

2021

مقياس الكيمياء الكهربائية

دروس و تمارين

السداسي الخامس - ليسانس كيمياء عضوية

Électrochimie

Cours et exercices

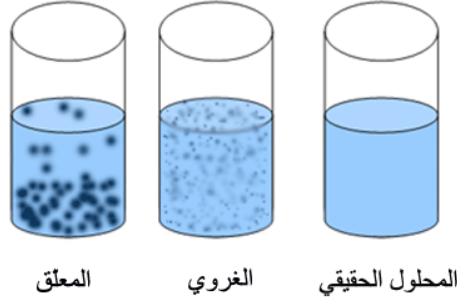
الاستاذ عبد الكريم ربيعي
قسم الكيمياء - جامعة الوادي

2021



الفصل الاول: المحاليل و خواصها

المحلول: و هو المخلوط المتجانس المتكون من مادتين او اكثر [مذيب و مذاب] لا يحدث تفاعل بينهما، و يشترط ان تكون مكونات المزيج بعد الخلط موجودة في نفس الطور، و يطلق عليه اسم المحلول الحقيقي.



الفرق بين المحلول المتجانس [الحقيقي] و الغير متجانس.

الطور: و تعني الحالة الفيزيائية للمادة، صلبة (Solid)، سائلة (Liquid) و غازية (Gaseous).

المحاليل:

تصنف المحاليل عادة طبقاً لحالتها الفيزيائية كمايلي:

المحاليل الغازية: الهواء و هو عبارة عن مخلوط متجانس من الغازات التي لا تتفاعل مع بعضها.

المحاليل السائلة: ماء البحر و هو عبارة عن مخلوط متجانس من الماء و الاملاح الذئبة فيه.

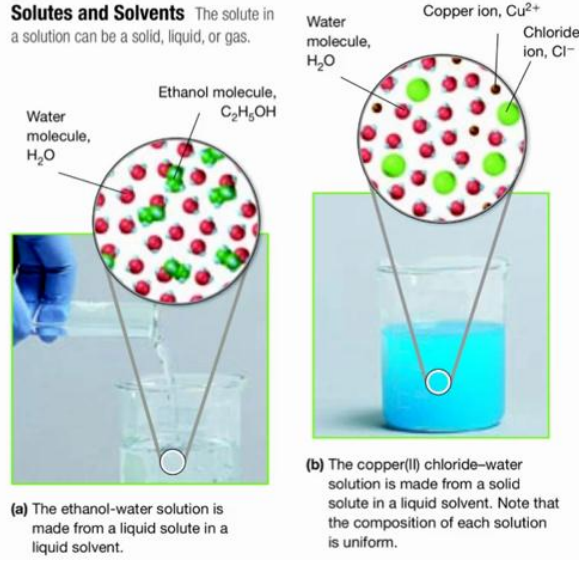
المحاليل الصلبة: العملات المعدنية و هي عبارة عن مخلوط متجانس من المعادن.

المذيب و المذاب (Solvent and Solute):

ذكرنا بأن المحلول مخلوط متجانس التركيب و الخواص، ويتكون من مذاب و مذيب. ولكن؛ كيف يمكن تحديد المذاب و المذيب في المحلول؟

إذا كان أحد مكونات المحلول مادة سائلة، و المكون الآخر مادة صلبة أو غازية، فتعد المادة السائلة عادة هي المذيب، و المادة الأخرى تُعدّ المذاب. ففي محلول السكر و الماء، يعد الماء مذيباً و السكر مذاباً. وعند ذوبان سائل

في سائل آخر؛ فإن السائل الذي يوجد بنسبة أكبر في المحلول يُعد المذيب. فمثلاً: عند إذابة 10 غ من الإيثانول في 100 غ ماء، يكون الماء مذيباً والإيثانول مذاباً.



ذوبان بلورات كلوريد النحاس في الماء، و ذوبان الإيثانول في الماء

ويمكننا - باستخدام أي حالتين من حالات المادة كمداب ومذيب - الحصول على تسعة أنواع من المحاليل؛ كما في الجدول (1).

جدول يوضح تقسّم المحاليل تبعاً للحالة الفيزيائية للمذيب

نوع المحلول	حالة المذاب	حالة المذيب	أمثلة
غاز	غاز	غاز	الهواء - الغاز الطبيعي - بخار الماء في الهواء
	سائل		خليط الجازولين مع الهواء
	صلب		النفتالين في الهواء
سائل	غاز	سائل	المشروبات الغازية - الأكسجين الذائب في الماء
	سائل		الكحول في الماء - الإيثيلين جليكول (مضاد التجمد) في الماء
	صلب		السكر أو الملح في الماء
صلب	غاز	صلب	الهيدروجين في البلاتين أو البلاديوم
	سائل		مملغم الفضة $Ag_{(s)} / Hg_{(l)}$
	صلب		السبائك مثل سبيكة النيكل كروم

سؤال: اذكر أمثلة لمحاليل أخرى تعرفها، حسب التصنيف الموجود في الجدول السابق.

عملية الذوبان

عندما يتكون المحلول؛ فإن **جزيئات** أو **أيونات** مادة (المذاب) تنتشر بشكل منتظم بين **جزيئات** مادة (المذيب)، ويعتمد هذا الانتشار على إمكانية حدوث تجاذب بين جزيئات أو أيونات المذاب و **جزيئات** المذيب.

قوى التجاذب بين الجزيئات:

تعتمد عملية الذوبان على قوى التجاذب بين جزيئات المذاب و المذيب، و يمكن تقسيم هاته القوى كمايلي:

قوى فاندرفالس (Van der Waals Force):

و هي نوعان:

أ- **قوى لندن (London Forces):** و هي القوى التي تنشأ بين الجزيئات الغير القطبية مثل البنزين C_6H_6 و رابع كلوريد الكربون CCl_4 ، تزداد هاته القوى كلما إقتربت الجزيئات من بعضها، كما تزداد بزيادة حجم الجزيئات.

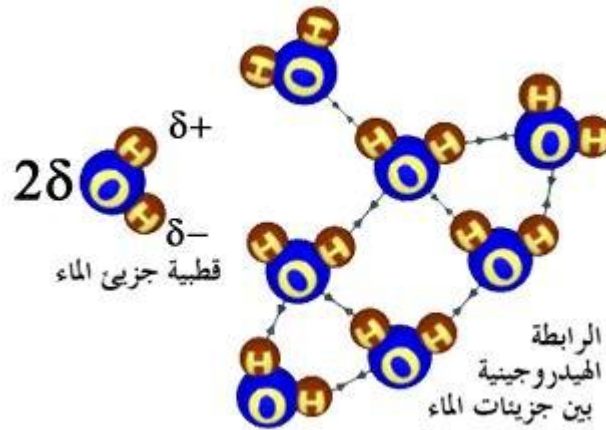
ب- قوى ثنائي القطب-ثنائي القطب (Dipole –Dipole Attractive Forces): و هي قوى تنشأ بين الجزيئات القطبية مثل HCl و KCl و HBr. و تزداد هاته القوة بزيادة قطبية الجزيئات.

الرابطة الهيدروجينية (Hydrogen Bond):

و هي عبارة عن تجاذب كهربائي ضعيف بين جزيئات المركب التساهمي القطبي المحتوي على ذرة هيدروجين. و تتكون الرابطة الهيدروجينية عند اتحاد الهيدروجين مع عناصر ذات كهروسلبية عالية مثل الهالوجينات والأوكسجين تكون الرابطة التساهمية وهذه العناصر ذات قطبية عالية نظراً للفارق الكبير في الكهروسلبية مما يؤدي إلى ظهور شحنة جزئية موجبة على ذرة الهيدروجين مكوناً قطباً موجباً وشحنة جزئية سالبة على ذرة العنصر الأخر وبسبب وجود هذه القطبية العالية فان احد طرفي الجزيئة المستقطبة سوف تتجاذب مع طرف جزيئة مجاورة يحمل شحنة جزئية مغايرة وهكذا فان اطراف الجزيئات التي تحمل شحنة سالبة سوف تتجاذب مع اطراف جزيئات تحمل شحنة جزئية موجبة والعكس صحيح.

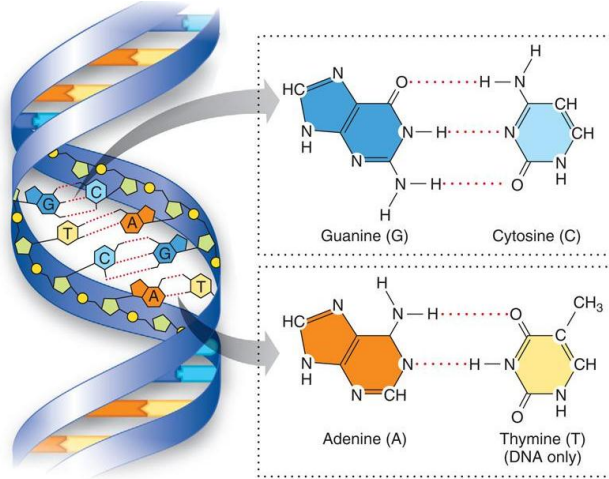
أمثلة:

الماء: مذيب قوي للمركبات الأيونية لأنها تشكّل بسهولة روابط هيدروجينية مع المذاب. وسبب ارتفاع درجة غليان الماء؛ تكوين الماء للروابط الهيدروجينية بين جزيئاتها فالحرارة المكتسبة تعمل علي كسر تلك الروابط.



الروابط الهيدروجينية في الماء

الدانا (DNA): وما لا شك فيه أن الروابط الهيدروجينية أساسية لأكثر الجزيئات أهمية في الطبيعة؛ فهي مسؤولة عن ارتباط سلسلتي (DNA) لتشكيل الحلزون. الروابط الهيدروجينية بين القواعد النيتروجينية في النيوكليوتيدات علي شقين الحمض النووي (أزواج الجوانين مع السيتوسين - guanine pairs with cytosine، الأدينين مع الثيمين - adenine with thymine)



DNA structure with base pairs: G with C and A with T

الروابط الهيدروجينية في الدانا

و تعتمد قوة الروابط الهيدروجينية على قطبية الجزيئات، فالروابط الهيدروجينية بين جزيئات الماء أقوى منها بين جزيئات النشادر، وذلك لان سالبية الاوكسجين أعلى من سالبية النتروجين.

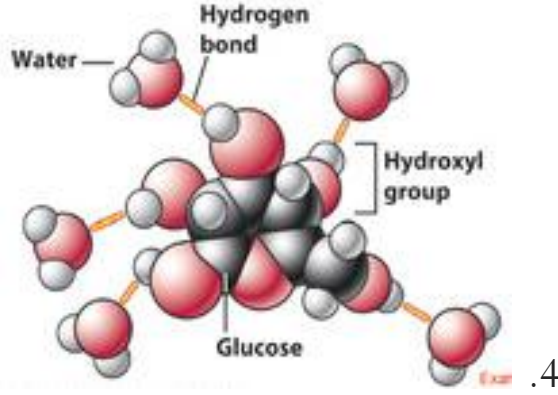
الذائبية: تعرف على أنها أقصى كمية من المذاب يمكن أن تذوب في كمية محددة من المذيب عند درجة حرارة معينة.

المحاليل الجزيئية (Molecular Solutions):

تتكون المحاليل الجزيئية عند تشابه القوى بين جزيئات المذيب و المذاب.

1. مثل ذوبان CCl_4 في C_6H_6 وذلك لان قوى كلاهما هي قوى فان درفالز.
2. مثل ذوبان الايثانول و الماء وذلك لان كلاهما قطبان و بالتالي يرتبطان بروابط هيدروجينية.
3. ذوبان السكريات في الماء.

نعلم أن الجلوكوز يذوب أيضاً في الماء، على الرغم من أن الروابط بين ذرات O، H، C في جزيء الجلوكوز هي روابط مشتركة، ويعود ذلك إلى أن تركيب كل من المذاب وهو الجلوكوز، والمذيب وهو الماء - يحتوي على مجموعات هيدروكسيل (-OH) كما في الشكل (3-3) وهذا يؤدي إلى حدوث روابط هيدروجينية بين جزيئات كل منهما، مما يعمل على تفكيك بلورة الجلوكوز وتداخلها بين جزيئات الماء.



4. الشكل (3-3): ذوبان جزيء جلوكوز في الماء

المحاليل الأيونية (Ionic Solutions):

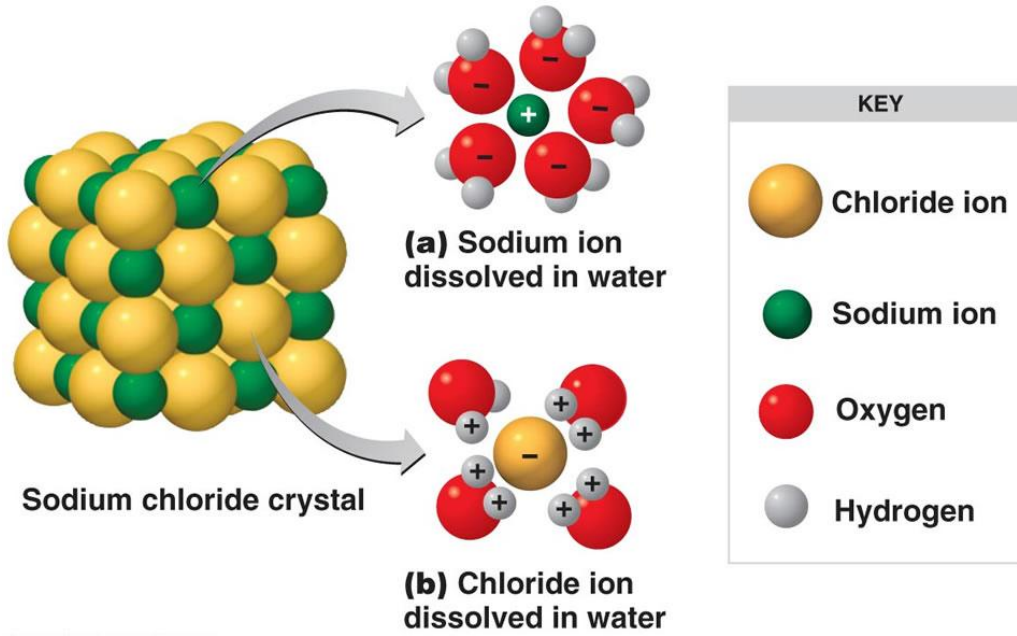
و هي المحاليل التي يكون فيها انيونات وكاتيونات، مثل محلول كلوريد الصوديوم (Na^+ , Cl^-).

فمثلاً: في المركب الأيوني NaCl ، توجد قوى تجاذب متبادلة بين أيونات Na^+ وأيونات Cl^- في الشبكة البلورية.

وعند وضع بلورات NaCl في الماء يحدث الذوبان؛ بأن تنفصل الأيونات عن بعضها بعضاً؛ مثل ما هو موضح في الشكل (2-3).

سؤال:

- أي الذرات في جزيء الماء تتجه نحو أيون الصوديوم الموجب؟
- وأي الذرات فيه تتجه نحو أيون الكلوريد السالب؟ ولماذا؟



الشكل (2-3): ذوبان ملح كلوريد الصوديوم في الماء.

نلاحظ أن جزيئات الماء القطبية تلتصق بالبلورة؛ إذ تتجه ذرة الأكسجين - التي تحمل شحنة جزئية سالبة - نحو الأيونات Na^+ ، بينما تتجه ذرات الهيدروجين - التي تحمل شحنة جزئية موجبة - في جزيء الماء نحو الأيونات Cl^- ، وتنتج من ذلك قوة تجاذب بين جزيئات الماء القطبية والأيونات تتغلب على قوة التجاذب بين الأيونات في البلورة، وتبعاً لذلك تنفصل الأيونات عن البلورة لتحيط نفسها بجزيئات الماء؛ انظر الشكل (2-3). وبوجه عام، تذوب الأملاح الأيونية الصلبة في المذيبات القطبية فمثلاً: يذوب يوديد البوتاسيوم KI (مركب أيوني) في الماء (مذيب قطبي)، بينما لا يذوب يوديد البوتاسيوم في رابع كلوريد الكربون CCl_4 (مذيب غير قطبي).

ثابت العزل الكهربائي:

التركيز:

التركيز مصطلح يعبر عن نسبة المذاب إلى المذيب، و يقصد بالتركيز كمية المادة المذابة في المحلول. و هذا يعنى أن كمية المادة المذابة هي التي تحدد درجة تركيز المحلول عند ثبوت كمية المذيب و درجة الحرارة.

- **المحلول المركز (Concentrated Solution):** هو المحلول الذي يحوى كمية كبيرة من المذاب نسبة للمذيب.
- **المحلول المخفف (Dilute Solution):** هو المحلول الذي يحوى كمية قليلة من المذاب نسبة للمذيب.

- **المحلول المشبع (Saturated Solution):** والمحلول المشبع من المادة المذابة في المذيب هو المحلول الذي يبقى فيه جزء من المادة المذابة في حالة توازن مع المحلول عند درجة حرارة معينة، ويعني هذا أن المذيب أذاب أكبر كمية يمكنه حلها من المادة المذابة عند هذه الدرجة. أي أن ظاهرة الانحلال محدودة.
- **المحلول فوق التشبع (Super Saturated Solution):** وهو المحلول الذي يحوي كمية من المذاب أكثر مما يتطلبه وضع التوازن [يحوي كمية من المذاب أكبر من الكمية اللازمة لتشبع المحلول].
- **المحلول الغير مشبع (Unsaturated Solution):** وهو المحلول الذي يحوي كمية من المذاب أقل من الكمية اللازمة للتشبع.

التيار الكهربائي:

التيار يعرف على أنه جريان شحنة خلال مادة موصلة أي أن:

$$I = \frac{dQ}{dt}$$

dQ هي الشحنة المارة خلال مقطع عرضي في زمن dt

وكتافة التيار (j) لوحدة المساحة (A) ويعرف بأنه التيار بوحدة المساحة أي ان:

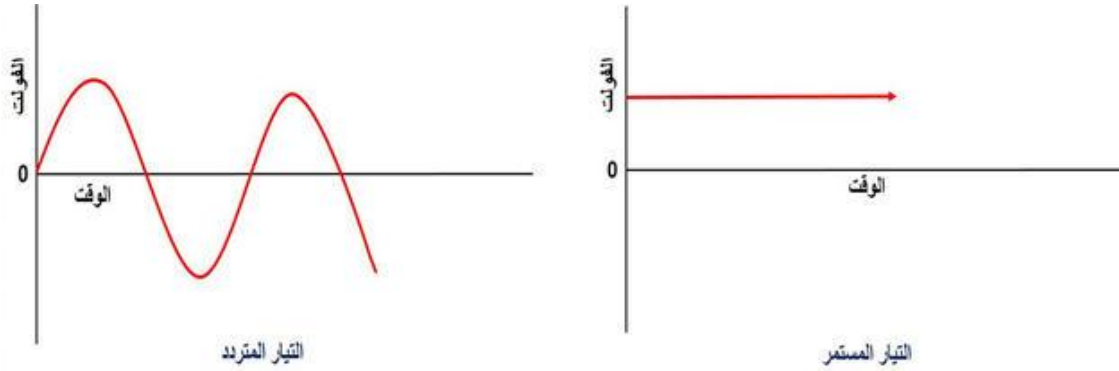
$$j = \frac{I}{A}$$

أنواع التيار الكهربائي:

التيار الكهربائي نوعان، تيار تناوب و تيار مستمر.

التيار المتناوب أو المتردد (Alternating current) وهو تيار كهربائي يعكس اتجاهه بشكل دوري ويتذبذب في مكانه ذهابا وإيابا 50 أو 60 مرة في الثانية حسب النظام الكهربائي المستخدم. يمكن توليده فقط حسب قانون فردي عن طريق مولد كهربائي متردد. وهو المستعمل في حياتنا اليومية في المنازل للإنارة و تشغيل الآلات و غيرها.

التيار المستمر أو المباشر (Direct Current) و هو عبارة عن تدفقٍ ثابتٍ للإلكترونات من منطقة ذات جهد عالٍ إلى أخرى ذات جهد أقل، ويتم توليده من البطاريات الكهربائية، والخلايا الشمسية، والمزدوجات الحرارية، ومن المحول الكهربائي المستخدم في الآلات الكهربائية. ويتم انتقاله عادة في الفلزات كالأسلاك الكهربائية، ولكن قد يحدث أيضًا خلال أشباه الموصلات أو العوازل أو حتى في الفراغ كما في حالة الأشعة الأيونية أو الإلكترونية. وتتدفق الشحنة الكهربائية في حالة التيار المباشر في نفس الاتجاه، وبذلك فهو يختلف عن التيار المتناوب. وكان يطلق أسم التيار الجلفاني (galvanic current) سابقاً على التيار المستمر. يستخدم التيار المستمر في شحن البطاريات الكهربائية، وكل الأنظمة الإلكترونية تقريباً، وتستخدم كميات كبيرة جداً من طاقة التيار المستمر في إنتاج الألمنيوم والعمليات الكهروكيميائية الأخرى. ويستخدم التيار المستمر لدفع بعض السكك الحديدية، وخاصة في المناطق الحضرية.



