الكيمياء الكهربائية

ا.د / أسامه امين

الكيمياء الكهربائية

فرع الكيمياء الذي يتعامل مع تطبيقات تفاعلات الأكسدة ـ اختزال المرتبطة بالكهرباء

التيار الكهربائي

سيل من الإلكترونات يتحرك خارج البطارية من القطب السالب نحو القطب الموجب .

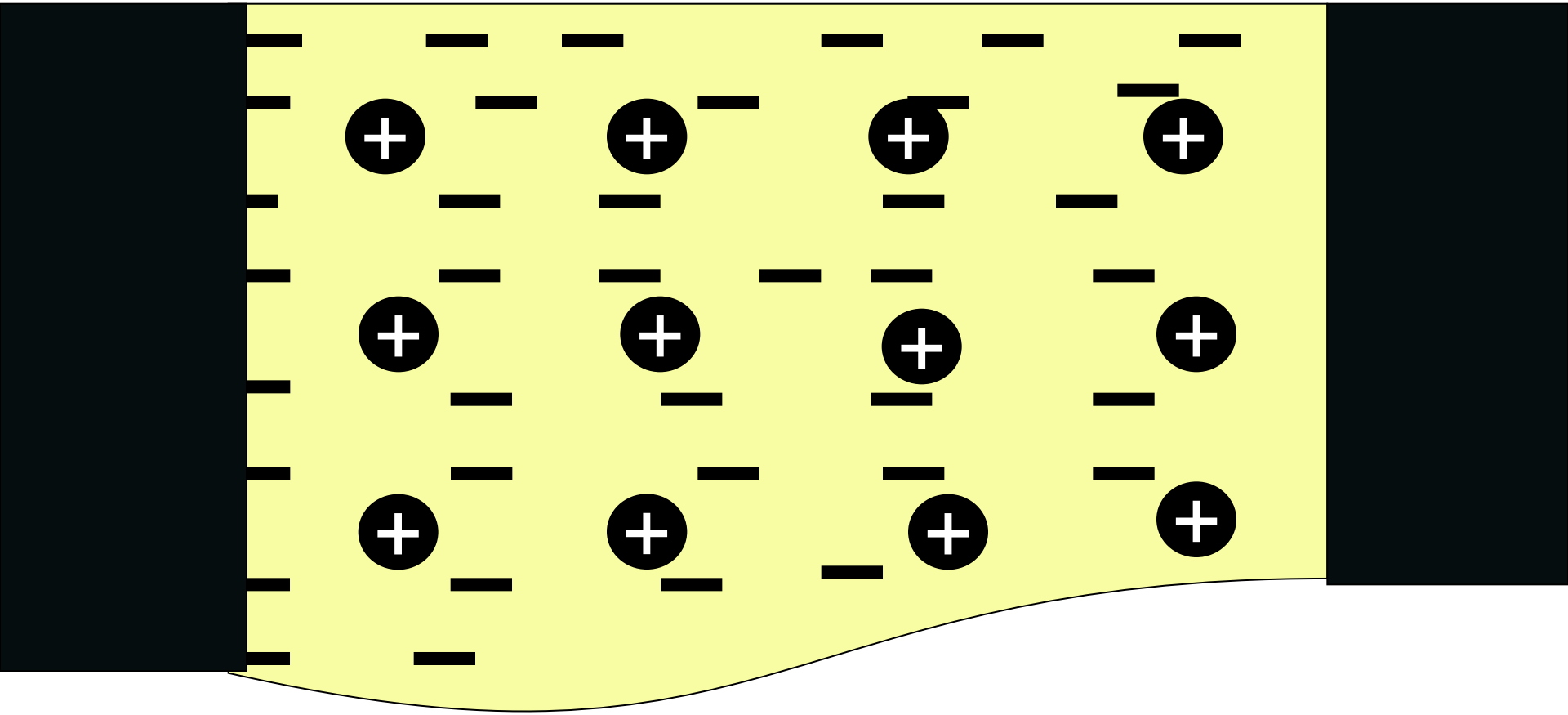
تفاعلات الأكسدة والإختزال

Oxidation and Reduction (Redox reactions)

تعريفات هامة

المصطلح	التعريف
الأكسدة (oxidation)	• الأكسدة هي فقد العنصر إلكتروناً أو أكثر • أو هي الزيادة في عدد الأكسدة
الاختزال (reduction)	• الاختزال هو اكتساب العنصر إلكترونا أو أكثر • أو هو النقص في عدد الأكسدة.
العامل المؤكسد (oxidizing agent)	هو المادة التي تؤكسد مادة أخرى تتفاعل معها، وتحدث لها عملية اختزال (تكتسب إلكترونا أو أكثر).
العامل المختزل (reducing agent)	هو المادة التي تختزل مادة أخرى تتفاعل معها، وتحدث لها عملية أكسدة (تفقد إلكترونا أو أكثر).

(reducing agent)	
المصعد (anode)	**هو القطب الذي :** • يحدث له أكسدة (تآكل) إن كان نشطاً (مثل الخارصين، النحاس، الكادميوم...). • أو هو القطب الذي **تحدث على سطحه أكسدة الأصناف** الموجودة في المحلول إن كان خاملاً. • **ومن أمثلة الأقطاب الخاملة** (البلاتين Pt، الذهب Au) • **ومن أمثلة الأصناف في المحلول التي يمكنها أن تتأكسد :** **أ) الأيونات السالبة مثل :** (Cl^-, I^-) **ب) جزيئات الماء** (H_2O) • وفي الغالب فإن **اقطاب المصعد النشطة تستخدم في الخلايا الجلفانية** بينما أقطاب المصعد الخاملة تستخدم في **خلايا التحليل الكهربي.**
المهبط (cathode)	هو القطب الذي يحدث على سطحه الاختزال ويكون دوره فقط التوصيل الكهربائي.



⊕ الأيونات الموجبة

− الإلكترونات

التوصيل الكهربائي

توصيل إلكتروني

سببه : الإلكترونات الحرة

موصلات إلكترونية

الفلزات ومصاهيرها

عنصر (الفلز)

توصيل أيوني

سببه : الأيونات الحرة

موصلات أيونية

محاليل ومصاهيرالإلكتروليتات

مركبات (أيونية)

الخلايا الكهروكيميائية

الخلايا الكهروكيميائية

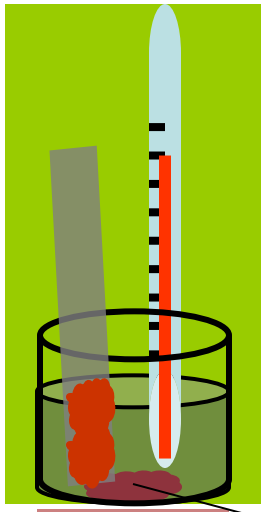
ادرس الشكلين التاليين ثم اجب عن الأسئلة التالية :

هل المادتان المتفاعلتان متصلتان ؟ نعم

ماذا يحدث لدرجة حرارة المحلول ؟ تزداد

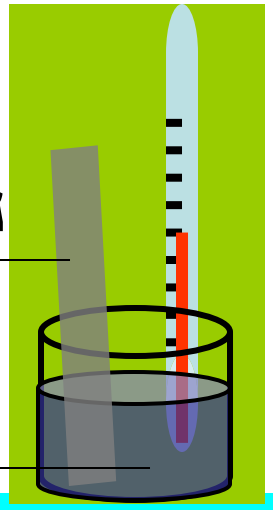
ما اسم الراسب الأحمر ؟

النحاس



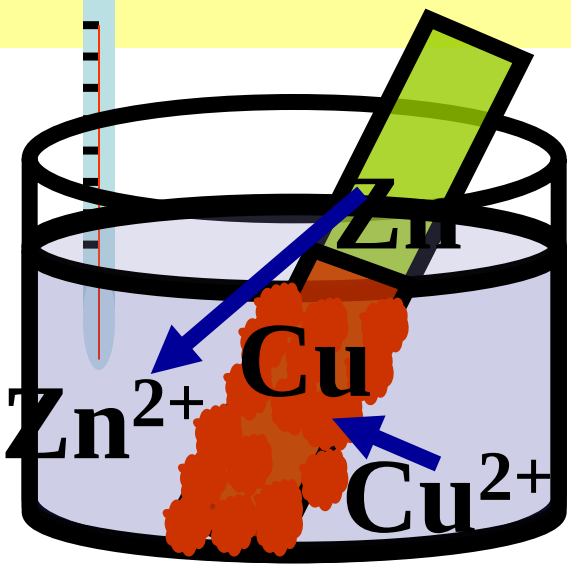
Cu

بعد

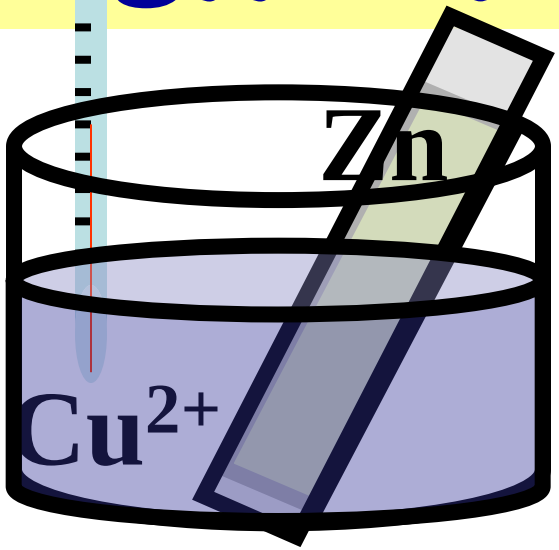


في البداية

علل: عند وضع لوح من الخارصين في محلول كبريتات النحاس (II) فترة مناسبة يترسب طبقة بنية حمراء على اللوح وتقل شدة لون المحلول الأزرق.



بعد فترة



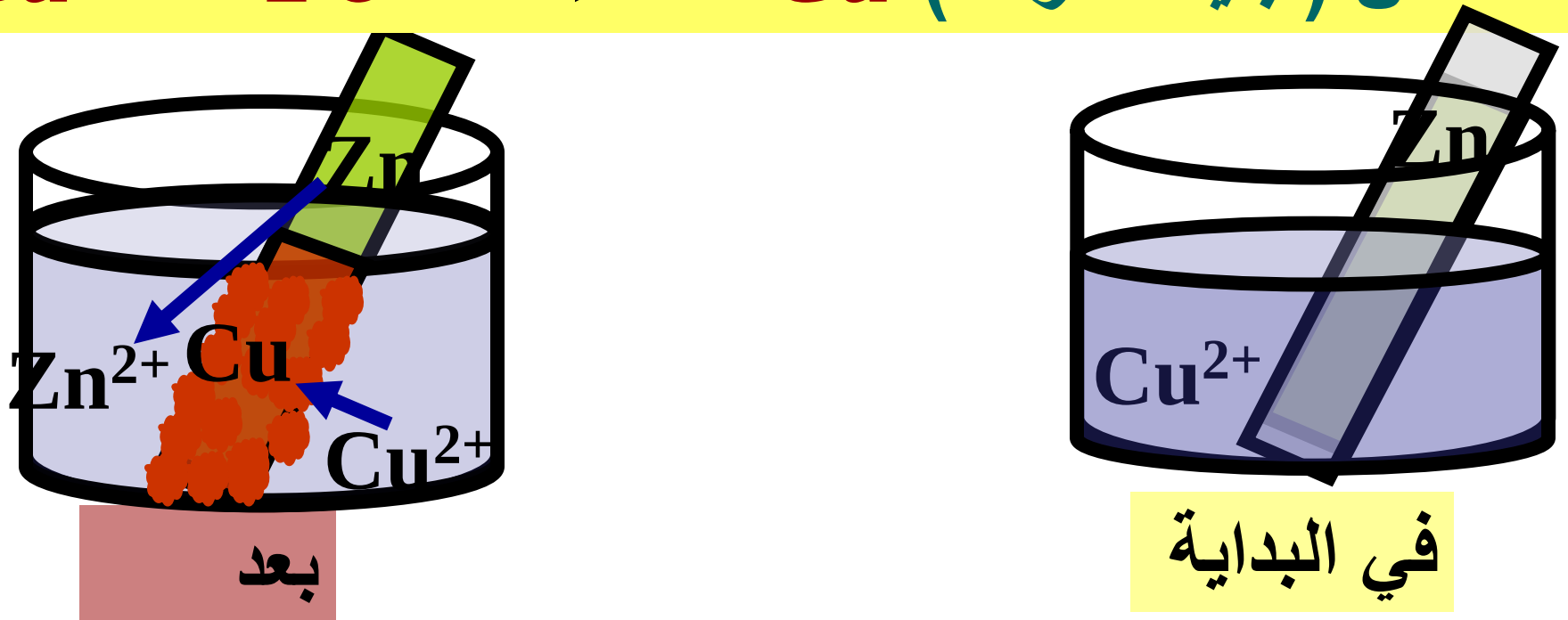
في البداية

تحدث عملية أكسدة للخارصين وينتج كاتيونات الخارصين (عديمة اللون)

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

بينما تحدث عملية اختزال لكاتيونات النحاس (II) ذات اللون الأزرق فتقل شدة اللون الأزرق ويترسب طبقة من النحاس (بنية حمراء)

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



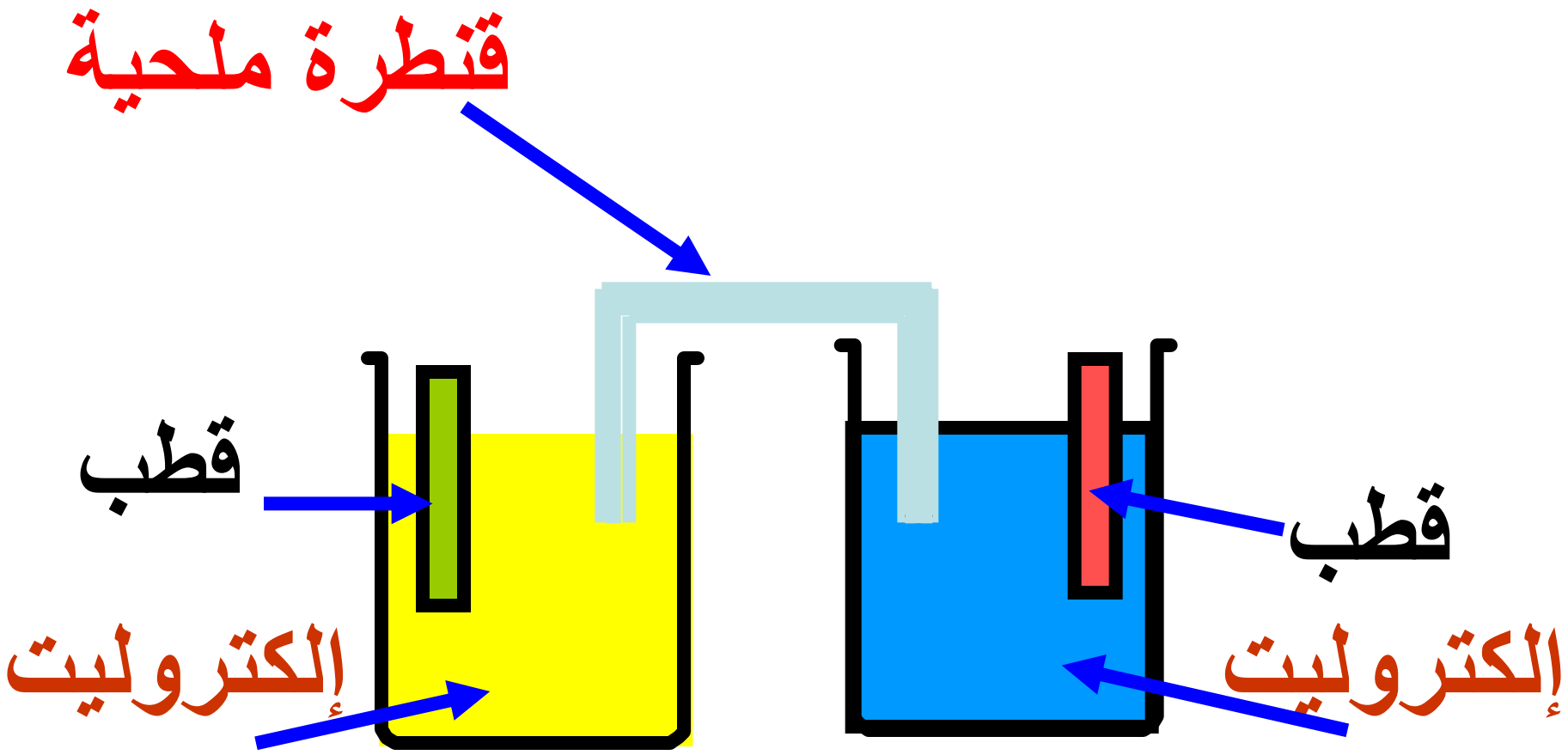
ماذا يحدث عند اتصال المادتين المتفاعلتين؟

يصاحب انتقال الإلكترونات طاقة حرارية.

ماذا يحدث عند فصل المادتين المتفاعلتين؟

يصاحب انتقال الإلكترونات طاقة كهربائية بدل الحرارة .

مم تتكون الخلية الجلفانية ؟



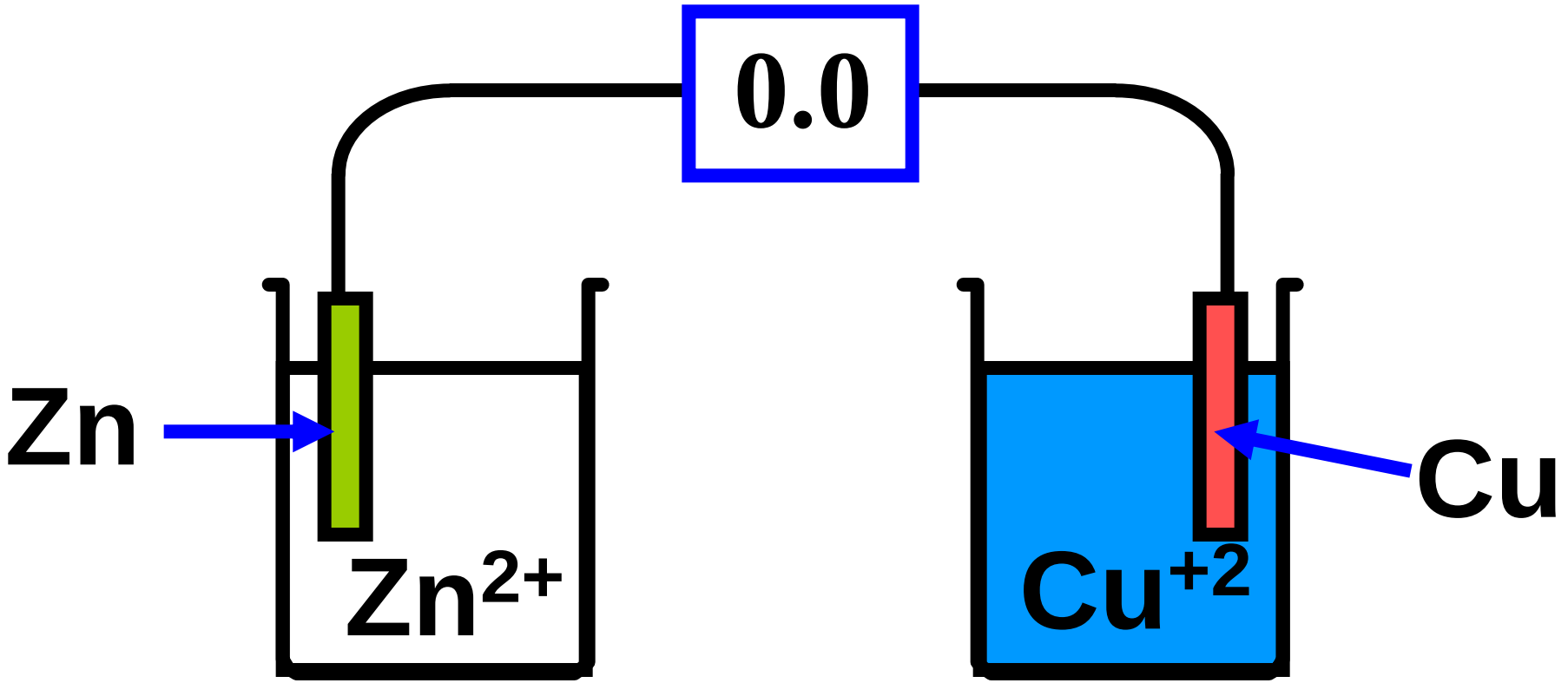
نصف خلية

نصف خلية

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

نصف الخلية : القطب المنفرد المغمور في محلول يحتوي على أيوناته .

الخلية الجلفانية



هل يمر التيار الكهربائي ؟
ولماذا ؟

- الآنود : القطب الذي تحدث عنده عملية الأكسدة .

- الكاثود : القطب الذي تحدث عنده عملية الاختزال .

ما دور القنطرة الملحية(أو الحاجز المسامي) ؟

حفظ التوازن الأيوني بين نصفي الخلية حيث يسمح بحركة الشحنة بانتقال الأيونات من نصف لآخر .

وظيفة القنطرة الملحية

- توصيل الدائرة الكهربائية للسماح بانتقال الإلكترونات.
- تعويض نقص الأيونات في المحاليل، وذلك بأن يسمح المحلول فيها بانتقال الأيونات بين الإناءين من أجل المحافظة على تعادل المحاليل كهربائياً (أي يتساوى في المحلول عدد الشحنات الموجبة وعدد الشحنات السالبة وتكون المحصلة صفراً – أي متعادلة كهربائياً).
- منع التماس (الإتصال) المباشر بين المواد المتفاعلة والمواد الناتجة.

الخلية الكاملة : ترميزها

يمكن التعبير عن تركيب الخلية الكهروكيميائية بالترميز التالي من اليسار إلى اليمين :

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

الطرف الأيمن — اختـــــزال

الطرف الأيسر — أكســـــدة

// : يشير إلى القنطرة الملحية .

