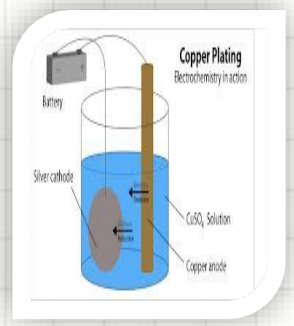
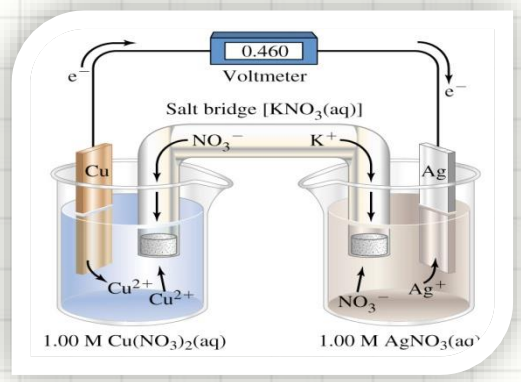
مقياس: الكيمياء الكهربائية

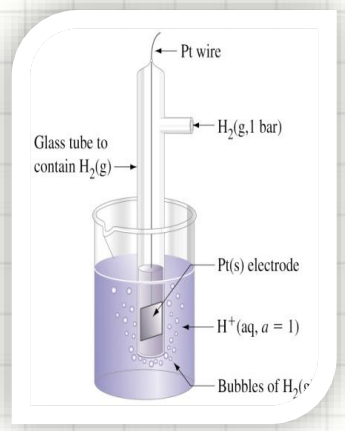
سنة ثالثة هندسة الطرائق



الفصل الثالث :

الخلايا الكهروكيميائية





الأستاذة: د. همامي هادية

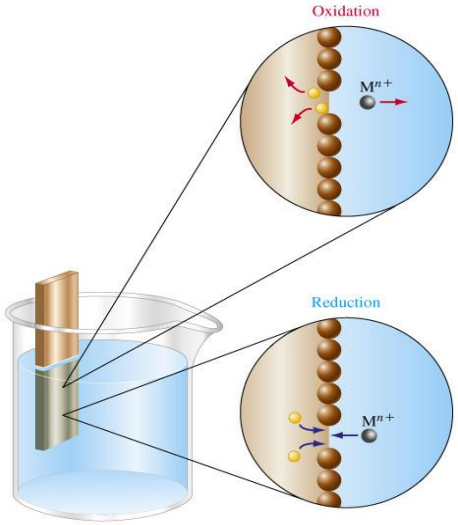
الموسم الجامعي: 2022-2021

أهداف التعلم

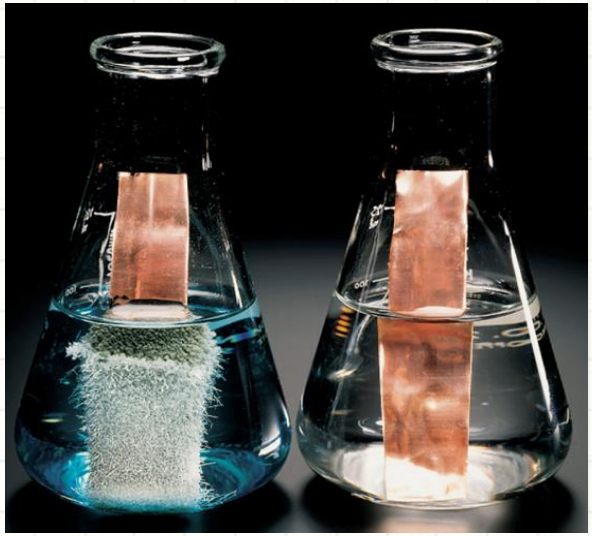
في نهاية هذا الدرس (الفصل) يكون الطالب قادرا على:

1. **التمييز بين أنواع الخلايا الكهروكيميائية .**
2. **تحديد أجزاء الخلايا الكهروكيميائية ،تفسير دور كل منها .**
3. **حساب جهد الخلية الكهروكيميائية و تحديد تلقائية تفاعل الاكسدة و الارجاع**

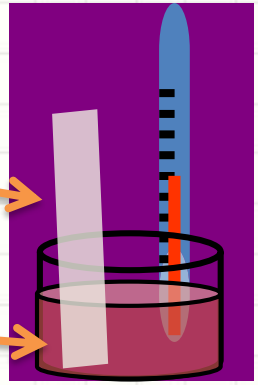
المكتسبات السابقة



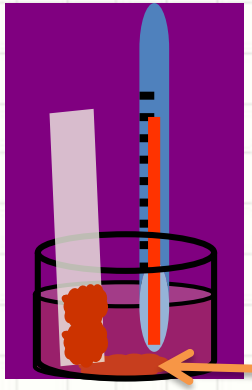
تفاعلات الاكسدة و الارجاع



بغية فهم الظواهر سنسلط الضوء على مثال شهير في تفاعلات الاكسدة و الارجاع :



الشكل (1)



الشكل (2)

انظر الى الشكلين (1)و(2) ،اجب عن الأسئلة التالية :

- ✓هل المادتان المتفاعلتان متصلتان ؟ نعم
- ✓ماذا يحدث لدرجة حرارة المحلول ؟ تزداد
- ✓ما اسم الراسب الأحمر ؟ النحاس

فسر : عند وضع صفيحة من الزنك في محلول كبريتات النحاس (II) مدة زمنية تترسب طبقة بنية حمراء على الصفيحة و تقل شدة لون المحلول الأزرق .

