الاكسدة والارجاع (الاختزال)

يرتبط مفهوم الاكسدة والاختزال بعملية انتقال الالكترونات فالأكسدة خسارة الكترونات وبالتالي زيادة في رقم الاكسدة والاختزال عملية ربح الكترونات وتناقص في رقم الاكسدة

حيث رقم الاكسدة عدد الالكترونات المفقودة من الذرة او الايون (الشحنة)

تغير رقم الاكسدة لمادة في تفاعل ما يدل على انه تفاعل اكسدة واختزال

$$Zn + Cu^{2+} \longrightarrow Zn^{2+} + Cu$$

حيث ينقسم التفاعل الى نصفين

(١) نصف مختزل $Zn \longrightarrow Zn^{2+} + 2e$

(٢) نصف المؤكسد $Cu^{2+} + 2e \longrightarrow Cu$

اذا ينقسم تفاعل الاكسدة والاختزال الى نصفين :

نصف مختزل يحدث له عملية اكسدة أي يخسر الكترونات لحساب

النصف المؤكسد الذي تحدث له عملية اختزال حيث يربح تلك الالكترونات

أي عدد الالكترونات التي يربحها المؤكسد = عدد الالكترونات التي يفقدها المختزل

فالجسم المؤكسد ($KMnO_4$,$K_2Cr_2O_7$, Cu)

يكتسب الكترونات ويخضع

لعملية اختزال أي يتناقص رقم اكسدته

بعكس الجسم المختزل (Zn) الذي يتأكسد.

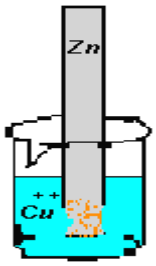
الخلايا الجلفانية

تعتمد الخلايا الغلفانية على تفاعلات الاكسدة والاختزال التلقائية، وبالتالي تكون مصدرا للتيار الكهربائي

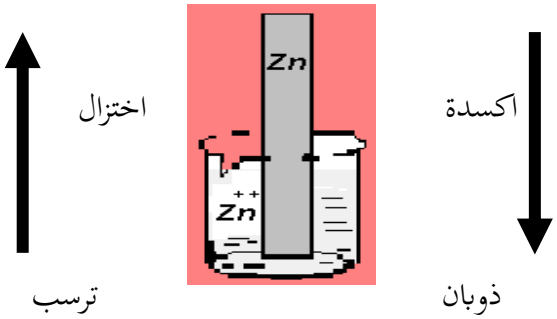
تتألف الخلية الكهروكيميائية من نصفين يفصل بينهما غشاء نصف نفوذ او جسر ملحي

يتألف نصف الخلية من قطب معدني مغموس في الكتروليت حاوي على ايونات المعدن بتركيز 1M في الحالة القياسية

بالرغم من حدوث تفاعل اكسدة واختزال في هذا الكأس إلا اننا لا يمكن أن نحصل منه على تيار كهربي في هذه الحالة.



إن سبب عدم حصولنا على تيار كهربي في هذه الحالة يرجع إلى أن الالكترونات تنتقل مباشرة من فلز الخارصين إلى أيونات النحاس عبر ما يعرف **بالدائرة القصيرة**، ولحل هذه المشكلة لابد من فصل نصفي التفاعل باستخدام غشاء شبه منفذ أو في كأسين مختلفين بحيث نجعل الالكترونات تسري عبر سلك معدني .



تركيب الخلية الجلفانية

١- تتألف الخلية الكهروكيميائية من قطبين يتم في أحدهما تفاعل أكسدة وفي الأخر تفاعل اختزال.
٢- يحدث التفاعل في الخلية الجلفانية تلقائياً .

٣ - يعرف القطب الذي يتم فيه نصف تفاعل الأكسدة بالمصعد ، والقطب الذي يتم فيه نصف تفاعل الاختزال بالمهبط .

٤- بجمع نصفي التفاعل اللذان يحدثان في القطبين نحصل على التفاعل الكلي الذي يتم في الخلية.

