

1/1
①

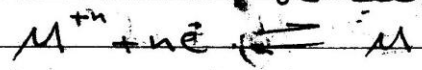
الكيمياء الكهربائية

الاقطاب والخلال الكهروكيميائية

الاقطاب المستقرة في الكيمياء الكهربائية
Electrodes

اوتدعى اقطاب الخلال وايضا قطب حثوي قطب فلز مغمور في محلول يحتوي على ايونات. وعملية انتاج منها من الاقطاب عليها

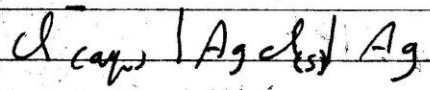
ان قطب فلز (M) ايون فلز (M^{+n})
وهذا الاقطاب عليها قطب الفضة Ag مغمور في محلول نترات الفضة وهدروكسيد الفضة (Ag^+ او $AgOH$) في محلول ييسر الخلال العكسي ا
وكذلك قطب الفاس (Fe) في محلول كبريتات الفاس Fe^{+2} او
قطب الرصاص في محلول ايونات (Pb^{+2} | Pb)
ويكون التوازن عادة بين الايونات M^{+n} في المحلول وذرات المعدن والايونات في القطب فيكتب كالاتي



وليس بالضرورة الكيمياء تفضل فلز موصل مثل البلاتين او الذهب الذي لا يتفاعل مع المحلول ولا مع ايونات في المحلول ولكن يثبت اتصال مع القطب وايونات في المحلول ومعادلة جهد القطب (معادلة نيرنست)

$$E = E^{\circ} + \frac{RT}{nF} \ln a_{M^{+n}}$$

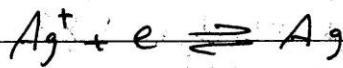
2. قطب مصل (M) مغلف بطبقة من فلز شحم الزنك ومغمور في محلول يحتوي على الايونات المراد للعلم. مثل قطب الفضة المغلف بطبقة من كلوريد الفضة الذي يكون في تماس مع ايونات الكلوريد (Cl^-) الحرة ويكتب القطب كقطب ايسر في تسمية



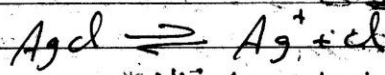
2

وكذلك قطب الكالسيوم
 $Cl^- (aq) | H_2, Cl_2 (s) | Hg$
ويمكن ان يكتب، لتقابل هذا يفتوحين

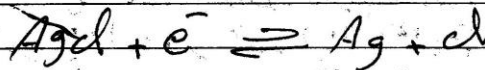
1) بينما معدن لقطب وايونات هيدروجين في المحلول
الذويان، فعلاً لقطب النفضة:



2) لبي الايونات بالية في المحلول ونفس الايونات في المحلول
الشمع الذويان



وهذا يكتب التناوب الكلي للقطب عند الاتزان:



وكذلك يكون التفاضل للقطب الكلي عند الاتزان لقطب الكالسيوم
كالاتي



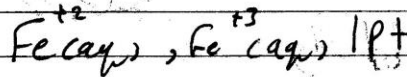
معادلة الجهد

$$E = E^{\circ}_{AgCl, Ag} - \frac{RT}{nF} \ln a_{Cl^-}$$

وهنا فرق الجهد الكهربي لهذا النوع من الاقطاب يعتمد على
فعالية a الايونات التي في المحلول (X) مثلاً للايونات Cl^-

3- اقطاب التأكسد والاختزال Redox electrodes

عند تغير في المحلول قطب معدني يعمل كحساس لتركيز الايونات
مثلاً "يغير ذلك من البلاطين في محلول يحتوي على Fe^{+2} , Fe^{+3}
ويكتب كذا قطب الاكسدة والاختزال بالشكل:



وتقابل القطب عند الاتزان

③



معادلة الجهد

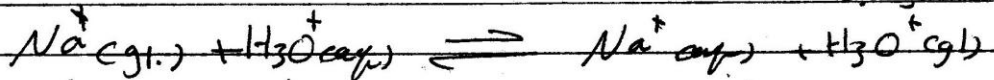
$$E = E^{\circ} - \frac{RT}{nF} \ln \left\{ \frac{a_{Ox}}{a_{red}} \right\}$$

a_{Ox} : فعالية الأيونات المؤكسدة Fe^{+2}
 a_{red} : فعالية الأيونات المختزلة Fe^{+3}

