بسم الله الرحمن الرحيم

إسم الطالب ..... الشعبة..... رقم التسلسل.....

مذكرة مقرر كيمياء ٤ المشاركة + الواجب

(١٠ درجات)

الفصل الخامس

5-1 الخلايا الجلفانية

5-2 البطاريات

5-3 التحليل الكهربائي

الكيمياء الكهربائية Electrochemistry

الفكرة العامة يمكن تحويل الطاقة الكيميائية إلى طاقة كهربائية، كما يمكن تحويل الطاقة الكهربائية إلى طاقة كيميائية.

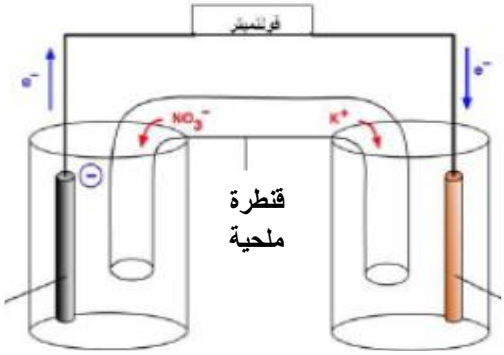
الخلايا الجلفانية	البطاريات	التحليل الكهربائي

الخلايا الجلفانية Voltaic Cells

تحدث الأكسدة في الخلايا الجلفانية على الأنود منتجة إلكترونات تتدفق نحو الكاثود حيث يحدث الاختزال.

الخلية الجلفانية : هي نوع من الخلايا الكهروكيميائية التي تحول الطاقة الكيميائية إلى طاقة كهربائية بواسطة تفاعل الأكسدة والإختزال التلقائي .

مكونات الخلية : خلية مكونة من صفيحة خارصين في محلول كبريتات خارصين(ZnSO4) ومن صفيحة نحاس في محلول كبريتات نحاس(CuSO4)



مصعد(أنود)Zn — مهبط (كاثود)Cu

محلول ZnSO4 — محلول CuSO4

مصطلحات هامة للخلية الجلفانية :

١- تسمى صفيحتي الخارصين والنحاس بالأقطاب .

٢- القطب الذي تحدث عنده عملية الأكسدة (فقد الكترونات) يسمى مصعد (أنود) وشحنته سالبة وهو في هذه الخلية الخارصين

٣- القطب الذي تحدث عنده عملية الإختزال (كسب الكترونات) يسمى مهبط (كاثود) وشحنته موجبه وهو في هذه الخلية النحاس

٤- إتجاه المؤشر في جهاز الفولتمتر يدل على إتجاه التيار (حركة الإلكترونات من الأنود إلى الكاثود)

٥- القنطرة الملحية : تعمل على إكتمال الدائرة الكهربية وعن طريقها يتم إنتقال الأيونات .

الخلايـا الجلفانية والطاقة

تعد طاقة الوضع الكهربائية في الكيمياء الكهربائية مقياس كمية التيار التـي يمكن توليدها من خلية جلفانية للقيام بشـغل. وتسـتطيع الشـحنة الكهربائية الانتقـال بين نقطتين فقط عندما يكون هناك فـرق في طاقة الوضع الكهربائية بينهما. وهاتـان النقطتـان في الخلايا الكهروكيميائية هما القطبـان؛ حيث تدفع الإلكترونات المتكونـة عنـد الأنود موقع التأكسـد أو تتحرك نحو الكاثود بواسـطة القـوة الدافعة الكهربائية التي تنشأ عن وجود فرق في طاقة الوضع الكهربائية بين القطبين، وتعرف بجهد الخلية. والفولت هو الوحدة المستعملة في قياس جهد الخلية. وفرق الجهد في الخلية الجلفانية هو إشـارة إلى كمية الطاقة المتوافرة لدفع الإلكترونات من الأنود إلى الكاثود.

فكلما زاد الفرق بين القطبين زاد فرق جهد الخلية وزاد معه أيضًا جهد الخلية.

