

المذكرة الدراسية للمحاضرة السادسة والعشرين

أكسدة / إرجاع (المحاضرة الثالثة).

المواضيع: جمع المعادلات النصفية وطرحها، معادلة "نرنست" (الفصل 12).

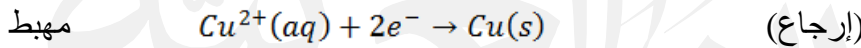
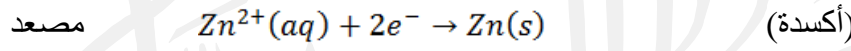
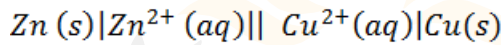
من ملحق المحاضرة السابقة

الحالات المعيارية وفرق كمون الخلية:

$$\Delta G^0_{\text{خلية}} = -nF\Delta E^0_{\text{خلية}}$$

$\Delta E^0_{\text{خلية}}$ = فرق كمون الخلية التي تكون عندها المواد الناتجة والمتفاعلة في حالتها المعيارية. واحدة قياس ΔE^0 هي الفولت.

مثال – حساب $\Delta E^0_{\text{خلية}}$ من أجل:

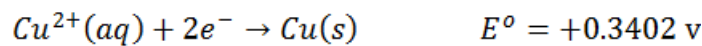
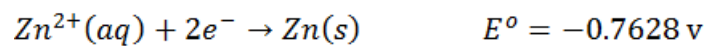


$$\Delta E^0_{\text{cell}} = \text{كمون الإرجاع المعياري} - \text{كمون الأكسدة المعياري}$$

للثنائي على المصعد للثنائي على المهبط

$$\Delta E^0_{\text{خلية}} = E^0(\text{المهبط}) - E^0(\text{المصعد})$$

ابحث عن كمونات الإرجاع المعيارية (E^0) في آخر الكتاب (مقاسة نسبةً إلى مسرى الهيدروجين المعياري).



$$\Delta E^0_{\text{خلية}} = E^0(\text{المهبط}) - E^0(\text{المصعد})$$

$$= E^0(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}(s)) - E^0(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}(s))$$

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

هل تدفق الإلكترونات تلقائياً؟

$$\Delta G^0_{\text{خلية}} = -nF\Delta E^0_{\text{خلية}}$$

إذاً، إذا كان ΔE^0 موجباً فسيكون ΔG^0 سالباً.

هل التفاعل تلقائياً عندما يكون ΔG^0 سالباً؟

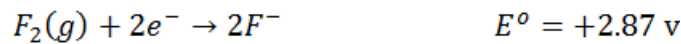
الخلية الغلفانية خلية كهركيميائية يتم فيها استخدام تفاعل كيميائي _____ لتوليد تيار كهربائي.
الخلية الكهليليائية تستخدم الطاقة الكهربائية المنتجة بواسطة دائرة خارجية لتنفيذ تفاعلات _____.

خلاصة:

يمكن تحديد ما إن كانت الخلية تعمل تلقائياً عن طريق $\Delta E^0_{\text{خلية}}$ (موجب = تلقائياً). يمكن حساب $\Delta E^0_{\text{خلية}}$ من كمون الإرجاع المعياري (E^0) للتفاعلات النصفية.
تفسير الكمون الإرجاعي المعياري (E^0):

تدل قيمة E^0 الكبيرة الموجبة على أن العنصر أو المركب سهل الإرجاع.

مثال:



(من السهل إضافة إلكترونات إلى F_2)

E^0 موجبة، ΔG^0 سالب، التفاعل مفضل

هل F_2 عامل مؤكسد جيد؟

تدل قيمة E^0 الكبيرة الموجبة على أن القسم المؤكسد من الثنائية مؤكسد بشدة.

تدل قيمة E^0 الكبيرة السالبة على أن العنصر أو المركب صعب الإرجاع.

مثال:



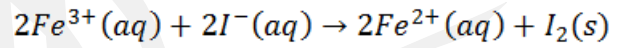
(يصعب إضافة إلكترونات إلى Li^+)

E° سالبة، ΔG° موجب، التفاعل غير مفضّل

هل Li^+ عامل مؤكسد جيد؟

تدل قيمة E° الكبيرة السالبة على أن القسم المرجع من الثنائيات مرجع بشدّة.

