

الباب الرابع :

تطبيقات معادلة نيرنست

Application Of Nernst Equation

1- مقدمة

2- ثوابت الاتزان لتفاعلات التأكسد والاختزال

3- حساب ثابت حاصل الإذابة من معادلة نرنست

4- حساب تأثير تكوين مركب تناسقي على قيمة جهد القطب

5- حساب ثوابت الاستقرار

6- حساب جهد نقطة التكافؤ في التفاعلات التأكسدية الاختزالية

الجهود الفورمالية

الأسئلة

obeikandi.com

الباب الرابع :

تطبيقات معادلة نيرنست

Application Of Nernst Equation

(1) مقدمة :

إن معادلة نيرنست التي اشتقت أصلاً من اعتبارات نظرية كانت تقريباً بالصورة التالية :

$$E = E^{\circ} + \frac{RT}{nF} \log Q$$

حيث E يشير إلى جهد القطب لخلية إذا ما قيس بالنسبة إلى قطب هيدروجين في ظروف أخرى من تراكيز المتفاعلات تختلف عن الحالة القياسية و E° تشير إلى جهد القطب القياسي أو الجهد القياسي لنصف التفاعل. وأن R هو ثابت الغازات العام (8.314 فولت كولوم / كلفن مول) و T درجة الحرارة المطلقة و F يشير إلى الفاراداي (96543 كولوم) و n عدد الالكترونات المكتسبة بواسطة الضروب المتأكسدة لتتحول إلى ضروب مختزلة (بفتح الزاء). وتمثل Q العلاقة بين تراكيز المتفاعلات Reactants والنواتج Products لنصف تفاعل في حالة إتزان عادي . ويعبر عنها بالمول / لتر بالضبط كما هو الحال في ثابت الاتزان .

لقد أخذ العلماء العلاقة $\frac{RT}{F}$ عند درجة 25° م كمقدار ثابت هو 0.059 وقد كانوا

مصطلحاً لكتابة Q بحيث تكون الضروب المتأكسدة في البسط ولذا فإن معادلة نيرنست المحورة بالنسبة لهذه الضروب تكتب بالصيغة التالية :

$$E = E^{\circ} + \frac{0.059}{n} \log \frac{[OX]}{[Red]} \quad \dots\dots (1)$$

حيث أن [OX] هو التركيز المولاري للضروب المتأكسدة في نصف التفاعل و [Red] هو التركيز المولاري للضروب التي في حالة الاختزال .

وفي الحقيقة يجب أن نكتب النشاطية بدلاً من التركيز المولاري، ولما كان تعيين النشاطيات مباشرة أمر صعب ، فإنها يمكن تعويضها بالتركيز المولارية، حيث أن الخطأ الناتج من هذه الحالة ليس بذي أهمية كبيرة خصوصاً في حالة المحاليل التي نتعامل بها في التحليل الكمي الاعتيادي . ويمكن أن نختار الشكل التالي لكتابة المعادلة وذلك بجعل حالة الاختزال في البسط، وفي هذه الحالة تبدل العلامة بعد E° إلى العلاقة السالبة كما يلي :

$$E = E^{\circ} - \frac{0.059}{n} \log \frac{[Red]}{[OX]} \quad \dots\dots (2)$$

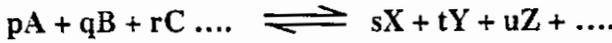
كما أنه أي شكل من أشكال كتابة المعادلة ملائم طالما كان الطالب منسجماً في تفهمه للوضع الذي يقوم عليه تتبع العلامات الاصطلاحية. ولذا فلا غرابة إذا ما وجدت أن الإشارة بعد E° قد تكون مزرة موجبة ومرة سالبة.

وكما جاء في المعادلتين أعلاه فإنها لا يحتويان على تراكيز الضروب الأخرى في الأيونات المحيطة بظروف التفاعل مثل H^{+} والتي قد تشترك في التفاعل، ولذا فإن هذه التراكيز يجب إدخالها في المعادلتين، إذا ما كانت مشتركة في نصف التفاعل التام كما هو مقرر بواسطة معادلة الاتزان المتوازنة. ونلاحظ من المعادلة أنه إذا ما تساوت تراكيز الضروب المتأكسدة والمختزلة فإن قيمة $E = E^{\circ}$ أي جهد الاختزال القياسي، ويتبع من هذا التعبير أنه مثلاً، إذا حدث تبدل يساوي إلى عشر مرات في نسبة تراكيز المؤكسدات إلى المختزلات فإنه ينتج تبدل في جهد المنظومة يساوي إلى $\frac{0.0591}{n}$

(2) ثوابت الاتزان لتفاعلات التأكسد والاختزال :

Equilibrium Constants Of Redox Reaction :

يمكن كتابة المعادلة العامة لقطب التأكسد والاختزال كما يلي :



ويكتب جهد التفاعل كما يلي :

$$E = E^{\circ} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_A^p \cdot a_B^q \cdot a_C^r}{a_X^s \cdot a_Y^t \cdot a_Z^u}$$

حيث تشير a إلى النشاطات، و n إلى عدد الالكترونات المشتركة في التفاعل التأكسدي الاختزالي . ويختزل هذا التعبير إلى الشكل التالي في درجة 25° م (حيث يعوض عن النشاطيات بالتركيز ليتمكن إجراء التطبيقات في الحالة العادية) .

$$E = E^{\circ} + \frac{0.0591}{n} \log \frac{C_A^p \cdot C_B^q \cdot C_C^r}{C_X^s \cdot C_Y^t \cdot C_Z^u}$$

ويمكن بالطبع حساب تأثير تغير تراكيز بعض مكونات المنظومة باستعمال المعادلة الأخيرة لناخذ مثال تفاعل البرمنجنات عند درجة 25° م .

$$E = E^{\circ} + \frac{0.0591}{5} \log \frac{[\text{MnO}_4^-][\text{H}^+]^8}{[\text{Mn}^{2+}]}$$

ويعتبر تركيز الماء كمية ثابتة نظرًا لأن التفاعل يحدث في محاليل مخففة وإن تركيز الماء لا يتبدل بصورة كبيرة كنتيجة للتفاعل، فلذا يمكن كتابة المعادلة كما يلي :

$$E = E^{\circ} + \frac{0.0591}{5} \log \frac{[\text{MnO}_4^-]}{[\text{Mn}^{2+}]} + \frac{0.0591}{5} \log [\text{H}^+]^8$$

