

الباب العاشر

طرق التحليل الجهدية

الباب العاشر

" طرق التحليل الجهدية "

Potentiometric Methods of Analysis

عند وضع قضيب فلز ما في محلول لأحد أملاحه الذاتية ، فإن كلاً من الفلز والمحلول يحتوي علي أيونات هذا الفلز ، إلا أن فعالية هذه الأيونات تختلف في الفلز عنها في المحلول ؛ مما يؤدي بهذا النظام إلي محاولة الوصول إلي حالة أتزان عند نقاط التماس يتأين نرات الفلز (M) كما يلي :



ويلاحظ أن فقدان الأيونات الموجبة من الفلز يترك خلفه زيادة من الالكترونات علي سطح الفلز وهي تحاول تقسيم نفسها مقابل الأيونات الموجبة في المحلول ، فينشأ عنه ما يعرف بالطبقة الكهربائية المزدوجة . ونظراً لوجود قوي تنافر بين الشحنات المتشابهة وقوي تجاذب بين الشحنات المختلفة فإن هذا يؤدي إلي انتشار الأيونات الموجبة بين الأيونات السالبة ، خلال المحلول بأكمله لمحاولة الحصول إلي حالة الأتزان ، مع ملاحظة أن سطح الفلز سالب الشحنة في حين أن المحلول المجاور له - تماماً - موجب الشحنة ؛ مما ينتج عنه فرق في الجهد لا يمكن معرفة قيمته المطلقة ، وتعتمد كافة الطرق العملية المستخدمة لقياس فرق الجهد علي وجوب وجود منطقة تماس أخري لفلز مع محلوله ، واستكمال الدائرة الكهربائية ، التي تحتوي علي جهاز خاص لقياس فرق الجهد .

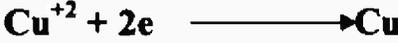
الخلية الجلفانية : Galvanic Cell

إن فكرة الخلية الجلفانية هي عبارة عن انتقال للإلكترونات من العامل المختزل الي العامل المؤكسد . فمثلاً التفاعل بين الخارصين ومحلول كبريتات النحاس ، يتم بنقل زوج من الإلكترونات من الخارصين إلي النحاس كما يلي :



ويمكن تقسيم هذا التفاعل إلى زوج من أنصاف تفاعل الأكسدة والاختزال :

تفاعل اختزال :



تفاعل أكسدة :

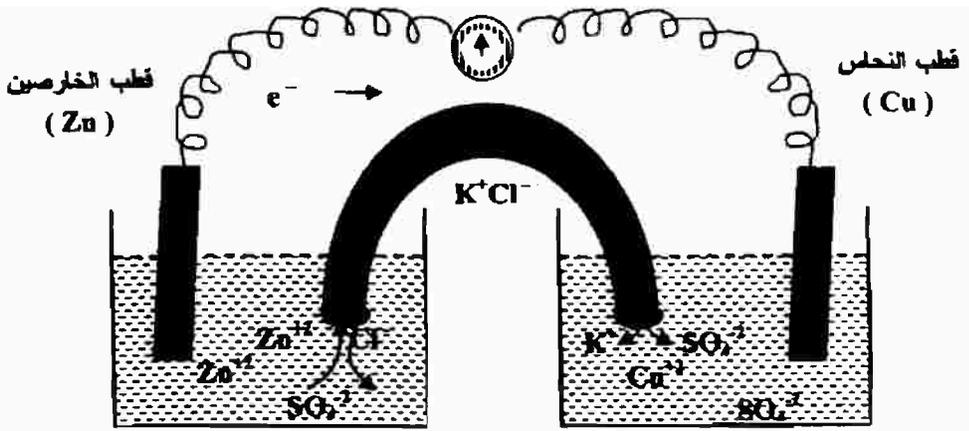


ولو فرضنا أن أنصاف التفاعل تحدث في أقسام منفصلة ، وأن الإلكترونات ملتزمة بالسريان في سلك معدني نحصل على تيار كهربائي من خلية كهروكيميائية . ويعرف هذا النوع من الخلايا بالخلية الجلفانية " الفولتية " وتتكون من :

1- نصفى خلية : يحتوي كل منها على قضيب من المعدن مغموس في محلول لأحد أملاحه الذائبة ، ويعمل المعدن كقطب ، والمحلول كوسط .

2- قنطرة ملحية مملوءة بمحلول مركز من كلوريد البوتاسيوم KCl أو نترات البوتاسيوم KNO_3 في الجيلتين ويسمح بالهجرة الأيونية عبر القنطرة إلى نصفى الخلية ؛ للحفاظ على التعادل الكهربائي حول الأقطاب ، ولا يسمح للمحلولين باختلاط بحرية " كي لا يحدث تفاعل مباشر بين Cu^{+2} و Zn ، ومن ثم لا يحدث سريان الكتروني " .

3- سلك معدني يصل الأقطاب بجهاز مقياس الجهد " فولتمتر " .



خلية جلفانية

ويسمى القطب الذي تحدث عنده الأكسدة بالكاثود ، والقطب الذي يحدث عنده الاختزال بالأنود ، وفي هذه الخلية يمثل الزنك الكاثود . فعندما تترك أيونات الزنك (Zn^{+2}) قضيبة الزنك ، وتدخل المحلول فإنها تترك خلفها الكترولونات ، ويصبح قطب الزنك سالب الشحنة . والآنود فهو قضيبة النحاس الذي تجذب إليه أيونات النحاس (Cu^{+2}) ؛ وبذلك يصبح موجب الشحنة ، وتمثل هذه الخلية على النحو التالي :



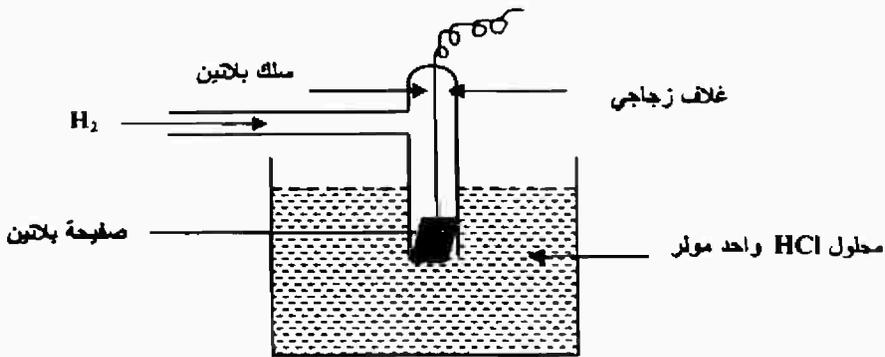
حيث يستخدم خط عمودي واحد يمثل الاتصال بين القطب والمحلول الكترولوني وخطان عموديان ليمثلا القنطرة الملحية التي تصل المحلولين ، والقطب الموجب " الأنود " على اليمين ، أما القطب السالب " الكاثود " فعلى اليسار .

