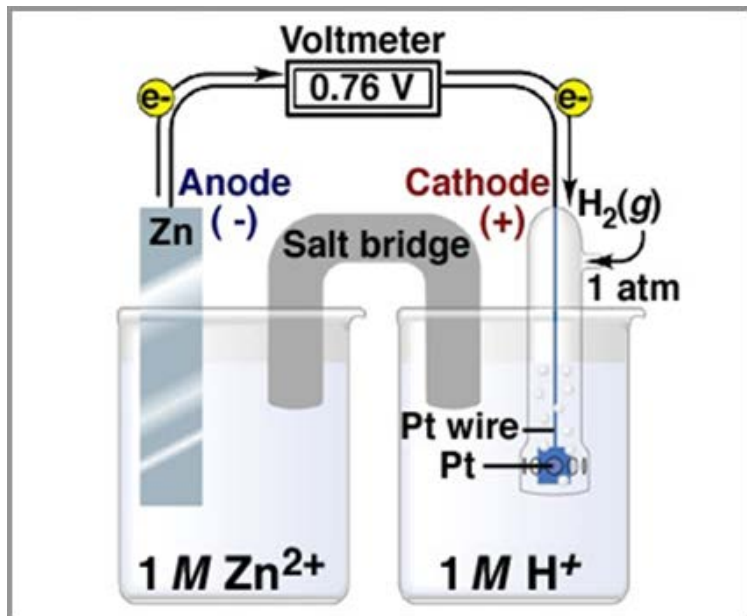


الخلايا الجلفانية

GALVANIC CELLS

جهد الخلية Cell Potential



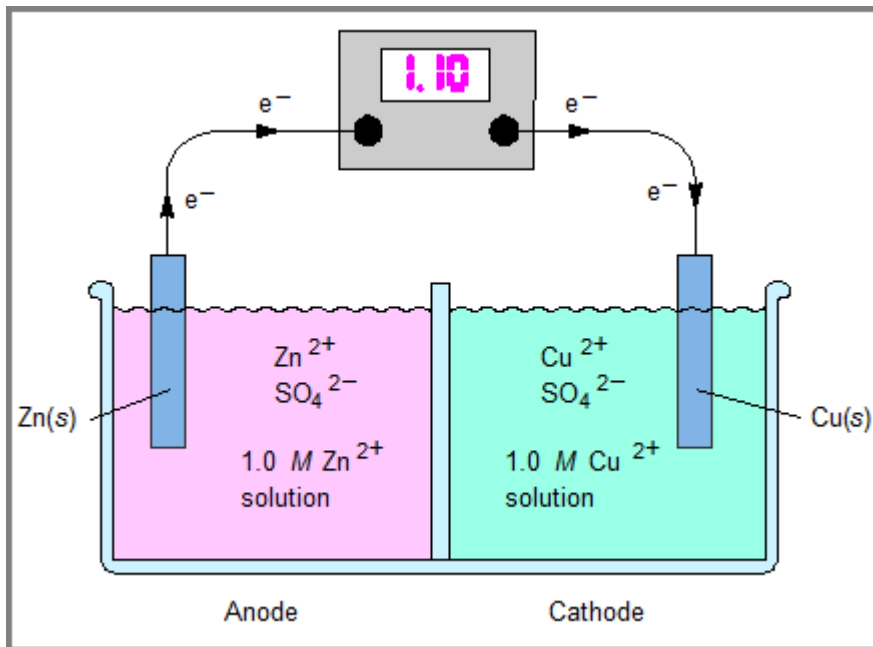
يعرف فرق الجهد الكهربائي بين الكاثود والأنود بـ :

• جهد الخلية E (*cell potential*) أو

• قوة الدفع الكهربائية (*emf*)

فما مدلوله و ما هي وحدته؟

ولماذا تندفع الإلكترونات من الكاثود إلى الأنود وليس العكس؟



نفترض أنه لدينا خلية جلفانية الموضحة بالشكل وتسمى خلية دانيال وجهدها عند الظروف القياسية 1.1 Volt
 إذا كان لدينا في نصف الخلية الأول أيونات Cu^{2+} و في النصف الثاني أيونات Zn^{2+} ولكل واحد منها ميول إلى اكتساب إلكترونات كي تصبح مختزلة.



لكن التجربة بينت أن أيونات Cu^{2+} هي التي اختزلت ولهذا نقول أن ميولها للإختزال أكبر من ميول أيونات Zn^{2+} للإختزال.
 لهذا يعرف جهد الخلية المقاس بـ :

Reduction Potential **جهد الإختزال**

بالرجوع مرة أخرى للخلية الجلفانية السابقة، لتتصور أن قطب النحاس يدفع بالإلكترونات لتتحرك نحو قطب الزنك وأن الزنك هو الآخر يدفع بالإلكترونات لتتحرك نحو قطب النحاس.

