

الكيمياء الكهربائية

Electrochemistry

تهتم الكيمياء الكهربائية بتحويل

- الطاقة الكيميائية المنطلقة من التفاعل **التلقائي** إلى طاقة كهربائية
- الطاقة الكهربائية إلى طاقة كيميائية لإحداث تفاعل **غير تلقائي**

□ يحدث التحويل الأول في **الخلايا الفولتية**

□ يحدث التحويل الثاني في **الخلايا الإلكتروليتية**

❖ **الخلايا الفولتية** تنتج كهرباء

❖ **الخلايا الإلكتروليتية** تستهلك كهرباء

يحدث في كلتا الحالتين تفاعل أكسدة – اختزال (Redox reaction)

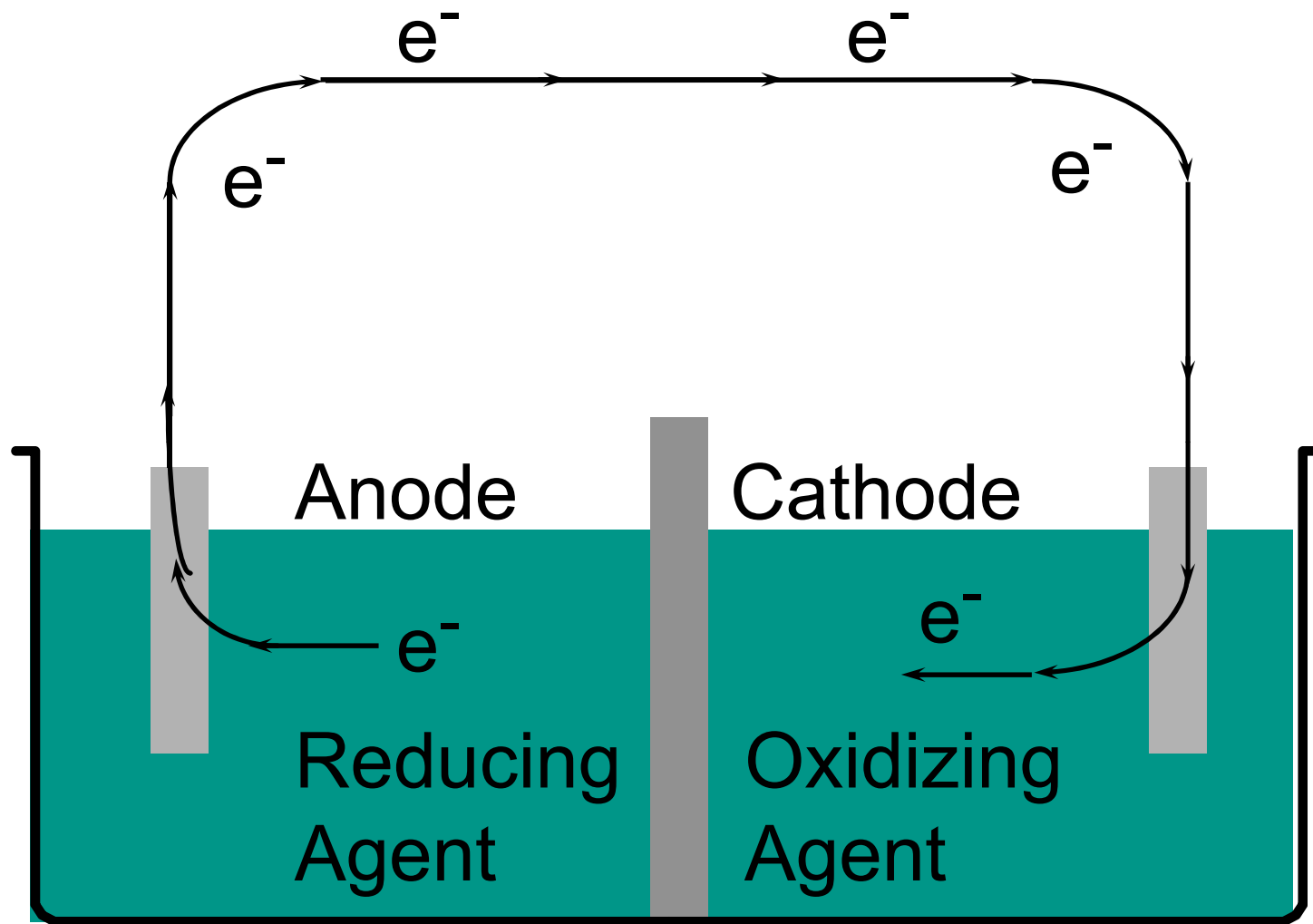
مثل التفاعل



لكن في موضعين مختلفين



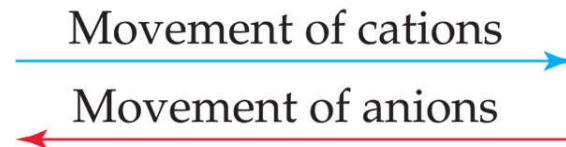
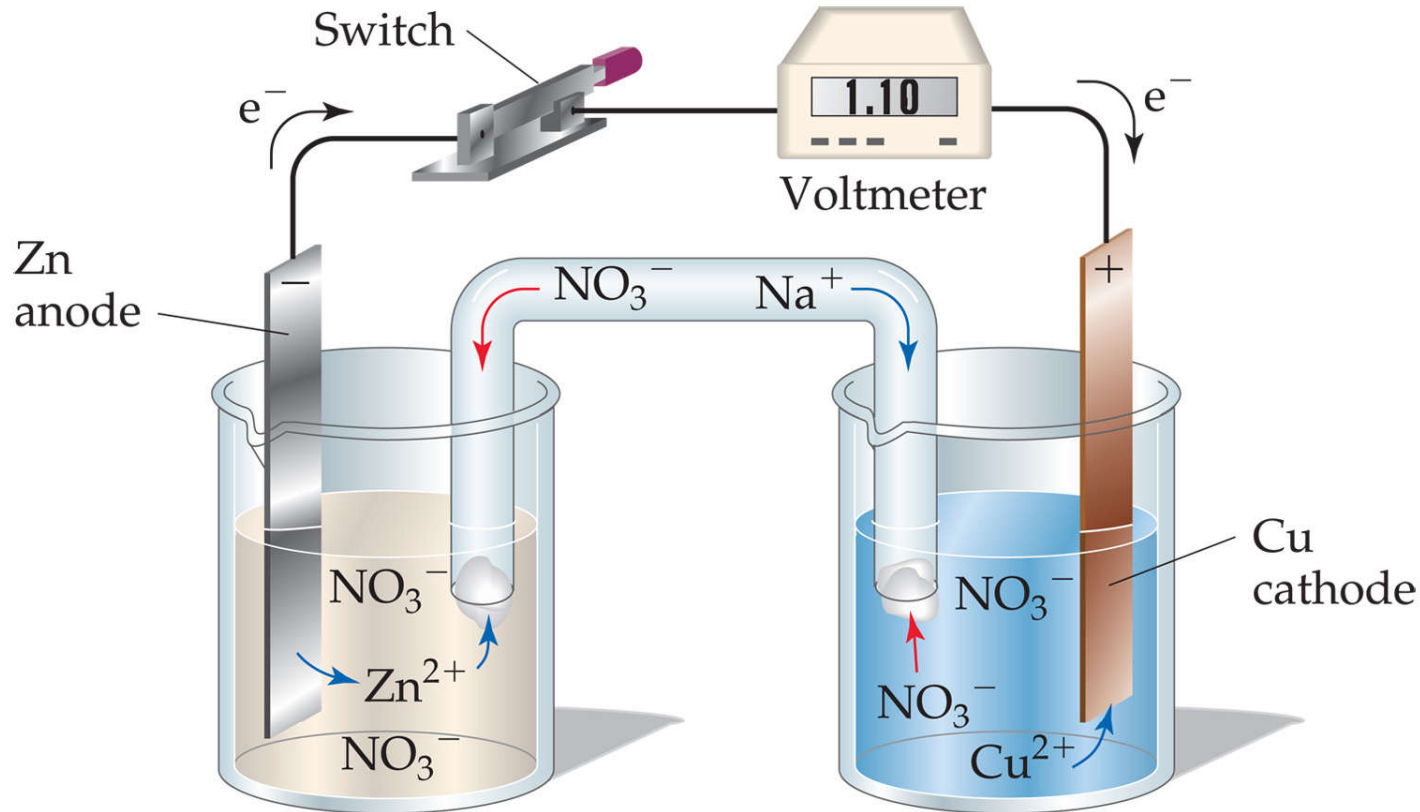
لا تنتقل الإلكترونات مباشرة من العنصر المتأكسد إلى العنصر المختزل إنما عبر **سلك معدني** خارجي وتكتمل الدائرة الكهربائية من خلال **تدفق الأيونات** الموجبة نحو القطب الأول والسالبة نحو القطب الثاني.