ونتيجة لاختلاف فرق الجهد عند سطحي التماس في نصفي الخلية تجبر الكترولونات على السريان من القطب السالب خلال السلك المعدني إلي القطب الموجب . وتسمى القوة التي تدفع بها الكترولونات خلال السلك بالقوة الدافعة الكهربائية .

Electromotive force . (e.m.f) ووحدتها الفولت ، أما في حالة الخلية الجلفانية فإنها تسمى بجهد الخلية **Cell potential** ويرمز له بالرمز (**E_{cell}**) . وتعتمد قيمته علي عوامل عدة منها : تركيز الأيونات في الخلية أو الضغوط الجزئية لأية غازات تتضمنها تفاعلات الخلية ودرجة الحرارة . وعندما تكون درجة الحرارة 25 ° م وتركيز الأيونات 1M والضغوط الجزئية ضغطاً جويماً واحداً فإن جهد الخلية المقاس يسمى بجهد الخلية القياسي ويرمز له بالرمز **E⁰_(cell)** .

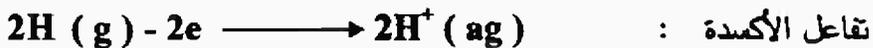
قطب الهيدروجين القياسي : Standard Hydrogen Electrode

يتكون قطب الهيدروجين من صفيحة رقيقة من البلاتين مغطاة بطبقة من البلاتين المجزأ تجزئة دقيقة لتعمل كعامل مساعد متصلة بسلك بلاتيني ومحاطة بغلاف زجاجي يمرر خلاله الهيدروجين تحت ضغط جوي واحد ، ودرجة حرارة 25 ° م وتغمر في محلول من حامض الهيدروكلوريك تركيزه واحد مولاري . كما في الشكل التالي :

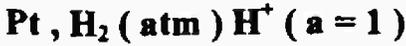


قطب الهيدروجين

والتفاعل النصفي هو :



ويمكن تمثيل هذا القطب علي النحو التالي :



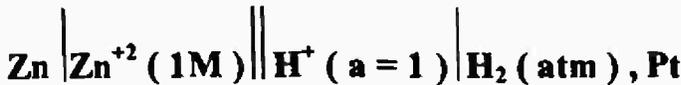
وعند وصل قطب الهيدروجين مع نصف خلية آخر عند الظروف القياسية فإن الجهد المقاس (E°_{cell}) هو جهد الاختزال القياسي (E°) للقطب الآخر وأنصاف الخلايا التي تؤدي إلى اختزال أيونات الهيدروجين إلى غاز الهيدروجين " أي لها القدرة على دفع الإلكترونات في الدائرة الكهربائية أكثر من الهيدروجين " هي القطب السالب في الخلية ، مثل نصف خلية الخارصين .



والتفاعل الكلي للخلية هو :



وتمثل الخلية في هذه الحالة :



وكقاعدة عامة لحساب فرق الجهد الكلي للخلية نطرح جهد القطب الأيسر من جهد القطب الأيمن ، مع مراعاة أن الناتج يجب أن يكون مقداراً موجباً لتمثل سير الإلكترونات في الاتجاه التلقائي .

$$E^\circ (\text{cell}) = E^\circ (\text{right}) - E^\circ (\text{left})$$

وقد وجد بالتجربة أن جهد الخلية أعلاه ($E^\circ (\text{cell}) = 0.76$ فولتاً) وذلك :

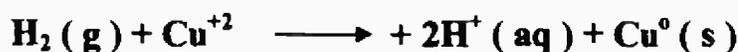
$$0.76 = E^\circ \text{H}_2 - E^\circ \text{Zn} = 0.0 - E^\circ \text{Zn}$$

$$\therefore E^\circ_{\text{Zn}} = -0.76 \text{ فولتاً}$$

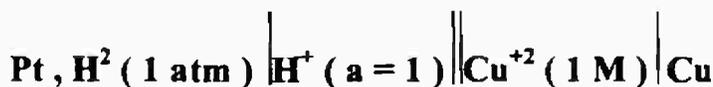
أما أنصاف الخلايا التي تؤدي إلى أكسدة قطب الهيدروجين " أي أن قطب الهيدروجين يدفع الإلكترونات في الدائرة الكهربائية " مثل نصف خلية النحاس فإن جهدها مقدار موجب ، والتفاعلات التي تحدث في الخلية هي :



والتفاعل الكلي للخلية هو :



وتمثل الخلية في هذه الحالة :



$$E^\circ (\text{cell}) = E^\circ \text{Cu} - E^\circ \text{H}_2 = E^\circ \text{Cu} - 0.0$$

وقد وجد بالتجربة أن : $E^\circ (\text{cell}) = 0.34$ فولتاً

ومنه نستنتج أن : $E^\circ \text{Cu} = 0.34^+$ فولتاً

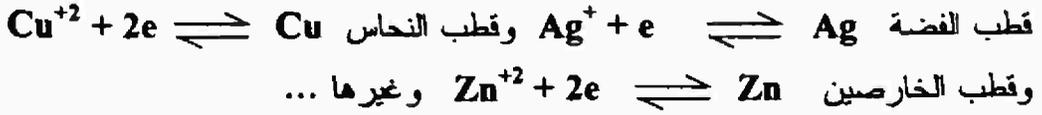
أنواع الأقطاب : Types of Electrodes

يقصد بالقطب هنا تفاعل نصف الخلية الكهروكيميائية ويشمل القطب نفسه ، والمواد المرتبطة به لتكون نصف خلية . وتتخذ الأقطاب أشكالاً مختلفة وفقاً لنوع التفاعل الذي يتم فيها . ومن أكثر الأقطاب استخداماً الأنواع التالية :

