كلية العلوم

القسم : **الكيمياء**

السنة : **الاولى**

المادة : كيمياء عامة٢

المحاضرة : السادسة/نظري/

{{ مكتبة A to Z }}

Facebook Group : مكتبة A to Z

كلية العلوم ، كلية الصيدلة ، الهندسة التقنية ، تكنلوجيا المعلومات والاتصالات

11

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

الفصل السادس

الكيمياء الكهربائية
ELECTROCHEMISTRY

6 – 1 مقدمة

تدرس الكيمياء الكهربائية العمليات التي يرافقها نشوء تيار كهربائي، أو تلك التي تحدث بسبب التيار الكهربائي. وفي كلتا الحالتين فإن العملية الأساسية في هذه التفاعلات هي الانتقالات الالكترونية التي تحدث، التي هي بالحقيقة تفاعلات أكسدة وإرجاع كما مر معنا في الفصل السابق.

تعتبر الكيمياء الكهربائية جزءاً من الكيمياء الفيزيائية التي تدرس تحولات الطاقة، وخاصةً إمكانيات تحول الطاقة من طاقة كيميائية إلى طاقة كهربائية، ومن طاقة كهربائية إلى طاقة كيميائية.

6 – 2 ضغط الانحلال والضغط الحلولي

إذا وضعنا كمية من مادة صلبة كالملح مثلاً في بيشر مملوء بالماء، نجد أن جزيئات الملح الصلب تميل إلى الانحلال والانتشار في المحلول كله. نسمي ميل الجزيئات الصلبة إلى الدخول في المحلول ضغط الانحلال (Solution Pressure) كما يسمى أحياناً بالضغط الالكتروليتي للانحلال المعدني. وبمتابعة انحلال الجسم الصلب يصل المحلول في النهاية إلى حالة الإشباع، وفي هذه الحال فإن ضغط الانحلال يواجه

مكتبة A 2 Z
قرطاسية . محاضرات كلية العلوم
طرطوس . جانب كلية السياحة
0931497960-0935078669

بضغط آخر يمنع انحلال المادة الصلبة ودخولها المحلول، وهذه القوة هي الضغط الاوزموزي أو الحلولي (Osmitic Pressure) الذي تحدثه الجزيئات المنحلة في المحلول.

لقد بين العالم نيرنست Nernst عام 1889 أن لمعظم المواد، ومنها المعادن ضغطاً الكتروليتياً للانحلال يميزها عن بعضها، وهي تسعى من خلاله عندما تلامس الماء أو المحلول المائي لتتحول إلى شوارد (تتأكسد) تنتقل إلى المحلول حسب المعادلة: $M \rightarrow M^{n+} + ne^-$، يستمر هذا الانحلال حتى الوصول إلى حالة التوازن حيث يتساوى ضغط الانحلال للمعدن مع الضغط الاوزموزي المتنامي في المحلول والذي يعمل على رد الشوارد ثانية إلى المعدن.

6 – 3 الخلية الكهركيميائية (الغلفانية) The Galvanic Cell

يظهر المعدن المغموس في محلول كهرليتي كما مر معنا آنفاً، إمكانية إرسال شوارده إلى هذا المحلول، وقد تبين وجود اختلاف في عملية إرسال الشوارد هذه، لذلك قسمت المعادن إلى معادن يمكن أن ترسل كميات صغيرة من شواردها إلى المحلول، مثل البلاتين والذهب، ودعيت بالمعادن الخاملة، ومعادن يمكن أن ترسل بوفرة شواردها إلى المحلول، مثل الصوديوم والمغنزيوم، ودعيت بالمعادن الفعالة.

تتم عملية إرسال الشوارد على النحو الآتي: عندما تغمس صفيحة معدنية في محلول مائي، فإنه يتم انتقال شاردة أحادية التكافؤ لهذا المعدن، من صفيحة المعدن إلى المحلول، ويترك في نفس الوقت إلكترون واحد على سطح المعدن، ويؤدي هذا الانتقال الشاردي إلى المحلول، لتغير صفة المحلول، الذي كان معتدلاً كهربائياً، ليصبح غنياً بالشوارد الموجبة، مقابل سطح المعدن، الذي شحن بالشوارد السالبة. تصل هذه العملية، بعد إرسال كمية من الشوارد، إلى حالة التوازن الحركي، التي تعبر عن وجود عمليتين متعاكستين، وهما عملية انتقال الشوارد من سطح المعدن إلى المحلول، وعملية إرسال الشوارد من المحلول إلى سطح المعدن، مؤدية إلى الحصول على طبقتين كهربائيتين، هما طبقة الشوارد الموجبة في المحلول وطبقة الشوارد السالبة على سطح المعدن، ويتشكل نتيجة لهذا التوازن فرق جهد (كمون) على حدود الفصل بين المعدن

والمحلول يدعى الكمون القطبي. وعملياً لا يمكن قياس أو حساب نظرياً الكمون القطبي هذا نظراً لصغره.

ولكن عندما يغمس في محلول كهرليتي صفيحة من معدن، إمكانية انتقال الشوارد فيها إلى المحلول صغيرة، وكان هذا المحلول ذا تركيز عال، عندها تكون سرعة إرسال الشوارد الموجبة إلى المعدن أكبر من سرعة انتقال الشوارد إلى المحلول، مؤدياً بذلك إلى المحصول على طبقتين كهربائيتين هما طبقة الشوارد الموجبة على سطح المعدن، وطبقة الشوارد السالبة في المحلول، الشكل (6-1).

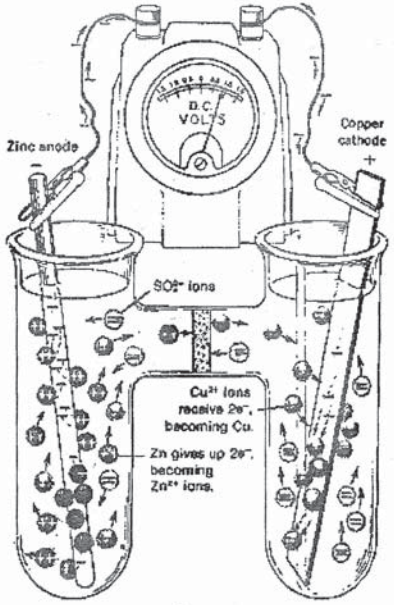
تدعى الجملة المؤلفة من معدن مغموس في محلوله إلكهرليتي بالزوج الغلفاني أو الزوج الكهركيميائي، أو نصف الخلية الكهركيميائية، ويرمز لها بـــ Me/Me^{+} وهكذا. فإذا كان المعدن من نحاس، ومحلوله إلكهرليتي أحد أملاحه، فإنه يرمز لنصف الخلية هذه بـــ Cu/Cu^{+2}، فإذا وصل نصفا خلية، في جملة واحدة، يحصل على خلية كهركيميائية كاملة لها قوة محركة كهربائية، يمكن قياسها، تساوي فرق الكمون على حدود فصل الجملة، ويعبر عن مثل هذه الخلية الكهركيميائية كالتالي:

معدن I / كهرليت I // كهرليت II / معدنII

يدعى السلك الواصل خارجياً بين المعدنين، بالسلسلة الخارجية، التي تتحرك فيها الالكترونات من القطب السالب إلى القطب الموجب، ويفصل المحلولان الكهرليتان، بحاجز نصف نفوذي، يحول دون امتزاج المحلولين.

يعتبر بيل دانييل نموذجاً مثالياً عن الخلية الكهركيميائية، يتألف النصف الأول من هذه الخلية من صفيحة من معدن التوتياء مغموسة في محلول كبريتات التوتياء، أما النصف الآخر فهو عبارة عن وعاء يحوي كبريتات النحاس وفيه صفيحة من النحاس (الشكل 6-2). كما يربط بين الوعائين جسر ملحي يسمح بانتقال الشوارد بين الوعائين.

استناداً إلى ما سبق فإن ما يجري في كل من نصفي الخلية قبل عملية الوصل بينهما [الشكل (6-1)] هو:



الشكل (6-1): خلية دانييل.

في النصف الأول: ينتقل عدد كبير من شوارد التوتياء من صفيحة التوتياء إلى المحلول بسبب الضغط الكهرليتي العالي لانحلال التوتياء، فتشحن صفيحة التوتياء سلبياً، بينما تشحن طبقة المحلول المحيطة بالصفيحة ايجابياً. فتتشكل في الجملة على الحد الفاصل بين الطور الصلب والطور السائل طبقة كهربائية ثنائية يوافقها في حالة التوازن كمون معين نسميه بالكمون القطبي.

في النصف الثاني: يكون الضغط الكهرليتي للانحلال صغيراً جداً بالنسبة لصفيحة النحاس فتجرى العملية المعاكسة أي ترسب شوارد النحاس، ونتيجة لذلك تشحن صفيحة النحاس إيجابياً. بينما تشكل شوارد SO_4^{2-} الزائدة في المحلول الشحنة السالبة. ينشأ التوازن بإغلاق السلسلة الخارجية، يبدأ العنصر (البيل) بالعمل. فتنتقل الالكترونات من صفيحة التوتياء إلى صفيحة النحاس، ويؤدي ذلك إلى اختلال التوازن

مكتبة A 2 Z
قرطاسية . محاضرات كلية العلوم
طرطوس . جانب كلية السياحة
0931497960-0935078669

القائم في كل من نصفي العنصر. إذن، سوف تذوب صفيحة التوتياء وتترسب شوارد النحاس من المحلول على صفيحة النحاس. وعندئذ تظهر في محلول نصف العنصر التوتيائي زيادة من شوارد التوتياء، وفي محلول نصف العنصر النحاسي زيادة من شوارد SO_4^{-2} التي سوف تنتقل في السلسلة الداخلية في الاتجاه المعاكس لحركة الالكترونات في السلسلة الخارجية. يمكن أن نعبر عن العنصر (البيل) الغلفاني بصورة مختصرة كما يلي:

على النصف الأول: $Zn \longrightarrow Zn^{2+} + 2e^-$

وعلى النصف الثاني: $Cu^{2+} + 2e^- \longrightarrow Cu$

وفي السلسلة الداخلية: SO_4^{2-} ⟵ بين المسريين

يسمى هذا العنصر (البيل) بعنصر دانييل ويجرى فيه التفاعل الآتي:

$$Zn + Cu^{2+} + SO_4^{2-} \xrightarrow{2e^-} Cu^0 + Zn^{2+} + SO_4^{2-}$$

أي أن هذا التفاعل هو تفاعل أكسدة وإرجاع تتأكسد فيه ذرات التوتياء وترجع ذرات النحاس.

6 – 3 – 1 كمون المسرى

يتعلق فرق الكمون المقاس بين طرفي المسريين في الخلية الغلفانية أو البيل بالكمون الناتج عن كل مسرى والمحلول المحيط به في كل حجرة من حجرات الخلية ويحدد بالعلاقة:

$$E = \overset{\rightharpoonup}{e}_{Ox} - \overset{\rightharpoonup}{e}_{Red}$$

إذ يمثل e_{Ox} فرق الكمون بين المسرى الموجب ومحلوله، و e_{Red} فرق الكمون بين المسرى السالب ومحلوله. يدعى فرق الكمون الناتج عن المسرى المعدني ومحلوله اصطلاحاً بكمون المسرى. يرتبط كمون المسرى بفعالية مكونات زوج الأكسدة–إرجاع المدروس وبتراكيز المحاليل الممددة المستعملة ويعطى بالعلاقة الآتية:

$$E = \overset{\rightharpoonup}{e}^{\circ} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{[OX]}{[Red]} \log \qquad (1.6)$$

وهي تمثل علاقة (نرنست) للمسرى، حيث تمثل e^0 الكمون النظامي لهذا المسرى وكلما كان تركيز المادة المؤكسدة عالياً كلما كان كمون المسرى مرتفعاً. وهكذا يمكن أن نكتب بالنسبة للمسرى حيث يتم انتقال الشوارد من الطور المعدني إلى المحلول، أي:

$$M \rightleftharpoons M^{n+} + ne^-$$

إذا كانت سرعة انتقال الشوارد من المعدن إلى المحلول أكبر من سرعة انتقال الشوارد من المحلول إلى المعدن، يصبح المسرى سالب الشحنة، أما إذا كانت سرعة انتقال الشوارد من المحلول إلى المعدن، أكبر من سرعة انتقال الشوارد من المعدن إلى المحلول، يصبح المسرى موجب الشحنة.

