الباب
السابع عشر

obeikandl.com

الباب السابع عشر

الكيمياء الكهربائية

Electrochemistry

نظراً لأهمية قيمة فرق الجهد في تفاعلات الأكسدة - الاختزال التي يحدث فيها انتقال للإلكترونات حسب قيم فرق الجهد فسندرس بشيء من التفصيل كي نتعرف على التفاعلات التي تكون تلقائية والاستفادة منها في تكوين وتكون منها خلايا حلفانية. أمّا بالنسبة للتفاعلات غير التلقائية فلابد من استخدام مصدر طاقه خارجي وبذلك تكون الخلية كهربية. لدراسة هذا النوع من التفاعلات أهمية كبيرة لمعرفة بعض الظواهر المهمة كالتآكل

17-1 قياس فرق الجهد والجهد القياسي:

من أبسط الطرق لقياس فرق الجهد لتفاعل ما أن نوصل قطب هذا التفاعل بقطب تفاعل آخر له جهد معين ومعروف القيمة أي قطب مرجع (reference electrode). هذا وإن كان تركيز كل الأيونات في المحلول عبارة عن 1 M وضغط كل الغازات ضغط واحد جوي يسمى الجهد في هذه الحالة بالجهد القياسي (standard voltage) للتفاعل ويرمز لهذه القيمة بالرمز (E°_{tot}) ويكتب عادة عند نهاية المعادلة من اليمين. وتعد هذه القيمة حاصل مجموع جهدي الأكسدة والاختزال حيث إن لكل تفاعل أكسدة - اختزال معادلتين نصفيتين ولكل واحدة منهما جهد قياسي فيرمز لجهد الأكسدة القياسي بالرمز E°_{ox} وجهد الاختزال القياسي بالرمز E°_{red} والمعادلات التالية تمثل هذه القيم:

obeikandl.com

$$Zn(s) \rightarrow Zn^{2+}(aq) + 2\bar{e} \qquad E^{\circ}_{ox} = 0.76V$$

$$Cl_2(g) + 2\bar{e} \rightarrow 2C\bar{l}(aq) \qquad E^{\circ}_{red} = 1.36\ V$$

$$Zn(s) + Cl_2(aq) \rightarrow Zn(Cl)_2(aq) \qquad E^{\circ}_{tot} = E^{\circ}_{ox} + E^{\circ}_{red} = 2.12\ V$$

ولحساب قيمة الجهد القياسي الكلي لأي تفاعل نتبع نفس الخطوات السابقة وذلك بمعرفة قيمة جهد الأكسدة أو الاختزال القياسي من القيم المحسوبة والمدرجة في جداول خاصة لهذا الغرض كجدول رقم (17-1) حيث يوجد الجهد القياسي لبعض التفاعلات النصفية ممثلة بمعادلات اختزال والجهد القياسي للاختزال (E°_{red}) ويصبح من السهولة معرفة الجهد القياسي للأكسدة E°_{ox} لنفس العنصر بتغيير علامة قيمة الجهد فقط. فمثلاً تعد قيمة الجهد القياسي لاختزال الزنك الثنائي

$$Zn^{2+}(aq) + 2\bar{e} \rightarrow Zn(s) \qquad E^{\circ}_{red} = -0.76V$$

وعلى وجه العموم فإن:

$$E^{\circ}_{ox} = -E^{\circ}_{red} \qquad (17\text{-}1)$$

يلاحظ من الجدول أيضًا أن الجهد القياسي لاختزال أيون الهيدروجين صفر وعليه يكون الجهد القياسي لأكسدة غاز الهيدروجين صفراً أيضًا:

$$2H^{+}(aq) + 2\bar{e} \rightarrow H_2(g) \qquad E^{\circ}_{red} = 0.00\ V$$

$$H_2(g) \rightarrow 2H^{+}(aq) + 2\bar{e} \qquad E_{ox} = 0.00\ V$$

وعلى ضوء ذلك يمكن معرفة الجهد القياسي للأكسدة إذا عرف الجهد القياسي الكلي وجهد الاختزال القياسي، وأيضًا يمكن معرفة الجهد القياسي للاختزال إذا عرف الجهد القياسي الكلي وجهد الأكسدة القياسي وهكذا..

