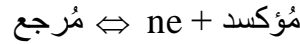


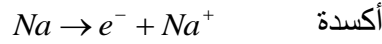
## الأكسدة والإرجاع

يمكن تصنيف العديد من التفاعلات الكيميائية تحت أسم تفاعلات الأكسدة والإرجاع. فقد كان مفهوم الأكسدة قديماً مقتصرأً على ضم الأكسجين أو الكلور أو نزع الهيدروجين، أما عملية الإرجاع فهي نزع الأكسجين أو الكلور أو ضم الهيدروجين.

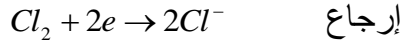
تطور مفهوم الأكسدة والإرجاع بالاعتماد على المفهوم الإلكتروني ( اكتساب أو خسارة إلكترونات). عرفت الأجسام المؤكسدة بأنها تلك الأجسام القابلة لأخذ أو اكتساب الإلكترونات بالمقابل فإن الأجسام المرجعة هي الأجسام التي تعطي أو تمنح الإلكترونات والعلاقة التي تربط بين الأجسام المؤكسدة والمرجعة هي:



مثال: تشكل كلوريد الصوديوم من التفاعل المباشر بين معدن الصوديوم وغاز الكلور. فذرة الصوديوم تتخلى بسهولة تامة على إلكترونها السطحي متحولة إلى شاردة صوديوم فنقول أن معدن الصوديوم هو جسم مرجع:

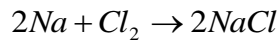


أما الكلور سوف يكتسب إلكترونين من ذرتي صوديوم متحولاً لشاردة كلور أي قد أرجع:

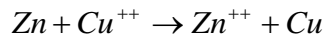
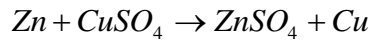


لذلك يعتبر الكلور جسماً مؤكسداً.

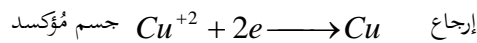
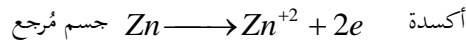
وكما نرى في التفاعلين السابقين أن عملية الأكسدة والإرجاع تحدثان في آن واحد ( دوماً عملية الأكسدة يرافقها عملية إرجاع ) إذاً تكون محصلة التفاعلين :



مثال: عند غمس قطعة توتياء في محلول كبريتات النحاس، نلاحظ بعد فترة ترسب النحاس على قطعة التوتياء وزوال اللون الأزرق من المحلول النحاسي أي:

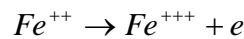
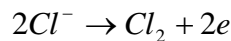


إن هذا التفاعل ما هو إلا عبارة عن تفاعل أكسدة وإرجاع:

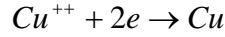
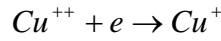
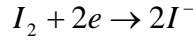
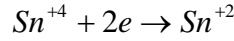


نستنتج مما سبق التعريف التالي:

١. الأكسدة هي عملية فقدان للإلكترونات ويرافقها ازدياد برقم أكسدة العنصر:



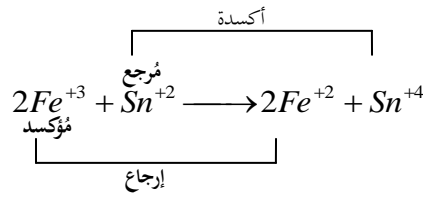
٢. الإرجاع هي عملية كسب للإلكترونات وينخفض بذلك رقم أكسدة العنصر:



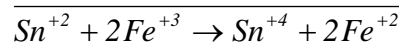
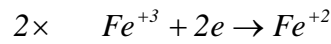
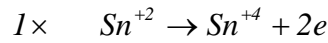
٣. الجسم المؤكسد هو جسم بسيط أو مركب يضم عنصراً ذا درجة أكسدة تميل إلى الانخفاض.

٤. الجسم المرجع هو جسم بسيط أو مركب يضم عنصراً ذا درجة أكسدة تميل إلى الارتفاع.

مثال:

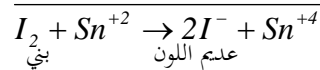
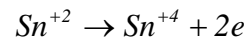
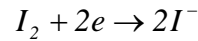


تُعد شوارد القصديري جسماً مرجعاً إذ تتخلى بسهولة عن إلكتروناتها لتلتقطها شوارد الحديد المؤكسدة وبهذا الشكل نجد أن شوارد القصديري تتحول إلى شوارد القصدير أما شوارد الحديد فإنها تُرجع وتتحول لشوارد الحديدي.