إن هذه المعادلة تمكننا من حساب تأثير التبدل في النسبة $\frac{[\text{MnO}_4^-]}{[\text{Mn}^{2+}]}$ عند أي من تراكيز

الهيدروجين إذا ما بقيت العوامل الأخرى ثابتة . وفي التفاعل التالي (عند درجة 25 ° م)



$$E = E^\circ + \frac{0.0591}{2} \log \frac{[\text{H}_3\text{AsO}_4][\text{H}^+]^2}{[\text{H}_3\text{AsO}_3]}$$

$$E = E^\circ + \frac{0.0591}{2} \log \frac{[\text{H}_3\text{AsO}_4]}{[\text{H}_3\text{AsO}_3]} + \frac{0.0591}{2} \log [\text{H}^+]^2$$

ونحن الآن في وضع يمكننا من حساب ثوابت الاتزان للتفاعلات التأكسدية والاختزالية، وتقدير ما إذا كان مثل هذه التفاعلات صالحة للتطبيق في التحليل الكمي. فلنأخذ التفاعل البسيط التالي :-



صيغة ثابت الاتزان هي :

$$K = \frac{[\text{Cl}^-]^2 [\text{Fe}^{3+}]^2}{[\text{Cl}_2][\text{Fe}^{2+}]^2}$$

يمكن اعتبار التفاعل كأنه يجري في خلية فولتائية وأن نصفي التفاعل هما منظومة 2Cl^- و Cl_2 ومنظومة Fe^{2+} , Fe^{3+} . ويسمح للتفاعل بأن يجرى إلى حالة الاتزان وإن الفولتية الكلية أو القوة الدافعة الكهربائية E.M.F. للخلية ستكون صفراً، أي أن جهدي القطبين سيكونان متساويين: $E_1 = E_2$ أي أن :

$$E^\circ_{\text{Cl}_2}, 2\text{Cl}^- + \frac{0.0591}{2} \log \frac{[\text{Cl}_2]}{[\text{Cl}^-]^2} = E^\circ_{\text{Fe}^{3+}}, \text{Fe}^{2+} + \frac{0.0591}{1} \log \frac{[\text{Fe}^{3+}]}{[\text{Fe}^{2+}]}$$

ومن جدول الجهود القياسية عندنا قيمة :

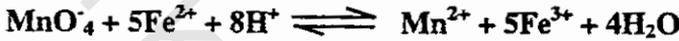
$$E^\circ_{\text{Cl}_2}, 2\text{Cl}^- = 1.36 \text{ فولت} \quad E^\circ_{\text{Fe}^{3+}}, \text{Fe}^{2+} = 0.75 \text{ فولت}$$

وعليه :

$$\text{Log} = \frac{[\text{Fe}^{3+}]^2 \times [\text{Cl}^-]^2}{[\text{Fe}^{2+}]^2 [\text{Cl}_2]} = \frac{0.61}{0.02965} \log K$$

$$= 20.67 = \log K \quad \therefore K = 4.7 \times 10^{20}$$

إن القيمة العالية لثابت الاتزان تشير إلى أن التفاعل سيجري من اليسار إلى اليمين بصورة تامة، أي أن ملح الحديد الثنائي سيتأكسد كلياً بواسطة الكلور. لنأخذ الآن تفاعلاً أكثر تعقيداً كالتفاعل التالي :

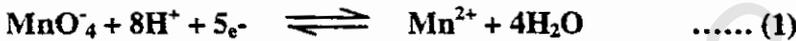


بحسب ثابت التوازن مما يلي :

$$K = \frac{[\text{Mn}^{2+}]^2 \times [\text{Fe}^{3+}]^5}{[\text{MnO}_4^-][\text{Fe}^{2+}]^5 [\text{H}^+]^8}$$

وبحذف الحد $4\text{H}_2\text{O}$ ، نظرًا لأن التفاعل يجري في محلول مخفف، حيث يفترض أن تركيز الماء يبقى ثابتاً .

يمكن فصل التفاعل التام إلى تفاعلات نصفية متطابقة مع التفاعلات الجزئية التالية :



للمعادلة الأولى، باعتبارها قطباً تأكسدياً اختزالياً يكون جهده في هذه الظروف

$$E = E^\circ + \frac{0.059}{5} \log \frac{[\text{MnO}_4^-][\text{H}^+]^8}{[\text{Mn}^{2+}]} = 1.52 + \frac{0.059}{5} \log \frac{[\text{MnO}_4^-][\text{H}^+]^8}{[\text{Mn}^{2+}]}$$

ويمكن ضرب المعادلة رقم (2) بالعدد 5 لغرض موازنة المعادلة (1) كهربائياً فيكون لدينا :



ولهذا التفاعل باعتباره قطبًا تأكسديًا - اختزالياً تكون

$$E = E^{\circ} + \frac{0.059}{5} \log \frac{[\text{Fe}^{3+}]^5}{[\text{Fe}^{2+}]^5} = 0.77 + \frac{0.059}{5} \log \frac{[\text{Fe}^{3+}]^5}{[\text{Fe}^{2+}]^5}$$

ويربط القطبين في خلية، ستكون القوة الدافعة الكهربائية لها عند الوصول إلى حالة

الإتزان صفراً.

$$1.52 + \frac{0.059}{5} \log \frac{[\text{MnO}_4^-][\text{H}^+]^8}{[\text{Mn}^{2+}]}$$

$$= 0.77 + \frac{0.059}{5} \log \frac{[\text{Fe}^{3+}]^5}{[\text{Fe}^{2+}]^5} \quad \text{أي أن :}$$

$$= 3 \times 10^{63} \frac{[\text{Fe}^{3+}]^5}{[\text{Fe}^{2+}]^5} \log \quad \text{أو أن :}$$

إن هذه النتيجة تدل بوضوح على أن التفاعل يجري نحو التمام وأن حساب التركيز المتخلف (أي غير المؤكسد) من Fe (II) يمكن إجراؤه في حالة خاصة فلنفرض إننا قد سحنا 10 سم³ من محلول البرمنغنات الذي تركيزه 0.1N مقابل محلول 0.1N Fe²⁺ بوجود تركيز مولاري لأيون الهيدروجين، ولنفرض أن حجم المحلول عند نقطة التكافؤ هو 100 سم³ وعندئذ يكون [Fe³⁺] = 0.01N وذلك لعلنا بأن التفاعل يكون تاماً [Mn²⁺] = 1/5 [Fe²⁺] = X، × [Fe³⁺] = 0.002N