تفسير عمل الخلية الجلفانية (خلية دانيال) :

عند توصيل قطبي الخلية بسلك كهربائي يحدث الآتي

عند قطب الخارصين(أنود)	عند قطب النحاس(كاثود)
يتأكسد الخارصين ويتحول إلى أيونات خارصين	تختزل أيونات النحاس إلى فلز النحاس
$Zn(s) \quad Zn^{++}_{(aq)} + 2e^-$	$Cu^{++}_{(aq)} + 2e^- \quad Cu(s)$
تقل كتلة فلز الخارصين مع مرور الزمن ويزداد تركيز ايونات الخارصين في المحلول.	مع مرور الزمن تزداد كتلة فلز النحاس ويقل تركيز أيونات النحاس في المحلول

التفاعل الكلي للخلية (مجموع نصفي تفاعل الخلية)

$$Zn_{(s)} + Cu^{++}_{(aq)} \rightarrow Zn^{++}_{(aq)} + Cu_{(s)}$$

حساب فرق الجهد في الخلايا الكهروكيميائية

جهد الإختزال : هو مدى قابلية المادة لإكتساب الإلكترونات . ويعبرعن فرق الجهد بين القطبين بالفولت V

قطب الهيدروجين القياسي

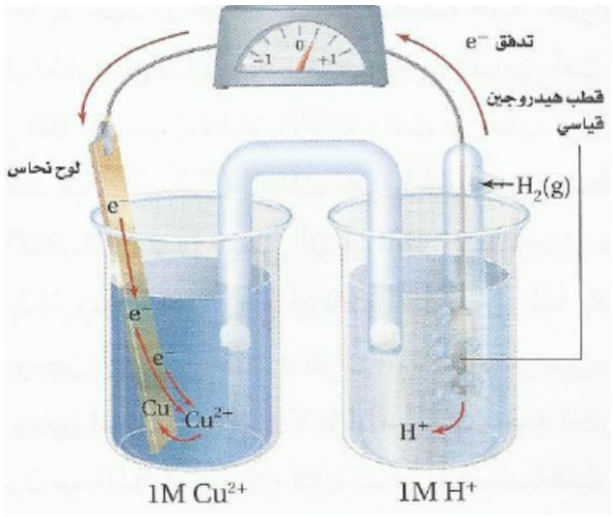
تم إختيار قطب الهيدروجين لقياس جهود الإختزال لكل الأقطاب الأخرى .

يتكون قطب الهيدروجين من شريحه من البلاتين مغموسة في محلول HCl الذي يحتوي على أيونات الهيدروجين بتركيز 1M

وقد أتفق على أن فرق الجهد القياسي لقطب الهيدروجين (جهد الإختزال القياسي E يساوي 0.0 V

وقد تم قياس جهود الإختزال القياسية لعدد من أنصاف الخلايا وذلك بتوصيل كل نصف خلية بنصف خلية الهيدروجين القياسية (أنظر الجدول 1-5 ص 170)

تحديد جهود اختزال الخلية الكهروكيميائية



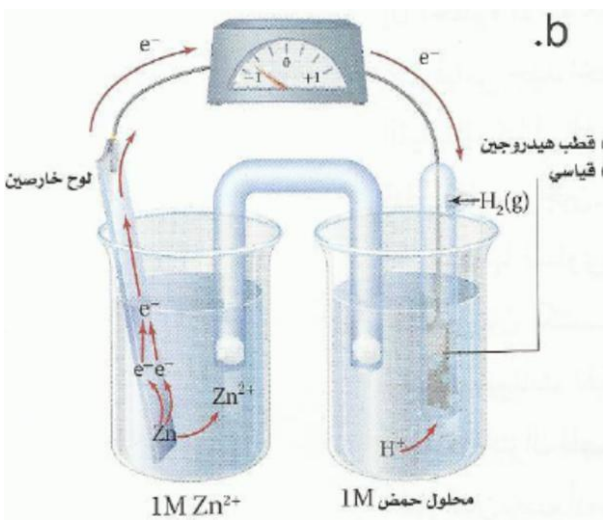
a. عند توصيل قطب $Cu \mid Cu^{2+}$ بقطب هيدروجين تتدفق الإلكترونات نحو لوح النحاس، فتختزل أيونات Cu^{2+} إلى ذرات Cu. وفرق الجهد لهذا التفاعل يساوي $+0.342\ V$.

جهد إختزال أيونات الهيدروجين أقل من جهد إختزال أيونات النحاس

$$H_{2(g)} \rightarrow 2H^+_{(aq)} + 2e^- \quad \text{(نصف تفاعل التأكسد)}$$
$$Cu^{2+}_{(aq)} + 2e^- \rightarrow Cu_{(s)} \quad \text{(نصف تفاعل الاختزال)}$$
$$H_{2(g)} + Cu^{2+}_{(aq)} \rightarrow 2H^+_{(aq)} + Cu_{(s)}$$

صيغة رمز الخلية :

$$H_2 \mid H^+_{(1M)} \parallel Cu^{2+}_{(1M)} \mid Cu$$
$$E^\circ_{Cu} = +0.342\ V$$