في كلتا الحالتين يتشكل بين المحلول والمعدن فرق كمون، يسمى بكمون المسرى. في العلاقة (1.6) السابقة يمثل E كمون المسرى، و E^0 كمون المسرى القياسي، R ثابت الغازات العام، و T درجة الحرارة المطلقة، و n عدد الالكترونات المنتقلة، و F عدد فاراداي، و [OX] تركيز الشكل المؤكسد للمسرى، و [Red] تركيز الشكل المرجع للمسرى.

إن كمون المسرى E يساوي كمون المسرى القياسي E^0 عندما يتساوى تراكيز (فعاليات) جميع المواد، وهذا يؤدي أن تأخذ القيمة $RT/nF \ln 1 = 0$. بتعويض كل من F و R و T بقيمتها:

$$F = 96500 \text{ Col} ; R = 8{,}314 \text{ J/mol} \cdot \text{K} ; T = 298 \text{ K}$$

فإن قيمة الحد RT/F في العلاقة (1.6) تساوي:

$$\frac{8{,}314.298}{96500} = 0{,}0257$$

وتصبح العلاقة (1.6) على الشكل الآتي:

$$E = E^0 + \frac{0,0257}{n} \ln \frac{[OX]}{[Red]}$$

$\ln = 2,303 \log$

وباستخدام اللوغاريتم العشري تأخذ العلاقة الشكل الآتي:

$$E = E^0 + \frac{0,0597}{n} \log \frac{[OX]}{[Red]} \qquad (2.6)$$

وتصبح هذه العلاقة بالنسبة لمسرى مكون من معدن مع محلوله مساوية إلى:

$$E = E^0 + \frac{0,0597}{n} \log \frac{[M^{n+}]}{[M]}$$

وباعتبار [M] يدل على تركيز المعدن الصلب وهو ثابت يضاف إلى ثوابت المعادلة وبالتالي تصبح معادلة القوة المحركة لهذا المسرى:

$$E = E^0 + \frac{0,059}{n} \log[M^{n+}]$$

6 – 3 – 2 كمون المسرى العياري (القياسي)

تعبر القوة المحركة الكهربائية للخلية عن القوة التي تتحرك بها الالكترونات خلال تفاعل الأكسدة–إرجاع، وبذلك تغدو الخلية الغلفانية مقياساً كمياً لتفاعلات الأكسدة–الإرجاع. إنه من غير الممكن قياس كمون التأكسد أو كمون المسرى دون الاستعانة بمسرى آخر. ومن الضروري أن يعد أحد المساري مسرى عيارياً للمقارنة وأن يعطى لكمونه قيمة معينة، لهذا فقد تم اختيار نصف خلية قياسية أو معيارية اعتبر كمون المسرى فيها اصطلاحاً مساوياً للصفر، هذا المسرى العياري هو مسرى الهيدروجين الذي يبلغ ضغطه 1 جو ويقرر في الدرجة 25 م° بتماس محلول حمضي نظامي يبلغ تركيز شوارد H^+ فيه 1 مول/ليتر ثم تحسب كمونات المساري الأخرى على الأساس. كما في الشكل (6-2).

إن زوج الأكسدة–إرجاع في هذه الحجرة المعيارية يتكون من شوارد الهيدروجين للمحلول وجزيئات الهيدروجين الغازية المتوازنة معه:

مكتبة A 2 Z
قرطاسية . محاضرات كلية العلوم
طرطوس . جانب كلية السياحة
0931497960-0935078669

$$2H^+ + 2e^- \rightleftharpoons H_2$$

$$E_e = E^0_e + \frac{RT}{2F} \log \frac{[H^+]^2}{P_{H_2}}$$

إذ يمثل P_{H_2} ضغط الهيدروجين الجزيئي.

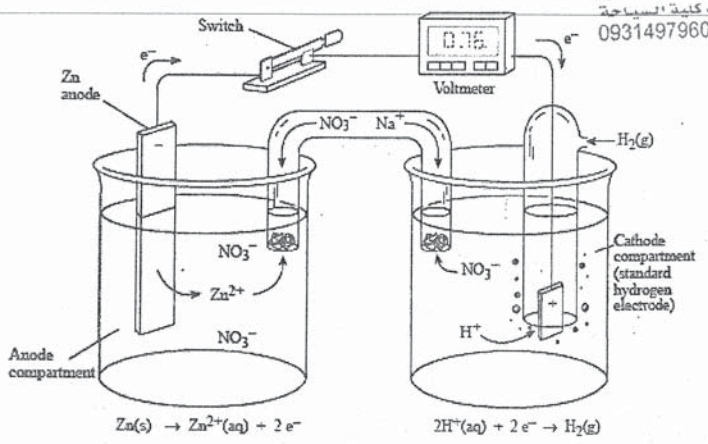
يتألف المسرى العياري الهيدروجيني من سلك من البلاتين مغموس في محلول مائي لحمض الكبريت يمرر خلاله الهيدروجين (6–3) ، ويذوب الهيدروجين جيداً في البلاتين وعندها تتفكك جزيئاته إلى ذرات (يحفز البلاتين عملية التفكك هذه). وقد تحدث على سطح البلاتين.

لنعين شكل المعادلة العامة لكمون المسرى في حالة الإلكترود الهيدروجيني. وبالمقارنة مع المعادلة العملية الالكترونية (معادلة نيرنست) يكون $[OX] = [H^+]^2$ و $n=2$ و $[Red] = [H_2]$.

يتناسب تركيز الهيدروجين الذي يذوب في البلاتين مع ضغط الهيدروجين الجزئي P_{H_2} :

$$[H_2] = kP_{H_2}$$

مكتبة A 2 Z
قرطاسية . محاضرات كلية العلوم
طرطوس . جانب كلية السياحة
0931497960-0935078669



الشكل (6-2): المسرى العياري الهيدروجيني.

إذ يمثل k قيمة ثابتة عند درجة الحرارة المعنية، فإذا وضعنا هذه القيمة في علاقة E حصلنا على ما يلي:

$$E = E^0 + 0{,}059 \lg[H^+] - 0{,}0301 \lg P_{H_2}$$

يحافظ الضغط الجزئي للهيدروجين P_{H_2} عادةً على قيمة مساوية للضغط الجوي النظامي الذي يشترط أن يكون مساوياً إلى 1 جو (1 atm). وفي هذه الحالة يتحول الحد الأخير من المعادلة السابقة إلى الصفر (log 1=0) ويكون عندئذ:

$$E = E^0 + 0{,}059 \log[H^+]$$

وبما أنه اتفق على اعتبار الجهد القياسي للعملية المدروسة مساوياً للصفر لذا نكتب:

$$E = 0{,}59 \log[H^+]$$

وفي الحالة القياسية ($P_{H_2} = 1\,\text{atm}\,;\, t = 25\ ^\circ\text{C}\,;\, [H^+] = 1\,\text{M}$) تصبح:

$$E = 0{,}059 \log 1 = 0 = e^0 \text{ أو } E^\circ$$

إذن، لتعيين كمون مسرى قياسي ما يجب تركيب خلية غلفانية قياسية مكونة من المسرى القياسي المدروس والمسرى الهيدروجيني القياسي، ثم قياس القوة الدافعة الكهربائية لهذه الخلية. وبما أن جهد الإلكترود الهيدروجيني القياسي يساوي الصفر لذا تعبر القوة المحركة الكهربائية التي تم قياسها عن الكمون القياسي لهذا الإلكترود أو المسرى.

6 – 3 – 3 جدول الكمونات القياسية

الكمون القياسي لمسرى هو بالتعريف فرق الكمون الناتج عند وصل هذا المسرى القياسي بمسرى الهيدروجين العياري، وكما رأينا سابقاً فإن فرق الكمون هذا الذي يساوي للكمون القياسي للمسرى الموصول تحدده المعادلة الآتية:

$$e^0 \text{ أو } E^\circ = e^0_{OX} - e^0_{Red}$$

فإذا كان المسرى يتكون من العناصر التي لها قابلية عالية لفقد الالكترونات مثل التوتياء والصوديوم فإن ما يحصل على المسربين هو:

$$M \longrightarrow M^{n+} + ne^-$$
$$2H^+ + 2e^- \longrightarrow H_2$$

في هذه الحالة فإن المسرى المعدني يمثل الحالة المرجعة e^0_{Red} أما مسرى الهيدروجين فيمثل الحالة المؤكسدة e^0_{OX} وبالتالي فإن كمون المسرى المعدني يساوي:

$$e^0 = e^0_{H_2/H^+} - e^0_{Red}$$

وباعتبار أن e^0 للهيدروجين يساوي الصفر، فإن الكمونات القياسية لهذه المساري تأخذ القيمة السالبة.

أما إذا كان المسرى مكوناً من معادن لها قابلية ضعيفة للتخلي عن الالكترونات مثل النحاس والزئبق فإن ما يحدث على المسربين هو:

$$M^{n+} + ne^- \longrightarrow M \qquad (OX)$$
$$H_2 \longrightarrow 2H^+ + 2e^- \qquad (Red)$$

وبالتالي فإن كمون المسرى المعدني قياساً لما سبق يصبح مساوياً إلى:

$$e^0 = e^0_{OX} - e^0_{Red} = e^0_{M^{n+}/M} - e^0_{H_2/H^+} = e^0_{M^{n+}/M} - 0$$

وهكذا فإن الكمونات القياسية لهذه المساري تأخذ القيمة الموجبة.

بهذه الطريقة – أي بوصل المسرى العياري بمسرى الهيدروجين العياري وقراءة فرق الكمون الحاصل– تم إعداد جدول للكمونات القياسية لجميع الجمل الممكنة [الجدول (6-1)].

تدل الإشارة السالبة في جدول الكمونات القياسية إلى أن هذه العناصر تميل لإعطاء الالكترونات إلى مسرى الهيدروجين أي إلى الشاردة H^+ وبالتالي طردها من مركباتها. أما الإشارة الموجبة تدل على أن هذه العناصر تميل إلى استقطاب الالكترونات من المسرى الهيدروجيني، أي تحويل عنصر الهيدروجين إلى شوارده.

