

## المذكرة الدراسية للمحاضرة الخامسة والعشرين

### المحاضرة الثانية في تفاعلات الأكسدة والإرجاع

المواضيع: الخلايا الكهروكيميائية، قانون "فاراداي"، العلاقة بين طاقة "جيبس" الحرة وكمون الخلية

### الفصل الثاني عشر

#### تفاعلات الأكسدة والإرجاع:

تعليمات لتحديد أعداد الأكسدة:

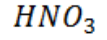
- (1) العناصر الحرة، لكل ذرة عدد أكسدة يساوي الصفر، مثلاً  $H_2$ .
- (2) في الأيونات المركبة من ذرة واحدة يكون عدد الأكسدة مساوياً لشحنة الأيون؛ ولذلك يكون عدد أكسدة  $Li^{+1}$  مساوياً +1. ولمعادن المجموعتين الأولى والثانية أعداد أكسدة تساوي +1 و +2 على الترتيب، للألمنيوم عدد أكسدة يساوي +3 في جميع مركباته.
- (3) عدد أكسدة الأكسجين في معظم المركبات يساوي -2، ولكن في البيروكسيدات، مثلاً  $H_2O_2$  و  $O_2^{-2}$ ، للأكسجين عدد أكسدة يساوي -1.
- (4) عدد أكسدة الهيدروجين يساوي +1، إلا إن ارتبط بمعادن في مركبات ثنائية، مثل  $LiH$ ،  $NaH$ ،  $CaH_2$ ، وفي هذه الحالات عدد أكسدته يساوي -1.
- (5) F له عدد أكسدة يساوي -1 في جميع مركباته. ولباقي الهالوجينات (Cl، Br، I) أعداد أكسدة سلبية عندما تكون أيونات هاليدات في المركبات (مثلاً NaCl). ولكن عندما ترتبط بالأكسجين (حمض أو أكسيدي)، يكون لها عدد أكسدة موجب، (مثلاً  $ClO^-$ ).
- (6) مجموع أعداد الأكسدة لكل الذرات في جزيء متعادل، يكون صفراً. وفي الأيونات متعددة الذرات فيجب أن يكون مجموع أعداد الأكسدة لكل العناصر في الأيون مساوياً لمجموع الشحنات في الأيون، مثلاً  $NH_4^+$ :

H هي +1      N هي -3      المجموع هو -1

- (7) لا يجب أن تكون أعداد الأكسدة متكاملة، مثلاً، عدد أكسدة الأكسجين في فوق الأوكسيد  $O_2^{-1}$  هو  $-1/2$

أمثلة:





التعريف:

الأكسدة:

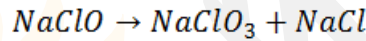
الإرجاع:

العامل المؤكسد:

العامل المرجع:

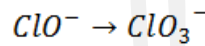
تفاعلات التأكسد والإرجاع الذاتي:

تحدث عندما يكون العنصر المتفاعل مؤكسداً ومرجعاً في آن معاً



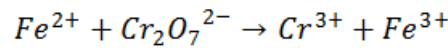
في محلول أساسي

اكتب أنصاف التفاعلات وحدد التغيرات في حالة الأكسدة. أيون  $Na^+$  أيون شاهد:

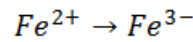
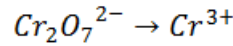


موازنة التفاعلات المختزلة (الفصل 12.2):

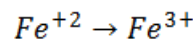
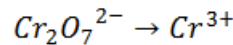
A. التوازن في المحلول الحمضي:



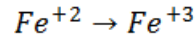
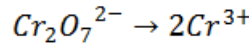
(1) اكتب أنصاف التفاعلات غير المتوازنة للعناصر المؤكسدة والمرجعة:



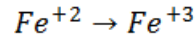
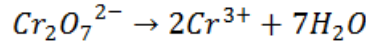
(2) أدخل المعاملات لجعل عدد ذرات جميع العناصر باستثناء الأكسجين والهيدروجين متساوية على طرفي كل معادلة.



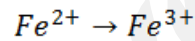
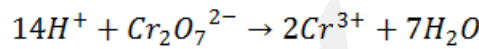
(3) أضف  $H_2O$  لموازنة الأكسجين.



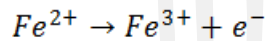
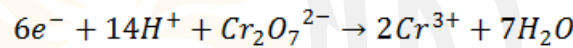
(4) وزن الهيدروجين بـ  $H^+$ .