التفسير:

تحدث عملية أكسدة للخارصين وينتج كاتيونات الزنك (عديمة اللون)

حسب المعادلة التالية :

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

و تحدث عملية اختزال لكاتيونات النحاس (II) ذات اللون الأزرق فتقل شدة اللون الأزرق وتترسب طبقة من النحاس (بنية محمرة) حسب المعادلة التالية :

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

1. ماذا يحدث عند اتصال المادتين المتفاعلتين؟
2. ماذا يحدث عند فصل المادتين المتفاعلتين؟

الاجابة

عند اتصال المادتين المتفاعلتين : يصاحب انتقال الإلكترونات **طاقة حرارية**.

عند فصل المادتين المتفاعلتين يصاحب انتقال الإلكترونات **طاقة كهربائية** بدل الحرارة .

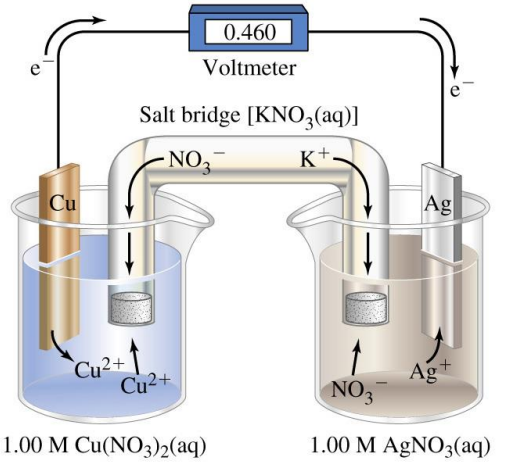
فسرلماذا ؟ عند وضع صفيحة الزنك في محلول كبريتات النحاس (II) لا نحصل على تيار كهربائي .

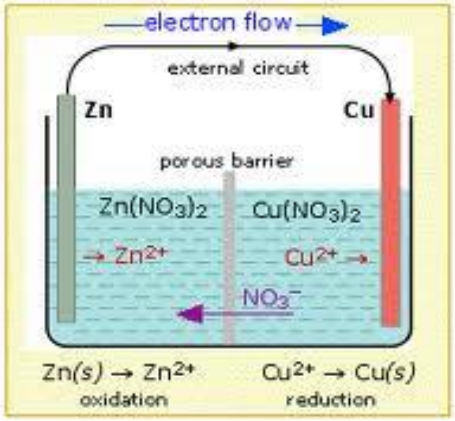
التفسير:

لأن تفاعلي الأكسدة والاختزال يحدثان في نفس الوعاء(وغير مفصولين) فتنتقل الإلكترونات مباشرة التأكسد إلى الاختزال دون المرور في موصل .

