

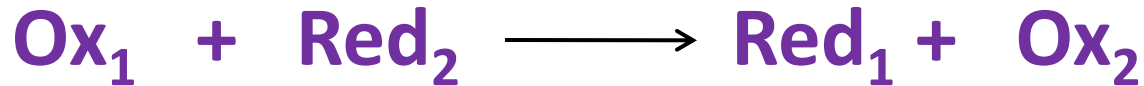
الخلايا الكهركيماوية وكمون الالكترود

**Electrochemical cells and electrode potentials**

# تفاعلات الأكسدة والإرجاع

## Oxidation –Reduction Reactions

- يعرف تفاعل الأكسدة والإرجاع *Oxidation –Reduction Reaction* والذي يصطلح على تسميته *Redox-Reaction* بشكل عام بأنه التفاعل الذي يتم بين **عامل مؤكسد** *oxidizing agent* و**عامل مرجع** *reducing agent* ويمكن تمثيل التفاعل على الشكل التالي:



تسمى المادة التي تتخلى عن الإلكترونات **بالجسم المرجع** *Reducing Agent* , في حين ندعو المادة التي تكتسب الإلكترونات **بالمادة المؤكسدة** *Oxidizing Agent*.

حيث يتم إرجاع العامل المؤكسد  $Ox_1$  إلى  $Red_1$  (إذن العامل المؤكسد يتم إرجاعه) كما تتم أكسدة العامل المرجع  $Red_2$  إلى  $Ox_2$  (إذن العامل المرجع تتم أكسدته).

**تفاعل الأكسدة:** هو نصف تفاعل تتحول فيه صيغة مرجعة إلى صيغة مؤكسدة بفقدانها عدداً من الإلكترونات وهو يمثل بالشكل التالي:



إذن تفاعل الأكسدة هو تفاعل خسارة الإلكترونات.

**تفاعل الإرجاع:** هو نصف تفاعل تتحول فيه صيغة مؤكسدة من مركب إلى صيغة مرجعة باكتسابها عدداً من الإلكترونات وهو يمثل بالتفاعل التالي:



فتفاعل الإرجاع هو تفاعل اكتساب الإلكترونات.

- تعتمد قابلية المركبات للأكسدة والإرجاع على ما يسمى كمون الإرجاع الخاص بها **reduction potential**.

# الخلايا الكهركيميائية Electrochemical cells

- هناك نوعان من الخلايا الكهركيميائية هما:

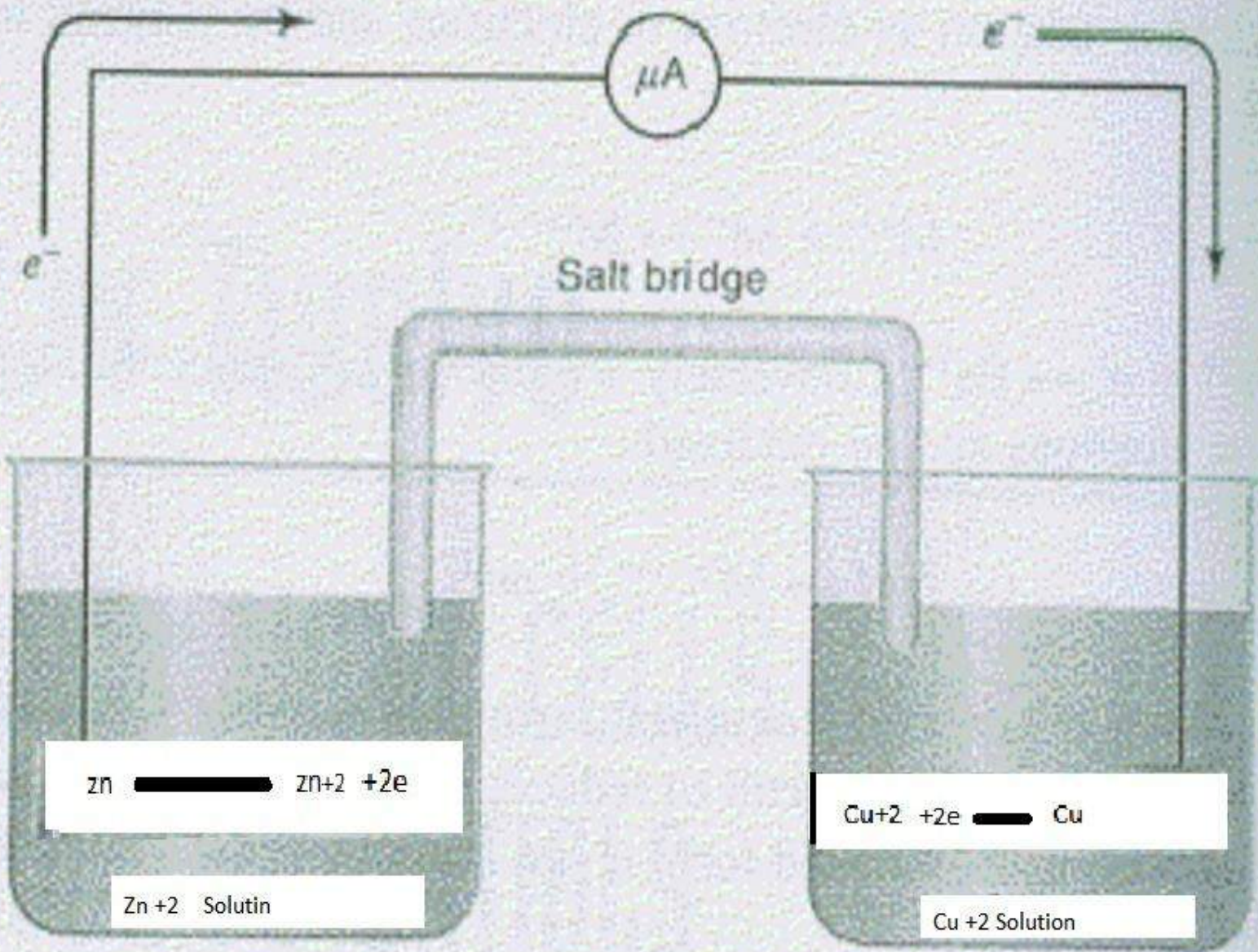
1- **الخلية الفولطائية Galvanic or Voltaic cell** : وفيها يتم توليد تيار كهربائي في الخلية نتيجة حدوث تفاعل كهركيميائي بشكل تلقائي.

2- **الخلية الالكتروليتية أو الكهريائية electrolytic cell**: في هذا النوع من الخلايا يجبر التفاعل الكهركيميائي على الحدوث عكس اتجاهه التلقائي بتطبيق كمون خارجي أكبر ويعاكس كمون التفاعل التلقائي.

# الخلايا الفولطائية والتفاعلات التلقائية

## Voltaic cell and spontaneous reactions

- ليكن لدينا الخلية الغلفانية (الفولطائية) التالية



تتألف هذه الخلية من وعائين أحدهما يحوي شاردة النحاس مع قضيب من النحاس المعدني والآخر على شاردة الزنك مع قضيب من الزنك المعدني. يوصل الوعاءان بجسر ملحي ( $\text{NH}_4\text{NO}_3$ ) مهلم لمنع انتشار المحلولين فإذا وصلنا المعدنين بسلك ناقل للكهرباء فإن تفاعلاً كيميائياً سوف يحدث. حيث يبدأ قضيب الزنك بالانحلال ويتوضع نحاس جديد على قضيب النحاس وهذا ما يؤدي إلى زيادة تركيز محلول  $\text{Zn}^{+2}$  ونقصان تركيز محلول  $\text{Cu}^{+2}$  ويلاحظ أن الالكترونات تجري في السلك من قضيب الزنك إلى النحاس والذي يحدث هو التالي:

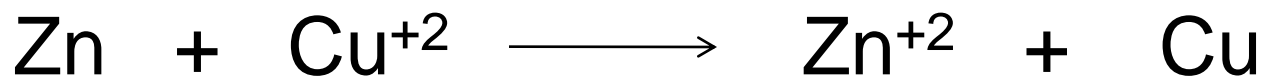
- إن انحلال قضيب الزنك وسريان الالكترونات عبر السلك الناقل دليل حدوث نصف التفاعل التالي:



إن توضع النحاس على قضيب النحاس دليل على تعديل الإلكترونات  
الآتية من الزنك لشحنة شوارد النحاس:



إذن يكون التفاعل الكلي الحاصل هو مجموع نصفي التفاعلين  
السابقين:





يعد كل قضيب في كل وعاء الكترول. وكل الكترول سوف يملك كمون يمكن تحديده حسب قابلية الشوارد للتخلي أو كسب الالكترولونات وهذا مايسمى **كمون القطب *electrode potential*** أو كمون نصف التفاعل.

