيائي Erosion ففي التآكل الكيميائي تتحول المعادن عند سطوحها الداخلية والخارجية تدريجياً إلى مركبات هشة مما يسبب نخرًا مستمرًا .

وفي التآكل الفيزيائي تفقد المعادن تدريجياً جزءاً منها عند سطوحها نتيجة الاحتكاك المباشر مع الجسيمات الصلبة المتحركة الملامسة لها. ويحدث التآكل الكيميائي تحت جميع الظروف الصناعية ولكن بدرجات متفاوتة ويعتمد على نوع المعدن وطبيعة المواد الداخلة في التصنيع ودرجة الحرارة والضغط وغيرها .

ومن أهم المعادن التي تستعمل في بناء معدات المفاعلات والخزانات والأنابيب وغيرها في الحديد والألمنيوم والنحاس والنيكل أو سبائكها. وتعاني هذه المعادن ظاهرة التآكل الكيميائي بفعل الماء أو الأحماض أو القواعد أو محاليل الأملاح أو الأوكسجين أو الهالوجينات ونتيجة حدوث تشققات أو ثقوب فيها نسب تلفها .

وتحدث عمليات التآكل الكيميائي بالاتحاد المباشر بين المعدن وبعض العناصر مثل الأوكسجين والهالوجينات والكبريت وتسمى أحياناً بالتآكل الجفاف للمعادن أو تحدث عمليات التآكل الكيميائي بصورة غير مباشرة وذلك بتحويل المعدن تدريجياً إلى أيوناته بفعل تأثير التيار الكهربائي المتولد من تلامس سطح المعدن مع الرصع السائل ويسمى هذا النوع بالتآكل غير المباشر أو التآكل الرطب .

وللأهمية البالغة لموضوع التآكل في الصناعات الكيميائية فستتطرق إلى بعض النظريات العامة لتوضيح مفاهيم التآكل ومسبباته ومن ثم محاولة التغلب عليه أو الحد من انتشاره .

العوامل التي تؤثر في تآكل المعادن :

ومن أهم العوامل التي تؤثر في تآكل المعادن هي :

- 1- الجهد الكهروكيميائي **Electrochemical Potential** لتأكسد المعدن .
- 2- وجود معدن أو مادة أخرى تعمل كقطب سالب .
- 3- الفرق في الجهد الكهربائي **Over Potential** للمعدن .
- 4- نقاوة المعدن .
- 5- المساحة النسبية لسطح المعدن .
- 6- الظروف الفيزيائية للمعدن .
- 7- الحجم النسبي لذرات المعدن وأوكسيده .
- 8- قابلية ذوبان المواد الناتجة من عمليات التآكل .

ومن أهم الظروف الفيزيائية والكيميائية المسببة للتآكل هي :

- 1- وجود الرطوبة .
- 2- الدالة اهيدروجينية **pH** (طبيعة وسط التفاعل) .
- 3- وجود انغازات المسببة للتآكل كالأوكسجين والهالوجينات .
- 4- تركيز أيونات المعدن .
- 5- نوعية الأيونات السالبة والموجبة الموجودة في المحيط .

- 6- درجة حرارة المحيط .
 7- قابلية المحيط للتوصيل الكهربائي .
 8- وجود مانعًا للتآكل أو عدم وجودها .

التآكل الكيميائي المباشر :

ويسمى التآكل في الجو الجاف Carrosion in Dry Atmosphere حيث تظهر بعض المعادن عند درجات الحرارة العادية مقاومة للتآكل في الجو الجاف. فالكروم والنيكل وحتى الحديد والنفولاذ تبقى سطوحها محافظة على لمعانها في غياب الرطوبة. غير أنه في أغلب الأحيان عند إجراء اختبار دقيق لسطوحها تبين وجود غشاء رقيق جدًا من الأوكسيد سمكه عدة ذرات فقط. (حوالي 100 وحدة انجستروم) وبالرغم من كون هذا الغشاء غير مرئي إلا أنه يمكن تعيين وزنه معملياً .

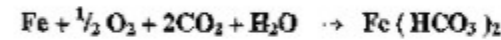
وبهذا فإن التآكل الجاف يحدث نتيجة تعرض المعدن لتفاعلات كيميائية مباشرة ويتحول عندها المعدن تحت ظروف خاصة تدريجياً إلى مركبات قد تكون صلبة وعلى شكل طبقة رقيقة تغطي سطح المعدن وتحميه من استمرار التفاعل .

وقد تكون هذه المركبات على شكل سائل متطاير يزال بمجرد تكوينه ويستمر التفاعل. مثلاً يتفاعل الكلور أو اليود مع الفضة مكوناً طبقة رقيقة من كلوريد الفضة أو يوديد الفضة تحمي معدن الفضة من استمرار التآكل. ويتفاعل غاز الكلور الجاف مع الحديد مكوناً كلوريد الحديد الصلب على شكل طبقة رقيقة تحمي الحديد من التآكل .

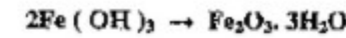
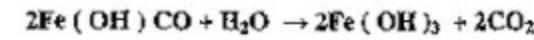
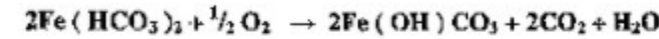
بينما يتفاعل القصدير مع غاز الكلور الجاف مكوناً كلوريد القصدير وهو مادة سائلة يسهل إزالتها مع استمرار التفاعل ليتحول القصدير بالكامل إلى كلوريد. ويعتبر تأكسد المعادن من أهم أنواع التآكل الكيميائي المباشر حيث يتحد المعدن مع الأوكسجين مكوناً أوكسيد المعدن .

وتحدث الأكسدة في الظروف الجوية العادية ببطء شديد غير أن عملية الأكسدة وسرعتها تزداد بازدياد درجة الحرارة. وتعتبر جميع المعادن عدا الفضة والذهب والبلاتين عند درجات الحرارة الاعادية قابلة للأكسدة .

ومن الأمثلة الشائعة للأكسدة المباشرة هي تكوين صدأ الحديد. أن صدأ الحديد عبارة عن أكسيد الحديد المائي $Fe_2O_3 \cdot xH_2O$ وقد ثبت أن تكوين الصدأ ناتج عن الفعل المستمر للأوكسجين في وجود بخار الماء وغاز ثنائي أكسيد الكربون حسب المعادلات الكيميائية التالية :



وتتأكسد بيكرويونات الحديدوز بعد ذلك إلى ملح الحديدك القاعدي ومن ثم إلى أكسيد الحديد المائي وغاز ثنائي أكسيد الكربون حسب المعادلات التالية :



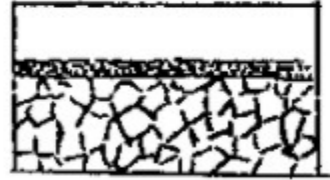
والدليل على صحة سير التفاعل الكيميائي بهذا الشكل هو احتواء صدأ الحديد دائماً على نسبة من بيكرويونات الحديدوز والحديدك إضافة إلى أكسيد الحديدك وتفسير ميكانيكية الأكسدة في هذا المجال توجد نظريات متعددة ومنها كيف يتحد الأوكسجين مع المعدن .

ويمكن اعتبار تركيب المعدن على أنه ترتيب من أيونات مشحونة بشحنات موجبة ومغمورة في سحابة من الإلكترونات. تشارك ذرة المعدن في تكوين السحابة الالكترونية بالكثرون واحد أو أكثر من الكثرونات التكافؤ الواقعة في المدار الخارجي أي الإلكترونات الحرة . وتنفصل هذه الإلكترونات عن ذراتها حيث تتحرك بحرية ضمن بلورة المعدن، ولوجودها تأثير على بعض خواص المعدن كالتوصيل الجيد للحرارة والكهرباء .

وقد يمتز غاز الأوكسجين بسرعة على سطح المعدن بفعل التجاذب الموجود بين جزيئات الأوكسجين وذرات المعدن وتتكون طبقة من الغاز يسمك ذرات أو أيونات نشطة تنتشر خلال الشبكية البلورية للمعدن مكونة شبكات بلورية من الأوكسيد في نقاط مبعثرة ومتباعدة على سطح المعدن أولاً وتستمر عملية الأكسدة لتشمل سطح المعدن كلياً مكونة طبقة رقيقة من الأوكسيد .

وقد يعمل الامتزاز على زيادة سرعة التفاعل الكيميائي وهو يساعد على تقارب جزيئات الغاز على سطح المعدن. والتصاق الجزيئات الممتزة على السطح وفي مواقع تحدها الطبيعة التركيبية والشكل الهندسي للمعدن. وبما أن التفاعل يحدث على السطح فإن سرعة التفاعل تزداد بزيادة المساحة السطحية للمعدن المعرض للجو.

ويبين في الشكل الثاني طبقة الأوكسيد المتكونة وتغلغلها خلال بلورات المعدن.



الطبقة الأوكسيدية وتغلغلها بين بلورات المعدن

وتكون هذه العملية عند الدرجات الحرارية العادية بطيئة جدًا وتزداد بارتفاع درجة الحرارة. وهي تؤثر على سمك الطبقة الأوكسيدية وتنافذ أيونات المعدن من الداخل خلال طبقة الأوكسيد إلى السطح واتحادها مع الأوكسجين وذلك طبقًا للنظرية الأيونية للأكسدة.

ويعتمد نمو الأوكسيد على العيوب الموجودة في غشاء الأوكسيد. فعند تسخين النحاس فإن غشاء الأوكسيد المتكون أولاً ينمو بسبب انتقال أيون النحاسوز من المعدن إلى السطح خلال طبقة الأوكسيد مستغلًا الأماكن الخالية. وعند السطح تجذب أيونات الأوكسيد وبواسطة الإلكترونات المتواجدة عند السطح والناجمة من التبادل بين أيونات النحاسوز والنحاسيك.

وينمو غشاء أوكسيد الحديد من انتقال أيونات الأوكسيد خلال طبقة الأوكسيد من السطح إلى المعدن مستغلًا الفراغات الناتجة عن النقص في الأيونات السالبة. لذلك فإن سرعة تآكل الجو الجاف تعتمد اعتمادًا مباشرًا على خاصية التوصيل الأيوني الإلكتروني للأوكسيد.

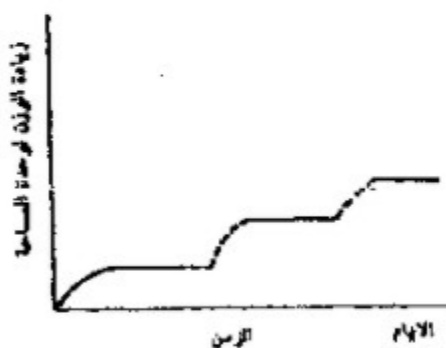
وعاليًا ما تكون التراكيب الأيونية غير منتظمة وكما في أيونات النحاسوز فنسبة أيونات النحاسوز إلى أيونات الأوكسيد (O^{2-}) في أوكسيد النحاسوز في الصيغة Cu_2O هي 2 : 1

وأن بعض المواضع في التركيب والتي يجب أن تشغلها أيونات النحاسوز هي في الحقيقة خالية ويقال عن الأوكسيد أنه غير متوازن في النسيبة النسبية Non - Stoichiometric وللحفاظ على التعادل الكهربائي الكلي يجب أن تتحول بعض أيونات النحاسوز Cu^{+} إلى أيونات النحاسيك Cu^{++} ثنائية الشحنة بحيث يتواجد أيون النحاسيك في موضعه كأينون خالي .

وتلعب درجة الحرارة دورًا بارزًا في تكوين طبقة الأوكسيد وسمكها. فإذا كان سمك طبقة الأوكسيد أقل من 50 نانجستروم. فإن فعل جهد التلامس بين المعدن والأوكسجين الممتز يؤدي إلى تكوين مجال كهربائي قوي ويؤدي بدوره إلى زيادة سرعة تنافذ أيونات المعدن إلى سطحه وأكسدته مما يزيد من سمك طبقة الأوكسيد .

أما في حالة سمك طبقة الأوكسيد أكثر من 50 نانجسترون. فإن تنافذ أيونات المعدن يعتمد اعتمادًا كليًا على درجة الحرارة ويزداد سمك الطبقة الأوكسيدية بارتفاع درجة الحرارة ويستمر التفاعل إلى أن يتحول المعدن بكامله إلى أوكسيد .

وتعتمد سرعة التأكسد اعتمادًا مباشرًا على خاصيته التوصيل الأيوني والالكتروني. مثلاً يعتبر أوكسيد الكروميك مقارنًا جيدًا للتآكل. إذ يكون غشاءً واقياً له ثبوته عالية. ويكون أوكسيد الألمنيوم غشاءً واقياً يحمي المعدن من التآكل ولا توجد احتمالات حدوث عيوب في الغشاء الواقية. ويوضح الشكل التالي العلاقة بين زيادة وزن الغشاء الواقية (الأوكسيد) لوحدة المساحة وحدة تعرض المعدن للجو .



ف عند تعرض المعدن للجو تحدث زيادة سريعة في وزن الأوكسيد عند وحدة السطح. وتستمر هذه الزيادة إلى أن يتغطى السطح بالأوكسيد بصورة عامة. ويتخذ الخط البياني بعد ذلك وضعاً أفقياً ولا تحدث زيادة في الوزن لفترة طويلة. كما تشير الخطوط المتقطعة في الخط البياني إلى حدوث تشققات في غشاء الأوكسيد مما يؤدي إلى زيادة قليلة في لوزن.

وفي بعض المناطق الصناعية التي يتواجد فيها غاز SO_2 في الهواء بنسبة أكثر من النسبة العادية يصبح تكوين الطبقة السطحية أكثر تعقيداً وهي تحتوي على العديد من العناصر. ويستعمل الألمنيوم والنحاس والرصاص كمواد إنشائية خاصة للتسقيف، إذ يتكون غشاء من الأوكسيد على سطح المعدن يقيه من التآكل.

وتختلف الطبيعة التركيبية باختلاف المعدن. مثلاً يتكون غشاء الألمنيوم من الأوكسيد النقي، بينما يتكون غشاء الرصاص من الكربونات القاعدية. أما غشاء النحاس الأخضر فيتكون من كبريتات النحاس القاعدية أو كلوريد النحاس القاعدية في المناطق القريبة من البحر.

