جهد الخلية وحالة التوازن : (Cell Voltage and Equilibrium condition)

عند الاستمرار في التفريغ الكهربائي للخلية الفولتائية يبدا جهدها بالانخفاض الى ان يصبح صفر وعندئذ يصبح التفاعل العام للخلية في حالة توازن وحاصل التفاعل = ثابت التوازن وبالتعويض في معادلة نيرنست نحصل على مايلي في أي درجة حرارة .

تطبيق معادلة نرنست لحساب جهد القطب :

فى معادلة جهد القطب (معادلة نرنست)

$$E = E^\circ - \frac{2.303\ RT}{nF} \log_{10} \frac{\text{نواتج } a}{\text{متفاعلات } a}$$

نجد أن العامل ($\frac{2.303\ RT}{F}$) يكون مقداراً ثابتًا عند ثبوت درجة الحرارة المطلوبة للتفاعل وفيه R تأخذ بالجول . F الفاراداى يساوى 96500 كول .

$$\frac{2.303\ RT}{F} = \left(2.303 \times \frac{8.315}{96500} \right) T = 1.9841 \times 10^{-4}\ T$$

ولحساب هذا المقدارفى درجات الحرارة المختلفة يوضح بجدول (٤) قيم $\frac{2.303\ RT}{F}$ فى درجات الحرارة المختلفة .

جدول (٤)

t° C	(2.303 RT) / F
0	0.054195
10	0.056180
15	0.057172
20	0.058164
25	0.059156
30	0.060148

$$E^{o} = \frac{RT}{nF} \; LnK$$

عند (25°c) تكون المعادلة أعلاه

$$E^{o} = \frac{0.0592}{n} \; LnK$$

جهد الخلية والطاقة الحرة .

$\Delta G = 2.303RTlnK$ --------- (1)

$$E^{o} = \frac{2.303\,RT}{nF} \; LogK - - - - - (2)$$

بقسمة معادلة ١ على ٢ وبالتبسيط نحصل على

$\Delta G = -NFE^{o}$ --------- (1)

وأن وحدات (ΔG) هي الجول

ويمكن استخدام العلاقة اعلاة في جميع درجات الحرارة.

مثـــال :

احسب جهد قطب الزنك $Zn / Zn^{++}_{(a=0.1)}$ طبقًا للمعادلة التالية :

$$Zn \rightleftharpoons Zn^{++}_{(a=0.1)} + 2\,e$$

حيث إن $E^{\circ}_{25^{\circ}G}$ تساوى :

$$E^{\circ}_{Zn / Zn^{++}_{(a=0.1)}} = +0.7618$$

الحـل

عند تطبيق معادلة نرنست لحساب جهد قطب الزنك نجد أن :

$$E_{Zn / Zn^{++}} = E^{\circ}_{Zn . Zn^{++}} + \frac{2.303\,RT}{nF} \log_{10} \frac{a_{Zn^{++}}}{a_{Zn}}$$

وبالنسبة لهذا التفاعل نجد أن $a_{Zn^{+}} = 0.1$, n حيث إن العامل $\frac{2.303\,RT}{F}$ يساوى 0.05916 . ويلاحظ أن نشاط الفلزات دائمًا يساوى الوحدة ، أى أن $a_{Zn} = 1$. وعند وضع هذه القيم فى المعادلة السابقة نستمد قيمة جهد الزنك .

$$E_{Zn / Zn^{++}} = 0.7618 - \frac{0.05916}{2} \log_{10} 0.1$$

$$E_{Zn / Zn^{++}} = 0.7914 \text{ Volt.}$$

وعند عكس هذا التفاعل نجد أن قطب الزنك يصبح قطبًا موجبًا أى يحدث عند اختزال ويمثل التفاعل بالمعادلة التالية :

$$Zn^{++}_{(a=0.1)} + 2\,e \rightleftharpoons Zn_{(S)}$$

∴ جهد قطب الزنك للاختزال يساوى :

$$E_{Zn}/Zn^{++} = E^{\circ}_{Zn}/Zn^{++} - \frac{0.05916}{2} - \log_{10}\frac{a_{Zn^{++}}}{a_{Zn^{++}}}$$

$$E_{Zn}/Zn^{++} = -0.7618 - \frac{0.05916}{2} - \log_{10}\frac{1}{0.1}$$

$$E_{Zn}/Zn^{++} = -0.7618 - 0.0296$$

$$= -0.7914 \text{ Volt} .$$

ونستنتج مما سبق أن جهد قطب الزنك فى حالة الاختزال يحتوى على نفس القيمة ولكن بإشارة عكسية .

