

الباب الرابع

الخلايا الكيميائية وأنواعها

الخلايا الكهروكيميائية Electrochemical Cells

تهتم الكيمياء الكهربائية بتحويل الطاقة الكهربائية إلى طاقة كيميائية من خلال الخلايا الإلكتروليتية، كما أنها تهتم أيضا بتحويل الطاقة الكيميائية إلى طاقة كهربائية من خلال الخلايا الجلفانية (الفولتية).

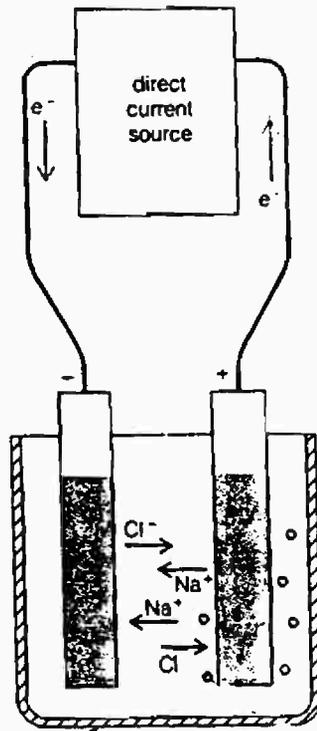
أولا: الخلايا الإلكتروليتية Electrolytic Cells

في الخلايا الإلكتروليتية يتم نقل الشحنة الكهربائية بواسطة الأيونات وهذا لا يحدث إلا إذا كانت أيونات الألكتروليت حرة الحركة كما في مصهور الأملاح أو في المحاليل المائية للألكتروليتات.

ونتيجة لمرور التيار في الموصل الإلكتروليتي يحدث تغيرا كيميائيا مصاحبا لحركة الأيونات محدثا تفاعلات أكسدة (عند الأنود) وتفاعلات اختزال (عند الكاثود) ويحدث ذلك في خلايا تسمى بـ "خلايا التحليل الكهربى".

1- التحليل الكهربى لمصهور كلوريد الصوديوم بين قطبين خاملين:

مصدر التيار الكهربى يدفع الإلكترونات إلى القطب الموجود فى الطرف الأيسر الكاثود والذى يعتبر القطب السالب والإلكترونات تكون مسحوبة من الطرف الأيمن (القطب الموجب). وفى هذا المجال الكهربى الناتج، فإن أيونات الصوديوم (الكاتيونات) تتجذب فى اتجاه القطب السالب (الكاثود)، وأيونات الكلوريد (الأنيونات) تتجذب تجاه القطب الموجب (الأنود). والشحنة الكهربائية فى التوصيل الإلكتروليتي تتم بانتقال الكاتيونات باتجاه الكاثود والأنيونات فى الاتجاه المعاكس "الأنود"، كما هو موضح بالشكل (1-4).



شكل (4-1): التحليل الكهربى لمصهور كلوريد الصوديوم

ولكى تكتمل الدائرة فإن تفاعلات الأقطاب يجب أن تكون مصاحبة لحركة الأيونات. فعند الكاثود يتم اكتساب بعض الإلكترونات لأحد المكونات الكيميائية ويحدث لها عملية اختزال. وعلى العكس فعند الأنود يجب أن تتراح الإلكترونات من بعض المكونات الكيميائية (حيث تتأكسد) ويتم ذلك على النحو التالى:

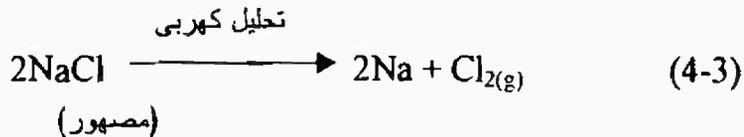
عند الكاثود:



عند الأنود:



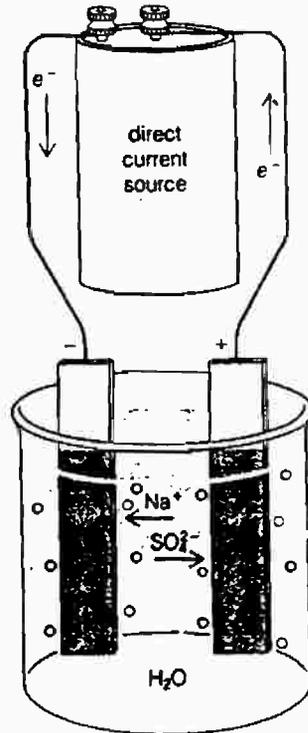
حيث أن التفاعل الكلى للخلية:



وفي التطبيقات الفعلية لهذه الخلية المستخدمة لإنتاج فلز الصوديوم يضاف كلوريد الكالسيوم لخفض درجة انصهار كلوريد الصوديوم وتعمل الخلية عند درجة حرارة 600 درجة مئوية، وعند هذه الدرجة يكون فلز الصوديوم الناتج في حالة سائلة. وتعتبر عملية التحليل الكهربى لمصهور كلوريد الصوديوم مصدر تجارى للحصول على فلز الصوديوم وغاز الكلور. وهناك عمليات مشابهة تستخدم للحصول على الفلزات النشطة، مثل: البوتاسيوم والكالسيوم عند تحليل محاليلها المائية كهربياً، حيث ينافس أيونات الماء الأيونات الناتجة من المذاب. لذا، فالتيار الحامل للأيونات ليس بالضرورة يتم تفريغه من الشحنة عند الأقطاب. ولنأخذ المثال الآتى:

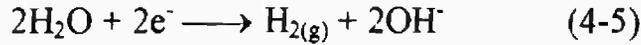
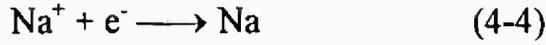
2- التحليل الكهربى لمحلول كبريتات الصوديوم:

أن أيونات الصوديوم تتحرك فى اتجاه الكاثود وأيونات الكبريتات تتحرك فى اتجاه الأنود. (انظر الشكل 4-2).

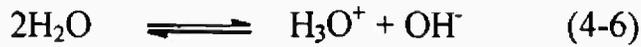


شكل (4-2): التحليل الكهربى لمحلول كبريتات الصوديوم

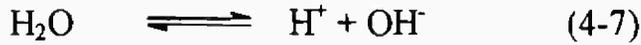
وكلا من هذين الأيونين من الصعب تفريغ شحنتيهما، فعندما يتم التحليل الكهربى بين قطبين خاملين فإننا نجد تصاعد غاز الهيدروجين عند الكاثود والمحلول المحيط للقطب يصبح قلوى حيث أن عملية الاختزال تمت عند الكاثود. لكن أفضل من اختزال أيون الصوديوم، يتم اختزال جزئيين من الماء كما هو فى التفاعل التالى:



وحيث أن الماء يعتبر الكتروليت ضعيف ويتأين بمعدل $(2 \times 10^{-7}\%)$ عند درجة (25°C) ، طبقا للمعادلة:

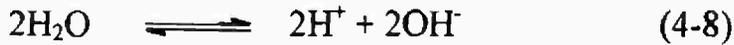


أو باختصار أكثر، أو يمكن كتابة المعادلة السابقة على الصورة التالية:



والميكانيكية الفعلية لتفاعل الكاثود للتحليل الكهربى لمحلول كبريتات الصوديوم ليست معروفة، أو ربما تختزل أيونات الهيدروجين الناتجة من الماء ويسرى التفاعل على النحو التالى:

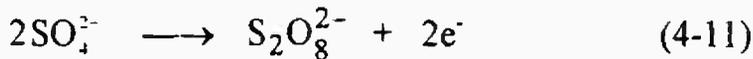
عند الكاثود:



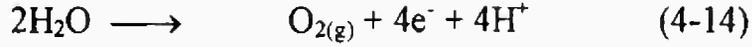
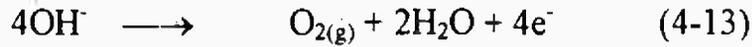
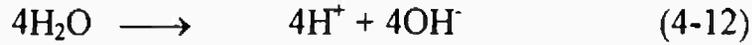
وبشكل عام، فإن الماء يختزل عند الكاثود منتجا غاز الهيدروجين وأيونات الهيدروكسيد حيث أن ذلك أسهل من اختزال كاتيونات المذاب.

