الباب
السادس عشر

obeikandl.com

الباب السادس عشر

الأكسدة - الاختزال

Oxidation - Reduction

لقد ورد سابقًا شرح مختصر لطرق وكيفية كتابة ووزن المعادلات الكيميائية وتطرقنا بذلك لتفاعلات الأكسدة – الاختزال وسيأتي في هذا الباب تفصيل لهذا النوع من التفاعلات مع الكيفية والظروف اللازمة لحدوثها مع تطبيقاتها في الخلية الكهربائية بأنواعها المختلفة.

16-1 تعريف:

جاءت كلمة أكسدة (oxidation) دالّةً على دخول الأكسجين في عملية التفاعل وعليه فإن زيادة ذرة أكسجين واحدة أو أكثر في جزيء ما يعني تفاعل أكسدة فيصبح هذا الجزيء مُؤكسدًا، أما النقصان في عدد ذرات الأكسجين للجزيء تعني تفاعل اختزال ويصبح الجزيء مختزلاً. فالجزيء الذي اكتسب ذرة أو أكثر من الأكسجين يسمى بالعامل المُختزِل (reductant) والجزيء الذي فقد ذرة أو أكثر من الأكسجين يسمى بالعامل المؤكسِد (oxidant) ومثالاً لذلك تفاعل عنصر الألومنيوم بالأكسجين الجوي معطيًا بذلك أكسيد الألومنيوم الثلاثي كما في المعادلة التالية:

$$4Al(s) + 3O_2(g) \rightarrow 2Al_2O_3$$

فالألومنيوم قد تأكسد باكتسابه لثلاث ذرات أكسجين ولذا يُعد عاملاً مختزِلاً لجزيء الأكسجين الذي بدوره قد فقد ذرة الأكسجين.

هذا ومن ناحية أخرى فإن الكثيرمن تفاعلات الأكسدة – الاختزال لا يدخل

obeikandl.com

فيها تبادل ذرات الأكسجين بل يحدث تبادل للالكترونات من مادة إلى أخرى في نفس المحلول وعليه فإذا زادت عدد إلكترونات المادة تعتبر عملية اختزال للمادة وإذا نقص عدد إلكترونات المادة تعتبر عملية أكسدة للمادة وحيث إن العملية تحدث في محلول واحد للمادتين فينقص بذلك عدد إلكترونات مادة ويزداد عدد إلكترونات المادة الأخرى بنفس القيمة حتى يصبح حاصل جمع الإلكترونات صفراً. هذا تسمى المادة التي فقدت الإلكترونات بالعامل المختزِل (reductant) والتي اكتسبت الإلكترونات بالعامل المؤكسِد (oxidant) وبذلك تحدث عملية أكسدة للعامل المختزِل واختزال للعامل المؤكسِد ولذلك سميت بعملية أكسدة – اختزال لحدوثهما في آن واحد، ويمكننا التعبير عن ذلك في تفاعل السيريوم الرباعي Ce(IV) بالحديد الثنائي Fe(II) كما يلي:

(16-1) $Ce^{4+}(aq) + \bar{e} \Leftrightarrow Ce^{3+}(aq)$

(16-2) $Fe^{2+}(aq) \Leftrightarrow Fe^{3+}(aq) + \bar{e}$

(16-3) $Ce^{4+} + Fe^{2+} \Leftrightarrow Ce^{3+} + Fe^{3+}$

فمن الملاحظ هنا أن المعادلة النهائية للتفاعل الكلي (16-3) لا تظهر فيه إلكترونات مما يدل على تعادلها بعمليتي الفقدان والاكتساب بنفس القدر. ومن الملاحظ أيضاً أن الإلكترونات تظهر في الجهة اليسرى في عملية الاختزال في المعادلة النصفية رقم (16-1) وتظهر في الجهة اليمنى في عملية الأكسدة في المعادلة النصفية رقم (16-2) وهذا ما هو متفق عليه وينبغي اتباعه.

ونظراً لصعوبة معرفة عدد الإلكترونات المصطحبة في تفاعل بعض احزيئات متراكبة الذرات فقد لجأ العلماء حديثًا للتعبير عن الأكسدة – الاختزال بما يسمى

بعدد الاكسدة (oxidation number) ولمعرفة عدد الاكسدة للمادة قبل وبعد التفاعل يمكننا اتباع القوانين التالية:

١- عدد الأكسدة لعناصر المجموعة الأولى الرقم (+1) إلا في حالة نادرة واحدة بالنسبة للهيدروجين فعدد الأكسدة لهذا العنصر في وجوده في بعض المركبات مثل هيدريد الصوديوم (NaH) وهيدريد الكالسيوم (CaH_2) الرقم (-1).

٢- عدد الأكسدة لعناصر المجموعة الثانية الرقم (+2).

٣- عدد الأكسدة لعناصر المجموعة السابعة الرقم (- 1).