مثال: ما هي قيمة ΔE° لتفاعل الخلية:



التفاعل المتوازن على المهبط:

التفاعل المتوازن على المصعد:

كمونات الإرجاع المعيارية هي:

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

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

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

=

هل التفاعل تلقائي؟

ما هو العامل المؤكسد الأفضل: Fe^{3+} أم I_2 ؟

ما هو العامل المرجح الأفضل: I أم Fe²⁺؟

سؤال: يملك الفيتامين B₁₂ كمون إرجاع سالباً كبيراً، إذاً كيف يتم إرجاعه في الجسم؟ يجب أن يتم إرجاع الفيتامين B₁₂ ليكون فعالاً، ويجب أن تعمل الأنزيمات المناسبة للفيتامين B₁₂ وحمض الفوليك عملاً صحيحاً للوقاية من أمراض القلب والعيوب الخلقية.

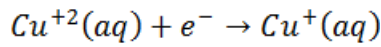
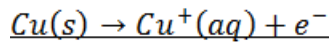
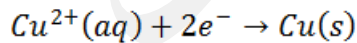
ما هو مصدر الفيتامين B₁₂ وحمض الفوليك في نظامك الغذائي؟ وكيف يتم إرجاع الفيتامين B₁₂؟

مادة اليوم

جمع المعادلات النصفية وطرحها من أجل حساب ΔE° لتفاعل نصفي جديد:

إذا كنا نحتاج لمعرفة E° لتفاعل نصفي: $Cu^{2+}(aq) + 2e^{-} \rightarrow Cu(s)$ ، لكنّه غير متوافر في جدول الكتاب، فماذا نفعّل بينما قيم E° لسائر التفاعلات المتضمنة Cu متوافرة؟ يمكننا جمع المعادلات النصفية -أو طرحها- التي تملك E° معروفة لتشكيل تفاعل نصفي جديد:

التفاعلات النصفية هي:



كمونات الإرجاع المعيارية هي:

$$E^{\circ}(Cu^{2+}/Cu(s)) = +0.340 \text{ v}$$

$$E^{\circ}(Cu^{+}/Cu(s)) = +0.522 \text{ v}$$

وحساب E° للتفاعل الجديد كما يأتي:

$$\Delta G^{\circ}_{\text{أكسدة}} - \Delta G^{\circ}_{\text{إرجاع}} = \Delta G^{\circ}_{\text{جديد}}$$

أو:

$$-n_3 \mathcal{F} \Delta E_3^{\circ}_{\text{جديد}} = -n_1 \mathcal{F} \Delta E_1^{\circ}_{\text{إرجاع}} + n_2 \mathcal{F} \Delta E_2^{\circ}_{\text{أكسدة}}$$

$$E_3^0 = \frac{n_1 E_1^0 - n_2 E_2^0}{n_3}$$

$$E_3^0 = \frac{(2)(0.340) - (1)(0.522)}{(1)} = 0.158 \text{ v} = E^0(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+)$$

معادلة "نرنست":

تشير البطارية المستهلكة إلى أن تفاعل الخلية وصل إلى التوازن، وعند التوازن تنتج الخلية بين مسريها فرق كمون يساوي الصفر.

لفهم ذلك نحتاج إلى معرفة كيفية تغير كمون الخلية مع تغير مكوناتها.

ماذا نعرف حتى الآن عن توازن تفاعل ما وعن مكوناته؟

نعلم أن ΔG يتغير مع تغير تراكيز المكونات حتى الوصول إلى التوازن، وعندها $\Delta G = 0$.

$$\Delta G = \Delta G^0 + RT \ln Q$$

ماذا نعرف عن العلاقة بين ΔG^0 و ΔE^0 ؟

$$\Delta G^0 = -n\mathcal{F}\Delta E^0$$

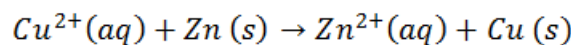
بجمع المعادلتين السابقتين:

$$-n\mathcal{F}\Delta E = -n\mathcal{F}\Delta E^0 + RT \ln Q$$

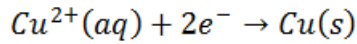
نقسم على $-n\mathcal{F}$:

$$\Delta E = \Delta E^0 + \frac{RT}{n\mathcal{F}} \ln Q \quad (\text{وهي معادلة "نرنست"})$$

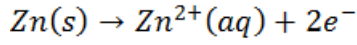
مثال: احسب ΔE (كمون الخلية، فرق الكمون، القوة المحركة الكهربائية) عند درجة حرارة 25°C لخلية تحتوي على شوارد زنك بتركيز 0.10 M و شوارد نحاس بتركيز 0.0010 M .