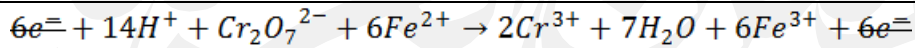
(5) وزن الشحنة بإدخال الإلكترونات.



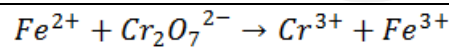
(6) ضاعف أنصاف التفاعلات ليكون عدد الإلكترونات الممنوحة في الأكسدة يساوي عدد الإلكترونات المقبولة في الإرجاع.



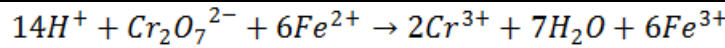
(7) اجمع نصفي التفاعل، وقم بالاختزال اللازمة.



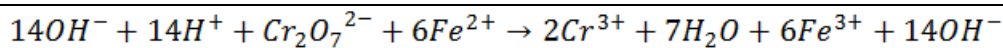
B. الموازنة في محلول أساسي (في الكتاب طريقة أخرى. يمكن استخدامها أيضاً)



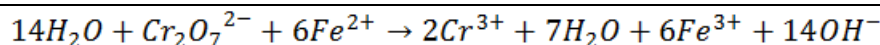
اتبع الخطوات (7-1) للحصول على إجابتك للمحلول الحمضي:



(8) ثم عدل الـ pH بإضافة  $OH^-$  إلى الطرفين كليهما لتعديل  $H^+$ :

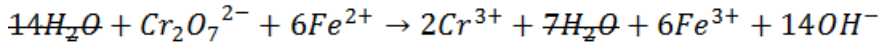


أو:

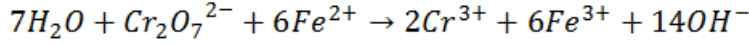


اختزل:

7



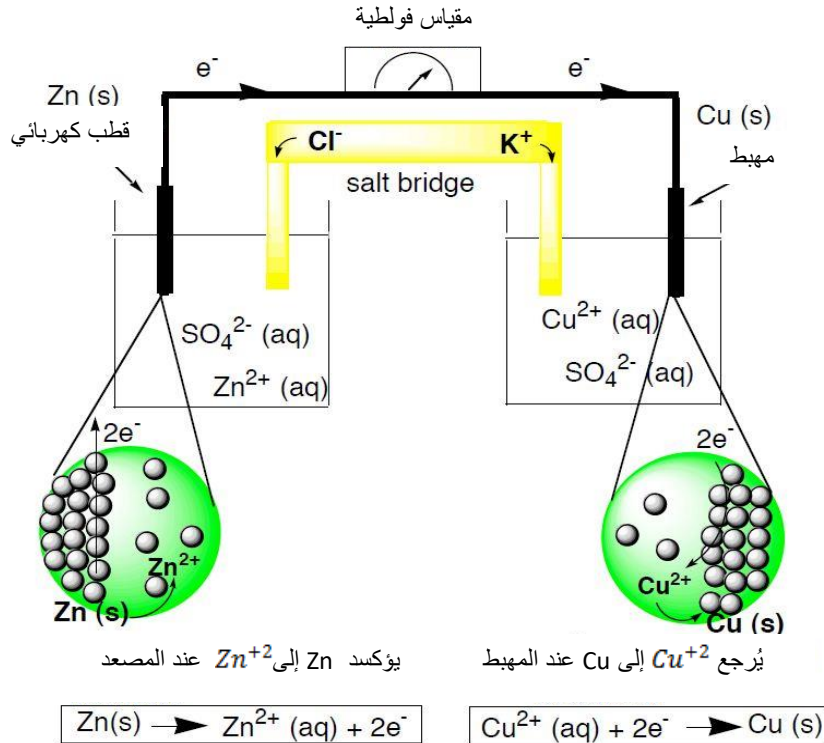
إذاً فالمعادلة:



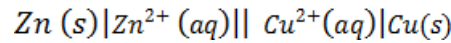
مادة هذه المحاضرة:

الخلية الكهروكيميائية هي جهاز إما أن ينتج فيه تيار كهربائي (تدفق إلكترونات خلال دائرة) بواسطة تفاعل كيميائي تلقائي، وإما أن يستعمل فيه التيار الكهربائي لتنشيط تفاعل كيميائي غير تلقائي. البطارية – تقنياً هي مجموعة خلايا موصولة على التسلسل، والجهد الناتج هو مجموع جهود كل خلية من هذه الخلايا.