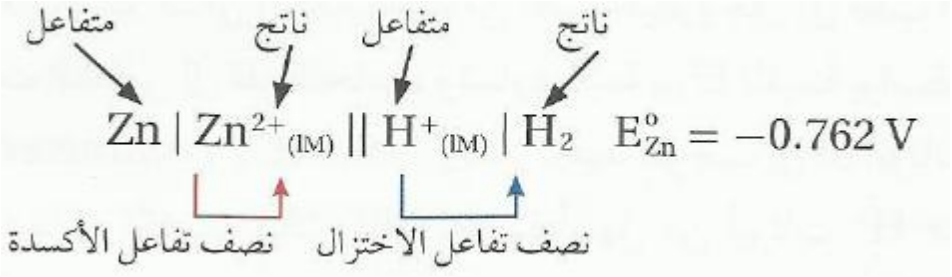
b. وعند توصيل قطب $Zn \mid Zn^{2+}$ بقطب الهيدروجين تتدفق الإلكترونات مبتعدة عن لوح الخارصين، فتتأكسد ذرات الخارصين إلى أيونات Zn^{2+}. وفرق الجهد لهذا التفاعل يساوي $-0.762\ V$.

جهد إختزال أيونات الهيدروجين أعلى من جهد إختزال أيونات الخارصين

$$Zn_{(s)} \rightarrow Zn^{2+}_{(aq)} + 2e^- \quad \text{(نصف تفاعل الأكسدة)}$$
$$2H^+_{(aq)} + 2e^- \rightarrow H_{2(g)} \quad \text{(نصف تفاعل الاختزال)}$$
$$Zn_{(s)} + 2H^+_{(aq)} \rightarrow Zn^{2+}_{(aq)} + H_{2(g)}$$

صيغة رمز الخلية :

$$Zn \mid Zn^{2+}_{(1M)} \parallel H^+_{(1M)} \mid H_2$$
$$E^\circ_{Zn} = -0.762\ V$$



معادلة جهد الخلية

E^0_{cell} تمثل الجهد الكلي القياسي للخلية.

$E^0_{cothode}$ تمثل جهد نصف الخلية القياسي لتفاعل الاختزال.

E^0_{anode} تمثل جهد نصف الخلية القياسي لتفاعل التأكسد.

$$E^0_{cell} = E^0_{cothode} - E^0_{\text{تأكسد}}$$

جهد الخلية القياسي يساوي الجهد القياسي لنصف خلية الاختزال مطروحًا منه الجهد القياسي لنصف خلية التأكسد.

ولما كان الاختزال يحدث عند قطب النحاس، والأكسدة تحدث عند قطب الخارصين، فإن قيم E° يمكن تعويضها على النحو الآتي:

$$E^\circ_{cell} = E^\circ_{Cu^{2+}|Cu} - E^\circ_{Zn^{2+}|Zn}$$
$$= +0.342\ V - (-0.762\ V)$$
$$= +1.104\ V$$

مسائل تدريبية

أكتب معادلة موزونة ثم إحسب جهد الخلية القياسي :

$Sn^{2+} + 2e^- \rightarrow Sn$ -0.1375	$Pt^{2+} + 2e^- \rightarrow Pt$ $+1.18$
يعكس تفاعل الأقل جهدا (أكسدة) Sn Sn++ + 2e	
$Sn_{(s)} + Pt^{2+}_{(aq)} \quad Sn^{2+}_{(aq)} + Pt_{(s)}$	
E cell = E cathode - E anode = 1.18 – (-0.1375) = 1.3175 V	
رمز الخلية: $Sn \mid Sn^{2+} \parallel Pt^{2+} \mid Pt$	

$Cr^{3+}_{(aq)} + 3e^- \rightarrow Cr_{(s)}$ -0.744	$Co^{2+}_{(aq)} + 2e^- \rightarrow Co_{(s)}$ -0.28
Cr Cr^{3+} + 3e	
وزن المعادلة: $2Cr^{3+}_{(aq)} + 3Co_{(s)} \quad 2Cr_{(s)} + 3Co^{2+}_{(aq)}$	
E cell = E cathode - E anode = - 0.28 – (-0.744) = 0.46 V	
$Cr \mid Cr^{3+} \parallel Co^{2+} \mid Co$	

$Cr^{2+}_{(aq)} + 2e^- \rightarrow Cr_{(s)}$	$Hg^{2+}_{(aq)} + 2e^- \rightarrow Hg_{(l)}$

استعمال جهود الاختزال القياسية

ملاحظات هامة :

١) الجهد القياسي للخلية يساعد على توقع إمكانية حدوث التفاعل تلقائياً من عدمه.