٤- عدد الأكسدة للعنصر في المادة البسيطة الرقم (zero) وذلك مثل عنصر الكلور في جزيء الكلور (Cl_2) والفلور في جزيء الفلور (F_2) وهكذا.

٥- عدد الأكسدة للعنصر في الأيونات أحادية الذرات غير المتشابهة تساوي الشحنة في ذاك الجزيء وعلى سبيل المثال لا الحصر فإن عدد الأكسدة للبوتاسيوم في جزيء بروميد البوتاسيوم (KBr) هو الرقم (+1) و (-1) بالنسبة لعنصر البروم. أما بالنسبة لكبريتيد الصوديوم (Na_2S) فإن عدد الأكسدة للصوديوم هو الرقم (-1) و (-2) بالنسبة للكبريت.

إلا أنه توجد بعض الاستثناءات ومثالاً لذلك فإن عدد الأكسدة بالنسبة للأكسجين يصبح (-1) في متراكبات فوق الأكسجين (peroxides) (O_2^{-2}).

٦- حاصل جمع عدد الأكسدة لجميع الذرات في الجزيء المتعادل يساوي صفراً وعدد الأكسدة في المركب الأيوني يساوي الشحنة على ذاك المركب.

ومثالاً لذلك فإن عدد الأكسدة للكروم في ثنائي كرومات البوتاسيوم

($K_2Cr_2O_7$) تحسب كالتالي :

بالنسبة لذرتي البوتاسيوم = 2 = 2 (+1)

بالنسبة لذرات الأكسجين السبعة = -14 = 7 (-2)

المجموع = -12

ونظراً لأن المتراكب متعادل فلابد أن يكون عدد الأكسدة بالنسبة لذرتي الكروم الرقم (12+) ليصبح عدد الأكسدة الكلي صفراً ولهذا يكون عدد الأكسدة لذرة الكروم هو الرقم (6+)

ومثالا آخر للكبريتات (SO_4^{2-}) فإن عدد الأكسدة للكبريت يحسب كالتالي :

بالنسبة لذرات الأكسجين الأربع 8- = (2-) 4 وبما أن المتراكب شحنته 2- فإن مجموع عدد الأكسدة عبارة عن الرقم (2-) ولذلك فإن عدد الأكسدة للكبريت يحسب كالتالي :

$$-8 + x = -2$$

∴ عدد الأكسدة للكبريت يساوي الرقم (6+)

وعلى ضوء ما سبق فإن التعريف الحديث للأكسدة هو الزيادة في عدد الأكسدة أما الاختزال هو النقصان في عدد الأكسدة.

2-16 وزن معادلات الأكسدة - الاختزال

Balancing Oxidation -Reduction Reactions

إن من أسهل الطرق لوزن معادلات الأكسدة – الاختزال هي طريقة المعادلة النصفية (half-equation) وتكون هنالك معادلتان للتفاعل الكلي وتسميان

بالمعادلتين النصفيتين إحداهما تمثل الأكسدة والأخرى تمثّل الاختزال حيث توزن كل واحدة منهما على حدة ثم تكتب بعد ذلك المعادلة النهائية وهي عبارة عن حاصل جمع المعادلتين بحيث يكون الناتج الكلي لعدد الإلكترونات صفراً وفيما يلي بعض الأمثلة توضح كيفية وزن معادلات الأكسدة – الاختزال.

مثال: (-16)

❖ ❖ ❖

زن المعادلات التالية:

1 – $Ce^{4+}(aq) + Fe^{2+}(aq) \rightarrow Ce^{3+}(aq) + Fe^{3+}(aq)$

2 – $Zn(s) + Ag^{+}(aq) \rightarrow Zn^{2+}(aq) + Ag(s)$

3 – $Cr_2O_7^{2-}(aq) + Fe^{2+}(aq) + H^{+} \rightarrow Cr^{3+}(aq) + Fe^{3+}(aq) + H_2O(l)$

4 – $MnO_4^{1-}(aq) + I^{-}(aq) \rightarrow I_2(aq) + MnO_2(s)$

الحل:

تتبع الخطوات التالية في الأمثلة الثلاثة أعلاه:

أ – تقسم المعادلة النهائية لمعادلتين إحداهما للأكسدة والأخرى للاختزال.

ب – زن كل نصف معادلة على حدة متبعاً ما يلي:

ب –1– زن عدد الذرات للعنصر الذي يتغير فيه عدد الأكسدة.

ب –2– زن عدد الأكسجين بإضافة جزيء ماء واحد مقابل كل ذرة أكسجين في جهة واحدة للمعادلة.

ب –3– زن عدد الهيدروجين بإضافة أيون هيدروجين مقابل كل ذرة هيدروجين.

obeikandl.com

ب –4– زن الشحنة بإضافة إلكترونات.

جـ – اضرب كل معادلة نصفية برقم بحيث تتساوى عدد الإلكترونات المكتسبة مع المفقودة، ثم اجمع المعادلتين النصفيتين ليصبح عدد الإلكترونات الكلي صفرا.

