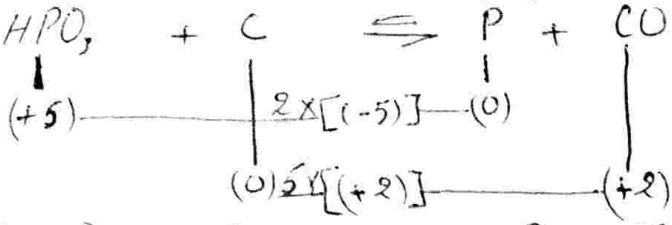
تابع حل أسئلة ورقة (02) (أكسدة، إرجاع)

حل التمرين الرابع:

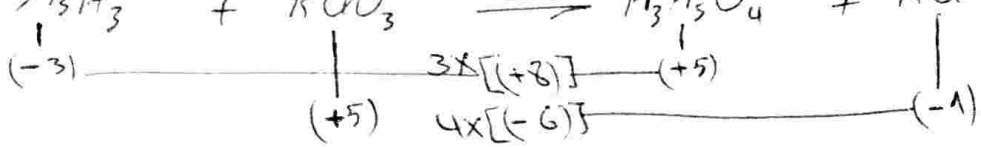
موازنة المعادلات بالطريقة التي تعتمد أكسدة، إرجاع

a) $HPO_3 + C \rightleftharpoons P + CO + H_2O$



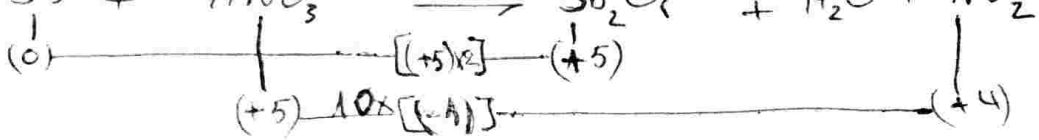
$2HPO_3 + 5C \rightleftharpoons 2P + 5CO + H_2O$

b) $AsH_3 + KClO_3 \rightleftharpoons H_3AsO_4 + KCl$



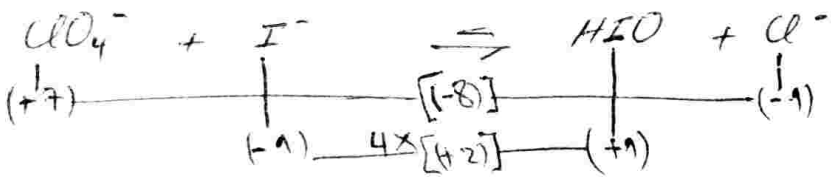
$3AsH_3 + 4KClO_3 \rightleftharpoons 3H_3AsO_4 + 4KCl$

c) $Sb + HNO_3 \rightleftharpoons Sb_2O_5 + H_2O + NO_2$



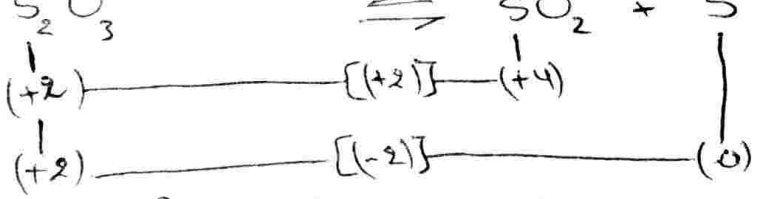
$2Sb + 1\ HNO_3 \rightleftharpoons Sb_2O_5 + 5H_2O + 10NO_2$

d) $ClO_4^- + I^- \rightleftharpoons HIO + Cl^-$



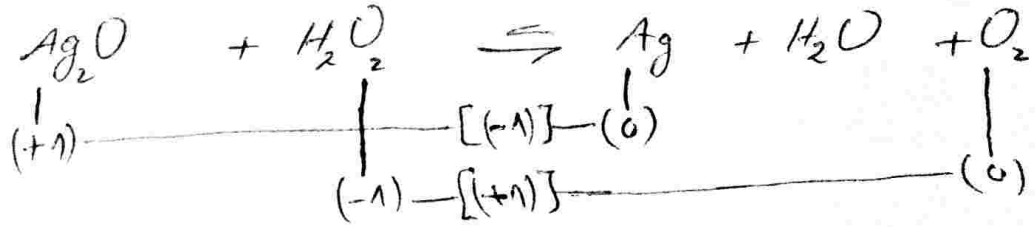
$ClO_4^- + 4I^- + 4H^+ \rightleftharpoons 4HIO + Cl^-$

