



كلية العلوم

القسم : الكيمياء

السنة : الثالثة

المادة : كيمياء فيزيائية 4

المحاضرة : الثانية/نظري / د. سعود كده

{{ مكتبة A to Z }}

مكتبة A to Z Facebook Group :

كلية العلوم

يمكنكم طلب المحاضرات برسالة نصية (SMS) أو عبر (What's app-Telegram) على الرقم 0931497960

2026

9

السبت: 2026/04/04	مقرر الكيمياء الفيزيائية IV	المحاضرة الثانية
د. سعود عبد الحليم كده 	الفصل الأول الكيمياء الكهربائية ELECTROCHEMISTRY	قسم الكيمياء السنة الثالثة - الفصل الثاني 2026 - 2025
تتضمن هذه المحاضرة: 3995 كلمة تشمل: 22389 حرف موزعة ضمن: 16 صفحة		

الهدف التعليمي من المحاضرة الثانية

في نهاية هذا المحاضرة ستكون قادر على:

- ✓ حساب رقم الأكسدة لعنصر ما.
- ✓ تحديد كمون الخلية القياسي لتفاعلات الأكسدة والإرجاع.
- ✓ استخدام كمون الإرجاع القياسي لتحديد أفضل عامل مؤكسد أو مرجع من بين خيارات متعددة.

جميع الحقوق محفوظة لأصحابها من حيث الاقتباس والصورة على الشبكة العنكبوتية



الخلايا الغلفانية



في كتابة المعادلات الكيميائية، غالباً ما يكون من الملائم فصل تفاعلات الأكسدة والإرجاع إلى نصف تفاعل أكسدة ونصف تفاعل إرجاع، لتسهيل موازنة المعادلة الكلية والتأكيد على التحولات الكيميائية الفعلية، كما ذكرنا في المحاضرة السابقة.

في هذه المحاضرة سنركز على مفهوم كمون الإرجاع القياسي لتحديد أفضل العوامل المؤكسدة والمرجعة، وبالتالي يمكننا ذلك من معرفة المعادلة بشكلها الصحيح.

فكر عزيزي الطالب بكل تفصيل ولو بدا صغيراً، بعض التفاصيل تصنع الفرق الكبير في المعرفة والحياة.

المحتوى

الصفحة

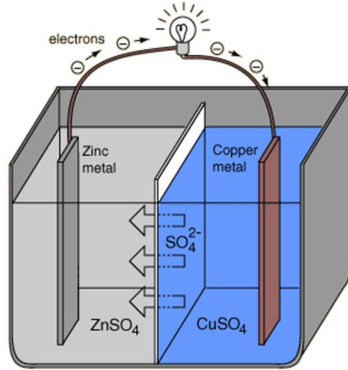
خلية دانيال.	16
أعداد الأكسدة.	18
كمون الإرجاع القياسي.	18
معادلة نيرنست.	21

يمكن متابعة المادة والاستفادة أكثر من خلال قناة Physical Chemistry IV على تطبيق تلغرام وفق الرابط:



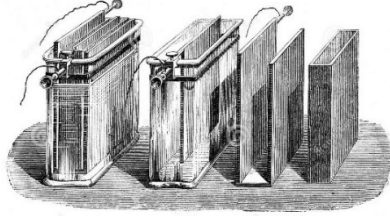
3-I-3- خلية دانيال Daniell Cell

واحدة من أبسط الخلايا، تُبنى عن طريق وضع قطب نحاسي في قعر وعاء، وتغطية المعدن (القطب) بمحلول كبريتات النحاس $CuSO_4$ ، ويتم وضع محلول كبريتات الزنك $ZnSO_4$ أعلى محلول كبريتات النحاس (أو بجواره)، بحيث يفصل بينهما غشاء نفوذ، يتم وضع قطب الزنك في محلول كبريتات الزنك كما هو موضح في الشكل (3-1).



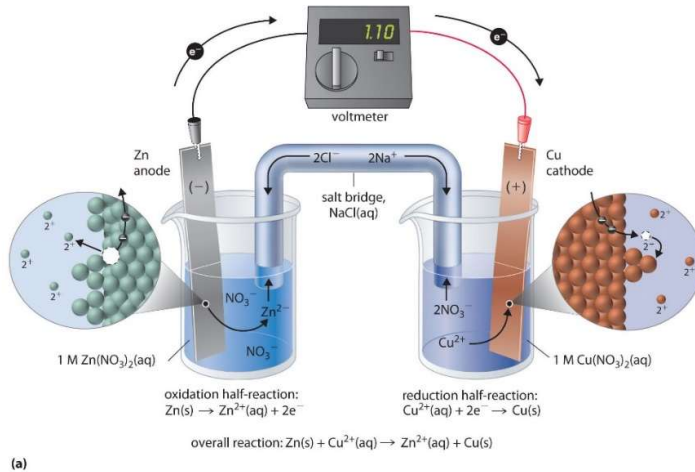
الشكل (3-1):

نموذج لخلية دانيال، حيث نلاحظ أن محلولي كبريتات النحاس وكبريتات الزنك على تماس مباشر عبر غشاء نفوذ، حيث لا يوجد جسر ملحي بينهما، ويتوضح في الشكل إنارة مصباح نتيجة مرور التيار الكهربائي "الناتج عن عملية الأكسدة والإرجاع في الخلية" عبر السلك الخارجي.



الشكل (4-1):

نموذج لخلية دانيال التي صنعت للمرة الأولى، حيث نلاحظ وجود الأقطاب والصفائح التي تمثل المساري، وأحواض المحاليل الملحية (كبريتات النحاس وكبريتات الزنك).



(a)

(b)

الشكل (5-1):

يمثل هذا الشكل خلية دانيال بوجود جسر ملحي، حيث يتضح من القسم (a) مكونات الخلية، كما يتضح مجهرياً كيف تتم عمليات الترسيب بالنسبة للنحاس، والتآكل بالنسبة للتوتياء، وهذا ما يوضحه شكل المساري الناتجة في القسم (b).

تتضمن بعض تفاعلات الأكسدة والإرجاع أنواع تكون موصلات ضعيفة للكهرباء، ولذلك يتم استخدام أقطاب لا تشارك في التفاعلات، ولكنها تقوم بنقل الشحنة من أحد طرفي الخلية للآخر.