عند الأنود:

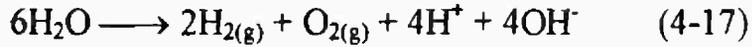
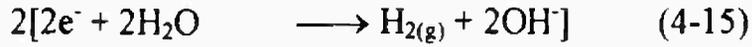
تنتقل أيونات SO_4^{2-} فى اتجاه الأنود ومن الصعب أكسدتها:



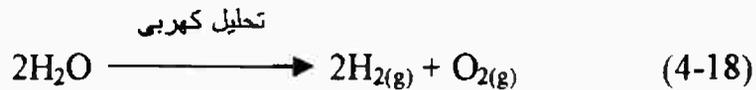
لذلك، فإن أكسدة الماء هي التي تتم على النحو التالي:



ويتصاعد غاز الأكسجين عند الأنود ويصبح المحلول المحيط بالقطب حمضياً. وبشكل عام فإن الماء يتأكسد عند الأنود منتجا غاز الأكسجين وأيونات الهيدروجين، حيث أن أنيون المذاب من الصعب أكسدته. والتفاعل الكلي للتحليل الكهربى لمحلول كبريتات الصوديوم يمكن أن نحصل عليه بجمع معادلتى تفاعل الأنود وتفاعل الكاثود.



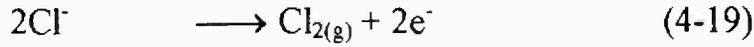
وإذا تم خلط المحلول فإن أيونات الهيدروجين وأيونات الهيدروكسيد تتعادل مع بعضها ويصبح التغير الكلى فى الخلية.



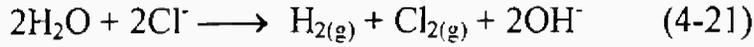
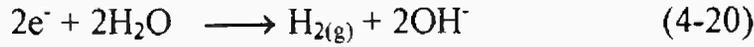
3- التحليل الكهربى لمحلول كلوريد الصوديوم بين أقطاب خاملة:

فى هذه العملية تتم عملية تفريغ كهربى لأنيونات الإلكتروليت ولا يحدث ذلك لكاتيونات الإلكتروليت.

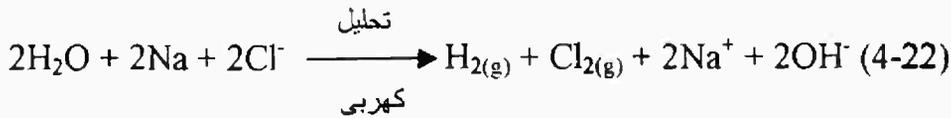
عند الأنود:



عند الكاثود:



وحيث أن أيون الصوديوم ما زال موجودا بالمحلول دون أن يحدث له أى تغيير، فإن التفاعل يصبح على النحو التالى:



وتعتبر هذه العملية مصدر تجارى للحصول على غاز الهيدروجين وغاز الكلور. ويتخير المحلول الناتج عن التحليل الكهربى نحصل على هيدروكسيد الصوديوم.

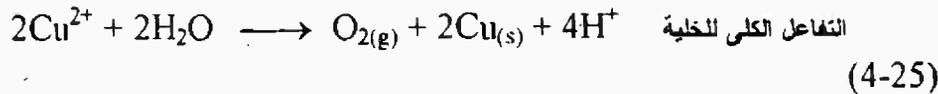
4- التحليل الكهربى لمحلول كبريتات النحاس بين أقطاب خاملة:

فى هذا النوع من التحليل الكهربى يحدث العكس بالنسبة للمثال السابق، حيث أن التيار المار فى الدائرة بواسطة أيونات النحاس Cu^{2+} والكبريتات SO_4^{2-} يحدث تفريغ كهربى للكاثيودات وليس للأنودات.