الجدول (6-1): كمونات المساري القياسية E^0(Volts) لبعض الجمل:

تفاعل المسرى	المسرى	جهد الإلكترود
$Cs^+ + e^- \rightleftharpoons Cs$	$Cs^+\|Cs$	-3,02
$Li^+ + e^- \rightleftharpoons Li$	$Li^+\|Li$	-3,02
$K^+ + e^- \rightleftharpoons K$	$K^+\|K$	-2,92
$Ca^{2+} + e^- \rightleftharpoons Ca$	$Ca^{2+}\|Ca$	-2,87
$Na^+ + e^- \rightleftharpoons Na$	$Na^+\|Na$	-2,71
$AlO^{2-} + 2H_2O + 3e^- \rightleftharpoons Al + 4OH^-$	$AlO_2^-\|Al$	-2,35
$Mg^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Mg$	$Mg^{2+}\|Mg$	-2,34
$H_2 + 2e^- \rightleftharpoons 2H^-$	$H_2\|H^-$	-2,25
$Al^{3+} + 2e^- \rightleftharpoons Al$	$Al^{3+}\|Al$	-1,67
$Mn^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Mn$	$Mn^{2+}\|Mn$	-1,18
$Zn^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Zn$	$Zn^{2+}\|Zn$	-0,76
$Cr^{3+} + 3e^- \rightleftharpoons Cr$	$Cr^{3+}\|Cr$	-0,74
$S + 2e^- \rightleftharpoons S^{2-}$	$S\|S^{2-}$	-0,51
$2CO_2 + 2H^+ + 2e^- \rightleftharpoons H_2C_2O_4$	$CO_2\|H_2C_2O_4$	-0,49
$Fe^{+2} + 2e^- \rightleftharpoons Fe$	$Fe^{2+}\|Fe$	-0,44
$Cr^{3+} + e^- \rightleftharpoons Cr^{2+}$	$Cr^{3+}\|Cr^{2+}$	-0,40
$Ni^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Ni$	$Ni^{2+}\|Ni$	-0,25
$Sn^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Sn$	$Sn^{2+}\|Sn$	-0,14
$Pb^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Pb$	$Pb^{2+}\|Pb$	-0,13
$2H^+ + 2e^- \rightleftharpoons H_2$	$H^+\|H_2$	0,00
$CH_3CO_2H + 4H^+ + 2e^- \rightleftharpoons C_2H_5OH + H_2O$	$CH_3CO_2H\|C_2H_5OH$	+0,04
$Sn^{4+} + 2e^- \rightleftharpoons Sn^{2+}$	$Sn^{4+}\|Sn^{2+}$	+0,15

$Cu^{2+} + e^- \rightleftharpoons Cu^+$	$Cu^{2+}\|Cu^+$	+0,16
$Cu^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Cu$	$Cu^{2+}\|Cu$	+0,34
$Fe(CN)_6^{3-} + e^- \rightleftharpoons Fe(CN)_6^{4-}$	$Fe(CN)_6^{3-}\|Fe(CN)_6^{4-}$	+0,36
$Cu^+ + 2e^- \rightleftharpoons Cu$	$Cu^+\|Cu$	+0,52
$I_2 + e^- \rightleftharpoons 2I^-$	$I_2\|I^-$	+0,54
$H_3AsO_4 + 2H^+ + 2e^- \rightleftharpoons HAsO_2 + 2H_2O$	$H_3AsO_2\|HAsO_2$	+0,56
$MnO_4^- + e^- \rightleftharpoons MnO_4^{2-}$	$MnO_4^-\|MnO_4^{2-}$	+0,60
$O_2 + 2H^+ + 2e^- \rightleftharpoons 2H_2O_2$	$O_2\|H_2O$	+0,68
$Fe^{3+} + e^- \rightleftharpoons Fe^{2+}$	$Fe^{3+}\|Fe^{2+}$	+0,77
$Hg_2^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons 2Hg$	$Hg_2^{2+}\|Hg$	+0,79
$Ag^+ + e^- \rightleftharpoons Ag$	$Ag^+\|Ag$	+0,80
$2NO_3^- + 10H^+ + 8e^- \rightleftharpoons N_2O_4^+ + 2H_2O$	$NO_3^-\|N_2O_4$	+0,80
$NO_3^- + 10H^+ + 8e^- \rightleftharpoons NH_4^+ + 3H_2O$	NO_3^- / NH_4^-	+0,87
$2Hg^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Hg_3^{2+}$	$Hg^{2+}\|Hg_2^{2+}$	+0,92
$NO_3^- + 3H^+ + 2e^- \rightleftharpoons HNO_2 + H_2O$	$NO_3^-\|HNO_2$	+0,94
$HNO_2 + H^+ + e^- \rightleftharpoons NO + H_2O$	$HNO_2\|NO$	+0,99
$Br_2 + 2e^- \rightleftharpoons 2Br^-$	Br_2/Br^-	+1,06
$N_2O_4 + 2H^+ + 2e^- \rightleftharpoons 2HNO_2$	$N_2O_4\|HNO_2$	+1,07
$2IO_3^- + 12H^+ + 10e^- \rightleftharpoons I_2 + 6H_2O$	$IO_3^-\|I_2$	+1,19
$O_2 + 4H^+ + 2e^- \rightleftharpoons 2H_2O$	$O_2\|H_2O$	+1,23
$MnO_2 + 4H^+ + 2e^- \rightleftharpoons Mn^{+2} + 2H_2O$	$MnO_2\|Mn^{2+}$	+1,23
$HBrO + H^+ + 2e^- \rightleftharpoons 3Br^- + H_2O$	$HBrO\|Br^-$	+1,33
$Cr_2O_2^{2-} + 14H^+ + 6e^- \rightleftharpoons 2Cr^{3+} + 7H_2O$	$Cr_2O_7^{2-}\|Cr^{3+}$	+1,33
$Cl_2 + 2e^- \rightleftharpoons 2Cl^-$	$Cl_2\|Cl^-$	+1,36

$ClO_4^- + 8H^+ + 8e^- \rightleftharpoons Cl^- + 4H_2O$	$ClO_4^-\|Cl^-$	+1,39
$ClO_4^- + 6H^+ + 6e^- \rightleftharpoons Cl^- + 3H_2O$	$C\ell O_3^- / C\ell^-$	+1,45
$MnO_4^- + 8H^+ + 5e^- \rightleftharpoons Mn^{+2} + 4H_2O$	$MnO_4^-\|Mn^{2+}$	+1,51
$2BrO_3^- + 12H^+ + 10e^- \rightleftharpoons Br_2 + 6H_2O$	$BrO_3^-\|Br_2$	+1,52
$2ClOH + 2H^+ + 2e^- \rightleftharpoons Cl_2 + 2H_2O$	$ClOH\|Cl_2$	+1,59
$Ce^{4+} + e^- \rightleftharpoons Ce^{3+}$	$Ce^{4+}\|Ce^{3+}$	+1,61
$MnO_4^- + 4H^+ + 2e^- \rightleftharpoons MnO_2$	$MnO_4^-\|MnO_2$	+1,69
$ClO^- + 2H^+ + 2e^- \rightleftharpoons Cl^- + H_2O$	$ClO^-\|Cl^-$	+1,71
$H_2O_2 + 2H^+ + 2e^- \rightleftharpoons 2H_2O$	$H_2O_2\|H_2O$	+1,77
$Co^{3+} + e^- \rightleftharpoons Co^{2+}$	$Co^{3+}\|Co^{2+}$	+1,82
$S_2O_8^{2-} + 2e^- \rightleftharpoons 2SO_4^{2-}$	$S_2O_8^{2-}\|SO_4^{2-}$	+2,01
$O_3 + 2H^+ + 2e^- \rightleftharpoons O_2 + H_2O$	$O_3\|O_2$	+2,07
$F_2 + 2e^- \rightleftharpoons 2F^-$	$F_2\|F^-$	+2,87

لذلك فإن الجدول (6-1) يبين ترتيب سهولة تخلي العناصر عن الكتروناتها (تتناقص من الأعلى إلى الأسفل) وما يرافقها من كمونات قياسية والتي تعرف بالسلسلة الكهركيميائية، حيث أن المعدن الأعلى في هذه السلسلة يكون مرجعاً أقوى من المعدن الذي يقع تحته في هذه السلسلة، فمثلاً: معدن الصوديوم هو مرجع أقوى من معدن التوتياء، والنحاس في المحاليل المائية وبالتالي يستطيع إزاحتها من أملاحها، وكذلك معدن القصدير يزيح معدن النحاس ... وهكذا.

A Z Z مكتبة
قرطاسية، محاضرات كلية العلوم
طرطوس، جانب كلية السياحة
0931497960-0935078669

6 – 3 – 4 الكمون القياسي للخلية الكهركيميائية (القوة المحركة الكهربائية)

يتألف كل تفاعل أكسدة وإرجاع من نصفي تفاعلين أحدهما للأكسدة والآخر للإرجاع، فعندما يجري التفاعل في خلية غلفانية أو يتم عن طريق التحليل الكهربائي فإن كل نصف تفاعل يحدث على الإلكترود المناسب، ولهذا تسمى أنصاف التفاعلات

بالعمليات الإلكترونية أيضاً، وكما هو معروف فإن تفاعل الأكسدة والإرجاع الذي يجري في الخلية الغلفانية يوافق القوة المحركة الكهربائية E (القوة التي تتحرك بها الإلكترونات خلال الدارة الخارجية) لهذه الخلية. وبالنظر إلى تقسيم تفاعل الأكسدة-الإرجاع إلى نصفي تفاعل، فقد اتفق على التعبير عن القوة المحركة الكهربائية بالفرق بين قيمتين توافق كل منهما نصف التفاعل المعني. وتسمى هاتان القيمتان بكموني المسريين، ففي خلية من النحاس والتوتياء يقسم التفاعل الحاصل أثناء عملها والمعبر عنه بالمعادلة الآتية:

$$Zn + Cu^{2+} \longrightarrow Zn^{2+} + Cu$$

إلى نصفي تفاعلين هما:

$$Cu^{2+} + 2e^- \longrightarrow Cu \qquad (OX)$$
$$Zn \longrightarrow Zn^{2+} + 2e^- \qquad (Red)$$

وبالتالي فإن القوة المحركة الكهربائية E^0 لهذه الخلية تساوي إلى الفرق الحاصل بين كموني المسريين، أحدهما E^0_{OX} يوافق نصف التفاعل الأول والآخر E^0_{Red} يوافق نصف التفاعل الثاني:

$$E^0 = E^0_{OX} - E^0_{Red} = e^0_{Cu^{2+}/Cu} - e^0_{Zn^{2+}/Zn}$$

مثال (1): احسب الكمون القياسي e^0 (القوة المحركة الكهربائية) لخلية النحاس والتوتياء السابقة:

$$E^0 = e^0_{Cu^{2+}/Cu} - e^0_{Zn^{2+}/Zn}$$

وبالرجوع إلى جدول الكمونات القياسية نكتب:

$$E^0 = 0,34 - (-0,76) = 1,1 \text{ Volt}$$

6 – 3 – 5 الكمون العام للخلية الكهركيميائية (مراعاة التركيز)

يتعلق ميل التفاعل الكيميائي في الخلية الغلفانية (الكهركيميائية) أو ميل التفاعلين الحاصلين على مسريين هذه الخلية للحدوث على تراكيز المواد المتفاعلة بالإضافة إلى