د – عند وزن المعادلة للمحلول القلوي أضف أيون الهيدروكسيل ($\bar{O}H$) من الجهتين للمعادلة بكمية تكفي لمعادلة أيون الهيدروجين (H^+) فينتج عن ذلك ماء.

وباتباع الخطوات أعلاه يمكننا حل السؤال كما يلي:

–1

1a - $Ce^{4+}(aq) + \bar{e} \rightarrow Ce^{3+}(aq)$

1b - $Fe^{2+}(aq) \rightarrow Fe^{3+}(aq) + \bar{e}$

$$Ce^{4+}(ag) + Fe^{2+}(ag) \rightarrow Ce^{3+}(ag) + Fe^{3+}(ag)$$

–2

2a - $Zn(s) \rightarrow Zn^{2+}(aq) + 2\bar{e}$

2b - $2(Ag^{1+}(aq) + \bar{e} \rightarrow Ag(s))$

$$Zn(s) + 2Ag^{+} \rightarrow Zn^{2+} + 2Ag(s)$$

3– نجد هنا أن التغيير في عدد الأكسدة بالنسبة للكروم كالتالي:

3a - $Cr_2O_7^{2-}(aq) + H^+(aq) \rightarrow Cr^{3+}(aq) + H_2O$

وذلك من (+6) إلى (+3) لذرة الكروم.

أما بالنسبة للحديد:

3b - $Fe^{2+}(aq) \rightarrow Fe^{3+}(aq)$

وذلك من (2+) إلى + (3+)

وعليه يمكننا الآن التمييز بين التفاعلين فأحدهما تفاعل اختزال والآخر تفاعل أكسدة على التوالي.

توزن معادلة الاختزال بجعل عدد ذرات الكروم متساوية في جهتي المعادلة ثم توزن ذرات الأكسجين بناتج جزيء ماء لكل ذرة أكسجين فينتج عن ذلك ٧ جزيئات ماء في الجهة اليمنى من المعادلة بينما تضاف ١٤ أيون هيدروجين من الجهة اليسرى للمعادلة أي ضعف عدد ذرات الأكسجين.

$$3a - \ Cr_2O_7^{2-}(aq) + 14H^+ \rightarrow 2Cr^{3+}(aq) + 7H_2O$$

توزن بعد ذلك عدد الشحنات فنلاحظ أن الجهة اليمني لها (3 × +2 = +6) واليسرى (+12 = (2 − +14)) ولذلك نضف عدد ٦ إلكترونات للجهة اليسري لتتساوى الشحنة في الجهتين:

$$3a - \ Cr_2O_7^{2-}(aq) + 14H^+(aq) + 6\bar{e} \rightarrow 2Cr^{3+}(aq) + 7H_2O$$

فنلاحظ هنا أن عدد الإلكترونات التي أضيفت هي عبارة عن قيمة النقصان في عدد الأكسدة بالنسبة لذرتي الكروم.

ثم توزن معادلة الأكسدة فيتساوى عدد ذرات الحديد في الجهتين ثم يضاف إلكترون في المعادلة اليمنى ليتساوى عدد الشحنة في الجهتين:

$$3b - \ Fe^{2+}(aq) \rightarrow Fe^{3+}(aq) + \bar{e}$$

ثم تجمع المعادلتين وتضرب معادلة الأكسدة في العدد 6 لنتخلص من الإلكترونات فتصبح:

3a - $Cr_2O_7^{2-}(aq) + 14H^+(aq) + 6\bar{e} \rightarrow 2Cr^{3+}(aq) + 7H_2O$

3b - $6Fe^{2+}(aq) \rightarrow 6Fe^{3+} + 6\bar{e}$

$$Cr_2O_7^{2-}(aq) + 14H^+(aq) + 6Fe^{2+}(aq) \rightarrow 2Cr^{3+}(aq) + 6Fe^{3+} + 7H_2O$$

-4

معادلة الأكسدة :

4a - $2I(aq) \rightarrow I_2(aq) + 2\bar{e}$

معادلة الاختزال :

4b - $MnO_4^-(aq) + 4H^+(aq) + 3\bar{e} \rightarrow MnO_2(s) + 2H_2O$

$+4OH^-(aq)$ $+4OH^-(aq)$

$$MnO_4^-(aq) + 4H_2O + 3\bar{e} \rightarrow MnO_2(s) + 2H_2O + 4OH^-(aq)$$

يضاف الهيدروكسيل للتخلص من أيون الهيدروجين

ننقص عدد 2 جزيء ماء من الجهتين فتصبح :

$$MnO_4^-(aq) + 2H_2O + 3\bar{e} \rightarrow MnO_2(s) + 4OH^-(aq)$$

ولنتخلص من الإلكترونات نضرب (3 × 4a) و (2 × 4b) لتصبحا :