٢) عند تكوين خلية جلفانية من قطبين مختلفين فإن الأعلى جهداً تحدث له عملية اختزال والأقل جهداً تحدث له عملية أكسدة.

٣) إذا كانت إشارة الجهد القياسي للخلية موجب دل ذالك على أن التفاعل تلقائي (يحدث كما هو مكتوب في المعادلة)

٤) إذا كانت إشارة الجهد القياسي للخلية سالبة دل ذالك على أن التفاعل غير تلقائي (يحدث عكس ما هو مكتوب في المعادلة)

احسب الجهد القياسي لخلية شكلت للتفاعل التالي: ثم حدد ما إذا كان التفاعل تلقائياً أم لا.

.5 $Sn_{(s)} + Cu^{2+}_{(aq)} \rightarrow Sn^{2+}_{(aq)} + Cu_{(s)}$

E cell = E cathode – E anode = 0.3419 – (-0.1375) = 0.479 V

جهد الخلية بالموجب (أكبر من صفر) يعني التفاعل تلقائي (يحدث كما هو مكتوب في المعادلة)

$$3Ni_{(s)} + 2Cr^{+++}_{(aq)} \rightarrow 3Ni^{++}_{(aq)} + 2Cr_{(s)}$$

E Cr = - 0.744 v E Ni = - 0.257 V

E cell = E cathode – E cell anode = -0.744 –(-0.257) = - 0.487 V

جهد الخلية بالسالب (أصغر من صفر) التفاعل غير تلقائي (يحدث عكس ماهو مكتوب)

$$2Ag^{+}_{(aq)} + Zn_{(s)} \rightarrow 2Ag_{(s)} + Zn^{++}_{(aq)}$$

$$Cu_{(s)} + Ag^{+}_{(aq)} \rightarrow Cu^{++}_{(aq)} + Ag_{(s)}$$

$$Cu_{(s)} + H^{+}_{(aq)} \rightarrow Cu^{++}_{(aq)} + H_{2(g)}$$

12. اكتب المعادلة الموزونة لتفاعل الخلية التلقائي الذي يحدث في الخلية التي لها أنصاف تفاعل الاختزال الآتية:

a. $Ag^{+}_{(aq)} + e^{-} \rightarrow Ag_{(s)}$ و $Ni^{2+}_{(aq)} + 2e^{-} \rightarrow Ni_{(s)}$

b. $Mg^{2+}_{(aq)} + 2e^{-} \rightarrow Mg_{(s)}$ و $2H^{+}_{(aq)} + 2e^{-} \rightarrow H_{2(g)}$

13. حدّد الجهد القياسي للخلايا الكهروكيميائية، حيث تمثل كل معادلة التفاعل الكلي للخلية. وحدد أيضًا هل التفاعلات المكتوبة أدناه تلقائية أم غير تلقائية.

a. $2Al^{3+}_{(aq)} + 3Cu_{(s)} \rightarrow 3Cu^{2+}_{(aq)} + 2Al_{(s)}$

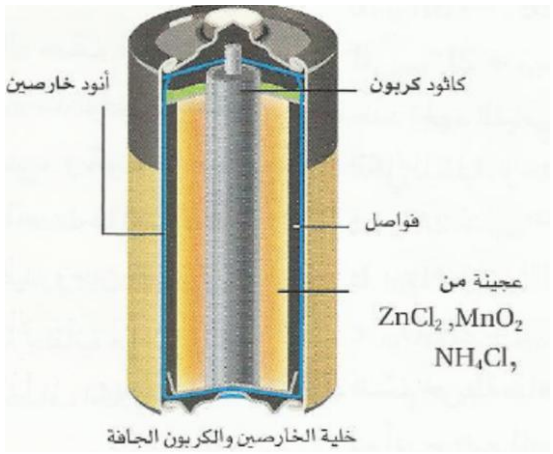
b. $Hg^{2+}_{(aq)} + 2Cu^{+}_{(aq)} \rightarrow 2Cu^{2+}_{(aq)} + Hg_{(l)}$

البطاريات Batteries

الفكرة الرئيسة البطاريات خلايا جلفانية تستعمل التفاعلات التلقائية لإنتاج الطاقة لأغراض متعددة.

الخلايا الجافة Dry Cells

البطارية : عبارة عن خلية جلفانية تنتج التيار الكهربائي . منها خلية الخارصين / كربون الجافة والخلية القلوية الجافة وخلية الفضة الجافة.



