

6. كمون المسرى:

1.6. نصف الخلية و المسرى:

نسمي نصف خلية كل اجتماع لنوعين Ox و Red من زوج Ox/Red إضافة إلى محلول كهروليتي يكون في تماس مع ناقل. يمكن أن يكون الناقل أحد نوعي الزوج Ox/Red. ويمكن للنوعين Ox و Red أن يكونا صلبين، أو غازيين أو محلولين. أمثلة:

Ⓔ سلك من البلاتين في محلول يضم شوارد Fe^{3+} و Fe^{2+} من زوج Fe^{3+} / Fe^{2+} .

• صفيحة بلاتين عليها بلاتين حبيبي في محلول من حمض كلور الماء HCl ويُنفخ فيها غاز H_2 (الزوج H_2 / H_3O^+).

Z صفيحة من الفضة في محلول من نترات الفضة (الزوج Ag^+/Ag).

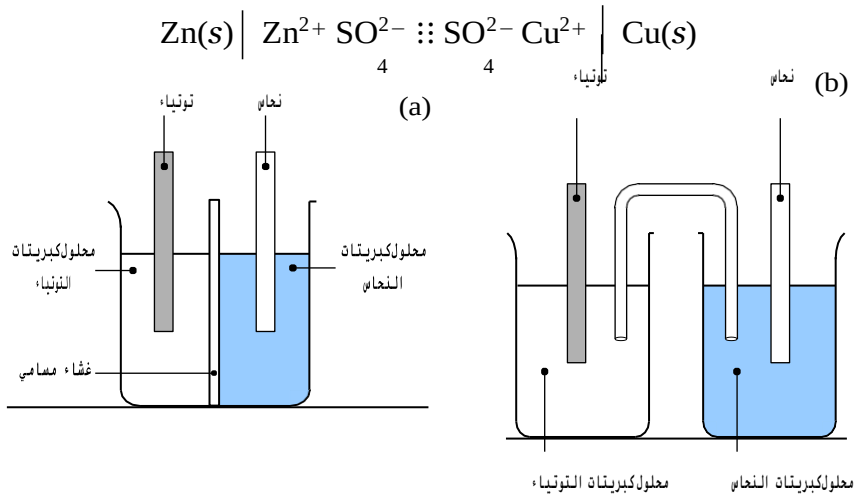
ونسَمي عادة مسرى (الكتروود) الناقل الذي يحقق الربط الكهربائي مع دارة خارجية. نسمي المسرى مصعداً عندما يحصل عنده تفاعل أكسدة، وبالمقابل نسمي المسرى مهبطاً عندما يحصل عنده تفاعل إرجاع.

2.1.6. الخلية الغالفانية :

الخلية الغالفانية أو الخلية الكهروكيميائية هي اتحاد نصفي خلية مربوطين بوصلة كهروليتيّة. يمكن أن تكون هذه الوصلة الكهروليتيّة غشاءً مسامياً أو كهروليتيّاً مثبّتاً ضمن هلام، تمثيل الخلية الغالفانية:

نُمثل الخلية الغالفانية بكتابة سلسلة النواقل التي نجدها في الخلية على أن نضع عموداً شاقولياً ليمثل الوصل بين طورين مختلفين ووضع عمودين منقطين ليمثل الوصل الكهروليتي.

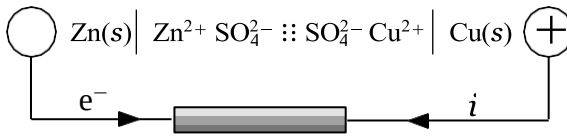
اعتماداً على ما سبق نمثل بطارية دانييل Daniell أو خلية دانييل كما يلي:



شكل (3): مثال على خلية غلفانية: خلية دانييل (a) بوجود غشاء مسامي أو كهربي (b) مثبت ضمن هلام.