٥- تتجه الالكترونات في الخلية من المصعد حيث تتولد الالكترونات إلى المهبط حيث تستهلك الالكترونات عبر سلك معدني يصل بين قضيبين معدنيين ويمر السلك بجهاز للكشف عن التيار.

٦- يصل بين المحلولين في الخلية قنطرة ملحية (جسر ملحي) وهو عبارة عن انبوب يحتوي على الكتروليت قوي لاكمال الدائرة الكهربية وللسماح بانتقال الأيونات من وإلى المحلولين .

القنطرة الملحية ؟

- تتكون من انبوب زجاجي على شكل حرف U مقلوب يحتوي على محلول الكتروليتي قوي مثل KNO_3 أو KCl المذاب في الجلاتين او تسد بقطع من القطن حتى لا يتدفق السائل
- وتعمل القنطرة الملحية على :

* معادلة المحلولين في نصفي الخلية
* كجسر لنقل الأيونات اللازمة للتعادل
* كمخزن للأيونات اللازمة للتعادل
* تمنع اختلاط المحلولين السريع

يجب اختيار الالكتروليت في في القنطرة بحيث لا تتفاعل مع مكونات انصاف الخلية.

عمل القنطرة الملحية

باستمرار حدوث التفاعلين اللذان يتمان في الخلية تزداد أيونات الخارصين(Zn) في المصعد بينما تزداد أيونات الكبريتات في المهبط ، وهذا يسبب اختلال التعادل الكهربي في المحلولين .

لذا تتحرك الأيونات في محلول القطبين عبر القنطرة الملحية ، فأيونات الخارصين (Zn) الزائدة الموجودة في المصعد تتعادل مع أيونات النترات (NO_3^-) التي تخرج من القنطرة الملحية .

وهذا يؤدي إلى زيادة أيونات البوتاسيوم (K) في القنطرة الملحية ،

فماذا يحدث ؟

إن ما يحدث هو أن بعضاً من أيونات البوتاسيوم تترك القنطرة الملحية وتهاجر إلى المحلول المكون للمهبط فتتعادل مع أيونات الكبريتات(SO_4^{2-}) وبعض أيونات الكبريتات تدخل القنطرة الملحية وتعادل أيونات البوتاسيوم .

ترميز (تمثيل) الخلايا الجلفانية

لغرض تسهيل دراسة الخلايا الكهروكيميائية تم الاتفاق على طريقة موحدة لتمثيل الخلية الكهروكيميائية بحيث يمكن استنتاج التفاعل الحادث في الخلية . فخلية دانيال على سبيل المثال يمكن تمثيلها كالتالي :

$Zn/ZnSO_4(aq.,1M)$ // $CuSO_4$ aq.,1M) / Cu

اوبالشكل الايوني

$Zn/Zn^{2+}(aq.,1M)$ // Cu^{2+} aq.,1M) / Cu

جهد الخلية وإشارات جهد القطب

تم الاتفاق علميا على أحد النوعين لجهود الأكسدة والاختزال واختير جهد الاختزال. عملية الأكسدة تتم عند الجهد الأقل (الاكثر سلبية) وحركة الالكترونات من القطب الأغنى بـ e وهو الأقل جهدا إلى الآخر.

فالقاعدة تنص:

عند وصل نصفي خلية فإن نصف الخلية ذو الجهد القياسي الاكثر سلبية:

١- يعطي إلكترونات للدارة الخارجية ،

٢- يكتب من اليسار عتد تمثيل الخلية

٣- وتحدث عنده اكسدة ،

٤- ويشكل قطب سالب (انود)

فمن اجل خلية دانييل $E^o\ (Zn) = -0.75\ v$, $E^o\ (Cu) = +0.34\ v$

$Zn/Zn^{2+}(aq.,1M)\ //\ Cu^{2+}\ aq.,1M\ )\ /\ Cu$

الموجب	السالب
الاختزال	الاكسدة

ونلاحظ ان الزنك من ليسار وهو الذي يعطي الكترونات للدارة الخارجية أي تتجه الالكترونات من الزنك للنحاس .