طبيعة هذه المواد، فالقيم التي أوردناها سابقاً وكذلك التفاعلات التي بحثناها كانت مأخوذة في شروط قياسية، إذ كنا نبحث تأثير طبيعة المواد المتفاعلة على كمون الخلية بثبات تركيز هذه المواد الذي كان يؤخذ مساوياً إلى واحدة التركيز (1mol/L). تعطى كمياً علاقة التركيز بكمون المسرى الوحيد بمعادلة نرنست التي تكتب:

$$E = E_0 + \frac{0,059}{n}\log\frac{[OX]}{[Red]}$$

لنأخذ كمثال التفاعل الذي يجري على المسرى الوحيد:

$$H_2(g) \rightleftharpoons 2H^+ + 2e^-$$

تكتب معادلة نرنست لهذا التفاعل على الشكل:

$$E = E_0 + \frac{0,0591}{2}\lg\frac{[H^+]^2}{P_{H_2}}$$

حيث تم الاستعاضة عن تركيز الغاز H_2 بالضغط الجزئي له P_{H_2}. من المعلوم أن E_0 للمسرى السابق تساوي الصفر بالتعريف وهكذا:

$$E = 0 + \frac{0,0591}{2}\lg\frac{[H^+]^2}{P_{H_2}}$$

ففي شروط الإشباع يكون الضغط الجزئي للهيدروجين مساوياً (1 جو) وتكون فعالية (التركيز×عامل مناسب) شوارد الهيدروجين مساوية الواحد ولذلك تكون عبارة التوازن التي هي $[H^+]^2/P_{H_2}$ مساوية الواحد ولوغاريتم هذا المقدار يساوي الصفر ونستنتج أخيراً أن E=0. وكذلك نجد كمثال آخر أن تركيز شاردة الهيدروجين في الماء النقي يساوي 1.10^{-7} M وتكون الفعالية في هذه الدرجة من التمديد مساوية للتركيز. وهكذا لحساب كمون مسرى الهيدروجين في الماء النقي نكتب آخذين بعين الاعتبار أن $P_{H_2} = 1\,atm$:

$$E = 0 + 0,0296\log\frac{(1.10^{-7})}{1} = 0,41\ \text{Volts}$$

أما من أجل حساب القوة المحركة لخلية بمسريين بمراعاة التركيز فيمكننا الوصول إلى ذلك بطريقتين:

الأولى: حساب كمون كل من المسريين بشكل مستقل بالطريقة التي حسبنا بها مسرى الهيدروجين ثم تطبيق قانون فرق الكمون:

$$E = E_{OX} - E_{Red}$$

الثانية: التطبيق المباشر لمعادلة نرنست مع الأخذ بعين الاعتبار أن:

$$E^0 = E^0_{OX} - E^0_{Red}$$

إذ يمثل [OX] تركيز الشكل المؤكسد على أحد المسريين، و [Red] تركيز الشكل المرجَع على المسرى الآخر.

مثال (2): احسب كمون الخلية الغلفانية الممثلة بالتفاعل:

$$Zn + Cu^{2+} \rightleftharpoons Zn^{2+} + Cu$$

مع العلم أن: $[Zn^{2+}] = 1\,M$، و $[Cu^{2+}] = 0,001\,M$، و $e^0_{Zn/Zn^{2+}} = -0,76$،

$e^0_{Cu^{2+}/Cu} = 0,34$.

الحل: الطريقة الأولى: نحسب كمون كل مسرى على حدة: حسب المعادلة الواردة أعلاه تكون معادلة المسرى الأول والثاني:

$$Zn \longrightarrow Zn^{2+} + 2e^- \qquad (Red)$$
$$Cu^{2+} + 2e^- \longrightarrow Cu \qquad (OX)$$

$$E_{OX} = e^0_{OX} + \frac{0,059}{n}\log\frac{[OX]}{[Red]} = e^0_{Cu^{2+}/Cu} + \frac{0,059}{2}\lg\frac{[Cu^{2+}]}{[Cu]}$$

$$= 0,34 + \frac{0,059}{2}\lg 0,001 = 0,252$$

$$E_{Red} = e^0_{Zn/Zn^{2+}} + \frac{0,059}{2}\lg 1 = -0,76$$

مكتبة A 2 Z
قرطاسية . محاضرات كلية العلوم
طرطوس - جانب كلية السياحة
0931497960-0935078669

وبالتعويض في علاقة كمون الخلية نجد:

$$E = E_{OX} - E_{Red} = 0,252 - (-0,76) = +1,1012\ Volt$$

الطريقة الثانية:

$$E = E^0 + \frac{0,059}{n}\log\frac{[OX]}{[Red]}$$
$$= e^0_{OX} + \frac{0,059}{2}\lg[Cu^{2+}] - \left(e^0_{Red} + \frac{0,059}{n}\lg[Zn^{2+}]\right)$$
$$= e^0_{OX} - e^0_{Red} + \frac{0,059}{n}\lg\frac{[Cu^{2+}]}{[Zn^{2+}]}$$
$$= [(0,34) - (-0,76)] + \frac{0,059}{2}\lg\frac{10^{-3}}{1} = 1,1012\ \text{Volts}$$

مثال (3): احسب نسبة تركيز أيونات التوتياء إلى أيونات النحاس في حالة اتزان التفاعل الآتي:

$$Zn + Cu^{2+} \rightleftharpoons Zn^{2+} + Cu$$

مع العلم أن جهد التوتياء القياسي 0,76- فولت وجهد النحاس القياسي 0,34+ فولت.

الحل: من أجل إلكترود التوتياء نكتب:

$$E_{Zn} = E_0 + \frac{0,059}{2}\log[Zn^{2+}] = -0,76 + 0,0295\,[Zn^{2+}]$$

ومن أجل قطب النحاس:

$$E_{Cu} = E_0 + \frac{0,059}{2}\log[Cu^{2+}] = 0,34 + 0,0295\,[Cu^{2+}]$$

وفي حالة الاتزان يكون جهد قطب النحاس يساوي جهد قطب التوتياء أي: $E_{Cu} = E_{Zn}$ ومنها:

$$-0,76 + 0,0295\log[Zn^{2+}] = 0,34 + 0,0295\log[Cu^{2+}]$$

أو:

$$\log\frac{[Zn^{2+}]}{[Cu^{2+}]} = \frac{1,10}{0,0295} = 37,3$$

أو بحساب مقلوب اللوغاريتم ينتج:

$$\frac{[Zn^{2+}]}{[Cu^{2+}]} = 2.10^{37}$$

أي أنه في حالة الاتزان تصبح نسبة تركيز أيونات التوتياء إلى تركيز أيونات النحاس تساوي 2.10^{37} وبتعبير آخر فإن مقدار أيونات التوتياء تزيد على مقدار أيونات النحاس بـ 2.10^{37} مرة. وبصورة عملية يدلنا ذلك أنه لدى إضافة فلز التوتياء إلى محلول يحوي أيونات النحاس فإن التفاعل يقف عندما تصبح نسبة تركيز أيونات التوتياء الحاصلة إلى تركيز أيونات النحاس المتبقية في المحلول تساوي 2.10^{37} أي بمكننا عملياً إهمال هذه القيمة واعتبار أن التوتياء حلت تماماً مكان النحاس وطردته من المحلول باختزاله إلى فلز النحاس.

6 – 4 تحديد اتجاه تفاعلات الأكسدة والإرجاع

ترتبط القوة المحركة الكهربائية للخلية الكهركيميائية بالانتالبية الحرة لتابع جيبس بالعلاقة الآتية:

$$\Delta G = -nFE$$

حيث:

ΔG: الانتالبية الحرة.

n: عدد الالكترونات المتبادلة في تفاعل الأكسدة والإرجاع.

F: ثابت فاراداي.

يمكن بواسطة تحديد إشارة قيمة الطاقة الحرة –كما هو معلوم في الترموديناميك– معرفة اتجاه جريان التفاعل في الخلية الكهركيميائية، فإذا كانت إشارة قيمة تغير الطاقة الحرة سالبة $(\Delta G < 0)$، فإن التفاعل يجري تلقائياً بالاتجاه المكتوب

أي من اليسار إلى اليمين، أما إذا كانت هذه الإشارة موجبة ($\Delta G > 0$)، فإن التفاعل يجري بعكس ما هو مفترض أي من اليمين إلى اليسار.

بناءً على ما تقدم يمكن القول: إذا كانت إشارة القوة المحركة الكهربائية في خلية غلفانية موجبة فإن إشارة الطاقة الحرة ستكون سالبة وفقاً للمعادلة أعلاه، وبالتالي فإن التفاعل المباشر هو الممكن بشكل تلقائي. أما إذا كانت القوة المحركة الكهربائية سالبة ($E<0$) فإن تغير الطاقة الحرة يكون موجباً ($\Delta G > 0$) وبالتالي فإن التفاعل التلقائي هو التفاعل العكسي (غير المباشر).

6 – 4 – 1 تحديد اتجاه التفاعل بالاستناد إلى الكمونات القياسية

نلجأ عادةً إلى الكمونات القياسية في تحديد اتجاه التفاعل عندما يكون الفارق بين الجهود الالكترودية القياسية للمؤكسد والمرجع كبيراً، حيث يتحدد اتجاه التفاعل يتحدد عملياً بهذا الفارق. فعلى سبيل المثال، تطرد التوتياء ($e^0 = -0,76\,V$) النحاس ($e^0 = +0,34\,V$) من محلوله المائي مهما كان تركيز هذا المحلول، أي لن تؤثر التراكيز على اتجاه التفاعل ويمكن التأكد من ذلك من خلال المثال الآتي.

في خلية النحاس–توتياء حيث يجري التفاعل التلقائي الآتي:

$$Zn + Cu^{2+} \longrightarrow Zn^{2+} + Cu$$

حيث يكون التوتياء هو المرجع وشوارد النحاس هي المؤكسدة، فإن تغير التراكيز في المحلول لن يغير من اتجاه التفاعل، لأنه حتى يتغير اتجاه التفاعل يجب أن تمر الخلية بمرحلة توازن يكون فيها كمونا المسريين متساويين:

$$E_{Cu^{2+}/Cu} = E_{Zn^{2+}/Zn}$$

وكما رأينا سابقاً فإن هذا يتحقق عندما يصبح:

$$\frac{[Zn^{2+}]}{[Cu^{2+}]} \approx 10^{37}$$

أي يجب أن يزداد تركيز شوارد التوتياء إلى المقدار 10^{37} بالنسبة لتركيز شوارد النحاس وهذا أمر غير عملي. لذا فإن هذا التفاعل يبقى ممكناً في الاتجاه المباشر حتى نهاية التفاعل.

مثال (4): هل التفاعل الآتي ممكن الحدوث في الاتجاه المشار إليه:

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

مع العلم أن: $e^0_{Sn^{4+}/Sn^{2+}} = 0,15$; $e^0_{Fe^{3+}/Fe^{2+}} = 0,77$.

الحل: حسب المعادلة المذكورة أعلاه يكون لدينا:

$$Sn^{4+} + 2e^- \longrightarrow Sn^{2+} \qquad (OX)$$
$$Fe^{2+} \longrightarrow Fe^{3+} + 1e^- \qquad (Red)$$

نحسب القوة المحركة الكهربائية E بالاستناد إلى الكمونات القياسية:

$$E^0 = e^0_{OX} - e^0_{Red} = 0,15 - 0,77 = -0,62\ \text{Volt}$$

باعتبار E سالبة فإن $\Delta G > 0$ وبالتالي فإن التفاعل المباشر غير ممكن أي غير تلقائي، كما أن فرق الكمون يساوي إلى /0,62/ وهو مقدار عالٍ نسبياً فإن التركيز لن يؤثر على اتجاه التفاعل.

6 – 4 – 2 تحديد اتجاه التفاعل بالاستناد إلى كمون المساري العام

إذا تقاربت قيم e^0 للمؤكسد والمرجع فإن التركيز يؤثر على اتجاه التفاعل، ولمعرفة اتجاه التفاعل يجب حساب كمون مسرى المؤكسد والمرجع.

