

Part 2

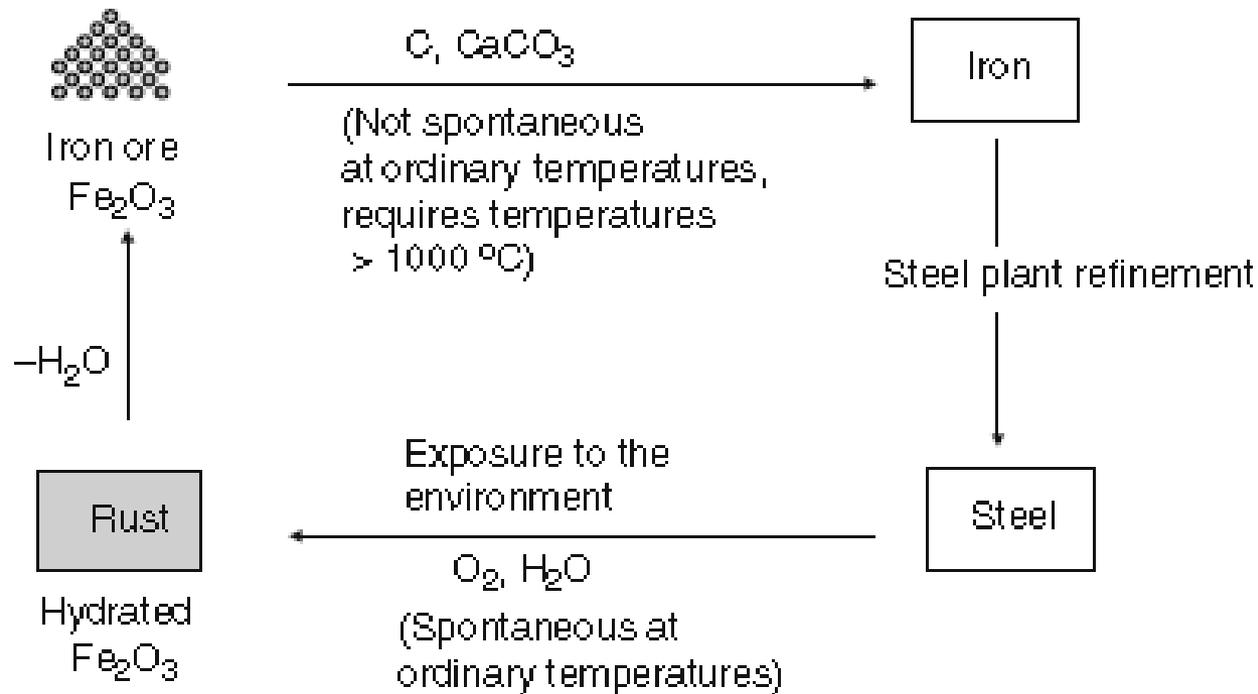
ثيرموديناميكية التآكل

Thermodynamics of Corrosion

Brief Review of Thermodynamics

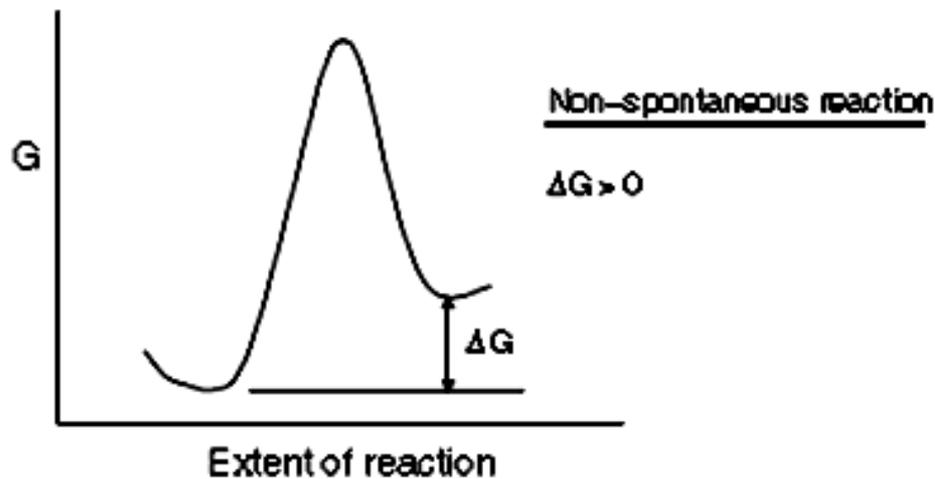
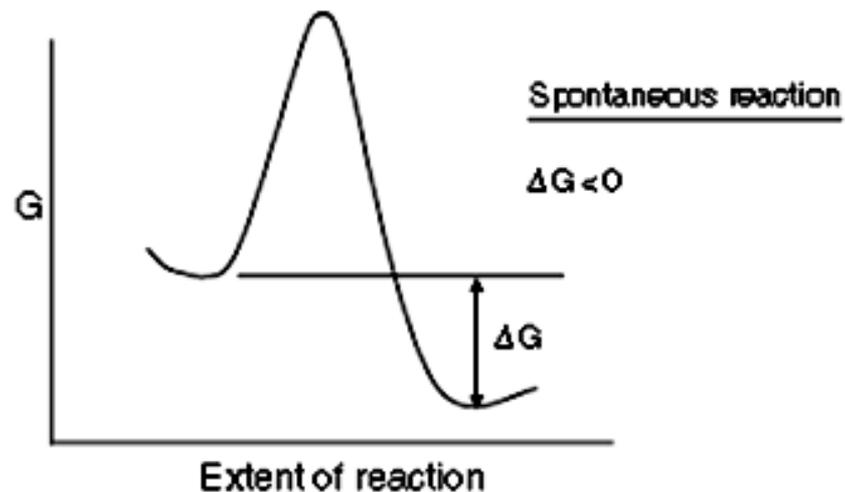
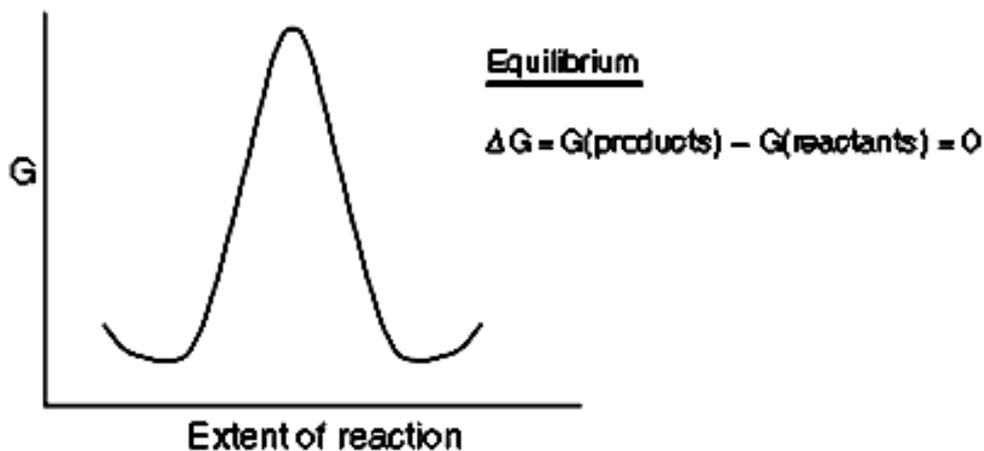
Electrochemical Cells and Galvanic Corrosion