وغالبًا ما تستخدم الاختصارات (AC) للتيار المتناوب، و (DC) للتيار المستمر. ويُمكن الحصول على التيار المستمر من المتناوب عن طريق ما يُسمى موحد والذي يتكون من عناصر إلكترونية (عادة) أو من عناصر ميكانيكية، كما يمكن أيضًا تحويل التيار المستمر إلى تيار متناوب عن طريق العاكس (Power Inverter) أو عن طريق بعض المولدات والمحركات.

التوصيل الكهربائي:

يمكن تقسيم المواد من حيث توصيلها الى مايلي:

الموصلات: و هي المادة التي تسمح بمرور التيار الكهربائي دون يؤثر في تركيبها او بنيتها مثل الكربون و المعادن.

المواد العازلة: و هي مواد لا تسمح بمرور التيار الكهربائي، و هي مواد تحوي على روابط تساهمية مثل المركبات العضوية.

أشباه الموصلات: و هي المواد المتوسطة بين الموصلات و المواد العازلة.

المحاليل و التوصيل الكهربائي:

الالكتروليتات (**Electrolytes**): و هي المادة التي تتأين كلياً أو جزئياً عند إذابتها في مذيب. توجد المواد الألكتروليتية عادة في محاليل حمضية أو قلوية أو ملحية. كما تتصرف بعض الغازات كمواد كهربية تحت درجات الحرارة العالية أو الضغوط المنخفضة. يمكن أيضاً أن تنتج المحاليل الكهربية من انحلال بعض المبلمرات العضوية، مثل DNA و عديد الببتيد و المبلمرات التركيبية مثل سولفات عديد الستيرين.

التفكك الإلكتروليتي:

التفكك الإلكتروليتي يطلق على عملية تفكك الألكتروليت في محلوله إلى أيونات عند ذوبانها في مذيب معين [مناسب].

والأيون عبارة عن ذرة أو مجموعة ذرات (شق) تحمل شحنة أو شحنات كهربية، سواءً أكانت موجبة أم سالبة. والإلكتروليت في المحلول المخفف يتفكك أو ينقسم إلى نوعين من الأيونات، وهما:

(أ) الكاتيونات (**Cations**): الكاتيونات عبارة عن أيونات ذات شحنة أو شحنات موجبة. وقد سميت بذلك لأنها في خلية التحليل الكهربي تنجذب ناحية القطب السالب (الكاثود cathode) وقد اختصرت إلى (cathode ions). فهي أيونات الكاثود [المهبط]. والمقطع الأخير (cathode) أخذ من (cat) فالمقطع الأول (cations). كاتيون يدل على أيون (ion).

(ب) الأنيونات (**Anions**): الأنيونات عبارة عن أيونات ذات شحنة أو شحنات سالبة. وقد سميت بذلك لأنها في خلية التحليل الكهربي، فهي إذاً (anode) تنجذب ناحية القطب الموجب [الأنود] فالمقطع الأول (anions). لذلك اختصرت إلى (anode ions) أيونات مصعد على الأيونات (ions). والمقطع الثاني (anode) يدل على (an).

وحيث أن الإلكتروليتات مواد متعادلة، فإن مجموع الأيونات الموجبة [الكاتيونات]، ومجموع الأيونات السالبة (الأنيونات) الناتجة من تفكك إلكتروليت ما في المحلول لابد وأن تكون متساوية.

درجة التفكك (**Degree of Dissociation**):

تختلف وتتفاوت الدرجة التي تفكك بها الإلكتروليتات. فهناك الكتروليتات تفكك كاملاً (كلياً أو كلياً تقريباً) وأخرى تفكك جزئياً. ويكون مدى تفكك الإلكتروليت - في محلوله - إلى أيونات هو ما يسمى "درجة التفكك".

التوصيل الإلكتروليتي: هي ظاهرة انتقال الشحنة الكهربائية خلال مادة موصلة بشكل الكترولونات أو أيونات خلال النظام.

وطبقاً لدرجة التفكك، تقسم الإلكتروليتات إلى نوعين، وهما:

أقسام الإلكتروليتات:

الإلكتروليتات القوية (Strong Electrolytes):

و هي الإلكتروليتات التي تتأين كلياً عند إذابتها في المذيب، و تمتاز بالتوصيلية العالية للكهرباء. و تشمل الأحماض و القواعد القوية و بعض الأملاح.

أمثلة: NaCl, KCl, HCl, NaOH, KOH

الإلكتروليتات الضعيفة (Weak Electrolytes):

و هي الإلكتروليتات التي تتأين جزئياً عند إذابتها في المذيب، و تمتاز بضعف التوصيل للكهرباء. و تشمل الأحماض و القواعد ضعيفة و بعض الأملاح.

اللاإلكتروليتات (Nonelectrolytes):

و هي المواد التي لا تتفكك و لا تتأين في المذيب عند إذابتها، حيث تبقى بشكلها الجزيئي، و ميزتها أنها غير موصلة للكهرباء.

الفصل الثاني: التوصيل الكهربائي و قوانين فارداي

كمية الكهرباء:

تعرف كمية الكهرباء (Quantity of Electricity) بعدد الإلكترونات التي تمر عبر موصل في زمن معين، وتساوي حاصل ضرب شدة التيار المار عبر هذا الموصل في الزمن الذي يستغرقه مرور التيار و يرمز لها بـ(Q). وحدة كمية الكهرباء هي (أمبير. ثانية) ويطلق عليها كولوم (Coulomb).

تحسب كمية الكهرباء بالعلاقة التالية:

$$Q = I \cdot t$$

هناك وحدة اخرى لقياس كمية الكهرباء و هي الفاراداي (Faraday)، و هو شحنة مول واحد من الالكترونات حيث نعلم أن شحنة الالكترون هي $(1.60198 \times 10^{-19} \text{ coulomb})$ و بالتالي عند الضرب في عدد افوقادرو نجد:

$$1 \text{ Faraday} = 1.60198 \times 10^{-19} \times 6.023 \times 10^{23} = 96498 \text{ coulomb}$$

و للتقريب ستكون قيمة الفاراداي 96500 C.

لحساب كمية الكهرباء المارة في الخلية بالفاراداي:

$$Q_F = \frac{I \cdot t}{F}$$

العمل او الشغل الكهربائي:

الشغل الكهربائي (W) المنجز عند مرور تيار كهربائي (I) في زمن (t) خلال مقاومة (R) فرق الجهد بين طرفيها (E)، يحسب من قانون جول (joule law) بالعلاقة التالية:

$$W = \varepsilon \cdot I \cdot t$$

النتيجة تكون بالجول.

الطاقة الكهربائية:

و هي معدل الشغل المنجز بتيار كهربائي و يعبر عنه بالواط (Watt) و هي جول/الثانية، و يرمز للطاقة الكهربائية بـ(P) و تحسب بالعلاقة التالية:

$$P = \varepsilon \cdot I$$

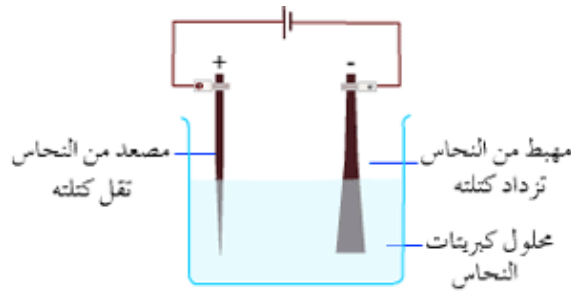
أو

$$P = \frac{Q \cdot \varepsilon}{t}$$

قوانين فارداي:

قام فاراداي بدراسة التحليل الكهربائي و استنتج أن هناك علاقات كمية تربط بين التيار الكهربائي و كمية المادة المتحولة أثناء عملية التحليل الكهربائي.

التحليل الكهربائي:



القانون الاول:

ينص القانون الاول على أن وزن المادة المترسبة او المتحررة او الذائبة على الاقطاب في عملية التحليل الكهربائي تتناسب طرديا مع كمية الكهرباء المارة خلال المحلول الالكتروليتي. يعتبر هذا القانون من اكثر القوانين دقة في الكيمياء الفيزيائية حيث يمكن تطبيقه على نطاق واسع: على محاليل و مذيبيات مختلفة تخضع لدراجات حرارة و ضغوط مختلفة.

مثال توضيحي:

كمية الكهرباء اللازمة لترسيب وزن مكافئ واحد من الفضة يمكن حسابها بسهولة فقد وجد عمليا ان الكولوم الواحد يرسب $(1.11797 \cdot 10^{-6} \text{ kg})$ من الفضة و بما ان الوزن المترسب يتناسب طرديا مع كمية الكهرباء فإن عدد الكولومات اللازمة لترسيب 1 kg منها (الوزن الذري للفضة 107.87 g/mol) هي

$$Q = \frac{107.87 \cdot 10^{-3} \text{ kg}}{1.11797 \cdot 10^{-6} \text{ kg}} = 96468 \text{ coulomb}$$

في حالة وجود النحاس في محلول كبريتات النحاس فان وزن النحاس المترسب لكل كولوم هو (3.293×10^{-7}) kg و ان كمية الكهرباء اللازمة لترسيب 1 kg من النحاس (الوزن الذري للنحاس 63.54 g/mol) هي

$$Q = \frac{63.54 \cdot 10^{-3} \text{ kg}}{3.293 \cdot 10^{-7} \text{ kg}} = 193000 = 2 \times 96500 \text{ coulomb}$$

بما أن النحاس ثنائي التكافؤ فإن مكافئ النحاس هو $(63.54/2)g$ و لترسيب مكافئ واحد من النحاس فإنه يلزم وجود نصف الكمية من الكهرباء المحسوبة أنفا اي 96500 coulomb.

من هذه النتائج استنتج فارداي القانون الثاني.

القانون الثاني:

ينص القانون الثاني لفاراداي بأن اوزان المواد المختلفة الناتجة من التحليل الكهربائي تتناسب طرديا مع اوزانها المكافئة و انه خلال اي تحليل كهربائي فان كل (96500 coulomb) ينتج وزنا مكافئا واحد من المادة.

اذا كانت لدينا مادتين نتجتا من عملية التحليل الكهربائي و كان الوزن الناتج هو m_1 و m_2 للمادتين على التوالي و كان وزنهما المكافئ هو m_{eq1} و m_{eq2} على التوالي فإن القانون الثاني لفاراداي يمكن صياغته كمايلي:

$$\frac{m_1}{m_2} = \frac{m_{eq1}}{m_{eq2}}$$

مثال:

بتطبيق قانون فاراداي فان وزن المادة الناتجة من عملية التحليل الكهربائي يمكن حسابها من معرفة شدة التيار و زمن مروره. فلو فرضنا محلولاً لنترات الفضة المتحللة قد مر بها تيار شدته (0.2 A) خلال زمن مقداره (30 min) فان كمية الكهرباء هي:

$$Q = 0.2 \times 30 \times 60 = 360 \text{ coulomb}$$

و ان وزن الفضة المترسبة هي:

$$m = \frac{107.87 \times 10^{-3} \times 360}{96500} = 0.4024 \times 10^{-3} \text{ kg}$$

بصفة عامة وزن المادة المترسبة خلال عملية التحليل الكهربائي يمكن حسابها بالعلاقة التالية:

$$m = \frac{m_{eq} \times I \times t}{96500}$$

يمكن أيضا حساب وزن المادة كمايلي:

$$m = \frac{M \times I \times t}{Z \times F}$$

$$m = \frac{M}{Z} \times \left(\frac{I \times t}{F} \right) = \frac{M \times Q_F}{Z}$$

يمكننا ايضا استنتاج إيجاد العلاقات التالية:

$$n = \frac{m}{M} = \frac{Q_F}{Z} = \frac{I \times t}{Z \times 96500}$$

$$n = \frac{I \times t}{Z \times 96500}$$

السنة الدراسية: 2017/2016

المقياس: كيمياء كهربية

التخصص: ليسانس كيمياء



جامعة الشهيد حمة لخضر الوادي

كلية العلوم الدقيقة

قسم الكيمياء

سلسلة الاعمال الموجهة رقم 01: قوانين فارداي

التمرين 01:

ترسب (0.1978 g) من النحاس بعد امرار تيار شدته (0.2 A) في زمن قدره (50 min)، ما هو وزن النحاس اللازم ترسيبه في حالة امرار تيار كميته (1 coulomb).

التمرين 02:

ما شدة التيار بالامبير اللازم لتحرير (10 g) من اليود من محلول يوديد البوتاسيوم في زمن قدره (1 h).

التمرين 03:

احسب الزمن اللازم لتحضير (47 l) من غاز الاوكسجين مقاسا فوق سطح الماء عند ضغط مقداره (735 mmHg) و عند درجة حرارة (25 °C). و ذلك بالتحلل الكهربائي لمحلول كبريتات النحاس علما ان التيار المار شدته (15.5 A). ملاحظة: ضغط بخار الماء عند (35 °C) هو (42 mmHg).

التمرين 04:

عند طلاء قضيب صلد طوله (12.7 cm) و قطره (1.9 cm) بالنيكل فإنه تم امرار تيار قدره (2.5 A) لمدة 50 دقيقة. اوجد سمك الطلاء علما بأن كثافة النيكل تساوي 8.9، و ان أطراف القضيب قد طليت أيضا.

التمرين 05:

أحسب حجم الاوكسجين المتحرر عند درجة حرارة (20 °C) و ضغط (740 mmHg) عند امرار تيار مقداره (1.2 A) لمدة ساعة واحدة (1 h) و ذلك خلال محلول مخفف من حمض الكبريتيك.

التمرين 06:

عند امرار تيار قدره (2 A) لمدة (1000 s) خلال محلول كبريتات النحاس (CuSO₄) باستخدام قطب النحاس فإن (0.658 g) من معدن النحاس يذوب عند المصعد و يترسب عند المهبط.

أحسب الوزن عندما يمرر تيار قدره (0.5 A) لمدة (1200 s)

التمرين 07:

تم امرار تيار ثابت خلال محلول مخفف من حمض الكبريتيك مغمور به قطب بلاتين لمدة ساعة واحدة (1 h) مما ادى الى تحرير (336 cm³) من غازي الهيدروجين و الاوكسجين [في الظروف القياسية].

أحسب التيار اللزم لهذه العملية.

التمرين 08:

ما هو الزمن اللازم لطلاء مساحة قدرها (25 cm^2) من طبقة النحاس سمكها (0.1 mm) باستخدام تيار قدره (0.5 A) ، علما ان كثافة النحاس هي (8.96 g/cm^3) . الوزن المولي للنحاس هو (63.54 g/mol) .

التمرين 09:

ما حجم الاوكسجين المتحرر من محلول مائي لـ NaOH من امرار تيار مقداره (2A) لمدة ساعة و نصف، علما ان درجة الحرارة هي (27°C) و الضغط (1 atm) .

التمرين 10:

1. في التحليل الكهربائي لكبريتات النحاس، أحسب كمية النحاس المترسبة على الكاثود عند مرور تيار قدره 10 min ، علما ان الكتلة المولية للنحاس 63.5 .
2. ما هو حجم الاوكسجين المتصاعد عند الانود في التحليل الكهربائي لكبريتات النحاس.
3. اذا احتوت الخلية على 100 ml من (1M) من كبريتات النحاس. فما هو تركيز ايونات الهيدروجين في نهاية عملية التحليل، بفرض عدم تغير في حجم المحلول اثناء التجربة و ان التفاعل في الانود هو:



5. أحسب وزن النحاس المترسب في عملية التحليل الكهربائي لكبريتات النحاس في نفس الزمن اللزم لترسيب 1 g من الفضة في خلية متصلة على التوالي مع خلية كبريتات النحاس.

الفصل الثالث: الناقلية في المحاليل الالكتروليزية

تعرفنا في الفصل السابق على مفاهيم أساسية حول التيار و أنواعه و ذكرنا ان التيار هو عبارة عن جريان او سريان الشحنة خلال مادة موصلة، يؤدي هذا السريان الى نشوء مجال كهربائي في المادة الموصلة. حيث E هي

$$K = \frac{j}{E} \quad \text{شدة المجال}$$

وهنا يمكن تحديد الناقلية K (Conductivity) أو ما يدعى بالناقلية النوعية ووحدته

$$(\text{ohm}^{-1} \cdot \text{M}^{-1}) \text{ أو } (\Omega^{-1} \cdot \text{M}^{-1})$$

إن مقلوب الناقلية النوعية K يعطي المقاومة r والذي يعرف بالمقاومة النوعية ووحدتها $\Omega \cdot m$ أو متر

$$r = \frac{1}{K}$$

تتناسب المقاومة للمعدن الألكتروني طردياً مع المسافة بين الأقطاب $cm(l)$ وعكسياً مع المساحة

$$cm^2(A)$$

$$R = \text{المقاومة ووحدتها الأوم } \Omega \cdot \text{ohm}$$

$$r = \text{المقاومة النوعية ووحدتها } \text{ohm} \cdot m$$

$$R \propto \frac{l}{A} \quad \text{أي ان}$$

$$\therefore R = r \frac{l}{A}$$

وبالتعويض عن قيمة R بما يناسبها نحصل على

$$R = \frac{1}{k} \cdot \frac{l}{A} \dots\dots(1)$$

التوصيلية هي مقلوب المقاومة ووحدتها ohm^{-1}

$$\therefore L = \frac{1}{R}$$

وبالتعويض عن قيمة R بما يساويها

$$L = k \frac{A}{l} \dots\dots(2)$$

يمكن الحصول على الناقلية النوعية K للالكتروليت من المقاومة من المعادلة رقم (1) أم مقاومة الموصل الالكتروليتي فنحصل عليها من

$$K = \frac{1}{R} \frac{l}{A} \dots\dots(3)$$

حيث ان $\frac{l}{A}$ يمثل f ثابت الخلية (خلية التوصيل) وهو ثابت خاص بكل خلية

$$k_{cell} = \frac{l}{A} = \frac{\text{المسافة بين القطبين}}{\text{المسافة الفعالة للأقطاب}}$$

يمكن كتابة المعادلة رقم (3) بالشكل التالي

$$\therefore K = \frac{K_{cell}}{R} \dots\dots(4)$$

$$L = \frac{1}{R} \text{ للتوصيل الكهربائي}$$

$$\therefore K = L K_{cell} \dots\dots(5)$$

مثال: محلول: 0.1M من كلوريد البوتاسيوم يمتلك توصيلة نوعية مقدارها $0.01289\Omega^{-1} \cdot cm^{-1}$ ماهو التوصيل وما هي مقاومة الخلية التي تكون المساحة الفعالة للأقطاب $2.037cm^2$ والمساحة الفاصلة بين الأقطاب هي 5.31mm .

الحل: جميع الوحدات للطول تكون بالسنتيمتر $5.31 \times 10^{-1} = 0.531cm$

ثابت الخلية

$$K_{cell} = \frac{l}{A} = \frac{0.531cm}{2.037cm^2} = 0.26cm^{-1}$$

التوصيل النوعي

$$K = K_{cell}/R$$

$$\therefore R = \frac{K_{cell}}{K} \quad R = \frac{0.26cm^{-1}}{0.01289\Omega^{-1}cm^{-1}} = 20.17\Omega$$

$$L = \frac{1}{R} = \frac{1}{20.17} = 0.0495\Omega^{-1} \text{ Ohm}^{-1}$$

الناقلية المكافئة المولارية (Equivalent and molar conductance):

الناقلية المكافئة: هو توصيل حجم محلول يحتوي على مكافئ غرامي واحد للإلكترونات ويعبر عنه Λ_{eq} .

$$\Lambda_{eq} = \frac{K}{C}$$

• Λ_{eq} الناقلية المكافئة ($ohm^{-1}cm^2$)

• C التركيز ($ohm^{-1}cm^{-1}$)

إذا كانت الناقلية المكافئة Λ_{eq} بوحدات ($ohm^{-1}m^2$) عندها $\Lambda_{eq} = \frac{k \times 1000}{C}$

أما إذا كان التركيز بالمولاري (مول/ لتر) فإن الناقلية المكافئة يسمى بالناقلية المكافئة المولارية أي ان

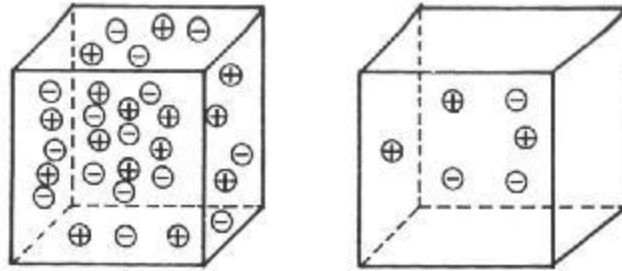
$$\Lambda_m = \frac{K}{C}$$

$C =$ التركيز المولاري للالكترونات

وحداته ($ohm^{-1}m^2 mol^{-1}$) Λ_m

تأثير التركيز على الناقلية:

تتغير الناقلية مع التركيز ففي تعريف الناقلية (K) حدد حجم الإلكتروليت على أنه وحدة الحجم وبذلك يكون حجم الإلكتروليت قد أخذ بعين الإعتبار. وعلى الرغم من ذلك فإنه عند توحيد الحجم في كل مرة فإنه قد يحتوي على أعداد مختلفة من الأيونات التي تقوم بعملية التوصيل، ولذا فمن البديهي أن تتغير (K) مع التركيز و يمكن توضيح ذلك في الشكل التالي:



تغير الناقلية مع تركيز الإلكتروليت على الرغم من تساوي الحجم بسبب اختلاف عدد الأيونات.