قوة الدفع للمعدنين غير متساوية وستتحرك الإلكترونات في الإتجاه الذي تفرضه قوة الدفع الأكبر. ومن هنا تسمية قوة الدفع الكهربائي (electromotive force : emf) أما وحدته فهي الفولت (volt) حيث أن

$$1 \text{ volt} = 1 \text{ joule} / 1 \text{ coulomb}$$

لكن السؤال المطروح هو:
هل القيمة التي يبينها جهاز الفولتметр (voltmeter) تعتبر جهد اختزال للكاثود أم للأنود؟

الجواب:

في الواقع ليست للكاثود ولا للأنود !!

فهي تمثل فرق الجهد بين الكاثود والأنود (E^0 **Standard emf**):

$$E_{\text{cell}} = E^{\circ}_{\text{Right}} - E^{\circ}_{\text{Left}}$$

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

$$E_{\text{cell}} = 0.337 - (-0.7628) = 1.1 \text{ Volt}$$

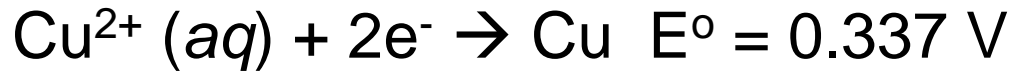
والسؤال الآخر هو:

هل تتأثر قيم جهود الاختزال هذه بتراكيز الأيونات في المحاليل؟

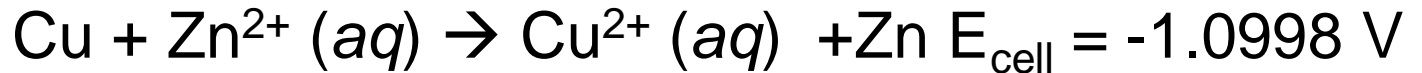
وهذا يلزمنا بتحديد **حالة قياسية (standard)** للتراكيز.

$$E_{\text{cell}} = E_{\text{rev, c}} - E_{\text{rev, a}}$$

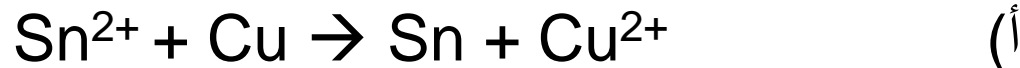
لكي يكون التفاعل تلقائي وفيه يتم الحصول على تيار كهربى من الفاعلات الكيميائية
الحادثة فى الخلية يجب أن تكون إشارة E_{cell} موجبة



إذا كانت إشارة E_{cell} سالبة فإن التفاعل الكلى للخلية لا يتم الا بتطبيق جهد خارجى
مقداره 1.1 فولت وهذا التفاعل هو



مثال: هل يمكن تكوين خلية جلفانية يكون تفاعلها كما يلي:



$$E^\circ \text{Cu}^{2+}/\text{Cu} = 0.337 \text{ V}$$

علما بان

$$E^\circ \text{Sn}^{2+}/\text{Sn} = -0.136 \text{ V}$$

$$E^\circ \text{Al}^{3+}/\text{Al} = -1.662 \text{ V}$$

الاجابة:



(أ)



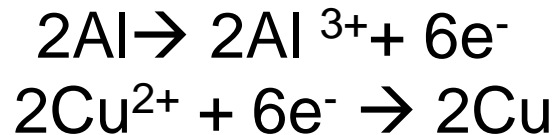
$$E_{\text{cell}} = E^{\circ}_{\text{cathode}} - E^{\circ}_{\text{anode}}$$

$$E_{\text{cell}} = -0.136 - 0.337 = -0.463 \text{ Volt}$$

معنى ذلك أن التفاعل المذكور لا يحدث تلقائياً في خلية جلفانية ولا ينتج عنه مرور تيار كهربى ولكى يحدث هذا التفاعل يجب تطبيق جهد خارجى (خلية تحليل كهربى) ولكن عكس هذا التفاعل يمكن حدوثه تلقائياً ونحصل منه على تيار كهربى (خلية جلفانية)



(ب)