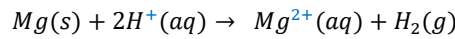
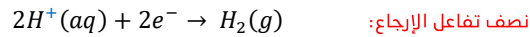
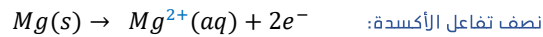
في كثير من الأحيان يكون القطب (المسرى) عبارة عن:

(بلاتين أو ذهب أو جرافيت)



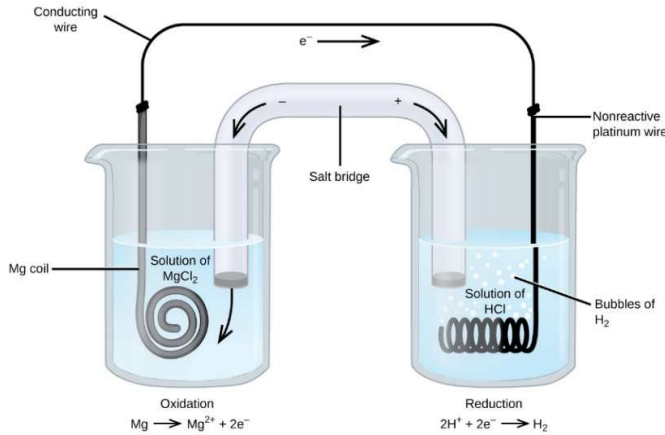
كلها خاملة تجاه الكثير من التفاعلات الكيميائية، حيث يوجد العديد من أنواع هذه المساري كما هو موضح في الشكل المرفق جانباً، الذي يبين بعض أنواع مساري الذهب، وهنا يجب التنويه أنه في الصناعة غالباً ما تستخدم أقطاب الجرافيت نظراً لانخفاض سعرها وكفاءة أدائها خصوصاً في صناعة المدخرات.

يظهر أحد هذه الأنظمة من خلال الشكل (6-1) أدناه، حيث يخضع المغنيزيوم Mg للأكسدة عند القطب الموجب (المصعد) الموجود يسار الشكل، وتخضع شوارد الهيدروجين للإرجاع عند القطب السالب (المهبط) الموجود يمين الشكل، حيث يمكن تلخيص التفاعل وفق ما يلي:



المعادلة الكلية (الشاملة)

في هذه الخلية استخدم سلك من البلاتين الخامل كمهبط، لذا فإن ترميز الخلية يعطى وفق ما يلي:



الشكل (6-1):

تحدث أكسدة المغنيزيوم Mg إلى أيون المغنيزيوم (البيشر في الجانب الأيسر من الشكل)، كما يحدث إرجاع لشوارد الهيدروجين إلى الهيدروجين (البيشر في الجانب الأيمن من الشكل)، يسمح سلك البلاتين غير المتفاعل (الخامل) للإلكترونات بالانتقال من البيشر الأيسر للبيشر الأيمن.

ملاحظة هامة:

- يعد قطب المغنيزيوم قطباً نشطاً لأنه يشارك في تفاعل الأكسدة والإرجاع. أما الأقطاب الكهربائية الخاملة مثل قطب البلاتين (الموضح في الشكل أعلاه) فإنها لا تشارك في تفاعلات الأكسدة والإرجاع، وهي موجودة حتى يتمكن التيار من المرور عبر الخلية (أقطاب خاملة).
- البلاتين أو الذهب عموماً يستخدمان في صناعة أقطاب كهربائية خاملة جيدة لأنها معادن غير متفاعلة كيميائياً.

هل وضحت لديك الآن الفكرة حول الخلايا الكهروكيميائية؟

حاول أن تقوم بإجراء موازنة تفاعلات الأكسدة والإرجاع التي تتم في الخلايا التي درسناها وفق ما تعلمته خلال المحاضرة السابقة، ثم قم بمحاولة ترميز الخلية.

من خلال ما سبق، وقبل الانتقال لمفهوم جديد، لاحظنا أن تفاعلات الأكسدة والإرجاع تتحدد بعدد الأكسدة الخاص بالعنصر (حالة الأكسدة)، وهو يساعدنا كثيراً في موازنة التفاعلات النصفية من جهة، وفي معرفة الاتجاه الذي تأخذه النواتج في الأوساط المختلفة من جهة ثانية،

سواء كانت أوساط حمضية، أساسية، أو معتدلة، وبالتالي تحديد عدد الإلكترونات المتحررة عن عملية الأكسدة أو عدد الإلكترونات الداخلة في عمليات الإرجاع.

فما هو عدد الأكسدة وكيف يتم حسابه؟

4-I - أعداد الأكسدة Oxidation Numbers

تسمح أعداد الأكسدة بتتبع العدد الإجمالي للإلكترونات المنقولة في تفاعل الأكسدة والإرجاع، وبالتالي يعبر عدد الأكسدة Oxidation Number عن:

"إجمالي عدد الإلكترونات التي تكتسبها أو تخسرها الذرة من أجل تكوين رابطة كيميائية مع ذرة أخرى"

في كثير من الأحيان تكون القيمة العددية لعدد الأكسدة هي نفس قيمة حالة الأكسدة Oxidation State، على الرغم من أن هذه ليست الحالة دائماً، الأهم من ذلك، أن أرقام الأكسدة ليست الشحنة المتبقية للشاردة.

يمكن أن تكون أعداد الأكسدة أرقاماً موجبة أو سالبة، ويتم تعيين عدد الأكسدة للعناصر باستخدام القواعد المحددة فيما يلي:

1. العنصر بحد ذاته (غير المرتبط بمركب) يملك عدد أكسدة مساوي للصفر، وكذلك الأمر بالنسبة للعناصر ثنائية الذرة (O_2 , Br_2 , Cl_2 , ...).
2. الشاردة أحادية الذرة عدد أكسدها هو ذاته شحنتها.
3. يكون مجموع أرقام الأكسدة لمركب معتدل كهربائياً مساوياً للصفر، ويكون عدد الأكسدة للشوارد متعددة الذرة دائماً مساوية لشحنة هذه الشاردة (كما في شاردة البرمنغنات).
4. المعادن القلوية تملك عدد أكسدة (+1) والقلوية الترابية (+2).
5. الأكسجين يملك دوماً عدد أكسدة (-2).
6. الهيدروجين يملك دوماً عدد أكسدة (+1).
7. الفلور يملك دوماً عدد أكسده (-1)، ويكون عدد الأكسدة للكلور والبروم واليود غالباً (-1).

من خلال القواعد السابقة يمكننا تحديد أرقام الأكسدة لمكونات شاردة البرمنغنات (MnO_4^-) وفق ما يلي:

يحتوي الأكسجين دائماً على عدد أكسدة يبلغ (-2) "القاعدة 5"، لتحديد رقم الأكسدة للمغنيز يجب علينا أولاً تحديد الشحنة الكلية على الأكسجين، للقيام بذلك نضاعف (-2) من خلال العدد الإجمالي لذرات الأكسجين (4) للحصول على شحنة نهائية مقدارها (-8)، وحسب القواعد السابقة مجموع أرقام الأكسدة في شاردة متعددة الذرات يساوي دائماً شحنة الشاردة "القاعدة 3"، لذلك يجب أن يكون رقم الأكسدة للمغنيز (+7) لأن:

$$(-8) + (7) = -1$$

هل يمكنك تحديد عدد الأكسدة لشاردة المنغنيز في المركب MnO_2 ؟

5-I - كمون الإرجاع القياسي Standard Reduction Potential

في فقرة الخلايا الغلفانية السابقة، ومن الشكل (2-I) في الصفحة 11 من المحاضرة السابقة، وجدنا أن كمون (جهد) الخلية كان (+0.46 V)، هذا الكمون ناتج عن اختلاف الكمون الكهربائي لكلا المسريين.