### خلية كهروكيميائية



المصعد (الأكسدة) تنتج الإلكترونات من تيار أكسدة يخرج من الحجيرة عبر السلك، وتزداد الشحنة الموجبة في الحجيرة بسبب إنتاج  $Zn^{2+}$  من  $Zn^0$ ؛ لتبقى معتدلة، يتدفق  $Cl^-$  عبر الجسر الملحي. المهبط (الإرجاع) تُستهلك الإلكترونات الداخلة إلى الحجيرة بإرجاع  $Cu^{2+}$  إلى  $Cu^0$ ، وتتناقص الشحنة الموجبة، وتهاجر أيونات  $K^+$  عبر الجسر الملحي، وتدخل الحجرة المهبطية؛ لتحافظ على الشحنة. بشكل عام، يمكن تمثيل الخلية الكهروكيميائية بما يأتي:



حدود المرحلة ممثلة بـ "||".

لقد مثل الجسر الملحي بـ "|||".

في الخلية الكهروكيميائية أعلاه، يُستهلك  $Zn$  ويُرسَّب  $Cu$  بكمية متناسبة مع الشحنة المارة (قانون "فاراداي").

مثال: كم من  $Zn$  استهلك وكم من  $Cu$  رُسِّب، إن كان تيار قدره 1.0 أمبير يتدفق لمدة 1.0 ساعة؟

الخطوة الأولى: أوجد كمية الشحنة المارة عبر الدارة.

$$Q = I \cdot t$$

الوقت بالثواني      التيار بالأمبير (A)      كمية الشحنة مقدره بالكولون (C)

(الأمبير = الكولون / الثواني)

$$Q = 1.0 \text{ A} \cdot 3600 \text{ sec} = 3600 \text{ C}$$

الخطوة الثانية: أوجد عدد المولات من الإلكترونات التي تكافئها هذه الشحنة.

استخدم ثابت "فاراداي"  $1 = 96,485 \text{ C/mol}$  (3) فاراداي

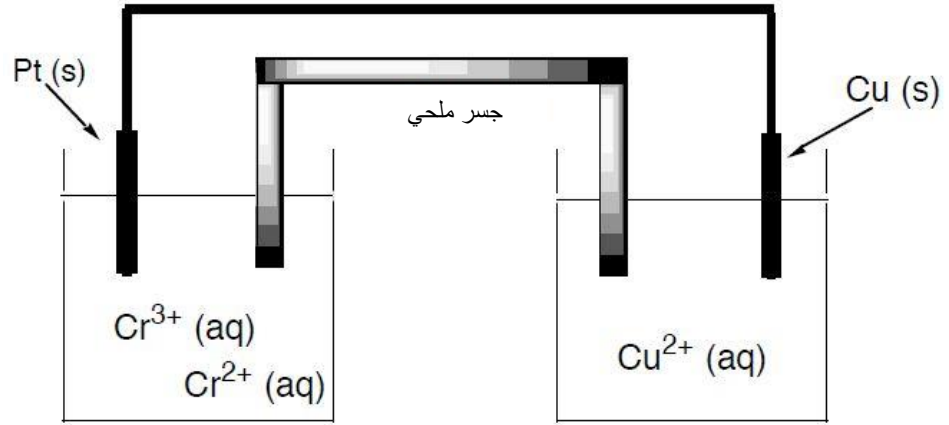
$$3600 \text{ C} \times \frac{1 \text{ مول}}{96.485 \text{ C}} = 0.0373 \text{ مول من الإلكترونات}$$

الخطوة الثالثة: احسب عدد مولات  $Zn$  المستهلكة و  $Cu$  المترسبة، وحول إلى الغرام.