3.1.6. الاتجاه الاصطلاحي للتفاعل الكهروكيميائي:

الاتجاه الاصطلاحي للتفاعل الكهروكيميائي ضمن خلية غلفانية هو بحيث تُخرج الإلكترونات من المسرى اليساري نحو المسرى اليميني وذلك من خلال ناقل يصل بين المسريين خارج الخلية. وهكذا فإن الأكسدة تجري على المسرى اليساري أي المصعد في حين أن الإرجاع يجري على المسرى اليميني أي المهبط. وبذلك نكتب خلية دانييل على النحو التالي :



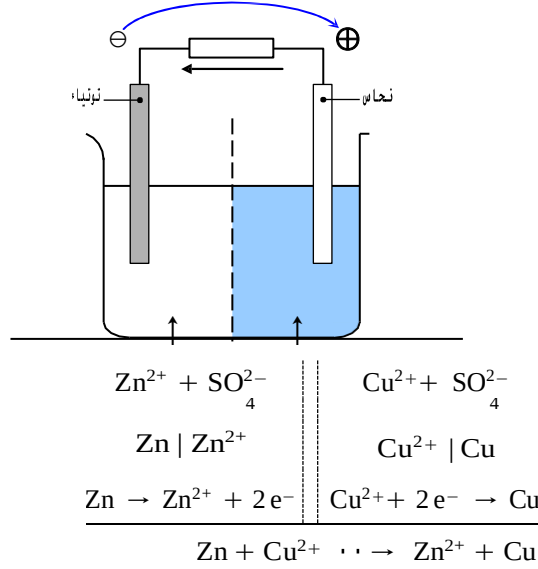
2. القوة المحركة الكهربائية لخلية غلفانية:

نعرف القوة المحركة الكهربائية لخلية غلفانية وفق العلاقة التالية :

$$E = V_R - V_L$$

حيث V_L و V_R هما الكمونان الكهربائيان للمسرى اليميني و اليساري على الترتيب في دارة مفتوحة أي 0
 $i =$ وحسب التعريف السابق فإن E هي مقدار جبري. ويقاس E عادة باستعمال مقياس فولت ذي ممانعة عالية.

وعندما تكون المواد المكونة للخلية مأخوذة ضمن الشروط النظامية، فإننا نسمي القوة المحركة الكهربائية
 عندئذ بالقوة المحركة الكهربائية النظامية ونرمز لها بالرمز E° .



الشكل (4): الاتجاه الاصطلاحي للتيار و للتفاعل الكيميائي في حالة بطارية دانييل.
 تتحرك الإلكترونات في اتجاه معاكس للجهة الاصطلاحية للتيار i الذي ينتقل في الدارة

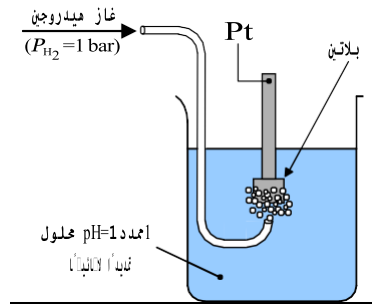
الخارجية من القطب $\oplus$ الي القطب $\ominus$.

3.6. كمون الأكسدة والإرجاع:

1.3.6. مسرى الهيدروجين النظامي:

نعلم أننا لا نستطيع أن نقيس إلا فروق الكمون فقط. لذلك لا يمكن قياس كمون مسرى إلا بالنسبة
 الي مسرى مرجعي. لقد اختير- مسرى الهيدروجين النظامي بصفته مسرى مرجعياً يساهم فيه الزوج H_3O^+ / H_2

