التأكسد والاختزال والكيمياء الكهربائية

تعد تفاعلات التأكسد والاختزال من أهم أنواع التفاعلات الكيميائية ،فالطاقة اللازمة لجميع الكائنات الحية بما فيها الإنسان تُستمد من الطعام بواسطة تفاعلات التأكسد والاختزال ،كما أن الطاقة الكهربائية التي يتم الحصول عليها من البطاريات على اختلاف أنواعها يتم إنتاجها من هذه التفاعلات .

<u>أصل التسمية :</u>

- **التأكسد هو تفاعل المادة مع الأكسجين .**

$$2Mg + O_2 \longrightarrow 2MgO$$

نلاحظ أن Mg تأكسد .

من الأمثلة على تفاعلات التأكسد :

١. **تفاعلات الاحتراق .**
٢. **صدأ الحديد حيث يتم حماية الحديد من الصدأ بواسطة الطلاء بمادة مناسبة أو باستخدام الغلفنة .**

- **الاختزال هو نزع الأكسجين من المادة .**

$$CuO + H_2 \longrightarrow Cu + H_2O$$

نلاحظ أن CuO مادة اختزلت .

من الأمثلة على تفاعلات الاختزال :

استخلاص العناصر من خاماتها ، كما هو الحال في المثال السابق ، كما يستخلص الحديد من خام الهيماتيت باستخدام الكربون في الفرن اللافح .

$$2Fe_2O_3 + 3C \longrightarrow 4Pe + 3CO_2$$

لو أخذنا التفاعلين التاليين :

$$Mg + CI_2 \longrightarrow MgCI_2$$

$$2Mg + O_2 \longrightarrow 2MgO$$

نلاحظ أن المغنيسيوم قد فقد الكترونين مع Cl_2 أي حدث له نفس ما حدث له عند تفاعله مع الأُكسجين .

من هنا تم توسيع مفهوم التأكسد والاختزال ليشمل جميع التفاعلات كالتالي :

التأكسد :هي عملية فقد المادة لإلكترون أو أكثر .

الاختزال : هي عملية كسب لإلكترون أو أكثر .

مثال(١) : حدد الذرات أو الأيونات التي تأكسدت والتي اختزلت واكتب نصفي التفاعل للتفاعل الخلوي التالي : (*سمي بالخلوي لإنه يحدث داخل الخلية*).

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

(نصف تفاعل التأكسد) $Zn \longrightarrow Zn^{+2} + 2e^-$

(نصف تفاعل الاختزال) $Cu^{+2} + 2e^- \longrightarrow Cu$

ذرة Zn تأكسدت و Cu^{+2} اختزال .

مثال (٢) : أجب عن المطاليب الواردة في المثال السابق للتفاعل التالي :

$$Mg + 2H^+ \longrightarrow Mg^{+2} + H_2$$

(نصف تفاعل التأكسد) $Mg \longrightarrow Mg^{+2} + 2e^-$

(نصف تفاعل الاختزال) $2H^+ + 2e^- \longrightarrow H_2$

ذرة Mg تأكسدت والأيون H^+ اختزال .

مثال (٣) : أجب عن المطاليب الواردة في المثال السابق للتفاعل التالي :

$$2Na + CI_2 \longrightarrow 2Na^{+1} + CI^{-1}$$

(نصف تفاعل التأكسد) $2Na \longrightarrow 2Na^{+} + 2e^{-}$

(نصف تفاعل الاختزال) $CI_2 + 2e^{-} \longrightarrow 2CI^{-}$

ذرة Na **تأكسدت و** CI_2 **اختزلت .**

عدد التأكسد :

هو عبارة عن الشحنة التي يحملها العنصر وتنتج من انتقال أو انزياح الإلكترونات وقد تكون حقيقية أو افتراضية كالتالي :

١. **تكون حقيقية في المركبات الأيونية لأنها تنتجمن إنتقال الكترون من ذرة إلى أخرى .**
٢. **تكون افتراضية كما في المركبات التساهمية وذلك لأن الشحنة تنتج من انزياح الإلكترونات نحو الذرة الأكثر كهروسلبية .**

قواعد هامة لحساب عدد التأكسد :

١. **عدد تأكسد الأكسجين في معظم مركباته (الأكاسيد) تكون** (-2) **ويمكن أن تكون** (-1) **في مركبات فوق الأكاسيد (مثل :** H_2O_2 , Na_2O_2 **) وقد يكون** $(+2)$ **مع الفلور .**
٢. **عدد تأكسد الهيدروجين في معظم مركباته** $(+1)$ **باستثناء هايدريدات الفلزات (مثل :** MgH_2, NaH**) حيث تكون** (-1) **(هيدريد الفلز اتحاد الهيدروجين مع عناصر المجموعة الأولى والثانية والثالثة).**
٣. **عدد التأكسد لأي عنصر منفرد = صفر ، مثل (** Br_2 , CI_2 **) .**
٤. **مجموع أعداد التأكسد للمركب المتعادل = صفر ، وللمركب المشحون الشحنة التي يحملها .**
٥. **عدد التأكسد لأيونات المجموعة الأولى (القلويات)** $(+1)$ **، مثل (** $Li^{+}, Na^{+}, K^{+}, Rb^{+}$ **) .**

٦. عدد تأكسد أيونات المجموعة الثانية (القلويات الترابية) $(+2)$ ، مثل $(Ba^{+2},\ Be^{+2}, Mg^{+2}, Ca^{+2}, Sr^{+2})$.

٧. عدد تأكسد أيونات المجموعة الثالثة $(+3)$ ، مثل $(Al^{+3},\ B^{+3})$.

٨. عدد تأكسد أيونات المجموعة السابعة (-1) وهي : ($F^-, Cl^-, Br^-,\ I^-$) وقد تصبح موجبة إذا إرتبطت مع ذرة أكثر كهروسلبية منها عدا الفلور (دائماً سالب).

٩. عدد تأكسد المركبات كالتالي : (NH_3 = صفر / H_2O = صفر / CN^- = -١ / $C_2O_4^{-2}$ = -٢) .

مثال (١) : ما عدد تأكسد الكبريت في كل مما يلي :

$Al_2(SO_4)_3$	S_8	S_2O^{-2}	H_2SO_4	SO_4^{-2}	SO_3^{-2}	SO_2

مثال (٢) : ما عدد تأكسد النتروجين في كل مما يلي :

N_2	Ng_3N_2	NO_3^-	N_2O_4	HNO_3	NO_2

مثال (٣): ما عدد تأكسد O الأكسجين في كل مما يلي :

OF_2	H_2O_2	VO_3^-

ملاحظة :

يمكن للهالوجينات أن تحمل شحنة سالبة كما يمكن أن تحمل شحنة موجبة وذلك عند ارتباطها مع ذرة أكثر كهروسلبية باستثناء F الذي يكون سالب في كل مركباته لأنه الأعلى كهروسلبية في الجدول الدوري .

مثال (٤): ما عدد تأكسد العناصر التي تحتها خط في كل مما يلي :

	CrO_2^-		VO_3^-
	ClO^-		MnO_4^-
	$NaBH_4$		K_2O_2
	$K_2Cr_2O_7$		LiH
	$HcHo$		C_2H_6O

مثال (٥) : ما عدد تأكسد العناصر التي تحتها خط ثم حدد حمض وقاعدة لويس ؟

١. $Cu(H_2O)_6^{+2}$ ← ٦ × ٠ + Cu = C+ ← Cu^{+2} حمض لويس / H_2O قاعدة لويس

٢. $CO(CN)_4^{-1}$ ← ٤ × ١- + CO = ١- ← CO = ٣+ ∴ CO^{+3} حمض لويس CN^- قاعدة لويس

٣. $Fe(C_2O_4)_2^-$ ← ٢ × ٢- + Fe = ١- ← Fe = ٣+ ← Fe^{+3} حمض لويس / $C_2O_4^{-2}$قاعدة لويس

من المفاهيم الأخرى للتأكسد والاختزال ما يلي :

١. التأكسد : زيادة في عدد التأكسد .
٢. الاختزال : نقصان في عدد التأكسد .

مثال (١) : حدد الذرات أو الأيونات التي تأكسدت والتي اختزلت بالاعتماد على التغير في عدد التأكسد في كل مما يلي :

$$Br_2 + 2I^- \longrightarrow 2Br^- + I_2$$

الأيون I : تأكسد

Br_2 : اختزل

مثال (٢): بين أن Al مادة تأكسدت حسب جميع مفاهيم التأكسد السابقة :

$$AI + O_2 \longrightarrow AI_2O_3$$

١. Al : مادة تأكسدت حسب الأول لأنها تفاعلت مع الأكسجين.

٢. Al : مادة تأكسدت حسب الثاني لأنها فقدت ثلاثة الكترونات .

٣. Al :مادة تأكسدت حسب الثالث لإن عدد تأكسد Al ازداد .

مثال (٣) : بين أن SnO مادة اختزلت حسب جميع مفاهيم الاختزال في التفاعل التالي :

$$C + Sno_2 \longrightarrow Sn + Co_2$$

١. SnO_2 :مادة اختزلت المفهوم الأول لإنه نزع منها الأكسجين.

٢. SnO_2 : مادة اختزلت حسب المفهوم الثاني لإنه اكتسب اربعة الكترونات .

٣. SnO_2 : مادة اختزلت حسب المفهوم الثالث لإن عدد التأكسد Sn قل .

ملاحظة :

العامل المؤكسد : هو المادة التي لها القدرة على أكسدة غيرها (يحدث لها اختزال).

العامل المختزل : هو المادة التي لها القدرة على اختزال غيرها (يحدث لها تأكسد) .

مثال (٤) : حدد العامل المؤكسد والعامل المختزل في كل من التفاعلات التالية :

$$AL + Fe_2O_3 \longrightarrow AL_2O_3 + 2Fe$$

Fe_2O_3 : عامل مؤكسد

AI : عامل مختزل

$$CH_4 + 2O_2 \longrightarrow CO_2 + 2H_2O$$

CH_4 : عامل مختزل

O_2 : عامل مؤكسد

$$Mg + CI_2 \longrightarrow MgCI_2$$

CI_2 : عامل مؤكسد

Mg : عامل مختزل

ملاحظات :

١. لا يمكن أن يحدث تأكسد إلا إذا رافقه اختزال والعكس صحيح .
٢. هناك تفاعلات تحدث لا يرافقها تأكسد واختزال مثل تفاعلات الإخلال المزدوج .

$$H^{+1}CI^{-1} + Na^{+1}O^{+1}H^{+1} \longrightarrow Na^{+1}CI^{-1} \; {H_2}^{+1}O^{-2}$$

نلاحظ عدم حدوث أي تغير في أي من أعداد التأكسد .

٣. هناك مواد تسلك كعوامل مؤكسدة في تفاعل معين وعوامل مختزلة في تفاعل آخر كما هو الحال للهيدروجين في التفاعلات التالية :

$$2H_2 + O_2 \longrightarrow 2H_2O$$

$$2H_2 + 2Na \longrightarrow 2NaH$$

H_2 سلك كعامل مختزل في التفاعل الأول وعامل مؤكسد في التفاعل الثاني .

٤. هناك مواد تسلك كعوامل مؤكسدة في تفاعل معين وعوامل مختزلة في نفس التفاعل وهذا ما يطلق عليه التأكسد والاختزال الذاتي .