عند الأنود:



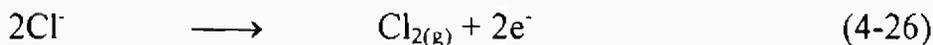
عند الكاثود:



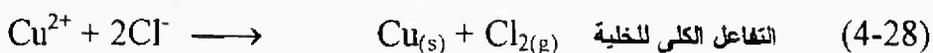
5- التحليل الكهربى لمحلول كلوريد النحاس بين أقطاب خاملة:

فى هذا النوع يحدث تفريغ كهربي لكلا من أنيون وكاتيون الإلكتروليت أثناء التحليل الكهربى.

عند الأنود:



عند الكاثود:

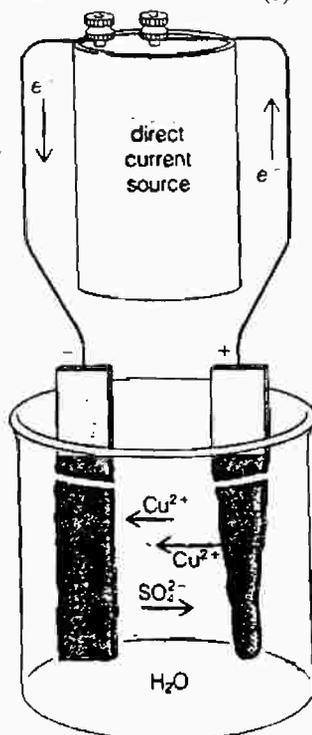
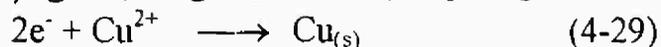


ومن المحتمل أيضا فى عمليات التحليل الكهربى أن يدخل القطب نفسه فى

تفاعلات الخلية كما فى المثال التالى:

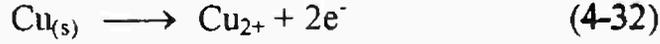
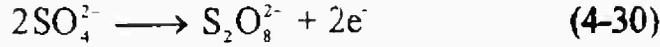
6- التحليل الكهربى لمحلول كبريتات النحاس بين أقطاب من النحاس:

فعند الكاثود تختزل أيونات النحاس على النحو التالى، (شكل 4-3):



شكل (4-3): التحليل الكهربى لمحلول كبريتات النحاس بين قطبين من النحاس

لكن عند الأتود. هناك ثلاثة احتمالات لعمليات الأكسدة:



والملاحظ حدوثه في مثل هذه العمليات هو أكسدة فلز النحاس (القطب)، حيث ينتقل النحاس من القطب إلى المحلول على هيئة أيونات نحاس Cu^{2+} . وعند الكاثود تترسب أيونات النحاس على قطب النحاس، وتستخدم هذه العملية في تنقية النحاس. حيث يستخدم النحاس غير النقي كأنود في الخلية الألكتروليتية ويستخدم محلول كبريتات النحاس كإلكتروليت فنحصل على شرائح من النحاس النقي على الكاثود. ويمكن الاستفادة من هذه العمليات الكهربائية في طلاء بعض المعادن بالعناصر النبيلة مثل الطلاء بالذهب والفضة.

الاستيشيومترى للتحليل الكهربى:

العلاقات الكمية بين كمية الكهربائية والتغير الكيميائى أول من وصفها هو العالم ميخائيل فاراداي (1832، 1833). وأحسن طريقة لفهم هذه العلاقات هى الرجوع إلى أنصاف التفاعلات التى تحدث أثناء عملية التحليل الكهربى. فالتغير الحادث عند الكاثود فى التحليل الكهربى لمصهور كلوريد الصوديوم هو:

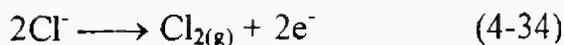


يوضح ذلك أن إلكترون واحد يلزم لإنتاج ذرة صوديوم واحدة أو 1 مول من الإلكترونات (عدد أفوجادرو) يلزم لإنتاج مول واحد من فلز الصوديوم (23 جرام) صوديوم.