خلية الخارصين والكربون الجافة

خلية الخارصين الكربون الجافة

تتكون من حافظة من الخارصين (أنود) تحتوي على عجينة من كلوريد الخارصين وكلوريد الأمونيم وأكسيد المنجنيز وهي تحيط بعمود من الكربون(كاثود) . يحدث في العجينة نصف تفاعل الإختزال ودور عمود الكربون توصيل الإلكترونات فقط (كاثود غير فعال لأنه لايساهم في تفاعل الخلية)

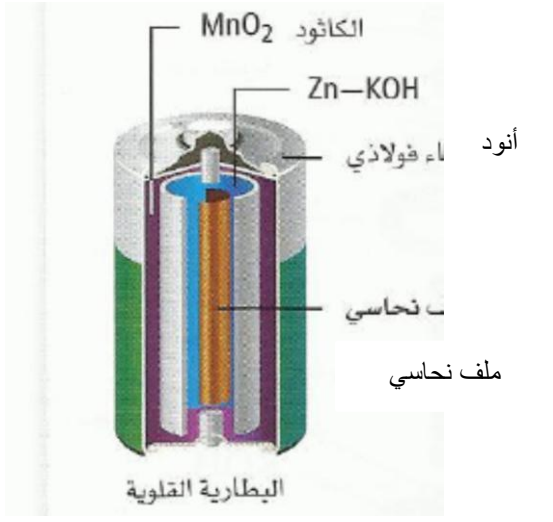
تفاعل الأكسدة عند الأنود $Zn(s) \rightarrow Zn^{2+}(aq) + 2e^-$

تفاعل الإختزال في العجينة (كاثود)

$2NH_4^+{}_{(aq)} + 2MnO_{2(s)} + 2e^- \rightarrow Mn_2O_{3(s)} + 2NH_{3(g)} + H_2O_{(l)}$

تنتج خلية االخارصين والكربون الجافة 1.5 v

البطاريات القلوية



البطارية القلوية

خلية أكثر كفاءة من الخلية السابقة

يوجد الخارصين(أنود) فيها على صورة مسحوق (يوفر مساحة أكبر للتفاعل) ويخلط مع عجينة من هيدروكسيد البوتاسيوم توضع في علبة من الفولاذ .

تفاعل الأكسدة (انود) $Zn_{(s)} + 2OH^-_{(aq)} \rightarrow ZnO_{(s)} + H_2O_{(l)} + 2e^-$

أما الكاثود عبارة عن مخلوط من ثاني أكسيد المنجنيز وهيدروكسيد البوتاسيوم .

تفاعل الإختزال (الكاثود):

$MnO_{2\,(s)} + 2H_2O_{(l)} + 2e^- \rightarrow Mn(OH)_{2\,(s)} + 2OH^-_{\,(aq)}$

وهي لا تحتوي على عمود كربون . حيث تصنع بأحجام صغيرة .

بطاريات الفضة وهي أصغر حجما من سابقتها (أنظر الشكل 9-5) تستخدم في سماعات الأذن وآلات التصوير وغيرها

تفاعل الأكسدة (انود) $Zn_{(s)} + 2OH^-_{(aq)} \rightarrow ZnO_{(s)} + H_2O_{(l)} + 2e^-$ و تفاعل الكاثود $Ag_2O_{(s)} + H_2O_{(l)} + 2e^- \rightarrow 2Ag_{(s)} + 2OH^-_{\,(aq)}$

والبطاريات الجافة تنقسم إلى ١- بطاريات أولية وهى التي لايمكن إعادة شحنها مرة أخرى مثل البطاريات السابقة (غير عكسية) ٢- البطاريات الثانوية وهي التي يمكن إعادة شحنها مرة أخرى (يمكن عكس تفاعل الأكسدة والإختزال ويحدث ذلك اثناء شحن البطارية) ومثال عليها بطاريات نيكل – كاديميوم NiCad أنظر الشكل 10-5 ص 178 .

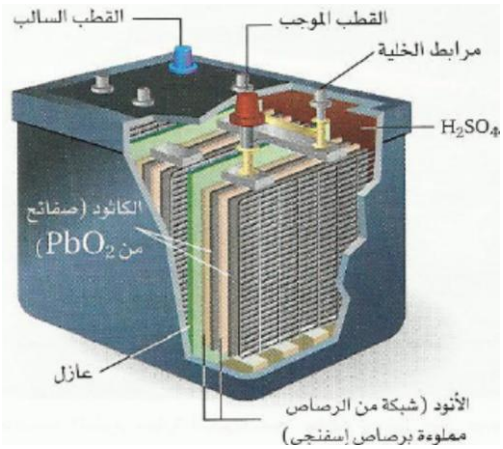
تفاعل الأكسدة(عند الأنود) $Cd \rightarrow Cd + 2e^-$ وتفاعل الإختزال (عند الكاثود $Ni(OH)2 + 1e^- \rightarrow NiO(OH)$

بطاريات المركم الرصاصي (12 V)

هي بطارية غير جافة لأنها تحتوي على محلول موصل هو حمض الكبريت غالبا تتكون من 6 خلايا كل خلية تتكون من أنود عباره شبكة من الرصاص ومن كاثود عبارة عن شبكة من الرصاص مملوءه بأكسيد الرصاص.