الخطوة 1: حساب ΔE^0 (خلية) ابتداءً من E^0 لنصفي التفاعل.



$$E^0(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}(\text{s})) = +0.340 \text{ v}$$

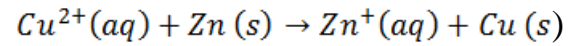


$$E^0(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}(\text{s})) = -0.7628 \text{ v}$$

$$\Delta E^0_{\text{خلية}} = E^0(\text{المهبط}) - E^0(\text{المصعد})$$

=

الخطوة 2: احسب Q من أجل



$$Q =$$

الخطوة 3: أوجد n .

الخطوة 4: استخدم معادلة "نرنست".

$$\Delta E = \Delta E^0 + \frac{RT}{nF} \ln Q$$

$$= 1.103 \text{ v} - \frac{(8.315 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1})(298 \text{ K})}{(2)(9648 \text{ C.mol}^{-1})} \ln(1.0 \times 10^2)$$

$$\Delta E = 1.103 \text{ v} - 0.0592 = +1.044 \text{ v}$$

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

ملاحظة: الوحدات والثوابت

عند درجة حرارة 25.00° C :

$$= \frac{(8.3145 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1})(298.15 \text{ K})}{(96485 \text{ C.mol}^{-1})} = 0.025693 \text{ v} \frac{RT}{F}$$

إذا استخدمنا \log عوضاً من \ln : $\Delta E = \Delta E^0 - \frac{RT}{nF} \log Q$ نضرب (0.025693) بـ (2.303) لنحصل

على 0.0592

$$= \Delta E^0 - \frac{0.0592 \text{ v}}{n} \log Q \quad \Delta E \quad \text{أو} \quad = \Delta E^0 - \frac{0.025693 \text{ v}}{n} \ln Q \quad \Delta E$$

ما يحدث عند الوصول إلى حالة التوازن؟

$$? = Q$$

$$? = \Delta G$$

$$\Delta G = \Delta G^0 + RT \ln Q$$

$$\Delta G^{\circ} = -RT \ln K$$

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

بجمع المعادلات:

$$-RT \ln K = -n \mathcal{F} \Delta E^{\circ}$$

أو:

$$\ln K = \frac{n \mathcal{F} \Delta E^{\circ}}{RT}$$

يمكن حساب K من الكمونات المعيارية!

والآن للإجابة عن السؤال الكيميائي الحيوي

كيف يحدث إرجاع الفيتامين B_{12} في الجسم؟ بواسطة بروتين يسمى فلافودوكسين.

$$E^{\circ} \text{ للفيتامين } B_{12} = -0.526 \text{ volt}$$

$$E^{\circ} \text{ للفلافودوكسين} = -0.230 \text{ volt}$$

هل إرجاع الفيتامين B_{12} بواسطة الفلافودوكسين تفاعل تلقائي؟

$$\Delta E^{\circ}(\text{خلية}) = E^{\circ}(\text{إرجاع}) - E^{\circ}(\text{أكسدة})$$

$$\Delta E^{\circ}(\text{خلية}) = E^{\circ}(\text{فيتامين}) - E^{\circ}(\text{فلافودوكسين})$$

$$= -0.526 \text{ v} - (-0.230 \text{ v}) = -0.296 \text{ v}$$

$$\Delta G^{\circ} = -n \mathcal{F} \Delta E^{\circ} = -(1)(96485 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1})(-0.296 \text{ v}) = +28.6 \text{ KJ/mol}$$

الفيتامين B_{12} عامل مرجع أفضل من الفلافودوكسين. ينبغي للفيتامين B_{12} أن يرجع الفلافودوكسين وليس العكس. إذا لماذا لا نعاني جميعاً من مرض قلبي وفقر دم ضخم الأرومات؟

الجواب: يؤمن مركب S- أدينوزيل ميثيونين الطاقة اللازمة لتوجيه التفاعل. إن ΔG° اللازم لشطر مركب S- أدينوزيل ميثيونين تساوي -37.6 KJ/mol .