المحاضرة الرابعة

تكملة محاضرة (درجة الحرارة)

التاريخ / / ٢٠١

الموضوع :

- درجة الحرارة تؤثر على حركة الأيونات ويمكن توضيح ذلك من خلال الاستعانة بمعادلة أرينيوس

$$K = Ae^{-Ea/RT} \quad \text{---} (22)$$

عند زيادة T تزداد تزداد سرعة التفاعل اي يزداد ثابت السرعة λ° بـ K

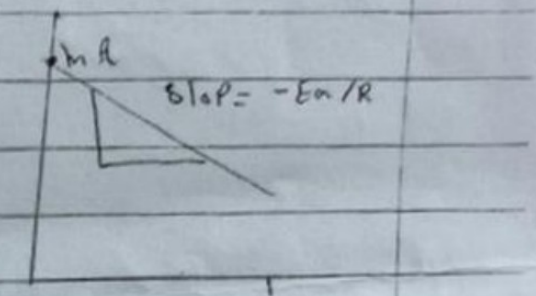
$$\lambda^\circ = Ae^{-Ea/RT} \quad \text{---} (23)$$

وبأخذ لن للطرفين

$$\ln \lambda^\circ = \ln A - \frac{Ea}{RT}$$

y = b - ax

حيث نعتبر ثابت المعادلة اذا كانت لدينا عدة قيم لـ T و λ°



- نفاضل معادلة رقم 1 و 2 بالنسبة لـ T ونربط المعادلتين نحصل على المعادلة التالية

$$\frac{d \ln \lambda^\circ}{dt} = \frac{1}{\lambda^\circ} \cdot \frac{d\lambda^\circ}{dt} = \frac{Ea}{RT^2} = \alpha$$

الفا

α = تسمى معامل درجة الحرارة او معامل الحساسية الحرارية

وتكون قيمة α لأغلب المحاليل الالكتروليتية = 2 - 4

وحدة α للتأكد

$$\frac{Ea}{RT^2} \quad \frac{J.mol}{J.mol.K \times K^2} = K^{-1}$$

http://www.facebook.com/alsuaih Mustafa ALsuaih

مثال / احسب طاقة تنشيط محلول الكتروليتي في درجة حرارة 298K اذا علمت ان $\alpha = 0.02\ K^{-1}$

$$\frac{E_a}{RT^2} = \alpha \qquad \frac{E_a}{8.314 \times (298)^2} = 0.02 \Rightarrow E_a =$$

تأثير المذيب على التوصيلية عن طريق اللزوجة

أن التوصيلية المولارية للمحاليل المخففة جداً تتأثر بنوعية المذيب ولقد اقترح العالم والدن ان التوصيلية المولارية للمحلول الالكتروليتي تتناسب عكسياً مع لزوجة المذيب النقي وكلما تزداد اللزوجة تقل التوصيلية لأن بأزدياد اللزوجة تقل حركة الأيونات خلال المحلول.

$$\Lambda \propto \frac{1}{\eta} \qquad (26)$$

$$\Lambda = \text{Constant} \cdot \frac{1}{\eta^{\text{ثابت}}}$$

$$\Lambda \eta = \text{Constant} \qquad (27)$$

وقد لاحظ والدن ان λ° هي مجموعة التوصيلية للايونات الموجبة والسالبة

نستطيع كتابة λ° بالصيغة Λ°

$$\Lambda^\circ \eta = \text{Constant} \qquad (28)$$

وقد وجد أن قيمة الثابت في غالب المذيبات تتحدد (0.6 - 0.7)

http://www.facebook.com/alsuaih Mustafa ALsuaih

هناك جدول يوضح قيم الثابت لأيون رباعي ايثيل الامونيوم $(C_2H_5)_4N^+$ في المذيبات الآتية

C_2H_5OH	CH_3CN	CH_3NO_2	$C_2H_4Cl_2$	CH_3COCH_3
0.63	0.64	0.69	0.6	0.66

* سرعة الايونات بالمحلول تعكس خواص المذيب

على جهة المذيبات في الماء تسمى (أساسة) وتنشأ من قاعدة مرافقة أيون H و OH حيث نلاحظ قيم الثابت لـ H في المذيبات التالية

