جهود لأقطاب القياسية وثوابت الاتزان:-

Standard electrodes voltage and equilibrium constant:-

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

$$\Delta G^\circ = anE^\circ F \qquad (43)$$

وكذلك ΔG° مرتبطة مع ثابت الاتزان للتفاعل الكهروكيميائى طبقًا للمعادلة التالية :

$$\Delta G^\circ = - RTInk_a \qquad (60)$$

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

$$- nE^\circ F = - RTInK_a$$

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

من معادلة (61) يستنتج الآتى :

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

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

مثـال (١) :

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

الحـل

التفاعل العام للخلية :

$$^1/_2\ Sn^{++} + Tl = {}^1/_2\ Sn + Tl^+$$

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 تساوى :

$$K_a = \frac{a Tl^+}{a^{1/2}_{Sn^{++}}}$$

احسب ثابت الاتزان للتفاعل الآتى :

$$2\ Fe^{3+} + Sn^{2+} \rightleftharpoons 2\ Fe^{2+} + Sn^{4+}$$

حيث إن E° لتفاعل الأكسدة تساوى $E^\circ_{Sn^{++}/Sn^{4+}} = - 0.15$ Volt عند درجة ٢٥ م وكذلك E° لتفاعل الاختزال تساوى $E^\circ\ Fe^{3+}/Fe^{2+} = 0.701$ Volt عند نفس الدرجة .

الحل

تفاعل الأكسدة : $Sn^{++} \rightleftharpoons Sn^{4+} + 2\,e$

تفاعل الاختزال : $2\,Fe^{3+} + 2\,e \rightleftharpoons 2\,e^{2+}$

التفاعل العام للخلية يساوى مجموع تفاعلين الأكسدة والاختزال :

$$Sn^{++} + 2\,Fe^{+} \rightleftharpoons 2\,Fe^{2+} + 3n^{4+}$$

∴ القوة الدافعة الكهربية القياسية للخلية يساوى مجموع جهود الأكسدة الاختزال :

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

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

ونجد أن n فى التفاعل تساوى $n = 2$

عند تطبيق المعادلة (61) ينتج أن :

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

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

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

ولحساب ثابت الاتزان للتفاعلات الكهروكيميائية فى الخلايا الجلفانية يجب اتباع الخطوات الآتية :

١ – يقسم التفاعل الذى يحدث فى الخلية إلى تفاعلين . تفاعل الأكسدة وتفاعل الاختزال بشرط أن يكون عدد الإلكترونات التى تخرج من الأكسدة مساويًا لعدد الإلكترونات التى تنفصل فى 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 .

مثـال (٣) :

احسب ثابت الاتزان للتفاعل الآتى :

$$2\,MnO_4^- + 6\,H^+ + 5\,H_2C_2O_4 \rightleftharpoons 2\,Mn^{2+} + 8\,H_2O + 10\,CO_2$$

حيث إن E° للأكسدة تساوى $E^\circ = 0.49$ Volt وكذلك E° للاختزال تساوى $E^\circ = 1.51$ عند درجة ٢٥ م .

الحـل :

تفاعل الأكسدة : $H_2\,C_2\,O_4 \rightleftharpoons 2\,CO_2 + 2\,H^+ + 2e$

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

تفاعل الاختزال : $MnO_4^- + 8H^+ + 5\,e \rightleftharpoons Mn^{++} + 4\,H_2\,O$

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

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

$$5\,H_2C_2O_4 \rightleftharpoons 10\,CO_2 + 10\,H^+ + 10\,e$$

$$16\,H^+ + 2\,MnO_4^- + 10\,e \rightleftharpoons 2\,Mn^{++} + 8\,H_2O$$

وبجمع المعادلتين السابقتين ينتج التفاعل العام للخلية :

$$5\,H_2C_2O_4 + 2\,MnO_4^- + 16\,H^+ \rightleftharpoons 2\,Mn^{++} + 8\,H_2O + 10\,CO_2$$

والجهد القياسى فى الخلية عبارة عن مجموع الجهود القياسية للأكسدة والاختزال

$$E^\circ_{Cell} = Eo_{xid} + E_{Red}$$

$$= 0.49 + 1.51 = 2\ Volt$$

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

وكذلك : $\log 10\ K_a = \frac{2 \times 10}{0.05916}\ 338$