الجدول التالي ايضا يمكن ان يوضح أثر التركيز على الناقلية:

جدول يوضح أثر تركيز محلول KCl على الناقلية (K)

$K(\Omega^{-1} \cdot cm^{-1})$	التركيز (mol/l)
0.001427	0.01
0.012896	0.1
0.11187	1

كما سبق، فإنه يمكن مقارنة ناقلية محلولين إذا احتويا على نفس العدد من الأيونات، ولذا أدخلت كمية جديدة تعبر عن توصيل حجم من المحلول يحتوي على مول واحد من الإلكتروليت بين قطبين يبعدان عن بعضهما مسافة قدرها وحدة المسافات (1cm, 1m) وكبيران بدرجة تكفي لحصر المحلول بينهما. هذه الكمية تسمى الناقلية المولية (molar conductivity) ويرمز لها بالرمز (Λ) .

و يعبر عنها رياضياً بالمعادلة التالية :

$$\Lambda = \frac{K}{C}$$

حيث C المولارية (mol/l) ويمكن تحويل وحدتها إلى (mol/m^3) .
و يمكن استنتاج وحدة الناقلية المولية انطلاقاً من (K).

$$\Lambda(\text{S} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{mol}^{-1})$$

$$\Lambda(\text{S} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1})$$

$$\Lambda(\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{mol}^{-1})$$

$$\Lambda(\Omega^{-1} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1})$$

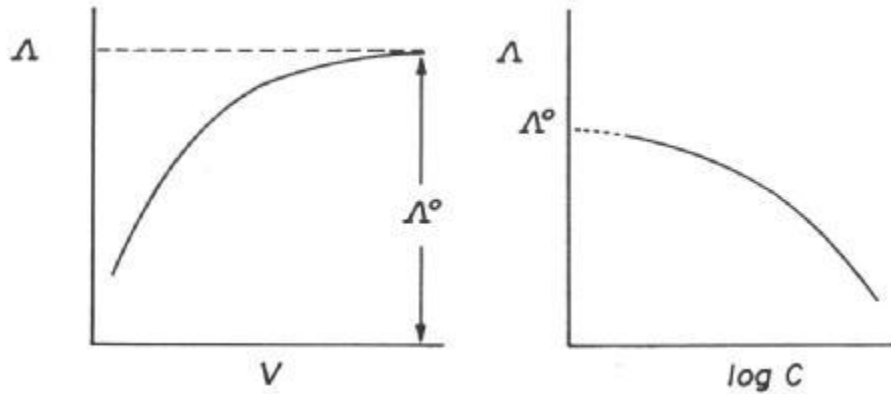
تأثير التركيز على الناقلية المولية:

هناك عدة عوامل يمكنها التأثير على الناقلية منها درجة الحرارة و نوعية المذيب و الضغط.....، لكن أكثرها تأثير هو التركيز بالزيادة او النقصان عن تثبيت بقية الشروط. الجدول التالي يمكن ان يعطينا نظرة عن هذا التأثير.

جدول يوضح أثر التركيز على الناقلية المولية لبعض الاملاح عند 25°C

Molarity	$\Lambda(\Omega^{-1}\text{cm}^2\text{mol}^{-1})$				
	HCl	NaCl	AgNO ₃	ZnSO ₄	HAC
0.000	426.1	126.4	133.3	265.6	390.7
0.0005	422.7	124.5	131.4	242.8	-
0.001	421.4	123.7	130.5	229.0	48.63
0.005	415.8	120.7	127.2	191.0	22.80
0.01	412.0	118.5	124.8	169.8	16.20
0.02	407.2	115.8	121.4	148.4	11.57
0.05	399.1	111.1	115.2	122.4	7.36
0.10	391.3	106.7	109.1	105.2	5.20

يمكن أيضاً تتبع تأثير التركيز على الناقلية النوعية من خلال المنحنيات التالية:



تغير الناقلية المولية مع التركيز أو التخفيف

كما ذكرنا في الفصل الاول فان الالكتروليتات تصنف على أساس قابليتها للتأين إلى نوعين:

(1) الألكتروليتات القوية (2) الألكتروليتات الضعيفة

لقياس ناقلية الالكتروليتات القوية نستخدم قانون كولراوش حيث تخضع المحاليل الالكتروليتية القوية لهذا القانون. قانون كولراوش **Kohlrousch** حيث استطاع العالم كولراوش عام 1864 ان يحصل على قيم الناقلية المولارية عند التخفيف اللانهائي Λ_0 لعدد من الالكتروليتات القوية ولاحظ بالنسبة للازواج من الاملاح التي يوجد بينها ايون مشترك ان الفرق بين توصيلية هذه الاملاح كان قريبا جدا من القيمة الثابتة (بالنسبة للالكتروليتات القوية). ولقد استنتج ان الناقلية المولارية عند التركيز يساوي صفر بالنسبة للالكتروليتات الضعيفة يمكن التعبير عنها على انها مجموعة المساهمات المستقلة من الايونات المكونة للجزيء في الالكتروليت، هذه الاستنتاجات التي توصل اليها العالم كولراوش سميت بقانون كولراوش للهجرة الايونية المستقلة.

دراسة معامل الناقلية للعديد من المحاليل حيث استطاع ان يؤكد ما يلي:

الالكتروليتية عند التخفيف اللانهائي فإن كل أيون يساهم بمقدار محدد (يدعى الناقلية الأيونية) إلى الناقلية المولارية للالكتروليت الذي يضم الأيون في تركيبه وبغض النظر عن الأيون الآخر (أي ان تفكك كل الكتروليت يكون تام وبالتالي التأثير الداخلي للأيونات غير ظاهر على كل ايون يتحرك او يهاجر خلال المحلول باستقلالية عن ايونه المشترك) وأن الناقلية المكافئة للالكتروليت تعتمد على طبيعته وليس على كل الايونات المجتمعة داخل المحلول هذا القانون يعرف أو يسمى بقانون كولراوش للهجرة الأيونية المستقلة.

$$\Lambda_0 = \lambda_+^0 + \lambda_-^0$$

الناقلية عند التخفيف اللانهائي Λ_0

نرمز للناقلية الأيونية للايون الموجب عند التخفيف اللانهائي λ^+

نرمز للناقلية الأيونية للايون السالب عند التخفيف اللانهائي λ^-

وفقاً لقانون كولراوش نكتب الناقلية اللانهائية للالكتروليت ذو الصيغ $Mv + xv_-$, بالشكل التالي:

$$\Lambda_0 = (v_+) \lambda^+ + (v_-) \lambda^-$$

v_+, v_- تمثل أعداد الأيونات الموجبة والسالبة الداخلة في تركيب الالكتروليتات

$$v_- = 1, v_+ = 1 \quad \text{NaCl} \quad \text{فمثلاً الملح}$$

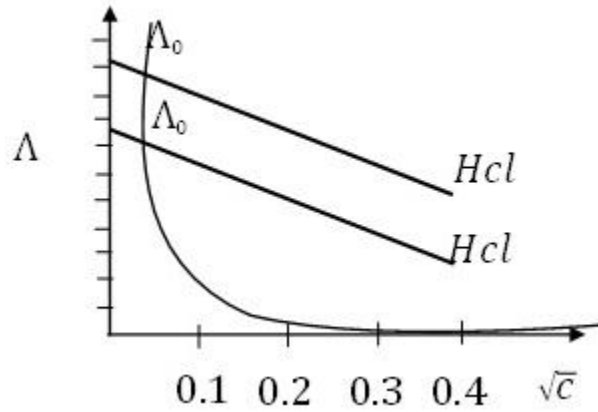
$$v_- = 1, v_+ = 1 \quad \text{CuSO}_4$$

$$v_- = 2, v_+ = 1 \quad \text{MgCl}_2$$

وهناك جداول خاصة للايونات الموجبة والسالبة تشير إلى ناقلية هذه الأيونات ومن خلال الجداول يمكن حساب الناقلية المولارية عند التخفيف اللانهائي Λ_0 للالكتروليت. من خلال رسم Λ للمحلول الإلكتروليتي القوي مقابل الجذر التربيعي للتركيز \sqrt{c} فإن المنحني يقترب من الخطية في المحاليل المخففة ويحسب التوصيل المولاري حسب المعادلة التالية :

$$\Lambda_0 = \Lambda - b\sqrt{c}$$

Λ عند رسم قيم الناقلية المولارية مقابل مقلوب التركيز (المخفف) \sqrt{c} نلاحظ اقتراب الناقلية المولارية من قيمة محددة في حالة KCl كلما تناقص تركيز KCl تناقصا كبيرا. كذلك الحال بالنسبة ل HCl وان الفرق بين الناقلية للالكتروليتين تكاد تكون قيمة ثابتة. في حين حامض الخليك يسلك سلوكا مختلفا تماما حيث تزداد الناقلية المولارية زيادة مطردة كلما اصبح المحلول اكثر تخفيفا أي ان الناقلية المولارية عندما يكون التركيز مساوي للصفر سيعطي قيم Λ_0 مضبوطة للمحاليل الالكتروليتية القوية في حين لا تكون النتيجة مضبوطة تماماً مع المحاليل الالكتروليتية الضعيفة وذلك بسبب سرعة التغير المفاجئ للتوصيل المولاري مقابل التركيز عندما يقترب التركيز من الصفر.



مثال:

أوجد التوصيل المولاري للمحاليل $MgCl_2$, $LiCl$ المائية عند التخفيف اللانهائي علماً ان التوصيل المولاري

الأيوني هي $Cl^- = 76.3$

$$\Omega^{-1}cm^2mol^{-1}Mg^{+2} = 116 \quad Li^+ = 38.2$$

الحل:

1- المحلول $LiCl$

$$\lambda^+ = 38.7 \Omega^{-1} cm^2mol^{-1} \quad \lambda^- = 76.3 \Omega^{-1}cm^2mol^{-1}$$

$$\Lambda^0 = \lambda_+^0 + \lambda_-^0 = 38.7 + 76.3 = 115$$

$$\text{or } 1.15 \times 10^2 \Omega^{-1}cm^2mol^{-1}$$

2- المحلول $MgCl_2$

$$\Lambda^0 = \lambda_+^0 + 2\lambda_-^0$$

$$\Lambda^0 = v_+ + \lambda_+^0 + \lambda_-^0 v_-$$

$$= 1 \times 116 + 2 \times 76.3 = 116 + 152.6$$

$$= 268.6 \Omega^{-1}cm^2mol^{-1}$$

من أهم التطبيقات المهمة لقانون الهجرة الأيونية المستقلة (قانون كولراوش) هو حساب التوصيلة المولارية

للالكتروليات الضعيفة التي لا يمكن تعيينها بطريقة استقراء منحنى Λ مقابل \sqrt{c} كما هو الحال في حساب

التوصيلية المولارية عند التخفيف اللانهائي، فعلى سبيل المثال لتعيين التوصيلة المولارية لحمض الخليك

CH_3COOH يتم تعيين Λ_0 لكل من حامض HCl و $NaCl$ و محلات الصوديوم CH_3COONa

$$\Lambda_{0(CH_3COOH)} = \Lambda_{0(HCl)} + \Lambda_{0(CH_3COONa)} - \Lambda_{0(NaCl)}$$

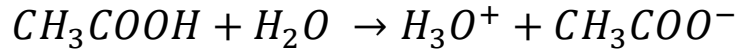
$$CH_3COONa \Lambda_0 = \lambda_{Na^+}^0 + \lambda_{CH_3COO^-}^0 = 91.05 \Omega^{-1} cm^2 mol^{-1} \dots (1)$$

$$\Lambda_{NaCl}^0 = \lambda_{Na^+}^0 + \lambda_{Cl^-}^0 = 126.5 \Omega^{-1} cm^2 mol^{-1} \dots \dots \dots (2)$$

$$\Lambda_0 HCl = \lambda_{H_3O^+}^0 + \lambda_{Cl^-}^0 = 426.16 \Omega^{-1} cm^2 mol^{-1} \dots \dots \dots (3)$$

$$\begin{aligned} \Lambda_{0(CH_3COOH)} &= 426.16 + 91.05 - 126.5 \\ &= 390.71 \text{ ohm}^{-1} cm^2 mol^{-1} \end{aligned}$$

عندئذ يمكن ان نطبق قانون اوستوالد للتخفيف لحساب ثابت التفكك



$$(1 - \alpha)c \quad \alpha c \quad \alpha c$$

$$Ka = \frac{[CH_3COO^-][C_3H]}{[CH_3COOH]}$$

$$Ka = \frac{\alpha^2 c}{1 - \alpha}$$

$$1\sigma a = \alpha^2 c$$

$$\alpha = \sqrt{\frac{ka}{c}}$$

هي درجة التفكك

قانون كولراوش وتطبيقاته:

هذا العالم درس معامل الناقلية للعديد من المحاليل الاليكترولتيية عند تخفيف لا نهائي Λ_0

$$KCl \Lambda_0 = 0.01499, \quad LiCl \Lambda_0 = 0.0115$$

الناقلية المكافئة

عند التخفيف اللاهائي لاحظ كولراوش أن الفرق بين أملاح الليثيوم والبوتاسيوم لها نفس الأيون المشترك في

Λ_0 ثابت لا يعتمد على الأيون ونفس النتيجة وجدت في المركبات التي تحتوي على كاتيونات مشتركة، عندئذ

توصل كولرادش إلى استنتاج قانونه المسمى قانون كولراوش للهجرة الأيونية المستقلة .

(أي ان كل ايون يتحرك داخل المحلول باستقلالية عن ايونه المشترك ويشترك بكمية محددة تجاه الناقلية المكافئة

الالكتروليت) أي بمعنى ان الناقلية الالكتروليتية المكافئة تعتمد على طبيعته وليس على كل الأيونات المتجمعة في

المحلول

$$\Lambda_0 = \lambda_+^0 + \lambda_-^0$$

حيث أن $\lambda_+^0 \lambda_-^0$ هي الناقلية الأيونية عند التخفيف اللانهائي للكاتيونات والانيونات.
ملاحظة:

كل المحاليل المحتوية على غرام واحد لمحاليل الكتروليتية مختلفة سوف تحتوي على عدد مكافئ للأيونات بمعنى أن كل الشحنات المحمولة بواسطة الأيونات تكون واحدة لكل المحاليل، إذا كل مجموع الشحنات تكون ثابتة في كل حال، وهكذا فإن الناقلية المكافئة للالكتروليتات للمحلول المخفف اللانهائي تعتمد على سرعة الأيونات. فلو إن u_+, u_- هي سرعتا الكاتيون والانيون على التوالي تحت جهد مقداره 1 فولت لكل متر إذا Λ_0 يجب ان تتناسب لمجموع السرعات للأيونين.

$$\Lambda_0 \propto \alpha_0 (u_+ + u_-)$$

$$\text{Or } \Lambda_0 = k (u_+ + u_-) = ku^+ + ku^- \dots \dots (1)$$

حيث K ثابتة لكل الكتروليت حيث Ku^+ تشير إلى الكاتيونات Ku^- للانيونات

$$\Lambda_0 = \lambda_+^0 + \lambda_-^0$$

$$\therefore \lambda_+^0 = ku^+, \lambda_-^0 = ku^- \dots \dots \dots (2)$$

أعداد الانتقال للأيونات (Transport number)

$$\therefore \frac{\lambda_+^0}{\Lambda_0} = \frac{u_+}{u_+ + u_-} = t_+$$

$$\frac{\lambda_-^0}{\Lambda_0} = \frac{u_-}{u_+ + u_-} = t_-$$

$$\text{or } t_{\pm} = \frac{\lambda_{\pm}^0}{\Lambda_0} \dots \dots \dots (3)$$

t_- عدد الأنيونات المهاجرة.

t_+ هي عدد الكاتيونات المهاجرة.

مثال: وجد ان قيمة Λ_0 كلوريد البوتاسيوم عند 25°C هي $0.047908 \text{ ohm}^{-1}\text{m}^2 \text{ mol}^{-1}$

بينما t^+ لأيون البوتاسيوم هي 0.491

ولايون الكلورايد 0.509 cl^- جد التوصيل المكافئ عند التخفيف اللانهائي للكاتيون و الانيون في المحلول

$$? = \lambda_+^0, \lambda_-^0$$

$$\frac{\lambda_+}{\Lambda_0} = t_+, \quad t_- = \frac{\lambda_-}{\Lambda_0}$$

$$\lambda_+^0 = \Lambda^0 \times t_+ = 0.491 \times 0.014908 = 0.00735 \text{ ohm}^{-1} \text{ m}^2 \text{ mol}^{-1}$$

$$\lambda_-^0 = \Lambda^0 \times t_- = 0.509 \times 0.014908 = 0.00735 \text{ ohm}^{-1} \text{ m}^2 \text{ mol}^{-1}$$

وجد كولراوش الناقلية المكافئة لكل الأيونات الموجبة والسالبة ووضعها في جدول، عندها أصبح بالإمكان إيجاد الناقلية المكافئة للالكتروليت عند التخفيف اللانهائي Λ_0 لكل من الالكتروليتات القوية والضعيفة.

الناقلية المكافئة لحمض الخل:

من الامثلة التطبيقية للناقلية المكافئة الايونية هي إيجاد الناقلية المكافئة Λ_0 لحمض الخل والذي لا يمكن إيجادها بالطريقة المباشرة حين قام بحسابها بالطريقة التالية:

$$\begin{aligned}\Lambda_{0(CH_3COOH)} &= \lambda_{(H)^+}^0 + \lambda_{(CH_3COO^-)}^0 \\ &= 0.034982 + 0.004090 \\ &= 0.039072 \text{ ohm}^{-1} \text{ m}^2\end{aligned}$$

أحسب الناقلية المكافئة لحمض الخل عند التخفيف اللانهائي ودرجة حرارة 25°C وبامتداد المنحني أعطى القيم الآتية:

$$\Lambda_0(HCl) = 0.042616 \text{ ohm}^{-1} \text{ m}^2 \text{ mol}^{-1}, \Lambda_0(CH_3COONa) = 0.0091 \text{ ohm}^{-1} \text{ m}^2 \text{ mol}^{-1}$$

$$\text{And } \Lambda_0(NaCl) = 0.01265 \text{ ohm}^{-1} \text{ m}^2 \text{ mol}^{-1}$$

الحل:

$$\begin{aligned}\Lambda_{0(CH_3COOH)} &= \Lambda_{0(HCl)} + \Lambda_{0(CH_3COONa)} - \Lambda_{0(NaCl)} \\ \Lambda_{0(CH_3COOH)} &= 0.042616 + 0.0091 - 0.1265 \\ &= 0.03907 \text{ ohm}^{-1} \text{ m}^2 \text{ mol}^{-1}\end{aligned}$$

الحركة الأيونية (Ionic Mobilities):

ان سرعة أي ايون تحت فرق جهد قدره (1V/m) يسمى بالحركة الأيونية وتكون وحدة السرعة الحركية هي:

$$\text{m}^2 \text{ s}^{-1} \cdot \text{v}^{-1}$$

$$\Lambda_0 = \lambda_+^0 + \lambda_-^0$$

من خلال قانون أوم للتيار المار خلال الالكتروليت فإن خلال كل ثانية فان المقدار 1 كولوم سوف يمر خلال الخلية.

$$\lambda_+^0 + \lambda_-^0 = \frac{C}{10^{-3}}$$

إذا خلال كل ثانية ينتقل مكافئ غرامي واحد من الايونات والكاتيونات خلال المحلول الالكتروليتي.

$$\text{مكافئ غرامي واحد} \left(u_+ + v - \frac{C}{10^{-3}} \right) \text{ أي أن}$$

وكل مكافئ غرامي من أي أيون يحمل قيمة مقدارها 96.500 كولوم بمعنى ان فردي الواحد.

$$(u_+ + u_-) \frac{C}{10^{-3}} = F$$

و احد كولوم.

$$\left[(\lambda_+^0 + \lambda_-^0) \frac{C}{10^{-3}} \right] \text{ وان كمية الكهرباء المارة خلال الخلية تكون}$$

ولهذا فإن

$$F(u_+ + u_-) \frac{C}{10^{-3}} = (\lambda_+^0 + \lambda_-^0) \frac{C}{10^{-3}}$$

$$F(u_+ + u_-) = (\lambda_+^0 + \lambda_-^0)$$

$$\text{or } Fu_+ = \lambda_+^0 \text{ and } Fu_- = \lambda_-^0$$

ومنه يمكن إيجاد الحركة الأيونية للانيونات والكاتيونات

$$u_+ = \frac{\lambda_+^0}{F} \text{ and } u_- = \frac{\lambda_-^0}{F}$$

وان وحدة الحركة الأيونية هي $m^2 s^{-1} v^{-1}$

الحركة الأيونية

$$H^+ = 36.302 \times 10^{-3} m^2 s^{-1} v^{-1}$$

$$OH^- = 20.500 \times 10^{-3} m^2 s^{-1} v^{-1}$$

وهما يحتلان اعلى سرعة أيونية من الأيونات لهذا تكون الناقلية المكافئة الأيونية لهما عالي جداً.