obeikandl.com

زيادة على ذلك فإنه كلما زادت قيمة الجهد القياسي للاختزال (E°_{rex}) لما توصف هذه المادة بانها عنصر مؤكسد قوي فيمكن فهم ذلك ضمنياً بأن هذا العنصر له شراهية قوية لإكتساب الإلكترونات وعلى عكس ذلك فإن العنصر يصبح عنصراً مختزلاً قوياً كلما زادت قيمة سالبية جهده القياسي الاختزالية (E°_{red}) أي كلما زادت قيمة جهد الأكسدة القياسي له (E°_{ox}) وبهذه الطريقة يمكن مقارنة قوة الأكسدة أو الاختزال لبعض العناصر وفي ظروف واحدة ليحسن اختيارها في التطبيقات المطلوبة.

جدول رقم (1-17)

قيم جهد الاختزال القياسي في المحاليل المائية عند درجة $25\ ^{\circ}c$.

العامل المؤكسد	العامل المختزل	الجهد
$Li^+(aq) + e^-$	$\rightarrow Li(s)$	−3.040
$K^+(aq) + e^-$	$\rightarrow K(s)$	−2.936
$Ba^{2+}(aq) + 2e^-$	$\rightarrow Ba(s)$	−2.906
$Ca^{2+}(aq) + 2^-$	$\rightarrow Ca(s)$	−2.869
$Na^+(aq) + e^-$	$\rightarrow Na(s)$	−2.714
$Mg^{2+}(aq) + 2e^-$	$\rightarrow Mg(s)$	−2.357
$Al^{3+}(aq) + 3e^-$	$\rightarrow Al(s)$	−1.68
$Mn^{2+}(aq) + 2e^-$	$\rightarrow Mn(s)$	−1.182
$Zn^{2+}(aq) + 2e^-$	$\rightarrow Zm(s)$	−0.762
$Cr^{3+}(aq) + 3e^-$	$\rightarrow Cr(s)$	−0.744
$Fe^{2+}(aq) + 2e^-$	$\rightarrow Fe(s)$	−0.409
$Cr^{3+}(aq) + e^-$	$\rightarrow Cr^{2+}(aq)$	−0.408
$Cd^{2+}(aq) + 2e^-$	$\rightarrow Cd(s)$	−0.402
$PbSO_4(s) + 2e^-$	$\rightarrow Pb(s) + SO_4^{2-}(aq)$	−0.356

obeikandl.com

العامل المؤكسد		العامل المختزل	الجهد
$Tl^+(aq) + e^-$	→	$Tl(s)$	−0.336
$Co^{2+}(aq) + 2e^-$	→	$Co(s)$	−0.282
$Ni^{2-}(aq) + 2e^-$	→	$Ni(s)$	−0.236
$AgI(s) + e^-$	→	$Ag(s) + I^-(aq)$	−0.152
$Sn^{2-}(aq) + 2e^-$	→	$Sn(s)$	−0.141
$Pb^{2-}(aq) + 2e^-$	→	$Pb(s)$	−0.127
$2H^+(aq) + 2e^-$	→	$H_2(g)$	−0.000
$AgBr(s) + e^-$	→	$Ag(s) + Br^-(aq)$	−0.073
$S(s) + 2H^+(aq) + 2e^-$	→	$H_2S(aq)$	−0.144
$Sn^{4-}(aq) + 2e^-$	→	$Sn^{2+}(aq)$	−0.154
$SO_4^{2-}(aq) + 4H^+(aq) + 2e^-$	→	$SO_2(g) + 2H_2O$	−0.155
$Cu^{2-}(aq) + e^-$	→	$Cu^+(aq)$	−0.161
$Cu^{2-}(aq) + 2e^-$	→	$Cu(s)$	−0.339
$Cu^+(aq) + e^-$	→	$Cu(s)$	−0.518
$I_2(s) + 2e^-$	→	$2I^-(aq)$	−0.354
$Fe^{3+}(aq) + e^-$	→	$Fe^{2+}(aq)$	−0.769
$Hg_2^{2+}(aq) + 2e^-$	→	$2Hg(l)$	−0.796
$Ag^+(aq) + e^-$	→	$Ag(s)$	−0.799
$2Hg^{2+}(aq) + 2e^-$	→	$Hg_2^{2+}(aq)$	−0.908
$NO_3^-(aq) + 4H^+(aq) + 2e^-$	→	$NO(g) + 2H_2O$	−0.964
$AuCl_4^-(aq) + 3e^-$	→	$Au(s) + 4Cl^-(aq)$	−1.001
$Br_2(l) + 2e^-$	→	$2Br^-(aq)$	−1.077
$O_2(g) + 4H^+(aq) + 4e^-$	→	$2H_2O$	−1.229

