

تطبيقات على القوة الدافعة الكهربائية:-

Application On Electric Wattage

تقدير عدد الانتقال من القوة الدافعة الكهربائية للخلايا ،

ونجد أن الخلايا التركيبية الانتقالية تحتوى قوتها الدافعة على عدد الانتقال الذى يمكن حسابه من نشاط الإلكتروليت وقيمة القوة الدافعة للخلية كما فى المعادلات التى أمامك :

$$E_{\text{Cell}} = \frac{t - RT}{F} \ln \frac{a_2}{a_1} \quad (1)$$

(خلية تركيبية انتقالية والأقطاب عكسية للأيونات الموجبة)

$$E_{\text{Cell}} = \frac{t - RT}{F} \ln \frac{a_1}{a_2} \quad (2)$$

(خلية تركيبية انتقالية والأقطاب عكسية للأيونات السالبة)

ومن الممكن حساب الانتقال t^+ & t^- من قياسات القوة الدافعة الكهربائية للخلايا بدون معرفة نشاط الإلكتروليت .

١ - بالنسبة للخلية التركيبية الانتقالية (الأقطاب عكسية للأيونات الموجبة) :

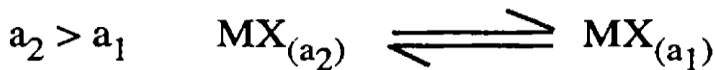
مثل : $M / MX_{(a_1)} / MX_{(a_2)} / M$

القوة الدافعة الكهربائية :

$$E_t = \frac{t - RT}{F} \ln \frac{a_2}{a_1} \quad (1)$$

لو أخذنا نفس الخلية التركيبية السابقة بدون انتقال (مثال ذلك) :

$M / MX_{(a_1)} / X - X / MX_{(a_2)} / M$



∴ القوة الدافعة الكهربائية للخلية :

$$E_{\text{Cell}} = \frac{RT}{F} \ln \frac{a_2}{a_1} \quad (2)$$

وبقسمة معادلة (1) بواسطة معادلة (2) ينتج الآتي :

$$\frac{E_t}{E} = \frac{t_- RT/T \ln a_2/a_1}{RT/F \ln a_2/a_1} \quad (3) \quad , t_- = E_t / E$$

$$t_- = \frac{E_t}{E} \quad (4)$$

ومن المعادلة السابقة نجد أن t_- عبارة عن النسبة بين القوة الدافعة الكهربائية لخلية التركيزية الانتقالية والقوة الدافعة الكهربائية للخلية التركيزية غير انتقالية المناظرة .

ويمكن بحساب t_- معرفة t_+ حيث $t_+ = 1 - t_-$

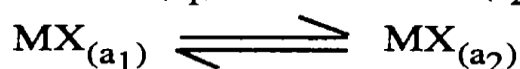
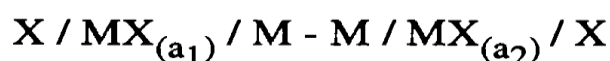
٢ - بالنسبة للخلايا التركيزية الانتقالية (الأقطاب عكسية لأيونات السالبة) :

مثال ذلك : $a_1 > a_2 \quad X/MX_{(a_1)} / MX_{(a_2)} / X$

القوة الدافعة الكهربائية لهذه الخلية :

$$E = \frac{t_a + RT}{F} \ln \frac{a_1}{a_2} \quad (1)$$

لو أخذنا الخلية التركيزية غير انتقالية المناظرة :



. . . القوة الدافعة الكهربائية للخلية :

$$E = \frac{RT}{F} \ln \frac{a_1}{a_2} \quad (2)$$

عند قسمة معادلة (1) بواسطة معادلة (2) ينتج أن :

$$\frac{E_t}{E} = \frac{t^+ RT/T \ln a_1/a_2}{RT/F \ln a_1/a_2} = t_+ \quad (3)$$

وبالمثل يمكن حساب t_- حيث $t_- = 1 - t_+$

ولتعيين ثابت الاتزان لأي تفاعل عند درجة حرارة معينة يجرى الآتي :

(أ) نعتبر التفاعل المعطى تفاعلاً كلياً .

(ب) يمكن اشتقاق معادلة لكل قطب بتقسيم معادلة التفاعل إلى تفاعلين أحدهما أكسدة والآخر اختزال .

وكان معادلة التفاعل الكلي أعيد إرجاعها إلى معادلتى تفاعل الأقطاب .

