تطبيق 1 - مخطط بوربي للماء

في محلول ناقل للكهرباء الماء يمكنه أن يتفكك الى: H_2 وO_2.

$$2H_2O \leftrightarrow 2H_2 + O_2$$

وهذه المعادلة عبارة عن معادلتين كهروكيميائية

المعادلة الاولى

$$2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2 \quad E^\circ = 0\,V/ENH$$

حسب قانون نرنست نكتب

$$E_1 = E^\circ_{H+/H2} + \frac{R.T}{n.F}.\log\frac{[H^+]^2}{[P_{H2}]}$$

$$E_1 = E^\circ_{H+/H2} + \frac{0.059}{2}.\log\frac{[H^+]^2}{[P_{H2}]}$$

$P_{H2} = P_{O2} = 1bar$

$$E_1 = E^\circ_{H+/H2} + 0.059.\log[H^+]$$

$$pH = E^\circ_{H+/H2} - 0.059.\log[H^+]$$

$$E_1 = E^\circ_{H+/H2} - 0.059.pH$$

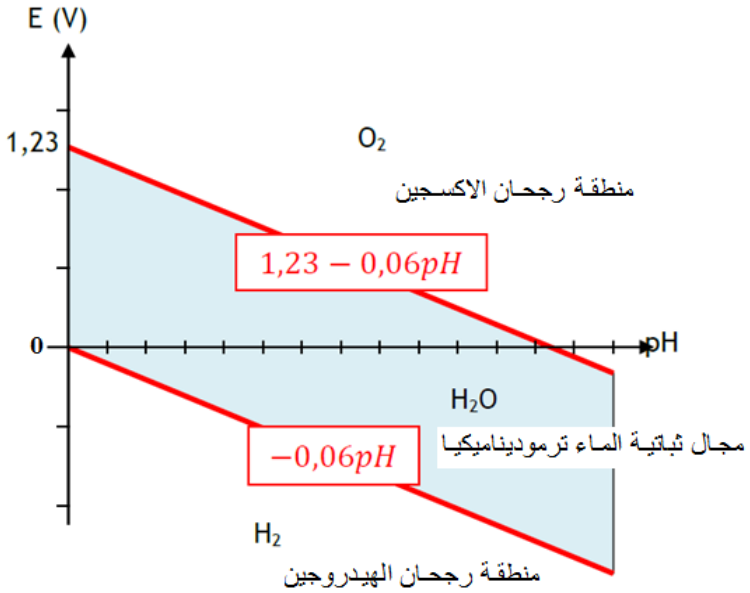
المعادلة الثانية

$$H_2O \rightarrow 1/2O_2 + 2H^+ + 2e^- \quad E^\circ = 1.24\,V/ENH$$

$$E_2 = E^\circ_{H2O/O2} + \frac{0.059}{n}.\log\frac{[H^+]^2.[(P_{O2})]^{1/2}}{1}$$

$$E_2 = E^\circ_{H2O/O2} + \frac{0.059}{2}.\log[H^+]^2$$

$$E_2 = 1.23 - 0.059\,pH$$



تطبيق 2 - مخطط بوربي لعنصر النيكل

ارسم مخطط بوربيه لعنصر النيكل Niمع مراعاة وجود العناصر التالية $Ni, Ni^{2+}, Ni(OH)_2, NiO_2$

مع افتراض ان التركيز العملي (الابتدائي) لشوارد Ni^{2+} يساوي 10^{-3} mol/L

المعطيات

$$E^{\circ}_{Ni^{2+}/Ni} = 0.25\ V/ENH$$

$$E^{\circ}_{NiO2/Ni^{2+}} = 1.59\ V/ENH$$

$$K_{s(Ni(OH)2} = 10^{-16}$$

- احسب رقم التأكسد لعنصر النيكل في الذرات المذكورة
- احسب قيمة pH التي يتم فيها ترسيب Ni^{2+} على شكل $Ni(OH)_2$
- ارسم المخطط الاولي لبوربي (هنا يتم تحديد الخطوط الافقية والشاقولية فقط وأيضا ترتيب العناصر حسب تزايد رقم التأكسد)
- حدد المعادلات المتعلقة بكل حد فاصل بين العناصر

