

جهود لأقطاب القياسية وثوابت الاتزان:-

Standard electrodes voltage and equilibrium constant:-

إن جهود الأقطاب القياسية والقوة الدافعة الكهربائية للخلايا الجلفانية تستخدم في الحصول على ثوابت الاتزان . ومما سبق نجد أن ΔG° لأي تفاعل كهروكيميائي يعطى بالعلاقة الآتية :

$$\Delta G^\circ = -nE^\circ F \quad (43)$$

وكذلك ΔG° مرتبطة مع ثابت الاتزان للتفاعل الكهروكيميائي طبقاً للمعادلة التالية :

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K_a \quad (60)$$

ومن المعادلتين السابقتين (43) ، (60) ينتج أن :

$$-nE^\circ F = -RT \ln K_a$$

$$\therefore E^\circ = \frac{RT}{2F} \ln K_a$$

من معادلة (61) يستنتج الآتى :

(أ) يمكن حساب ثابت الاتزان للتفاعل الكهروكيميائي عند معرفة قيمة E° للخلية .

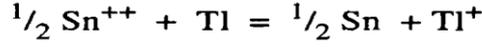
(ب) يمكن حساب القوة الدافعة الكهربائية القياسية للخلية عند معرفة ثابت الاتزان .

مثال (١) :

عند اختزال أيونات القصديروز Sn^{2+} بواسطة الثاليوم Tl نجد أن E° للخلية تساوي $E^\circ_{\text{Cell}} = + 0.196 \text{ Volt}$ عند درجة ٢٥ م . احسب ثابت الاتزان لهذا التفاعل ؟

الحل

التفاعل العام للخلية :



عند تطبيق معادلة (١) نجد أن :

$$E^\circ = \frac{RT}{2F} \ln K_a$$

$$0.196 = \frac{0.05916}{1} \log_{10} K_a$$

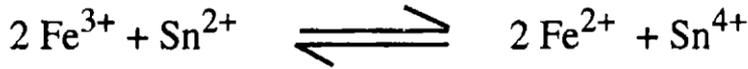
$$\log K_a = \frac{0.196}{0.05916}$$

$$K_a = 2 \times 10^3$$

ولكن K_a لهذا التفاعل تساوي :

$$K_a = \frac{a_{\text{Tl}^+}}{a_{\text{Sn}}^{1/2}}$$

احسب ثابت الاتزان للتفاعل الآتي :

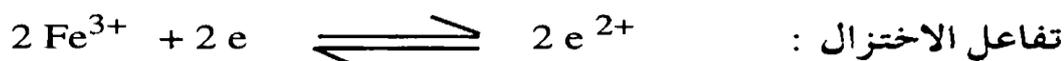
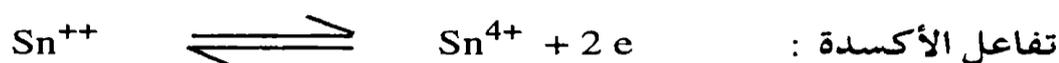


حيث إن E° لتفاعل الأكسدة تساوي $E^\circ_{\text{Sn}^{++}/\text{Sn}^{4+}} = - 0.15 \text{ Volt}$ عند

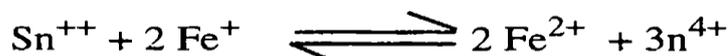
درجة ٢٥ م وكذلك E° لتفاعل الاختزال تساوي $E^\circ_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}} = 0.701 \text{ Volt}$

عند نفس الدرجة .

الحل



التفاعل العام للخلية يساوى مجموع تفاعلين الأكسدة والاختزال :



∴ القوة الدافعة الكهربائية القياسية للخلية يساوى مجموع جهود الأكسدة

$$E^{\circ}_{\text{Cell}} = E^{\circ}_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}} + E^{\circ}_{\text{Sn}^{2+}/\text{Sn}^{4+}} \quad \text{الاختزال :}$$

$$E^{\circ}_{\text{cell}} = 0.771 - 0.13 = +0.617$$

ونجد أن n في التفاعل تساوى n = 2

عند تطبيق المعادلة (61) ينتج أن :

$$E^{\circ}_{\text{cell}} = \frac{0.05916}{2} \log^{10} K_a$$

$$\log K_a = \frac{2 \times E^{\circ}_{\text{Cell}}}{0.05916} = \frac{2 \times 0.617}{0.05916} = 20.86$$

$$K_a = 70.2 \times 10^{20}$$

ولحساب ثابت الاتزان للتفاعلات الكهروكيميائية في الخلايا الجلفانية

يجب اتباع الخطوات الآتية :

١ - يقسم التفاعل الذى يحدث في الخلية إلى تفاعلين . تفاعل الأكسدة

وتفاعل الاختزال بشرط أن يكون عدد الإلكترونات التى تخرج من

الأكسدة مساوياً لعدد الإلكترونات التى تنفصل في تفاعل الاختزال .

٢ - التفاعل العام للخلية يساوى المجموع الجبرى لتفاعل الأكسدة والاختزال .

٣ - الجهد القياسى للخلية يساوى المجموع الجبرى لجهود الأقطاب القياسية

المكونة لها .

٤ - تطبيق المعادلة (61) لحساب ثابت الاتزان .

مثال (٣) :

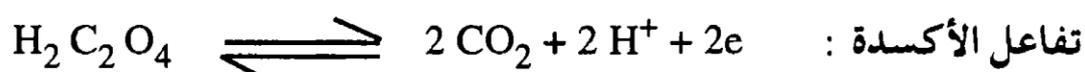
احسب ثابت الاتزان للتفاعل الآتي :



حيث إن E° للأكسدة تساوي $E^\circ = 0.49 \text{ Volt}$ وكذلك E° للاختزال

تساوي $E^\circ = 1.51$ عند درجة ٢٥ م .

الحل :

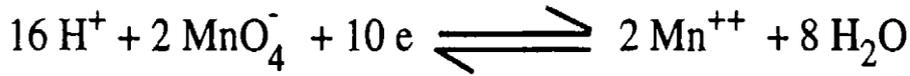
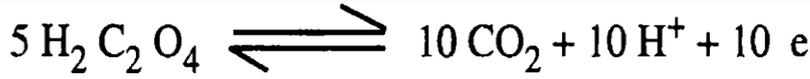


$$E^\circ_{25} = 0.49 \text{ Volt}$$



$$E^\circ_{25} = 1.51 \text{ Volt}$$

وحيث إن الإلكترونات غير متساوية في معادلات الأكسدة والاختزال إذا لابد أن نضرب معادلة الأكسدة في 5 ومعادلة الاختزال في اثنين لكي يكون عدد الإلكترونات الخارج والداخل في التفاعلات الكهروكيميائية واحداً .



وبجمع المعادلتين السابقتين ينتج التفاعل العام للخلية :



والجهد القياسي في الخلية عبارة عن مجموع الجهود القياسية للأكسدة والاختزال

$$\begin{aligned} E^\circ_{\text{Cell}} &= E_{\text{Oxid}} + E_{\text{Red}} \\ &= 0.49 + 1.51 = 2 \text{ Volt} \end{aligned}$$

$$E^\circ_{\text{Cell}} = \frac{RT}{nF} \ln K_a \quad \text{: وعدد الإلكترونات } n \text{ يساوي اثنين}$$

$$\log_{10} K_a = \frac{2 \times 10}{0.05916} 338 \quad \text{: وكذلك}$$