ولنفرض أي الزيادة النازلة من محلول البرمنجنات عند نقطة النهاية هي قطرة واحدة أي 0.05 سم³ وتركيزها يكون :

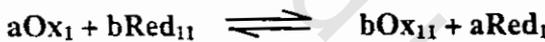
$$10^{-5} \times 5 = \frac{0.1 \times 0.05}{100} = [\text{MnO}_4^-]$$

وبتعويض هذه القيم في المعادلة نحصل على :

$$K = \frac{(2 \times 10^{-3}) \times (1 \times 10^{-2})^5}{(5 \times 10^{-5}) \cdot X^2 \cdot 1^8} = 3 \times 10^{53} \quad \therefore X = [Fe^{2+}] = 5 \times 10^{-15} \text{ N}$$

وهذا التركيز غير المتأكسد من Fe^{2+} هو مقدار صغير مهمل .

إن الحكم من هذه القيم على إتمام التفاعل وجريانه بصورة تامة إلى جهة اليمين واعتباره تفاعلاً كيميائياً نافعاً يكون غير كافي إلا إذا درس تأثير العوامل الأخرى مثل درجة الحرارة، وتغير الـ pH وتراكيز المتفاعلات ووجود عامل مساعد. مثلاً نستطيع القول من الحسابات النظرية أن البرمنجنات البوتاسيوم يؤكسد حامض الأوكزاليك كلياً في محاليله المائية. ولكن وجد أن هذا التفاعل بطيء جداً في درجات الحرارة العادية، ولكنه أكثر سرعة في درجة 80م وتزداد سرعة التفاعل كذلك بوجود قليل من أيون المنجنيز الثنائي الذي يؤثر كعامل مساعد. ومن الأفضل أن نكتب الصيغة العامة لحساب ثابت التوازن للتفاعل التاكسدي الاختزالي وذلك كالتالي :



والتفاعل الكامل مؤلف من قطب تأكسد واختزال $bOx_{II} \cdot bRed_{II}$, $aOx_I \cdot bRed_I$ مرتبطين معاً في خلية. فعند التوازن يكون جهد القطبين متساويين .

$$E_1 = E_1^{\circ} + \frac{0.0591}{n} \log \frac{[Ox_I]^a}{[Red_I]^a} , E_2 = E_2^{\circ} + \frac{0.0591}{n} \log \frac{[Ox_{II}]^b}{[Red_{II}]^b}$$

$$E_1 = E_2 \quad \text{وفي حالة الاتزان}$$

إذن :

$$E_1^{\circ} + \frac{0.0591}{n} \log \frac{[Ox_I]^a}{[Red_I]^a} = E_2^{\circ} + \frac{0.0591}{n} \log \frac{[Ox_{II}]^b}{[Red_{II}]^b}$$

أو أن :

$$\log \frac{[OX_{II}]^b \times [Red_I]^a}{[Red_{II}]^b \times [OX_I]^a} = \log K = \frac{0.0591}{n} (E^{\circ}_1 - E^{\circ}_2)$$

$$\frac{n \Delta E^{\circ}}{0.0591} = \log K \quad \Delta E^{\circ} = \frac{0.0591}{n} = \log K$$

إن هذه المعادلة يمكن استعمالها لحساب ثابت اتران أي تفاعل تأكسدي - اختزالي بشرط أن يكون الجهدان القياسان E°_1 و E°_2 معروفين .

ومن قيمة K المحسوبة يمكن معرفة مدى صلاحية هذا التفاعل لأغراض التحليل الكمي ويمكن أن نبين حالاً بأن التراكيز عند نقطة التكافؤ عندما تتفاعل كميّتان متكافئتان من المادتين OX_I و Red_{II} يمكن معرفتها من العلاقة :

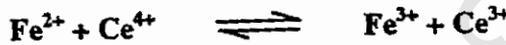
$$\frac{[Red_I]}{[OX_I]} = \frac{[OX_{II}]}{[Red_{II}]}$$

وهذا التعبير يمكننا من حساب التركيز المضبوط عند نقطة التكافؤ لأي تفاعل تأكسدي

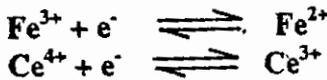
اختزالي من النوع العام المذكور في أعلاه، ومن ثم يمكننا من الحكم على صلاحية التصحيح لأغراض التحليل الكمي .

مثال (1) :

احسب K_E للتفاعل :



أن نصفي التفاعل هما :



$$E^{\circ} = 0.771 \text{ V}$$



$$E^{\circ} = 1.61 \text{ V}$$

الحل :

في نصفي التفاعل هذين المأخوذين من المعادلة الكلية يتون .. = 1

وبالتعويض عن قيم E° وقيمة n في المعادلة :

$$\therefore \log K_E = \frac{(E_1^\circ - E_2^\circ)}{0.0591} \quad \log K_E = \frac{1.61 - 0.771}{0.0591} = 14.2$$

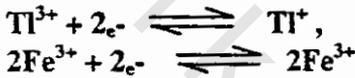
$$K_E = 10^{14.2} = 1.58 \times 10^{14} = \frac{[\text{Fe}^{3+}][\text{Ce}^{3+}]}{[\text{Fe}^{2+}][\text{Ce}^{4+}]}$$

مثال (2):

احسب K_E للتفاعل



نصفي التفاعل هما:



$$E^\circ = 1.25 \text{ V}$$

$$E^\circ = 0.771 \text{ V}$$

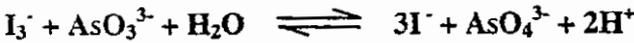
$$n = 2$$

الحل:

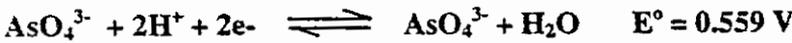
$$\log K_E = \frac{1.25 - 0.771}{\frac{0.059}{2}} = 15.97 \quad \therefore K_E = 9.33 \times 10^{15}$$

مثال (3):