4 - قطب الزجاج Glass electrode

يتم عمل القطب لقياس ال pH للمحاليل وهو يحتوي على
 صنتغ زجاجي رقيق يحتوي في داخله على قطب (فضة - كلوريد الفضة)
 (Ag - AgCl) مخمر في محلول مائي من HCl ، ولا يمس
 الغشاء الزجاجي ببنفاذ أيونات الهيدروجين من المحلول
 إلا القطب ولكن الفرق بين تركيز H^+ في المحلول الخارجي والمحلول الداخلي
 يولد فرق جهد عبر الغشاء الزجاجي وهو يتناسب مع الفرق في قيمته الـ
 (pH)

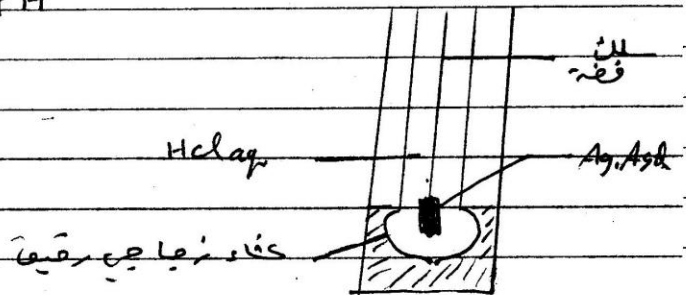
أما عمل الغشاء الزجاجي الذي يحتوي على تركيبة كالتالي
 الاستجابات بين ذرات الأكسجين والأيونات هيدروجينية
 من Na^+ وهي التي لها القابلية عند الانتقال خلال الزجاج كما في التوازن
 التالي :



الغشاء الزجاجي : الحالة المائية
 المحلول الخارجي : الحالة المائية
 الغشاء الزجاجي

معادلة الجهد :

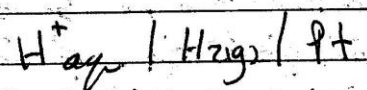
$$E_{cell} = E^{\circ} - \frac{2.303RT}{nF} pH$$



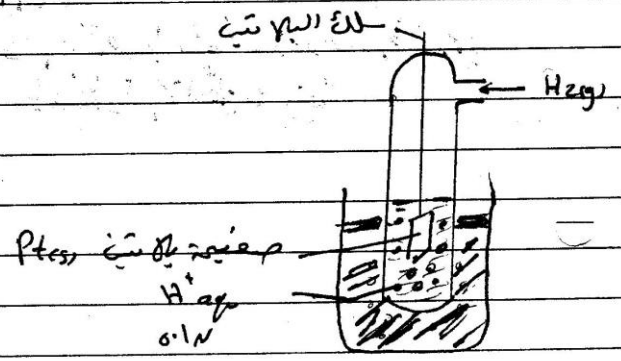
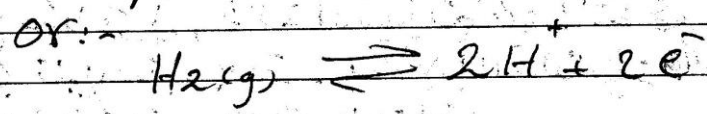
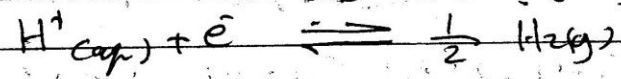
(4)

5 قطب الهيدروجين القياسي (SHE) Standard Hydrogen electrode

يتم هذا القطب لإعداد جهد قطب آخر من كون قطب الهيدروجين هو قطب اليسار، ويتكون القطب من قطعة من البلاتين لكونه بمساحة كبيرة، ومغطاة بغاز الهيدروجين (تحت ضغط 1 جو) ومغمورة في محلول أيونات هيدروجين من النوع من الأقطاب بالاقطاب القياسية.



تتميز البلاتين بمساحة كبيرة أو جامع الإلكترونات (معدل التفاعل) وهو لا يبدل في تفاعل القطب.