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

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

يكتب ترميز خلية (خارصين – نحاس) :

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

الطرف الأيسر

أكســـــدة

الطرف الأيمن

اختـــــزال

سؤال :- اكتب ترميز الخلايا التي تحدث فيها التفاعلات التالية :

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

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

ترميز الخلية:

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

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

ترميز الخلية

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

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

الخلية الكهروكيميائية :

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

الخلايا الكهروكيميائية

الخلايا الفولتية (الجلفانية)

تحول الطاقة الكيميائية إلى طاقة كهربائية

يحدث فيها تفاعلات كيميائية وينتج تيار كهربائي

الخلايا الإلكتروليتية (التحليلية)

تحول الطاقة الكهربائية إلى طاقة كيميائية

خلايا يحدث فيها تغيرات كيميائية بسبب مرور تيار كهربائي خارجي

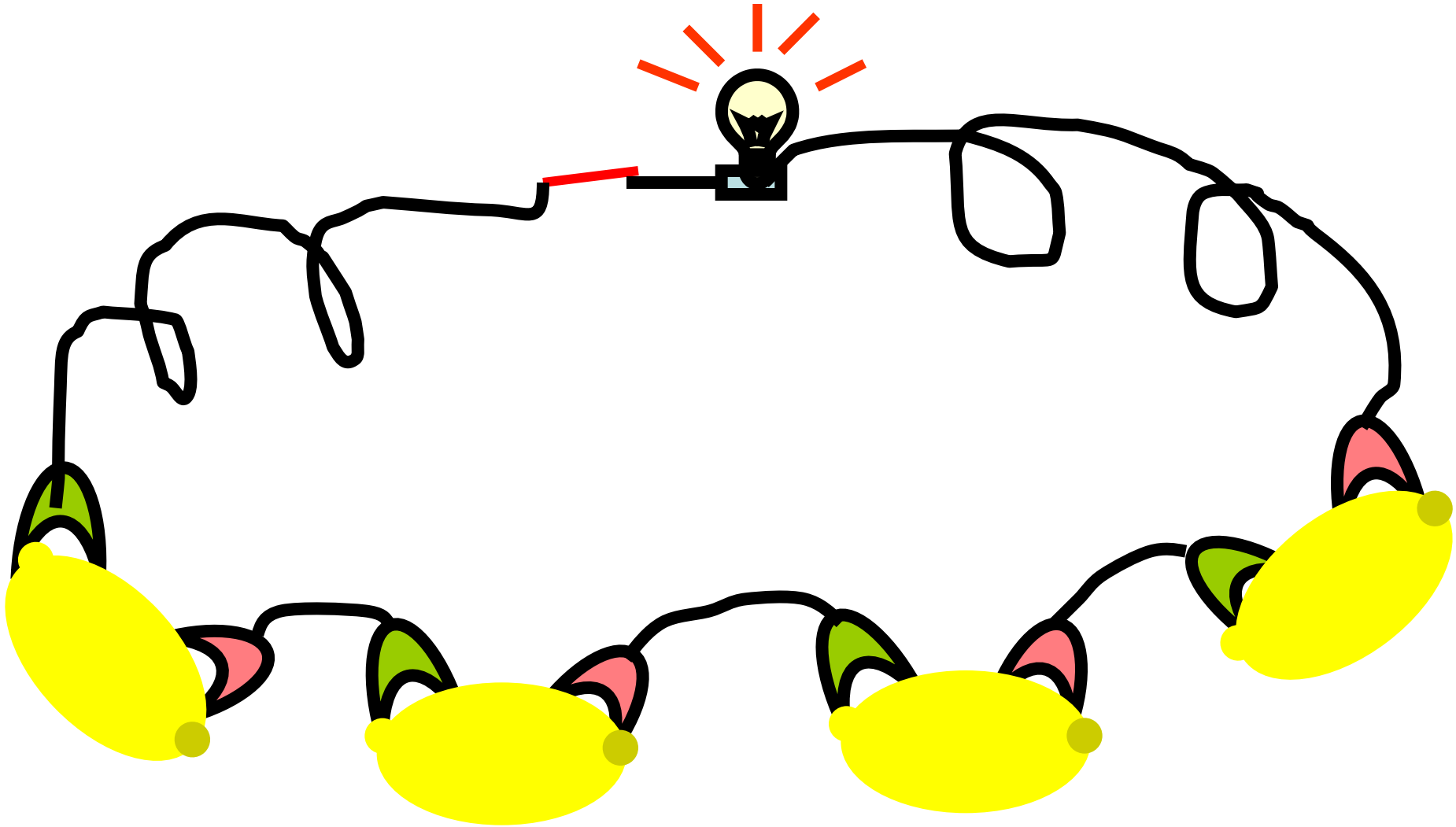
الخلية الفولتية أو الجلفانية

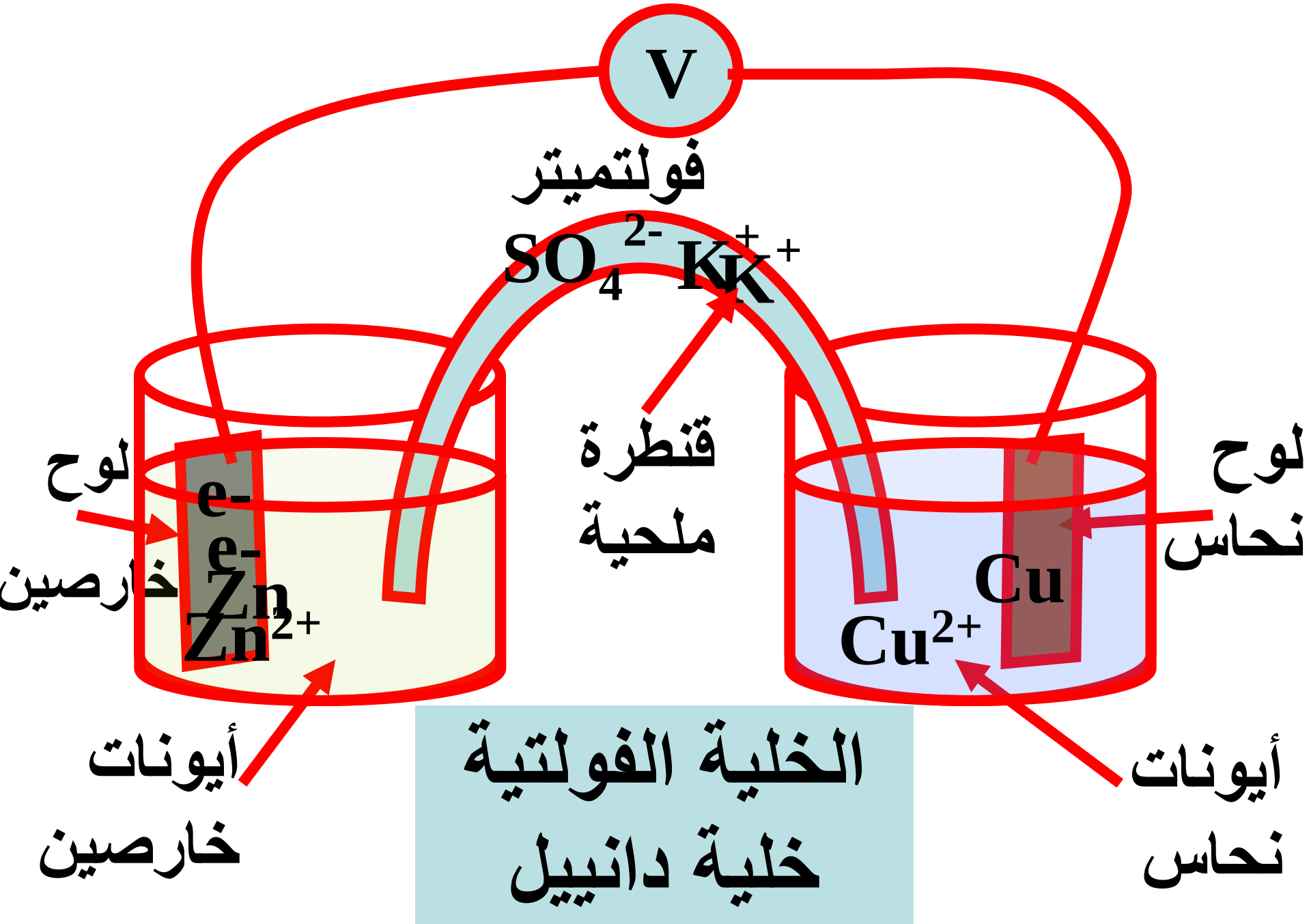
تتكون من قطبين مصنوعين من فلزين مختلفين مغمورين في إلكتروليت، تستخدم لتحويل الطاقة الكيميائية إلى كهربائية.

تسمى خلية خارصين – نحاس خلية

خلية دانييل

بطارية من حبات الليمون





الخلية الفولتية
خلية دانييل

في الخلية الجلفانية (خارصين – نحاس)

١- تقل كتلة الآنود (الخارصين) لماذا ؟

٢- يزداد تركيز أيونات الخارصين Zn^{2+} في المحلول ، لماذا ؟

ج١،٢: لأنه يتآكل بسبب تأكسد ذرات الخارصين إلى كاتيونات الخارصين ،كما في المعادلة :

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

٣- تزداد كتلة الكاثود (النحاس) ، لماذا ؟

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

ج ٣-٤ : بسبب اختزال 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 الخارصين إلى النحاس.

كيف يتم معادلة الزيادة والنقص في تركيز الأيونات في الخلية الجلفانية ؟

بانتقال الأيونات من القنطرة الملحية إلى المحلولين

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

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

أنواع البطاريات

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

أمثلة على الخلية الفولتية

* الخلايا الجافة ومنها :-

خلايا الخارصين -الكربون الجافة

البطاريات القلوية

بطارية الزئبق

* خلايا الوقود

* خلية الصدأ

* بطارية السيارة (تفريغ)

الخلايا الجافة ومنها:-

١- خلايا الخارصين -الكربون الجافة

٢ - البطاريات القلوية

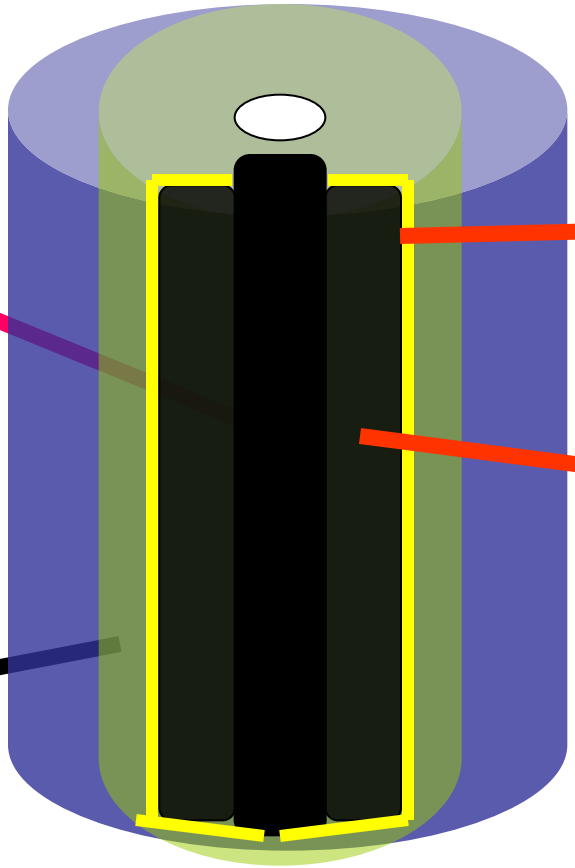
٣- بطارية الزئبق

فسر : تسمية الخلايا الجافة بهذا الاسم .

خلايا الخارصين - الكربون الجافة

ساق
كربون

(كاثود)



فاصل

عجينة

MnO_2 ،
$ZnCl_2$

NH_4Cl

وعاء خارصين
(آنود)

خلايا الخارصين - الكربون الجافة

الآنود هو : الخارصين (-)

معادلة التفاعل عند الآنود :

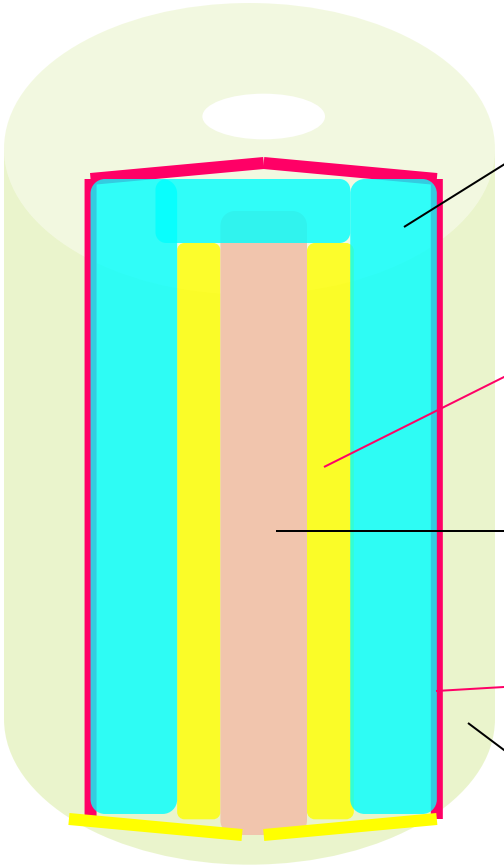
$$Zn \longrightarrow Zn^{2+} + 2e^-$$

الكاثود هو : ساق الكربون (+)

معادلة التفاعل عند الكاثود :

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

البطاريات القلوية



مسحوق خارصين
(آنود)

مجمع التيار من
النحاس الأصفر

إلكتروليت KOH,

كاثود MnO_2

غلاف فولاذي

استخداماتها :-

* جهاز تشغيل الأقراص المدمجة المحمول .

* الأجهزة الإلكترونية الصغيرة .

فسر :- لا تحوي البطاريات القلوية ساق كربون ؟

حتى تكون أصغر حجماً .

البطاريات القلوية (الخلية القلوية الجافة)

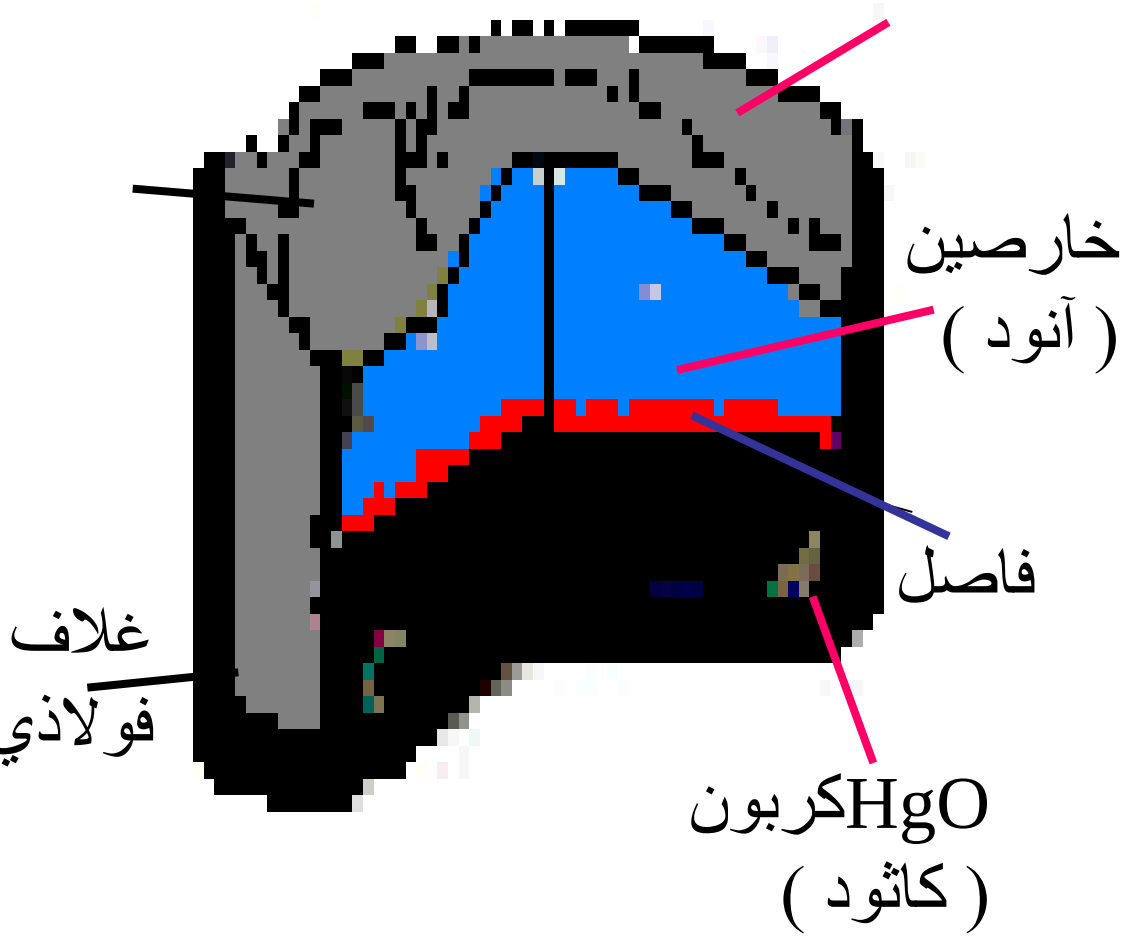
الآنود هو :

معجون خارصين وهيدروكسيد بوتاسيوم

$$Zn + 2OH^- \longrightarrow Zn(OH)_2 + 2e^-$$

تفاعل الكاثود هو نفسه في خلية خارصين-كربون الجافة .

بطارية الزئبق



استخداماتها :-

- الآلات الحاسبة
- سماعات الأذن
- فلاش الكاميرات

بطارية الزئبق

تفاعل الآنود هو نفسه في الخلية القلوية الجافة .

الكاثود هو :

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

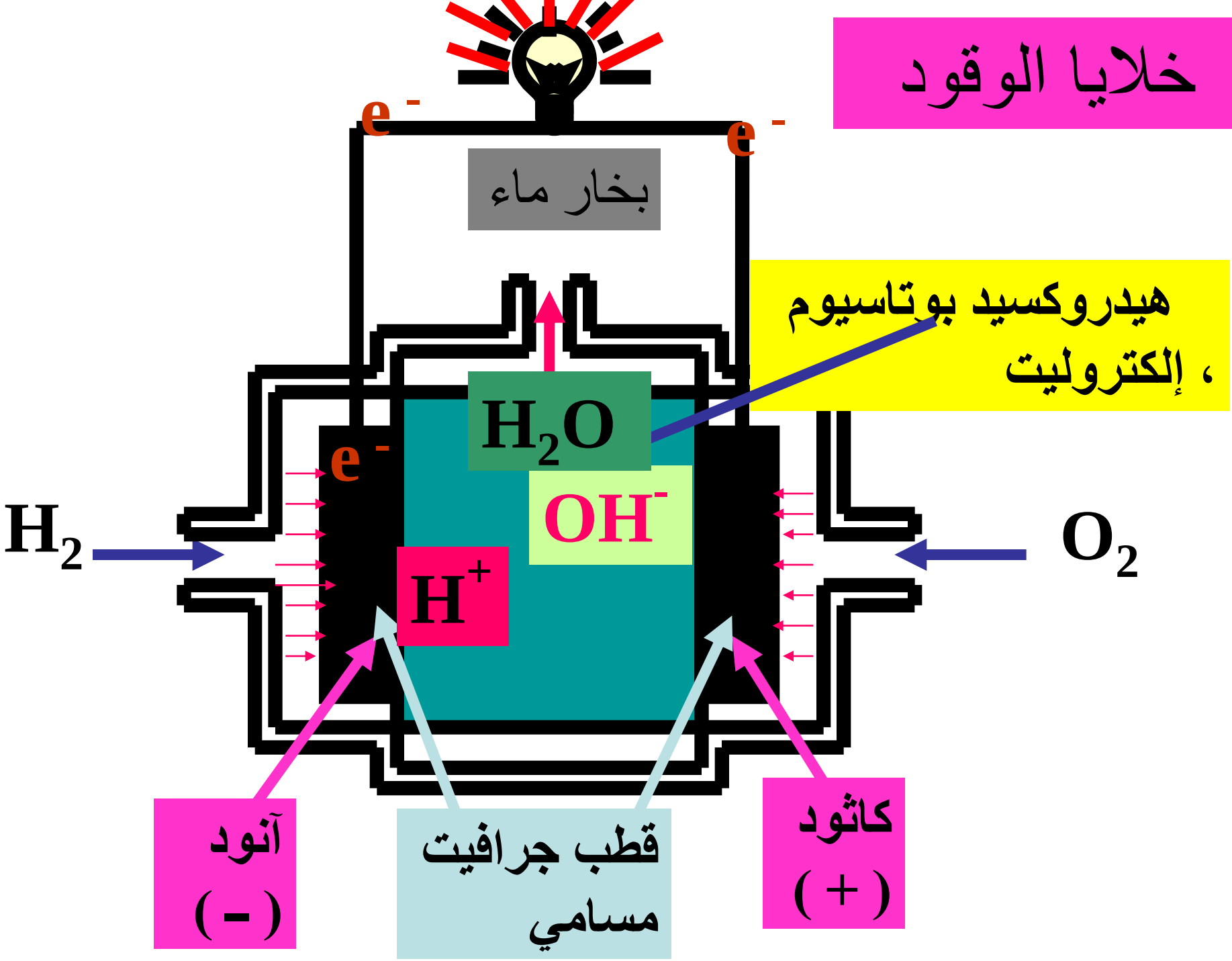
خلايا الوقود

H_2 , O_2

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

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

خلايا الوقود



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 :

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

البطاريات

الخلية الفولتية	معادلة التفاعل عند الآنود	معادلة التفاعل عند الكاثود	القوة المحركة
خارصين -كربون	$Zn \rightarrow Zn^{2+} + 2e^-$	$2MnO_2 + H_2O + 2e^- \rightarrow Mn_2O_3 + 2OH^-$	1.5 فولت
البطاريات القلوية	$Zn + 2OH^- \rightarrow Zn(OH)_2 + 2e^-$	نفس تفاعل خلية خارصين - كربون	2
بطارية الزئبق	نفس تفاعل البطارية القلوية	$2HgO + H_2O + 2e^- \rightarrow Hg + 2OH^-$	
خلايا الوقود	$2H_2 + 4OH^- \rightarrow H_2O + 4e^-$	$O_2 + 2H_2O + 4e^- \rightarrow 4OH^-$	1.23