هناك نوعان من التوصيل الكهربائي في هذه الخلايا:

- توصيل خارجي معدني : بالإلكترونات

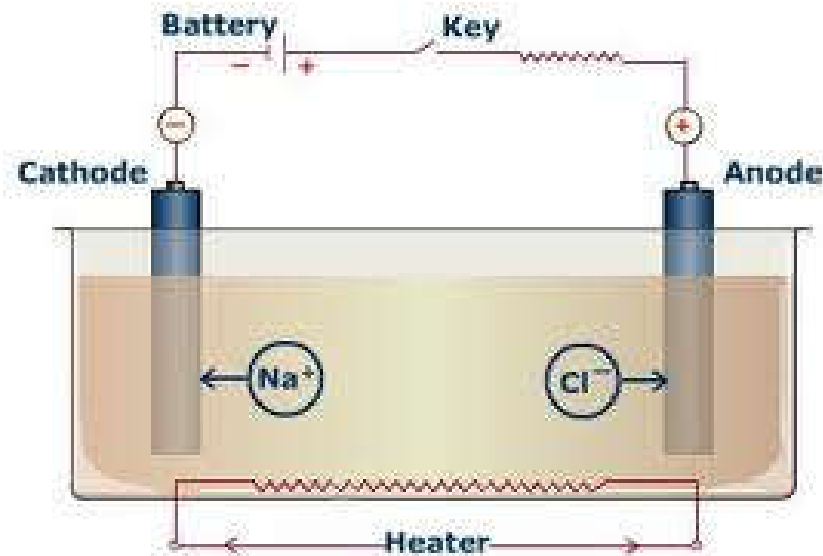
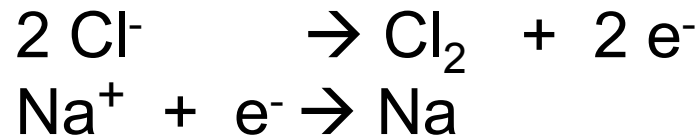
- توصيل داخلي إلكتروليتي : بالأيونات



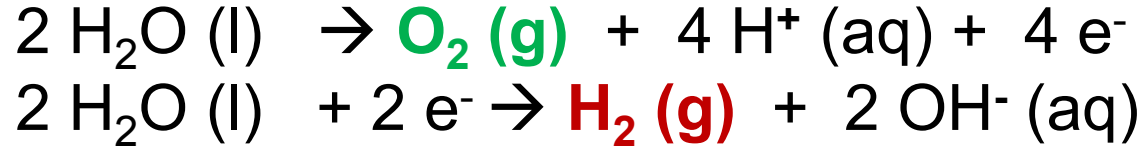
# التحليل الكهربائي Electrolysis

هو ذلك التفاعل الكيميائي الذي يحدث عند القطبين نتيجة التوصيل الإلكتروليتي عند تمرير تيار كهربائي في سائل إلكتروليتي (محلول أو مصهور)

التحليل الكهربائي لمصهور كلوريد الصوديوم:

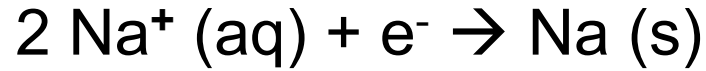


## التحليل الكهربائي للماء :

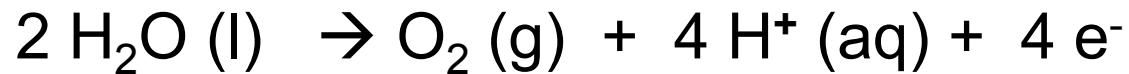
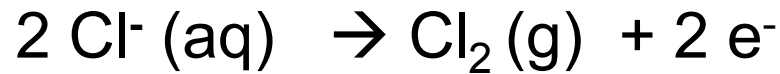


عند أي قطب ينطلق غاز الأوكسجين ؟  
عند أي قطب ينطلق غاز الهيدروجين ؟  
ما هي التفاعلات التي ستحدث في حالة التحليل  
الكهربائي **لمحلول مائي** لكلوريد الصوديوم ؟

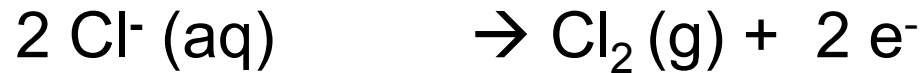
قد يحدث أحد التفاعلين التاليين عند الكاتود:



وقد يحدث أحد التفاعلين التاليين عند الأنود:



تبين التجارب أن التفاعلين الذين يحدثان عند القطبين هما:

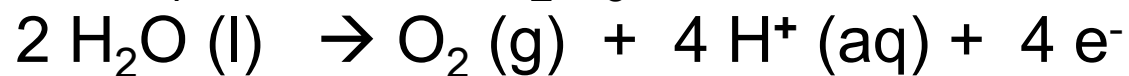


وهذا يخبرنا أن  $\text{Na}^+$  اصعب اختزالا من الماء  
وأن  $\text{Cl}^-$  اسهل أكسدة من الماء.



## التحليل الكهربائي لمحلول $\text{CuSO}_4$ :

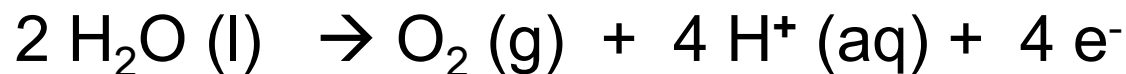
هنا أيضا قد يحدث أحد التفاعلين التاليين عند الأنود:



و أحد التفاعلين التاليين عند الكاتود:



وهنا تبين التجارب أن التفاعلين الذين يحدثان عند القطبين هما:



والتفاعل الكلي هو

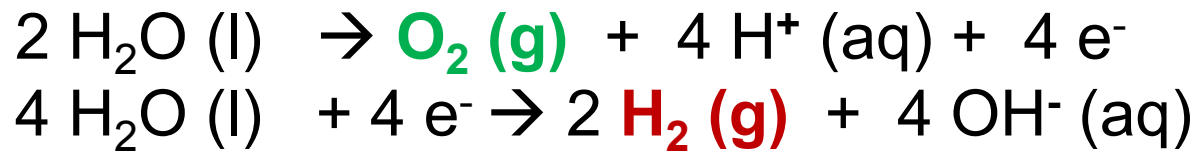


وهذا يخبرنا أن  $\text{Cu}^{++}$  اسهل اختزالا من الماء  
وأن  $\text{SO}_4^{2-}$  اصعب أكسدة من الماء.

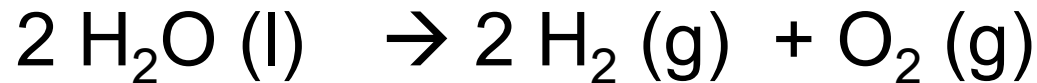
التحليل الكهربائي لمحلول  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ :

هل يمكننا الآن التنبؤ بالتفاعل الذي يحدث عند الأنود  
والكاتود؟؟

كنا قد رأينا أن  $\text{Na}^+$  اصعب اختزالا من الماء وأن  
 $\text{SO}_4^{2-}$  اصعب أكسدة من الماء. إذا التفاعلين الذين  
سيحدثان هما :



والتفاعل الكلي هو



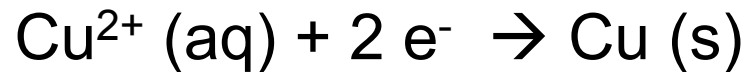
# المظاهر الكمية للتحليل الكهربائي

وجد العالم **فاراداي** أن كمية التغير الكيميائي المرافقة لتفاعل تحليل كهربائي ترتبط بكمية الكهرباء التي تمر في الخلية. فمثلا عند اختزال أيون الفضة :



يتفاعل مول واحد من الالكترونات مع مول واحد من أيونات الفضة لينتج مولا واحدا من الفضة الصلبة (أي 107.87 g من الفضة)

و يتفاعل 2 مول من الالكترونات مع مول واحد من أيونات النحاس لينتج مولا واحدا من النحاس الصلبة (أي 63.55 g من النحاس ) في التفاعل :



يعادل مول من الإلكترونات شحنة كهربائية قدرها :

$$1.6022 \times 10^{-19} \times 6.022 \times 10^{23} = 96548 \text{ C} \approx 96500 \text{ C}$$

حيث يرمز الحرف C إلى الكولوم (coulomb) وهي الوحدة الدولية للشحنة الكهربائية وتعطى بدلالة شدة التيار والزمن

$$1 \text{ coulomb} = 1 \text{ ampere} \times 1 \text{ second}$$

عرفت تاريخيا هذه الشحنة الكهربائية (96500 C) بالفاراداي و يرمز لها بالرمز  $\mathcal{F}$

$$1 \text{ mol electrons} = 1 \mathcal{F} \approx 96500 \text{ C}$$

مثال 1:

تم تمرير تيار كهربائي شدته 1.5 A لمدة ساعتين في خلية تحليل كهربائي تحتوي على محلول مائي لـ  $\text{CuSO}_4$ . كم جراما من Cu يكون قد ترسب؟

الحل:

من نصف المعادلة:  $\text{Cu}^{2+} (\text{aq}) + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Cu} (\text{s})$   
نلاحظ أن كل 2 ف ترسب مول واحد من النحاس (أي 63.55 g)