مثال: إن مزج محلول مائي لليود  $I_2$  بني اللون مع محلول كلوريد القصديري  $Sn^{+2}$  يؤدي لزوال اللون البني لماذا؟

إن هذا التفاعل هو أكسدة وإرجاع. اختفاء اللون البني لليود أي أنه تحول لشاردة اليود عديمة اللون، فقد أُرجع اليود وبالمقابل فإن شوارد القصديري قد تأكسدت إلى شوارد قصدير:



نستنتج بشكل عام مما سبق بأن عملية الأكسدة يتم فيها خسارة الإلكترونات في حين تعرف عملية الإرجاع بأنها العملية التي يتم فيها ربح الإلكترونات وحسب مبدأ المصونية فإن خسارة عنصر ما لعدد من الإلكتروناته يجب أن يترافق باكتساب عنصر آخر لهذا العدد تماماً بمعنى أن عملية الأكسدة يجب أن تترافق مع عملية الإرجاع لأنهما عمليتان مترافقتان ومتلازمتان فحيث تحدث

## أكسدة وإرجاع

عملية الأكسدة تحدث معها عملية الإرجاع وهكذا نسمي التفاعلات التي تتضمن هاتين العمليتين، بتفاعلات الأكسدة والإرجاع.

### أعداد الأكسدة وحالاتها:

عدد الأكسدة هو الشحنة الظاهرية للذرة.

١. حالة أكسدة العناصر الحرة والمركبات تساوي الصفر.
٢. حالة أكسدة الأكسجين (-2) في جميع مركباته ما عدا مركبات فوق الأكاسيد مثل فوق أكسيد الماء  $H_2O_2$  وفوق أكسيد الصوديوم  $Na_2O_2$  يأخذ الأكسجين عدد أكسدة (-1).  
و الأكاسيد العليا  $KO_2$  تأخذ حالة أكسدة  $-\frac{1}{2}$ . وارتباطه مع عناصر أكثر كهرسلبية منه مثل الفلور يشكل  $F_2O$  يأخذ (+2).
٣. حالة أكسدة الهيدروجين في جميع مركباته (+1) عدا بمركباته مع المعادن القلوية والقلوية الترابية (الهيدريدات)  $NaH$ ،  $CaH_2$  يأخذ حالة أكسدة (-1).
٤. حالة أكسدة جميع المعادن القلوية في جميع مركباتها (+1) ولا توجد حالات استثنائية.
٥. حالة أكسدة جميع المعادن القلوية الترابية في جميع مركباتها (+2) ولا توجد حالات استثنائية.
٦. حالة أكسدة الهالوجينات (-1) في جميع مركباتها عدا عندما تتحد مع الأكسجين.  
 $NaOCl$  حالة أكسدة الكلور +1.  
 $KClO_3$  حالة أكسدة الكلور +5.
٧. حالة أكسدة مركب أو جذر: يساوي المجموع الجبري لحالات أكسدة الذرات المُشكلة للمركب أو الجذر ويساوي لشحنة الجذر أو يساوي الصفر في حالة مركب معتدل.

### أمثلة:

- أوجد حالة أكسدة الكبريت في حمض الكبريت وجذر الكبريتات  $H_2SO_4$ ،  $SO_4^{2-}$ .  
حالة حمض الكبريت، بما أن الجزيئية معتدلة كهربائياً فإن المجموع الجبري لحالات أكسدة الذرات في هذا الجزيء تساوي الصفر. بالتالي:

$$\begin{aligned} & \overset{+1}{H}_2 \overset{X}{S} \overset{2-}{O}_4 \\ (2 \times +1) + X + (4 \times -2) &= 0 \\ \Rightarrow X &= 6 \end{aligned}$$

حالة جذر الكبريتات،  $SO_4^{2-}$  إن المجموع الجبري لحالات أكسدة الذرات في الجذر تساوي (-2).

$$\begin{aligned} X + (-2 \times 4) &= -2 \\ \Rightarrow X &= 6 \end{aligned}$$

- أوجد حالة أكسدة الكلور في شاردة  $OCl^-$ :

$$X + (-2 \times 1) = -1$$

$$\Rightarrow X = +1$$

- أوجد حالة أكسدة الكلور في شاردة  $ClO_3^-$ :

$$X + (-2 \times 3) = -1$$

$$\Rightarrow X = +5$$

- أوجد حالات أكسدة المنغنيز في كل من  $MnO_2$ ,  $MnO_4^{-2}$ ,  $MnO_4^-$ ,  $Mn_2O_7$

$$X + (2 \times -2) = 0 \quad \Rightarrow X = 4 \quad \text{حالة } MnO_2$$

$$\text{حالة } MnO_4^{-2}$$

$$X + (4 \times -2) = -2$$

$$\Rightarrow X = 6$$

$$\text{حالة } MnO_4^-$$

$$X + (4 \times -2) = -1$$

$$\Rightarrow X = 7$$

$$\text{حالة } Mn_2O_7$$

$$2X + (7 \times -2) = 0$$

$$\Rightarrow X = 7$$

موازنة معادلات الأكسدة والإرجاع في الأوساط المختلفة:

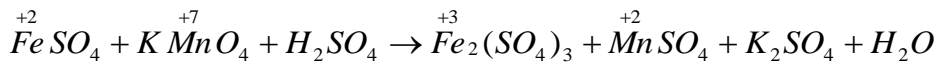
على الرغم من إمكانية موازنة بعض تفاعلات الأكسدة والإرجاع باستخدام الطرق التقليدية المعروفة فإن موازنة غالبية هذه التفاعلات لا تتم بسهولة لذلك من المفيد في كثير من الحالات إتباع بعض القواعد التي تساعد على إيجاد المعاملات العددية في المعادلات الموزونة، وتتوقف طبيعة هذه القواعد على طبيعة الوسط الذي يجري فيه التفاعل فيما إذا كان حمضياً أو قلوياً أو معتدلاً.

(i) في الوسط الحمضي:

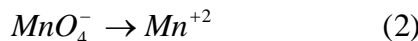
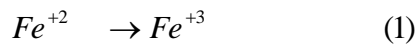
لنأخذ مثلاً على هذه التفاعلات، تفاعل محلول كبريتات الحديدي  $FeSO_4$  مع محلول

برمنغنات البوتاسيوم  $KMnO_4$  والذي يتم في وسط من حمض الكبريت مثلاً:

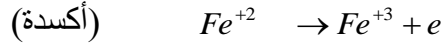
١- نحدد العناصر التي تأكسدة والتي أرجعت:



٢- نكتب نصف تفاعل الأكسدة والإرجاع:



٣- نوازن عدد الذرات وعدد الشحنات في نصف التفاعل الأول فنجد:

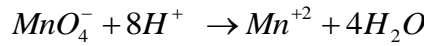


٤- نوازن عدد الذرات وعدد الشحنات في نصف التفاعل الثاني فنجد:

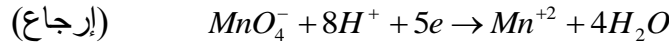
في الوسط الحمضي يلزم إضافة عدد من جزيئات الماء ( للطرف الأقل أكسجيناً) يساوي عدد ذرات الأكسجين في الطرف المقابل.



نعدل عدد ذرات الهيدروجين بإضافة ثمانية ذرات من الهيدروجين في الطرف الأيسر (الأقل هيدروجين):



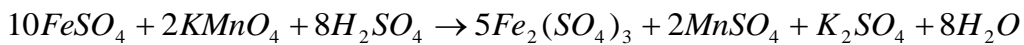
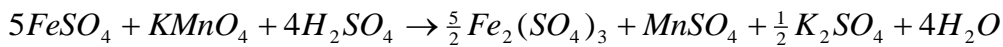
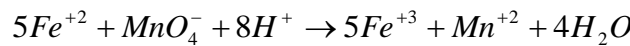
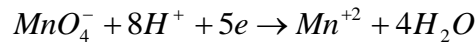
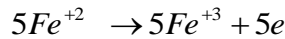
٥- نعدل الشحنة الكلية في طرفي المعادلة بإضافة عدد من الإلكترونات:



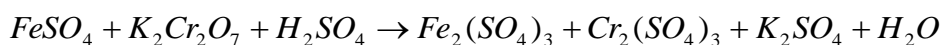
يمكن أن نتأكد من صحة الموازنة وذلك بمطابقة تغير رقم أكسدة المنغيز من رقم أكسدة +7 إلى رقم أكسدة +2 أي إرجاع بمقدار خمسة إلكترونات وهذا يطابق عدد الإلكترونات في المعادلة الأخيرة.

نلاحظ من معادلة الأكسدة أن الحديد يقوم بدور جسم مرجع، ومن معادلة الإرجاع أن شاردة البرمنغنات تقوم بدور جسماً مؤكسداً.