مثال (5): حدد اتجاه التفاعل الآتي وذلك بمراعاة التراكيز الواردة أدناه:

$$Hg^{2+} + 2Fe^{2+} \longrightarrow Hg + 2Fe^{3+}$$

يحدد اتجاه التفاعل بعد معرفة تركيز الشوارد في المحلول، فمن أجل التراكيز الآتية:

$[Fe^{3+}] = 10^{-4}$ mol/L، و $[Hg^{2+}] = [Fe^{2+}] = 10^{-1}$ mol/L

نطبق علاقة نرنست لحساب كمون المساري لهذا التفاعل:

$$e_{Hg^{2+}/Hg} = 0,789 + \frac{0,059}{2}\lg[Hg^{2+}] = 0,67\ V$$

$$e_{Fe^{3+}/Fe^{2+}} = 0.770 + \frac{0,059}{1}\lg\frac{[Fe^{3+}]}{[Fe^{2+}]} = 0,59\ V$$

إذاً:

$$e = e_{Ox} - e_{Rea} = 0,67 - 0,59 = +0,15\ V$$

أي أن $E > 0 \Rightarrow \Delta G < 0$ ، إذاً فالتفاعل المباشر هو الممكن، والشاردة Hg^{2+} تؤدي دور المؤكسد لـ Fe^{2+}.

نعيد نفس مناقشة التفاعل السابق نفسه ولكن من أجل التراكيز:

$$[Fe^{3+}] = 10^{1}\ mol/L \quad و \quad [Hg^{2+}] = [Fe^{2+}] = 10^{-2}\ mol/L$$

فنحصل على النتيجة: $e_{Hg^{2+}/Hg} = 0,67\ V$ و $e_{Fe^{3+}/Fe^{2+}} = 0,95\ V$، فيكون:

$$e = e_{OX} - e_{Red} = 0,67 - 0,95 = -0,28\ V$$

إذاً $E < 0 \Rightarrow \Delta G > 0$ ، فالتفاعل العكسي هو الممكن و Fe^{3+} هو الذي يؤكسد الزئبق.

6 – 5 تطبيقات عمليات الأكسدة والإرجاع

تتركز تطبيقات تفاعلات الأكسدة والإرجاع في اتجاهين أساسيين: الاتجاه الأول وهو الاستغلال للتفاعل التلقائي بين المساري لتوليد التيار الكهربائي وتحويله إلى أشكال أخرى من الطاقة أما الثاني فهو الاتجاه المعاكس للأول أي استخدام التيار الكهربائي لإحداث التفاعل العكسي وبالتالي تخزين هذا التيار أو إجراء عمليات تحليل كهربائي كمواد كيميائية بقصد استخلاصها أو تنقيتها.

6 – 5 – 1 المدخرة الرصاصية

هناك نوع من الخليات نسميه بالمدخرات (Batteries) يمكننا فيه إعادة المواد إلى حالتها الأولى بعد انتهاء الكهرباء الناتجة عنها وذلك بتطبيق جهد كهربائي خارجي

بين قطبي المدخرة لكي نعكس تفاعل الأكسدة والاختزال وإعادة المواد إلى حالتها الأصلية، كما هو الحال في المدخرات الرصاصية.

في هذا النوع من المدخرات يتكون الإلكتروليت من مزيج من الماء وحمض الكبريت حيث تكون كثافته:

	الكثافة عند 15 °م
عند الشحن:	1,26-1,21
وفي نهاية الشحن:	1,28-1,22

أما الأقطاب فهي عبارة عن صفائح شبكية من خليطة رصاصية، تملأ مساحات الأولى فلز الرصاص الأسفنجي (المهبط) بينما اللوحة الأخرى تكون مغطاة بثاني أوكسيد الرصاص PbO_2 التي تشكل المصعد. والتفاعلات التي تجري في المدخرة تفرغ هي:

المهبط: $$Pb + SO_4^{2-} \longrightarrow PbSO_4 \downarrow + 2e^-$$

المصعد: $$PbO_2 + SO_4^{2-} + 4H^+ + 2e^- \longrightarrow PbSO_4 \downarrow + 2H_2O$$

فنجد أن كبريتات الرصاص غير الذائبة تتكون على كل من المهبط والمصعد، وبذلك فإن حمض الكبريت ينقص من الإلكتروليت وينتج عنه نقصان في كثافة الإلكتروليت (إلى $1,05\ g/Cm^3$)، ويمكننا شحن هذه الخلية بتطبيق جهد كهربائي بين قطبيها فتتعكس التفاعلات السابقة.

المصعد:

$$Pb^{II}SO_4 + SO_4^{-2} + 2HO_4^{2-} \xrightarrow{2H_2O} Pb^{IV}O_2 + 2H_2SO_4 + 2e^-$$

المهبط:

$$Pb^{II}SO_4 + 2H^+ + e^- \longrightarrow Pb^0 + H_2SO_4$$

أي أنه في عملية شحن المدخرة يزول الماء ويظهر حمض الكبريت فيصبح الإلكتروليت أشد تركيزاً. ونستطيع أن نكتب تفاعلات الخلية بالصورة الآتية:

$$\underset{+}{PbO_2} + 2H_2SO_4\ aq. + \underset{-}{Pb} \quad \underset{\text{الشحن}}{\overset{\longrightarrow}{\longleftarrow}} \quad \underset{+}{PbSO_4} + \underset{-}{PbSO_4} + 2H_2O + aq.$$

الضلب الموجب الضلب السالب

6 – 5 – 2 التحليل الكهربائي

إذا وصلنا قطبين بقطبي مولد كهربائي، فإن أحدهما يشحن بشحنة موجبة ويشحن الآخر بشحنة سالبة، فإذا ما غمس هذا القطبان بمحلول كهرليتي، فإن الشوارد الموجودة في المحلول تتحرك نحوهما باتجاهين متعاكسين، وعندما تصل الشوارد الموجبة إلى القطب السالب تأخذ منه الالكترونات، وتعدل شحنتها متحولة إلى ذرات معتدلة. وكذلك الشوارد السالبة عندما تصل إلى القطب الموجب تعطيه الكتروناتها الزائدة لديها متحولة إلى ذرات معتدلة أو جذور. وهكذا فإن الالكترونات تمر باستمرار من القطب السالب إلى الشوارد في المحلول ومن الشوارد إلى القطب الموجب مكملة طريقها عبر الأسلاك التي تصل قطبي المولد الكهربائي إلى القطب السالب وبذلك تكتمل الدارة.

لكن الحركة الحقيقية للتيار في المحلول ليست حركة الالكترونات وإنما هي حركة الشوارد الموجبة والسالبة. وبهذا نرى أن التيار الكهربائي في المعدن يتكون من سريان الالكترونات بينما يتكون في المحلول الكهرليتي من سريان الشوارد. وعندما ينتقل التيار الكهربائي من الموصل المعدني إلى الكهرليت. يرافق ذلك حدوث تفاعلات كيميائية. ومن المحتمل حدوث تفاعلات ثانوية عند الأقطاب. وبناءً على ذلك يمكن أن نعرف التحلل الكهربائي، بأنه عملية تحدث أثناؤها تفاعلات كيميائية بسبب مرور التيار الكهربائي، وتعتمد هذه التفاعلات ونوعية نواتجها على الكهرليت والمذيب وعلى المادة المصنوعة منها الأقطاب.

والآن لندرس التحلل الكهربائي لمحلول كلور الزنك في الماء كمثال على عملية التحلل الكهربائي ولإنجاز ذلك، يؤخذ وعاء ويوضع فيه محلول كلور الزنك في الماء ويغمس في هذا المحلول قطبان من البلاتين (أقطاب خاملة). فعندما يمر التيار الكهربائي في المحلول تتحرك شوارد الزنك نحو القطب السالب وتتحرك شوارد الكلور نحو القطب الموجب، والشوارد التي تصل إلى الأقطاب تعدل شحنتها وتتحول

إلى ذرات معتدلة، فكل شاردة زنك Zn^{++} تصل إلى القطب السالب تلتقط إلكترونين وتتحول إلى ذرة زنك معتدلة:

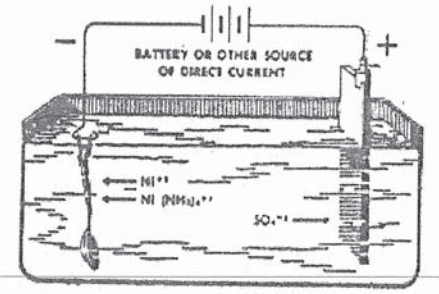
$$Zn^{++} + 2e^- \longrightarrow Zn$$

وكذلك تفقد شاردة الكلور $C\ell^-$ إلكترونها الوحيد عندما تصل إلى القطب الموجب متحولة إلى ذرة معتدلة. إلا أن ذرة الكلور الناتجة غير ثابتة، لذلك تتحد مع ذرة أخرى من الكلور مكونة جزيئاً من الكلور ينطلق على شكل غاز عند هذا القطب:

$$2Cl^- \longrightarrow Cl_2 + 2e^-$$

أولا – التطبيقات العملية للتحلل الكهربائي:

يستخدم التحلل الكهربائي في مجالات عملية كثيرة ومهمة كتحضير الهيدروجين والكلور واستخلاص المعادن مثل الألمنيوم والمغنزيوم من مركباتها، وكذلك يستخدم في تنقية المعادن من الشوائب خاصةً معدن النحاس. وفي هذه الحالة يجعل المعدن المراد تنقيته كمصعد. وأثناء عملية التحلل الكهربائي ينتقل المعدن ويترسب بشكل نقي جداً على المهبط. كما يستخدم في طلاء المعادن والأدوات بطبقة معدنية وذلك بقصد تغيير شكلها الخارجي أو حمايتها من الصدأ والمعادن المستخدمة لهذه الغاية كثيرة مثل النحاس والكروم والكادميوم والنيكل وعندما يستخدم النيكل تجعل صفيحة من هذا المعدن كمصعد وتجعل الأداة المراد طليها كمهبط، ويكون المحلول الكهرليتي عبارة عن كبريتات النيكل شكل (6-3).



مكتبة A 2 Z
قرطاسية . محاضرات كلية العلوم
طرطوس . جانب كلية السياحة
0931497960-0935078669

الشكل (6–3): الطلي الكهربائي بالنيكل.

فعندما يمر التيار الكهربائي في خلية التحلل هذه تنحل صفيحة النيكل، وينتقل النيكل إلى المهبط الذي هو الأداة ويغطيها بطبقة من معدن النيكل الذي يتميز بخواص ميكانيكية جيدة كما أنه يبدي مقاومة مقبولة للحموض والماء.

ثانيا – تآكل المعادن:

يعرف التآكل بأنه عملية تخريب المواد بدءاً من سطحها الخارجي وحتى التخريب الكامل، وذلك تحت تأثير عوامل من الوسط المحيط. وسنقتصر في هذا المجال على تآكل المعادن ومسبباته.

يعتبر تآكل المعادن عملية كيميائية أو كهركيميائية تؤثر تدريجياً على سطح المعدن، نتيجة للتفاعلات التي تجري بين ذرات عناصرها والعوامل الخارجية. يحدث تآكل المعادن –لاسيما الكهركيميائي– بعد أن تتشكل كمية هائلة من الخلايا الغلفانية بين ذرات المعدن والمحاليل الملامسة له.

A. التآكل المعدني الكهركيميائي:

يعرف التآكل الكهركيميائي بأنه عملية تخريب المعدن في المحاليل الكهرليتية، ويعد هذا النوع من التآكل الأكثر انتشاراً، ويشكل المحلول الكهرليتي مع سطح المعدن خلية غلفانية يتولد ضمنها تيار كهربائي محولاً سطح المعدن إلى قطب سالب مما يؤدي إلى انحلاله وتآكله.

