

الباب الخامس

فرق الجهد

Potentio Meter

مقدمة تمهيدية:

نفترض أنك تسأل عن حساب فرق الجهد للخلية الموضحة في الشكل (1).

تعرف (V) والذي يبين فرق الجهد، الأدوات التي بها نقيس فرق الجهد الكهربائي. ففي القياسات لفرق الجهد لا يسمح لمروور تيار أو أدنى قيمة تيار مسموح بها للمروور. بعد ذلك يمكنك تقسيم الخلية إلى جزأين يميناً ويساراً. ففي الناحية اليمنى، حيث يوجد القطب المكون من نحاس / كبريتات نحاس - نصف الخلية، ويسار الخلية النصف الثاني ويكون من زنك / كبريتات زنك. كما هو مبين في الشكل (1) وعموماً يمكن حساب فرق الجهد لأي خلية من خلال حساب الفرق بين الجهد بين جهدي الطرف الأيمن والطرف الأيسر لنصفي الخلية.

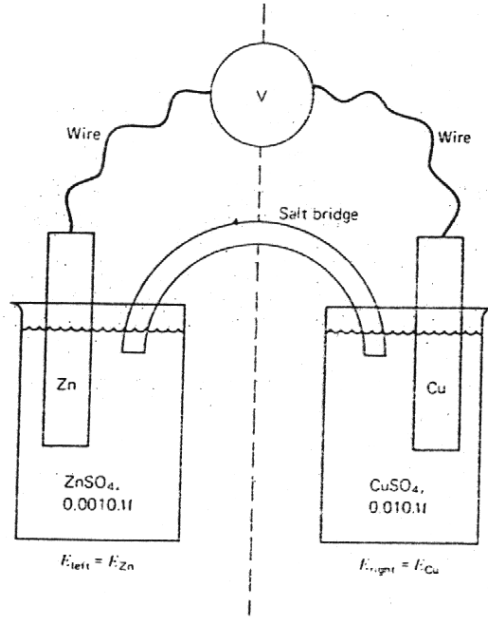
جهد الخلية = E_{cell}

$$E_{cell} = E - E$$

الطرف الأيسر الطرف الأيمن

(E) اليمين = جهد النحاس في كبريتات النحاس.

(E) اليسار = جهد الزنك في كبريتات الزنك.



شكل (1) تخطيطي لتركيبة الخلية

$$E_{cell} = E_{cu} - E_{zn}$$

ولكي نجيب على جهد الخلية، إما موجباً أو سالباً- فإننا يجب أن نعرف جهد كل واحد على حدة . وهذه القيم ربما يمكن تعيينها من جهود الأوكسدة- الاختزال، القياسية ومعادلة نيرنست وقيم E_{zn} ، E_{cu} لا نستطيع حسابها منفصلة على الرغم من قياس E_{cell} ، E جهد الأوكسدة- الاختزال القياسي. انظر الجدول (1) .

جدول (1) جهود الأكسدة والاختزال القياسية عند 25°C والجهد الاصطلاحي

(قيم E° - قيم)

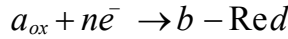
STANDARD REDUCTION POTENTIALS
AND FORMAL POTENTIALS (E° -VALUES)
AT 25°C^a

| Half-Reaction | E° , Volts | Formal Potential, Volts $E^{\circ'}$ |
|--|-------------------|--|
| $F_2 + 2H^+ + 2e^- \rightleftharpoons 2HF$ | 3.06 | |
| $O_3 + 2H^+ + 2e^- \rightleftharpoons O_2 + H_2O$ | 2.07 | |
| $S_2O_8^{2-} + 2e^- \rightleftharpoons 2SO_4^{2-}$ | 2.01 | |
| $Co^{3+} + e^- \rightleftharpoons Co^{2+}$ | 1.842 | |
| $H_2O_2 + 2H^+ + 2e^- \rightleftharpoons 2H_2O$ | 1.77 | |
| $MnO_4^- + 4H^+ + 3e^- \rightleftharpoons MnO_2 + 2H_2O$ | 1.695 | |
| $Ce^{4+} + e^- \rightleftharpoons Ce^{3+}$ | | 1.70 (1M HClO ₄); 1.61 (1M HNO ₃); 1.44 (1M H ₂ SO ₄) |
| $HClO + H^+ + e^- \rightleftharpoons \frac{1}{2}Cl_2 + H_2O$ | 1.63 | |
| $H_2IO_6 + H^+ + 2e^- \rightleftharpoons IO_3^- + 3H_2O$ | 1.6 | |
| $BrO_3^- + 6H^+ + 5e^- \rightleftharpoons \frac{1}{2}Br_2 + 3H_2O$ | 1.52 | |
| $MnO_4^- + 8H^+ + 5e^- \rightleftharpoons Mn^{2+} + 4H_2O$ | 1.51 | |
| $Mn^{3+} + e^- \rightleftharpoons Mn^{2+}$ | | 1.51 (8M H ₂ SO ₄) |
| $ClO_3^- + 6H^+ + 5e^- \rightleftharpoons \frac{1}{2}Cl_2 + 3H_2O$ | 1.47 | |
| $PbO_2 + 4H^+ + 2e^- \rightleftharpoons Pb^{2+} + 2H_2O$ | 1.455 | |
| $Cl_2 + 2e^- \rightleftharpoons 2Cl^-$ | 1.359 | |
| $Cr_2O_7^{2-} + 14H^+ + 6e^- \rightleftharpoons 2Cr^{3+} + 7H_2O$ | 1.33 | |
| $Tl^{3+} + 2e^- \rightleftharpoons Tl^+$ | 1.25 | 0.77 (1M HCl) |
| $IO_3^- + 2Cl^- + 6H^+ + 4e^- \rightleftharpoons ICl_2^- + 3H_2O$ | 1.24 | |
| $MnO_2 + 4H^+ + 2e^- \rightleftharpoons Mn^{2+} + 2H_2O$ | 1.23 | |
| $O_2 + 4H^+ + 4e^- \rightleftharpoons 2H_2O$ | 1.229 | |
| $2IO_3^- + 12H^+ + 10e^- \rightleftharpoons I_2 + 6H_2O$ | 1.20 | |
| $SeO_4^{2-} + 4H^+ + 2e^- \rightleftharpoons H_2SeO_3 + H_2O$ | 1.15 | |
| $Br_2(aq) + 2e^- \rightleftharpoons 2Br^-$ | 1.087* | |
| $Br_2(l) + 2e^- \rightleftharpoons 2Br^-$ | 1.065* | |
| $ICl_2^- + e^- \rightleftharpoons \frac{1}{2}I_2 + 2Cl^-$ | 1.06 | |
| $VO_2^+ + 2H^+ + e^- \rightleftharpoons VO^{2+} + H_2O$ | 1.000 | |
| $HNO_2 + H^+ + e^- \rightleftharpoons NO + H_2O$ | 1.00 | |
| $Pd^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Pd$ | 0.987 | |
| $NO_3^- + 3H^+ + 2e^- \rightleftharpoons HNO_2 + H_2O$ | 0.94 | |
| $2Hg^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Hg_2^{2+}$ | 0.920 | |
| $H_2O_2 + 2e^- \rightleftharpoons 2OH^-$ | 0.88 | |
| $Cu^{2+} + I^- + e^- \rightleftharpoons CuI$ | 0.86 | |
| $Hg^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Hg$ | 0.854 | |
| $Ag^+ + e^- \rightleftharpoons Ag$ | 0.799 | 0.228 (1M HCl); 0.792 (1M HClO ₄) |
| $Hg_2^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons 2Hg$ | 0.789 | 0.274 (1M HCl) |
| $Fe^{3+} + e^- \rightleftharpoons Fe^{2+}$ | 0.771 | |
| $H_2SeO_3 + 4H^+ + 4e^- \rightleftharpoons Se + 3H_2O$ | 0.740 | |
| $PtCl_2^{2-} + 2e^- \rightleftharpoons Pt + 4Cl^-$ | 0.73 | |
| $C_6H_4O_2(quinone) + 2H^+ + 2e^- \rightleftharpoons C_6H_2(OH)_2$ | 0.699 | 0.696 (1M HCl, H ₂ SO ₄ , HClO ₄) |

Table 5.1 continued

| Half-Reaction | E° , Volts | Formal Potential, Volts |
|---|---------------------|---|
| $O_2 + 2H^+ + 2e^- \rightleftharpoons H_2O_2$ | 0.682 | |
| $PtCl_4^{2-} + 2e^- \rightleftharpoons PtCl_2^{2-} + 2Cl^-$ | 0.68 | |
| $I_2(aq) + 2e^- \rightleftharpoons 2I^-$ | 0.619 [†] | |
| $Hg_2SO_4 + 2e^- \rightleftharpoons 2Hg + SO_4^{2-}$ | 0.615 | |
| $Sb_2O_5 + 6H^+ + 4e^- \rightleftharpoons 2SbO^+ + 3H_2O$ | 0.581 | |
| $MnO_4^- + e^- \rightleftharpoons MnO_4^{2-}$ | 0.564 | |
| $H_3AsO_4 + 2H^+ + 2e^- \rightleftharpoons H_3AsO_3 + H_2O$ | 0.559 | 0.577 (1M HCl, HClO ₄) |
| $I_3^- + 2e^- \rightleftharpoons 3I^-$ | 0.5355 | |
| $I_2(s) + 2e^- \rightleftharpoons 2I^-$ | 0.5345 [†] | |
| $Mo^{6+} + e^- \rightleftharpoons Mo^{5+}$ | | 0.53 (2M HCl) |
| $Cu^+ + e^- \rightleftharpoons Cu$ | 0.521 | |
| $H_2SO_3 + 4H^+ + 4e^- \rightleftharpoons S + 3H_2O$ | 0.45 | |
| $Ag_2CrO_4 + 2e^- \rightleftharpoons 2Ag + CrO_4^{2-}$ | 0.446 | |
| $VO^{2+} + 2H^+ + e^- \rightleftharpoons V^{3+} + H_2O$ | 0.361 | |
| $Fe(CN)_6^{3-} + e^- \rightleftharpoons Fe(CN)_6^{4-}$ | 0.36 | 0.72 (1M HClO ₄ , H ₂ SO ₄) |
| $Cu^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Cu$ | 0.337 | |
| $UO_2^{2+} + 4H^+ + 2e^- \rightleftharpoons U^{4+} + 2H_2O$ | 0.334 | |
| $BiO^+ + 2H^+ + 3e^- \rightleftharpoons Bi + H_2O$ | 0.32 | |
| $Hg_2Cl_2(s) + 2e^- \rightleftharpoons 2Hg + 2Cl^-$ | 0.268 | 0.246 (saturated KCl-SCE); 0.282 (1M KCl) |
| $AgCl + e^- \rightleftharpoons Ag + Cl^-$ | 0.222 | 0.228 (1M KCl) |
| $SO_4^{2-} + 4H^+ + 2e^- \rightleftharpoons H_2SO_3 + H_2O$ | 0.17 | |
| $BiCl_4^- + 3e^- \rightleftharpoons Bi + 4Cl^-$ | 0.16 | |
| $Sn^{4+} + 2e^- \rightleftharpoons Sn^{2+}$ | 0.154 | 0.14 (1M HCl) |
| $Cu^{2+} + e^- \rightleftharpoons Cu^+$ | 0.153 | |
| $S + 2H^+ + 2e^- \rightleftharpoons H_2S$ | 0.141 | |
| $TiO^{2+} + 2H^+ + e^- \rightleftharpoons Ti^{3+} + H_2O$ | 0.1 | |
| $Mo^{6+} + e^- \rightleftharpoons Mo^{5+}$ | | 0.1 (4M H ₂ SO ₄) [†] |
| $AgBr + e^- \rightleftharpoons Ag + Br^-$ | 0.095 | |
| $S_2O_8^{2-} + 2e^- \rightleftharpoons 2S_2O_8^{2-}$ | 0.08 | |
| $Ag(S_2O_3)_3^{3-} + e^- \rightleftharpoons Ag + 2S_2O_3^{2-}$ | 0.01 | |
| $2H^+ + 2e^- \rightleftharpoons H_2$ | 0.000 | |
| $Pb^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Pb$ | -0.126 | |
| $CrO_4^{2-} + 4H_2O + 3e^- \rightleftharpoons Cr(OH)_3 + 5OH^-$ | -0.13 | |
| $Sn^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Sn$ | -0.136 | |
| $AgI + e^- \rightleftharpoons Ag + I^-$ | -0.151 | |
| $CuI + e^- \rightleftharpoons Cu + I^-$ | -0.185 | |
| $N_2 + 5H^+ + 4e^- \rightleftharpoons N_2H_5^+$ | -0.23 | |
| $Ni^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Ni$ | -0.250 | |
| $V^{3+} + e^- \rightleftharpoons V^{2+}$ | -0.255 | |
| $Co^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Co$ | -0.277 | |
| $Ag(CN)_2^- + e^- \rightleftharpoons Ag + 2CN^-$ | -0.31 | |
| $Tl^+ + e^- \rightleftharpoons Tl$ | -0.336 | -0.551 (1M HCl) |
| $PbSO_4 + 2e^- \rightleftharpoons Pb + SO_4^{2-}$ | -0.356 [†] | |
| $Ti^{3+} + e^- \rightleftharpoons Ti^{2+}$ | -0.37 | |
| $Cd^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Cd$ | -0.403 | |
| $Cr^{3+} + e^- \rightleftharpoons Cr^{2+}$ | -0.41 | |
| $Fe^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Fe$ | -0.440 | |
| $2CO_2(g) + 2H^+ + 2e^- \rightleftharpoons H_2C_2O_4$ | -0.49 | |
| $Cr^{3+} + 3e^- \rightleftharpoons Cr$ | -0.74 | |
| $Zn^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Zn$ | -0.763 | |
| $2H_2O + 2e^- \rightleftharpoons H_2 + 2OH^-$ | -0.828 | |
| $Mn^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Mn$ | -1.18 | |
| $Al^{3+} + 3e^- \rightleftharpoons Al$ | -1.66 | |
| $Mg^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Mg$ | -2.37 | |
| $Na^+ + e^- \rightleftharpoons Na$ | -2.714 | |
| $Ca^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Ca$ | -2.87 | |
| $Ba^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Ba$ | -2.90 | |
| $K^+ + e^- \rightleftharpoons K$ | -2.925 | |
| $Li^+ + e^- \rightleftharpoons Li$ | -3.045 | |

تلك الظروف القياسية على العموم تؤخذ بوحدة النشاطية لكل عنصر، ومعادلة نيرنست تنص على الجهد E لأي نصف خلية تؤخذ وكأنه نصف تفاعل، والذي يتأتى بواسطة:



حيث (a) بالمول، $-ox$ - العناصر المؤكسدة، المتطلبة $-n$ إلكترون ليكون $-b$ مول اختزال - عناصر مختزلة كما يلي:

$$E = E^\circ - RT / nf \ln [Red]^a / [ox]^a$$

$-R$ - الثابت العام للغازات ، $-T$ درجة الحرارة المطلقة بالكيلفن

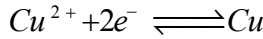
$-F$ فاراواي قيمة ثابتة عند $25^\circ c$ ، وتصبح معادلة نيرنست:

$$E = E^\circ - \frac{0.059}{n} \log [Red]^a / [ox]^a$$

$$E_{cell} = E_{cu} - E_{zn}$$

وكبريتات النحاس تتفكك لتعطي Cu^{2+}

أما بالنسبة للنحاس:



وتصبح المعادلة تأثير تركيز الصلب النحاس بالوحدة:

$$E_{cu} = E^\circ_{cu} - \frac{0.059}{2} \log \frac{Cu \text{ solid}}{[Cu^{2+}]}$$

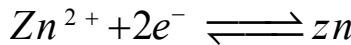
تأثير تركيز الصلب
النحاس بالوحدة

عدد الإلكترونات في تفاعل نصف الخلية

$-E^\circ_{cu}$ - الموجودة في الجدول (1) $Cu^{2+} = 0.01M$ من الشكل (1)

$$E_{cu} = 0.337 - \frac{0.059}{2} \log \frac{1}{1 \times 10^{-2}} = 0.278 \text{ فولت}$$

وبالنسبة لقطب الزنك:



تأثير الزنك الصلب بالوحدة مثل ما سبق مع النحاس

$$E_{zn} = E_{zn} - \frac{0.059}{2} \log \frac{1}{[zn^{2+}]}$$

عدد الإلكترونات في تفاعل النصف

$-E^{\circ}zn$ الموجودة في الجدول (1) للتركيز $[zn^{2+}] = (0.01M)$ وبالتعويض

$$E = -0.763 - \frac{0.059}{2} \log \frac{1}{1 \times 10^{-2}} = -0.852 \text{ فولت}$$

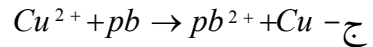
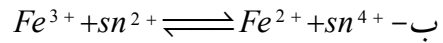
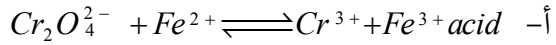
إذا الفرق بين قطبي الخلية:

$$\begin{aligned} E_{cell} &= E_{cu} - E_{zn} = 0.278 - (-0.851) \\ &= 1.13 \text{ volt} \end{aligned}$$

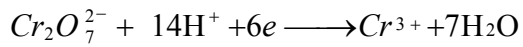
هذه القيمة التي ستشاهدها من الخلية في الشكل (1).

مسائل:

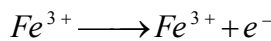
1- زن المعادلات الآتية مستعينا بقيم الجدول (1)



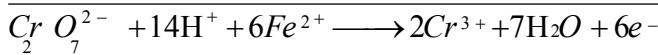
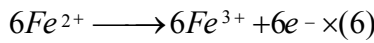
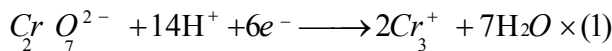
أ- أولاً تكتب التفاعل المناسب: اختزال:

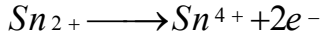
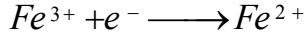


والنصف الآخر: أكسدة:



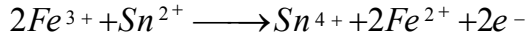
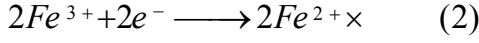
نضرب المعادلة في رقم لكي نجعل عدد الإلكترونات في الكل متساوياً على النحو التالي:



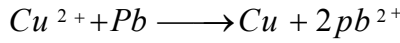
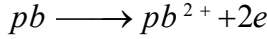
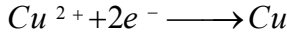


-ب-

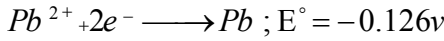
نأخذ نفس الطريق السابق لوزن المعادلة. نضرب الأولى $\times 2$ والثانية في واحد.



-ج-



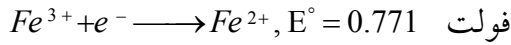
2- احسب جهد الخلية - النصف لنترات الرصاص للتركيز 0.001M



ومن معادلة نيرنست

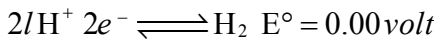
$$E = E^{\circ} - \frac{0.059}{2} \log \frac{1}{[Pb^{2+}]} = 0.214 \text{ فولت}$$

3- احسب جهد الخلية - النصف لنترات الحديدك عند التركيز 0.001M والحديدوز عند 0.01 مولار.



$$E = E^{\circ} - \frac{0.059}{1} \log \frac{Fe^{2+}}{Fe^{3+}} = 0.712 \text{ فولت}$$

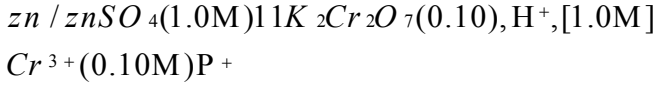
4- احسب جهد الخلية القياسية (P^{+}/H^{+})



$$E = E^{\circ} - \frac{0.059}{2} \log \frac{PH_2}{[H^{+}]^2}$$

$$= 0.00 - \frac{0.059}{2} \log \frac{1}{10^{-2}} = 0.12 \text{ volt.}$$

5- احسب جهد الخلية



أ- عين الأنود والكاتود، واكتب التفاعل للخلية، ثم بين عمل الخلية كما هو مكتوب.
مرة أخرى نكتب الخلية كما هي في المرجع:

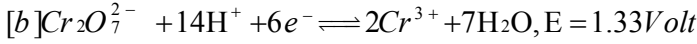
$$E_{cell} = E - E$$

اليسار اليمين

$$E_R = E_{Cr}, \quad E_{left} = E_{Zn}$$

ب- احسب $E_{Cr} = E_{right}$

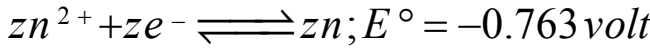
[a]



[c]

$$[d] E_{Cr} = E^\circ - \frac{0.059}{6} \log \frac{[Cr^{3+}]^2}{[Cr_2O_7^{2-}][H^+]^{14}} \\ = 1.33 - \frac{0.059}{6} \log \frac{[1 \times 10^{-1}]^2}{(1 \times 10^{-1})(1.0)^{14}} = 1.34 \text{ volts}$$

ج- احسب $E_{Zn} = E_{left}$



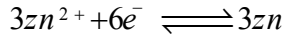
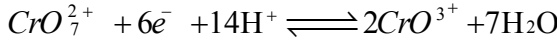
$$E_{Zn} = E^\circ - \frac{0.059}{2} \log \frac{1}{[Zn^{2+}]} \\ = 0.763 - \frac{0.059}{2} \log [1.0] = -0.763 \text{ volt}$$

د- الآن تم الوصول إلى حساب E للخلية الطرف الأيمن والأيسر

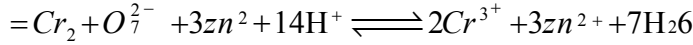
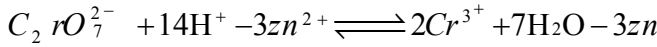
$$E_{cell} = E_{right} - E_{left} = 1.34 - (-0.763) \\ = 2.1 \text{ volt}$$

وهنا نجد أن الكروم هو الأكثر موجبية بالقيمة [1.34v] وهو يعتبر الكافود وأما الزنك فهو الأنود.

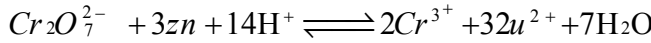
والتعامل في هذه الخلية يتم من الطرق الأيمن.



إذاً التفاعل الكلي:

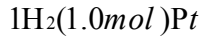
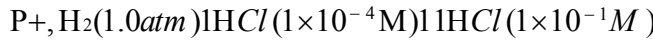


والجهد لتلك الخلية هو 1-2 فولت. ويكون التفاعل الكلي:



ويتم التفاعل من اليسار إلى اليمين؛ بناءً على أن إشارة قيمة الجهد (الفولت) موجبة.

6- احسب جهد الخلية:



عين الكانود والأنود لتلك الخلية.

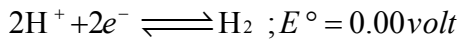
الحل:

هذه الخلية تعرف بخلية التركيز

جهد الخلية:

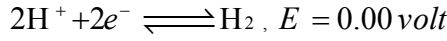
$$E_{cell} = E_r - E_z \quad \text{أ-}$$

ب- حساب (E) الأيمن:



$$E = E^\circ - \frac{0.059}{2} \log \frac{p_{H_2}}{[H^+]^2} = 0.00 - \frac{0.059}{2} \log \frac{1}{(10^{-1})^2}$$

ج- حساب (E) الأيسر:



$$E = E^o - \frac{0.059}{2} \log \frac{pt}{(1 \times 10^{-4})^2} = 0.0.24 \text{ volt}$$

د- والآن يمكن حساب (E) للخلية الكلية:

$$E = E_R - E_L = -0.059 - (-0.24) = 0.18 \text{ volt}$$

وهنا نجد أن الطرف الأيمن للخلية يكون بإشارة موجبة وأكبر في القيمة، ويكون الطرف الأيسر الأول موجباً هو الأنود، والطرف الأيمن هو الكاثود.

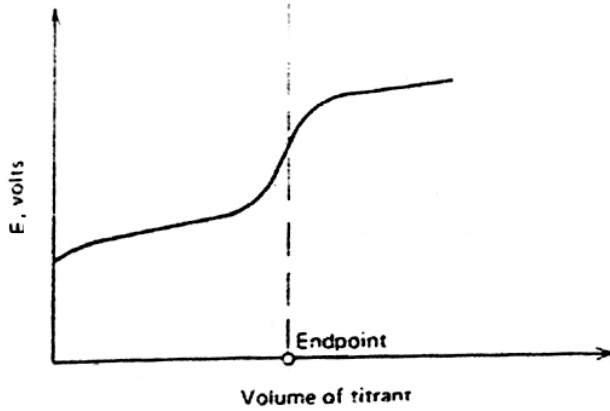
العيارية بفرق الجهد:

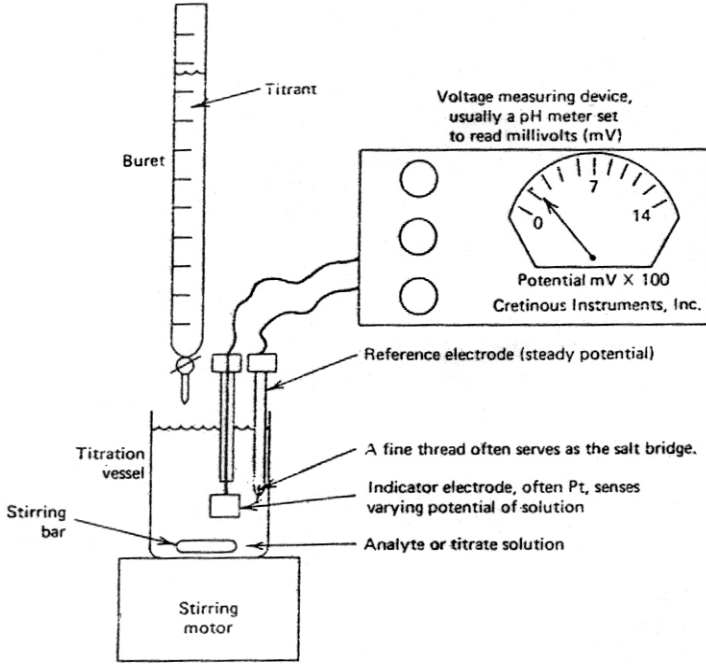
تستخدم معادلة نيرنست للربط بين الجهد والمقاسة ولو غارتمية تركيز العناصر بأقطاب مناسبة.

التنبؤ بأشكال المنحنيات . شكل (2).

والأجهزة المستخدمة في العيارية بفرق الجهد. انظر الشكل (3).

شكل (2): يبين منحنى العيارية





شكل (3) شكل تخطيطي لأدوات العيارية باستخدام فرق الجهد .

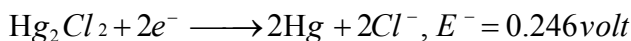
مصادر الأخطاء لتلك القياسات عديدة:

- 1- انقطاع وعدم ثبات الأدوات.
- 2- مواد التحليل يمكن أن تؤثر على عمل الأقطاب بحيث تؤدي إلى عدم ثبات الجهود.
- 3- وجود تغيرات ولو هزيلة في فرق الجهد المرخص.

وفي طريقة العيارية في المدى للتركيز من 0.001 وحتى 0.1 مولار، والقيمة المطلقة لفرق الجهد بين القطبين - ليست مهمة، وطالما أن القارئ لا يأخذ الأمور بحساسية فالقيمة المهمة هي التعبير السريع أو القفز المكافئ في فرق الجهد لمنطقة التعادل النهائية. انظر الشكل (2) الذي يبين رسم E مقابل الحجم المضاف.

والأجهزة المستخدمة في عيارية فرق الجهد الميمنة في الشكل (3) تشبه تماما تلك المستخدمة في عيارية الحمض والقاعدة. وجهد المحلول في إناء العيارية يحس بواسطة قطب دليل . وجهد الوسط يتغير مع تغير المحلول المضاف من السراجة. وعادة يكون قطب الدليل

المستخدم من البلاتين والقطب المرجعي مكون من قطب كالوميل المشبع Hg_2Cl_2 وجهده عند $25^\circ C$ ثابت عند 0.246 فولت، وتفاعل قطب الخلية المرجعي (نصف الخلية) هو:



ونفترض أن القطب المرجعي Saturated calomel electrode (SCE)



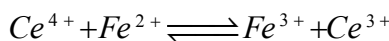
ويقرأ الجهد مباشرة على الأميتر لفرق الجهد للقطب الدليل، E_{soln} . والجهد للقطب

المرجعي E_{ref} .

$$E = E_{soln} - E_{ref}$$

وجهد القطب المرجعي ثابت، وهذا بسبب التركيز لعناصر التفاعل خلال القطب المرجعي الذي لم يتغير. وبسبب ثبوت E المرجعي فإن أي تغير يكون ناتجاً عن إضافة المحلول المعيار ويكون التغير أكبر عند القرب من نقطة النهاية.