- عند وضع مقياس كمون ***potentiometer*** بين الالكترولدين (القضيبين) سنجد أن فرقاً في الكمون يمكن قياسه بين الالكترولدين.

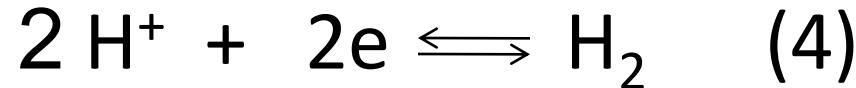
- كلما زاد فرق الكمون بين الالكترولدين (بين نصفي التفاعل) كلما زاد الميل لحدوث التفاعل بين Zn و  $Cu^{+2}$

بالنظر للمعادلتين (4) و (5) نجد أن كلاً منهما يمثل **نصف تفاعل *half reaction***. ولكن لا يحدث نصف تفاعل لوحده يجب أن يوجد **معطي لالكترولونات *electron donor*** وهو العامل المرجع كما يجب أن يوجد **آخذ لالكترولونات *electron acceptor*** وهو العامل المؤكسد

## كمونات أنصاف التفاعلات

### Half- reaction potentials

- إذا كان بالإمكان تحديد كمون كل أنصاف التفاعلات عندها يمكن تحديد قابلية كل عامل مؤكسد للتفاعل مع العامل المرجع.
- لكن لسوء الحظ لا يوجد طريقة لقياس كمون قطب منفرد ولكن يتم قياس فرق الكمون بين قطبين.
- لذلك افترض العلماء أن يكون هناك قيمة كمون تساوي 0.00 فولط لنصف التفاعل التالي:



# كـمـون نـصـف التـفاعـل السـابـق يـسـمـى كـمـون الـكـتـرود الـهـيـدروـجـين العادي (NHE) Normal Hydrogen electrode أو كـمـون الـكـتـرود الـهـيـدروـجـين المـعـيارـي Standard Hydrogen electrode (SHE).

حسب فرق الكمون بين نصف التفاعل السابق وبقية أنصاف التفاعلات باستخدام خلية فولطائية وسمي هذا الكمون بالكمون المعياري أو الكمون النظامي أو كمون الالكترود وكتبت أنصاف التفاعلات على شكل إرجاع ولهذا فهي تمثل كمونات إرجاع ويزداد الكمون كلما زاد ميل الشكل المؤكسد في نصف التفاعل للإرجاع كما رتبت أنصاف التفاعلات في جداول حسب تناقص قيم كموناتها. وفي الجدول التالي أمثلة عن أهم كمونات أنصاف التفاعلات:

بعض قيم الكمونات المعيارية

نصف التفاعل	$E^0, V$
$H_2O_2 + 2H^+ + 2e^- = 2H_2O$	1.77
$MnO_4^- + 4H^+ + 3e^- = MnO_2 + 2H_2O$	1.695
$Ce^{4+} + e^- = Ce^{3+}$	1.61
$MnO_4^- + 8H^+ + 5e^- = Mn^{2+} + 4H_2O$	1.51
$Cr_2O_7^{2-} + 14H^+ + 6e^- = 2Cr^{3+} + 7H_2O$	1.33
$MnO_2 + 4H^+ + 2e^- = Mn^{2+} + 2H_2O$	1.23
$2IO_3^- + 12H^+ + 10e^- = I_2 + 6H_2O$	1.20
$H_2O_2 + 2e^- = 2OH^-$	0.88
$Cu^{2+} + I^- + e^- = CuI$	0.86
$Fe^{3+} + e^- = Fe^{2+}$	0.771
$O_2 + 2H^+ + 2e^- = H_2O_2$	0.682
$I_2(aq) + 2e^- = 2I^-$	0.6197
$H_3AsO_4 + 2H^+ + 2e^- = HAsO_2 + 2H_2O$	0.559
$I_3^- + 2e^- = 3I^-$	0.5355
$Sn^{4+} + 2e^- = Sn^{2+}$	0.154
$S_4O_6^{2-} + 2e^- = 2S_2O_3^{2-}$	0.08
$2H^+ + 2e^- = H_2$	0.000
$Zn^{2+} + 2e^- = Zn$	-0.763
$2H_2O + 2e^- = H_2 + 2OH^-$	-0.828