-a - $6I^-(aq) \rightarrow 3I_2(aq) + 6\bar{e}$

-b - $2MnO_4^-(aq) + 4H_2O + 6\bar{e} \rightarrow 2MnO_2(s) + 8OH^-(aq)$

$$6I^-(aq) + 2MnO_4^-(aq) + 4H_2O \rightarrow 3I_2(aq) + 2MnO_2(s) + 8OH^-(aq)$$

obeikandl.com

16-3 معايرات الأكسدة - الاختزال:

كثيراً ما تستخدم المواد المؤكسدة مثل بيرمنجنات البوتاسيوم أو بيكرومات البوتاسيوم كمحاليل قياسية معلومة التركيز لمعرفة تراكيز مجهولة من المواد المختزلة وذلك بمعايرة الأخيرة بالأولى فتستخدم السحاحة والدورق في هذا الغرض ونتعرف على نقطة النهاية بتغيير لون العامل المؤكسِد إن كان لونه واضحًا عند التغيير أو باستخدام دليل لهذا الغرض.

مثال: (16-2) ❖ ❖ ❖

تمت معايرة (25.00) مل من حمض الأكساليك ($H_2C_2O_4$) مع البيرمنجنات فاحتاجت منها إلى 22.50 مل. احسب تركيز الأكسالات.

الحل:

تكتب المعادلة موزونة:

$$5H_2C_2O_4(aq) + 2MnO_4^{1-}(aq) + 6H^+(aq) \rightarrow$$
$$10CO_2(g) + 2Mn^{2+}(aq) + 8H_2O$$

عدد مولات البيرمنجنات $= 0.02250\,\text{L} \times 0.150\,\frac{\text{mol}}{\text{L}}$

$= 0.00338$ مول

عدد مولات الأكسالات =

$$0.00338\ \text{mol}\ MnO_4^{1-} \times \frac{5\ \text{mol}\ C_2O_4^{2-}}{2\ \text{mol}\ MnO_4^{1-}} = 0.0056\ \text{mol}$$

تركيز الأكسالات $= \frac{0.0056\ \text{mol}}{0.025\ \text{L}} = 0.224\ \text{M}$

$= 0.224\ \text{M}$

16-4 الخلايا الكهربية (Electrolytic Cells)

إذا وضعنا عدة أملاح في محلول واحد نجد أن بعض هذه الأملاح تتفاعل مع بعضها دون البعض الآخر، وعلى سبيل المثال إذا وضعنا عنصر النحاس في محلولين من نترات الفضة ($AgNO_3$) ونترات الزنك $Zn(NO_3)_2$ نجد أن التفاعل يحدث بين النحاس Cu(s) وأيونات الفضة ($Ag^+(aq)$) وليس بين النحاس وأيونات الزنك (Zn(aq))، وهذه الظاهرة يمكن تفسيرها بأن أيونات الفضة سهلة الاختزال بالمقارنة بأيونات الزنك، وبتفصيل أكثر يمكن تفسير هذه الظاهرة بما يسمى بجهد القطب (electrode potential) فكيف يمكن قياس هذه الدالة؟

عند غمر قضيب من معدن ما(M) في محلول من ملحه الذي يحتوي على أيوناته (M^{n+})، فإن هذا القضيب يسمى بالقطب (electrode) والجمع بين هذا القطب والمحلول يسمى بالخلية النصفية(half - cell) وحينئذٍ فهناك ثلاثة احتمالات:

أ – أن يصطدم أيون العنصر بالقطب ويكتسب إلكترونات فيُختَزَل:

$$M^{n+}(aq) + n\bar{e} \rightarrow M(s)$$

ب – أن يفقد القطب إلكتروناته فيؤكسد:

$$M(s) \rightarrow M^{n+}(aq) + n\bar{e}$$

وبالتالي يحدث اتزان بين التفاعلين أ و ب:

$$M(s) \Leftrightarrow M^{n+}(aq) + n\bar{e}$$

وإن كان تفاعل الأكسدة أكبر احتمالاً من الاختزال فيصبح المحلول موجب الشحنة والقطب سالبًا وإذا حدث العكس فيصبح المحلول سالب الشحنة والقطب موجبًا. ومن الصعوبة بمكان قياس مقدار الفرق في الشحنة بين الموجب والسالب