تتشكل الخلية الغلفانية التي أحد قطبيها المعدن بطرق مختلفة. فقد تتشكل عن طريق غمس المعدن في الأوساط الكهرليتية السائلة مثل مياه الأنهار والبحار حيث نحصل على خلية غلفانية نموذجية. وقد يكون القطب الآخر في الخلية عبارة عن قطرات ماء تحوي أوكسجيناً منحلاً يتم امتزازها على سطح المعدن من الهواء، يسمى التآكل الناتج عن هذه الحالة بالتآكل الجوي لتمييزه عن التآكل الكهرليتي الذي يحدث في الأوساط الكهرليتية. أما التآكل الترابي فهو ذاك الذي يحدث نتيجة انغماس المعدن في التربة التي تحوي محلولاً كهرليتياً وأوكسيجيناً منحلاً حيث يحدث كلا النوعين السابقين من التآكل.

تعتبر آلية التفاعل الكهركيميائي، المؤدية إلى عملية التآكل، وبالتالي في تخريب المعدن، وإنها تجري حسب المرحلتين الآتيتين:

1– مرحلة التفاعل المصعدي، التي تجري تلقائياً: يتم في هذه المرحلة انتقال الشوارد والمعدن من سطح المعدن إلى المحلول الكهرليتي، بعد أن يعطي إلكترونين، ويبقى هذان الإلكترونان على سطح المعدن يمكن تمثيل ذلك بالتفاعل الآتي:

$$Me - 2e^- \longrightarrow Me^{2+}$$

2– مرحلة التفاعل المهبطي، التي تجري تلقائياً: يتم في هذه المرحلة التقاط للإلكترونين اللذين بقيا على سطح المعدن، من قبل الأوكسجين المنحل في الماء أو الموجود في الوسط المحيط، الممثل بالتفاعل الآتي:

$$H_2O + \tfrac{1}{2}O_2 + 2e^- \longrightarrow 2OH^-$$

يمكن التعبير عن التخريب الحاصل على الخلية الكهركيميائية المخربة، من خلال جمع المرحلتين السابقتين، والذي يعبر عنه بالتفاعل الكلي الآتي:

$$Me + H_2O + \tfrac{1}{2}O_2 \longrightarrow Me^{2+} + 2OH^-$$

يمكن توضح عملية التآكل الكهركيميائي، من خلال المثال الآتي، الذي يجري بين الحديد والنحاس الموجودين في محلول مائي تجري في عملية التآكل التفاعلات الآتية:

1. يتم التفاعل الآتي على سطح الحديد، وهو تفاعل أكسدة:

$$Fe - 2e^- \longrightarrow Fe^{2+}$$

2. يتم أيضاً وبنفس الوقت التفاعل الآتي على سطح النحاس، وهو تفاعل إرجاع:

$$H_2O + \tfrac{1}{2}O_2 + 2e^- \longrightarrow 2OH^-$$

يلاحظ من هذين التفاعلين، أن عملية انحلال الحديد المتشكلة في تفاعل الأكسدة، تؤمن الالكترونات اللازمة لحدوث تفاعل الإرجاع الذي يجري على سطح النحاس، إلى أن تذوب قطعة الحديد كلياً وتتآكل.

مثال تطبيقي (1): ناقش تآكل معدن النيكل في الحالات الآتية:

1– في وسط حمضي قياسي ($[H^+] = 1\ mol/L$).

2- في وسط معتدل كالماء ($[H^+]=10^{-7}$ mol/L).

3- في وسط قلوي ($[H^+]=10^{-10}$ mol/L).

مع العلم أن $e^0_{Ni/Ni^{2+}}=-0,25$ V.

الحل: 1- يمكن كتابة معادلة تآكل النيكل في الأوساط المائية كما يلي:

$$Ni+2H^+ \longrightarrow Ni^{2+}+H_2$$

فإذا افترضنا أن المعادلة تسير باتجاه التآكل أي من اليسار إلى اليمين، أمكننا كتابة معادلة القوة المحركة الكهربائية للخلية المتشكلة كما يلي:

$$E=e_{OX}-e_{Red}=e_{H_2/H^+}-e_{Ni/Ni^{2+}}$$

وسنعتبر أن كمون مسرى النيكل ثابت ويساوي إلى الكمون القياسي e^0، لذلك فإن قيمة القوة المحركة E ستتعلق بتغيرات مسرى الهيدروجين الذي معادلته:

$$e_{H_2/H^+}=e^0_{H_2/H^+}+\frac{0,059}{2}\log[H^+]^2\,H^+$$

وذلك باعتبار أن تفاعل مسرى الهيدروجين هو $2H^++2e^- \rightarrow H_2$، إذن بالنسبة للحالة الأولى (وسط حمضي $[H^+]=1$ M) تصبح المعادلة أعلاه:

$$e_{H_2/H^+}=0+\frac{0,059}{2}\log(1)^2=0$$

وبالتالي فإن E تساوي إلى:

$$E=0-(-0,25)=+0,25\ \text{V}$$

إذن $E>0$ ومنه $\Delta G<0$، وعليه فالتفاعل المفترض ممكن تلقائياً، وسيتآكل النيكل في هذا الوسط.

2- بالنسبة للحالة الثانية (وسط معتدل) نحسب كمون مسرى الهيدروجين في هذا الوسط انطلاقاً من معادلة هذا المسرى الواردة أعلاه:

$$e_{H_2/H^+}=0+\frac{0,059}{2}\log(10^{-7})^2=-0,413\ \text{V}$$

نحسب القوة المحركة الكهربائية E:

$$E=e_{OX}-e_{Red}=-0,413-(-0,25)=-0,163\ \text{V}$$

إذن $E<0$ ومنه $\Delta G>0$ وعليه فالتفاعل المفترض غير ممكن تلقائياً أي أن النيكل لا يتآكل في الوسط المائي المعتدل.

3- بالنسبة للحالة الثالثة (وسط قلوي) وقياساً لما ورد أعلاه نكتب:

$$e_{H_2/H^+}=0+\frac{0,059}{2}\log(10^{-10})^2=-0,59\ \text{V}$$

وبالتالي فإن:

$$E=e_{OX}-e_{Red}=-0,59-(-0,25)=-0,34\ \text{V}$$

إذن $E<0$ ومنه $\Delta G>0$ وعليه فالتفاعل المفترض غير ممكن تلقائياً أي أن النيكل لا يتآكل في الأوساط القلوية.

مثال تطبيقي (2): تآكل الحديد في الأوساط المختلفة:

أ- تفاعل معدن الحديد في وسط حمضي: تتم أكسدة معدن الحديد وفق التفاعل النصفي الآتي:

$$Fe \longrightarrow Fe^{2+}+2e^- \qquad E^0=-0,44\ \text{V}$$

أما التفاعل النصفي لعملية الإرجاع فيتم كالآتي:

$$2H^++\tfrac{1}{2}O_2+2e^- \longrightarrow H_2O \qquad E^0=1,23\ \text{V}$$

فيكون تفاعل الخلية الكلي لتآكل الحديد هو:

$$Fe+2H^++\tfrac{1}{2}O_2 \longrightarrow Fe^{2+}+H_2O$$

ويكون فرق الكمون لهذه الخلية:

$$E^0=E^0_{OX}-E^0_{Red}=1,23-(-0,44)=1,67\ \text{V}$$

تكون إشارة قيمة فرق الكمون لهذه الخلية موجبة، وهذا يعني أن التفاعل يجري من اليسار إلى اليمين تلقائياً، إلى أن تتشرد كل ذرات الحديد، وتذوب قطعة الحديد نهائياً.

ب- تآكل معدن الحديد في وسط قلوي: تتم أكسدة الحديد وفق التفاعل النصفي الآتي:

$$Fe \longrightarrow Fe^{2+} + 2e^- \qquad E^0 = -0,44\,V$$

أما التفاعل النصفي لعملية الإرجاع هو:

$$H_2O + \tfrac{1}{2}O_2 + 2e^- \longrightarrow 2OH^- \qquad E^0 = 0,40\ V$$

فيكون تفاعل الخلية الكلي لتآكل الحديد في الوسط القلوي هو:

$$Fe + H_2O + \tfrac{1}{2}O_2 \longrightarrow Fe^{2+} + 2OH^-$$

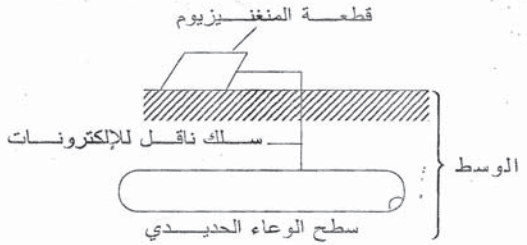
أما فرق الكمون لهذه الخلية يكون:

$$E^0 = E^0_{Ox} - E^0_{Red} = 0,40 - (-0,44) = 0,84\ V$$

تكون إشارة قيمة فرق الكمون لهذه الخلية موجبة، وهذا يعني، أن التفاعل يجري من اليسار إلى اليمين تلقائياً، إلى أن تتحرر جميع الالكترونات الموجودة في معدن الحديد، وينحل هذا المعدن بشكل نهائي.

B. حماية المعدن من التآكل:

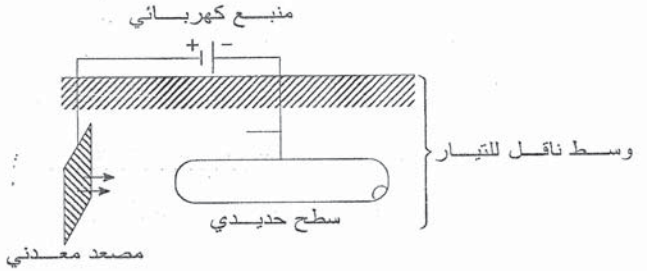
1- الوقاية المصعدية-الأنودية: تعتمد هذه الطريقة على تحويل المعدن من حالة فعالة إلى حالة غير فعالة، على حساب تغير الكمون من خلال الاستقطاب المصعدي من مصدر خارجي للتيار. ويتم ذلك بواسطة وصل سطح المعدن في الجهاز، المعرض للتآكل، عن طريق سلك، مع معدن آخر قطعة أكبر سلبية من كمون معدن الجهاز. تعتبر عملية وصل الحديد مع المغنزيوم، مثالاً عن الوقاية المصعدية، ومعلوم أن الكمون القياسي للمغنزيوم يبلغ $E^0 = -2,63\ V$، بينما يبلغ الكمون القياسي للحديد $E^0 = -2,44\ V$، معنى هذا أنه عند وصل المغنزيوم مع الحديد بواسطة سلك ناقل، فإن قطعة المغنزيوم تعطي الالكترونات إلى قطعة الحديد، مؤدياً ذلك إلى تآكل قطعة المغنزيوم، التي لعبت دور الضحية لحساب قطعة الحديد. وتمثل هذه العملية للوقاية المصعدية بالشكل (6-4) الآتي:



الشكل (6-4): مخطط توضيحي للوقاية المصعدية.

لذلك تعرف عملية تغير كمون المعدن المراد حمايته عن طريق إعطائه كمية من الالكترونات بواسطة معدن آخر (الصفيحة) بالوقاية المصعدية، هذه الوقاية هي تآكل معدني آخر، التي تؤمن التفاعلات اللازمة لإرجاع الأوكسجين دون أن يضطر معدن الجهاز للانتقال إلى الحالة الشاردية وإعطاء الكتروناته. تستعمل هذه الطريقة في الحالات التي يكون فيها العامل الاقتصادي مشجعاً ومحبذاً، إلى جانب عامل أهمية المحافظة على سطح المعدن الحديدي، إذ يمكن استبدال قطعة المغنزيوم المتآكلة بين فترة وأخرى وبسهولة -راجع المثال السابق، في سبيل المحافظة على الجهاز المعدني الحديدي. وعلى الرغم من ذلك، يعتبر لهذه الطريقة سلبيات، يمكن إهمالها نظراً لإمكانيات استعمالها لمدة طويلة حتى ولو كان الحديد ذا خلائط ضعيفة، وبدون طلاء.