أولاً : أقطاب الفلزات وأيوناتها :

ويتكون القطب من قضيب أو صفيحة من الفلز مغموسة في محلول يحتوي

أيونات ذلك الفلز . وهو شائع الاستخدام ومن أمثلته :

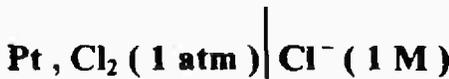


ويمثل بشكل عام $M | M^{+n}$ وتشارك مادة القطب في التفاعل الكيميائي ولذلك لا يصلح للفلزات النشطة التي تتفاعل مع الماء ، مثل الصوديوم والبوتاسيوم وغيرها . وفي مثل هذه الحالات يستخدم مملغم للفلز مع الزئبق ، وتسمى هذه الأقطاب بالأقطاب المملغمة .

ويستخدم فيها الفلز مذاباً في الزئبق ، ثم يغمر في محلول يحتوي علي أيونات الفلز ، ويستعان بسلك من البلاتين ؛ لتوصيل الالكترونات بالدائرة الخارجية ويكون التفاعل مماثلاً تماماً لتفاعل قطب الفلز وأيون الفلز . ومن أمثلته قطب مملغم الصوديوم .

ثانياً : الأقطاب الغازية :

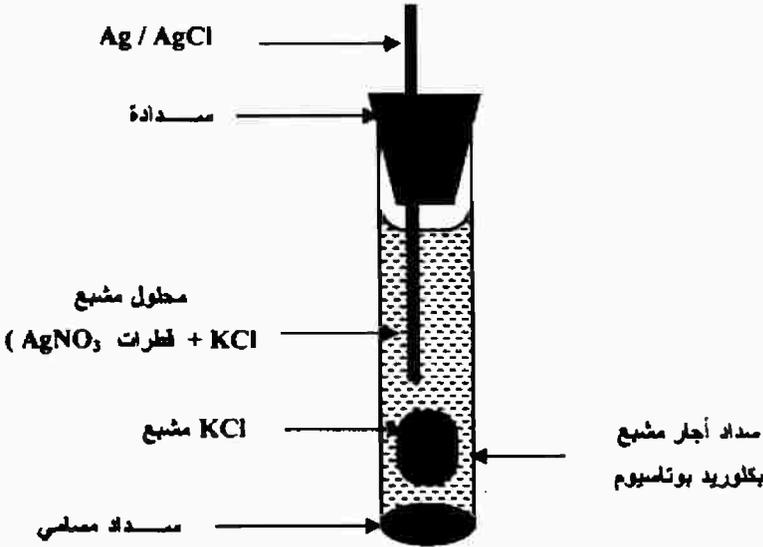
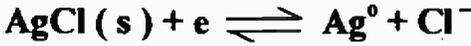
يتم فيها دفع غاز ليشارك في تفاعل نصف الخلية علي سطح قطب معدني خامل ، مثل : البلاتين ، أو الذهب المغموس في محلول يحتوي علي أيونات ذلك الغاز ، ومن أشهرها وأكثرها استخداماً قطب الهيدروجين ، ويستخدم نفس الترتيب في حالة الغازات الأخرى كما هي الحال في الكلور والذي يمثل علي النحو التالي :



ثالثاً : أقطاب فلز وأحد أملاحه عديمة النويان :

ويتكون القطب من فلز مغطى بطبقة رقيقة من أحد أملاحه عديمة النويان ، ومغموس في محلول يحتوي علي أيون الملح ، مثل قطب الفضة - كلوريد الفضة
Ag , Ag Cl Cl⁻ كما بالشكل التالي :

والتفاعل الذي يحدث هو :

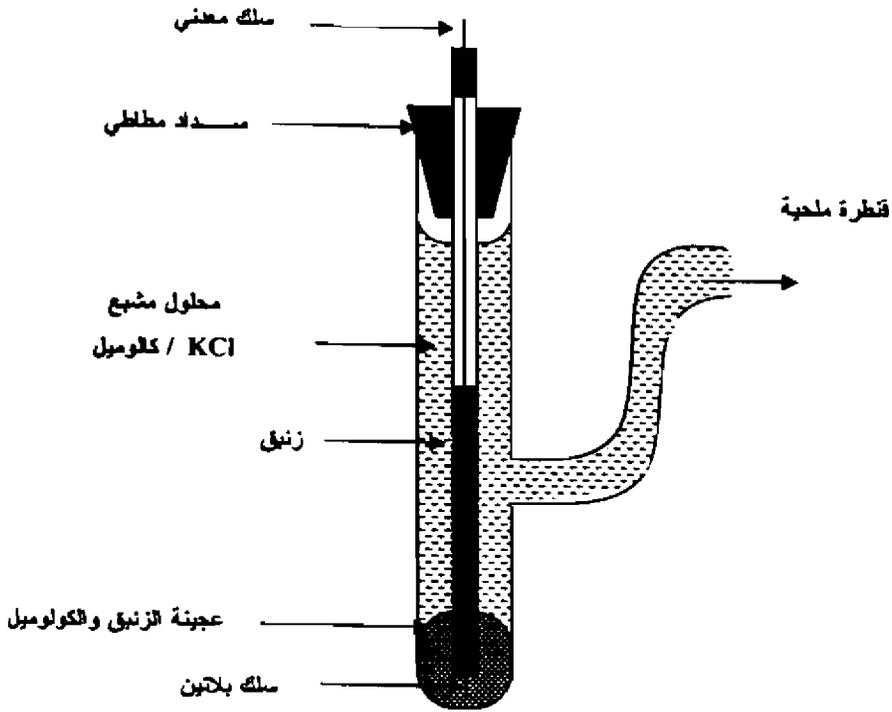


قطب فضة كلوريد فضة

وأكثر الأقطاب أنتشاراً واستخدماً من هذا النوع هو قطب الكولوميل (Colomel electrode) والموضح في الشكل ويتكون من الجزء الداخلي ، ويحتوي على عجينة من الزئبق وكلوريد الزئبقوز " المسمي بالكالوميل " في تماس مع محلول مشبع من كلوريد البوتاسيوم وكلوريد الزئبقوز ، وبه سلك من البلاتين ، للتوصيل بالدائرة الخارجية كما يوجد اتصال خيطي بين الجزء الداخلي والأنبوب الخارجي ، والتي تحتوي على محلول مشبع من كلوريد البوتاسيوم وبلوراته . وجهد هذا القطب المشبع 0.244 فولتاً ، والتفاعل الذي يحدث هو :