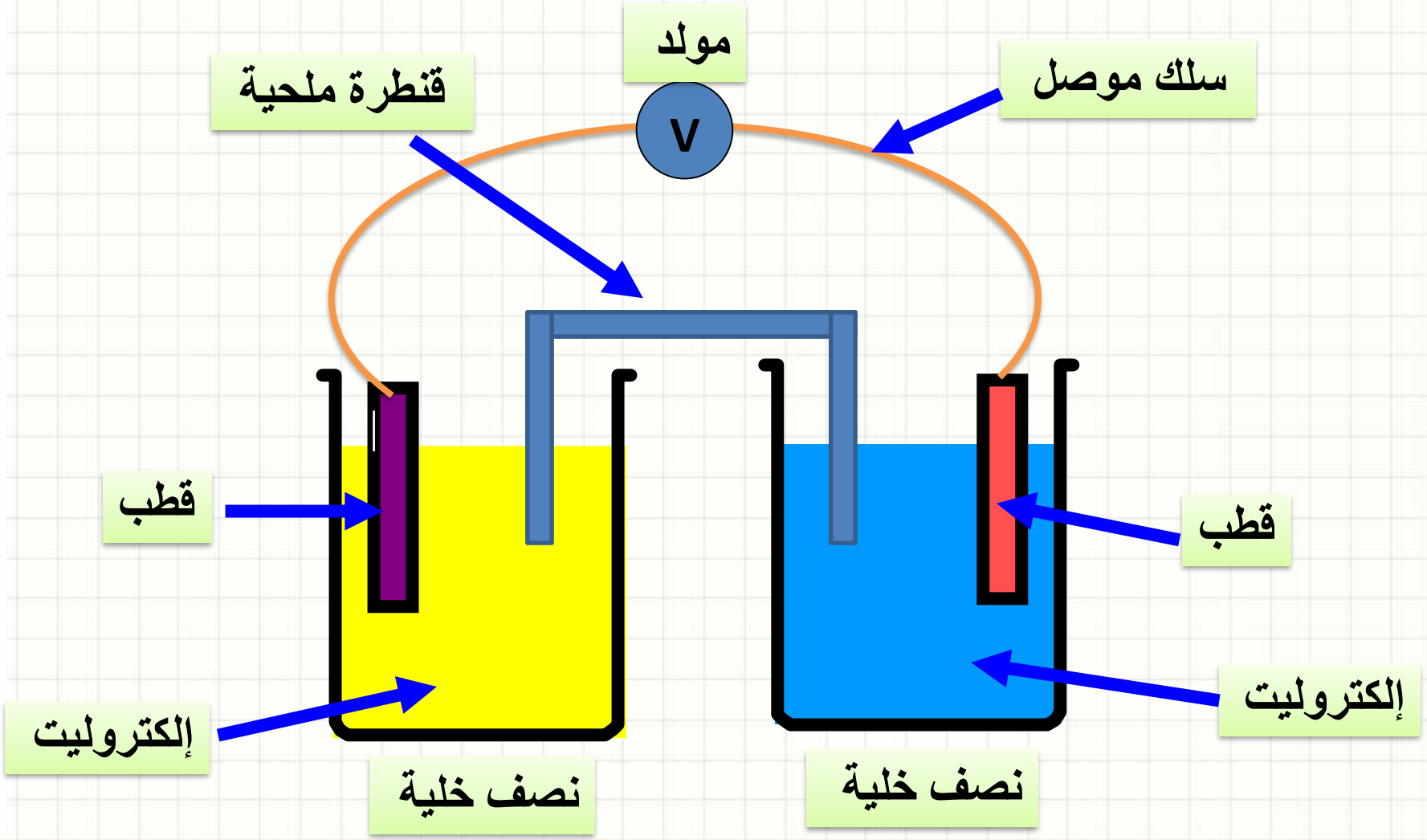
الخلية الكهروكيميائية

نظام من أقطاب وإلكتروليتات تُنتج فيها التفاعلات الكيميائية طاقةً كهربائية أو يُنتج فيها التيار الكهربائي تغيراً كيميائيا .





ماهي اهم العناصر المشكلة الخلية الكهروكيميائية ؟



القطب :

موصل يستخدم لعمل اتصال كهربائي مع جزء غير فلزي (أيوني) في الدائرة مثل إلكتروليت .

نصف الخلية :

القطب المنفرد المغمور في محلول يحتوي على أيوناته .

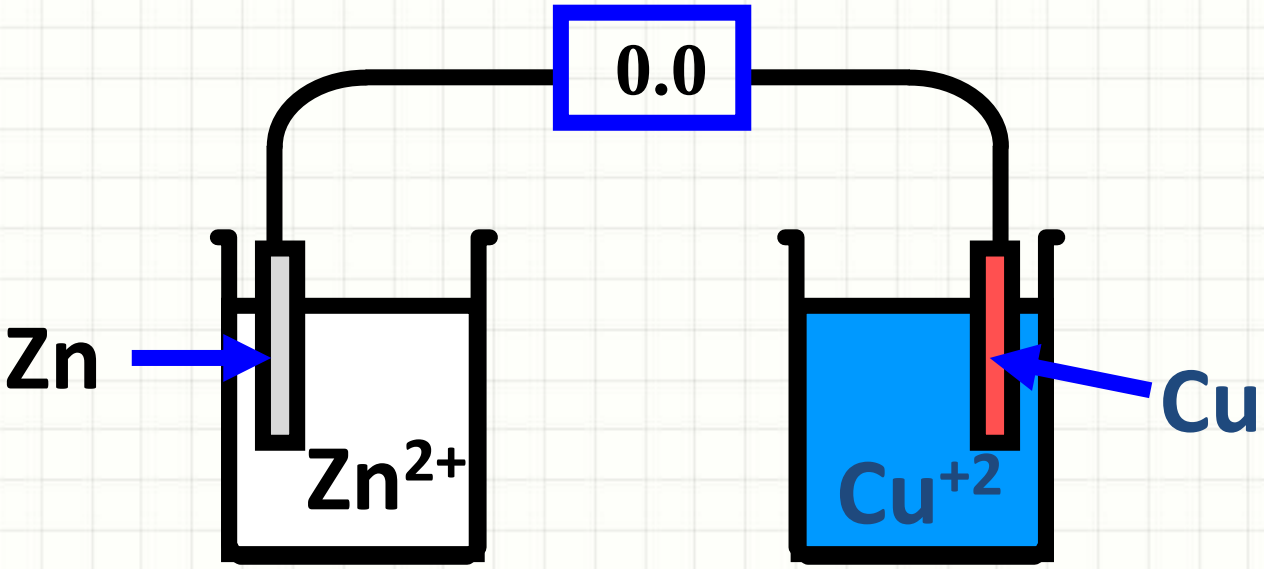
الآنود :

القطب الذي تحدث عنده عملية الأكسدة

الكاثود:

القطب الذي تحدث عنده عملية الاختزال

نموذج خلية غلفانية



تساؤل ؟

هل يمر التيار الكهربائي في الخلية ؟ علل

.