2- الوقاية المهبطية - الكاتودية: تعتمد هذه الطريقة على تحويل المعدن من حالة فعالة إلى حالة غير فعالة، على حساب تغير الكمون من خلال الاستقطاب المهبطي من مصدر خارجي للتيار الكهربائي، ويتم ذلك بواسطة وصل القطب الموجب للمولد الكهربائي، إلى مصعد معدني عبر سلك ناقل حيث يمر التيار وينتقل من منبعه، عبر الوسط المؤثر المغمور فيه الجهاز المعدني، إلى سطح هذا الجهاز، الذي يستقطب ويمرر بعد ذلك التيار فيه، وينتقل خلال سلك ناقل آخر إلى القطب السالب للمنبع الكهربائي. وتمثل هذه العملية للوقاية المهبطية بالشكل (6-5) الآتي:



الشكل (6-5): مخطط توضيحي للوقاية المهبطية.

لذلك تعرف عملية تغير كمون الجهاز المعدني، بواسطة إعطائه كمية من الالكترونات، عن طريق منبع تيار كهربائي، التي تؤمن التفاعلات اللازمة لإرجاع الأوكسجين، دون أن يضطر معدن الجهاز للانتقال إلى الحالة الشاردية وإعطاء الكتروناته بالوقاية المهبطية. تستعمل هذه الطريقة عندما يكون الجهاز المعدني مغموساً في وسط ناقل للتيار الكهربائي، إذ يمكن أن يمر هذا التيار من خلاله.

تمرين (1): احسب جهد القطب (أو كمون التفاعل النصفي) لكل قطب في الدرجة:

آ- صفيحة حديد مغطسة في محلول كبريتات الحديدي بتركيز 5.10^{-3} mol/L.

ب- صفيحة فضة مغطسة في محلول نترات الفضة بتركيز 10^{-3} mol/L.

ج- صفيحة بلاتين مغطسة في محلول يحوي 0.1 mol/L كبريتات حديدي و 10^{-3} mol/L كبريتات حديد.

د- صفيحة بلاتين المغطاة بأسود البلاتين والتي ينفذ عليها غاز الكلور تحت ضغط 5 جو ومغطسة في محلول حمض كلور الماء 0,5 عياري.

الإجابة: آ- يحدث في هذه الحالة التفاعل النصفي الآتي:

$$Fe \rightleftharpoons 2e^- + Fe^{2+} \qquad E_0 = -0,44 \text{ Volt}$$

وبتطبيق علاقة نرنست نجد:

$$E = -0,44 + \frac{0,06}{2}\log[Fe^{2+}] = -0,44 + 0,03\log(5.10^{-3}) = -0,509 \text{ Volt}$$

ب- يحدث في هذه الحالة التفاعل النصفي الآتي:

$$Ag \rightleftharpoons e^- + Ag^+ \qquad E_0 = 0,80 \text{ Volt}$$

وبتطبيق علاقة نرنست نجد:

$$E = 0,80 + 0,06\log[Ag^+] = 0,80 - 0,06.3 = 0,62 \text{ Volt}$$

ج- يحصل في هذه الحالة التفاعل النصفي الآتي:

$$Fe^{2+} \rightleftharpoons e^- + Fe^{3+} \qquad E_0 = 0,77 \text{ Volt}$$

وبتطبيق علاقة نرنست نجد:

$$E = 0,77 + 0,06\log\frac{[Fe^{+3}]}{[Fe^{+2}]}$$

نحسب تركيز أيونات الحديد وأيونات الحديدي: بحسب التفاعل الآتي:

$$FeSO_4 \longrightarrow Fe^{2+} + SO_4^{2-}$$

نجد أن $[Fe^{2+}] = 0,1$ Ion-g/l. أما حسب التفاعل:

$$Fe_2(SO_4)_3 \longrightarrow 2Fe^{+3} + 3SO_4^{2-}$$

فنجد أن $[Fe^{3+}] = 2.10^{-3}$ Ion-g/l، وبالتعويض في علاقة نرنست السابقة نحصل على النتيجة الآتية:

$$E = 0,77 + 0,06\log\frac{2.10^{-3}}{10^{-1}} = 0,77 . 0,06\log 2.10^{-2} = 0,668 \text{ Volt}$$

د- من أجل هذه الحالة لدينا:

$$2Cl^- \rightleftharpoons 2e^- + Cl_2 \qquad E_0 = 1,36 \text{ Volt}$$

وبتطبيق علاقة نرنست نحصل على النتيجة الآتية:

$$E = 1,36 + \frac{0,06}{2}\log\frac{P_{Cl_2}}{[Cl^-]^2} = 1,36 + 0,03\log\frac{5}{(0,5)^2}$$
$$= 1,399 \approx 1,40 \text{ Volt}$$

أسئلة وتمارين

1-5 اكتب معادلة نرنست لكل تفاعل من التفاعلات الآتية:

a) $Cu^{2+} + Zn \longrightarrow Cu + Zn^{2+}$

b) $Sn^{2+} + Ni \longrightarrow Sn + Ni^{2+}$

c) $F_2 + 2Li \longrightarrow 2Li^{+} + 2F^{-}$

d) $Zn + 2H^{+} \longrightarrow Zn^{+2} + H_2$

e) $2H^{+} + Fe \longrightarrow H_2 + Fe^{2+}$

2-5 احسب جهد الخلية لكل تفاعل من التفاعلات الآتية:

a) $Sn + Pb^{2+}(0{,}050\ M) \longrightarrow Sn^{2+}(1{,}50\ M) + Pb$

b) $3Zn + 2Cr^{3+}(0{,}010\ M) \longrightarrow 3Zn^{+2}(0{,}020\ M) + 2Cr$

c) $2Al + 3Ni^{2+}(0{,}80\ M) \longrightarrow 2Al^{3+}(1{,}020\ M) + 3Ni$

d) $Ni + Sn^{2+}(1{,}10\ M) \longrightarrow Sn + Ni^{2+}(0{,}10\ M)$

3-5 بين بالاعتماد على الكمون القياسي اتجاه سير التفاعلات الآتية:

$$Fe + Pb^{2+} \rightleftharpoons Fe^{2+} + Pb$$

$$Zn + 2H^{+} \rightleftharpoons Zn^{2+} + H_2$$

$$2Ag + Cu^{2+} \rightleftharpoons Cu + 2Ag^{+}$$

4-5 احسب القوة المحركة الكهربائية للخلية عند درجة الحرارة 25 °C، $Fe\left|Fe^{2+}\right\|Cd^{2+}\left|Cd\right.$ ذا علمت أن مسرى الحديد مغموس في محلول كهرليتي للحديد تركيزه $0{,}01\ mol/L$ وأن مسرى الكادميوم مغموس في محلول كهرليتي للكادميوم تركيزه $10^{-3}\ mol/L$ وأن: $E^{0}_{Fe/Fe^{2+}} = -0{,}44\ V$، و $E^{0}_{Cd/Cd^{2+}} = +0{,}40\ V$

5-5 حدد الاتجاه الممكن لحدوث التفاعل الآتي تلقائياً:

$$2Hg + 2Ag^{+} \rightleftharpoons 2Ag + Hg_2^{2+}$$

وذلك عند التراكيز (mol/ℓ) الآتية:

أولاً: $[Ag^{+}] = 10^{-4}$; $[Hg_2^{2+}] = 10^{-1}$

ثانياً: $[Ag^{+}] = 10^{-1}$; $[Hg_2^{2+}] = 10^{-4}$

6-5 هل يمكن إرجاع القصدير (IV) إلى القصدير (II) وفقاً للتفاعلين الآتيين:

a) $SnCl_4 + 2KI \rightleftharpoons SnCl_2 + I_2 + 2KCl$

b) $SnCl_4 + H_2S \rightleftharpoons SnCl_2 + S + 2HCl$

مكتبة A 2 Z
قرطاسية. محاضرات كلية العلوم
طرطوس. جانب كلية السياحة
0931497960-0935078669

تمارين عامة محلولة

تمرين (1): احسب جزيئية ونظامية محلول لحمض الكبريت، وزنه النوعي يساوي $1,198\ g/m\ell$ ويحوي 27% وزناً من الحمض النقي.

الحل: كتلة الحمض النقي في ليتر من المحلول:

$$\frac{27}{100}\times 1,198\times 1000 = 324\ g$$

جزيئية المحلول = عدد الجزيئات الغرامية في الليتر:

$$\text{الجزيئية } \frac{324}{98} = 3,3\ mol$$

$$\text{النظامية } 3,3.2 = 6,6\ N$$

تمرين (2): كم غراماً من $KMnO_4$ يلزم للحصول على 500 mL من محلول تركيزه يساوي $\frac{1}{2}N$؟

الحل: $KMnO_4$ الوزن الجزيئي الغرامي لـ = 159 g

$$\text{النظامية} = \frac{159}{5}$$

مكتبة A 2 Z
قرطاسية . محاضرات كلية العلوم
طرطوس . جانب كلية السياحة
0931497960-0935078669

لأن: $Mn^{7+} + 5e^- \rightarrow Mn^{2+}$، ولكي يكون المحلول $\frac{1}{2}$ نظامي يجب أن يحتوي الليتر منه على $(159/10)\ g/liter$، أي أن $15,9\ g/liter$، ومن أجل تحضير 500 مل تؤخذ نصف هذه الكمية.

تمرين (3): قيست التراكيز التوازنية للمواد المشتركة في التفاعل بين غازي الكلور وأول أوكسيد الكربون الذي يتم في درجة حرارة معينة حسب المعادلة:

$$CO + Cl_2 \rightleftharpoons COCl_2$$

فكانت: $[CO]_e = 0,02\ mol/L$، و $[Cl_2]_e = 0,01\ mol/L$، و $[COCl_2] = 0,02\ mol/L$.

فإذا أزيح التوازن السابق نتيجة زيادة التركيز $C\ell_2$ الذي أصبح مساوياً $0,03\ mol/L$ فاحسب تركيز المواد بعد انزياح التوازن وحلول التوازن الجديد.

الحل: إن التراكيز تصبح بعد زيادة تركيز غاز الكلور كما يلي:

$[CO]_e = 0,02\ mol/L$، و $[Cl_2]_e = 0,03\ mol/L$، و $[COCl_2] = 0,02\ mol/L$

إن زيادة تركيز غاز الكلور سوف تؤدي لانزياح التوازن باتجاه التفاعل المباشر وبالتالي سوف يزداد تركيز ناتج التفاعل أي $COC\ell_2$. لنفرض أن الزيادة في ناتج التفاعل هي x وبالتالي فإن التراكيز ستصبح بعد حلول التوازن الجديد كما يلي:

$$[Cl_2] = 0,03 - x\ mol/L,$$
$$[CO] = 0,02 - x\ mol/L,$$
$$[COCl_2] = 0,02 + x\ mol/L$$

إن ثابت التوازن السابق هو:

$$K_c = \frac{[COCl_2]}{[CO][Cl_2]}$$

نعوض قيم التراكيز البدائية في حالة التوازن وقبل إضافة الزيادة في غاز الكلور ومنه:

$$K_c = \frac{0,02}{0,02.0,01} = \frac{1}{0,01} = 100$$

مكتبة A 2 Z
قرطاسية . محاضرات كلية العلوم
طرطوس . جانب كلية السياحة
0931497960-0935078669

إن قيمة ثابت التوازن لن تتغير في حالة تغير التراكيز مادامت درجة الحرارة ثابتة وبالتالي يكون ثابت التوازن الجديد للتفاعل بعد إضافة الزيادة في غاز الكلور هو:

$$K_c = \frac{(0,02+x)}{(0,02-x)(0,03-x)} = 100$$

نوجد قيمة x المجهولة:

$$0,02 + x = 100.(0,006 - 0,03x - 0,02x + x^2)$$
$$0,02 + x = 0,006 - 5x - 100x^2$$
$$100x^2 - 6x + 0,04 = 0$$

$$x = \frac{6 \pm \sqrt{39-16}}{200} = \frac{6 \pm 4,5}{200}$$

ومنه تأخذ x القيم: $x_1 = 0,052$، و $x_2 = 0,007$.