احسب K_E عند $\text{pH} = 7$ للتفاعل:



نصفي التفاعل هما



الحل:

قبل تطبيق القانون لحساب ثابت الاتزان، نحسب قيمة E للتفاعل الأول بوجود أيون

الهيدروجين.

$$E = E^\circ + \frac{0.0591}{2} \log \frac{[\text{AsO}_4^{3-}][\text{H}^+]^2}{[\text{AsO}_3^{3-}]}$$

وبافتراض أن نشاطية $[AsO_4^{3-}]$ و $[AsO_3^{3-}]$ غير متغيرة في 1.0M من كل منهما وبالتعويض عن قيمة $[H^+] = 10^{-7}$

$$E = E^{\circ} + \frac{0.0591}{2} \log \frac{[AsO_4^{3-}][10^{-7}]^2}{[AsO_3^{3-}]}$$

$$E = 0.559 + 0.030 \log 10^{-14} \quad , \quad E = 0.559 + 0.03 \times 14 \quad , \quad E = 0.139 \text{ v}$$

إن هذه القيمة تعبر عن جهد القطب لـ AsO_4^{3-} و AsO_3^{3-} تحت هذه الظروف من الـ pH أي أنها تكون بمثابة الجهد القياسي له في هذه الظروف، ولذا يمكننا التعويض بهذه القيمة في الصيغة العامة لحساب ثابت الاتزان .

$$\log K_E = \frac{(0.536 - 0.139)_2}{0.05} = 13.23 \quad \therefore K_E = 1.7 \times 10^{13}$$

(3) حساب ثابت حاصل الإذابة من معادلة نرنست

Calculations of Solubility Product Constant

يمكن حساب ثابت حاصل الإذابة لبعض الأملاح الشحيحة الذوبان بتطبيق معادلة نرنست واحد الأمثلة الممتازة لهذه الحسابات هو حساب K_{sp} لهاليدات الفضة مثل $AgCl$ و $AgBr$ و AgI فمثلاً لـ AgI يكون تفاعل التوازن الذي يطبق عليه K_{sp} كما يلي :



حيث يوجد نصف تفاعل :



وبكتابة المعادنة الثانية بالعكس وإضافتها إلى الأولى نحصل على المعادلة التوازنية الكلية

لمحلول مشبع من AgI .

ويطبق المعادلة العامة لحساب ثابت الإتزان المشتقة من معادلة نرنست :

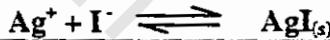
$$\log K_{sp} = \frac{-0.151 - 0.7991}{0.059} \quad \log K_{sp} = 16.103 - \frac{0.9501}{0.059}$$

$$= 0.897 - 17 \quad \therefore K_{sp} = 7.95 \times 10^{-17}$$

إن قيم K_{sp} في مختلف المصادر لـ AgI تقع بين $10^{-17} \times 8.5$ و $10^{-16} \times 1.4$ فإذا ما كان التعويض في المعادلة بطرح -0.151 من 0.7991 عندئذ :

$$\log K_{sp} = \frac{0.7991 - (-0.151)}{0.059} = 16.103.$$

وإن K_{sp} المحسوب 1.27×10^{16} هو معكوس القيمة المذكورة في أعلاه، وإن ثابت حاصل الإذابة لمعادلة التوازن الإذابي يجب أن تكتب بصورة معكوسة .



ورغم أنه ليس مألوفاً لدينا أن نستعمل K_{sp} للتفاعل المعكوس، فإن مقلوب العدد هو تماماً بقدر ثابت حاصل ضرب الإذابة نفسه وإن معادلة تفاعل التوازن يمكن أن نكتبها بأي اتجاه كان كما يشير إلى ذلك استعمال السهمين المتعاكسين في الاتجاه .

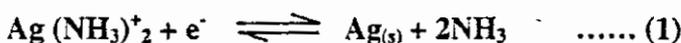
(4) حساب تأثير تكوين مركب تناسقي على قيمة جهد القطب

Calculation Of the effect Of Coordination Compound Formation On the Elctrod Potential Value :

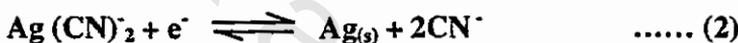
تعتبر قيمة E لتوازن نصف تفاعل مقياساً للقدرة التأكسدية أو الاختزالية للمتفاعلات، لأن تراكيز المتفاعلات تؤثر على قيمة E لأنصاف التفاعلات لأنها تؤثر على التراكيز الحقيقية للمتفاعلات فمثلاً تحت الظروف القياسية تكون قيمة E^0 لنصف التفاعل Ag و Ag^+ حوالي 0.799 فولت .

فنجد في محلول عند حالة الظروف القياسية، وفي نفس الوقت يحتوي على 1.0 مولاري

من الأمونيا (1.0M NH₃)، ينخفض التركيز الحقيقي لأيون الفضة لدرجة كبيرة بسبب تكون المعقد الأمونياكي للفضة Ag (NH₃)₂⁺ وهو مركب تناسقي، وأن نصف التفاعل يكتب عندئذ كما يلي :

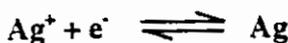


وقيمة E⁰ لهذا التفاعل هي 0.373 فولت. وفي الواقع ينخفض التركيز الفعال لأيون الفضة Ag⁺ القليلة الباقية في المحلول هي أضعف بكثير من عددها الذي كان موجوداً قبل إضافة NH₃ وإن تأثير أيون السيانيد CN⁻ على تغير قيمة E⁰ لنصف التفاعل Ag⁺ و Ag⁺ يكون أكثر وضوحاً من السابق. حيث يكون أيون السيانيد معقداً مع أيون الفضة من المعقد الذي يكونه مع الأمونيا ومعادلة الاتزان لهذا التفاعل هي :



فوجود تركيز 1M من أيون السيانيد في المحلول (CN⁻ = 1.0M) تكون قيمة E⁰ مساوية إلى 0.3 - وإن العلامة السالبة لقيمة E⁰ بوجود محلول 0.1M CN⁻. يدل على أن فلز الفضة عامل مؤكسد أقوى من H₂، أي أنه أكثر فعالية، من H₂ ويتمكن من اختزال H⁺ إلى H₂، تماماً مثل فعل Zn أو Fe أو أي فلزات فعالة أخرى في المحاليل الحامضية.