مثال (١) : بين أن CI_2 يتأكسد ويختزل ذاتياً في التفاعل التالي :

$$CI_2 + 2OH^- \longrightarrow CIO^- + CI^-$$

أ) CI_2 عامل مختزل

ب) CI_2 عامل مؤكسد

مثال (٢) : بين أن H_2O_2 مادة تتأكسد وتختزل ذاتياً في التفاعل التالي :

$$H_2O_2 \longrightarrow 2H_2O + O_2$$

أ) H_2O_2 عامل مختزل

ب) H_2O_2 عامل مؤكسد

من الأمثلة على العوامل المؤكسدة :

١. جزيئات العناصر ذات الكروسلبية العالية (CI_2 , O_3 , O_2 , F_2)

٢. المركبات والأيونات متعددة الذرات والمحتوية على ذرات ذات أعداد تأكسد عالية

$(CrO_4^{-2} , MnO_4^- , HCIO_4 , HNO_3 , Cr_2O_7^{-2})$

- **العوامل المؤكسدة تميل للكسب**

من الأمثلة على العوامل المختزلة :

١. الفلزات النشطة (Zn , Na , Mg , AI)

٢. بعض هيدريدات الفلزات وأشباه الفلزات $(LiAIH_4 , NaBH_4)$

- **العوامل المختزلة تميل للفقد .**
- **أي عملية تأكسد يلزمها عامل مؤكسد وأية عملية اختزال يلزمها عامل مختزل .**

مثال : ماذا يلزم لحدوث العمليات التالية :

$$AI \longrightarrow AI^{+3} + 3e^-$$

بما أن العملية تأكسد إذاً يلزمها عامل مؤكسد ، أما سلوك AI فهو عامل مختزل .

$$IO_3^- \longrightarrow I^-$$

بما أن التحول إلى اختزال يلزمه عامل مختزل أما سلوك IO_3^- فهو عامل مؤكسد .

يعد الأوكسجين أكثر العوامل المؤكسدة شيوعاً كما يعد الفلور أقواها .

موازنة معادلات التأكسد والاختزال :

حتى تكون المعادلة موزونة يجب أن تحقق شرطين :

- **قانون حفظ المادة .**
- **قانون حفظ الشحنة .**

من طرق الموازنة :

١. طريق المحاولة والخطأ .

وازن المعادلات التالية بالمحاولة والخطأ :

$$4Al + 3O_2 \longrightarrow 2Al_2O_3$$

$$Fe_2O_3 + CO \longrightarrow 2FeO + CO_2$$

٢. طريقة نصف التفاعل (أيون – إلكترون) .

حيث تتم هذه الطريقة كالتالي :

١. نقسم المعادلة إلى نصفين (نصف تأكسد ونصف اختزال) .
٢. نوازن عددياً الذرات التي تأكسدت والتي اختزلت .
٣. نوازن الشحنة وذلك بإضافة إلكترونات إلى الجهة التي شحنتها أعلى لتصبح مساوية للأخرى .
٤. نساوي عدد الإلكترونات المفقودة بالمكتسبة باستخدام مضاعف مشترك أصغر .
٥. نجمع نصفي التفاعل .
٦. نتأكد من الموازنة كتلة وشحنة .

مثال (١) : وازن المعادلات التالية بطريقة نصفي التفاعل :

$$Cr^{+2} + I_2 \longrightarrow Cr^{+3} + I^-$$

$$2 \times (Cr^{+2} \longrightarrow Cr^{+3} + e^-)$$

$$(I_2 + 2e^- \longrightarrow 2I^-) \times 1$$

$$2Cr^{+2} \longrightarrow 2Cr^{+3} + 2e^-$$

$$I_2 + 2e^- \longrightarrow 2I^-$$

$$2Cr^{+2} + I_2 \longrightarrow 2Cr^{+3} + 2I^-$$

مثال (٢) :

$$Al + Ag^{+} \longrightarrow Al^{+3} + Ag$$

$$(Al \longrightarrow Al^{+3} + 3e^{-}) \times 1$$

$$(Ag^{+} \longrightarrow e^{-} + Ag) \times 3$$

$$Al \longrightarrow Al^{+3} + 3e^{-}$$

$$3Ag^{+} + 3e^{-} \longrightarrow 3Ag$$

$$Al + 3Ag^{+} \longrightarrow Al^{+3} + 3Ag$$

$$Cu^{+2} + Al \longrightarrow Cu + Al^{+3}$$

$$I_2 + S_2O_3^{-2} \longrightarrow I^{-} + S_4O_6^{-2}$$

تقسم طريقة نصف التفاعل إلى قسمين :

أولاً : الموازنة في الوسط الحمضي حيث تتم حسب الخطوات التالية :

١. **نقسم التفاعل إلى نصفين تأكسد ونصف اختزال .**
٢. **نقوم بإجراء الآتي على كل نصف تفاعل :**

- **نوازن عددياً كما سبق باستثناء الهيدروجين والأكسجين .**
- **نوازن ذرات الأكسجين بإضافة جزيئات ماء إلى الجهة التي ينقصها الأكسجين .**
- **نوازن ذرات الهيدروجين بإضافة أيونات هيدروجين إلى الجهة التي ينقصها الهيدروجين .**
- **نوازن الشحنة كما سبق .**
- **نساوي e^{-} المفقودة مع المكتسبة باستخدام م.م.أ .**

مثال (٣) : وازن المعادلة التالية علماً أنها تحدث في وسط حمضي وحدد العامل المؤكسد والعامل المختزل واحسب التغير في عدد تأكسد الكروم ومقدار التغير :

$$Cr_2O_7^{-2} + Fe^{+2} \longrightarrow Cr^{+3} + Fe^{+3}$$

$$6e^- + 14H^+ + Cr_2O_7^{-2} \longrightarrow 2Cr^{+3} + 7H_2O$$

$$(Fe^{+2} \longrightarrow Fe^{+3} + 1e^-) \times 6$$

$$6e^- + 14H^+ + Cr_2O_7^{-2} \longrightarrow 2Cr^{+3} + 7H_2O$$

$$6Fe^{+2} \longrightarrow 6Fe^{+3} + 6e^-$$

$$6Fe^{+2} + 14H^+ + Cr_2O_7^{-2} \longrightarrow 6Fe^{+3} + 2Cr^{+3} + 7H_2O$$

 # العامل المؤكسد : $Cr_2O_7^{-2}$

تغير Cr من $6^+ \leftarrow 3^+$ (مقدار التغير3) (مقدار التغير = القيمة الأكبر – القيمة الأصغر)

 # العامل المختزل Fe^{+2}

مثال (٤) : وازن المعادلة التالية علماً أنها في وسط حمضي ثم حدد العامل المؤكسد والعامل المختزل واحسب التغير في عدد تأكسد الكلور في المعادلة التالية :

$$ClO_3^- + HNO_2 \xrightarrow{H^+} Cl^- + ClO_3^-$$

$$(6e^- + 6H^+ + ClO_3^- \longrightarrow Cl^- + 3H_2O) \times 1$$

$$(H_2O + HNO_2 \longrightarrow NO_3^- + 3H^+ + 2e^-) \times 3$$

$$6e^- + 6H^+ + ClO_3^- \longrightarrow Cl^- + 3H_2O$$

$$3H_2O + 3HNO_2 \longrightarrow 3NO_3^- + 9H^+ + 6e^-$$

$$ClO_3^- + 3HNO_2 \longrightarrow Cl^- + 3NO_3^- + 3H^+$$

العامل مختزل HNO_2 و العامل المؤكسد : ClO_3^-

 # تغير Cl من $5+ \longrightarrow 1$ ومقدار التغير = 6

ثانياً : الموازنة في الوسط القاعدي :

تتم الموازنة في الوسط كالتالي :

١. نوازن كما في الوسط الحمضي .
٢. نضيف أيونات هيدروكسيد إلى الجهتين بعدد أيونات الهيدروجين في أحد الطرفين .
٣. يجمع أيون الهيدروجين (H^+) مع (OH^-) فينتج ماء .
٤. نوازن الماء على طرفي المعادلة .

مثال (١) : وازن المعادلة التالية علماً أنها في وسط قاعدي :

$$MnO_4^- + Fe^{+2} \xrightarrow{OH^-} MnO_2 + Fe^{+3}$$

$$(3e^- + 4H^+ + MnO_4^- \longrightarrow MnO_2 + 2H_2O) \times 1$$

$$3\,(Fe^{+2} \longrightarrow Fe^{+3} + e^-)$$

$$3e^- + 4H^+ + MnO_4^- \longrightarrow MnO_2 + 2H_2O$$

$$3Fe^{+2} \longrightarrow 3Fe^{+3} + 3e^-$$

$$4OH^- + 3Fe^{+2} + 4H^+ + MnO_4^- \longrightarrow MnO_2 + 3Fe^{+3} + 2H_2O + 4OH^-$$

$$4H_2O + 3Fe^{+2} + MnO_4^- \longrightarrow MnO_2 + 3Fe^{+3} + 2H_2O + 4OH^-$$
$$2H_2O + 3Fe^{+2} + MnO_4^- \longrightarrow MnO_2 + 3Fe^{+3} + 4OH^-$$

مثال (٢) : وازن المعادلة التالية في الوسط القاعدي :

$$MnO_4^- + C_2O_4^{-2} \xrightarrow{OH^-} MnO_2 + CO_3^{-2}$$

$$(3e^- + 4H^+ + MnO_4^- \longrightarrow MnO_2 + 2H_2O) \times 2$$

$$(2H_2O + C_2O_4^{-2} \longrightarrow 2\,CO_3^{-2} + 4H^+ + 2e^-) \times 3$$

$$6e^- + 8H^+ + 2MnO_4^- \longrightarrow 2MnO_2 + 4H_2O$$

$$6H_2O + 3C_2O_4^{-2} \longrightarrow 6CO_3^{-2} + 12H^+ + 6e^-$$

$$4OH^- + 2MnO_4^- + 3C_2O_4^{-2} + 2H_2O \longrightarrow 2MnO_2 + 6CO_3^{-2} + 4H^+ + 4OH^-$$

$$4OH^- + 2MnO_4^- + 3C_2O_4^{-2} \longrightarrow 2MnO_2 + 6CO_3^{-2} + 2H_2O$$

مثال (٣) : وازن المعادلة التالية :

$$ICl \xrightarrow{H+} I_2 + Cl^- + IO_3^-$$

$$(2e^- + 2ICl \longrightarrow I_2 + 2Cl^-) \times 2$$

$$1 \times (3H_2O + ICl \longrightarrow IO_3^- + Cl^- + 6H^+ 4e^-)$$

$$4e^- + 4ICl \longrightarrow 2I_2 + 4Cl^-$$

$$(3H_2O + ICl \longrightarrow 2IO_3^- + Cl^- + 6H^+ + 4e^-)$$

$$4e^- + 4ICl \longrightarrow 2I_2 + 4Cl^-$$

$$3H_2O + ICl \longrightarrow IO_3^- + Cl^- + 6H^+ + 4e^-$$

$$5ICl + 3H_2O \longrightarrow 2I_2 + IO_3^- + 5Cl^- + 6H^+$$

مثال : " واجب "

$$S_8 + NO_3^- \xrightarrow{H^+} SO_2 + NO$$

$$(16H_2O + S_8 \longrightarrow 8SO_2 + 32H^+ + 32e^-) \times 3$$

$$(3e^- + 4H^+ + NO_3^- \longrightarrow NO + 2H_2O) \times 32$$

$$48H_2O + 3S_8 \longrightarrow 24SO_2 + 96H^+ + 96e^-$$

$$96e^- + 128H^+ + 32NO_3^- \longrightarrow 32NO + 64H_2O$$

$$32H^+ + 3S_8 + 32NO_3^- \longrightarrow 24SO_2 + 32NO + 16H_2O$$

مثال (٥) : وازن في الوسط الحمضي :

$$BrO^- \xrightarrow{H^+} Br^- + BrO_3^-$$

$$2 \times (2e^- + 2H^+ + BrO^- \longrightarrow Br^- + H_2O)$$

$$-1 \times (2H_2O + BrO^- \longrightarrow BrO_3^- + 4H^+ + 4e^-)$$

$$4e^- + 4H^+ + 2BrO^- \longrightarrow 2Br^- + 2H_2O$$

$$2H_2O + BrO^- \longrightarrow BrO_3^- + 4H^+ + 4e^-$$

$$3BrO^- \longrightarrow 2Br^- + BrO_3^-$$

BrO^- عامل مؤكسد

BrO^- عامل مختزل

مثال (٦) :