التآكل (الصدأ) ومنعه

صدأ الحديد : تحوله إلى أكسيد الحديد (III) المائي

$$.Fe_2O_3.xH_2O$$

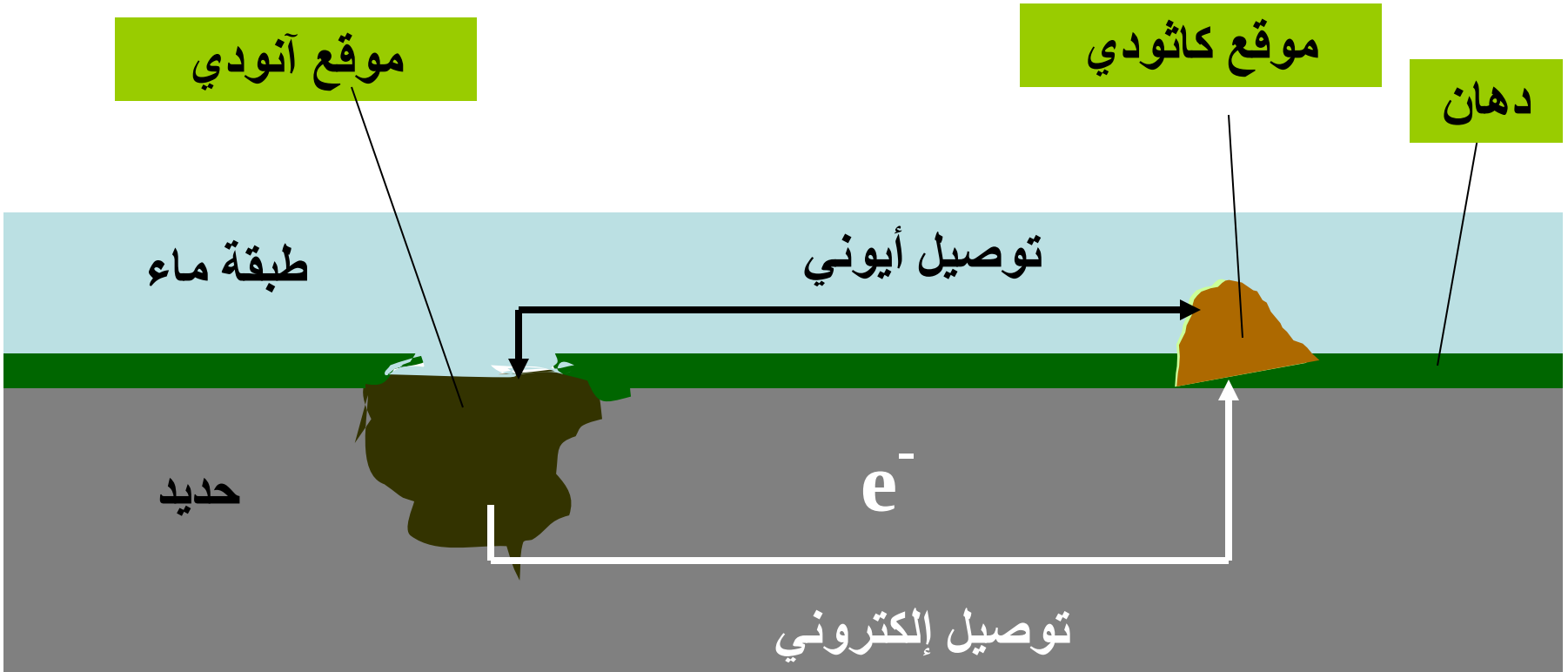
س : لماذا يختلف لون الصدأ ؟

ج- لاختلاف عدد جزيئات الماء x

لحدوث الصدأ في الحديد يلزم توفر:-

١- الأكسجين

٢- الماء


موقع آنودي
موقع كاثودي
دهان
طبقة ماء
توصيل أيوني
حديد
e-
توصيل إلكتروني

فيم تنتقل الالكترونات ؟

فلز الحديد

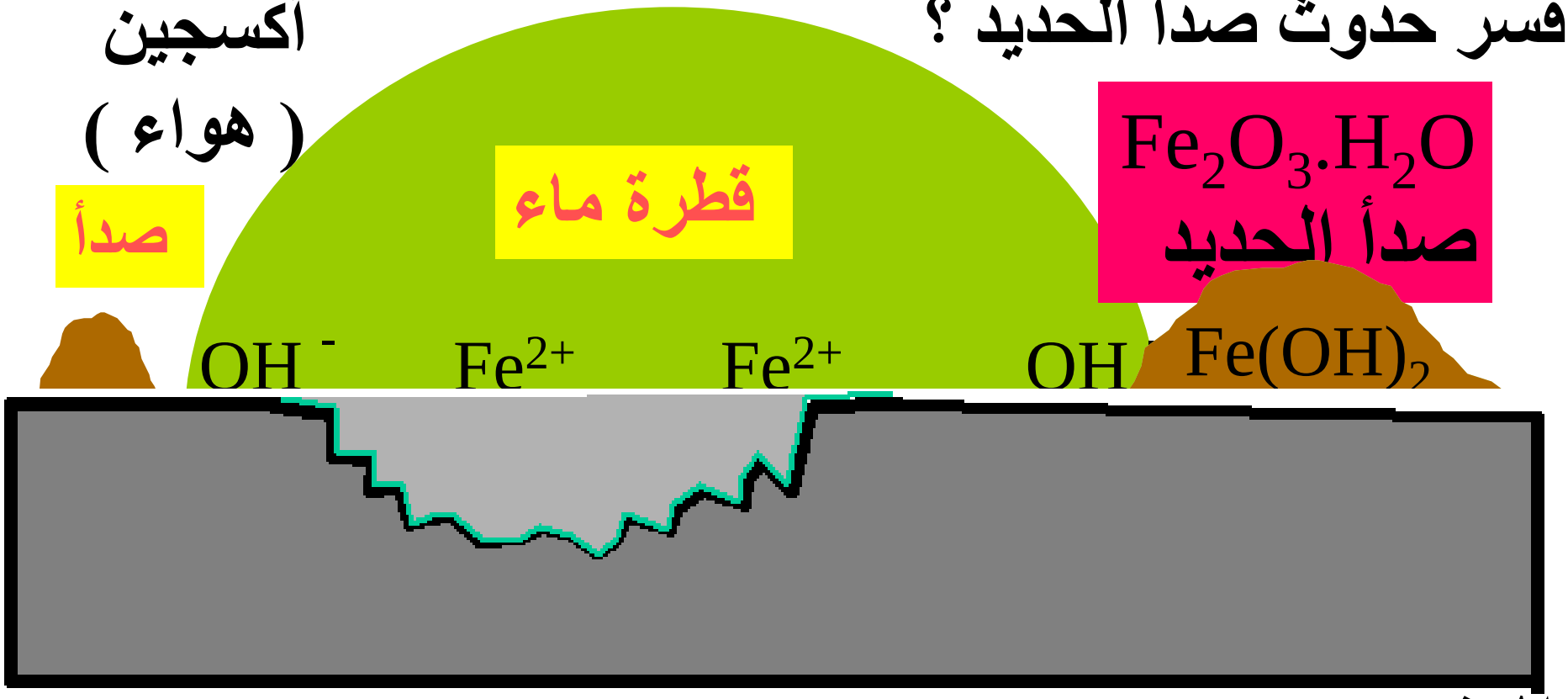
ما القنطرة الملحية ؟

الماء .

ما الآنود ؟

مناطق مختلفة من سطح فلز الحديد .

فسر حدوث صدأ الحديد ؟



الانود

$$2\,Fe \longrightarrow 2\,Fe^{2+} + 4\,e^-$$

الكاثود

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

فسر : تزداد سرعة تآكل الفلز بوجود الأملاح الذائبة أو ارتفاع حمضية الوسط ؟

ج- لزيادة وجود الأيونات فتسهل حركة الإلكترونات .

حماية الفلزات من التآكل
طرق منع التآكل

١ ـ التغليف بالخارصين .

٢ ـ الدهان .

٣ ـ استخدام الآنود المتآكل .

الجلفنة : تغليف الفولاذ بالخارصين .

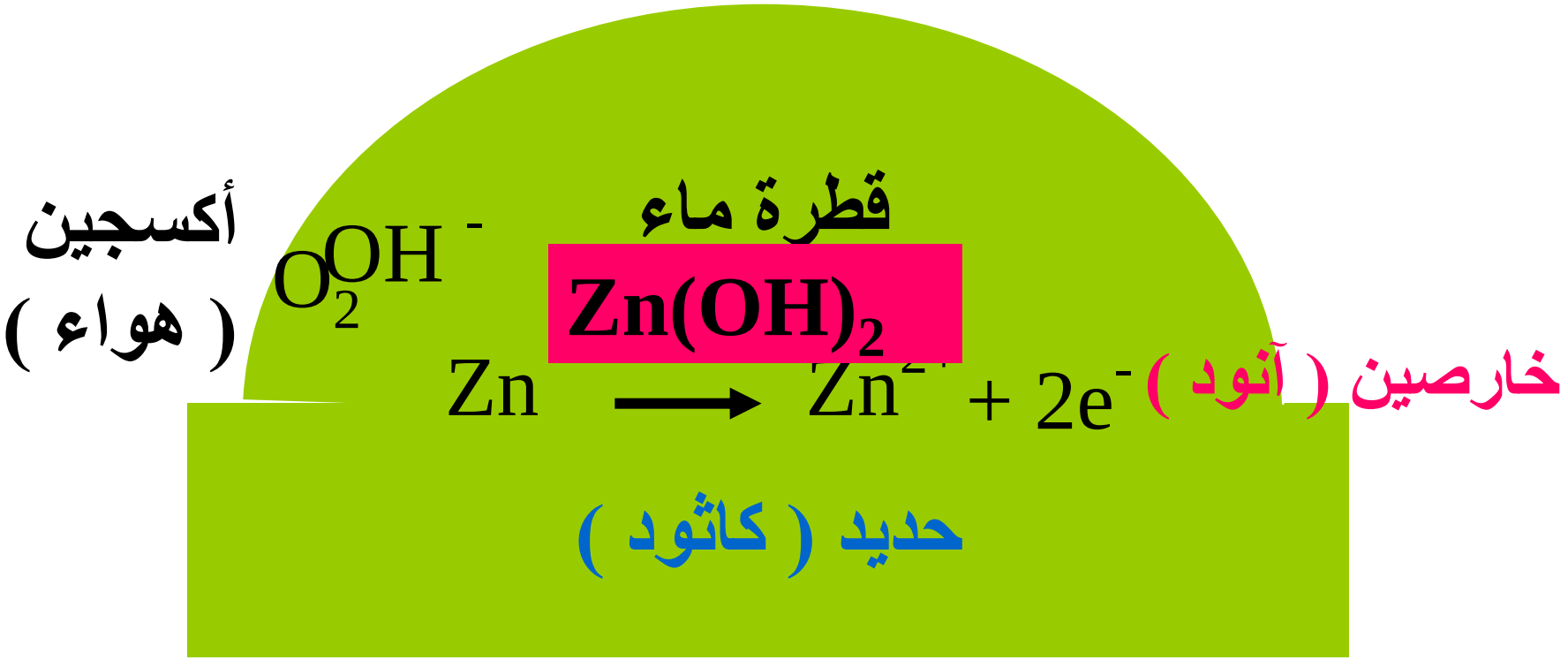
الحماية الكاثودية :

حماية الفلز بوصله مع فلز آخر يتأكسد بسهولة أكبر منه .

الآنود المتآكل :

الفلز المستخدم في الحماية الكاثودية والذي يتأكسد بسهولة أكبر .

كيف يقاوم الحديد المجلفن الصدأ:-



عند الآنود : $2\ Zn \longrightarrow 2\ Zn^{2+} + 4\ e^-$

عند الكاثود :

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

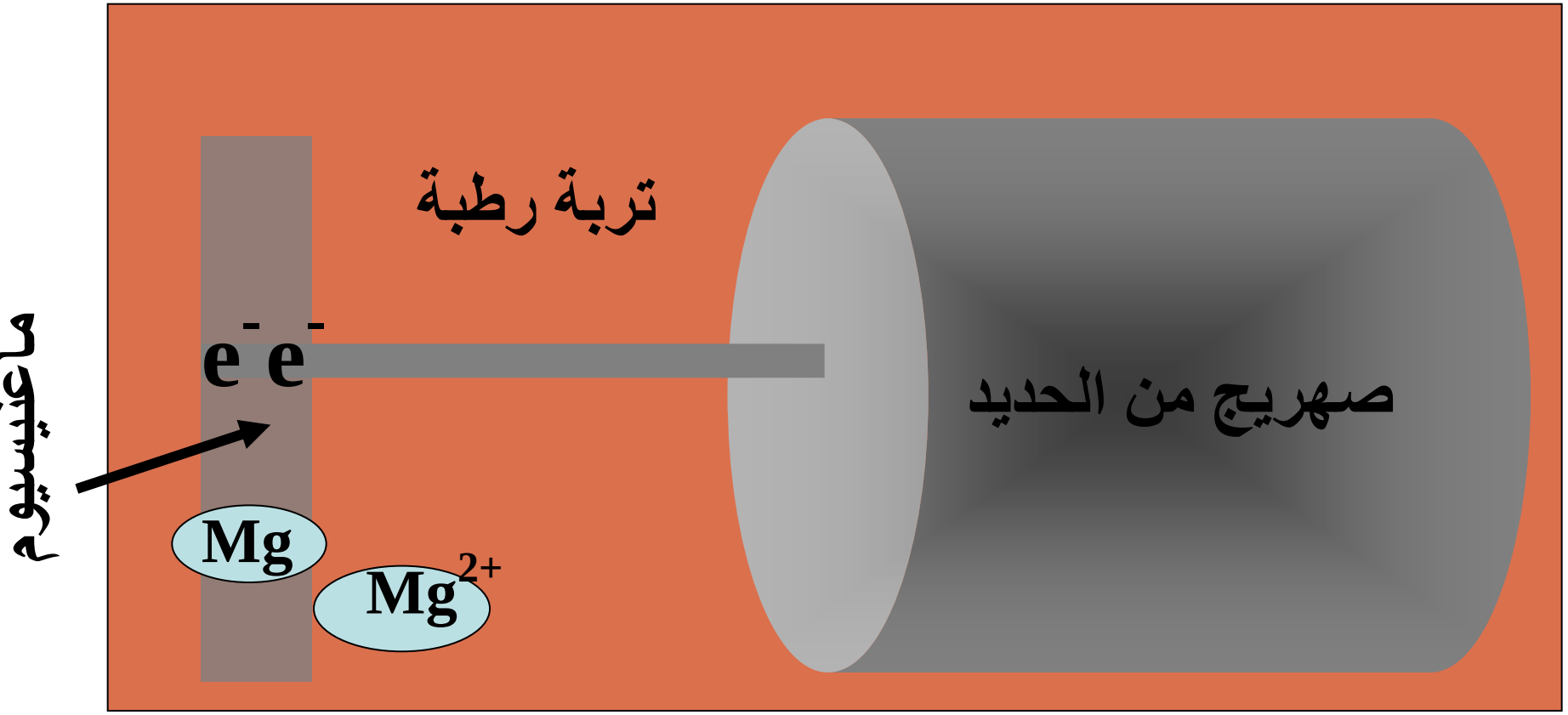
يستخدم مبدأ الجلفنة في حماية :

١ـ خطوط الأنابيب المدفونة تحت

٢ـ الخزانات المصنوعة من الحديد .

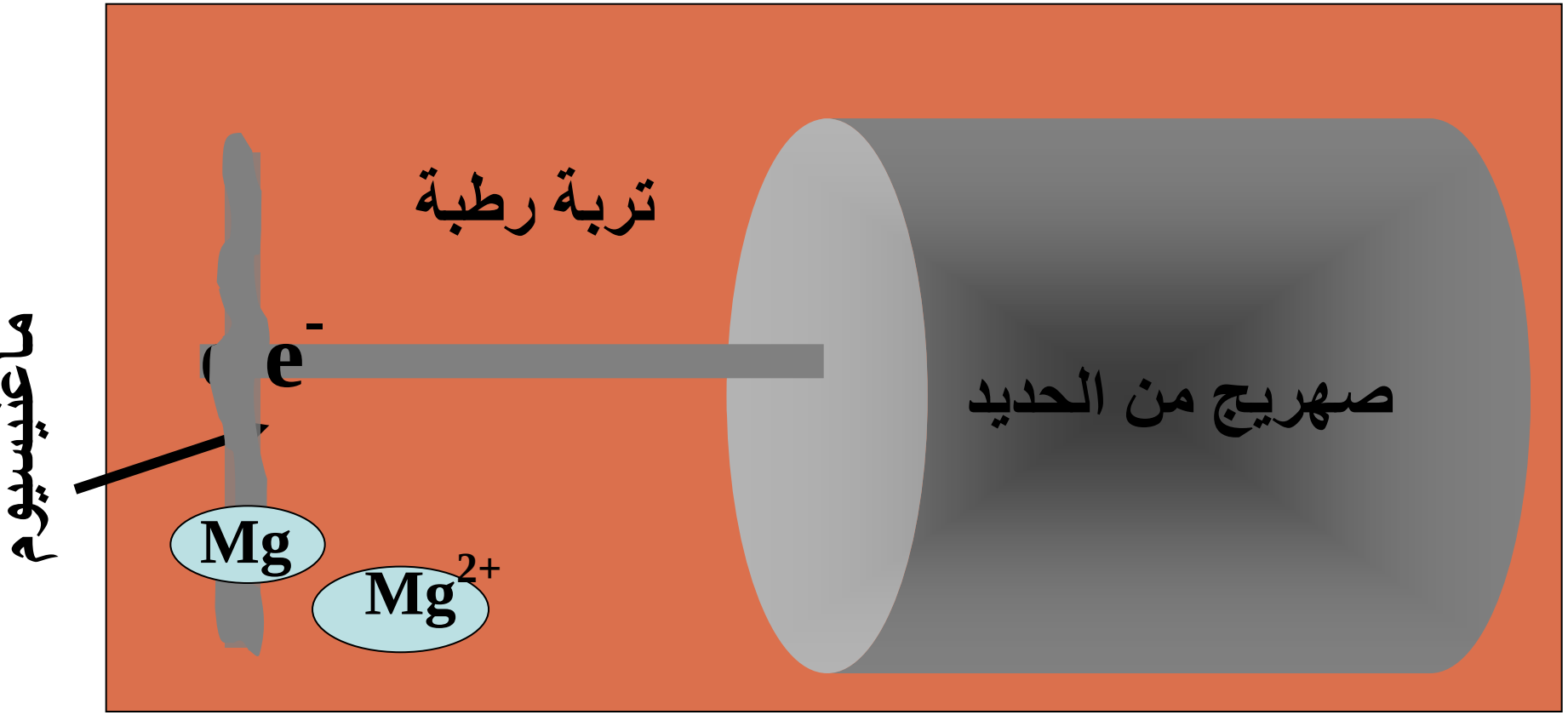
٣ـ هياكل السفن المصنوعة من الحديد .

ويتم ذلك بتوصيلها بأوتاد من الخارصين أو الماغنيسيوم .



عند الآنود $2\,Mg \longrightarrow 2\,Mg^{2+} + 4\,e^-$

عند الكاثود : $O_2 + 2\,H_2O + 4e^- \longrightarrow 4\,OH^-$


تربة رطبة
صهريج من الحديد
ماغنسيوم
e-
Mg
Mg2+

الجهد الكهربائي (الفولتية):

قوة سحب الإلكترونات أو القوى الدافعة على الإلكترونات

التيار الكهربائي :

حركة الإلكترونات .

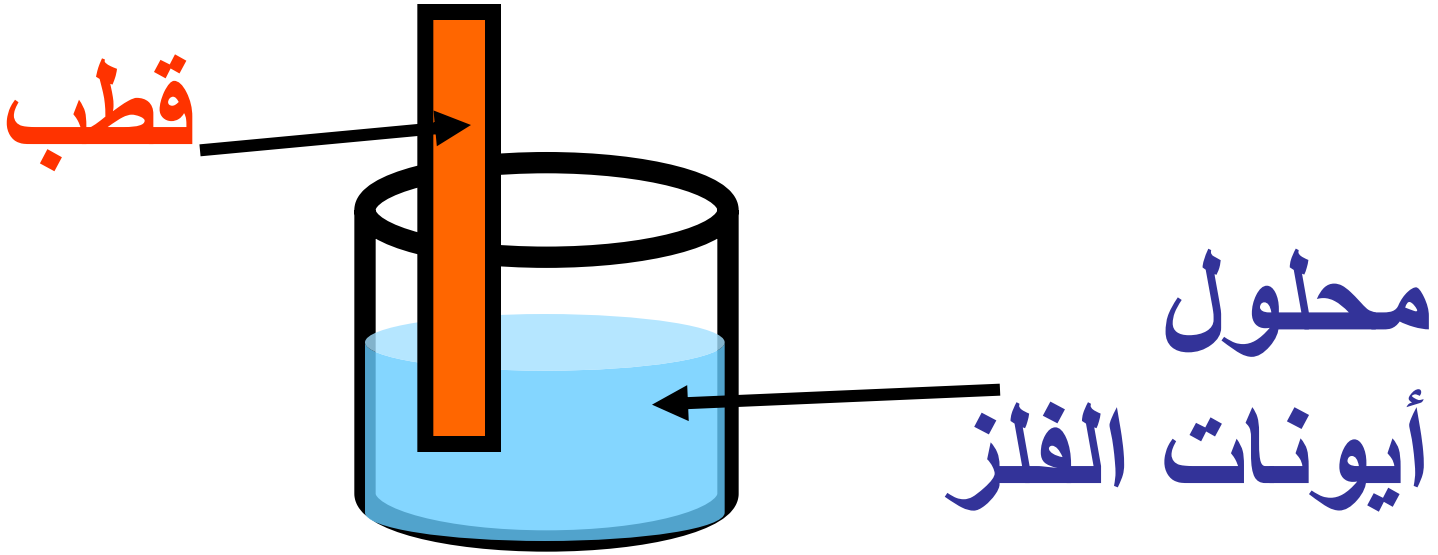
جهود الاقطاب :

جهد الاختزال :

ميل التفاعل النصفي كتفاعل نصفي للاختزال في خلية كهروكيميائية .