ومن المحتمل أن تؤدي المعادلتان (1) و (2) السالفتان إلى سوء فهم، فهما يدلان على أن توازنات نصف التفاعل هي بين فلز الفضة Ag واللجند من جهة، والمركب التناسقي من جهة أخرى. وفي الواقع لا يشترك غالباً وعلى التأكيد في نصف التفاعل إطلاقاً أن نصف التفاعل هو نفسه في كلا الحالتين وهو ليس إلا الاتزان التالي :



وقيمة E له تساوي إلى 0.799 فولت عدا أن الاتزان قد انحرف بعيداً إلى اليسار بإزاحة Ag⁺ من المحلول لسبب تكون المركبات التناسقية وبكلمة أخرى تكون قيم E⁰ للتفاعلات المذكورة في المعادلتين (1) و (2) مختلفة عن 0.779 فولت فقط بسبب انخفاض المقدار الحقيقي

لتركيز أيون الفضة $[Ag^+]$ وكلما كانت قيمة E^0 أقل كلما كان تركيز Ag^+ أصغر.

وبنتيجة ذلك كلما كان تركيز Ag^+ أصغر بوجود العضائد كلما كان المركب التناسقي أكثر استقرارًا. وهكذا توجد علاقة بين قيم E المقاسة في محاليل تحتوي على عضائد (Ligands) وأيونات مركزية وبين ثوابت التكوين أو ثوابت الاستقرار للمركبات التناسقية.

(5) حساب ثوابت الاستقرار Calculations Of Stability Constants :

لقد ذكرنا بأن قيمة E^0 لتوازن نصف التفاعل المذكور في المعادلتين (1) و (2) هي 0.373 فولت. لنفترض بأن هذه الـ E^0 هي حقًا E مقاسة عندما لا يكون $[Ag^+]$ مساويًا إلى 1.0 M في النشاطية ولكن أقل مقدارًا. لنفترض أبعد من هذا أنه إذا كان الـ $[Ag^+]$ يساوي إلى 1.0 M فإن قيمة E^0 هي 0.799 فولت. عندئذ نستطيع أن نحسب التركيز الحقيقي لـ Ag^+ في المحلول بالتعويض في معادلة نرنست لنصف التفاعل :

$$0.373 = 0.799 + 0.059 \log \frac{[Ag^+]}{[Ag]}$$

حيث أن $[Ag] = 1.0 M$ من التعريف إذن :

$$\log [Ag^+] = \frac{0.373 - 0.799}{0.059} \quad \log [Ag^+] = \frac{-0.426}{0.059} = -7.2$$

$$\log [Ag^+] = 0.8 - 8$$

$$[Ag^+] = 6.3 \times 10^{-8} M$$

ونستطيع أن نعتبر أن الأمونيا قد خففت تركيز $[Ag^+]$ إلى 6.3×10^{-8} بتكوين المركب المعقد الذي يحتمل أن يكون $Ag(NH_3)_2^+$ أن معادلة تكوين $Ag(NH_3)_2^+$ هي :



والتي يكتب لها ثابت الاتزان K كما يلي :

$$K = \frac{[Ag(NH_3)_2^+]}{[Ag^+][NH_3]^2}$$

فرداً ما كان $[Ag^+] = 1.0 \text{ M}$ قبل إضافة الأمونيا إلى المحلول وأن قيمة $[Ag^+] = 6.3 \times 10^{-8} \text{ M}$ بعد إضافة الأمونيا فإن معظم الـ Ag^+ يكون قد تحول إلى $Ag(NH_3)_2^+$ ويمكن اعتبار $[Ag(NH_3)_2^+] = 1.0 \text{ M}$ يمكن جعل $[NH_3]$ مساوياً إلى 1.0 M بإضافة 3 مولات من NH_3 لكل مول من Ag^+ حيث يتفاعل 2 مول من الأمونيا مع كل مول من الـ Ag^+ .

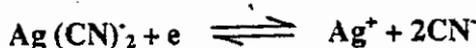
وبذا يتناسب كل 2 مول من الأمونيا مع المول الواحد الموجود في المحلول من الـ Ag^+ ويترك وفرة مقدارها 1 مول من الأمونيا في اللتر من المحلول في حالة توازن مع الضروب الأخرى. وبالتعويض عن هذه التراكيز في معادلة الـ K نستطيع أن نحسب قيمة ثابت الاستقرار للمعقد $Ag(NH_3)_2^+$ هكذا:

$$K = \frac{1}{6.3 \times 10^{-8} \times 1^2} = \frac{1}{6.3 \times 10^{-8}} = 1.6 \times 10^7$$

وإن ثابت عدم الاستقرار K_{inst} هو بالطبع معكوس المقدار 1.6×10^7 أو يساوي إلى 6.8×10^{-8} . إن هذه إحدى الطرق لقياس وحساب ثوابت الاستقرار المرتبة في جداول خاصة مذكورة في الكتب المعينة بها. ويمكن حساب K لـ $Ag(CN)_2^-$ بالضبط بنفس الطريقة التي ذكرت لـ $Ag(NH_3)_2^+$.

مثال (4):

أحسب E لقطب فضة مغمور في محلول مكون من $0.02 \text{ M } Ag(CN)_2^-$ و $0.05 \text{ M } CN^-$ علماً بأن $E^\circ = 0.31$ فولت للاتزان.



الحل:

إن معادلة نرنست لنصف التفاعل هذا هي:

$$E = 0.31 + \frac{0.059}{1} \log \frac{[Ag(CN)_2^-]}{[CN^-]^2 [Ag^+]}$$

حيث $[Ag^+] = 1.00$ لأنه في الحالة القياسية وأن :

$$0.02 \text{ M} = [Ag(CN)_2^-] \quad , \quad 0.05 \text{ M} = [CN^-]$$

$$E = -0.31 + 0.059 \log \frac{0.02}{(0.05)^2} = -0.31 + 0.059 \log 8$$

فالمعادلة تصبح :

$$= -0.31 + 0.059 \times 0.3031 = -0.31 + 0.053 = 0.26 \text{ Volt}$$

مثال (5) :

أحسب E لقطب مغمور في محلول مكون من 0.02 F KCN و 0.008 F AgNO_3 .