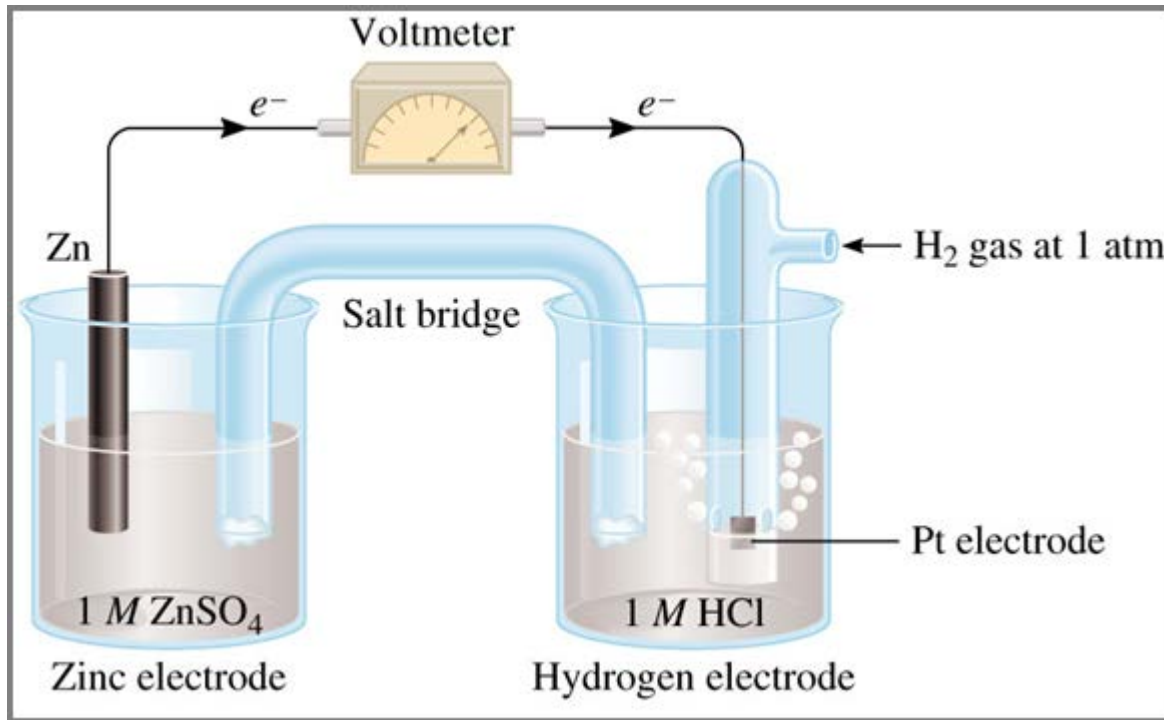


$$E_{\text{cell}} = E^{\circ}_{\text{cathode}} - E^{\circ}_{\text{anode}}$$

$$E_{\text{cell}} = 0.337 - (-1.662) = 1.999 \text{ Volt}$$

معنى ذلك أن التفاعل المذكور يحدث تلقائياً في خلية جلفانية وينتج عنه مرور تيار كهربى

جهود الاختزال القياسية

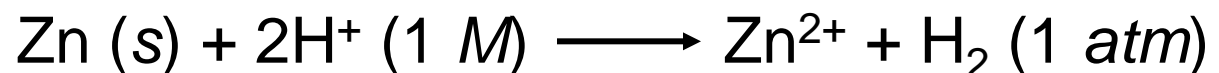
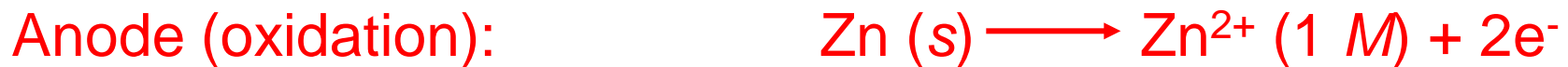
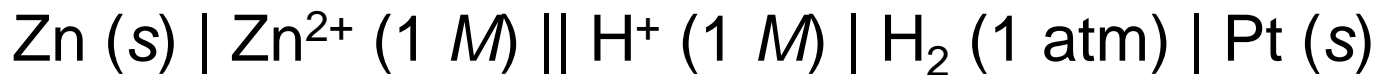


الشروط القياسية هي:

- 1 M للتراكيز
- 1 atm للضغوط الجزئية

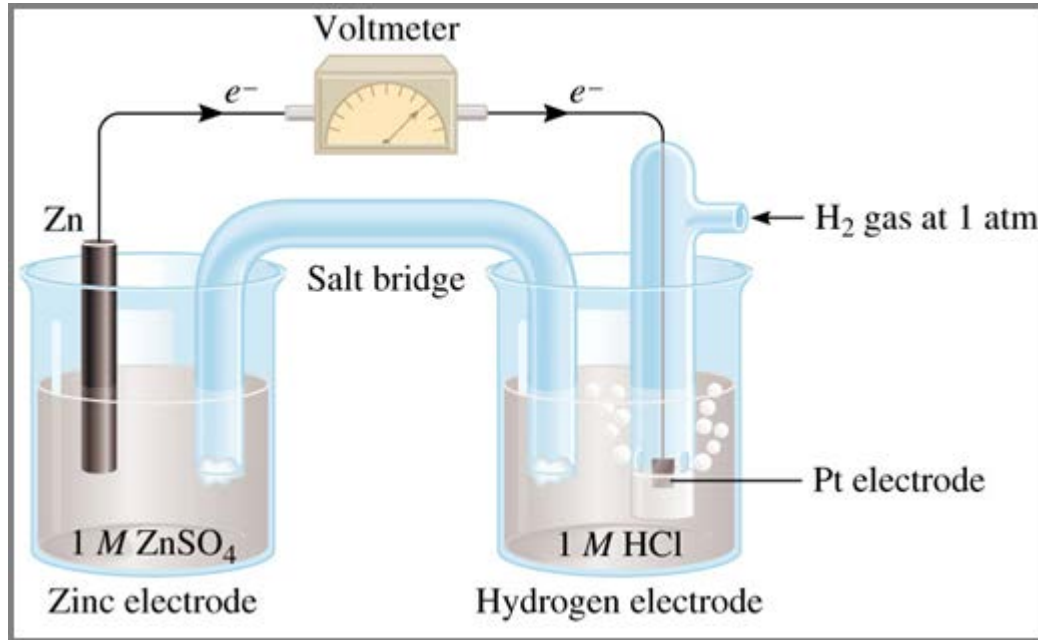
الألكترود المرجعي هو:

- H⁺ (1 M) للتراكيز
- H₂ (1 atm)



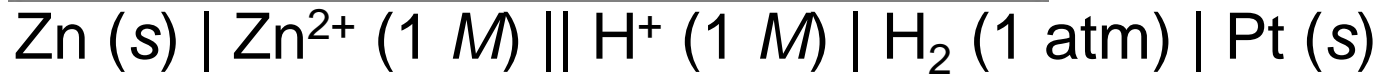
جهود الاختزال القياسية

$$E_{\text{cell}}^0 = 0.76 \text{ V}$$



Standard emf (E_{cell}^0)

$$E_{\text{cell}}^0 = E_{\text{cathode}}^0 - E_{\text{anode}}^0$$



$$E_{\text{cell}}^0 = E_{\text{H}^+/\text{H}_2}^0 - E_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}}^0$$

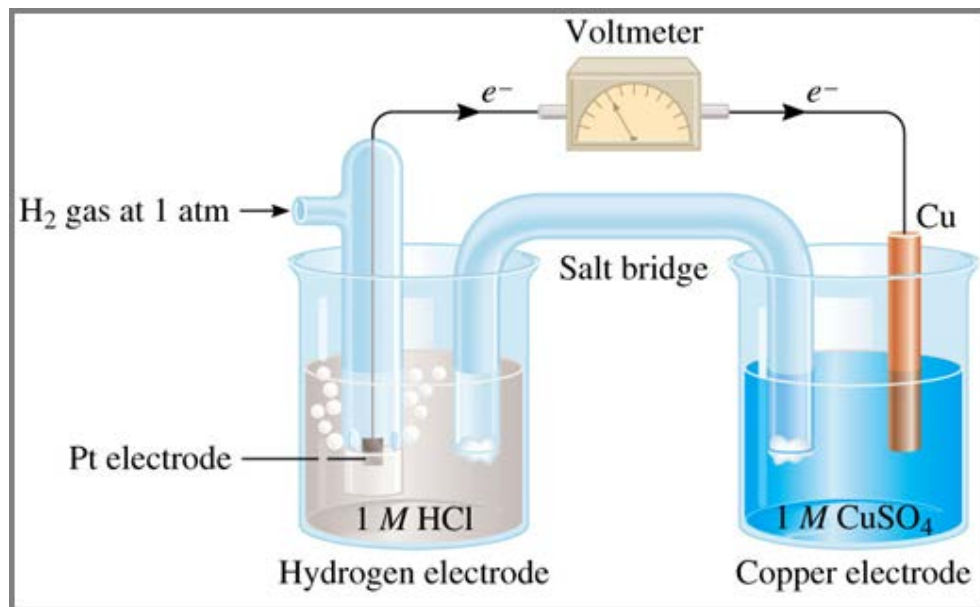
$$0.76 \text{ V} = 0 - E_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}}^0$$

$$E_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}}^0 = -0.76 \text{ V}$$