هـام:

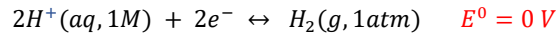
بينما يكون من المستحيل تحديد الكمون الكهربائي لمسرى منفرد على حد، فإننا نستطيع تعيين مسرى صفرى (يمتلك قيمة كمون تساوي الصفر) ونستخدمه عندئذٍ كمرجع (مسرى مرجعي).

هل وضحت الفكرة؟

المسرى المختار كمسرى مرجعي (صفرى) يظهر في الشكل (7-I)، ويُدعى بـ مسرى الهيدروجين العياري "القياسي"

Standard Hydrogen Electrode (SHE)

يتألف هذا المسرى من غاز الهيدروجين (1 atm) يفرق (يشكل فقاعات) ضمن محلول حمض كلور الماء (1M) HCl في درجة حرارة الغرفة غالباً، أما البلاتين، الخامل كيميائياً، فيستخدم كمسرى، حيث يعطى نصف التفاعل للإرجاع المختار كمرجع وفق ما يلي:



E^0 : كمون الإرجاع العياري

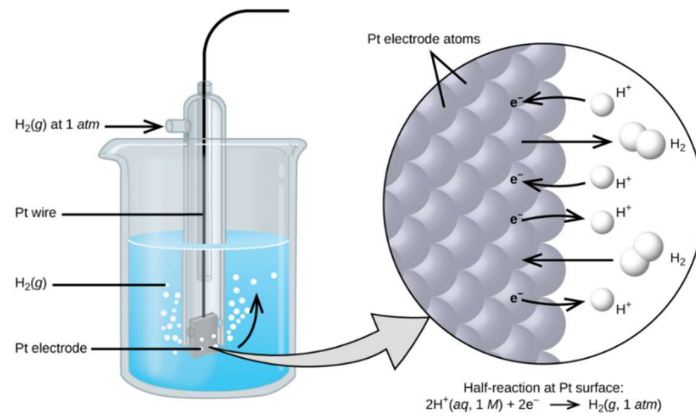
" 0 ": المتوضعة فوق إشارة الكمون تدل على الشروط المثالية (القياسية):

الضغط: 1 atm، أو 1 bar.

التركيز: 1M للمواد المذابة Solutes.

والنتيجة:

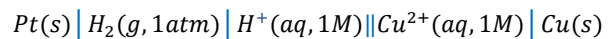
"في هذا المسرى يحدد الكمون العياري بقيمة الصفر لجميع درجات الحرارة"



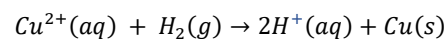
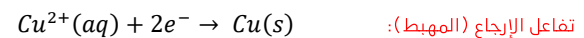
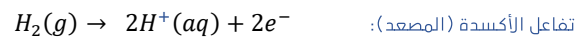
الشكل (7-1): يقرر غاز هيدروجين بضغط مقداره 1 atm من خلال محلول حمض كلور الماء تركيزه 1M، يستخدم البلاتين، وهو معدن خامل ليقوم بعمل (1M) HCl، كقطب كهربائي. تتحد الإلكترونات الموجودة على سطح القطب البلاتيني مع شوارد الهيدروجين H^+ في المحلول لإنتاج غاز الهيدروجين.

يمكن استخدام الخلية الغلفانية المكونة من مسرى الهيدروجين العياري SHE ونصف الخلية Cu^{2+}/Cu لتحديد كمون الإرجاع العياري لشاردة النحاس الثنائي Cu^{2+} كما هو موضح في الشكل (8-1).

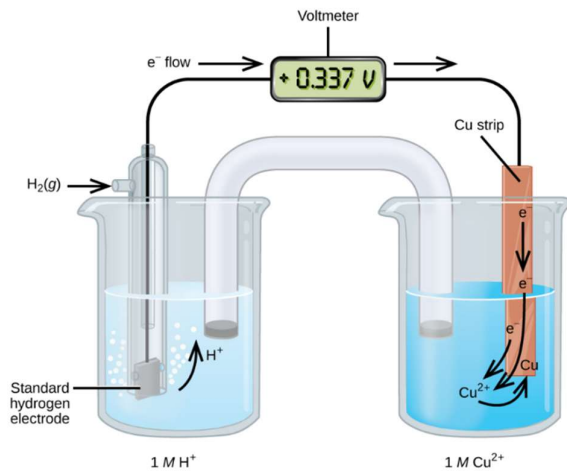
يكتب التفاعل وفق تدوين الخلية (ترميزها):



تتدفق الإلكترونات من المصعد إلى المهبط، وتكون التفاعلات الحاصلة (القابلة للعكس):



المعادلة الكلية الشاملة



الشكل (8-1): الخلية الغلفانية المستخدمة لتحديد كمون الإرجاع العياري لشاردة النحاس Cu^{2+}

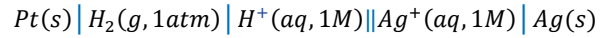
يمكن تحديد كمون الإرجاع العياري بطرح كمون الإرجاع العياري للتفاعل الذي يحدث عند المصعد من كمون التفاعل العياري للتفاعل الذي يحدث عند المهبط، مع تذكر أن إشارة الطرح ضرورية لأن عملية الأكسدة هي عكس عملية الإرجاع.

$$E_{Cell}^{\circ} = E_{Cathode}^{\circ} - E_{Anode}^{\circ}$$

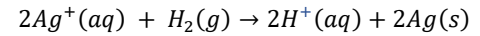
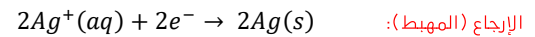
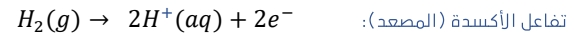
$$+ 0.34 \text{ V} = E_{Cu^{2+}/Cu}^{\circ} - E_{H^{+}/H_2}^{\circ} = E_{Cu^{2+}/Cu}^{\circ} - 0 = E_{Cu^{2+}/Cu}^{\circ}$$

باستخدام مسرى الهيدروجين العياري SHE كمرجع يمكن تحديد كمونات الإرجاع العيارية الأخرى.

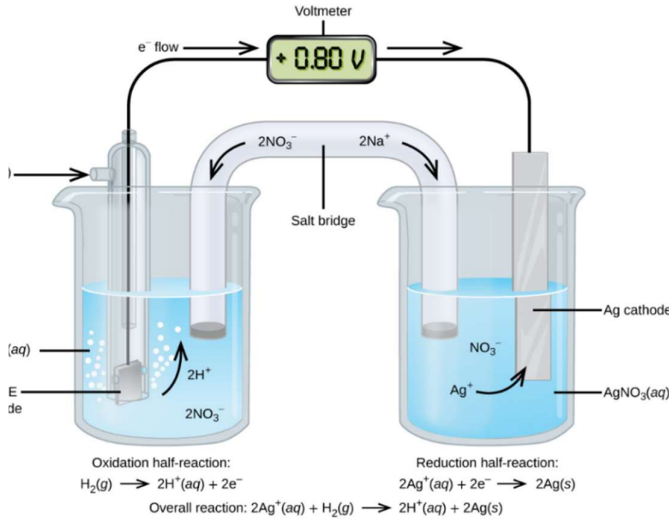
لنأخذ الخلية المبينة في الشكل (9-1)، حيث يكون:



تتدفق الإلكترونات من اليسار لليمين، وتكون المعادلات المعبرة عن هذه الخلية:



المعادلة الكلية الشاملة



الشكل (9-1):

يمكن استخدام خلية غلفانية لتحديد كمون الإرجاع العياري لـ Ag^{+} ، إن SHE على اليسار هو المصعد ويحدد كمون الإرجاع العياري له بالقيمة صفر.