ونظراً لسهولة تحضيره ، وثبات جهده فقد استخدم كقطب قياسي



قطب الكالوميل المشبع

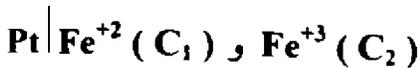
رابعاً : أقطاب الأكسدة والاختزال :

هي الأقطاب التي تتكون من وضع قطب خامل في محلول يحتوي علي حالتي

أكسدة لمادة ما مثل :

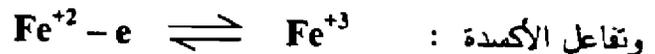
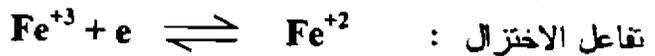
صفيحة رقيقة من البلاتين مغمورة في محلول يحتوي علي أيونات حديدوز وحديديك

، ويعبر عن نصف الخلية هذه بالرمز :



حيث C_1 ، C_2 تمثلان تركيز الحديدوز والحديديك علي التوالي . والتفاعلات التي

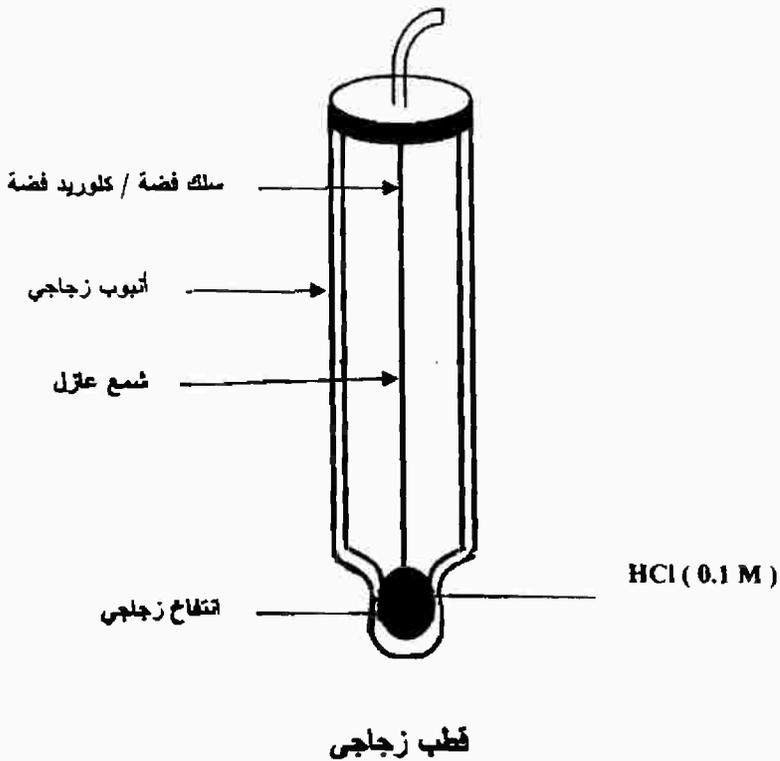
تحدث هي



ويمكن استخدام هذا النوع من الأقطاب مع حالات أكسدة واختزال لفلزات أخرى ،
للمركبات العضوية - أيضاً - كما في نظام الكينون والهيدروكينون .

خامساً : الأقطاب الانتقائية للأيون : Ion - Selective Electrodes :

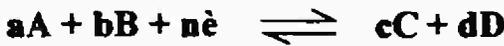
يعتبر القطب الزجاجي (Glass electrode) من أكثر الأقطاب الانتقائية
استخداماً في التحليل الكيميائي . ويتكون القطب الزجاجي من أنبوب زجاجي ذي جدار
سميك قطره يتراوح ما بين 0.1 و 1 سم ، وينتهي أحد طرفيه بانتفاخ يتكون من غشاء
رقيق من نوع خاص من الزجاج (SiO_2 % 72 و Na_2O % 22 و CaO % 6)
وبداخله محلول حامض الهيدروكلوريك تركيزه أو عياره مشبع بكلوريد الفضة ، ومقل
بسداد محكم يخترقه سلك من الفضة المغطي بطبقة من كلوريد الفضة متصل بسلك
معدي للدائرة الخارجية كما هو مبين بالشكل التالي :



وجهد هذا القطب حساس جداً للمحاليل المحتوية على أيونات الهيدرونيوم ، ويستفاد منه في تحديد الرقم الهيدروجيني للمحاليل المختلفة . ومن الجدير بالذكر أنه بتغيير تركيب الغشاء الزجاجي يصبح قطب الزجاج انتقائياً لأيونات أخرى كأيونات : NH_4^+ , K^+ , Na^+ , Li^+ :

تأثير التركيز على جهد الخلية - معادلة نرنست : (Nernst - Equation)

لنفرض أن تفاعل الخلية :



وجد نرنست أن جهد الخلية الفعلي (E) لهذا التفاعل يعطي بالمعادلة :

$$E = E^{\circ} - 2.303 \frac{RT}{nF} \log \frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b}$$

حيث :

E° جهد الاختزال القياسي للخلية " فولت " ، T درجة الحرارة المطلقة التي يتم عندها التفاعل ، n عدد الإلكترونات الداخلية في التفاعل المتزن . F الفرادي ≈ 96500 كولوم ، R ثابت الغازات = 8.314 فولت . كولوم مول⁻¹ . درجة مطلقة⁻¹ وقيمة

$$\frac{2.303 RT}{F} \text{ الحد عند درجة } 25^{\circ} \text{ م} = 0.059 .$$

كما نلاحظ أن المقدار $\text{Keq} = \frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b}$ هو ثابت الاتزان للتفاعل .