وازن في الوسط القاعدي :

$$CH_3 - C - H + Cu^{+2} \xrightarrow{OH^-} CH_3 - C - O^- + Cu_2O$$

$$H_2O + CH_3 - C - H \longrightarrow CH_3 - C - O^- + 3H^+ + 2e^-$$

$$2e^- + H_2O + 2Cu^{+2} \longrightarrow Cu_2O + 2H^+$$

$$5OH^- + 2H_2O + CH_3 - C - H + 2Cu^{+2} \longrightarrow CH_3 - C - O^- + Cu_2O + 5H^+ + 5OH^-$$

$$5OH^- + CH_3 - C - H + 2Cu^{+2} \longrightarrow CH_3 - C - O^- + Cu_2O + 3H_2O$$

مثال (٧) : سؤال وزارة

$$CH_3 - C - H + Ag^+ \xrightarrow{OH^-} CH_3 - C - O^- + Ag$$

$$(H_2O + CH_3 - C - H \longrightarrow CH_3 - C - O^- + 3H^+ + 2e^-) \times 1$$

$$(Ag^+ + e^- \longrightarrow Ag) \times 2$$

$$H_2O + CH_3 - C - H \longrightarrow CH_3 - C - O^- + 3H^+ + 2e^-$$

$$2Ag^+ + 2e^- \longrightarrow 2Ag$$

$$3OH^- + H_2O + CH_3 - C - H + 2Ag^+ \longrightarrow 2Ag + CH_3 - C - O^- + 3H^+ + 3OH^-$$

$$3OH^- + CH_3 - C - H + 2Ag^+ \longrightarrow CH_3 - C - O^- + 2Ag + 2H_2O$$

مثال (٨) :

وازن المعادلة التالية :

$$Sb_2S_3 + NO_3^- \xrightarrow{H^+} Sb_2O_5 + S + NO$$

$$3 \times (5H_2O + Sb_2S_3 \longrightarrow Sb_2O_5 + 3S + 10H^+ + 10e^-)$$

$$10 \times (3e^- + 4H^+ + NO_3^- \longrightarrow NO + 2H_2O)$$

$$15H_2O + 3Sb_2S_3 \longrightarrow 3Sb_2O_5 + 9S + 30H^+ + 30e^-$$

$$30e^- + 40H^+ + 10\,NO_3^- \longrightarrow 10NO + 20\,H_2O$$

$$10H^+ + 10NO_3^- + 3Sb_2S_3 \longrightarrow 3Sb_2O_5 + 10NO + 9S + 5H_2O$$

معادلات إضافية للموازنة :

a) $IPO_4 \xrightarrow{H^+} I_2 + IO_3^- + H_2PO_4^-$

b) $MnO_4^- + CH_3CH_2OH \xrightarrow{H^+} Mn^{+2} + CH_3COOH$

c) $BrO_3^- + H_2O_2 \xrightarrow{H^+} Br_2 + O_2$

d) $Pb(OH)_3^- + ClO^- \xrightarrow{OH^-} PbO_2 + Cl^-$

e) $Al + NO_3^- \xrightarrow{OH^-} AlO_2^- + NN_3$

f) $H_2C_2O_4 + BrO_3^- \xrightarrow{H^+} CO_2 + Br^-$

g) $N_2 + NH_3 + SO_3^{-2} \xrightarrow{H^+} NO_3^- + H_2S + SO_2$

h) $AS_2S_3 + NO_3^- \longrightarrow ASO_4^{-3} + SO_4^{-2} + NO$

الخلايا الكهروكيميائية :

تقسم الخلايا الكهروكيميائية إلى :

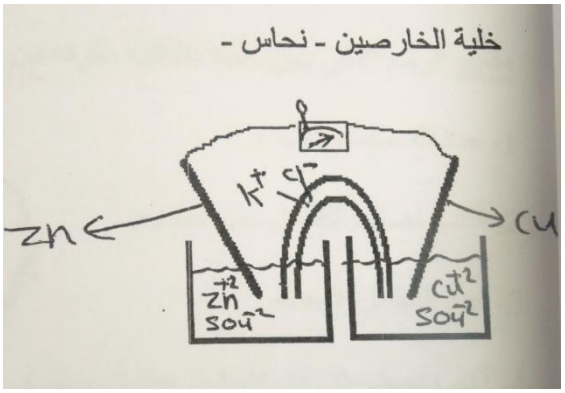
١. **الخلايا الغلفانية : وهي التي تنتج تيار كهربائي نتيجة حدوث تفاعلات كيميائية في داخلها .**
٢. **خلايا التحليل الكهربائي (الخلايا الإلكتروليتية) وهي التي يلزمها تيار كهربائي حتى تعمل .**

الخلايا الغلفانية

تتكون الخلية الغلفانية من :

١. **أقطاب معدنية .**
٢. **محاليل أيونية (كهرليه) .**
٣. **اسلاك وفولتميتر .**
٤. **قنطرة ملحية .**

خلية الخارصين " نحاس " .



آلية عمل الخلية : إن مفتاح عمل الخلية يبدا من المؤشر فلو أخذنا خلية مكونة من الخارصين والنحاس لوجدنا أن الإلكترونات تحركت من قطب الخارصين إلى قطب النحاس وعليه :

١. **يعتبر الخارصين مصعد وشحنته سالبة ويحدث له تأكسد كالتالي :**

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

وعليه ستقل كتلة الخارصين مع الزمن ويزداد تركيز الأيونات الموجبة في وعاء التأكسد (يعتبر الخارصين عامل مختزل) .

٢. **يعتبر النحاس مهبط وشحنته موجبة يحدث عليه اختزال لأيونات النحاس كالتالي :**

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

وعليه ستزداد كتلة المهبط $\mathbf{Cu}$ كما سيزداد تركيز الأيونات السالبة في وعاء الاختزال ويعتبر $\mathbf{Cu^{+2}}$ عامل مؤكسد .

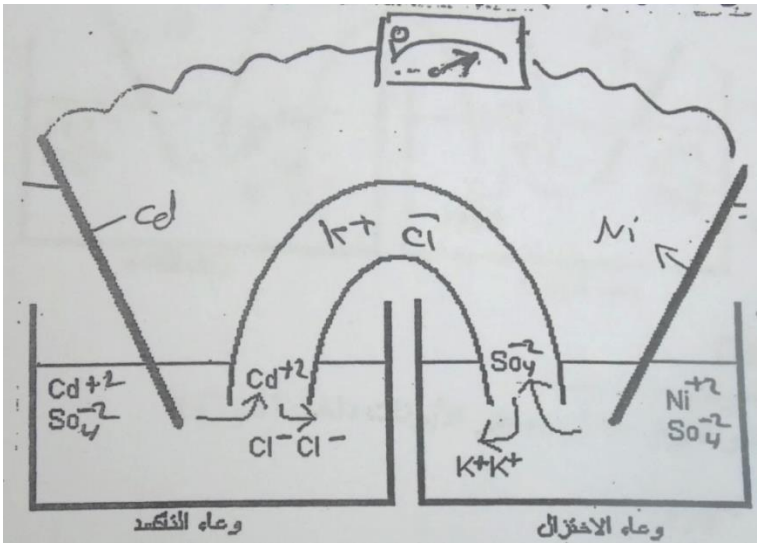
القنطرة الملحية :

هي عبارة عن أنبوب على شكل حرف U تعتبر مستودع للأيونات الموجبة والسالبة حيث تعمل على إعادة التوازن الكهربائي وذلك بنقل الأيونات الموجبة من وعاء التأكسد إلى وعاء الاختزال وبالعكس .

تكمن أهمية القنطرة الملحية في أمرين :

- **منع التماس المباشر بين المحاليل وإغلاق الدائرة .**
- **تعمل على إعادة التوازن الكهربائي كما سبق .**

مثال (١) : الرسم التالي يبين خلية غلفانية مكونة من Cd و Ni اجب عما يلي من أسئلة :



١. حدد المصعد وشحنته .
٢. أكتب نصف التفاعل عند المصعد .
٣. حدد المهبط وشحنته .
٤. أكتب نصف التفاعل الحادث عند المهبط .
٥. حدد العامل المؤكسد والعامل المختزل .
٦. اكتب التفاعل الخلوي .
٧. في أي الوعائيين يزداد تركيز الأيونات الموجبة .
٨. حدد اتجاه حركة الإلكترونات في الدائرة الخارجية (الأسلاك) .
٩. حدد اتجاه حركة الأيونات السالبة في الدائرة الداخلية .
١٠. على أي الأقطاب تحدث عملية التأكسد .
١١. في أي الوعائيين يزداد تركيز الأيونات السالبة .
١٢. حدد القطب الذي تزيد كتلته والذي تقل كتلته .
١٣. ما هو توزيع الأيونات على كل من وعاء التأكسد والاختزال والقنطرة .

الحل :

١. Cd سالبة .

٢. $Cd \longrightarrow Cd^{+2} + 2e^{-}$

٣. Ni موجبة

٤. $Ni^{+2} + 2e^{-} \longrightarrow Ni$

٥. مؤكسد Ni^{+2} والمختزل Cd

٦. $Cd + Ni^{+2} \longrightarrow Cd^{+2} + Ni$

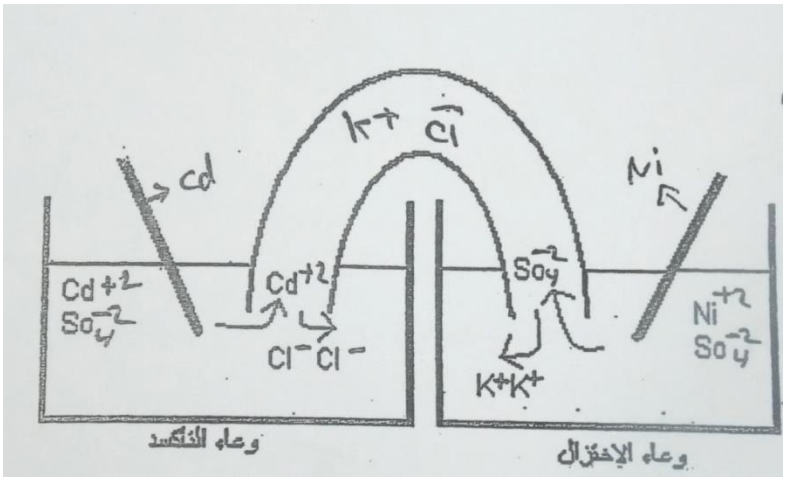
٧. (في وعاء التأكسد) (وعاءCd)

٨. من المصعد Cd ومن المهبط Ni

٩. من وعاء الاختزال وعاء (Ni) إلى وعاء التأكسد (وعاءCd)

١٠. (عند Cd)

١١. (عند Ni)



١٢. الذي تزيد كتلته (Ni) الذي تقل كتلته (Cd)

١٣. يكون توزيع الأيونات كالتالي:

أ) وعاء المصعد Cl^{-} \ SO_4^{-2} \ Cd^{+2}

الموجود اصلا + السالب من القنطرة

ب) وعاء الاختزال Ni^{+2} \ SO_4^{-2} \ K^+

الموجود أصلا + الموجب من القنطرة

جـ) القنطرة Cd^{+2} \ SO_4^{-2} \ Cl^- \ K^+

الموجود أصلا + السالب من الاختزال والموجب من المصعد

يمكن استخدام ورق ترشيح بدلا من القنطرة والفرق هنا أن مصدر الأيونات داخل الورقة يكون من المحاليل ، كالتالي :

$$Cd^{+2} \setminus SO_4^{-2} \setminus Ni^{+2}$$

ملاحظات :

- حركة الإلكترونات من المصعد إلى المهبط .
- حركة الأيونات السالبة من وعاء الاختزال إلى وعاء التأكسد عبر القنطرة .
- حركة الأيونات الموجبة من وعاء التأكسد إلى وعاء الاختزال عبر القنطرة .