٦- حتى يتم تساوي عدد الإلكترونات الأكسدة مع عدد إلكترونات الإرجاع يجب أن نضرب نصف التفاعل بشكليهما الأخير بأمثال الأعداد الإلكترونية في نصفي التفاعلين، وهكذا فإنه في مثالنا هنا يلزم فقط ضرب نصف التفاعل الأول (أكسدة) بالعدد (5) ونجمع طرفي المعادلتين مع اختصار الإلكترونات عند الجمع فنجد:

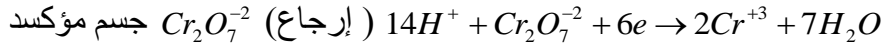
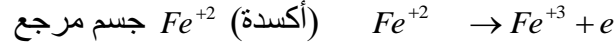


مثال: وازن التفاعل التالي بطريقة الأكسدة والإرجاع الشارديّة في وسط حمضي:

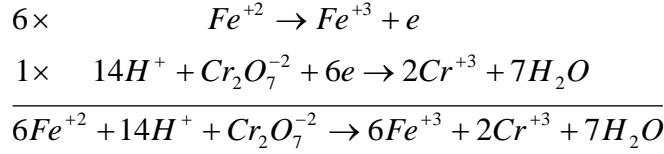


الفصل السابع

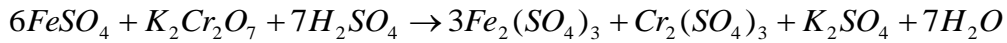
نكتب أنصاف التفاعلات الشاردية بعد تحديد الذرات التي طرأ عليها تغيراً بأعداد أكسدتها:



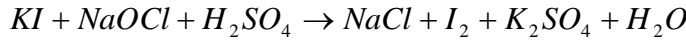
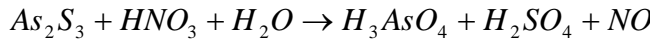
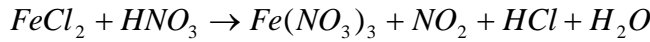
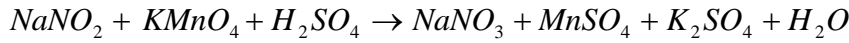
نضرب طرفي المعادلة الأولى بـ 6 لتتساوى عدد الإلكترونات في طرفي المعدلتين ونجمع:



أو بالشكل الجزيئي مع الانتباه إلى المواد الداخلة والخارجة من التفاعل من حيث عدد الذرات:



أمثلة غير محلولة:



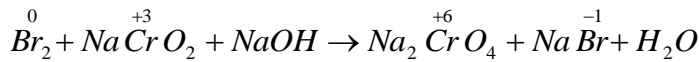
(ii) وسط قلوي:

لموازنة تفاعلات الأكسدة والإرجاع في وسط قلوي، يجب إتباع نفس الخطوات التي تم

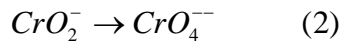
شرحها في الوسط الحمضي، مع فارق واحد هو إضافة شوارد الهيدروكسيل أولاً عوضاً عن

إضافة جزيئات الماء، ويمكن فهم هذه الخطوات في المثال التالي:

تفاعل كروميت الصوديوم مع البروم في وسط قلوي:

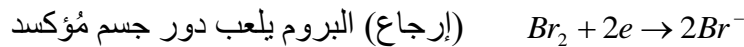


١- نكتب نصفي تفاعل الأكسدة والإرجاع بالشكل الشاردي:



٢- نعدل عدد الإلكترونات بين طرفي نصف المعادلة الأولى فنجد أنه يلزم إضافة إلكترونين في

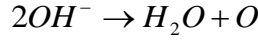
الطرف الأيسر من نصف التفاعل:



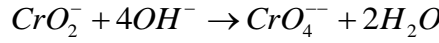
٣- نضيف شوارد الهيدروكسيل للطرف الأيسر من نصف التفاعل (2) حتى يتساوى عدد ذرات

الأكسجين بين طرفي نصف التفاعل (2) مع الأخذ بعين الاعتبار أنه يلزم لكل ذرة أكسجين بشكل

عام في وسط قلوي شاردتي هيدروكسيل:



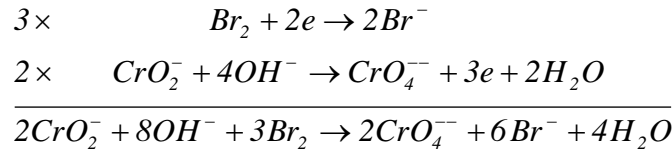
ففي مثالنا سنضيف أربعة شوارد هدركسيل للطرف الأقل أكسجين (الأيسر) بالمقابل يرافق ذلك إضافة جريئتان من الماء.