e) $S_2O_3^{-2} \rightleftharpoons SO_2 + S$



$S_2O_3^{-2} + 2H^+ \rightleftharpoons SO_2 + S + H_2O$

f) $Ag_2O + H_2O_2 \rightleftharpoons Ag + H_2O + O_2$



$$Ag_2O + H_2O_2 \rightleftharpoons 2Ag + H_2O + O_2$$

g) $I^- + H_2O_2 \rightleftharpoons I_2 + H_2O$

$(-1) \longrightarrow (0)$: $2\times[(+1)]$; $(-1) \longrightarrow (-2)$: $[(+1)]\times 2$

$$2I^- + H_2O_2 + 2H^+ \rightleftharpoons I_2 + 2H_2O$$

h) $Sn + HNO_3 \rightleftharpoons SnO_2 + H_2O + NO_2$

$(0) \longrightarrow (+4)$: $[(+4)]$; $(+5) \longrightarrow (+4)$: $4\times[(-1)]$

$$Sn + 4HNO_3 \rightleftharpoons SnO_2 + 2H_2O + 4NO_2$$

حل التمرين الخامس:

حساب الكمون الابتدائي E°:

لدينا: $\Delta G = -nFE^\circ$ $\Rightarrow$ $E^\circ = \frac{-\Delta G}{nF}$: ومنه $F = 96500\ C$

(CuO/Cu_2O) *

$$2CuO + 4H^+ + 4e \rightleftharpoons Cu_2O + 2H_2O$$

$$E^\circ = \frac{(2\mu^\circ_{CuO} + 4\mu^\circ_{H^+} - \mu^\circ_{Cu_2O} - 2\mu^\circ_{H_2O})\times 10^3}{4F}$$

$$E^\circ = \frac{[2(-129,7) + 4(0) - (146) - 2(-237,1)]\times 10^3}{4\times 96500}$$

$$E^\circ(CuO/Cu_2O) = 0,178\ V$$

(IO_3^-/I^-) *

$$IO_3^- + 6H^+ + 6e^- \rightleftharpoons I^- + 3H_2O$$

$$E^\circ = \frac{(\mu^\circ_{IO_3^-} + 6\mu^\circ_{H^+} - \mu^\circ_{I^-} - 3\mu^\circ_{H_2O})\times 10^3}{6F}$$

$$E^\circ = \frac{[-143,2 + 6(0) - (-59,9) - 3(-237,1)]\times 10^3}{6\times 96500}$$

$$E^\circ(IO_3^-/I^-) = 1,08\ V$$

$(HClO/Cl_2)$ *

$$2HClO + 2H^+ + 2e \rightleftharpoons Cl_2 + 2H_2O$$

$$E^\circ = \frac{(2\mu^\circ_{HClO} + 2\mu^\circ_{H^+} - \mu^\circ_{Cl_2} - 2\mu^\circ_{H_2O})\times 10^3}{2F}$$

$$E^\circ = \frac{[2(-82,6) + 2(0) - (0) - 2(-237,1)]\times 10^3}{2\times 96500}$$

$$E^\circ(HClO/Cl_2) = 1,6\ V$$

حل التمرين الثاني:

- نحدد ثم الكميات الفيزيائية للثنائيات:

a) (BrO_3^-/Br_2)

$2BrO_3^- + 12H_3O^+ + 10e^- \rightleftharpoons Br_2 + 18H_2O$ ... ①

لإيجاد كمون الثنائية E_1° نستخرج الثنائيتين: $(HBrO/Br_2)$ و $(BrO_3^-/HBrO)$

$BrO_3^- + 5H_3O^+ + 4e^- \rightleftharpoons HBrO + 7H_2O$ ..... ②

$2HBrO + 2H_3O^+ + 2e^- \rightleftharpoons Br_2 + 4H_2O$ ... ③

نضرب المعادلة ② في 2 ونجمع مع ③ نجد:

$2BrO_3^- + 12H_3O^+ + 10e^- \rightleftharpoons Br_2 + 18H_2O$ ... ①

$① = ② \times 2 + ③$ ومنه فإن:

وبما أن E° ليست مرفقة بحاصل الجداء فإننا نستخرج ΔG بدلالة E°:

$\Delta G_1 = 2\Delta G_2 + \Delta G_3$

$-n_1 F E_1^\circ = -2n_2 F E_2^\circ - n_3 F E_3^\circ$

$\Rightarrow E_1^\circ = \dfrac{2n_2 E_2^\circ + n_3 E_3^\circ}{n_1}$

$E_1^\circ = \dfrac{(2\times 4\times 1{,}47) + (2\times 1{,}6)}{10}$

$E_1^\circ = E^\circ(BrO_3^-/Br_2) = 0{,}86\ V$

b) $(HBrO/Br^-)$

$HBrO + H_3O^+ + 2e^- \rightleftharpoons Br^- + 2H_2O$ ... ①

نستخدم الثنائيتين: $(HBrO/Br_2)$ و (Br_2/Br^-)

$2HBrO + 2H_3O^+ + 2e^- \rightleftharpoons Br_2 + 4H_2O$ ... ②

$Br_2 + 2e^- \rightleftharpoons 2Br^-$ ..... ③

نجمع ② مع ③ ونضربها في (2) نجد:

$HBrO + H_3O^+ + 2e^- \rightleftharpoons Br^- + 2H_2O$ ... ①

$① = \dfrac{② + ③}{2}$ ومنه نجد:

$\Rightarrow \Delta G_1 = \dfrac{\Delta G_2 + \Delta G_3}{2} \Rightarrow$

$E_1^\circ = \dfrac{n_2 E_2^\circ + n_3 E_3^\circ}{2n_1} = \dfrac{(2\times 1{,}6) + (2\times 1{,}08)}{2\times 2}$

$E_1^\circ = E^\circ(HBrO/Br^-) = 1{,}34\ V$

c) (MnO_4^-/Mn^{+2})

$MnO_4^- + 8H_3O^+ + 5e^- \rightleftharpoons Mn^{+2} + 12H_2O$ ... ①

نستخدم الثنائيتين: (MnO_4^-/MnO_2) و (MnO_2/Mn^{+2})

$MnO_4^- + 4H_3O^+ + 3e^- \rightleftharpoons MnO_2 + 6H_2O$ ... ②

$MnO_2 + 4H_3O^+ + 2e^- \rightleftharpoons Mn^{+2} + 6H_2O$ ... ③

نضرب ② و③ نجد:

$MnO_4^- + 8H_3O^+ + 5e^- \rightleftharpoons Mn^{+2} + 12H_2O$ ... ①

$① = ② + ③$ ومنه:

$\Delta G_1 = \Delta G_2 + \Delta G_3 \Rightarrow E_1^\circ = \dfrac{n_2 E_2^\circ + n_3 E_3^\circ}{n_1}$

$E_1^\circ = E^\circ(MnO_4^-/Mn^{+2}) = 1{,}4\ V$

d) (MnO_4^{-2}/Mn_2O_3)

$2MnO_4^{-2} + 10H_3O^+ + 6e^- \rightleftharpoons Mn_2O_3 + 15H_2O$ ... ①

في هذه الحالة نستخرج ثنائيتين:

(MnO_2/Mn_2O_3) و (MnO_4^-/MnO_2) و (MnO_4^-/MnO_4^{-2})

أو: الثنائيتين (MnO_4^-/MnO_2) و (MnO_4^-/MnO_4^{-2})

$MnO_4^- + 4H_3O^+ + 3e^- \rightleftharpoons MnO_2 + 6H_2O$ ... ②

$MnO_4^- + 1e^- \rightleftharpoons MnO_4^{-2}$ ... ③

من ب ③ ع (-1) و جمعها مع ② نجد :

$$MnO_4^{-2} + 4H_3O^+ + 2e^- \rightleftharpoons MnO_2 + 6H_2O \quad (4)$$

نستحصل على المعادلة ④ للتفاعل الذي يحدث عند (MnO_4^{-2}/MnO_2) و نحسب E° لهذا التفاعل :

$$(4) = (2) - (3) \Rightarrow \Delta G_4 = \Delta G_2 - \Delta G_3$$

$$\Rightarrow E_4^\circ = \frac{n_2 E_2^\circ - n_3 E_3^\circ}{n_4} = \frac{2(1,68) - 1 \times 0,57}{}$$