(ج) يمكن بواسطة معرفة نوع معادلة القطب الاستدلال على نوع القطب وكذلك قطبته أى إذا كان التفاعل هو تفاعل أكسدة فيكون القطب الناظر القطب السالب . وإذا كان التفاعل هو تفاعل اختزال فيكون هو القطب الموجب وهكذا .

(د) يمكن حساب الجهد القياسي للخلية من المعادلة :

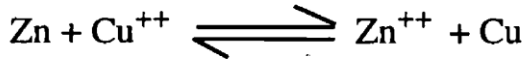
$$E^{\circ}_{\text{Cell}} = E^{\circ}_{\text{oxidn}} + E^{\circ}_{\text{redn}}$$

وبعدها يمكن حساب ثابت الاتزان كما سبق .

وفيما يلي أمثلة كيفية تطبيق النقاط السالفة .

مثال (١) :

احسب ثابت الاتزان للتفاعل :



حيث :

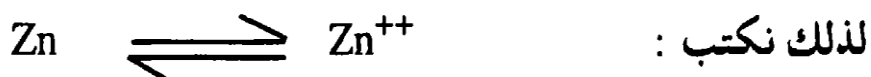
$$E^{\circ}_{\text{Zn/Zn}^{++}} = + 0.7 \text{ Volt} , E^{\circ}_{\text{Cu/Cu}^{++}} = - 0.3 \text{ Volt}$$

الحل

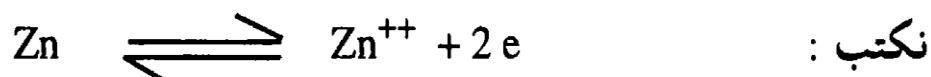
نعتبر التفاعل تفاعلاً كلياً لخلية يراد تصميمها وأول خطوة هو تقسيم هذا التفاعل إلى تفاعلين أحدهما أكسدة والآخر اختزال .

نلاحظ أن كل حد في الطرف الأيسر وناظرها حد في الطرف الأيمن فمثلاً

Zn في الطرف الأيسر وناظره Zn^{++} .



وبعد ذلك نوزن المعادلة من ناحية الذرات (وليس الأيونات) ثم من ناحية الشحنات فنجد أنها موزونة من ناحية الذرات ولكي نوزنها من ناحية الشحنات



وهذا هو تفاعل الأكسدة ومن معرفتنا لأنواع الأقطاب نجد أنه قطب الزنك



وهذا هو تفاعل الخلية الموجب (الاختزال) .



$$E^\circ_{\text{Cell}} = E^\circ_{\text{Zn/Zn}^{++}} + E^\circ_{\text{Cu}^{++} / \text{Cu}} \quad \text{or}$$

$$E^\circ_{\text{Cell}} = E^\circ_{\text{Zn/Zn}^{++}} - E^\circ_{\text{Cu/Cu}^{++}}$$

$$E^\circ_{\text{Cell}} = 0.7 - (-0.3) = 1 \text{ Volt} \quad \text{بالتعويض نجد أن :}$$

$$E^\circ_{\text{Cell}} = \frac{0.05916}{Z} \log K \quad \text{ولكن :}$$

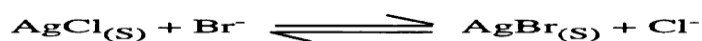
ويمكن حساب K وهي تساوى :

$$\log K = \frac{E^\circ_{\text{Cell}} \cdot 2}{0.05916}$$

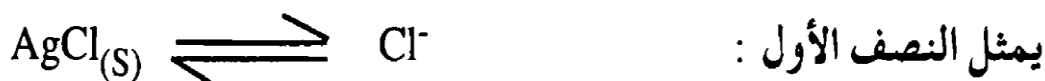
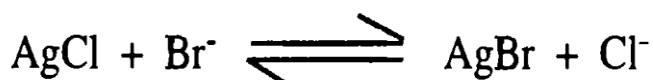
$$\log K = \frac{2 \times 1}{0.05916} = 33.8006 \quad \therefore K = x 10^{33}$$

مسألة (٢) :

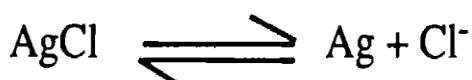
احسب ثابت الاتزان للتفاعل :



نعتبر التفاعل هو عبارة عن تفاعل كلي للخلية المراد تصميمها ونحدد كل لحدود المناظرة في طرفي المعادلة :



ويجىء دورنا لوزن المعادلتين من ناحيتى الذرات ثم الشحنات فى النصف الأول بنقص المعادلة فى طرفها الأيمن ذرة فضة .



