

**الفصل الرابع**  
**العلاقة بين الجهد والتركيز**  
**"معادلة نيرنست"**

04<sup>th</sup> Chapter  
The Relationship Between  
Potential and Concentration  
"Nernst Equation"

**العلاقة بين الجهد والتركيز "معادلة نيرنست"**  
**The Relationship Between Potential and Concentration**

**اعتماد الجهد القطبي على التركيز**

Dependence of Electrode Potential Concentration

جهد أي قطب وكذلك جهد أي خلية لا يعتمد فقط على طبيعة مكونات هذا القطب أو هذه الخلية ولكنه يعتمد أيضاً على :

• درجة الحرارة

• وعلى فعالية المحاليل المستخدمة "تركيزها".

واعتماد القوة الدافعة الكهربائية على هذه التغيرات الأخيرة

يستنتج مما يأتي بالنسبة لأي تفاعل كيميائي :



حيث (a, b, c, d) عدد الجزيئات الجرامية من المواد المتفاعلة (A, B) والمواد الناتجة من التفاعل (C, D).

ومن الديناميكا الحرارية فإن التغير في الطاقة الحرة ( $\Delta G$ ) للخلية يكون دالة بفعالية المواد الداخلة في التفاعل وكذلك المواد الناتجة من التفاعل كما يلي :

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

$$\Delta G = \Delta G^{\circ} + RT \ln \frac{(a_C)^c (a_D)^d}{(a_A)^a (a_B)^b}$$

والمعادلة  $\left( \Delta G = \Delta G^\circ + RT \ln \frac{(a_C)^c (a_D)^d}{(a_A)^a (a_B)^b} \right)$  تدعى بعلاقة

**جيبس - هيلمهولتز** التي درستها في مقرر التيرموديناميك  
الكيميائي والتي يمكن أن تختصر الى :

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

حيث :

a : الفعالية

$\Delta G^\circ$  : التغير القياسي في الطاقة الحرة.

Q : **ثابت التوازن** المركزي

وتسمى هذه المعادلة بمعادلة **فانت هوف** عند ثبوت درجة الحرارة  
وتسمى **أيزوثيرم فانت هوف** (Vant Hoff's Isotherm).

وعندما تكون تراكيز المواد المتفاعلة والمواد الناتجة تساوي  
الوحدة فإن  $(\ln Q = \ln 1 = 0)$  وبالتالي فإن  $(\Delta G^\circ = \Delta G)$ .

وحيث أن التغير في الطاقة الحرة القياسية :

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

حيث K : ثابت الإتزان للتفاعل.

وسبق أن ذكرنا العلاقة بين الطاقة الحرة وجهد الخلية :

$$\Delta G = - z E F$$

والعلاقة بين الطاقة الحرة القياسية وجهد الخلية القياسي :

$$\Delta G^{\circ} = -z E^{\circ} F$$

وبالتعويض بالعلاقتين  $(\Delta G = -z E F)$  و  $(\Delta G^{\circ} = -RT \ln K)$  في

العلاقة  $\left( \Delta G = \Delta G^{\circ} + RT \ln \frac{(a_C)^c (a_D)^d}{(a_A)^a (a_B)^b} \right)$  نحصل على :

$$\Delta G = \Delta G^{\circ} + RT \ln \frac{(a_C)^c (a_D)^d}{(a_A)^a (a_B)^b}$$

$$\therefore \Delta G^{\circ} = -RT \ln K$$

$$\therefore \Delta G = -n E F$$

$$\Rightarrow -z E F = -RT \ln K + RT \ln \frac{(a_C)^c (a_D)^d}{(a_A)^a (a_B)^b}$$

$$\frac{-z E F}{-z F} = \frac{-RT}{-F} \ln K + \frac{RT}{-z F} \ln \frac{(a_C)^c (a_D)^d}{(a_A)^a (a_B)^b}$$

$$\Rightarrow E = \frac{RT}{z F} \ln K - \frac{RT}{z F} \ln \frac{(a_C)^c (a_D)^d}{(a_A)^a (a_B)^b}$$