يربط قطب الهيدروجين مع أي قطب آخر لإعداد جهد صفائح المادة.

$$E_{cell} = E_R - E_L$$

E_R, E_L جهود اقطاب القياسية لتلك القطب - اليسار، واليسار.

وهو قطب الهيدروجين (اليسار) يكون مساوي للجهد (للايون)

$$E_{SHE} = Zero$$

(5)

الخلايا الكهروكيميائية Electrochemical Cell

تحتوي هذه الخلايا على نظامين يتكون كل منهما من قطب - محلول أيوني
وسيت كل من هذين النظامين بنصف الخلية (half cell) اللذان
يتميزان بسوية بواسطة حاجز مانع أو غير مانع
للمنفذ الذي يحدث فيه الاختزال سيفي الأيونات والرفف الذي يحدث
فيه الأوكسدة الأيونات

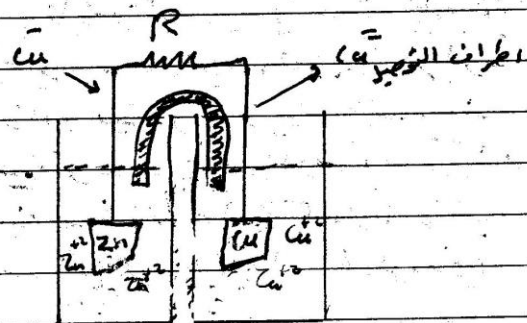
يوجد كل قطب بالخلية بواسطة ذلك من اللامس ويوصل إلى جهاز قياس
الجهد (جهد) فرق الجهد بين طرفي القطبين والذي يحدد مجموع
الجهد المكتولته في كل سطح المشترك لكل قطب - محلول أيوني مختلفاً
التيها جهد التقاء المحلولين (الأيونين)

الخلايا التي تتم فيها تحويل الطاقة الكيميائية إلى طاقة كهربائية
دعى الخلايا التي تتبع التيار) تسمى الخلايا الكلفانية Galvanic Cell
أو الخلايا القبولانية Voltaic Cells
في حين تعرف الخلايا التي تأخذ الطاقة الكهربائية من مصدر خارجي
لا تنتجها في صفتها تفاعل كيميائي بالخلية الكهروكيميائية
(Electrolytic cells)

الخلايا الكلفانية

(6)

خلايا الكلفانية Galvanic Cells خلية دانيال



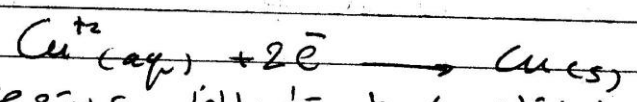
وتسمى الخلايا الكلفانية (Vol) هذه الفلزات تتصلب ويوجد حافز في ابيك (مسالك) (او صر على يفضل بين نصف الخلية. اعد النصفين بحيث يكون كل نصف من النحاسين (Zn) مغمور في محلول $ZnSO_4$ والنصف الاخر يحتوي على قضيب (نصفية) من النحاس (Cu) مغمور في محلول $CuSO_4$. ان القطبين Zn و Cu قد ربطا بمسلك نحاسي Cu و Zn وبقا طرف التوصيل. كما هو موضح بالتركيب الآلاه.

طرف التوصيل Cu (المرتبط بال Zn) يكون في جهة او طرفا مما يكون في طرف التوصيل Cu (المرتبط بقطب النحاس) وهكذا فان الالكترونات تسير من خلال المقامعة من Cu الى Zn . وصية ان الالكترونات تستمر في منطقة الكهد الواطي، والمنطقة الجهد العالي (الاعمق) يفتقر الى التوازن بين Zn و Cu وبذلك تسير السح من Zn الى Cu وهذا بدوره سيؤثر في التوازن عند سطح التتوك بين Zn و محلول $ZnSO_4$ وتنسحب يدخول كمية اضافية من Zn^{2+} في القطب الى المحلول

تأثر كما الالكترونات في القطب Cu $\rightarrow Cu^{2+} + 2e^-$ ومن جهة اخرى تنتقل الالكترونات الى قطب النحاس (Cu) من الدارة الخارجية هذه الالاق تتحد مع ايونات (Cu^{2+}) من محلول