ومن ناحية وزن الشحنات ينقص إلكترون فى الطرف الأيسر وبذلك يصبح



وهو تفاعل الاختزال والقطب هو : $\text{Ag} / \text{AgCl} / \text{Cl}^-$

وكذلك بالنسبة للنصف الثانى : $\text{Br}^- + \text{Ag} \rightleftharpoons \text{AgBr} + e$

وهو القطب السالب . $\text{Ag} / \text{AgBr} / \text{Br}^-$

∴ الخلية هي : $\text{Ag} / \text{AgBr} / \text{Br}^- // \text{Cl}^- / \text{AgCl} / \text{Ag}$

$$E^\circ_{\text{Cell}} = E^\circ_{\text{Ag} / \text{AgBr} / \text{Br}^-} - E^\circ_{\text{Ag} / \text{AgCl} / \text{Cl}^-}$$

حاصل الإذابة والقوة الدافعة الكهربائية

إذابة أى ملح شحيح الذوبان مثل AgBr يعطى بالمعادلة الآتية :

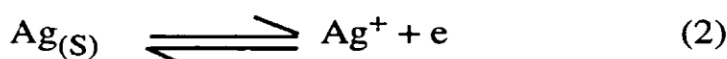


ونجد أن الناتج من حاصل ضرب نشاط الأيونات الموجبة والسالبة يساوى حاصل الإذابة وحاصل الإذابة K_s هو عبارة عن ثبات الاتزان الذى يحدث بين

أيونات الفضة والبروميد مع الملح الشحيح الذوبان . بروميد الفضة $\text{AgBr}_{(s)}$.
ويوجد علاقة تربط الجهد القياسى للخلية مع حاصل الإذابة .

ومن ثم نحضر قطبين بشرط أن التأثير عبارة عن التفاعل السابق ومن معادلة الخلية ممكن حساب حاصل الإذابة لبروميد الفضة $\text{AgBr}_{(a)}$ ولكى نحصل على التفاعل السابق لابد أن نحضر قطبين أحدهما قطب الفضة والآخر Br^- , $\text{Ag}/\text{AgBr}_{(s)}$ قطب الفضة وبروميد الفضة .

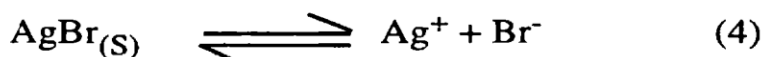
(١) بالنسبة لقطب الفضة فيتم الأكسدة عند هذا القطب .



(٢) بالنسبة لقطب الفضة ، وبروميد الفضة يتم الاختزال عند هذا :



والتفاعل العام للخلية عبارة عن جمع معادلة (2) ومعادلة (3)



والمعادلة (4) عبارة عن المعادلة رقم (1) ومن جدول جهد الأقطاب القياسية

يمكن حساب E° لكل من قطب الفضة وقطب بروميد الفضة :

$$E^\circ_{\text{Cell}} = E^\circ_{\text{Ag}} + E^\circ_{\text{Ag} / \text{Ag Br}_{(s)}}$$

$$E^\circ_{\text{Cell}} = -0.7991 + 0.0711 = -0.7280 \text{ Volts at } 25^\circ\text{C}.$$

ومن المعادلة رقم (4) ممكن حساب حاصل الإذابة لبروميد الفضة :

$$E^\circ_{\text{Cell}} = \frac{RT}{nF} \cdot \ln K_s$$

$$= 0.7280 = 0.05916 \log_{10} K_s$$

$$\log_{10} K_s = \frac{-0.7280}{0.05916}$$

$$\log_{10} K_s = -12.3056 = 13.6944$$

$$\therefore K_s = 4.9477 \times 10^{-13} \text{ gm mole}^2 / \text{l}^2$$

قياس رقم الهيدروجين للمحاليل بواسطة جهود الأقطاب

ومن أهم التطبيقات على القوة الدافعة الكهربائية تقدير الرقم الهيدروجيني للمحاليل المختلفة . والخلية التي تستخدم لتعيين الرقم الهيدروجيني للمحاليل بواسطة فرق جهد الأقطاب تتكون من قطب عكسي لأيونات الهيدروجين وهذا القطب يغمس في المحلول المراد تعيين رقمه الهيدروجيني بينما القطب الآخر عبارة عن قطب الكالوميل . والاتصال بين الأقطاب إما عن طريق القنطرة الملحية (Salt bridge) أو غمس قطب قياسي مباشرة في المحلول المراد تعيين رقمه الأيدروجيني .