تطبيقات قياسات الناقلية:

من أهم التطبيقات المهمة لقياسات الناقلية مايلي:

1- إيجاد ذوبانية الأملاح شحيحة الذوبانية:

من الصعب جداً تعيين ذوبانية أملاح شحيحة الذوبان في المحاليل بالطرق الكيمياءوية، ولكن يمكن قياس معامل

الناقلية للمحاليل المشبعة لمثل هذه الأملاح والوسائل المناسبة لحساب ذوبانيتها هي:

يأخذ محلول مشبع من كلوريد الفضة وكبريتات الباريوم (ملح شحيح الذوبان). في ماء معلوم التوصيل النوعي له (L_H) ثم بعد ذلك نقيس معامل التوصيل للمحلول المشبع (L_t) هذه القيمة تشمل التوصيل النوعي للماء المعلوم التوصيل والملح معاً، إذا قيمة التوصيل النوعي للملح هو:

$$L_{S(salt)} = (L_t - L_{H_2O}) \dots \dots \dots (1)$$

$L_S(salt)$ يمكن قياس معامل التوصيل له بواسطة L_S بالمعادلة التالية:

$$\Lambda = \frac{10^{-3}}{s} L_{S(salt)} \dots \dots \dots (2)$$

حيث (S) هي الذوبانية (مكافئ/ لتر) للملح بينما المحلول المشبع يكون مخفف جداً ولا يختلف كثيراً عن Λ_0 ولتأخذ حذت الاستبدال يمكن إيجاد (s) مثل

$$s = \frac{10^3}{\Lambda_0} L_{S(salt)} \dots \dots \dots (3)$$

$$\Lambda_0 = u_+ \lambda_+^0 + u_- \lambda_-^0$$

من معرفة التوصيل الأيوني لمكونات الأيونات المعطاة في الجدول ومن معرفة Λ_0 المعلومة يمكن إيجاد $L_{S(salt)}$ عملياً:

مثال: وجد ان التوصيل النوعي لمحلول مشبع من كلوريد الفضة هو

$$L_t \text{ at } 25^\circ\text{C} \text{ هو } 3.88 \times 10^{-4} \text{ أوم}^{-1} \text{ متر}^{-1} \text{ بينما الماء المستخدم لا ذابته كان } L_H$$

$$1.6 \times 10^{-4} \text{ أوم}^{-1} \text{ متر}^{-1} \text{ والتوصيل الأيوني } A_g^+ = 0.00619 \text{ أوم}^{-1} \text{ متر}^{-1}$$

$$\text{التوصيل الأيوني للكلور هو } 0.007638 \text{ أوم}^{-1} \text{ متر}^{-1}.$$

أحسب ذوبانية كلوريد الفضة في الماء بالغم/ لتر عند هذه الدرجة. الوزن المكافئ الغرامي

$$.143.42 \text{ } A_g Cl$$

الحل:

$$\begin{aligned} L_{S(AgCl)} &= L_t - L_{H(H_2O)} \\ &= 3.88 \times 10^{-4} - 106 \times 10^{-4} \text{ ohm}^{-1} \text{ m}^{-1} \\ &= 2.28 \times 10^{-4} \text{ ohm}^{-1} \text{ m}^{-1} \\ \Lambda_{0(AgCl)} &= u_+ \lambda_{Ag^+}^0 + u_- \lambda_{Cl^-}^0 \\ &= 1 \times 0.006192 + 1 \times 0.007638 \\ &= 0.01383 \text{ ohm}^{-1} \text{ m}^2 \text{ mol}^{-1} \end{aligned}$$

$$S = \frac{1000}{\Lambda_0} L_{S(AgCl)}$$

$$S = \frac{1000 \times 2.28 \times 10^4 \text{ ohm}^{-1} \text{ m}^{-1}}{0.013830 \text{ ohm}^{-1} \text{ m}^2 \text{ mol}}$$

$$S = 1.63 \times 10^{-5} \text{ m}^{-3} \text{ mol}^{-1}$$

الوزن المكافئ الغرامي لـ $AgCl$ هو 143.42

$$\therefore 1.65 \times 10^{-5} \times 143.74 = 2.36 \times 10^{-4} \text{ g/liter}$$

2- درجة تفكك الالكتروليت الضعيف:

لقد اقترح ارينوس ان درجة التفكك للمحلول الالكتروليتي الضعيف مثل CH_3COOH يمكن حسابه من الناقلية المكافئة Λ للالكتروليت ومن الناقلية المكافئة عند التخفيف اللانهائي Λ_0 طبقاً للمعادلة

$$\Lambda_0 = \lambda_+^0 + \lambda_-^0 \dots \dots (1)$$

يعتمد التوصيل الالكتروليتي على عدد الايونات الموجودة في المحلول وعلى حركته وطبقاً لذلك فإن عملية التخفيف تزيد من التفكك للالكتروليت الضعيف للايونات ولا تغير في حركته هذا هو مبدأ ارينوس ولنفرض ان $1gm$ مكافئ من الالكتروليت يتفكك ليعطي αg مكافئ لكل ايون في محلول عند تخفيف قدره (v) .

إذا فإن التوصيل يعطى بالعلاقة التالية

$$\Lambda_v = \alpha \lambda_+^0 + \alpha \lambda_-^0$$

$$\Lambda_v = \alpha (\lambda_+^0 + \lambda_-^0) \dots \dots (2)$$

حيث أن Λ_v هي نسبة التوصيل المكافئ المقاس عند التخفيف v بمعنى ان 1 غم مكافئ مذاب في (v) م³ لمحلول.

α = ترمز لدرجة التفكك للالكتروليت وبقسمة المعادلة (2) على المعادلة (1) نحصل على

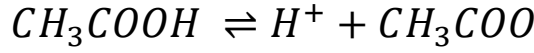
$$\frac{\Lambda_v}{\Lambda_0} = \alpha \frac{(\lambda_+^0 + \lambda_-^0)}{(\lambda_+^0 + \lambda_-^0)}$$

$$\frac{\Lambda_v}{\Lambda_0} = \alpha \dots \dots \dots (3)$$

ملاحظة: المعادلة (3) يمكن تطبيقها جيداً على الالكتروليت الضعيف ولا يمكن تطبيقها على الالكتروليت

القوي؟

لكون الألكتروليتات القوية تتفكك بشكل تام عند كل التخفيفات العملية. أي ان معدل التوصيل للالكتروليت القوي يعتمد على سرعة هجرة الأيونات وليس على درجة التفكك. الآن نفترض الالكتروليت الضعيف وليكن CH_3COOH يتفكك في الماء حسب المعادلة التالية



التركيز الابتدائي

التركيز بعد التفكك بمقدار $c\alpha$

لو كان تركيز الالكتروليت c (مول/ لتر) . ودرجة التفكك هي درجة التفكك هي α إذا تركيز الالكتروليت A^- هي αx و M^+ هي αc أما كمية المادة المارة المتفككة هي $c(1 - x)$ مول ومن تطبيق قانون فعل الكتلة فإن ثابت التفكك يمكن إيجاد هذه العلاقة:

$$K_\alpha = \frac{C_{M^+} C_{A^-}}{C_{MA}} = \frac{\alpha^2 c}{1 - \alpha} \dots \dots \dots (4)$$

وعند ثبوت درجة الحرارة فإن قيمة K_α هي ثابتة وعند تغير التركيز C فإن درجة التفكك α يجب ان تتغير حتى تجعل قيمة K_α ثابتة

إن المعادلة رقم (4) تبين تغير درجة التفكك مع التركيز التي يعبر عنها بقانون اوستفالد للتخفيف هذا القانون يطبق على الالكتروليتات الضعيفة مثل الأحماض العضوية والقواعد الضعيفة.

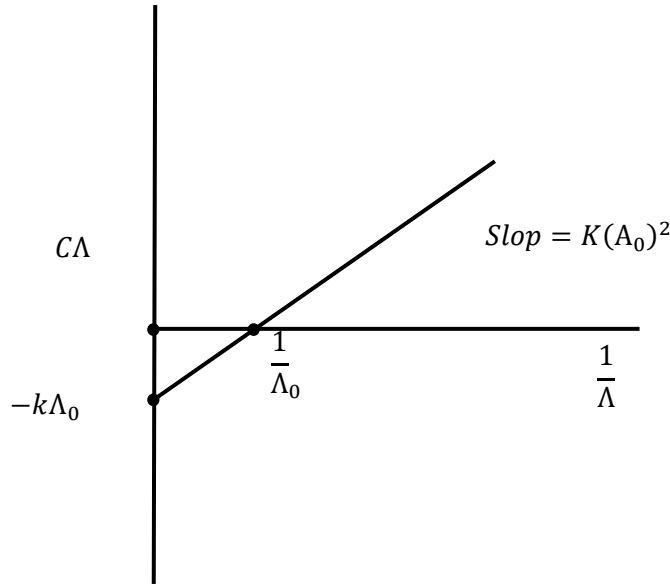
$$k = \frac{c \left(\frac{\Lambda}{\Lambda_0} \right)^2}{1 - \frac{\Lambda}{\Lambda_0}}$$

بإعادة ترتيب المعادلة نحصل

$$K = \frac{C \Lambda^2}{\Lambda_0 (\Lambda_0 - \Lambda)}$$

وإعادة ترتيب أخرى نحصل

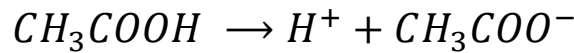
$$C\Lambda = K (\Lambda^0)^2 \left(\frac{1}{\Lambda}\right) - k\Lambda_0$$



مثال 1: وجد مكافئ التوصيل لمحلول حامض الخل تركيزه 1.288×10^{-3} هو 0.004815 أوم⁻¹ م² عند 25°C , والتوصيل المكافئ للمحلول عند التخفيف اللانهائي وجد 0.03906 أوم⁻¹ متر² احسب ثابت التفكك للحامض عند هذا التركيز
الحل:

$$C = 0.00128 \text{ مول/لتر}$$

يتفكك حامض الخليك تبعاً لهذه المعادلة



وثابت التفكك يعطى بهذه العلاقة

$$K_\alpha = \frac{C_{\text{H}^+} C_{\text{CH}_3\text{COO}^-}}{C_{\text{CH}_3\text{COOH}}}$$

نطبق قانون اوستفالد للتخفيف

$$K_\alpha = \frac{\alpha^2 c}{1 - \alpha}$$

$$\alpha = \frac{\Lambda_v}{\Lambda_0} = \frac{0.004815}{0.03906} = 0.1230$$

نطبق قانون اوستفالد

$$K_{\alpha} = \frac{(0.1232)^2(0.00178)}{1 - 0.1232} = 1.78 \times 10^{-5}$$

3- التسحيح أو المعايرة بواسطة قياس التوصيل:

يمكن استخدام قياس الناقلية لإيجاد نقطة النهاية للمعايرة وهذه الطريقة تتمثل بأخذ حجم معلوم من حامض في خلية التوصيل لها مقاسة ومعلومة ثم نضع محلول معيار قاعدي في السحاحة بعد إضافة كمية من السحاحة على الحامض ويقلب جيداً المحلول ثم تقاس قيمة المقاومة بعد كل إضافة من المحلول القاعدي ويرسم التوصيلة $L = \frac{1}{R}$ مقابل الحجم النازل من السحاحة نجد تغير التوصيلة الذي يمثل خط مستقيم. من المهم أخذ عدة نقاط قياسية من 5 إلى 8 قراءات لتغطية المنطقتين قبل وبعد نقطة التعادل ويرسم خط التعادل المتداخلين فان نقطة التلاقي بينهما هي نقطة التعادل وبأخذ محلول مخفف فإن الخط يكون غير مستقيم والمنحنيات تعتمد على طبيعة التسحيح كما مبين في هذه الحالات. (مثال عملي موجود في مطبوعة الاعمال التطبيقية للكيمياء الكهربائية).

السنة الدراسية: 2016/2017

المقياس: كيمياء كهربية

التخصص: ليسانس كيمياء



جامعة الشهيد حمة لخضر الوادي

كلية العلوم الدقيقة

قسم الكيمياء

سلسلة الاعمال الموجهة رقم 2: الناقلية في المحاليل الالكتروليئية

التمرين 01: في خلية جهاز قياس الناقلية الكهربائية تعطى مساحة أحد المسريين ($A=50 \text{ cm}^2$)، إذا كانت الناقلية النوعية للمحلول تساوي 10 أضعاف التوصيل الكهربائي في المحلول بهذه الخلية ما هو البعد L بين مسريي الخلية.

التمرين 02: تبلغ مقاومة محلول كلور الصوديوم (NaCl) $\rho=8 \text{ } \Omega \cdot \text{m}$

• ما هي ناقلية النوعية.

يوجد هذا المحلول في خلية توصيل أبعادها ($L=5 \text{ cm}$, $A=50 \text{ cm}^2$).

1. أحسب التوصيل الكهربائي لهذا المحلول.
2. أحسب مقاومة المحلول.
3. ماهي شدة التيار المارة بالمحلول اذا علمت أن فرق الكمون ($V=15.5 \text{ V}$).

التمرين 03: خلية تحتوي على محلول كلور البوتاسيوم، نوصل طرفيها بمولدا لتيار متناوب. نقيس الكمون المنتج فنجد قيمته ($V=13.7 \text{ v}$) ونقيس التيار فنجد قيمته ($i=89.3 \text{ mA}$).

1. احسب مقاومة المحلول في الخلية.
2. احسب التوصيل الكهربائي للمحلول.
3. إذا علمت أن الناقلية النوعية لهذا المحلول هي ($k=0.512 \text{ mS} \cdot \text{cm}^{-1}$) فاحسب قيمة ثابت الخلية .

التمرين 04: استخدمت خلية توصيل تم تعيين ثابتها (K) بواسطة محلول كلور البوتاسيوم تركيزه ($C_{\text{KCl}}=0.1\text{M}$) و مقاومته عند 25°C ($R_{\text{KCl}}=110.533 \text{ } \Omega$) و ناقلية عند هاته الدرجة ($k=0.012896 \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$)، لقياس ناقلية محلول حمض كلور الماء (HCl) ذي التركيز ($C_{\text{HCl}}=0.1\text{M}$) تم استخدام نفس الخلية فكانت مقاومته ($R_{\text{HCl}}=36.791 \text{ } \Omega$).

1. أحسب الناقلية النوعية لمحلول حمض كلور الماء؟
2. أحسب الناقلية المولية لمحلول حمض كلور الماء؟

التمرين 05: محلول الكتروليتي تركيزه ($C=0.1\text{M}$) و مقاومته ($R=50 \text{ } \Omega$) في خلية توصيل مساحة أقطاب التوصيل بها ($A=5 \text{ cm}^2$) و البعد بينهم ($L=1.8 \text{ cm}$).

1. أحسب الناقلية النوعية لمحلول حمض كلور الماء؟
2. أحسب الناقلية المولية لمحلول حمض كلور الماء؟

التمرين 06:

1. تبلغ مقاومة خلية توصيل تحتوي على ($C_{KCl}=0.1M$) من كلور البوتاسيوم (89.3 Ω)، فإذا كانت ناقلية نفس المحلول هي ($0.012896 S.cm^{-1}$)، فأحسب ثابت الخلية.
2. إذا كانت مقاومة نفس الخلية حينما تحتوي على محلول كلور الصوديوم ذي التركيز ($C_{NaCl}=0.2M$) هي (56.6Ω) فأحسب ناقليته النوعية و المولية.

التمرين 07:

إذا علمت أن قيم الناقلية المولية الحدية Λ° عند درجة $25^\circ C$ لكل من:

$$\Lambda^\circ_{(NaCl)} = 126.45 S.cm^2.mol^{-1}, \Lambda^\circ_{(CH_3COONa)} = 91.00 S.cm^2.mol^{-1}, \Lambda^\circ_{(HCl)} = 426.15 S.cm^2.mol^{-1}$$

فأحسب $\Lambda^\circ_{(CH_3COOH)}$ لحمض الخل.

التمرين 08:

إذا علمت أن قيم الناقلية المولية الحدية Λ° عند درجة $25^\circ C$ لكل من:

$$\Lambda^\circ_{(NaNO_3)} = 121.6 S.cm^2.mol^{-1}, \Lambda^\circ_{(Mg(NO_3)_2)} = 249.02 S.cm^2.mol^{-1}, \Lambda^\circ_{(NaOH)} = 249.2 S.cm^2.mol^{-1}$$

فأحسب $\Lambda^\circ_{(Mg(OH)_2)}$ لهيدروكسيد المغنيسيوم.

التمرين 09:

إذا علمت أن قيم الناقلية المولية الحدية Λ° عند درجة $25^\circ C$ لكل من:

$$\Lambda^\circ_{(NH_4Cl)} = 149.85 S.cm^2.mol^{-1}, \Lambda^\circ_{(BaCl_2)} = 279.9 S.cm^2.mol^{-1}, \Lambda^\circ_{(Ba(OH)_2)} = 525.4 S.cm^2.mol^{-1}$$

فأحسب $\Lambda^\circ_{(NH_4OH)}$.

التمرين 10:

الجدول التالي يوضح الناقلية المولية لبيوتات البوتاسيوم (KIO_3) بدلالة التركيز المولي، أحسب الناقلية المولية الحدية لبيوتات البوتاسيوم؟

$\Lambda (S.cm^2.mol^{-1})$	113.07	112.61	111.91	111.45	110.55	109.87	109.19	108.78
$C.10^5$	18.265	35.295	70.430	99.845	171.17	253.62	328.59	391.18

السنة الدراسية: 2016/2017

المقياس: كيمياء كهربية

التخصص: ليسانس كيمياء



جامعة الشهيد حمة لخضر الوادي

كلية العلوم الدقيقة

قسم الكيمياء

سلسلة الاعمال الموجهة رقم 3: قوانين الناقلية و الحركة الايونية

التمرين 01: اذا كانت الحركة الايونية لأيون في الكتروليت من نوع احادي- احادي هي $6.85 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ عند 25°C ، فأحسب الناقلية المولية لأيون عند نفس درجة الحرارة، علما أن $(F=96500\text{C})$.

التمرين 02: أحسب الحركة الايونية عند التخفيف اللانهائي لأيون الكبريتات إذا علمت أن $\lambda^0 = 160 \text{ S} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$.

التمرين 03: إذا كانت الناقلية المولية عند التخفيف اللانهائي لأيون Rb^+ هي $(\lambda^0 = 77.8 \text{ S} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{mol}^{-1})$ ، فأحسب سرعة الايون التي يتحرك بها نحو القطب إذا كان فرق الجهد (35 V) و المسافة الفاصلة بين الاقطاب هي (8 mm) .

التمرين 04: إذا علمت أن الحركة الايونية عند التخفيف اللانهائي (μ^0) عند 25°C ، هي

$$(\mu_{\text{H}^+}^0 = 3.62 \times 10^{-3} \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1})$$

و

$$(\mu_{\text{NO}_3^-}^0 = 7.4 \times 10^{-4} \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1})$$

أحسب الناقلية المولية (Λ^0) لحمض النتريك عند نفس درجة الحرارة.

التمرين 05: إذا كانت ناقلية حمض ضعيف تركيزه 0.031 mol/l هي $1.263 \cdot 10^{-3} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ ¹، فأحسب ثابت تأين الحمض، علما أن الناقلية المولية عند التخفيف اللانهائي هي $(380 \text{ S} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{mol}^{-1})$.