(7)

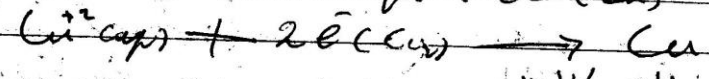
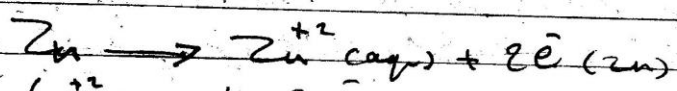
(CuSO₄) ، وستترسب ذرات الفاسفوس في هذا القطب



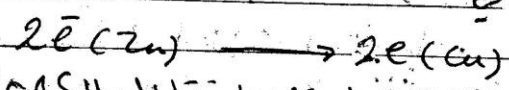
وهذا امر جيد انه في المنطقة المحيطة بقطب الفاسفوس يتكون
 محلول (CuSO₄) ، في ازالة اي ايونات (Cu⁺²) في حين يظهر في
 المنطقة المحيطة بقطب الزنك حيث يوجد محلول CuSO₄ بزيادة
 في ايونات (Zn⁺²) ونتيجة ذلك يكون فرق جهد بين
 منطقتي المحلولين ، كما كورسيت و يودي ذلك الى تيار
 الايونات الموجبة خلال المحلولين من القطب (Zn) الى القطب
 (Cu) وايضا تنتقل الايونات الى القطب (Cu) خلال المحلولين

ايضا قطب الزنك (Zn) يتقل التيار خلال المحلول بواسطة Cu⁺² ، Zn⁺² ، SO₄⁻² ،
 وخلال عمل الخلية فان التفاعلات الكهروكيميائية التي تجري

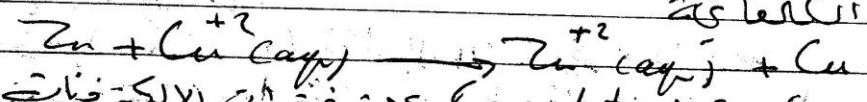
Anode:
Cathode:



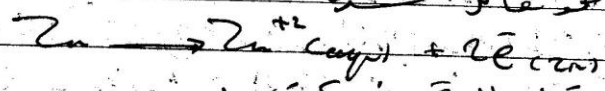
وان تيارات الاكسدة في الخلية



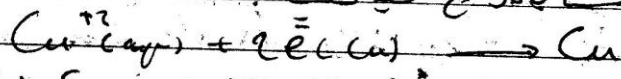
ويجمع هذه المعادلات
 الكلية الكهروكيميائية



حيث ان الاكسدة (Oxidation) هي فقدان الالكترونات
 لذا يكون لتفاعل التآكل عند تفاعل الكسدة



وان الاختزال هو اكتساب الارجح فيكون



وان القطب الذي يحدث عنده الاكسدة بالانحد (وهو يكون
 قطب الزنك) وان قطب الكاثود (الذي يحدث عنده كسدة
 الاختزال) وهو قطب الفاسفوس

(8)

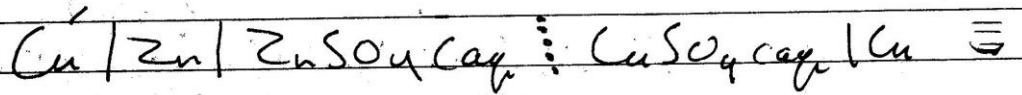
تمثل الخلية الكلفانية :

ويمكن تمثيل الخلية الكلفانية تخطيطياً من خلال وضعها في

1. قطب عمودي مثل (أ) يعرف بحدود الطور بفصل بين
طورين مختلفين

2. قطب عمودي متقطع (منقطع) (ب) يفصل بين سائلين
قابلين للاختزاع أو مبرولين (الـ) (ج)

3. توضع فاصلة (د) بين الأيونات أو الجزيئات المختلفة
التي تكون بنفس الطور



وهذه من أهم سمات الخلية الكلفانية وهي أن الأقطاب لا تتغير
طوال سير تفاعل التفاعل.