الجهد القطبي القياسي :

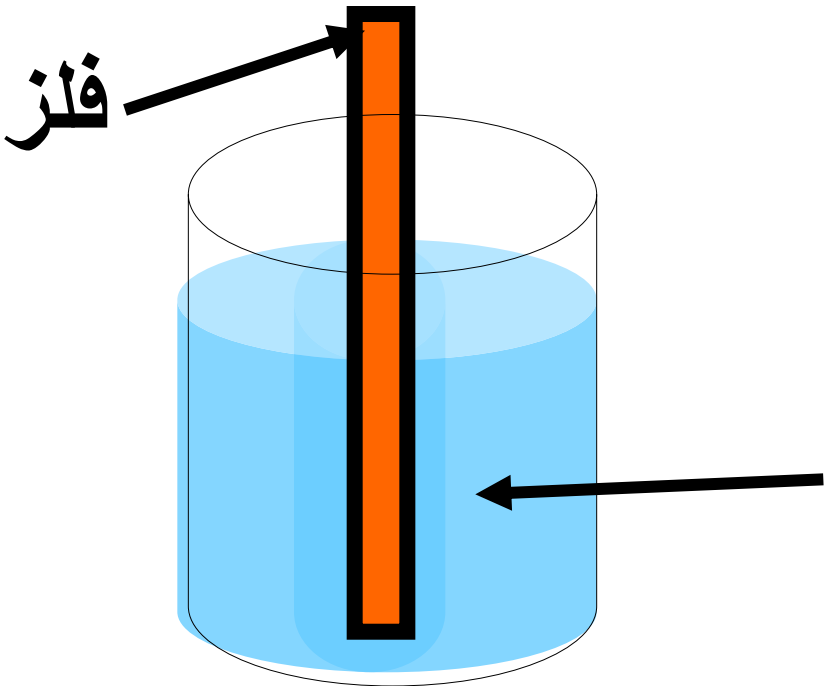
فرق الجهد بين القطب ومحلوله .



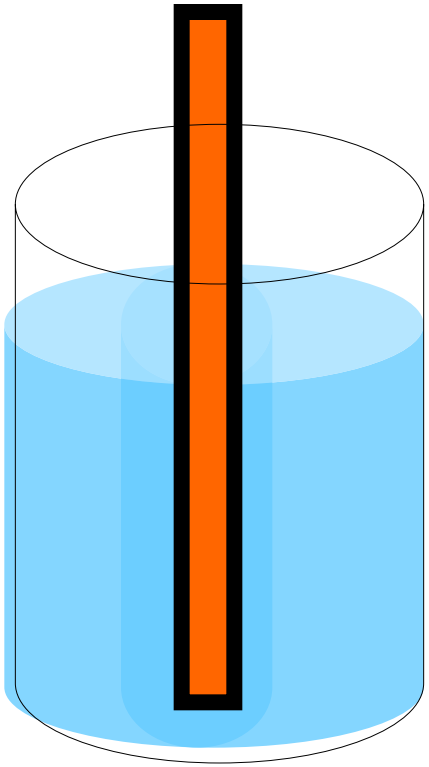
هل يمكن قياس الجهد القطبي لفلز عملياً ؟

لا ولماذا ؟

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



كيف نقيس الجهد القطبي لفلز ؟

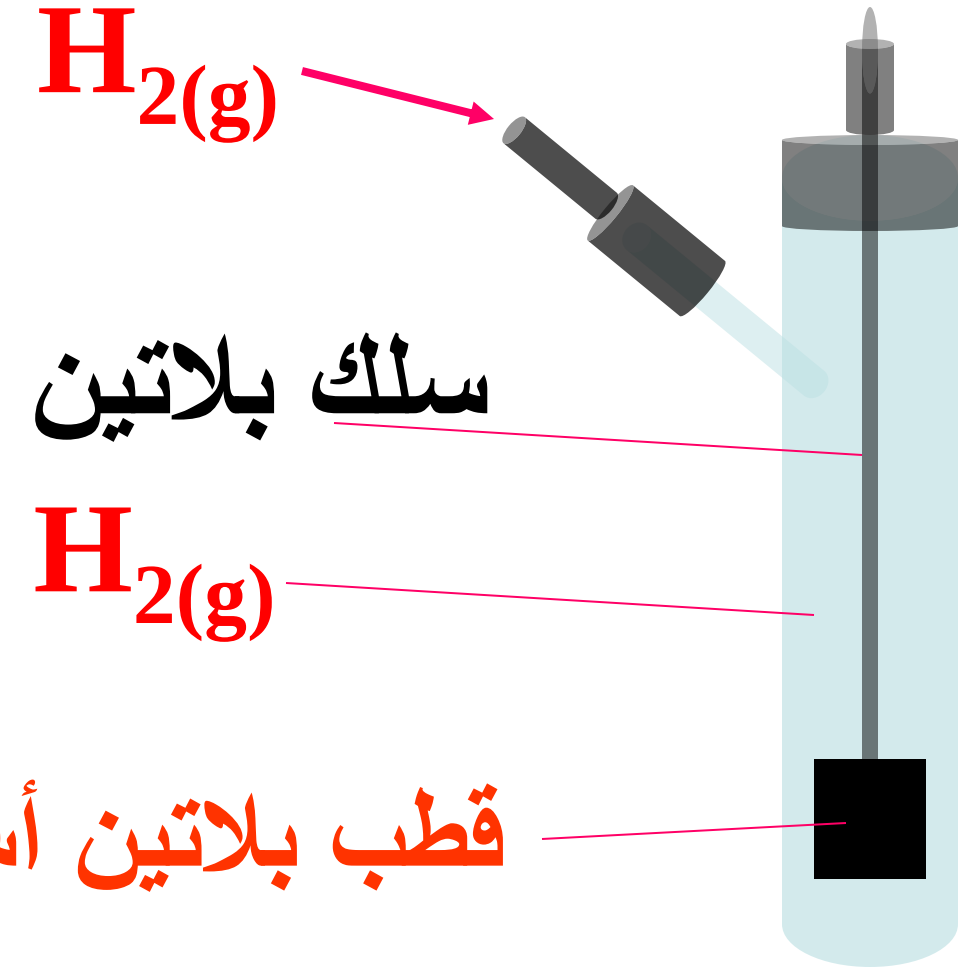


القطب القياسي : قطب معلوم الجهد عند 25^0C وتركيز ١ مول أيون / لتر وضغط جوي = ١ - في حالة الغاز - .

من الأمثلة على الأقطاب القياسية : -

قطب الهيدروجين القياسي

قطب الهيدروجين القياسي



قطب الهيدروجين القياسي

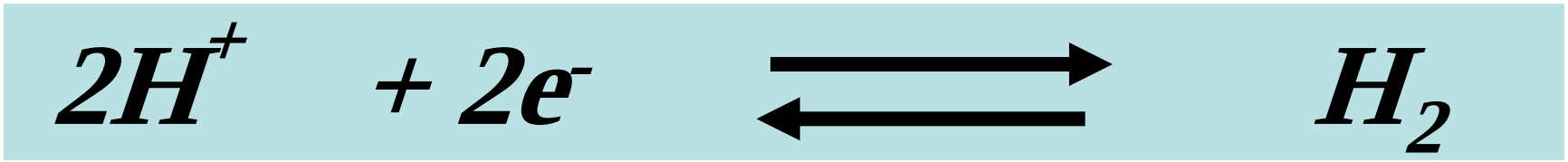
الظروف القياسية :-

١- درجة الحرارة = ٢٥ س

٢- تركيز $[H^+]$ = ١ مول / لتر

٣- ضغط الغاز = ١ ضغط جوي

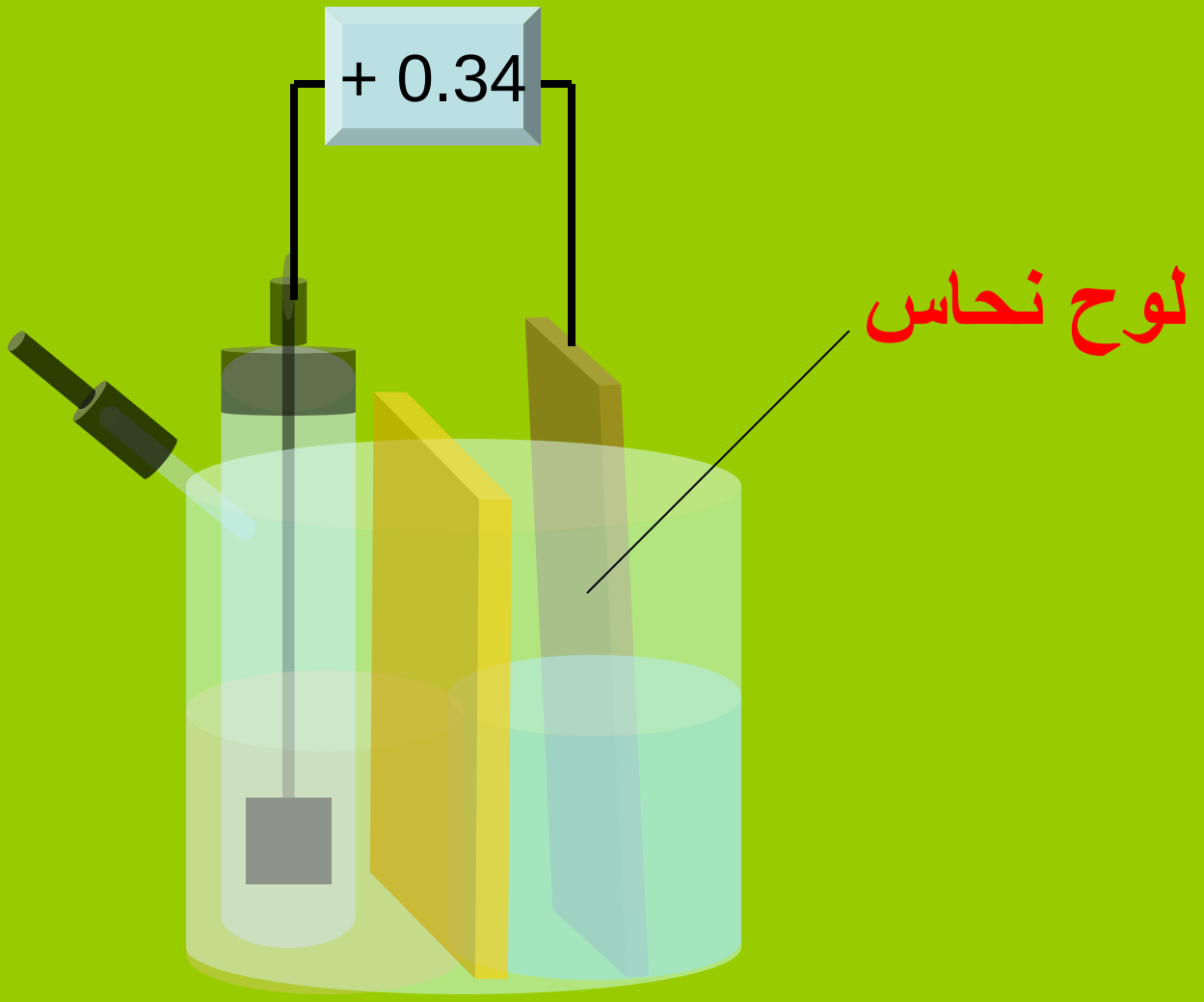
التفاعل الذي يحدث في قطب الهيدروجين هو :

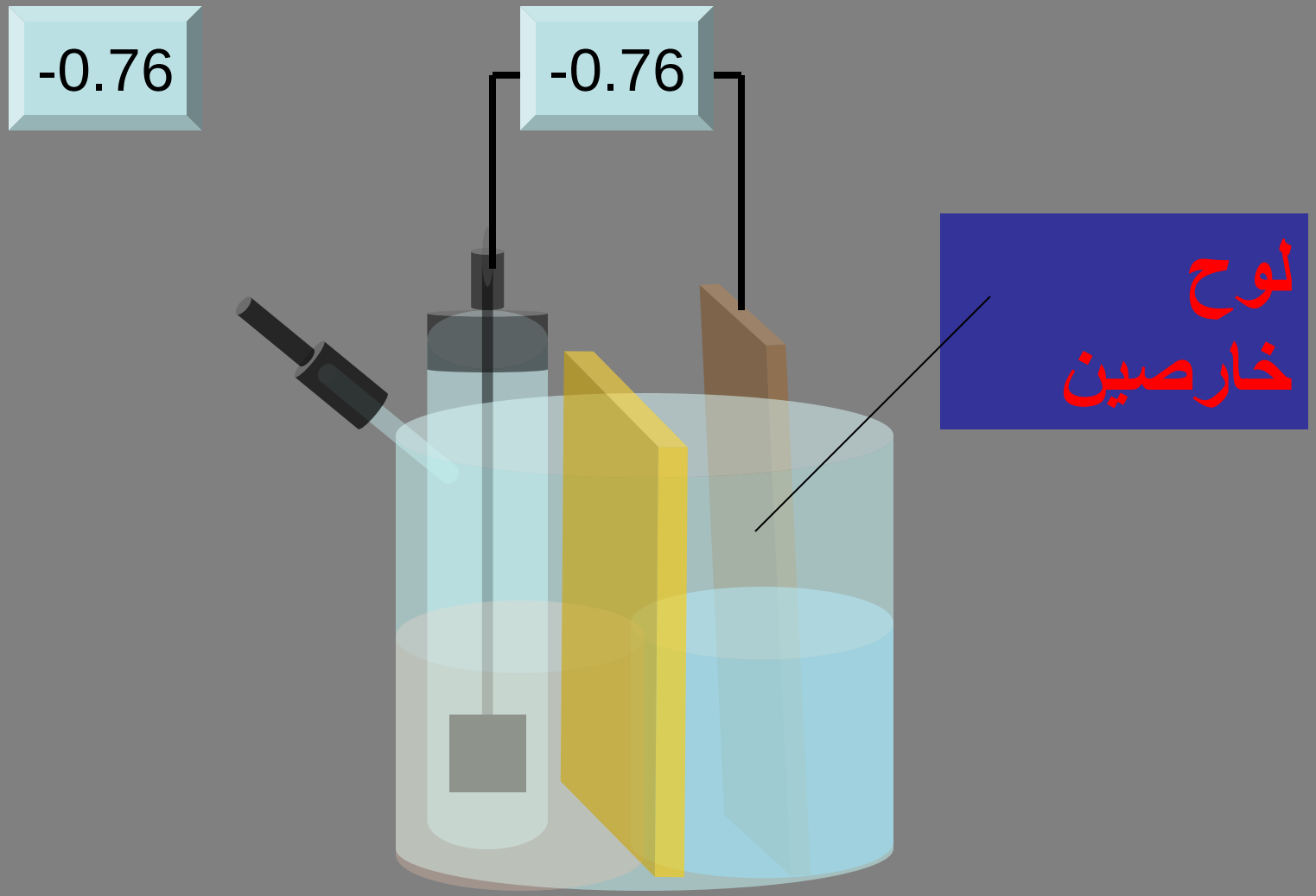


الجهد القطبي القياسي له = صفر

رمزه الاصطلاحي : Pt , H^+ / H_2

أو (في الحالة العكسية) Pt , H_2 / H^+

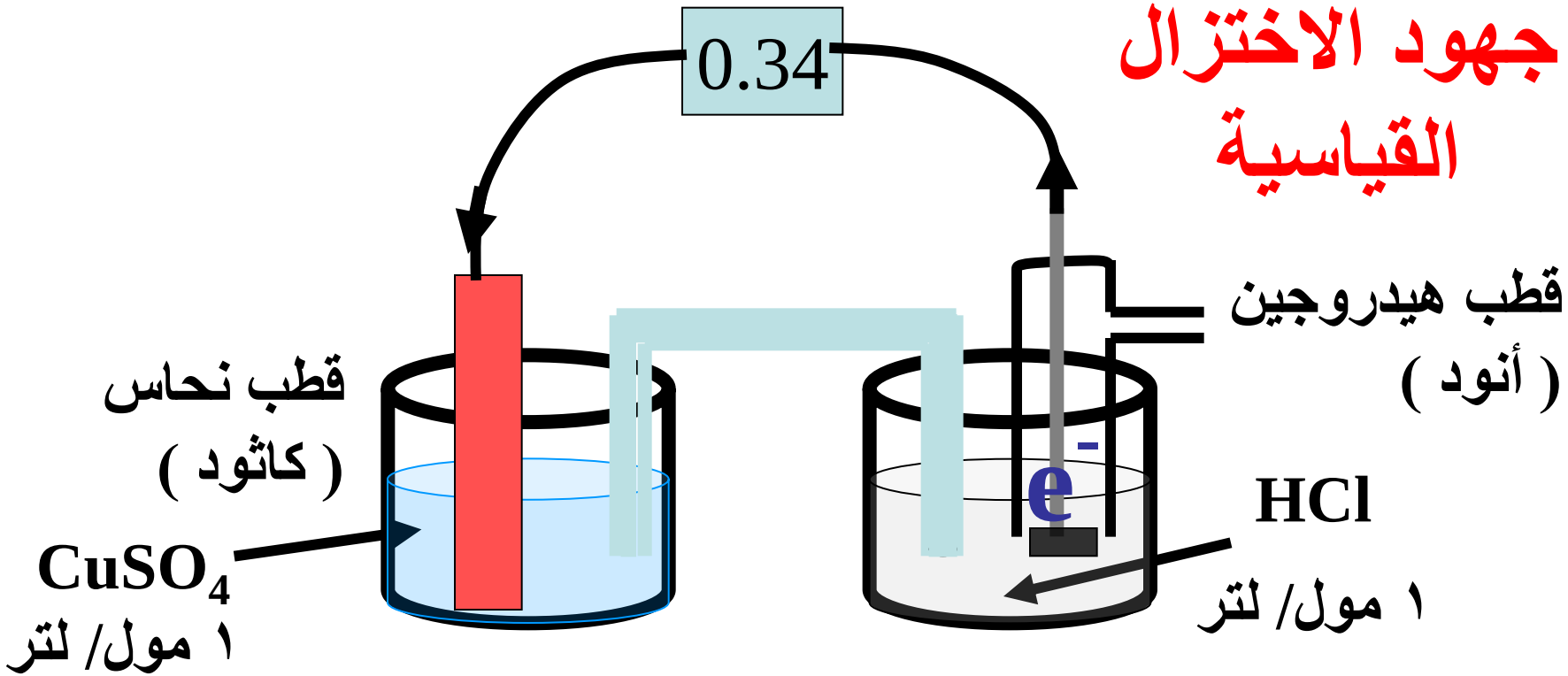

+ 0.34
لوح نحاس


-0.76
-0.76
لوح
خارصين

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



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 .

وتكون 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 :

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

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

وبالتالي تكون

$E_{\text{خلية}}$ = جهد اختزال الكاثود − جهد اختزال الآنود

وقد وجد عملياً أن جهد هذه الخلية = ٠,٣٤ فولت

وهي تدل على قيمة جهد الاختزال القياسي للنحاس ، لماذا ؟

لأن كاتيونات النحاس اختزلت فيها .

جهد الأكسدة = ـ جهد الاختزال للقطب

س - إذا كان جهد تفاعل الاختزال = ٠,٣٤ فولت

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

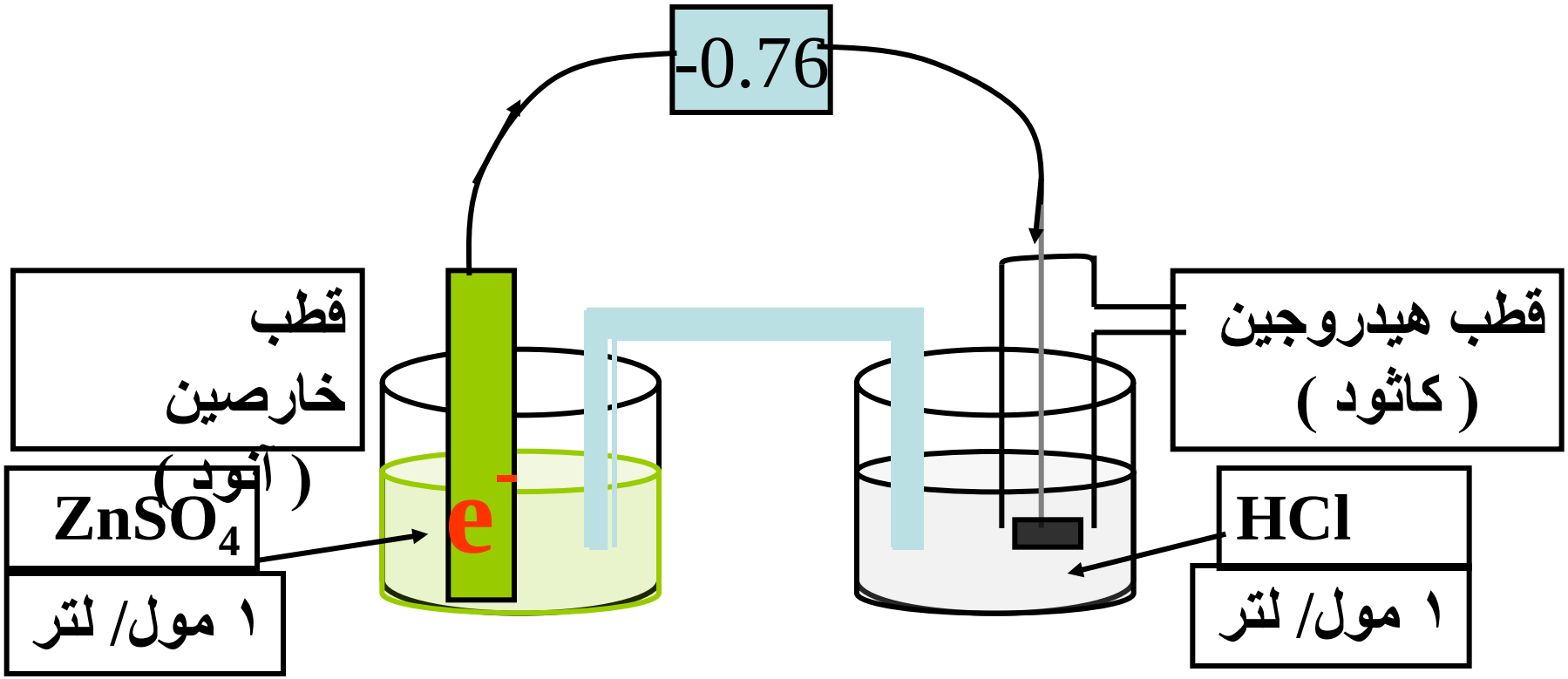
فما جهد تفاعل الأكسدة ؟

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

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



تحدث التفاعلات التالية في هذه الخلية

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

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

س - إذا كان جهد تفاعل الأكسدة للألومنيوم = 1.66+ فولت فما جهد تفاعل الاختزال له ؟

