جامعة تكريت
كلية التربية للبنات
قسم الكيمياء

كيمياء الفيزياوية

المرحلة الثالثة

محاضرة

الخلية الكهروكيميائية

م .د.اسيا اكبر توفيق
asya.akbar@tu.edu.iq

الخلايا الكهروكيميائية

تنقسم الخلية الكهروكيميائية إلى خلايا التحليل الكهربائي (الخلايا الالكتروليتية) ومن الخلايا الكلفانية والتي تتكون من قطبين مغمورين في محلول اليكتروليتي، أي تتكون من نصفي خلية أحدهما يسمى الكاثود أو المهبط والذي تحدث عنده عملية الاختزال أما الثاني يسمى بالأنود المصعد الذي تحدث عنده عملية الأكسدة، أن الخلية الكلفانية تعتبر مصدراً للكهرباء، بينما خلية التحليل الالكتيروليتي أو الكهربائي يزود فيها التيار من مصدر خارجي ويتغذى الكاثود بالإلكترونات التي تسحب من الأنود.

تعتمد هذه الخلايا على تفاعلات الأكسدة والاختزال:

الأكسدة oxidation loss of electron's

هي العملية التي يحدث فيها فقدان الكترونات أو هو التفاعل الذي يجعل حالة تأكسد الأيون أو الذرة أو الجزيئة أكثر موجبية.

$$A \rightleftharpoons A^{+n} + ne^{-}$$

$$Zn \rightleftharpoons zn^{+2} + 2e$$

$$+2 - 2e = 0$$

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

$$+2 \qquad +3 - 1e = +2$$

الاختزال Reduction gain of electrons

هي العملية التي يحدث فيها اكتساب الكترون أو هو التفاعل الذي تصبح فيه الحالة التأكسدية لأيون أو ذرة أو جزيئة أقل موجبية

$$A^{+n+} + ne^{-} \longrightarrow A$$

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

$$+3 - e = +2 \qquad +2$$

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

$$+2 + 2e = \qquad 0$$

ملاحظة: جهد اختزال القطب يساوي جهد اكسده القطب إلا أنهما تختلفان في الإشارة

$Li\ (s) \rightarrow\ Li_{aq}^{+}\ + 1e^{-}$ $E_{oxidation}^{\circ} = +3.045v$ جهد أكسدة

$Li_{aq}^{+} + e^{-} \rightarrow li_{(s)}$ $E_{reduction}^{\circ} = 3.045v$ جهد الاختزال

ملاحظة:

يستطيع إزاحة أي عنصر اسفل Electro chemical seriesأي عنصر في السلسلة الكهروكيميائية منه في السلسلة من محلوله لان الفلز الأكثر سالبية عنده القدرة على تكوين أيونات موجبة في المحلول.

مثال: أيونات النحاس والفضة $E_{cu}^{\circ} = 0.337\text{v}.\ \text{E}_{Ag}^{\circ} = 0.799v$

يستطيع النحاس تكوين ايونات النحاس داخل المحلول وإزاحة أيونات الفضة من المحلول وترسيبها على هيئة فلز صلب $Ag(s)$

سؤال: إذا أعطيت جهدي اختزال لعنصرين فأيهما يمثل الكاثود (المهبط) وأيهما يمثل الأنود (المصعد) عند وجودها في خلية كلفانية؟

ج: العنصر الذي جهد اختزاله أكبر يمثل الكاثود (المهبط) العنصر الذي لديه جهد اختزال اقل يمثل الانود (المصعد).

أي أن

Reduction potential $E_{cathod}^{\circ} > E_{anod}^{\circ}$ oxidation potential

تعريف الجهد: هو القدرة على اكتساب شحنة موجبة

الخلايا الكلفانية Galvanic cells

هي الوسيلة التي يتم بها تحويل الطاقة الكيميائية إلى طاقة كهربائية نتيجة لحدوث تفاعلات كيميائية.

او هو النظام الذي يمكن من خلاله الحصول على تيار كهربائي كنتيجة لبعض التغيرات والتفاعلات الكيميائية.

والخلية الكلفانية تتكون من قطبين (أحدهما سالب والآخر موجب) كل منهما على اتصال بمحلول يحتوي على أيونات القطب.