بحساب الشحنة الكهربائية الكلية من شدة التيار والزمن:

$$1.5 \text{ A} \times 2 \times 3600 \text{ s} = 11000 \text{ C}$$

بقسمة هذه الشحنة الكهربائية على 96500 نجد عدد الفاراداي المكافئ لها:

$$11000 \text{ C} / 96500 (\text{C}/\text{f}) = 0.11 \text{ f}$$

وبضرب هذا العدد في النسبة

$$0.11 \text{ f} \times (63.55 \text{ g Cu} / 2 \text{ f}) = 3.5 \text{ g Cu}$$

مثال 2 :

كم من الوقت يلزم لإنتاج 25.0 g من Cr من محلول  $\text{CrCl}_3$  بتمرير تيار كهربائي شدته 2.75 A ؟

الحل:

من نصف المعادلة:  $\text{Cr}^{3+} (\text{aq}) + 3 \text{e}^- \rightarrow \text{Cr} (\text{s})$   
نلاحظ أن كل 3 ف ترسب مول واحد من الكروم (أي 52.0 g من Cr)

نقوم بحساب الشحنة الكهربائية بالفاراداي :

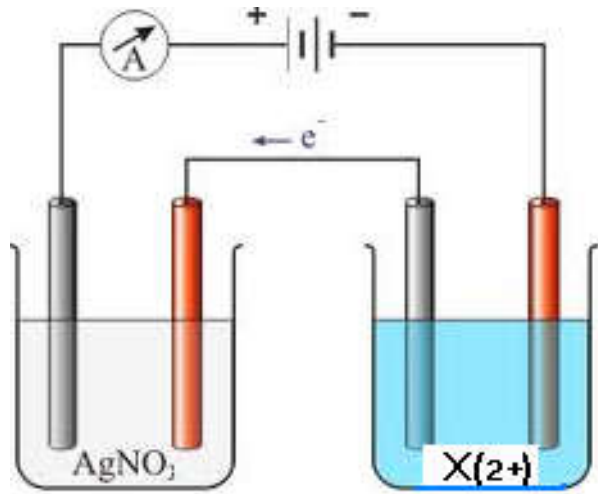
$$25.0 \text{ g Cr} \times (3 \text{ ف} / 52.0 \text{ g Cr}) = 1.44 \text{ ف}$$

ثم نحولها إلى الكولوم:

$$1.44 \text{ ف} \times (96500 \text{ C} / 1 \text{ ف}) = 149000 \text{ C}$$

وبقسمة هذه الشحنة على شدة التيار ينتج الزمن

$$149000 \text{ C} / (2.75 \text{ A}) = 50500 \text{ s} = 14.0 \text{ H}$$

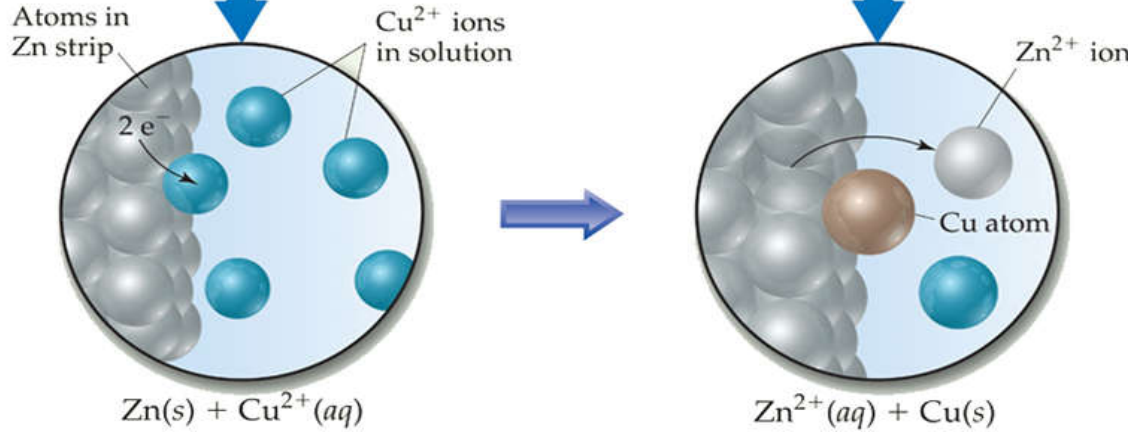


يستعمل الكولومتر (coulometer) في قياس كتلة المادة المترسبة من خلال وزن الألكترود قبل وبعد عملية التحليل الكهربائي.

تم تمرير تيار كهربائي لمدة معينة في الخلية المبينة على الشكل ووجد أنه قد ترسب 3.50 g من الفضة و 2.50 g من العنصر X. فما هي الكتلة المولية للعنصر X ؟

# العرض الثاني





تبين هذه التجربة حدوث تفاعل أكسدة-اختزال بصورة تلقائية في كأس يحتوي على محلول لأيونات النحاس وقطعة من الزنك (الخارصين).

في هذا التفاعل **التلقائي** هناك تبادل للألكترونات غير مستفاد منه بسبب حدوث تفاعلي الأكسدة والاختزال في نفس المكان.

إذا استطعنا أن نفصل تفاعلي الأكسدة والاختزال ونجعل تبادل الألكترونات يتم عبر سلك معدني نكون قد استطعنا أن ننتج تيار كهربائي.

# الخلايا الجلفانية (الفولتية) Galvanic (Voltaic) Cells

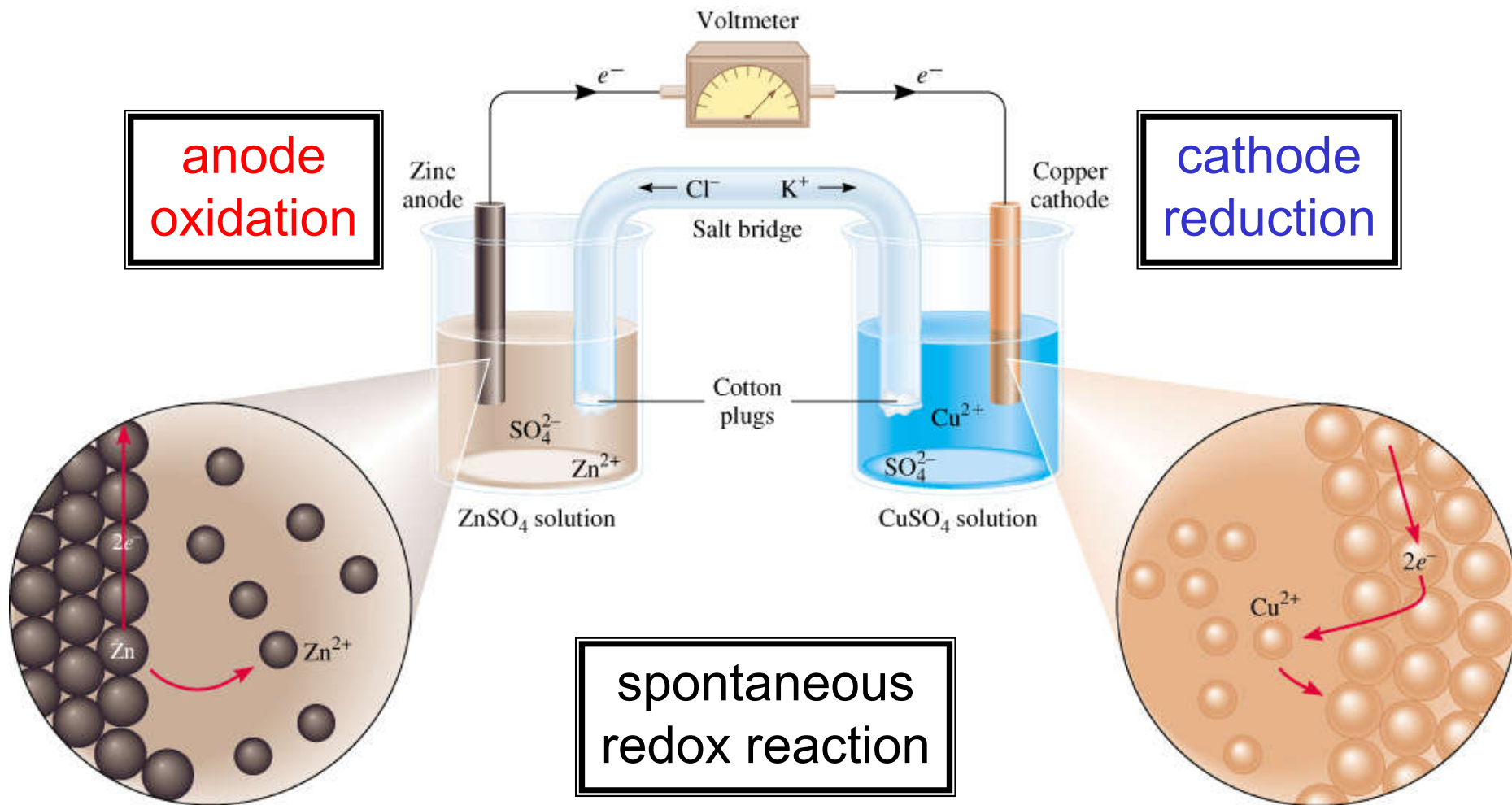


نعم لقد استطاع منذ أكثر من قرنين  
(1780) العالم جلفاني (**Galvani**)  
من انتاج تيار كهربائي بفصل تفاعلي  
الأكسدة والأختزال.