مثال (٢) : واجب

التفاعل الخلوي التالي يحدث في أحدى الخلايا الغلفانية أجب عن جميع المطاليب السابقة واستبدل ، المطلوب رقم (6) ب أرسم الخلية علماً أن محلول المصعد $MgSO_4$ ومحلول المهبط $AgNO_3$ والقنطرة KCl .

$$Mg + 2Ag^+ \longrightarrow Mg^{+2} + 2Ag$$

١. Mg سالبة

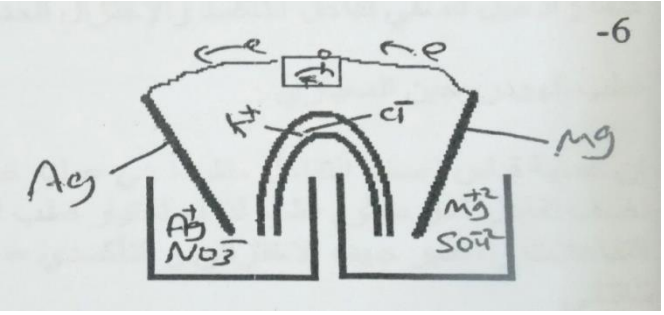
٢. $Mg \longrightarrow Mg^{+2} + 2e^-$

٣. Ag موجبة

٤. $2Ag^+ + 2e^- \longrightarrow 2Ag$

٥. المختزل Mg مؤكسد Ag^+

٦.



٧. في وعاء Mg

٨. من Mg إلى Ag

٩. من وعاء Ag إلى وعاء Mg

١٠. على قطب Mg

١١. في وعاء Ag

١٢. Ag يزداد و Mg يقل

١٣. وعاء التأكسد : Mg^{+2} \ $SO_4{}^{-2}$ \ CI^-

وعاء الاختزال : Ag^+ \ $NO_3{}^-$ \ K^+

القنطرة : K^+ \ CI^- \ Mg^{+2} \ $NO_3{}^-$

جهد الخلية الغلفانية

- إن التيار الذي يتم الحصول عليه من أي خلية غلفانية هو نتيجة انتقال الإلكترونات من المصعد إلى المهبط في الدائرة الخارجية .
- حتى تنتقل الإلكترونات يلزمها قوة تدفعها وتحركها عبر سلك التوصيل تسمى بالقوة الدافعة الكهربائية ، وتقاس بوحدة الفولت ويستخدم لقياسها الفولتميتر .
- تسمى القوة الدافعة الكهربائية التي يسجلها الفولتميتر " جهد الخلية " وتتأثر قيمة جهد الخلية بدرجة الحرارة وتركيز المحاليل والضغط ولمقارنة جهود الخلايا يجب اعتماد الظروف المعيارية التالية :
  ١. التركيز = ١ مول / لتر
  ٢. الضغط = ١ ض ج
  ٣. درجة الحرارة = ٢٥ س°

يرمز للجهد المعياري بالرمز (E°) يعرف بأنه مقياس لقدرة الخلية على إنتاج تيار كهربائي في الظروف المعيارية وهو تعبير عن شدة ميل تفاعل التأكسد والاختزال للحدوث بحيث :

كلما زاد ميل نصفي تفاعل التأكسد والاختزال للحدوث كانت (E°) أعلى .

قطب الهيدروجين المعياري :

إن عملية قياس نصف التفاعل منفرداً هي عملية غير ممكنة من الناحية العملية إلا إذا اقترنت مع نصف تفاعل آخر معلوم الشدة لذا تم اختيار قطب الهيدروجين المعياري لقياس أنصاف التفاعلات واعتبر جهده الاختزالي والتأكسدي = صفر ، كالتالي :

$$2H^+ + 2e^- \longrightarrow H_2$$

$$H_2 \longrightarrow 2H^+ + 2e^-$$

(E°) اختزال = صفر

(E°) تأكسد = صفر

يتكون قطب الهيدروجين المعياري من قطعة من البلاتين مغموسة في محلول حمضي (H^+) تركيزه ١ مول / لتر ويمر فوقه تيار من (H_2) عند ١ ض ج و ٢٥ س° ، لقد تم حساب جهد العنصر الاختزالي وذلك بوصله مع الهيدروجين وملاحظة قراءة المؤشر واتجاه التيار ومن ثم استخدام العلاقة التالية :

جهد الخلية = جهد اختزال المهبط – جهد اختزال المصعد

(E°) الخلية = (E°) اختزال المهبط – (E°) اختزال المصعد

مثال (١) : احسب جهد الاختزال المعياري للخارصين وجهده التأكسدي علماً أن وصل مع الهيدروجين في خلية غلفانية فكانت حركة الإلكترونات من قطب الخارصين إلى قطب الهيدروجين وقيمة جهد الخلية = ٠,٧٦ فولت .

E° خلية = E° اختزال – E° اختزال

Zn H_2

E° اختزال ٠,٧٦ = ٠ –

Zn

إذا E° اختزال Zn = - ٠,٧٦ فولت

E° تأكسد Zn = ٠,٧٦ فولت

إن الإشارة السالبة لجهد الاختزال المعياري للخارصين تعني أن أقل ميلاً للاختزال من (H_2) لكن أشد ميلاً للتأكسد من (H_2) .

مثال (٢) : ما جهد الاختزال المعياري للنحاس وجهده التأكسدي علماً أن وصل مع (H_2) في خلية غلفانية فوجد أن حركة الإلكترونات من قطب الهيدروجين إلى قطب النحاس وقيمة جهد الخلية من المؤشر ٣٤, فولت .

E° للخلية $=$ E° اختزال $-$ E° اختزال

H_2 Cu

E° للخلية $=$,٤٣ $-$,٣٤

E° للخلية $=$,٠٩ فولت

H_2 Cu

E° اختزال $=$ ٣٤, فولت

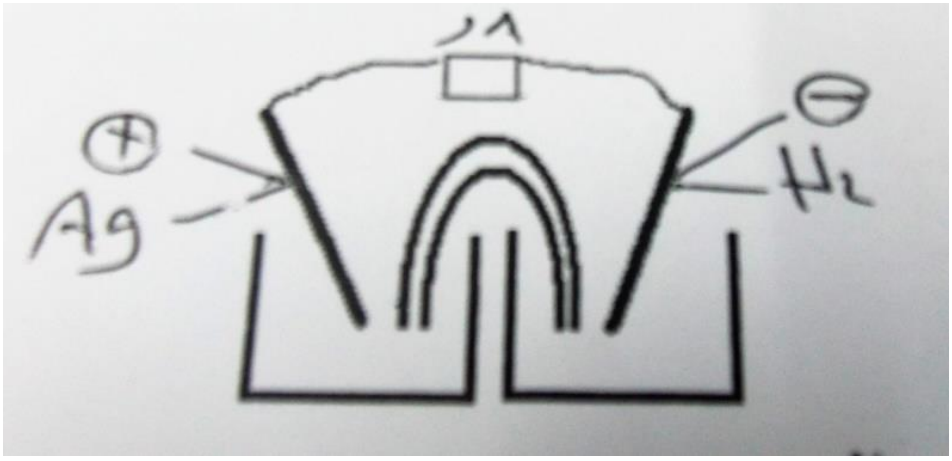
E° تأكسد $=$ ـ ٣٤, فولت

مثال (٣) : الشكل التالي يمثل خلية غلفانية مكونة من الفضة والهيدروجين احسب جهد الفضة الاختزالي .

E° الخلية $=$ E° اختزال Ag $-$ E° اختزال H_2

E° للخلية $=$,٨ $-$ صفر

E° اختزال Ag $=$,٨ فولت ∴



- **يمكن حساب جهود الخلايا باستخدام العلاقة السابقة وذلك من معرفة جهود الاختزال المعيارية للعناصر .**

مثال (٤) : احسب E° للخلية الممثلة بالتفاعل التالي :

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

علماً أن E° اختزال Zn = - ٧٦, فولت

E° اختزال Cu = ٣٤, فولت

E° الخلية = E° اختزال Cu − E° اختزال Zn

= ٣٤, − (- ٧٦,)

E° الخلية = ١,١ فولت

مثال (٥) : إذا اعطيت التفاعل التالي : $Zn + Ni^{+2} \longrightarrow Zn^{+2} + Ni$

وإذا علمت أن E° الخلية = ٥١, فولت و E° اختزال Zn = - ٧٦, فولت ، ما قيمة E° اختزال Ni ؟

الحل : E° الخلية = E° اختزال Ni − E° اختزال Zn

٥١, = E° اختزال Ni − (- ٧٦,)

E° اختزال Ni = - ٢٥, فولت

مثال (٦) : إذا اعطيت التفاعل التالي :

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

إذا علمت أن E° الخلية = ٧٨, فولت و E° تأكسد Cu = -٣٤, ومنها E° اختزال Cu = ٣٤, احسب E° لنصف التفاعل التالي :

$$Fe^{+2} + 2e^{-} \longrightarrow Fe$$

الحل : E° الخلية = E° اختزال Cu − E° اختزال Fe

٧٨, = ٣٤, − E° اختزال Fe

E° اختزال Fe = - ٤٤, فولت

مثال (٧) : إذا اعطيت التفاعل التالي :

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

وإذا علمت E° تأكسد Ag = - ٨, ومنها E° اختزال Ag = ٨, فولت

E° تأكسد Cu = -٣٤, فولت ومنها E° اختزال Cu = ٣٤, فولت ، احسب E° الخلية ؟

الحل :

E° الخلية = E° اختزال Ag − E° اختزال Cu

= ٨, − ٣٤,

= ٤٦, فولت

إن ضرب نصف التفاعل برقم لا يؤثر على قيمة E° .

جهود الاختزال المعيارية للعناصر :

لقد تم ترتيب العناصر حسب شدة ميلها للاختزال بحيث تم الحصول على سلسلة كهروكيميائية يتوسطها الهيدروجين وهي تقسم إلى قسمين :

١. **عناصر تقع تحت الهيدروجين وهذه اشد ميلا للاختزال وتسلك عوامل مؤكسدة وتزداد قوتها كعوامل مؤكسدة كلما زادت قيمة جهدها الاختزالي .**

٢. **عناصر تقع فوق الهيدروجين وهذه جهودها الاختزالية سالبة أي أنها أشد ميلا للتأكسد من الهيدروجين وتسلك عوامل مختزلة وتزداد قوتها كعوامل مختزلة كلما قل جهدها الاختزالي .**

العامل المختزل :

هو الذي يحدث له تأكسد وتزداد قوة المادة مختزل كلما كانت قيمة E° الاختزال لها أقل .

العوامل المؤكسدة :

وهي التي يحدث لها اختزال وتزداد قوة المادة كعامل مؤكسد كلما كانت E° الاختزالي لها أعلى .

أشد ميلا للتأكسد $Na^{+2} + e \longrightarrow Na$ أقل ميلا للاختزال

H_2 من $Zn^{+2} + 2e \longrightarrow Zn$ H_2 من

صفر $2H^+ + 2e \longrightarrow H_2$

أقل ميلا للتأكسد $Cu^{+2} + 2e \longrightarrow Cu$ أشد ميلا للاختزال

H_2 من $Cl_2 + 2e \longrightarrow 2Cl^-$ H_2 من

مثال : أوجد ما يلي :

١. حدد العناصر والأيونات الأشد ميلا للاختزال من H_2 ؟
٢. حدد الأيونات الأقل ميلا للاختزال من H_2 ؟
٣. حدد العناصر الأشد ميلا للتأكسد من H_2 ؟
٤. حدد العناصر والأيونات الأقل ميلا للتأكسد من H_2 ؟
٥. حدد العنصر الأقوى كعامل مؤكسد ؟
٦. حدد الأيون الأقوى كعامل مؤكسد ؟
٧. حدد الأيون الأضعف كعامل مؤكسد ؟
٨. حدد العنصر الأقوى كعامل مختزل ؟
٩. حدد الأيون الأضعف كعامل مختزل ؟
١٠. ما جهد الخلية المكونة من الخارصين والنحاس ؟
١١. اختر عنصرين يمكن من خلالهما عمل خلية لها أعلى فرق جهد ؟
١٢. اختر فلزين يمكن من خلالهما عمل خلية لها أعلى فرق جهد ؟
١٣. اختر عنصرين يمكن من خلالهما عمل خلية لها أقل فرق جهد ؟
١٤. اختر فلزين يمكن من خلالهما عمل خلية لها أقل فرق جهد ؟
١٥. لو كان لديك خلية مكونة من النحاس والكلور ، المطلوب :

أ) حدد المصعد وشحنته .