جهود الاختزال القياسية

$$E_{cell}^0 = 0.34 \text{ V}$$



$$E_{cell}^0 = E_{cathode}^0 - E_{anode}^0$$

$$E_{cell}^0 = E_{Cu^{2+}/Cu}^0 - E_{H^+/H_2}^0$$

$$0.34 = E_{Cu^{2+}/Cu}^0 - 0$$

$$E_{Cu^{2+}/Cu}^0 = 0.34 \text{ V}$$

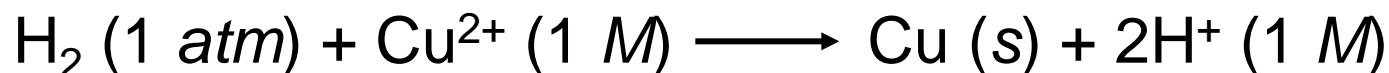
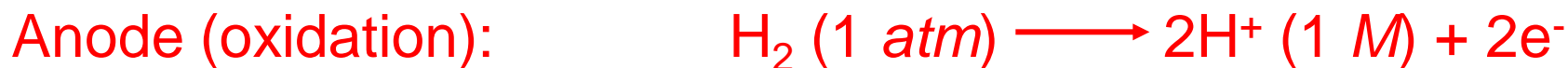
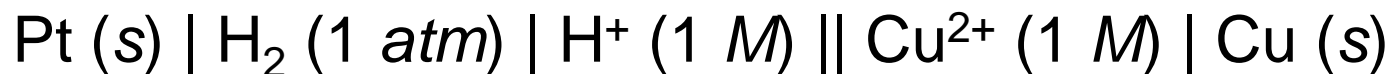
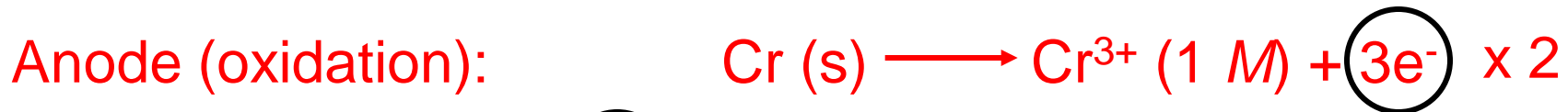
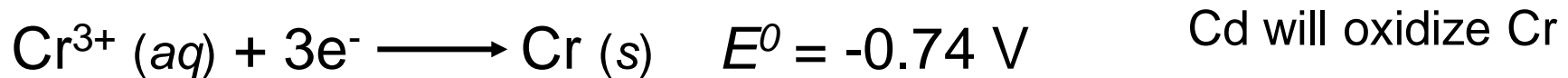
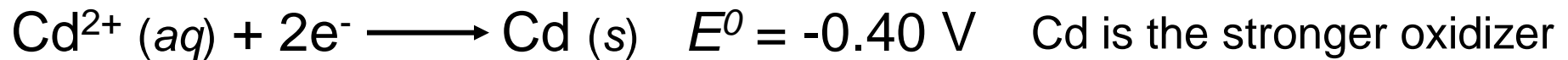


TABLE 19.1 Standard Reduction Potentials at 25°C*

Half-Reaction	E° (V)
$F_2(g) + 2e^- \rightarrow 2F^-(aq)$	+2.87
$O_3(g) + 2H^+(aq) + 2e^- \rightarrow O_2(g) + H_2O$	+2.07
$Co^{3+}(aq) + e^- \rightarrow Co^{2+}(aq)$	+1.82
$H_2O_2(aq) + 2H^+(aq) + 2e^- \rightarrow 2H_2O$	+1.77
$PbO_2(s) + 4H^+(aq) + SO_4^{2-}(aq) + 2e^- \rightarrow PbSO_4(s) + 2H_2O$	+1.70
$Ce^{4+}(aq) + e^- \rightarrow Ce^{3+}(aq)$	+1.61
$MnO_4^-(aq) + 8H^+(aq) + 5e^- \rightarrow Mn^{2+}(aq) + 4H_2O$	+1.51
$Au^{3+}(aq) + 3e^- \rightarrow Au(s)$	+1.50
$Cl_2(g) + 2e^- \rightarrow 2Cl^-(aq)$	+1.36
$Cr_2O_7^{2-}(aq) + 14H^+(aq) + 6e^- \rightarrow 2Cr^{3+}(aq) + 7H_2O$	+1.33
$MnO_2(s) + 4H^+(aq) + 2e^- \rightarrow Mn^{2+}(aq) + 2H_2O$	+1.23
$O_2(g) + 4H^+(aq) + 4e^- \rightarrow 2H_2O$	+1.23
$Br_2(l) + 2e^- \rightarrow 2Br^-(aq)$	+1.07
$NO_3^-(aq) + 4H^+(aq) + 3e^- \rightarrow NO(g) + 2H_2O$	+0.96
$2Hg_2^{2+}(aq) + 2e^- \rightarrow Hg_2^{2+}(aq)$	+0.92
$Hg_2^{2+}(aq) + 2e^- \rightarrow 2Hg(l)$	+0.85
$Ag^+(aq) + e^- \rightarrow Ag(s)$	+0.80
$Fe^{3+}(aq) + e^- \rightarrow Fe^{2+}(aq)$	+0.77
$O_2(g) + 2H^+(aq) + 2e^- \rightarrow H_2O_2(aq)$	+0.68
$MnO_4^-(aq) + 2H_2O + 3e^- \rightarrow MnO_2(s) + 4OH^-(aq)$	+0.59
$I_2(s) + 2e^- \rightarrow 2I^-(aq)$	+0.53
$O_2(g) + 2H_2O + 4e^- \rightarrow 4OH^-(aq)$	+0.40
$Cu^{2+}(aq) + 2e^- \rightarrow Cu(s)$	+0.34
$AgCl(s) + e^- \rightarrow Ag(s) + Cl^-(aq)$	+0.22
$SO_4^{2-}(aq) + 4H^+(aq) + 2e^- \rightarrow SO_2(g) + 2H_2O$	+0.20
$Cu^+(aq) + e^- \rightarrow Cu(s)$	+0.15
$Sn^{4+}(aq) + 2e^- \rightarrow Sn^{2+}(aq)$	+0.13
$2H^+(aq) + 2e^- \rightarrow H_2(g)$	0.00
$Pb^{2+}(aq) + 2e^- \rightarrow Pb(s)$	-0.13
$Sn^{2+}(aq) + 2e^- \rightarrow Sn(s)$	-0.14
$Ni^{2+}(aq) + 2e^- \rightarrow Ni(s)$	-0.25
$Co^{2+}(aq) + 2e^- \rightarrow Co(s)$	-0.28
$PbSO_4(s) + 2e^- \rightarrow Pb(s) + SO_4^{2-}(aq)$	-0.31
$Cd^{2+}(aq) + 2e^- \rightarrow Cd(s)$	-0.40
$Fe^{2+}(aq) + 2e^- \rightarrow Fe(s)$	-0.44
$Cr^{3+}(aq) + 3e^- \rightarrow Cr(s)$	-0.74
$Zn^{2+}(aq) + 2e^- \rightarrow Zn(s)$	-0.76
$2H_2O + 2e^- \rightarrow H_2(g) + 2OH^-(aq)$	-0.83
$Mn^{2+}(aq) + 2e^- \rightarrow Mn(s)$	-1.18
$Al^{3+}(aq) + 3e^- \rightarrow Al(s)$	-1.66
$Be^{2+}(aq) + 2e^- \rightarrow Be(s)$	-1.85
$Mg^{2+}(aq) + 2e^- \rightarrow Mg(s)$	-2.37
$Na^+(aq) + e^- \rightarrow Na(s)$	-2.71
$Ca^{2+}(aq) + 2e^- \rightarrow Ca(s)$	-2.87
$Sr^{2+}(aq) + 2e^- \rightarrow Sr(s)$	-2.89
$Ba^{2+}(aq) + 2e^- \rightarrow Ba(s)$	-2.90
$K^+(aq) + e^- \rightarrow K(s)$	-2.93
$Li^+(aq) + e^- \rightarrow Li(s)$	-3.05

