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

كيفية كتابة الخلية الكهروكيميائية بصورة دائمية

① الصلب , الايون في // الايون في , الصلب
المحلول المحلول

الاختزال / الكاثود الأكسدة / الأنود

الرمز (//) :- عبارة عن جسر ملحي وهو عبارة عن أداة مختبرية تعمل على ربط أنصاف الخلايا.

* وظيفته: ① يحافظ على متعادل الكهربائي في الخلية أثناء عملها.
② منع التماس المباشر بين المواد المتفاعلة.
③ غلق الدائرة الكهربائية.

④ عندما تحدث عملية الأكسدة عند قطب الأنود $Co \rightarrow Co^{2+} + 2e$
وعملية الاختزال عند قطب الكاثود $Ni^{2+} + 2e \rightarrow Ni$

فأن تفاعل الخلية يكتب بالشكل الآتي :-

$$Co + Ni^{2+} \rightarrow Co^{2+} + Ni$$

$$Co | Co^{2+} // Ni^{2+} | Ni$$

⑤ جهد الخلية الكلي (القياسي) يحسب من العلاقة:

$$E^\circ_{cell} = E^\circ_{cathode} - E^\circ_{anode}$$
(red) (oxi)

مثال (1) / أحسب جهد الخلية الكلي للتفاعل أدناه ، الموضحة في النقطة (2) أذا علمت بأن الجهود القياسية لكل من الكوبلت (-0.277V) والنيكل (-0.250V).

الحل / منه قيم جهود الاختزال نلاحظ أن جهد الاختزال لـ Ni أكبر من جهد الاختزال لـ Co

$$E^\circ_{Ni} > E^\circ_{Co}$$

Cathode (red) Anode (oxi)

$$E^\circ_{cell} = E^\circ_{cathode} - E^\circ_{anode}$$

$$= -0.250 - (-0.277)$$

$$= -0.250 + 0.277$$

$$\therefore E^\circ_{cell} = 0.027\,V$$

مثال (2) : لديك جهود الاختزال القياسية الآتية :

$E^{\circ}_{Zn} = -0.7628\,V$ ، $E^{\circ}_{Cd} = -0.4029\,V$

وضح مايأتي :

١- أي القطبين هو الأنود وأيهما الكاثود ؟

٢- أكتب تفاعل الأكسدة ، الاختزال ، التفاعل الكلي للخلية .

٣- أحسب الجهد القياسي للخلية (E°_{cell}) .

الحل :-

① بمقارنة قيمة جهد الاختزال للقطبين نلاحظ أن جهد اختزال الكادميوم (Cd) أكبر من جهد اختزال الخارصين (Zn) .

$$E^{\circ}_{Cd}\,(-0.4029\,V) > E^{\circ}_{Zn}\,(-0.7628\,V)$$

Cathode (reduction) Anode (Oxidation)

لذلك يكون الكادميوم هو قطب الكاثود (+) وتحدث عنده عملية (الاختزال) ، بينما يكون الخارصين هو قطب الأنود (−) وتحدث عنده عملية (الأكسدة) .

②

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

$Cd^{2+}_{(aq)} + 2e^- \longrightarrow Cd_{(s)}$ تفاعل اختزال (كاثود)

وتكون تفاعل الخلية كالآتي :-

$$Zn_{(s)} + Cd^{2+}_{(aq)} \longrightarrow Zn^{2+}_{(aq)} + Cd_{(s)}$$

$$Zn / Zn^{2+} // Cd^{2+} / Cd$$

③

$$E^{\circ}_{cell} = E^{\circ}_{(red)/cathode} - E^{\circ}_{(oxi)/anode}$$

$$= E^{\circ}_{(Cd)} - E^{\circ}_{(Zn)}$$

$$= -0.4029 - (-0.7628)$$

$$= -0.4029 + 0.7628$$

$$\therefore E^{\circ}_{cell} = 0.3599\,V$$

* تحديد حالة التأكسد

هناك قواعد يجب أن تعادها لمعرفة حالة الأكسدة والاختزال ولمعرفة عدد الإلكترونات المنتقلة.

① عدد التأكسد (حالة التأكسد) لأي أيون هو مقدار الشحنة.

② مجموع حالات التأكسد لأي ذرة في جزيئ أو أيون يجب أن يكون مساوياً لمجموع الشحنة على ذلك الأيون أو الجزيئ.

③ الأكسجين يأخذ حالة تأكسد (-2) دائماً فقط إذا ارتبط بالفلورين يأخذ (+2, 0, -1) ويهيئ بيروكسيد.

④ الهيدروجين يأخذ (+1) فقط في حالة الهيدروجين كغاز وفي حالة الهيدريد (0, -1).