والقيمة  $\left( \frac{RT}{z F} \ln K \right)$  مقدار ثابت يعبر عن جهد الخلية القياسي حيث :

$$\frac{RT}{z F} \ln K = E^{\circ}$$

$$E = E^{\circ} - \frac{RT}{z F} \ln \frac{(a_C)^c (a_D)^d}{(a_A)^a (a_B)^b}$$

$$E = E^{\circ} - \frac{RT}{z F} \ln Q$$

(4)

وبالتعويض بالعلاقة  $\left( \frac{RT}{zF} \ln K = E^{\circ} \right)$  في العلاقة

$$\text{نحصل على : } \left( E = \frac{RT}{zF} \ln K - \frac{RT}{zF} \ln \frac{(a_C)^c (a_D)^d}{(a_A)^a (a_B)^b} \right)$$

$$\left( E = E^{\circ} - \frac{RT}{zF} \ln \frac{(a_C)^c (a_D)^d}{(a_A)^a (a_B)^b} \right)$$

• ويمكن الحصول على المعادلة  $\left( E = E^{\circ} - \frac{RT}{zF} \ln \frac{(a_C)^c (a_D)^d}{(a_A)^a (a_B)^b} \right)$

إذا عوضنا بالعلاقة  $(\Delta G^{\circ} = -z E^{\circ} F)$  في العلاقة :

$$\left( \Delta G = \Delta G^{\circ} + RT \ln \frac{(a_C)^c (a_D)^d}{(a_A)^a (a_B)^b} \right)$$

$$\Delta G = \Delta G^{\circ} + RT \ln \frac{(a_C)^c (a_D)^d}{(a_A)^a (a_B)^b}$$

$$-z E F = -z E^{\circ} F + RT \ln \frac{(a_C)^c (a_D)^d}{(a_A)^a (a_B)^b}$$

$$\Rightarrow E = E^{\circ} - \frac{RT}{zF} \ln \frac{(a_C)^c (a_D)^d}{(a_A)^a (a_B)^b}$$

والمعادلة :

$$E = E^{\circ} - \frac{RT}{zF} \ln \frac{(a_C)^c (a_D)^d}{(a_A)^a (a_B)^b}$$

التي يمكن كتابتها على الصورة  $\left( E = E^{\circ} - \frac{RT}{zF} \ln Q \right)$  تسمى

بمعادلة نيرنست (Nernst's Equation) وهي توضح أن

جهود أي قطب (أو جهد أي خلية) يعتمد على درجة الحرارة،

وكذلك على فعالية المحاليل المستخدمة.

حيث أن :

$$\left( \begin{array}{l} R = 8.314 \text{ J/K} \cdot \text{mol} = 8.314 \text{ V} \cdot \text{C/K} \cdot \text{mol} \\ V : \text{Volt} \\ C : \text{coulomb} \end{array} \right)$$

R : ثابت الغازات العام.

T : درجة الحرارة المطلقة  $(K = ^{\circ}C + 273)$ .

z : عدد مولات الإلكترونات المشتركة في التفاعلين المصعدي

والمهبطي داخل الخلية (عدد مولات الإلكترونات في معادلة

التفاعل).

F : ثابت فاراداي ويساوي  $(96487 \approx 96500 \text{ C})$  حيث C

تعني كولوم وهي وحدة قياس لكمية الكهرباء.

■ Q : ثابت التوازن اللحظي أو التركيزي =

$$\left( \frac{\text{صل} [ \text{ضرب تركيز النواتج} ]}{\text{صل} [ \text{ضرب تركيز المتفاعلات} ]} \right)$$

حيث  $(x, y)$  هي المعاملات الموجودة في المعادلة والتي تسبق

المواد المتفاعلة والنتيجة.

## مزيد من القراءة

معادلة فان ت هوف عند ثبوت درجة الحرارة وتسمى أيزوثيرم فان ت هوف

(Vant Hoff's Isotherm) وهي تحدد أن :

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

Q : ثابت الاتزان (K) عند الاتزان.