التمرين 06: في 25°C ، مقاومة خلية مملوأة بمحلول كلور البوتاسيوم (KCl) تركيزه (0.01 mol/l) هي (525Ω) ، مقاومة نفس الخلية حينما نملأها بمحلول الامونياك تركيزه (0.1 mol/l) هي (2181Ω) و ذلك في نفس درجة الحرارة.

1. أحسب درجة تأين الامونياك؟
2. أحسب ثابت انحلال الامونيك؟
3. أحسب تركيز الافراد الكيميائية التالية: NH_4^+ , OH^- , NH_3

تعطي الناقلية المولية الايونية الحدية:

$$(\lambda_{\text{NH}_4^+}^0 = 73.4 \text{ S} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{mol}^{-1})$$

$$(\lambda_{\text{OH}^-}^0 = 198.5 \text{ S} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{mol}^{-1})$$

الناقلية النوعية لكلور البوتاسيوم ذو التركيز (0.01mol/l) هي $(1.112 \cdot 10^{-3} \text{ S.cm}^{-1})$.

التمرين 07:

ماهي نسبة حمض النمل المتأينة في محلول تركيزه 10^{-3} M ، إذا علمت أن الناقلية النوعية للمحلول هي: $1.25 \cdot 10^{-2} \text{ S.m}^{-1}$ ؟

تعطى: $\Lambda^{\circ}(\text{S.m}^2.\text{mol}^{-1}) \cdot 10^{-4}$ ، لـ (NaCl) 126.42 و لـ (HCl) 426.04 و لـ (HCOONa) 64.38

التمرين 08:

ماهو الجداء الايوني للماء؟، إذا علمت أن الناقلية النوعية له هي: $5.49 \cdot 10^{-6} \text{ S.m}^{-1}$ ؟

تعطى: $\Lambda^{\circ}(\text{S.m}^2.\text{mol}^{-1}) \cdot 10^{-4}$ ، لـ (NaOH) 247.8 و لـ (HCl) 426.04 و لـ (NaCl) 126.42

التمرين 09:

نحضر محلول (S1) من الامونياك بإذابة $6 \cdot 10^{-5} \text{ mol}$ في لتر من الماء، ناقلية المحلول هي: $6.97 \cdot 10^{-4} \text{ S.m}^{-1}$

1. أذكر الافراد الكيميائية المتواجدة في المحلول (S1).
2. أوجد ناقلية المحلول (S1) بدلالة تركيز الافراد الكيميائية.
3. أحسب درجة التأيين؟
4. أحسب ثابت الحموضة للثنائية $\text{NH}_4^+/\text{NH}_3$.

نضيف للمحلول (S1) 10^{-5} mol من هيدروكسيد الصوديوم. أوجد ناقلية المحلول الناتج.

تعطى: $(\lambda^{\circ}_{OH^-} = 198.5 \times 10^4 \text{ S.m}^2.\text{mol}^{-1})$ ، $(\lambda^{\circ}_{Na^+} = 50 \times 10^4 \text{ S.m}^2.\text{mol}^{-1})$

$(\lambda^{\circ}_{NH_4^+} = 75 \times 10^4 \text{ S.m}^2.\text{mol}^{-1})$

السنة الدراسية: 2016/2015
المقياس: كيمياء كهربية
التخصص: ليسانس كيمياء



جامعة الشهيد حمة لخضر الوادي
كلية العلوم الدقيقة
قسم الكيمياء

سلسلة الاعمال الموجهة رقم 4: نظرية ارينوس، اعداد النقل.

التمرين 01:

يبلغ التغير في درجة تجمد محلول كلوريد الصوديوم NaCl تركيزه 0.1 mol.kg^{-1} مقدار $0.374 \text{ }^\circ\text{C}$ ، اذا علمت ان $k_f = 1.86 \text{ }^\circ\text{C.kg.mol}^{-1}$ فأحسب:

1. معامل فانت هوف (i).
2. درجة التأيين (α).

قارن درجة التأيين الناتجة مع المحسوبة بواسطة الناقلية المولية، علما ان الناقلية المولية و الناقلية المولية الحديدية لمحلول كلوريد الصوديوم هما على التوالي:

$$126.45 \text{ S.cm}^2.\text{mol}^{-1} \text{ و } 106.7 \text{ S.cm}^2.\text{mol}^{-1}$$

التمرين 02:

محلول مائي من حمض الخل تركيزه 0.1 mol.kg^{-1} و متأين بنسبة 1.32% ، كم ستكون درجة تجمد هذا المحلول علما أن $k_f = 1.86 \text{ }^\circ\text{C.kg.mol}^{-1}$.

التمرين 03:

اذا كانت درجة تجمد محلول مائي لحمض ضعيف تركيزه 0.6 mol.kg^{-1} تساوي $-1.28 \text{ }^\circ\text{C}$ فأحسب:

1. معامل فانت هوف (i).
2. درجة التأيين (α).
3. ثابت التأيين (K).

$$\text{علما أن } k_f = 1.86 \text{ }^\circ\text{C.kg.mol}^{-1}$$

التمرين 04:

اذا كانت درجة تجمد الماء النقي 0°C و ثابت تأين حمض الخل ($K_a = 1.8.10^{-5}$) و $k_f = 1.86 \text{ }^\circ\text{C.kg.mol}^{-1}$ ، فكم ستكون درجة تجمد محلول مائي من حمض الخل تركيزه 0.01 mol.kg^{-1} .

التمرين 05:

إذا كان الاس الهيدروجيني لحمض البنزين الذي تركيزه 0.01M هو 3.1 ، فأحسب درجة و ثابت تأين الحمض عند هذا التركيز.

التمرين 06:

إذا علمت أن النسبة بين سرعتي ايون الفضة و النترات هي 0.916 فأحسب اعداد النقل لهما.

التمرين 07:

$$\Lambda_{LiCl}^0 = 115 \text{ S. cm}^2 \cdot \text{mol}^{-1} \text{ و } \Lambda_{HI}^0$$

$$\Lambda_{LiI}^0 = 117 \text{ S. cm}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$$

و $\lambda_{H^+}^0 = 350 \text{ S. cm}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$ و أن عدد النقل لأيون الليثيوم في محلول LiCl هو 0.34.

التمرين 08:

إذا كانت الناقلية المولية الحدية لمحلول KCl هي 149.85 و لـ NaNO_3 هي 121.59 . و أن اعداد النقل لـ K^+ و Na^+ هي على التوالي 0.49 ، 0.41 ، احسب الناقلية المولية الحدية لـ KNO_3 و NaCl .

التمرين 09:

ذا كانت الناقلية المولية الحدية لمحلول كبريتات الصوديوم NaSO_4 هي $260.2 \text{ S. cm}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$ ، و عدد الانتقال لأيون الصوديوم هو 0.385 ، أحسب الناقلية المولية الايونية الحدية لكل من Na^+ و SO_4^{2-} .

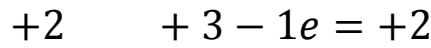
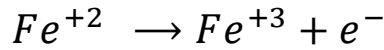
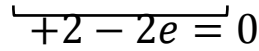
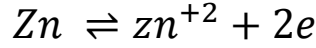
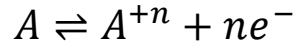
التمرين 10:

إذا علمت ان الناقلية المولية لمحلول حمض AgNO_3 ذو تركيز 0.2M هي 128.7 $\text{S. cm}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$ و أن ايونات الفضة تساهم بنقل 47.7% من التيار الذي ينقله الالكتروليت.

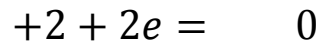
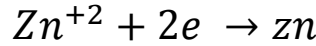
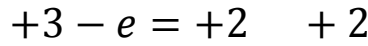
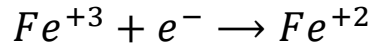
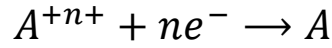
احسب الناقلية المولية الايونية للأيونين Ag^+ / NO_3^- و حركتهم الايونية.

الفصل الرابع: الخلايا

الأكسدة هي عملية فقدان للإلكترونات من قبل الذرات أو الجزيئات أو الأيونات ينتج عنها زيادة في الشحنة الموجبة أو نقصان في الشحنة السالبة. النوع الذي يفقد الإلكترونات يدعى المرجع.



الارجاع هي عملية اكتساب للإلكترونات من قبل الذرات أو الجزيئات أو الأيونات ينتج عنها نقصان في الشحنة الموجبة أو زيادة في الشحنة السالبة. النوع الذي يكتسب الإلكترونات يدعى المؤكسد.



وبتعريف أدق يمكن وصف عملية الأكسدة بالنسبة لعنصر (أو لجزيء) بأنها زيادة في عدد أكسدة لهذا العنصر، في حين أن الإرجاع هو النقصان في عدد الأكسدة.

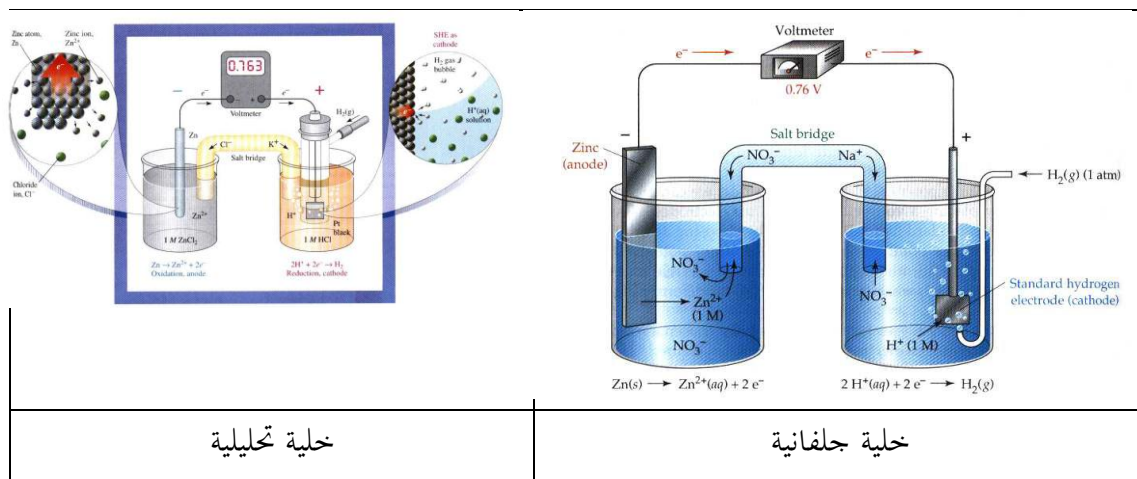
معادلة الأكسدة الإرجاعية : الأكسدة الإرجاعية عبارة عن تبادل إلكترونات بين نوعين كيميائيين احدهم مؤكسد و الآخر مرجع.

المصعد (Anode) :

يعتبر القطب الكهربائي الذي تحدث عنده عملية التأكسد أي الذي يفقد إلكترونات ويكون داخل فيه التيار هو المصعد، إذ تعتمد قطبية المصعد على نوع الخلية المستخدمة فيها سواء كانت خلية جلفانية أو خلية تحليل كهربائي. حيث تكون قطبية خلية التحليل الكهربائية موجبة بينما في الخلية الجلفانية تكون قطبيته سالبة.

المهبط (*Cathode*) :

يعتبر القطب الكهربائي الذي يحدث عنده عملية الإختزال؛ أي الذي يكتسب إلكترونات، و يكون التيار الكهربائي خارجاً منه هو المهبط ، تعتمد قطبية المهبط على نوع الخلية المستخدمة فيها . إذ تكون قطبية المهبط في خلية التحليل الكهربائي سالبة حيث تحدث عملية الإختزال والذي يكون عبارة عن معدن نقي أو غاز هيدروجين من أيونات معدنية، بينما في الخلية الجلفانية تكون القطبية موجبة لتقوم بإكمال الدائرة الكهربائية حيث يمنح المصعد إلكترونات وتعود من الدائرة إلى الخلية عن طريق المهبط.



الفرق بين المصعد والمهبط

في الجدول الآتي مقارنة بين المصعد والمهبط من نواحٍ عدّة:

المهبط	المصعد	نوع التفاعل الذي يحدث
تفاعل ارجاع	تفاعل التأكسد	حركة الإلكترونات
يكتسب إلكترونات ولذلك يسمى بمستقبل الإلكترون (بالإنجليزية: <i>electron acceptor</i>)	يفقد الإلكترونات ولذلك يسمى بالمانح للإلكترون (بالإنجليزية: <i>electron donor</i>)	
تكون قطبيته سالبة	تكون قطبيته موجبة	في خلية التحليل الكهربائي
تكون قطبيته موجبة	تكون قطبيته سالبة	في الخلية الجلفانية
هو القطب الذي ينقل التيار من القطب السالب إلى القطب الموجب في البطارية	هو القطب الذي ينقل التيار من القطب الموجب إلى القطب السالب في البطارية	حركة التيار
يكون القطب الموجب في المهبط هو	تعتبر البطارية خلية جلفانية لذلك يكون	مثال : في البطارية

المهبط	الطرف السالب هو المصعد	
يكون الطرف السالب في كلا المثالين هو المهبط	يكون الطرف الموجب في كلا المثالين هو المصعد	مثال : في الديود (<i>diode's</i>) في الأنابيب المفرغ (<i>vacuum tube</i>)

الأقطاب المستخدمة في الكيمياء الكهربائية:

هنالك نوعين من الأقطاب :

أقطاب خاملة : هذه الأقطاب دورها فقط هو التوصيل الكهربائي دون المرور بأي تفاعل كيميائي مع مكونات المحلول الألكتروليتي، و تُصنع من أحد العناصر الخاملة مثل البلاتين أو الذهب أو الفضة وفي بعض الأحيان يتم استخدام الكربون .

أقطاب فعالة : تُصنع هذه الأقطاب من أحد العناصر الحرة مثل (*Zn, Cu,*) هذه الأقطاب تدخل في توازن كيميائي مع أيونات نفس العنصر الموجودة في المحلول الألكتروليتي، يعتمد جهد هذا القطب على تركيز أيوناته في ذلك المحلول.

من حيث المبدأ يمكن تصنيع الأقطاب من أي عنصر بشرط أن يُكون ذلك العنصر أيونات بسيطة في محلوله .. ولكن عند التطبيق فهنالك صعوبات كثيرة فمثلاً .. هنالك عناصر عالية الفعالية لا يمكن أن نصنع منها أقطاب بسبب حدوث التأثيرات الكيميائية على سطحها، كما إن هنالك بعض العناصر الصلبة يمتاز سطحها بأنه يكون غير متجانس عند تصنيع قطب منها مثل (*Fe, Al*) ولذلك عند استعمالها ستكون التفاعلات غير منتظمة على سطحها وبالتالي عدم الوصول إلى التوازن الكيميائي على سطحها.

لذا فهنالك أقطاب تكون شاسعة الاستعمال مثل قطب الكالوميل والقطب الزجاجي كلها تكون عبارة عن أقطاب خاملة وفعالة بنفس الوقت حيث هذه الأقطاب كلاً منها يدعى بنصف الخلية أو أنصاف الخلايا .

الأقطاب المعدنية مغمورة في محاليل تحتوي أيوناته:

الأقطاب أو أنصاف الخلايا: يتكون أبسط نصف خلية من قطب من معدن المغمور جزئياً في محلول يحتوي على أيوناته، ويعد كل من قطب الخارصين أو قطب النحاس من الأمثلة النموذجية التقليدية

لأنصاف الخلايا، حين يكون المعدن في حالة توازن عكسي مع كاتيوناته في المحلول، وليس من السهل دائماً الحصول عملياً على قيم متطابقة لجهود أقطاب هذا النوع من أنصاف الخلايا وذلك أما بسبب تغطية سطح قطب المعدن بطبقة من أوكسيده التي تتكون نتيجة تعرضه للجو مثل الألمنيوم أو بسبب فعاليته العالية في المحلول مثل المغنسيوم والصوديوم أو الكالسيوم، بصورة عامة تعتمد فعالية المعدن الصلب على:

1- درجة نقاوته.

2- الظروف الفيزيائية لطبقتة السطحية.

3- على نوعية استعماله في الخلايا الكهروكيميائية.

ويعد الزئبق أحد المعادن الجيدة والشائعة الاستعمال والخالي من المشاكل المذكورة آنفاً، وفي بعض الأحيان تستخدم معادن على شكل ملاغم وهي شائعة الاستعمال.

تصنف الأقطاب عادة إلى:

1- أقطاب المعدن - أيونات المعدن.

2- الأقطاب الملمعة.

3- الأقطاب الغازية: قطب الهيدروجين

4- الأقطاب المعدن - الملح شحيح الذوبان.

5- أقطاب المعدن - الأوكسيد الشحيح الذوبان.

6- الأقطاب اللاغازية - غير المعدنية

7- اقطاب التأكسد - الاختزال

أقطاب المعدن - أيونات المعدن:

تتكون أقطاب هذا النوع من أنصاف الخلايا من معدن بحالة نترات مع أيوناته في المحلول، تكتب نصف الخلية على شكل $Mn^{n+}(a)$ حيث a هي فاعلية المحلول ونقصد بالخط العمودي | اختلاف في الطور، ان تفاعل هذا النوع من الاقطاب هو:



وإن معادلة جهد القطب (معادلة نيرنست) هي

$$E_{M^{n+},M} = E_{M^{n+},M}^{\circ} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{M^{n+}}}{a_M} \dots\dots(1)$$

وبما أن فعالية المواد الصلبة النقية هي واحد ($a_M = 1$)

إذا تصبح المعادلة (1) بالشكل التالي:

$$E_{M^{n+},M} = E_{M^{n+},M}^{\circ} + \frac{RT}{nf} \ln a_{M^{n+}} \dots\dots\dots(2)$$

ملاحظة: يجب أن تكون جميع هذه الأقطاب عكوسة لأيوناتهما في المحلول وهذا يعني إمكانية

قياس جهد القطب من فاعلية الكاتيونات في المحلول.

مثال:

قطب الخارصين الذي يكون عكوساً لأيونات $Zn|ZnSO_4(a)$

يمكن حساب جهده في العلاقة التالية.

$$E_{Zn^{+2},zn} = E_{Zn^{+2},zn}^{\circ} + \frac{RT}{2f} \cdot \ln a_{Zn^{+2}}$$

حيث E° جهد القطب القياسي

من الأقطاب الشائعة لاستعمال هو قطب النحاس، وقطب الفضة وقطب القصدير وقطب

الحديد وغيرها. ولايصال التيار الكهربائي يربط معه معدن موصل مثل البلاطين أو الذهب الذي لا

يتفاعل مع عنصر القطب ولا مع أيوناته في المحلول.

الأقطاب المملغمة:

يكون أحياناً من الملائم استبدال المعدن النقي في أقطاب المعدن - أيونات المعدن. بمحلول

المعدن في الزئبق - أي القطب المملغم، للقطب المملغم فائدة هي التخلص من التأثيرات اللاتطابقية

بسبب الاستقطاب على سطح القطب، يساعد فرق الجهد العالي للهيدروجين على الزئبق في التخلص

من عملية الاستقطاب، ان الفلزات المملغمة أكثر فاعلية من الزئبق على الرغم من سلوكها هو سلوك

المعادن النقية نفسها، إن الفرق الوحيد هو أن فاعلية المعدن تقل نتيجة التخفيف بالزئبق.

يفضل عادة استعمال الأقطاب المملغمة؟ وذلك للأسباب الآتية:

1- سرعة الوصول إلى حالة الاتزان مقارنة بالأقطاب المعادن النقية.

2- عكوسة أكثر من الأقطاب الأخرى.

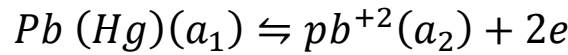
لماذا تملغم الأقطاب بالمعادن النقية؟

تكون بعض المعادن شديدة الفعالية في المحاليل المائية بحيث يتعذر استعمالها كأقطاب مباشرة، مثال عليها البوتاسيوم، والصوديوم، والكالسيوم بتحويل هذه الفلزات إلى مملغمتها تصبح فعاليتها مناسبة كفاية بحيث يمكن استخدامها في القياسات الكهروكيميائية، وحتى في المحاليل المائية.

على سبيل المثال نصف خلية ملغم الصوديوم $Na(Hg)(a_1)|Na^+(a_2)$

في حالة إشباع المملغم بالمعدن المذاب يصبح القطب مكافئاً لقطب المعدن الصلب لأن الجهد الكيميائي للمعدن في المحلول المشبع يساوي الجهد الكيميائي المذاب النقي.