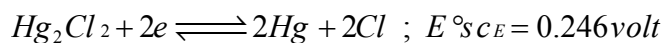
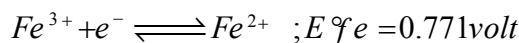
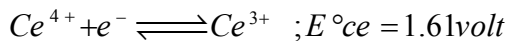
ومن الممكن أن نعين الأشكال لمنحنى العيارية بواسطة فرق الجهد، مثال:



احسب الجهد المقروء على قارئ الجهد لو 100 مل من 0.1M حديدوز لمحلول عوير مع 0.1M من Ce^{4+} (محلول) احسب فرق الجهد عند 25، 50، 75، 99، 100، 101، 150، 200، 400 مل من السيريك Ce^{4+} المضاف. الخلية الكيمائية الكهربية هي:

$$E_{SCE} \quad E_{soln}$$

ScEl soln in titration vessel 11 p+



وكل النقاط للعيارية، الجهد (E) تقرأ على جهاز الأميتر. وهذا الفرق بين E_{soln} في

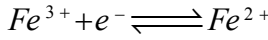
الإناء E_{SCE} المرجعي، أي أن.

$$E = E_{soln} - E^{\circ}_{SCE} \text{ (ثابت)}$$

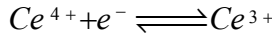
وعند كل الفترات بعد بدء العيارية تكون كل هذه الرموز: Ce^{4+} ، Ce^{3+} ، Fe^{3+} ، Fe^{2+} موجودة عند الاتزان مع بعضها . ويكون الجهد E_{Fe} للحديد اثنين، والجهد E_{Ce} أيضًا اثنين، ومتساويين للجهد المحلول E_{Soln} .

$$E_{Soln} = E_{Fe} = E_{Ce}$$

ويمكن إيجادها من معادلة نيرنست على النحو التالي:



$$E_{Soln} = E_{Fe} = E^{\circ}Fe - 0.059 \log \frac{\text{Fe}^{2+}}{\text{Fe}^{3+}}$$



$$E_{Soln} = E_{Ce} = E^{\circ}Ce - 0.059 \log \frac{\text{Ce}^{3+}}{\text{Ce}^{4+}}$$

أما عند استخدام معادلة نيرنست للحديد أو السيريوم عند أي نقطة على العيارية - فمن المناسب أن نقسم العيارية إلى ثلاث حالات:

1- منطقة ما بين النقطة صفر لمحلول المعايرة ونقطة النهاية.

2- منطقة صغيرة جدًا، وهي نقطة التعادل.

3- منطقة ما بعد نقطة النهاية أو التعادل.

في المنطقة الأولى:

$$E_{Soln} = E_{Fe} = E^{\circ}Fe - 0.059 \log \frac{\text{Fe}^{2+}}{\text{Fe}^{3+}}$$

والمنطقة الثانية الصغيرة: يمكن حساب تركيزي Fe^{3+} ، Fe^{2+} من التفاعل للاتحاد العنصري.

ومعادلة نيرنست للسيريوم المزدوج، وأيضًا المتاح في المنطقة:

$$E_{Soln} = E_{Ce} = E^{\circ}Ce - 0.059 \log \frac{\text{Ce}^{3+}}{\text{Ce}^{4+}}$$

ولكن Ce^{4+} صغيرة جدًا في الكمية، ولحساب ذلك فإننا نحتاج لمعرفة ثابت الاتزان لتفاعل العناصر Ce^{3+} ، Fe^{3+} ، Fe^{2+} . وتلك الكميات يمكن إيجادها. ومن الأسهل لحساب الحديدوز والحديد في هذا النظام في المنطقة (1).

$$CFe^{2+} = [Fe^{2+}]$$

$$CFe^{3+} = [Fe^{3+}]$$

منطقة القرب من نقطة التعادل:

والآن لنحسب الجهود عند المليترات للسيريوم المضاف 0.00، 25.0، 50، 75.0، 99.0 عند الصفر، حيث يكون الجهد للمحلول في الوسط. وبعض من أيون الحديد موجود ولكن تركيزه صغير وغير معلوم. وأفضل طريقة لعمل للنقطة التالية، عند 25 مل من السيريوم (iv): نذكر أن أي إضافة من السيريوم إلى وسط التفاعل يؤدي إلى حدوث تغير في الجهد لكل من Ce^{4+} ، الحديد (II) ليؤدي إلى حديد.

وطبقاً للمعادلة التابعة للأكسدة-الاختزال.

عدد المليمول من الحديد (II) المتكون = عدد المليمول من Ce^{4+} ، المضاف.

عدد المليمول من الحديد (III) المتكون = $0.1 \times 25 = 2.5$ مليمول.

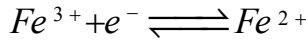
إذاً:

$$\frac{25}{125} \text{ مول} = \frac{\text{عدد المتكون من الحديد (II) بالمول}}{\text{عدد المليمول من } Fe^{2+} \text{ المتبقي}} = Fe^{3+}$$

$$= (0.1 \times 25) - (0.1 \times 100) = 7.5 \text{ مليمول.}$$

$$\frac{7.5}{125} \text{ مول} = \frac{\text{عدد المتبقي من الحديد (II)}}{\text{عدد المليمول من الحديد}} = Fe^{2+}$$

والآن نكتب معادلة نيرنست:



$$E_{soln} = E_{Fe} = E^{\circ}_{Fe} - 0.059 \log \frac{7.5 \times 125}{2.5 \times 125}$$

$$= 0.743 \text{ volt}$$

وعليه يمكن حساب (E) المقروءة على الجهاز (الأميتر)

$$E = E_{soln} = E^{\circ}_{SCE} = 0.743 - 0.246 = 0.497 \text{ volt}$$

ثم نعود إلى Fe^{2+} / Fe^{3+} . لاحظ أنه عند 25 من المضاف يكون:

$$Fe^{2+} / Fe^{3+} = \frac{72}{25} = 3.0$$

ولهذا التفاعل وقبل نقطة التعادل لو أن $\chi = \%$ عيارية

$$Fe^{2+} / Fe^{3+} = \frac{100 - x}{x}$$

وعلاقة الشغل لهذه العيارية البسيطة من الاتحاد العنصري من واحد إلى واحد. أو ليس من الضروري البحث عن قانونية لعيارية أخرى.

وعند 50 مل من إضافة Ce^{4+} يصبح المحلول 50% إضافة، وحينئذ $\chi = 50$.

$$E_{soln} = E_{Fe} = E^{\circ}_{Fc} - 0.059 \log Fe^{2+} / Fe^{3+} \text{ or } \log \frac{100 - x}{x}$$

$$= 0.771 - 0.059 \log \frac{100 - 50}{50} = 0.771 \text{ volt}$$

بعض القراء يطلبون قيمة E بعد تلك النقطة، ولكن عند 75، 99 مليلتر يصبح الحصول عليها بسيطاً وبالتعويض المباشر، وتكون قيمة $E_{soln} = 0.799$ فولت. وعند 100 بدلا من 99 مليلتر تكون $E = 0.771$ فولت، وعموماً عند 99 تكون $E_{soln} = 0.889$ فولت، وعند نقطة التعادل تكون نقطة E للمحلول لكل من الحديدك والسيريوم:

$$2E_{soln} = E^{\circ}_{Ce} - E^{\circ}_{Fe} = 0.059 \log \frac{Ce^{3+}}{Ce^{4+}} - 0.059 \log \frac{Fe^{2+}}{Fe^{3+}}$$

$$2E_{soln} = E^{\circ}_{Ce} + E^{\circ}_{Fe} - 0.059 \log \frac{Ce^{3+} Fe^{2+}}{Ce^{4+} Fe^{3+}}$$

$$= E^{\circ}_{Ce} + E^{\circ}_{Fe} \text{ only, } E^{\circ}_{Ce} + E^{\circ}_{Fe}$$

$$E_{soln} = \frac{1.61 + 0.771}{2} = 1.19 \text{ volt}$$

ولقراءة القيمة الفولتية من الأميتر:

$$E = E_{soln} - E_{SCE} = 1.19 - 0.246 = 0.99 \text{ volt}$$

وأيضاً يمكننا حساب E_{soln} للسيريوم مع تعديل بسيط في قيمة المحلول (الوسط)، والذي يصل إلى 125، 150، 175، 200 على النحو التالي:

عدد المليمول للسيريوم الزوائد = (عدد المليمول للسيريوم المضاف) - (عدد المليمول للحديد II من البداية).

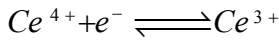
$$0.1 = (101 \times 0.1) - (0.1 \times 100) = \text{عدد المليمول للسيريوم الزائد}$$

$$\frac{\text{عدد المليمول من } Ce^{4+} \text{ الزائد}}{\text{عدد المولات للمحلول}} = \frac{0.1}{201} = Ce^{4+}$$

عدد المليمول للسيريوم (III) = عدد المليمول للحديد II من البداية = $10 = 0.1 \times 100$ مليمول.

$$\frac{10}{201} = \frac{\text{عدد مولات من } Ce^{3+}}{\text{عدد مولات المحلول}} = Ce^{3+}$$

والآن كتابة المعادلة نيرنست:



$$E_{soln} = E_{Ce} = E^{\circ}_{Ce} - 0.059 \log \frac{Ce^{3+}}{Ce^{4+}} = 1.41 -$$

$$= 1.41 - 0.059 \log \frac{10/201}{0.1/201} = 1.49 \text{ volt}$$

ولحساب الجهد E على الأميتر:

$$E = E_{soln} - E^{\circ}_{SCE} = 1.49 - 0.246 = 1.24 \text{ volt}$$

ولحساب Ce^{3+}/Ce^{4+}

$$Ce^{3+}/Ce^{4+} = \frac{100}{\chi - 100}$$

هذه العلاقة ليست بالضرورة متاحة للبيانات الأخرى. فعند 150 مليلتر من إضافة Ce^{4+} يكون المحلول 150 في المائة معاير، $\chi = 150$.

$$\begin{aligned} E_{soln} &= E^{\circ}_{ce} - 0.059 \log \frac{100}{\chi - 100} \\ &= 1.61 - 0.059 \log \frac{100}{150 - 100} = 1.59 \text{ volt} \end{aligned}$$

والآن يمكننا حساب E الجهد الملاحظ على الأميتر:

$$E = E_{soln} - E^{\circ}_{s_{Ce}} = 1.59 - 0.249 = 1.34 \text{ volt}$$

وعند 200 مليلتر من Ce^{4+}

$$E_{soln} = 1.61 - 0.059 \log \frac{100}{200 - 100} = 1.61 \text{ volt}$$

والقيمة على الأميتر:

$$E = E_{soln} - E^{\circ}_{s_{Ce}} = 1.61 - 0.246 = 1.36 \text{ volt}$$

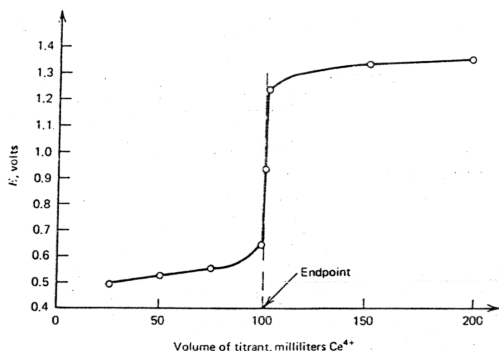
وعند 400 مليلتر من Ce^{4+}

$$E = E^{\circ}_{s_{Ce}} = 0.059 \log \frac{100}{400 - 100} = 1.64 \text{ volt}$$

والقراءة على الأميتر:

$$E = E_{ce} - E^{\circ}_{s_{Ce}} = 1.64 - 0.246 = 1.39 \text{ volt}$$

ومن القراءات نرسم القيم في الشكل (4) ليعطي شكل المنحنى (S).



TITRATION OF Fe^{2+}
BY Ce^{4+}

| Milliliters of Ce^{4+} added | Potential, E , observed on meter, volts |
|--------------------------------|---|
| 25.00 | 0.497 |
| 50.00 | 0.525 |
| 75.00 | 0.553 |
| 99.00 | 0.643 |
| 100.00 | 0.94 |
| 101.00 | 1.24 |
| 150.00 | 1.34 |
| 200.00 | 1.36 |
| 400.00 | 1.39 |

شكل (4) شكل منحنى عيارية الحديدوز مقابل السيريك

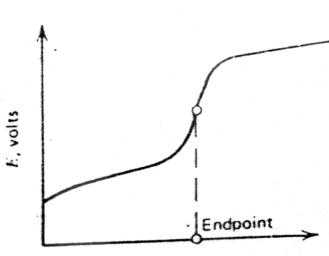
جدول قيم العيارية

اكتشاف نقطة النهاية:

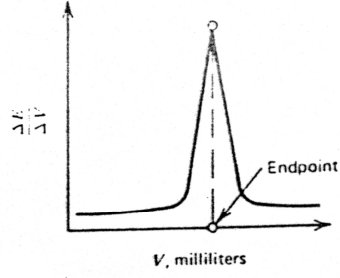
كيف يمكن لنا إيجاد نقطة النهاية معملياً؟ توجد عدة طرق لاكتشاف نقطة التعادل.

الطريقة الأولى: تعتمد على شكل تخميني وذلك برسم E مقابل المليلتر لإضافة العيارية (V-الحجم). انظر الشكل 5a. ونقطة التعادل عند التواء نقطة المنحنى، وبتطبيق بعض الطرق الرياضية البسيطة يمكنها أن تساعدنا في عمل بعض الطرق الآتية برسم $\Delta E / \Delta V$ مقابل الحجم، وهذا يعتبر أول اشتقاق ليعطي منحنى أشد حدة لإيجاد نقطة التعادل (4b).

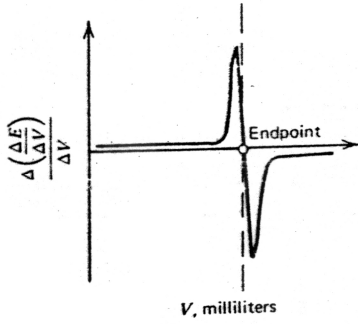
عملياً يعتبر رسماً آخر ويعرف بالاشتقاق الثاني للرسم، وهو رسم للشكل 4c $\Delta(\frac{\Delta E}{\Delta V}) \Delta V$ مقابل V حيث نقطة النهاية.. فتقطع الأحداث السيني، وهنا نجد أن نقطة النهاية تحولت من نقطة موجبة الإشارة إلى نقطة سالبة الإشارة.



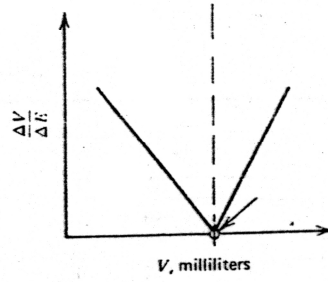
(a) Experimental curve



(b) First derivative curve



(c) Second derivative curve



(d) Gran's plot

شكل (5) يبين أشكا المنحنيات للعيارية

توجد عدة أمثلة لأخذ طرق الرسم لاكتشاف نقطة التعادل.

مثال:

100 مليلتر من Fe^{2+} عويرت مع Ce^{4+} 0.1 مولار، باتخاذ قطب بلاتيني وقطب SCE عند تلك الظروف من العيارية $E^\circ_{Fe} = 0.77$ فولت $E_{SCE} = 0.246$ فولت. وكانت النتائج كالتالي: جدول (1).