يمكن تحديد كمون الإرجاع العياري للخلية، بطرح كمون الإرجاع العياري للتفاعل الذي يحدث عند المصعد من كمون التفاعل العياري للتفاعل الذي يحدث عند المهبط، وفق ما يلي:

$$E_{Cell}^{\circ} = E_{Cathode}^{\circ} - E_{Anode}^{\circ}$$

$$+ 0.80 \text{ V} = E_{Ag^{+}/Ag}^{\circ} - E_{H^{+}/H_2}^{\circ} = E_{Ag^{+}/Ag}^{\circ} - 0 = E_{Ag^{+}/Ag}^{\circ}$$

من المهم ملاحظة أن الكمون لا يتضاعف بالنسبة لتفاعلات المهبط.

ملاحظة هامة:

إن مسرى الهيدروجين العياري SHE خطير إلى حد ما ونادراً ما يستخدم في المختبر، تتمثل أهميته الرئيسية في أنه معترف به كقيمة صفرية (الصفر) لكمون إرجاعه العياري، حيث بمجرد تحديده يمكن استخدام كمون الإرجاع العياري لأي مسرى، والذي يستخدم لاحقاً لتحديد الكمون العياري لأي خلية.

هل تعلم؟

البريل Beryl

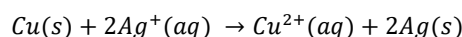
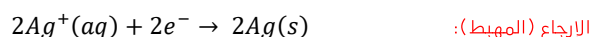
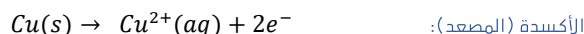
يعد البريل من الأحجار الكريمة، وهو مركب معدني يظهر بألوان مختلفة بناءً على حالات الأكسدة في تركيبته الكيميائية. فقد يظهر باللون الأزرق أو الأخضر أو الأحمر، أو الذهبي. يستخدم البريل في صناعة المجوهرات لما يتمتع به من شكل براق ورائع.

مثال توضيحي:

لنعد للخلية الموضحة وفق الشكل (I-2) في الصفحة 11 من المحاضرة السابقة، حيث يُعطى ترميز الخلية:



وتعطى معادلات الخلية وفق ما يلي:



المعادلة الكلية الشاملة

وبالتالي يحسب كمون الإرجاع القياسي للخلية وفق ما يلي:

$$E_{Cell}^{\circ} = E_{Cathode}^{\circ} - E_{Anode}^{\circ}$$

$$E_{Cell}^{\circ} = E_{Ag^+/Ag}^{\circ} - E_{Cu^{2+}/Cu}^{\circ} = 0.80 V - 0.34 V = 0.46 V$$

وهو ما يتطابق مع القيمة التجريبية في الشكل المذكور.

غالباً ما يتم وضع كمونات الإرجاع القياسية ضمن جدول (ملحق)، للاستعانة بها كما هو موضح من خلال الجدول (I-1) في الصفحة (24).

ملاحظة هامة:

- عند حساب كمون الإرجاع القياسي للخلية E_{Cell}° ، فإن كمونات الإرجاع القياسية لأنصاف الخلية (نصف التفاعل) تبقى نفسها حتى لو ضاعفنا نصف التفاعل (مضاعفته بأي عدد لإتمام موازنة المعادلة)، أو حتى لو عكسنا نصف التفاعل.
- توحى كلمة عياري (أو قياسي) والتي يرمز لها بلاهقة علوية "°" إلى أننا نستخدم في كمونات الإرجاع العياري حالات عياري "قياسية" (1 bar أو 1 atm للغازات، 1M للمحاليل، وغالباً في الدرجة 298.15 K) ويتم كتابتها كتفاعلات إرجاع (حيث تظهر الإلكترونات على الجانب الأيسر من المعادلة كما هو موضح في الجدول (I-1)).
- تفاعلات الإرجاع قابلة للانعكاس، لذا يمكن حساب كمون الخلية العياري "القياسي" عن طريق طرح كمون الإرجاع العياري للتفاعل عند المصعد "الأكسدة" من كمون الإرجاع العياري للتفاعل عند المهبط "الإرجاع".

سنقوم الآن بتوسيع الكيمياء الكهربائية من خلال تحديد العلاقة بين كمون الخلية القياسي E_{Cell}° والكميات التيرموديناميكية Thermodynamics quantities مثل طاقة جيبس الحرة Gibbs Free Energy (ΔG°) وثابت التوازن (K) Equilibrium Constant.

I-6 - معادلة نيرنست The Nernst Equation

في الخلايا الغلفانية يتم تحويل الطاقة الكيميائية إلى طاقة كهربائية تنتج عمل، فما هو هذا العمل؟

❖ العمل الكهربائي Electrical Work

هو ناتج ضرب الشحنة المنقولة في فرق الكمون (الجهود) المطبق، أي بتعبير آخر:

$$\text{العمل الكهربائي} = \text{فرق الكمون} \times \text{الشحنة (كولوم)}$$

تعطى الشحنة على مول من الإلكترونات وفق ثابت فراداي Faraday's Constant (F):

$$F = \frac{6.022 \times 10^{23} e^-}{mol} \times \frac{1.602 \times 10^{-19} C}{e^-} = 9.6485 \times 10^4 \frac{C}{mol} = 9.6485 \times 10^4 J/V \cdot mol$$

فتكون الشحنة الكلية هي عبارة عن عدد مولات الإلكترون e^- مضروبة بثابت فراداي:

$$Total\ Charge = nF$$

في هذه المعادلة تمثل (n) عدد مولات الإلكترون لتفاعل أكسدة وإرجاع متوازن.

إن كمون الخلية المقاس هو الكمون الأعظمي الذي يمكن أن تنتج الخلية ويتحول لعمل كهربائي w_{ele} :

$$E_{Cell} = \frac{-w_{ele}}{nF} \quad or \quad w_{ele} = -nfE_{Cell}$$

هل تعلم إلى ماذا تشير الإشارة السالبة؟؟

تشير إلى أن العمل الكهربائي الحاصل من قبل الجملة (الخلية الغلفانية) يحدث في المناطق المحيطة.