- قيم E^0 هي للتفاعل كما هو مكتوب
- كلما كانت قيمة E^0 أكبر كلما كانت المادة أكثر قابلية للاختزال
- التفاعلات قابلة للعكس
- عند عكس التفاعل تنعكس إشارة E^0
- لا تتغير قيمة E^0 بتغير المعاملات
- الستوكيومترية للمعادلة الكيميائية

ما هو الجهد القياسي لخلية مكونة من إلكترود من Cd في محلول $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$ تركيزه 1.0 M وإلكترود من Cr في محلول $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3$ تركيزه 1.0 M ؟



$$E_{\text{cell}}^0 = E_{\text{cathode}}^0 - E_{\text{anode}}^0$$

$$E_{\text{cell}}^0 = -0.40 - (-0.74)$$

$$E_{\text{cell}}^0 = 0.34\text{ V}$$

ثيرموديناميك الخلايا الجلفانية

Thermodynamic of Galvanic Cells

لقد رأينا في الـثيرموديناميك أن المؤشر على تلقائية التفاعلا الكيميائية هو التغير في الطاقة الحرة: ΔG

يكون التفاعل تلقائي إذا كان : $\Delta G < 0$

يكون التفاعل غير تلقائي إذا كان : $\Delta G > 0$

يكون التفاعل في حالة توازن إذا كان : $\Delta G = 0$

كما رأينا أيضا أنفى العمليات التلقائية : $\Delta G = W_{\max}$
حيث W_{\max} هو أقصى شغل يمكن الحصول عليه

يرتبط التغير في الطاقة الحرة مع جهد الخلية وثابت التوازن بالعلاقات التالية:

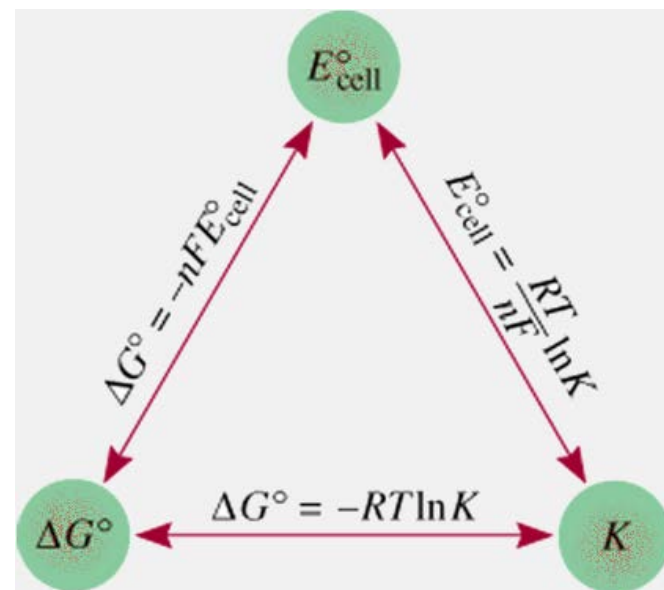
$$\Delta G = -nFE_{\text{cell}} \quad n = \text{number of moles of electrons in reaction}$$