لا يمر التيار الكهربائي في الخلية ، لعدم وجود القنطرة الملحية

دور القنطرة الملحية(أو الحاجز المسامي)

- حفظ التوازن الأيوني بين نصفي الخلية حيث -لا تتجمع الشحنة على الأقطاب ويتوقف التفاعل فجأة ،

- تسمح بحركة الشحنة وانتقال الأيونات من نصف لآخر .

الترميز الاصطلاحي للخلية الكهروكيميائية

قطب الكاثود / محلول الكاثود // محلول الآنود / قطب الآنود

الطرف الأيمن // الطرف الأيسر

الارجـــاع // أكســـــدة

// يشير إلى القنطرة الملحية

مثال توضيحي :

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

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

يكتب ترميز خلية (زنك-نحاس) = (خلية دانييل)

$$Zn_{(S)} / Zn^{2+}_{(aq)} // Cu^{2+}_{(aq)} / Cu_{(S)}$$

الطرف الأيسر — الأكسدة

الطرف الأيمن — الارجاع

امثلة :

اكتب ترميز الخلايا التي تحدث فيها التفاعلات التالية :

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

$$Mg / Mg^{2+} // Pb^{2+} / Pb$$

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

$$Mg \,/\, Mg^{2+} \,//\, Al^{3+} \,/\, Al$$

$$Zn + 2\,Ag^{+} \longrightarrow Z\,n^{2+} + 2\,Ag$$

$$Zn \,/\, Z\,n^{2+} \,//\, Ag^{+} \,/\, Ag$$

انواع الخلايا الكهروكيميائية

الخلايا الفولتية (الجلفانية)	الخلايا الإلكتروليتية (التحليلية)
تحول الطاقة الكيميائية إلى طاقة كهربائية	تحول الطاقة الكهربائية إلى طاقة كيميائية
يحدث فيها تفاعلات كيميائية وينتج تيار كهربائي	خلايا يحدث فيها تغيرات كيميائية بسبب مرور تيار كهربائي خارجي

الخلايا الغلفانية (الفولتية)

وصف الخلية الجلفانية (الفولتية)

تتكون الخلية الجلفانية من قطبين مصنوعين من فلزين مختلفين مغمورين في إلكتروليت، تستخدم لتحويل الطاقة الكيميائية إلى كهربائية.

في الخلية الجلفانية (الزنك ـ نحاس)

- فسرلماذا ؟ تقل كتلة الآنود (الزنك)؟
- لماذا يزداد تركيز أيونات الزنك Zn^{2+} في المحلول ؟

التفسير:

لأنه يتآكل بسبب تأكسد ذرات الزنك إلى كاتيونات الزنك ،كما في المعادلة :

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

فسرلماذا ؟ تزداد كتلة الكاثود (النحاس) ؟

لماذا يقل تركيز أيونات النحاس Cu^{2+} في المحلول؟

التفسير:

يعود سبب زيادة كتلة الكاثود الى ارجاع كاتيونات النحاس وترسب ذرات النحاس ، كما يتضح من المعادلة :

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

تتحرك الإلكترونات في الدائرة الخارجية من الآنود(-) إلى الكاثود (+) أي من الزنك إلى النحاس. كيف تتم معادلة الزيادة والنقص في تركيز الأيونات في الخلية الجلفانية ؟

الجواب : يتم ذلك بانتقال الأيونات من القنطرة الملحية إلى المحلولين

في خلية Zn/Cu تنتقل أيونات الكبريتات من القنطرة الملحية إلى نصف خلية الزنك بينما أيونات البوتاسيوم إلى نصف خلية النحاس .

في الخليةالفولتية تنتقل الآنيونات (السالبة) في القنطرة الملحية إلى الآنود بينما الكاتيونات (الموجبة) إلى الكاثود .

تنتقل الشحنة عبر محلول الإلكتروليت بوساطةحركة الأيونات

تنتقل الشحنة عبر السلك بوساطة حركة الإلكترونات.

حركة الأيونات في المحلول توازن بحركة الإلكترونات في السلك.

الاتجاه الاصطلاحي للتيار الكهربي : اتجاه التيار في الدائرة الخارجية من القطب الموجب إلى القطب السالب للبطارية.
الاتجاه الإلكتروني : من القطب السالب (الغني بالإلكترونات) إلى الموجب (الفقير بالإلكترونات) خارج البطارية.