الثابت لأيون المذيبات أعلاه

CH_3NO_2	CH_3COCH_3	C_2H_5OH	CH_3OH	H_2O
0.395	0.277	0.641	0.774	3.14

أكبر قيمة

وهذا يفسر سبب أن أيون الهيدروجين في الماء يكون مركبات سريعة جداً لأنه ينتقل على جسور من الأواصر الهيدروجينية وكذلك (OH^-)

مثال: إذا علمت أن التوصيلية المولارية المحدة لمحلول رابع ايثيل بيكاربونات الامونيوم $(C_2H_5)_4NHCO_3$ في الكحول الايثيلي النقي لزوجته 0.001 Pa.s تبلغ 5.4 $S\,cm^2$ في درجة 25°C أحسب التوصيلية المولارية لأيون رابع ايثيل الامونيوم في الايثانول لزوجته 3×10^{-3} Pa.s إذا علمت أن التوصيلية المولارية الأيونية لأيون البيكاربونات 82.4 $S\,cm^2$

$\mathring{\Lambda}$ = 55.4 S cm² (بالرجوع للجدول) = لتعيين الكرل

0.001

$(C_6H_5)_4NHCO_3 \longrightarrow (C_6H_5)_4N^+ + HCO_3^-$

$\mathring{\Lambda}_{(C_6H_5)_4NHCO_3}$ = constant $\Longrightarrow$ constant = 55.4 × 0.001 = 0.0554

(رابع ايثيل بيكاربونات الكرل) (لزوجة الاسيتون والثابت نجد $\mathring{\Lambda}$)

$\mathring{\Lambda}_{\eta_{\text{الاسيتون}}}$ = constant $\Longrightarrow$ $\mathring{\Lambda} = \frac{0.0554}{3 \times 10^{-6}} = 18466.166$ S cm²

(لزوجة الاسيتون)

لدينا التوصيلية لأيون HCO_3^- و $\mathring{\Lambda}$ ∴ نجد التوصيلية لأيون $(C_6H_5)_4N^+$

$\mathring{\Lambda} = 2\mathring{\lambda}_+ + 2\mathring{\lambda}_- \Longrightarrow 18466.166 = \mathring{\lambda}_+ + 82.4$

$\therefore \lambda_{(C_6H_5)_4N^+} = 18466.166 - 82.4 = 18383.766$ S cm²

(5)

Tikrit University
College of Science
Dep. Of Chem.

By
[redacted]

الكيمياء الكهربائية Electrochemistry

الكيمياء الكهربائية هي احد فروع علم الكيمياء يهتم بدراسة التفاعلات الكهروكيميائية
التيار الكهربائي هو الشحنات المنتقلة خلال وسيط ناقل مثل انتقال الالكترونات خلال سلك موصل او انتقال الايونات في محلول الكتروليتي ويقاس بالامبير.

الكولوم وهو وحدة قياس الشحنة الكهربائية ويعادل كمية الشحنة الموجودة 10186.25xالكترون.
الامبير وحدة قياس شدة او مقدار التيار الكهربائي الذي يسببه مرور كولوم واحد خلال وسيط ناقل خلال ثانية واحدة.
الفولت وحدة قياس الجهد ويمثل فرق الجهد الذي يسببه مرور تيار شدته امبير خلال وسيط ناقل مقاومته آوم واحد