جهد الخلية يعطى بالعلاقة

$$E^o_{\ Cell} = E^o_{\ right} - E^o_{\ left}$$

فالقطب الأيمن right تحدث عنده عملية الاختزال وهو مؤكسد ox،

والقطب الأيسر left تحدث عنده أكسدة وهو مختزل red

وذلك من تمثيل الخلية المعروف

ففي خلية دانييل

$E^o = E^o (Cu) - E^o (Zn) = 0.34 – (-0.75) = 1.1v$

في الحالة التي يكون فيها الجهود القياسية موجبة لأقطاب الخلية عندها نطبق القاعدة باعتبار ان الجهد الاخفض قيمة هو الاكثر سلبية

فمن اجل خلية النحاس والفضة: $E^o(Ag) = 0.8$ v و

عندها $E^o (Cu) = \underline{0.34}$

$Cu/Cu^{2+}(aq.,1M)$ // Ag^+ aq.,1M) / Ag

$E^o = E^o (Ag) - E^o (Cu) = 0.80 – 0.34 =$ v

تفاعلات الأقطاب وتفاعل الخلية

لكتابة التفاعلات في الخلية يجب ان نتذكر ان عملية الاكسدة تحدث دائما عند الانود ، فالنصف الاكثر سلبية تحدث عنده الاكسدة أي يعطي الالكترونات

كما في حالة خلية دانييل الزنك يتأكسد

$$Zn \longrightarrow Zn^{2+} + 2e$$

حدثت اكسدة (وهو نصف مختزل)

$$Cu^{2+} + 2e \longrightarrow Cu$$

حدث اختزال (وهو نصف المؤكسد)

اما التفاعل الكلي فهو مجموع تفاعلي النصفين:

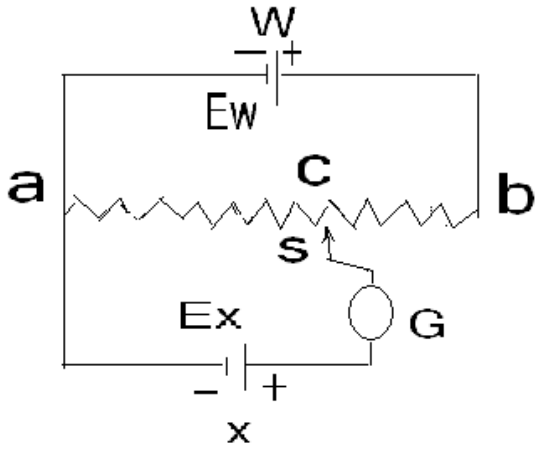
$$Zn + Cu^{2+} \longrightarrow Zn^{2+} + Cu$$

دائما اتجاه التفاعل الكلي في الخلية هو <u>اتجاه توليد الطاقة الكهربائية</u>

قياس القوة الدافعة الكهربائية للخلية Measurement of emf

يتم قياس ق د ك **emf** باستخدام جلفانومتر وبربطه بالخلية ينحرف المؤشر. أما مقياس الفولت فقد يمتص جزء من التيار الكهربائي لذلك يعتبر غير مفضل، إضافة إلى أن هذه العملية لا تأخذ بعين الاعتبار الجهد المأخوذ من **emf** للتغلب على المقاومة الكهربائية

يستعمل لقياس **emf** خلية كهروكيميائية من الزئبق /كبريتات الزئبق //كبريتات الكاديوم /مملغمة الكاديوم تسمى خلية وستون Weston cell بشكل حرف اتش H تربط هذه الخلية المعلومة الجهد مع الخلية المجهولة حسب المخطط



W خلية وستون المعلومة الـ **emf**: E_w المتناسبة مع طول المسافة ab

Xالخلية مجهولة E_x المتناسبة مع طول المسافة ac

لإيجاد Exيحرك الموصل S على طول ab حتي يصفر الغلفانومتر Gالتي تشير إلى نقطة اتزان عندها

$$\frac{E_w}{E_x} = \frac{ab}{ac}$$

ومنه نحسب E_x .