توجد غالبية المعادن (معدا الذهب ، الفضة، النحاس ، الزئبق ، البلاتين) في الطبيعة كمركبات وتحتاج إلى بذل طاقة لكي تختزل ويتم الحصول عليها كمعادن نقية أي أنه يتم معاكسة التفاعل التلقائي الطبيعي ، لذلك فإن أغلب المعادن تعتبر من الناحية الثيرموديناميكية غير مستقرة ولديها القابلية للرجوع إلى الحالة المركبة الأكثر ثباتا عند تعرضها للهواء الجوي ولكن لحسن الحظ فإن سرعة هذه التفاعلات بطيئة بحيث يعتبر المعدن ثابتا إلى حد كبير



الدورة التيرموديناميكية لأكسيد الحديد

إن علم التيرموديناميك الكيميائي يدرس تغيرات الطاقة ويوفر وسيلة لتوقع حالة التوازن في نظام ما ولكنه لا يوفر أي معلومات عن طريق التفاعل أو سرعته



- مثلاً اتحاد الأوكسجين مع الهيدروجين لتكوين الماء يعتبر ممكناً من الناحية التيرموديناميكية لأنه يصحبه انخفاض في طاقة جيبس الحرة ($\Delta G^\circ = -237 \text{ kJ/mol}$) إلا أن معدل هذا التفاعل بطيء جداً حتى أنه يعتبر غير قابل للحدوث



- لذلك فإن طاقة جيبس الحرة تعطي مقياساً كميّاً عن إمكانية حدوث التفاعل ولكنها لا تعطي أي معلومات عن سرعة التفاعل .
- ومن هذا المثال يمكن رؤية أن القابلية التيرموديناميكية لتآكل المعدن غالباً ما يوازنها العوامل الحركية التي تتحكم في سرعة العملية بحيث أن الناتج النهائي يحدث ببطء شديد أو لا يحدث أبداً

- إن عدم نجاح تطبيق قوانين التيرموديناميك الكيميائي وحدها في دراسة التآكل يرجع إلى حقيقة أن التآكل المعدني ليس خاصية كيميائية فقط بل هي ظاهرة كهروكيميائية لذلك يجب تطبيق علم التيرموديناميك الكهروكيميائي Electrochemical Thermodynamics الذي يحتوي بالإضافة إلى التركيز والضغط على الجهد الكهربائي لأن تفاعلات التآكل تشترك بها شحنات كهربائية (إلكترونات) بالإضافة للمواد الكيميائية
- على سبيل المثال يحسب التغير في الطاقة الحرة من قوانين التيرموديناميك الكيميائي باستخدام القانون التالي :

Reactants → Products

$$\Delta G = \sum (z \mu)_P - \sum (z \mu)_R$$

حيث μ هي الجهد الكيميائي للمادة

ولكن عند وجود أجسام مشحونة كما في تفاعلات التآكل فإنه يمكن تطبيق قوانين التيرموديناميك الكهروكيميائي حيث يزداد الجهد الكيميائي بمقدار $zF\phi$ ويحسب من المعادلة التالية :

$$\bar{\mu} = \mu + nF\phi$$

$$\mu = \mu^{\circ} + RT \ln a_i$$

حيث μ ، μ° هما الجهد الكيميائي و الجهد الكيميائي القياسي للمادة i على التوالي و ϕ هي الجهد الكهربائي للوسط و z عدد الإلكترونات ، F ثابت فارادي

إن مقياس الجهد الكيميائي (Scale of Chemical Potential) للمعادن الذي ركز عليه نيرنست (Nernst) تم تطبيقه في العديد من دراسات التآكل و قد تم قياسه لكل معدن عند التوازن بحيث يحتوي المحلول على مول/ ليتر .