وتفيد في حساب التغير في الطاقة الحرة.

• ومن المعلوم أن التغير في الطاقة الحرة - طاقة جيبس الحرة - هو عبارة عن مقدار الشغل اللازم إنجازه من أجل الوصول إلى حالة التوازن، وبما أن التغيرات التي ندرسها هنا هي تغيرات كهروكيميائية فإن هذا الشغل هو عبارة عن شغل كهربائي.

• والشغل الكهربائي ( $W_{ele}$ ) يحسب بالمعادلة التالية :

$$W_{ele} = z E F$$

وهذا الشغل هو نفسه التغير في الطاقة الحرة وهو يساوي مقدار النقص في الطاقة الحرة للنظام، أي :

$$\Delta G = - z E F$$

وبالتعويض بهذه القيمة في معادلة فان ت هوف فإن :

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

$$-z E F = -z E^\circ F + RT \ln Q$$

$$\frac{-z E F}{-z F} = \frac{-z E^\circ F}{-z F} + \frac{RT}{-z F} \ln Q$$

$$E = E^\circ - \frac{RT}{zF} \ln Q$$

وعند درجة حرارة الغرفة :

$$E = E^\circ - \frac{RT}{zF} \ln Q$$

$$E = E^\circ - \frac{2.303 \times 8.314 \times 298}{z \times 96500} \log Q$$

$$\Rightarrow E = E^\circ - \frac{0.05916}{z} \log Q$$

وهذه المعادلة توصل إليها نيرنست عام ١٨٨٩م.

معادلة نيرنست

$$E = E^\circ - \frac{0.05916}{z} \log Q$$



## مثال



وضح كيف يمكن حساب ثابت التوازن السابق.

## الحل

$$Q = \frac{a_{\text{Cu}^{2+}}}{(a_{\text{Ag}^+})^2}$$

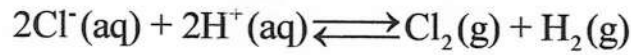
ونلاحظ أن تراكيز المواد الصلبة لم تتضمنها قيمة رانز التفاعل

لأنها ثابتة ومتضمنة في قيمة الثابت.

ويمكن أن يعبر عن ثابت التوازن بدلالة الضغوط الجزئية في حالة

التفاعلات التي تشترك فيها مواد غازية .

## مثال



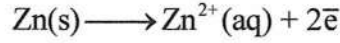
وضح كيف يمكن حساب ثابت التوازن السابق.

## الحل

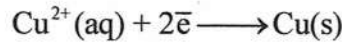
$$Q = \frac{(a_{\text{Cl}_2})(a_{\text{H}_2})}{(a_{\text{Cl}^-})^2 (a_{\text{H}^+})^2} = \frac{P_{\text{Cl}_2} \cdot P_{\text{H}_2}}{(a_{\text{Cl}^-})^2 (a_{\text{H}^+})^2}$$

## ملحوظة

- يمكن استخدام التراكيز المولارية ( $M = \text{mol/L}$ ) ويرمز لها بالقوسين [ ] بدل التعبير بالفعالية (a) تجاوزا في المحاليل المخففة حيث يكون عادة الفرق طفيفاً بين استخدام التركيز المولاري والفعالية :



$$Q = \frac{[\text{Zn}^{2+}]}{1}$$



$$Q = \frac{1}{[\text{Cu}^{2+}]}$$

## تبسيط معادلة نيرنست (معادلة نيرنست عند $25^\circ\text{C}$ )

عند درجة حرارة ( $25^\circ\text{C} = 298\text{ K}$ )، وتحويل  $(\ln Q = 2.303 \log Q)$  فإن معادلة نيرنست تؤول إلى :

$$E = E^\circ - \frac{RT}{zF} \ln Q$$

$$E = E^\circ - \frac{(8.314 \text{ J/K} \cdot \text{mol}) \times (298.15 \text{ K}) \times (2.303)}{z \times (96500 \text{ C})} \log Q$$

$$\Rightarrow E = E^\circ - \frac{0.0592 \text{ V}}{z} \log Q$$

وبالتالي عند حل مسائل تعتمد على معادلة نيرنست (عند درجة

حرارة 25 °C) فإننا نستخدم المعادلة :

$$E = E^{\circ} - \frac{RT}{zF} \ln Q$$

$$E = E^{\circ} - \frac{0.0592}{z} \log Q \quad \text{أو المعادلة المختصرة :}$$

(11)