من الضروري أن تكون $E_x < E_w$ وسلك المقاومة ab متجانس ويكون الجلفانومتر حساسا.

معادلة نيرنست Nernest Equation

القوة الدافعة الكهربائية للخلية: هي القوة التي تدفع بها الخلية الالكترونات في الدارة الخارجية وتعبر عن مدى ميل التفاعل الكلي للحدوث تلقائيا.

من علاقة فانت هوف الثرموديناميكية

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

$$W_{ele} = nEF$$

n عدد الالكترونات المتبادلة W_{ele} العمل الكهربائي وهو نفسه التناقص في الطاقة الحرة للنظام :

$$\Delta G = -nEF$$

$$-nEF = -nE^{o} F + RT \ln K$$

$$nEF = nE^{o} F - RT \ln K$$

$$E = E^{\circ} - \frac{RT}{nF}\ln K$$

وعند درجة الحرارة ٢٥c :

$$E = E^{o} - \frac{8.314X298}{nX96500}\ln K$$

$$E = E^{o} - \frac{0.02567}{n}\ln K$$

$$E = E^{o} - \frac{0.05916}{n}\log K$$

تعرف هذه المعدلة بمعادلة نيرنست Nernestمكتشفها ١٨٨٩ م

يجب أن نتذكر دائما بأنه K ثابت التوازن الكيميائي يستبدل

بـ Q الثابت بدلالة الفعاليات الكيميائية

تطبيق معادلة نيرنست

فيما يخص القطب فإن فعاليات المواد تساوي =١

أي أن $\ln Q \text{ or } K == 0$

وبالتالي تصبح المعادلة $E = E^o$

أي جهد الخلية لحظة التوصيل = جهدها القياسي

إذا كانت فعاليات نفس القطب لا تساوي الواحد عندها

نطبق معادلة نيرنست.

حالة التوازن الثيرموديناميكي State of thermodynamic Equilibrium

معادلة فانت هوف أونيرنست

$$\Delta G = \Delta G^o + RT \ln K$$

$$E = E^o - \frac{RT}{nF} \ln K$$

مع مرور الزمن يبدأ جهد الخلية بالانخفاض حتى يتساوى

جهدي القطبين عندها يتوقف سريان الالكترونات فالخلية

وصلت لحالة توازن حيث تصبح:

القوة الكهربائية الدافعة = الصفر

ويقال بأن الخلية ميتة exhausted cell.

اذا عند التوازن $E = 0 , \Delta G = 0$

وبالتالي

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

$$E = E^{o} - \frac{0.026}{n} \ln K = 0$$

$$E^{o} = \frac{0.026}{n} \ln K$$

وبالتالي يمكن ايجاد قيمة ثابت التوازن للخلية بهذه الطريقة

مثال

من اجل خلية دانييل $E^{o} = 1.1\ v$ و $n = 2$ احسب قيمة ثابت التوازن الكيميائي ثم قيمة الطاقة الحرة القياسية.

$$E^{o} = \frac{0.026}{n} \ln K$$

$$1.1 = \frac{0.026}{2} \ln K$$

$$K = 1.5 x 10^{37}$$

الطاقة الحرة القياسية

$$\Delta G^{O} = -nE^{O}F = -2X1.1X96500 = -212300J$$

الخلايا الالكتروليتية : خلايا التحليل الكهربائي

.....

حالة التوازن الثيرموديناميكي State of thermodynamic Equilibrium

معادلة فانت هوف أونيرنست

$$\Delta G = \Delta G^{o} + RT \ln K$$

$$E = E^{o} - \frac{RT}{nF} \ln K$$

مع مرور الزمن يبدأ جهد الخلية بالانخفاض حتى يتساوى جهدي القطبين عندها يتوقف سريان الالكترونات فالخلية وصلت لحالة توازن حيث تصبح القوة الكهربائية الدافعة = الصفر ويقال بأن الخلية ميتة exhausted cell.