و في هذه الدراسة سيستخدم النظام السائد وهو جهود الاختزال للمعادن الذي يوضحه المثال التالي :



الجهد الكيميائي

الجهد الكيميائي (أو الجهد الكهروكيميائي إذا كانت المادة مشحونة) هو مقياس لمدى تغير كل الخصائص التيرموديناميكية عندما نغير كمية المواد الموجودة في النظام سابقا من مقرر الديناميكا الحرارية وجدنا أن:

$$\mu = \left(\frac{\partial G}{\partial n} \right)_{T,P}$$

$$\mu = \left(\frac{\partial A}{\partial n} \right)_{T,V}$$

$$\mu = \left(\frac{\partial H}{\partial n} \right)_{S,P}$$

$$\mu = \left(\frac{\partial U}{\partial n} \right)_{S,V}$$

دالة جيبس Gibbs Free Energy

دالة الطاقة الحرة هي المفتاح لتقييم الطريقة التي فيها سوف يسير النظام الكيميائي بشكل تلقائي

$$dG = -SdT + VdP + \sum \mu_i dn_i + \gamma dA + f dl$$

constant T

constant P

don't change
shape

don't stretch it

$$dG = \sum \mu_i dn_i$$

دالة جيبس والشغل

• من القانون الاول للديناميكا الحرارية ومن بعض العلاقات التيرموديناميكية نجد أن

$$dU = dq + dw$$

$$dq = T dS$$

$$dw = -P dV + dw_{electrical}$$

$$dU = T dS - P dV + dw_{electrical}$$

$$dH_P = dU_P + P dV$$

$$dG_T = dH_T - T dS$$

$$= dU_{T,P} + P dV - T dS$$

$$\cong \cancel{T dS} - \cancel{P dV} + dw_{electrical} + \cancel{P dV} - \cancel{T dS}$$

$$dG_{T,P} = dw_{electrical}$$

لذلك طاقة جيبس الحرة هي مقياس لمقدار الجهد الكهروكيميائي الذي يمكن الحصول عليه من النظام

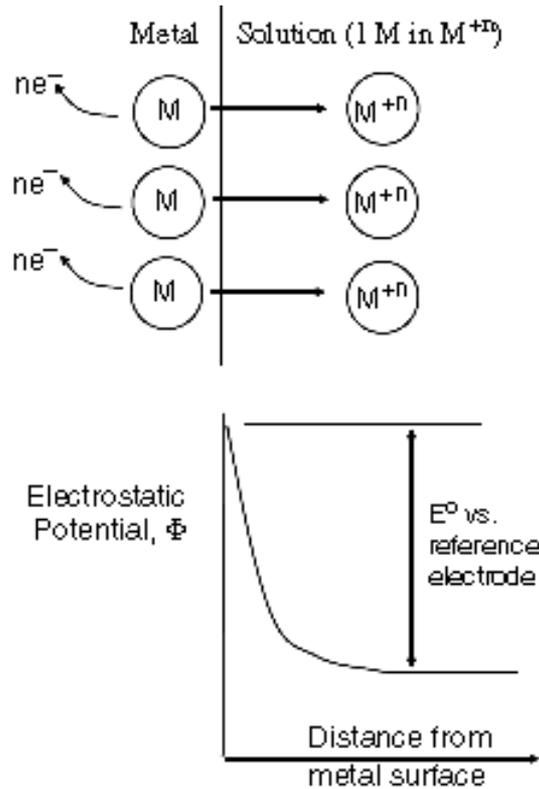
دالة جيبس وجهد الخلية

العلاقة بين دالة جيبس والجهد تعطى بالعلاقة:

$$w_{electrical} = V Q$$

$$\text{since } Q = n F$$

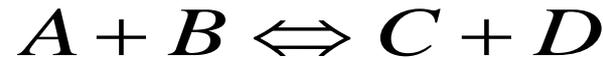
$$= n F E$$



The free energy change for an electrochemical process

عندما تكون اشارة الشغل سالبة فمعنى ذلك أن شغل ما بذل بواسطة النظام
و عندما تكون إشارة التغير في الطاقة الحرة سالبة فمعنى ذلك أن العملية تلقائية

$$\Delta G_{T,P} = -w_{electrical} = -n F E$$



الجهد الكهربى المبذول بالنظام هو:

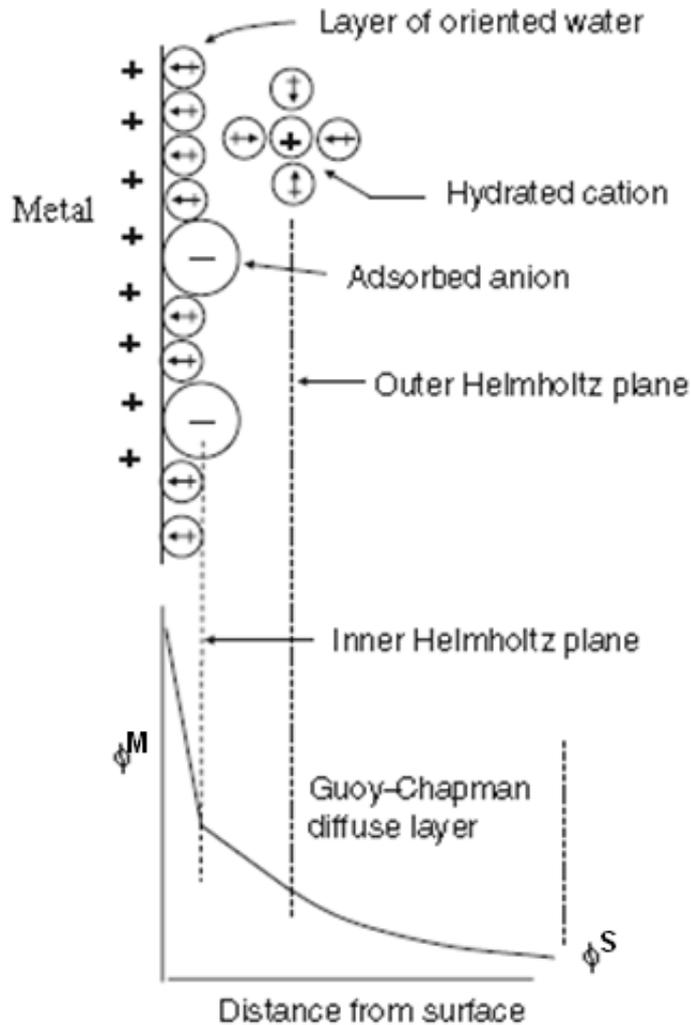
$$w_{el} = -Q\Delta E = -nF\Delta E$$

ΔE هو فرق الجهد بين الاقطاب و Q هى كمية الكهرباء المارة فى النظام وتساوى n ضعف ثابت فراداي F والذى يساوى $96,484.6 \text{ C mol}^{-1}$ و n هو عدد الالكترونات المارة فى الدائرة