obeikandl.com

ولذلك يمكن وصل قطبين مختلفين أي خليتين نصفيتين، حيث يسهل انتقال الإلكترونات من الخلية النصفية التي تحمل كثافة أكبر من الإلكترونات إلى الخلية النصفية الأخرى الأقل سالبية، وهذا الفرق بين الكثافتين يسمى بجهد القطب (electrode potential). يمكن وصل الخليتين النصفيتين بسلك معدني يوصل القطبين ليسهل مرور وتدفق الإلكترونات من خلاله. ومن الناحية الأخرى يمكن وصل المحلولين بغشاء نفاذ أو سدادة مثقبة، أو محلول ثالث في أنبوبة توصل بين الاثنين ليسهل مرور الأيونات وتبادلها من خلاله وهذا الوصل يسمى بالقنطرة الملحية (Salt bridge). والخليّه ككل تسمى بالخلية الكهروكيميائية (electrochemical cell). فالرسم رقم (1-16) يوضح خلية كهروكيميائية فالخلية النصفية اليسرى تتكون من قطب عنصر النحاس مغمور في محلول نترات النحاس $Cu(NO_3)_2$ بتركيز 1.0 M والخلية النصفية الأخرى تتكون من قطب عنصر الفضة مغمور في محلول نترات الفضة $AgNO_3$ ذي تركيز 1.0 M أيضاً. وكما هو موضح في الرسم أيضاً فإن الخليتين النصفيتين موصلتان بقنطرة ملحية من نترات البوتاسيوم KNO_3 توصلان المحلولين ببعضهما البعض – أما القطبين فموصلان بسلك من معدن البلاتين الموصل بجهاز قياس الجهد (potentiometer).

وهنا يفقد قطب عنصر النحاس إلكتروناته فيتأكسد ويصبح المحلول موجب الشحنة لوجود كثافة كبيرة من أيونات النحاس (Cu^{2+}) في المحلول. وعليه تسرى الإلكترونات المفقودة من قطب النحاس عبر السلك مارة بجهاز قياس الجهد لتصل قطب الفضة حتى تصل محلول نترات الفضة $AgNO_3$ فتكتسب أيونات الفضة (Ag^+) هذه الإلكترونات فتختزل إلى عنصر الفضة ((Ag(s)) ولا تنتهي العملية بذلك بل يحدث انتقال للنترات (NO_3^-) السالبة من الخلية النصفية اليمنى إلى الخلية

النصفية اليسرى من خلال القنطرة الملحية لتعادل أيونات النحاس الموجبة (Cu^{2+}) والزائدة في محلول خلية النحاس النصفية. هذا ويحدث انتقال لأيونات البوتاسيوم (K^+) الموجبة من القنطرة الملحية إلى خلية الفضة النصفية لتعادل النترات السالبة. وهنا يعطي المؤشر في جهاز قياس الجهد قراءة دالّة بذلك على فرق الجهد بين الخليتين النصفيتين ويمكن كتابة معادلتي التفاعل كما يلي:

$$Cu(s) \rightarrow Cu^{2+}(aq) + 2\bar{e} \qquad \text{أكسدة}$$

$$2Ag^{+}(aq) + 2\bar{e} \rightarrow 2Ag(s) \qquad \text{اختزال}$$

$$Cu(s) + 2Ag^{+}(aq) \rightarrow Cu^{2+}(aq) + 2Ag(s)$$

إن فرق الجهد (potential difference) في هذه العملية يسمى بالقوة الدافعة الكهربائية (electromotire fovce) لأنها هي التي تدفع بالإلكترونات من جهة إلى أخرى. ووحدة القياس هنا هي الفولت (Volt) ويسمى جهد الخلية بفولت الخلية (cell voltage).

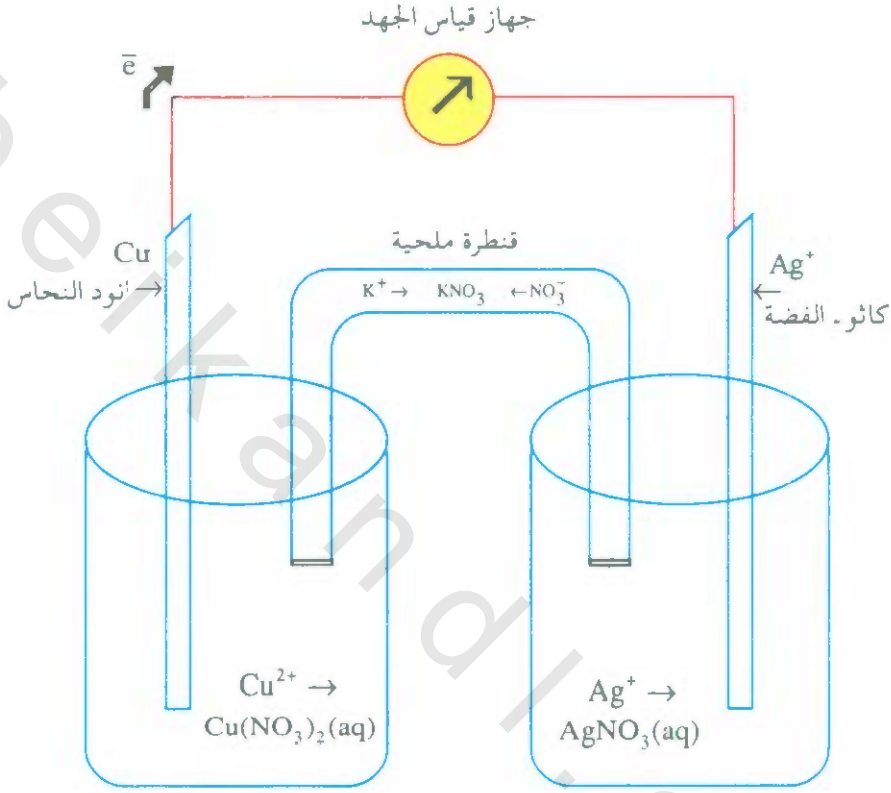
إن هذا النوع من الخلايا والتي يحدث فيها التفاعل الكيميائي تلقائياً ليعطي قدراً من الجهد تسمى بالخلايا الجلفانية أو الخلايا الفولتية (galvanic or (voltaic) cells).