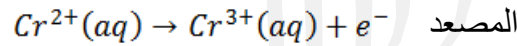
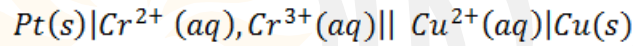
$$0.0373 \text{ مول من الإلكترونات المارة} \times \frac{1 \text{ مول من } Zn \text{ المستهلكة}}{2 \text{ مول من الإلكترونات المارة}} \times \frac{65.39 \text{ g}}{\text{مول}} = 1.2 \text{ g}$$

$$0.0373 \text{ مول من الإلكترونات المارة} \times \frac{1 \text{ مول من } Cu \text{ المترسبة}}{2 \text{ مول من الإلكترونات المارة}} \times \frac{63.55 \text{ g}}{\text{مول}} = 1.2 \text{ g}$$

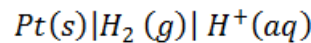
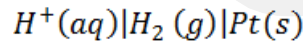
لا تُستهلك المساري الكهربائية (المساعد والمهابط) دائماً أو تنتج خلال التجارب الكهروكيميائية. يمكن استخدام مسرى Pt، وهو خامل.



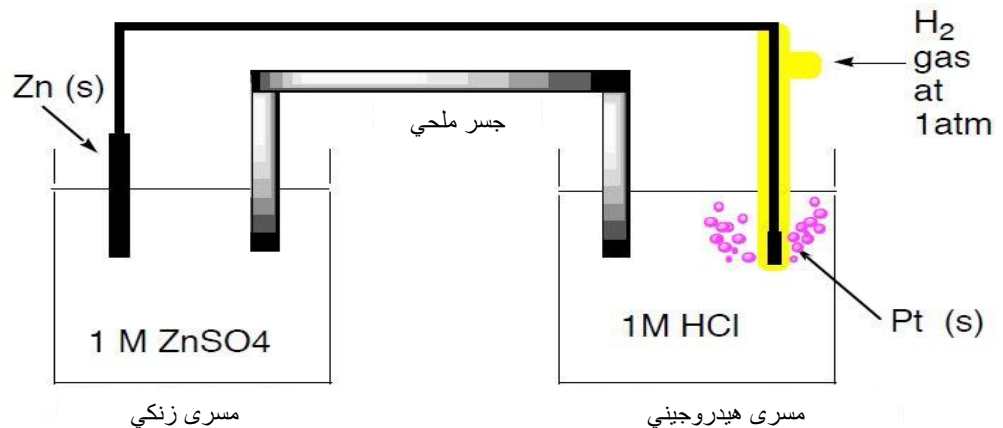
اختصار هذا النوع من الخلايا هو:



يشيع استخدام المسرى الهيدروجيني المبني مع Pt. الكثير من كمونات الإرجاع تُقاس بالمقارنة مع مسرى الهيدروجين المعياري (S.H.E)، ويمكن اختصار مسرى الهيدروجين بـ:



مثال لخلية تستخدم مسرى هيدروجينياً



كمون الخلية ( $\Delta E$  الخلية) / جهد الخلية / القوة المحركة الكهربائية ( $EMF$ ) وطاقة "جيبس" الحرة:

ينتج تدفق الإلكترونات عن فرق في الكمون  $\Delta E$  بين المساري الكهربائية في الدارة.

يتعلق مجموع الطاقة الحرة للخلية بكمون الخلية عن طريق المعادلة الآتية:

$$\Delta G_{cell} = -n\mathcal{F}\Delta E_{cell}$$

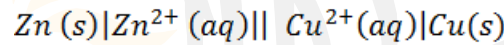
حيث  $n$  = عدد الإلكترونات،  $\mathcal{F}$  = ثابت "فاراداي"

الحالات المعيارية وكمونات الخلية:

$$\Delta G^{\circ}_{cell} = -n\mathcal{F}\Delta E^{\circ}_{cell}$$

حيث إن  $\Delta E^{\circ}_{cell}$  هو كمون الخلية (جهد الخلية) عندما تكون المواد الناتجة والمتفاعلة في حالاتها المعيارية. تقدر  $\Delta E$  بالفولط.

مثال: احسب  $\Delta E^{\circ}_{cell}$  من أجل:



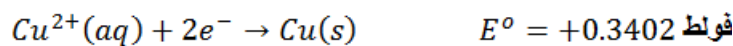
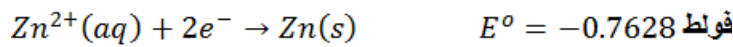
المصعد

المهبط

كمون الإرجاع المعياري للزوج عند المصعد - كمون الإرجاع المعياري للزوج عند المهبط =  $\Delta E^{\circ}_{cell}$

$$\Delta E^{\circ}_{cell} = E^{\circ}(\text{المهبط}) - E^{\circ}(\text{المصعد})$$