ويمكن كتابة معادلة نرنست على النحو التالي :

$$E = E^{\circ} - \frac{0.059}{n} \log \text{Keq} = E^{\circ} + \frac{0.059}{n} \log \frac{1}{\text{Keq}}$$

وهذه المعادلة تستخدم في حساب فرق الجهد للخلية عند تركيزات مختلفة مثلاً :
 لنفترض أن تركيزات المواد المتفاعلة والنااتجة عن التفاعل هي الوحدة

$$E_{\text{cell}} = E^{\circ}_{\text{cell}} - \frac{0.059}{n} \log [1] = E^{\circ}_{\text{cell}}$$

تستخدم هذه المعادلة في حساب فرق الجهد لنصف الخلية عند تركيزات مختلفة
 للأيونات التي يشملها التفاعل .

مثلاً تتكون نصف خلية من صفيحة من الخارصين مغمورة في محلول كبريتات
 الخارصين ويمكن أن نوضح العلاقة بين جهد نصف الخلية وتركيز أيونات الخارصين
 كما يلي :

تفاعل الاختزال لنصف خلية الخارصين هو :



وبتطبيق معادلة نرنست علي هذا التفاعل عند 25 ° م نحصل علي :

$$E_{\text{Zn}^{+2}/\text{Zn}} = E^{\circ}_{\text{Zn}^{+2}/\text{Zn}} + \frac{0.059}{n} \log \frac{[\text{Zn}^{+2}]}{[\text{Zn}_{(s)}]}$$

ونظراً لأن فعالية المواد الصلبة تساوي الوحدة فيصبح جهد نصف الخلية دالة في
 التركيز أي :

$$E_{\text{Zn}^{+2}/\text{Zn}} = E^{\circ}_{\text{Zn}^{+2}/\text{Zn}} + \frac{0.059}{n} \log [\text{Zn}^{+2}]$$

ويلاحظ أن عندما يكون تركيز أيونات الخارصين مساوياً للوحدة فإن المعادلة تصبح :

$$E_{\text{Zn}^{+2}/\text{Zn}} = E^{\circ}_{\text{Zn}^{+2}/\text{Zn}}$$

وهو جهد الاختزال القياسي لقطب الخارصين معروف سابقاً .

خلية التركيز : Concentration Cell

لقد تبين أن جهد الاختزال لقطب ما يعتمد على تركيز الأيونات في المحلول ، ويزداد بزيادة التركيز ، وعند وصل مثل هذه الأقطاب في دائرة كهربائية نجد أن هناك فرقاً في الجهد يؤدي إلى سريان الإلكترونات من نصف الخلية الأقل تركيزاً إلى النصف الأكثر تركيزاً ، حتى يتساوى تركيز الأيونات في محلول أنصاف الخلية . وتعرف مثل هذه الخلية بخلية التركيز .

التفاعل في نصف الخلية الأكثر تركيزاً (اختزال)



التفاعل في نصف الخلية الأقل تركيزاً (أكسدة)



جهد الخلية = جهد اختزال القطب الموجب - جهد اختزال القطب السالب .

$$E_{\text{cell}} = E_{\text{conc.}} - E_{\text{dil}}$$

وبتطبيق معادلة نرنست :

$$E_{\text{conc.}} = E^{\circ} + \frac{0.059}{2} \log [\text{Zn}^{+2} \text{ conc.}]$$

$$E_{\text{dil}} = E^{\circ} + \frac{0.059}{2} \log [\text{Zn}^{+2} \text{ dil}]$$

$$E_{\text{cell}} = E_{\text{conc.}} - E_{\text{dil}}$$

$$= \frac{0.059}{2} \log [\text{Z}^{+2} \text{ conc.}] - 0.059 \log [\text{Zn}^{+2} \text{ dil}]$$

$$= \frac{0.059}{2} \log \frac{[Zn^{+2} conc.]}{[Zn^{+2} dil]}$$

ويمكن تعميم النتيجة واستنتاج صيغة عامة لحساب جهد خلية التركيز لفلز ما مغموس في أحد أملاحه الذائبة علي النحو التالي :

$$E_{cell} = \frac{0.059}{2} \log \frac{[M^{+n}] conc.}{[M^{+n}] dil.}$$

العلاقة بين الجهد القياسي (E°) وثابت الاتزان (Kqe) :

يمكن استنتاج العلاقة بين الجهد القياسي (E°) وثابت الاتزان (Keq) علي أساس معادلة التأكسد والاختزال العامة التالية :



وتفيد هذه المعادلة أن المتفاعل الأول في حالة تأكسده (OX₍₁₎) يتفاعل مع الحالة المختزلة للمتفاعل الثاني (Red₍₂₎) ليعطي الحالة المختزلة للمتفاعل الأول (Red₍₁₎) والحالة المؤكسدة للمتفاعل الثاني (OX₍₂₎) وتفاعلا نصفي الخلية هما :



وبتطبيق معادلة نرنست علي تفاعلات أنصاف الخلية عند 25 ° م

$$E_{(1)} = E^{\circ}_{(1)} + \frac{0.059}{n} \log \frac{[OX_{(1)}]}{[Red_{(1)}]}$$

$$E_{(2)} = E^{\circ}_{(2)} + \frac{0.059}{n} \log \frac{[OX_{(2)}]}{[Red_{(2)})}$$

وفي تفاعلات الأكسدة والاختزال فإن الاتزان الكيميائي يصحبه اتزان كهربائي ؛ أي أن جهد نصف خلية التأكسد يساوي جهد نصف خلية الاختزال .

$$E_{(1)} = E_{(2)}$$

$$E^{\circ}_{(1)} + \frac{0.059}{n} \log \frac{[OX_{(1)}]}{[Red_{(1)})} = E^{\circ}_{(2)} + \frac{0.059}{n} \log \frac{[OX_{(2)}]}{[Red_{(2)})}$$