4. المنزلة - الأقطاب الكلفانية هي تسمى الأقطاب الكلفانية

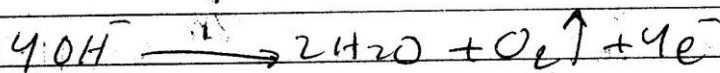
الخلايا الإلكتروليتية Electrolytic Cells

وهي خلايا تأخذ الطاقة الكهربائية من مصدر خارجي مثل
بطارية أو تفاعل كيميائي لتقوم بعملية من قطبين من الأقطاب
مختلجة في المحلول الكهربي، حيث يتم فصل التيار الكهربائي
من مصدر القطبين متعلقين طرفي توصيل يوصلها إلى مصدر
قوة وافعة كهربائية (تسمى خلية كلفانية أو مولد
تيار متر)

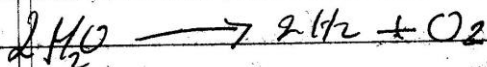
الإلكتروليت القادرة من مصدر القوة الدافعة الكهربائية تتنقل
الأقطاب الكلفانية، وبالتالي يمكنه يتكرر فلان الإلكتروليت
كما في التفاعل التالي:



في حين يتكرر في الأقطاب من جهة القطب الموجب



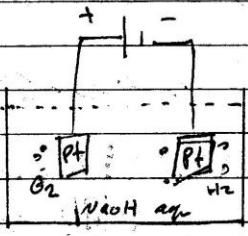
التفاعل الكلي للخلية:



* إشارته بـ η

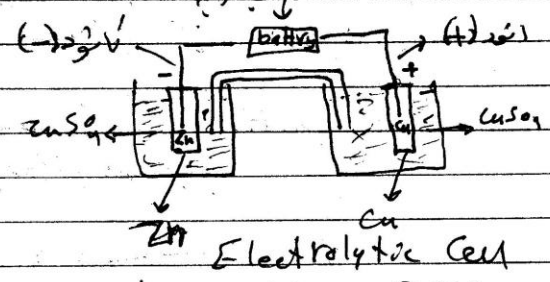
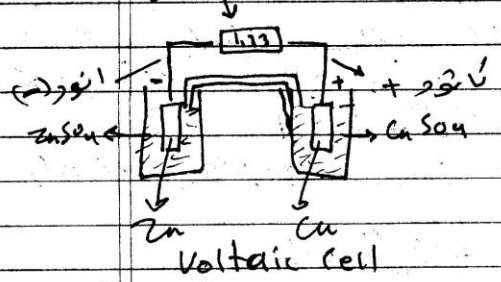
(9)

عملية التخلد الكهربائي للدار



بأنود عناصر القطب، السالب (في صفة أن الأنود في الخلايا الكهربية هو القطب الموجب) وعز أنود الحمل في التخلد الكهربائي الأيونات السالبة
 المتعادلة عند الأيونين بين الأقطاب المغنونة والمعدن الكهربائيين
 ولا بين القطبين المغنونة والمحلل الأيونات
 وإنما التبادل يحدث بين التيار الكهربائي والأيونات المحلول الأيونات (التي تقبل أو ترفض أو تتعادل) وهو العنصر وسعنا

- ١ إضافة الأيونات الكاثودية الأيونات السالبة
- ٢ تطلب هذه الأيونات أن لا تتقابل الكمية اقتتال غير تكافؤي وتطلب
 أن يكون هناك مصدر للطاقة (كهربائية) مثل البطارية
 أو أجهز الأيونات على الحركة بعكس الاتجاه وذلك في سبط
 فرق جهد التناز أو أكبر من جهد كلفية
- ٣ تحول الطاقة الكهربائية إلى طاقة كيميائية
- ٤ عند تقدم فيها أكبر الكمية أو قد لا يتم



Anode = Oxidation = negative
 (Negative charge supplied by reaction)
 Cathode = reduction = positive
 $E_{cell} > 0$

Anode = Oxidation = Positive
 (Negative charge supplied external)
 Cathode = reduction = negative
 $E_{cell} < 0$

(10)