الحل

العنصر	رقم تأكسد عنصر النيكل
NiO_2	+IV
$Ni(OH)_2$	+II
Ni^{2+}	+II
Ni	0

$$Ni^{2+}(aq) + 2OH^{-}\ (aq) \rightarrow\ Ni(OH)_2\ (s)$$

لدينا

$$Ks = [Ni^{2+}].[OH^{-}]^2$$

ومنه

$$[OH^{-}] = \sqrt{\frac{K_s}{[Ni^{2+}]}} = 3.162.10^{-7}$$

أيضا لدينا

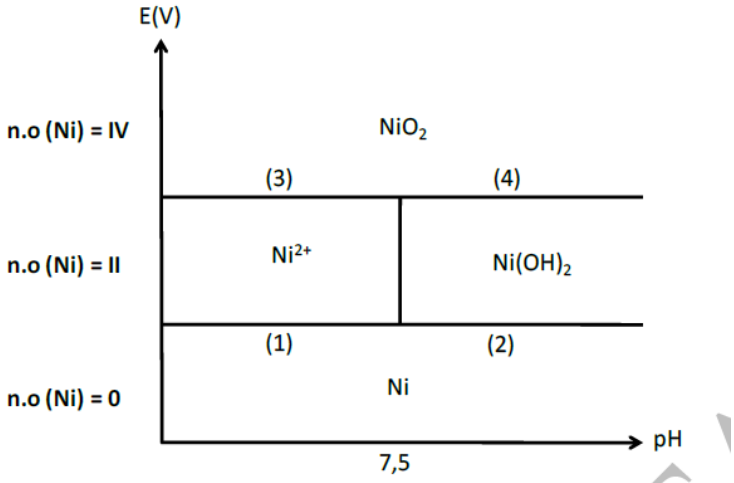
$$Ke = [H^{+}].[OH^{-}] = \ 10^{-14}$$

ومن العلاقتين نجد

$$[H^{+}] = 3{,}162.10^{-8}$$

اذن

$$pH = \ -log[H^{+}] = 7{,}5$$



من أجل $pH < 7,5$

الحد الفاصل رقم 1 بين $Ni^{2+}(aq)/Ni(s)$

$$Ni^{2+}(aq) + 2e^- \leftrightarrow Ni\ (s)$$

حسب قانون نرنست نكتب

$$E_1 = E^{\circ}_{Ni2+/Ni} + \frac{R.T}{n.F}.\log\frac{[Ni^{2+}]}{[Ni]}$$

$$E_1 = E^{\circ}_{Ni2+/Ni} + \frac{0.059}{2}.\log\,[Ni^{2+}]$$

$$E_1 = -0.34V/ENH$$

الحد الفاصل رقم 3 بين $NiO_2(s)/Ni^{2+}(aq)$

$$NiO_2(s) + 4H^+ + 2e^- \leftrightarrow Ni^{2+}(aq) + 4H_2O\ (l)$$

$$E_3 = E^{\circ}_{NiO_2/Ni^{2+}} + \frac{0.059}{2}.\log\frac{[H^+]^4}{[Ni^{2+}]}$$

$$E_3 = E^{\circ}_{NiO_2/Ni^{2+}} + 4.\frac{0.059}{2}.log[H^+] - \frac{0.059}{2}.\log\,[Ni^{2+}]$$