جهد الأكسدة = ــ جهد الاختزال للقطب

جهد تفاعل الاختزال للألومنيوم = 1.66- فولت

جهود الاختزال

جهد الاختزال

موجب (+)

عناصر قليلة النشاط

Cu , Ag , Hg , Pt , Au

صفر

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

عناصر متوسطة النشاط

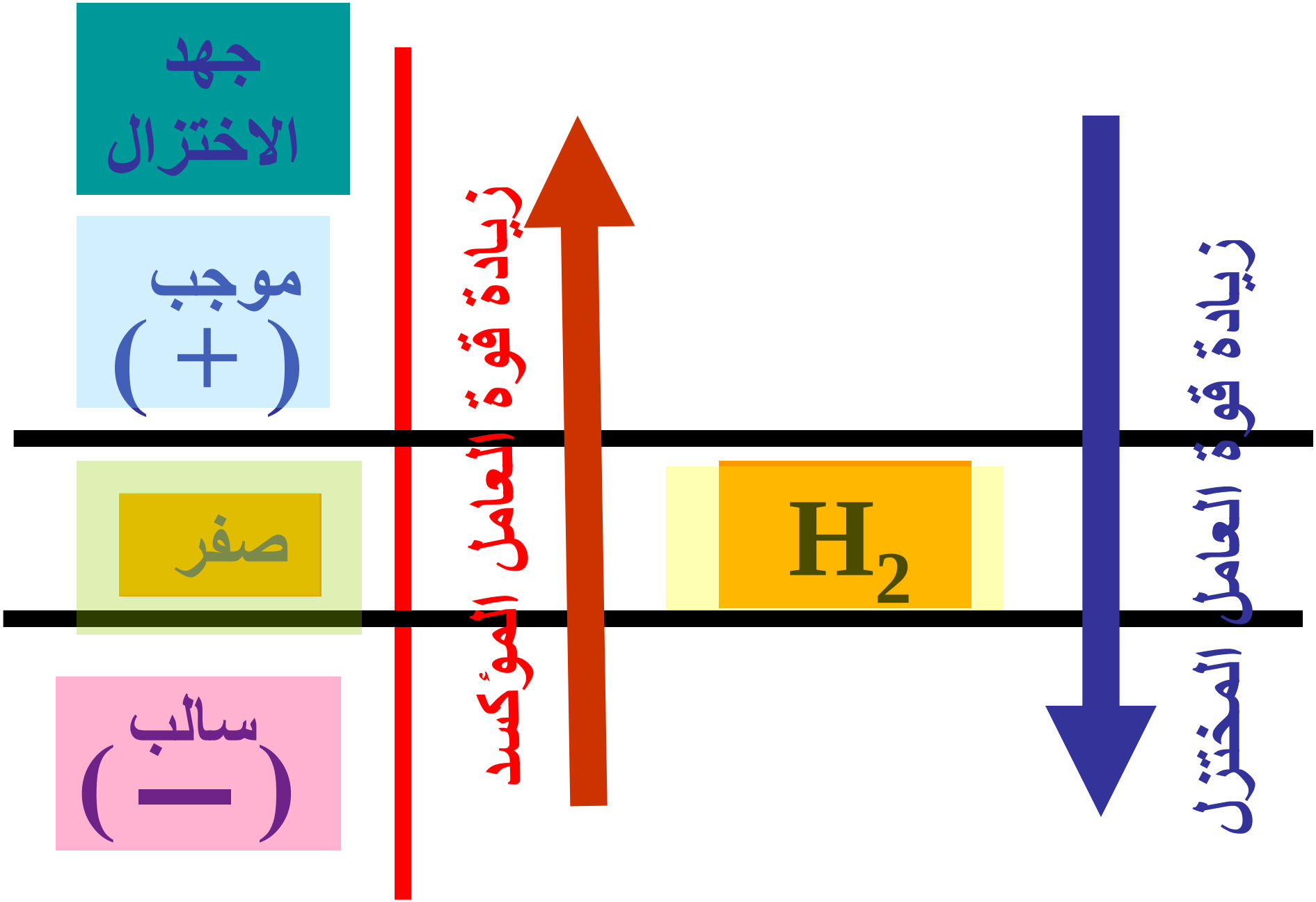
Mg Fe , Zn, Al

سالب (—)

عناصر نشطة جدا مثل :

Na , Ca , K , Li

جهود الاختزال



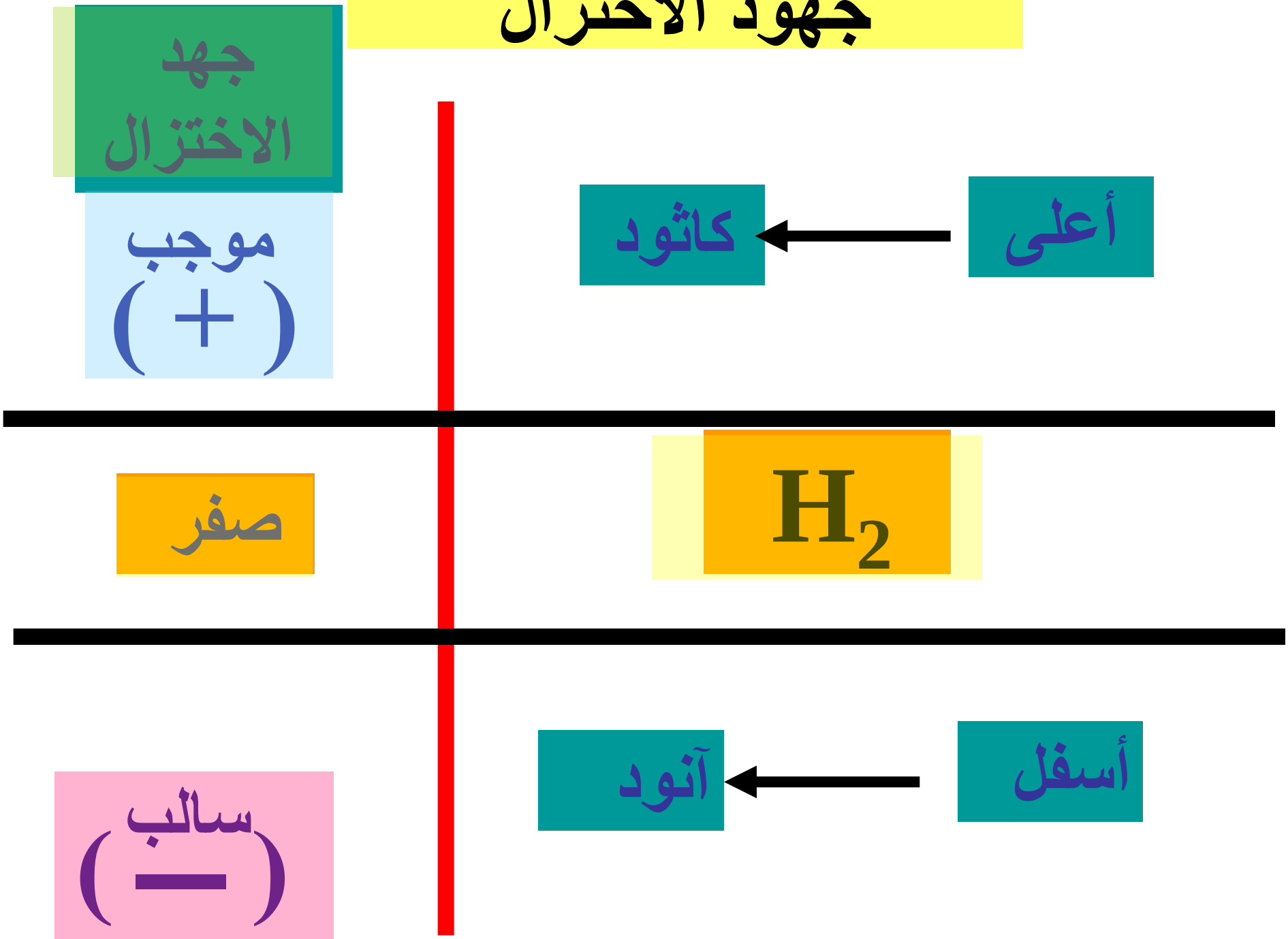
س١ : رتب تصاعدياً الكاتيونات التالية حسب قوتها كعوامل مؤكسدة : Mg^{2+} , Cu^{2+} , Na^{+} , H^{+}

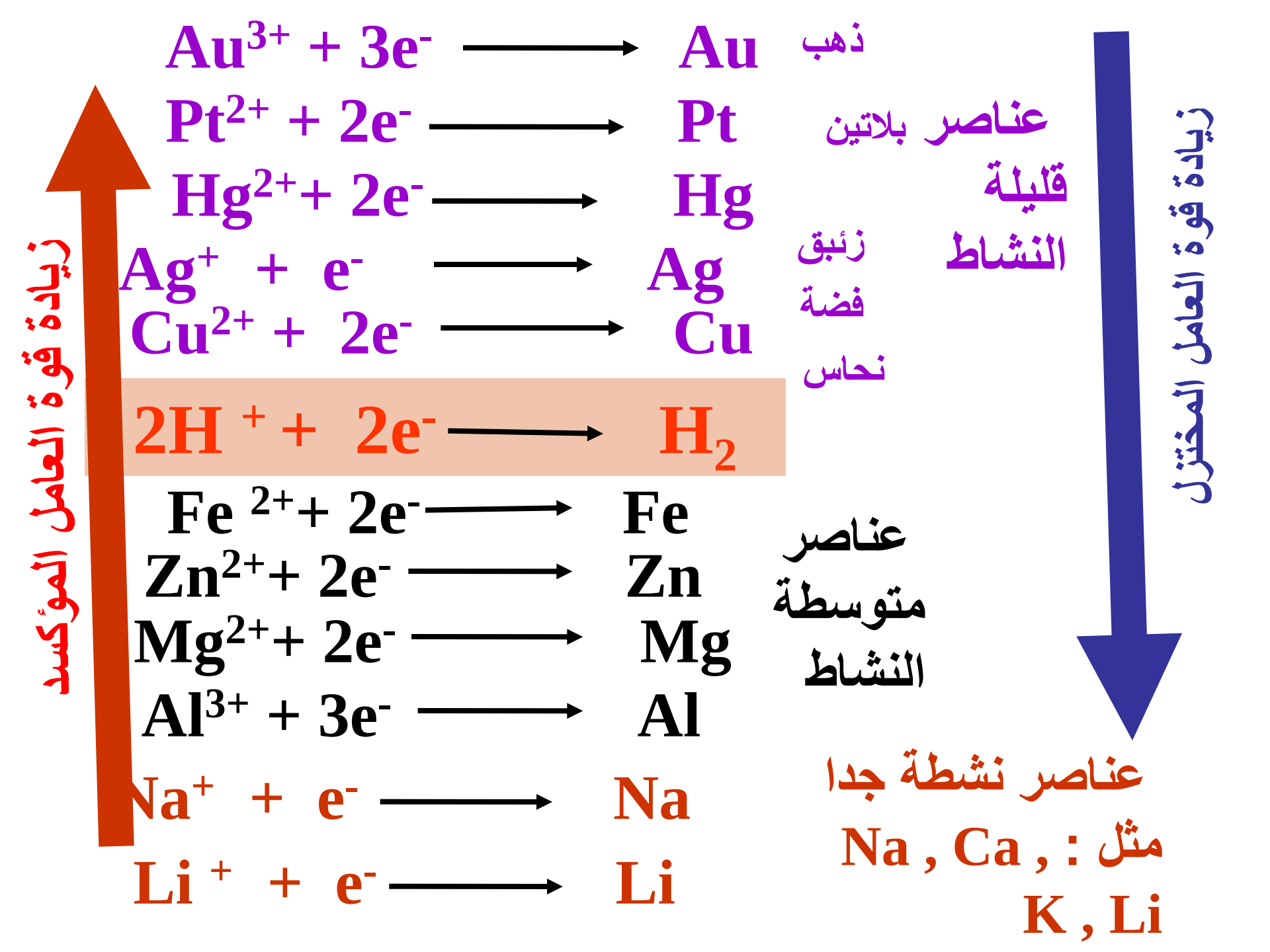
الترتيب : Na^{+} ثم Mg^{2+} ثم H^{+} ثم Cu^{2+}

س٢ : رتب تصاعدياً الفلزات التالية حسب قوتها كعوامل مختزلة : Mg , Cu , Na , Fe

الترتيب : Cu ثم Fe ثم Mg ثم Na

جهود الاختزال




$Au^{3+} + 3e^- \rightarrow Au$ ذهب
$Pt^{2+} + 2e^- \rightarrow Pt$ بلاتين
$Hg^{2+} + 2e^- \rightarrow Hg$
$Ag^+ + e^- \rightarrow Ag$ زئبق فضة
$Cu^{2+} + 2e^- \rightarrow Cu$ نحاس
$2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2$
$Fe^{2+} + 2e^- \rightarrow Fe$
$Zn^{2+} + 2e^- \rightarrow Zn$
$Mg^{2+} + 2e^- \rightarrow Mg$
$Al^{3+} + 3e^- \rightarrow Al$
$Na^+ + e^- \rightarrow Na$
$Li^+ + e^- \rightarrow Li$
عناصر قليلة النشاط
عناصر متوسطة النشاط
عناصر نشطة جدا
مثل : Na , Ca , K , Li
زيادة قوة العامل المختزل
زيادة قوة العامل المؤكسد

ملاحظات حول جهود الاختزال القياسية

١- قيم جهود الاختزال للتفاعلات النصفية التي تحت الهيدروجين سالبة

والتي فوقه موجبة .

٢- تكون عملية الإختزال للكاتيون أسهل كلما كان جهد اختزاله أعلى .

٣- عند تكوين خلية جلفانية من فلزين يكون الآنود هو الفلز في الأسفل في السلسلة أي الذي جهد اختزاله أقل

والكاثود هو الفلز في الأعلى أي الذي جهد اختزاله أعلى

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

E^0 خلية هو

الجهد الكلي للخلية .

جهد للخلية .

فرق الجهد.

فولتية الخلية

E^0

جهد الاختزال القياسي

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

$E^0_{\text{خلية}}$ **موجبة** **يكون التفاعل تلقائياً**

تطبيقات على الخلايا الجلفانية

مثال (١) إذا كان جهد الاختزال القياسي لكل من كاتيونات الخارصين والنحاس يساوي (-٠,٧٦) ، (+ ٠,٣٤+) فولت على التوالي احسب جهد الخلية الفولتية .

الحل : -

∵ جهد اختزال النحاس أعلى من جهد اختزال الخارصين

∴ قطب النحاس يكون الكاثود وقطب الخارصين يكون الآنود

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

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

$$E^0_{\text{خلية}} = +1.10\ V$$

مثال (٢) إذا علمت أن الماغنيسيوم يقع تحت الرصاص في جدول جهود الاختزال وأن جهد اختزال الماغنيسيوم = (-2.37) فولت وأن القوة المحركة الكهربائية للخلية المكونة منهما = ٢,٢٤ فولت والمطلوب : ١- اكتب المعادلة النهائية للتفاعل
٢- احسب جهد اختزال الرصاص

الحل :

الماغنيسيوم يقع أسفل الرصاص

فيكون قطب الماغنيسيوم هو الآنود

وقطب الرصاص هو الكاثود

لذا تحدث عملية الاختزال عند قطب الرصاص

وعملية الأكسدة عند قطب الماغنيسيوم

أكسدة $Mg \longrightarrow Mg^{2+} + 2e^-$

اختزال $Pb^{2+} + 2e^- \longrightarrow Pb$

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

القوة المحركة الكهربائية =

جهد اختزال الكاثود (رصاص) — جهد اختزال الآنود (ماغنيسيوم)

٢,٢٤ = س - (- ٢,٣٧)

س = ٢,٢٤ - ٢,٣٧

= (- ٠,١٣) فولت

مثال (٣) خلية جلفانية رمزها الاصطلاحي

$Al / Al^{3+} // Ag^{+} / Ag$ والمطلوب :

أ- رسم الخلية الجلفانية كاملة البيانات موضحا اتجاه حركة الإلكترونات في الدائرة الخارجية

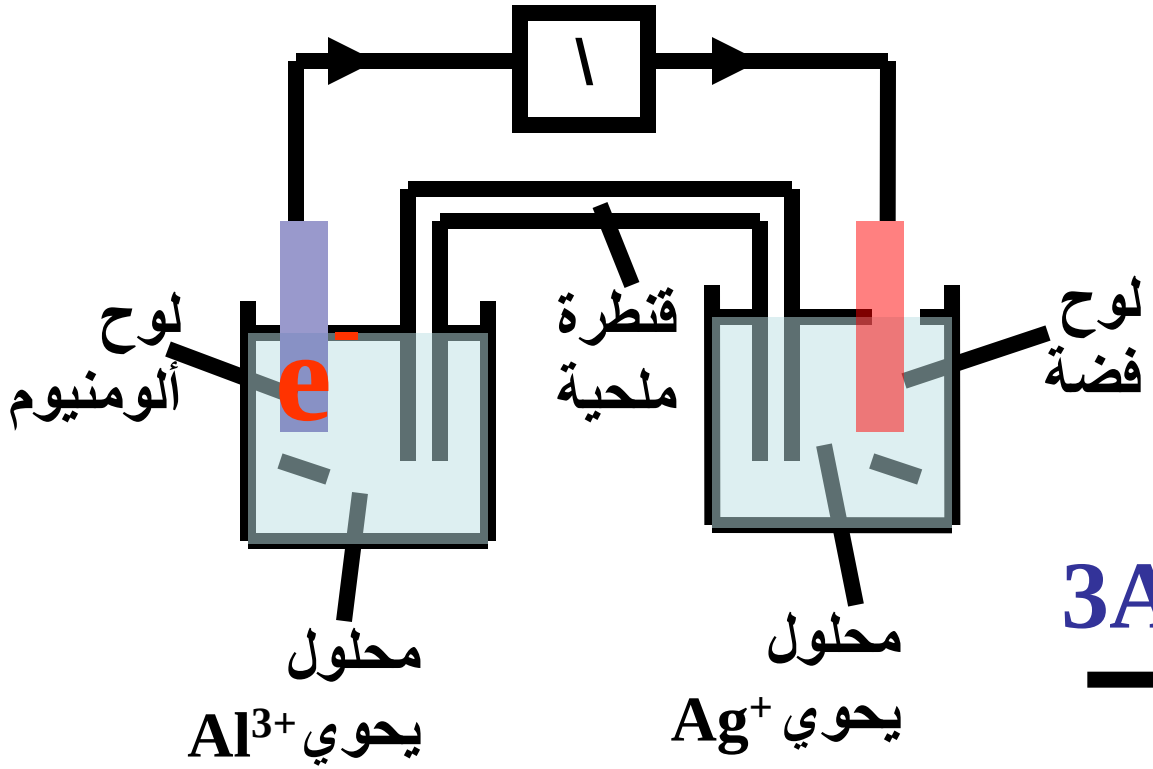
ب- كتابة التفاعلات النصفية عند كل من الآنود والكاثود والمعادلة النهائية .

جـ - حساب قيمة جهد اختزال الفضة .

علما بأن جهد اختزال الألومنيوم (- ١,٦٦) فولت والقوة المحركة الكهربائية للخلية = ٢,٤٦ فولت

الحل :

التفاعلات النصفية :-



عند الآنود :

$$Al \longrightarrow Al^{3+} + 3e^-$$

عند الكاثود :

$$3Ag^+ + 3e^- \longrightarrow 3Ag$$

المعادلة النهائية (جمع المعادلتين بعد التأكد من مساواة عدد الإلكترونات)

$$Al + 3Ag^+ \longrightarrow Al^{3+} + 3Ag$$

القوة المحركة الكهربائية =

جهد اختزال الكاثود - جهد اختزال الآنود

(فضة) (ألومنيوم)

= س - (- ١,٦٦)

٢,٤٦

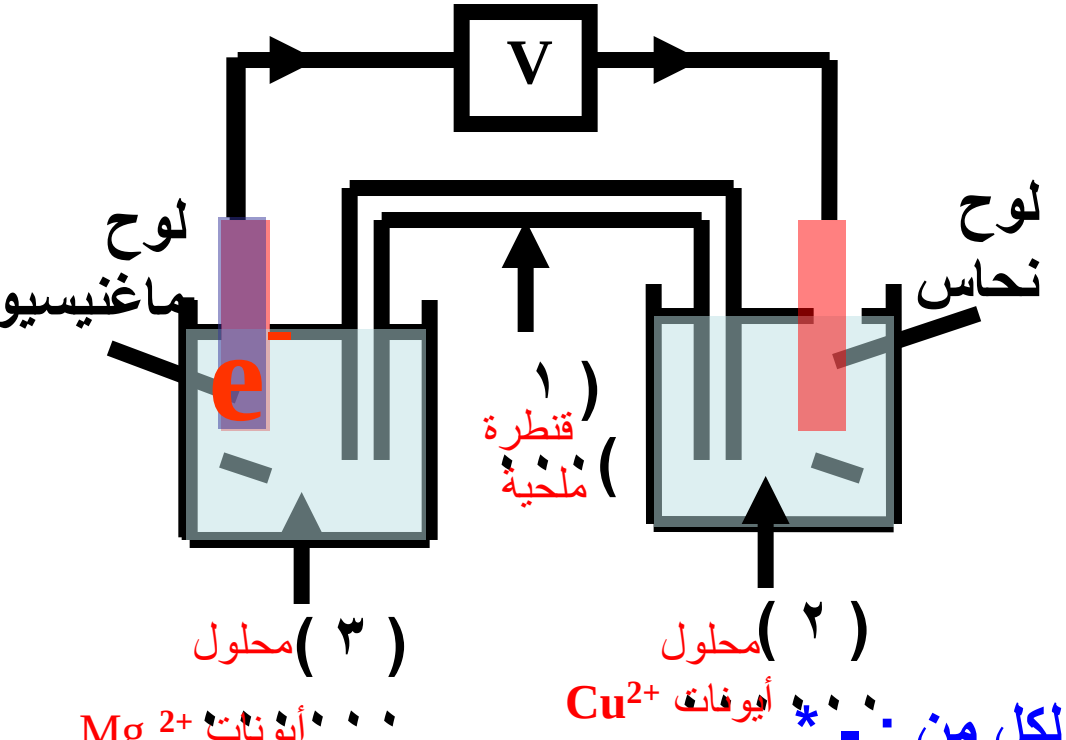
س = - ١,٦٦

٢,٤٦

= ٠,٨٠ فولت

سؤال : (دور ثاني – ٢٠٠١ م)

تأمل الرسم المقابل جيداً ثم أجب عن الأسئلة التالية :



١- ما نوع الخلية التي يمثلها الرسم ؟ ..... جلفانية

٢- اكتب البيانات المشار إليها ذات الأرقام من (١) إلى (٣) .