ب) حدد اتجاه حركة الأيونات السالبة .

ج) حدد القطب الذي ستقل كتلته .

د) في أي الوعائين يزداد تركيز الأيونات الموجبة .

الحل :

١. $Cl_2 \ / \ Cu^{+2}$

٢. $Na^+ \ / \ Zn^{+2}$

٣. $Zn \ / \ Na$

٤. $Cl^- \ / \ Cu$

٥. Cl_2

٦. Cu^{+2}

٧. Na^+

٨. Na

٩. Cl^-

١٠. في حالة السلسة الذي له اختزال أعلى هو المهبط والآخر المصعد .

E° الخلية $= E^\circ$ اختزال $Cu - E^\circ$ اختزال Zn

$= ٣٤,$ $- (-٧٦,)$

$= ١,١$ فولت

١١. نختار أقوى عامل مؤكسد وأقوى عامل مختزل Na و Cl_2

١٢. Na و Cu

١٣. في هذه الحالة نحسب الفرق بين كل عنصرين متتابعين والأقل يمثل الخلية التي لها أقل فرق جهد (Cu و H_2)

١٤. الأقل فرق Zn و Cu

١٥. في هذه الحالة نحدد المصعد والمهبط : Cu مصعد Cl_2 مهبط

أ) Cu سالبة

ب) من وعاء Cl_2 إلى وعاء Cu

ج) Cu

د) في وعاء التأكسد (وعاء Cu)

تحديد تلقائية التفاعل (التنبؤ بالتفاعلات) :

نعتبر التفاعل تلقائي الحدوث إذا كانت قيمة E° له موجبة .

مثال (١) : ما إمكانية حدوث التفاعل الآتي تلقائياً :

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

علماً أن E° اختزال Zn = - ٧٦, فولت و E° اختزال Cu = ٣٤, فولت

الحل :

E° للخلية = E° اختزال Zn − E° اختزال Cu

= - ٧٦, − ٣٤,

= - ١,١ فولت

سالب (إذا لا يحدث التفاعل تلقائياً)

مثال (٢) :

هل يمكن الحصول على البروم من محاليل أملاحه باستخدام الكلور علماً أن E° اختزال Br_2 = ١,٠٦ فولت و E° اختزال Cl_2 = ١,٣٦ فولت

$$2Br^{-} + Cl_2 \longrightarrow Br_2 + 2Cl^{-}$$

الحل :

E° للخلية = E° اختزال Cl_2 − E° اختزال Br_2

= ١,٣٦ − ١,٠٦

= ٣, فولت

موجب (إذا يحدث التفاعل تلقائياً ، يمكن الحصول)

مثال (٣) :

هل يمكن الحصول على الكالسيوم من محاليل أملاحه باستخدام المغنيسيوم علماً أن E° اختزال Ca = - ٢,٨٩ فولت و E° اختزال Mg = - ٢,٣٧ فولت

$$Ca^{+2} + Mg \longrightarrow Ca + Mg^{+2}$$

الحل :

E° للخلية = E° اختزال Ca − E° اختزال Mg

= - ٢,٨٩ − (- ٢,٣٧)

= ,٥٢ فولت

سالب (إذا لا يحدث التفاعل تلقائياً ، لا يمكن الحصول)

مثال (٤) :

هل يمكن للخارصين أن يختزل أيونات الحديد Fe^{+2} علماً أن E° اختزال Zn = - ,٧٦ فولت و E° اختزال Fe = - ,٤٤ فولت

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

الحل :

E° للخلية = E° اختزال Fe − E° اختزال Zn

= - ,٤٤ − (- ,٧٦)

= ,٣٢ فولت

موجب (إذا يحدث التفاعل و Zn يختزل Fe^{+2})

مثال (٥) :

هل يمكن حفظ محلول احد أملاح النحاس (كبريتات النحاس) في وعاء من الحديد علماً أن E° اختزال Cu = ,٣٤ فولت و E° اختزال Fe = - ,٤٤ فولت

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

الحل :

E° للخلية $= E^{\circ}$ اختزال $Cu - E^{\circ}$ اختزال Fe

$= ,٣٤ - (,٤٤ -)$

$= ,٧٨$ فولت

موجب (إذا يحدث التفاعل تلقائياً ، ولا يمكن الحفظ)

مثال (٦) :

هل يمكن تحريك محلول $AgNO_3$ بمعلقة من Al علماً أن E° اختزال $Ag = ,٨$ فولت و E° اختزال $Al = -١,٦٦$ فولت

$$Al + 3Ag^{+} \longrightarrow Al^{+3} + 3Ag$$

الحل :

E° للخلية $= E^{\circ}$ اختزال $Ag - E^{\circ}$ اختزال Al

$= ,٨ - (-١,٦٦)$

$=$ فولت

موجب (إذا يحدث التفاعل ، ولا يمكن التحريك)

مثال (٧) :

ماذا يحدث عند وضع سلك من النحاس في محلول H^{+} علماً أن E° اختزال $Cu = ,٣٤$ E° اختزال $H_2 =$ صفر

$$Cu + 2H^{+} \longrightarrow Cu^{+2} + H_2$$

الحل :

E° للخلية $= E^{\circ}$ اختزال $H_2 - E^{\circ}$ اختزال Cu

$= ٠ - ,٣٤$

$= -,٣٤$ فولت

سالب (إذا لا يحدث التفاعل)

مثال (٨) :

هل يمكن حفظ محلول حمض HCl في وعاء من الخارصين علماً أن E° اختزال Zn = - ٠,٧٦ فولت و E° اختزال H_2 = صفر

$$2H^+ + Zn \longrightarrow Zn^{+2} + H_2$$

الحل :

E° للخلية = E° اختزال H_2 − E° اختزال Zn

= ٠ − (- ٠,٧٦)

= ٠,٧٦ فولت

موجب (إذا يحدث التفاعل تلقائياً ، ولا يمكن حفظ HCl في وعاء Zn)

- **الفلزات التي جهودها الاختزالية سالبة تذوب في محاليل الحموض وتطلق غاز الهيدروجين .**

أثر التركيز على جهد الخلية (معادلة نيرنست)

جميع جهود الخلايا التي كانت تحسب سابقاً كانت في الظروف المعيارية أما الظروف غير المعيارية فيمكن حسابها باستخدام معادلة نيرنست .

$$E^\circ \text{ للخلية} = E^\circ \text{ للخلية} - \frac{٠,٠٥٩٢}{\text{ن}} \log Q$$

حيث E° جهد الخلية عند أي تركيز

E° الجهد في الظروف المعيارية

(ن) عدد الالكترونات المتنقلة (المحذوفة أثناء الموازنة)

Q هي حاصل قيمة تراكيز المواد الناتجة على المتفاعلة

لا يوضع في تعبير Q إلا المواد المتأينة (aq) و الغازية (g)

مثال (١) :

إذا اعطيت التفاعل التالي :

$$Cu_{(s)} + 2Ag^{+}_{(aq)} \longrightarrow Cu^{+2}_{(aq)} + 2Ag_{(s)}$$

احسب Q عندما $[Ag^{+}]$ = ٢ مول / لتر ، $[Cu^{+2}]$ = ١٥, مول / لتر

$$Q = \frac{[Cu^{+2}]}{[Ag^{+}]^{٢}} = \frac{١٥,}{(٢,)^{٢}} = ٣,٧٥$$

$$\frac{\text{مول / لتر}}{(\text{مول / لتر})^{٢}} = \frac{١}{\text{مول / لتر}} = \frac{\text{لتر}}{\text{مول}}$$

تزداد تلقائية التفاعل إذا كانت قيمة E المحسوبة $< E^{\circ}$

مثال (٢) :

إذا اعطيت التفاعل التالي :

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

احسب E للخلية عندما $[Zn^{+2}]$ = ١ × ١٠ $^{-٥}$ مول / لتر و $[Cu^{+2}]$ = ١, مول / لتر و E° للخلية = ١,١ فولت

الحل : نحسب Q = $\frac{١ \times ١٠^{-٥}}{١,}$ = ١ × ١٠ $^{-٤}$

لو Q = لو١ × ١٠ $^{-٤}$ = - ٤

نحسب ن كالتالي $Cu^{+2} + 2e^{-} \longrightarrow Cu$

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

∴ ن = ٢

E° **للخلية** = ١,١ − $\frac{٠,٠٥٩٢}{\text{ن}}$ × - ٤ = ١,٢٢ فولت

اذا تلقائيا التفاعل يزداد

مثال (٣) :

احسب E° للتفاعل الموضح بالمعادلة التالية :

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

وأحسب E° للخلية علماً أن E° اختزال Zn = - ٠,٧٦ فولت ، E° اختزال Ag = ٠,٨ فولت

ثم احسب E° للخلية عندما تركيز Ag^{+} = ٢×١٠ $^{-٣}$ مول / لتر وتركيز Zn^{+2} = ٢× ١٠ $^{-١}$ مول / لتر وهل تزداد تلقائية التفاعل للحدوث أم لا ؟

الحل :

E° للخلية = E° اختزال Ag − E° اختزال Zn

= ٨, − (- ٧٦,)

= ١,٥٦ فولت

$$Q = \frac{٢\times ١٠^{-١}}{(٢\times ١٠^{-٣})^{٢}} = ٥ \times ١٠^{٤}$$

E° للخلية = ١,٥٦ − $\frac{٠٫٠٦}{٢}$ × ٤,٧

= ١,٤٢

التفاعل تلقائي

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

$$2Ag^{+} + 2e^{-} \longrightarrow 2Ag$$

∴ ن = ٢

يمكن استخدام معادلة نيرنست لحساب تراكيز بعض الايونات في المحلول داخل الخلية وذلك بمعرفة جهد الخلية .