المجموعة الأولى :

تشمل المعادن القاعدية والترابية القاعدية أي مجموعة المعادن الخفيفة ما عدا الألمنيوم مثل الصوديوم والبوتاسيوم والمغنسيوم. يتصف ويتميز أوكسيد هذه المجموعة بأن حجمه أقل من حجم المعدن الذي تكون منه. لذلك تكون طبقة الأوكسيد المتكونة هشة ومسامية تسمح بانتشار وتخلخل غاز الأوكسجين من خلالها وتلامسه مع المعدن بحيث تستمر عملية الأكسدة وبسرعة ثابتة.

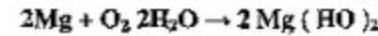
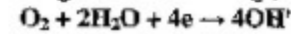
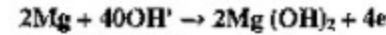
المجموعة الثانية :

تشمل المعادن الثقيلة والألمنيوم وتتصف أكاسيدها بكونها أكبر حجماً من حجم المعدن الذي تكونت معه. وتكون طبقة الأوكسيد المتكونة صلبة وغير متساوية تمنع تسرب غاز الأوكسجين خلالها إلا بصورة. وإن وجود هذه الطبقة الصلبة يؤدي إلى انخفاض مستمر في سرعة أكسدة المعدن.

أي أن طبقة الأوكسيد المتكونة عند السطح تحمي المعدن من استمرار عملية التآكل. غير أنه بمرور الوقت كما ذكرنا يزداد سمك الطبقة الأوكسيدية وتصبح بفعل قوي الضغط الجانبي وارتفاع درجة الحرارة أكثر لتشقق. ويؤدي التشقق إلى زيادة تلامس الأوكسجين والمعدن واستمرار عملية التآكل.

التآكل الكيميائي غير المباشر :

تبين أن بعض المعادن المقاومة للتآكل في الجو الجاف تفقد مقاومتها وتتآكل بسرعة في وجود الماء. وبصورة عامة تكون ميكانيكية التآكل في كل من الجو الجاف والرطب متشابهة. إلا أن بعض ظواهر التآكل الرطب مثل سرعة التآكل وتركيزه في مناطق معينة قد تدل على اختلاف ميكانيكية التآكل في الجو الجاف.



ويمكن تآكل الحديد في الهواء الجاف وعند درجات الحرارة العادية بطيء. ويبدأ التآكل بصورة عامة عندما تكون الرطوبة النسبية بين 60 - 90 % وتظهر يقع على سطح الحديد وتكون بمثابة مركز التآكل. ويؤدي وجود بعض الغازات كغاز ثنائي أوكسيد الكبريت إلى زيادة تآكل الحديد في الهواء.

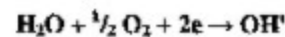
وفي حالة وجود الرطوبة، تعمل الجزيئات الصغيرة من الشوائب كالمغز العادم أي الحام والرماد والخبث كمراكز للتآكل أيضًا. تتميز هذه الشوائب الصغيرة بسطوح نوعية عالية وتلتصق عليها الغازات وتكون خلايا تركيزية عالية وتكون هذه الظاهرة في المناطق البحرية واضحة وتتمثل فيها المعادن إلى تكوين أملاحها القاعدية: هيدروكسيد الرصاص وكربونات أو هيدروكسيد النحاسيك وكلوريد أو هيدروكسيد النحاسيك وكبريتاته.

ويلعب تركيز أيون الهيدروجين في الوسط الرطب دوره البارز في عملية التآكل. ويكون تآكل الحديد على سبيل المثال في المياه الخالية من الأوكسجين قليلاً وحتى تصل الدالة الحامضية

إلى أقل من 5 . وتكون سرعة التآكل عند وجود الأوكسجين المذاب وعند نفس الدالة الحامضية أكثر بكثير .

ويرتفع معدل التآكل في الوسط الحامضي القوي نتيجة تحول أيونات الحديدوز إلى الحديدك وكذلك في الوسط القاعدي حيث يتأكسد هيدروكسيد الحديدوز إلى الأوكسيد المائي . ويمثل الشكل الثاني خلية تآكل وهي تتكون من قطعة من الحديد مغطاة بطبقة غير متكاملة من الأوكسيد في وجود الرطوبة، يقوم الأوكسيد بفعل القطب السالب، وعند تعرض الحديد إلى غشاء الرطوبة في مرفق أحد الشقوق الموجودة في طبقة الأوكسيد فإنه يتآكل . ويحدث التآكل بالرغم من أن الفرق في جهد الأقطاب ليس كبيراً وإن خاصية التوصيل الإلكتروني لطبقة الأوكسيد منخفضة .

وعند تآكل الحديد المعرض للجزر عند أحد الشقوق تذهب أيونات الهيدروكسيل إلى المحصول كي تضمن تفاعلات القطب السالب في تكوين أيونات الهيدروكسيل من الأوكسجين المذاب .



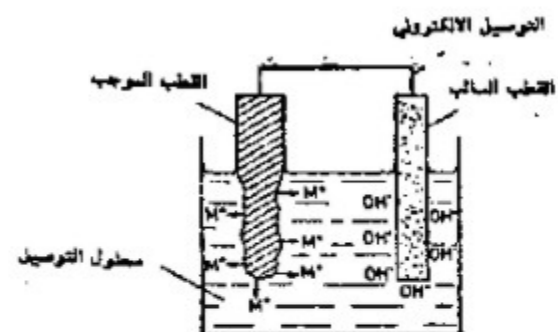
وقد لوحظ أنه عندما تكون المساحة السطحية للقطب كبيرة جدًا كما هو الحال في السطح الداخلي لخط طويل من الأنابيب يكون مدى التآكل في القطب الموجب الصغير نسبيًا

هائلاً. ويحدث أحياناً ظهور نقوب في الأنابيب خاصة في الأماكن التي يكون فيها غشاء الأوكسيد غير متكامل .

وكتيجة لاستمرار التآكل يزداد تجمع أيونات الحديدوز وأهيدروكسيل في المحلول ويتكون هيدروكسيد الحديدوز العديم الذوبان خاصة في المياه الراكدة. ويتأكسد هذا الراسب الجيلاتيني ببطء إلى صدأ الحديد المائي $Fe_2O_3 \times H_2O$.

وبصورة عامة يتكون الصدأ في المحاليل على مسافات بعيدة من المعدن المتآكل، وعمما تجدر الإشارة إليه أن هيدروكسيد المعدن العديم الذوبان المتكون بهذه الطريقة يعمل على ملء الشقوق في طبقة الأوكسيد ويمنع التآكل. ويستند تفسير انآكل الرطب بصورة عامة على مبادئ النظرية الكهروكيميائية .

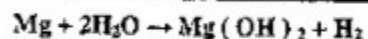
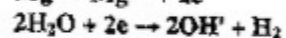
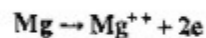
و ثبت معملياً أن التآكل في الجو الرطب يسلك سلوك التضاعلات التي تحدث في الخلية الجلفانية وتتكون خلايا التآكل من أقطاب مغمورة في سائل موصل للتيار الكهربائي ومتصلة بموصل الالكترونات. وفي هذه الخلية تعمل المنعدة الأكثر كهروموجيية عمل القطب الموجب كهربائياً والذي يتآكل. وتبين من الشكل التالي الظواهر الرئيسية في خلية التآكل :



حيث نجد أنه عند القطب الموجب تترك الأيونات الموجبة المعدن إلى المحلول. وتستمر هذه العملية طالما أن الالكترونات الزائدة تسرى خلال السلك من القطب الموجب إلى القطب السالب. ويؤدي ذلك إلى تآكل معدن القطب الموجب. ويعتمد مدى التآكل على

طبيعة التفاعلات عند القطب السالب والتي تستلم وتستهلك الإلكترونات القادمة من القطب الموجب .

وقد تتآكل فلزات المغنيسيوم والحارصين والمنجنيز والألمنيوم والكروم بفاعلها مع الماء النقي وحتى عند وجود الأوكسجين .



ويمثل الهيكل الفولاذي للسفينة قطبًا موجبًا مغمورًا في محلول الكتروليتي ذي خاصية توصيل كهربائي عالية وهو ماء البحر . مثلاً يوجد توصيل الكتروليتي جيد بين المسار اللولبي المصنوع من البرونز الفوسفوري القطب السالب وهيكل السفينة الفولاذي . لذلك يحدث تآكل كبير في هيكل السفينة .

ومن الأمثلة الشائعة التي تساق للتدليل على هذه الظاهرة وتفسيرها على أساس خلية كهروكيميائية هي تخطيط هيكل أحد البحوث أي السفينة المصنوع من سبيكة من النحاس والنيكل (سبيكة المونيل) . والمعروف عن هذه السبيكة أنها تقاوم التآكل إلى حد كبير مما كان يوحي بعدم الحاجة إلى طلاؤها بل كانت تعتبر كفضاء واقية . ولكن ما حدث أنه نتيجة استعمال مسامير فولاذية في بناء هيكل السفينة .

وقد تكون خلية تآكل : القطب الموجب فيها هو الفولاذ (المسار) والقطب السالب هو المونيل . وعند إنزال اليخت إلى البحر قام القطب السالب (المونيل) باستهلاك الإلكترونات القادمة من القطب الموجب (المسامير الفولاذية) .

ويقوم ماء البحر بعمل المحلول الكتروليتي الموصل للتيار الكهربائي . وقد أدى تكوين خلايا التآكل إلى حدوث تآكل مركز من المسامير وتزحزحها من مواقعها في هيكل اليخت فتحطم وتغرق بعد إنزاله إلى البحر بوقت قصير . والتآكل الذي يحدث في مواقع اتصال الأنابيب النحاسية والبرنزية مع المحركات والمعدات والمضخات المتصلة بأحواض من الألمنيوم بشكل موضوعاً هاماً في مجال الهندسة البحرية .

وقد يحدث التآكل عندما يتكون غشاء من الرطوبة غالبًا يحتوي غالبًا على تركيز عالٍ من الأملاح. وتتكون خلية التآكل الناتجة من سبيكة الألمنيوم (القطب الموجب) والأنابيب البرونزية (القطب السالب) وغشاء الرطوبة والوسط الإلكتروني والموصل الكهربائي. وهناك عدة أمثلة أخرى منها زيادة تآكل السطح الخارجي لجسم السفينة بعد معالجته بأصباغ واقية من العفنيات البحرية. إذ يحتوي العديد من هذه الأصباغ على مركبات النحاس وهناك دلائل على أن مركبات النحاس تشارك في تكوين خلية تآكل يقوم جسم السفينة فيها مقام القطب الموجب.

التآكل المسبب بتجريد غاز الهيدروجين :

عند غمس معدنين مختلفين من حيث الزائد الهيدروجيني في محلول كهروكيميائي متعادل أو حامضي وتوصيل المعدنين خارجيًا يلاحظ مرور تيار كهربائي خلال المحلول عن طريق أيونات المعدن الأكثر تفاعلًا. وفي حالة غياب أيونات المعادن المتصاعد غاز الهيدروجين عند القطب السالب أي الكاثود ويستمر مرور التيار لفترة قصيرة يتجمع خلالها الهيدروجين حول المعدن النبيل أو القطب الموجب مما يؤدي إلى انخفاض جهد الخلية إلى أن يتساوى جهد القطب الموجب مع جهد القطب السالب الذي يمثل المعدن الأكثر تفاعلًا مما يؤدي إلى توقف التيار ومن ثم توقف عملية التآكل.

وبصورة عامة يعتمد تصاعد غاز الهيدروجين قبل وصول فرق الجهد إلى الصفر على تركيز أيون الهيدروجين للمحلول وجهد المعدن والجهد الزائد الهيدروجيني للمعدن. ويحدث التآكل على المعدن الذي هو بمثابة القطب السالب. ولا يحدث هذا النوع من التآكل فقط عند اتصال معدنين أو تلامسهما في وسط كهروكيميائي. بل يحدث أيضًا عند سطوح كتل المعادن التي تحتوي على شوائب من معدن نبيل.

وفي حالة كون الجهد الزائد الهيدروجيني للمعدن النبيل عاليًا يحدث استقطاب بين كتلة المعدن والشوائب الموجودة فيه. ففي هذه الحالة يكون التآكل غير ملحوظ. أما في حالة كون الجهد الزائد الهيدروجيني للمعدن النبيل منخفضًا يتصاعد غاز الهيدروجين ويمنع حدوث

الاستقطاب مما يؤدي إلى تآكل كتلة المعدن . ومن خواص هذا النوع من التآكل أن سرعة ذوبان المعدن عند البداية بطيئة تكون بروتات ونخر على سطحه .

ويعتبر معدن الخارصين جيدًا لهذا النوع من التآكل . حيث يذوب الخارصين النقي في محلول حامضي مخفف ببطء شديد . ويعتبر المعدن في هذه الحالة فعالاً كهربائياً ويكون الجهد الكهربائي الزائد كبيراً . أما معدن الخارصين غير النقي يذوب في محلول الحامض بسرعة ويغطي تدريجياً بطبقة من راسب أسود عديم الذوبان .

ويمكن الإسراع في ذوبان الخارصين . بالضغط بين الراسب ومعدن الخارصين فيتصاعد الهيدروجين عند سطح الشوائب . والشوائب الرئيسية الموجودة من الخارصين الحام هي القصدير أو الكربون . وكما هو معروف أن عنصر القصدير الإسفنجي يكون أقل فعالية من الخارصين ويكون الجهد الزائد الهيدروجيني له عاليًا . ويعتمد تآكل المعدن غير النقي على كيفية انتشار الشوائب في المعدن والتي يمكن تصنيفها إلى :

(أ) محلول صلب :

تمتزج الشوائب في هذه الحالة بالمعدن امتزاجًا متجانسًا مكونة طورًا واحدًا كالسبائك . وإذا كانت الشوائب من المعادن النبيلة (الحاملة) والموجودة على شكل صلب فإنها تقلل من تآكل المعدن .

(ب) مزيج غير متجانس :

تتواجد الشوائب في هذه الحالة على شكل دقائق متناثرة أو كتل معزولة في المعدن وتسبب زيادة تآكل المعدن .

(ج) تكوين الشوائب :

في هذه الحالة يتكون طورًا جديدًا على شكل مركب جديد . ويؤدي هذا النوع من الشوائب إلى زيادة تآكل المعدن أيضًا .

وأخيرًا نستنتج أن المعادن النبيلة ذات الجهد الزائد الهيدروجيني المنخفض . هي أخطر الشوائب من حيث تآكل المعادن . أما المعادن النبيلة ذات الجهد الهيدروجيني العائلي فهي تقلل

من تأكل المعادن، مثلاً الحارصين الفعال يتأكل بسهولة في حالة تواجد شوائب من النحاس أو الحديد أو القصدير أو الكربون في حين أن الزئبق يكون مع الحارصين مملغماً يقلل من سرعة تأكل الحارصين .