التفاعلات الكهروكيميائية

وهي التفاعلات التي التي تنتج اوتستهلك طاقة وتكون على نوعين-:
تفاعلات مولدة للطاقة الكهربائية وهي التفاعلات التي ينتج عنها طاقة كهربائية وتكون تلقائية أي ان ΔG تكون سالبة و ΔE تكون موجبة وهي التفاعلات تحدث في الخلايا الكلفانية (الفولتائية)
.
تفاعلات مستهلكة للطاقة الكهربائية وهي التفاعلات التي تستهلك طاقة كهربائية وتكون لاتلقائية أي ان ΔG تكون موجبة و ΔE تكون سالبة وهي التفاعلات تحدث في الخلايا الالكتروليتية أي خلايا التحلل الكهربائي.مثل خلايا الطلاء الكهربائي
الخلية جهاز كهربائي ناتج عن ربط قطبين يسري بينهما تيار كهربائي وهي على توعين كما قلنا الخلايا الكلفانية (الفولتائية) والخلايا الالكتروليتية اما الانود هو مصدر الالكترونات وتحدث عنده عملية التاكسد . اما الكاثود هو مستورد الالكترونات وتحدث عنده عملية الاختزال
.

عملية الأكسدة والاختزال عمليتان متلازمتان بمعنى أنه عند حدوث عملية أكسدة

لابد من حدوث عملية اختزال بحيث يشكل كل منهما نصف تفاعل مكمل للأخر وبجمعهما نحصل على التفاعل الكلي فعلى سبيل المثال يمكن جمع نصفي التفاعل السابقين لنحصل على تفاعل الأكسدة والاختزال أعلاه.

الخلايا الكهربائية

الخلية الكلفانية: مثل خلية دانيال
تتألف من قطب النحاس مغمور في اناء يحتوي على محلول كبريتات النحاس ، و قطب من الخارصين مغمور في اناء يحتوي على محلول كبريتات الخارصين ، ويصل بين القطبين سلك معدني يرتبط بالفولتميتير، ويصل بين المحلولين ما يعرف بالجسر الملحي لاكمال الدائرة الكهربائية.
وعلى هذا فإن الجسر الملحي يعتبر مخزناً للأيونات الموجبة والسالبة ووسيلة لانتقال الأيونات من أحد القطبين إلى الأخر لغرض الحفاظ على حالة التوازن الكهربائي في المحلولين والذي يعتبر شرطاً أساسياً لاستمرار سريان التيار الكهربائي.

قوانين فراداي في التحليل الكهربائي

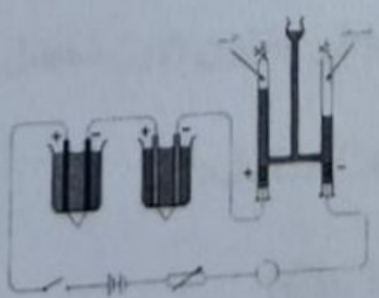
وهما القانونان اللذان يدرسان نتائج التحليل الكهربي والعلاقات الرياضية التي تنضمهما ، حيث درسها العالم فاراداي وقد كتبت باسمه.

قانون فاراداي الأول:

كتلة المادة المترسبة أو المتحللة في عملية التحليل الكهربائي تتناسب طرديا مع كمية الكهرباء المارة في الإناء.)

او

(مقدار التغير الكيميائي الذي يحدث عند الكاثود او الانود يتناسب مع كمية الكهربائية التي تمر في المحلول الذي ينغمر فيه الكاثود او الانود)
التغير الكيميائي : هو ترسب فلز عند الكاثود او تحرر غاز عند أي من القطبين



وبالتعبير الرياضي

W ά Q

Q= كمية الكهربائية (الشحنة الكهربائية) المارة في المحلول (بالكولوم)

W= وزن المادة(غم) المترسبة او المتحررة عند القطب

الكولوم يعبر عن كمية الكهربائية الناجمة عن مرور تيار شدته امبير واحد لمدة ثانية واحدة ، فيعبر عن

Q= I x t

I= شدة التيار (الامبير)

t= الزمن (الثانية)

Then :

W ά I x t

W= k . I. t .....(3)

تعريف المكافئ الكيميائي الكهربائي للمادة او المكافئ الكهروكيميائي(k) :
هو كتلة المادة المترسبة ، على الكاثود في عمود تحليل كهربائي عند مرور شحنة كهربائية مقدارها (واحد) كولوم خلاله. والذي يعتمد على نوع المادة التي حدث لها التغير الكيميائي

$$k= W/Q \ (g/colum)$$

$$k = \frac{Mw}{ZF} = \frac{eq}{F}$$

or

$$k= \frac{Aw}{ZF} = \frac{eq}{F}$$

الوزن الجزيئي عندما يكون الناتج جزيئا مثل $Mw=(H_2, Cl_2, \ldots)$
الوزن الذري عندما يكون الناتج معدنا مثل $Aw=(Ag , Cu,..)$