جهد، كتلية ومعادلة نيرنست

Electromotive Force

Emf for cell and Nernst equation

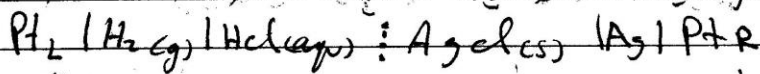
قياس القوة الدافعة الكهربية باقتحام فرق الجهد (البوليمتري)
Measurement of E.M.F using potentiometric

يمكن قياس خلية القوة الدافعة الكهربية بسهولة باقتحام
مقياس فرق الجهد، ويرتبط هذا موازنة القوة الدافعة
الكهربية للخلية الكهربية الكهربية عند فرق جهد

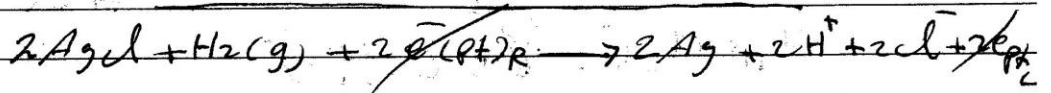
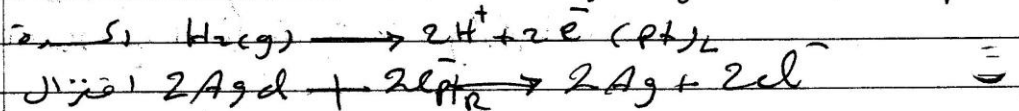
صغير ومعاد في حالة الانزلاق مقياس فرق الجهد
Potentiometer E.M.F. يقياس ال

صغير يعقد جهد الخلية على جهد القياس (E) ولذا
الايونات الايونات المعوية $E_{cell} = E_{cathode} - E_{anode}$
الاين والايون $= E_R - E_L$

لأخذ مثال، كتلية الكلفمانية التلقائية



الايون، لتفاعلات كيميائية



معادلة نيرنست، لقياس جهد الخلية

ملاحظة: قيمة E.M.F. (جهد الخلية) :

Spontaneous $E^\circ = +ve$ ← التفاعلات التلقائية

non-spontaneous $E^\circ = -ve$ ← تفاعلات غير تلقائية

معادلة نيرنست:

$$E = E^\circ - \frac{RT}{nF} \ln \frac{[a_{H^+}]^2 [a_{Ag}]^2 [a_{Cl^-}]^2}{[a_{AgCl}]^2 [a_{H_2}]^2}$$

$E_o = E_R - E_L$ (مع دمج الكمية القياسية)
 A : النشاط activity

$a = \gamma_i m_i / m^o$

γ : معامل الفعالية

m : التركيز المولي

m^o : المولية القياسية = 1 mol / kg

عند ضغط صلب تكون فعالية الأيونات والذرات النقية
 تساوي واحد

كيفية ايجاد الفعالية :-

تأخذ مثال الكتروليت من نوع $M_{+v} X_{-v}$
 تكون الفعالية له بالتركيز القياسي

$(a_{+})^{+v} (a_{-})^{-v} = (\gamma_{+} m_{+})^{+v} (\gamma_{-} m_{-})^{-v} (\gamma_i m_i / m^o)^{z}$