٣- ما القطب الذي يمثله لوح النحاس ؟ ..... كاثود

٤- ماذا تتوقع مع استمرار عمل الخلية لكل من :-

* كتلة لوح الماغنيسيوم ؟ ..... تقل

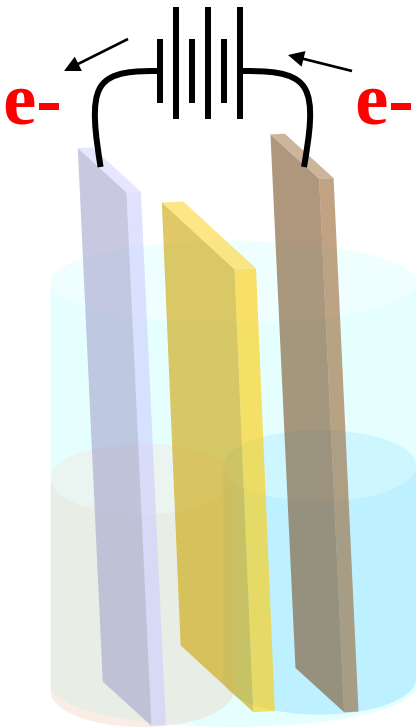
* تركيز المادة رقم (٢) ؟ ..... يقل

٥- احسب القوة المحركة الكهربائية للخلية علما بأن جهود الاختزال لكل من كاتيونات النحاس والماغنيسيوم هي (+ ٠,٣٤) ، (- ٢,٣٧) فولت على الترتيب .

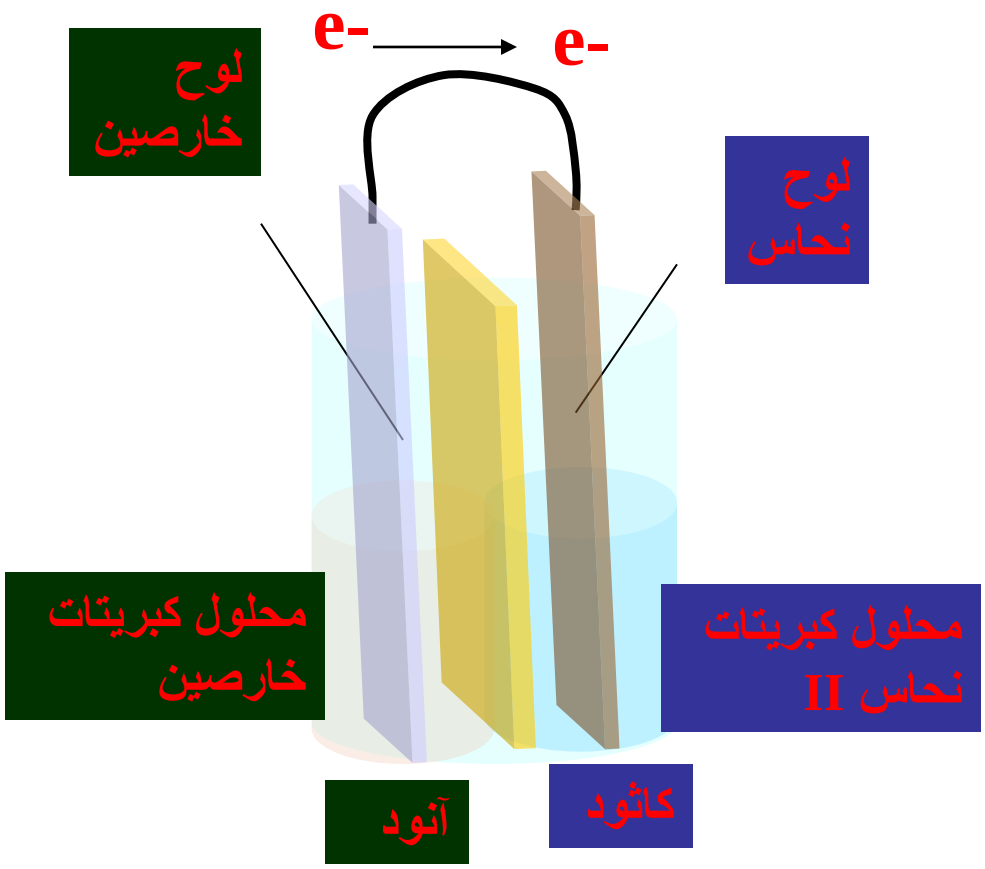
(٢,٧١ فولت)

كيف تعمل الخلايا الإلكتروليتية

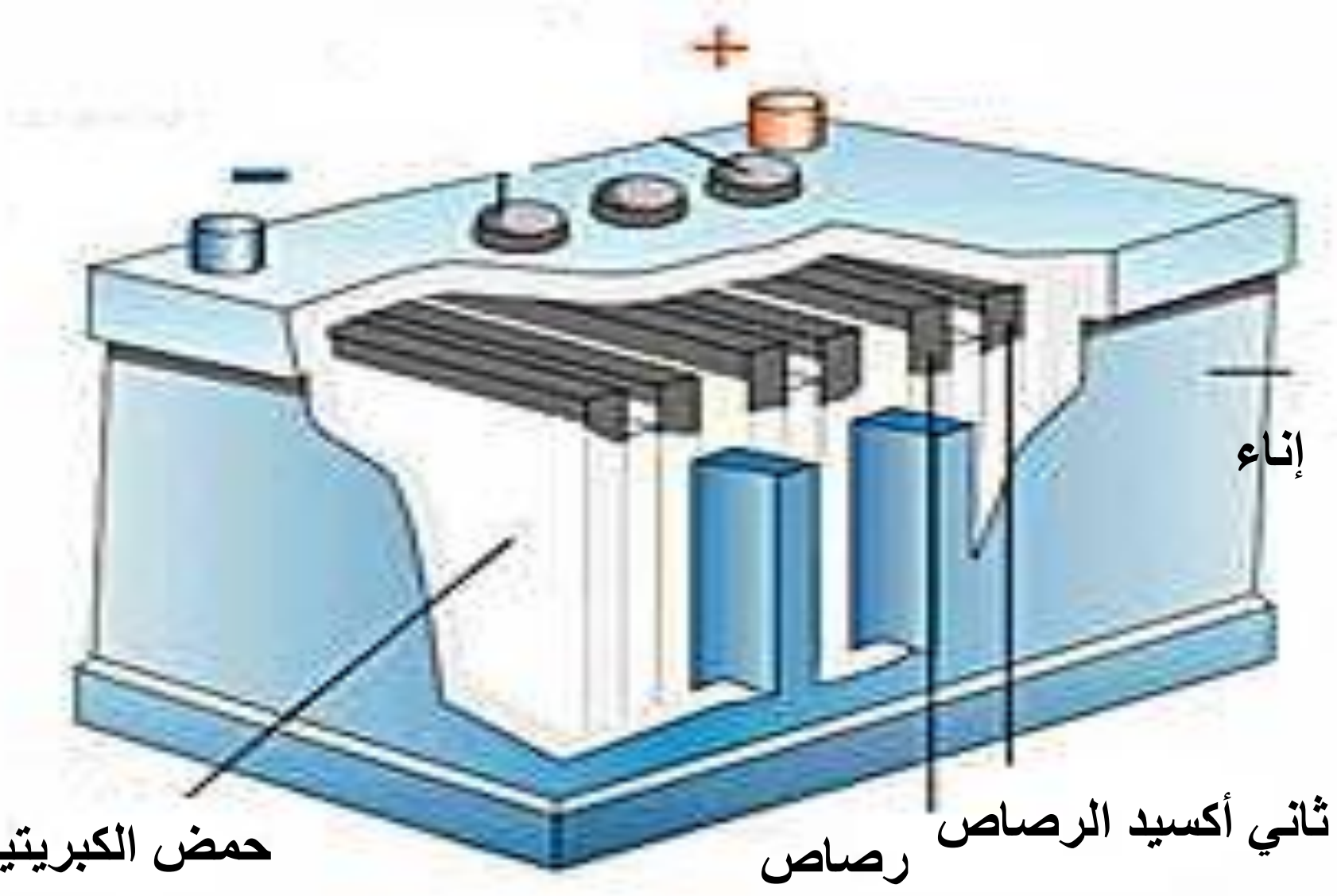
خلية إلكتروليتية

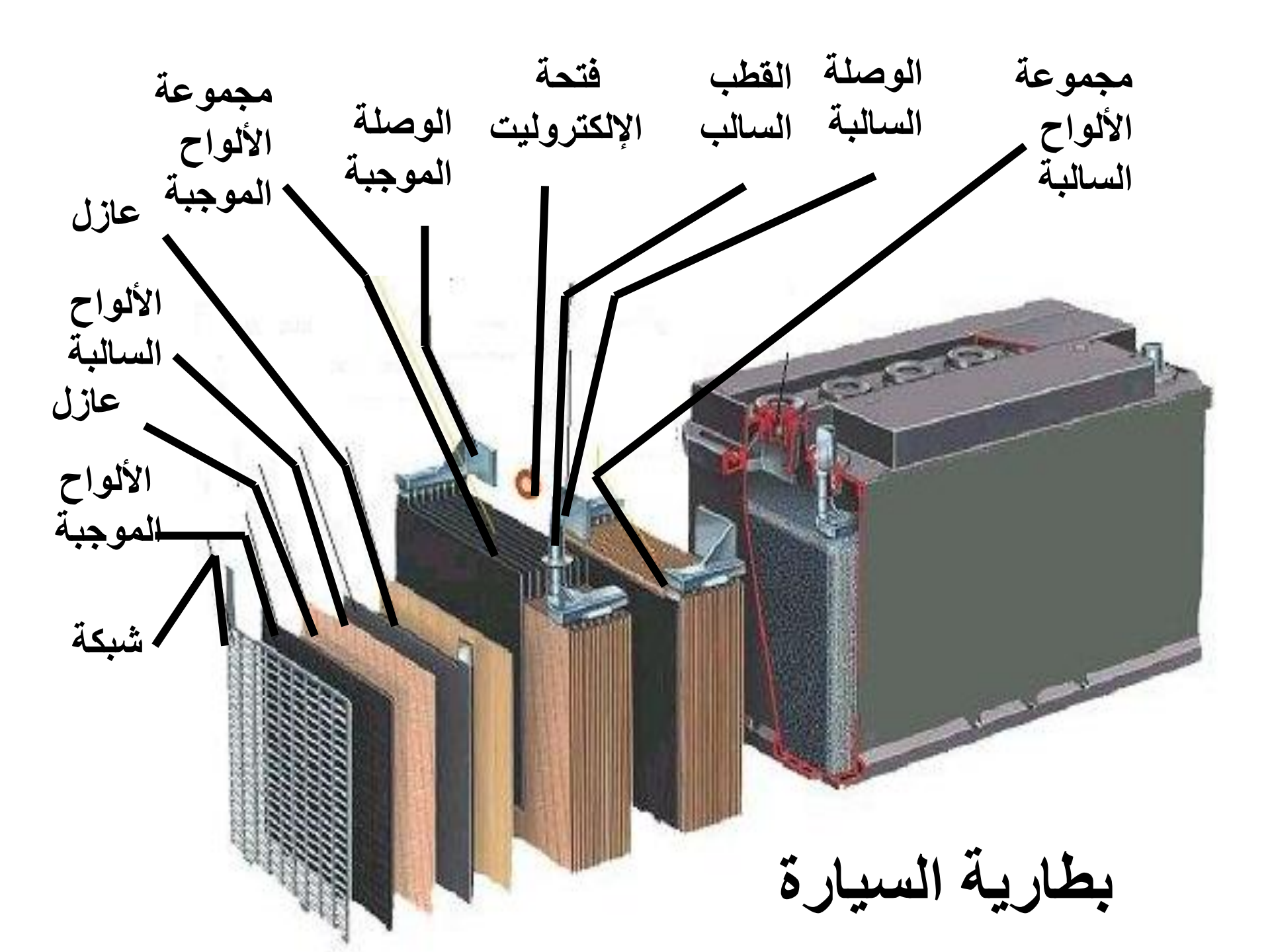


خلية جلفانية



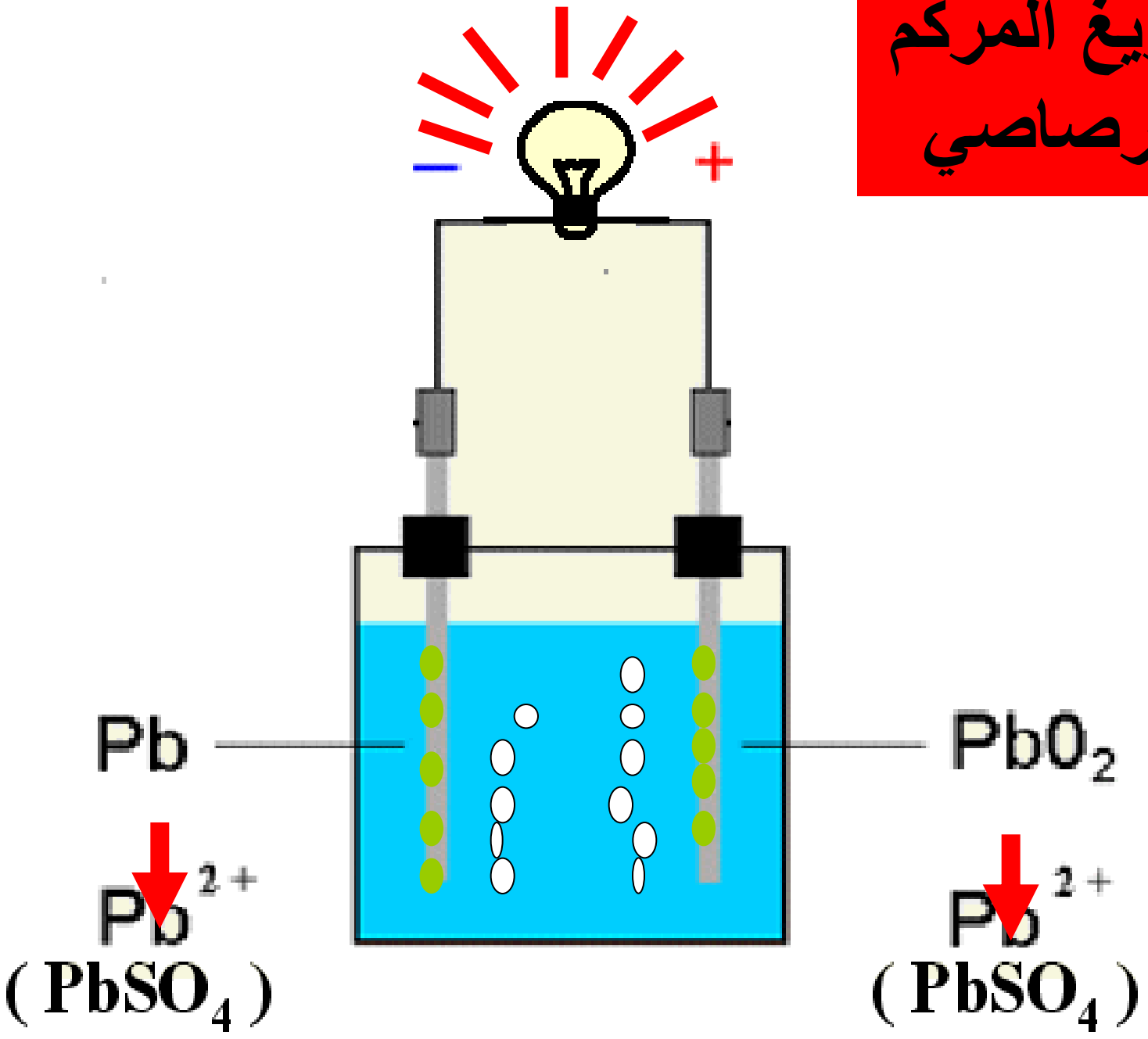
المركم الرصاصي (بطارية السيارة)



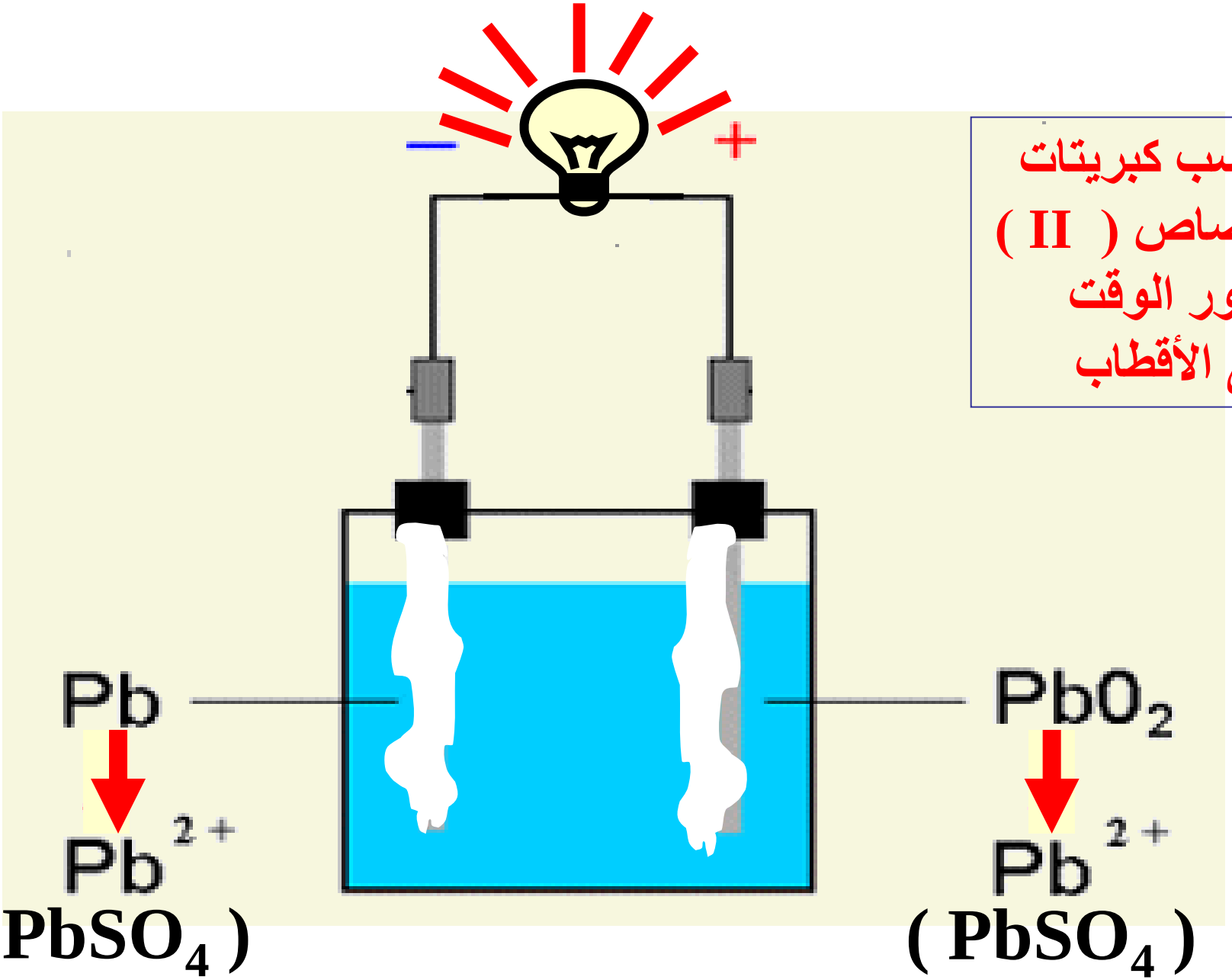


بطارية السيارة

تفريغ المركم الرصاصي



تفريغ المركم الرصاصي



تترسب كبريتات
الرصاص (II)
بمرور الوقت
على الأقطاب

خلال تفريغ المركم الرصاصي

الآنود هو : الرصاص

معادلة التفاعل عند الآنود :-

$$Pb + SO_4^{2-} \longrightarrow PbSO_4\downarrow + 2e^-$$

الكاثود هو : ثاني أكسيد الرصاص

معادلة التفاعل عند الكاثود :-

$$PbO_2 + 4H^+ + SO_4^{2-} + 2e^- \longrightarrow PbSO_4\downarrow + 2H_2O$$

القوة المحركة الكهربائية للمركم = ٢ فولت

ما مجموع القوة المحركة لبطارية السيارة ؟ ١٢ فولت

لماذا ؟

لأن بطارية السيارة تتكون من (٦) مراكم موصولة على التوالي ، القوة المحركة الكهربائية للمركم = ٢ فولت