الحل :

نفترض أن كل Ag^+ تحول علمياً إلى $Ag(CN)_2^-$ وعليه فإن $[Ag(CN)_2^-] = 0.008 \text{ M}$ وإن

$$[CN^-] = 0.02 - 2 \times (0.008) = 0.004 \text{ M}$$



$$0.008 \quad 2 \times 0.008 \quad 0.008$$

$$\text{المتبقي} \quad (0.02 - 2 \times 0.008)$$

ولما كان $K_{st} Ag(CN)_2 = 6 \times 10^{20}$ فإنه يمكن الافتراض باطمئنان أن معظم CN^- قد استعمل في تكوين $Ag(CN)_2^-$ حيث يتبقى منه أثر ضئيل في حالة إتزان مع الضروب الأخرى في المحلول.

نستطيع أن نخمن أن $[Ag(CN)_2^-]$ يكون 0.01 وتقريباً نصف كمية الـ CN^- الفورمالية. وعليه فإن الـ $[CN^-]$ يكون صغيراً جداً وأن الـ $[Ag^+]$ حوالي 0.005 مول باللتر لأنه يوجد حوالي 0.005 مول باللتر من Ag^+ أكثر من الذي يرتبط بالـ CN^- المجهز بمعادلة نيرنست.



$$E^0 = 0.779$$

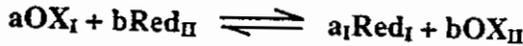
وبالتعويض في معادلة نيرنست

$$E = 0.799 + 0.059 \log 0.005 = 0.799 + 0.059 \log 5 \times 10^{-3}$$

$$E = 0.799 + 0.059 (0.699-3) = 0.799 + 0.059 \times (-0.301)$$

$$E = 0.799 - 0.16 = 0.763 \text{ V}$$

ولمعرفة درجة اكتمال التفاعل :



فإن نقطة التكافؤ يمكن تعيينها بحساب النسبة OX_{II} إلى Red_{II} عند نقطة التكافؤ. إن

التفاعل المذكور يبين بأن المواد تتفاعل معاً بنسبة $\frac{a}{b}$

$$\frac{[\text{OX}_I]}{[\text{Red}_{II}]} = \frac{a}{b} = \frac{[\text{Red}_I]}{[\text{OX}_{II}]} \quad \text{عند نقطة التكافؤ أو :}$$

$$\frac{[\text{Red}_I]}{[\text{OX}_I]} = \frac{[\text{OX}_{II}]}{[\text{Red}_{II}]} \quad \text{أو أن :}$$

وبالتعويض عن ذلك في معادلة ثابت التوازن للتفاعل وهي :

$$K = \frac{[\text{Red}_I]^a}{[\text{OX}_I]^a} \quad \text{أو} \quad \frac{[\text{OX}_{II}]^b}{[\text{Red}_{II}]^b}$$

$$K' = \frac{[\text{Red}_I]^{a+b}}{[\text{OX}_I]^{a+b}} = \frac{[\text{OX}_{II}]^{a+b}}{[\text{Red}_{II}]^{a+b}} \quad \text{يصبح كما يلي :}$$

$$\frac{[\text{Red}_I]}{[\text{OX}_{II}]} = \frac{[\text{OX}_{II}]}{[\text{Red}_{II}]} = K^{1/(a+b)}$$

عند نقطة التكافؤ :

$$E_{cp} = E_1 + E_2$$

$$E_{cp} = E_1 = E^{\circ}_1 + \frac{0.0591}{n} \log \frac{[\text{OX}_I]^a}{[\text{Red}_I]^a}$$

$$E_{cp} = E_2 = E^{\circ}_2 + \frac{0.0591}{n} \log \frac{[\text{OX}_{II}]^b}{[\text{Red}_{II}]^b} = E^{\circ}_1 + \frac{0.0591 \times a}{n} \log \frac{[\text{OX}_I]}{[\text{Red}_I]}$$

$$= E_2^{\circ} + \frac{0.0591 \times b}{n} \log \frac{[\text{OX}_{II}]}{[\text{Red}_{II}]}$$

$$a E_{ep} = a E_2^{\circ} + \log \frac{0.0591 \, a b}{n} \log \frac{[\text{OX}_{II}]}{[\text{Red}_{II}]}$$

$$b E_{ep} = b E_1^{\circ} + \frac{0.0591 \, a b}{n} \log \frac{[\text{OX}_I]}{[\text{Red}_I]}$$

ولما كانت المواد تتفاعل معاً بنسبة a/b عند نقطة التكافؤ يكون :

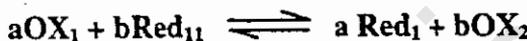
$$\frac{[\text{OX}_I]}{[\text{Red}_I]} = \frac{[\text{Red}_{II}]}{[\text{OX}_{II}]} , \quad \frac{[\text{OX}_I]}{[\text{Red}_I]} = \frac{[\text{Red}_{II}]}{[\text{OX}_{II}]} = 1$$

$$E_{ep} = \frac{a E_2^{\circ} + b E_1^{\circ}}{a + b} , \quad (a + b) E_{ep} = b E_1^{\circ} + a E_2^{\circ} \text{ أو أن}$$

(6) حساب جهد نقطة التكافؤ في التفاعلات التأكسدية الاختزالية :

Calculation of Equivalence point of Redox Reaction :

إذا المعادلة العامة التالية :



حيث a و b هي المعادلات الكمية لنصفي التفاعل. وإذا كان لنصفي التفاعل الجهود التأكسدية E_1° و E_2° فإن جهد نقطة التكافؤ E_{ep} تكون :

$$E_{ep} = \frac{a E_2^{\circ} + b E_1^{\circ}}{a + b}$$

لنأخذ التفاعل التأكسدي الاختزالي : $\text{Fe}^{2+} + \text{Ce}^{4+} \rightarrow \text{Ce}^{3+} + \text{Fe}^{3+}$

أن نصفا التفاعل هما :-



$$E_1^{\circ} = 0.771$$



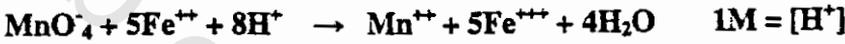
$$E_2^{\circ} = 1.16$$

ومن معادلتى التفاعل نجد أن قيمة كل من a و b تساوي واحدًا وعليه يكون :

$$E_{ep} = \frac{a E_2^\circ + b E_1^\circ}{a + b} = \frac{1 \times 0.771 + 1 \times 1.61}{1 + 1} = 1.19 \text{ فولت}$$

مثال (6) :

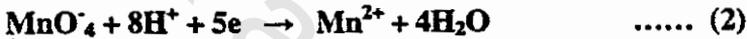
ما هو جهد التكافؤ للتفاعل التأكسدي الاختزالي التالي :



الحل :



$$E_2^\circ = 0.771 \text{ Volt}$$



$$E_1^\circ = 1.51$$

$$E = \frac{a E_2^\circ + b E_1^\circ}{a + b} \quad \dots\dots (3)$$

عند نقطة التكافؤ يكون مقدار التركيز المولاري لأيون الحديدوز Fe^{2+} خمسة أضعاف

التركيز المولاري MnO_4^- .