$$E_4^\circ = E^\circ(MnO_4^{-2}/MnO_2) = 1,4\ V$$

بما أن التفاعل الثاني يحدث عند (MnO_4^{-2}/MnO_2) و (MnO_2/Mn_2O_3)

$$MnO_4^{-2} + 4H_3O^+ + 2e^- \rightleftharpoons MnO_2 + 6H_2O \quad (4)$$

$$2MnO_2 + 2H_3O^+ + 2e^- \rightleftharpoons Mn_2O_3 + 3H_2O \quad (5)$$

نضرب ④ بـ 2 و نجمعها مع ⑤ نجد :

$$2MnO_4^{-2} + 10H_3O^+ + 6e^- \rightleftharpoons Mn_2O_3 + 15H_2O \quad (1)$$

و عليه فإن :

$$(1) = 2\times(4) + (5)$$

$$\Delta G_1 = 2\Delta G_4 + \Delta G_5$$

$$E_1^\circ = \frac{2n_4 E_4^\circ + n_5 E_5^\circ}{n_1}$$

$$E_1^\circ = E^\circ(MnO_4^{-2}/Mn_2O_3) = 1,28\ V$$

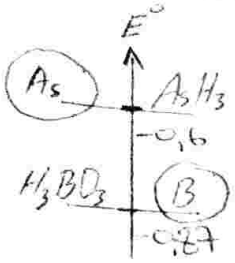
حل التمرين السابع :

كتابة معادلة كل تفاعل الأكسدة الإرجاعية الذي يحدث في كل ثنائية

ملاحظة : لكي تحدث تفاعل أكسدة إرجاعية بين ثنائيتين يجب أن يكون كمون الثنائية (Ox/Red) الأكثر إيجابية أكبر من كمون الثنائية (Ox/Red) الأقل إيجابية

1) الثنائيتان : (As/AH_3) و (H_3BO_3/B)

حسب مخطط الكمون نجد أن B يتفاعل مع As حسب المعادلة التالية :



عند المهبط $As + 3H_3O^+ + 3e^- \rightleftharpoons AsH_3 + 3H_2O$

عند المصعد $B + 6H_2O \rightleftharpoons H_3BO_3 + 3H_3O^+ + 3e^-$

معادلة الأكسدة الإرجاعية $As + B + 3H_2O \rightleftharpoons AsH_3 + H_3BO_3$

حساب ثابت التوازن K :

$$K = \exp\left(\frac{n_{1\times 2}(E^\circ_{Ox_1/Red_1} - E^\circ_{Ox_2/Red_2}) \times F}{RT}\right)$$

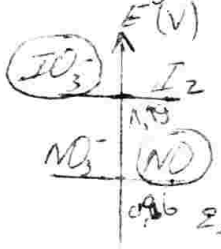
$$K = \exp\left(\frac{6(-0,6 - (-0,87)) \times 96500}{8,31 \times 298}\right)$$

$$K = 260,8 \times 10^{26} \gg 1$$

و منه فإن التفاعل كلي (تام).

2) الثنائيتان : (IO_3^-/I_2) , (NO_3^-/NO)

حسب مخطط الكمون فإن IO_3^- يتفاعل مع NO حسب التفاعل التالي :



عند المهبط $2IO_3^- + 12H_3O^+ + 10e^- \rightleftharpoons I_2 + 18H_2O$

عند المصعد $NO + 6H_2O \rightleftharpoons NO_3^- + 4H_3O^+ + 3e^-$

نضرب :

$$3\times\left(IO_3^- + 6H_3O^+ + 5e^- \rightleftharpoons \frac{1}{2}I_2 + 9H_2O\right)$$

$$5\times\left(NO + 6H_2O \rightleftharpoons NO_3^- + 4H_3O^+ + 3e^-\right)$$

معادلة الأكسدة الإرجاعية $3IO_3^- + 5NO + 3H_2O \rightleftharpoons \frac{3}{2}I_2 + 5NO_3^- + 2H_3O^+$

$$K = \exp\left(\frac{3\times 5(1,19 - 0,96) \times 96500}{8,31 \times 298}\right)$$

$$K = 243,5 \times 10^{56} \gg 1$$

و منه فإن التفاعل كلي

نتيجة نفس الحكم يمكن أن نتوصل إليها مع ③ و ④ ...