ومع الإستخدام يستهلك حمض الكبريت . وعند شحن البطارية (عكس التيار) ينتج الرصاص وأكسيده وحمض الكبريت . (تستهلك بطاريات المركم الرصاصي عند تشغيل السيارة .وتشحن عندما يعمل المحرك).

من عيوب هذا النوع أنها ثقيلة الوزن .



بطاريات الليثيوم : وهي بطاريات تحتوي على عنصر الليثيوم بدل الرصاص وذلك لأنه خفيف وأقل جهد إختزال قياسي (تنتج تيار أكثر) ويمكن أن تكون أولية أو ثانوية حسب المواد المستخدمة في البطارية . ويستمر هذا النوع من البطاريات لفترة اطول من الأنواع الخرى . أنظر الشكل 12-5 (الصفات التي تميز هذا النوع من البطاريات عن غيرها هي خفة الوزن ، وطول العمر، والجهد العالي)

خلايا الوقود : هي خلايا جلفانية حيث يتم فيها أكسدة الوقود (غاز الهيدروجين) لإنتاج الطاقة الكهربائية . وهي تختلف عن البطاريات الأخرى بأنها تزود بإستمرار بالوقود . وعندما يكون الوقود المستخدم هو غاز الهيدروجين فإنه ينتج الماء مع الطاقة الكهربائية . لذلك هي تستخدم في السفن الفضائية . وتتكون خلية الوقود من قطبين من الكربون يمثلا الأنود والكاثود والمحلول الموصل محلول قلوي من هيدروكسيد البوتاسيوم . حيث يتأكسد الهيدروجين عند الأنود منتج الإلكترونات ويختزل الأكسجين عند الكاثود مكون طاقة كهربائية . ويتكون الماء كناتج ثانوى من التفاعل . أنظر تفاعل الأكسدة والإختزال ص181 .

التآكل Corrosion

ومن ذلك تآكل الحديد المعروف بالصدأ . وهو عبارة عن تفاعل أكسدة وإختزال يتم طبيعيا . ويحدث تفاعل الصدأ عند توفر الماء والأكسجين.

كيف يبدأ صدا الحديد : يبدأ عند وجود كسر أو شق في سطح الحديد حيث يصبح هذا الجزء أنود الخلية وعنده تبدأ ذرات الحديد في فقد الألكترونات (تتأكسد). أنظر الشكل 15-5 وتنتقل هذه الأكترونات عبر قطعة الحديد وتعمل قطرات الماء دور الكاثود حيث يتم إختزال أكسجين الهواء (كسب إلكترونات) أنظر الشكل والمعادلات ص 183 .

طرق منع التآكل :

١- طلاء المعادن بالمواد العازلة

٢- لحماية الحديد من الصدا والتآكل يلف بأسلاك من الماغنيسيوم الأسهل أكسدة من الحديد .أنظر شكل 17-5 .

٣- تغليف الحديد بطبقة من الخارصين والذي عندما يتاكسد يكون طبقة من أكسيدة تمنعه مت التأكسد مرة أخرى .

Electrolysis التحليل الكهربائي

التحليل الكهربائي : هو حدوث تفاعل كيميائي نتيجة مرور تيار كهربائي :

الخلايا التحليلية :

هي الخلايا التي يحدث فيها تفاعل كيميائي نتيجة مرور تيار كهربائي .

خلية التحليل الكهربائي

عندما يتم تزويد الخلية بطاقة خارجية ينعكس تدفق الإلكترونات ويحدث التفاعل غير التلقائي، والذي يستعيد الوضع الأصلي للخلية.

الخلية الجلفانية

تعمل أكسدة الخارصين في هذه الخلية على تزويد المصباح بالإلكترونات لإضاءته واختزال أيونات النحاس. ويستمر التفاعل التلقائي حتى يستهلك الخارصين .

تقوم الخلايا الجلفانية بتحويل الطاقة الكيميائية إلى طاقة كهربائية نتيجة تفاعل الأكسدة والإختزال التلقائي. بينما تعمل **خلايا التحليلي الكهربائي** بتحويل الطاقة الكهربائية إلى طاقة كيميائية نتيجة تفاعل أكسدة وإختزال غير تلقائي.