وعند التعويض عند قيمة k في القانون الاول نحصل على :

W=Aw.I.t/ZF **عند ترسيب الذرات (Na,k,Cr,Cu,Ag**

W=Mw.I.t/ZF **عند تكوين الجزيئات (Cl_2, H_2)**

(8)

قانون فاراداي الثاني

ينص على أن ((كتل المواد المترسبة ، أو المتحللة في أعمدة تحليل كهربائي لمحاليل تلك المواد تتناسب طردياً مع تكافؤاتها الكيميائية))

او

(عند امرار نفس الكمية من التيار الكهربائي في محاليل الالكترولتية مختلفة ، فان كميات التغير الكيميائي الذي يحدث عند الاقطاب المختلفة تتناسب طرديا مع الاوزان المكافئة للمواد المترسبة او المتحررة عند تلك الاقطاب)

وتستعمل في التحليل الكهربائي وحدة جديدة لكمية الكهرباء تسمى الفاراداي
أي أنه إذا مرت شحنة كهربية مقدارها 2Q كولوم في كل من محاليل نترات الفضة .
وكبريتات النحاس ، وكلوريد الصوديوم فإن كتل المواد المترسبة في تلك الأعمدة تكون متناسبة مع المكافئات الكيميائية لكل منها .

$W_1 \acute{\alpha}\ eq_1 = k \cdot eq_1$

$W_2 \acute{\alpha}\ eq_2 = k \cdot eq_2$

$$\frac{w1}{w2} = \frac{k.eq1}{k.eq2} = \frac{eq1}{eq2}$$

التاريخ / / ٢٠٢

الموضوع :

تواريخ عامة / النوع الاول :-

① قطب المعدن / ايونات المعدن / هو الذي يتكون من قطب معدني M مغمور في ايوناته M^{+z} مثل النحاس وايوناته

Cu^{2+} / Cu

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

$$E_{Cu} = E^\circ_{Cu} + \frac{0.0592}{n} \log[Cu^{+2}]$$

② قطب اللامعدن / ايونات اللامعدن

هو يتكون من قطب لامعدني (Mg) مغمور في ايوناته اللامعدنية (Mg^{+2}) مثل السيلينيوم.

Se / Se^{2-}

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

$$E_{Se} = E^\circ_{Se} - \frac{0.0592}{n} \log[Se^{-2}]$$

③ القطب الغازي

هو الذي يتكون من غاز X_2 مغمور في نفس ايونات الغاز وتحتاج الى موصل معدني خامل اي لا يدخل في التفاعل ولكنه يعوم يدور صانع اوكاسيح للالكترونات ويكون البلاتين مثل الهيدروجين والكلور.

$X^{2+} / X_2, Pt$

$2X^{2+} + 2e^- \longrightarrow X_2$ $\quad E = E^\circ - \frac{0.0592}{n} \ln \frac{[X^-]^2}{[X_2]}$

$E_H = -0.0592\ pH$ يستخدم لحساب قطب الهيدروجين من المعادلة :-

كلما زاد pH قلت قيمة قطب الـ H .

④ القطب الملغم / هو القطب المكون من ملغم المعدن مغمور في محلول يحتوي على ايوناته ويوصل بموصل الزئبق الى جهد قياسي اكسدة اقل من واحد .