التآكل بفعل تنافذ الأوكسجين :

في الخلايا التي لا يتصاعد فيها غاز الهيدروجين يكون التيار الناتج عن قطبي التآكل ضئيلاً لكنه مستمر، ففي هذه الحالة يستمر تأكل القطب الموجب فقط، وإذا توفرت في المحلول مادة مؤكسدة أو أكسجين مذاب، حيث يزيل الأوكسجين استقطاب الخلية .

وامتداداً إلى ذلك فإن قوة التيار المتولد وسرعة تأكل القطب الموجب تعتمد على سرعة نفاذية الأوكسجين إلى القطب السالب إذ يؤكسد الهيدروجين المتجمع عليه، وفي الحالات العديدة تكون كمية الأوكسجين المذاب في الماء قليلة حيث معدّل الإذابة حوالي 6 مليلتر / لتر عند درجة 18° م مما يجعل سرعة تأكل القطب الموجب ضئيلة، ويمكن زيادة سرعة التآكل بإمرار تيار من الهواء في الماء أو بإضافة مادة مؤكسدة .

ومن الثابت علمياً أن جهد القطب يعتمد على طبيعة وتركيز المحلول المحيط بالقطب، مثلاً ثبت علمياً أن جهد الحديد يعتمد على تركيز الأوكسجين المذاب في المحلول المحيط به، وأن الحديد المغموس في الماء الخالي من الأوكسجين يكون أكبر كهروموجية من الحديد المغموس في الماء المحتوي على الأوكسجين، ويمثل الشكل التالي قطرة ماء مرتكزة على سطح قطعة من الحديد .



ووجد أن تركيز الأوكسجين المذاب في قطرة الماء المذاب يختلف كثيرًا من مكان إلى آخر ويكون تركيزه في طبقة الماء الرقيقة عند محيط القطرة أكبر منه عند مركز القطرة الملاصق للمعدن. إذ يكون المركز بعيدًا عن الجو الخارجي الذي يمد الماء بالأوكسجين .

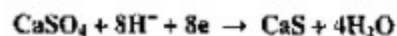
هذا السبب يصبح المعدن قطبًا موجبًا عند نقطة تلامسه مع مركز انقطرة. فيذوب أيون الحديدوز في المحلول وتتكون أيونات الهيدروكسيل في قطرة الماء نتيجة تفاعل القطب السالب عند محيط القطرة. ويتكون هيدروكسيد الحديدوز أيضًا فيتحول إلى الصدأ في المحلول . وإن هذه العملية تفسر تكوين دوائر أو مواقع من المركبات الناتجة عن التآكل والتي تتركز حول الثقوب في الحديد .

وعلى هذا الأساس فالماء الذي يمر خلال خزانات مفتوحة ومعرضة للجو يحتوي على الأوكسجين المذاب وبتركيز ثابت. وفي حالة تواجد مسامير مثبتة في الخزانات تتكون عندها مناطق يكون فيها الماء وكدًا مما يؤدي إلى انخفاض تركيز الأوكسجين فيها تدريجيًا وبذلك يصبح المعدن موجبًا .

وإن عدم التجانس في انتشار الهواء يؤثر تأثيرًا خطيرًا على تآكل خطوط الأنابيب المدفونة في التربة. وقد تضر هذه الأنابيب في مناطق رملية بعيدة جيدة التهوية ومناطق طينية رديئة التهوية. وحيث أن التمر خلالها الأنابيب رطبة وملحية فتتكون خلالها التآكل. ويكون أجزاء الأنابيب المارة بالتربة الطينية الخالية من الأوكسجين القطب الموجب ويحدث فيه التآكل .

والمعروف أن خطوط أنابيب البترول الممتدة في منطقة الشرق الأوسط يمر الجزء الأكبر منها في تربة رملية جافة غير أن جزءًا منها يمر في مناطق تحتوي على ترسبات معدنية. فتصبح هذه المناطق في مواسم الأمطار موصلة للكهرباء وعند مرور الأنابيب في مناطق يقل فيها تركيز الأوكسجين يحدث التآكل بصورة كبيرة .

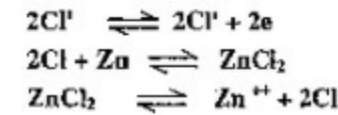
وقد تتعرض الأنابيب المارة في تربة طينية للتآكل بسبب وجود بعض البكتريا التي تقوم باختزال أيون الكبريتات إلى الكبريتيد فتصبح المنطقة قطبًا سالبًا نتيجة التفاعل :



تآكل القطب الموجب :

كما ذكرنا يتآكل القطب الموجب الملامس لمحلول متعادل في الخلية الكهربية مع احتمال عدم تحرر غاز الهيدروجين أو في حالة عدم وجود عوامل مانعة للاستقطاب. وعلى مسيل المثال عند غمس صفيحتين من الخارصين في محلول كلوريد الخارصين وباستعمال جهد خارجي ولا يحدث التحلل الكهربي إلا عندما يزيد جهد القطب الموجب قليلاً وينخفض في الوقت نفسه جهد القطب السالب قليلاً أيضًا عن جهد التوازن .

وفي هذه الحالة تنتقل أيونات الخارصين إلى انقطب السالب وترسب عليه . ويمكن تمثيل تفاعلات القطب الموجب بالمعادلات التالية :



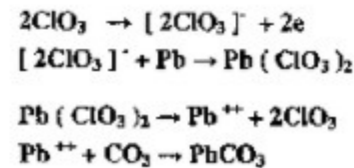
وبما أن ناتج التآكل قابل للذوبان في المحلول فيظل التعامل مستمرًا. ولكن بسرعة قليلة نسبيًا بسبب حدوث الاستقطاب الناتج عن الزيادة في تركيز كلوريد الخارصين عند القطب الموجب . أما في الحالات التي يكون فيها ناتج التآكل عديم الذوبان فتتكون طبقة على سطح القطب الموجب تعرف باستمرار انفعال الكيمائي مما يؤدي إلى تقليل التآكل .

وجدير بالذكر أن طبيعة الطبقة المترسبة على سطح القطب الموجب تلعب دورًا بارزًا في مدى التآكل. فإذا كانت الطبقة متماسكة وغير مسامية فإنها تسبب عزل القطب الموجب عن المحلول ويتوقف التفاعل ومن ثم التآكل تقريبًا. أما إذا كانت الطبقة إسفنجية أي مسامية فيستمر التآكل .

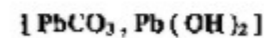
فمثلاً عندما يقوم الرصاص بعمل القطب الموجب في محلول كرومات الصوديوم تتكون طبقة مرئية متماسكة من كرومات القصدير على سطح صفيحة القصدير وهي تعيق عملية التآكل . وتحدث نفس الظاهرة في حالة استعمال محلول مخفف من كربونات الصوديوم أو تتكون طبقة متماسكة من كربونات الصوديوم أو تتكون طبقة متماسكة من كربونات الرصاص على صفيحة الرصاص. ونجد أن تآكل القطب الموجب له تطبيقات واسعة خاصة في بعض

المجالات الصناعية. لذلك تستدعي الضرورة في بعض الحالات تصادى تكوين طبقات متناسكة على سطح القطب الموجب ومن أهم التطبيقات الصناعية في هذا المجال هو تحضير كربونات الرصاص القاعدية والمعروفة بالرصاص الأبيض .

يحضر هذا المركب يحضر على شكل دقائق متناهية في الصغر بواسطة عملية التحلل الكهربائي لمحلول مركز. من كلورات الصوديوم وقليل من كربونات الصوديوم. ويتآكل القطب الموجب في هذه الحالة مكوناً كلورات الرصاص التي تنفذ في المحلول مبتعدة عن قطب الرصاص حيث تتفاعل مع كربونات الصوديوم مكونة كربونات الرصاص القاعدية. وللحفاظ على تركيز الكربونات واستمرار التفاعل تضاف باستمرار كربونات الصوديوم إلى المحلول . ويمكن تفسير وتوضيح تفاعلات القطب الموجب بالمعادلات التالية :



وتحلل كربونات الرصاص الناتجة مائياً مكونة الكربونات القاعدية :



وتحضير كرومات الرصاص بنفس الطريقة باستعمال كرومات الصوديوم بدلاً من الكربونات. ويستعمل تآكل القطب الموجب في عمليات الطلاء الكهربائي وتنقية المعادن بطرق كهربائية إذ يؤثر القطب الموجب على مستوى تركيز الألكتروليت في المحلول .

تكوين جذر الهيدروكسيل عند القطب الموجب :

يتكون جذر الهيدروكسيل عند القطب الموجب خاصة في المحاليل القاعدية وقد يؤدي ظهور هذا الجذر إلى تكوين بعض الأكاسيد أو الهيدروكسيدات التي ترسب على سطح القطب الموجب على هيئة طبقة رقيقة جداً لا يتعدى سمكها في كثير من الحالات سمك جزئية واحدة أو جزيتين .

ويسبب هذه الطبقة يصبح القطب الموجب خاملاً نتيجة عزله عن المحلول. وقد تتكون هذه الطبقة من الأوكسيد في وسط حامضي. مثلاً في حالة وجود الألمنيوم كقطب موجب في محلول حامض الكبريتيك. تتولد في هذه الحالة جذور الكبريتات والهيدروكسيل بكميات تعتمد على قوة التيار الكهربائي. وتكون العلاقة بالنسبة للكبريتات عكسية وبالنسبة إلى الهيدروكسيل طردية .

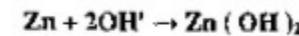
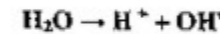
وبصورة عامة عند غمس معدن ما في مادة مؤكسدة تتكون على سطحه طبقة غير ذائبة من أوكسيده تؤدي إلى عزل المعدن عن الوسط. ولهذا الطبقة العازلة أهمية خاصة في بعض المجالات الصناعية حيث تؤدي إلى تقليل التآكل المباشر وغير المباشر .

التآكل في الوسط المتعادل :

يحدث التآكل في الوسط المتعادل عند توفر شرطين أساسيين :

- 1- وجود الأوكسجين أو مادة مؤكسدة .
- 2- كون المعدن غير متجانس. ويعتبر المعدن غير نقي في الحالات التالية :
 - أ- أن يكون ملامساً لمعدن آخر .
 - ب- أن يكون متصلاً بعنصر نبيل مصّل الكربون اتصالاً كهربائياً .
 - ج- أن يتواجد المعدن في سبيكة مزدوجة .

مثلاً عند ملامسة الخارصين للنحاس في محلول كلوريد الصوديوم وفي غياب الأوكسجين المذاب أو مادة مؤكسدة تذب أيونات الخارصين في البداية ويتصق الهيدروجين الناتج على سطح النحاس. ويؤدي ذلك إلى توقف سريع للتفاعل نتيجة استنقاص الخلية كما هو موضح في المعادلات التالية :



أما في حالة وجود الأوكسجين أو مادة مؤكسدة. فإن الأوكسجين يزيل أي بؤكسد الهيدروجين من سطح النحاس ويستمر تآكل الخارصين ويتكون هيدروكسيد الصوديوم على

انقضب الموجب أي الحارصين الذي يؤدي إلى تكوين هيدروكسيد الحارصين الذي يترسب في المحلول .

يلاحظ أن ترسيب هيدروكسيد الحارصين بعيداً عن القطب الموجب لا يؤثر على سرعة التفاعل واستمرارية التآكل التي تعتمد على نفاذية الأوكسجين إلى القطب السالب فقط يحدث هذا النوع من التآكل بكثرة عند تلامس معدنيين بصورة مباشرة أو غير مباشرة في حالة كونها مغمورين في سائل أو معرضين للتبطل بين وقت وآخر .

وأن احتمال التآكل يكون أكبر كلما كان الفرق في قيمة جهد المعدنين كبيراً. فمثلاً يتآكل سطح الأنتيوم التلامس للمسامير النحاسية وتتآكل خزانات وأنباب الحديد المطلية بالحارصين عند ملامستها لسطوح نحاسية. ويعزي ذلك إلى فعل الكلفنة بين المعدنين من الحديد والنحاس .

التآكل والإجهاد الميكانيكي : Stress Corrosion :

تتكون غائية السباتك من وحدات تركيبية غير منتظمة وتنفصل كل بسورة صغيرة أو حبة من السبيكة عن جارائها بمناطق بينية لها تراكيب كيميائية مختلفة. وتقوم هذه المناطق بدور القطب الموجب نسبة إلى جسم السبيكة .

ويحدث التآكل بصورة عامة عند تعرض السبيكة لجو رطب وتوزع مناطق التآكل على الحدود الفاصلة للحبيبات. غير أن التآكل يتركز في عدد محدود من المناطق البينية التي عليها إجهاد فيزيائي .

وقد تتعرض سباتك الحارصين والأنتيوم لمثل هذا النوع من التآكل خاصة في وجود قليل من الرصاص أو القصدير في السبيكة. لذلك تستدعي الضرورة عند تحضير سبيكة الحارصين - الأنتيوم المتخلص من الرصاص والقصدير. ولحد الآن لا يوجد تفسير مقنع عن دور هذين العنصرين في زيادة سرعة التآكل .

ومثال آخر عن التآكل بفعل الإجهاد الفيزيائي هو التشقق في المراجل البخارية. فوجود قليل من كربونات الصوديوم في ماء تغذية المراجل يعمل على تكوين هيدروكسيد الصوديوم خاصة في المراجل التي تعمل عند درجات الحرارة والضغط العالين .

وبالرغم من أن الحديد لا يتأثر بحلول هيدروكسيد الصوديوم المخفف. إلا أن المناطق السطحية للحبات تتآكل بفعل هيدروكسيد الصوديوم المركز. ويزيد تأثير المحلول في المناطق المعرضة للإجهاد الفيزيائي .

التآكل الكلاسيكي Corrosion Fatigue :

تعرض بعض المعادن أو السبائك أثناء الاستعمال إلى قوي الشد والانضغاط المتعاقبة مثل محور المحرك المروحي ومحور عمدة الفطار ومرجل العجلات وغيرها التي تتكسر عند وقوع إجهاد قليل عليها. وقد تفتت كلياً عند توفر مسببات التآكل بفعل إجهاد أقل بكثير من الإجهاد العادي اللازم لكسرها. وتعرض السبائك الفولاذية لهذا النوع من التآكل أيضاً .