وبالاطلاع على الجدول السابق يمكن التوصل إلى التعاميم التالية:

1- كلما كان كمون الالكترود لنصف التفاعل أكثر إيجابية كلما ازداد ميل الشكل المؤكسد لأن يرجع وبكلمات أخرى كلما كان كمون الالكترود أكثر إيجابية كلما كان الشكل المؤكسد عاملاً مؤكسداً قوياً وكان الشكل المرجع عاملاً مرجعاً ضعيفاً

2- كلما كان كمون الالكترود لنصف التفاعل أكثر سلبية كلما ازداد ميل الشكل المرجع لأن يتأكسد وبكلمات أخرى كلما كان الشكل المؤكسد عاملاً مؤكسداً ضعيفاً وكان الشكل المرجع عاملاً مرجعاً قوياً

**مثال:**

إن الكمون المعياري لنصف التفاعل التالي  $Ce^{+4} + e \longleftrightarrow Ce^{+3}$  شديد الإيجابية لذا فإن  $Ce^{+4}$  عمل مؤكسد قوي بينما  $Ce^{+3}$  عامل مرجع ضعيف.

من جهة أخرى فإن الكمون المعياري لنصف التفاعل التالي

## مثال

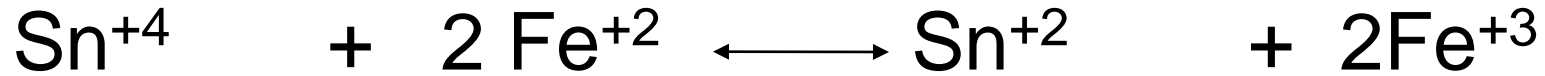
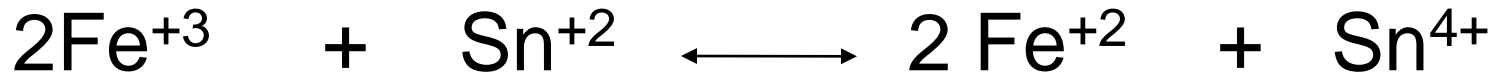
لنأخذ نصفي التفاعلين التاليين:



حدد تفاعل الأكسدة والإرجاع الذي يحدث بين نصفي التفاعلين السابقين:

## الحل:

يمكن للتفاعل أن يتم بأحد الاحتمالين التاليين (بعد ضرب نصف التفاعل الأول ب 2 لمساواة عدد الالكترونات)



إن التفاعل بين  $\text{Sn}^{+4}$  و  $\text{Fe}^{+3}$  ليس ممكناً لأن كلاهما عاملاً مؤكسداً وكذلك التفاعل بين  $\text{Fe}^{+2}$  و  $\text{Sn}^{+2}$  ليس ممكناً لأن كلاهما عاملاً مرجعاً. وبإلقاء نظرة على قيم كمونات الإرجاع لكلا نصفي التفاعل نستنتج أن التفاعل الأول هو الذي سيحدث أي أن الشكل المرجع  $\text{Sn}^{+2}$  ذا الكمون الأقل سيتفاعل مع الشكل المؤكسد  $\text{Fe}^{+3}$  ذا الكمون الأعلى

**مثال:** صنف المواد المؤكسدة في سلسلة المواد التالية بحسب تناقص قدرتها على الأكسدة, والمواد المرجعة بحسب تناقص قدرتها على الإرجاع:



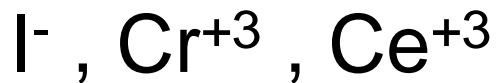


## الحل:

بالرجوع إلى جدول الكمونات يتبين أن المركبات التالية هي عوامل مؤكسدة وترتب بحسب قيمة  $E^\circ$  حسب تناقص قدرتها المؤكسدة (من اليسار إلى اليمين)