مثال ١/ أرسم الخلية الكهروكيميائية التي يحدث فيها التفاعل الأتي عند (25˚c) :

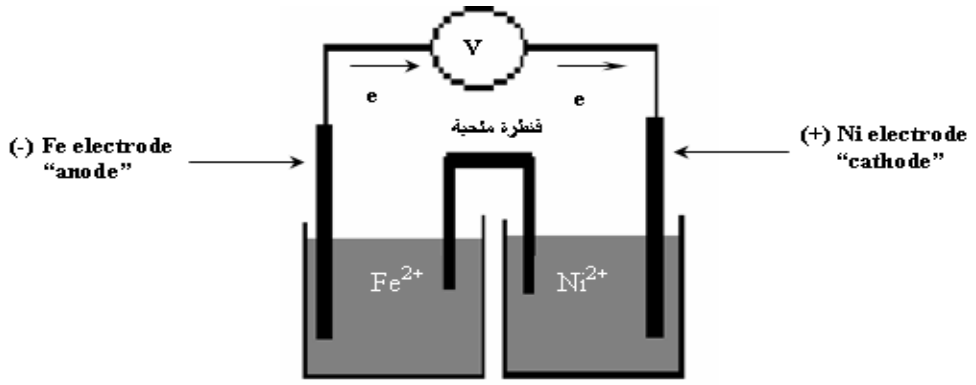
$$Cd_{(s)} + Cui^{2+}{}_{(aq)} \rightarrow Cd^{2+}{}_{(aq)} + Cu_{(s)}$$

ثم بين: أ- الكاثود والأنود وأتجاه حركة الألكترونات على الرسم؟

ب- التفاعلات التي حدث على كل قطب ؟

ج- الجهد القياسي للخلية اذا علمت ان جهد الأختزال القياسي (E° Cd = - 0.403 V) و (E° Cu = - 0.337 V) وثابت فارادي يساوي(96500) وهل التفاعل تلقائي أم لا ولماذا ؟

د- أحسبي $G\Delta$ و $H\Delta$ و $S\Delta$ للخلية عندما تعمل عند 25°c اذا كان معامل التغير الحراري يساوي ($-6.5*10^{-4}$ v. deg^{-1}) وثابت فراداي يساوي 96500 ؟



ب- التفاعلات الحادثة عندالأقطاب:

١- عند الأنود(الكاديميوم) يحدث تفاعل الأكسدة:

$$Cd(s) \longrightarrow Cd^{2+}(aq) + 2\,e$$

2- عند الكاثود(النحاس) يحدث تفاعل الأختزال:

$$Cui^{2+}{}_{(aq)} + 2e \longrightarrow Cu_{(s)}$$

3- التفاعل الكلي للخلية :

$$Cd_{(s)} + Cui^{2+}{}_{(aq)} \rightarrow Cd^{2+}{}_{(aq)} + Cu_{(s)}$$

ج- حساب جهد الخلية:

$$E^{o}_{cell} = E^{0}_{Cu} - E^{o}_{Cd}$$

E^{o}_{cell}= 0.337V –(-0.403V) = 0.74 V

بما أن جهد الخلية موجب تفاعل الخلية يكون تلقائي .