من الأقطاب المملغمة الشائعة الاستعمال قطب الرصاص المملغم



ويكون جهد القطب المملغم E_a مساوياً إلى

$$E_a = E_{Pb^{+2},Pb}^{\circ} + \frac{RT}{2F} \ln \frac{a_{Pb^{+2}}}{a_{Pb}} \dots \dots \dots (1)$$

حيث أن $E_{Pb^{+2},Pb}^{\circ}$ هو جهد القياس لقطب الرصاص النقي

$a_{Pb^{+2}}$ هي فعالية أيونات الرصاص في المحلول و a_{Pb} هي فعالية فلز الرصاص في المملغم

ولاتساوي واحد، لهذا يمكن إعادة كتابة المعادلة (1) بالشكل التالي

$$E_a = \left[E_{Pb^{+2},Pb}^{\circ} - \frac{RT}{2F} \ln a_{Pb} \right] + \frac{RT}{2F} \ln a_{Pb^{+2}} \dots \dots \dots (2)$$

أي أن:

$$E_a = E_a^{\circ} + \frac{RT}{2f} \ln a_{Pb^{+2}} \dots \dots \dots (3)$$

حيث E_a هو الجهد القياسي للقطب المملغم، لتحويل E_a° إلى $E_{pb^{+2},pb}^\circ$ يجب قياس القوة الدافعة الكهروكيميائية للقطب المملغم، مقابل قطب الرصاص النقي وعندما يكون القطبان مغمورين جزئياً في محلول أيونات الرصاص بالتركيز نفسه.

أن جهد قطب الرصاص النقي هو:

$$E_{pb^{+2},pb}^\circ = E_{pb^{+2},pb}^\circ + \frac{RT}{2F} \ln a_{pb^{+2}} \dots \dots \dots (4)$$

وعليه يمكن قياس حساب جهد الخلية المملغم في المعادلة (3) لذلك فإن القوة الدافعة الكهروكيميائية للخلية E تساوي:

$$E = \left[E_a^\circ + \frac{RT}{2f} \ln a_{pb^{+2}} \right] - \left[E_{pb^{+2},pb}^\circ + \frac{RT}{2f} \ln a_{pb^{+2}} \right] 1$$

$$E = E_a^\circ - E_{pb^{+2},pb}^\circ$$

والآن يمكن حساب $E_{pb^{+2},pb}^\circ$ في حالة معرفة E_a° . E

وهكذا يمكن تحويل بيانات القوة الدافعة الكهروكيميائية المقاسة باستخدام القطب المملغم إلى بيانات قطب المعدن.

مثال: احسب جهد القطب القياسي للرصاص إذا علمت ان جهد القطب القياسي للقطب $Pb(Hg)|pb^{+2}$ هو -0.1207 فولت بدرجة 25° وأن قوة الدافعة الكهروكيميائية للخلية المتكونة من القطب المملغم، قطب الرصاص في محلول أيونات الرصاص هي $+0.0058$ فولت.

$$E = E_a^\circ - E_{pb^{+2},pb}^\circ \quad E = +0.0058$$

$$E_a^\circ = -0.1207$$

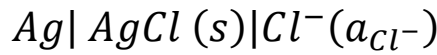
$$\therefore E_{pb^{+2},pb}^\circ = E_a^\circ - E \quad E_{pb^{+2},pb}^\circ = ?$$

$$= -0.1207 - 0.0058 =$$

أقطاب المعدن - الملح الشحيح الذوبان:

إن هذا النوع من أنصاف الخلايا مهم جداً في الكيمياء الكهربائية وتستعمل بكثرة في القياسات الكهروكيميائية، من الأقطاب الشائعة الاستعمال هو قطب الكالوميل وقطب الفضة - كلوريد الفضة وقطب الرصاص - كبريتات الرصاص وقطب الفضة - بروميد الفضة.

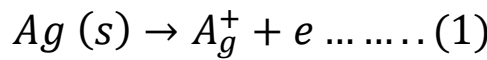
يتكون هذا النوع من الأقطاب من معدن متجانس مع أحد أملاحه الشحيحة الذوبان الذي بدوره يكون متجانس مع محلول يحتوي إلى انيون مشترك على سبيل المثال، تتكون نصف خلية قطب الفضة - كلوريد الفضة من سلك من الفضة المغطى بكلوريد الفضة المغمور جزئياً في محلول أيونات الكلوريد ويمكن كتابته على شكل



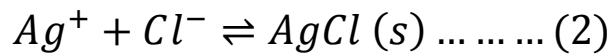
ويتكون قطب الرصاص - كبريتات الرصاص أما من الرصاص النقي أو من الرصاص المملغم بطبقة من كبريتات الرصاص المغمور جزئياً في محلول أيونات الكبريتات.

الخاصية المميزة لهذه الأقطاب هي كون هذه الأقطاب عكوسة للانيونات ولا تكون عكوسة لأيونات الفلز الموجود في الملح الشحيح الذوبان وتسمى الأقطاب الانيونية. مثلاً يكون قطب الفضة - كلوريد الفضة وقطب الكالوميل عكوساً لأيونات الكلوريد فقط في المحلول ويكون قطب الرصاص - كبريتات الرصاص عكوساً لأيونات الكبريتات فقط. ويكون قطب الفضة - بروميد الفضة عكوساً لأيونات البروميد فقط وهكذا.

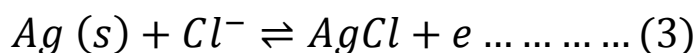
ميكانيكية عمل القطب: نفرض ان قطب الفضة مغمور جزئياً في محلول يحتوي على أيونات الكلوريد ومشبع بكلوريد الفضة ونفرض أيضاً عمل القطب مشابه لعمل قطب فلز - أيونات الفلز لذلك يذوب القطب مكوناً أيونات الفضة على سطح القطب حسب المعادلة التالية:



وبما أن المحلول مشبع بكلوريد الفضة لذا تسبب أيونات الفضة الناتجة إلى اختلال التوازن بين أيونات Ag^+ والكلورايد المكونين للمحلول الشحيح الذوبان ولغرض استعادة حالة التوازن تتحد أيونات الكلوريد مكونة راسب كلوريد الفضة وحسب المعادلة التالية:



ان تفاعل القطب يشمل جمع المعادلتين (1) و (2) ينتج



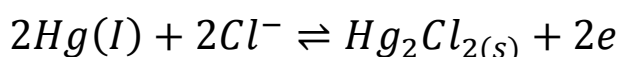
ويكون جهد القطب يساوي إلى

$$E_{AgCl,Ag^+,Cl^-} = E_{AgCl,Ag^+,Cl^-}^{\circ} + \frac{RT}{F} \ln \frac{1}{Cl^-} \dots \dots \dots (4)$$

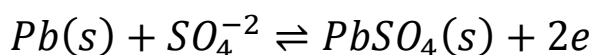
وبذلك يكون القطب عكوساً لأيونات الكلوريد في المحلول

وبنفس الطريقة على اشتقاق علاقات مماثلة لبقية أقطاب هذه المجموعة

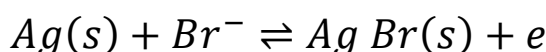
1- قطب الكالوميل



2- قطب الرصاص - كبريتات الرصاص

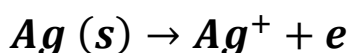


3- قطب الفضة - بروميد الفضة



مثال: أحسب $E_{AgCl,Ag}^{\circ}$ بدرجة حرارة 25° علماً أن الجهد القياسي لقطب الفضة

هو 0.07991 فولت وأن حاصل الإذابة لكلوريد الفضة هو $1.765 \times 10^{-10} \text{ mol}^2 \text{ dm}^{-6}$



$$E_{AgCl,Ag^+,Cl^-} = E_{Ag^+,Ag}^{\circ} + \frac{RT}{F} \ln a_{Ag^+} \dots \dots \dots (1)$$

حاصل الإذابة لكلوريد الفضة

$$k_{sp} = a_{Ag^+} a_{Cl^-}$$

$$a_{Ag^+} = \frac{k_{sp}}{a_{Cl^-}} =$$

$$\therefore E_{AgCl,Ag,Cl^-} = E_{Ag^+,Ag} + \frac{RT}{F} \ln k_{sp} - \frac{RT}{F} \ln a_{Cl^-} \dots (2)$$

$$= E_{AgCl,Ag,Cl^-}^{\circ} - \frac{RT}{F} \ln a_{Cl^-}$$

$$E_{AgCl,Ag,Cl^-}^{\circ} = E_{Ag^+,Ag}^{\circ} + \frac{RT}{F} \ln k_{sp} \text{ حيث أن}$$

$$= +0.07991 + 0.0391 + \log 1.765 \times 10^{-10}$$

$$\begin{aligned}
&= +0.7991 - (0.05916)(9.753) \\
&= +0.7991 - 0.5770 \\
&= +0.2221v
\end{aligned}$$

الأقطاب الغازية:

تتكون الأقطاب الغازية من فلز غير فعال مثل البلاتين أو الذهب مغمور جزئياً في محلول يحتوي على أيونات يكون الغاز عكوساً لها ويتماس مع سبيل فقاعات الغاز المار خلال المحلول وقرب سطح القطب الخامل.

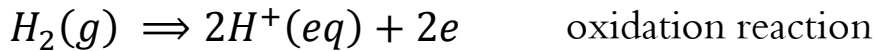
من الأقطاب الشائعة الاستعمال:

- 1- قطب الهيدروجين ويكون عكوساً لأيونات الهيدروجين.
- 2- قطب الكلورايد ويكون عكوساً لأيونات الكلورايد.
- 3- قطب الأوكسجين وتعتمد القوة الدافعة الكهربائية على فعالية أيونات الهيدروكسيل في المحلول

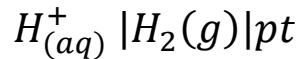
1- قطب الهيدروجين القياسي

فيكون قطب الهيدروجين القياسي من قطعة من البلاتين على هيئة صفيحة من البلاتين مكسوة بجسيمات البلاتين وتحاط بغاز الهيدروجين (تحت ضغط واحد جو) ومغمورة في محلول HCl ذو تركيز واحد وإن جهد الاختزال له قيمة تساوي الصفر.

تفاعلات الأكسدة والاختزال لقطب الهيدروجين



رمز القطب الهيدروجيني يكتب بالشكل التالي (Cell Representation) التعبير عن مكونات القطب أو الخلية على الورق).



معادلة نيرنست

$$E_{cell} = E_{cell}^{\circ} - \frac{RT}{F} \ln \frac{a_{H^+}}{a_{H_2}}$$

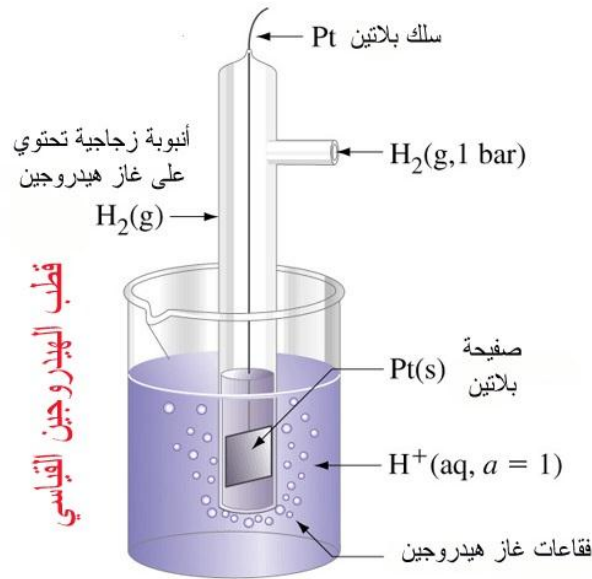
إن القوة الدافعة الكهربائية لقطب الهيدروجين القياسي يساوي صفر لذا تصبح هذه المعادلة

بالشكل التالي

$$E_{cell} = \frac{RT}{F} \ln \frac{a_{H^+}}{a_{H_2}} \quad \text{or} \quad \frac{RT}{F} \ln \frac{a_{H^+}}{a_{H_2}}$$

وعند إمرار غاز الهيدروجين بضغط واحد جو تصبح المعادلة

$$E_{cell} = \frac{RT}{F} \ln a_{H^+}$$

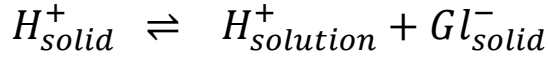


قطب الزجاج:

يستخدم قطب الزجاج لقياس pH المحاليل. ويتكون من غشاء زجاجي على هيئة انتفاخ زجاجي رقيق ولا يسمح الغشاء الزجاجي بنفاذ أيونات الهيدروجين من المحلول ولكن فرق التركيز بين أيونات الهيدروجين في المحلول الخارجي والمحلول الداخلي تؤدي إلى حدوث فرقاً في الجهد عبر الغشاء الزجاجي المتكون من خمسة أجزاء هي: محلول خارجي | طبقة جلاتين مائي | طبقة زجاجية جافة | طبقة جلاتين مائي | محلول داخلي.

يتكون جلاتين الزجاج المائي من حامض السليكا H_2SiO_4

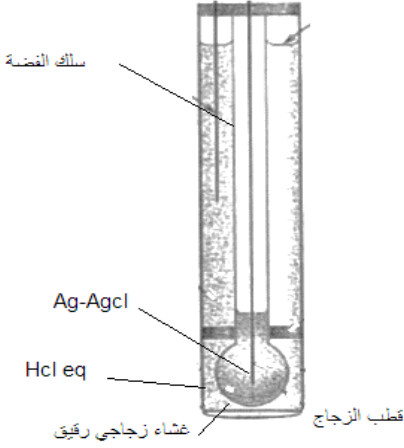
الذي يحدث به الاتزان التالي أثناء مرور التيار



Gl هي الحالة الزجاجية

معادلة نيرنست للخلية تكون

$$E_{cell} = E_{cell}^{\circ} - \frac{2.303}{nf} PH$$

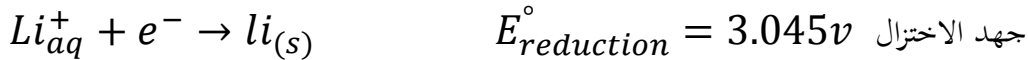
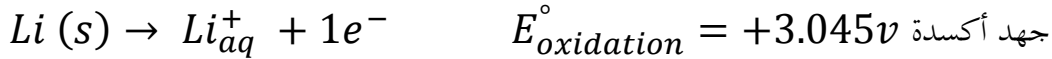


الخلايا الكهروكيميائية:

تنقسم الخلية الكهروكيميائية إلى خلايا التحليل الكهربائي (الخلايا الالكتروليتية) ومن الخلايا الكلفانية والتي تتكون من قطبين مغمورين في محلول اليكتروليتي، أي تتكون من نصفي خلية أحدهما يسمى الكاثود أو المهبط والذي تحدث عنده عملية الاختزال أما الثاني يسمى بالأنود المصعد الذي تحدث عنده عملية الأكسدة، أن الخلية الكلفانية تعتبر مصدراً للكهرباء، بينما خلية التحليل الالكتروليتي أو الكهربائي يزود فيها التيار من مصدر خارجي ويتغذى الكاثود بالإلكترونات التي تسحب من الأنود.

تعتمد هذه الخلايا على تفاعلات الأكسدة و الارجاع المعرفة في بداية هذا الفصل.

جهد ارجاع القطب يساوي جهد اكسده القطب إلا أنهما تختلفان في الإشارة:



ملاحظة:

أي عنصر في السلسلة الكهروكيميائية يستطيع إزاحة أي عنصر اسفل منه في السلسلة من محلوله لان المعدن الأكثر سالبية عنده القدرة على تكوين أيونات موجبة في المحلول.

مثال: أيونات النحاس والفضة $E_{cu}^{\circ} = 0.337v$. $E_{Ag}^{\circ} = 0.799v$

يستطيع النحاس تكوين أيونات النحاس داخل المحلول وإزاحة أيونات الفضة من المحلول وترسيبها على

هيئة معدن صلب $Ag(s)$

سؤال: إذا أعطيت جهدي ارجاع لعنصرين فأيهما يمثل الكاثود (المهبط) وأيهما يمثل الأنود (المصعد) عند وجودها في خلية جلفانية؟

ج: العنصر الذي جهده ارجاعه أكبر يمثل الكاثود (المهبط) العنصر الذي لديه جهده ارجاع اقل يمثل الأنود (المصعد).

أي أن:

Reduction potential $E_{cathod}^{\circ} > E_{anod}^{\circ}$ oxidation potential

تعريف الجهد: هو القدرة على اكتساب شحنة موجبة.

الخلايا الجلفانية:

هي الوسيلة التي يتم بها تحويل الطاقة الكيميائية إلى طاقة كهربائية نتيجة لحدوث تفاعلات كيميائية. او هو النظام الذي يمكن من خلاله الحصول على تيار كهربائي كنتيجة لبعض التغيرات والتفاعلات الكيميائية.

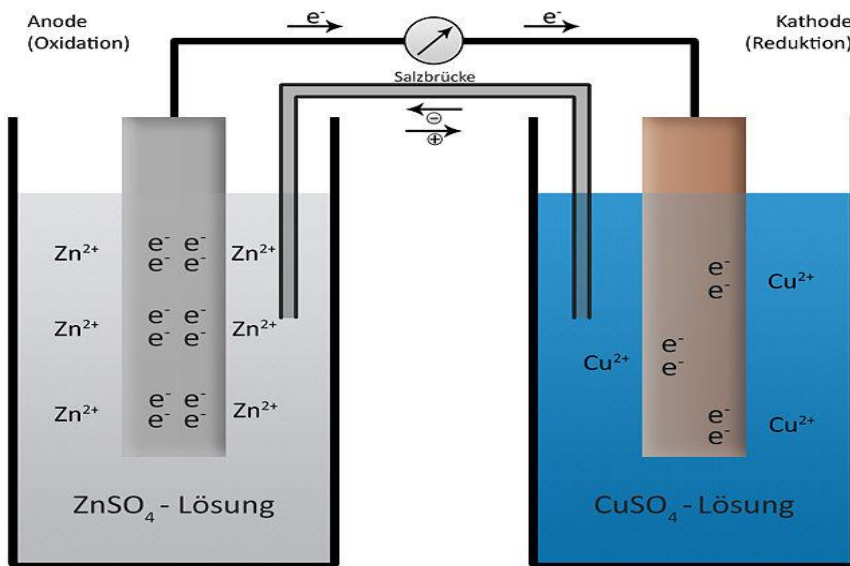
والخلية الجلفانية تتكون من قطبين (أحدهما سالب والآخر موجب) كل منهما على اتصال بمحلول يحتوي على أيونات القطب.

إن القوة الدافعة الكهربائية (e,m,f) Electro motive force لهذه الخلية، تتناسب طردياً مع شدة التفاعل الكيميائي الذي يتم بها، ويحتوي القطب السالب (المصعد Anode) في الخلية الجلفانية على عدد كبير من الإلكترونات على عدد أكثر من التي يحتويها القطب الموجب (الكاثود Cathode) وبناء على ذلك فإن التيار الكهربائي يسري في الدائرة الخارجية من القطب السالب إلى القطب الموجب. إن العملية التي تحدث عند القطب السالب هي عملية الأكسدة oxidation (فقدان الكاتيونات) أما العملية التي تحدث عند القطب الموجب فهي عملية الاختزال Redaction أو اكتساب الكاتيونات، والمجموع الجبري لكلا التفاعلين الحادثين أن القطب السالب والموجب سوف

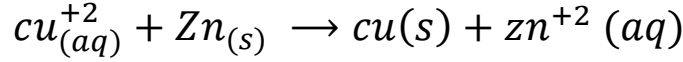
يعطي التفاعل الكلي تفاعل الخلية والمجموع الجبري لجهد القطبين سوف يعطي القوة الدافعة الكهربائية (جهد الخلية).

ومن الأمثلة على الخلايا الكلفانية هي خلية دانيال (Daniel cell) لقد سميت باسم العالم دانيال كونه هو أول من صمم خليته للاستفادة من التيار الكهربائي الناتج من التفاعل الكيميائي.

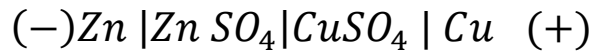
تتكون خلية دانيال من قطبين، قطب الخارصين (Zn) مغمور في محلول أيونات كبريتات الخارصين $ZnSO_4$ وقطب النحاس المغمور في كبريتات النحاس $CuSO_4$ ويوصل القطبان خارجياً عن طريق دائرة خارجية تتألف من موصل معدني (سلك كهربائي) متصل بفولت متر (V) أو أي جهاز لقياس شدة التيار وتسري الإلكترونات عبر هذا الموصل ويتصل بين محلولي القطبين بجهاز (مسامي) أو جسر ملحي يسمح فقط بتبادل الأيونات من المحلولين عند مرور التيار الكهربائي، ولا يسمح بالامتزاج الميكانيكي بينهم، ويمكن وضع المحلولين في وعائين منفصلين (Two beakers) ويسمى كل إناء بنصف الخلية (half cell)، وأحياناً يسمى بقطب الخلية (Cell electrode) ويسمى التفاعل الحاصل في نصف الخلية بتفاعل نصف الخلية Half-cell reaction وعند وصل الانائين بواسطة المحلول الجسري يوضع داخله محلول مشبع من محلول الكتروليتي مادة أيونية مثل $KCl.KNO_3$ اللذان لا يحدث لهما أي تغيير (تفاعلات) عند توصيل الخلية، وظيفة المحلول الجسري هو:



- 1- السماح بانتقال الإلكترونات، وبدونها لا يحدث تفاعلات الأكسدة و الارجاع.
- 2- تسمح بانتقال الأيونات من الاناء من اجل المحافظة على التعادل الكهربائي للمحاليل (أي تساوي عدد الشحنات الموجبة وعدد الشحنات السالبة داخل المحلول).
- 3- منع التماس المباشر بين المواد المتفاعلة والمواد الناتجة.