$$E_3 = 1.68 - 0.059\,pH$$

من أجل $pH > 7,5$

الحد الفاصل رقم 2 بين $Ni(OH)_2(s)/Ni\ (s)$

$$Ni(OH)_2(s) + 2H^+ + 2e^- \leftrightarrow Ni\ (s) + 2H_2O\ (l)$$

$$E_2 = E^{\circ}_{Ni(OH)_2/Ni} + \frac{0.059}{2}.log[H^+]^2$$

$$E_2 = E^{\circ}_{Ni(OH)_2/Ni} - 0.059\,pH$$

حساب $E^{\circ}_{Ni(OH)_2/Ni}$

الحدين الفاصلين 1 و 2 يلتقيان عند النقطة pH = 7.5 اين

$$E_1 = E_2 \leftrightarrow E_{Ni2+/Ni} = E_{Ni(OH)_2/Ni}$$

$$-0,34 = E^{\circ}_{Ni(OH)_2/Ni} - 0.059\,pH$$

ومنه

$$E^{\circ}_{Ni(OH)_2/Ni} = 0{,}11\ \text{V/ENH}$$

نعوض في معادلة E_2 فنجد

$$E_2 = 0{,}11 - 0.059\,pH$$

الحد الفاصل رقم 4 بين $NiO_2\,(s)\,/\,Ni(OH)_2(s)$

$$NiO_2\,(s) + 2H^+ + 2e^- \leftrightarrow Ni(OH)_2(s)$$

$$E_4 = E^{\circ}_{NiO_2/Ni(OH)_2} + \frac{0.059}{2}.log[H^+]^2$$

$$E_4 = E^{\circ}_{NiO_2/Ni(OH)_2} - 0.059\,pH$$

حساب $E^{\circ}_{NiO_2/Ni(OH)_2}$

الحدين الفاصلين 3 و 4 يلتقيان عند النقطة pH = 7.5 اين

$$E_3 = E_4 \leftrightarrow E_{NiO_2/Ni^{2+}} = E_{NiO_2/Ni(OH)_2}$$

$$E_3 = E_4 \leftrightarrow E_{NiO_2/Ni^{2+}} = E_{NiO_2/Ni(OH)_2}$$

$$1.68 - 0.059\,pH = E^{\circ}_{NiO_2/Ni(OH)_2} - 0.059\,pH$$

ومنه

$$E^{\circ}_{NiO_2/Ni(OH)_2} = 1.23\ \text{V/ENH}$$

بالتعويض في E_4 نجد

$$E_4 = 1{,}23 - 0.059\,pH$$

الحد الفاصل رقم 5 بين $Ni^{2+}(aq)\,/\,Ni(OH)_2(s)$ هو $pH = 7{,}5$

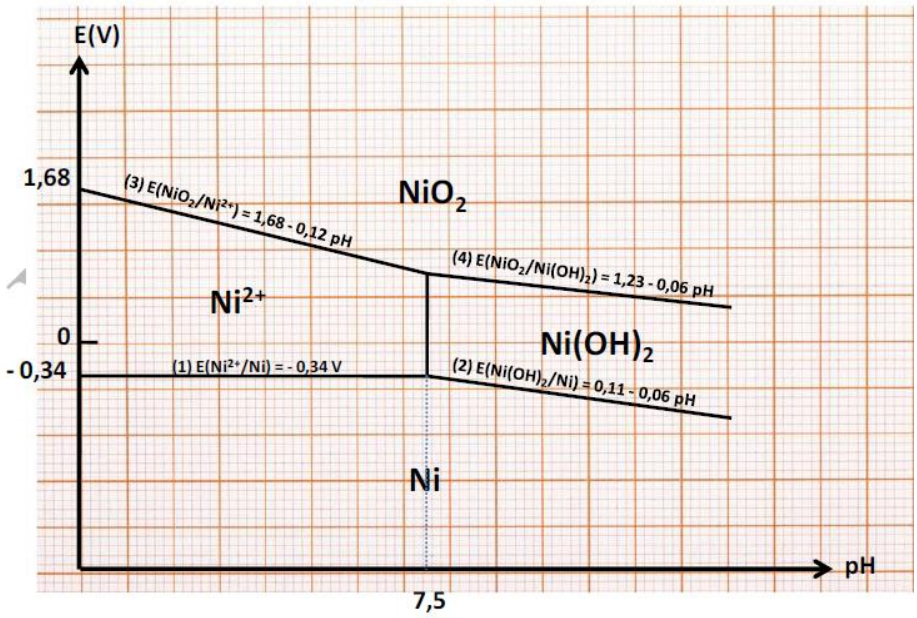


Fig . E-pH diagram of Ni

تطبيق 3 - مخطط بوربي لعنصر المغنيزيوم

يمكن للمغنيزيوم أن يتأكسد مشكلا شوارد المغنيزيوم Mg^{+2} وراسب ماءات المغنيزيوم $Mg(OH)_2$

ارسم مخطط بوربيه للمغنيزيوم معتبرا أن التركيز العملي لشوارد Mg^{2+} يساوي 10^{-2} mol/L

المعطيات

$$E^{\circ}_{Mg^{2+}/Ni} = -2.37\ V/ENH$$

$$E^{\circ}_{Mg(OH)2/Mg} = -2.69\ V/ENH$$

$$K_{s\,(Mg(OH)2)} = 10^{-11}$$

$$E^{\circ}_{H+/H2} = 0\ V/ENH$$

$$E^{\circ}_{H2O/O2} = 1.23\ V/ENH$$

- احسب رقم التأكسد لعنصر النيكل في الذرات المذكورة
- احسب قيمة pH التي يتم فيها ترسيب Mg^{2+} على شكل $Mg(OH)_2$
- ارسم المخطط الاولي لبوربي (هنا يتم تحديد الخطوط الافقية والشاقولية فقط وأيضا ترتيب العناصر حسب تزايد رقم التأكسد)
- حدد المعادلات المتعلقة بكل حد فاصل بين العناصر
- أضف على هذا الرسم التخطيطي مخطط بوربي للماء والمرتبط بالخطوط الحدودية المعلقة ب H_2O / O_2 وH_2O/H_2