أنواع البطاريات:

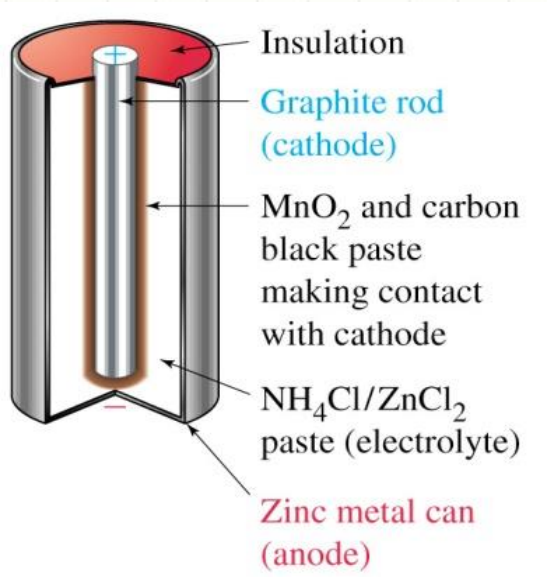
- بطاريات غير قابلة للشحن
- بطاريات قابلة للشحن
- خلايا الوقود

أمثلة على الخلية الفولتية

الخلايا الجافة ومنها :-

- خلايا الزنك -الكربون الجافة
- البطاريات القلوية
- بطارية الزئبق
- خلايا الوقود
- خلية الصدأ
- بطارية السيارة (تفريغ)

خلايا الزنك ـ الكربون الجافة



الآنود هو : الزنك (-)

معادلة التفاعل عند الآنود :

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

الكاثود هو : ساق الكربون (+)

معادلة التفاعل عند الكاثود :

$$2MnO_2 + H_2O + 2e^- \rightarrow Mn_2O_3 + 2OH^-$$

خلايا الوقود

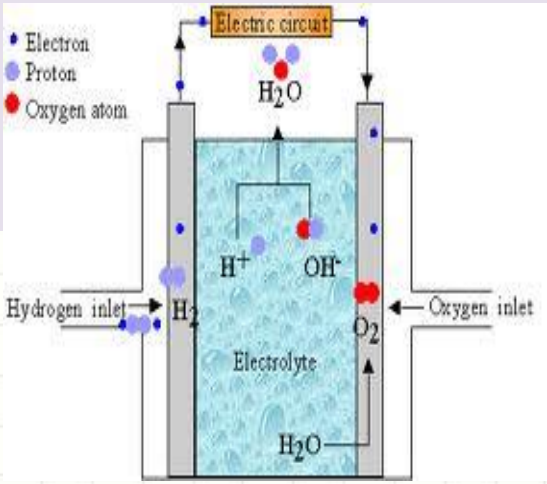
خلايا فولتية يتم فيها تزويد المتفاعلات باستمرار بينما تتم إزالة النواتج بشكل متواصل.

ميزاتها :

-تعمل من حيث المبدأ إلى الأبد بتحويل الطاقة الكيميائية إلى طاقة كهربائية

-لا تحتاج إلى إعادة شحن

-آمنة بيئياً



في خلايا الوقود معادلة التفاعل عند الآنود :

$$2H_2 + 4OH^- \longrightarrow 4H_2O + 4e^-$$

معادلة التفاعل عند الكاثود:

$$O_2 + 2H_2O + 4e^- \longrightarrow 4OH^-$$

التفاعل النهائي :

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

الجهد الكهربائي (الفولتية):

قوة سحب الإلكترونات أو القوى الدافعة للإلكترونات

التيار الكهربائي : حركة الإلكترونات

جهود الاقطاب :

جهد الاختزال :

ميل التفاعل النصفي كتفاعل نصفي للاختزال في خلية كهروكيميائية .

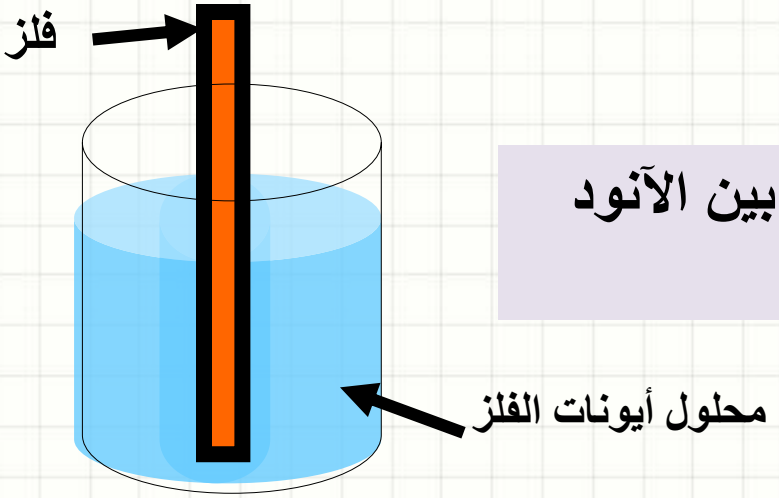
الجهد القطبي القياسي :

الجهد القطبي القياسي هو فرق الجهد بين القطب ومحلوله .