ويعمل الإجهاد على تصلب مواقع صغيرة محيطة بفجوات في المعدن أو مشوف سطحية أي أن تركيب المعدن قد تشوه وأصبح أقل مرونة. وتصبح هذه المادة المتصلبة قضيماً موجيباً نسبة إلى بقية المعدن في أجزء الرطب. فيتآكل القطب الموجب وتنتشر فيه شقوق داخلية أو تكسرات سطحية خلال المعدن .

التآكل بفعل التصادم :

يعمل غشاء الأوكسيد بصورة عامة على وقاية سطح المعدن من التآكل. وقد يتعرض هذا الغشاء إلى التفتت بفعل تصادمات فيزيائية، مثل تصادمه بتيار من الماء السريع أو بتأثير الحركات الميكانيكية كالحركات الاهتزازية أو انفجار الفقاعات المفرغة والتي تتكون بكثرة بالقرب من الأجسام المعدنية المتحركة. وينتج عن التصادم تكوين خلايا التآكل الناجمة من تفتت غشاء الأوكسيد الواقعي .

وقاية المعادن من التآكل :

لكل نوع من أنواع التآكل معالجة خاصة للوقاية منه اعتماداً على طبيعة التآكل ومسبباته. إلا أن هناك طرق تقليدية عامة للوقاية منها. وقد تطرقنا وتم التأكيد على خطورة تطبيق جهود الأقطاب القياسية دون تمييز. وأن ظروف خلايا التآكل تختلف دائماً عن ظروف قياس الجهد القياسية .

والصعوبة الأخرى التي تواجه بحوث التآكل تأتي من بطء تفاعلات التآكل وفي الوقت نفسه تجري الدراسات المعملية تحت ظروف تسريع التفاعل. وقد يكون التفاعل تحت الظروف المعملية القصيرة ليس مقياساً دقيقاً للتآكل الحقيقي. وحتى لو عرفت طريقة ملائمة لمنع التآكل فقد يكون استثمارها على نطاق واسع مكلفاً جداً. وقد تتحكم العوامل الاقتصادية في تطبيق الطريقة المقترحة.

ولمنع التآكل لا بد من عزل المعدن عن وسط التآكل، ويمكن تحقيق ذلك بتغطية سطح المعدن بطبقة من مادة عازلة من الأصبغ أو أكاسيد وهيدروكسيدات وكربونات وبعض الفلزات أو الطلاء بالمعادن غير القابلة للتآكل. وقد تتكون نتيجة التآكل المباشر طبقة رقيقة غير مسامية وعازلة تمنع استمرارية التآكل إلى درجة كبيرة وتدعى هذه الطبقات بامانعات الواقية للتآكل.

ويعتبر التآكل غير المباشر وهو تآكل كهروكيميائي من أخطر أنواع التآكل. لأن النواتج الأولية غالباً ما تكون مواد ذائبة. وحتى في الحالات التي تتكون فيها مواد غير قابلة للذوبان فإنها ترسب على شكل طبقات متناسكة لذلك فهي لا تمنع التآكل.

مانعات التآكل :

عبارة عن مواد كيميائية تضاف إلى مزيج التآكل بحيث تؤدي إلى تكوين طبقة عازلة تعيق سير التفاعلات الكيميائية عند القطب الموجب أو السالب. ويتوقف تأثير مانعات التآكل على الطبيعة التركيبية للمواد وتصميمها وطبيعة التفاعلات الكيميائية المنسبة للتآكل. ويمكن تصنيف مانعات التآكل بصورة عامة إلى صنفين رئيسين :

(1) مانعات القطب الموجب :

وهي مانعات تؤثر على نشاط القطب الموجب في عملية التآكل وهي على نوعين .

(أ) مانعات مباشرة : وهي تقلل أو تمنع حدوث التفاعلات الكيميائية عند القطب الموجب بصورة مباشرة وغير مباشرة وذلك عن طريق تكوين غشاء واقٍ يعزل القطب الموجب عن وسط التفاعل .

(ب) مانعات غير مباشرة : وهي مواد كيميائية تقلل أو تمنع حدوث التفاعلات الكيميائية عند القطب السالب وتؤثر هذه التفاعلات بدورها على نشاط القطب الموجب بصورة غير مباشرة تكون فعالية هذه المانعات منخفضة لذلك تكون استعمالها على نطاق ضيق .

(2) مانعات القطب السالب :

تشمل مانعات تؤثر على نشاط القطب السالب وهي أيضًا على نوعين :

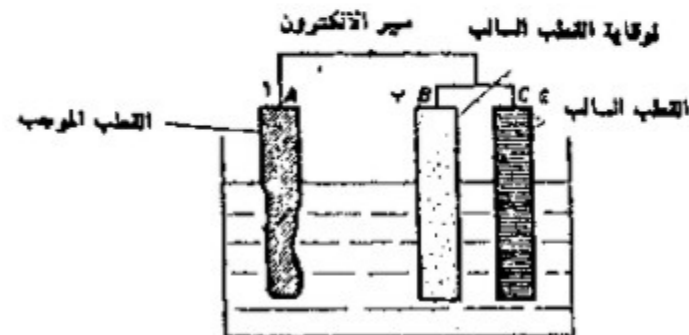
أ- مانعات تؤثر على نشاط القطب السالب بصورة مباشرة وذلك عن طريق تكوين راسب معين على سطح القطب السالب. مثلاً يمكن التحكم في تآكل الحديد في الماء بإضافة أحد أملاح المغنيسيوم والقصدير إلى وسط التآكل حيث يتكون راسب من هيدروكسيد المغنيسيوم أو القصدير والذي يترسب على سطح الحديد ويحميه من التآكل .

ب- مانعات غير مباشرة وهي تقلل أو تمنع التفاعلات الكيميائية عند القطب الموجب والتي بدورها تؤثر على نشاط القطب السالب. وتعتبر هذه المانعات فعالة إذا استعملت بكميات كافية .

وقاية القطب السالب والموجب :

قد نظرنا إلى وقاية النظم التي فيها التآكل بفعل الخلايا الجلفانية. إذ توصل هذه النظم بمعدن فعالة كيميائياً يعمل كقطب موجب للنظام ومن ثم يتركز فيه التآكل .

وقد تطورت هذه الطريقة. وأول من استعمل هذه الطريقة كان هيسروي وآبي واقترح وقاية هياكل السفن المجلفنة بالنحاس بربطها بكتل من الخارصين وكما يبين في الشكل التالي :



حيث أن (ب) و (جـ) عبارة عن قطبين في خلية التآكل. تسري الإلكترونات من القطب الموجب (ب) إلى القطب السالب (جـ) فيتآكل القطب (ب) .

وعند إدخال تيار من الإلكترونات إلى القطب (ب) من قطب آخر مثل (أ) حيث يتصل به، فيتحول التآكل من القطب (ب) إلى القطب (أ) .

وهناك طريقتان أساسيتان لإدخال الإلكترونات إلى القطب (ب) .

(1) القطب الجلفاني :

يحضر القطب (أ) من أكثر كهروموجية من القطب (ب) . فيعمل (أ) في خلية التآكل كقطب موجب ويصبح فيها ب ، ح قطبين سائين. ومن التطبيقات في هذا المجال هي حماية هياكل السفن من التآكل. وقد استعمل الحارصين لهذا الغرض لفترة طويلة. لكن أثبتت البحوث أن الحارصين ليس بأفضل المعادن، إذ يغطي سطحه بمركبات تؤثر على جهده ومن ثم تقلل من فعاليته .

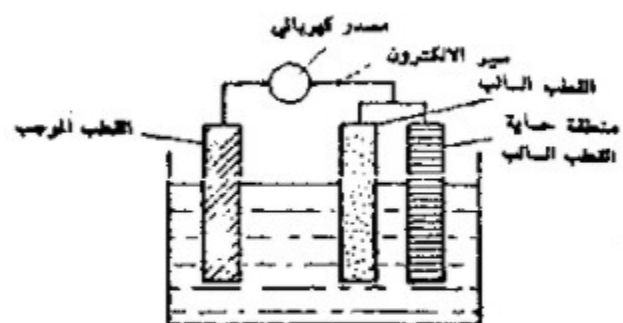
ومن السبائك التي أثبتت كفاءتها هي سبيكة المغنسيوم حيث أن القوة الدافعة الكهربائية لخلية للمغنسيوم والفولاذ في ماء البحر ليست عالية. لكن شدة التيار الناتجة قد تصل إلى حوالي 20 أمبير. ومن عيوب هذه السبيكة أنها لا تصنع للاستعمال الداخلي. فقد يتسبب الهيدروجين الناتج في حدوث انفجارات .

لقد أثبتت الدراسات الحديثة أن الحارصين النقي جداً أفضل من المعادي . لأن نواتج التفاعل لا تلتصق بشدة بسطح المعدن، حيث تسقط بعيداً من المعدن. ويفضل هذا النوع من المعادن لوقاية الأماكن المحصورة في السفينة، لأن التفاعل يؤدي إلى تحرير الهيدروجين .

(2) التيار الخارجي :

يمكن تزويد المعدن بالإلكترونات عند توصيله بمولد كهربائي خارجي وكما في الشكل

التالي :



حيث يستعمل المعدن كقطب موجب، وغالبًا ما يستعمل الحديد المقاوم الذي يذوب ويتبدل من وقت لآخر. ويمكن استعمال معدن التيتانيوم المغطى بغشاء من البلاتين. وبالرغم من كون التيتانيوم مقاومًا للتآكل في ماء البحر إلا أن استعماله كقطب موجب يؤدي إلى تفتت الغشاء الواقعي. فيتآكل القطب الموجب.

وبالرغم من ارتفاع كلفة هذه الأقطاب إلا أن استعمالها يدوم لأوقات كثيرة. ويلاحظ أن القطب الموجب المستعمل في نظام التيار الخارجي يكون من المعادن غير القابلة للذوبان. تستعمل طريقة التيار الخارجي بكثرة لوقاية السفن الراسية في الموانئ، والأنهار وأرصفة الموانئ وخطوط الأنابيب الطويلة.

مانعات التآكل الشائعة :

(1) القواعد :

عند إضافة القواعد مثل هيدروكسيد الصوديوم أو البوتاسيوم إلى الماء العذب أو محاليل الأملاح فتتحول أيونات معادن هذه الأملاح الذائبة إلى هيدروكسيات غير ذائبة تسك مسلوكة مانعات القطب الموجب. فمثلًا عند إضافة مادة قاعدية إلى الماء العسر فإنها تؤدي إلى تعادل غاز ثنائي أكسيد الكربون المذاب وترسيب أملاح الكالسيوم على شكل كربونات الكالسيوم.

وأن وجود القاعدة يؤدي أيضًا إلى زيادة تركيز أيون الهيدروكسيل عند القطب السالب وتؤدي هذه الزيادة بدورها إلى ترسيب كربونات الكالسيوم الضروري الذي يحمل شحنة موجب وتنجذب نحو القطب السالب وترسب.

(2) الكرومات :

المعروف أن المواد المؤكسدة تعمل على زيادة تفاعلات القطب السالب وذلك عن طريق إزاحة الهيدروجين المتكون عليه بالأكسدة، لكن تستعمل المواد المؤكسدة كممانعات القطب الموجب بتكوين غشاء من الأوكسجين عليه بعزلة عن وسط التآكل. لذلك فإن تأثير المواد المؤكسدة كممانعات التآكل يعتمد على طبيعة وظروف التفاعل .

ففي حالة استعمال المواد المؤكسدة بتركيز مخفف وفي وسط حامض فإنها تزيد من عملية التآكل بإزالتها للهيدروجين من سطح القطب السالب. أما في وجود وسط متعادل أو قاعدي فإنها تعمل على تكوين غشاء من الأوكسجين على سطح المعدن أي القطب الموجب الذي يمنع التآكل . تعتبر الكرومات تحت الظروف الأخيرة من أقوى المواد المانعة للتآكل خاصة الحديد وبصورة عامة يمكن اعتبار الكرومات في الوسط المتعادل كممانعات التآكل للقطب الموجب أو السالب. ويمكن تلخيص مجموعة من التفاعلات التي تحدث في القطب الموجب أو السالب في وجود الكرومات بالشكل التالي:

تفاعلات القطب السالب :

- 1- يتحرر غاز الهيدروجين ويتجمع على سطح القطب السالب مكوناً غشاءً واقياً .
- 2- يتأكسد الهيدروجين بواسطة الكرومات مما قد يزيد من التآكل .
- 3- تختزل الكرومات بواسطة الهيدروجين فيتكون هيدروكسيد الكروم الذي يترسب على القطب السالب ويكون طبقة واقية .

تفاعلات القطب الموجب :

- 1- يذوب الحديد تدريجياً على شكل أيونات الحديدوز .
- 2- تتأكسد أيونات الحديدوز بفعل الكرومات إلى أيونات الحديديك وترسب على شكل هيدروكسيد الحديديك. وبالإضافة إلى ذلك تتكون مادة كرومات الحديديك .
- 3- تختزل الكرومات إلى هيدروكسيد الكروم غير الذائب والذي يترسب على سطح القطب الموجب .

المواد العضوية :

وتشمل المركبات العضوية ذات الفعالية العالية مجموعة المركبات التي تحتوي على عناصر المجموعة الخامسة والسادسة في الجدول الدوري ومن أهمها النتروجين والأكسجين والكبريت وكذلك مشتقات المركبات العضوية لعناصر الفوسفور والزرنيخ والانتيمون وغيرها. ويتم الحصول على هذه المواد غالبًا من مصادر طبيعية حيوانية أو نباتية مثل مشتقات النتروجين الألفانية والأروماتية وهي أكثر المركبات العضوية المستعملة في هذا المجال . حيث تتأين أملاح النتروجين بحيث تتركز الشحنة الموجبة على ذرة النتروجين. ويؤدي ذلك إلى ارتباط الأيونات النتروجينية بسطح القطب السالب عن طريق ذرة النتروجين .