واستطاع من بعده (1800) العالم  
**فولتا** من انتاج أول بطارية كهربائية.



# Galvanic Cells

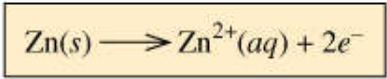


**anode  
oxidation**

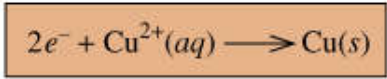
**cathode  
reduction**

**spontaneous  
redox reaction**

Zn is oxidized to  $Zn^{2+}$  at anode.



$Cu^{2+}$  is reduced to Cu at cathode.



Net reaction



# Reduction Potentials جهود الاختزال



يعرف فرق الجهد الكهربائي بين الكاتود  
والأنود بـ :

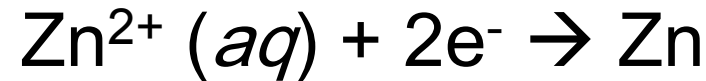
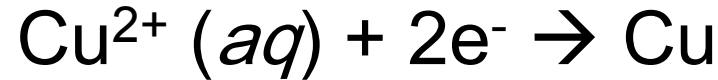
• جهد الخلية  $E$  (*cell potential*)

أو

• قوة الدفع الكهربائية (*emf*)

فما مدلوله و ما هي وحدته؟  
ولماذا تندفع الإلكترونات من الكاتود إلى  
الأنود وليس العكس؟

بالرجوع للخلية الجلفانية السابقة، كان لدينا في نصف الخلية الأول أيونات  $\text{Cu}^{2+}$  و في النصف الثاني أيونات  $\text{Zn}^{2+}$  ولكل واحد منها ميول إلى اكتساب إلكترونات كي تصبح مختزلة.



لكن التجربة بينت أن أيونات  $\text{Cu}^{2+}$  هي التي اختزلت ولهذا نقول أن ميولها للإختزال أكبر من ميول أيونات  $\text{Zn}^{2+}$  للإختزال. لهذا يعرف جهد الخلية المقاس بـ :

جهد الإختزال Reduction Potential

بالرجوع مرة أخرى للخلية الجلفانية السابقة، لنتصور أن قطب النحاس يدفع بالإلكترونات لتتحرك نحو قطب الزنك وأن الزنك هو الآخر يدفع بالإلكترونات لتتحرك نحو قطب النحاس.

قوة الدفع للمعدنين غير متساوية وستتحرك الإلكترونات في الإتجاه الذي تفرضه قوة الدفع الأكبر. ومن هنا تسمية قوة الدفع الكهربائي (electromotive force : emf)

أما وحدته فهي الفولت (volt) حيث أن

$$1 \text{ volt} = 1 \text{ joule} / 1 \text{ coulomb}$$

لكن السؤال المطروح هو:

هل القيمة التي يبينها جهاز الفولتметр (voltmeter)

تعتبر جهد اختزال للكاثود أم للأنود؟

الجواب:

في الواقع ليست للكاثود ولا للأنود !!

فهي تمثل فرق الجهد بين الكاثود والأنود:

$$E_{\text{cell}} = E_{\text{cathode}} - E_{\text{anode}}$$
$$E_{\text{cell}} = E_{\text{subst reduced}} - E_{\text{subst oxidized}}$$

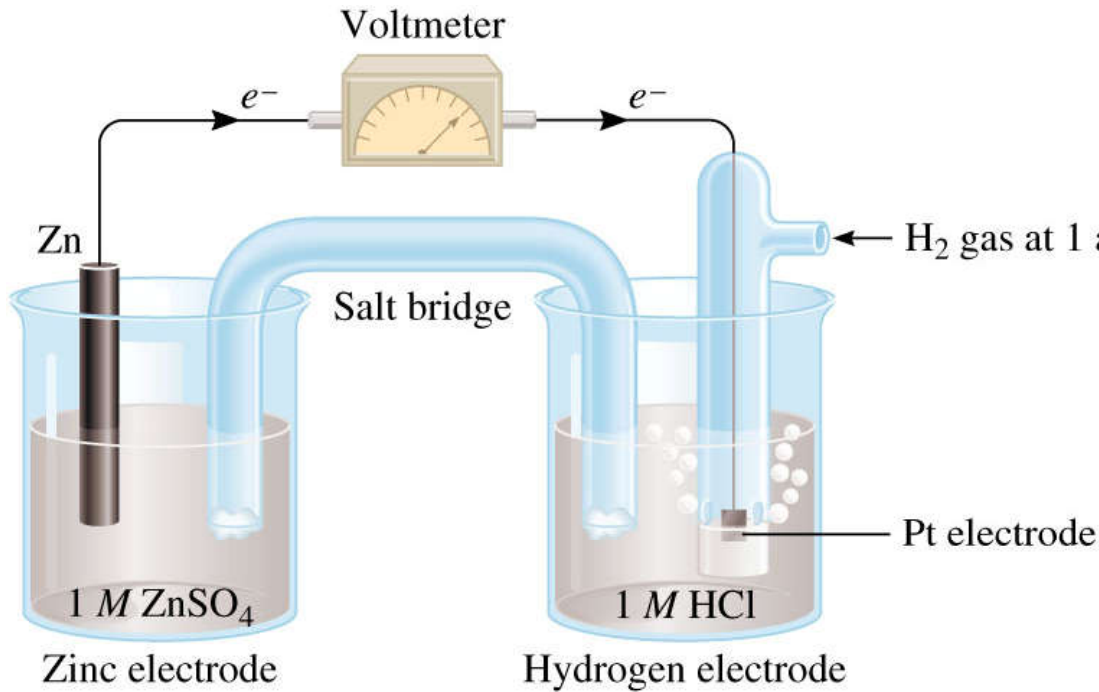
والسؤال الآخر هو:

هل تتأثر قيم جهود الاختزال هذه بتركيز الأيونات في المحاليل؟ وهل يمكن معرفة جهد الاختزال للكاثود لوحده أو للأنود لوحده؟

الجواب عن الشق الأول من السؤال هو نعم !  
وهذا يلزمنا بتحديد **حالة قياسية (standard)** للتركيز.  
والجواب عن الشق الثاني هو أيضا نعم !  
ولكن بشرط أن نعرف **إلكترود مرجعي (reference)**



## جهود الاختزال القياسية

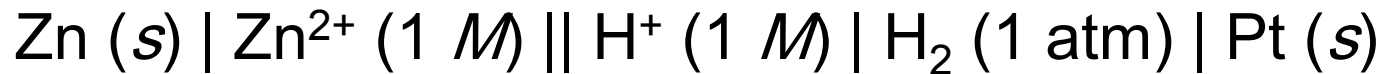


الشروط القياسية هي:

- 1 M للتراكيز
- 1 atm للضغوط الجزئية

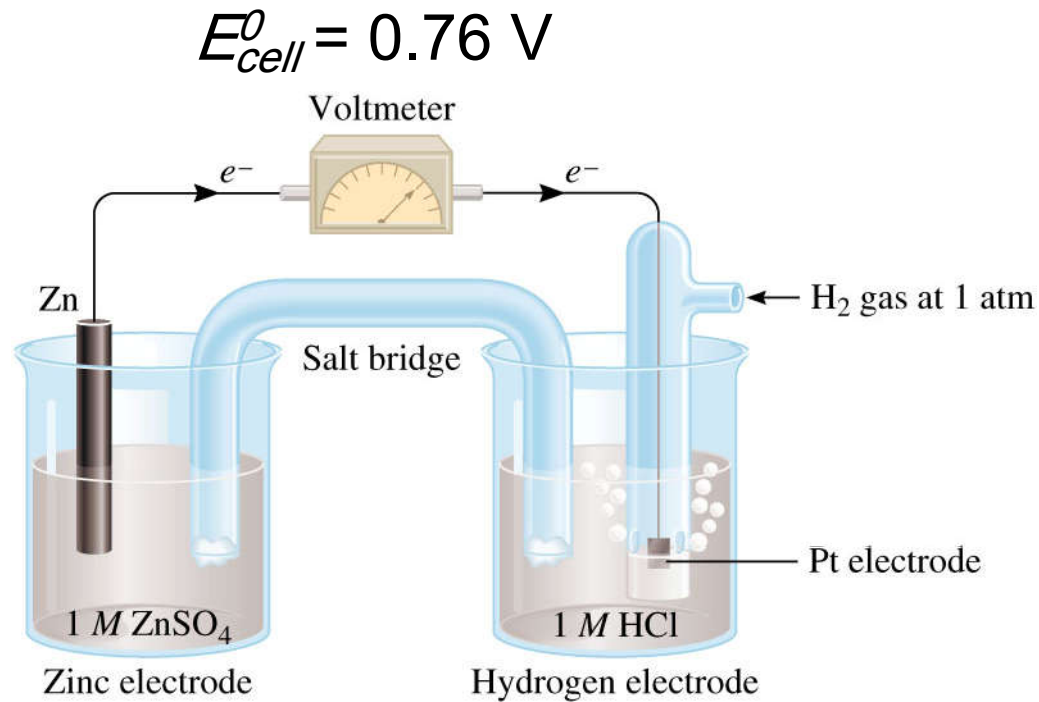
الألكترود المرجعي هو:

- $H^+(1 M)$  للتراكيز
- $H_2 (1 atm)$



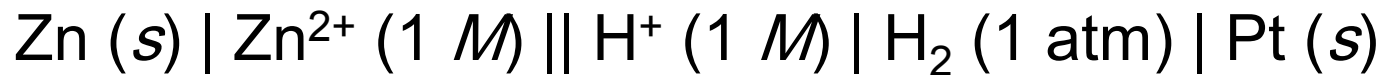


## جهود الاختزال القياسية



**Standard emf ( $E_{cell}^0$ )**

$$E_{cell}^0 = E_{cathode}^0 - E_{anode}^0$$



$$E_{cell}^0 = E_{\text{H}^+/\text{H}_2}^0 - E_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}}^0$$

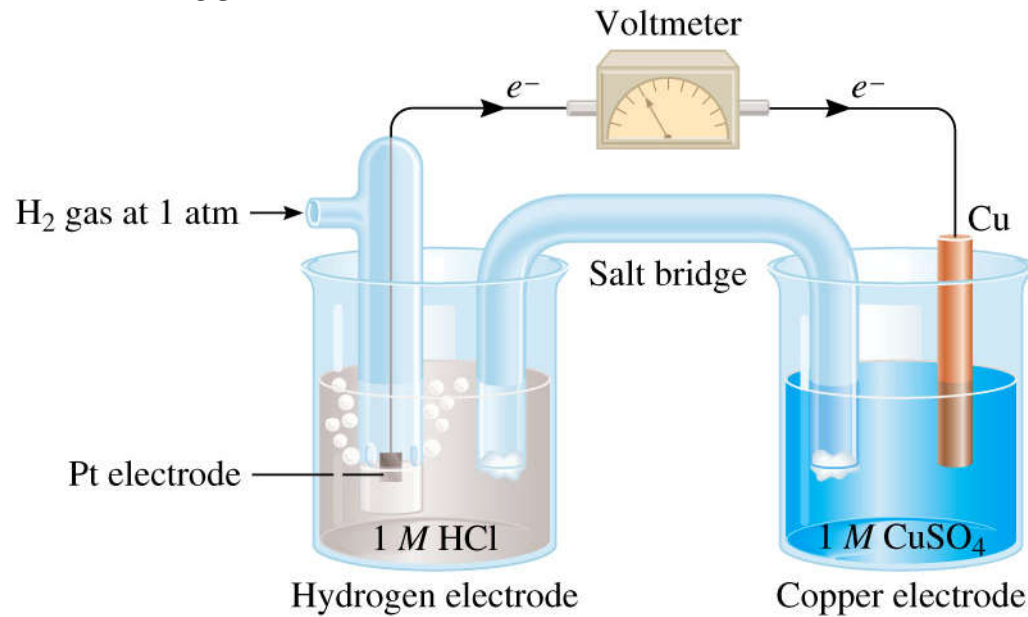
$$0.76 \text{ V} = 0 - E_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}}^0$$

$$E_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}}^0 = -0.76 \text{ V}$$



## جهود الاختزال القياسية

$$E_{cell}^0 = 0.34 \text{ V}$$



$$E_{cell}^0 = E_{cathode}^0 - E_{anode}^0$$

$$E_{cell}^0 = E_{Cu^{2+}/Cu}^0 - E_{H^+/H_2}^0$$

$$0.34 = E_{Cu^{2+}/Cu}^0 - 0$$

$$E_{Cu^{2+}/Cu}^0 = 0.34 \text{ V}$$

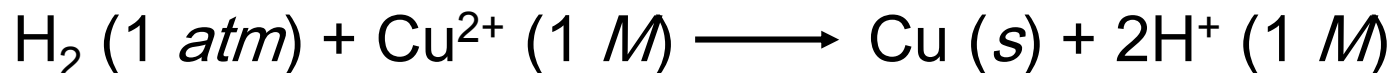
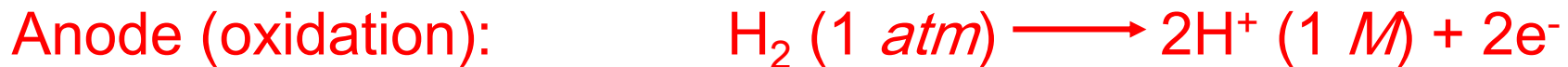
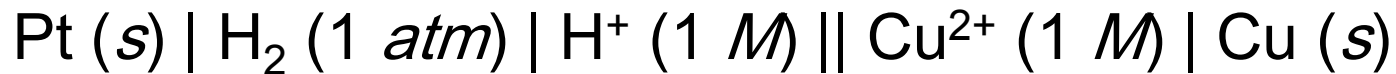


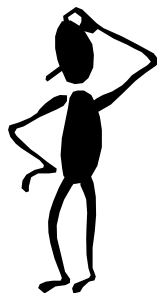
TABLE 19.1 Standard Reduction Potentials at 25°C\*

Half-Reaction	$E^{\circ}$ (V)
$F_2(g) + 2e^- \rightarrow 2F^-(aq)$	+2.87
$O_3(g) + 2H^+(aq) + 2e^- \rightarrow O_2(g) + H_2O$	+2.07
$Co^{3+}(aq) + e^- \rightarrow Co^{2+}(aq)$	+1.82
$H_2O_2(aq) + 2H^+(aq) + 2e^- \rightarrow 2H_2O$	+1.77
$PbO_2(s) + 4H^+(aq) + SO_4^{2-}(aq) + 2e^- \rightarrow PbSO_4(s) + 2H_2O$	+1.70
$Ce^{4+}(aq) + e^- \rightarrow Ce^{3+}(aq)$	+1.61
$MnO_4^-(aq) + 8H^+(aq) + 5e^- \rightarrow Mn^{2+}(aq) + 4H_2O$	+1.51
$Au^{3+}(aq) + 3e^- \rightarrow Au(s)$	+1.50
$Cl_2(g) + 2e^- \rightarrow 2Cl^-(aq)$	+1.36
$Cr_2O_7^{2-}(aq) + 14H^+(aq) + 6e^- \rightarrow 2Cr^{3+}(aq) + 7H_2O$	+1.33
$MnO_2(s) + 4H^+(aq) + 2e^- \rightarrow Mn^{2+}(aq) + 2H_2O$	+1.23
$O_2(g) + 4H^+(aq) + 4e^- \rightarrow 2H_2O$	+1.23
$Br_2(l) + 2e^- \rightarrow 2Br^-(aq)$	+1.07
$NO_3^-(aq) + 4H^+(aq) + 3e^- \rightarrow NO(g) + 2H_2O$	+0.96
$2Hg_2^{2+}(aq) + 2e^- \rightarrow Hg_2^{2+}(aq)$	+0.92
$Hg_2^{2+}(aq) + 2e^- \rightarrow 2Hg(l)$	+0.85
$Ag^+(aq) + e^- \rightarrow Ag(s)$	+0.80
$Fe^{3+}(aq) + e^- \rightarrow Fe^{2+}(aq)$	+0.77
$O_2(g) + 2H^+(aq) + 2e^- \rightarrow H_2O_2(aq)$	+0.68
$MnO_4^-(aq) + 2H_2O + 3e^- \rightarrow MnO_2(s) + 4OH^-(aq)$	+0.59
$I_2(s) + 2e^- \rightarrow 2I^-(aq)$	+0.53
$O_2(g) + 2H_2O + 4e^- \rightarrow 4OH^-(aq)$	+0.40
$Cu^{2+}(aq) + 2e^- \rightarrow Cu(s)$	+0.34
$AgCl(s) + e^- \rightarrow Ag(s) + Cl^-(aq)$	+0.22
$SO_4^{2-}(aq) + 4H^+(aq) + 2e^- \rightarrow SO_2(g) + 2H_2O$	+0.20
$Cu^+(aq) + e^- \rightarrow Cu(s)$	+0.15
$Sn^{4+}(aq) + 2e^- \rightarrow Sn^{2+}(aq)$	+0.13
$2H^+(aq) + 2e^- \rightarrow H_2(g)$	0.00
$Pb^{2+}(aq) + 2e^- \rightarrow Pb(s)$	-0.13
$Sn^{2+}(aq) + 2e^- \rightarrow Sn(s)$	-0.14
$Ni^{2+}(aq) + 2e^- \rightarrow Ni(s)$	-0.25
$Co^{2+}(aq) + 2e^- \rightarrow Co(s)$	-0.28
$PbSO_4(s) + 2e^- \rightarrow Pb(s) + SO_4^{2-}(aq)$	-0.31
$Cd^{2+}(aq) + 2e^- \rightarrow Cd(s)$	-0.40
$Fe^{2+}(aq) + 2e^- \rightarrow Fe(s)$	-0.44
$Cr^{3+}(aq) + 3e^- \rightarrow Cr(s)$	-0.74
$Zn^{2+}(aq) + 2e^- \rightarrow Zn(s)$	-0.76
$2H_2O + 2e^- \rightarrow H_2(g) + 2OH^-(aq)$	-0.83
$Mn^{3+}(aq) + 2e^- \rightarrow Mn(s)$	-1.18
$Al^{3+}(aq) + 3e^- \rightarrow Al(s)$	-1.66
$Be^{2+}(aq) + 2e^- \rightarrow Be(s)$	-1.85
$Mg^{2+}(aq) + 2e^- \rightarrow Mg(s)$	-2.37
$Na^+(aq) + e^- \rightarrow Na(s)$	-2.71
$Ca^{2+}(aq) + 2e^- \rightarrow Ca(s)$	-2.87
$Sr^{2+}(aq) + 2e^- \rightarrow Sr(s)$	-2.89
$Ba^{2+}(aq) + 2e^- \rightarrow Ba(s)$	-2.90
$K^+(aq) + e^- \rightarrow K(s)$	-2.93
$Li^+(aq) + e^- \rightarrow Li(s)$	-3.05