obeikandl.com

العامل المؤكسد	العامل المختزل	الجهد
$MnO_2(s) + 4H + (aq) + 2e^-$	$\rightarrow Mn^{2+}(aq) + 2H_2O$	−1.229
$Cr_2O_7^{2-}(aq) + 14H + (aq) + 6e^-$	$\rightarrow 2Cr^{3+}(aq) + 7H_2O$	−1.33
$Cl_2(g) + 2e^-$	$\rightarrow 2Cl^-(aq)$	−1.360
$ClO_3^-(aq) + 6H + (aq) + 5e^-$	$\rightarrow \frac{1}{2}Cl_2(g) + 3H_2O$	−1.458
$Au^{3+}(aq) + 3e^-$	$\rightarrow Au(s)$	−1.498
$MnO_4^-(aq) + 8H + (aq) + 5e^-$	$\rightarrow Mn^{2+}(aq) + 4H_2O$	−1.512
$PbO_2(s) + SO_4^{2-}(aq) + 4H^+(aq) + 2e^-$	$\rightarrow PbSO_4(s) + 2H_2O$	−1.687
$H_2O_2(aq) + 2H^+(aq) + 2e^-$	$\rightarrow 2H_2O$	−1.763
$Co^{3+}(aq) + e^-$	$\rightarrow Cc^{2+}(aq)$	−1.953
$F_2(g) + 2e^-$	$\rightarrow 2F^-(aq)$	−2.889
Basic Solution		
$Fe(OH_2(s) + 2e^-$	$\rightarrow Fe(s) + 2OH^-(aq)$	−0.891
$2H_2O + 2e^-$	$\rightarrow H_2(g) + 2OH^-(aq)$	−0.828
$Fe(OH)_3(s) + e^-$	$\rightarrow Fe(OH)_2(s) + OH^-(aq)$	−0.547
$S(s) + 2e^-$	$\rightarrow S^{2-}(aq)$	−0.445
$NO_3^-(aq) + 2H_2O + 3e^-$	$\rightarrow NO(g) + 4OH^-(aq)$	−0.140
$NO_3^-(aq) + H_2O + 2e^-$	$\rightarrow NO_2^-(aq) + 2OH^-(aq)$	−0.004
$ClO_4^-(aq) + H_2O + 2e^-$	$\rightarrow ClO_3^-(aq) + 2OH^-(aq)$	−0.398
$O_2(g) + 2H_2O + 4e^-$	$\rightarrow 4OH^-(aq)$	−0.401
$ClO_3^-(aq) + 3H_2O + 6e^-$	$\rightarrow Cl^-(aq) + 6OH^-(aq)$	−0.614
$ClO^-(aq) + H_2O + 2e^-$	$\rightarrow Cl^-(aq) + 2OH^-(aq)$	−0.890

obeikandi.com

إضافة إلى ذلك فإن قيمة الجهد القياسي الكلي للتفاعل (E°_{tot}) تكون دلالة على تلقائية (spontaneity) التفاعل فيصبح التفاعل تلقائيًا (spontaneous) إن كان الجهد القياسي الكلي موجبًا ويصبح تلقائيًا في الاتجاه المعاكس إن كان سالبًا ويصبح في حالة الاتزان إن كان الجهد القياسي الكلي يساوي صفرًا، وبالتالي يمكن معرفة إمكانية حدوث بعض التفاعلات من عدم حدوثها وبسهولة كما هو موضح في المثال أدناه:

مثال: (1-17) ❖ ❖ ❖

محلول يحتوى على ملح نترات النحاس $Cu(NO_3)_2$ $(E^{\circ}_{red} = 0.34V)$ وعنصري الألومنيوم (Al) $(E^{\circ}_{ox} = -1.76)$ والفضة (Ag) $(E^{\circ}_{ox} = +0.80)$ وضح بأي العنصرين يختزل النحاس علمًا بأن تراكيز الأيونات متساوية أي (1 M).