ويتوقف مدى مفعول هذه المركبات النتروجينية في منع التآكل على :

- 1- قوة التجاذب التي تتكون بين أيونات النتروجين الموجبة وسطح القطب السالب .
 - 2- عدد الأيونات النتروجينية التي تلتصق بسطح المعدن ويعتمد ذلك على طول سلسلة الجذر الأليفاتي من المركب العضوي الأميني والتركيب الفراغي للجذور الأليفاتية والأروماتية الحلقية غير المتجانسة وعلى كون ارتباطها أفقيًا أو رأسيًا على سطح المعدن .
- وتستعمل المركبات الأمينية على نطاق واسع في حماية المعدات الحديدية والفولاذية من التآكل في الوسط الحامضي. ففي هذه الحالة تضاف المركبات الأمينية ذات الأوزان الجزيئية العالية نسبيًا مثلًا إلى مياه التغذية المراحل البخارية لحمايتها من التآكل . وتستعمل بنزوات الصوديوم $\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}_2\text{Na}$ بكثرة كمادة مانعة للتآكل في أجهزة التبريد التي تستعمل فيها الكيسرين أو الكلايكول وكذلك ضمن مادة تغليف المعادن .

الأغشية الواقية :

عبارة عن طبقات زيتية أو صباغية أو معدنية تغطي سطح المعدن لحماية من التآكل الكيميائي الذي يحدث عند تعرض المعدن للهواء الجوي وفيه يتحول المعدن إلى أحد مركباته بفعل الأكسجين وبخار الماء. ويعتبر تنظيف سطح المعدن وإزالة انقشور العالقة به عملية ضرورية قبل الطلاء. وتنجز عملية التنظيف بطرق فيزيائية أو كيميائية .

(أ) المعالجات الفيزيائية :

يعتبر الحث بالأسلاك المعدنية عملية فيزيائية شائعة الاستعمال وكلفتها قليلة إلا أن كفاءتها منخفضة نسبيًا . والطريقة الأكثر كفاءة هي طريقة القذف بالحبيبات الكاشطة حيث يعرض سطح المعدن للقذف بحبيبات حادة مثل منصهر البوكسيت أو حبيبات الفولاذ بواسطة تيار من الهواء المضغوط .

ولهذه الطريقة عيوب منها صعوبة إعادة تجميع الحبيبات لاستعمالها مرة أخرى وصعوبة حماية العاملين إضافة إلى الكلفة العالية. وقد يستعمل اللهب لإزالة القشور العالقة بالفولاذ إذ يعرض سطح المعدن للهب الأستيلين - الأوكسجين .

(ب) المعالجات الكيميائية :

وتسمى بعمليات تنظيف السطح حيث يغمر المعدن في حمام من حامض الهيدروكلوريك أو القوسفوريك. وعند معالجة الفولاذ بهذه الطريقة يلاحظ أن القشور الأوكسيدية تزول بسرعة فائقة. ويذوب أوكسيد الحديد في الحوامض ببطء شديد .

ويفسر ذلك على أساس أن الطبقة الأوكسيدية معقدة التركيب وإن سطح المعدن مغطى مباشرة من أوكسيد الحديدوز الذي يذوب في الحامض بسرعة. وعند تسرب الحامض إلى طبقة أوكسيد الحديدوز الداخلية خلال الشقوق في الطبقة الخارجية والمكونة من أوكسيد الحديد والأكسيد المغناطيسي تذوب الطبقة الداخلية بسرعة وتؤدي إلى تفتت الطبقة الخارجية تلقائيًا .

ويستعمل في هذا المجال أيضًا حمام من منصهر هيدروكسيد الصوديوم وهيدريد الصوديوم لإزالة القشور من سطح الفولاذ. يتكون الهيدريد خلال هذه العملية من إضافة الصوديوم إلى منصهر الصودا انكاوية وإمرار غاز الهيدروجين على شكل فقاعات خلال المنصهر. وتستعمل هذه الطريقة بكثرة في إزالة القشور العالقة بياكل السيارات .

ومن عيوب المعالجات الكيميائية أنه قد يصبح للمعدن عند انحاده بالهيدروجين قابلاً للتهشم. وتصبح قابلية سطح الفولاذ المنظف حديثاً على الأكسدة حرة أخرى عالية. لذلك

من الضروري غسل سطح المعدن بمحلول حامض الفوسفوريك الذي يتفاعل مع المعدن مكونًا غشاءً واقياً ذاتيوتية عالية .

تعالج الأدوات الحديدية الفولاذية الصغيرة بغمسها في صمام يحتوي على حامض الفوسفوريك وفوسفات الحارصين والمنجنيز وتسمى طريقة البركرة أي معالجة الفولاذ بطريقة باركر . تستعمل هذه المعالجة لحماية آلات التصوير والطباعة والمسامير اللولبية وغيرها من التآكل . وحتى يصبح السطح صالحًا للطلاء بالأصباغ تضاف بعض المركبات العضوية إلى صمام الفوسفات وتسمى العملية بطريقة الطلاء بالفوسفات .

ويمكن وقاية الألمنيوم من التآكل بجعل المعدن قطبًا موجبًا من خلية الكتروليتية تحتوي على حامض الكروميك بتركيز 3% في درجة 40° م ويستعمل الفولاذ كقطب سالب . تتكون في الخلية طبقة من الأوكسيد على القطب الموجب ويزداد سمكها باستمرار عملية التحلل الكهربائي . ويمكن إضافة بعض الأصباغ إلى الحمام فيكتسب الألمنيوم ألوانًا جذابة . تجري حماية سبائك المغنسيوم بغمسها في محاليل حوامض الكروميك والهيدروفلوريك وغالبًا ما تعالج أيضًا بكرومات الحارصين لزيادة كفاءة المعالجة .

ويمكن حماية سبائك الفولاذ والكروم أو الفولاذ والمولبيد بتغطيتها بطبقة من نتريد المعدن . ويسخن الفولاذ في وجود غاز الأمونيا اللامائي وتسمى المعالجة بعملية النتردة . وهي عملية فعالة جدًا تقلل من تأثير الإجهاد ويرجع فعلها إلى حالة الانضغاط في طبقة النتردة . تكن تفاضل الميكانيكية لا يزال مجهولاً .

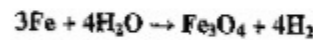
أنواع الأغشية الواقية من التآكل :

وتتكون الأغشية الواقية بصورة عامة من الأنواع التالية :

(أ) الأغشية الأوكسيدية :

عند تعرض الحديد للجو تتكون على سطحه طبقة رقيقة من أوكسيد الحديد تعمل كغشاء واقٍ ضد التآكل . لكن لفترة محدودة . وتغطي الحديد بطبقة مميكة من الأوكسيد يعالج تقنيًا بغمس الحديد في محلول من الكرومات أو في منصهر نترات الصوديوم .

وتتلخص الطريقة في إمرار بخار الماء على سطح الحديد الساخن حيث تتكون طبقة سميكة من أوكسيد الحديد المغناطيسي حسب المعادلة :



ويمكن حماية الخارصين أو الألمنيوم أو سبائكهما من التآكل بتغطية سطح هذين المعدنين أو سبائكهما بغشاء من الأوكسيد. قد تتكون هذه الطبقة بصورة طبيعية عند تعرض المعدن للجو. حيث تتكون طبقة رقيقة من الأوكسيد لها مفعول كبير في حماية المعدن ضد التآكل.

وللحصول على طبقة سميكة من الأوكسيد لابد من معالجة صناعية. ومن الطرق الشائعة في هذا المجال هذه الطريقة. وهي طريقة أنودية تتضمن غمس المعدن في حمام من محلول الكروميك. حيث يعمل المعدن في الخلية انكهربائية في الخلية تدريجياً من الصفر إلى 50 فولت في خلال ساعة واحدة. بحيث تتكون خلال هذه الفترة طبقة سميكة من الأوكسيد على سطح المعدن.

ويمكن استعمال حامض الكبريتيك أو محلول البورات أو الأوكسالات بدلاً من حامض الكروميك. ولا يصلح هذا النوع من الغشاء الواقي في حماية الألمنيوم في الأجواء البحرية. لأن الأملاح الذائبة في مياه البحار تؤثر على الطبقة الأوكسيدية وتؤدي إلى إتلافها ويعثرها. ولحماية تآكل معدن المغنسيوم في السبائك تغطي السبيكة بغشاء من الأوكسيد وذلك بغمسها في محلول ثنائي كرومات الصوديوم بتركيز 10 - 20 % وعند درجة 60 - 90° م.

(ب) الأفضية الفوسفاتية :

من أهم وأحدث طرق حماية المغنسيوم ضد التآكل هي تغطيته بغشاء من مزيج الأوكسيد والفوسفات. وتتخلص الطريقة في غمس المعدن في حمام الكتروليتي من كربونات الصوديوم وفوسفاته. ويعالج المعدن بعد ذلك بالطريقة الأنودية المعروفة في محلول ثنائي كرومات الصوديوم بتركيز 10 % وفوسفات الصوديوم ثنائي الهيدروجين (NaH_2PO_4) بتركيز 2.5 % .

وتستعمل الأغشية الفوسفاتية أيضاً في حماية الحديد بطريقة (باركر) التي تتلخص من تسخين الحديد أو الفولاذ في محلول فوسفات الحديدوز أحادي الهيدروجين (FeHPO_4) مع كمية من حامض الفوسفوريك. ويمكن استعمال محلول من فوسفات المنغنيز أحادي الهيدروجين أيضاً.

(ج) الأغشية الصباغية :

أستخدم الطلاء بالأصباغ لحماية المعادن لفترة طويلة من الزمن وحتى في الوقت الحاضر بالرغم من وجود طرق حديثة لوقاية المعادن من التآكل. وقد يستخدم الطلاء بالأصباغ أيضاً كوقاية إضافية. ويتكون الطلاء التقليدي من مساحيق أصباغ عالقة في زيت التجفيف الذي يحتوي على مجفف ومخفف.

ومن أهم الزيوت الطبيعية الشائعة المعروفة هي زيت بذور الكتان وغيرها وهي مركبات عضوية غير مشبعة تتفاعل مع الأوكسجين الجوي مكونة بيروكسيدات عضوية. وتعمل البيروكسيدات كعوامل مساعدة في تفاعلات البلمرة إلى اتخاذ الجزيئات لتكوين غشاء صلب مرن. ويمكن الإسراع في عمليتي الأكسدة والتجفيف بإضافة مجففات وهي أملاح أحماض عضوية مثل نترات الكوبالت والمنجنيز التي يحصل عليها من البترول.

والمخففات المخففة المستخدمة مثل التريبتين عبارة عن مذبذبات عضوية لتخفيف مزيج الأصباغ وزيت التجفيف والمخفف حتى يمكن الحصول على غشاء رقيق متجانس من الطلاء. والتريبتين منتج طبيعي تفرزه بعض أشجار الصنوبر. بينما المذيب المتطاير الأبيض عبارة عن مزيج من الهيدروكربونات المتطايرة ذات درجات الغليان المنخفضة الناتجة من التقطير التجزيئي للبترول.

المواد الصباغية لمنع التآكل :

تنقسم المواد الصباغية من حيث مفعولها لمنع التآكل إلى نوعين :

النوع الأول :

يقتصر مفعوله على الحماية الفيزيائية وذلك باستعمال غشاء واقٍ ضد نفاذية الرطوبة، مثل غاز البيوتين ويفضل إضافة الجير الحي بنسبة 2% إلى الغاز ويدعى المزيج بمحلول (سميث) .

النوع الثاني :

يعمل على تكوين غشاء رقيق من الأوكسيد بالإضافة إلى مفعوله الفيزيائي ويحتوي هذا النوع على مواد مانعة للتآكل. ويحتوي المواد الصبغية غالباً على مخضبات أي مواد ملونة للحصول على لون معين أو لزيادة مائة الأشوية الصبغية، أو لكليهما. ويمكن استعمال مركب الترو سليكوز الذي يكون غشاءاً صلباً يعد تظاير المذيب العضوي .

ولبعض المخضبات مفعول المانع. ومن أهم المواد الصبغية المستعملة لحماية الفولاذ هي الأوكسيد الأحمر الذي يحتوي على أوكسيد الحديد. ويستعمل أيضاً الرصاص الأحمر الذي يحتوي على أوكسيد الرصاص. ويعتبر الرصاص الأحمر مع زيت بذور الكتان أفضل أنواع طلاء الزينة غير أن دوره لمنع التآكل غير معروف. وقد يتكون هيدروكسيد الرصاص في منطقة القطب السالب على سطح الفولاذ. وقد يتفاعل هذا المركب مع أيونات الحديدوز لتكوين هيدروكسيد الحديدوز ثم الحديدك الذي يمنع تفاعل القطب الموجب .

ولغرض الحماية بشكل أفضل يغطي المعدن أولاً بغشاء من الرصاص الأحمر ومن ثم بعلبة من الأوكسيد الأحمر وذلك لحماية الرصاص الأحمر من تأثير الكبريت ولزيادة الحماية الميكانيكية للفولاذ. ولا يستعمل الرصاص الأحمر في طلاء الألمنيوم بل يستعمل بدلاً منه طلاء يحتوي على أكاسيد الحديد أو الألمنيوم والخارصين .

وتحتوي بعض المواد انصبغية على مادة الكرومات على شكل كرومات القصدير أو كرومات الخارصين أو الباريوم وهي تستعمل كمانعات التآكل في تغطية الحديد. وقد تستعمل مستحضرات الزينة على شكل محلول مزدوج. يحتوي أحدهما على حامض الفوسفوريك وعمله هو خدش المعدن وتحسين خاصية التصاق الطلاء بسطح المعدن .

ويحتوي المحلول الآخر على مخضبات من كرومات الخارصين مع راتنجات صناعية مثل بوليمير بيترول النينيل Polyvinyl butyrol إذ يتحول الراتنج السائل إلى غشاء صلب عند

مزجه بمحلول الحامض. وتظلي خطوط الأنابيب الفولاذية المدفونة في التربة بطلاء من قار الفحم أو يتيومين البترول ممزوجاً مع مسحوق التلك (Talc) أو مسحوق البوميس (Pumice) بنسبة قد تصل إلى 30% .

يتميز طلاء اليتيومين بقلة قابليته للتهشم. بينما يتميز غطاء القار بقوة التصاقه بسطح الفولاذ. وغالباً ما تستعمل لفائف من الصوف الزجاجي لتغطية سطوح الأنابيب بعد طلاؤها. ويزيد هذا الطلاء من حماية القطب السالب إذ يقلل استهلاك القطب الموجب الخارجي في حانة طلاء الأنابيب .

وتتحلل الطلاءات عند درجات الحرارة المرتفعة. غير أن طلاء ومنتجات السليكون تقاوم الدرجات الحرارية العالية التي قد تصل إلى 550°م. ومن الطلاءات السليكونية المثالية. الطلاء المكون من 16% راتنج السليكون و 40% صدأ الحارصين و 20% أوكسيد الحارصين مع كمية قليلة من الجرافيت والسليكا .