جدول (1) عيارية الحديدوز بالسيريوم Ce^{4+}

TITRATION OF Fe^{2+} BY Ce^{4+}

| $V, ml Ce^{4+}$ added | $E,$ volts | $V, ml Ce^{4+}$ added | $E,$ volts | $V, ml Ce^{4+}$ added | $E,$ volts |
|--------------------------|---------------|--------------------------|---------------|--------------------------|---------------|
| 25.00 | 0.496 | 99.50 | 0.660 | 103.00 | 1.274 |
| 37.50 | 0.511 | 99.60 | 0.665 | 104.00 | 1.282 |
| 50.00 | 0.524 | 99.70 | 0.673 | 105.00 | 1.287 |
| 62.50 | 0.537 | 99.80 | 0.683 | 107.50 | 1.298 |
| 75.00 | 0.552 | 99.90 | 0.701 | 110.00 | 1.305 |
| 87.50 | 0.574 | 100.00 | 0.944 | 112.50 | 1.311 |
| 90.00 | 0.580 | 100.10 | 1.187 | 125.00 | 1.328 |
| 92.50 | 0.588 | 100.20 | 1.205 | 137.50 | 1.339 |
| 95.00 | 0.599 | 100.30 | 1.215 | 150.00 | 1.346 |
| 96.00 | 0.605 | 100.40 | 1.222 | 175.00 | 1.357 |
| 97.00 | 0.613 | 100.50 | 1.228 | 200.00 | 1.364 |
| 98.00 | 0.624 | 100.60 | 1.233 | | |
| 99.00 | 0.641 | 100.70 | 1.237 | | |
| 99.10 | 0.644 | 100.80 | 1.240 | | |
| 99.20 | 0.648 | 100.90 | 1.243 | | |
| 99.30 | 0.651 | 101.00 | 1.246 | | |
| 99.40 | 0.655 | 102.00 | 1.263 | | |

وللإجابة عن هذا: نحن نعلم أن حدوث نقطة النهاية عندما يكون 100 مليلتر لمحلول السيريوم المضاف. وهذا يساعدنا. انظر الجدول (4) ولاحظ الحجم (V) في العمود السابع من الجدول، تلك الحجم تقابل القيم $\Delta E/\Delta V$ والقيم $\Delta V/\Delta E$ في الأعمدة الخامسة والسادسة. فأول قيمة في العمود السابع هي 13.25 مليلتر.

وهي في المنتصف بين القيمة الأولى والثانية في العمود الأول. وهكذا بالنسبة لتفسير الجدول. انظر الأشكال من (5-10) لاحظ في الشكل (10) وهو ما يعرف برسم جرانز Cran's Plot

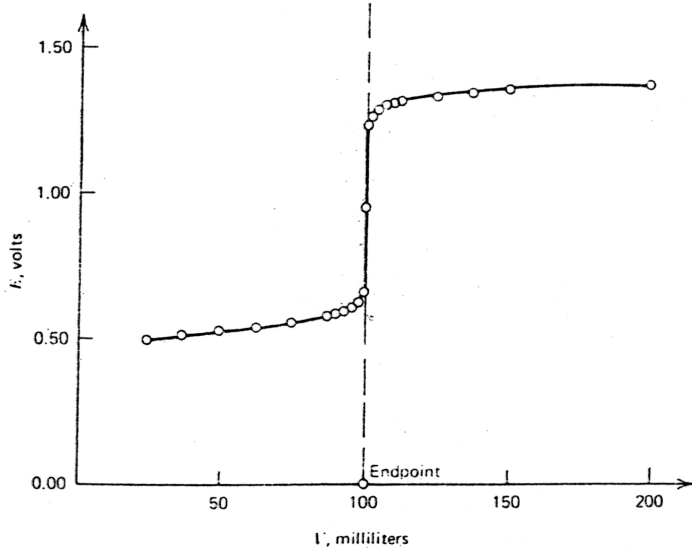
جدول (2) بيانات مشتقة

DERIVATIVE DATA

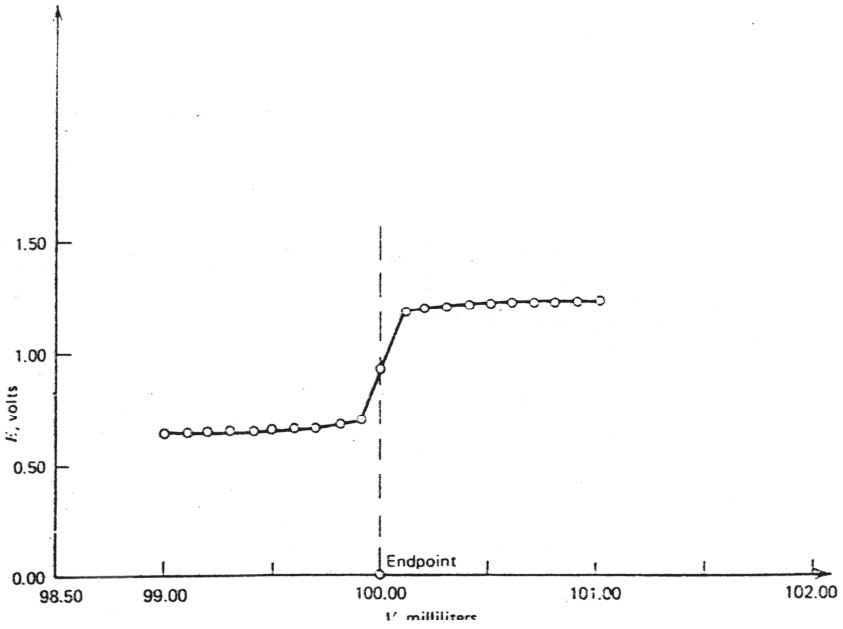
| V, ml C_e^{**} | E, volts | ΔE | ΔV | $\frac{\Delta E}{\Delta V}$ | $\frac{\Delta V}{\Delta E}$ | V, ml | $\Delta \left(\frac{\Delta E}{\Delta V} \right)$ | ΔV | $\Delta \left(\frac{\Delta E}{\Delta V} \right)$ |
|------------------------------|-------------------|------------|------------|-----------------------------|-----------------------------|----------------|---|------------|---|
| 25.00 | 0.496 | 0.015 | 12.50 | 0.0012 | 833 | 31.25 | | | |
| 37.50 | 0.511 | 0.013 | 12.50 | 0.0010 | 962 | 43.75 | | | |
| 50.00 | 0.524 | 0.013 | 12.50 | 0.0010 | 962 | 56.25 | | | |
| 62.50 | 0.537 | 0.015 | 12.50 | 0.0012 | 833 | 68.75 | 0.0002 | 12.50 | 62.50 |
| 75.00 | 0.552 | 0.022 | 12.50 | 0.0018 | 568 | 81.25 | 0.0006 | 12.50 | 75.00 |
| 87.50 | 0.574 | 0.006 | 2.50 | 0.0024 | 417 | 88.75 | 0.0006 | 7.50 | 85.00 |
| 90.00 | 0.580 | 0.008 | 2.50 | 0.0032 | 312 | 91.25 | 0.0008 | 2.50 | 90.00 |
| 92.50 | 0.588 | 0.011 | 2.50 | 0.0044 | 227 | 93.75 | 0.0012 | 2.50 | 92.50 |
| 95.00 | 0.599 | 0.006 | 1.00 | 0.0060 | 167 | 95.50 | 0.0016 | 1.75 | 96.38 |
| 96.00 | 0.605 | 0.008 | 1.00 | 0.0080 | 125 | 96.50 | 0.0020 | 1.00 | 96.00 |
| 97.00 | 0.613 | 0.011 | 1.00 | 0.011 | 90.9 | 97.50 | 0.0030 | 1.00 | 97.00 |
| 98.00 | 0.624 | 0.017 | 1.00 | 0.017 | 58.8 | 98.50 | 0.0060 | 1.00 | 98.00 |
| 99.00 | 0.641 | 0.003 | 0.10 | 0.030 | 33.3 | 99.05 | 0.0130 | 0.55 | 98.78 |
| 99.10 | 0.644 | 0.004 | 0.10 | 0.040 | 25.0 | 99.15 | 0.0100 | 0.10 | 99.10 |
| 99.20 | 0.648 | 0.003 | 0.10 | 0.030 | 33.3 | 99.25 | -0.0100 | 0.10 | -0.100 |
| 99.30 | 0.651 | 0.004 | 0.10 | 0.040 | 25.0 | 99.35 | 0.0100 | 0.10 | 0.100 |
| 99.40 | 0.655 | 0.005 | 0.10 | 0.050 | 20.0 | 99.45 | 0.0500 | 0.10 | +0.500 |
| 99.50 | 0.660 | 0.005 | 0.10 | 0.050 | 20.0 | 99.55 | 0.0000 | 0.10 | 0.000 |
| 99.60 | 0.665 | 0.008 | 0.10 | 0.080 | 12.5 | 99.65 | 0.0300 | 0.10 | +0.30 |
| 99.70 | 0.673 | 0.010 | 0.10 | 0.100 | 10.0 | 99.75 | 0.0200 | 0.10 | +0.20 |
| 99.80 | 0.683 | 0.018 | 0.10 | 0.180 | 5.56 | 99.85 | 0.0800 | 0.10 | +0.80 |
| 99.90 | 0.701 | 0.243 | 0.10 | 2.43 | 0.412 | 99.95 | 2.25 | 0.10 | 22.5 |
| 100.00 | 0.944 | | | | | | 0.00 | 0.10 | 00.0 |

جدول (2) تابع:

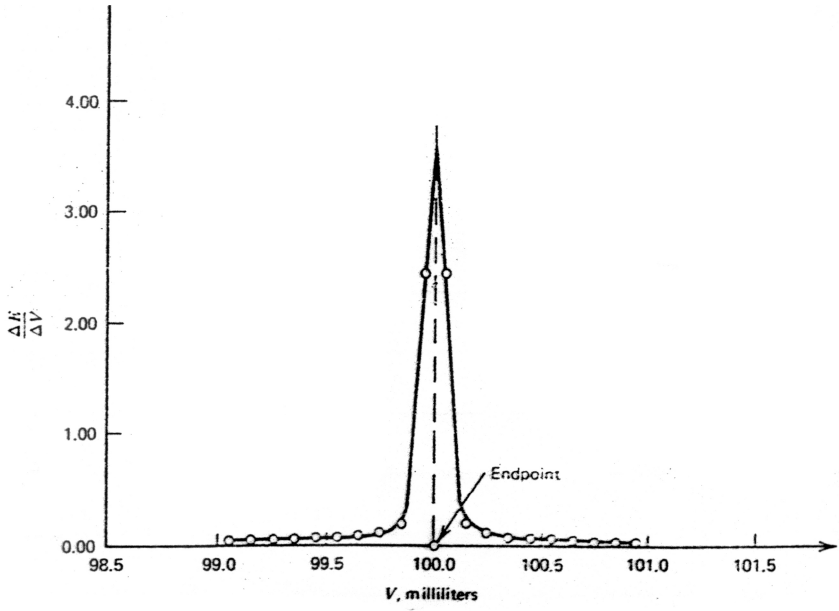
| | | | | | | | | | | |
|--------|-------|-------|-------|--------|-------|--------|---------|-------|---------|--------|
| 100.10 | 1.18 | 0.243 | 0.10 | 2.43 | 0.412 | 100.05 | -2.25 | 0.10 | -22.5 | 100.10 |
| 100.20 | 1.205 | 0.018 | 0.10 | 0.180 | 5.56 | 100.15 | -0.080 | 0.10 | -0.80 | 100.20 |
| 100.30 | 1.215 | 0.010 | 0.10 | 0.100 | 10.0 | 100.25 | -0.030 | 0.10 | -0.30 | 100.30 |
| 100.40 | 1.222 | 0.007 | 0.10 | 0.070 | 14.2 | 100.35 | -0.010 | 0.10 | -0.10 | 100.40 |
| 100.50 | 1.228 | 0.006 | 0.10 | 0.060 | 16.7 | 100.45 | -0.010 | 0.10 | -0.10 | 100.50 |
| 100.60 | 1.233 | 0.005 | 0.10 | 0.050 | 20.0 | 100.55 | -0.010 | 0.10 | -0.10 | 100.60 |
| 100.70 | 1.237 | 0.004 | 0.10 | 0.040 | 25.0 | 100.65 | -0.010 | 0.10 | -0.10 | 100.70 |
| 100.80 | 1.240 | 0.003 | 0.10 | 0.030 | 33.3 | 100.75 | 0.00 | 0.10 | 0.00 | 100.80 |
| 100.90 | 1.243 | 0.003 | 0.10 | 0.030 | 33.3 | 100.85 | 0.00 | 0.10 | 0.00 | 100.90 |
| 101.00 | 1.246 | 0.003 | 0.10 | 0.030 | 33.3 | 100.95 | -0.013 | 0.55 | -0.024 | 101.22 |
| 102.00 | 1.263 | 0.017 | 1.00 | 0.017 | 58.8 | 101.50 | -0.006 | 1.00 | -0.006 | 102.00 |
| 103.00 | 1.274 | 0.011 | 1.00 | 0.011 | 90.9 | 102.50 | -0.003 | 1.00 | -0.003 | 103.00 |
| 104.00 | 1.282 | 0.008 | 1.00 | 0.008 | 125 | 103.50 | -0.003 | 1.00 | -0.003 | 104.00 |
| 105.00 | 1.287 | 0.005 | 1.00 | 0.005 | 200 | 104.50 | -0.001 | 1.75 | -0.001 | 105.38 |
| 107.50 | 1.298 | 0.011 | 2.50 | 0.004 | 227 | 106.25 | -0.001 | 2.50 | -0.001 | 107.50 |
| 110.00 | 1.305 | 0.007 | 2.50 | 0.003 | 357 | 108.75 | -0.0006 | 2.50 | -0.0006 | 110.00 |
| 112.50 | 1.311 | 0.006 | 2.50 | 0.0024 | 417 | 111.25 | -0.001 | 7.50 | -0.001 | 115.00 |
| 125.00 | 1.328 | 0.017 | 12.50 | 0.0014 | 735 | 118.75 | -0.0004 | 12.50 | -0.0004 | 125.00 |
| 137.50 | 1.339 | 0.011 | 12.50 | 0.001 | 1136 | 131.25 | * | 12.50 | * | 137.50 |
| 150.00 | 1.346 | 0.007 | 12.50 | * | 1785 | 143.75 | * | 18.75 | * | 153.12 |
| 175.00 | 1.357 | 0.011 | 25.00 | * | 2273 | 162.50 | * | 25.00 | * | 175.00 |
| 200.00 | 1.364 | 0.007 | 25.00 | * | 3571 | 187.50 | | | | |