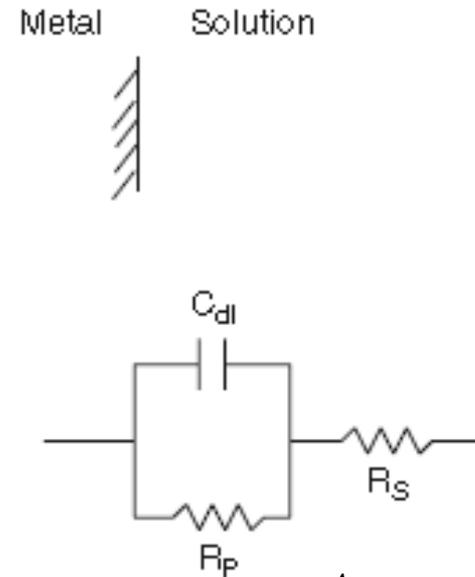
الجهد الكيمىائى يساوى التغير طاقة جيبس الحرة

$$w_{el} = \Delta G_{T,p}$$

الطبقة الايونية المزدوجة Double Layer



$$\Delta\phi = \phi^{metal} - \phi^{solution}$$



$$C = \frac{\epsilon A}{d}$$

$$C_{dl} = \frac{\epsilon}{d}$$

; ϵ : Dielectric Constant

A : Area

d : thickness

للتفاعل التالي



لكي يكون في حالة إتزان عند سطح القطب فإن الجهود الكهروكيميائية للمتفاعلات والنواتج يجب أن تساوى:

$$\bar{\mu}_{Red} + \bar{\mu}_{e^-}^{solution} = \bar{\mu}_{Ox}$$

حيث $\bar{\mu}_{e^-}^{metal}$ يساوى $\bar{\mu}_{e^-}^{solution}$ لذلك $\bar{\mu}_{e^-}^{solution}$ هو الجهد الكهروكيميائي للالكترونات في القطب الغير نشط

الجهد الكهروكيميائي يرتبط بالجهد الكيميائي بالمعادلة التالية:

$$\bar{\mu} = \mu + nF\phi$$

$$\bar{\mu}_i^\alpha = \mu_i^\alpha + nF\phi^\alpha$$

ϕ^α هو الجهد الكهربى الداخلى للصف α والذي يوجد به الجسم i

$$\therefore \mu^\alpha = \mu^{o,\alpha} + RT \ln a_i = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{P,T,n_j}$$

$$\bar{\mu}_i^\alpha = \mu_i^{o,\alpha} + RT \ln a_i^\alpha + nF\phi^\alpha$$

لذلك

$$\begin{aligned} \mu_{\text{Red}}^o + RT \ln a_{\text{Red}} + z_{\text{Red}} F \phi^{\text{solution}} = \\ \mu_{\text{Ox}}^o + RT \ln a_{\text{Ox}} + z_{\text{Ox}} F \phi^{\text{solution}} + \mu_{e^-}^{o,\text{metal}} + RT \ln a_{e^-}^{\text{metal}} + z_{e^-} F \phi^{\text{metal}} \end{aligned}$$

$$z_{\text{Ox}} - z_{\text{Red}} = z_{e^-} = -n \quad \text{بالتعديل مع إعتبار أن:}$$

$$\begin{aligned} z_{e^-} F \phi^{\text{metal}} + z_{\text{Ox}} F \phi^{\text{solution}} - z_{\text{Red}} F \phi^{\text{solution}} = z_{e^-} F (\phi^{\text{metal}} - \phi^{\text{solution}}) = -nF (\phi^{\text{metal}} - \phi^{\text{solution}}) \\ = \mu_{\text{Red}}^o - \mu_{\text{Ox}}^o + RT \ln a_{\text{Red}} - RT \ln a_{\text{Ox}} - \mu_{e^-}^{o,\text{metal}} - RT \ln a_{e^-}^{\text{metal}} \end{aligned}$$

فاعلية الالكترونات في صنف المعدن تساوى 1 لانها في حالتها القياسية و $z_{e^-} = -1$

لذلك يمكن كتابة معادلة نيرنست على الصورة:

$$\Delta\phi = \phi^{metal} - \phi^{solution} = \frac{\mu_{Ox}^o - \mu_{Red}^o + \mu_{e^-}^{o,metal}}{nF} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{Ox}}{a_{Red}}$$

الجهود الكهربائية الداخلية

فرق الجهد الجلفاني

باستخدام قطب الهيدروجين القياسي كقطب مرجعي مع وضع جهده يساوي الصفر عند جميع درجات الحرارة
فإن الجهد القياسي لتفاعل الاكسدة والاختزال يصبح:

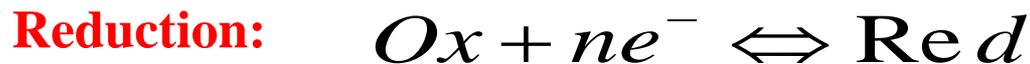
$$E = \Delta\phi_c - \Delta\phi_a =$$

$$E = \phi^{metal} - \phi^{solution} - \phi^{Ref} + \phi^{solution} =$$

$$E = \phi^{metal} - \phi^{Ref}$$

$$E = E^o + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{Ox}}{a_{Red}}$$

المعادلة السابقة مرتبطة بالتفاعلات المتزنة التالية:





$$c_i^0 = 1 \text{ mol L}^{-1} \quad a_i = \gamma_i \left(\frac{c_i}{c_i^0} \right)$$

عندما تكون الفاعلية

لذلك

$$E = E^{\circ} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{\gamma_{Ox}}{\gamma_{Red}} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{C_{Ox}}{C_{Red}}$$