وبإعادة الترتيب نحصل علي :

$$E^{\circ}_{(1)} - E^{\circ}_{(2)} = \frac{0.059}{n} \log \frac{[OX_{(2)}]}{[Red_{(2)})} \cdot \frac{[Red_{(1)})]}{[OX_{(1)})}$$

وبتطبيق قانون فعل الكتلة فإن ثابت الاتزان يعطي بالعلاقة .

$$K_{eq} = \frac{[OX_{(2)}] [Red_{(1)})]}{[Red_{(2)})] [OX_{(1)})]}$$

وبالتعويض في المعادلة نحصل علي :

$$E^{\circ}_{(1)} - E^{\circ}_{(2)} = \frac{0.059}{n} \log K_{eq} .$$

وبإعادة ترتيب هذه المعادلة علماً بأن $0.059 = \frac{2.303 RT}{F}$ عند 25°م ؛ وبالحل ؛

لإيجاد قيمة K_{eq} نحصل علي

$$\text{Log } K_{\text{eq}} = \frac{2.303 RT}{F} (E^{\circ}_{(1)} - E^{\circ}_{(2)})$$

$$\text{Log } K_{\text{eq}} = \frac{nF E^{\circ} \text{ cell}}{2.303 RT}$$

أو

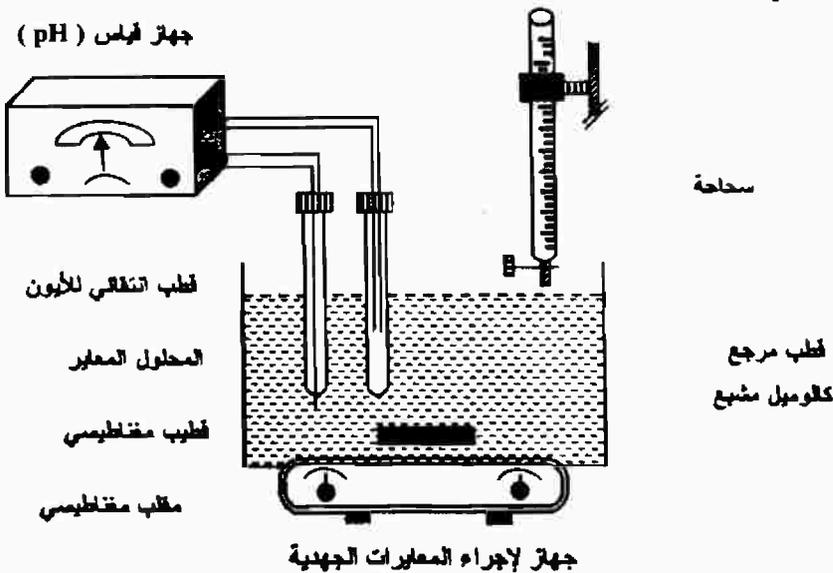
حيث أن

$$E^{\circ}_{\text{cell}} = E^{\circ}_{\text{R}} - E^{\circ}_{\text{L}}$$

وعليه يمكن حساب ثابت الاتزان لتفاعل الخلية بمعرفة جهدها القياسي تذكر أن قيمة K_{eq} يجب أن تساوي الوحدة أو تكون أكبر منها ؛ لكي يكون التفاعل تلقائياً في الاتجاه المكتوب .

المعايرات الجهدية : Potentiometric Titrations

لقد ثبت أن القوة الدافعة الكهربائية لخلية ما دالة في التركيز الأيوني لمحلول . وبما أن عملية المعايرة تشمل علي تفاعلات أيونية ، وتغيرات في تراكيز المتفاعلات ، فلا بد أن يرافق عملية المعايرة تغيرات مماثلة في القوة الدافعة الكهربائية للخلية ، وهناك بعض تفاعلات المعايرة الهامة ، مثل معايرة الأحماض والقواعد ، ومعايرات الأكسدة والاختزال ومعايرات الترسيب ، ويمكن إجراء هذه المعايرات في جهاز كما بالشكل التالي :



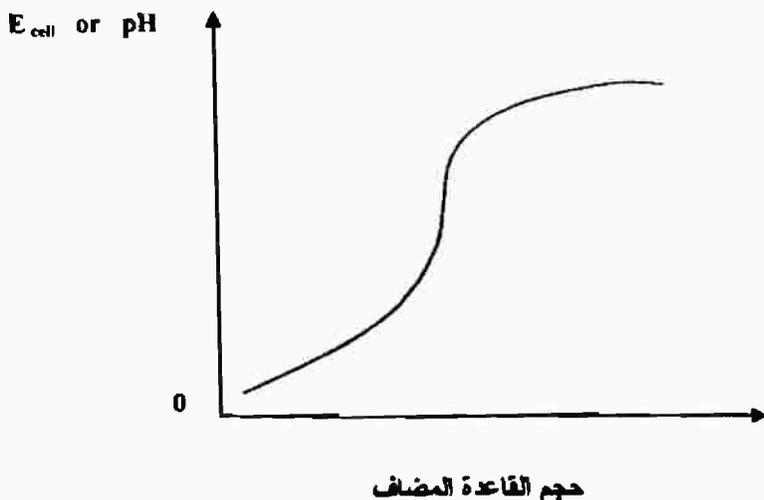
ويتكون من قطب مرجع مثل قطب الكالوميل المشبع وقطب انتقائي للأيون تحت الاختبار ، موصل بجهاز قياس فرق الجهد ، كجهاز قياس الرقم الهيدروجيني ، ويوضع القطبان في ورق يحتوي على المحلول المعايير ويقلب باستخدام مقلب مغناطيسي ، ويضاف المحلول الثاني تدريجياً باستخدام سحاحة مناسبة ، ويقاس فرق جهد الخلية بعد كل إضافة .