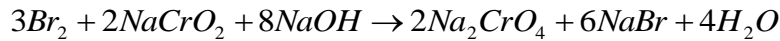
٤- نعدل الشحنة الكلية بين طرفي المعادلة بإضافة عدد من الإلكترونات للطرف المناسب:



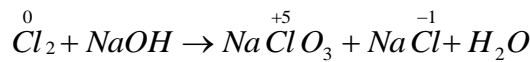
٥- حتى يتم تساوي عدد الإلكترونات الأكسدة مع عدد إلكترونات الإرجاع يجب أن نضرب نصفي التفاعل بشكليهما الأخير بأمثال الأعداد الإلكترونية في نصفي التفاعل، وهكذا فإنه في مثالنا هنا يلزم فقط ضرب نصف التفاعل الأول (إرجاع) بالعدد (3) ونصف التفاعل الثاني (أكسدة) بالعدد (2) ونجمع طرفي المعادلتين مع اختصار الإلكترونات عند الجمع فنجد:



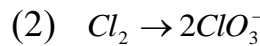
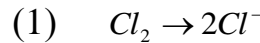
٦- نحول الشكل الشاردي إلى الشكل الجزيئي مع الانتباه إلى المواد الداخلة والخارجة من التفاعل من حيث عدد الذرات:



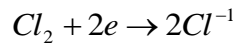
مثال: وازن بطريقة الأكسدة والإرجاع الشاردي في وسط قلوي:



نكتب المعادلتين الشارديتين النصفيتين لتفاعل الأكسدة والإرجاع:

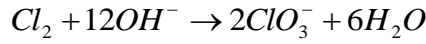


نوازن طرفي المعادلة الأولى بإضافة الإلكترونات في الطرف الأيسر:

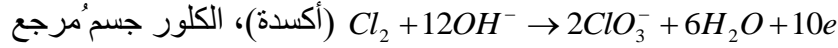


(إرجاع)، الكلور جسم مُؤكسد

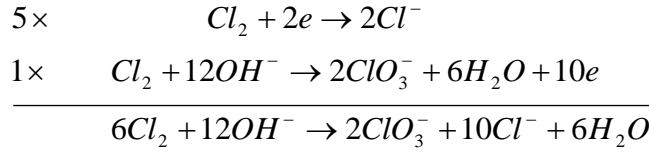
نوازن طرفي المعادلة الثانية وفق الخطوات المتبعة السابقة بإضافة عدد من شوارد الهدركسيل للطرف الأقل أو كسجيناً (الأيسر) ثم نضيف جزيئات الماء للطرف الأيمن:



نوازن الشحنة الكلية بين طرفي المعادلة بإضافة لإلكترونات للطرف المناسب:



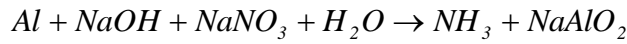
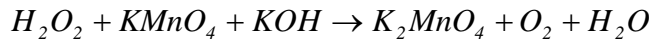
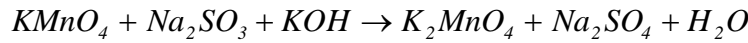
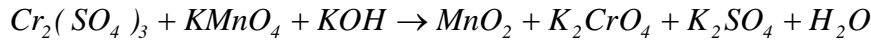
نجمع المعادلتين بعد ضرب طرفي كل معادلة بعامل مشترك لتوحيد عدد الإلكترونات:



نحول الشكل الشاردي إلى الشكل الجزيئي مع الانتباه إلى المواد الداخلة والخارجة من التفاعل من حيث عدد الذرات:



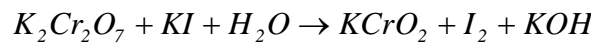
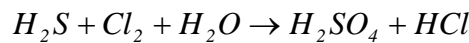
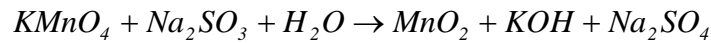
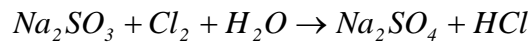
أمثلة غير محلولة:



(iii) وسط معتدل:

إذا لم تحدث أي إضافة لحمض أو أساس إلى المواد الداخلة في التفاعل نفرض أن التفاعل يجري في وسط معتدل، لموازنة مثل هذه المعادلات نتبع نفس الخطوات في الوسط الحمضي إذا كان أحد النواتج عبارة عن حمض، أو نفس الخطوات المتبعة في الوسط القلوي إذا كان أحد النواتج أساساً.