إن القوة الدافعة الكهربائية Electro motive force (e,m,f) لهذه الخلية

تتناسب طردياً مع شدة التفاعل الكيميائي الذي يتم بها، ويحتوي القطب السالب (المصعد Anode) في الخلية الكلفانية على عدد كبير من الإلكترونات على عدد أكثر من التي يحتويها القطب الموجب (الكاثود Cathode) وبناء على ذلك فإن التيار الكهربائي يسري في الدائرة الخارجية من القطب السالب إلى القطب الموجب. إن العملية التي تحدث عند القطب السالب هي عملية الأكسدة oxidation (فقدان الكترونات) أما العملية التي تحدث عند القطب الموجب فهي عملية الاختزال Redaction أو اكتساب الالكترونات، والمجموع الجبري لكلا التفاعلين الحادثين أن القطب السالب والموجب سوف يعطي التفاعل الكلي تفاعل الخلية والمجموع الجبري لجهد القطبين سوف يعطي القوة الدافعة الكهربائية (جهد الخلية).

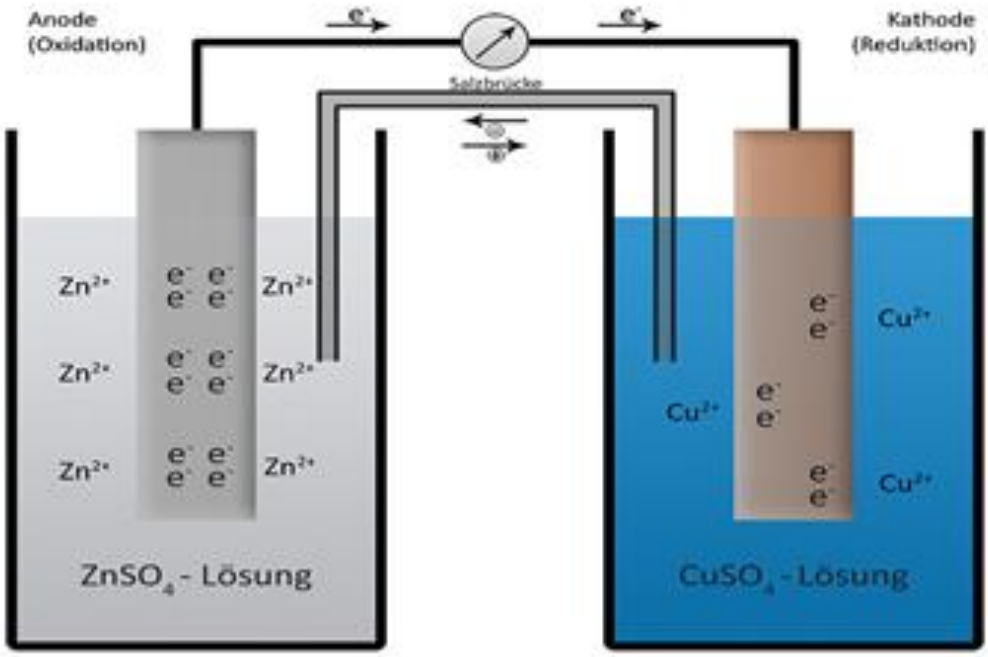
ومن الأمثلة على الخلايا الكلفانية هي خلية دانيال (Daniel cell) لقد سميت باسم العالم دانيل كونه هو أول من صم خليته للاستفادة من التيار الكهربائي الناتج من التفاعل الكيميائي.

تتكون خلية دانيال من قطبين، قطب الخارصين (زنك Zn) مغمور في محلول أيونات كبريتات الخارصين $ZnSO_4$ وقطب النحاس المغمور في كبريتات النحاس $CuSO_4$ ويوصل القطبان خارجياً عن طريق دائرة خارجية تتألف من موصل معدني (سلك كهربائي) متصل بفولت متر (v) أو أي جهاز لقياس شدة التيار وتسري الإلكترونات عبر هذا الموصل ويتصل بين محلولي القطبين بحاجز (غشاء مسامي) أو جسر ملحي يسمح فقط بتبادل الأيونات من المحلولين عند مرور التيار الكهربائي، ولا يسمح بالامتزاج الميكانيكي بينهم، ويمكن وضع المحلولين في وعائين منفصلين (Two beakers) ويسمى كل إناء بنصف الخلية (half cell)، وأحياناً يسمى بقطب الخلية (Cell electrode) ويسمى التفاعل الحاصل في نصف الخلية بتفاعل نصف الخلية Half-cell reaction وعند وصل الانائين بواسطة المحلول الجسري يوضع داخله محلول مشبع من محلول الكتروليتي لمادة أيونية مثل $Kcl.KNo_3$ اللذان لا يحدث لهما أي تغير (تفاعلات) عند توصيل الخلية، وظيفة المحلول الجسري هو:

1- السماح بانتقال الإلكترونات، وبدونها لا يحدث تفاعلات الأكسدة والاختزال.

2- تسمح بانتقال الأيونات من الاناء من اجل المحافظة على التعادل الكهربائي للمحاليل (أي تساوي عدد الشحنات الموجبة وعدد الشحنات السالبة داخل المحلول).

3- منع التماس المباشر بين المواد المتفاعلة والمواد الناتجة.



$$cu^{+2}_{(aq)} + Zn_{(s)} \longrightarrow cu(s) + zn^{+2}\ (aq)$$

ويمكن كتابة الخلية على الشكل التالي

$$(-)Zn\ |Zn\ SO_4|CuSO_4\ |\ Cu\quad (+)$$

وعند وصل الأقطاب بسلك كهربائي يؤدي ذلك إلى تحرك الالكترونات من أحد القطبين إلى الآخر بقوة كهربائية تسمى القوة الدافعة الكهربائي ويرمز لها (ق.د.ك) (e.m.f) وهي تساوي الفرق في الجهد الكهربائي بين القطبين الذين يتم بينهما انتقال الالكترونات

أما ميكانيكية عمل الخلية

عند توصيل قطبي الخلية عن طريق دائرة خارجية (سلك +كلفانومتر) ونلاحظ مرور تيار كهربائي، مع حدوث التغيرات التالية:

1- نقص في وزن الخارصين.

عند قطب الخارصين ينتج الإلكترونات بسبب أكسدة (ذوبان) معدن الخارصين إلى أيوناته (أي تفقد ذرات الخارصين الكتروناتها متحولة إلى أيونات) حسب التفاعل التالي:

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

وبالتالي يزداد تركيز أيونات الخارصين في المحلول (Zn^{+2}) وهذا القطب هو الذي يدفع الالكترونات إلى الدائرة الخارجية لذلك سمي مصعداً (أنوداً Anode) ويوصف بأنه سالب لتوليد الإلكترونات عند الانود Anode فهي مشتقة من مقطع (ana) وتعني فوق و hodes تعني مسار أو طريق أي الطريق إلى الأعلى من المقطعين (ana –hodos) جاءت كلمة anode وترجمتها الطريق نحو الأعلى (أي المصعد) .

وقيمة جهد هذا القطب في السلسلة الكهروكيميائية اكثر سالبية من جهد قطب النحاس.

$$E^{\circ}_{zn} = -0.763v\ .E^{\circ}_{cu} = +0.337v$$

وينشأ لذلك فرق جهد يسمى فرق جهد الخارصين وبهذا تنتقل الإلكترونات المتولدة على هذا القطب عبر السلك الموصل وبالتالي تصل إلى القطب الآخر وهو النحاس. ويسمى هذا القطب مهبط (الطريق نحو الأسفل).cathodeكاثود

تعريف الكاثود: تعني مهبط وهي مشتقة من الكلمة اليونانية Kata وتعني اسفل و hodos وتعني طريق أو المسار من المقطعين (kata– hodos) اشتقت كلمة cathode الطريق نحو الأسفل (المهبط) ويوصف بأنه قطب موجب.