تُنظر كمونات الإرجاع المعيارية ( $E^{\circ}$ ) في الكتاب [قيست بالمقارنة مع (S.H.E)].



$$\Delta E^{\circ}_{cell} = E^{\circ}(\text{المهبط}) - E^{\circ}(\text{المصعد})$$

$$E^{\circ}(Cu^{2+}/Cu(s)) - E^{\circ}(Zn^{2+}/Zn(s))$$

$$= 0.3402 - (-0.7628) = 1.103 \text{ فولط}$$

هل تدفق الإلكترونات تلقائي؟

$$\Delta G^{\circ}_{cell} = -nF\Delta E^{\circ}_{cell}$$

إذا كانت  $\Delta E^{\circ}_{cell}$  موجبة، كانت  $\Delta G^{\circ}_{cell}$  سالبة.

وهل يكون التفاعل تلقائياً عندما تكون  $\Delta G^{\circ}$  سالبة؟

الخلية الغلفانية خلية كهروكيميائية يستخدم فيها التفاعل الكيميائي التلقائي لتوليد التيار الكهربائي.

تستخدم الخلية الإلكتروليتية الطاقة الكهربائية المقدمة من دائرة خارجية لتجري تفاعلات غير تلقائية.

ملخص:

يمكن تحديد إذا كانت الخلية تعمل تلقائياً عن طريق  $\Delta E_{cell}$  ((+ = تلقائية)).

يمكن حساب  $\Delta E_{cell}$  من كمونات الإرجاع المعيارية ( $E^{\circ}$ ) لأنصاف التفاعلات الجارية.

معنى كمون الإرجاع المعياري  $E^{\circ}$ :

إذا كانت  $E^{\circ}$  كبيرة وموجبة، فإنه يسهل إرجاع العنصر أو المركب.

مثلاً:



(يسهل إضافة إلكترونات إلى  $F_2$ )

$E^{\circ}$  موجبة،  $\Delta G^{\circ}$  سالبة، وضع مفضل

هل يُعدّ  $F_2$  عاملاً مؤكسداً جيداً؟

إذا كانت  $E^{\circ}$  موجبة وكبيرة فإن الجزء المؤكسد من هذا الزوج مؤكسد بشدة.

إذا كانت  $E^{\circ}$  سالبة وكبيرة، فإنه يصعب إرجاع هذا العنصر أو المركب.

مثلاً



(يصعب إضافة إلكترونات إلى  $Li^+$ )

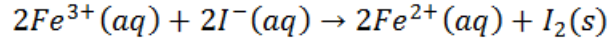
$E^{\circ}$  سالبة،  $\Delta G^{\circ}$  موجبة، وضع غير مفضل

هل  $Li^+$  عامل مؤكسد جيد؟



إذا كانت  $E^{\circ}$  سالبة وكبيرة، فإن الجزء المُرجع من هذا الزوج مُرجع بشدة.

مثال: ما هي  $\Delta E^{\circ}$  لتفاعل الخلية الآتي؟



التفاعل المتوازن عند المهبط:

التفاعل المتوازن عند المصعد:

كمونات الإرجاع المعيارية:

$$E^{\circ}(Fe^{3+}/Fe^{2+}) = +0.770 V$$

$$E^{\circ}(I_2/I^{-}) = +0.535 V$$

$$\Delta E^{\circ}_{cell} = E^{\circ}(\text{المهبط}) - E^{\circ}(\text{المصعد})$$

=

هل التفاعل تلقائي؟

أيهما أفضل عامل مؤكسد:  $Fe^{3+}$ ، أم  $I_2$ ؟

أيهما أفضل عامل مرجع:  $I^{-}$ ، أم  $Fe^{2+}$ ؟

سؤال: لدى فيتامين  $B_{12}$  كمون إرجاع كبير، فكيف يُرجع في الجسم؟

يحتاج فيتامين  $B_{12}$  إلى إرجاعه ليصبح فعالاً، ويعتقد أن تأدية الأنزيم الذي يحتاج فيتامين  $B_{12}$  وحمض الفوليك لوظيفته ضروري للوقاية من أمراض القلب والتشوهات الولادية.

من أين تحصلون على فيتامين  $B_{12}$  وحمض الفوليك في أنظمتكم الغذائية؟ وكيف يُرجع فيتامين  $B_{12}$ ؟