اذا عند التوازن $E = 0 , \Delta G = 0$

وبالتالي

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

$$E = E^{o} - \frac{0.026}{n} \ln K = 0$$

$$E^{o} = \frac{0.026}{n} \ln K$$

وبالتالي يمكن ايجاد قيمة ثابت التوازن للخلية بهذه الطريقة

امثلة

من اجل خلية دانييل $E^o = 1.1\ v$ و $n = 2$ احسبي قيمة ثابت التوازن الكيميائي ثم قيمة الطاقة الحرة القياسية.

$$E^o = \frac{0.026}{n} \ln K$$

$$1.1 = \frac{0.026}{2} \ln K$$

$$K = 1.5 x 10^{37}$$

الطاقة الحرة القياسية

$$\Delta G = -nEF = -2X1.1X96500 = -212300J$$

مسألة ١:

خلية جلفانية جهود الاختزال فيها : $E^o(Cl_2/Cl^-) =$

+1.36 V ;

$E^o (Ni/Ni^{2+}) = - 0.25V$

وضح هل التفاعل الآتي تلقائي أم لا :

$$Ni_{(s)} + Cl_{2\ (g)} \longrightarrow Ni^{2+}_{(aq)} + 2Cl^-_{(aq)}$$

اكتب معادلة نرنست للتفاعل التلقائي في الخلية على افتراض أن

ضغط غاز الكلور = 1atm

عند الانود تحدث أكسدة وهنا هو النيكل اذا

$$Ni_{(s)} \longrightarrow Ni^{2+}_{(aq)} + e$$

$$Cl_{2\ (g)} + 2e \longrightarrow 2Cl^-_{(aq)}$$

$$Ni_{(s)} + Cl_{2\ (g)} \longrightarrow Ni^{2+}_{(aq)} + 2Cl^{-}_{(aq)}$$

اذا التفاعل تلقائي

$$E = E^{o} - \frac{0.059}{2} log[Cl]^{2}[Ni^{2+}]$$

مسألة ٢-

خليــة جلفانيــة عنــد درجــة الحــرارة $25^{o}C$ ،مكونــة مــن الزنــك والكادميوم ، حيث أن : $F = 96500\ C$

وجهود الاختزال القياسية لها : $E^{o}(Cd) = -0.4\ v$, $E^{o}(Zn) = -0.76v$ والمطلوب :

أ- أكتب مخطط الخلية وما هو اتجاه الالكترونات في الدارة الخارجية

$$Zn\ /Zn^{+2}\ 1M\ //\ Cd^{+2} 1M\ /\ Cd$$

اتجاه الالكترونات من الزنك الى الكادميوم في الدارة الخارجية

ب- عنـد أي قطـب تحـدث عمليـة الأكسـدة والاختـزال فـي الخلية

الاكسدة عند الزنك

ج- حدد القطب الموجب والنصف المؤكسد

الموجب هو الكادميوم وهو نفسه المؤكسد

د- أكتـب التفـاعلات عنـد أنصـاف الخليـة والتفاعـل الكلـي التلقائي

عند الانود تحدث اكسدة أي

$$\mathbf{Zn\ (s) \longrightarrow Zn^{2+} + 2e}$$
$$\mathbf{Cd^{2+} + 2e \longrightarrow Cd\ (s)}$$

هـ- احسب الجهد القياسي للخلية،

$E^{o} = E^{o}_{ox\ right} - E^{o}_{red\ left} = -0.4-(-0.76) = 0.36\ v$

ل- احسب ثابت التوازن الكيميائي للتفاعل الكلي في الخلية.