مثال (١) :

إذا اعطيت التفاعل التالي :

$$Cd_{(s)} + 2Ag^{+}_{(aq)} \longrightarrow Cd^{+2}_{(aq)} + 2Ag_{(s)}$$

١. احسب E° للخلية علما أن E° اختزال Cd = - ٠,٤ فولت E° اختزال Ag = ٠,٨ فولت وإذا علمت أن E° للخلية = ١,٢٩ فولت ، عندما يكون تركيز $[Ag^{+}]$ = ٠,١ مول / لتر ، ما هو تركيز Cd ؟

الحل :

E° للخلية = ٠,٨ − (- ٠,٤) = ١,٢ فولت

E° الخلية = E° − $\frac{٠,٠٦}{ن}$ لوQ ن = ٢

١,٢٩ = ١,٢ − $\frac{٠,٠٦}{٢}$ لوQ

٠,٠٩ = - ٠,٠٣ لوQ

لوQ = -٣ ← Q = ١٠ $^{-٣}$

$[Cd^{+2}] = \frac{Cd^{+2}}{[Ag^{+2}]}$ = ١٠ $^{-٣}$ ← [Cd^{+2}] = ١٠ $^{-٣}$ × ١٠ $^{-٢}$ = ١٠ $^{-٥}$ مول / لتر

ماذا يحدث للخلية مع استمرار التفاعل

إن القوة الدافعة الكهربائية في الخلية الغلفانية تعمل على تحرك الالكترونات عبر الأسلاك وتحريك الأيونات بين المحاليل مما يؤدي إلى تناقص جهد الخلية باستمرار إلى أن تتوقف نهائياً عن العمل ويمكن تفسير ذلك من معادلة نيرنست إلى استمرار التفاعل يزيد من النواتج ويقلل من تركيز المتفاعلات بحيث تزداد قيمة Q وبالتالي لوQ ومن ثم يزداد الجزء الثاني من معادلة نيرنست بحيث يقل الفرق بينه وبين E° حتى يصل التفاعل إلى حالة اتزان عند تساويها عندها قيمة E° للخلية = صفر وفي هذه الحالة تصبح قيمة K = Q

صفر = E° − $\frac{٠,٠٥٩٢}{ن}$ لوK

E° = $\frac{٠,٠٥٩٢}{ن}$ لوK

يمكن من خلال هذه المعادلة حساب قيمة K

مثال : احسب ثابت الاتزان K للخلية جهدها المعياري ٠,٠٦ فولت وعدد الالكترون المنتقلة (١) ؟

افرض قيمة ثابت المعادلة = ٠٦,

$$E^{\circ} = \frac{٠٦,}{ن} \text{ لوK}$$

$$,٠٦ = \frac{٠٦,}{١} \text{ لوK}$$

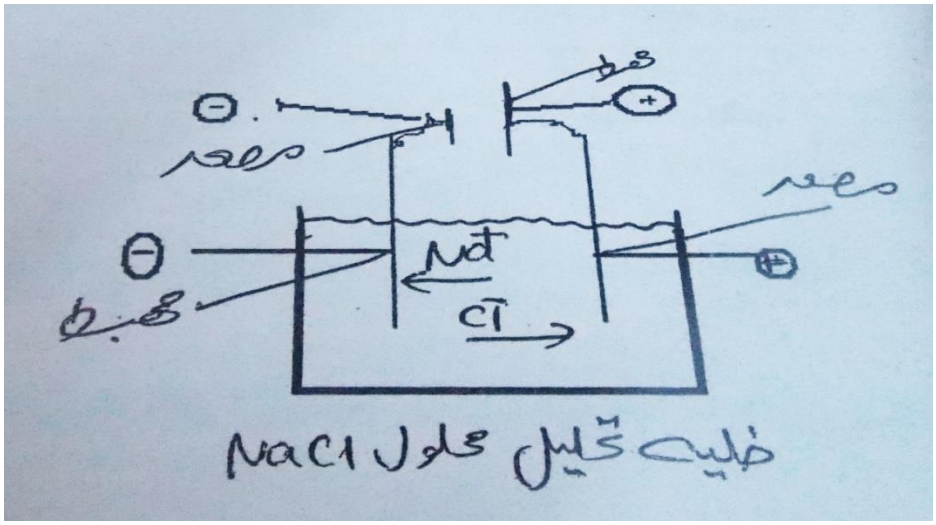
$$\text{لو K} = ١$$

$$K = ١٠^{١} = ١٠$$

التحليل الكهربائي

تتكون خلية التحليل الكهربائي من وعاء يحتوي على محلول أيوني كما تحتوي على قطبين خاملين احدهما مصعد شحنة موجبة والآخر مهبط شحنة سالبة .

يمكن توضيح عمل الخلية التحليل من خلال تحليل مصهور NaCl كالتالي :



العمليات التي تحدث :

المهبط (-) $2Na^{+} + 2e \longrightarrow 2Na$

المصعد (+) $2Cl^{-} \longrightarrow Cl_2 + 2e$

حتى تستمر عملية التوصيل يجب حدوث اختزال للأيونات الموجبة عند المهبط وتأكسد السالبة عند المصعد

يمكن المقارنة بين خلية التحليل والغلفانية كالتالي :

	من حيث	خلية التحليل	خلية غلفانية
١	نوع الاقطاب	خاملة	نشيطة
٢	شحنة الاقطاب	المهبط سالب المصعد موجب	المهبط موجب المصعد سالب
٣	قيمة E°	سالبة	موجبة
٤	تحولات الطاقة	من كهربائية إلى كيميائية	من كيميائية إلى كهربائية
٥	علاقتها بالتيار	يلزمها تيار	تنتج تيار
٦	العمليات التي تحدث	المصعد تأكسد المهبط اختزال	المصعد تأكسد المهبط اختزال
٧	تلقائية التفاعل	غير تلقائي	تلقائي

حتى تتم عملية التحليل يجب تحويل المادة الأيونية إلى أيونات سواء بالصهر أو بالتذويب .

تحليل المصاهير : يتم الحصول على الأيونات في حالة المصهور بالتسخين ويضاف احيانا بعض الشوائب لتقليل درجة الانصهار .

مثال (١) : ما هي نواتج تحليل مصهور $NaCl$ وما هي التفاعلات الحادثة على الاقطاب وما قيمة E° للخلية علماً أن E° اختزال Na = - ٢,٧١ و E° اختزال Cl_2 = ١,٣٦ ؟

الحل :

$$NaCl \xrightarrow{\Delta} Na^+ + Cl^-$$

المهبط (-) $Na^+ + 2e^- \longrightarrow 2Na$

المصعد (+) $2Cl^- \longrightarrow Cl_2 + 2e^-$

سينتج Cl_2 و Na بنسبة ١ : ٢

E° الخلية = E° لاختزال المهبط − E° اختزال المصعد

= - ٢,٧١ − ١,٣٦

= - ٤,٠٧

يلزم قوة دافعة > من ٤,٠٧ حتى تعمل

مثال (٢) :

ما هي نواتج تحليل مصهور KBr و ما هي التفاعلات الحادثة على الاقطاب و ما قيمة E° الخلية عماً أن E° اختزال K = - ٢,٩٣ و E° اختزال Br_2 = ١,٠٦ ؟

الحل :

$$KBr \xrightarrow{\Delta} K^+ + Br^-$$

$$2K^+ + 2e^- \longrightarrow 2K \qquad ٢,٩٣ -$$

$$2Br^- \longrightarrow Br_2 + 2e^- \qquad ١,٠٦$$

سينتج Br_2 و K

E° الخلية = E° لاختزال المهبط − E° اختزال المصعد

= - ٢,٩٣ − ١,٠٦

= - ٣,٩٩ فولت

نستنتج مما سبق أنه يمكن الحصول على العناصر من تحليل مصاهير أملاحها .

يتم كتابة معادلات تأكسد أيونات المجموعة السابعة عند المصعد كالتالي :

$$2X^- \longrightarrow X_2 + 2e^-$$

مثال (٣) :

ما هي نواتج تحليل كل من مصاهير الأملاح التالية :

(a $LiF \rightarrow Li$ و F_2

(b $AlCl_3 \rightarrow Al$ و Cl_2

(c $MgBr_2 \rightarrow Mg$ و Br_2

نلاحظ أن عناصر المجموعة السابعة تنتج على شكل X_2

تحليل محاليل الأملاح

عند تحليل محاليل الأملاح نحصل على الأيونات بالتذويب و في هذه الحالة يمكن للماء أن يدخل كمادة متفاعلة على الاقطاب .

مثال (١) :

ما هي نواتج تحليل محلول $NaCl$ وما هي التفاعلات الحادثة على الاقطاب علماً أن E° اختزال للعناصر Na و Cl_2 كالتالي :

Na = - ٢,٧١ E° اختزال Cl_2 = ١,٣٦ ثم احسب E° الخلية

$$NaCl \xrightarrow{H_2O} Na^+ + Cl^-$$

المهبط - ٢,٧١ - $2Na^+ + 2e^- \longrightarrow 2Na$ (×)

حفظ ٠,٨٣ - $2H_2O + 2e^- \longrightarrow 2OH^- + H_2$ (✓)

مصعد + ١,٣٦ - $2Cl^- \longrightarrow Cl_2 + 2e^-$ (✓)

حفظ ١,٢٣ - $2H_2O \longrightarrow 4H^+ + O_2 + 4e^-$ (×)

نواتج التحليل H_2 و Cl_2 ويبقى في المحلول Na^+ و OH^- ويصبح المحلول $NaOH$ (قاعدي)

E° الخلية = E° لاختزال الماء − E° اختزال Cl_2

= - ٨٣, − ١,٣٦

= - ٢,١٩ فولت

مثال (٢) :

ما هي نواتج محلول KBr وما هي التفاعلات الحادثة ما قيمة E° للخلية علما أن :

E° اختزال K = - ٢,٩٣ ، E° اختزال Br_2 = ١,٠٦ ، ما خصائص المحلول الناتج

$$KBr \xrightarrow{H_2O} K^+ + Br^-$$

المهبط - ٢,٩٣ - $2K^+ + 2e^- \longrightarrow 2K$ **(✗)**

٠,٨٣ - $2H_2O + 2e^- \longrightarrow 2OH^- + H_2$ **(✓)**

مصعد + ١,٠٦ - $2Br^- \longrightarrow Br_2 + 2e^-$ **(✓)**

حفظ ١,٢٣ - $2H_2O \longrightarrow 4H^+ + O_2 + 4e^-$ **(✗)**

النواتج H_2 و Br_2 ويتحول المحلول إلى KOH قاعدي .

أما E° الخلية = E° لاختزال الماء − E° اختزال Cl_2

= - ,٨٣ − ١,٠٦

= - ١,٨٩ فولت

مثال (٣) :

ما هي نواتج تحليل محلول Na_2SO_2 و ما خصائص المحلول ؟

$$Na_2SO_2 \xrightarrow{H_2O} 2Na^+ + {SO_4}^{-2}$$

المهبط - $Na^+ \longrightarrow$ لا يحدث **(✗)**

ينتج (H_2) $2H_2O + 2e^- \longrightarrow H_2 + 2OH^-$ **(✓)**

مصعد + ${SO_4}^{-2} \longrightarrow$ لا يحدث **(✗)**

المحلول متعادل (ينتج H_2 , O_2) $2H_2O \longrightarrow 4H^+ + O_2 + 4e^-$ **(✓)**

ملاحظات مهمة

- **أيونات المجموعة الأولى والثانية والثالثة لا تختزل عند المهبط وذلك لأن جهدها الاختزالي أقل من الجهد الاختزالي للماء ، لذا يختزل الماء وينتج H_2 , OH^- .**

- **الأيونات I^- , Br^- , Cl^- تتأكسد عند المصعد وينتج I_2 , Br_2 , Cl_2 .**

- **المجموعات الذرية التالية لا تتأكسد عند المصعد و إنما يتأكسد الماء وينتج O_2 , H^+ وهي $CO_4^{-2} , PO_4^{-3} , NO_3^- , SO_4^{-2}$ لأن عدد التأكسد لذراتها المركزية عالي .**

- **الأيونات $Zn^{+2} , Ag^+ , Pb^{+2} + Cu^{+2} , H^+ , Co^{+2} , Ni^{+2} , Cd^{+2}$ تختزل وينتج $Cd , Zn , Ag , Pb , Cu , H_2 , Co , Ni$.**

مثال (١) :

ما هي نواتج تحليل محلول نترات الرصاص $Pb(NO_3)_2$ وما هي خصائص المحلول :

$$Pb(NO_3)_2 \xrightarrow{H_2O} Pb^{+2} + 2NO_3$$

المهبط - $Pb^{+2} + 2e^- \longrightarrow Pb$ **(✓)**

$2H_2O$ **(✗)**

مصعد + SO_3^- **(✗)**

$2H_2O \longrightarrow 4H^+ + O_2 + 4e^-$ **(✓)**

النواتج Pb , O_2 والمحلول الحمضي

مثال (٢) :

ما هي نواتج تحليل محلول $CaCl_2$ و ما خصائص المحلول ؟

$$CaCl_2 \xrightarrow{H_2O} Ca^{+2} + 2Cl^-$$

المهبط - $(\times)$ Ca^{+2}

$(\checkmark)$ $2H_2O + 2e^- \longrightarrow 2OH^- + H_2$

مصعد + $(\checkmark)$ $2Cl^- \longrightarrow Cl_2 + 2e^-$

$(\times)$ $2H_2O$

النواتج H_2 , Cl_2 والمحلول قاعدي

مثال (٣) :

قارن بين نواتج تحليل مصهور $CuCl_2$ ونواتج تحليل محلوله ؟

١) تحليل المصهور $CuCl_2 \xrightarrow{\Delta} Cu^{+2} + 2Cl^-$

النواتج Cl_2 , Cu

٢) نواتج تحليل المحلول

$$CuCl_2 \xrightarrow{H_2O} Cu^{+2} + 2Cl^-$$

$(\checkmark)$ $Cu^{+2} + 2e^- \longrightarrow Cu$

$(\times)$ H_2O

$(\checkmark)$ $2Cl^- \longrightarrow Cl_2 + 2e^-$

إذن النواتج متماثلة في المحلول والمصهور والمحلول متعادل .