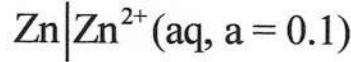
## تطبيقات حسابية على معادلة نيرنست

### أولاً : تطبيق معادلة نيرنست لحساب جهد القطب

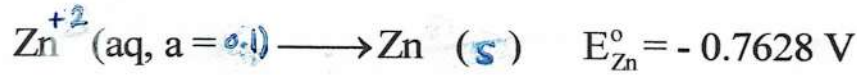
$$E_{\text{Electrode}} = E_{\text{Electrode}}^{\circ} - \frac{RT}{zF} \ln Q$$

#### مثال

احسب جهد القطب التالي عند (25 °C) :



#### الحل



بتطبيق معادلة نيرنست (عندما يكون (T = 298 K, a = 0.1) :

$$E_{\text{Electrode}} = E_{\text{Electrode}}^{\circ} - \frac{RT}{zF} \ln Q$$

$$E_{\text{Zn}} = E_{\text{Zn}}^{\circ} - \frac{2.303 RT}{zF} \log \frac{1}{a_{\text{Zn}^{2+}}}$$

$$E_{\text{Zn}} = (- 0.7628) - \frac{2.303 \times 8.314 \times 298}{2 \times 96500} \log \left( \frac{1}{0.1} \right)$$

$$E_{\text{Zn}} = - 0.79240 \text{ V}$$

من المثال السابق يمكن إدراك أن انخفاض فعالية أيونات الخارصين في المحلول المغمور فيه قضيب الخارصين أدى إلى

تأين مزيد من الذرات مما جعل القضيبي أكثري سالبيه مما هو عليه عند الحالة القياسيه، وهذا يعني أنه أصبح أكثري قدرة على أن يقوم بالاختزال وبالتالي تحدث له أكسده، أي أن جهد الاختزال لا بد له وأن ينخفض.

### ثانياً : تطبيق معادله نيرنست لحساب جهد الخليه

تعني معادله نيرنست فيما يخص الخليه أنه حينما تكون فعاليات مواد الأقطاب تساوي الوحده، أي حينما تكون الأقطاب بحالتها القياسيه، فإن :

$$\ln Q = 0$$

وبالتالي فإن :

$$\frac{RT}{zF} \ln Q = 0$$

مما يعني أن :

$$E = E^{\circ}$$

أي أن جهد الخليه لحظه التوصيل عند هذه الظروف هو جهدها القياسي.

ومن ناحيه أخرى فإن نفس الخليه حينما تكون فعاليات مواد أقطابها لا تساوي الوحده، أي حينما لا تكون بحالتها القياسيه، فإن :

$$\ln Q \neq 0$$

وبالتالي فإن :

$$\frac{RT}{zF} \ln Q \neq 0$$

مما يعني أن جهد الخلية يحسب من العلاقة :

$$E_{\text{Cell}} = E_{\text{Cell}}^{\circ} - \frac{RT}{zF} \ln Q$$

$$E_{\text{Cell}} = \underbrace{E_{\text{Cell}}^{\circ}}_{E_{\text{Cell}}^{\circ} = E_{\text{Cathode}}^{\circ} - E_{\text{Anode}}^{\circ}} - \frac{RT}{zF} \ln Q$$

أى أن جهد الخلية عند هذه الظروف (E) يساوى جهدا عند

الظروف القياسية (E°) مطروحاً منه الحد  $\left( \frac{RT}{zF} \ln Q \right)$ .