أمثلة:

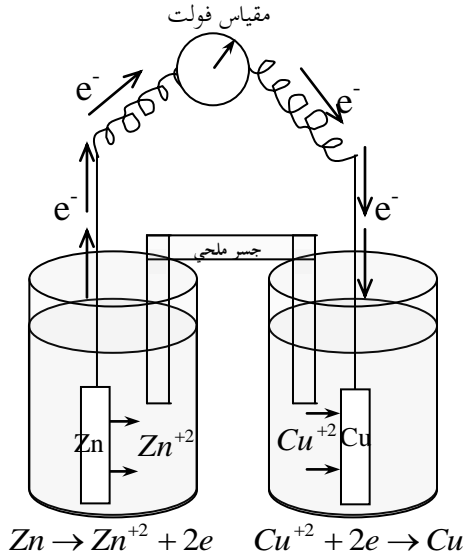


فكرة نصف التفاعل والخلية الغلفانية:

كما وجدنا سابقاً أن فكرة نصف التفاعل تفيد في موازنة تفاعلات الأكسدة والإرجاع. ومن جهة ثانية ومن الناحية العملية يمكن أن تُجرى عمليتي الأكسدة والإرجاع للمواد المتفاعلة وهي منفصلة عن بعضها البعض ولا يصل بينهما إلا ناقل كهربائي وهذا ما يعبر عن تشكل خلية غلفانية



كما في الشكل المرافق، تُعد هذه الخلية أبسط الخلايا حيث يجري فيها تفاعل أكسده وإرجاع بين معدن الزنك وشاردة النحاس:  $Zn + Cu^{+2} \rightarrow Zn^{+2} + Cu$ .



حيث تتألف من وعاء يحوي الأول مسرى النحاس مغموس في محلول لكبريتات النحاس، والآخر يحوي مسرى التوتياء مغموس في محلول لكبريتات التوتياء.

يتم الوصل بين المحلولين بواسطة جسر ملحي وهو عبارة عن أنبوب يحتوي على كهرايت على شكل مادة جلاتينية تحتوي على  $KCl$  أو  $NH_4Cl$  ويسد طرفي الأنبوب بواسطة صوف زجاجي لمنع تسرب الكهرايت للمحلول. عند وصل المسريين بين طرفي مقياس أمبير سوف يشير المقياس لمرور تيار كهربائي. أي أنه تم تحويل الطاقة الكيميائية إلى طاقة كهربائية.

#### آلية عمل الخلية:

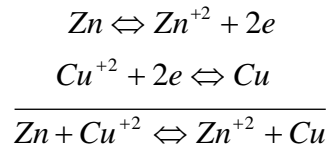
تسيل الإلكترونات عبر السلك (الدائرة الخارجية) من مسرى التوتياء إلى مسرى النحاس

بسبب التفاعل النصفى:  $Zn \rightarrow Zn^{+2} + 2e^-$ .

يلاحظ عند مسرى النحاس الملامس للمحلول، تلتقط شوارد النحاس الإلكترونات المتجمعة على مسرى النحاس لثُرجع وترسب على سطح المسرى  $Cu^{+2} + 2e^- \rightarrow Cu$ .

أما فائدة الجسر الملحي فإنه يمنع تراكم الشحنات على المساري والذي في النهاية يمنع سيلان أو تدفق الإلكترونات وبالتالي لتوقف عمل الخلية، إذاً الجسر الملحي يؤمن انتقال الشحنات السالبة  $SO_4^{-2}$  الموجودة حول مسرى النحاس و  $Zn^{+2}$  عند مسرى التوتياء.

ويكون التفاعل الكلي للخلية من الشكل:



#### الخلايا الغلفانية والقوة المحركة الكهربائية القياسية:

الخلية الغلفانية هي جملة مولدة للطاقة الكهربائية (قيمتها موجبة) حيث تتحول طاقة التفاعل الكيميائي (أكسدة - إرجاع) إلى طاقة كهربائية. إذا ربطنا طرفي المسريين في الخلية السابقة بمقياس فولت فإنه سيشير إلى قيمة 1.1 فولت عند الدرجة  $25C^0$  وعند تراكيز متساوية لكل من

## الفصل السابع

شوارد النحاس والتوتياء وتساوي واحد مول، وهذه الحالة تسمى بالخلية القياسية. إذا غيرنا تركيز أحد شواردها أو كليهما نجد أن فرق الكمون بين المسريين سيزداد أو ينقص بمقدار معين تبعاً لمقدار زيادة أو نقصان التركيز الشاردي في الخلية. إن فرق الكمون المقاس في الشروط السابقة وهي الشروط القياسية يدعى بكمون الخلية القياسي ويُرمز له بـ  $\Delta E^0$ .

لو وصلنا الخلية السابقة بمنبع للكمون خارجي متغير ويعاكس كمون الخلية ومقياس أمبير للدلالة على اتجاه جريان الإلكترونات.