الحل:

نحسب قيمة الجهد الكلي لتفاعل النحاس مع كل عنصر على حدة لمعرفة تلقائية التفاعل بعلامة الجهد كما يلي:

$$2\ (Al(s) \rightarrow Al^{3+}(aq) + 3\bar{e}) \qquad E^{\circ}_{ox} = +1.70\ V$$

$$3\ (Cu^{2+} + 2\bar{e} \rightarrow Cu(s)) \qquad E^{\circ}_{red} = 0.34\ V$$

$$2\,AL(s) + 3Cu^{2+}(aq) \rightarrow 2Al^{3}(aq) + 3Cu(s) \qquad E^{\circ}_{tot} = 2.04\ V$$

$$2\ (Ag(s) \rightarrow Ag^{+}(ag) + \bar{e}) \qquad E^{\circ}_{ox} = -0.80\ V$$

$$Cu^{2+} + 2\bar{e} \rightarrow Cu(s) \qquad E^{\circ}_{red} = 0.34\ V$$

$$2\,Ag(s) + Cu^{2+}(aq) \rightarrow 2Ag^{+} + Cu(s) \qquad E^{\circ}_{tot} = -0.46V$$

بما أن الجهد الكلي لتفاعل النحاس بالفضة سالبًا والجهد الكلي لاختزال النحاس بالألومنيوم موجبًا فمعنى ذلك أن تفاعل النحاس بالألومنيوم تلقائيًا ويتم اختزال النحاس بالألومنيوم في وجود الفضة.

17-2 معادلة نيرنست وتأثير التراكيز على الجهد:

توصل العالم نيرنست (Nernst) (1864-1941) إلى المعادلة التالية والتي يمكن الاستفادة منها في إيجاد جهد التفاعل الكلي غير القياسي أي عندما تكون التراكيز أقل أو أكثر من (1 M) وضغط الغازات أقل أو أكثر من 1atm .

$$E = E^{\circ}_{tot} - \frac{Rt}{nF} \ln \frac{[Ox]^{n}}{[red]^{m}} \qquad (17\text{-}2)$$

وذلك للتفاعل:

$$n\,Ox^{+n} + n\,\bar{e} \Leftrightarrow m\,Red$$

حيث إن:

E عبارة عن الجهد في تركيز محدد.

E°_{tot} عبارة عن الجهد القياسي الكلي.

n عبارة عن عدد الإلكترونات الداخلة في التفاعل.

R عبارة عن ثابت الغاز.

T عبارة عن درجة الحرارة المطلقة.

F عبارة عن ثابت فراداي.

[Ox] هو تركيز المادة المؤكسدة.

[red] هو تركيز المادة المختزلة.

obeikandl.com

(حيث لا تظهر تراكيز المواد الصلبة ولا السائلة في المعادلة) وعند درجة حرارة 298 K وبالتغيير للوغاريثم العشري تصبح المعادلة كالتالي :

$$E = E^{\circ}_{tot} - \frac{0.0592}{n} \log \frac{[ox]^n}{[red]^m}$$

مثال: (2-17)

❖ ❖ ❖

اكتب معادلة نيرنست للتفاعلات التالية :

أ – $2Al(s) + 3Cu^{2+}(aq) \rightarrow 3Cu(s) + Al^{3+}(aq)$

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

الحل :

أ – نوجد عدد الإلكترونات (n) وذلك بفصل المعادلة :

$2(Al(s) \rightarrow Al^{3+}(aq) + 3\bar{e}$

$3(Cu^{2+}(aq) + 2\bar{e} \rightarrow Cu(s))$

$2Al(s) + 3Cu^{2+}(aq) \rightarrow 2Al^{3+}(aq) + 3Cu(s)$

∴ عدد الإلكترونات (n) = 6

وعليه تصبح معادلة نيرنست للتفاعل كما يلي :

$$E = E^{\circ}_{tot} - \frac{0.0591}{6} \log \frac{[Al^{3+}]^2}{[Cu^{2+}]^3}$$

$$E^{\circ}_{tot} = E^{\circ}_{ox}Al(s) + E^{\circ}_{red}Cu^{2+} = 1.66\ V + 0.34\ V = 2.00V$$

$$\therefore E = 2.00V - \frac{0.0591}{6} \log \frac{[Al^{3+}]^2}{[Cu^{2+}]^3}$$

obeikandl.com

ب – كما يبدو فإن التفاعل النصفي لاختزال الكروم من (+6) إلى (+3)