ويمكن كتابة الخلية على الشكل التالي



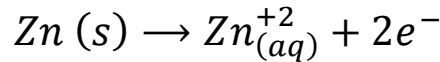
وعند وصل الأقطاب بسلك كهربائي يؤدي ذلك إلى تحرك الالكترونات من أحد القطبين إلى الآخر بقوة كهربائية تسمى القوة الدافعة الكهربائي ويرمز لها (ق.د.ك) (e.m.f) وهي تساوي الفرق في الجهد الكهربائي بين القطبين الذين يتم بينهما انتقال الالكترونات

أما ميكانيكية عمل الخلية

عند توصيل قطبي الخلية عن طريق دائرة خارجية (سلك + كلفانومتر) ونلاحظ مرور تيار كهربائي، مع حدوث التغيرات التالية:

- 1- نقص في وزن الخارصين.

عند قطب الخارصين ينتج الإلكترونات بسبب أكسدة (ذوبان) معدن الخارصين إلى أيوناته (أي تفقد ذرات الخارصين الكترونها متحولة إلى أيونات) حسب التفاعل التالي:



وبالتالي يزداد تركيز أيونات الخارصين في المحلول (Zn^{+2}) وهذا القطب هو الذي يدفع الالكترونات إلى الدائرة الخارجية لذلك سمي مصعداً (أنوداً Anode) ويوصف بأنه سالب لتوليد الإلكترونات عند الانود Anode فهي مشتقة من مقطع (ana) وتعني فوق و hodes تعني مسار أو طريق أي الطريق إلى الأعلى من المقطعين (ana -hodos) جاءت كلمة anode وترجمتها الطريق نحو الأعلى (أي المصعد) .

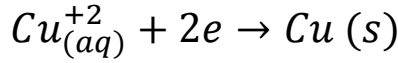
وقيمة جهد هذا القطب في السلسلة الكهروكيميائية أكثر سالبية من جهد قطب النحاس.

$$E_{zn}^{\circ} = -0.763v . E_{cu}^{\circ} = +0.337v$$

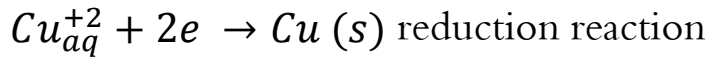
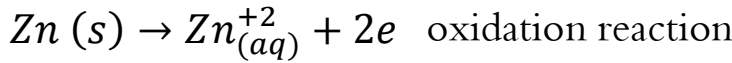
وينشأ لذلك فرق جهد يسمى فرق جهد الخارصين وبهذا تنتقل الإلكترونات المتولدة على هذا القطب عبر السلك الموصل وبالتالي تصل إلى القطب الآخر وهو النحاس. ويسمى هذا القطب مهبط كاثود cathode (الطريق نحو الأسفل).

تعريف الكاثود: تعني مهبط وهي مشتقة من الكلمة اليونانية Kata وتعني اسفل و hodos وتعني طريق أو المسار من المقطعين (kata- hodos) اشتقت كلمة cathode الطريق نحو الأسفل (المهبط) ويوصف بأنه قطب موجب.

2- زيادة وزن النحاس: عند وصول الإلكترونات إلى هذا القطب ستقوم باختزال أيونات النحاس المتصلة بالقطب الموجودة في محلول كبريتات النحاس حسب التفاعل التالي:



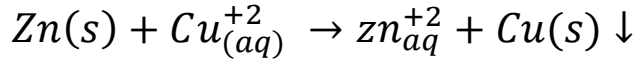
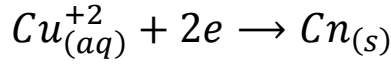
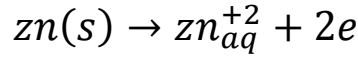
وبذلك تتحول الأيونات إلى ذرات النحاس التي تترسب على قطب النحاس مما ينتج عنه نقص في تركيز أيونات النحاس (Cu^{+}) في منطقة المهبط وزيادة في وزن قطب النحاس ويسمى هذا التفاعل بتفاعل قطب النحاس وينشأ فرق جهد يسمى جهد قطب النحاس وباستمرار التفاعلين



تتولد كمية وافرة من أيونات الخارصين Zn^{+2} عند المصعد مما يزيد من موجبية المحلول بينما تستهلك كمية مكافئة من أيونات النحاس عند المهبط مما يزيد من سالبية المحلول وما يحدث من زيادة في إيجابية أو سالبية المحلول يخالف مبدأ التعادل الكهربائي بين الأيونات أي ان عدد الأيونات الموجبة يجب ان تساوي عدد الأيونات السالبة وعندها يقوم الحاجز المسامي (الجسر الملحي) بالمحافظة على التعادل الكهربائي للمحاليل فتنتقل الكاتيونات cations الايونات الفائضة من أيونات Zu^{+2} من منطقة المصعد إلى منطقة المهبط وبالتالي تعوض النقص في أيونات Cu^{+2} في تلك المنطقة. ستنتقل الأيونات (anions) من منطقة المهبط إلى منطقة المصعد لتعادل الشحنات الفائضة zn^{+2} في تلك المنطقة (إذا كان حاجز مسامي).

أما إذا كان المحلول جسري (KCl) فإن أيونات cl^{-} تغادر إلى منطقة المصعد لتعادل المحلول (الأكثر إيجابية) وأيونات k^{+} تغادر إلى منطقة المهبط الأكثر سالبية لتعادل المحلول

التفاعل الكلي في خلية دانيال



ويستمر مرور التيار الكهربائي داخل خلية دانيال ويتوقف بحدوث احد الامرين:

1- ذوبان قطب الخارصين في محلول كبريتات الخارصين.

2- أو ترسيب كل أيونات النحاس من محلول كبريتات النحاس.

س: علل من الأهمية ألا تكون أيونات النحاس على صلة بقطب الخارصين (Zn)؟

إن حدوث ذلك يحصل بحدوث تفاعل الأكسدة والاختزال على سطح الخارصين وبالتالي لا

تندفق الإلكترونات في الدائرة الخارجية ويفقد الشغل على هيئة حرارة.

تمثيل الخلية :

يقصد بتمثيل الخلية أو بتمثيل القطب أي كيفية التعبير عن مكونات الخلية على الورق بشكل مختصر.

قواعد ترميز الخلايا الكهروكيميائية:

1- يوضع خط مائل بين طورين (|) ويدل على اتصاهما كالذي يوجد بين المعدن والمحلول

($Pt|Fe^{+2}, Fe^{+3}$) أو على السطح بين محلولين سائلين غير ممتزجين مثل محلول

$ZnSO_4$ يلامس محلول من $CuSO_4$

2- نستعمل الفاصلة (,) لتدل على وجود أيونات مختلفة أو جزيئات موجودة في نفس

الطور $Pt|Fe^{+2}, Fe^{+3}$.

3- يرمز للجسر الملحي الفاصلة بين نصفي الخلية أو أجزائها بالرمز (||) ويوضع عادة في

المحلول الجسري محلول حامل مثل KCl

4- نستخدم الأقواس لوصف الحالة الفيزيائية (L, s, g) والتركيز أو الضغط ($aq, 1M$)

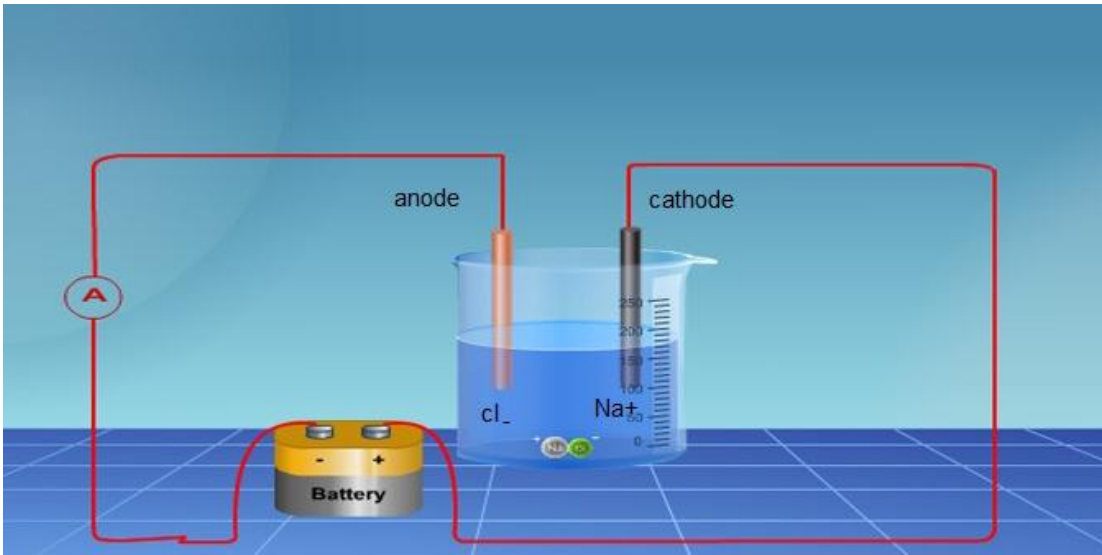
5- المنطقة على يسار المحلول الجسري تمثل المصعد أو الانود والتي تحدث فيها عملية الأكسدة

أما المنطقة على يمين المحلول الجسري تمثل المهبط أو الكاثود والذي تحدث عنده عملية

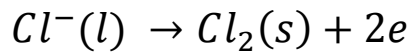
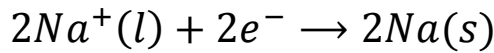
الاختزال.

الخلايا الالكتروليتية:

مثال عليها خلية التحليل الكهربائي - وهذه الخلايا تكون تفاعلاتها غير تلقائية ولكي تحدث تفاعلاتها فإنه لا بد من تزويد الخلية بمصدر خارجي للتيار الكهربائي، تتألف هذه الخلية عادة من قطبين حاملين (مثل البلاتين) وعادة يغمس قطب هذه الخلية في نفس المحلول وتحدث تفاعلات الأكسدة، والاختزال فيها للأيونات الموجودة في المحلول ويكتسب القطبان الحاملان المتشابهان في خلية التحليل الكهربائي شحنتهما من شحنة طرف البطارية فالقطب الموصل بالقطب السالب يكتسب شحنة سالبة ويصبح مهبطاً (كاثود) والقطب الموصل بالطرف الموجب يصبح ذا شحنة موجبة ويصبح مصعداً.



الهدف من خلية التحليل الكهربائي هو الحصول على عناصر نقية من محاليلها أو فلزاتها (الصوديوم، الكلور، الهيدروجين، المغنيسيوم، الألمنيوم).



س: أكتب الفروقات بين الخلية الكلفانية والخلية الالكتروليتية؟

قياس القوة الدافعة الكهربائية:

عند مرور التيار الكهربائي يعني مرور الكترولونات سالبة الشحنة في الدائرة الخارجية من الأنود إلى الكاثود نتيجة لهجرة الأيونات داخل المحلول ، والكاتيونات الموجبة تتجه نحو الكاثود (المهبط)

والانيونات السالبة الشحنة تتجه نحو الأنود (المصعد) وعند توصيل الخلية بجهاز الكلفانومتر، سوف نلاحظ انحراف ابرة الجلفانومتر دلالة على مرور التيار الكهربائي I من أحد الأقطاب إلى القطب الآخر، وإن مرور التيار الكهربائي في الدائرة يدل على وجود فرق جهد كهربائي بين القطبين، وبدون هذا الجهد لن يمر التيار الكهربائي أي أن فرق الجهد هو المسؤول على مرور التيار الكهربائي في الخلية من القطب ذو الجهد المرتفع إلى القطب ذو الجهد المنخفض هذا ما يسمى بالقوة الدافعة الكهربائية ويقاس بوحدات الفولت.

طرق تعيين جهد الخلية

1- الطريقة الفولتامترية.

هي استخدام جهاز الفولتامتر يربط بالخلية ويقاس جهد الخلية مباشرة ولا يفضل استخدام هذه الطريقة لسببين:

أ- سحب جزء من تيار الخلية وهذا يسبب حدوث تفاعلات كيميائية عند الأقطاب حيث يحدث تغير في تركيز الالكترونات عند الأقطاب لذا فإن الجهد المقاس يكون أقل من جهد الخلية الحقيقي.

ب- نتيجة لمرور التيار الكهربائي داخل الخلية فإن جزء من (e.m.f) سوف يستغل للتغلب على المقاومة الداخلية للخلية وبذلك يكون الجهد المقاس أقل من e.m.f للخلية.

2- الطريقة الجهدية Potentiometric Method

هذه الطريقة تعتمد أساساً على قاعد بوجونديف للتعويض وهذه الطريقة يتم توصيل الخلية القياسية (مثل خلية ونستون القياسية) والخلية المطلوب قياسها e.m.f (الخلية المجهولة) تربط على التوازي مع الخلية المستخدمة في الدائرة الخلية الجهدية وحساب جهد الخلية أو القوة الدافعة الكهربائية فإنه يستخدم قيم جهود الاختزال للعناصر في السلسلة الكهروكيميائية باستخدام المعادلة التالية

$$E_{cell}^{\circ} = E_{cathode}^{\circ} - E_{anode}^{\circ}$$

حيث E_{cell}° جهد الخلية القياسي.

$E_{cathode}^{\circ}$ جهد الارجاع القياسي لقطب الكاثود.

E_{anode}° جهد التأكسد القياسي لقطب الأنود.

ملاحظة:

جهد الارجاع للخلية هو نفسه جهد تأكسد الخلية مع عكس الإشارة.

ملاحظة:

جهد الخلية = جهد الارجاع لقطب الكاثود + جهد تأكسد قطب الأنود

$$E_{cell}^{\circ} = E_{cathode}^{\circ} + E_{anode}^{\circ}$$

جهد الخلية = جهد الارجاع لقطب الكاثود - جهد اختزال قطب الانود

$$E_{cell}^{\circ} = E_{cathode}^{\circ} - E_{anode}^{\circ}$$

وأحياناً تكتب

$$E_{cell}^{\circ} = E_R^{\circ} - E_L^{\circ}$$

الأيمن $R = right$, $L = Left$ وهو الأيسر

ملاحظة

إن قيمة $E.M.F$ في الخلايا الجلفانية دائماً موجبة

$E^{\circ} = +$ في حالة التفاعلات التلقائية

$E^{\circ} = -$ في حالة التفاعلات الغير تلقائية.

الجهد الكهربائي: هو القدرة على اكتساب شحنة موجبة.

سؤال: لديك جهود الاختزال القياسية التالية

$$E_{Zn}^{\circ} = -0.7628v . E_{Cd}^{\circ} = -0.4029v$$

أ- حدد أي القطبين هو الانود وأي القطبين هو الكاثود.

ب- أكتب تفاعل الأكسدة و الارجاع، التفاعل الكلي للخلية المؤلفة من القطبين اعلاه.

ت- احسب جهد الخلية القياسي E_{Cd}°

الحل: بمقارنة جهود الارجاع للقطبين فإن جهد ارجاع الكاديوم

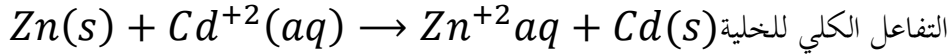
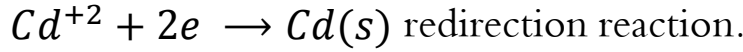
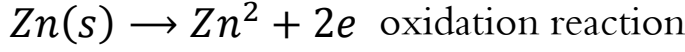
أ- أعلى من جهد ارجاع الخارصين.

$$E_{Cd}^{\circ} = -0.4029v > E_{Zn}^{\circ} = -0.7628v$$

Cathode = reduction anode= oxidation

لذا فإن الكاديوم يحدث عنده الارجاع أما في الخارصين فيحدث عنده الأكسدة

ب-



$$\begin{aligned} \text{ث- } E_{cell}^{\circ} &= E_{cathode}^{\circ} - E_{anode}^{\circ} \quad \text{جهد الخلية القياسي} \\ &= -0.4029 - (-0.7620) = 0.3599v \end{aligned}$$

ملاحظة:

القياسي يعني التركيز $1M$ ودرجة الحرارة 25° وفي حالة الغازات الضغط يكون $1atm$ هذه هي الظروف القياسية اما في حالة كون الظروف غير قياسية فإننا نطبق معادلة نيرنست

$$E_{cell} = E_{cell}^{\circ} - \frac{Rt}{zf} \ln Q$$

حيث $R = 8.314J/molK$ ثابت الغاز ويساوي

$t =$ درجة الحرارة المطلقة $(25^{\circ}C + 273K)$

$Z =$ عدد المولات الالكترونات المشاركة في التفاعل الكلي أو تفاعل القطب.

$f =$ ثابت فردي ويساوي $96500C$

$Q =$ حاصر ضرب تراكيز النواتج/ حاصل ضرب تراكيز المواد المتفاعلة

العلاقة بين الجهد والتركيز في معادلة نيرنست

أن الجهد لا يعتمد فقط على أنواع الأقطاب بل يعتمد على:

1- درجة الحرارة.

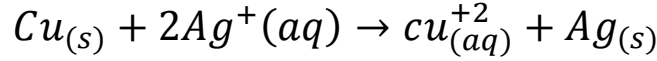
2- فعالية المحاليل المستخدمة (تركيزها).

معادلة نيرنست عام 1819م

$$E = E^{\circ} - \frac{0.059}{z} \log Q$$

مثال:

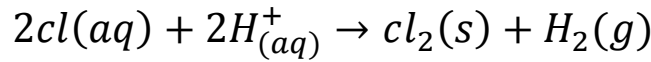
للمعادلة التالية وضع كيف يتم حساب Q



الحل: لا تحسب فعالية المواد الصلبة والنقية لأنها تساوي (1) واحد لذا فإن Q

$$Q = \frac{acu^{+2}}{(a.Ag^{+})^2}$$

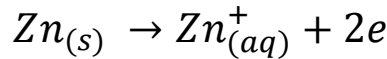
مثال: للغازات



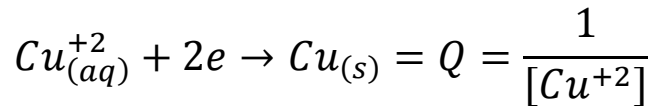
$$Q = \frac{aCl_2 aH_2}{(aCl^{-})^2 (aH^{+})^2} \text{ or } \frac{P_{Cl_2} P_{H_2}}{(aCl^{-})^2 (aH^{+})^2}$$

ملاحظة:

يمكن استخدام التراكيز بالمولارية بدل الفعالية (M= mol/L) ونرمز لها بالرمز []



$$Q = \frac{[zn^{+2}]}{[zn_{(s)}]} = \frac{[zn^{+2}]}{1} = [zn^{+2}]$$



ملاحظة

عند حل المسائل التي تعتمد على معادلة نيرنست (عند درجة حرارة $25c^{\circ}$) فإننا نستخدم المعادلات

التالية:

$$E = E^{\circ} - \frac{RT}{2F} \ln Q \text{ or } E = E^{\circ} - \frac{0.0592}{z} \log Q$$

تطبيقات حسابية لمعادلة نيرنست

1- لقياس جهد القطب.

2- لقياس جهد الخلية.