2– زيادة وزن النحاس: عند وصول الإلكترونات إلى هذا القطب ستقوم باختزال أيونات النحاس المتصلة بالقطب الموجودة في محلول كبريتات النحاس حسب التفاعل التالي:

$$Cu^{+2}_{(aq)} + 2e \rightarrow Cu\ (s)$$

وبذلك تتحول الأيونات إلى ذرات النحاس التي تترسب على قطب النحاس مما ينتج عنه نقص في تركيز ايونات النحاس (Cu^{+}) في منطقة المهبط وزيادة في وزن قطب النحاس ويسمى هذا التفاعل بتفاعل قطب النحاس وينشأ فرق جهد يسمى جهد قطب النحاس وباستمرار التفاعلين

$Zn\ (s) \rightarrow Zn^{+2}_{(aq)} + 2e$ oxidation reaction

$Cu^{+2}_{aq} + 2e \rightarrow Cu\ (s)$ reduction reaction

عند المصعد مما يزيد من موجبية المحلول بينما Zn^{+2}تتولد كمية وافرة من أيونات الخارصين تستهلك كمية مكافئة من أيونات النحاس عند المهبط مما يزيد من سالبية المحلول وما يحدث من زيادة في إيجابية أو سالبية المحلول يخالف مبدأ التعادل الكهربائي بين الأيونات أي ان عدد الأيونات الموجبة يجب ان تساوي عدد الأيونات السالبة وعندها يقوم الحاجز المسامي (الجسر الملحي) بالمحافظة على التعادل الكهربائي للمحاليل فتنتقل الكاتيونات cations من الايونات الفائضة من أيونات Zu^{+2} في تلك المنطقة. ستنتقل Cu^{+2}منطقة المصعد إلى منطقة المهبط وبالتالي تعوض النقص في أيونات zn^{+2}) من منطقة المهبط إلى منطقة المصعد لتعادل الشحنات الفائضة anionsالأيونات (في تلك المنطقة (إذا كان حاجز مسامي).

تغادر إلى منطقة المصعد لتعادل المحلول cl^-) فإن أيونات KClأما إذا كان المحلول جسري (تغادر إلى منطقة المهبط الأكثر سالبية لتعادل المحلولk^+(الأكثر إيجابية) وأيونات

التفاعل الكلي في خلية دانيال

$$zn(s) \rightarrow zn_{aq}^{+2} + 2e$$

$$Cu_{(aq)}^{+2} + 2e \longrightarrow Cn_{(s)}$$

$$Zn(s) + Cu_{(aq)}^{+2} \rightarrow zn_{aq}^{+2} + Cu(s) \downarrow$$

ويستمر مرور التيار الكهربائي داخل خلية دانيال ويتوقف بحدوث احد الامرين:

1- ذوبان قطب الخارصين في محلول كبريتات الخارصين.

2- أو ترسيب كل أيونات النحاس من محلول كبريتات النحاس.

س: علل من الأهمية ألا تكون أيونات النحاس على صلة بقطب الخارصين (Zn)

إن حدوث ذلك يحصل بحدوث تفاعل الأكسدة والاختزال على سطح الخارصين وبالتالي لا تتدفق الإلكترونات في الدائرة الخارجية ويفقد الشغل على هيئة حرارة.

تمثيل الخليةCell Representation :

يقصد بتمثيل الخلية أو بتمثيل القطب أي كيفية التعبير عن مكونات الخلية على الورق بشكل مختصر.

قواعد ترميز الخلايا الكهروكيميائية:

1- يوضع خط مائل بين طورين(|) ويدل على اتصالهما كالذي يوجد بين المعدن والمحلول ($Pt|Fe^{+2},Fe^{+3}$) أو على السطح بين محلولين سائلين غير ممتزجين مثل محلول $CuSO_4$ يلامس محلول من $ZnSO_4$

2- نستعمل الفاصلة (,) لتدل على وجود أيونات مختلفة أو جزيئات موجودة في نفس الطور $Pt|Fe^{+2}.Fe^{+3}$.

3- يرمز للجسر الملحي salt bridge بالرمز الفاصلة بين نصفي الخلية أو أجزائها (||) ويوضع عادة في المحلول الجسري محلول خامل مثل KCl

4- نستخدم الأقواس لوصف الحالة الفيزيائية(L,s,g) والتركيز أو الضغط ($aq,1M$)

المنطقة على يسار المحلول الجسري تمثل المصعد أو الانود والتي تحدث فيها عملية الأكسدة أما المنطقة على يمين المحلول الجسري تمثل المهبط أو الكاثود والذي تحدث عنده عملية الاختزال.