وبشكل عام فإن جهد (القطب أو الخلية) يحسب من العلاقة :

$$E = E^{\circ} - \frac{RT}{zF} \ln Q$$

z : عدد مولات الإلكترونات المتحركة (المشاركة في نصف التفاعل

(المفقودة أو المكتسبة) وتختلف من تفاعل لآخر. وفي حالة تطبيق

معادلة نيرنست على التفاعل الكلي فإن (z) تعبر عن العدد النهائي

بعد توحيد (z) في نصفي تفاعل الأكسدة والإختزال.

## مثال

احسب جهد الخلية التالية عند (25 °C) :



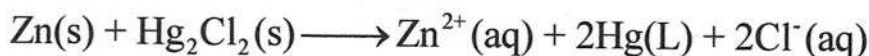
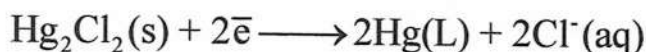
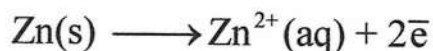
علماً بأن جهود الإختزال القياسية :

$$(E_{\text{Zn}} = -0.7628 \text{ V}, E_{\text{Hg}_2\text{Cl}_2} = 0.2678 \text{ V})$$

## الحل

تفاعلات الأكسدة والاختزال والتفاعل الكلي في هذه الخلية يكون

على النحو التالي :



ولحساب جهد الخلية القياسي نتبع العلاقة :

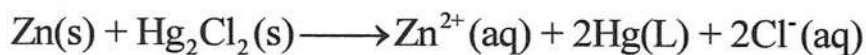
$$E_{\text{cell}}^{\circ} = \underbrace{E_{\text{cathode}}^{\circ}}_{\text{Hg}_2\text{Cl}_2} - E_{\text{anode}}^{\circ}_{\text{Zn}}$$

$$E_{\text{cell}}^{\circ} = 0.2678 - (-0.7628)$$

$$E_{\text{cell}}^{\circ} = +1.0306 \text{ V}$$

ولحساب جهد الخلية عند الظروف المعطاة في المسألة نتبع

معادلة نيرنست ونطبقها على التفاعل الكلي :



$$E_{\text{cell}} = E_{\text{cell}}^{\circ} - \frac{RT}{zF} \ln \frac{(a_{\text{Hg}})^2 \cdot (a_{\text{Cl}^-})^2 \cdot (a_{\text{Zn}^{2+}})}{(a_{\text{Hg}_2\text{Cl}_2}) \cdot (a_{\text{Zn}})}$$

$$E_{\text{cell}} = E_{\text{cell}}^{\circ} - \frac{2.303 RT}{zF} \log (a_{\text{Cl}^-})^2 \cdot (a_{\text{Zn}^{2+}})$$

$$E_{\text{cell}} = 1.0306 - \frac{0.0591}{2} \log (a_{\text{Cl}^-})^2 \cdot (a_{\text{Zn}^{2+}})$$

$$E_{\text{cell}} = 1.0306 - \frac{0.0591}{2} \log (0.1)^2 \cdot (0.01)$$

$$E_{\text{cell}} = 1.1488 \text{ V}$$

ونلاحظ أننا عوضنا بفعالية المادة النقية بالوحدة ( $a = 1$ ). والعلاقة

بين الفعالية ( $a$ ) والتركيز المولالي ( $m$ ) أو المولاري ( $M$ ) يرتبط

بالعلاقة التالية :

$$a = F \cdot m$$

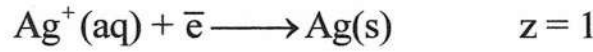
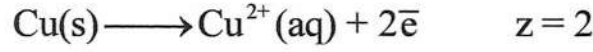
$$a = F \cdot M$$

حيث ( $F$ ) هو معامل الفعالية.