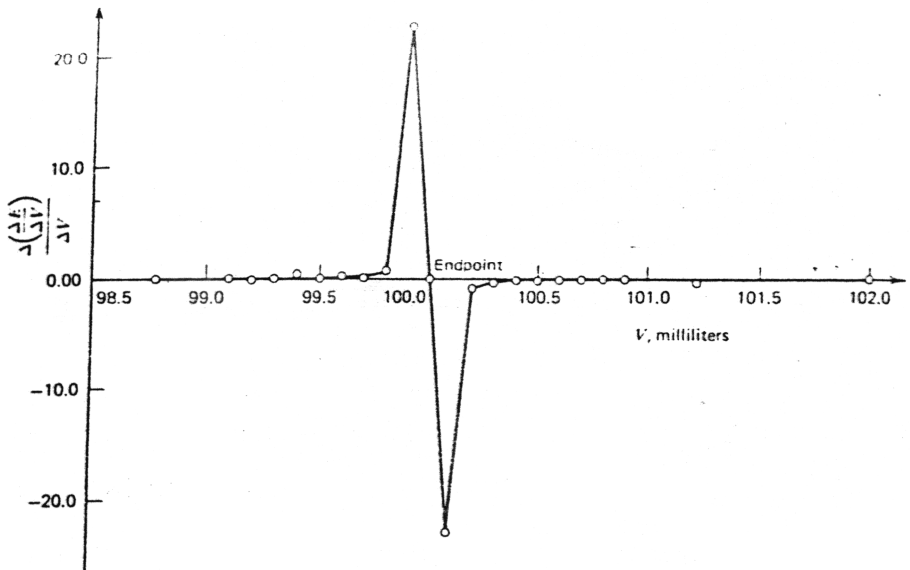
شكل (6) رسم مكثف لعيارية Fe^{2+} مع Ce^{4+}



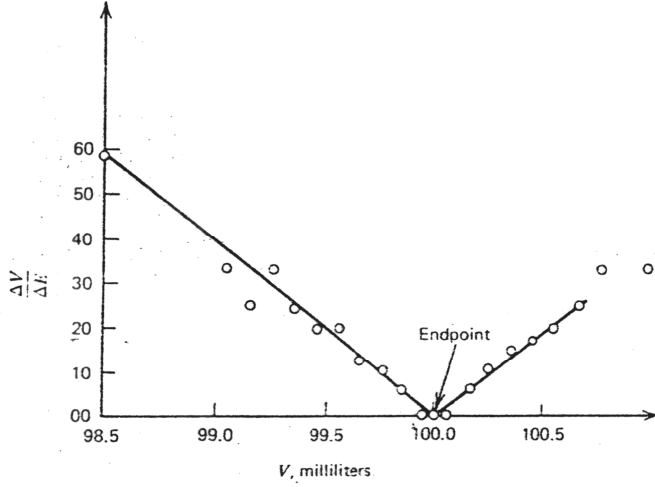
شكل (7) شكل لمنظر الامتداد للمنحنى



شكل (8) الاشتقاق الأول للعيارية



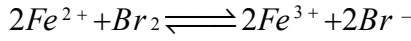
شكل (9) الاشتقاق الثاني للعيارية



شكل (10) رسم جرانز للعيارية

أمثلة:

1- افترض أن التفاعل للحديد (II) مع المذاب كما يلي:

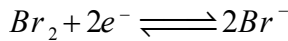
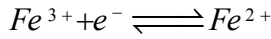


برهن على جهد نقطة التعادل، E_{soln} ، بالمعادلة الآتية.

$$E_{soln} = \frac{EF^{\circ}e + 2E^{\circ}Br}{3} - \frac{0.059}{3} \log 2[Br^-]$$

تذكر أن $Fe_{(II)} \neq Fe_{(II)}$ عند النهاية

لنكتب تفاعلات نصف الخلية



تذكر أن كل العناصر عند الاتزان هي:

$$E_{soln} = E_{Br} + E_{Fe}$$

ومعادلة نيرنست:

$$E_{soln} = E_{Fc} = E^{\circ}_{Fe} - 0.059 \log \frac{Fe^{2+}}{Fe^{3+}}$$

$$E_{soln} = E_{Br} = 2E^{\circ}_{Br} - \frac{0.059}{2} \log \frac{[Br^{-}]^2}{[Br_2]}$$

وبتعويض معادلة نيرنست وبالإضافة أو بالجمع:

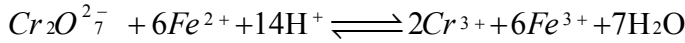
$$3E_{soln} = E^{\circ}_{Fc} + 2E^{\circ}_{Br} - 0.059 \log \frac{[Fe^{2+}][Br^{-}]^2}{[Fe^{3+}][Br_2]}$$

وعند نقطة النهاية - التعادل

$$[Fe^{2+}] = [2Br^{-}], [Fe^{3+}] = [Br^{-}]$$

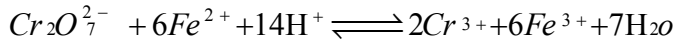
$$\begin{aligned} 3E_{soln} &= E^{\circ}_{Fe} + 2E^{\circ}_{Br} - \frac{0.059}{3} \log \frac{2[Br^{2+}][Br^{-}]^2}{[Br][Br_2]} \\ &= \frac{E^{\circ}_{Fe} + 2E^{\circ}_{Br}}{3} - \frac{0.059}{3} \log 2Br^{-} \end{aligned}$$

2- عند استخدام ثنائي الكرومات لمعايرة Fe^{2+} يكون تفاعل المعايرة هو:

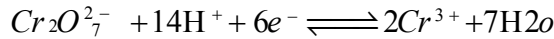
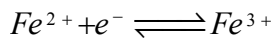


برهن أن جهد نقطة النهاية هو:

$$E = \frac{E^{\circ}_{Fe} + 6E^{\circ}_{Cr}}{7} - \frac{0.059}{7} \log \frac{[2Cr^{3+}]}{[H^+]^{14}}$$



وبكتابة نصفي الخلية:



وعند حالة الاتزان فإن:

$$E_{soln} = E_{Cr} = E_{Fe}$$

ومع معادلة نيرنست:

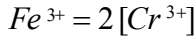
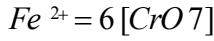
$$E_{soln} = E_{Fe} = E^{\circ}_{Fe} - 0.059 \log \frac{Fe^{2+}}{Fe^{3+}}$$

$$E_{soln} = E_{Cr} = E^{\circ}_{Cr} - \frac{0.059}{6} \log \log \frac{[Cr^{3+}]^2}{(Cr_2O_7)^{14}[H^+]^{14}}$$

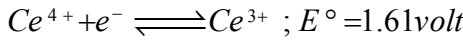
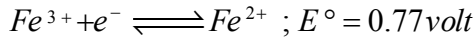
وبإعادة توزيع معادلة نيرنست والإضافة والجمع يكون:

$$E_{soln} = \frac{E^\circ Fe + 6E^\circ Cr}{7} - \frac{0.059}{7} - \frac{0.059}{7} \log \frac{2[Cr^{3+}]}{[H^+]^{14}}$$

إذا علمت أن:

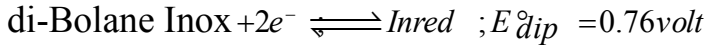


3- قيم E لتفاعلات النصف للخلية لكل من Fe, Cr كانت على النحو التالي:

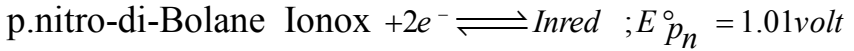


وجهد المحلول عند نقطة التعادل لعيارية الحديد (II) والسيريوم (IV) وجد أنها: 1.19

فولت. ومن المهم اكتشاف نقطة النهاية بدليلين جدد، هما.

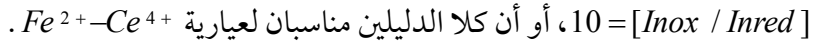


(Dip) violet colourless (بنفسجي)



(Pn) عديم اللون بنفسجي

نفترض إما أن اللون يتغير من عديم اللون إلى البنفسجي، ويعتبر مرثيا عندما



$$E_{sol} = E^\circ_{dip} + \frac{0.059}{2} \log 10 = 0.76 + \frac{0.059}{2} = 0.79 \text{ volt}$$

وعند تلك القيمة من 0.79 فولت، احسب Fe^{2+}/Fe^{3+} .

$$E_{sol} = E^\circ_{Fe} - \frac{0.059}{1} \log Fe^{2+}/Fe^{3+}$$

$$0.79 = 0.77 - \frac{0.059}{1} \log Fe^{2+}/Fe^{3+} = \frac{0.02}{0.059} \log \frac{[Fe^{3+}]}{[Fe^{2+}]} = 2.2$$

وبالتالي فإن دليل (dip) لا يستخدم.

وبالنسبة لدليل P-nitro - di - Bolane

$$E = E^{\circ} + \frac{0.059}{2} \log \frac{[Inox]}{[Inred]}$$

وعند $[Inox/Inred] = 10$ تكون E للمحلول:

$$E_{SCE} = 1.01 + \frac{0.059}{2} \log 10 = 1.01 + \frac{0.059}{2} = 1.04 \text{ volt}$$

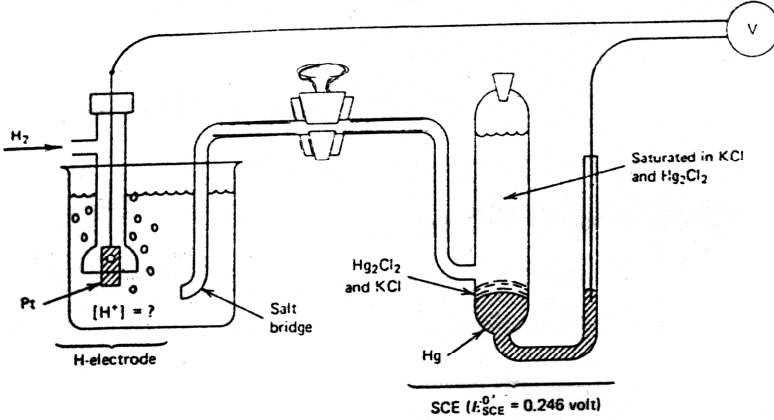
$$E_{SCE} = 0.77 + \frac{0.059}{2} \log \frac{[Fe^{2+}]}{[Fe^{3+}]}$$

$$1.04 = 0.77 + \frac{0.059}{2} \log \frac{[Fe^{3+}]}{[Fe^{2+}]} \therefore \left[\frac{Fe^{3+}}{Fe^{2+}} \right] = 3.8 \times 10^4$$

الثوابت الفيزيائية والنشاطية:

الثوابت الفيزيائية:

تم دراسة الاتزان من منحنيات العيارية وجهد المحلول وبيانات فرق الجهد لتعيين ثابت الاتزان. انظر الشكل (11).



شكل (11) قياسات PH بقطب الأيدروجين

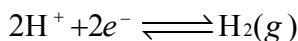
يحدث غاز الأيدروجين عند ضغط واحد جو على سطح البلاتين الأسود المغموس في المحلول. تتصل القنطرة الملحية بقطب الكالوميل المشبع (SCE) إلى المحلول المجهول (PH). ويكون من البلاتين Pt , SCE متصل بطرفي فرق الجهد $[V]$. والجهد (E) للخلية يمكن أن يكتب كدالة للرقم PH.

$E =$ الجهد الملاحظ أو المقروء من الخلية.

$EH =$ جهد نصف الخلية للهيدروجين = 0.00 فولت.

$$E = E^{\circ}_{SCE} - E_H, E^{\circ}_{SCE} - 0.246 \text{ volt}, 25^{\circ}c$$

ومن:



$$E_H = E^{\circ}_H - \frac{0.059}{2} \log \frac{P_{H_2}}{[H^+]^2}, P_{H_2} = 1.00 \text{ atm}$$

$$[H^+] = ?$$

$$E = E^{\circ}_{SCE} - \left\{ E^{\circ}_H - \frac{0.059}{2} \log \frac{P_{H_2}}{[H^+]^2} \right\}$$
$$= 0.246 - 0.00 \log \frac{1.0}{[H^+]^2} = 0.246 - \frac{0.059}{2} \log [H^+]^2$$

$$E = 0.246 + 0.059(PH)$$

وهذا يعني أن جهد الخلية دالة خطية للرقم الأيديروجيني، هذه الخطية تعتمد على الجهد، وعلى لوغارتيم تركيز أيون الأيديروجين.

مثال: جهد الخلية المذكورة:

$$P^+ . H_2(1.0 \text{ atm}) | HAc(0.01M) | 1SCE = 0.445 \text{ volt}$$

وبأخذ تقريب ملائم. احسب Ka لحمض الأسيتيك.

$$E_{Cell} = 0.246 + 0.059(PH)$$

$$0.445 = 0.246 + 0.059(PH)$$

$$\therefore PH = 3.37$$

$$PH = -\log C_H$$

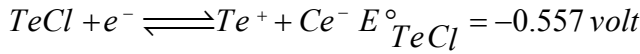
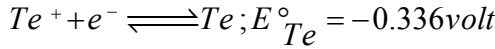
يلاحظ أن:

$$3.37 = -\log CH \quad \text{و} \quad CH = 4.3 \times 10^{-4} M$$

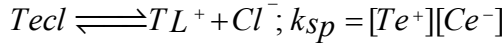
$$Ka = \frac{[H^+]}{C_{HAC} - [H^+]} = \frac{4.3 \times 10^{-4}}{10^{-2} - 4.3 \times 10^{-4}} \quad \text{وتذكر أن:}$$

$$= 1.8 \times 10^{-4} \text{ M}$$

كذلك يمكن إيجاد ثوابت اتزان أخرى من بيان فرق الجهد، ومن اتخاذ البيانات يمكن تطبيقات على أيون الثاليوم Te، ويعتبر أحد العناصر شحيحة الذوبان على هيئة كلوريد الثاليوم.



من هذه القيم، احسب قيم k_{sp} لتفكك كلوريد الثاليوم:



وبأخذ جهد الخلية النصفية:

$$E = E_{Te}^{\circ} - 0.059 \log \frac{1}{[Te^{+}]}$$

$$E = E_{Te}^{\circ} - 0.059 \log [Ce^{-}]$$

وعند حالة الاتزان:

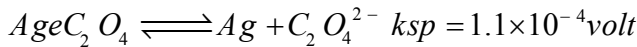
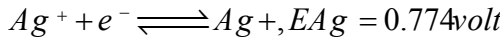
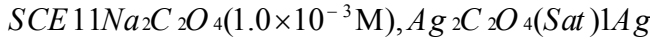
$$E_{Te}^{\circ} - E_{TeCl}^{\circ} = 0.059 \log [Te^{+}][Ce^{-}]$$

$$= 0.059 \log k_{sp}$$

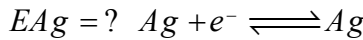
$$-0.336 + 0.557 = 0.059 \log k_{sp}$$

$$\therefore \log k_{sp} = -3.74, k_{sp} = 1.8 \times 10^{-4}$$

مثال: احسب جهد الخلية الآتية مفترضا عدم حدوث تراكب أيون الفضة مع الأكسالات لتكون عناصر غير ذاتية، ومفترضا لا تحلل للأكسالات.



$$E_{Cel} = E_{Ag} - E_{SCE}^{\circ}$$



$$E_{Ag} = E_{Ag}^{\circ} - 0.059 \log \frac{1}{[Ag^{+}]}$$

$$= E_{Ag}^{\circ} + 0.059 \log [Ag^{+}]$$

$$[Ag^+] = \sqrt{\frac{[Ag^+]}{[Cr_2O_4^{2-}]}}$$

وبالاستبدال عن $[Ag^+]$ في معادلة (نيرنست) لنصف الخلية:

$$E_{Ag} = E^{\circ}_{Ag} + 0.059 \log \sqrt{\frac{k_{sp}}{[Cr_2O_4^{2-}]}}$$

$$E_{Ag} = 0.799 + 0.059 \log \left(\frac{1.1 \times 10^{-11}}{[1 \times 10^{-3}]} \right)^{1/2}$$

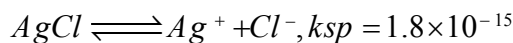
$$= 0.564 \text{ volt}$$

$$\therefore E_{cell} = E_{Ag} - E^{\circ}_{SCE} = 0.564 - 0.246 = 0.318 \text{ volt}$$

النشاطية ومعامل النشاطية:

بديهيًا ونحن نتناول تركيز العناصر في المحلول، ونحن نناقش ثابت الاتزان، وثابت حمض - قاعدة، وثابت الأكسدة - الاختزال وتراكيز الاتزان تستخدم في كتابة مضمون ثابت الاتزان، ولإيجاد ذلك نقوم ببعض الأمور.