كما تستعمل الطلاءات السليكونية في تغطية السطوح الساخنة مثل أنابيب المداخن المعدنية وطلاء الأسطح الفولاذية عند درجات الحرارة الاعتيادية. وهي تتميز بأنها طاردة للرطوبة .

(د) الأغشية المعدنية :

إن تغطية المعدن بغشاء من معدن نبيل تعتبر من أفضل الطرق ضد التآكل. وبما أن التغطية النبيلة باهضة التكاليف لذلك تستخدم معادن شبه نبيلة مثل النحاس والحارصين والنيكل والكاديوم والقصدير والرصاص والكروم. وتوجد ثلاث طرق تقنية رئيسية للتغطية المعدنية وهي :

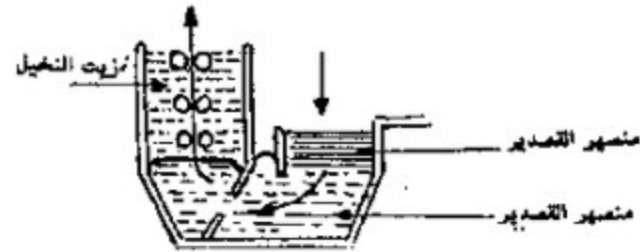
(1) طريقة الجلفنة :

لتغطية الحديد مثلاً بغشاء من الحارصين. ينظف سطح الحديد جيداً ومن ثم يمرر الحديد التنظيف خلال حمام من منصهر الحارصين. تؤدي هذه المعالجة إلى تكوين طبقة رقيقة من سبيكة الحديد والحارصين على سطح الحديد وتكون فوق هذه الطبقة أيضاً طبقة من الحارصين النقي التي تلتصق التصاقاً وثيقاً بالحديد من خلال طبقة السبيكة .

وتتوقف صلاحية الغشاء المعدني من الحارصين لمنع التآكل على سمك طبقة الحارصين وكذلك على طبيعة الجو الذي تتعرض له. مثلاً تستمر صلاحية هذه الطبقة إلى حوالي 25 سنة في المناطق الريفية و 10 - 15 سنة في ضواحي المدن والمناطق الصناعية و 5 - 15 سنة في المناطق البحرية.

(2) طريقة التغطية بالقصدير:

يتصف القصدير بمقاومة عالية للتآكل لذلك يستعمل الرصاص على نطاق واسع في تغطية العلب المعدنية المستخدمة لحفظ المواد الغذائية ويمثل الشكل التالي حماماً لتغطية المعدن بالقصدير.



تشبه طريقة التغطية بالقصدير إلى حد كبير طريقة الجلفنة حيث يستعمل القصدير المنصهر بدلاً من الحارصين، وتتضمن العملية تنظيف صفائح الحديد بغمسها في محلول حامض الهيدروكلوريك المخفف أو في محلول حامض الكبريتيك المخفف عند درجة 75° م. ثم صفاائح الحديد بعد ذلك خلال منصهر كلوريد القصدير أو مزيج من كلوريد القصدير والألمنيوم.

ومن ثم تمرر في منصهر القصدير وبعده في ضباغطات اسطوانية دوارة لتوزيع القصدير المنصهر على سطح الحديد بشكل متجانس. وتكون الضباغطات مغمورة في زيت النخيل الذي يمنع أكسدة القصدير المنصهر. ويبلغ سمك طبقة القصدير حوالي مايكرونين.

(3) طريقة الطلاء الكهربائي :

تتضمن تغطية المعدن بغشاء واقٍ من معدن نبيل بعملية التحليل الكهربائي. ويعتبر معدن الفضة من أقدم المعادن المستخدمة في عمليات الطلاء الكهربائي خاصة لطلاء الأدوات المترتبة وأدوات الزينة .

ومن عيوب الطلاء بالفضة في هذا المجال هو أن الغشاء يفقد لمعانه بسرعة ضد وجود أبخرة الكبريت حيث تتكون طبقة سوداء من كبريتيد الفضة. ولتجنب هذه الظاهرة ترسب على طبقة الفضة غشاءً رقيقاً جداً من معدن الروديوم أو البليديوم فوق طبقة الفضة .

وكان النحاس من المعادن التي كانت شائعة الاستعمال في الطلاء الكهربائي. لكن في الوقت الحاضر يستعمل على نطاق ضيق وتغطي بطبقة ثانية من معدن آخر أكثر مقاومة للتآكل مثل النيكل .

ويعتبر النيكل من أهم المعادن المستخدمة في عمليات الطلاء. ويمكن ترسيبه كهربائياً على الحديد والنحاس من محلول كبريتات النيكل أو كبريتات النيكل الأمونية . تحتوي المحاليل الحديثة للطلاء بالنيكل على كبريتات وكلوريد النيكل بحيث تثبت المالة الحامضية لها في حدود (pH) 6.3 بواسطة حامض البوريك كمادة منظمة. ولزيادة كفاءة الطلاء بالنيكل في منع التآكل يجب أن تكون طبقة الطلاء سميكة ومتماسكة لا تتخللها مسامات .

ومن أحدث الطرق للطلاء بالنيكل هو الترسيب الألي لمزدوج النيكل والكوبالت في محاليل تحتوي على كبريتات النيكل والكوبالت في وجود حامض الفورميك أو الفورمالدهايد. ويكون الغشاء الناتج ذا بريق ولعان وقد أدخل حديثاً معدن الكروم في عمليات الطلاء الكهربائي وأصبح من أهم المعادن المستعملة لهذا الغرض. لأنه معدن صلب ذو مقاومة عالية للتآكل .

يترسب الكروم في عملية الطلاء في محلول حامضي الكروميك وفي وجود حامض الكبريتيك لكن طلاء الفولاذ قد يؤدي إلى تفتت المعدن بسبب تصاعد غاز الهيدروجين. ويمكن استعمال النيكل في الطلاء. إلا أن الطلاء بالنيكل له بعض العيوب منها: فقدان لعان السطح وظهور بقع من الصدأ بالقرب من المسامات الموجودة في طبقة الطلاء. فالنيكل يعمل

كقطب سالب نسبة إلى الفولاذ الذي يتآكل من تعرضه لجو رطب وقد جرت المادة أن يغطي الفولاذ بطبقة من النحاس ثم بطبقة من النيكل قبل تغطيته بالكروم. ويمكن إجراء عملية الطلاء بالمعدن بطريقة الرش. ففي هذه الطريقة يدخل سلك المعدن إلى أنبوب النفخ ويتعرض إلى هب الأستيلين - الأوكسجين حتى ينصهر ثم ينفخ بالفوهة المضغوط فيخرج المعدن على شكل رذاذ.

إن الأغشية الناتجة عن الرش تكون مسامية ولا توفر الوفاة اللازمة من التآكل لذلك تغطي سطح الغشاء بطبقة من الصمغ لسد المسامات. ومن مميزات طريقة الرش أن إهادة الطلاء بالصيغ يكون بعد مدة أطول بكثير من الصباغة التقليدية.

ويصبح الطلاء بالرش أكثر كفاءة في حالة تنظيف سطح المعدن أما بطريقة الفلذف أو اللهب. وتجري عملية الرش مباشرة بعد عملية التنظيف كما تجري عملية الطلاء بالصيغ بعد الرش مباشرة أيضًا.

كما تظلي أدوات المصانع الفولاذية برشها بالألمنيوم وترش الأدوات الفولاذية المستعملة في بناء الجسور بالحارصين. وبالرغم من الانساق على طبيعة دور الحارصين الذي يعمل كقطب موجب نسبة إلى الفولاذ في خلية التآكل غير أن دور الألمنيوم لا يزال موضع جدال. إذ أن غشاء الألمنيوم يغطي بطبقة من الأوكسيد. فيقوم المعدن بدور القطب السالب نسبة إلى الفولاذ.

وقد ثبت بالتجارب أن الطلاء بالألمنيوم يحمي الفولاذ من التآكل خاصة في وجود أيون الكلوريد. ويجب الملاحظة أن الوفاة بطريقة حماية القطب السالب باستخدام قطب موجب خارجي تتطلب أن تسري كمية كبيرة من التيار خلال خلية التآكل. فتسري الالكترونات بسهولة كبيرة من الألمنيوم إلى الفولاذ حتى في حالة كون الألمنيوم مغطي بطبقة من الأوكسيد.

ولكن انتقال التيار خلال المحلول يعتمد على تركيز الملح المذاب. لذلك فإن الألمنيوم يحمي الفولاذ في البحر بشكل فعال. بينما تكون الحماية غير فعالة إذا كان الفولاذ مغموسًا في ماء عسر ذي قابلية توصيل منخفضة.

وتعطي الأدوات الفولاذية الصغيرة بالحارصين أو الألمنيوم وذلك بتسخينها بعد تنظيفها في مزيج من مسحوق المعدن والأكسيد مثل طلاء الفولاذ بطلاء من الحارصين بتسخينه عند حوالي 380° م في مزيج من غبار الزنك وأوكسيده .

مانعات التآكل المؤقتة :

قد تخزن بعض الأدوات المعدنية لفترة طويلة أو تنقل وهي معبأة لمسامات بعيدة. تعتمد وقاية هذه الأدوات من التآكل على مبدئين أساسيين هما التخلص من غشاء الرطوبة المسبب للتآكل ومنع تكوين خلايا التآكل بالفعل الجلفاني . ويعتبر الماء العذب الرئيسي للتآكل. إذ أن أي انخفاض ولو كان بسيطاً في درجة حرارة الجو الرطب يؤدي إلى تكوين غشاء من الماء على سطح المعدن البارد نسبياً. ومن أنسب طرق الحماية من التآكل تحت هذه الظروف هو تخزين المعدن في أماكن مغلقة فيها مواد مجففة مثل جيل سليكا. وهو نوع خاص من السليكا يحضر بتسخين الترامب الناتج عن إضافة حامض الهيدروكلوريك إلى محلول الزجاج المائي Na_2SiO_3 . وأن السليكا المحضرة بهذه الطريقة تمتص بخار الماء بقوة .

وقد توضع المادة المجففة في أكياس من قماش قطني وتعلق قرب الأدوات والأجهزة المعدنية مثل البنادق التي يمكن وقايتها عند نقلها بالسفن بالكوكون COCON في عبوات بلاستيكية. يستعمل الطلاء بالزيوت المعدنية للوقاية المؤقتة من التآكل حتى في الجو الرطب. لكن يجب تنظيف هذه الأدوات المعدنية قبل طلائها تنظيفاً جيداً بغمسها في بخار ثلاثي كلوريد الأثيلين المغلي. ويستعمل الزيت على شكل محلول في مذيب عضوي مثل اللانولين المذاب في الكحول. إذ يتبخر المذيب تاركاً غشاء بلاستيكيًا من الهيدروكربون فوق سطح المعدن. ولإنجاح هذه الطريقة يجب الحفاظ على نظافة المعدن قبل الطلاء .

وتتوفر في الوقت الحاضر مواد متطايرة تستعمل كمانعات للتآكل في الأدوات المعدنية المغلفة. وتسمى هذه المواد بالمانعات الغازية أو مانعات التآكل المتطايرة. وأن معظم هذه المركبات عبارة عن مركبات أمينية مع أحماض ضعيفة مثل نترت الميكسامين ثنائي الحلقة وكربونات الميكسامين الحلقي .

وتعتبر بنزوات الصوديوم إحدى مانعات التلامس الفعالة جدًا. وتتميز هذه المادة بضغط بخاري منخفض وبقائها صالحة للاستعمال لمدة طويلة جدًا وهي تستعمل في معالجات الورق المستعملة في لف الأدوات المعدنية كما تستعمل هذه المانعات لوقاية أسطوانات المحركات ذات الاحتراق الداخلي وذلك بمزجها مع مذيّب عضوي . حيث يتكون طبقة واقية بعد تبخير المذيّب العضوي . وبما أن هذه المانعات تبخر بالتسخين بسهولة فلا تصاب جدران الأسطوانات بأذى عند تشغيل المحرك في وقت لاحق. وتحدث الوقاية نتيجة اتحاد أيونات النتريت والبنزوات مع أيونات المعادن المتكونة عن التآكل وبما أن النتريت مادة مؤكسدة فإنها تكون طبقة واقية من الأوكسيد .