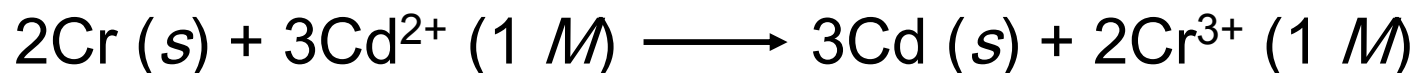
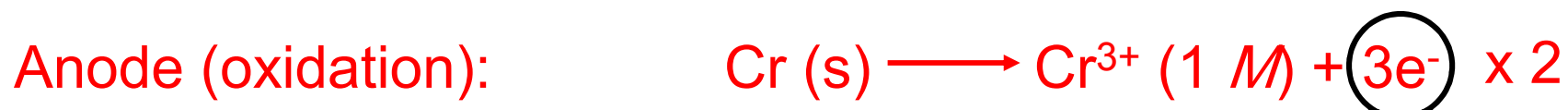
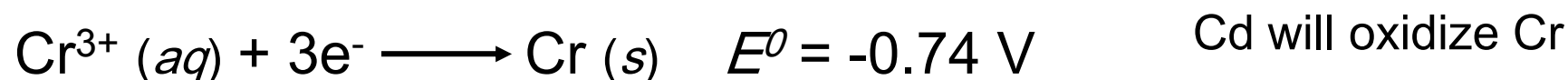
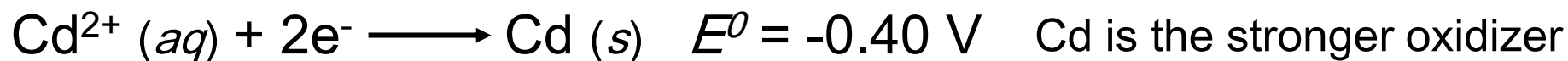
Increasing strength as oxidizing agent

Increasing strength as reducing agent

- قيم  $E^{\circ}$  هي للتفاعل كما هو مكتوب
- كلما كانت قيمة  $E^{\circ}$  أكبر كلما كانت المادة أكثر قابلية للاختزال
- التفاعلات قابلة للعكس
- عند عكس التفاعل تنعكس إشارة  $E^{\circ}$
- لا تتغير قيمة  $E^{\circ}$  بتغير المعاملات الستوكيومترية للمعادلة الكيميائية



ما هو الجهد القياسي لخلية مكونة من إلكترود من Cd في محلول  $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$  تركيزه  $1.0\text{ M}$  وإلكترود من Cr في محلول  $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3$  تركيزه  $1.0\text{ M}$  ؟



$$E_{\text{cell}}^{\circ} = E_{\text{cathode}}^{\circ} - E_{\text{anode}}^{\circ}$$

$$E_{\text{cell}}^{\circ} = -0.40 - (-0.74)$$

$$E_{\text{cell}}^{\circ} = 0.34\text{ V}$$

# تلقائية تفاعلات الأكسدة-اختزال

## Spontaneity of Redox Reactions

لقد رأينا في الترموديناميك أن المؤشر على تلقائية التفاعلا الكيميائية هو التغير في **الطاقة الحرة:  $\Delta G$**

يكون التفاعل **تلقائي** إذا كان :  $\Delta G < 0$

يكون التفاعل **غير تلقائي** إذا كان :  $\Delta G > 0$

يكون التفاعل في **حالة توازن** إذا كان :  $\Delta G = 0$

كما رأينا أيضا أن :  $\Delta G = W_{\max}$

يرتبط التغير في الطاقة الحرة مع جهد الخلية وثابت التوازن بالعلاقات التالية:

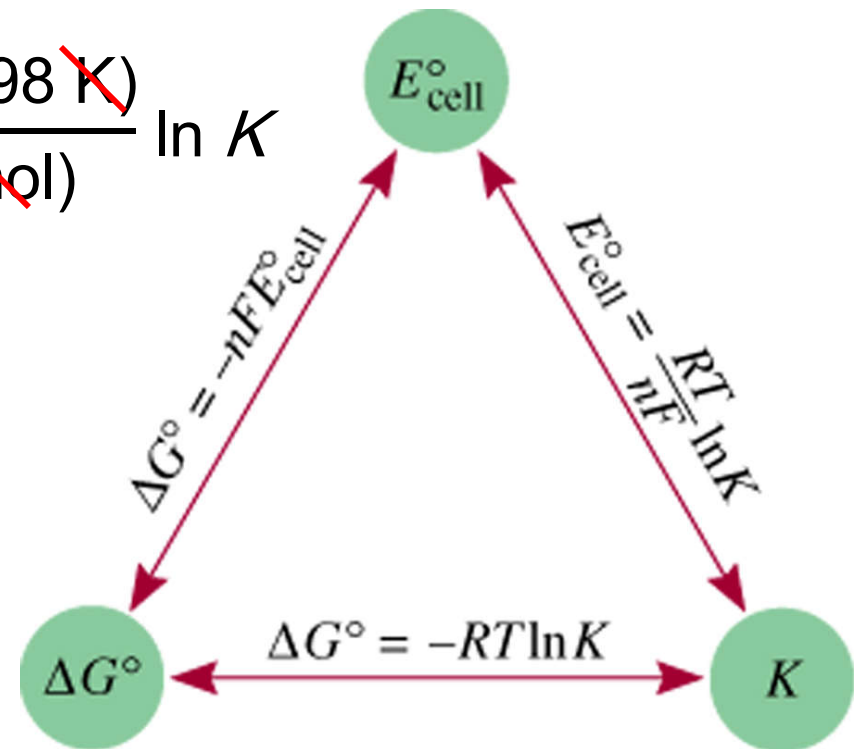
$$\Delta G = -nFE_{\text{cell}} \quad n = \text{number of moles of electrons in reaction}$$

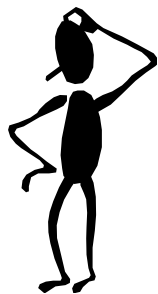
$$\Delta G^0 = -nFE_{\text{cell}}^0 \quad F = 96,500 \frac{\text{J}}{\text{V} \cdot \text{mol}} = 96,500 \text{ C/mol}$$

$$\Delta G^0 = -RT \ln K = -nFE_{\text{cell}}^0$$

$$E_{\text{cell}}^0 = \frac{RT}{nF} \ln K = \frac{(8.314 \text{ J/K} \cdot \text{mol})(298 \text{ K})}{n(96,500 \text{ J/V} \cdot \text{mol})} \ln K$$

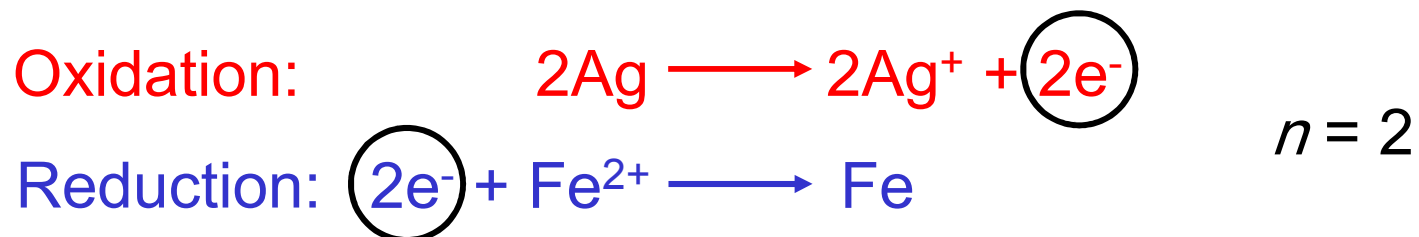
$$E_{\text{cell}}^0 = \frac{0.0257 \text{ V}}{n} \ln K$$