وبالنظر إلى الجدول رقم (17-1) نجد أن جهد الاختزال (E°_{red}) للكروم يساوي (1.33V)

ولذا تكتب معادلة نيرنست للتفاعل كما يلي:

$$E_{red} = 1.33V - \frac{0.0591}{6} \log \frac{[Cr^{3+}]^2}{[Cr_2O_7^{2-}][H^+]^{14}}$$

❖ ❖ ❖

مثال: (17-3)

لتحضير حمض الهيدروكلوريك حسب المعادلة التالية:

$$H_2(g) + Cl_2(g) \rightarrow 2HCl(aq)$$

فإذا كان تركيز الحمض = (0.1 M) وضغط غازي الأكسجين والهايدروجين المتفاعلين = 1 atm، احسب الجهد النهائي للتفاعل.

الحل:

لحساب عدد الإلكترونات (n) نكتب نصفي التفاعل:

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

$Cl_2(g) + 2\bar{e} \rightarrow 2Cl^-(aq)$ اختزال

$H_2(g) + Cl_2(g) \rightarrow 2H^+(aq) + 2Cl^-(aq)$

∴ عدد الإلكترونات = 2

يحسب الجهد القياسي الكلي E°_{tot}:

$$E^{\circ}_{tot} = E^{\circ}_{ox}(H_2) + E^{\circ}_{red}(Cl_2)$$

ومن الجدول رقم (17-1):

$$E^{\circ}_{tot} = 0.00 + 1.36\ V = 1.36\ V$$

obeikandl.com

تكتب معادلة نيرنست كالتالي:

$$E = E^{\circ}_{tot} - \frac{0.059}{2} \log \frac{[HCl]^2}{[PH_3][PCl_3]}$$

وبالتعويض عن الأرقام:

$$E = 1.36V - \frac{0.0591}{2} - \log \frac{0.1}{1 \times 1}$$

$$= 1.36\ V - 0.02955 \log 0.1 = 1.39\ V$$

وعلى ضوء ما سبق نجد أنه من السهل استخدام معادلة نيرنست لإيجاد التراكيز المجهولة للأيونات الداخلة في التفاعل كما في المثال أدناه.

مثال: (4-17)

❖ ❖ ❖

أختُزل (0.80 M) من أيون النحاس (Cu^{2+}) بواسطة عنصر الزنك حسب المعادلة التالية:

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

فإذا كان جهد التفاعل النهائي (0.75 V) احسب تركيز الزنك اللازم لهذا التفاعل.

الحل:

لمعرفة عدد الإلكترونات نكتب التفاعلين النصفيين كما يلي:

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

obeikandl.com

ونحسب E°_{tot} :

$$E^{\circ}_{tot} = E^{\circ}_{ox} + E^{\circ}_{red} = 0.34V + 0.76V = 1.10V$$

نعوض في معادلة نيرنست :

$$E = E^{\circ}_{tot} - \frac{0.0591}{2} \log \frac{[Zn^{2+}]}{[Cu^{2+}]}$$

$$0.75V = 1.10V - \frac{0.0591}{2} \log \frac{[Zn^{2+}]}{[Cu^{2+}]}$$

$$0.75V = 1.40 - \frac{0.0591}{2} \log[Zn^{2+}] - \log 0.80$$

$$0.75V - 1.10 + \log 0.80 = -0.02955 \log [Zn^{2+}] =$$

$$\therefore \text{ تركيز الزنك اللازم} = 1.0 \times 10^{-15} M$$

و لجدير بالذكر هنا أن هذه الطريقة لإيجاد تركيز الأيون في المحلول مفيدة لمعرفة قيمة ثابت حاصل الإذابة لملح نفس الأيون، إذا عرفنا تركيز الشق الآخر للملح ومثلاً يمكن إيجاد ثابت حاصل إذابة ملح كبريتيد الزنك ZnS إذا كان تركيز الكبريتيد عبارة عن $1.0 \times 10^{-15} M$ حيث إن :

$$K_{sp} = 1.0 \times 10^{-15} \times 1.0 \times 10^{-6} = 1 \times 10^{-21}$$

3 - 17 العلاقة بين الجهد القياسي الكلي (E°_{tot}) والتغيير القياسي في الطاقة الحرة (ΔG°) لتفاعلات الأكسدة - الاختزال:

بما أن التغيير في الطاقة يتطلب شغلاً خارجيًا فمعنى ذلك أن الشغل (w) يساوي للطاقة كميًا ويختلف عنه في الاتجاه أي أن :

$$\Delta G = -W_{max} \qquad (17-3)$$

obeikandl.com

والشغل في تفاعل الأكسدة – الاختزال عبارة عن طاقة كهربائية يمكن التعبير عنها حسابيًا كالتالي :

$$W_{max} = nFE \qquad (17\text{-}4)$$

(n) عبارة عن عدد الإلكترونات

F ثابت فارادي = 96485 J/V

E جهد الخلية الكلي .