في مقرر سابق تعرفنا على الطاقة الحرة Free Energy بأنها الطاقة المتاحة لإنتاج عمل، وبشكل خاص تم تعريف التغير في الطاقة الحرة وفق مصطلح العمل الأعظمي Maximum Work (W_{Max})، والذي يمثل العمل الكهربائي في الأنظمة الكهروكيميائية (الخلايا الغلفانية) (W_{ele}) :

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

$$\Delta G = -nFE_{Cell}$$

يمكننا التحقق من صحة الإشارات عندما ندرك أن (n) و (F) هي ثوابت موجبة، وأن الخلايا الغلفانية التي تمتلك كمونات خلايا موجبة تتضمن تفاعلات عفوية Spontaneous Reactions، لذلك، فإن التفاعلات العفوية التي تمتلك طاقة حرة سالبة $\Delta G < 0$ يجب أن تمتلك $E_{Cell} > 0$.

عندما تكون جميع المواد المتفاعلة والنتيجة عن التفاعل في حالتها القياسية، عندها يصبح:

$$\Delta G^\circ = -nFE_{Cell}^\circ$$

تسمح هذه العلاقة بربط كمونات الخلية القياسية بثوابت التوازن، حيث:

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K$$

$$-nFE_{Cell}^\circ = -RT \ln K$$

أو:

$$E_{Cell}^\circ = \frac{RT}{nF} \ln K$$

في أغلب الأحيان تحدث التفاعلات الكهروكيميائية عند درجة حرارة قياسية (298.15K)، حيث بجمع الشروط عند هذه الدرجة من الحرارة نجد:

$$E_{Cell}^\circ = \frac{RT}{nF} \ln K = \frac{(8.314 \frac{J}{K.mol})(298.15K)}{n \times 96485 \frac{J}{V.mol}} \ln K$$

وبالتالي:

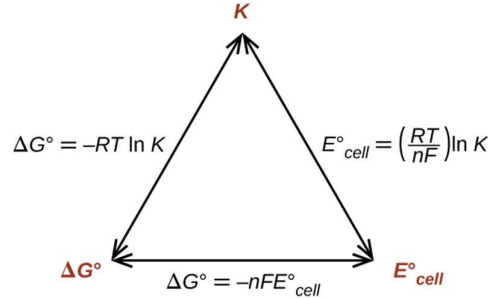
$$E_{Cell}^\circ = \frac{0.0257V}{n} \ln K$$

حيث (n) تمثل عدد مولات الإلكترونات.

لأسباب تاريخية، يتم التعبير عن اللوغاريتم في المعادلات التي تتضمن كمونات الخلية باللوغاريتم العشري (log)، هذا يؤدي لتغير الثابت أعلاه وفق المعامل (2.303) لتصبح العلاقة:

$$E_{cell}^{\circ} = \frac{0.0592 V}{n} \log K$$

لذلك، إذا كانت ΔG أو K أو E_{cell}° معلومة أو يمكن حسابها، عندها يمكن تحديد الكميّتين المتبقيّتين بسهولة، يوضح الشكل (10-1) هذه العلاقة من خلال المخطط التالي:



الشكل (10-1):

العلاقة بين ΔG ، K و E_{cell}° ، حيث بحساب احدى الكميات يمكن حساب الكميّتين المتبقيّتين، نجد أن نصف الخلية منفصل، لذلك يمكن حساب أي من الكميات لبيان فيما إذا كانت العملية التي لدينا تلقائية (عفوية) أم لا.

هل وضحت لديك الفكرة؟

إذا بمعرفة أي من الكميات الثلاث ΔG ، K و E_{cell}° ، يمكن تحديد الكميّتين المتبقيّتين. يمكن أن ترى التطبيق المباشر لهذه العلاقة من خلال الأمثلة التوضيحية في هذه المحاضرة. الآن بعد أن تم الربط بين الطاقة الحرة وكمون الخلية، سنناقش التراكيز غير القياسية، حيث يمكننا إعادة الصيغة وفق ما يلي:

$$\Delta G = \Delta G^{\circ} + RT \ln Q$$

يمثل Q حاصل التفاعل، الآن بالتحويل لكمونات الخلية نجد:

$$-nFE_{cell} = -nFE_{cell}^{\circ} + RT \ln Q$$

أو:

$$E_{cell} = E_{cell}^{\circ} - \frac{RT}{nF} \ln Q$$

وهي معادلة نيرنست Nernst Equation، حيث عند درجة حرارة قياسية (298.15K) من الممكن كتابة معادلة نيرنست أعلاه وفق ما يلي:

$$E_{cell} = E_{cell}^{\circ} - \frac{0.0257 V}{n} \ln Q$$

أو:

$$E_{cell} = E_{cell}^{\circ} - \frac{0.0592 V}{n} \log Q$$

إذا لم تكن درجة الحرارة (293.15K)، عندها من الضروري إعادة حساب قيمة الثابت، حيث مع معادلة نيرنست من الممكن حساب كمون الخلية في ظروف غير قياسية، هذا التعديل ضروري لأن الكمونات المحددة في ظروف مختلفة سيكون لها قيم مختلفة.

الجدول (1-1):

كمونات ارجاع قياسية مختارة عند الدرجة 25°C

نصف التفاعل Half-Reaction	كمون الإرجاع القياسي E°(V)
$F_2(g) + 2e^- \rightarrow 2F^-(aq)$	+2.866
$PbO_2(s) + SO_4^{2-}(aq) + 4H^+(aq) + 5e^- \rightarrow PbSO_4(s) + 2H_2O(l)$	+1.169
$MnO_4^-(aq) + 8H^+(aq) + 2e^- \rightarrow Mn^{2+}(aq) + 4H_2O(l)$	+1.507
$Au^{3+}(aq) + 3e^- \rightarrow Au(s)$	+1.498
$Cl_2(g) + 2e^- \rightarrow 2Cl^-(aq)$	+1.35827
$O_2(g) + 4H^+(aq) + 4e^- \rightarrow 2H_2O(l)$	+1.229
$Pt^{2+}(aq) + 2e^- \rightarrow Pt(s)$	+1.20
$Br_2(aq) + 2e^- \rightarrow 2Br^-(aq)$	+1.0873
$Ag^+(aq) + e^- \rightarrow Ag(s)$	+0.7996
$Hg_2^{2+}(aq) + 2e^- \rightarrow 2Hg(l)$	+0.7973
$Fe^{3+}(aq) + e^- \rightarrow Fe^{2+}(aq)$	+0.771
$MnO_4^-(aq) + 2H_2O(l) + 3e^- \rightarrow MnO_2(s) + 4OH^-(aq)$	+0.558
$I_2(s) + 2e^- \rightarrow 2I^-(aq)$	+0.5355
$NiO_2(s) + 2H_2O(l) + 2e^- \rightarrow Ni(OH)_2(s) + 2OH^-(aq)$	+0.49
$Cu^{2+}(aq) + 2e^- \rightarrow Cu(s)$	+0.337
$Hg_2Cl_2(aq) + 2e^- \rightarrow 2Hg(l) + 2Cl^-(aq)$	+0.26808
$AgCl(s) + 2e^- \rightarrow Ag(s) + Cl^-(aq)$	+0.22233
$Sn^{4+}(aq) + 2e^- \rightarrow Sn^{2+}(aq)$	+0.151
$2H^+(aq) + 2e^- \rightarrow H_2(g)$	0.00
$Pb^{2+}(aq) + 2e^- \rightarrow Pb(s)$	-0.126
$Sn^{2+}(aq) + 2e^- \rightarrow Sn(s)$	-0.1262
$Ni^{2+}(aq) + 2e^- \rightarrow Ni(s)$	-0.257
$Co^{2+}(aq) + 2e^- \rightarrow Co(s)$	-0.28
$PbSO_4(s) + 2e^- \rightarrow Pb(s) + SO_4^{2-}(aq)$	-0.3505
$Cd^{2+}(aq) + 2e^- \rightarrow Cd(s)$	-0.4030
$Fe^{2+}(aq) + 2e^- \rightarrow Fe(s)$	-0.447
$Cr^{3+}(aq) + 3e^- \rightarrow Cr(s)$	-0.744
$Mn^{2+}(aq) + 2e^- \rightarrow Mn(s)$	-1.185
$Zn(OH)_2(aq) + 2e^- \rightarrow Zn(s) + 2OH^-(aq)$	-1.245
$Zn^{2+}(aq) + 2e^- \rightarrow Zn(s)$	-0.7618
$Al^{3+}(aq) + 3e^- \rightarrow Al(s)$	-1.662
$Mg^{2+}(aq) + 2e^- \rightarrow Mg(s)$	-2.372
$Na^+(aq) + e^- \rightarrow Na(s)$	-2.71
$Ca^{2+}(aq) + 2e^- \rightarrow Ca(s)$	-2.868
$Ba^{2+}(aq) + 2e^- \rightarrow Ba(s)$	-2.912
$K^+(aq) + e^- \rightarrow K(s)$	-2.931
$Li^+(aq) + e^- \rightarrow Li(s)$	-3.04