معايرة حمض بقاعدة :

تجري المعايرة باستخدام خلية تتكون من قطب الكالوميل المشبع كمرجع ، وقطب الزجاج ، وجهد هذه الخلية يعطي بالعلاقة :

$$E_{\text{cell}} = K + 0.059 \text{ pH}$$

حيث K مقدار ثابت يعتمد على القطب المرجع ، وجهد التقاء السوائل في الخلية ، ويمكن تحديد قيمته بقياس القوة الدافعة للخلية ، باستخدام محلول منظم ذي رقم هيدروجيني معلوم ، ويرسم العلاقة بين E_{cell} أو pH مقابل حجم القاعدة المضافة نحصل على منحنى ، كالمبين في الشكل :



ومن الجدير بالذكر أنه يمكن استخدام هذه الطريقة لصاب ثابت التآين لحامض ضعيف أو لقاعدة ضعيفة .

ويتطبيق معادلة نرنست علي هذه الخلية واستخدام التركيزات بدلاً من الفعاليات

$$E_{\text{cell}} = E_{\text{ref}} - \left(E_{\text{Fe}^{+3}/\text{Fe}^{+2}} + 0.059 \log \frac{[\text{Fe}^{+3}]}{[\text{Fe}^{+2}]} \right)$$

عند البداية : يحتوي المحلول علي مللي مكافئ من أيونات الحديدوز فقط Fe^{+2} أما تركيزات أيونات الحديدك - إن وجدت - فمقدارها مهمل ؛ ولذلك لا يوجد فرق جهد ذي أهمية .

بعد إضافة 5 مل من محلول السيريك (Ce^{+4}) تتفاعل أيونات السيريك مع الحديدوز تفاعلاً تاماً ، وتتحول إلي سيروز محولة مقدراً مكافئاً من الحديدوز إلي حديدك . ويصبح تركيز الأيونات في المحلول كالآتي :

$$[\text{Fe}^{+3}] = [\text{Ce}^{+3}] = \frac{5 \times 0.1}{55} \approx \frac{0.5}{55}$$

$$\text{Ce}^{+4} \approx 0.0$$

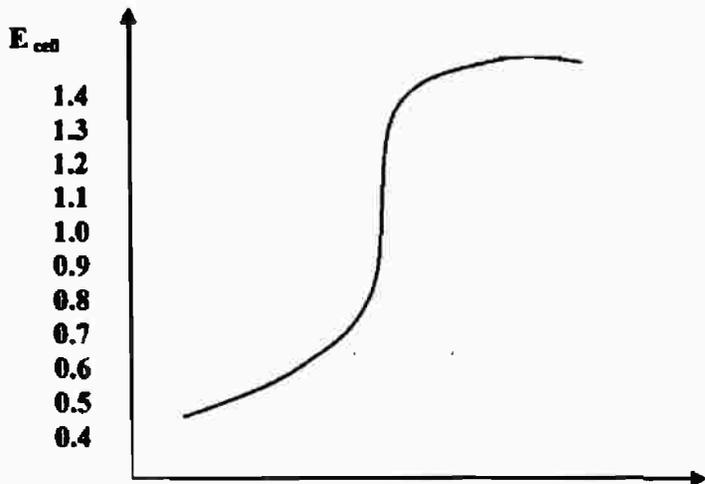
$$[\text{Fe}^{+2}] = \frac{5 \times 0.1 - 5 \times 0.1}{55} \approx \frac{4.5}{55}$$

$$E_{\text{Fe}^{+3}/\text{Fe}^{+2}}^{+3} = E_{\text{Fe}^{+3}/\text{Fe}^{+2}}^{\circ} + 0.0591 \log \frac{[\text{Fe}^{+3}]}{[\text{Fe}^{+2}]}$$

$$= 0.77 + 0.059 \log \frac{0.5/55}{4.5/55}$$

$$= 0.174 \text{ V}$$

والشكلين التاليين يوضحان ذلك :

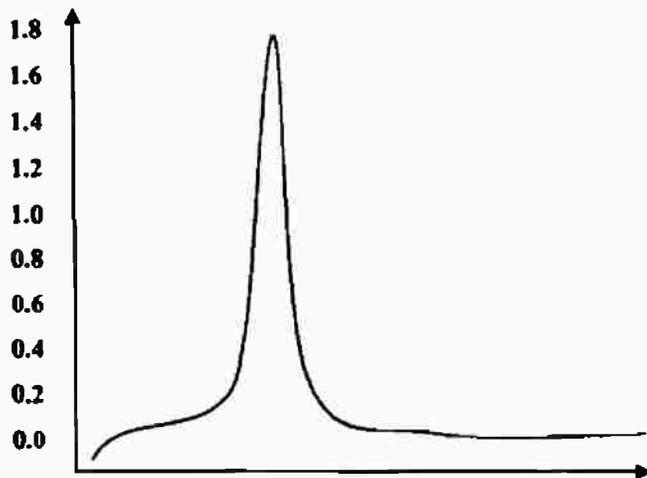


0 10 20 30 40 50 60 70 80 90 100

حجم Ce^{4+} المضاف الي 50 مل من 0.1 مولارا (Fe^{2+})

منحني معايرة تفاعل أكسدة واختزال لقياس فرق الجهد

$\Delta E / \Delta V$



0 10 20 30 40 50 60 70 80 90 100

حجم Ce^{4+} المضاف الي 50 مل من 0.1 مولارا (Fe^{2+})

المشتقة الأولى لمعايرة تفاعل أكسدة واختزال لقياس فرق الجهد

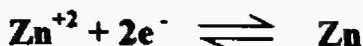
أمثلة محلولة

مثال (1)

احسب جهد الاختزال لقطب الخارصين عند التركيزات التالية :
 1M , 0.1M , 0.01M .
 علماً بأن جهد الاختزال القياسي (- 0.76 V) .

الحل :

تفاعل الاختزال الحادث هو :



بتطبيق معادلة نرنست :

$$E_{\text{Zn}^{+2}/\text{Zn}} = E^{\circ}_{\text{Zn}^{+2}/\text{Zn}} + \frac{0.059}{2} \log [\text{Zn}^{+2}]$$

عند تركيز 0.01 M فإن جهد الاختزال الفعلي هو :

$$E_{\text{Zn}^{+2}/\text{Zn}} = -0.76 + \frac{0.059}{2} \log 0.01$$

$$= -0.76 + \frac{0.059}{2} \log 10^{-2}$$

$$= -0.76 + \frac{0.059}{2} (-2)$$

$$= -0.82 \text{ volt}$$

عند تركيز 0.1 M فإن جهد الاختزال الفعلي هو :

$$E_{\text{Zn}^{+2}/\text{Zn}} = -0.76 + \frac{0.059}{2} \log 10^{-1}$$

$$= -0.76 - 0.0295$$

$$= -0.79 \text{ volt}$$

وبالمثل عند تركيز 1 M فإن جهد الاختزال الفعلي ليساوي جهد الاختزال القياسي - 0.76 فولتاً .