الأسئلة

- 1- أذكر أهم العوامل التي تؤثر على تآكل المعادن ؟
- 2- وضح بالشرح والمعادلات عملية التآكل الكيميائي المباشر ؟
- 3- اكتب بالتفصيل عملية التآكل الكيميائي غير المباشر ؟
- 4- اكتب مذكرات علمية واضحة عن كل من :-
 أ- التآكل المصحوب بتحرير غاز الهيدروجين .
 ب- التآكل بفعل تنافذ الأوكسجين .
 ج- تكوين جزء الهيدروكسيل عند القطب الموجب .
- 5- بين بالشرح والمعادلات التآكل في الوسط المتعادل ؟
- 6- اشرح أنواع التآكل وطرق وقاية المعادن من التآكل ؟ ثم أذكر أهم مانعات التآكل ؟
- 7- وضح بالشرح والتحليل مانعات التآكل الشائعة وكذا الأغشية الواقية ؟

الملاحق

جدول رقم (1)
الوحدات الأساسية لنظام SI

الكمية	رمزها	الوحدة	رمزها
الطول	l	متر	m
الكتلة	m	كيلوجرام	kg
الزمن	t	ثانية	s
التيار الكهربائي	I	أمبير	A
درجة الحرارة	T	كلفن	K
كمية المادة	n	مول	mol
شدة الضوء	I _v	شمعة	cd

جدول رقم (2)

تعريف الوحدة بنظام SI	الوحدة	رمزها	الكمية
kg m s^{-2} $= \text{J} \cdot \text{m}^{-1}$	N	نيوتن	القوة
$\text{kg m}^{-1} \text{s}^{-2}$ $= \text{N m}^{-2}$	Pa	باسكال	الضغط
$\text{kg m}^2 \text{s}^{-2}$	J	جول	الطاقة
$\text{kg m}^2 \text{s}^{-3}$ $= \text{J s}^{-1}$	w	واط	القدرة
A . S	C	كولوم	الشحنة الكهربائية
$\text{Kg m}^2 \text{s}^{-3} \text{A}^{-1}$ $= \text{J A}^{-1} \text{s}^{-1}$	V	فولت	فوق الجهد الكهربائي
$\text{kg m}^2 \text{s}^{-3} \text{A}^{-2}$ $= \text{V} \cdot \text{A}^{-1}$	Ω	أوم	المقاومة الكهربائية
$\text{A}^2 \text{s}^2 \text{m}^{-2} \text{kg}^{-2}$ $= \text{A V}^{-1}$	s	سيمنس	الموصلية الكهربائية
$\text{A}^2 \text{s}^4 \text{kg}^{-1} \text{m}^{-2}$ $= \text{A s V}^{-1}$	F	فراذ	السعة الكهربائية
s^{-1}	Hz	هرتز	التردد
$\text{kg s}^{-2} \text{A}^{-1}$ $= \text{Vs m}^{-2}$	T	تيسلا	كثافة التدفق المغناطيسي
$\text{JK}^{-1} \text{mol}^{-1}$	-	-	الانتروبي
$\text{mol m}^{-3} \text{s}^{-1}$	-	-	معدل السرعة
$\text{m}^{3n} \text{mol}^n \text{s}^{-1}$	-	عدد الرتبة	ثابت معدل السرعة
J mol^{-1}	-	-	طاقة التنشيط
$\text{m}^{-3} \text{s}^{-1}$	-	-	معدل سرعة التصادم
بدون وحدة	-	-	متوح الكم

جدول رقم (3) بادئات أجزاء ومضاعفات وحدة SI

البادئة	الرمز	العامل	البادئة	الرمز	العامل
da	dca	10	deci	d	10^{-1}
h	hector	10^2	centi	c	10^{-2}
k	kilo	10^3	milli	m	10^{-3}
M	mega	10^6	micro	μ	10^{-6}
G	giga	10^9	nano	n	10^{-9}
T	tera	10^{12}	pico	p	10^{-12}
P	peta	10^{15}	femto	f	10^{-15}
E	exa	10^{18}	atto	a	10^{-18}

جدول رقم (4)

الكمية	الوحدة	رمزها	تمريفها بوحدة SI
الطول	انكستروم	A	$10^{-10} \text{ m} = 10^{-1} \text{ nm}$
الحجم	الليتر	l	$10^{-3} \text{ m}^3 = \text{dm}^3$
الضغط	ضغط جو	atms	$1.013 \times 10^5 \text{ N m}^{-2}$
	ملم زئبق	mmHg	$1.333 \times 10^3 \text{ N m}^{-2}$
طاقة التنشيط	سعرة	cal	4.184 J
درجة الحرارة	درجة مئوية	$^{\circ}\text{C}$	$T = (t + 273.15) \text{ K}$
اللزوجة	بواز	P	$10^{-1} \text{ kg m}^{-1} \text{ s}^{-1}$
التركيز	مول لتر $^{-1}$		$10^3 \text{ mol m}^{-3} = \text{mol dm}^{-3}$

جدول رقم (5)
الثوابت الفيزيائية بوحدات SI

القيمة والوحدة	الرمز	الثابت
$2.998 \times 10^8 \text{ m s}^{-1}$	C	سرعة الضوء
$4\pi \times 10^{-7} \text{ kg s}^{-2} \text{ C}^{-2}$	μ_0	مجاوزية الفراغ
$8.854 \times 10^{-12} \text{ A}^2 \text{ kg}^{-1} \text{ m}^{-3}$	ϵ_0	مجاوزية العازل
$1.602 \times 10^{-19} \text{ C}$	$e = F/N_A$	شحنة الإلكترون
$9.109 \times 10^{-31} \text{ kg}$	m_e	كتلة الإلكترون
$1.660 \times 10^{-27} \text{ kg}$	u	وحدة الوزن الذري
$6.673 \times 10^{-11} \text{ N m}^2 \text{ kg}^{-2}$	G	قوة التجاذب
9.807 m s^{-2}	g	التمجبل الأرضي
$2.271 \times 10^{-2} \text{ m}^3 \text{ mol}^{-1}$		الحجم المولاري للغاز المثالي بدرجة صفر متوي وضغط جو واحد
$5.669 \times 10^{-8} \text{ W m}^{-2} \text{ K}^{-4}$	σ	ثابت بولتزمان - ستيفان
$1.381 \times 10^{-23} \text{ J K}^{-1}$	$k = R/N_A$	ثابت بولتزمان
$6.626 \times 10^{-34} \text{ J s}$	h	ثابت بلانك
$6.023 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$	N_A	ثابت أفوجادرو
$9.649 \times 10^4 \text{ C mol}^{-1}$	$F = N_A e$	ثابت فرايدي
$8.314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$	$R = N_A k$	ثابت الغاز

جدول رقم (6)
 قيم التوصيل الأيوني المكافئ لبعض الأيونات في الماء بدرجة 25 م.

λ_{∞}	الأيون	λ_{∞}	الأيون
197.8	OH ⁻	349.8	H ⁺
76.35	Cl ⁻	38.66	L ⁺
78.20	Br ⁻	50.10	Na ⁺
76.0	I ⁻	73.52	K ⁺
71.34	NO ₃ ⁻	77.80	Rb ⁺
55.84	BrO ₃ ⁻	77.30	Cs ⁺
40.75	IO ₃ ⁻	62.1	Ag ⁺
67.3	ClO ₄ ⁻	73.5	NH ₄ ⁺
40.9	Ac ⁻	74.7	Tl ⁺
55.4	F ⁻	53.06	Mg ²⁺
54.5	IO ₄ ⁻	59.50	Ca ²⁺
64.6	ClO ₃ ⁻	50.46	Sr ²⁺
54.6	HCO ₃ ⁻	63.64	Ba ²⁺
44.5	HOCO ₂ ⁻	54	Cu ²⁺
39.8	ClCH ₂ CO ₂ ⁻	53.7	Ni ²⁺
41.8	CNCH ₂ CO ₂ ⁻	53.5	Co ²⁺
35.8	C ₂ H ₅ CO ₂ ⁻	53.1	Mn ²⁺
32.6	C ₃ H ₇ CO ₂ ⁻	59.0	Zn ²⁺
40.2	HCO ₂ CO ₂ ⁻	52.7	Cd ²⁺
32.3	Benzoate ⁻	69.45	Pb ²⁺
74.15	Ox ²⁻	69.6	La ³⁺
80.0	SO ₄ ²⁻	69.35	Nd ³⁺
99.1	Fe(CN) ₆ ³⁻	69.9	Ce ³⁺
83.6	P ₃ O ₄ ³⁻	99.2	Co(NH ₃) ₆ ²⁺
113.1	Fe(CN) ₆ ⁴⁻	44.9	N(CH ₃) ₄ ⁺
93.7	P ₄ O ₁₂ ⁴⁻	32.6	N(C ₂ H ₅) ₄ ⁺

جدول رقم (7)

التوصيل المكافئ لبعض الأيونات في الميثانول بدرجة 25م.

الأيون λ_0^-		الأيون λ_0^+	
40.2	F ⁻	143	H ⁺
52.35	Cl ⁻	39.5	Li ⁺
56.5	Br ⁻	45.6	Na ⁺
61	I ⁻	53	K ⁺
61	NO ₃ ⁻	57.4	Rb ⁺
70	ClO ₄ ⁻	62.3	Cs ⁺
60	CNS ⁻	50.3	Ag ⁺
36.5	Ph ₄ B ⁻	60.5	Tl ⁺
47	picrate ⁻	59	NH ₄ ⁺
60	Ca ²⁺	69	Me ₄ N ⁺
59	Sr ²⁺	54	Et ₄ N ⁺
60	Ba ²⁺	44	n - Pr ₄ N ⁺
59.6	Zn ²⁺	39.4	n - Bu ₄ N ⁺
57.4	Cd ²⁺	57.6	Mg ²⁺

جدول رقم (8)

بعض الثوابت الفيزيائية للمذيبات الالكترووليتية عند درجة 25م.

المذيب	الكثافة	ثابت العزل	اللزوجة (بواز)
الماء	0.99707	78.5	0.00893
الكحول المثيلي	0.7866	32.6	0.00545
الكحول الإيثيلي	0.7851	24.3	0.0109
البنزين	0.87368	2.275	0.0060
الدايوكسان	1.0280	2.213	0.01196
ثنائي كلوريد الإيثيلين	1.2453	10.13	0.00785
البريدين	0.9779	12.0	0.00882
الأسيتون	0.7845	20.7	0.00304
النايتروبنزين	1.1986	34.5	0.01811
الأسيتونايترايل	0.7767	36.7	0.00344
الفورماميد	1.1292	109.0	0.0330
حامض الكبريتيك	1.8255	110.0	0.2454
سيانيد الفيدروجين	0.6900 (م 18)	118.3 (م 18)	0.00206 (م 18)
الأمونيا	0.6826 (م 34)	22 (م 34)	0.002558 (م 34)

المصطلحات العلمية

Amalgam	مخلغم
Amber	كهرمان
Anode	أنود
Buffer Solution	محلول منظم
Calomel Electrode	قطب الكالومل
Cathode	كاثود
Ceramic	خزفي
Concentration Cell	خلية تركيزية
Concentration Polarization	استقطاب تركيزي
Conductor	موصل
Daniell cell	خلية دانيال
Decomposition Voltage	فولتية التحلل
Electric cell	خلية كهربائية
Electrochemical Series	السلسلة الكهروكيميائية
Electrochemistry	الكيمياء الكهربائية
Electrolysis	التحليل الكهربائي
Electrolyte	الكتروليت
Electromotive Force	القوة الدافعة الكهربائية
Electrovalence	التكافؤ الكهربائي
End Point	نقطة المعايرة النهائية
Equivalence Point	نقطة التكافؤ

Flexibility	مرونة
Free Energy	الطاقة الحرة
Fuel Cell	خلية وقود
Galvanic Cell	خلية جلفانية
Glass Electrode	قطب الزجاج
Glazed	مزمجج
Impregnation	تشبيح
Indicator	كاشف
Insulator	عازل
Mica	الميكاف
Mobility	حركية
Over voltage	الجهد الزائد
pH Meter	مقياس رقم الهيدروجين
Plastics	اللدائن
Polarization	استقطاب
Potentiometer	مقياس فرق الجهد
Potentiometer Method	طريقة قياس فرق الجهد
Reactivity	فعالية كيميائية
Reference Cell	خلية مرجع
Resin	راتنج
Reverse Cell	خلية عاكسة
Reversible Cell	خلية انعكاسية
Rheostat	ريومات
Salt Bridge	جسر ملحي
Semi - Conductor	شبه موصل

Soda Glass	الزجاج العادي
Standard Cell	خلية قياسية
Standard Electrode Potential	الجهود القطبي القياسي
Standard Weston Cell	خلية وستون القياسية
Storage Battery	بطارية خزن أو مركم
Strength	متانة
Switch	مفتاح كهربائي
Titration	معايرة
Total Acidity	الحامضية الكلية
Transformer	عمول
Corrosion	التآكل
Mechanism	ميكانيكية
Electrochemical potential	الجهود الكهروكيميائي
Over potential	فرط الجهود الكهروكيميائي
Corrosion Inhibitors	مانع التآكل
Equilibrium Potential	جهود التوازن
Saturated Calomel Electrode	قطب كلوريد الزئبق المشبع
Galvanic Corrosion	تآكل جلفاني
Over voltage	فوق الجهود
Galvanic Cells	خلية جلفانية
Local Action	الفعل الموضعي
Pitting Corrosion	تآكل تنقري
Austenitic Steel	فولاذ لا يصدأ
Stress	شد
Platelet	لويحة

Shaking	اهتزاز
Tapping	نقر
Flexing	لوي
Corrosion Fatigue	تآكل الإجهاد
Anodizing	طريقة الأنودية
Passive Film	طبقة واقية
Corrosion Product	نتاج التآكل
Hydrated Oxide	الأكسيد المائي
Concentration Cell	خلية تركيزية جلفانية
Galvanization	جلفنة
Galvanized	مجالفن
Marcasite	كبريتيد الحديد الأبيض
Stray Current	تيار كهربائي شارد
Red Water	الماء الأحمر
Silica Gel	جل السليكا
Caustic Embrittlement	انشطار المعدن بسبب الصودا الكاوية
Intergranular Corrosion	تآكل بين حبيبات المعدن
Blistering	انتفاخ
Hydrogen Embrittlement	أو الانشطار بسبب الهيدروجين
Desalting	إزالة للملح
Anti - freeze solution	محلول يقاوم التجمد
Surface - active chemical	مادة كيميائية ذات فعالية سطحية
Acid pickling	تنظيف المعدن بمغس حمضي
Descaling	إزالة القشور المتكونة من مركبات معدنية
Rosin Amine	أمين راتنج القلونية

Vapour Phase Inhibitor	مانع التآكل للطور البخاري
Grease	دهن شحمي
Dezincification	نزح الحارصين
Null point Detector	مكتشاف نقطة الحمود الكهربائي
Limestone	كاريونات الكالسيوم
Sediment	راسب
Scale	قشور
Sacrificial Anode	القطب الموجب الذائب
Cathodic protection	الحماية الكاثودية أو السالبة
Transmission Line Tower	برج نقل الكهربائية
Hot enamel	المينا الحارة
Trailing Platinum - Clad Siler	الفضة المغطاة بالبلاتين
Protective Coating	الطلاء أو الغطاء
Curing	عملية إنضاج
Sand blasting	تنظيف بالسحق الرملي
Zinc-rich Primer	طبقة أولية غنية بالحارصين
Service Life	فترة الاستخدام
Primer	الطلاء الأولية
Topcoat	الطلاء الفوقية
Oil Coatings	أغطية الزيت
Alkyed coatings	أغطية الألكيد
Phenolic Coatings	أغطية الفينولات
Baking for Curings	عملية تجفيف بالحرارة
Asphalt Coatings	أغطية الإسفلت
Coal Tar Coatings	أغطية قار الفحم

Epoxy Ester Coatings	أغطية أستيرات الأوكسي
Chlorinated Rubber Coatings	أغطية المطاط الكلوري
Zince-rich Coatings	أغطية غنية بالبخارصين
Pigmented	مخضبة
Sacrificial Protection	احماية بالأنود الذواب
Vehicle	سائل حمل الدهان
Epoxy Resin	راتنجات الأوكسي
Urethane Coatings	أغطية اليورثين
Vinyl Coatings	أغطية الفينيلات
High-Temperature Coatings	أغطية مقاومة لدرجات الحرارة العالية
Metallized Coatings	أغطية الرش المعدني
Wetting	الترطيب
Inhibitive Pigment	صبغة مانعة
Erosion	تعرية ميكانيكية
Chalking	ظاهرة الطباشير
Peeling	التجرد القشري
Flaking	التقشر
Delamination	الانفصال إلى طبقات رقيقة
MUI Scafe	قشور المصنع
Blistering	التبثر أو التنفط
Weak electrolyte	الكتروليتات ضعيفة
Strang electrolyte	الكتروليتات قوية
Ostwald Viscometer	أنبوبة أوستولد
Capillary tube	أنبوبة شعرية
Double refraction	انكسار مزدوج