هكذا جداول تجعل من الممكن تحديد كمون الخلية القياسي للعديد من تفاعلات الأكسدة والإرجاع، وهذا ما سنراه من خلال الأمثلة التوضيحية في هذه المحاضرة.



ماذا كانت؟

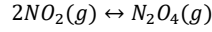
(دُرستُ في كيمياء التفاعلات وكيمياء التيرموديناميك)

حاصل التفاعل Reaction quotient

يساوي التراكيز المولية لنواتج المعادلة الكيميائية (مضروبة ببعضها) مقسومة على التراكيز المولية للمواد المتفاعلة (مضروبة ببعضها أيضاً)، مع رفع كل تركيز إلى قوة معامل تلك المادة في المعادلة الكيميائية المتوازنة.

على سبيل المثال:

حاصل التفاعل للتفاعل العكوس التالي:



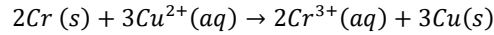
$$Q = \frac{[N_2O_4]}{[NO_2]^2}$$

هذه الفقرة خاصة بمفردات درستها سابقاً وتحتاجها الآن ولاحقاً

مثال توضيحي (3-1):

(هذا المثال يدعم فكرة استخدام ترميز الخلية)

افتراض أنه لديك خلية غلفانية لها التكوين التالي:

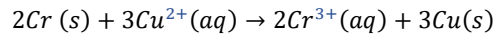
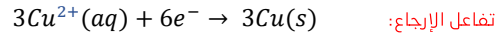
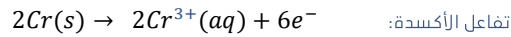


اكتب نصف تفاعل الأكسدة ونصف تفاعل الإرجاع الحاصل، ثم اكتب التفاعل مستخدماً طريقة تدوين (ترميز) الخلية، أي تفاعل يحدث على المصعد؟ وأيهما على المهبط؟

الحل:

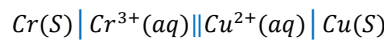
بالتدقيق نجد أن الكروم هو من خضع لعملية الأكسدة، حيث خسر (3) إلكترونات وتحول لشاردة الكروم الثلاثية Cr^{3+} ، وشاردة النحاس الثنائية Cu^{2+} خضعت لعملية إرجاع عندما اكتسبت إلكترونين للتحويل لمعدن النحاس.

يعطى توازن الشحنة وفق ما يلي:



المعادلة الكلية الشاملة

يستخدم ترميز الخلية أبسط أشكال المعادلات (النصفية)، ويبدأ بالتفاعل عند المصعد، وبما أنه لم يتم تحديد التراكيز لذلك يعطى التفاعل وفق ترميز الخلية:

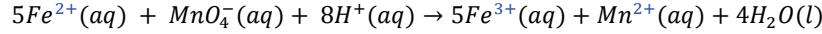


تحدث عملية الأكسدة على المصعد (الكروم)، فيما تحدث عملية الإرجاع على المهبط (النحاس).

مثال توضيحي (4-1):

(هذا المثال يدعم فكرة استخدام ترميز الخلية عند استخدام مسرى شامل)

افتراض أنه لديك خلية غلفانية لها التكوين التالي:

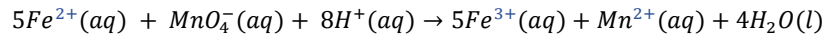
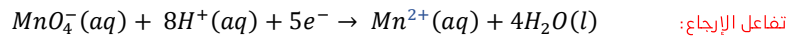
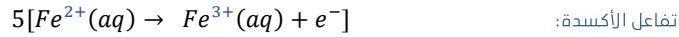


اكتب نصف تفاعل الأكسدة ونصف تفاعل الإرجاع الحاصل، ثم اكتب التفاعل مستخدماً طريقة تدوين (ترميز) الخلية، أي تفاعل يحدث على المصعد؟ وأيهما على المهبط؟

الحل:

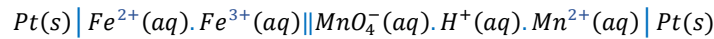
بالتدقيق نجد أن شوارد الحديد الثنائي Fe^{2+} تخضع لعملية الأكسدة عندما تخسر الكترون وتتحول لشاردة الحديد الثلاثية Fe^{3+} ، وشاردة البرمنغنات MnO_4^- تخضع لعملية إرجاع عندما تكتسب (5) الكترونات للتحول لشاردة المنغنيز الثنائي Mn^{2+} .

يعطى توازن الشحنة وفق ما يلي:



المعادلة الكلية الشاملة

يستخدم ترميز الخلية أبسط أشكال المعادلات (النصفية)، ويبدأ بالتفاعل عند المصعد، من الضروري استخدام مسرى شامل كمسرى البلاتين، لأنه لا يوجد لدينا معدن لنقل الإلكترونات من المصعد للمهبط، كما أنه لم يتم تحديد التراكيز لذلك يعطى التفاعل وفق ترميز الخلية:

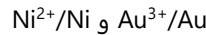


تحدث عملية الأكسدة على المصعد، فيما تحدث عملية الإرجاع على المهبط.

مثال توضيحي (5-1):

(هذا المثال يدعم فكرة حساب كمون الخلية من كمونات الإرجاع القياسية)

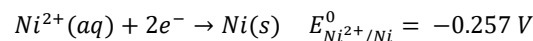
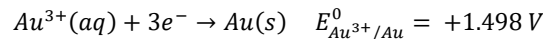
ما هو كمون الخلية القياسي عند الدرجة 25°C لخلية غلفانية مكونة من نصفي الخلية:



حدد العوامل المؤكسدة والعوامل المرجعة.