لنناقش إذابة ترسيب مركبين شائعين، وهما:



ولو أضفنا لأحدهما نترات البوتاسيوم الصلبة إلى المحلول المشبع بهذا الترسيب - فمعظم تلك الأملاح لأيون البوتاسيوم $[k^+]$, $[No_3^-]$ يعتبر ذائبًا تمامًا في الوسط، ولكن أيون البوتاسيوم أو No_3^- يعتبر الاثنان ذائبين في الوسط Ba^{2+} , SO_4^{2-} , Ag^+ , Cl^- . وهذا يعني أن ترسيب تلك المواد لا يعتمد تمامًا على أي من تلك الأيونات، كما أن الإذابة لكلا الترسيبين تزداد مع وجود زيادة تركيز KNO_3 .

أليس الترسيب فقط يتأثر بوجود العناصر الأخرى الذائبة؟ وما الذي يؤديه تأثير الملح؟ (تجاذب كهروإستاتيكي). أي أن الأيونات الموجبة تتجاذب الأيونات السالبة والعكس بالعكس. إذاً بإضافة KNO_3 سيؤدي إلى المحلول المشبع من $NaSO_4$. وسوف يؤدي KNO_3 زيادة أو يدفع الإذابة إلى الترسيب، وببساطة بسبب أن K^+ سوف تتفاعل مع SO_4^{2-} إلى المحلول. وعليه فإن NO_3^- سوف تتنافس هي الأخرى بالتفاعل مع Ba^{2+} أي

القوة الأيونية للمحلول، على الأقل تزيد قيم القوة الأيونية للمقدار 0.1 ، فالأكثر إذابية للترسيب.

ولكن الكيميائي يعين ذلك تماما ويرمز له بالرمز (μ) . مثال ذلك:

$$\mu = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^n m_i z_i^2$$

μ القوة الأيونية O

m_i = تركيز الأيون بالمول / لتر

z_i = الشحنة على كل أيون

مثال: ما هي القوة الأيونية للمحلول 0.01m في KCl؟

$$m_{Cl} = 0.01, m_K = 0.01, Z_{Cl} = 1, Z_K = 1$$

بالتعويض في المعادلة:

$$\mu = \frac{1}{2} (0.01)(1)^2 + (0.01)(-1)^2 = 0.01M$$

مثال: ما هي القوة الأيونية 0.01m لمركب K_2SO_4 ؟

$$\mu = \frac{1}{2} (0.02)(1)^2 + (0.01)(-2)^2 = 0.03M$$

مثال: احسب القوة الأيونية لمحلول (0.01m) MgCl₂,

$$\mu = \frac{1}{2} (0.01)(2)^2 + (0.02)(-1)^2 = 0.03M$$

فالقوة الأيونية للمحلول، وتعزيز الإذابية للترسيب لا توجد علاقة بينهما من أي طريق، وسيتم إدخال جزء آخر جيد النشاطية، ربما يعتقد كنوع لتأثير التركيز، وقطب البلاتين هو غالبا المستخدم في فرق الجهد، أما القطب الزجاجي فهو المستخدم في قياسات PH، وكل الأقطاب الحساسة الجديدة كلها تقيس نشاطية أيونات المحلول:

نشاطية عناصر للوسط $a_i = i$

$$a_i = f_i [C_i]$$

معامل النشاطية للعناصر $f_i = i$

تركيز اتران العناصر $C_i = i$

لاحظ أنه بالنسبة للمحاليل النقية والأصلاب النقية $a = i$ ، ومعامل النشاطية يتصل بالقوة الأيونية. وفي عام 1925 اشتق ديبي- هيكل Deby- hukel المعادلة النظرية لتعين معامل النشاطية للأيونات. والتعبير الكامل كما يلي عند 25°C :

$$-\log f_i = \frac{0.05083 Z_i^2 \sqrt{\mu^-}}{1 + 0.03281 a_i \sqrt{\mu}}$$

$-f_i$ معامل النشاطية للعناصر i

$-z_i$ الشحنة على العناصر.

$-\mu$ القوة الأيونية للمحلول عند وجود العنصر i .

$-a_i$ نصف القطر للأيون المهدر ($1\text{Å} = 10^{-8}\text{Cm}$).

ومعادلة ديبي هيكل ليست سهلة التطبيق، وبوضوح على الأقل يمكن إيجاد الكمية في $a_i -$ تأثير نصف القطر الأيوني. كما يوجد جدول لمثل تلك الأيونات لأنصاف الأقطار في الجدول التالي:

والمثل بواسطة كيلاند Kiellend. حيث معامل النشاطية لعدة أيونات مختلفة عند تركيز لقوى أيونية مختلفة. وطبيعياً لو أن مثل هذا الجدول في المتناول، فإن من الضروري حساب F_i لأي قيمة من μ . ثم تمت محاولات أخرى لتبسيط معادلة هيكل. فأولى العمليات عملياً لحساب معامل النشاطية للأيون له نصف القطر 3Å لأيونات أحادية أو أيونات أحادية بسبب أن:

$$(3)(0.3281) = 1$$

$$\log f_i = \frac{0.5085 Z_i^2 \sqrt{\mu}}{1 + \sqrt{\mu}}$$

فهذه المعادلة تعتبر امتداداً لمعادلة هيكل. يضم هذا الجدول (3) بعض معاملات التنشيط لمعظم العناصر.

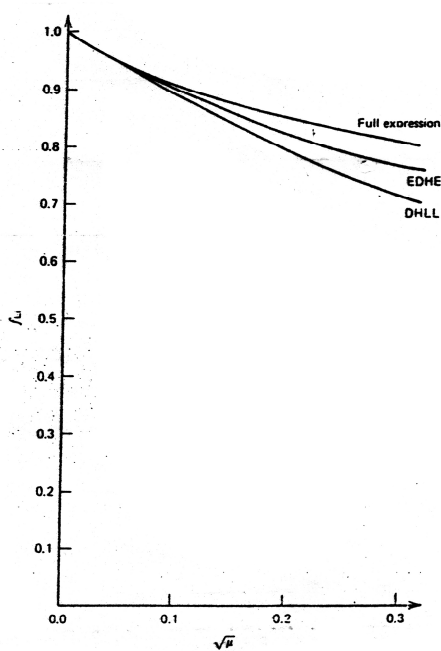
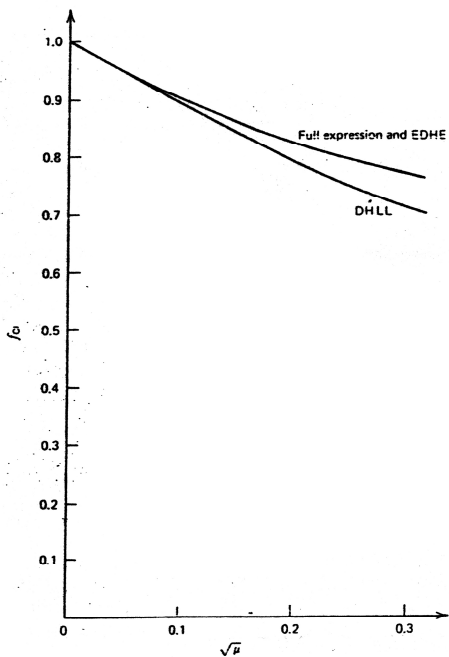
CALCULATED ACTIVITY COEFFICIENTS, f_i , FOR INDIVIDUAL IONS IN WATER *

| Ions | Diameter a_i Å | Ionic Strength, μ | | | | | | | |
|---|------------------------|-----------------------|-------|--------|-------|------|-------|------|------|
| | | 0.0005 | 0.001 | 0.0025 | 0.005 | 0.01 | 0.025 | 0.05 | 0.1 |
| H ⁺ | 9 | .975 | .967 | .950 | .933 | .914 | .88 | .86 | .83 |
| Li ⁺ | 6 | .975 | .965 | .948 | .929 | .907 | .87 | .835 | .80 |
| Rb ⁺ , Cs ⁺ , NH ₄ ⁺ , Tl ⁺ , Ag ⁺ | 2.5 | .975 | .964 | .945 | .924 | .898 | .85 | .80 | .75 |
| K ⁺ , Cl ⁻ , Br ⁻ , I ⁻ , CN ⁻ , NO ₂ ⁻ , NO ₃ ⁻ | 3 | .975 | .964 | .945 | .925 | .899 | .85 | .805 | .755 |
| Na ⁺ , HCO ₃ ⁻ , H ₂ PO ₄ ⁻ | 4-4.5 | .975 | .964 | .947 | .928 | .902 | .86 | .82 | .775 |
| Hg ₂ ²⁺ , SO ₄ ²⁻ , S ₂ O ₃ ²⁻ , CrO ₄ ²⁻ , HPO ₄ ²⁻ | 4 | .903 | .867 | .803 | .740 | .660 | .545 | .445 | .355 |
| Pb ²⁺ , CO ₃ ²⁻ | 4.5 | .903 | .868 | .805 | .742 | .665 | .55 | .455 | .37 |
| Sr ²⁺ , Ba ²⁺ , Cd ²⁺ , Hg ²⁺ , S ²⁻ | 5 | .903 | .868 | .805 | .744 | .67 | .555 | .465 | .38 |
| Ca ²⁺ , Cu ²⁺ , Zn ²⁺ , Mn ²⁺ , Fe ²⁺ , Ni ²⁺ , Co ²⁺ | 6 | .905 | .870 | .809 | .749 | .675 | .57 | .485 | .405 |

فلو أن μ صغيرة فإن $\sqrt{\mu}$ أيضا صغيرة مقارنة بالمعادلة الأولى، ولذا تؤخذ علاقة حديثة من علاقة هيكلم المحدودة، والتي تكتب على النحو التالي:

$$\log f_i = 0.5Z_i^2 \sqrt{\mu}$$

شكل (12) يبين $f_i \mu$ - معامل النشاطية للكلور المحسوبة بواسطة المعادلات الثلاثة تحت القيد. كذلك يبين شكل (12) f_i - معامل النشاطية لأيون البوتاسيوم $[Li^+]$.



شكل (12): f_{ce} مقابل $\sqrt{\mu}$ من علاقة كيلاند

شكل (13) f_{Li} مقابل $\sqrt{\mu}$

مثال: احسب إذابية كبريتات الباريوم في ماء نفي، نترات بوتاسيوم 0.001 مول، 0.01 مول، 0.1 مول.

لكل الحالات:

$$k_{sp} = a_{Ba} \cdot a_{SO_4} = f_{Ba} \cdot [Ba^{2+}] \cdot f_{SO_4} [SO_4^{2-}] = 1.08 \times 10^{-10}$$

$$[SO_4^{2-}] = [Ba^{2+}] = S = \text{الإذابية:}$$

$$K_{sp} = [S][S](F_{Ba} \cdot F_{SO_4}) = S^2(F_{Ba} \cdot F_{SO_4})$$

$$S = \sqrt{\frac{K_{sp}}{F_{Ba} F_{SO_4}}}$$

في الماء النقي:

حيث الأيونات فقط من $BaSO_4$ ، ولا يوجد الكثير منها، مثل:

$$\mu = 0, f = 1, F_{Ba} = f_{SO_4} = 1$$

وتكون :

$$S = \sqrt{\frac{1.08 \times 10^{-10}}{(1)(1)}} = 1.04 \times 10^{-5} \text{ M}$$

وفي نترات البوتاسيوم 0.001 مول، يمكن استخدام معادلة كيلاند للمساعدة

$$\mu = \frac{1}{2} (0.001)(1)^2 + 0.001(1)^2 = 0.001 \text{ M}$$

$$f_{Ba} = 0.868, f_{SO4} = 0.867$$

$$S = \sqrt{\frac{1.08 \times 10^{-10}}{(0.867)(0.867)}} = 1.2 \times 10^{-5} \text{ M}$$

عند التركيز 0.001 مول:

$$\mu = 0.01 \text{ M}$$

$$f_{Ba} = 0.67; f_{SO4} = 0.66$$

$$S = \sqrt{\frac{1.08 \times 10^{-10}}{(0.67)(0.66)}} = 1.6 \times 10^{-5} \text{ M.}$$

عند التركيز:

$$\mu = 0.1 \text{ M} \cdot 0.1 \text{ M}$$

$$f = 0.38, f_{SO4} = 0.355$$

وتكون:

$$S = 2.8 \times 10^{-5} \text{ M}$$

ويلاحظ أن الإذابة تزداد مع زيادة القوة الأيونية.