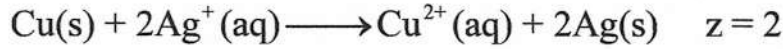
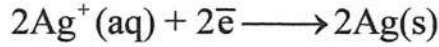
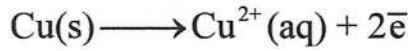
وحيثما يفترض أن قيمة معامل الفعالية تساوي الوحدة، فيعوض عن قيم الفعالية بقيم المولالية أو المولارية. غير أن افتراض الوحدة لمعامل الفعالية لا يكون صحيحاً أو مقبولاً إلا في المحاليل المخففة، لأنه مرتبط بقوة التجاذب في المحلول التي تتلاشى بالتخفيف.

### مثال



بينما عند تطبيق معادلة نيرنست على التفاعل الكلي فإن (z) تكون

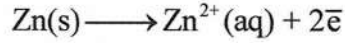
للتفاعل الكلي بعد توحيد عدد الإلكترونات في كلا المعادلتين :



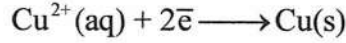
ln : اللوغاريتم الطبيعي =  $\log_{2.303}$  (2.303 اللوغاريتم العشري).

- الجهد القياسي للقطب ( $E_{\text{Electrode}}^{\circ}$ ) الموجود في جدول السلسلة الكهروكيميائية يكون مقصوراً على التركيز (الفعالية) المساوية للوحدة، وفي حالة الغازات اقتصر على الضغوط المساوية لجو واحد (1 atm).
- ويختلف الجهد للقطب باختلاف التركيز أو الضغط عن الوحدة، ويعطى حينئذ جهد القطب الرمز (E).
- وعندما يكون التركيز غير الوحدة فإنه يمكن حساب جهد القطب ( $E_{\text{Electrode}}$ ) أو جهد الخلية ( $E_{\text{cell}}$ ) باستخدام معادلة وولتر نيرنست والمعروفة بمعادلة نيرنست (Nernst Equation)

## مثال



$$Q = \frac{(a_{\text{Zn}^{2+}})}{1} = (a_{\text{Zn}^{2+}})$$

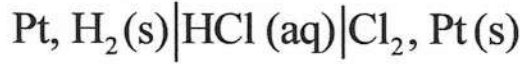


$$Q = \frac{1}{(a_{\text{Cu}^{2+}})}$$

حيث (a) تعبر عن التركيز بالفعالية.

## مثال

افترض الخلية التالية (Hydrogen – Chlorine) :

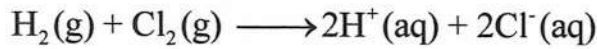
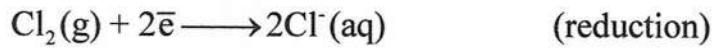
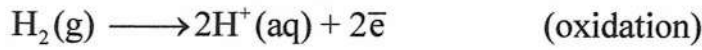


(أ) أكتب تفاعل الأكسدة والإختزال والتفاعل الكلي وفقاً لترميز الخلية.

(ب) أكتب معادلة حساب جهد الخلية بدلالة الفعالية (a) والضغط الجزئية (P).

## الحل

(أ) تفاعل الأكسدة والإختزال والتفاعل الكلي



وحيث أن :  $z = 2$

$$E = E^{\circ} - \frac{0.0591}{2} \log \frac{(a_{H^+})^2 \cdot (a_{Cl^-})^2}{(a_{H_2}) \cdot (a_{Cl_2})}$$

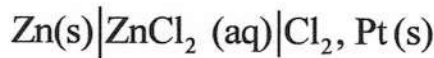
ويمكن استخدام الضغط الجزئي للكلور والهيدروجين بدلاً من التركيز، فإذا كان ضغط كل من الكلور والهيدروجين يساوي الوحدة فإن :

$$E = E^{\circ} - \frac{0.0591}{2} \log \frac{(a_{H^+})^2 \cdot (a_{Cl^-})^2}{(P_{H_2}) \cdot (P_{Cl_2})}$$

$$E = E^{\circ} - \frac{0.0591}{2} \log (a_{H^+})^2 \cdot (a_{Cl^-})^2$$

### مثال

افترض الخلية التالية :

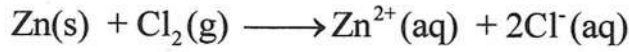
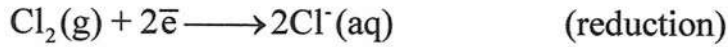
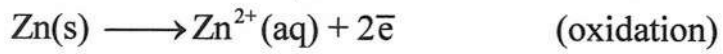


(أ) أكتب تفاعل الأكسدة والإختزال والتفاعل الكلي وفقاً لترميز الخلية.