التطبيقات العملية للتحليل الكهربائي

١. الطلاء الكهربائي :

يعد الطلاء الكهربائي من التطبيقات المهمة لعمية التحليل حيث تتم العملية لحماية المادة المراد طلائها من التأكل أو لإكسابها مظهراً جميلاً .

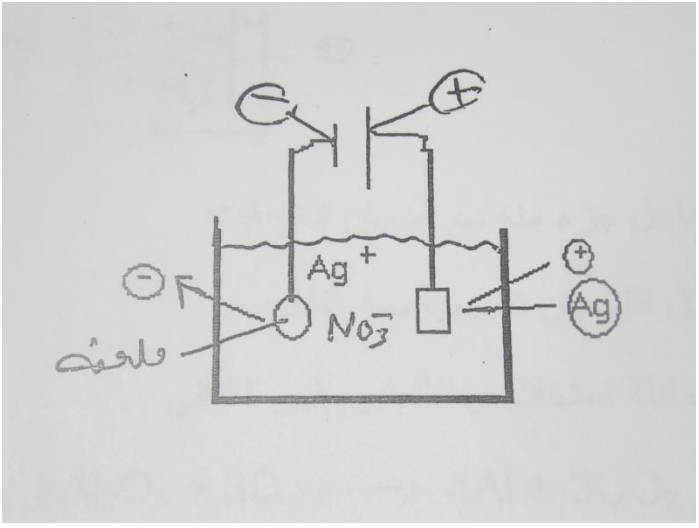
لطلاء قطعة من الحديد بطبقة من الفضة نقوم بالتالي :

- **نربط المادة المراد طلائها بالقطب السالب (المهبط) .**
- **نربط المادة المراد طلائها بها بالقطب الموجب (المصعد) .**
- **نغمس قطبي الخلية بمحلول أحد املاح المادة المراد الطلاء بها كالآتي :**

أما التفاعلات الحادثة على الاقطاب وهي :

مهبط $Ag^+ + e^- \longrightarrow Ag$

المصعد $Ag \longrightarrow e^- + Ag^+$



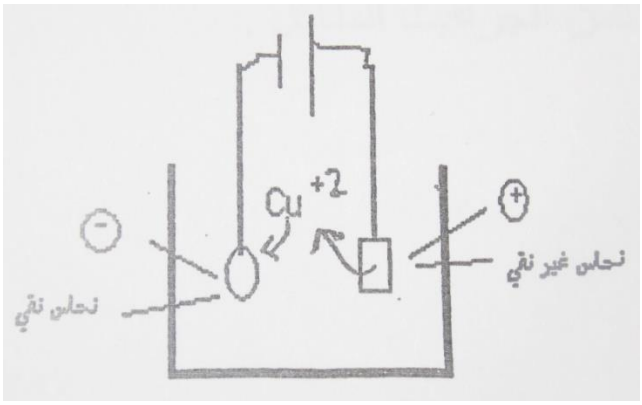
ويبقى التركيز Ag^+ ثابت في المحلول اثناء عملية التحليل .

٢. تنقية الفلزات ⟸ يتم تنقية النحاس كالآتي :

- نربط قطعة النحاس غير النقية بالمصعد .
- نربط قطعة نقية بالمهبط .
- نغمس القطعتين بأحد املاح النحاس Cu^{+2} كالتالي :

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

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



٣. استخلاص الالمنيوم

يعد الالمنيوم من اكثر الفلزات انتشاراً في القشرة الأرضية ومن أهم خاماته البوكسيت (اكسيد الالمنيوم المائي $(Al_2O_3.2H_2O)$) .

وقد تمكن العالمان هول وهيروليت من استخلاص الالمنيوم بالتحليل الكهربائي وتتم العملية وفق الخطوات التالية :

١. يتم صهر البوكسيت ويلزم لخفض درجة انصهاره خلطه مع الكريوليت (Na_3AlF_6) وذلك من اجل تقليل التكلفة .
٢. يتم وضع المصهور في خلية التحليل التي هي عبارة عن خلية من الحديد مبطنه من الداخل بطبقة من الغرافيت كمهبط ، أما المصعد فهو عبارة عن قضبان من الغرافيت متصلة كالآتي :

أما التفاعل عند المهبط فهو :

المهبط $(-)$ $Al^{+3} + 3e^- \longrightarrow 3Al$

أما المهبط عند المصعد فإنه ينطلق غاز الأكسجين O_2 الذي يتفاعل جزء منه مع قضبان الغرافيت لينتج غاز ثاني اكسيد الكربون CO_2 مما يؤدي إلى تأكل القضبان تدريجياً مما يتطلب تبديلها بشكل دوري أما التفاعل الكلي الذي يحدث ويمثل معادلة استخلاص الالمنيوم فهو كالتالي :

$$2Al_2O_3 + 3C \longrightarrow 4Al + 3CO_2$$

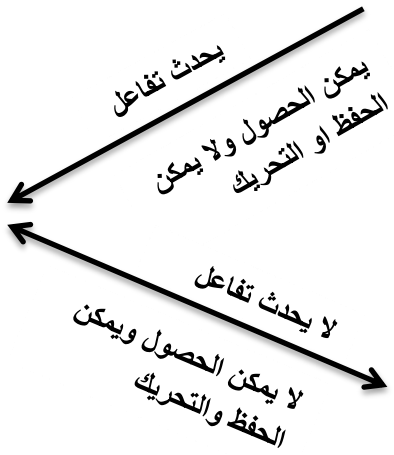
تعد عملية استخلاص الالمنيوم مكلفة للأسباب التالية :

- يلزم طاقة لصهر البوكسيت .
- يلزم تغطية ثمن الكيروليت .
- يلزم تغطية ثمن الكهرباء اللازمة للتحليل .
- يلزم تغطية ثمن الجرافيت المتآكل .

ملاحظات مهمة جداً حول السلسلة :

١. العنصر يختزل متفاعلات ما تحته ويؤكسد نواتج ما فوقه .

٢.



$$Cd^{+2} + 2e^- \longrightarrow Cd$$

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

Cu^{+2}	Cd
لا يمكن حفظ Cu^{+2} في وعاء Cd	Cd يختزل Cu^{+2}
لا يمكن تحريك املاح Cu بملعقة من Cd	Cd يذوب في محلول Cu^{+2}
يمكن الحصول على Cu بواسطة Cd	Cdيرسب Cu^{+2}
Cu^{+2} يؤكسد Cd	Cdيتأكل عند تفاعله مع Cu^{+2}
Cu مهبط مع Cd	Cdمصعد مع Cu
Cu^{+2} عامل مؤكسد	Cdعامل مختزل
Cu^{+2} يترسب عند تفاعله مع Cd	Cdيتأكسد عند تفاعله مع Cu^{+2}

مؤشرات المصعد :

١. شحنة سالبة .
٢. تقل كتلته .
٣. يزداد في وعائه الايونات الموجبة .
٤. تتحرك الالكترونات منه نحو المهبط .
٥. تتجه نحوه الايونات السالبة .
٦. يتأكسد .
٧. عامل مختزل .

مؤشرات المهبط :

١. شحنة موجبة .
٢. تقل في وعائه الايونات الموجبة وتزداد السالبة .
٣. تزداد كتلته .
٤. يحدث عليه اختزال .
٥. تتحرك نحوه الايونات الموجبة .

مثال : الجدول التالي يحتوي على عدد من الخلايا ومعلومة مناسبة عن كل خلية اجيب عما يليه من اسئلة :

الخلية	اتجاه حركة الإلكترون	E° للخلية
H_2 / Cu	$Cu \leftarrow H_2$	,٣٤
H_2 / Ni	$H_2 \leftarrow Ni$	,٢٥
H_2 / Cd	$H_2 \leftarrow Cd$	,٤
H_2 / Ag	$Ag \leftarrow H_2$	,٨
H_2 / Br_2	$Br_2 \leftarrow H_2$	١,٠٦
H_2 / Fe	$H_2 \leftarrow Fe$	,٤٤

١. اكتب التفاعل الكلي لخلية مكونة من Ag /Cu .
٢. حدد الايونات الأقل ميلا للاختزال من H_2 .
٣. ما هي العناصر التي تتأكسد بـ ايون الفضة ولا تتأكسد بـ Ni^{+2} .
٤. حدد العناصر الأشد ميلا للتأكسد من H_2 .
٥. حدد العنصر الأقوى كعامل مؤكسد .
٦. ماذا ينتج عند المهبط من تحليل محلول $CdCI_2$.
٧. ما العنصر الأقوى معامل مختزل ؟
٨. ما الأيون الأضعف كعامل مختزل ؟
٩. ما لأيون الضعف كعامل مؤكسد ؟
١٠. ما جهد الخلية المكونة من Ag و Cd .
١١. اختر عنصرين يمكن من خلالهما عمل خلية لها اكبر فرق جهد ؟
١٢. اختر عنصرين يمكن من خلالهما عمل خلية لها اقل فرق جهد ؟

١٣. ما حركة الأيونات السالبة لخلية مكونة من Cu و Ni ؟

١٤. ما هي الفلزات التي تذوب في محاليل الحموض وتطلق H_2 ؟

١٥. ما هي الايونات التي تختزل بعنصر Cd ؟

١٦. ما هي الايونات والعناصر التي تتأكسد بعنصر Br_2 ؟

١٧. هل يمكن حفظ محاليل املاح الفضة في وعاء من النحاس ؟

١٨. هل يمكن الحصول على Cd من املاحه باستخدام الفضة ؟

١٩. لطلاء ملعقة من النحاس بالنيكل ؟ المطلوب :

أ) حدد المصعد .

ب) حدد المهبط .

ج) ما هو المحلول المناسب .

د) اكتب التفاعلات الحادثة على الاقطاب .

هـ) ارسم الخلية .