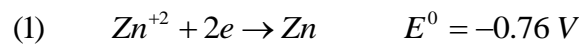
عندما يكون كمون المنبع الخارجي أقل من 1.1 فولت يشير مقياس أمبير إلى جهة الإلكترونات من مسرى الزنك خلال الدارة الخارجية إلى مسرى النحاس وهكذا يكون تفاعل الخلية تلقائي تحت هذه الشروط، أي يجري هذا التفاعل من اليسار إلى اليمين  $Zn + Cu^{+2} \rightarrow Cu + Zn^{+2}$ . عند زيادة كمون المنبع الخارجي للقيمة 1.1 فولت نلاحظ عدم مرور الإلكترونات أي أن مقياس أمبير يشير لقيمة الصفر.

عند زيادة كمون المنبع الخارجي لقيمة أعلى من 1.1 فولت فيشير مقياس أمبير لاتجاه جريان الإلكترونات من مرتبط النحاس إلى مرتبط التوتياء بذلك تتحول شوارد الزنك إلى زنك والنحاس إلى شوارد في المحلول ويكون تفاعل الخلية بالشكل التالي:  $Zn^{+2} + Cu \rightarrow Zn + Cu^{+2}$ . في هذه الحالة نجد انعكاس تفاعل الخلية التلقائي وتسمى هذه الخلية بخلية التحليل الكهربائي المستخدمة في التطبيقات العملية الهامة بمجالات الطلي الغلفاني. تعبر  $\Delta E^0$  مباشرة عن قوة معدن الزنك كعامل مرجع وعن قوة شوارد النحاس كعامل مؤكسد. وهكذا نقول كلما كان  $\Delta E^0$  أكثر إيجابياً يكون ميل التفاعل للتقدم أكبر من اليسار إلى اليمين.

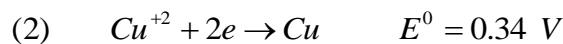
يمكن أن نجد القيمة العددية للكمون القياسي في خلية وذلك بمعرفة كمون نصفي الخلية أو كموني المسريين، وللحصول على القيمة العددية لكمون نصف الخلية يُعتمد على قيمة كمون مسرى الهيدرجين النظامي:  $H_2(1atm) \rightarrow 2H^+ + 2e$

والذي يساوي الصفر عند الدرجة  $25C^0$  وضغط غاز الهيدروجين يساوي الواحد وتركيز شوارد الهيدرجين يساوي الواحد. وبالتالي يمكن أن تحديد كمون إرجاع أو أكسدة أي مسرى أو نصف خلية بالحالة القياسية بالاعتماد على مسرى الهيدرجين النظامي. حُسبت قيم كمونات العديد من التفاعلات وأدرجت في جدول سُمي بجدول الكمونات القياسية.

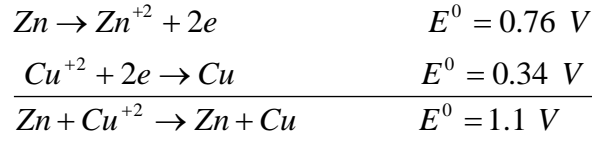
فمن أجل كمون مسرى التوتياء نصف الخلية السابقة:



ومن أجل كمون مسرى النحاس:



وللحصول على الكمون القياسي للخلية يجب أن نجمع التفاعلين السابقين مع الأخذ بعين الاعتبار التفاعل الحاصل يجب أن يطابق تماماً التفاعل الأصلي للخلية. فمن البديهي يجب عكس التفاعل الأول وضرب قيمة كمونه بإشارة سالبة وجمع الناتج مع المعادلة الثانية:

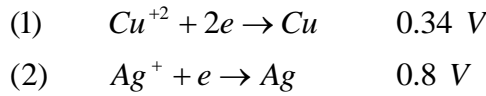


إذاً حاصل الجمع أعطى شكل التفاعل التلقائي وقيمة فرق الكمون القياسي بين مسري طرفي الخلية. تدل الإشارة الموجبة لـ  $\Delta E^0$  أن الاتجاه التلقائي للتفاعل من اليسار إلى اليمين.