د- أحسبي $G\Delta$ و $H\Delta$ و $S\Delta$

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

$$\Delta G = -2 \times 96500 \times 0.740$$

$$\Delta G = -253.31$$

$$\Delta G = -nF(\frac{dE}{dT})$$

$$\Delta S = 2 \times 96500 \times 6.3 \times 10^{-4}$$

$$\Delta S = 30\ cal.2 \times deg^{-1}mol$$

$$\Delta H = \Delta G + T\Delta S$$

$$\Delta H = -253.31 + 298 \times 30$$

$$\Delta H = -22210 Cal.Volt^{-1}$$

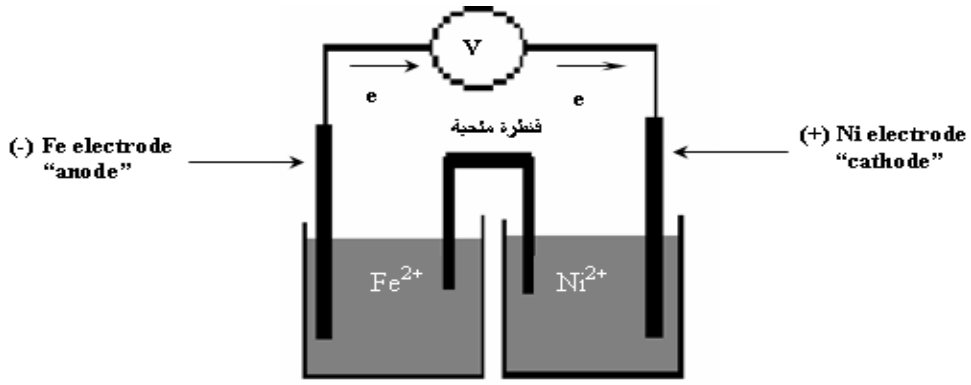
مثال ٢ / أرسم الخلية الكهروكيميائية التي يحدث فيها التفاعل الأتي عند (25˚c) :

$$Fe_{(s)} + Ni^{2+}{}_{(aq)} \rightarrow Fe^{2+}{}_{(aq)} + Ni_{(s)}$$

ثم بين: أ- الكاثود والأنود وأتجاه حركة الألكترونات على الرسم؟

ب- التفاعلات التي حدث على كل قطب ؟

ج- الجهد القياسي للخلية اذا علمت ان جهد الأختزال القياسي (E° Fe = - 0.44 V) و (E° Ni = - 0.250 V) وثابت فارادي يساوي(96500) وهل التفاعل تلقائي أم لا ولماذا ؟



ب- التفاعلات الحادثة عندالأقطاب:

١- عند الأنود(الحديد) يحدث تفاعل الأكسدة:

$$Fe(s) \longrightarrow Fe^{2+}(aq) + 2\,e$$

2- عند الكاثود(النيكل) يحدث تفاعل الأختزال:

$$Ni^{2+}(aq) + 2e \longrightarrow Ni(s)$$

3- التفاعل الكلي للخلية :

$$Fe(s) + Ni^{2+}(aq) \longrightarrow Fe^{2+}(aq) + Ni(s)$$

ج- حساب جهد الخلية:

$$E^{o}_{cell} = E^{0}_{Ni} - E^{o}_{Fe}$$

$$E^{o}_{cell} = -0.25 - (-0.44) = 0.19\ V$$

بما أن جهد الخلية موجب تفاعل الخلية يكون تلقائي .

احسب ΔH للتفاعل الآتى :

$$Cd_{(S)} + 2\ AgCl_{(S)} = CdCl_2\ (m) + 2\ AgCl_{(S)}$$

حيث إن القوة الدافعة الكهربية للخلية عند درجة ٢٥ م تساوى :

$$E_{25^\circ C} = 0.6785\ Volt$$

والمعامل الحرارى لها يساوى :

$$\left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_p = -\ 0.00065\ Volt / \partial\ gree$$

الحـل

$$\Delta H = nF \left(T \frac{(\partial E)_P}{\partial T} = E \right)$$

$$\Delta H = \frac{2 \times 96500}{4.183} \left(298 \left(-\ 0.00065 \right) - 0.6785 \right)$$

$$\Delta H = -\ 40.08\ K.\ Cal.$$