Anions	أيونات سالبة
Cations	أيونات موجبة
Saturated Vapour	بخار مشبع
Fractionation tower	برج تجزئة
Dry battery	بطارية جافة
Aniso tropic	بلورة غير منتظمة الخواص
Isotropic	بلورة منتظمة الخواص
Conductimetric titration	معايرة بالتوصيلية
Polymorphism	تعدد الصور
Symmetry	تناظر
Lead storage battery	خلية التخزين الرصاصية
Miscible liquids	سوائل ممتزجة
Surface tension	شد سطحي
Activation energy	طاقة التنشيط
Surface energy	طاقة سطحية
Faraday	فاراداي
Potential difference	فرق الجهد
Activity	فعالية
Faraday first law of electrolysis	قانون فاراداي الأول في التحليل الكهربائي
Faraday Second law of electrolysis	قانون فاراداي الثاني في التحليل الكهربائي
Law of mass action	قانون فعل الكتلة
Nernst law of distribution	قانون نرنست للتوزيع
Henry slaw	قانون هنري
Hydrogen standard pole	قطب ابيدروجين القياسي
Cathode	قطب سالب (الكاثود)

Anode	قطب موجب (الأنود)
Pyknometer	قنية الكثافة
Electro motive force	قوة دافعة كهربائية
Column	كولوم
Viscosity	لزوجة
Inhibitors	مثبطات (ممانعات)
Electrolytic solutions	محاليل الكتروليتية
Non electrolytic solutions	محاليل غير الكتروليتية
Promoters	محفزات
Arrhenius equation	معادلة أرهينوس
Poiseuille	معادلة بوازيلي
Refractive index	معامل انكسار
Resistance	مقاومة
Specific resistance	مقاومة نوعية
Electrolytic conductors	موصلات الكتروليتية
Crystalline	مواد بلورية
Amorphous	مواد غير بلورية
Ion product	نتيج أيوني

المراجع

- 1- «الكيمياء الكهربائية، أسسها وتطبيقاتها» . د. محمد محمد الصاوي . ديوان المطبوعات الجامعية - الجزائر 1991 .
- 2- «الحر كيات والكيمياء الكهربائية» د. عبد انجيد محمد الدباع، د. بنان أحمد عقراوي - دار الكتب للطباعة والنشر - جامعة بغداد 1992 .
- 3- «الكيمياء الحرارية والكهرلية» أ.د. محمد مجدي واصل - دار النشر للجامعات - روكسي - القاهرة 2003 .
- 4- «الكيمياء الكهربائية» أ.د. جلال محمد صالح - جامعة دمشق 1994 .
- 5- «أسس الكيمياء الفيزيائية» أ.د. محمد مجدي واصل - دار الفجر للنشر والتوزيع - القاهرة 2004 .
- 6- «أسس الكيمياء الصناعية» أ.د. محمد مجدي واصل - دار الفجر للنشر والتوزيع - القاهرة 2004 .
- 7- «كيمياء البوليمرات» أ.د. محمد مجدي واصل - دار الفجر للنشر والتوزيع - القاهرة 2005 .
- 8- «أمثلة وأسئلة في الكيمياء الفيزيائية» أ.د. محمد مجدي واصل - مجموعة النيل العربية - القاهرة 2006 .
- 9- «أسس الكيمياء الغروية» أ.د. محمد مجدي واصل - مجموعة النيل العربية - القاهرة 2006 .
- 10- «أسس الكيمياء التحليلية» أ.د. محمد مجدي واصل - دار الفجر للنشر والتوزيع - القاهرة 2005 .

- 11- Z.G – Alus . " Fundamentals of Electrochemical Analysis John wiley and sons , 1996 .
- 12- A.K. Vijn . " Electrochemistry of Metals and Semiconductors, Marcel Dekker , Inc ., 1993 .
- 13- B.E. Conway and J.O'M Bockris. " Modern Aspects of Electrochemistry, No 11 , Plenum Press 1995 .
- 14- M. Whitfield and D. Jagne " Marine Electrochemistry " John Wily and Sons , 2001 .
- 15- P. Delahay " New Instrumental Methods in Electrochemistry " Inter – Science Publishers , Inc., 4th . Ed . 1995 .
- 16- R.N. Adams " Electrochemistry at solid Electrodes " Marcel Dekker, In . 2002 .
- 17- E. Gilledi , E. Kiowa – Eisner and J. Penciner, " Interfacial Electrochemistry " Addison – Wesley co. ltd . 2003 .

المحتويات

الصفحة	المحتويات
3	الإهداء
7	المقدمة
11	الباب الأول : التحليل الكهربائي :
13	مقدمة
15	قانونا فاراداي
17	الخلية الفولتائية
18	نظرية نيرنست
20	مكونات الخلية الكهروكيميائية
20	جهد القطب
27	الخلية غير العكسية
27	الخلية العكسية
30	أنواع الأقطاب العكسية
31	قطب التأكسد والاختزال
33	خلايا الحزن
35	عمليات التحلل الكهربائي
35	(أ) التحلل الكهربائي لمحلول كلوريد الصوديوم
35	خلية الزئبق
36	الخلايا ذات الحواجز
37	التحلل الكهربائي لمنصهر كلوريد الصوديوم
39	(ب) التحلل الكهربائي لكلوريد الهيدروجين
39	(ج) التحلل الكهربائي لمنصهر خام الألمنيوم

الصفحة	المحتويات
41	(د) التحلل الكهربائي للمركبات العضوية
43	الأسئلة
45	الباب الثاني : الخلايا الكهروكيميائية :
47	1- مقدمة
48	2- الجهد الكهروكيميائي وفرق الجهد الكهربائي بين طورين
48	(أ) قطب معدني ME مغمور في محلول محوي أيوناته M^{+}
50	(ب) غاز في توازن مع محلول أيوناته
52	(ج) قطب لمعدن ME منطوي بطبقة من ملح شحيح الذوبان
54	(د) أقطاب أكسدة-اختزال
56	(هـ) قطب الزجاج
58	(ز) الاتزان الغشائي
60	قطب الهيدروجين القياسي
60	قطب الكالوميل
63	3- الخلايا الكهروكيميائية
64	الخلايا الجلفانية
70	قياس القوة الدافعة الكهربائية
72	4- الخلايا الالكتروليزية
73	5- معادلة نيرنست
80	6- جهد القطب القياسي
85	7- تصنيف الخلايا الجلفانية
93	الأسئلة
95	الباب الثالث : تطبيقات عملي قياسات القوة الدافعة الكهربائية :
97	أولاً : تعيين كميات ثرموديناميكية
103	ثانياً : تعيين ثوابت الاتزان

الصفحة	المحتويات
111	ثالثاً: معايير قياس الجهد الكهربائي
112	(أ) معايير حامض - قاعدة
113	(ب) معايير أكسدة - اختزال
115	تطبيقات عملية للخلايا الكهروكيميائية
115	1- البطاريات
116	2- خلايا الوقود
121	3- الفولتية الإضافية
125	قياس الجهد الإضافي عملياً
126	أمثلة محلولة
137	الأمثلة
139	الباب الرابع : تطبيقات معادلة نرنست :
141	1- مقدمة
143	2- ثوابت الاتزان لتفاعلات التأكسد والاختزال
150	3- حساب ثابت حاصل الإذابة من معادلة نرنست
151	4- حساب تأثير تكوين مركب تناسقي على قيمة جهد القطب
153	5- حساب ثوابت الاستقرار
157	6- حساب جهد نقطة التكافؤ في التفاعلات التأكسدية الاختزالية
159	الجهود القورمالية
162	الأمثلة
167	الباب الخامس : التوصيل الكهربائي في الالكتروليتات :
167	مقدمة :
170	التحليل الكهربائي
171	قياس التوصيلية الالكتروليت
175	التوصيل المكافئ والمولاري

الصفحة	المحتويات
178	التوصيل المولاري للأيونات
179	الحصول على A° للكتروولت ضعيف
180	درجة تفكك الالكتروليتات في المحلول
185	الانتقالات الكهربية للأيونات
192	الانتقال الكهربائي للأيونات وعلاقته باخواص الانتقالية للالكتروليت
92	التوصيلية والانتقال الكهربائي الأيوني
197	الأسئلة
199	الباب السادس : علاقة الانتقال الكهربائي الأيوني بالانتشار والزوجة :
201	مقدمة
206	أعداد انتقال الأيونات
209	طرق قياس بأعداد الانتقال
209	أولاً: طريقة هيتورف
211	ثانياً : طريقة الحد الفاصل المتحرك
214	تغير التوصيل مع التركيز
219	تغير التوصيل المولاري مع درجة الحرارة
220	تطبيقات على قياسات التوصيل
220	أولاً: تعيين قابلية الذوبان للأملاح الشحيحة الذوبان
221	ثانياً : تعيين الحاصل الأيوني للماء
223	ثالثاً: المعايير بواسطة قياس التوصيل الكهربائي
223	أ- معايير الحامض - القاعدة
224	ب- معايرة تفاعلات الترسيب
224	رابعاً : تطبيقات أخرى
224	الالكتروليتات الغروية
226	١- الامتزاز التفضيلي للأيونات

الصفحة	المحتويات
226	2- طريقة التأين أو التفاعلات الكيميائية
227	3- طريقة امتزاز المذيب أو أية مادة قطبية أخرى في المحلول
228	الأسئلة
229	الباب السابع : المظاهر الكهروحرارية :
231	ظاهرة الالكتروغوريز
234	الظاهرة الأزموزية الكهربائية
238	ظاهرة تكون جهد الركود الكهربائي
238	توازن دوستان
243	ثباتية الغرويات
244	أمثلة محلولة
255	الأسئلة
257	الباب الثامن : التحليل الكيميائي للطرق الكهربائية :
259	الخلايا الجلفانية والخلايا الالكتروليزية
259	الخلايا الجلفانية
262	جهد القطب
264	تغير جهد القطب بتغير درجة التركيز (معادلة نرنست)
266	حساب جهد الخلية الجلفانية
267	الخلية الالكترونية
269	الجهد اللازم لتحليل كهربائي
270	فروق الجهد
272	التفاعلات التي تحدث عند الأقطاب
276	الترسيب بالكهرباء
276	متطلبات الزمن والتيار

الصفحة	المحتويات
277	أمثلة لتقدير الفلزات بالترسيب الكهربائي
278	فصل العناصر بالترسيب الكهربائي
279	فصل الفلزات بالمهبط الزئبقي
281	طرق التحليل الكولومترية
281	أنواع الطرق الكولومترية
281	1- الطرق المباشرة
283	2- الطرق غير المباشرة
285	تطبيقات ومزايا الطرق الكولومترية
287	مزايا الطرق الكولومترية
287	الطرق البولاروجرافية
288	مقارنة بين الترسيب الكهربائي والبولاروجرافيا
291	تفسير الموجة البولاروجرافية
293	جهد نصف الموجة
294	معادلة الكوفيشن
295	بعض التفاصيل العملية
296	مدى استخدام الطرق البولاروجرافية
297	المعايير الأميرومترية
300	الطرق التي تعتمد على قياس فرق الجهد
301	1- قطب الكالومييل
302	2- قطب الهيدروجين القياسي
302	3- قطب الزجاج
303	نظرية قطب الزجاج
305	الطريقة العملية لقياس الجهد الكهربائي
306	مقياس الأس الهيدروجيني

الصفحة	المحتويات -
306	المعايرة الجهدية
309	الأقطاب ذات الغشاء السائل
310	بعض تطبيقات الأقطاب المتخصصة
310	الجهود الفورمالية
313	الأسئلة
315	الباب التاسع : التآكل :
317	مقدمة :
318	العوامل التي تؤثر في تآكل المعادن
319	التآكل الكيميائي المباشر
323	المجموعة الأولى
323	المجموعة الثانية
324	التآكل الكيميائي غير المباشر
328	التآكل المصحوب بتحرير غاز الهيدروجين
329	أ- محلول صلب
329	ب- مزيج غير متجانس
329	ج- تكون الشوائب
330	التآكل بفعل تفاعل الأوكسجين
332	تآكل القطب الموجب
333	تكوين جذر الهيدروكسيل عند القطب الموجب
334	التآكل في الوسط المتعادل
335	التآكل والإجهاد الميكانيكي
336	التآكل الكلاسي
336	تآكل بفعل التصلب
336	وقاية المعادن من التآكل

الصفحة	المحتويات
337 مانعات التآكل
337 1- مانعات القطب الموجب
338 2- مانعات القطب السالب
338 وقاية القطب السالب والموجب
339 1- القطب الجلفاني
339 2- التيار الخارجي
340 مانعات التآكل الشائعة
340 1- القواعد
341 2- الكرومات
342 المواد العضوية
342 الأغشية الواقية
343 أ- المعالجات الفيزيائية
343 ب- المعالجات الكيميائية
344 أنواع الأغشية الواقية من التآكل
344 أ- الأغشية الأوكسيدية
345 ب- الأغشية الفوسفاتية
346 ج- الأغشية الصباغية
346 المواد الصباغية لمنع التآكل
347 النوع الأول
347 النوع الثاني
348 د- الأغشية المعدنية
348 1- طريقة الجلفنة
349 2- طريقة النقطية بالقصدير
350 3- طريقة الطلاء الكهربائي

الصفحة	المحتويات
352 مانعات الأكل المؤقتة
354 الأسئلة
355 * <u>الملاحق</u>
363 * <u>المصطلحات العلمية</u>
371 * <u>المراجع</u>
373 * <u>المحتويات</u>

تم بحمد الله وعونه

Add to Basket



01241-42709 - 35610061

Add to Basket



الناشر
دار طبية للنشر والتوزيع والتجهيزات العلمية
23 شارع الفريق محمد إبراهيم متفرع من مكرم عبيد
مدينة نصر - القاهرة ج. م. ع.
تليفون : 22725312 - 26706912 - 22725376 (20)