(ب) أكتب معادلة حساب جهد الخلية بدلالة الفعالية (a) والضغط الجزئية (P).

### الحل

(أ) تفاعل الأكسدة والإختزال والتفاعل الكلي



وحيث أن  $(z = 2)$  :

$$E = E^\circ - \frac{0.0591}{2} \log \frac{(a_{\text{Zn}^{2+}})(a_{\text{Cl}^-})^2}{(a_{\text{Zn}})(a_{\text{Cl}_2})}$$

$$E = E^\circ - \frac{0.0591}{2} \log \frac{(a_{\text{Zn}^{2+}})(a_{\text{Cl}^-})^2}{(a_{\text{Zn}} = 1)(P_{\text{Cl}_2} = 1)}$$

$$E = E^\circ - \frac{0.0591}{2} \log (a_{\text{Zn}^{2+}})(a_{\text{Cl}^-})^2$$

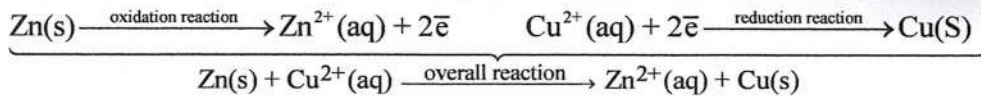
### مثال

احسب جهد الخلية المكونة من خلية مماثلة لخلية دانيال ولكن عند تركيز قدره  $(0.001\text{M})$  من أيونات الخارصين. اعتبر تركيز أيونات النحاس تساوي  $(1\text{ M})$ ، ودرجة الحرارة  $(298\text{ K})$ .  
علماً بأن جهود الإختزال القياسية للأقطاب :

$$(E_{\text{Cu}}^\circ = + 0.337\text{ V}, E_{\text{Zn}}^\circ = - 0.7628\text{ V})$$

### الحل

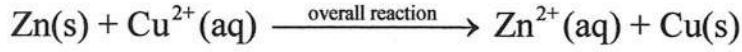
أولاً معادلة التفاعل الكلي هي :



وبتطبيق معادلة نيرنست لحساب جهد الخلية للتفاعل الكلي :

$$E_{\text{Cell}} = \underbrace{E_{\text{Cell}}^{\circ}}_{E_{\text{Cell}}^{\circ} = E_{\text{Cathode}}^{\circ} - E_{\text{Anode}}^{\circ}} - \frac{RT}{ZF} \ln Q$$

وعند تطبيق درجة الحرارة (25 °C) يمكن استخدام المعادلة المبسطة



$$E_{\text{cell}} = \underbrace{E_{\text{Cell}}^{\circ}}_{E_{\text{cell}}^{\circ} = E_{\text{cathode}}^{\circ} - E_{\text{anode}}^{\circ}} - \frac{0.0591}{Z} \log Q$$

$$E_{\text{cell}} = \underbrace{E_{\text{Cell}}^{\circ}}_{E_{\text{cell}}^{\circ} = 0.337 - (-0.7628) = 1.10} - \frac{0.0591}{Z=2} \log \frac{[\text{Zn}^{2+}]}{[\text{Cu}^{2+}]}$$

$$E_{\text{cell}} = 1.10 - \frac{0.0591}{2} \log \left( \frac{0.001}{1} \right)$$

$$E_{\text{cell}} = 1.10 - (0.02955 \log 0.001)$$

$$E_{\text{cell}} = 1.10 - (0.02955 \times (-3))$$

$$E_{\text{cell}} = 1.10 + 0.08865$$

$$E_{\text{cell}} = 1.18865 \text{ V}$$

$$E_{\text{cell}} = 1.19 \text{ V}$$

ومن هذا المثال يتضح أن جهد الخلية :