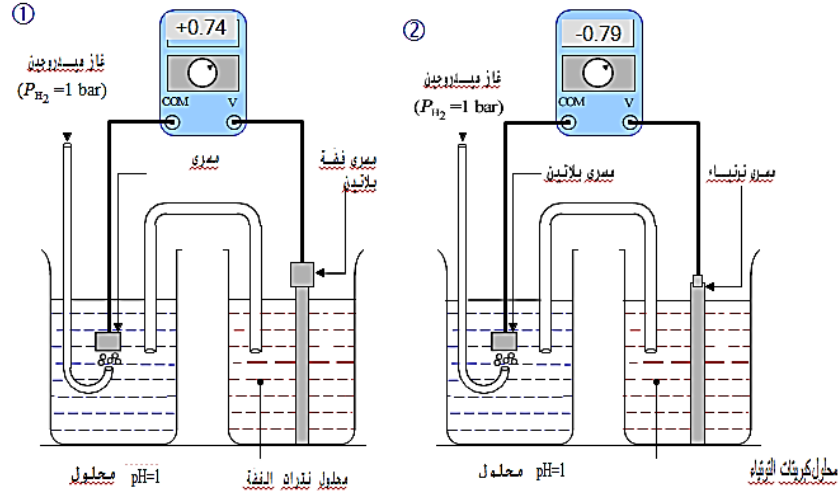
ويُضخّ فيه غاز ثنائي هيدروجين عند $pH =$ يتألف هذا المسرى من صفيحة من البلاتين مغطاة بطبقة من البلاتين الأسفنجي والمغموسة في محلول حمضي ذو 1
 E.N.H.، وعادة ما نرمز إلى هذا المسرى المرجعي بالرمز $5.$ ، لاحظ الشكل $P^\circ = 1 \text{ bar}$ ضغط



الشكل (5): مسرى الهيدروجين النظامي

2.3.6. كمون الأكسدة والإرجاع:

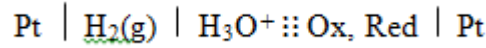
إن كمون الأكسدة والإرجاع لزوج مؤكسد/مرجع أو ما يسمى أيضاً كمون المسرى أو اختصاراً كمون الأكسدة والإرجاع هو القوة المحركة الكهربائية لخلية يكون فيها المسرى اليساري هو مسرى الهيدروجين المرجعي ونصف الخلية المعتبر هو المسرى اليميني وذلك وفق المخطط الممثل للخلية.



الشكل (6): تبعاً لطبيعة القطب المتشكل عند مسرى نصف الخلية المصاحبة لمسرى الهيدروجين النظامي، فإن E (Ox/Red) تكون موجبة ① أو سالبة ②.

4.6. علاقة نرنست:

لتكن الخلية الغلفانية المعروفة وفق المخطط التالي:



الناجمة عن اجتماع المسريين التاليين:

- مسرى من الهيدروجين النظامي $P(\text{H}_2) = 1 \text{ bar}$ و $\text{pH} = 0$
- مسرى يساهم فيه الزوج Ox/Red وفق المعادلة النصفية:
- $\alpha \text{Ox} + n e^- \rightleftharpoons \beta \text{Red}$

لما كان $E^\circ(\text{H}_3\text{O}^+/\text{H}_2) = 0 \text{ V}$ فإن القوة المحركة الكهربائية لهذه الخلية الغلفانية تساوي كمون الأكسدة والإرجاع للزوج Ox/Red. وتُعطى قيمة هذا الكمون بعلاقة تُعرف باسم علاقة نرنست Nernst وهي كما يلي:

$$E(\text{Ox/Red}) = E^\circ(\text{Ox/Red}) + \frac{RT}{nF} \ln \frac{(a(\text{Ox}))^\alpha}{(a(\text{Red}))^\beta}$$

حيث:

§ $E^\circ(\text{Ox/Red})$: هو الكمون النظامي للزوج المعتبر عند درجة الحرارة T.

§ R: هو ثابت الغازات المثالية: $R = 8.314 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$

§ T: درجة الحرارة بالكلفن K.

§ F: ثابت فاراداي: $F = 96500 \text{ C.mol}^{-1}$

§ $a(\text{Ox})$ و $a(\text{Red})$ يمثلان فعالية النوعين Ox و Red، وهنا من المفيد الإشارة إلى