ملاحظة : إشارة الأقطاب في خلية التحليل الكهربائي عكس إشارة الأقطاب في الخلية الجلفانية

تطبيقات التحليل الكهربائي

التحليل الكهربائي لمصهور NaCl

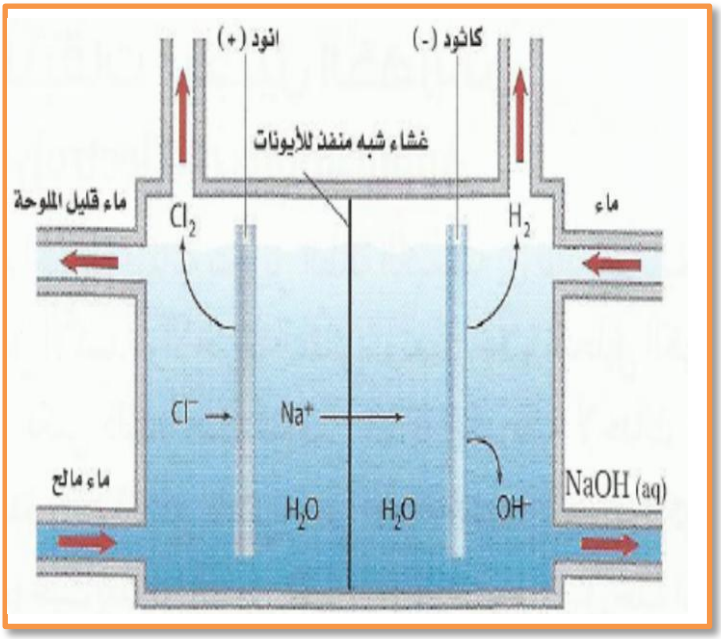
١- إستخلاص فلز الصوديوم من NaCl

وهو إستخدام التيار الكهربائي في تحليل مصهور كلوريد الصوديوم NaCl إلى فلز الصوديوم وغاز الكلور.في خلية تعرف بخلية داون أنظر الشكل 20 – 5 ص 178

حيث يتجمع غاز الكلور عند الأنود (+) أكسدة $2Cl^-_{(aq)} \longrightarrow Cl_{2(g)} + 2e^-$

بينما يتجمع فلز الصوديوم عند الكاثود (-) يختزل $Na^+_{(aq)} + e^- \longrightarrow Na_{(l)}$

التحليل الكهربائي لماء البحر



يتم الحصول على ثلاثة نواتج من عملية التحليل :

١- غاز الهيدروجين :عن طريق إختزال أيونات الهيدروجين في جزيئات الماء (عند الكاثود).

$2H2O_{(l)} + 2e^- \rightarrow H_{2(g)} + 2OH^-_{(aq)}$

٢- غاز الكلور : عن طريق أكسدة أيونات الكلور (عند الأنود)

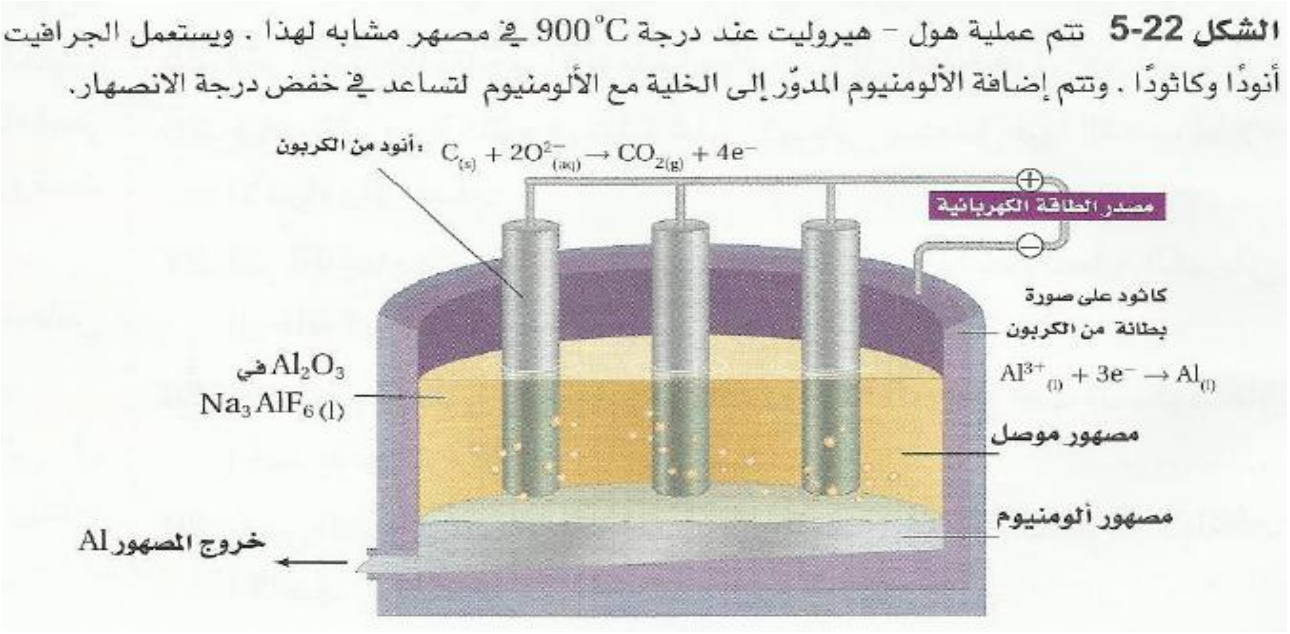
$2Cl^-_{(aq)} \rightarrow Cl2(g) + 2e^-$