سؤال : هل يمكن قياس الجهد القطبي لفلز عملياً ؟علل

الاجابة

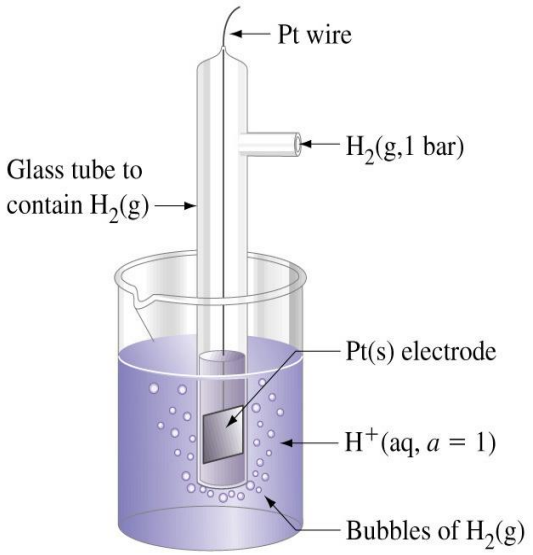
لا لأن الإلكترونات لا تنتقل إلا إذا تم التوصيل بين الآنود والكاثود ليكونا دارة كهربائية .



القطب القياسي :

قطب معلوم الجهد عند 25^0C وتركيز 1 مول أيون / لتر وضغط جوي = 1 -في حالة الغاز -

من الأمثلة على الأقطاب القياسية قطب الهيدروجين القياسي ESH



قطب الهيدروجين القياسي

الظروف القياسية

1- درجة الحرارة = 25 °C

2- تركيز [H^+] = 1 مول /

3- ضغط الغاز = 1 ضغط جوي

التفاعل الذي يحدث في قطب الهيدروجين هو :

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

الجهد القطبي القياسي له = صفر

رمزه الاصطلاحي : $Pt , H^+ / H_2$

أو (في الحالة العكسية) $Pt , H_2 / H^+$

كيف يستخدم SHE لقياس الجهد القطبي لفلز ؟

نكون خلية جلفانية أحد نصفيها قطب الهيدروجين القياسي والنصف الآخر القطب المطلوب قياس جهده . فيكون الجهد القطبي للفلز مساويا لقراءة الفولتميتر. (لماذا ؟ لأن الجهد القطبي القياسي للهيدروجين = صفر .

جهود الاختزال القياسية E^0

خلية جلفانية أحد نصفيها قطب الهيدروجين القياسي - انود- والنصف الآخر كاثود من نحاس لكل من كاتيونات الهيدروجين والنحاس ميل لكسب الإلكترونات (للاختزال) كما في المعادلتين :

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

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

لكن ميل كاتيونات النحاس للاختزال أكبر من ميل كاتيونات الهيدروجين .

اذا القوة التي تحرك الإلكترونات في الدائرة الخارجية (الجهد الكهربائي) تساوي الفرق بين الميلين ، أي الفرق بين جهدي اختزال القطبين ، أي أن :

جهد الخلية E

=

جهد اختزال النحاس ــ جهد اختزال الهيدروجين

وتحدث عند قطب النحاس عملية اختزال :

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

ويكون هذا القطب هو الكاثود في هذه الخلية

كما تحدث عند قطب الهيدروجين عملية أكسدة :

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

ويكون هذا القطب هو الآنود في هذه الخلية

و منه:

جهد اختزال الآنود ـــ جهد اختزال الكاثود = $E_{خلية}$

$E^0_{آنود}$ ـــ $E^0_{كاثود}$ = $E_{خلية}$

وقد وجد عملياً أن جهد هذه الخلية = 0.34 فولت

وهي تدل على قيمة جهد الاختزال القياسي للنحاس ، لماذا ؟

لأن كاتيونات النحاس اختزلت فيها .

جهد الأكسدة = ـ جهد الاختزال للقطب

سؤال : إذا كان جهد تفاعل الارجاع= 0.34 فولت

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

فما قيمة جهد تفاعل الأكسدة ؟

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

لاحظ أن تفاعل الأكسدة عكس تفاعل الاختزال تماما ، لذلك تكون قيمة جهد تفاعل الأكسدة تساوي عدديا قيمة جهد تفاعل الاختزال ولكن تخالف في الاشارة .

وعليه يكون جهد تفاعل الأكسدة = - 0.34 V

جهود الاختزال: انظر الملحق II

ملاحظات حول جهود الاختزال القياسية

تكون عملية الاختزال للكاتيون أسهل كلما كان جهد ارجاعه **أعلى**

عند تكوين خلية جلفانية من فلزين يكون الآنود هو الفلزفي **الأسفل** في السلسلة أي الذي جهد ارجاعه **أقل**

والكاثود هو الفلز في **الأعلى** أي الذي جهد اختزاله **أعلى**

تزداد القوة المحركة الكهربائية للخلية الجلفانية كلما **تباعد** الفلزان في السلسلة .