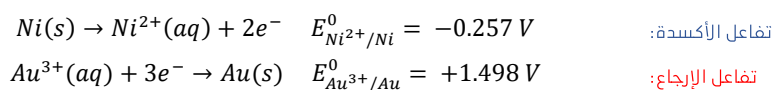
الحل:

من خلال (الجدول I-1) الموضح في الصفحة 24، نجد أن كلا التفاعلين المتضمنين ضمن الخلية هما تفاعلات إرجاع في الجدول:

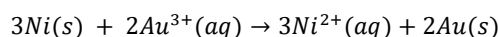


تمتلك الخلايا الغلفانية كمونات خلية موجبة، وتكون جميع تفاعلات الإرجاع قابلة للعكس، سيكون التفاعل عند القطب الموجب (المصعد) هو نصف التفاعل الذي يملك كمون إرجاع قياسي سالب أكبر أو أصغر.

الآن لو عكسنا التفاعل الحاصل عند المصعد (لإظهار الأكسدة) ولكن دون أن نعكس كمون إرجاعه القياسي:



حيث نلاحظ أن أصغر مضاعف مشترك بينهم هو (6)، فتكون المعادلة الكلية:



المعادلة الكلية الشاملة

بالنسبة لكمونات الإرجاع فإنه لا يتم قياسها وفق المعاملات التكافؤية عند حساب كمون الخلية، حيث تستخدم كمونات الإرجاع القياسية دون تعديل (هل تذكرت هذه الملاحظة؟)، وبالتالي نجد:

$$E_{Cell}^{\circ} = E_{Cathode}^{\circ} - E_{Anode}^{\circ}$$

$$E_{Cell}^{\circ} = 1.498 V - (-0.257 V) = 1.755 V$$

من خلال التفاعلات النصفية نجد أن النيكل هو الذي يخضع للأكسدة، وبالتالي هو العامل المرجع، والذهب هو الذي يخضع للإرجاع، وبالتالي هو العامل المؤكسد.

ملاحظة: في الامتحان يتم تزويد الطالب بالجدول أو بمعلوماته المتعلقة بالمسألة.

مثال توضيحي (6-1):

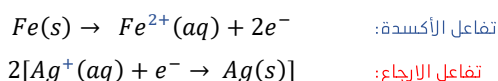
(هذا المثال يدعم فكرة العلاقة بين ثوابت التوازن، كمونات الخلية القياسية وتغيرات الطاقة الحرة القياسية)

احسب التغير في الطاقة الحرة القياسية وثابت التوازن للتفاعل التالي عند الدرجة 25°C.



الحل:

يتضمن التفاعل تفاعل أكسدة وإرجاع، لذلك يمكن حساب كمون الخلية القياسي (العياري) باستخدام البيانات الموجودة في الجدول I-1، حيث نجد:



نحسب كمون الخلية القياسي:

$$E_{Cell}^{\circ} = E_{Cathode}^{\circ} - E_{Anode}^{\circ} = E_{Ag^+/Ag}^{\circ} - E_{Fe^{2+}/Fe}^{\circ} = +1.247 V$$

تذكر أنه لا يتم ضرب كمون الإرجاع الخاص بالمهبط بـ (2) عند تحديد كمون الخلية القياسي (هل تذكرت هذه الملاحظة؟)

الآن لدينا $n = 2$ ، فيكون ثابت التوازن:

$$E_{Cell}^{\circ} = \frac{0.0592 V}{n} \log K$$

$$K = 10^{n \times E_{Cell}^{\circ} / 0.0592 V} = 10^{2 \times 1.247 / 0.0592}$$

$$K = 10^{42.128} = 1.3 \times 10^{42}$$

ملاحظة: تختلف قيمتي ثابت التوازن أعلاه بشكل طفيف بسبب التقريب في الثوابت (0.0257 V) و (0.0592 V)

$$\Delta G^\circ = -nFE_{cell}^\circ = -2 \times 96485 \frac{j}{V \cdot mol} \times 1.247 V = -240.6 \frac{Kj}{mol}$$

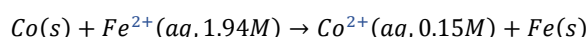
هل تعلم كيف تتحقق في الامتحان من صحة إجابتك؟

كمون الخلية القياسي موجب هذا يعني أن التفاعل تلقائي، لذلك يجب أن يكون التغير في الطاقة الحرة القياسية سالب، ويجب أن يكون ثابت التوازن أكبر من الواحد $K > 1$ ، إذا الإجابة صحيحة. √

مثال توضيحي (7-1):

(هذا المثال يدعم فكرة كمونات الخلية في ظروف غير قياسية)

ليكن لديك التفاعل التالي عند درجة حرارة الغرفة:



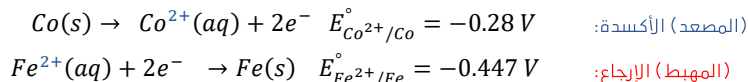
هل هذه العملية تلقائية؟

الحل:

هناك طريقتان لحل هذه المشكلة، إذا كانت المعلومات التيرموديناميكية متاحة في جدول مرجعي (يمكن الحصول عليه من خلال مقرر التيرموديناميك الذي درسته في مرحلة سابقة)، عندها يمكنك حساب تغيرات الطاقة الحرة، فإذا كان تغير الطاقة الحرة سالباً عندها يكون التفاعل تلقائي.

أما الطريقة الثانية وهي التي سنستخدمها تتطلب المعلومات الموجودة في (الجدول I-1) ضمن الصفحة (24)، باستخدام هذه البيانات يمكن تحديد كمون الخلية، فإذا كان كمون الخلية موجب عندها ستكون العملية تلقائية.

جمع المعلومات من الجدول والمسألة نجد:



نحسب كمون الخلية القياسي:

$$E_{cell}^\circ = E_{cathode}^\circ - E_{anode}^\circ = -0.447 V - (-0.28V) = -0.17 V$$

نلاحظ أن العملية ليست تلقائية عند الشروط القياسية.

باستخدام معادلة نيرنست وحالة التراكيز في المسألة و (n = 2)، نجد:

$$Q = \frac{[Co^{2+}]}{[Fe^{2+}]} = \frac{0.15 M}{1.94 M} = 0.077$$

$$E_{cell} = E_{cell}^\circ - \frac{0.0592 V}{n} \log Q$$

$$E_{cell} = -0.17 V - \frac{0.0592 V}{2} \log (0.077)$$

$$E_{cell} = -0.17 V + 0.033 V = -0.014 V$$

إذا ما تزال العملية غير تلقائية.

مثال غير محلول (2-1):

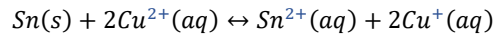
استخدم ترميز الخلية لوصف خلية غلفانية، حيث ترجع شوارد النحاس الثنائية إلى معدن النحاس، فيما يتأكسد معدن الزنك ليتحول لشوارد الزنك الثنائية، ثم حدد أي المعدنين هو المصعد وأيها المهبط اعتماداً على التفاعلات النصفية التي لديك.