ملاحظة:

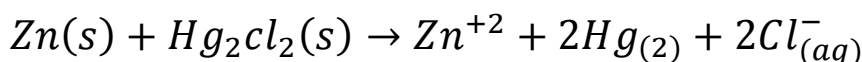
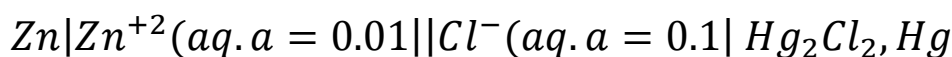
عند الظروف القياسية $\ln Q = 0$ وبالتالي $\frac{RT}{2F} \ln Q = 0$ وهذا يعني $E_{cell} = E^\circ$ اي ان جهد الخلية يساوي جهدها القياسي وعليه فإن $E = E^\circ$

أما إذا كانت الظروف غير قياسية $\ln Q \neq 0$ لذا فإن معادلة نيرنست تصبح بالشكل التالي

$$E_{cell} = E^\circ_{cell} - \frac{RT}{ZF} \ln Q$$

مثال أحسب جهد الخلية التالي عند $25^\circ C$ علما ان جهد الخلية القياسي للخلية هو 1.0606

v



$$E_{cell} = E^\circ_{cell} - \frac{RT}{zf} \ln \frac{(aHg)^2 (aCl^-)^2 (aZn^{+2})}{(aHg_2Cl_2)(aZn)}$$

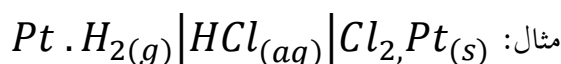
المواد الصلبة النقية تفاعلها يساوي = 1 لذا تصبح المعادلة بهذا الشكل:

$$E_{cell} = E^\circ_{cell} - \frac{RT}{zf} \ln (aCl^-)^2 (aZn^{+2})$$

$$E_{cell} = 1.0606 - \frac{2.303RT}{2F} \log (aCl^-)^2 (aZn^{+2})$$

$$= 1.0306 - \frac{0.0592}{2} \log (0.1)^2 (0.01)$$

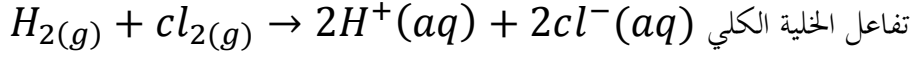
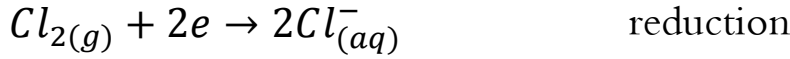
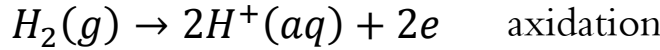
$$E_{cell} = 1.1488V$$



1- أكتب تفاعل الأكسدة والاختزال والتفاعل الكلي للخلية

2- أكتب معادلة حساب الخلية بدلال الفعالية (a) والضغط الجزئية P.

الحل:



$$E = E^\circ - \frac{0.0592}{2} \log \frac{(aH^+)^2 (aCl^-)^2}{(aH_2)(aCl^-)}$$

$$E = E^\circ - \frac{0.0592}{2} \log \frac{(aH^+)^2 (aCl^-)^2}{PH_2 PCl_2}$$

$$\therefore E = E^\circ - \frac{0.0592}{2} \log (aH^+)^2 (aH^-)^2$$

كيفية إيجاد معامل الفعالية:

يحسب من القانون التالي إذا كان الالكتروليت من نوع $M_{v+}X_{v-}$

$$(a_+)^{v+} (a_-)^{v-} = (v_+)^{v+} (v_-)^{v-} \left(\gamma_i \frac{mi}{mo} \right)^{v_+ + v_-}$$

حيث أن $\gamma_i =$ معامل الفعالية للالكتروليت، mi المولارية mo المولاريةالقياسية 1 mol / kg لذا تكون فعالية $(aCl^-)(aH^+)$ هكذا

$$(aH^+)(aCl^-) = \gamma^2 \mp \left(\frac{mi}{mo} \right)^2$$

أما فاعلية غاز H_2

السنة الدراسية: 2018/2019

المقياس: كيمياء كهربية

التخصص: ليسانس كيمياء



جامعة الشهيد حمة لخضر الوادي

كلية العلوم الدقيقة

قسم الكيمياء

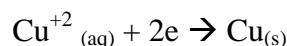
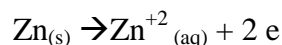
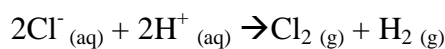
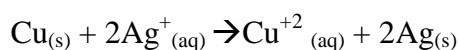
سلسلة الاعمال الموجهة رقم 5: تطبيقات علاقة نيرنست

التمرين 01:

حدد عدد الاكسدة للمركبات التالية: $K_2Cr_2O_7$, NH_4^+ , $S_2O_3^{2-}$, IO_3^- , H_2S , OF_2 , NaH_2PO_4 , Al_2O_3

التمرين 02:

لتكن التفاعلات:



ما هو ثابت التوازن اللحظي Q؟

التمرين 03: [تطبيق معادلة نيرنست لاجاد جهد قطب]

- أحسب جهد القطب التالي عند $25^\circ C$: $Zn | Zn^{+2} (a=0.1)$ ، علما أن $(E^\circ_{Zn} = -0.7628V)$.

التمرين 04: [تطبيق معادلة نيرنست لاجاد جهد الخلية]

- أحسب جهد الخلية التالية عند $25^\circ C$: $Zn | Zn^{+2} (a=0.01) || Cl^-$ ، علما أن $(E^\circ_{Zn} = -0.7628V)$ و $(E_{Hg_2Cl_2} = 0.2678V)$.

التمرين 05:

نضع قطب من النحاس في محلول نترات الفضة.

1. ماذا يحدث؟
2. أكتب المعادلات النصفية للأكسدة و الارجاع؟
3. ما هي قيمة z في المعادلات النصفية؟
4. استنتج المعادلة الكلية و قيمة z ؟

التمرين 06:

نفترض الخلية التالية عند 25°C : $\text{Pt}, \text{H}_2(\text{s}) \mid \text{HCl} \mid \text{Cl}_2, \text{Pt}(\text{s})$

1. أكتب تفاعل الاكسد و تفاعل الارجاع؟
2. أكتب التفاعل الكلي؟
3. أكتب معادلة نيرنست بدلالة الفاعلية و الضغوط الجزئية؟

التمرين 07:

نفترض الخلية التالية عند 25°C : $\text{Zn}(\text{s}) \mid \text{ZnCl}_2(\text{aq}) \mid \text{Cl}_2, \text{Pt}(\text{s})$

1. أكتب تفاعل الاكسد و تفاعل الارجاع؟
2. أكتب التفاعل الكلي؟
3. أكتب معادلة نيرنست بدلالة الفاعلية و الضغوط الجزئية؟

التمرين 08:

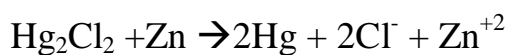
أحسب جهد الخلية المكونة من خلية مماثلة لخلية دانيال اذا كان تركيز الزنك 10^{-3} M و تركيز النحاس 1 M و درجة الحرارة 25°C ، علما أن الجهود القياسية للنحاس و الزنك هي 0.337 V و -0.7628 V على التوالي.

التمرين 09:

ما النسبة بين تركيزي النحاس و الزنك التي تكون عندها خلية دانيال قد اضمحلت، مع العلم ان درجة الحرارة 25°C .

التمرين 10:

أحسب ثابت التوازن للتفاعل التالي:



علما أن $(E^\circ_{\text{Zn}} = -0.7628 \text{ V})$ و $(E_{\text{Hg}_2\text{Cl}_2} = 0.2678 \text{ V})$.

السنة الدراسية: 2016/2017
المقياس: كيمياء كهربية
التخصص: ليسانس كيمياء



جامعة الشهيد حمة لخضر الوادي
كلية العلوم الدقيقة
قسم الكيمياء

الامتحان

أسئلة (3ن):

1. عرف الحركة الايونية، مع ذكر وحدتها؟
2. عرف أعداد الحمل، مع ذكر الوحدة؟
3. ما هي العلاقة بين الحركة الايونية و اعداد الحمل؟

التمرين الاول (3ن):

ما هو الجداء الايوني للماء؟، إذا علمت أن الناقلية النوعية له هي: $5.49 \cdot 10^{-6} \text{ S.m}^{-1}$ ؟
تعطى: $10^{-4} \text{ (S.m}^2\text{.mol}^{-1}\text{).} \Lambda^\circ$ ، لـ (NaOH) 247.8 و لـ (HCl) 426.04 و لـ (NaCl) 126.42

$$M_O = 16 \frac{g}{mol}, M_H = 1 \frac{g}{mol}, \rho_{H_2O} = 1000 \frac{g}{l}$$

التمرين الثاني (6ن):

في عملية تحليل كهربائي لمحلول يحتوي على ايونات النحاس (Cu^{2+}) و النيكل (Ni^{2+}) و الزنك (Zn^{2+}) وجد أن الكتلة المترسبة على المهبط هي (0.175 g)، تتكون هذه الطبقة من 72.8% من النحاس و 4.3% من النيكل، و 22.9% من الزنك.

1. أحسب كمية الكهرباء Q اللازمة للترسيب.
2. أحسب الزمن الذي استغرقته عملية الترسيب اذا كانت شدة التيار 5A.

المعطيات: $F = 96500 \text{ C}, M_{Cu} = 63.55 \frac{g}{mol}, M_{Ni} = 58.69 \frac{g}{mol}, M_{Zn} = 65.38 \frac{g}{mol}$

التمرين الثالث (8ن):

يمثل الجدول التالي الناقلية المكافئة لمحلول حمض الخل في درجة حرارة 25°C و بتركيز (C) مختلفة.

C(mol/l)	0	0.0004	0.0009	0.0025	0.01	0.04
Λ (S.m ² /mol)	0.03907	0.00739	0.005115	0.003165	0.001621	0.000819

1. بالاستعانة بالجدول أرسم المنحنى الذي يربط الناقلية المكافئة (Λ) بالتركيز (C).

2. حدد بيانيا الناقلية المكافئة عند التخفيف اللانهائي (∞).
3. من الجدول اعلاه ارسم منحنى يمكنك من خلاله الحصول على قيمة ثابت الحموضة (Ka).
4. احسب pH لـ (0.01 mol/l) من محلول حمض الخل.
5. احسب الناقلية المكافئة و pH لـ (0.1 mol/l) من محلول حمض الخل.

السنة الدراسية: 2016/2015
المقياس: كيمياء كهربية
التخصص: ليسانس كيمياء



جامعة الشهيد حمة لخضر الوادي
كلية العلوم الدقيقة
قسم الكيمياء

الاستدراك

أسئلة: [4 ن]

1. ما هي العلاقة بين التركيز C و الكمون E ؟
2. ما هي العلاقة بين درجة التأين α و الناقلية المولية؟

التمرين 01: [6 ن]

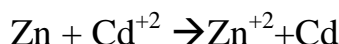
يبلغ التغير في درجة تجمد محلول كلوريد الصوديوم NaCl تركيزه 0.1 mol.kg^{-1} مقدار $0.347 \text{ }^\circ\text{C}$ ، اذا علمت ان $k_f = 1.86 \text{ }^\circ\text{C.kg.mol}^{-1}$ فأحسب:

3. معامل فانت هوف (i).
4. درجة التأين (α).

قارن درجة التأين الناتجة مع المحسوبة بواسطة الناقلية المولية، علما ان الناقلية المولية و الناقلية المولية الحديدية لمحلول كلوريد الصوديوم هما على التوالي: $106.7 \text{ S.cm}^2.\text{mol}^{-1}$ و $126.45 \text{ S.cm}^2.\text{mol}^{-1}$

التمرين 02: [10 ن]

لدينا التفاعل التالي و الذي يمثل خلية كهربائية مكونة من الزنك و الكاديوم:



1. ارسم مخططا للخلية؟ و حدد المصعد و المهبط و أكتب تفاعلاتهما؟
2. بين الشحنات على الاقطاب و اتجاه سريان الالكترونات؟
3. أحسب جهد الخلية القياسي علما أن الجهود الارجاع القياسية هي $E_{\text{Zn}}^0 = -0.76 \text{ V}$ و $E_{\text{Cd}}^0 = -0.40 \text{ V}$
4. أحسب ثابت التوازن K .
5. أحسب التغير في الطاقة الحرة القياسية؟

السنة الدراسية: 2017/2016
المقياس: كيمياء كهربائية
التخصص: ليسانس كيمياء



جامعة الشهيد حمة لخضر الوادي
كلية العلوم الدقيقة
قسم الكيمياء

الفرض الأول- النموذج-1-

اسم و لقب الطالب: الفوج:
التمرين الاول: ضع علامة على الاجابة الانسب.

خطأ	صح		
X		الكيمياء الكهربائية هي فرع من فروع الكيمياء الذي يختص بدراسة التفاعلات الكيميائية التي يصاحبها امتصاص أو انطلاق للحرارة .	1
X		الالكتروليات هي موصلات صلبة عادة ومرور التيار الكهربائي بها يتم عن طريق أزاحة الالكترونات داخل المادة.	2
X		الكربون عازل جيد للكهرباء.	3
X		عند الكاتود تتم عملية الأكسدة للأنيونات وتتعاقد وعند الأنود تتم عملية الاختزال للكاتيونات وتتعاقد.	4
	X	ينص القانون الاول لفاراداي على أن وزن المادة المترسبة او المتحررة على او من الاقطاب في عملية التحليل الكهربائي تتناسب طردا مع كمية الكهرباء المارة خلال المحلول الالكتروني.	5

التمرين الثاني: اختر الاجابات الصحيحة.

التحليل الكهربائي لمحلول كبريتات النحاس ينتج لنا:

- النحاس.
 الهيدروجين.
 الاكسجين.
 حمض الكبريت.
 هيدروكسيد النحاس الثنائي.

الوحدات التي تعبر عن الناقلية النوعية هي:

- $\Omega^{-1}.m^{-1}$
 $\Omega^{-1}.cm^{-1}$
 S.cm
 S/m
 $S.cm^2/mol$

التمرين الثالث:

تم تمرير كمية من الكهرباء في محلول كلوريد الحديد الثلاثي $FeCl_3$ لترسيب 0.112 g حديد .
أحسب شدة التيار المار في المحلول إذا علمت ان زمن مرور التيار 5 دقائق والكتلة الذرية للحديد 56.

السنة الدراسية: 2017/2016

المقياس: كيمياء كهربائية

التخصص: ليسانس كيمياء



جامعة الشهيد حمة لخضر الوادي

كلية العلوم الدقيقة

قسم الكيمياء

الفرض الأول-النموذج-2-

اسم و لقب الطالب:..... الفوج:.....

التمرين الاول: ضع علامة على الاجابة الانسب.

خطأ	صح	
X		1 اللاكتروليتات: وهي موصلات سائلة، مرور التيار الكهربائي بها يتم عن طريق حركة الايونات حرة الحركة كما في حالة محلول او مصهور مادة تتفكك ايونياً.
	X	2 الموصلات الالكترونية يتم انتقال التيار الكهربائي بها عن طريق أزاحة الالكترونات داخل المادة.
	X	3 بخار الماء في الهواء هو محلول.
X		4 المادة المذيبة هي التي تحدد درجة تركيز المحلول عند ثبوت كمية المادة المذابة و درجة الحرارة.
X		5 اللاكتروليتات: و هي المواد التي تتأين جزئياً في المذيب عند اذابتها.

التمرين الثاني: اختر الاجابات الصحيحة.

الوحدات التي تعبر عن المقاومة النوعية هي:

$\Omega^{-1} \cdot m^{-1}$

$\Omega^{-1} \cdot cm^{-1}$

$X \quad S^{-1} \cdot cm$

$X \quad \Omega \cdot m$

$S \cdot cm^2/mol$

تم امرار كمية كهرباء قدرها Q في خليتي تحليل كهربائي، حيث تم في الاولى ترسيب النحاس و في الثانية الفضة، تم وزن الراسبين فوجدنا:

 كتلة النحاس تساوي كتلة الفضة. كتلة النحاس اكبر من كتلة الفضة. كتلة النحاس اقل من كتلة الفضة. وزن الراسب متعلق بتكافؤ الفلز.

التمرين الثالث:

مررت كمية من الكهرباء مقدارها 193 كولوم في محلول نترات الفضة فترسب 0.216 g فضة. أوجد الكتلة المكافئة للفضة ثم أوجد كم فاراداي لازمة لترسيب 432 g فضة.

الحل:

الكتلة الغرامية المكافئة للفضة:

إذا كان 193 كولوم يرسب 0.216 غرام من الفضة فإن 96500 كولوم ترسب كتلة مكافئة غرامي من الفضة (meq)، و منه:

$$m_{eq} = \frac{0.216 \times 96500}{193} = 108 \text{ g}$$

السنة الدراسية: 2016/2017
المقياس: كيمياء كهربائية
التخصص: ليسانس كيمياء



جامعة الشهيد حمة لخضر الوادي
كلية العلوم الدقيقة
قسم الكيمياء

الفرض الأول-النموذج-3-

اسم و لقب الطالب:..... الفوج:.....

التمرين الاول: ضع علامة على الاجابة الانسب.

خطأ	صح	
X		1 الالكتروليتات عند مرور التيار الكهربائي بها لا يحدث لها اي تغير كيميائي.
X		2 الزئبق الكتروليت قوي.
	X	3 الكاتيونات هي جسيمات مادية متحركة في المانع (محلول او مصهور) تنقصها الكترولونات.
X	X	4 يعتبر الاسمنت المسلح محلول صلب.
X		5 الكولوم : هو كمية الكهرباء التي تنتج من امرار تيار كهربى شدته واحد امبير لمدة دقيقة واحدة

التمرين الثاني:

1. صنف السوائل التالية حسب توصيلها للتيار الكهربى :
بروميد البوتاسيوم ، الكلوروفورم ، الماء المقطر ، حمض الخليك ، حمض الهيدروكلوريك ، الكحول الإيثيلي ، الصودا الكاوية.

موصل للكهرباء (الكتروليت)	غير موصل (لاالكتروليت)
بروميد البوتاسيوم	الماء المقطر
حمض الخليك	الكحول الإيثيلي
حمض الهيدروكلوريك	الكلوروفورم
الصودا الكاوية	

2. ما هي اهم تطبيقات التحليل الكهربائي؟

- الطلاء الكهربائي.
- تنقية المعادن.
- انتاج و تصنيع بعض المواد الصناعية.

التمرين الثالث:

أوجد وزن كل من الذهب والكلور الناتجين من أمرار 10000 كولوم فى محلول مائى من كلوريد الذهب الثلاثى $AuCl_3$ علماً بأن التفاعلات التى تحدث عند الاقطاب هي:



(الكتلة المولية للذهب 196.98 والكتلة المولية للكلور 35.45)

كتلة الذهب:

$$n=Q/Z * F \rightarrow m=M * Q/Z * F \rightarrow m_{Au}=6.804 \text{ g}$$

كتلة الكلور:

$$m_{Cl_2}=3.673 \text{ g}$$

بنفس الطريقة

السنة الدراسية: 2016/2017
المقياس: كيمياء كهربية
التخصص: ليسانس كيمياء



جامعة الشهيد حمة لخضر الوادي
كلية العلوم الدقيقة
قسم الكيمياء

الفرض الثاني

التمرين 01:

تم امرار تيار ثابت خلال محلول مخفف من حمض الكبريتيك مغمور به قطب بلاتين لمدة ساعة واحدة (2 h) مما أدى الى تحرير (744 cm^3) من غازي الهيدروجين و الاوكسجين [في الظروف القياسية].

أحسب التيار اللزم لهذه العملية.

التمرين 02: في 25°C ، مقاومة خلية مملوأة بمحلول كلور البوتاسيوم (KCl) تركيزه (10 mol/m^3) هي (525Ω)، مقاومة نفس الخلية حينما نملأها بمحلول الامونياك تركيزه (10 mol/m^3) هي (4190Ω) و ذلك في نفس درجة الحرارة.

1. أحسب درجة تأين الامونياك؟
2. أحسب ثابت انحلال الامونياك؟
3. أحسب تركيز الافراد الكيميائية التالية: NH_4^+ , OH^- , NH_3

تعطي الناقلية المولية الايونية الحدية:

$$\left(\lambda_{\text{NH}_4^+}^0 = 73.4 \text{ S.cm}^2.\text{mol}^{-1} \right)$$

$$\left(\lambda_{\text{OH}^-}^0 = 198.5 \text{ S.cm}^2.\text{mol}^{-1} \right)$$

الناقلية النوعية لكلور البوتاسيوم ذو التركيز (0.01 mol/l) هي ($1.112 \cdot 10^{-3} \text{ S.cm}^{-1}$).

ص	الفهرس	
02	الفصل الاول: المحاليل و خواصها	1
13	الفصل الثاني: التوصيل الكهربائي و قوانين فارداي	2
18	سلسلة الاعمال الموجهة رقم 1: قوانين فارداي	3
20	الفصل الثالث: الناقلية في المحاليل الالكتروليتية	4
37	سلسلة الاعمال الموجهة رقم 2: الناقلية في المحاليل الالكتروليتية	5
39	سلسلة الاعمال الموجهة رقم 3: قوانين الناقلية و الحركة الايونية	6
41	سلسلة الاعمال الموجهة رقم 4: نظرية ارينوس، اعداد النقل	7
43	الفصل الرابع: الخلايا	8
68	سلسلة الاعمال الموجهة رقم 5: تطبيقات علاقة نيرنست	9
70	امتحانات سابقة	10
73	الاستدراك	11
74	فروض	12