إن قيمة x_1 غير مقبولة لأنها أكبر من قيم التراكيز للمواد الأصلية، وبالتالي فقيمة x_2 هي المقبولة والتي توافق قيمة الزيادة في تركيز $COC\ell_2$ بعد إضافة الزيادة في غاز الكلور ومنه تصبح التراكيز للمواد بعد حلول التوازن من جديد كما يلي:

$$[CO] = 0,02 - 0,007 = 0,013 \text{ mol/L}$$
$$[Cl_2] = 0,03 - 0,007 = 0,023 \text{ mol/L}$$
$$[COCl_2] = 0,02 + 0,007 = 0,027 \text{ mol/L}$$

تمرين (4): ليكن لدينا التفاعل الآتي:

$$C_2H_4Cl_2(g) \longrightarrow C_2H_3Cl(g) + HCl(g)$$

هو تفاعل من المرتبة الأولى، فإذا كانت ثابتة سرعة التفاعل عند الدرجة 450 °C يساوي $3.10.10^{-14}\ sec^{-1}$. احسب الزمن اللازم لكي يتفاعل نصف كمية المواد المتفاعلة. ثم احسب الزمن اللازم لكي يتفاعل 90% من المادة المتفاعلة.

الحل: 1- حساب زمن نصف التفاعل:

$$t_{1/2} = \frac{0,693}{K_1} = \frac{0,693}{3.10.10^{-14}} = 233 \text{ sec}$$

2- في الطلب الثاني حساب الزمن لكي يتفاعل 90% من المواد الداخلة في التفاعل ويمكن ذلك من العلاقة الآتية:

$$K_1 = \frac{1}{t} \ln \frac{a}{a-x}$$

حيث: $a = 100$, $x = 90$، و $a - x = 100 - 90 = 10$، نعوض بالعلاقة السابقة:

$$3,10.10^{-14} = \frac{1}{t} \ln \frac{100}{10} \Rightarrow t = \frac{1}{3,10.10^{-14}} \ln \frac{100}{10} = 742 \text{ sec}$$

تمرين (5): إذا كان من أجل التفاعل:

$$A + B \longrightarrow P$$

يمثل قانون السرعة بالشكل:

$$-\frac{dA}{dt} = K_2[A][B]$$

حيث $K_2 = 0,02\ M^{-1}\ min^{-1}$، فماذا تكون النسبة المئوية المتفاعلة من المادة A بعد مضي 15 دقيقة عندما يكون $a = b = 0,1\ M$، اوجد زمن نصف التفاعل.

الحل: بما أن a = b فإننا نستخدم العلاقة الآتية:

$$\frac{1}{a-x} - \frac{1}{a} = K_2 t \Rightarrow \frac{1}{a-x} = K_2 t + \frac{1}{a}$$

نعوض كلٌ في قيمته:

$$\frac{1}{a-x} = 0,02.15 + \frac{1}{0,1} \Rightarrow a - x = 0,087087$$
$$0,1 - x = 0,097087 \Rightarrow x = 2,91.10^{-3}$$

الكمية المتفاعل من المادة A تساوي $x = 2,91.10^{-3}$. أما النسبة المئوية المتفاعلة من المادة A:

$$\frac{2,91.10^{-3}.100}{0,1} = 2,91\%$$

بحسب زمن نصف التفاعل من العلاقة الآتية:

$$t_{1/2} = \frac{1}{K_2 \times a} = \frac{1}{0,02 \times 0,1} = 500 \text{ min}$$

تمرين (6): إذا كان K_{sp} لكبريتات الراديوم يساوي 4.10^{-11} احسب انحلال هذا الملح (آ) في الماء النقي (ب) في 0,1 M من Na_2SO_4.

أ- تكتب معادلة تشرد كبريتات الراديوم بالشكل الآتي:

$$BaSO_4\ (s) \rightleftharpoons Ra^{++} + SO_4^{--}$$

استناداً إلى العلاقة (24.4) نجد أن:

$$K_{sp} = [Ra^{++}][SO_4^{--}] = S_0^2$$

$$S_0 = \sqrt{K_{sp}} = \sqrt{4.10^{-11}} = 6.10^{-6} \text{ mol/liter}$$

مكتبة A 2 Z
للوثائق الجامعية . محاضرات كلية العلوم
طرطوس . جانب كلية السياحة
0931497960-0935078

ب- لحل التمرين في هذه الحالة نفرض أن: $[Ra^{++}] = x$ mol/liter، فيكون عندئذ: $[SO_4^{--}] = (x+0,1)$ mol/liter، وهكذا:

$$K_{sp} = [Ra^{++}][SO_4^{--}] = x(x+0,1) = 4.10^{-11}$$

وبحل هذه المعادلة نجد أن $x = 4.10^{-10}$ mol/liter. وهكذا يكون انحلال كبريتات الراديوم في 0,1 M من Na_2SO_4 مساوياً 4.10^{-10} جزيئة غرامية في الليتر.

تمرين (7): احسب ثابت جداء انحلال الملح Ag_3PO_4 إذا علمت أن انحلال هذا الملح يبلغ $6,5.10^{-7}$ g/liter.

الحل: يساوي الوزن الجزيئي لـ Ag_3PO_4 القيمة 418,7 غ، وهكذا نجد أن:

$$S_0 = \frac{6,5.10^{-3}}{418,7} = 1,6.10^{-5} \text{ mol/liter}$$

أما معادلة تشرد الملح المعتبر فهي:

$$\underset{}{Ag_3PO_4(s)} \rightleftharpoons \underset{3.1,6.10^{-5}M}{3Ag^+} + \underset{1,6.10^{-5}M}{PO_4^{3-}}$$
$$1,6.10^{-5}\,M$$

وحسب تعريف جداء الانحلال نجد:

$$K_{sp} = [Ag^+]^3[PO_4^{3-}] = (3.1,6.10^{-5})^3.(1,6.10^{-5}) = 1,8.10^{-18}$$

تمرين (8): عين تركيز شاردة الهيدروجين في محلول يحوي 0,05 جزيئة غرامية في الليتر من حمض الخل مع العلم أن ثابت تشرد حمض الخل يساوي $1,75.10^{-5}$.

الحل: يمثل هذا التوازن بالمعادلة الآتية:

$$CH_3COOH \rightleftharpoons H^+ + CH_3COO^-$$

أما عبارة التوازن فهي:

$$1,75.10^{-5} = \frac{[H^+][CH_3COO^-]}{[CH_3COOH]}$$

إذا فرضنا أن تركيز الهيدروجين أي $[H^+]$ يساوي x، نجد نظراً لأنه نحصل عند تشرد جزيئة واحدة من CH_3COOH على شاردة واحدة من CH_3COO^- وشاردة واحدة من CH_3COO^- أن تركيز شاردة الخلات $[CH_3COO^-]$ يجب أن يساوي x أيضاً. تنتج الـ x شاردة من الهيدروجين أو من الخلات عن تشرد x جزيئة من حمض لخل، ولذلك فإن تركيز ما تبقى من حمض الخل أي $[CH_3COOH]$ يساوي $0,05 - x$. وبتعويض تلك القيم في المعادلة السابقة نحصل على:

$$1,75.10^{-5} = \frac{x^2}{0,05-x}$$

$$x^2 + (1,75.10^{-5})x - 8,75.10^{-7} = 0 \Rightarrow x = 9,35.10^{-4} \text{ mol/liter}$$

يمكن بالحقيقة حل التمرين السابق بشكل أسهل وذلك بملاحظة أن x تكون دوماً صغيرة جداً إذا ما قورنت بتركيز الحمض C ولذلك يمكن اعتبار القيمة $(0,05-x)$ مساوية بخطأ بسيط 0,05 وهكذا تصبح العلاقة السابقة على الشكل:

$$1,75.10^{-5} = \frac{x^2}{0,05} \Rightarrow x = 9,35.10^{-4} \text{ mol/liter}$$

تمرين (9): احسب كلاً من $[H^+]$ و $[OH^-]$ إذا علمت أن pH المحلول تساوي 4,3.

الحل: من تعريف الـ pH نجد:

$$pH = -\log[H^+] \Rightarrow 4,3 = -\log[H^+] \Rightarrow \log[H^+] = -4,3 \Rightarrow$$

$$[H^+] = 5.10^{-5} \text{ شادرة غرامية/ليتر}$$

$$[OH^-] = \frac{10^{-14}}{5.10^{-5}} = 2.10^{-10} \text{ شاردة غرامية/ليتر}$$

تمرين (10): احسب تركيز شوارد الهيدروجين في ليتر من محلول أذيب فيه 0,1 mol + 0,08 mol من خلات الصوديوم وحمض الخل على التوالي مع العلم أن ثابت تشرد حمض الخل $K_a = 1,8.10^{-5}$.

الحل: تأتي شوارد الهيدروجين من حمض الخل فقط:

$$CH_3COOH \rightleftharpoons CH_3COO^- + H^+$$

بينما تأتي شاردة الخلات من الحمض ومن خلات الصوديوم:

$$CH_3COONa \longrightarrow Na^+ + CH_3COO^-$$

ومن علاقة ثابت التشرد:

$$K_a = \frac{[H^+][CH_3COO^-]}{[CH_3COOH]}$$

نجد أن:

$$[H^+] = K_a \frac{[CH_3COOH]}{[CH_3COO^-]} = 1,8.10^{-5} \frac{0,1}{0,08} = 2,25.10^{-5} \text{ mol/L}$$

تمرين (11): احسب درجة الحلمهة ودرجة حموضة محلول كلوريد الأمونيـــوم تركيزه 5,35 g/L إذا علمت أن ثابت تفكك هيدروكسيد الأمونيوم $K_b = 1,76.10^{-5}$.

الحل: 1- تحسب درجة الحلمهة h من العلاقة الآتية:

$$h = \sqrt{\frac{K_w}{CK_h}}$$

إذاً لنحسب تركيز NH_4Cl بالمولاري حيث أن الوزن الجزيئي $m = 53,5 \text{ g/mol}$.

$$M = \frac{C}{m} = \frac{5,35}{53,5} = 0,1 \text{ mol/L}$$

ولدينا $K_w = 10^{-14}$ وبالتعويض نجد:

$$h = \sqrt{\frac{10^{-14}}{0,1.1,76.10^{-5}}} = 7,5.10^{-5} = 0,0075\%.$$

2- يمكننا حساب درجة حموضة المحلول pH من العلاقة:

$$pH = 7 - \frac{pK_b + \log C}{2}$$

نحسب pK_b و $\log C$:

$$pK_b = -\log 1,76.10^{-5} = 4,75$$
$$\log C = \log 0,1 = -1$$

وبالتعويض نجد:

$$pH = 7 - \frac{4,75 - 1}{2} = 5,125$$