وإذا ما أبدلنا خلية الفضة النصفية بخلية الزنك النصفية – أي قطب من عنصر الزنك في محلول نترات الزنك $Zn(NO_3)_2$ ذي تركيز 1.0 M نجد أن جهاز فرق الجهد لا حراك له دالاً على عدم انتقال للإلكترونات مما يثبت أن التفاعل بين الزنك وأيونات النحاس تفاعل غير تلقائي (nonspontaneous).

$$Zn(s) \rightarrow Zn^{2+}(aq) + 2\bar{e} \qquad \text{أكسدة}$$

$$Cu^{2+}(aq) + 2\bar{e} \rightarrow Cu(s) \qquad \text{اختزال}$$

$$Zu(s) + Cu^{2+}(aq) \rightarrow Zn^{2+}(aq) + Cu(s)$$



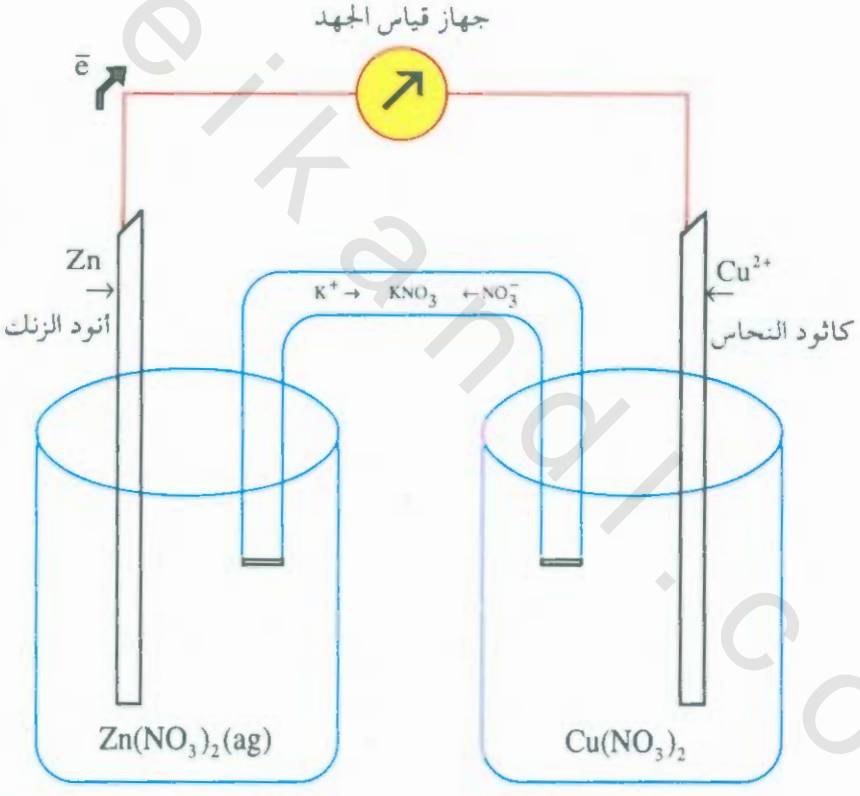
رسم رقم 16-1
الخلية الجلفانية

وعند إمرار تيار خارجي نجبر هذا التفاعل لكي يحدث وتسمى الخلية حينئذٍ بالخلية الكهربائية (electrolytic cell) (انظر رسم رقم 16-2)

هذا ففي الحالتين (الخلية الجلفانية والخلية الكهربائية) فإن القطب الذي يحدث

obeikandl.com

فيه أكسدة يسمى بالأنود (anode) أي القطب السالب أو المصعد والقطب الذي يحدث فيه اختزال يسمى بالكاثود (Cathode) أي القطب الموجب أو المهبط ومن المتفق عليه يرسم المصعد من الجهة اليسرى والمهبط في الجهة اليمنى ويكون تدفق الإلكترونات من اليسار إلى اليمين في السلك الموصل بجهاز قياس الجهد من الخارج ومن اليمين إلى اليسار خلال القنطرة الملحية بين المحلولين. لاحظ هنا أن النحاس صار قطب الكاثود في الخلية الكهربائية بينما هو قطب الأنود في الخلية الجلفانية.