$M^{2+} / M, Hg$

$M^{2+} + 2e^- \longrightarrow M(Hg)$

$$E = E^\circ - \frac{0.0592}{n} \ln \frac{1}{[M^{+2}]}$$

التاريخ / / ٢٠٢

(10)

الموضوع :

النوع الثاني /

① قطب الحديث / هي شحيح الزجاج
هو عبارة عن غلاف وعند مع متأصلاح القلق شحيح الزجاج ثم محلول الالكتروليت الذي يحتوي على الايون المشترك مثل :

Ⓐ قطب الكالوميل

$$Hg_{(l)} / Hg_2Cl_{2(s)} / KCl_{(aq)}$$

$$Hg_2Cl_{2(s)} + 2\bar{e} \longrightarrow 2Hg_{(l)} + 2Cl^-_{(aq)}$$

$$E_{Hg_2Cl_2} = E^\circ_{HgCl_2} - 0.0592 \log[Cl^-]$$

Ⓑ قطب الفضة / كلوريد الفضة

$$Ag_{(s)} / AgCl_{(s)} / KCl_{(aq)}$$

$$AgCl_{(s)} + \bar{e} \longrightarrow Ag_{(s)} + Cl^-_{(aq)}$$

$$E_{AgCl} = E^\circ_{AgCl} - \frac{0.0592}{1} \log[Cl^-]$$

Ⓒ قطب الزئبق / كبريتات الزئبق الاحادي

$$Hg, Hg_2SO_4 / SO_4^{2-}$$

$$Hg_2SO_4 + 2\bar{e} \longrightarrow 2Hg + SO_4^{2-}$$

$$E = E^\circ - \frac{0.0592}{n} \log[SO_4^{2-}]$$

deluxe

الموضوع : من النوع الثاني

(A) قطب الخارصين / أكسيد الخارصين

اقطاب تكون عكسية بالنسبة لأيونات OH^- في المحلول مثل :

(B) قطب الانتيمون / أكسيد الانتيمون

$Sb_2O_3, Sb / OH^-$

$$Sb_2O_3 + 3H_2O + 6\bar{e} \longrightarrow 2Sb + 6OH^-$$

$$E = E^\circ - \frac{0.0592}{n} \ln [OH^-]$$

(C) قطب الزئبق / أكسيد الزئبق الثنائي

$$HgO + H_2O + 2\bar{e} \longrightarrow Hg + 2OH^-$$

$$E = E^\circ - \frac{0.0592}{n} \ln [OH^-]^2$$

ويمكن حساب pH من المعادلة التالية في هذا النوع :-

$$\therefore \ln [OH^-] = \ln K_w + 2.303\, pH$$

$$\therefore \left(E = E^\circ - \frac{0.0592}{n} \ln K_w + \frac{2.303\, RT}{F} pH \right)$$

---

(3) النوع الثالث :-

هو النوع الذي يتكون من قطب في صلب M مغمور في محلول ملح صعب الذوبان أملاحه على M وأيون ذات ملح Ca ويوضع بهذا النوع كالتالي :-

$$Zn / Zn\ oxalate // Ca\ oxalate / Ca^{2+}$$

$$Zn^{2+}_{(aq)} + 2\bar{e} \longrightarrow Zn_{(s)}$$

$$E_{Zn} = E^\circ_{Zn} + \frac{0.0592}{2} \log [Zn^{2+}]$$

deluxe

النوع الرابع / الأكسدة والاختزال

تكون بقرب قضيب معدني خامل مثل البلاتين في محلول يحتوي على ايونات سالبة ما يحالتها اكسدة مختلفين ويؤدي الى اكتساب القطب لجهد كهربائي .

مثال :

قضيب بلاتين مغمور في محلول يحتوي على ايونات كل من التحاس الثنائي (Cu^{2+}) والتحاس الاحادي (Cu^{+})

M^{+x} , $M^{(x-z)/p+}$

$$M^{x+} + ze^- \longrightarrow M^{(x-z)+}$$

$$E = E^\circ - \frac{RT}{zF} \ln \frac{[M]^{(x-z)+}}{[M^{+x}]}$$

تكون كل ايونات التحاس نفس الحالة يتمثل M بدل Cu

مثال / اصبح ثابت تأين محلول الكلوروليتين في درجة حرارة 298K، اذا علمت ان $\alpha = 0.02\,K^{-1}$

$$\frac{Ea}{RT^2} = \alpha \Rightarrow \frac{Ea}{8.314(298)^2} = 0.02$$

$\therefore Ea =$