يسمى الجهد الرسمي: **formal potential:**

$$\Delta E = E^{\circ'} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{C_{Ox}}{C_{Red}}$$



$$\Delta G = \sum_i \nu_i \mu_i (\text{products}) - \sum_i \nu_i \mu_i (\text{reactants})$$

$$\Delta G = c\mu_C + d\mu_D - a\mu_A - b\mu_B$$

$$\mu_C = \mu_C^\circ + RT \ln a_C$$

$$\mu_D = \mu_D^\circ + RT \ln a_D$$

$$\mu_A = \mu_A^\circ + RT \ln a_A$$

$$\mu_B = \mu_B^\circ + RT \ln a_B$$

$$\Delta G = c[\mu_C^\circ + RT \ln a_C] + d[\mu_D^\circ + RT \ln a_D] - a[\mu_A^\circ + RT \ln a_A] - b[\mu_B^\circ + RT \ln a_B]$$

$$\Delta G = [c\mu_C^\circ + d\mu_D^\circ - a\mu_A^\circ - b\mu_B^\circ] + \left[RT \ln \frac{a_C^c a_D^d}{a_A^a a_B^b} \right]$$

$$\Delta G^\circ = c\mu_C^\circ + d\mu_D^\circ - a\mu_A^\circ - b\mu_B^\circ$$

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

With $\Delta G = -nFE$ and $\Delta G^\circ = -nFE^\circ$

$$E = E^\circ - \frac{2.303RT}{nF} \log \frac{a_C^c a_D^d}{a_A^a a_B^b}$$

$$E = E^\circ - \frac{0.0591}{n} \log \frac{a_C^c a_D^d}{a_A^a a_B^b}$$

الاعتماد على التركيز

كيف يمكن لطاقة جيبس الحرة أن تتغير مع الفاعلية (التركيز)؟

$$G = G^{\square} + RT \ln a$$

عند تطبيق هذه المعادلة على تفاعل كهروكيميائي فإن Q تظهر في المعادلة كالآتي

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

$$Q = \frac{a_C^c \cdot a_D^d}{a_A^a \cdot a_B^b}$$

عند الاتزان

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

عندما تكون فاعلية كل المواد في حيز التفاعل (المتفاعلات والنواتج) تساوى الوحدة فإن $Q=1$, $a=1$,
 $\ln Q = 0$

$$\Delta G = \Delta G^{\square}$$

مع استمرار التفاعل فإن قيمة Q تتغير حتى تصبح $\Delta G=0$ وعندها يتوقف التفاعل وهو ما يسمى بالاتزان.

$$0 = \Delta G^{\square} + RT \ln Q^*$$

$$\Delta G^{\square} = -RT \ln Q^* \quad Q^* \equiv K_{eq}$$

الحالة الخاصة Q^* (عند الاتزان) سوف نسميها ثابت التوازن K_{eq} , the equilibrium constant

معادلة نيرنست

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

; $\Delta G = -nFE$

$$-nFE = -nFE^{\square} + RT \ln Q$$

مع التعديل فإننا نحصل على معادلة نيرنست

$$E = E^{\square} - \frac{RT}{nF} \ln Q$$

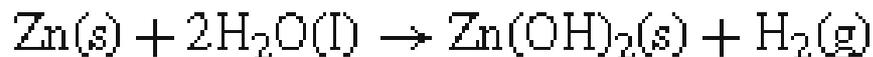
عند 25°C

$$E = E^{\square} - \frac{0.0257}{n} \ln Q$$

$$E = E^{\square} - \frac{0.0592}{n} \log Q$$

حيث n هي عدد مولات الالكترونات المستخدمة في التفاعل

مثال: هل التفاعل التالي يسير تلقائياً عندما تكوم كل من المواد المتفاعلة والنواتجة في الحالة القياسية

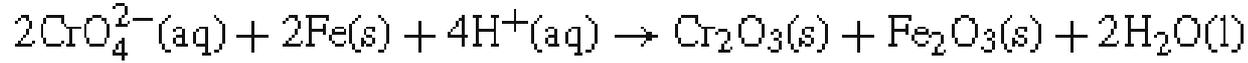


إذا علمت أن الجهد الكيميائي للعناصر النقية يساوى الصفر

$$\mu^\circ(\text{Zn}(\text{OH})_2(s)) = -75,164 \text{ cal/mol}; \quad \mu^\circ(\text{H}_2\text{O}(l)) = -56,690 \text{ cal/mol}$$

الحل:

مثال: يتفاعل مثبت الكرومات مع الحديد طبقا للمعادلة التالية



هل التفاعل تلقائي إذا علمت أن الجهد القياسي للتفاعل هو 1.437 vs SHE وكانت كل المواد المتفاعلة والنواتج في حالاتها القياسية

جدول الجهود القياسية

يتم ترتيب التفاعلات الكهروكيميائية في لظروف القياسية طبقا لجهود إختزالها

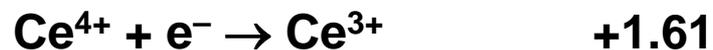
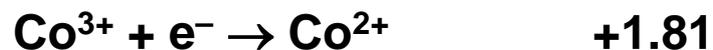
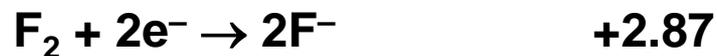
$F_2 + 2e^- \rightarrow 2F^-$	+2.87	$2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2$	0.0000
$Co^{3+} + e^- \rightarrow Co^{2+}$	+1.81	$Pb^{2+} + 2e^- \rightarrow Pb$	-0.13
$Au^+ + e^- \rightarrow Au$	+1.69	$Sn^{2+} + 2e^- \rightarrow Sn$	-0.14
$Ce^{4+} + e^- \rightarrow Ce^{3+}$	+1.61	$In^{3+} + 3e^- \rightarrow In$	-0.34
$Br_2 + 2e^- \rightarrow 2Br^-$	+1.09	$Fe^{2+} + 2e^- \rightarrow Fe$	-0.44
$Ag^+ + e^- \rightarrow Ag$	+0.80	$Zn^{2+} + 2e^- \rightarrow Zn$	-0.76
$Cu^{2+} + 2e^- \rightarrow Cu$	+0.34	$V^{2+} + 2e^- \rightarrow V$	-1.19
$AgCl + e^- \rightarrow Ag + Cl^-$	+0.22	$Cs^+ + e^- \rightarrow Cs$	-2.92
$Sn^{4+} + 2e^- \rightarrow Sn^{2+}$	+0.15	$Li^+ + e^- \rightarrow Li$	-3.05