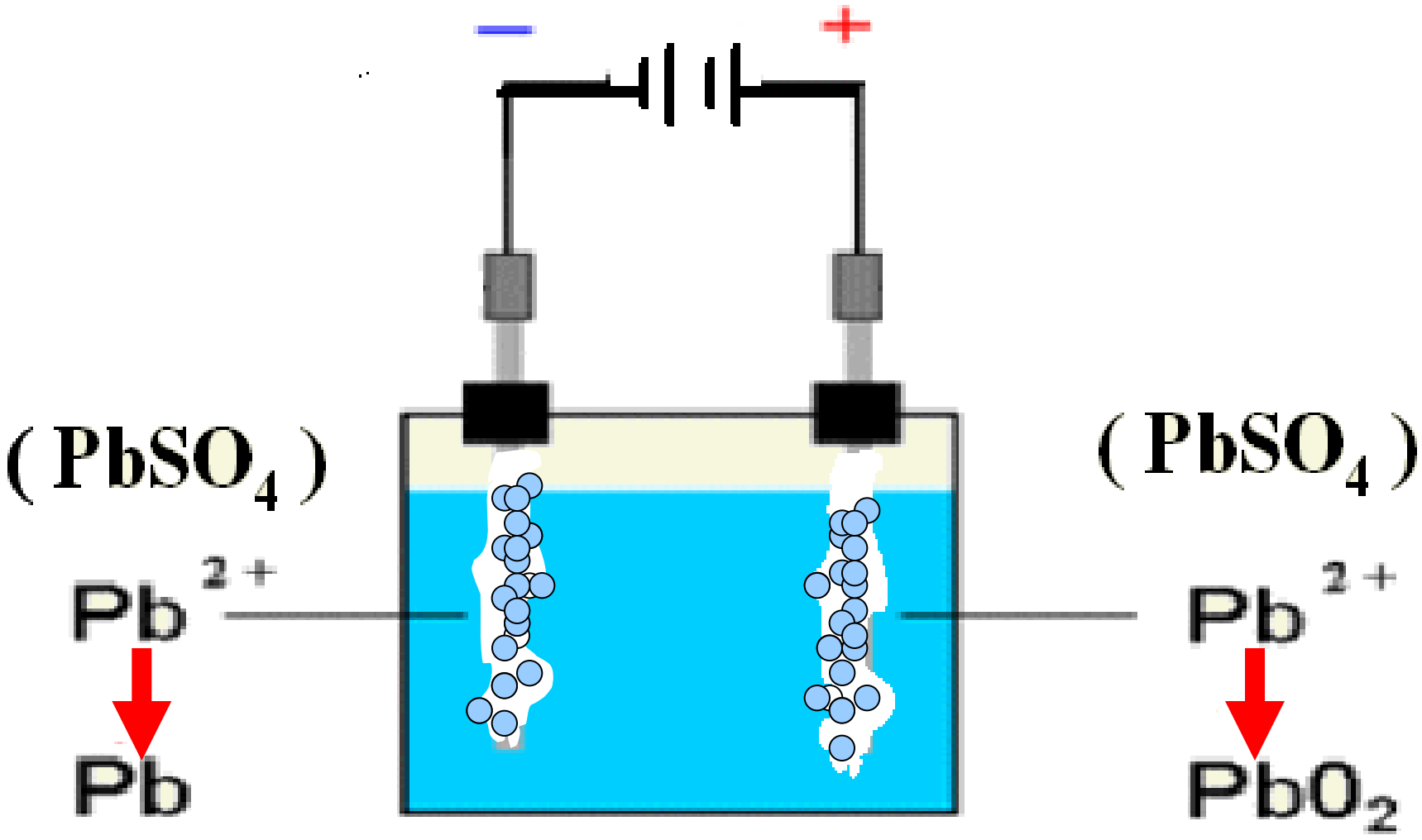
خلال تفريغ المركم :

١ـ تتغطى الألواح بطبقة من كبريتات الرصاص (II) بسبب أكسدة الرصاص واختزال ثاني أكسيد الرصاص

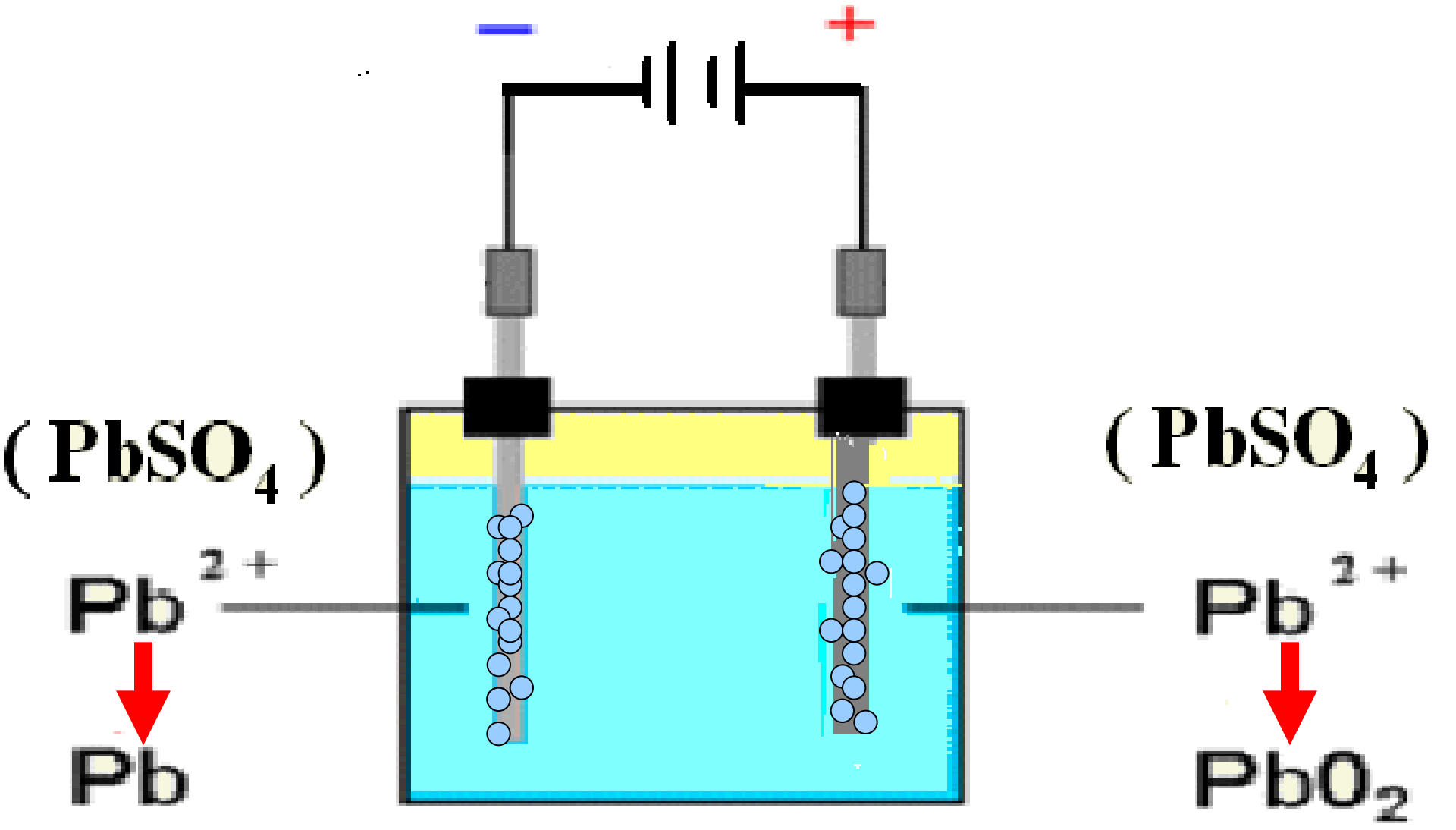
٢ـ يقل تركيز (كثافة) الحمض .

٣ـ تضعف القوة المحركة الكهربائية للمركم

شحن المركم الرصاصي



شحن المركم الرصاصي



يتم شحن المركم (البطارية) بتيار كهربائي من مصدر خارجي .

خلال عملية الشحن :

تنعكس التفاعلات السابقة في عملية التفريغ

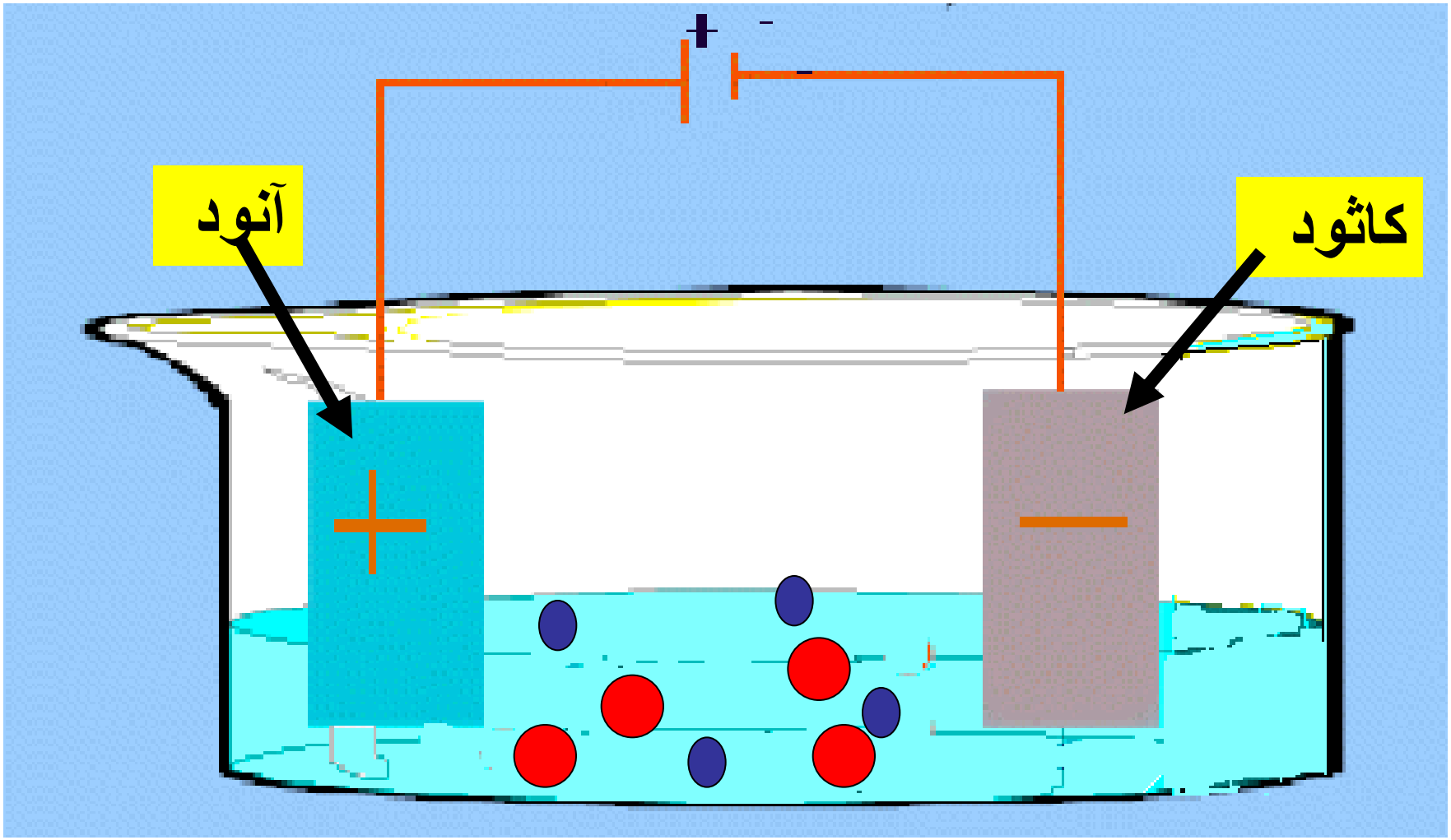
١ـ تتحول كبريتات الرصاص (II) إلى رصاص و ثاني أكسيد الرصاص (أكسيد الرصاص (IV)

٢ـ يزداد تركيز (كثافة) الحمض ليعود إلى ما كان عليه أصلاً .

الخلايا الإلكتروليتية (التحليلية)

آنيون

كاتيون

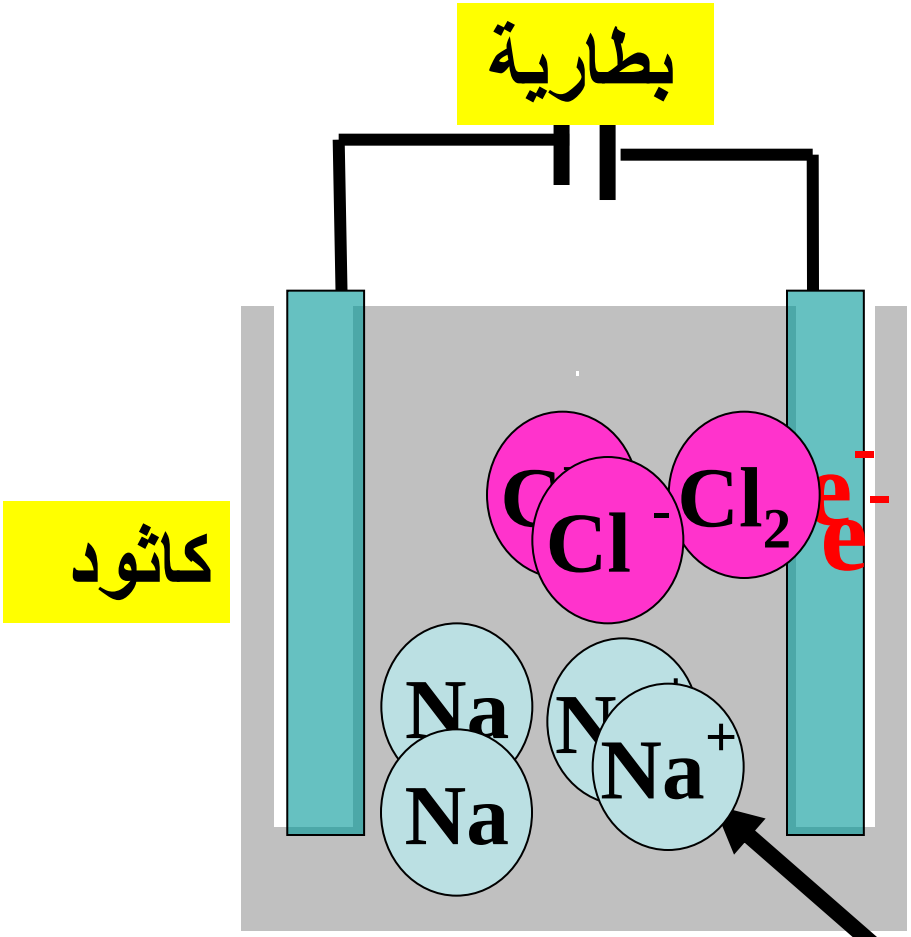


- الخلية الإلكتروليتية (التحليلية) :

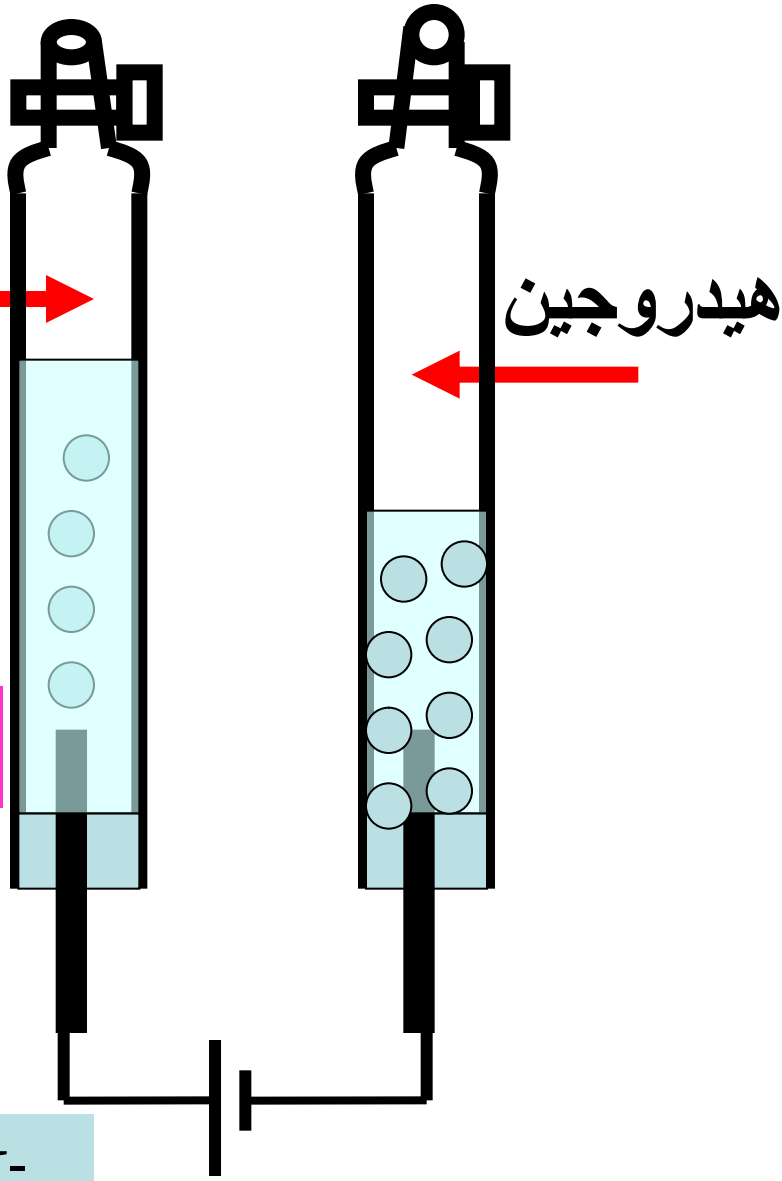
إناء عازل يحتوي على محلول أو مصهور المادة الالكتروليتية ومغمور فيه قطبان موصلان من فلز أو جرافيت).

	الآنود	الكاثود
الخلية الجلفانية	–	+
الخلية التحليلية	+	–

التحليل الكهربائي لمصهور كلوريد الصوديوم



التحليل الكهربائي لمحلول مخفف من كلوريد الصوديوم



عند الآنود

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

عند الكاثود

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

التحليل الكهربائي لمحلول مخفف من كلوريد الصوديوم

عند الآنود يوجد آنيونات الكلوريد وجزيئات الماء

لا يحدث

$$2Cl^- \longrightarrow Cl_2 + 2e^-$$

يحدث

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

جهد التفاعل الأول = (- ١,٣٦)

والثاني = (- ١,٢٣) فولت

التحليل الكهربائي لمحلول مخفف من كلوريد الصوديوم

عند الكاثود

يوجد كاتيونات الصوديوم وجزيئات الماء

لا يحدث

$$2\,Na^+ + 2\,e^- \longrightarrow 2Na$$

يحدث

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

جهد التفاعل الأول = (- ٢,٧) والثاني =
(- ٠,٨٣) فولت

التحليل الكهربائي لمحلول مركز من كلوريد الصوديوم

باستمرار التحليل الكهربائي يقل حجم الماء فيزداد تركيز الأيونات .

عند الآنود يوجد آنيونات الكلوريد وجزيئات الماء

يحدث

$$2Cl^- \longrightarrow Cl_2 + 2e^-$$

لا يحدث

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

علل : ١ـ تصاعد الكلور بدلاً من الأكسجين في محلول كلوريد الصوديوم المركز؟

علل : ٢ـ تصاعد الكلور بدلاً من الأكسجين في محلول كلوريد الصوديوم المخفف باستمرار عملية التحليل ؟.

ج ١ (و ٢) ـ زيادة تركيز أيونات الكلوريد ترفع جهد أكسدتها بحيث يصبح أعلى من جهد أكسدة جزيئات الماء ، فتتأكسد أيونات الكلوريد بدلاً من جزيئات الماء

التحليل الكهربائي لمحلول مركز من كلوريد الصوديوم

عند الكاثود

يوجد كاتيونات الصوديوم وجزيئات الماء

لا يحدث

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

يحدث

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

العوامل المؤثرة في نواتج التحليل الكهربائي للمحاليل الإلكتروليتية

١ـ جهد الأكسدة والاختزال :ـ

ـ تحدث الاكسدة للانيون (او المادة) الذي جهد أكسدته أعلى .

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

س : رتب تصاعدياً الكاتيونات التالية حسب أولوية اختزالها (نفس التركيز) : Mg^{2+} , Cu^{2+} , Na^{+} , H^{+}

الترتيب : Cu^{2+} ثم H^{+} ثم Mg^{2+} ثم Na^{+}

٢- تركيز الأيونات :-

- يزداد جهد أكسدة الآنيون بزيادة تركيزه في المحلول

والعكس صحيح .

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

٣- نوع مادة القطب :

- فسر: يحدث نقص في كتلة الآنود تدريجياً عند إجراء التحليل الكهربائي لمحلول كبريتات النحاس(II) بين قطبين من النحاس ؟ (علماً بأن جهد أكسدة : آنيون الكبريتات = - ١,٨ ،جزيئات الماء = - ١,٢٣ ، قطب النحاس = - ٠,٣٤ فولت .

- ج : تتنافس ذرات قطب النحاس على عملية الأكسدة ، حيث تتاكسد ذرات النحاس التي جهد أكسدتها اعلى .

أمثلة وتطبيقات على التحليل الكهربائي للمحاليل الإلكتروليتية

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

٢- تنقية الفلزات .

٣- الطلاء بالكهرباء .

١- 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 = - ١,٨ ، جزيئات الماء = - ١,٢٣فولت

وجهد اختزال : كاتيونات النحاس = + ٠,٣٤، الماء = - ٠,٨٣ف

•ج : يترسب النحاس عند الكاثود ويتصاعد الأكسجين عند الآنود .