ملخـــص

خلية E^0	نوع التفاعل	نوع الخلية
موجب	تلقائي	فولتية
سالب	غير تلقائي	إلكتروليتية

تمارين محلولة

تمرين :

حدد نوع التفاعل تلقائي أم غير تلقائي :

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

E^0 $Mg^{2+} = -2.37\ V$ $Sn^{2+} = -0.14V$

الحـــل :

حسب المعادلة الآنود هو Mg والكاثود هو Sn

$$E^0_{\text{خلية}} = E^0_{\text{كاثود}} - E^0_{\text{آنود}}$$

$$E^0_{\text{خلية}} = -0.14 - (-2.37) = +2.37\ V$$

$E^0_{\text{خلية}}$ موجب إذاً التفاعل تلقائي

تمرين :

حدد نوع التفاعل تلقائي أم غير تلقائي :

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

E^{0} $Zn^{2+} = -0.76\ V$ $Li^{+} = -3.04\ V$

الحـــل :

حسب المعادلة الآنود هو Zn والكاثود هو Li

$$E^{0}_{\text{خلية}} = E^{0}_{\text{كاثود}} - E^{0}_{\text{آنود}}$$

$$E^{0}_{\text{خلية}} = -3.04 - -0.76 = -2.28\ V$$

$E^{0}_{\text{خلية}}$ سالب إذاً التفاعل غير تلقائي

تمرين :

حدد التفاعل الكهروكيميائي النهائي الذي يحدث تلقائياً وكذلك قيمة خلية E^0

Fe^{3+} / Fe^{2+} و H_2 / H^+ (SHE)

علماً أن E^0لقطب الحديد المذكور قيمتها +0.77 V

الحـــل :

بما أن التفاعل تلقائي إذا الخلية فولتية

E^0لقطب الهيدروجين القياسي = 0.00 V

في الخلية الفولتية:القطب الذي له E^0 أقل يكون الآنود

وبالتالي يكون قطب الهيدروجين هو الآنود وتحدث عنده عملية أكسدة

H_2 $2H^+ + 2e^-$ عند الآنود

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

$E^0_{\text{خلية}} = E^0_{\text{كاثود}} - E^0_{\text{آنود}}$

$E^0_{\text{خلية}} = +0.77 - 0.00 = +0.77V$

تمرين :

إذا كان جهدا الارجاع القياسي لكل من كاتيونات الزنك والنحاس هما (0.76 V)، (+0.34 V) على التوالي احسب جهد الخلية الفولتية

الحــل :

جهد اختزال النحاس أعلى من جهد اختزال الخارصين

قطب النحاس يكون الكاثود وقطب الخارصين يكون الآنود

$$E^0_{\text{خلية}} = E^0_{\text{كاثود}} - E^0_{\text{آنود}}$$

$$E^0_{\text{خلية}} = (+0.34) - (-0.76)$$

$$E^0_{\text{خلية}} = +1.10\ V$$

تمرين :

ما فولتية التفاعل التالي:

$$Mg + Ni(NO_3)_2 \longrightarrow Mg(NO_3)_2 + Li$$

الحــل :

E^0

$$-0.23V = Ni^{2+} \ , -2.37\ V = Mg^{2+}$$

تمرين بدون حل (خاص بالطالب)

* خلية فولتية رمزها الاصطلاحي

$$Al \,/\, Al^{3+} \,//\, Ag^{+} \,/\, Ag$$

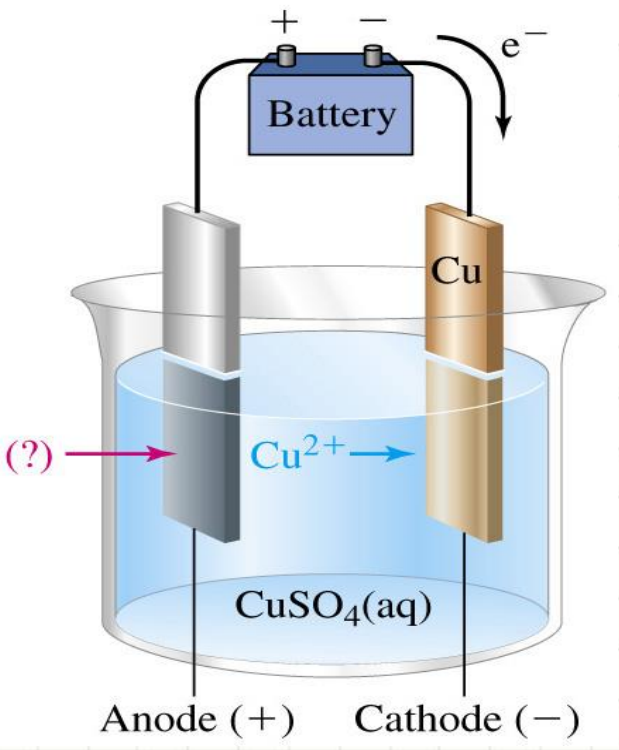
المطلوب :

1. رسم الخلية الفولتية كاملة البيانات موضحا اتجاه حركة الإلكترونات في الدائرة الخارجية
2. كتابة التفاعلات النصفية عند كل من الآنود والكاثود والمعادلة النهائية .
3. حساب قيمة جهد اختزال الفضة .