حساب جهد الخلية

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

الإشارة الموجبة ترمز إلى أن
أما الإشارة السالبة تدل على أن

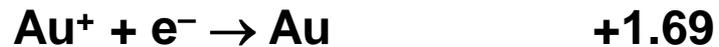
بإستخدام الجدول السابق



• نختار أحد التفاعلات لحدوث الاختزال

• ونختار تفاعل آخر للاكسدة





•نختار أحد التفاعلات لحدوث الاختزال

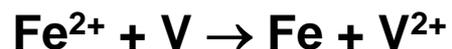
نختار تفاعل آخر للاكسدة



مثال



التفاعل الكلى



$$E_{\text{cell}} = -0.44 - (-1.19) = +0.75 \text{ V}$$



التفاعل الكلى



$$E_{\text{cell}} = +0.80 - (-0.14) = +0.94 \text{ V}$$

مثال: هل من الممكن أن يتآكل النحاس في محلول ذو pH يساوي 2 لينتج محلول يحتوى على 0.1 M Cu^{+2} وغاز هيدروجين ضغطه 0.5 atm
الحل:

قوة الاكسدة وقوة الاختزال

Reduction Strength ↓	$F_2 + 2e^- \rightarrow 2F^-$	+2.87	Oxidation Strength ↑
	$Co^{3+} + e^- \rightarrow Co^{2+}$	+1.81	
	$Au^+ + e^- \rightarrow Au$	+1.69	
	$Ce^{4+} + e^- \rightarrow Ce^{3+}$	+1.61	
	$Br_2 + 2e^- \rightarrow 2Br^-$	+1.09	
	$Ag^+ + e^- \rightarrow Ag$	+0.80	
	$Cu^{2+} + 2e^- \rightarrow Cu$	+0.34	
	$AgCl + e^- \rightarrow Ag + Cl^-$	+0.22	
	$Sn^{4+} + 2e^- \rightarrow Sn^{2+}$	+0.15	

السلسلة الكهروكيميائية

- تم ترتيب كل المعادن فى السلسلة الكهروكيميائية طبقا لجهودها القياسية φ^0
- أكثر قيمة موجبة للجهد تكون للمعدن الاقل نشاطا كهروكيميائيا والقيمة السالبة للجهد تكون للمعدن الاكثر نشاطا (عندما يتم الترتيب طبقا لجهود الاختزال القياسية)
- إذا جمعنا معدنين فى خلية جلفانية فإن المعدن الاكثر نشاطا يصبح أنود والمعدن الاقل نشاطا يصبح كاثود

السلسلة الكهروكيميائية

Electrode Reaction	Standard Potential, ϕ° , in volts at 25°C		
$\text{Au}^{3+} + 3e^- = \text{Au}$	1.50	$\text{Cd}^{2+} + 2e^- = \text{Cd}$	-0.403
$\text{Pt}^{2+} + 2e^- = \text{Pt}$	1.2	$\text{Fe}^{2+} + 2e^- = \text{Fe}$	-0.440
$\text{Pd}^{2+} + 2e^- = \text{Pd}$	0.987	$\text{Ga}^{3+} + 3e^- = \text{Ga}$	-0.53
$\text{Hg}^{2+} + 2e^- = \text{Hg}$	0.854	$\text{Cr}^{3+} + 3e^- = \text{Cr}$	-0.74
$\text{Ag}^+ + e^- = \text{Ag}$	0.800	$\text{Zn}^{2+} + 2e^- = \text{Zn}$	-0.763
$\text{Hg}_2^{2+} + 2e^- = 2\text{Hg}$	0.789	$\text{Cr}^{2+} + 2e^- = \text{Cr}$	-0.91
$\text{Cu}^+ + e^- = \text{Cu}$	0.521	$\text{Nb}^{3+} + 3e^- = \text{Nb}$	-1.1
$\text{Cu}^{2+} + 2e^- = \text{Cu}$	0.342	$\text{Mn}^{2+} + 2e^- = \text{Mn}$	-1.18
$2\text{H}^+ + 2e^- = \text{H}_2$	0.000	$\text{Zr}^{4+} + 4e^- = \text{Zr}$	-1.53
$\text{Pb}^{2+} + 2e^- = \text{Pb}$	-0.126	$\text{Ti}^{2+} + 2e^- = \text{Ti}$	-1.63
$\text{Sn}^{2+} + 2e^- = \text{Sn}$	-0.136	$\text{Al}^{3+} + 3e^- = \text{Al}$	-1.66
$\text{Mo}^{3+} + 3e^- = \text{Mo}$	-0.2	$\text{Hf}^{4+} + 4e^- = \text{Hf}$	-1.70
$\text{Ni}^{2+} + 2e^- = \text{Ni}$	-0.250	$\text{U}^{3+} + 3e^- = \text{U}$	-1.80
$\text{Co}^{2+} + 2e^- = \text{Co}$	-0.277	$\text{Be}^{2+} + 2e^- = \text{Be}$	-1.85
$\text{Tl}^+ + e^- = \text{Tl}$	-0.336	$\text{Mg}^{2+} + 2e^- = \text{Mg}$	-2.37
$\text{In}^{3+} + 3e^- = \text{In}$	-0.342	$\text{Na}^+ + e^- = \text{Na}$	-2.71
		$\text{Ca}^{2+} + 2e^- = \text{Ca}$	-2.87
		$\text{K}^+ + e^- = \text{K}$	-2.93
		$\text{Li}^+ + e^- = \text{Li}$	-3.05