محلول كبريتات النحاس(II)
باستخدام قطبي بلاتين أو كربون

الآنود

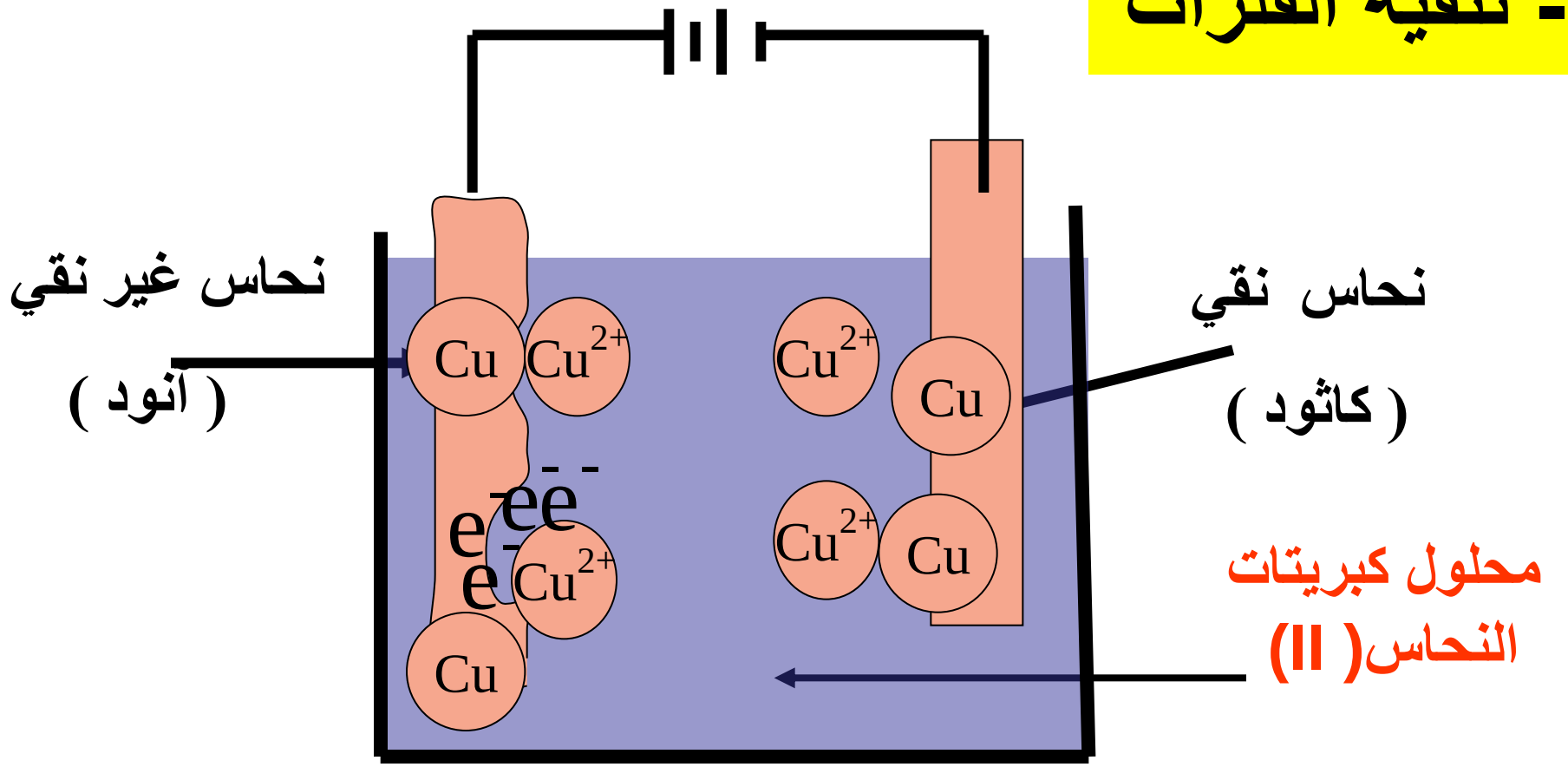
$$2H_2O \longrightarrow O_2 + 4H^+ + 4e^-$$

الكاثود

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

تقل pH بسبب زيادة تركيز H^+

٢- تنقية الفلزات

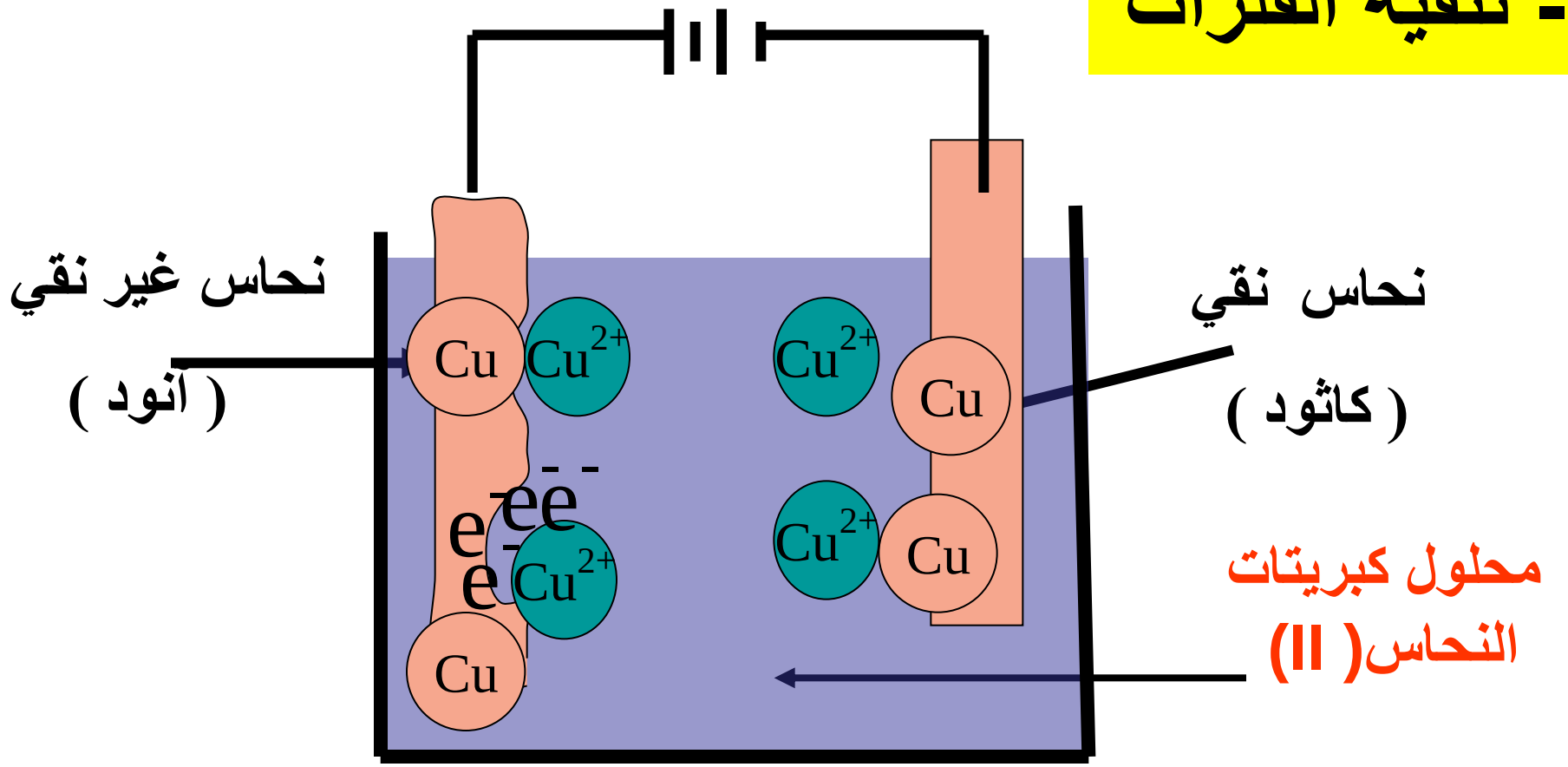


$$Cu \longrightarrow Cu^{2+} + 2e^{-}$$ الآنود

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

تقل كتلة الآنود بينما تزداد كتلة الكاثود

٢- تنقية الفلزات

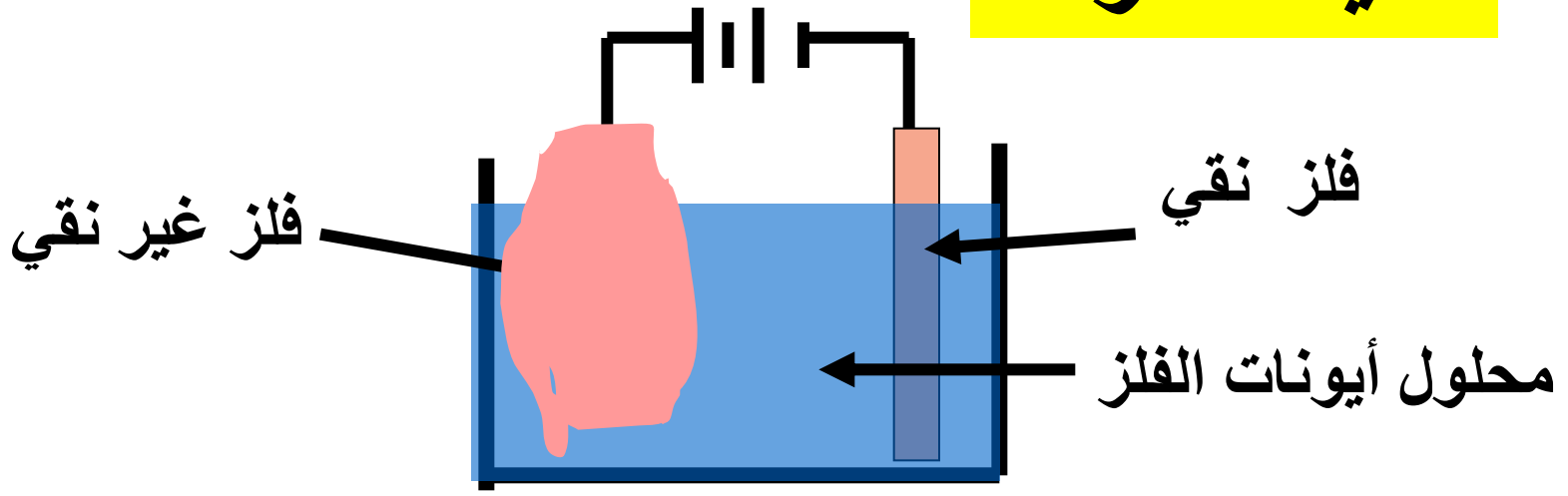


$Cu \longrightarrow Cu^{2+} + 2e^-$ الآنود

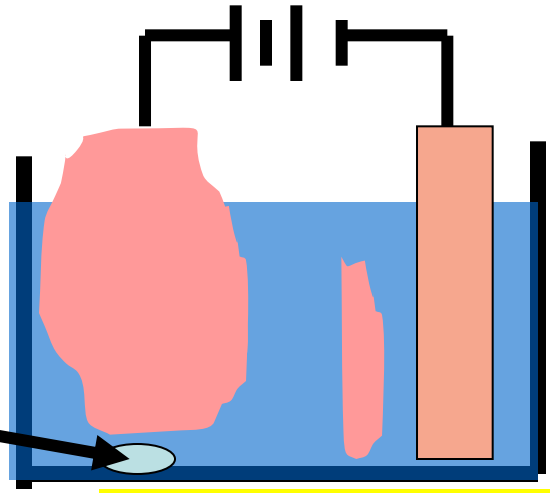
$Cu^{2+} + 2e^- \longrightarrow Cu$ الكاثود

تقل كتلة الآنود بينما تزداد كتلة الكاثود

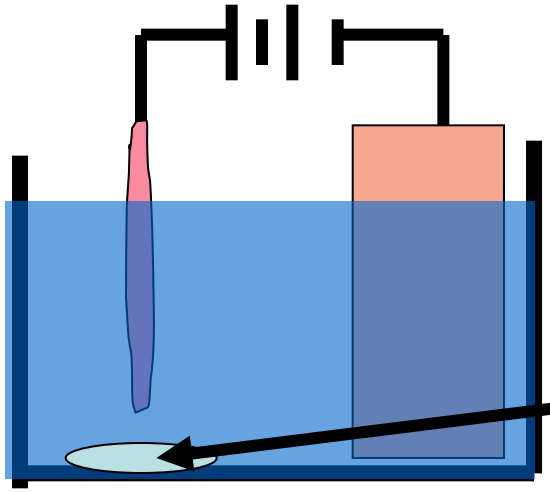
تنقية الفلزات



الخطوة (١)



الخطوة (٢)

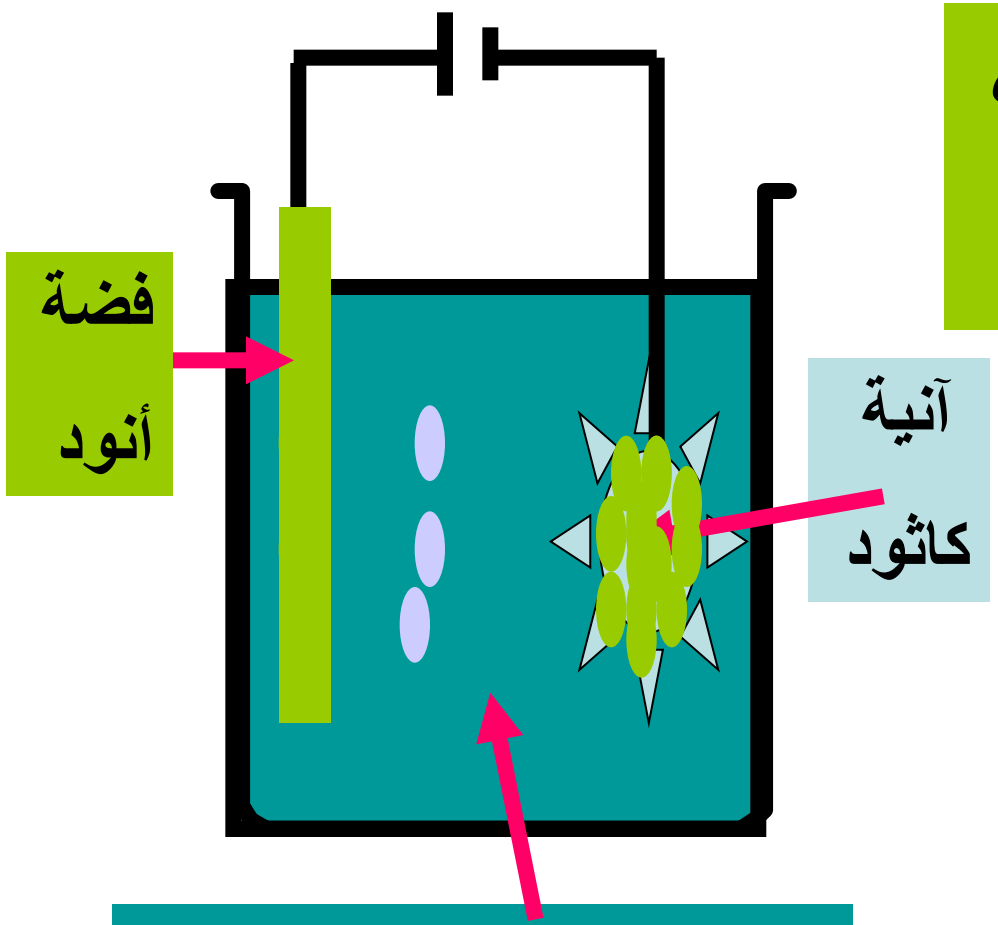


الخطوة (٣)

خطوات الطلاء بالكهرباء (بالفضة)

١ـ تنظف الآنية جيداً

٢ـ تغمر في محلول إلكتروليتي يحوي كاتيونات الفضة أو سيانيد الفضة البوتاسيومي .



٣ـ تجعل الآنية كاثوداً ، والأنود قطباً من الفضة (أو اسطوانة من الفضة تحيط بالآنية)

٤ـ يمرر تيار كهربائي مناسب ولفترة زمنية كافية

التحليل الكهربائي

المادة	معادلة التفاعل عند	ملاحظات
مصهور كلوريد الصوديوم	الآنود: $2Cl^- \longrightarrow 2Cl + 2e^- \longrightarrow Cl_2$ الكاثود: $2\,Na^+ + 2\,e^- \longrightarrow 2Na$	يحتوي المصهور على أيونات المادة فقط
مصهور بروميد الرصاص (II)	الآنود: $2Br^- \longrightarrow Br_2 + 2e^-$ الكاثود: $Pb^{2+} + 2e^- \longrightarrow Pb$	

التحليل الكهربائي

المادة	معادلة التفاعل عند	ملاحظات
محلول كلوريد الصوديوم المخفف	الآنود: $2H_2O \longrightarrow O_2 + 4H^+ + 4e^-$ الكاثود: $4H_2O + 4e^- \longrightarrow 2H_2 + 4OH^-$	يحتوي المحلول على الأيونات Na^+ ، Cl^- وجزيئات الماء
محلول كلوريد الصوديوم المركز (الأقطاب كربون أو بلاتين)	الآنود: $2Cl^- \longrightarrow Cl_2 + 2e^-$ الكاثود: $4H_2O + 4e^- \longrightarrow 2H_2 + 4OH^-$	تزداد pH بسبب زيادة تركيز OH^-
محلول كلوريد الصوديوم المشبع (آنود جرافيت كاثود : زئبق)	الآنود: $2Cl^- \longrightarrow Cl_2 + 2e^-$ الكاثود: $2Na^+ + 2e^- \longrightarrow 2Na$ ، $Na + Hg \longrightarrow Na/Hg$	

التحليل الكهربائي

المادة	معادلة التفاعل عند	ملاحظات
محلول كبريتات النحاس(II) باستخدام قطبي بلاتين أو كربون	الآنود $2H_2O \longrightarrow O_2 + 4H^+ + 4e^-$ الكاثود $Cu^{2+} + 2e^- \longrightarrow Cu$	تقل pH بسبب زيادة تركيز H^+
محلول كبريتات النحاس(II) باستخدام قطبي نحاس	الآنود $Cu \longrightarrow Cu^{2+} + 2e^-$ الكاثود $Cu^{2+} + 2e^- \longrightarrow Cu$	تقل كتلة الآنود بينما تزداد كتلة الكاثود

نواتج التحليل الكهربائي

المادة	عند الآنود	عند الكاثود	ملاحظات
مصهور بروميد الرصاص(II)	بروم	رصاص	
مصهور كلوريد الصوديوم	غاز الكلور	صوديوم	
محلول كلوريد صوديوم مخفف	غاز الأكسجين	هيدروجين	
محلول كلوريد صوديوم مركز والأقطاب من بلاتين أو كربون	كلور	هيدروجين	تزداد قيمة pH
محلول كلوريد الصوديوم المشبع والكاثود من الزئبق	كلور	صوديوم	
محلول كبريتات النحاس(II) باستخدام قطبي بلاتين أو كربون	أكسجين	نحاس	تقل قيمة pH
محلول كبريتات النحاس (II) باستخدام قطبي نحاس	يتاكسد النحاس (يتآكل)	نحاس	

أهم الفروق بين الخلية الجلفانية وخلية التحليل الكهربائي

م	الخلية الجلفانية	خلية التحليل الكهربي
١	تزودنا بالتيار الكهربي الذي يستخدم في تشغيل الأجهزة والأدوات.	تحتاج الى **مصدر خارجي للتيار الكهربي** وبدون هذا المصدر لن تحدث تفاعلاتها.
٢	تفاعلات الأكسدة والاختزال فيها **تلقائية**	تفاعلات الأكسدة والاختزال فيها **غير تلقائية** ولكي تحدث تحتاج الى مصدر خارجي للتيار
٣	**قيمة جهدها بالموجب**	**قيمة جهدها بالسالب**
٤	تحتاج غالباً إلى **قنطرة ملحية**	لا تحتاج غالباً إلى قنطرة ملحية حيث يغمر القطبان في نفس المحلول.
٥	إشارة جهد المصعد فيها **بالسالب** بينما إشارة جهد المهبط فيها **بالموجب**	إشارة جهد المصعد فيها **بالموجب** بينما إشارة جهد المهبط فيها **بالسالب**
٦	تنشأ إشارة الجهد للقطب من خلال نشاطية القطب فإذا وصل قطبان فإن **القطب النشط سيكون مصعداً** وتكون شحنته بالسالب، بينما **القطب الأقل نشاطاً** يمثل المهبط وتكون شحنته بالموجب.	**في خلية التحليل الكهربائي** وعند استخدام قطبين متشابهين كقطبي البلاتين فإن شحنة القطب **يحددها طرف البطارية الموصلة به.** فإذا وصل أحد قطبي البلاتين بالطرف السالب من البطارية **صارت شحنته سالبة وصار مهبطاً** والطرف الآخر تكون شحنته موجبة لاتصاله بالطرف **الموجب من البطارية ويكون مصعداً.**
٧	تتدفق الإلكترونات تلقائياً من قطب المصعد **السالب الشحنة** إلى قطب **المهبط الموجب الشحنة**	**تتدفق الالكترونات من قطب المصعد (الموجب الشحنة) الى قطب المهبط (السالب الشحنة) بواسطة بطارية خارجية تعمل كمضخة تسحب الإلكترونات.**
٨	• تتم الأكسدة **للمصعد** • ويتم الاختزال على سطح **المهبط** للأيونات الموجبة التي توجد بالمحلول	• تتم الأكسدة **للمصعد إن كان نشطاً، أو تتم على سطحه للأصناف الموجودة بالمحلول إن كان خاملاً** • ويتم الاختزال على سطح **المهبط** للأيونات الموجبة في المحلول أو لجزيئات الماء أيهما كان اختزاله أسهل فإنه يتغلب في الاختزال.
٩	**فائدتها** : تزودنا الخلية الجلفانية بالكهرباء اللازمة لتشغيل الأجهزة والأدوات	**فائدتها** : يمكن من خلال خلية التحليل الكهربي الحصول على العناصر النقية من مصهورها أو محاليلها (ومن هذه العناصر الصوديوم، الكلور، الهيدروجين..).

تقسيم المواد من حيث توصيلها

نوع المادة	التعريف
الموصلات	وهي تلك المواد التي **تسمح بمرور التيار الكهربائي** دون أن تتحلل به وهي العناصر مثل الكربون والمعادن.
المواد العازلة	وهي تلك المواد التي **لا تسمح بمرور التيار الكهربائي**، وهي مركبات تحتوي على روابط تساهمية مثل المركبات العضوية كالسيليكات.
أشباه الموصلات	وهي تلك المواد **المتوسطة** بين الموصلات والمواد العازلة.
الإلكتروليتات	وهي مواد : • **توصل التيار الكهربائي ولكنها تتحلل به** • كما أنها تتأين عند ذوبانها في الماء.

وظيفة القنطرة الملحية

١)	توصيل الدائرة الكهربائية للسماح بانتقال الإلكترونات. وبدون القنطرة الملحية لن تتم أي تفاعلات أكسدة أو اختزال.
٢)	تعويض **نقص الأيونات في المحاليل**، وذلك بأن يسمح المحلول فيها بانتقال الأيونات التي بها بين الإناءين من أجل المحافظة على تعادل المحاليل كهربائياً (أي يتساوى في المحلول عدد الشحنات الموجبة وعدد الشحنات السالبة وتكون المحصلة صفراً – أي متعادلة كهربائياً).
٣)	منع التماس (الاتصال) المباشر بين المواد المتفاعلة والمواد الناتجة.