رسم رقم 2-16

الخلية الجلفانية

ومن المتفق عليه أيضًا عند كتابة معادلة الخلية أن تكتب الخلية النصفية

للأكسدة من اليسار مبتدئين بكتابة عنصر الفلز الذي يصنع منه الأنود مفصولاً بخط واحد للحالة التي يتأكسد إليها. يأتي بعد ذلك وضع خطين رأسيين(||) يرمزان للقنطرة الملحية ويأتي بعدها من الجهة اليمنى الخلية النصفية للاختزال وتبدأ بكتابة الأيون الذي يختزل إلى حالة الفلز الصلبة. وعليه يمكن كتابة معادلة الخلية في الرسم رقم(1-16) كما يلي:

$$Cu(s)\,|\,Cu^{2+}(aq)\,||\,Ag^{+}(aq)\,|\,Ag(s)$$

كما تكتب معادلة الخلية في الرسم رقم (2-16) كما يلي:

$$Zn(s)\,|\,Zn^{2+}(aq)\,||\,Cu^{2+}(aq)\,|\,Cu(s)$$

مثال: (3-16) ❖ ❖ ❖

يحدث التفاعل بين نترات النحاس $Cu(NO_3)$ وفلز النيكل $(Ni_{(s)})$ في خلية كما في المعادلة التالية:

$$Ni(s) + Cu^{2+}(aq) \rightarrow Ni^{2+}(aq) + Cu(s)$$

ارسم خلية لهذا التفاعل ثم اكتب معادلة الخلية مع بيان اتجاه تدفق الإلكترونات من خلال الخلية:

الحل:

أكسدة $\quad Ni(s) \rightarrow Ni^{2+}(aq) + 2\bar{e}$

اختزال $\quad Cu^{2+}(aq) + 2\bar{e} \rightarrow Cu(s)$

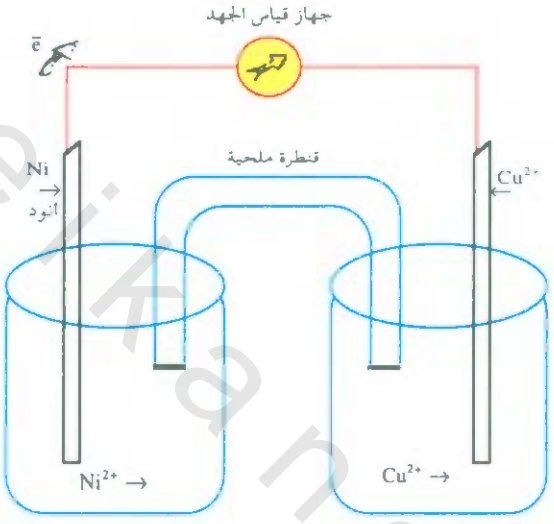
$$Ni(s) + Cu^{2+}(aq) \rightarrow Ni^{2+}(aq) + Cu(s)$$

obeikandl.com

وعليه فإن معادلة الخلية هي :

$$Ni(s)\,|\,Ni^{2+}(aq)\,||\,Cu^{2+}(aq)\,|\,Cu(s)$$

اتجاه تدفق الإلكترونات من اليسار إلى اليمين كما هو موضح بالرسم.



16-5 ملاحظات:

في الخلية الكهربائية وعند إمرار تيار كهربائي في محلول إلكتروليتي هنالك احتمالات لحدوث مثل هذه التفاعلات على المهبط :

1- اختزال أيون الملح كاختزال النحاس من محلول نترات النحاس :

$$Cu^{2+}(aq) + 2\bar{e} \rightarrow Cu(s)$$

2- اختزال أيونات الهيدروجين H^+ في المحلول الحمضي

$$H^+(aq) + 2\bar{e} \rightarrow H_2(g)$$

3- اختزال الماء :

obeikandl.com

$$2H_2O + 2\bar{e} \rightarrow H_2(g) + 2O\bar{H}$$

وعند المصعد تحدث التفاعلات التالية:

1- أكسدة أنيونات الملح إن كان الكلوريد $C\bar{l}$ في الماء:

$$2C\bar{l}(aq) \rightarrow Cl_2(aq) + 2\bar{e}$$

2- أكسدة الهيدروكسيد $(O\bar{H})$ إن كان الوسط قاعديًا.

$$2O\bar{H}(aq) \rightarrow \frac{1}{2}O_2(g) + H_2O + 2\bar{e}$$

3- أكسدة الماء:

$$H_2O \rightarrow \frac{1}{2}O_2(g) + 2H^+(aq) + 2\bar{e}$$

وهذا التفاعل يحدث حينما يكون الأنيون للملح صعب الأكسدة كأنيونات الكبريتات (SO_4^{2-}) أو النترات (NO_3^{1-}) أو الفلوريدات (F^{1-}).