ما هو ثابت التوازن ، عند الدرجة 25 °C ، للتفاعل :  
$$\text{Fe}^{2+} (\text{aq}) + 2\text{Ag} (\text{s}) \rightleftharpoons \text{Fe} (\text{s}) + 2\text{Ag}^+ (\text{aq})$$

$$E_{\text{cell}}^0 = \frac{0.0257 \text{ V}}{n} \ln K$$



$$E^0 = E_{\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}}^0 - E_{\text{Ag}^+/\text{Ag}}^0$$

$$E^0 = -0.44 - (0.80)$$

$$E^0 = -1.24 \text{ V}$$

$$K = \exp\left[\frac{E_{\text{cell}}^0 \times n}{0.0257 \text{ V}}\right] = \exp\left[\frac{-1.24 \text{ V} \times 2}{0.0257 \text{ V}}\right]$$

$$K = 1.23 \times 10^{-42}$$

تأثير التركيز على جهد الخلية

$$\Delta G = \Delta G^0 + RT \ln (Q) \quad \Delta G = -nFE \quad \Delta G^0 = -nFE^0$$

$$-nFE = -nFE^0 + RT \ln (Q)$$

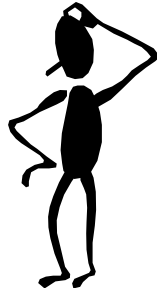
**Nernst equation** معادلة نارنست

$$E = E^0 - \frac{RT}{nF} \ln (Q)$$

At 298 K

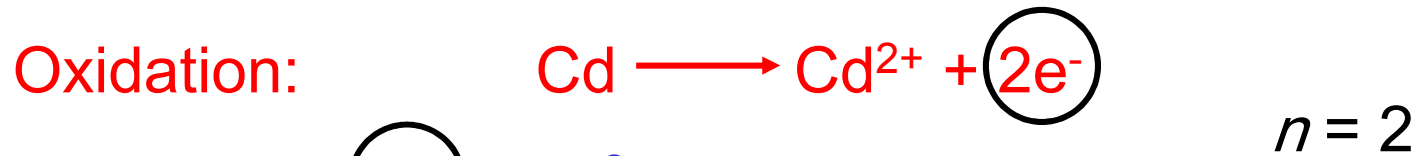
$$E = E^0 - \frac{0.0257}{n} \ln (Q)$$





هل سيحدث التفاعل التالي تلقائياً في الظروف المعطاة وعند الدرجة 298 كالفن ؟

$[Fe^{2+}] = 0.60 M$  and  $[Cd^{2+}] = 0.010 M$



$$E^0 = E_{Fe^{2+}/Fe}^0 - E_{Cd^{2+}/Cd}^0$$

$$E^0 = -0.44 - (-0.40)$$

$$E^0 = -0.04 V$$

$$E = E^0 - \frac{0.0257 V}{n} \ln Q$$

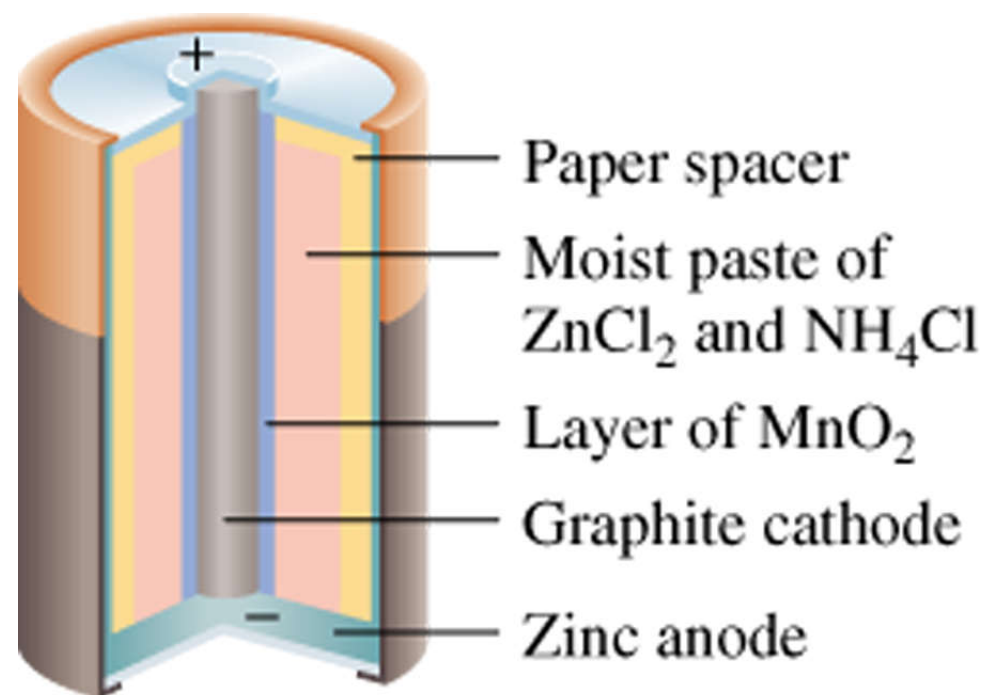
$$E = -0.04 - \frac{0.0257}{2} \ln \frac{0.010}{0.60}$$

$$E = 0.013$$

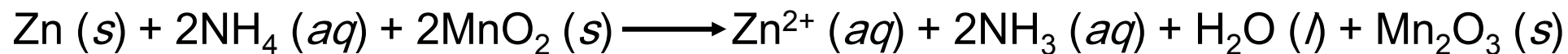
$E > 0$  Spontaneous

# Batteries

Dry cell  
*Leclanché cell*

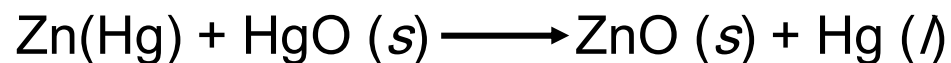
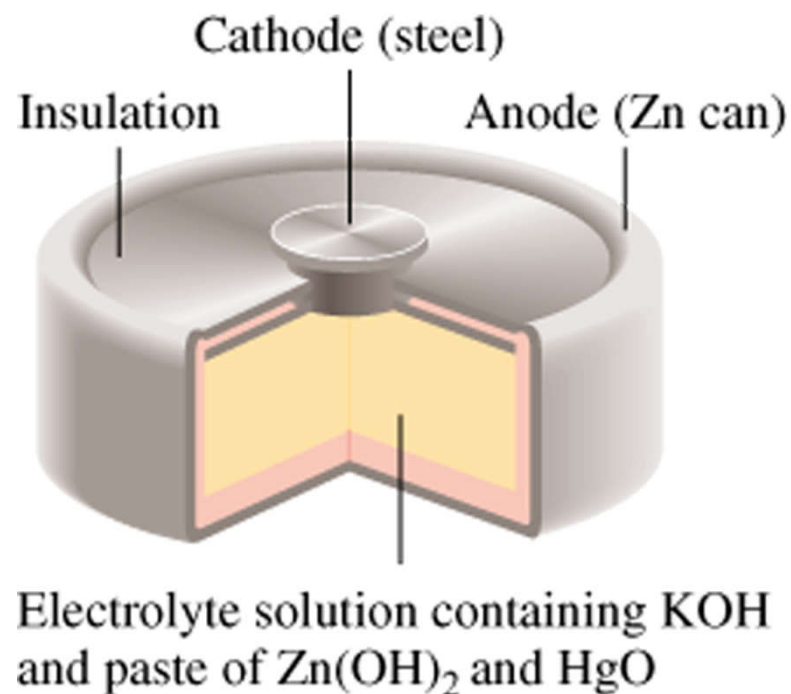


Anode:



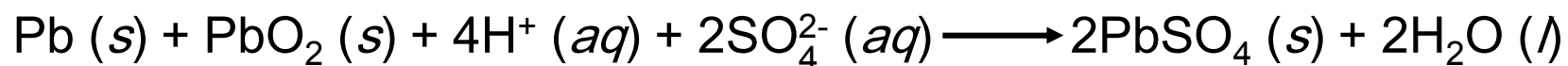
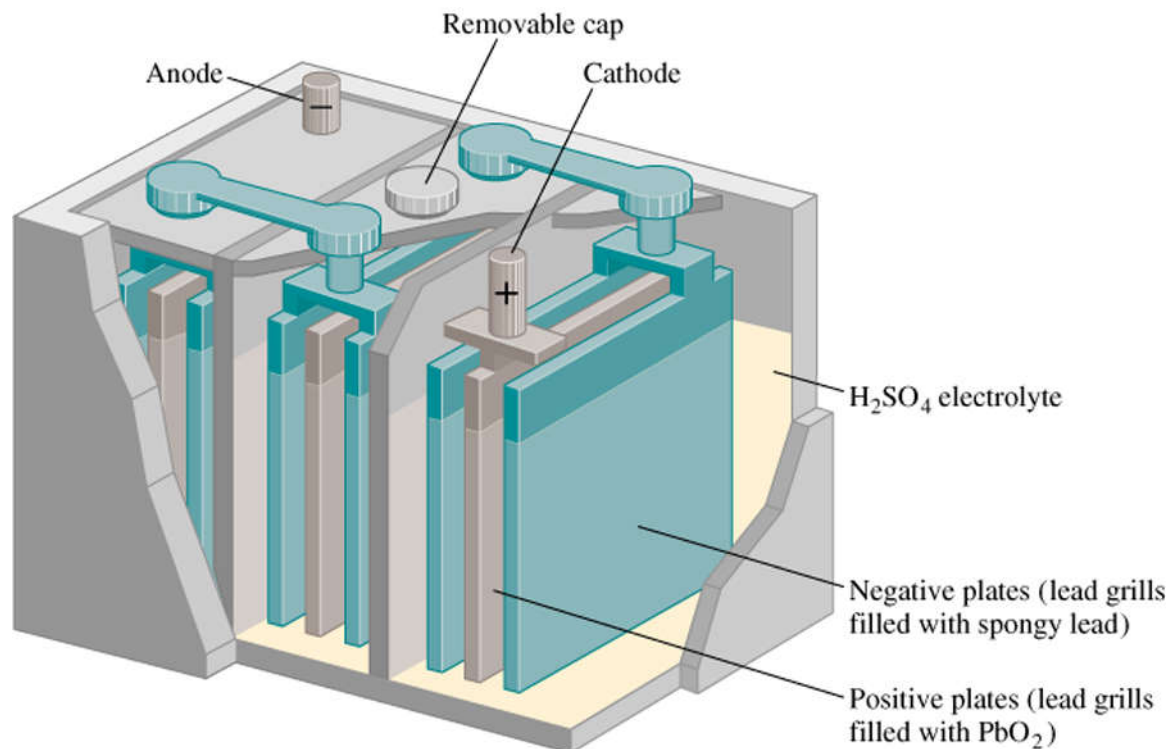
# Batteries

## Mercury Battery

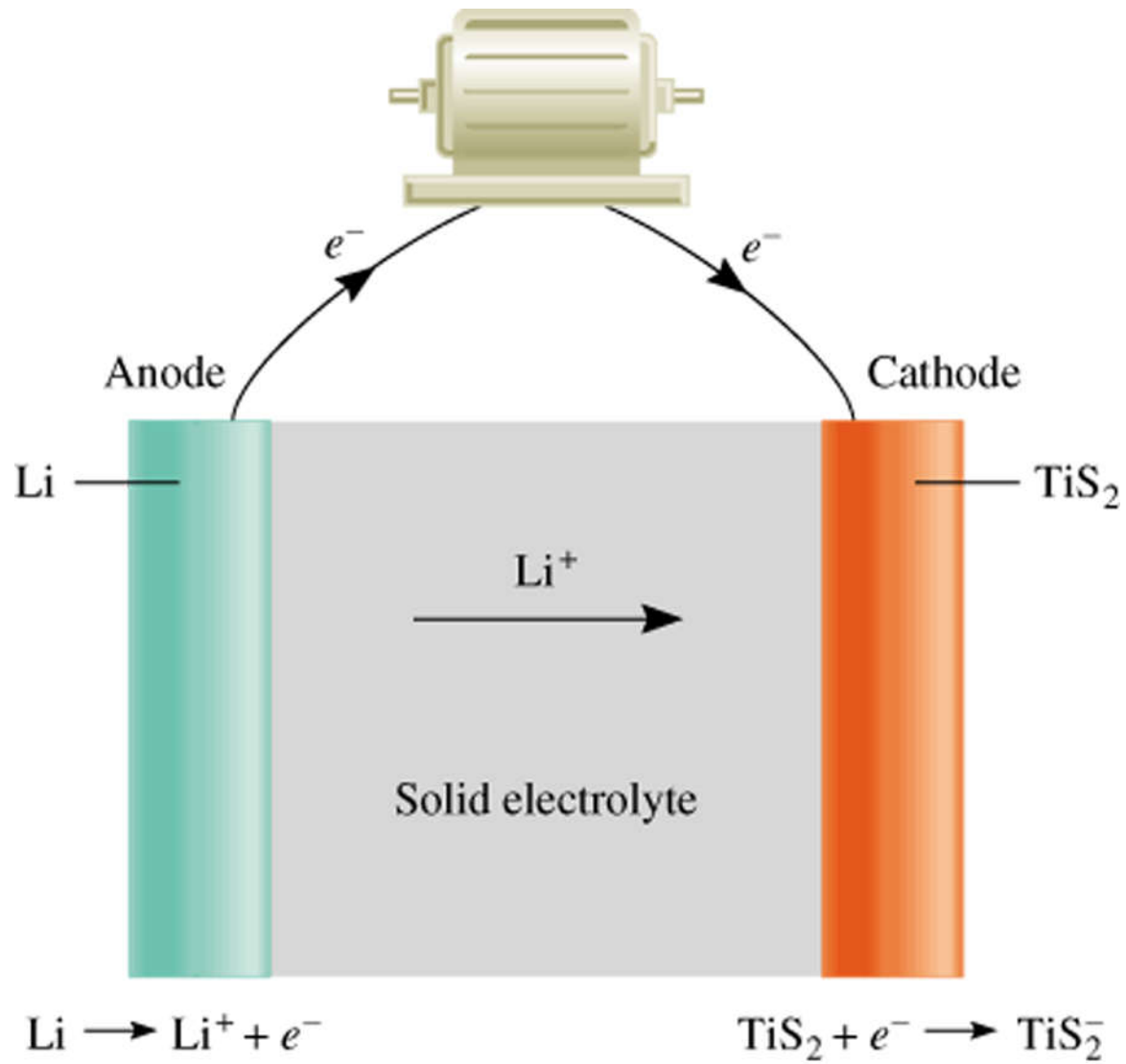


# Batteries

## Lead storage battery

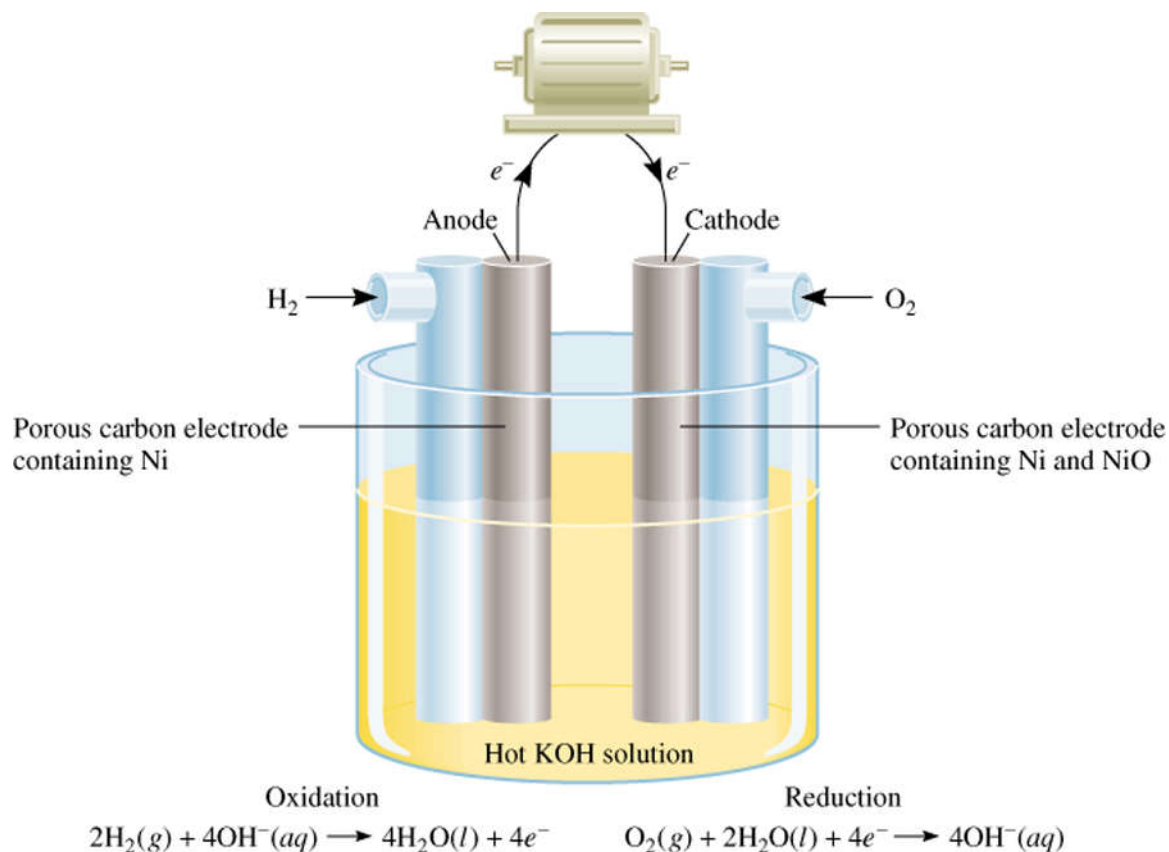


# Batteries



Solid State Lithium Battery

# Batteries



A ***fuel cell*** is an electrochemical cell that requires a continuous supply of reactants to keep functioning