● القياسي يساوي ( $E_{\text{cell}}^{\circ} = 1.10 \text{ V}$ ) عندما تكون التراكيز :

$$([\text{Zn}^{2+}] = 1 \text{ M}, [\text{Cu}^{2+}] = 1 \text{ M})$$

## مثال

(أ) احسب جهد الخلية الآتية عند (25 °C) :



علماً بأن جهود الإختزال القياسية :

$$(E_{\text{Sn}}^{\circ} = -0.136\text{V}, E_{\text{Pb}}^{\circ} = -0.126\text{V})$$

$$\text{و } (R = 8.314 \text{ J/mol K}, F = 96500 \text{ C})$$

(ب) احسب التغير في الطاقة الحرة لتفاعل الخلية.

(ج) احسب التغير في الطاقة الحرة القياسية وقارنها بالتغير في

الطاقة الحرة للتفاعل عند الظروف الغير قياسية.

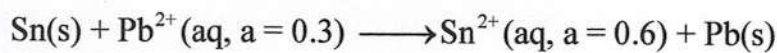
## الحل

تفاعل الخلية السابقة يكون على النحو التالي :



ولحساب جهد الخلية في التراكيز المعطاة ( $[\text{Sn}^{2+}] = 0.6$ ,  $[\text{Pb}^{2+}] = 0.3$ )

نطبق معادلة نيرنست كما يلي :



$$E_{\text{cell}} = E_{\text{cell}}^{\circ} - \frac{RT}{nF} \log \frac{[\text{Sn}^{2+}]}{[\text{Pb}^{2+}]}$$

$$E_{\text{cell}} = E_{\text{cell}}^{\circ} - \frac{2.303 \times (8.314 \text{ V} \cdot \text{C} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}) \times 298 \text{ K}}{2 \times 96500 \text{ C}} \log \frac{[\text{Sn}^{2+}]}{[\text{Pb}^{2+}]}$$

$$E_{\text{cell}} = E_{\text{cell}}^{\circ} - \frac{2.303 \times (8.314 \text{ V} \cdot \text{C} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}) \times 298 \text{ K}}{2 \text{ mol } \bar{e} \times 96500 \text{ C}} \log \frac{[\text{Sn}^{2+}]}{[\text{Pb}^{2+}]}$$

$$E_{\text{cell}} = (-0.126 - (-0.136)) - \frac{0.0592 \text{ V}}{2} \log \frac{0.6}{0.3}$$

$$E_{\text{cell}} = 0.01 - \frac{0.0592}{2} \log 2$$

$$E_{\text{cell}} = 1.089 \times 10^{-3} \text{ V}$$

ب) حساب التغير في الطاقة الحرة للتفاعل:



$$\Delta G = -n E F$$

$$\Delta G = -2 \times (1.089 \times 10^{-3}) \times 96500$$

$$\Delta G = -210.177 \text{ J}$$

ج) حساب التغير في الطاقة الحرة عند الظروف القياسية :

$$\Delta G^\circ = -n E^\circ F$$

$$\Delta G^\circ = -2 \times 0.01 \times 96500$$

$$\Delta G^\circ = -1930 \text{ J}$$

يلاحظ أن التغير في الطاقة الحرة ( $\Delta G = -210.177 \text{ J}$ ) للتفاعل أقل

من التغير في الطاقة الحرة القياسية ( $\Delta G^\circ = -1930 \text{ J}$ ) لنفس

التفاعل عندما تكون فعالية كل من المواد المتفاعلة والنااتجة مساوية

للوحدة. ويعود سبب ذلك إلى أن الفعالية للمواد الناتجة ( $a = 0.6$ )

أكبر من الفعالية للمواد المتفاعلة ( $a = 0.3$ ).