16-6 الحساب الكيميائي:

يمكننا معرفة العلاقة بين عدد الإلكترونات وكمية المادة المنتجة وذلك من المعادلة النصفية الموزونة وعلى سبيل المثال:

$$Cu^{2+}(aq) + 2\bar{e} \rightarrow Cu(s)$$

فهذا يعني أن: 2 مول إلكترونات تنتج 1 مول نحاس وعليه يمكن القول إن:

2 مول إلكترونات = 1 مول نحاس = 63.6 g Cu

وبما أن الشحنة الكهربائية بالكولوم لمول واحد من الإلكترونات تساوي 96485 (1 فرادي: Faraday) أي (IF)

1 مول الكترونات = 96485 كولوم (C) = IF

obeikandl.com

وعليه فإن $63.6\ g\ Cu = (2 \times 96485)\ C$

وبما أن :

عدد الكولومات = عدد الأمبيرات × الزمن بالثانية

فيمكننا حساب الزمن اللازم لإنتاج أي فلز من خلال التحليل الكهربائي .

مثال: (4-16) ❖ ❖ ❖

عند اختزال النحاس في المهبط في الخلية الكهربائية يحدث التفاعل التالي :

$$Cu^{2+}(aq) + 2\bar{e} \rightarrow Cu(s)$$

احسب كمية النحاس التي يمكن إنتاجها على المهبط عند إمرار تيار قوته (7.75) أمبير ولمدة نصف ساعة .

الحل:

من المعادلة فإن :

1 مول نحاس = 2 مول إلكترونات

$$\text{عدد الكولومات} = 0.50\ \cancel{h} \times \frac{60\ \cancel{min}}{1\ \cancel{h}} \times \frac{60\ \cancel{s}}{1\ \cancel{min}} \times \frac{7.75\ C}{1\ \cancel{s}} = 13950$$

$$\text{عدد مولات الالكترونات} = 13950\ C \times \frac{1\ mol\ \bar{e}}{96485 \times C} = 0.145\ mol\bar{e}$$

$$\text{عدد جرامات النحاس} = 0.145\ mol\ \bar{e} \times \frac{1\ mol\ Cu}{2\ mol\ \bar{e}} \times \frac{63.55\ g\ Cu}{1\ mol\ Cu}$$

$$= 4.59\ g\ Cu$$

أسئلة وتمارين

١- زن المعادلات التالية:

(A) $Zn(s) + Ag^+(aq) \rightarrow Zn^{2+}(aq) + Ag(s)$

(B) $Cu(s) + NO_3^- + H^+ \rightarrow Cu^{2+}(aq) + NO(g) + H_2O$

الإجابة:
(A) 1,2,1,2
(B) 3,2,8,3,2,4

٢- أوجد عدد الإلكترونات في التفاعلات التالية:

(A) $NO_3^-(aq) + 4H^+(aq) + x\bar{e} \rightarrow NO(g) + 2H_2O$

(B) $2MnO_2(s) + 2NH_4^+(aq) + x\bar{e} \rightarrow Mn_2O_3(s) + 2NH_3(aq) + H_2O$

(C) $\frac{1}{2}O_2(g) + H_2O + x\bar{e} \rightarrow 2OH^-(aq)$

(D) $Cr_2O_6^{2-}(aq) + 14H^+(aq) + x\bar{e} \rightarrow 2Cr^{3+}(aq) + 7H_2O$

الإجابة:
(A) 3
(B) 2
(C) 2
(D) 6

٣- في تفاعل الأكسدة - الاختزال التالي:

$$Cr_2O_7^{2-} + 14H_3\overset{+}{O} + 6\bar{e} \rightarrow 2Cr^{3+} + 21H_2O$$

احسب عدد المولات المكافئة للبيكرومات ($Cr_2O_7^{2-}$) اللازمة للتفاعل مع 0.30 مول من الحمض ($H_3\overset{+}{O}$).

(الإجابة: 0.021)

٤- حدد عدد الأكسدة في المركبات التالية:

أ - المانجنيز (Mn) في بيرمنجنات البوتاسيوم ($KMnO_4$).

obeikandl.com

ب – الكروم (Cr) في بيكرومات البوتاسيوم ($K_2Cr_2O_7$)

جـ – الكبريت (S) في كبريتات الصوديوم (Na_2SO_4)

(الإجابة)

أ – +7

ب – +6

جـ – +6

٥– احسب الزمن بالدقائق اللازم لإمرار تيار كهربي مقداره 4.0 أمبير لمحلول يحتوي على أيونات الفضة (Ag^+) لإنتاج 10.5 جم معدن الفضة (Ag^0) .

(الإجابة : 39.1)

٦– احسب كمية الصوديوم (Na) بالجرام التي يمكن ترسيبها من محلول كلوريد الصوديوم عند إمرار تيار بمقدار 3.0 أمبير ولمدة 5.0 ساعة . (IF = 96500 Coulomb).

(الإجابة : 13.0)

٧– احسب كمية الطاقة الناتجة عن بطارية شحنتها 12.0 ڤولت بتيار مقداره 15.0 أمبير مار بها لمدة 20.0 دقيقة .

(الإجابة : 216 كيلو جول)

obeikandi.com