مثال: احسب جهد الخلايا النصفية الثلاث الآتية:

$$a = Ag / AgNO_3(0.01M) ||$$

$$b = Ag / AgNO_3(0.01M), KNO_3(0.015M) ||$$

$$c = Ag / AgNO_3(0.01M), KNO_3(0.04M) ||$$

$$Ag^+ + e \rightleftharpoons Ag(S); E^\circ_{Ag} = 0.799 \text{ volt}$$

وفي كلا الحالات:

$$E = E^\circ_{Ag} - 0.059 \log \frac{1}{a_{Ag}} = 0.799 - 0.059 \log \frac{1}{fAg[Ag^+]}$$

$$E = E^\circ_{Ag} + 0.059 \log fAg [Ag^+] \\ = 0.799 + 0.059 \log fAg + 0.059 \log [Ag^+]$$

وفي كل الحالات $0.01M = Ag^+$

$$E = 0.799 + 0.059 \log(1 \times 10^{-2}) + 0.059 \log fAg + \\ = 0.681 + 0.059 \log fAg$$

وعند التركيز 0.01 أحادي التكافؤ:

$$\mu = 0.01M; f = 0.898$$

$$E = 0.681 + 0.059 \log 0.898 = 0.678 \text{ volt}$$

$$b = 0.01 AgNO_3, 0.01 M KNO_3$$

$$\mu = \frac{1}{2} [(0.01) \times 1^2 + 0.01 \times 1^2 + 0.015 \times (1)^2 + 0.015 \times 1^2] \\ = 0.025$$

$$fAg = 0.85$$

إذاً:

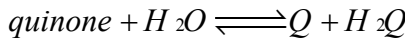
$$E = 0.681 + 0.059 \log 0.85 = 0.677 \text{ volt}$$

$$C = 0.01 AgNO_3 + 0.04 KNO_3$$

$$\mu = 0.05, fAg = 0.80$$

$$E = 0.681 + 0.059 \log 0.8 = 0.675 \text{ volt}$$

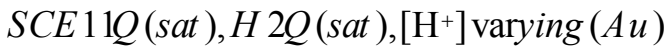
مثال: إليك التفاعل التالي:



يعني عندما توضع في الماء، فالكينون إذابته شحيحة في الماء، والاختزال للكينون معلوم



معطياً الخلية القادمة:



مشبع

مشبع

متغير

ارسم جهد الخلية كدالة للرقم الأيروجيني PH للقيم الآتية 0.0، 1.0، 2.0، 3.0، 4.0، 5.0، 6.0، 7.0، علماً بأن القطب لا يعمل عند 7.9.

أولاً: حساب جهد الخلية (E):

$$E = EQ - E^{\circ}_{SCE}$$

$$EQ = E^{\circ}Q + \frac{-0.059}{2} \log \frac{[H_2Q]}{[Q][H_2]}$$

$$= E^{\circ}Q - \frac{-0.059}{2} \log \frac{H_2Q}{Q} - 0.059 \log \frac{1}{[H^+]^2}$$

$$= 0.6994 + \frac{-0.059}{2} \log [H^+]^2$$

$$= 0.6994 + 0.059 \log [H^+]$$

$$= 0.6994 + 0.059PH$$

$$E = EQ - ESCE = 0.6994 - 0.059(PH)$$

$$= 0.453 - 0.059PH$$

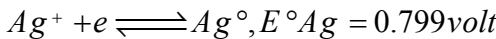
انظر الجدول:

وبرسم العلاقة PH مقابل E

نجد أنها خط مستقيم

| PH | E.,V |
|------|-------|
| 0.00 | 0.453 |
| 1.00 | 0.394 |
| 2.00 | 0.335 |
| 3.00 | 0.276 |
| 4.00 | 0.217 |
| 5.00 | 0.158 |
| 6.00 | 0.099 |
| 7.00 | 0.040 |

-2 معطيا القيم:



احسب قيم K_{sp} لمركب Ag_2CrO_4 ، مفترضا عدم وجود مراكب للكرومات. إذا كان جهد أي خلية نصفية متضمنا Ag, Ag^+ يمكن كتابته على النحو التالي:

$$E = E^\circ Ag - 0.059 \log \frac{1}{[Ag^+]}$$

$$E = E^\circ Ag_2CrO_4 - 0.059 \log [CrO_4^{2-}]$$

$$E^\circ Ag - 0.059 \log \frac{1}{[Ag^+]} = E^\circ Ag_2CrO_4 - \frac{0.059}{2} \log [CrO_4^{2-}]$$

$$E^\circ Ag - E^\circ Ag_2CrO_4 = +0.059 \log [Ag^+] - \frac{0.059}{2} \log [CrO_4^{2-}]$$

$$= \frac{-0.059 \times 2}{2} (\log [Ag^+] + \log [CrO_4^{2-}]) (0.799 - 0.446) = \frac{-0.059}{2} \log k_{sp}$$

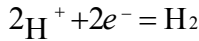
$$K_{sp} = 1.1 \times 10^{-12}$$

3- احسب جهد الخلية:

$pt. H_2(1.0 atm) | HPro(0.1M), NaPro(0.05M) | SCE$

وإذا علم أن حمض البروبيونيك (Pro) وثابت التفكك = $10^{-5} \times 1.3$

$$E = E_{SCE} - E_H, E_H = ?$$



$$E_H = E_H - \frac{0.059}{2} \log \frac{PH^2}{[H^+]^2} = 0.00 - \frac{0.059}{2} \log \frac{PH^2}{[H^+]^2}$$

$$= + \frac{0.059}{2} \log [H^+]^2 = 0.059 \log H^+ = -0.059 PH$$

المحلول المنظم من:

$$0.1M = C_{HPro},$$

$$0.01M = C_{Pro^-} \quad \left. \begin{array}{l} \\ \end{array} \right\} \text{من } NaPro$$

ولتذكر التقريبات:

$$[H^+] = ka \frac{C_{HPro}}{C_{Pro^-}} = 1.3 \times 10^{-5} \frac{0.1}{0.01} = 2.6 \times 10^{-5} M$$

المحلول من الواضح إذاً حامضي الوسط.

$$[H^+]'' = Ka \left[\frac{C_{HPrO} - [H^+]'}{C_{PrO} + [H^+]'} \right] = 1.3 \times 10^{-5} \left(\frac{0.1 - 2.6 \times 10^{-5}}{0.05 + 2.6 \times 10^{-5}} \right)$$

$$= 2.6 \times 10^{-5}$$

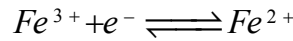
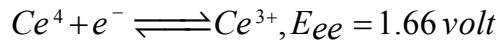
إذا يلاحظ أن:

$$[H^+]' = [H^+]''$$

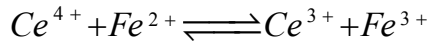
$$EH = 0.059 \log 2.6 \times 10^{-5} = -0.2705$$

$$E = 0.246 - (-0.27) = 0.52$$

4- نفترض أن 100 مل من محلول السيريوم 0.1 مول أضيفت إلى 100 مل من محلول الحديد 0.1 مول . فما هو تركيز السيريوم Ce^{4+} عندما تكون العناصر عند حالة الاتزان؟ على النحو التالي:



والتفاعل هو:



وعند الاتزان:

$$k = \frac{[Ce^{3+}][Fe^{2+}]}{[Ce^{4+}][Fe^{3+}]}$$

والمحلول عند الاتزان هو:

$$E_{soln} = E_{Fe} = E_{ce}$$

$$E_{soln} = E_{Fe} = E^{\circ}_{Fe} - 0.059 \log \frac{[Fe^{2+}]}{[Fe^{3+}]}$$

$$E_{soln} = E_{Fe} = E^{\circ}_{Fe} - 0.059 \log \frac{[Ce^{3+}]}{[Ce^{4+}]}$$

أي أن:

$$E^{\circ}_{ce} - E^{\circ}_{Fe} = 0.059 \log \frac{[Ce^{3+}]}{[Ce^{4+}]} = \log \frac{[Fe^{3+}]}{[Fe^{2+}]}$$

$$E^{\circ}_{ce} - E^{\circ}_{Fe} = 0.059 \log \left(\frac{[Ce^{3+}][Fe^{3+}]}{[Ce^{4+}][Fe^{2+}]} \right)$$

$$= 0.059 \log K$$

$$1.61 - 0.771 = 0.059 \log k, \log k = 14.24, K = 1.7 \times 10^{14}$$

ولحساب التراكيز بالنسبة للحديد:

$$C_{Fe} = C_{Fe^{3+}} + C_{Fe^{2+}} = \frac{\text{مول الحديد}}{\text{المحلول الكلي}}$$

$$\text{مول} = 10^{-2} \times 5 \frac{0.1 \times 100}{200} = \text{النسبة للسيريوم}$$

$$C_{ce} = 5 \times 10^{-2} = C_{ce^{4+}} + C_{ce^{3+}} = [Ce^{4+}] + [Ce^{3+}]$$

$$Ce^{4+} = Fe^{2+} \quad \text{وعند الاتزان:}$$

وبالتعويض في ثابت الاتزان:

$$K = \frac{(5 \times 10^{-2} - [Fe^{2+}])(5 \times 10^{-2} - [Fe^{2+}])}{[Fe^{2+}]^2}$$

$$1.7 \times 10^{14} = K_{sp} \quad \text{وإذا علم أن:}$$

$$[Fe^{2+}]^2 = \frac{(5 \times 10^{-2} - [Fe^{2+}])^2}{1.7 \times 10^{14}}$$

التقريب الأول:

$$[Fe^{2+}]' = \left(\frac{5.0 \times 10^{-2}}{K} \right)^{1/2} = 3.8 \times 10^{-9} M$$

التقريب الثاني:

$$[Fe^{2+}]'' = \left(\frac{5. \times 10^{-2} - ([Fe^{2+}])^2}{k} \right)^{1/2}$$

$$= \left(\frac{5 \times 10^{-2} - ([Fe^{2+}]')^2}{k} \right)^{1/2}$$

$$= \left(\frac{5 \times 10^{-2} - (5 \times 10^{-2})^2}{1.7 \times 10^{14}} \right)^{1/2}$$

$$= 3.8 \times 10^{-9} M$$

يلاحظ أن التقريب $[Fe^{2+}]' = [Fe^{2+}]'' = 3.8 \times 10^{-9} M$

وإذا كان:

$$[Fe^{2+}] = [Fe^{2+}]' = [Fe^{2+}]'' = 3.8 \times 10^{-9} M$$

$$Ce^{4+} = Fe^{2+} = 3.8 \times 10^{-9} M$$

$$[Fe^{3+}] = 5 \times 10^{-2} - [Fe^{2+}]$$

$$= 5 \times 10^{-2} - 3.8 \times 10^{-9} = 5 \times 10^{-2} M$$

وإذا كان

$$Ce^{3+} = 5 \times 10^{-2} - [Fe^{2+}]$$

$$= 5 \times 10^{-2} M.$$

الأقطاب الاختيارية الأيون:

في عام 1930 أصبحت الأدوات الكهربائية تستخدم بسهولة المتضمنة الأقطاب الزجاجية، الحساسة ناحية تركيز الأيون، للأيدروجين، وفي بعض الأحيان يعرف بالقطب الأيوني الخاص. وهو يعتبر حساسًا لأي تغير في التركيز لأيون واحد فقط وليس لغيره، مع تداخل بسيط من أيونات أخرى في المحلول.

انظر الشكل (14) يبين شكل تخطيطي للخلية، والتي تتركب على النحو التالي:



ويتكشف الجهد خلال الغشاء الزجاجي عند تركيز أيون الأيدروجين في المحلول المجهول مختلفا عنه في داخل الأنبوب الزجاجي. والجهد E يظهر على جهاز الفراه في PH ، وقيمة E تعين بواسطة المعادلة الآتية:

$$E = E_{SCE} + E_j - E_{glass}$$

E_j جهد الاتصال E_{glass} , junction potential – القطب الزجاجي

وجهد الاتصال صغيرة وثابتة عند $25^\circ c$

$$E = constant - E_{glass}$$

$$E_{glass} = E^\circ_{glass} - 0.059 \log aH$$

$-aH$ نشاطية أيون الأيدروجين:

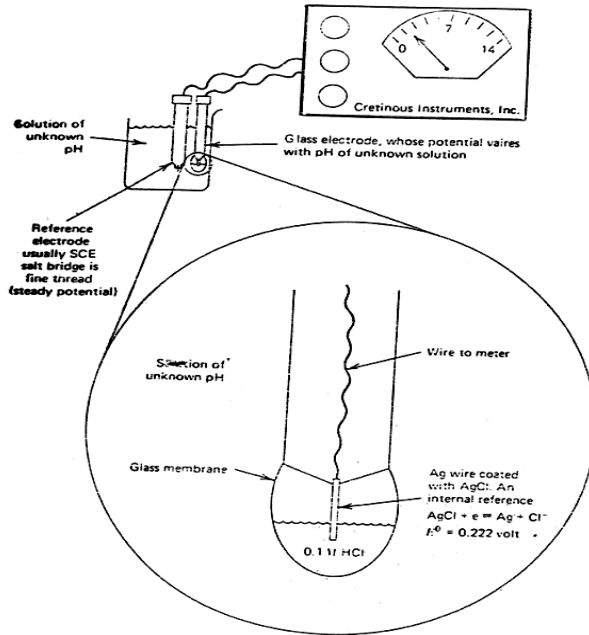
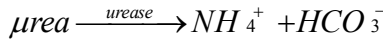
$$PH = -\log aH$$

$$E_{glass} = E^\circ_{glass} - 0.059 PH$$

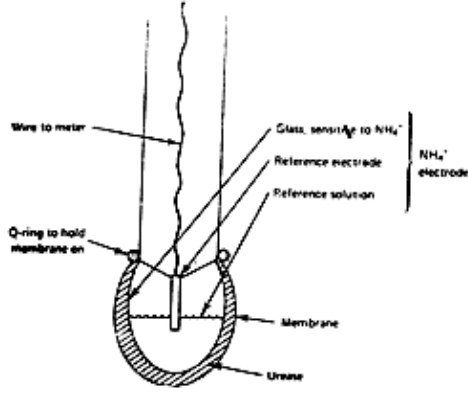
$$E^\circ = Const + 0.059.PH$$

إذا الجهد الملاحظ يتغير خطياً مع PH وبسبب الثابت المجهول فلا بد من أن جهاز PH يعاير محلولاً معلوماً PH.

وأحد الأقطاب المشهورة في هذا المجال هو القطب الزجاجي المرتبط بالقطب الاختياري الأيون (الإنزيم) شكل (15)، والذي يأخذ التوزيع خمائر يوراز، والذي يحول اليوريا إلى أيون أمونيوم NH_4^+



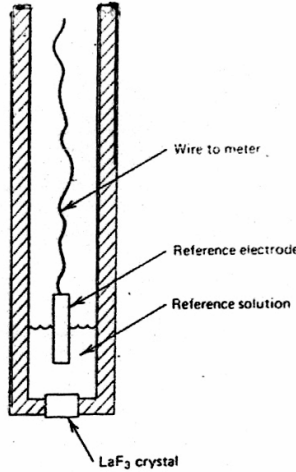
شكل (14) جهاز لقياس PH مزود بقطب زجاجي



شكل (15) قطب يوريا انتقائي

كما يمكن اتخاذ البلورات كأداة حساسة للأقطاب الأيونية الانتقائية. مثلا من قطب فلوريد بدلا من القطب الزجاجي $[LaF_2]$ انظر الشكل (16).