عيوب السلسلة الكهروكيميائية

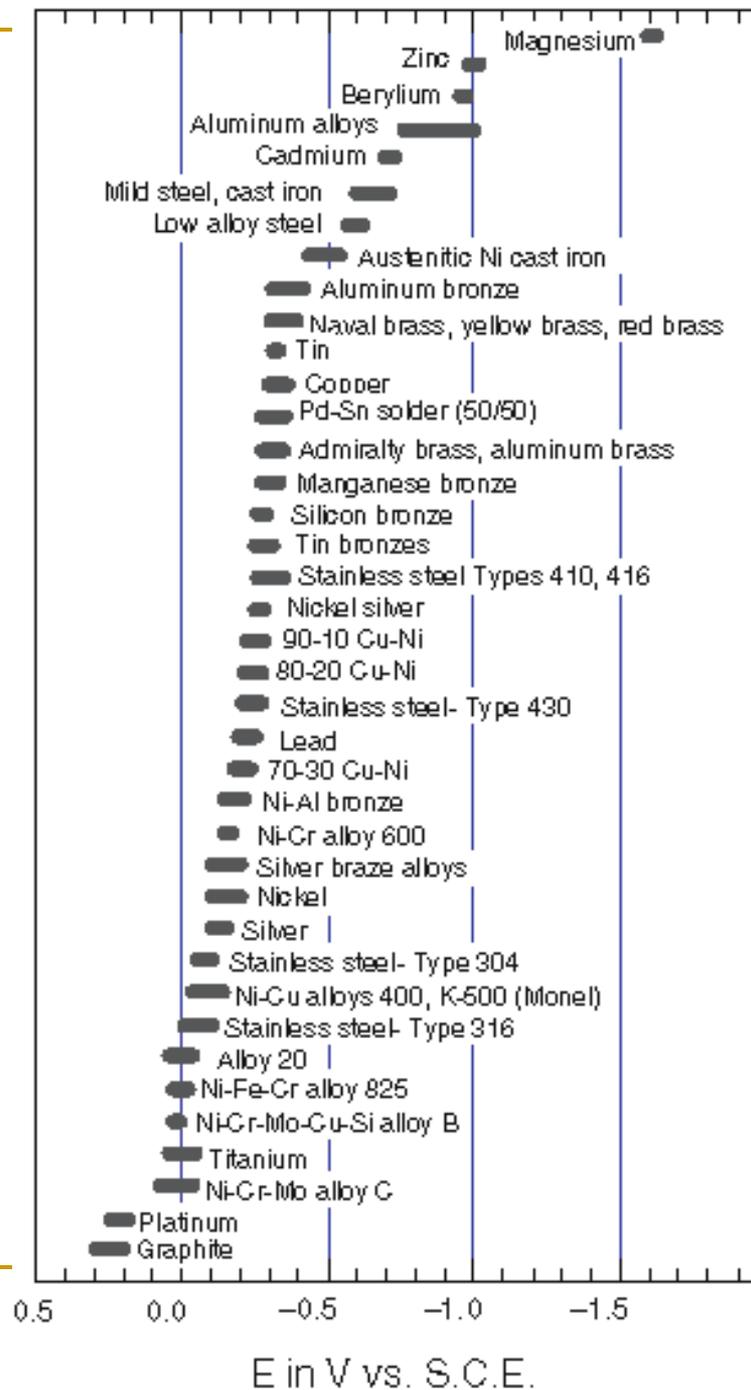
- فى الحالات الحقيقية فإن فاعلية أيونات المعدن لاتساوى الوحدة
- موضع معدن فى السلسلة الكهروكيميائية بالنسبة لمعدن آخر قد يتغير نتيجة لتكون معقد مثل حالة القصدير والحديد (Fe) و(Sn)
- السبائك غير موجودة فى السلسلة الكهروكيميائية
- فى الاوساط المؤكسدة فإن بعض المعادن يحدث لها خمول وتسمى معادن active-passive metals. العناصر الانتقالية دائما تصبح خاملة فى المحاليل المائية المحتوية على الاكسجين ذائبا بها. هذا السلوك المزدوج لبعض المعادن لا يظهر فى السلسلة الكهروكيميائية

السلسلة الجلفانية Galvanic Series

■ السلسلة الجلفانية هو ترتيب كل من المعادن والسبائك وفقا لجهودها الفعلية المقاسة في بيئات معينة حيث من المتوقع تواجد سلسلة جلفانية واحدة لكل بيئة.

■ المعادن والسبائك التي تظهر سلوك نشاط-خمول تم وضعها في كلا من حالتى النشاط والخمول

الخلية الجلفانية في ماء البحر



The Galvanic Series



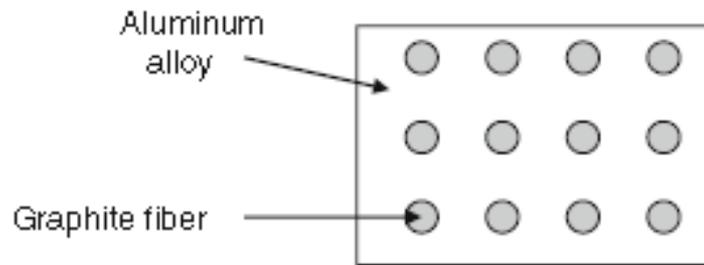
مثال: عبوة عصير جريب فروت مصنوعة من الحديد مطلية بطبقة من القصدير فإذا حدث خدش في طبقة القصدير مما جعل معدن الحديد معرضا للعصير فأى من المعدنين سوف يتآكل إذا علمت أن الجهود القياسية للحديد والقصدير في الجريب فروت هي:

$$E^{\circ}_{Fe} = -0.65 \text{ V vs SCE}, E^{\circ}_{Sn} = -0.74 \text{ V vs SCE}$$