γ_i : معامل الفعالية

m : المولية mol / kg

m^o : المولية القياسية = 1 mol / kg

فعالية HCl ؟؟

$a_{H^+} a_{Cl^-} = \gamma_{\pm}^2 \left(\frac{m}{m^o} \right)^2$

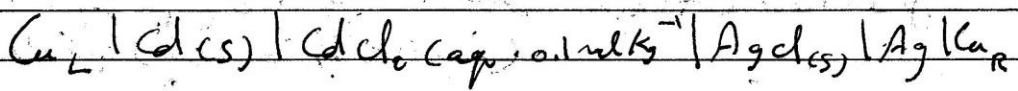
افعالية H_2

$a_{H_2} = \frac{P_{H_2}}{P^o_{H_2}}$

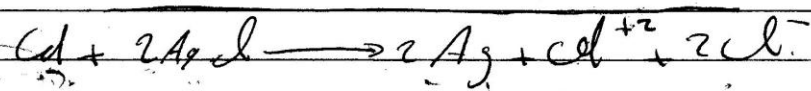
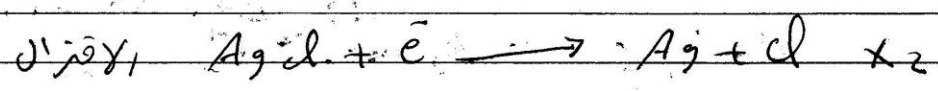
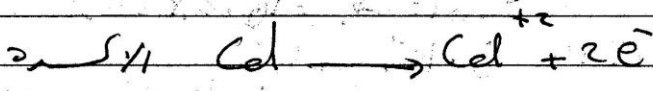
$a_{H_2} = P_{H_2} / P^o_{H_2}$

تتخذ الفعالية بهذا الشكل من التركيز في المحاليل الاكثريونية لان المحاليل
 المائية للإصلاح عند m و $MgCl_2$ لا تقبل في المحلول المائي
 ايونات مرة فقط وانما تكون بتعدد جزئيات ايونية ناتجة عن
 اتحاد الايونات المختلفة الشحنة ولهذا لا يمكن ان يكون مستقلاً
 في المحلول ولهذا فان التركيز الفعال يختلف عن التركيز الحقيقي

Example / Activity factor for $\text{CdCl}_2(\text{aq})$ (0.1 mol/kg) at 25°C and 1 atm. was 0.228, Calculate E_{cell} , E°_{cell}



$E_{\text{Left}} = -0.403 \text{ V}$ $E_{\text{Right}} = 0.222 \text{ V}$



الكمية موجبة معينة
أبداً الخلية
صحيح والعلمية
تلقائية

$E_{\text{cell}}^\circ = E_R - E_L$ الكمية الموجبة لكاملة
 $= 0.22 - (-0.403)$
 $= 0.625 \text{ V}$

$E_{\text{cell}} = E_{\text{cell}}^\circ - \frac{RT}{nF} \log \frac{[a_{\text{Ag}}]^2 [a_{\text{Cd}^{+2}}] [a_{\text{Cl}^-}]^2}{[a_{\text{Cd}}] [a_{\text{AgCl}}]^2}$

1 atm H_2O $\Rightarrow 1 =$ فعالية الماء والكلورين

$E_{\text{cell}} = 0.625 - \frac{0.0592}{2} \log (a_{\text{Cd}^{+2}}) (a_{\text{Cl}^-})^2$

$(a_+)^{+v} (a_-)^{-v} = (v_+)^{v_+} (v_-)^{v_-} \left(\frac{\text{mol}}{\text{mol}} \right)$
 $= 1 \cdot 2^2 [(0.228) (0.1)]^{2+1}$

$E_{\text{cell}} = 0.625 - \frac{0.592}{2} \log (4.75 \times 10^{-2}) = 0.75 \text{ V}$

صهد الكلية القياسية E° : $E^{\circ} = E_R - E_L$

اذا كانت حبة E° اكبر من الصفر ($+ve$) فان التفاعل تلقائي للخلية (من اليسار الى اليمين)

$F = 96500$ (Coulomb mol^{-1})
 \downarrow $1 \text{ Coulomb} = (6.2 \times 10^{18})$
 $R = 8.314$ $mol^{-1} K^{-1} J^{-1}$

\equiv لماذا استخدم R بالمول ؟؟
 $v = z/c \equiv K_0 m^2 s^{-2} A^{-1}$
 بالمولوب

13 Salt bridge الجسر الملحي

يتم عمل محلولي القوية (تسمى الخلية) اما في حجرة واحدة
صامية (غشاء صامية) او في حجرة صامية ملحوظة Salt Bridge
يسمى فقط بتبادل الأيونات بين المحلولين في حجرة الغشاء
الكهربائي يحتوي الجسر الملحي على اقله على محلول متبع
للمادة ايونية (مثل كلوريد البوتاسيوم) الذي لا يمتزج مع
تغير (تفاعل) عند توصيل الخلية.

- 1) أهمية الجسر الملحي في توصيل التيار الكهربائي بين المحلولين
- 2) يمنع التلامس المباشر للمواد المتفاعلة والنتيجة