عند التوازن $E^o = 0$

$$E^o = \frac{0.059}{n} \log K = \frac{0.059}{2} \log K = 0.36$$

$$\Rightarrow\Rightarrow \log K = \frac{2X0.36}{0.059} =$$

$$K = 1.6X10^{12}$$

م- إذا كان تركيز ايونات الزنك 0.01M و ايونات الكاديوم 0.1M

احسب الجهد الناتج عن الخلية

$$E = E^o - \frac{0.059}{n} \log K \Rightarrow$$

$$E = 0.36 - \frac{0.059}{2} \log \frac{[Zn^{2+}]}{[Cd^{2+}]}$$

$$E = 0.36 - \frac{0.059}{2} \log \frac{0.01}{0.1} = 0.39\ V$$

مسألة ١:

خلية جلفانية جهود الاختزال فيها :

$E^o(Cl_2/Cl^-) = +1.36$ V ;

$E^o (Ni/Ni^{2+}) = - 0.25$V

وضح هل التفاعل الآتي تلقائي أم لا :

$$Ni_{(s)} + Cl_{2\ (g)} \longrightarrow Ni^{2+}_{(aq)} + 2Cl^{-}_{(aq)}$$

اكتب معادلة نرنست للتفاعل التلقائي في الخلية

على افتراض أن

ضغط غاز الكلور = 1atm

عند الانود تحدث أكسدة وهنا هو النيكل اذا

$$Ni_{(s)} \longrightarrow Ni^{2+}_{(aq)} + e$$

$$Cl_{2\ (g)} + 2e \longrightarrow 2Cl^{-}_{(aq)}$$

$$Ni_{(s)} + Cl_{2\ (g)} \longrightarrow Ni^{2+}_{(aq)} + 2Cl^{-}_{(aq)}$$

اذا التفاعل تلقائي

$$E = E^{o} - \frac{0.059}{2}\log[Cl^{-}]^{2}[Ni^{2+}]$$

مسألة ٢-

خليــة جلفانيــة عنــد درجــة الحــرارة $25^{o}C$ ،مكونــة مــن الزنــك والكادميوم ، حيث أن : $F = 96500\ C$

وجهود الاختزال القياسية لها : $E^{o}(Cd) = -0.4\ v$,

والمطلوب : $E^{o}(Zn) = -0.76v$

١- أكتب مخطط الخلية وما هو اتجاه الالكترونات في الدارة الخارجية

$$Zn\ /Zn^{+2}\ 1M\ //\ Cd^{+2} 1M\ /\ Cd$$

اتجاه الالكترونات من الزنك الى الكادميوم في الدارة الخارجية

٢- عند أي قطب تحدث عملية الأكسدة والاختزال في الخلية

الاكسدة عند الزنك

٣- حدد القطب الموجب والنصف المؤكسد

الموجب هو الكادميوم وهو نفسه المؤكسد

٤- أكتب التفاعلات عند أنصاف الخلية والتفاعل الكلي التلقائي

عند الانود تحدث اكسدة أي

$$Zn\ (s) \longrightarrow Zn^{2+} + 2e$$
$$Cd^{2+} + 2e \longrightarrow Cd\ (s)$$

٥- احسب الجهد القياسي للخلية،

$$E^o = E^o_{ox\ right} - E^o_{red\ left} = -0.4-(-0.76) = 0.36\ v$$

٦- احسب ثابت التوازن الكيميائي للتفاعل الكلي في الخلية.

عند التوازن $E^o = 0$

$$E^o = \frac{0.059}{n} \log K = \frac{0.059}{2} \log K = 0.36$$

$$\Rightarrow\Rightarrow \log K = \frac{2X0.36}{0.059} =$$

$$K = 1.6X10^{12}$$

٧- إذا كـان تركيـز ايونـات الزنـك 0.01M و ايونـات الكادميوم 0.1M

احسب الجهد(الكمون) الناتج عن الخلية

$$E = E^{o} - \frac{0.059}{n} \log K \Rightarrow\Rightarrow$$

$$E = 0.36 - \frac{0.059}{2} \log \frac{[Zn^{2+}]}{[Cd^{2+}]}$$

$$E = 0.36 - \frac{0.059}{2} \log \frac{0.01}{0.1} = 0.39\ V$$