لنفترض أن لدينا خلايا الأقطاب الحساسة للتركيز



شكل (16) قطب فلوريد اختياري

Ref 11 unknown conc of x Lind

(of const.

voltage, like

SCE)

(mediate electrode

sensitive to x)

$$E_{cell} = E_{ind} - E_{ref} + E_j$$

E_{cell} = جهد الخلية

E_{ind} = جهد القطب الدليل (متغير مع حسابه العناصر ∞)

E_{ref} = قطب ثابت "الجهد" المرجعي

E_j = جهد التوصيل (ثابت) صغير جداً

ثابت $-E_{ref} + E_j$

$$-E_{cell} = E_{ind} + Const$$

ومعادلة نيرنست للدليل هي:

$$E_{ind} = E^{\circ}_{ind} - \frac{0.059}{n} \log ax$$

$$E_{ind} = E_{rej} + E_j \text{ ثابت}$$

$$E_{cell} = E^{\circ}_{ind} + \frac{0.059}{n} \log ax$$

وبواسطة تعريف النشاطية:

$$ax = Fx(x)$$

$$E_{cell} = const - \frac{0.059}{n} \log[Fx(x)]$$

وقراءة العداد للجهد الملاحظ مباشرة مساوياً: E_{cell}

$$E_{obs} = -E_{cell}$$

$$-E_{cell} = const + \frac{0.059}{n} \log fx[x]$$

$$= K + \frac{0.059}{n} \log ax$$

وهذا الجهد المقروء أو الملاحظ متغير خطياً مع لوغاريتم النشاطية ax للأيون ∞ . وتوجد

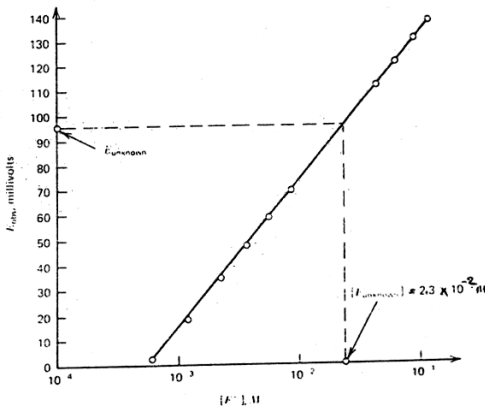
طريقتان لاستخدام هذا السلوك لتعيين التركيز الأيوني.

الطريقة الأولى: تقنية معايرة المنحنى، والطريقة الثانية للإضافة القياسية.

ففي طريقة معايرة المنحنى: وهي رسم قيمة E - الملاحظة مقابل [X] المحضرة. وهي تتغير خطيا لو أن القوى الأيونية ثابتة. والقوى الأيونية يمكن أن تكون ثابتة أو تظل ثابتة بواسطة الإضافة لتركيز مساوٍ وعال للمحلول الإلكتروني لكل عينة. فمع ثبوت القوى الأيونية، ومعامل النشاطية FX للعينة X ستظل ثابتة.

مثال: أراد كيميائي حيوي تعيين معدل حتى فقد الفلوريد لبعض المواد الحيوية، ولعمل هذا فقد أجرى معايرة منحنى للقطب الخاص بالفلوريد، وكانت النتائج التي تم الحصول عليها بالجدول (4).

احسب تركيز الفلوريد عند نفس الظروف التي أعطت قيمة القطب E والملاحظة كانت 46.0 مليفولت، وبأخذ تلك القيم ورسمها، على ورق سيميلوج Semilog. انظر الشكل (17)، ولاحظ أن تركيز الفلوريد المجهول هو $2.3 \times 10^{-2} \times 10^{-2}$ مول.



CALIBRATION OF FLUORIDE-SELECTIVE ELECTRODE*

| [F ⁻]. M | E _{obs.} mV |
|-----------------------|----------------------|
| 6.00×10^{-4} | +2.5 |
| 1.20×10^{-3} | +19.0 |
| 2.20×10^{-3} | +34.8 |
| 3.69×10^{-3} | +48.0 |
| 5.67×10^{-3} | +59.0 |
| 8.62×10^{-3} | +69.8 |
| 1.25×10^{-2} | +79.2 |
| 2.07×10^{-2} | +91.7 |
| 2.97×10^{-2} | +102 |
| 4.57×10^{-2} | +112 |
| 6.16×10^{-2} | +121 |
| 8.73×10^{-2} | +130 |
| 1.19×10^{-1} | +138 |

شكل (17) رسم منحنى المعايرة لتركيز الفلوريد

طريقة الإضافات القياسية ليست رياضيا كخط مستقيم كما هو بالنسبة لطريقة المعايرة. ولكن ربما يسهل في العمل ببساطة إدخال قياسين يمكن احتياجهما، جهد المحلول المجهول الملاحظ E هو المطلوب. إذًا سيزداد التركيز للأيون المهم في المحلول المجهول مع المحلول القياسي بالكمية المطلوبة. والجهد الملاحظ (2) للمحلول المأخوذ.

بالنسبة للمجهول E - الملاحظة (1)

$$= K + \frac{0.059}{n} \log ax$$

حيث $ax =$ نشاطية المجهول.

$Cx =$ تركيز المجهول، $Fx =$ معامل النشاطية.

$$E_{obs}(1) = K + \frac{0.059}{n} \log(Fx Cx)$$

وبالنسبة لحساب الجهد (2) للمحلول المحضر بواسطة إضافة حجم معلوم، Vs تركيز، القياس المعلوم Cs ، للحجم Vx للمحلول المجهول، للتركيز $\propto C$ والتركيز: Cxs للأيون \propto يجب معرفته. ولهذا المحلول النشاطية axs ، ويكون الحصول عليها بواسطة:

نشاطية (x) في المحلول المجهول $axs = Fx Cxs =$

تركيز المحلول المجهول $Cxs = x$

معامل النشاطية لكلا المحلولين $F =$

$$E_{obs}.2 = K + \frac{0.059}{n} \log axs = k + \frac{0.059}{n} \log fx Cxs (N)$$

وكذلك يمكن تقييم Cxs :

تركيز (x) في المحلول المجهول $Cx =$

حجم المحلول المجهول قبل الإضافة $Vx =$

حجم المحلول القياسي المضاف $Vs =$

تركيز x للمحلول القياسي المعلوم $Cs =$

$$Cxs = \frac{CxVx + CsVs}{Vx + Vs} \quad (\gamma)$$

وباستبدال (γ) في (x)

$$E_{obs}.2 = k + \frac{0.059}{n} \log \left[fx \left(\frac{CxVx + CsCs}{Vx + Vs} \right) \right]$$

اطرح المعادلة $E_{obs}.1$ من المعادلة الأخيرة $E_{obs}.2$

$$\Delta E = E_{obs}.2 - E_{obs}.1$$

$$\Delta E = \frac{0.059}{n} \log \left(\frac{Vx}{Vx + Vs} + \frac{CsVs}{Vx + Vs} \cdot \frac{1}{Cx} \right)$$

$$S = \frac{0.059}{n} \text{ ولنأخذ}$$

$$\Delta E = S \log\left(\frac{V \chi}{V \chi + V_s} + \frac{C_s V_s}{V \chi + V_s} \cdot \frac{1}{C \chi}\right)$$

$$\frac{\Delta E}{S} = \log\left(\frac{V \chi}{V \chi + V_s} + \frac{C_s V_s}{V_s + V \chi} \cdot \frac{1}{C \chi}\right)$$

$$10^{\Delta E/S} = \frac{V \chi}{V \chi + V_s} + \frac{C_s V_s}{V \chi + V_s} \cdot \frac{1}{C \chi}$$

إذاً:

$$C \chi = \frac{C_s V_s}{V \chi + V_s} (10^{\Delta E/S} - \frac{V \chi}{V \chi + V_s})^{-1}$$

ولو افترضنا أن حجم المحلول القياسي V_s صغير جدا مقارنة بحجم $V \chi$ المجهول، فسيتم الاختزال

$$C \chi = C_s \frac{V \chi}{V \chi} (10^{\Delta E/S} - 1)^{-1}$$

مثال: استخدم قطب فلوريد بطريقة الإضافة القياسية، وحجم العينة المجهولة هي: 100 مل، 10 مل من 0.1 من فلوريد الصوديوم. أضيفت إلى العينة وقيمة الجهد الملاحظ قبل الإضافة كانت 300 مليفولت، وبعد الإضافة 70 ملي فولت. احسب تركيز الفلوريد في العينة المجهولة.

الحل:

انظر إلى الأضرار الآتية:

$$C_s = 0.10M \quad V_s = 10.0ml$$

$$V_x = 100ml$$

لاحظ وحدات الجهد (الفولت)

$$\Delta E = \frac{76 - 30}{1000} = 0.040 \text{ volt.}$$

لنأخذ هذا التعبير بدون اللجوء إلى الاشتقاق

$$C \chi = \frac{CsVs}{V \chi + Vs} = (10^{\Delta E/s} - \frac{V \chi}{V \chi + Vs})^{-1}$$

$$= \frac{0.1 \times 10}{100 + 10} (10^{0.04/0.059} - \frac{100}{100 + 10})^{-1}$$

وبعد ذلك لو أخذنا التعبير المكثف

$$C \chi = Cs \frac{Vs}{V \chi} (10^{\Delta E/\Delta s} - 1)^{-1} = 0.1 \times \frac{10}{100} (10^{0.04/0.059} - 1)^{-1}$$

$$= 2.6 \times 10^{-3} M$$

والفرق الموجود بين اتخاذ التعبيرين ليس كبيراً وهو حوالي 2 في المليون .

تعتبر الأقطاب مثل أي أجهزة تستخدم في التحاليل الكيميائية لعملية التداخل أو الأخطاء. مثال: نوعان من التداخل مع إيجاد أيون الفلوريد. انظر الشكل (16) حيث يبين مسئولية قطب الفلوريد لمحلول واحد مليجرام (F^-) / لتر كدالة للرقم الأيروجيني عند PH منخفض، فمسئولية القطب منخفضة (حساسية القطب منخفضة)، وهذا بسبب أن أيون الفلوريد في أي محلول يكون موجوداً وغير متأين. هذا الجزء من المنحنى يمكن أن يبرهن حسابياً.

$$ka = HF = 6.7 \times 10^{-4}$$

إذاً فإها هي 0، ∞ 1، عند PH = 3

$$\infty 0 = \frac{[HF]}{[HF] + [F^-]} = \frac{[H^+]}{[H^+] + [ka]} = \frac{10^{-3}}{10^{-3} + 6.7 \times 10^{-4}} = 0.60$$

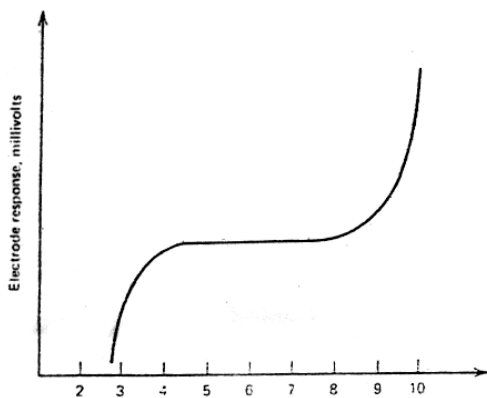
$$\infty 1 = \frac{[F^-]}{[HF] + [F^-]} = \frac{ka}{[H^+] + ka} = \frac{6.7 \times 10^{-4}}{10^{-3} + 6.7 \times 10^{-4}} = 0.40$$

حيث إنه عند PH = 3 نلاحظ 40% من الفلوريد الكلي هو المتأين، وبالتالي يؤدي إلى أن الفلوريد يظهر على هيئة عنصر جزئي HF، مما يجعل القطب لا يستطيع تأدية الوظيفة المنوط بها. وعند رقم أيروجيني أعلى بمعنى $[OH^-]$ هي الموجودة أكثر، ولهذا لا يكون القطب حساساً لمجموعة أيون الهيدروكسيل، وهنا يحدث التداخل.

وتوجد معادلة على العموم تصف هذا التداخل للأيونات، فلو أن معامل النشاطية ax للأيون، $-x$ مقاسة، $-y$ مقاسة مع التداخل، إذا فرق الجهد الملاحظ (E_{obs}) يعتبر في هذه الحالة حساسًا لكلا الأيونين γ, χ بالعلاقة الآتية:

$$E_{obs} = K + \frac{0.059}{n} \log(ax + Ks ay^{y/z})$$

حيث E_{obs} - فرق الجهد الملاحظ، $-k$ مقدار ثابت، $-n$ عدد إلكترونات الأيون ks, x - معامل النشاطية، $-ay$ نشاطية الأيون المتداخل، $-z$ الشحنة على الأيون γ .



شكل (17) تداخل في تعيين F^- مع قطب الفلوريد

مسائل:

1- تمت دراسة لربط أيون الكاديوم عند قوة أيونية ثابتة لمركب لبيوسومز (مادة حيوية) ليستخدم قطب كاديوم اختياري. وكانت نتائج بيانات العيارية المقاسة كما هو أسفل: علماً بأن إجراءات التجربة عند قوى أيونية ثابتة.

| $Cd^{2+}, M \times 10^4$ | E_{obs}, Mv | $Cd^{2+}, M \times 10^4$ | E_{obs}, Mv |
|--------------------------|---------------|--------------------------|---------------|
| 1.64 | 364 | 34.9 | 402 |
| 2.49 | 369 | 51.0 | 406 |
| 3.68 | 374 | 76.0 | 411 |
| 5.29 | 379 | 112.0 | 415 |
| 7.86 | 384 | 182.0 | 421 |
| 12.40 | 390 | 311.0 | 427 |
| 16.9 | 393 | | |
| 24.1 | 398 | | |

- أ- احسب تركيز قيم أيون الكاديوم في المحلول والتي تعطي جهد 400 مليفولت.
- ب- هل n في معادلة نيرنست في تلك التجربة 1 أم 2؟
- أ- مستخدماً ورق سميلوج، ارسم E_{obs} على المحور الخطي، cd^{2+} على المحور اللوغاريتمي. من الشكل، تركيز الكاديوم في المحلول المجهول هو: $3 \times 10^{-3} M$
- ب- في هذه الدراسة لا نحتاج معرفة (n) أو هي آخذة شكل معايرة.
- 2- استخدم قطب كاديوم اختيار بطريقة الإضافات القياسية، وكان حجم المحلول المجهول 100 والقيمة للجهد الملاحظ 379 مليفولت، وبعد إضافة 1 مليلتر من الكاديوم 1.0 مولار- كانت القيمة للجهد 414 مليفولت، علماً بأن القوة الأيونية ثابتة للكاديوم في المحلول المجهول.
- مستخدماً العلاقة:

$$C \chi = \frac{C_S V_S}{V_X + V_S} \left(10^{\Delta E/S} - \frac{V_X}{V_X + V_S} \right)^{-1}$$

وبالتعويض حيث تم تعريف تلك الرموز مسبقاً:

$$C \chi = \frac{1.0 \times 1.0}{100 - 1.0} \left(10^{414 - 379/2} - \frac{100}{100 + 1.0} \right)^{-1}$$

ملاحظة [S] هنا [2] للكاديوم الثنائي التكافؤ

ولنأخذ المعادلة المختصرة وهي:

$$C \chi = C_S \left(\frac{V_S}{V_X} \right) (10^{\Delta E/S} - 1)^{-1}$$

$$= \frac{1.0 \times 1.0}{100} (10^{0.035/2} - 1)^{-1}$$

$$= 7. \times 10^{-4} M$$

يلاحظ من الإجابتين التقارب الشديد بينهما.