وعليه يكون :

$[\text{Fe}^{2+}] = 5 [\text{MnO}_4^-]$ عند نقطة التكافؤ

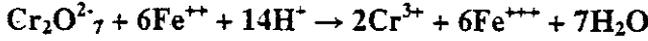
$$[\text{Fe}^{3+}] = 5 [\text{Mn}^{2+}] \quad \text{ومنه } a = 1, \quad b = 5$$

وعليه استنادًا إلى المعادلة (3) يكون :

$$E_{EP} = \frac{a E_2^\circ + b E_1^\circ}{a + b} \quad E_{EP} = 1.38$$

مثال (7):

ما هو جهد نقطة التكافؤ للتفاعل التأكسدي الاختزالي التالي :



$$1\text{M} = [\text{H}^+] \quad , \quad E_2^\circ = 0.771 \quad , \quad E_1^\circ = 1.36$$

الحل :

$$6 [\text{Fe}^{2+}] = [\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}] \quad \text{عند نقطة التكافؤ}$$

$$E_{EP} = \frac{a E_2^\circ + b E_1^\circ}{a + b} \quad \therefore a = 1 \quad , \quad b = 6$$

$$E_{EP} = \frac{0.771 + 6 \times 1.36}{1 + 6} \quad E_{EP} = 1.28$$

الجهود الفورمالية : Formal Potential :

يتفق علي أن نعوض بالتراكيز المولارية عن نشاطية الالكتروليت الذائب ، وإن هذا الافتراض قد يؤدي أحياناً إلى خطأ كبير خصوصاً في تلك المحاليل التي تحتوي على تراكيز عالية لأيونات ذوات شحنة عالية مثلاً أننا نعبر عن جهد المزوج التأكسدي الاختزالي سيريك / سيروزي $\text{Ce}^{4+} / \text{Ce}^{3+}$ باستعمال معادلة Nernst :

$$E = E^\circ - 0.059 \log \frac{[\text{Ce}^{3+}]}{[\text{Ce}^{4+}]}$$

ويظهر من المعادلة بأن الجهد لا يعتمد على طبيعة وتركيز الالكتروليتات الأخرى في المحلول. وفي الواقع وجد أن قيمة E° تتغير من 1.23 فولت في محلول 1M HCL إلى 1.7 + فولت في المحلول 1M HClO₄ وتتغير أيضاً بالنسبة لكل تركيز من تراكيز الحامض ولقد وجد نفس التأثير مع أنظمة كثيرة أخرى .

إن جهد منظومة الحديدك - حديدوز هو 0.077 فولت في محلول 1M HCL و 0.732 V

فونت في محلول 1M HClO₄. ويوجد سببان لهذا أولهما أن معاملات النشاطية للأيونات البسيطة (غير المعقدة) تتغير بتغير تركيز الألكتروليت في المحلول ولذا فإنه يجب علينا أن نكتب المعادلة السالفة الذكر كما يلي :

$$E = E^{\circ} - 0.059 \log \frac{a_{\text{Ce}^{3+}}}{a_{\text{Ce}^{4+}}} = E^{\circ} - 0.059 \log \frac{\gamma [\text{Ce}^{3+}] \text{Ce}^{3+}}{\gamma [\text{Ce}^{4+}] \text{Ce}^{4+}}$$

$$= E^{\circ} - 0.059 \log \frac{\gamma \text{Ce}^{3+}}{\gamma \text{Ce}^{4+}} - 0.059 \log \frac{[\text{Ce}^{3+}]}{[\text{Ce}^{4+}]} \quad \text{أو}$$

$$E = E^{\circ}_r - 0.059 \log \frac{[\text{Ce}^{3+}]}{[\text{Ce}^{4+}]} \quad \text{و}$$

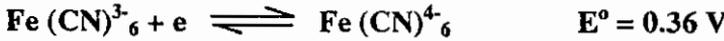
و E°_r هي عبارة عن E° عند وحدة التراكيز للأيونات غير المعقدة وتسمى بالجهد الفورمالي للمزدوج التأكسدي الاختزالي يتغير الجهد الفورمالي بتغير القوة الأيونية للمحلول وذلك لأن الأخير يؤثر على معاملات النشاطية وهو يتضمن أيضًا أي جهد يعود للوصلة السائلة بين نصفي التفاعل. والسبب الثاني لهذا السلوك الجهدي هو حدوث تفاعلاً مثل تكوين معقد أو تحلل مائي مما يؤدي إلى التأثير على تراكيز الأيونات وبالتالي التبدل في الجهد. فمن المعلوم أن أيونات السيريك والسيروز تكون معقدات مع الأيونات كما هو موضح في المعادلة .



حيث تمثل X^- واحدًا من الأنيونات. وإن مدى تكوين المعقدات ليس واحدًا عادة إذ. أن ثوابت التكوين لمعقدات السيريك والسيروز ليست متساوية. ولذا فإن المحلول المحضر بإذابة عدد متساو من المولات من كل من أملاح السيريك وأملاح السيروز في حامض الهيدروكلوريك ليس فيه تراكيز متساوية من كل من أيونات السيريك والسيروز البسيطة .