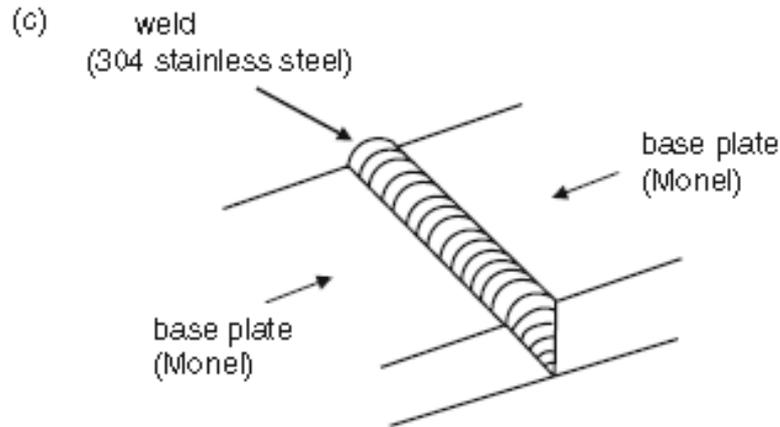
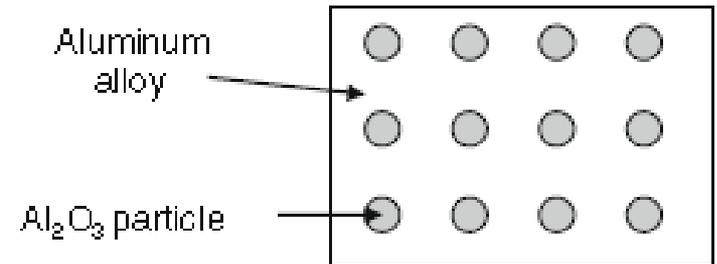
الحل:

مثال: باستخدام السلسلة الجلفانية أى من المعادن فى الاشكال الهندسية التالية سوف يتآكل

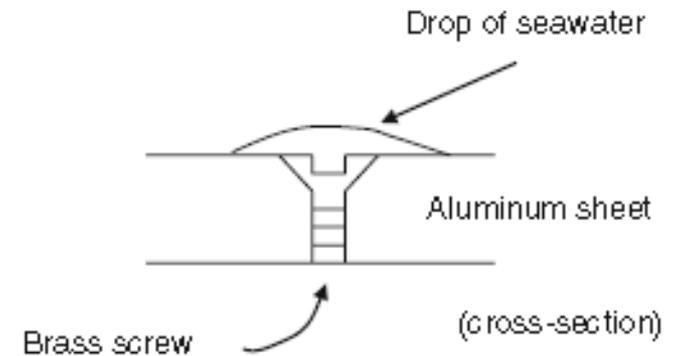
(a) Aluminum/graphite composite



(b) Aluminum/alumina composite

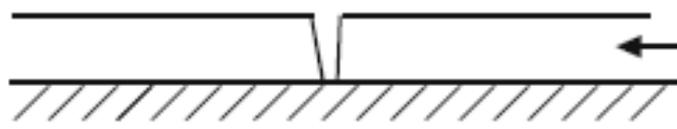


(d)





Seawater



Type 430 stainless steel

Mild steel



Sea water



Nickel

Chromium

Carbon steel

الجهود في ماء البحر

$$E^{\circ}_{\text{steel}} = -0.61 \text{ V vs SCE}$$

$$E^{\circ}_{\text{Cr}} = -0.40 \text{ V vs SCE}$$

$$E^{\circ}_{\text{Cr}} = -0.20 \text{ V vs SCE}$$

جهود الخلايا وطاقة جيبس الحرة وثوابت التوازنات

للخلية التالية



$$E^\circ_{\text{cel}} = 0.771 \text{ V} - 0.536 \text{ V} = +0.235 \text{ V}$$

الجهود الرسمية Formal Potentials

• الحالات القياسية من الصعب الوصول إليها

• الحسابات النظرية لمعامل الفاعلية تكون ممكنة لتركيزات أقل من 10^{-2} M

• الجهد الرسمي لنصف خلية هو ذلك الجهد عندما تكون حاصل التركيز **concentration** **Q=1 quotient** في معادلة نيرنست

• في المحاليل ذات التراكيز العالية من إلكتروليت غير نشط كهروكيميائيا فإن معاملات الفاعلية تكون ثابتة. يتم استخدام الجهد الرسمي **Formal Potential** لهذا الوسط وكذلك التركيز المولارى للحصول على نتائج وحسابات دقيقة جدا

• الجهد الرسمي دائما يستخدم في 1.0 M HClO_4 , 1.0 M HCl , or 1.0 M H_2SO_4

مثال

لمحلول يحتوى على زوج من الايونات Fe(III)/Fe(II) فإن معادلة نيرنست هي:

$$E = E_{Fe^{3+}/Fe^{2+}}^{\square} - \frac{RT}{F} \ln \left(\frac{a_{Fe^{2+}}}{a_{Fe^{3+}}} \right) = E_{Fe^{3+}/Fe^{2+}}^{\square} - \frac{RT}{F} \ln \left(\frac{\gamma_{Fe^{2+}} [Fe^{2+}]}{\gamma_{Fe^{3+}} [Fe^{3+}]} \right)$$
$$= E_{Fe^{3+}/Fe^{2+}}^{\square} - \frac{RT}{F} \ln \left(\frac{\gamma_{Fe^{2+}}}{\gamma_{Fe^{3+}}} \right) - \frac{RT}{F} \ln \left(\frac{[Fe^{2+}]}{[Fe^{3+}]} \right)$$

عندما يكون حاصل التركيز $Q = 1$ فإن الحد الاخير يساوى صفر ولذلك الجهد الرسمى formal potential هو

$$E^{\square} = E_{Fe^{3+}/Fe^{2+}}^{\square} - \frac{RT}{F} \ln \left(\frac{\gamma_{Fe^{2+}}}{\gamma_{Fe^{3+}}} \right)$$

الجهد الجديد يكون ثابت لان معاملات الفاعلية ثابتة لانها محكومة بكمية كبيرة من الايونات الغير نشطة