علما بأن جهد اختزال Al^{3+} = (-1.66 V) والقوة المحركة الكهربائية للخلية قيمتها 2.46 V

الخلايا الإلكتروليتية

وصف الخلية التحليلية



- الخلية الإلكتروليتية (التحليلية) : وعاء عازل يحتوي على محلول أو مصهور المادة الالكتروليتية ومغمور فيه قطبان موصلان من فلز أو جرافيت

العوامل المؤثرة في نواتج التحليل الكهربائي للمحاليل الإلكتروليتية

1- جهد الأكسدة والاختزال :-

- تحدث الأكسدة للآنيون (أو المادة) الذي جهد أكسدته أعلى .

- يحدث الاختزال للكاتيون (أو المادة) الذي جهد اختزاله أعلى .

2-تركيز الأيونات :-

- يزداد جهد أكسدة الآنيون بزيادة تركيزه في المحلول و العكس صحيح .

- يزداد جهد اختزال الكاتيون بزيادة تركيزه في المحلول والعكس صحيح .

3- نوع مادة القطب :

أمثلة وتطبيقات على التحليل الكهربائي للمحاليل الإلكتروليتية

1- التحليل الكهربائي لمحلول كبريتات النحاس(II) بين قطبين من البلاتين أو الجرافيت .

2- تنقية الفلزات .

3- الطلاء بالكهرباء .

1- التحليل الكهربائي لمحلول كبريتات النحاس(II) بين قطبين من البلاتين أو الجرافيت .

ماذا يحدث عند إجراء التحليل الكهربائي لمحلول كبريتات النحاس (II) بين قطبين من الكربون أو البلاتين؟(علماً بأن جهد أكسدة : آنيون الكبريتات = 1.8 V- ، جزيئات الماء = 1.23 V-

وجهد اختزال : كاتيونات النحاس = 0.34 V+، الماء = 0.83 V-

الاجابة : يترسب النحاس عند الكاثود ويتصاعد الأكسجين عند الآنود .

باستخدام قطبي بلاتين أو كربون(II) محلول كبريتات النحاس

الآنود

$$2H_2O \longrightarrow O_2 + 4H^+ + 4e^-$$

الكاثود

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

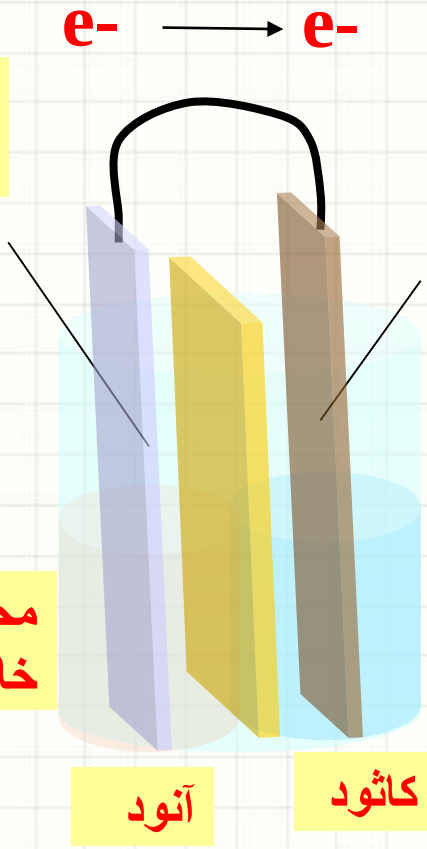
تقل pH بسبب زيادة تركيز H^+

ما أوجه الشبه بين الخلايا الفولتية والخلايا التحليلية .

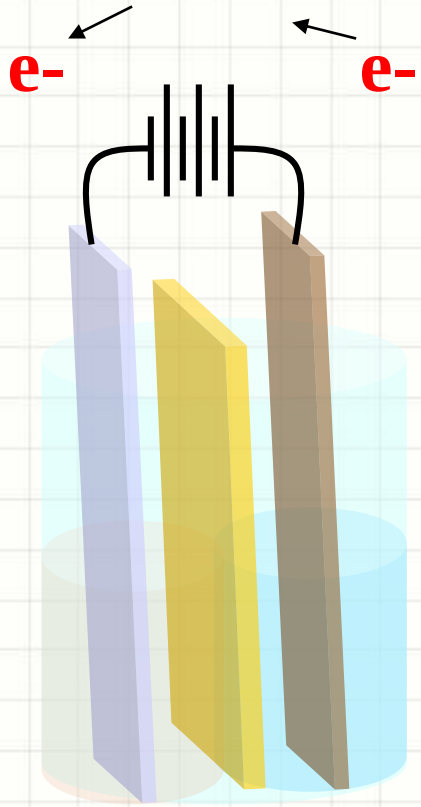
* يحدث فيهما تفاعلات أكسدة -اختزال .

* كلاهما يحتوي على آنود وكاثود وإلكتروليت .

خلية جلفانية



خلية إلكتروليتية



ما أوجه الاختلاف بين الخلايا الفولتية والخلايا التحليلية .

	الآنود	الكاثود
الخلية الجلفانية	–	+
الخلية التحليلية	+	–