حيث إن تراكيز الأيونات البسيطة أيضًا تكون مختلفة عن تلك الحاصلة عن إذابة هذه الأملاح في حامض الكبريتيك أو حامض النتريك. والمثال الآخر على تأثير الوسط على جهد

هو مزدوج فيروسيانيد - فيري سيانيد :



إن جهد المنظومة الحاوية على تراكيز فورمالية متساوية من كل من الأيونين يتغير بتغير تركيز HCl كما يلي :

في 1M HCl	الجهد يساوي	0.71 فولت
وفي 0.1M HCl	الجهد يساوي	0.56 فولت
في 0.01M HCL	الجهد يساوي	0.48 فولت

إن كلا هذين الأيونين يرتبط مع أيونات الهيدروجين ليكونا أحماض ، ولكن أحماض الهيدروفيروسيانيك تكون أضعف من أحماض الهيدروفيري سيانيك وهكذا فإنه كلما يزداد تركيز أيون الهيدروجين، ينحرف التوازن المذكور في أعلاه إلى اليمين ويزداد الجهد . ومن الواضح أنه حتى لو كان الجهد القياسي معروفاً فإن استعمال قيمته هذه يكون خطأ بالنسبة لمحلول يحتوي على تراكيز عالية من الالكتروليتات .

إن كثيراً من العلماء يفضلون استعمال الجهود الفورمالية أكثر من الجهود القياسية . ويعرف الجهد الفورمالي بأنه ذلك الجهد الذي يظهر مزدوج تأكسدي - اختزالي، تركيز كل مادة متفاعلة فيه تساوي واحداً فورمالياً أو (مولارياً) وتكون تراكيز المكونات الأخرى في المحلول مخصصة .

فمثلاً القيم المذكورة في أعلاه لمزدوج الفيروسيانيد - فيروسيانيد ومزدوج السيريك - سيروز هي عبارة عن جهودها الفورمالية ، وإن مثل هذه الجهود عرضة للقياسات التجريبية المباشرة وهكذا تكون عادة ذات قيمة عملية بالنسبة للمحلول الكيميائي أكثر من الجهود القياسية .

كما أن الجهود الفورمالية تعطي نتائج أكثر اتفاقاً مع التجربة، مما تعطيه الجهود القياسية وذلك لأن المعايير تجري في محاليل أملاح عالية التراكيز وإنه غالباً ما يصحب قياس الجهود القياسية وكثير من قيم هذه الجهود الموجودة في الكتب هي في الحقيقة قيم فورمالية .

الأسئلة

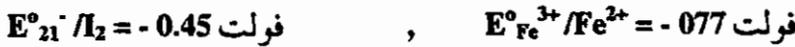
- 1- وضع ثوابت الاتزان لتفاعلات التأكسد والاختزال بواسطة جهد التفاعل .
- 2- بين كيف يمكن حساب ثابت حاصل ضرب الإذابة من معادلة نيرنست .
- 3- اشرح بالتفصيل كيفية حساب تأثير تكوين مركب تناسقي على قيمة جهد القطب .
- 4- اكتب مذكرات علمية وافية عن :
 - أ- حساب ثوابت الاستقرار .
 - ب- الجهود الفورمالية .
 - ج- حساب جهد نقطة التكافؤ في التفاعلات الأكسدة والاختزال .
 - 5- احسب فولتية نصف الخلية



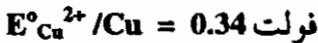
- 6- أضيفت برادة الحديد إلى محلول يحتوي على Fe^{2+} و Cd^{2+} تركيز كل منهما $0.1M$ بين فيما إذا أمكن أن يختزل الحديد أيون الـ Cd^{2+} باستعمال معادلة نرنست ؟



- 7- يحتوي محلول على أيونات Fe^{3+} و I^- تركيز كل منهما $0.1M$ ، ومشبع بـ I_2 ، فهل يؤكسد Fe^{3+} أيون اليوديد أو أن I_2 يؤكسد Fe^{3+} ؟



- 8- ما هو ثابت الاتزان للتفاعل :



- 9- أضيف فلز الزنك إلى محلول $0.1M CuSO_4$ ، فما هو تركيز Cu^{2+} المتبقي المحلول ؟
علماً أن $Ke = 2 \times 10^{37}$.

10- عویر محلول یحتوی علی 5 ملیمول Fe^{2+} مقابل محلول $KMnO_4$ 0.02 M فی محیط حامضی ترکیز آیون الهیدرونیوم فیہ 1M، وقد اکتشفت نقطة النهاية عند توفر نقطة (0.05 مل) زیادة من محلول $KMnO_4$ فإذا كان الحجم النهائي للمحلول 200 مل هو مقدار آیون الحیدروز الذي بقى غیر مؤکسد عند نقطة النهاية ؟

$$\text{فولت } E_{Fe^{3+}/Fe^{2+}}^{\circ} = -0.77 \quad \text{فولت } E_{MnO_4^-/Mn^{2+}}^{\circ} = -1.55$$

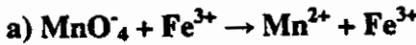
11- عویر محلول یحتوی علی 5 ملیمول Fe^{2+} بمحلول کبریتات السیریک القیاسی $Ce(SO_4)_2$ فإذا كان الحجم النهائي هو 200 مل فما هو وزن آیون الحیدروز غیر المتأکسد عند نقطة التکافؤ ؟

$$\text{فولت } E_{Ce^{4+}/Ce^{3+}}^{\circ} = -1.61 \quad \text{فولت } E_{Fe^{3+}/Fe^{2+}}^{\circ} = -0.77$$

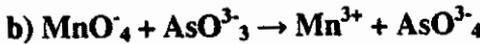
12- عویر نموذج یحتوی علی Fe^{2+} بزيادة مؤکسدة فکم یجب أن تكون قيمة الجهد الانتقالي لدلیل یعطي تبدلاً لونياً عندما يتأکسد 99.9٪ من آیون الحیدروز ؟

$$\text{فولت } E_{Fe^{3+}/Fe^{2+}}^{\circ} = -0.77$$

13- احسب E عند نقطة التکافؤ ونسبة تراکیز الشكل المؤکسد إلى الشكل المختزل لتفاعل واحد فی کل من التفاعلات الآتية :



$$\text{فولت } E_{MnO_4^-/Mn^{2+}}^{\circ} = 1.5 \quad \text{فولت } E_{Fe^{3+}/Fe^{2+}}^{\circ} = 0.65$$



$$\text{فولت } E_{AsO_4^{3-}/AsO_3^{3-}}^{\circ} = 0.56$$