ومن معادلة (17-3) ومعادلة (17-4) فإن :

$$\Delta G = -nFE \qquad (17\text{-}5)$$

وإذا كانت المتفاعلات والنواتج في حالة قياسية يمكن كتابة المعادلة رقم (17-5) كما يلي :

$$\Delta G^{\circ} = -nFE^{\circ}_{tot} \qquad (17\text{-}6)$$

وبالتعويض في قيمة فراداي فإن :

$$\Delta G^{\circ}(KJ) = -96.5\ nE^{\circ}_{tot} \qquad (17\text{-}7)$$

ومن هذه المعادلة يتبين لنا أنه إذا كانت قيمة E°_{tot} موجبة فإن قيمة ΔG° تصير سالبة وكلاهما يتوافق مع أن التفاعل إراديًا .

هذا فإن المعادلة رقم (17-7) تسهل لنا معرفة ما إذا كان التفاعل إراديًا أم لا وكذلك إمكانية حساب الطاقة الحرة للتفاعل من قيمة الجهد .

obeikandl.com

مثال: (17-5) ❖ ❖ ❖

احسب الطاقة الحرة للتفاعل أدناه:

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

احل:

حساب عدد الإلكترونات والجهد الكلي للتفاعل تكتب المعادلات النصفية للاكسدة والاختزال كما في المثال رقم (17-4). فيتضح أن عدد الإلكترونات (n) = 2 والجهد الكلي يساوي (1.10 V). وبالتعويض في المعادلة رقم (17-7) تحسب الطاقة الحرة:

$$\Delta G = -2 \text{ mol } \bar{e} \times \frac{96.5 \text{ C}}{\text{mol } \bar{e}} \times 1.10 \text{ V} = 212 \text{ C.V}$$

$$1 \text{ C.V} = 1 \text{J}$$

$$\therefore \text{الطاقة} = 212 \times \frac{1 \text{J}}{\text{C.V}} \times \frac{1 \text{ KJ}}{1000 \text{ KJ}}$$

$$= 0.212 \text{ KJ}$$

بما أن شحنة الإلكترون مقدارها 1.6022×10^{-19} C فإن:

$$6.0220 \times 10^{23} \text{ mol } e^- \times 1.6022 \times 10^{-19} \text{ C/ } e^- = 96485 \text{ C}$$

$$1 \text{mol } \bar{e} = 96485 \text{ C} = 1 \text{ F}$$

وبذلك يمكننا تقدير معدّل انسياب الشحنه الكهربيه في الدائره الكهربائيه مقدرة بوحدة الأمبير (A) وعليه فإن: $1 \text{ A} = \text{C} / \text{s}$

مثال: (17-6)

❖ ❖ ❖

احسب الوزن اللازم بالجرام لعنصر النيكل المترسب بعد إمرار 1.20 أمبير ولمدة 30 دقيقه في محلول كبريتات النيكل ($NiSO_4$)

الحل:

عند إمرار التيار الكهربائي يحدث التفاعل التالي عند قطب الكاثود

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

$$1\ mol\ Ni = 2 mol\ e^-$$ وعليه فإن

$$C = 30\ min \times \frac{60\ s}{1\ min} \times 1.2 \frac{C}{s} = 2160 C$$

$$mol\ e^- = 2160 C \times \frac{1\ mol\ e^-}{96485\ C} = 0.0224\ mol\ e^-$$

$$g\ Ni = 0.0224\ mol\ e^- \times \frac{1\ mol\ Ni}{2\ mol\ e^-} \times \frac{58.71\ g\ Ni}{1\ mol\ Ni} = 0.657\ g\ Ni$$

17-4 العلاقة بين الجهد القياسي (E°_{tot}) وثابت حاصل الاتزان (K):