مثال غير محلول (3-1):

ما هو كمون الخلية القياسي عند الدرجة 25°C لخلية غلفانية مكونة من مسرى مغنيزيوم في محلول $Mg(NO_3)_2$ تركيزه (1M)، ومسرى فضة في محلول $Ag(NO_3)$ تركيزه (1M)، وذلك اعتماداً على كمونات الإرجاع القياسية الموجودة ضمن الجدول في الصفحة (24).

مثال غير محلول (4-1):

احسب تغير الطاقة الحرة القياسية وثابت التوازن للتفاعل التالي عند درجة حرارة الغرفة، هل هذا التفاعل تلقائي؟



الحل: التفاعل تلقائي حيث: $n = 2$; $E_{Cell}^{\circ} = +0.291 V$; $\Delta G^{\circ} = -56.2 \frac{Kj}{mol}$; $K = 6.8 \times 10^9$

مثال غير محلول (5-1):

ما هو كمون الخلية للتفاعل التالي عند درجة حرارة الغرفة؟



ما هي قيمة n و Q من أجل التفاعل الكلي الشامل؟ هل هذا التفاعل تلقائي تحت هذه الشروط؟

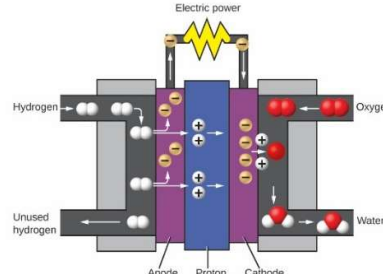
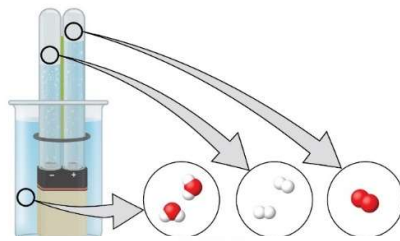
الحل: $n = 6$; $Q = 1440$; $E_{Cell} = +1.97 V$



الكيمياء في حياتنا اليومية (مطالعة)

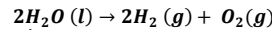
تفكك الماء / إنتاج الهيدروجين

Decomposition of Water / Production of Hydrogen



يتكون الماء من عنصري الهيدروجين والأكسجين متحدين مع بعضهما البعض بنسبة Ratio 2 إلى 1 على الترتيب.

يمكن للماء أن يتحطم إلى عناصره الأساسية باستخدام الطاقة Energy، ويمكن أن يحصل ذلك إما باستخدام مدخرة Battery أو باستخدام مزود طاقة Power Supply كما هو موضح في الشكل المجاور. عملية تحطم الماء Breakdown تتضمن إعادة ترتيب الذرات ضمن جزيئة الماء Water Molecule إلى جزيئات مختلفة، جزيئات تحتوي ذرتي أكسجين، وجزيئات تحتوي ذرتي هيدروجين وذلك وفق التفاعل التالي:



الغازين الناتجين يمتلكان صفات مختلفة تماماً فيما بينهما، حيث أن الأكسجين غير قابل للاشتعال Not Flammable ولكنه من متطلبات احتراق الوقود Fuel، أما الهيدروجين فهو غاز قابل للاشتعال بشدة Highly Flammable وهو من مصادر الطاقة القوية Potent Energy Sources، فكيف لهذه المعلومات أن نطبقها في حياتنا اليومية؟

يمكن ملاحظة ذلك في النقل المستهلك للوقود Fuel-efficient Transportation، ومن أمثلتها سيارات خلايا الوقود Fuel Cell Vehicles (FCV)، التي تسير على الهيدروجين عوض البنزين Gasoline، وهي أكثر كفاءة More efficient من المركبات ذات محركات الاحتراق الداخلي، فهي غير ملوثة Nonpolluting، وتقلل من انبعاثات غازات الاحتباس الحراري Greenhouse Gas، مما يجعلنا نعتمد بشكل أقل على الوقود الأحفوري Fossil Fuel. FCVs ليست مجدية اقتصادياً بعد، ومع ذلك ينتج الهيدروجين حالياً اعتماداً على الغاز الطبيعي Natural Gas، الشكل المجاور يمثل خلية وقود الطاقة الكهربائية التي تعتمد على الأكسجين والهيدروجين من خلال تفاعلات كهروكيميائية، ويكون الناتج عبارة عن الماء فقط كنهاية.

لا شيء يولد من عدم، وكذلك المعرفة

المفاهيم الأساسية للمحاضرة والموجز

Key Concepts and Summary

تناولنا في بداية هذه المحاضرة مفهوم خلية دانيال التي تعتبر أقدم خلية غلفانية ووجدنا أنها مكونة من قطبي النحاس والتوتياء، ثم تعرفنا على الفرق بين الأقطاب النشطة والخاملة، ووجدنا أن الأقطاب الكهربائية التي تشارك في تفاعل الأكسدة والإرجاع تسمى بالأقطاب النشطة، بينما الأقطاب الكهربائية التي لا تشارك في تفاعل الأكسدة والإرجاع ولكنها موجودة للسماح بتدفق التيار تسمى أقطاب كهربائية خاملة، وغالباً ما يتم تصنيع الأقطاب الكهربائية الخاملة من البلاتين أو الذهب، حيث لا تتغير من خلال العديد من التفاعلات الكيميائية " لا تتآكل "

كما تناولنا مفهوم أعداد الأكسدة وقواعد تحديدها ضمن المركب المعطى، ومن ثم انتقلنا إلى مفهوم كمون الإرجاع القياسي الذي من خلاله تعرفنا على مسرى الهيدروجين القياسي الذي يمتلك كمون إرجاع يساوي الصفر، أي يعين كمون مسرى الهيدروجين العياري "القياسي" (SHE) كصفر فولت ($V=0$) مما يسمح لنا بتحديد كمونات الإرجاع القياسية "العيارية" (E^\ominus) لنصف التفاعلات في الخلايا الكهروكيميائية.

وفي النهاية تناولنا استنتاج معادلة نيرنست التي تعطينا كمون الخلية في الشروط غير القياسية، انطلاقاً من الطاقة الحرة والعمل الكهربائي المنجز في الخلية الغلفانية.

هذا موجز مدرس المقرر، الأهم منه هو موجزك عزيزي الطالب بعد قراءة المحاضرة ومعرفة أهم الأفكار التي وردت فيها وتطبيقاتها.

-- نهاية المحاضرة --

في المحاضرة القادمة يوم السبت تاريخ 2026/04/11 ستتعرف إلى عناوين متعددة منها:

- ✓ تصنيف المدخرات (البطاريات) ما بين مدخرات أساسية وثنائية.
- ✓ التعرف على بعض خصائص المدخرات.

أعدت هذه المحاضرة وفق قواعد الجودة العالمية لمناهج التدريس، كما تم الاستعانة في إعداد هذه المحاضرة بجامعات (جورج واشنطن - الأرز - الينوي) في الولايات المتحدة.

د. سعود عبد الحلیم كده



مكتبة AZ to Z