$$\Delta G^{\circ} = -nFE_{\text{cell}}^{\circ} \quad F = 96,500 \frac{\text{J}}{\text{V} \cdot \text{mol}} = 96,500 \text{ C/mol}$$

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

$$E_{\text{cell}}^{\circ} = \frac{RT}{nF} \ln K = \frac{(8.314 \text{ J/K} \cdot \text{mol})(298 \text{ K})}{n (96,500 \text{ J/V} \cdot \text{mol})} \ln K$$

$$E_{\text{cell}}^{\circ} = \frac{0.0257 \text{ V}}{n} \ln K$$



ما هو ثابت التوازن ، عند الدرجة 25 °C ، للتفاعل :



$$E_{\text{cell}}^0 = \frac{0.0257 \text{ V}}{n} \ln K$$



$$n = 2$$

$$E^0 = E_{\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}}^0 - E_{\text{Ag}^+/\text{Ag}}^0$$

$$E^0 = -0.44 - (0.80)$$

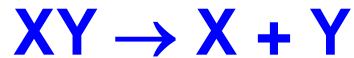
$$E^0 = -1.24 \text{ V}$$

$$K = \exp \left[\frac{E_{\text{cell}}^0 \times n}{0.0257 \text{ V}} \right] = \exp \left[\frac{-1.24 \text{ V} \times 2}{0.0257 \text{ V}} \right]$$

$$K = 1.23 \times 10^{-42}$$

من معادلة فان ت هوف عند ثبوت درجة الحرارة

$$\Delta G = \Delta G^0 + RT \ln Q$$



للتفاعل

$$Q = \frac{(a_{XY})^2}{(a_X)(a_Y)}$$

$$\Delta G = W$$

بما أن

$$\Delta G = W_{\text{ele}}$$

$$\Delta G = -zFE$$

حيث W_{ele} هو الشغل الكهربى

$$W_{\text{ele}} = nFE$$

$$\Delta G^0 = -zFE^0$$

حيث E^0 هو الجهد القياسى للقطب

$$-zFE = -zFE^0 + RT \ln (Q)$$

$$E = E^0 - \frac{RT}{zF} \ln (Q) \quad \text{Nernst equation} \quad \text{معادلة نيرنست}$$

$$E = E^0 - \frac{8.314 \times 298T}{Z \times 96500} \ln (Q) \quad \text{At 298 K}$$

$$E = E^0 - \frac{0.02567}{z} \ln (Q)$$

عندما تكون فاعلية المواد في المحلول تساوى الوحدة أى عندا تكون بحالتها القياسية فإن

$$Q = 1$$

$$\ln Q = 0$$

$$\therefore E = E^0$$

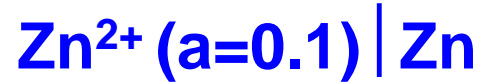
تأثير التركيز على جهد القطب

عندما تكون فاعلية المواد في المحلول لاتساوى الوحدة أى عندا تكون بحالتها القياسية فإن

$$\begin{aligned} Q &\neq 1 \\ \ln Q &\neq 0 \\ \therefore E &\neq E^{\circ} \end{aligned}$$

$$E = E^{\circ} - \frac{0.02567}{z} \ln (Q)$$

مثال:



احسبى جهد القطب التالى:

الحل:

من السلسلة الكهروكيميائية:



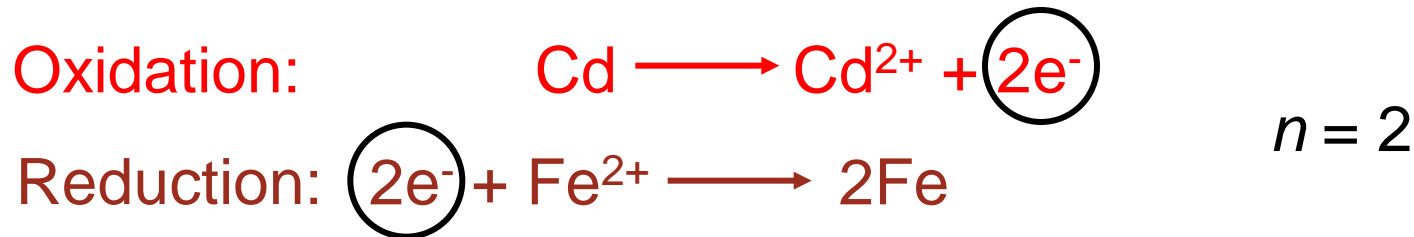
$$E^{\circ} = -0.7628 \text{ V}$$

$$E = E^{\circ} - \frac{0.02567}{2} \ln \frac{1}{0.1}$$

$$E = -0.7628 - \frac{0.02567}{2} \ln \frac{1}{0.1}$$

$$E = -0.7923$$

هل سيحدث التفاعل التالي تلقائياً في الظروف المعطاة وعند الدرجة 298 كالفن ؟
[Fe²⁺] = 0.60 M and [Cd²⁺] = 0.010 M?



$$E^0 = E_{\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}}^0 - E_{\text{Cd}^{2+}/\text{Cd}}^0$$

$$E^0 = -0.44 - (-0.40)$$

$$E^0 = -0.04 \text{ V}$$

$$E = E^0 - \frac{0.0257 \text{ V}}{n} \ln Q$$

$$E = -0.04 - \frac{0.0257}{2} \ln \frac{0.010}{0.60}$$

$$E = 0.013$$

$E > 0$ Spontaneous

تغيرات الانتلبي والانتروبي

$$\Delta H = \Delta G - T \left[\frac{\partial \Delta G}{\partial T} \right]_P$$

$$\therefore \Delta G = -zFE$$

$$\therefore \Delta H = -zFE + zFT \left[\frac{\partial E}{\partial T} \right]_P$$

ويمثل $\left[\frac{\partial E}{\partial T} \right]_P$ معدل التغير في الجهد الكهربى بالنسبة لدرجة الحرارة أو المعامل الحرارى للخلية

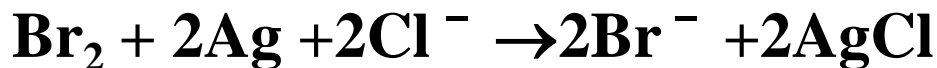
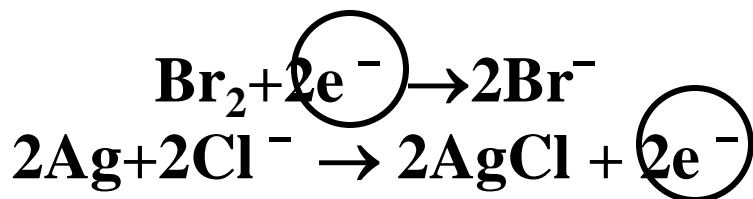
$$\left[\frac{\partial \Delta G}{\partial T} \right]_P = 0 \quad \text{at constant T}$$

من معادلة جيبس - هلمهولتز

$$\left[\frac{\partial \Delta G}{\partial T} \right]_P = -\Delta S$$
$$; \Delta H = \Delta G + T\Delta S$$
$$\therefore \Delta S = zF \left[\frac{\partial E}{\partial T} \right]_P$$

مسألة: إحسب الجهد القياسي للخلية التالية عند 80°C
 $\text{Ag, AgCl} \mid \text{KCl} \parallel \text{KBr} \mid \text{Br}_2, \text{Pt}$

الحل:



عند 25°C فإن جهد الخلية القياسي يساوى 0.8428 V ولحسابه عند 80°C نجرى الحسابات التالية:

Substance	ΔH_f° kJ mol ⁻¹	S° J K ⁻¹ mol ⁻¹	C_p J K ⁻¹ mol ⁻¹
Br ⁻	-121.55	82.4	-141.8
AgCl	-127.07	96.11	50.74
Br ₂	0	152.32	75.69
Ag	0	42.55	25.35
Cl ⁻	-167.16	56.5	-136.4

$$\Delta H^\circ = -162.92 \text{ kJ}$$

$$\Delta S^\circ = 6.69 \text{ J K}^{-1}$$

$$\Delta C_p^\circ = -35.611 \text{ J K}^{-1}$$

$$\therefore T_1 = 298 \text{ K}, \quad T_2 = 353 \text{ K}$$

$$\therefore \Delta H_2 = \Delta H_1 + \Delta C_P (T_2 - T_1)$$

$$\therefore \Delta S_2 = \Delta S_1 + \Delta C_P (T_2 - T_1)$$

$$\therefore \Delta H^{\circ}(353) = -164.878 \text{ kJ}$$

$$, \Delta S^{\circ}(353) = 0.658 \text{ J K}^{-1}$$

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

$$\therefore \Delta G^{\circ} = -165.11 \text{ kJ}$$

$$\therefore E^{\circ} = -\frac{\Delta G^{\circ}}{2F}$$

$$\therefore E^{\circ} = 0.855 \quad \text{at } 353$$

كتاب الكيمياء الكهربائية : د. أحمد بن عبد العزيز العويس
ص 104-127