مثلاً :- MnO_4^-

نلاحظ الحالة التأكسدية للأيون = -1

هذا يعني بأن الاكسجين = $-2 \times 4 = -8$

∴ الاشارة موجودة (-1) هم الايون والاكسجين (-8)

∴ $Mn = +7$ حسب المعادلة

$$MnO_4^- \rightleftharpoons Mn^{2+}$$

هذا يعني أن Mn يتحول من +7 ← +2

وبالتالي فأن عدد الإلكترونات المنتقلة = (5e)

بقاعي الحالة MnO_2

$$MnO_4^- \longrightarrow MnO_2$$

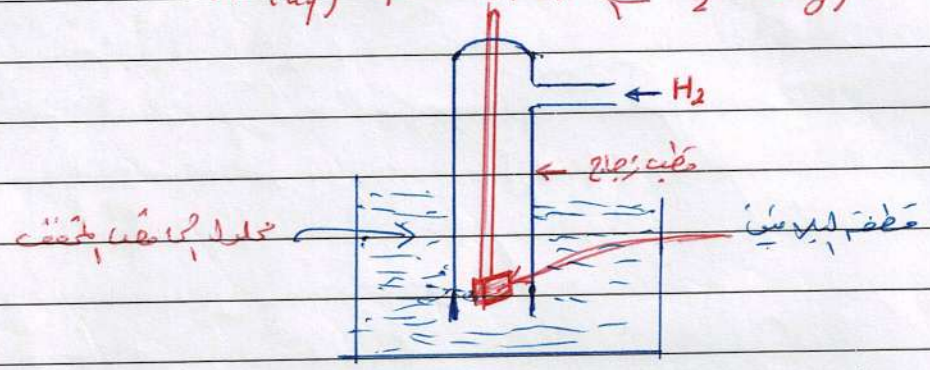
$Mn = +7$ $\quad$ $Mn = +4$

∴ عدد الإلكترونات المنتقلة = $7 - 4 = (3e)$

* القطب المرجع الأولي

يستخدم قطب الهيدروجين كقطب مرجعي أولي (قياسي) حيث يمرر غاز الهيدروجين بالنقي خلال محلول الحامض ويغمر القطب البلاتيني المغطى بالبلاتين الأسود في المحلول عندما يتكون الهيدروجين بالشكل الغازي حيث يعمل هذا القطب كامل رشفة ويعمل على أفراج الغاز الى الخارج بواسطة الفتحة الموجودة في نهاية الانبوب حيث يحدث التفاعل الآتي عند سطح القطب.

$$H^+_{(aq)} + e^- (Pt) \rightleftharpoons \frac{1}{2} H_2(g)$$



حيث يعطى قطب الهيدروجين ($E^\circ = 0$) عندما يغمر قطب البلاتين في محلول HCl بتركيز مثالي ($a = 1$) ويمرر غاز الهيدروجين تحت ضغط مقداره عند ضغط (1 جو). ويمكن تمثيل شكل القطب

$$Pt / H_2 (1\ atm)\ H^+ (a=1)$$

يشار الى جميع الجهود الاخرى المعين عنها بهذا المبدأ الأساسي كجهود بمقياس الهيدروجين، في قطب الهيدروجين يتسمم البلاتين بواسطة الشوائب الممتزة من المحلول وهذا يسبب صعوبة في استخدامه كونه يعتبر مقياس لعكسية التفاعل.

سبب عدم أستخدام قطب الهيدروجين

① يسبب بعض إصابة فيها وجود شوائب قد تصيب القطب في محلول أدنى الغاز نفسه.
② لا يصل القطب إلى حالة التوازن بسرعة وانما ببطء.
③ لا يمكن الحصول على قوة دافعة ثابتة لفترة طويلة.
④ ضرورة أستخدام غاز الهيدروجين من ناحية بلوغ الضغط، ومن ناحية أخرى أنفجاره مع مزيج الهواء.

لذا يستخدم قطب ثانوي يسمى بـ (قطب الكالوميل).

* قطب الكالوميل

أحد الأقطاب التي تمتلك أيون الكلور يستخدم قطب الكالوميل كقطب مرجع. حيث يكون في هذا القطب الزئبق في حالة تلامس مع (محلول كلوريد البوتاسيوم (0.1N) + محلول مشبع بملح Hg_2Cl_2 (1N)) المشبع بكلوريد الزئبقوز، حيث يتألف قطب الكالوميل من وعاء زجاجي محدد يكبة من الزئبق عند قعر تغطى طبقة الزئبق بعجينة كلوريد الزئبق وتملأ بمحلول مشبع من كلوريد البوتاسيوم ثم يلحم سلك من البلاتين في أنبوب زجاجي ويزود بمعصر أنبوبي للربط.

تفاعل نصف الخلية هو: $Hg_2Cl_2 + 2e \rightleftharpoons 2Hg + 2Cl^-$

يعطى جهد قطب الكالوميل عند 25°م

$$E = 0.2676 - 0.059 \log [Cl^-]$$

في حالة استخدام محلول مشبع مع قطب الكالوميل يثبت جهده بتركيز أيون الكلوريد المحيطة.

هناك قطب آخر يستخدم كقطب مرجع هو كلوريد الفضة / قطب الفضة. وهذا يتألف سلك من الفضة مطلي بكلوريد الفضة ومغمور بمحلول كلوريد البوتاسيوم المشبع بكلوريد الفضة والذي يعطى جهده عند 25°م.

$$E = 0.222 - 0.059 \log [Cl^-]$$

* قطب الزجاج

يتألف من وعاء صغير لمحلول HCl المخفف حيث يكون القطب المغطى بـ AgCl مغمور في محلول HCl والجزء السفلي يكون مغمورا بحكم رقيق جدا ويكون غشاء زجاجيا وعند استخدام هذا القطب مع قطب مرجع لابد من استخدام دوائر البوتنشيومتر الالكتروني لقياس القوة الدافعة الكهربائية لان سبب ذلك يعزى الى المقاومة العالية للغشاء الزجاجي.

قطب داخلي

$Ag, AgCl_{(s)} | Cl^-(aM), H^+(SM) \vdots\vdots H^+(XM) || Cl^-(aM) AgCl_{(s)}, Ag$

قطب الزجاج — زجاج — قطب مرجع خارجي