٣- هيدروكسيد الصوديوم (ناتج ثانوي)

التفاعل الكلي للخلية :

$2H2O + 2NaCl \rightarrow H2 + Cl2 + 2NaOH$

والثلاثة النواتج تعتبر مهمة في عملية الصناعة .



الشكل 22-5 تتم عملية هول – هيرولیت عند درجة 900°C في مصهر مشابه لهذا . ويستعمل الجرافيت أنودًا وكاثودًا . وتتم إضافة الألومنيوم المدوّر إلى الخلية مع الألومنيوم لتساعد في خفض درجة الانصهار.

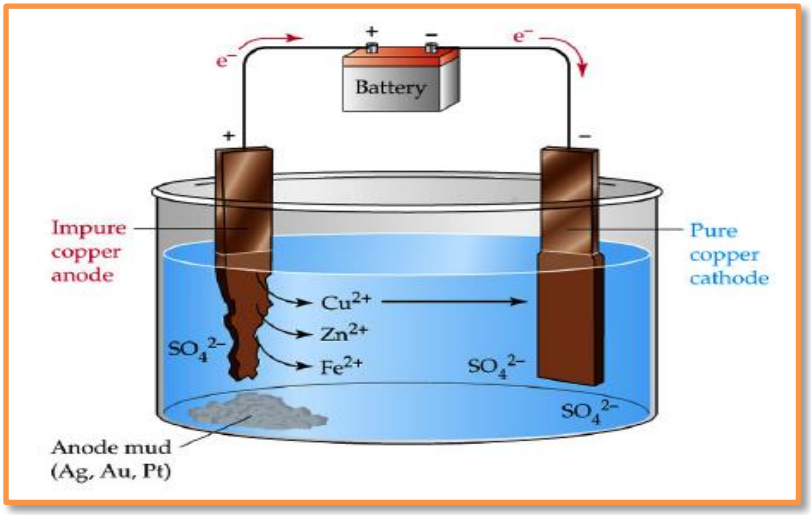
يتم إختزال أيونات الألومنيوم عند الكاثود(السالب)جدار الخلية $Al^{+3} + 3e^- \rightarrow Al_{(l)}$

ويتم عند الأنود (الموجب) أكسدة الأكسجين إلى غاز الأكسجين $2O^{-2} \rightarrow O_{2(g)} + 4e^-$

يستخدم التحليل الكهربائي في تنقية الفلزات من الشوائب

تنقية النحاس من الشوائب (فضة ،ذهب ، بلاتين)

يتم صهر النحاس الغير نقي ويصب في صورة قوالب . وتوصل بالقطب الموجب في خلية التحليل الكهربائي . بينما يوصل قالب نقي من النحاس بالقطب السالب في البطارية . وعند مرور التيار تتأكسد ذرات النحاس وتتأين وتنتقل عبر المحلول إل قطب النحاس النقي وتترسب عليه . أما الشوائب تترسب أسفل الإناء كما هو في الشكل



يستخدم التحليل الكهربائي في طلاء المعادن

يوصل المعدن المراد طلاؤه بالقطب السالب في البطارية. اما القطب الموجب يفضل ان يكون من مادة الطلاء . إذا إردنا طلاء الملعقة بالفضة توصل بالقطب السالب وتغمس في محلول يحتوي على ايونات الفضة والقطب الموجب يكون من الفضة . حيث تختزل ايونات الفضة وتترسب على القطب السالب(الملعقة)