أما بقية المركبات فهي عوامل مرجعة وترتب حسب تناقص قدرتها الإرجاعية كالتالي:



## ماهو الأنود وماهو الكاثود

**الأنود (المصعد):** هو الالكترود الذي تحصل لديه عملية الأكسدة أي هو نصف التفاعل ذو الكمون الأكثر سلبية (القطب الموجب)

**الكاثود (المهبط):** هو الالكترود الذي تحصل لديه عملية الإرجاع أي هو نصف التفاعل ذو الكمون الأكثر إيجابية (القطب السالب)  
ويعطى كمون الخلية بالعلاقة:

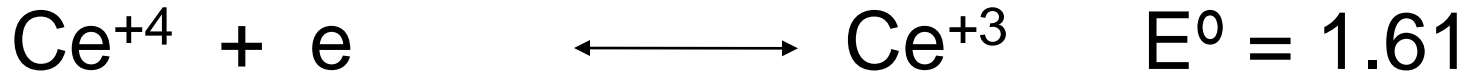
$$E_{\text{خلية}} = E_{\text{cathode}} - E_{\text{anode}} = E_{+} - E_{-}$$

حيث  $E_{+}$  هي كمون الالكترود الأكثر إيجابية و  $E_{-}$  هي كمون الالكترود الأكثر سلبية.

- وعندما يتم إنشاء الخلية الفولطائية بالشكل الملائم فسيكون كمونها المحسوب موجباً دوماً.

-كي يكون تفاعل الأكسدة والإرجاع صالحاً لإجراء معايرة يجب أن يكون منتهياً إلى درجة تسمح بالحصول على نقطة نهاية معايرة حادة وهذا يحدث إذا كان فرق الكمون بين نصفي التفاعل حوالي -0.2 فولط أو أكثر .

**مثال:** عين التفاعل الممكن حدوثه بين أنصاف التفاعلات التالية واحسب كمون الخلية الموافق؟



# معادلة نرنست The Nernst Equation

عينت الكمونات الواردة في جدول الكمونات المعيارية في الحالة التي تكون فيها تراكيز كل من المؤكسدات والمرجعات وكل العناصر الداخلة في التفاعل (مثل شوارد الهيدروجين الحمضي) تساوي 1 مول/ل لذلك يطلق عليها تسمية الكمونات المعيارية ويرمز لها بالرمز  $E^0$  , غير أن قيم كمونات أنصاف تفاعلات الإرجاع تتعلق بالتراكيز وفق علاقة تعرف بعلاقة نرنست:



$$E = E^0 - \frac{0.059}{n} \log \frac{[Red]^b}{[Ox]^a}$$

## مثال

يساوي تركيز محلول من  $10^{-3}\text{M MnO}_4^-$  ومن  $10^{-2}\text{M Mn}^{+2}$ ،  
فإذا كانت pH هذا المحلول 2، فما هو كمون نصف التفاعل؟

## مثال

يضاف 5 مل من محلول السيريوم الرباعي  $\text{Ce}^{+4}$  ذي التركيز

0.1 مول/ل إلى 5 مل من محلول  $\text{Fe}^{+2}$  0.3 مول/ل احسب

كمون الكترود البلاتين المغموس في المحلول (بالنسبة ل

(NHE

## مثال

يحتوي وعاء إشباع على محلول تركيزه  $M 0.02$  من  $KMnO_4$  و  $M 0.005$  من  $MnSO_4$  و  $M 0.5$  من  $H_2SO_4$  ويحتوي وعاء آخر على محلول تركيزه  $M 0.15$  من  $FeSO_4$  و  $M 0.0015$  من  $Fe_2(SO_4)_3$  يوصل الوعاءان بجسر ملحي ويوضع الكترود من البلاتين في كل منهما. يوصل الالكترودان عبر سلك ويوضع مقياس كمون بينهما ما هو كمون كل من نصفي الخلية:

أ- قبل بدء التفاعل

ب- بعد التفاعل

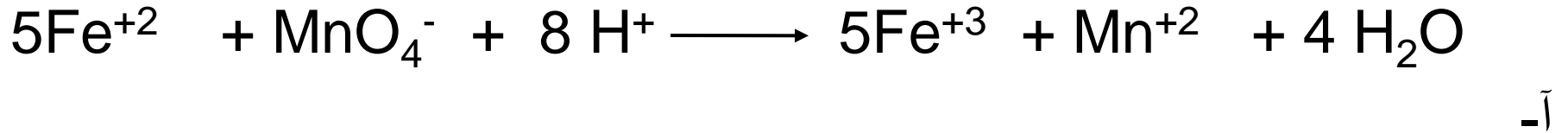
ج- ما هو كمون الخلية في بدء التفاعل

د- ما هو كمون الخلية بعد التفاعل

ذ- نفترض أن حجم المحلول متساو في الوعاءين

## الحل

تفاعل الخلية هو:



$$E_{\text{Fe}} = E^0_{\text{Fe}^{+2}/\text{Fe}^{+3}} - 0.059 \log \frac{[\text{Fe}^{+2}]}{[\text{Fe}^{+3}]}$$

$$E_{\text{Fe}} = 0.771 - 0.059 \log \frac{0.15}{0.0030} = 0.671\text{V}$$

$$E_{\text{Mn}} = E^0_{\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{+2}} - \frac{0.059}{5} \log \frac{[\text{Mn}^{+2}]}{[\text{MnO}_4^-][\text{H}^+]^8}$$

$$E_{\text{Mn}} = 1.51 - \frac{0.059}{5} \log \frac{[0.005]}{[0.02][1]^8} = 1.52\text{V}$$



ب- بعد التفاعل يحمل كلا الالكترودين كمون المزدوجة <اتها يكون  
 $E_{Fe} = E_{Mn}$  يمكن حساب  $E$  من أي من نصفي التفاعل, لنحسب أولاً  
 التراكيز بعد التفاعل. ستتفاعل خمسة مولات من  $Fe^{+2}$  مع كل مول  
 من  $MnO_4^-$ . وبما أن  $Fe^{+2}$  هي ذات التركيز الأعلى فستتناقص  
 بمقدار 0.1 (  $0.02 \times 5$  ) ليبقى مقدار 0.05 مول من  $Fe^{+2}$   
 ويتشكل مقدار 0.1 مول من  $Fe^{+3}$  ليصبح المقدار الكلي ( 0.003  
 $+ 0.1 = 0.103$  ). وفي النهاية يتحول كل من  $MnO_4^-$  إلى  
 $Mn^{+2}$  ( 0.02 مول ) ليصبح تركيزه الكلي 0.0250 مول ولا يبقى  
 أي مقدار من  $MnO_4^-$  بعد التفاعل. ولـ <لك بعد التفاعل يكون :

$$E_{Mn} = E_{Fe} = 0.771 - 0.059 \log \frac{0.05}{0.130} = 0.790 V$$

ج-

$$E_{\text{cell}} = E_{\text{Mn}} - E_{\text{Fe}} = 1.5 - 0.671 = 0.85 \text{ v}$$

د- بعد التفاعل يكون  $E_{\text{Mn}} = E_{\text{Fe}}$  وكمون الخلية يكون مساوياً لـ 0

## مثال

- يحوي وعاء إشباع على محلول تركيزه  $M\ 0.02$  من  $K_2Cr_2O_7$  و  $M\ 0.005$  من  $CrCl_3$  و  $M\ 0.5$  من  $H_2SO_4$  ويحتوي وعاء آخر على محلول تركيزه  $24.9$  غ/ل من  $KI$  و  $381$  ppm من  $I_2$  ايوصل الوعاءان بجسر ملحي ويوضع الكترود من البلاتين في كل منهما. يوصل الالكترودان عبر سلك ويوضع مقياس كمون بينهما
- ما هو نصف تفاعل الأكسدة الحاصل
- ما هو نصف تفاعل الإرجاع الحاصل
- ما هو تفاعل الأكسدة والإرجاع الإجمالي
- ما هو كمون كل نصف تفاعل قبل بداية التفاعل وما هو كمون الخلية
- ما هو كمون الخلية بعد التفاعل
- ملاحظة : حجم المحلول متساو في الوعاءين