الحل :

العنصر	H	Cu	Ni	Cd	Ag	Br_2	Fe
E° الاختزال	صفر	,٣٤	– ,٢٥	– ,٤	,٨	١,٠٦	– ,٤٤

$$Fe^{+2} + 2e^- \longrightarrow Fe \qquad -,44$$

$$Cd^{+2} + 2e^- \longrightarrow Cd \qquad -,4$$

$$Ni^{+2} + 2e^- \longrightarrow Ni \qquad -,25$$

$$2H^+ + 2e^- \longrightarrow H_2 \qquad 0$$

$$Cd^{+2} + 2e^- \longrightarrow Cu \qquad ,34$$

$$Ag^+ + e^- \longrightarrow Ag \qquad ,8$$

$$Br_2 + 2e^- \longrightarrow Br_2 \qquad 1,06$$

١) $Cu + 2Ag^{+} \longrightarrow Cu^{+2} + 2Ag$

٢) $Fe^{+2}, Cd^{+2}, Ni^{+2}$

٣) H_2 / Cu

٤) Ni, Cd, Fe

٥) Br_2

٦) Cd

٧) Fe

٨) $2Br^{-}$

٩) Fe^{+2}

١٠) E° للخلية = E° اختزال المهبط Ag − E° اختزال مصعد Cd

= ٨, − (− ٤,)

= ١,٢ فولت

١١) (Fe , Br_2)

١٢) Fe , Cd

١٣) من وعاء Cu إلى وعاء Ni

١٤) Ni , Cd , Fe

١٥) $(Ag^{+}, Cu^{+2}, H^{+}, Ni^{+2})$

١٦) (Fe , Cd , Ni , H_2 , Cu , Ag)

١٧) لا يمكن

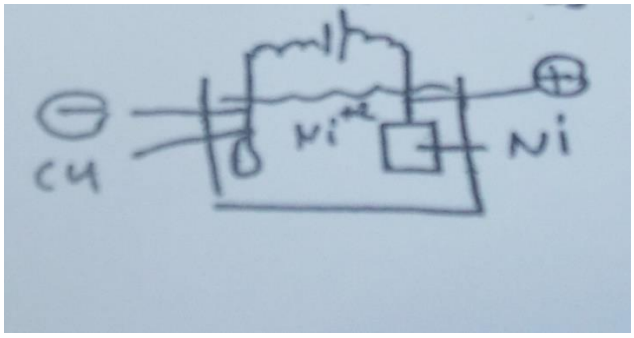
١٨) لا يمكن

١٩) أ) المصعد Ni ب) المهبط Cu جـ) المحلول المناسب Ni^{+2}

د) المهبط $Ni^{+2} + 2e^- \longrightarrow Ni$

المصعد $Ni \longrightarrow Ni^{+2} + 2e^-$

هـ)



طرق عرض الاسئلة :

- الطريقة الأولى : سلسلة كهروكيميائية مرتبة (يوجد مثال اثناء الشرح) .
- الطريقة الثانية : سلسلة كهروكيميائية غير مرتبة (حيث نقوم بترتيبها ثم نبدأ بالإجابة) .
- الطريقة الثالثة : سلسلة جهود تأكسد (حيث نحوله إلى جهود اختزال ثم إلى سلسلة ثم نبدأ بالإجابة) .

مثال : إذا اعطيت السلسلة التالية :

$Na \longrightarrow Na^+ + e^-$ ٢,٧١ +

$Cu \longrightarrow Cu^{+2} + 2e^-$,٣٤ –

$Ag \longrightarrow Ag^+ + e^-$,٨ –

$Zn \longrightarrow Zn^{+2} + 2e^-$,٧٦ +

المطلوب : رتب العناصر السابقة في سلسلة كهروكيميائية حسب شدة ميلها للاختزال ؟

نحول السلسلة السابقة إلى جدول مبدئي :

العنصر	Na^{+}	Cu^{+2}	Ag^{+}	Zn^{+2}
اختزال E°	٢,٧١ –	,٣٤	,٨	,٧٦ –

$$Na^{+} + 2e^{-} \longrightarrow Na \qquad ٢,٧١ -$$

$$Zn^{+2} + 2e^{-} \longrightarrow Zn \qquad ٠,٧٦ -$$

$$2H^{+} + 2e^{-} \longrightarrow H_2 \qquad ٠$$

$$Cu^{+2} + 2e^{-} \longrightarrow Cu \qquad ٠,٣٤$$

$$Ag^{+} + e^{-} \longrightarrow Ag \qquad ٠,٨$$

- الطريقة الرابعة : جدول مبدئي حيث نقوم بتحويله إلى سلسلة اختزالية مرتبة .

مثال :

العنصر او الايون	A^{+2}	B^{+2}	C^{+2}	D^{+2}
اختزال E°	٠,٥	٠,٨ –	٠,٧٦ –	٠,٣٤ +

نقوم بترتيبه في سلسلة كهروكيميائية .

- الطريقة الخامسة : عناصر ومعلومات .

رتب الفلزات التالية A – B – C – D – E – F في سلسلة حسب ميلها للاختزال اعتماداً على المعطيات التالية :

١. إذا ربطت مع الهيدروجين كان الهيدروجين مهبط باستثناء A – D .
٢. جهد الخلية A مع H_2 اقل من D مع H_2 .
٣. عند غمس قطعة من الفلز E في محاليل B C F حدث تأكل للفلز E .
٤. عند صنع خلية اقطابها B F واخرى C F كان F في الأولى مصعد وفي الثانية مهبط .

الحل : نرتب الفلزات السابقة في سلسلة كهروكيميائية حسب شدة ميلها للاختزال ثم نرتبها حسب قوتها كعوامل مختزلة .

$$\left.\begin{array}{l} E^{+2} + 2e^- \longrightarrow E \\ C^{+2} + 2e^- \longrightarrow C \\ F^{+2} + 2e^- \longrightarrow F \\ B^{+2} + 2e^- \longrightarrow B \end{array}\right\} \quad (-)\ \text{B , C , E , F}$$

$$\left.\begin{array}{l} A^{+2} + 2e^- \longrightarrow A \\ D^{+2} + 2e^- \longrightarrow D \end{array}\right\} \quad (+)\ \text{A , D}$$

- **الطريقة السادسة : معادلات خلايا غلفانية**

إذا ورد الهيدروجين فهو معياري وإذا لم يرد فالمتكرر يكون معياري .

مثال : إذا اعطيت التفاعلات التالية :

$$Zn + Cu^{+2} \longrightarrow Zn^{+2} + Cu \qquad ١,١$$

$$Zn + 2H^{+} \longrightarrow Zn^{+2} + H_2 \qquad ,٧٦$$

$$Zn + Ni^{+2} \longrightarrow Zn^{+2} + Ni \qquad ,٥١$$

نقوم بتحويل التفاعلات السابقة إلى جدول مبدئي إذا ورد الهيدروجين في معادلة معياري .

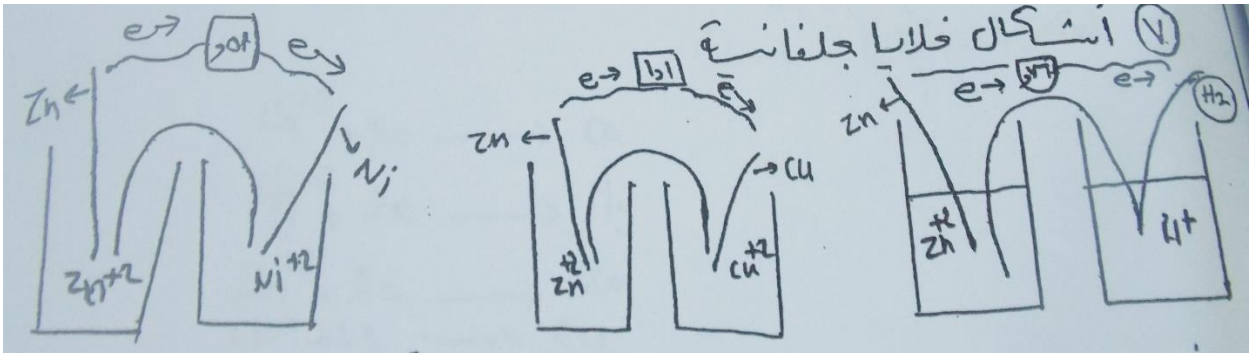
العنصر او الأيون	H_2	Zn^{+2}	Cu^{+2}	Ni^{+2}
E° اختزال	صفر	,٧٦ −	,٣٤	,٢٥ −

ثم نحولها إلى سلسلة اختزالية مرتبة .

- **الطريقة السابعة : أشكال خلايا غلفانية .**

نحوله إلى جدول مبدئي ثم إلى سلسلة .

E° الموجودة بجانب
التفاعل تتبع نوع التفاعل



- **الطريقة الثامنة : تفاعلات ومعلومات ، رتب العناصر الواردة في الجدول في سلسلة .**

التفاعلات	المعلومات
$Zn + Cu^{+2} \longrightarrow Zn^{+2} + Cu$	E° = ١,١ فولت
$Cu^{+2} + Ni \longrightarrow Cu + M^{+2}$	E° = ,٥٩ فولت
$2H^+ + e^- \longrightarrow H_2$	E° = صفر
$Cu + 2H^+ \longrightarrow Cu^{+2} + H_2$	E° = – ,٣٤ فولت
$I_2 + e^- \longrightarrow 2I^-$	E° = ,٥٣ فولت
$Cu^{+2} + 2e^- \longrightarrow Cu$	E° =

نحول العناصر السابقة إلى سلسلة كهروكيميائية حسب شدة ميلها للاختزال .

العنصر	H^+	Ni^{+2}	Zn^{+2}	Cu^{+2}	I_2
E° اختزال	صفر	– ,٢٥	– ٠,٧٦	٠,٣٤	٠,٥٣

- **الطريقة التاسعة : مقارنة عوامل مختزلة ومؤكسدة .**

Zn يختزل Cu^{+2} ولا يختزل Mg^{+2} وان Mg يختزل Zn^{+2} ولا يختزل Cu^{+2} رتب العناصر السابقة في سلسلة .

$$Ca^{+2} + 2e^- \longrightarrow Ca$$

$$Mg^{+2} + 2e^- \longrightarrow Mg$$

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

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

- **الطريقة العاشرة : حول المعلومات في الجدول إلى سلسلة حسب شدة ميلها للاختزال .**

مثال : الجدول التالي يبين النتائج التالية لبعض الخلايا رتب العناصر في سلسلة حسب شدة ميلها للاختزال علماً انها ثنائية موجبة .

الخلية	E° للخلية	حركة الالكترونات
A – m	١,٤	من A ← m
B – m	١,٠٥	من m ← B
C – m	٠,٥	من m ← C
D – m	٠,٦	من D ← m
G – m	٠,٩٥	من G ← m

العناصر السابقة حسب قوتها كعوامل مختزلة على أنها ثنائية موجبة

العنصر	A^{+2}	B^{+2}	C^{+2}	D^{+2}	G^{+2}	m^{+2}
E°	١,٤ –	١,٠٥	٠,٥	٠,٦ –	٠,٩٥ –	صفر

$A^{+2} + 2e^- \longrightarrow A$	١,٤ –
$G^{+2} + 2e^- \longrightarrow G$	٠,٩٥ –
$D^{+2} + 2e^- \longrightarrow D$	٠,٦ –
$m^{+2} + 2e^- \longrightarrow m$	٠
$C^{+2} + 2e^- \longrightarrow C$	٠,٥
$B^{+2} + 2e^- \longrightarrow B$	١,٠٥

- **الطريقة الحادية عشر : قيم مطلقة .**

مثال : إذا علمت أن القيم المطلقة لجهود الاختزال المعيارية للعناصر.

$\|E^\circ\|$ = ١,١٥	$A^{+3} + 3e^- \longrightarrow A$
$\|E^\circ\|$ = ١,٨٥	$B^{+2} + 2e^- \longrightarrow B$
$\|E^\circ\|$ = ,٧٤	$C^{+2} + 2e^- \longrightarrow C$

الجواب :

A = + ١,١٥

B = – ١,٨٥

C = – ,٧٤

وقد لوحظ عند وصل نصف الخلية A مع نصف الخلية C أن الإلكترونات تنفصل من C ← A كما لوحظ عند اجراء تحليل كهربائي لمحلول نترات B أن غاز H_2 يتصاعد عند المهبط كما لوحظ أن C يحرر غاز H_2 عند تفاعله مع HCl ما إشارة E° للتفاعلات السابقة .

- **الطريقة الثانية عشر : معادلات تلقائية .**

مثال : إذا علمت اعطيت التفاعلات الآتية تلقائية الحدوث .

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

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

المطلوب :

أ) رتب الفلزات Na / Zn / Ag حسب قوتها كعوامل مختزلة .

ب) هل يمكن حفظ كبريتات الخارصين $ZnSO_4$ في وعاء Ag .

الحل : من المعادلة الأولى $Ag^{+} < Zn^{+2}$ كعامل مؤكسد .

من المعادلة الثانية $Zn^{+2} < Na^{+}$ كعامل مؤكسد .

أ) ∴ الترتيب $Ag^{+} > Zn^{+2} > Na^{+}$ ثم نحولها إلى سلسلة .

$$Na^{+} + e^{-} \longrightarrow Na$$

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

$$Ag^{+} + e^{-} \longrightarrow Ag$$

ب) نعم يمكن .