لقد عرفنا من الباب الثالث عشر أن قيمة الطاقة الحرة (ΔG) هي دليل واضح لتلقائية التفاعل، فإن كانت موجبة كان التفاعل تلقائيًا وإن كانت سالبة أصبح التفاعل غير تلقائي، وكذلك الحال بالنسبة لثابت الاتزان. فكلما كانت قيمة ثابت الاتزان (K) كبيرة أصبح التفاعل ممكنًا والعكس صحيح. وبهذه العلاقة الواضحة يمكن وضع علاقة حسابية كما يلي:

$$\Delta G^\circ = -R\ T\ \ln K$$

حيث إن ΔG° هي التغيير في الطاقة الحرة حينما تكون الغازات تحت الضغط (1 atm) وإن كانت مواد مذابة في الماء يكون تركيزها (1M) .

F هي ثابت الغاز وتساوي 8.31 J/K .

T وهي درجة الحرارة بالكلفن (K) .

على ضوء المعادلة أعلاه يمكننا تمييز ثلاث حالات مختلفة :

أ – إذا كانت قيمة التغيير في الطاقة سالبًا فإن قيمة ثابت الاتزان تصبح موجبة يحدث التفاعل الأمامي تلقائيًا .

ب – إذا كانت قيمة التغيير في الطاقة موجبة فإن ثابت الاتزان يصبح سالبًا أي أقل من واحد فيعني ذلك تلقائية التفاعل الانعكاسي .

جـ – ذا كانت قيمة التغيير في الطاقة صفراً فإن قيمة ثابت الاتزان تصبح مساوية للصفر أيضًا فيعني ذلك أن التفاعل في حالة اتزان حينما تكون قيمة تركيز كل أيون مولاراً واحداً .

مثال: (17-7) ❖ ❖ ❖

حسب قيمة التغيير في الطاقة لتفكك أكسالات الصوديوم في الماء علمًا بأن ثابت التفكك لهذا الملح $(K_b) = 4.8\times10^{-7}$ عند درجة 30°C ؟

الحل :

$$\Delta G^{\circ} = -R\,T\ln K_b$$

$$= -8.31\ J/K \times 303\ K \times \ln(4.8\times10^{-7})$$

$$= 3.66\times10^{4} \qquad = 36.6\ KJ$$

أسئلة وتمارين

١- احسب جهد الخلية (Zn/Cu) عند درجة حرارة الغرفة عندما يكون تركيز أيونات النحاس (Cu^{2+}) تساوي 1.00 M وأيونات الزنك (Zn^{2+}) 1.00 M واحد الكلي المعياري (E°_{tot}) يساوي 1.100 فولت.

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

(الإجابة: 1.04 V)

٢- إذا كان:

$$2Al^{3+}(aq) + 2\bar{e} \rightarrow 2Al^{2+}(aq) \quad E^{\circ}_{red} = 0.998\ V$$

$$2Br^{-}(aq) \rightarrow Br_2(s) + 2\bar{e} \quad E^{\circ}_{ox} = -0.610\ V$$

احسب الجهد الكلي E°_{Tot} للتفاعل التالي:

$$2AL^{3+}(aq) + 2Br^{-}(aq) \rightarrow 2AL^{2+}(aq) + Br_2(s)$$

(الإجابة: 0.388 V).

٣- إذا كان الجهد الكلي المعياري (E°_{tot}) لتفاعل أكسدة - اختزال هو 0.51 فولت احسب ثابت الاتزان (K) عند درجة حرارة الغرفة 25°c علمًا بأن التفاعل يصحبه 3.0 مول إلكترونات.

(الإجابة: 7.7×10^{25})

٤- معطيات:

$$Ag^{+}(aq) + \bar{e} \rightarrow Ag(s) \quad E^{\circ} = 0.7991\ V$$

$$AgCl(s) + \bar{e} \rightarrow Ag(s) \quad E^{\circ} = 0.2224\ V$$

obeikandl.com

احسب ثابت حاصل الإذابة لكلوريد الفضة (AgCl) عند $25^{\circ}C$.

(الإجابة : 1.75×10^{-10})

٥- احسب المدة اللازمه لإمرار تيار مقداره 4.00 أمبير (A) في محلول أيونات الفضة (Ag^{+}) وذلك لإنتاج (6.2 g) من معدن الفضة (Ag)

(الإجابة: 23.11 min)

obeikandl.com