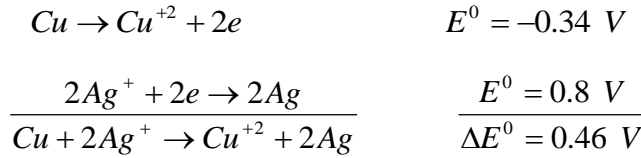
مثال:

يجري التفاعل التالي في خلية قياسية بالشكل التالي:  $\text{Cu} + 2\text{Ag}^+ \leftrightarrow \text{Cu}^{+2} + 2\text{Ag}$

أوجد قيمة  $\Delta E^0$  إذا علمت أن كمون إرجاع نصف الخلية:

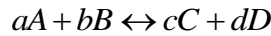


من تفاعل الخلية نجد شوارد الفضة تُرجع إلى معدن الفضة ويتأكسد النحاس إلى شوارد في المحلول، وبالتالي قبل جمع المعادلة الأولى والثانية يجب عكس التفاعل الأول مع تغيير إشارة  $E^0$  وضرب المعادلة الثانية باثنين لاختصار الإلكترونات من الطرفين:



معادلة نرنست وثابت توازن التفاعل في الخلية:

ذكرنا سابقاً أن تغيير قيمة تركيز الشوارد في الخلية يؤدي إلى تغيير قيمة  $\Delta E^0$  زيادةً أو نقصاناً. وبينت التجارب العملية أن كمون الخلية عبارة عن تابع لتركيز الشوارد في الخلية وتُدعى العلاقة الرياضية التي تعطي كمون الخلية بدلالة التركيز بقانون نرنست فمن أجل التفاعل العام نجد:



$$\Delta E = \Delta E^0 - \frac{0.059}{n} \log \frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b}$$

حيث أن  $\Delta E^0$  كمون الخلية القياسي و  $n$  عدد الإلكترونات المنتقلة أثناء التفاعل و 0.059 ثابت يُستخدم لجميع الخلايا عند الدرجة  $25^\circ\text{C}$ .

لو دققنا النظر في الحد الكسري من المعادلة السابقة نجد أنها مطابقة لعلاقة ثابت التوازن وبالتالي تصبح العلاقة السابقة بالشكل:

$$\Delta E = \Delta E^0 - \frac{0.059}{n} \log K$$

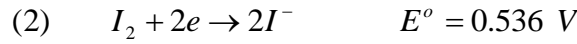
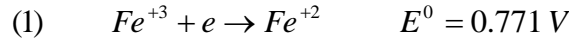
عند التوازن تكون سرعة تفاعل الإرجاع مساوية لسرعة تفاعل الأكسدة أي كمون الأكسدة للتفاعل النصفى للمسرى الأول يساوي كمون الإرجاع للتفاعل النصفى للمسرى الثاني أي أن فرق الكمون بين طرفي الخلية يساوي الصفر، وأن قيمة الكمون القياسي للخلية يعتمد على ثابت توازن التفاعل:

$$\begin{aligned} \Delta E^0 &= \frac{0.059}{n} \log K \\ \Rightarrow \frac{\Delta E^0 \times n}{0.059} &= \log K \\ \Rightarrow K &= 10^{\frac{\Delta E^0 \times n}{0.059}} \end{aligned}$$

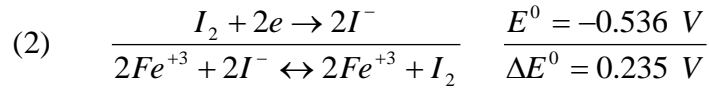
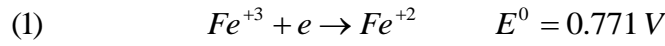
مسألة:

أحسب  $\Delta E^0$  و  $K$  للتفاعل:  $2Fe^{+3} + 2I^- \leftrightarrow 2Fe^{+2} + I_2$

مع العلم أن كمونات إرجاع نصف الخلية:



للوصل لتفاعل الخلية يجب عكس المعادلة الثانية مع تغيير إشارة  $E^0$  وجمعها مع المعادلة الأولى بعد ضربها بـ 2 من أجل اختصار الإلكترونات من طرفي المعادلة الناتجة:



$$\Rightarrow K = 10^{\frac{\Delta E^0 \times n}{0.059}} = 10^{2 \times 0.235 / 0.059} = 9.3 \times 10^7$$

مسألة:

تُعطى قيمة  $\Delta E^0$  للتفاعل التالي:  $Fe + Zn^{+2} \leftrightarrow Fe^{+2} + Zn$

$-0.32 V$ . ماهو التركيز التوازني لشاردة  $Fe^{+2}$  عندما نغمس قطعة حديد في محلول يحوي شاردة

التوتياء بتركيز مول واحد/ لتر.

$$K = 10^{\frac{\Delta E^0 \times n}{0.059}} = 10^{2 \times (-0.32) / 0.059} = 1.4 \times 10^{11}$$

$$K = \frac{[Fe^{+2}]}{[Zn^{+2}]} = 1.4 \times 10^{11}$$

$$\Rightarrow [Fe^{+2}] = 1.4 \times 10^{11}$$