مثال (2)

احسب تركيز أيونات الفضة في النصف المجهول من الخلية التالية :



كي يكون فرق جهد الخلية 0.059 فولت .

الحل :

لتطبيق المعادلة مع ملاحظة أن $n = 1$

$$0.059 = \frac{0.059}{1} \log \frac{0.01}{[\text{Ag}^+]_{\text{unknown}}}$$

$$\log \frac{0.01}{[\text{Ag}^+]} = \frac{0.059}{0.059} = 1$$

$$\log 10^{-2} - \log [\text{Ag}^+] = 1$$

$$-2 - \log [\text{Ag}^+] = 1$$

$$\therefore \log [\text{Ag}^+] = -3$$

$$\therefore [\text{Ag}^+]_{\text{unknown}} = 10^{-3} \text{ mole / L}$$

مثال (3)

احسب ثابت الاتزان لتفاعل الخلية :



عند 25 ° م علماً بأن جهدها القياسي هو 1.10 فولتاً

الحل :

من معادلة التفاعل فإن $n = 2$
وبتطبيق المعادلة ينتج أن

$$\text{Log } K_{\text{eq}} = \frac{2}{0.059} \times 1.1$$

$$\therefore \log K_{\text{eq}} = 37.288$$

$$\therefore K_{\text{eq}} = 1.94 \times 10^{37}$$

مثال (4)

باستخدام جهود الاختزال القياسية . احسب قيمة ثابت الاتزان عند 25 ° م للتفاعل التالي :



ثم حدد إمكانية حدوث هذا التفاعل تلقائياً ؟

الحل :

بكتابة نصفي التفاعل والاستعانة بجدول جهود الاختزال نجد :

اختزال :



تأكسد :



وبتطبيق المعادلة والتعويض عن قيمة $n = 2$ نجد :

$$\text{Log Keq} = \frac{2}{0.059} (0.86 - 0.54) = 10.847$$

$$\text{Keq} = 7.03 \times 10^{10}$$

وبما أن قيمة ثابت الاتزان أكثر من الوحدة ؛ فإن هذا التفاعل التلقائي في الاتجاه المكتوب .

مثال (5)

احسب القوة الدافعة الكهربية للخلية التالية عند درجة 30 °م والتركيزات المبينة علماً بأن جهدها القياسي هو 1.10 فولتاً .



الحل :

تفاعل الخلية كما هي ممثلة أعلاه هو :



والتركيزات المبينة هي : $1 \quad 0.1 \quad \text{M} \quad 1 \quad 0.5 \quad \text{M}$

وبتطبيق معادلة نرنست علي هذا التفاعل

$$E_{\text{cell}} = E^{\circ}_{\text{cell}} - \frac{2.303 RT}{nF} \log \frac{[\text{Zn}^{+2}]}{[\text{Cu}^{+2}]}$$

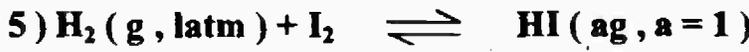
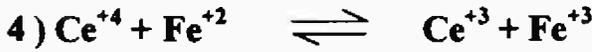
$$E_{\text{cell}} = 1.1 \text{ V} - \frac{2.303 \times 8.314 \times (273 + 30)}{2 \times 96500} \log \frac{0.5}{0.1}$$

$$E_{\text{cell}} = 1.1 \text{ V} - 0.02 \text{ V} = 1.08 \text{ V}$$

نلاحظ أن جهد الخلية عند هذه الظروف أقل من جهد القياسي ، ويرجع ذلك للاختلاف في التركيز ودرجة الحرارة .

" الأستئلةة "

1- أكتب التفاعلات التالية علي هيئة خلايا كهروكيميائية :



2- اكتب التفاعلات التي تحدث عند أقطاب الخلايا الكهروكيميائية التالية وكذلك التفاعل الإجمالي للخلية :



3- علي افتراض أن جهد نصفى الخلية التالية :



تساوي $E^0_{\text{Cd} / \text{Cd}^{++}} = 0.4$ فولت

$E^0_{\text{Ag} / \text{Ag}^+} = -0.8$ فولت

اكتب معادلات التفاعل الحاصلة عند القطبين واحسب جهد الخلية عند 25 ° م ، ثم

احسب ثابت الاتزان للتفاعل :



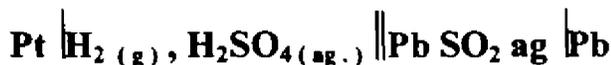
4- إذا كانت القوة الدافعة الكهربائية لخلية تتكون من قطبي هيدروجين هي 0.046 فولت عند درجة 25 ° م . فإن علم أن ضغط الهيدروجين عند أحد الأقطاب هو 10 ضغط جوي . أحسب ضغط الهيدروجين عند القطب الآخر .

5- أحسب القوة الدافعة الكهربائية للخلية التالية :



بافتراض أن $K_{sp} (\text{AgCl}) = 1.5 \times 10^{-10}$ عند 25 ° م ومعامل الفعالية للمحاليل (0.1 مولار) لكل من KCl , AgNO_3 هو 0.73 ، 0.77 علي التوالي .

6- إذا علم أن القوة الدافعة الكهربائية للخليتين التاليتين :



تساوي 0.126 ، 0.35 فولت علي التوالي عند 25 ° م .
احسب حاصل الإذابة لكبريتات الرصاص .

7- إذا علم أن القوة الدافعة الكهربائية للخلية :



هي 0.464 فولت عند درجة 25 ° م . احسب قيمة السرقم الهيدروجيني لمحلول حامض الهيدروكلوريك علماً بأن $E^\circ_{\text{Ag}/\text{AgCl}} = 0.2224$ فولت .