وكمية الشحنة المكافئة لواحد مول من الإلكترونات تسمى فارادى (F)، وقد وجد أنها تساوى 96485 كولوم (C).

$$1F = 96485 C$$

فإذا كان لدينا $2F$ من الكهربية، فإننا نحصل على 2 مول من الصوديوم. وفي نفس الوقت إذا أضيفت الإلكترونات المكافئة لواحد فارادى من الكهربية إلى الكاثود، فإن نفس العدد من الإلكترونات يزاح من الأنود.



فازاحت واحد مول من الإلكترونات ($1F$) عند الأنود سوف ينتج من تفرغ شحنة 1 مول من أيونات الكلوريد وينتج نصف مول من غاز الكلور. بينما لو مرت كمية من الكهربية مقدارها $2F$ فى الخلية، فإن 2 مول من أيونات الكلوريد يتم تفرغ شحنتها ويتصاعد 1 مول من غاز الكلور. ولذلك يمكن فهم تفاعلات الأقطاب على ضوء عدد المولات وكمية الفارادى. وبالتالي تكون العلاقة بين عدد مولات المادة وكمية الكهربية بالفارادى هى أساس الحسابات الاستيشيومترية التى ينتج عنها التحليل الكهربى، حيث أن 1 أمبير يساوى 1 كولوم لكل ثانية.

قانونى فارادى

لقد تمكن العالم ميشيل فارادى فى عام 1930 أن يؤكد وجود علاقة بين كمية الكهرباء المارة فى محلول وكمية المادة التى تتطلق عند الأقطاب خلال عملية التحليل الكهربى لمحلول إلكترولىتى.

وقد استطاع فارادى أن يصيغ هذه العلاقة فى قانونين عرفا فيما بعد بـ "قانونا فارادى" للتحليل الكهربى.

القانون الأول لفارادى

ينص القانون الأول على أنه: "تناسب كمية المادة المترسبة أو الداخلة فى حدوث أى تفاعل عند الأقطاب تناسب طرديا مع كمية الكهربية المارة خلال المحلول". ويمكن التعبير عن هذا القانون رياضيا بالصيغة التالية:

$$W \propto Q \quad (4-35)$$

$$Q = It \quad \text{ولكن}$$

$$\therefore W \propto I t \quad (4-36)$$

حيث إن W كمية المادة المترسبة (أو المتفاعلة) عند القطب (جرام)

Q كمية الكهربية المارة خلال المحلول (كولوم)

I شدة التيار المار خلال المحلول (أمبير)

t زمن مرور التيار الكهربي في المحلول (ثانية)

القانون الثاني لفاراداي

ينص القانون الثاني لفاراداي على أنه: " تتناسب كميات المواد المترسبة عند

الأقطاب تناسب طرديا مع أوزانها المكافئة، وذلك عند مرور نفس الكمية من الكهربية في محاليلها".

ويمكن التعبير رياضيا عن هذا القانون بالصيغة التالية:

$$W \propto eq. wt$$

$$W \propto \frac{Mol. wt.}{valency}$$

دمج القانونين:

ويمكن دمج القانونين الأول والقانون الثاني لفاراداي، على الصورة التالية:

$$W \propto I t$$

$$W \propto \frac{Mol. wt.}{valency}$$

$$W \propto \frac{I t \cdot Mol. wt.}{valency}$$

$$W = \frac{1}{F} \cdot \frac{I t \cdot Mol. wt.}{valency} \quad (4-36)$$

حيث I/F هو ثابت التناسب ويسمى F "فاراداي".

ويعرف " F " (الفاراداي) بأنه: "كمية الكهربية بالكولوم المطلوبة لترسيب الوزن

المكافئ الجرامى من المادة".

أمثلة محلولة على قانونى فاراداي

1- إذا كانت شحنة الإلكترون 1.6022×10^{-19} ، احسب عدد أفوجادرو؟

الحل:

$$1 \text{ mole (1F) . } x \text{ electrons} \longrightarrow 96485 \text{ C}$$

$$\therefore 1 \text{ electron} \longrightarrow 1.6022 \times 10^{-19} \text{ C}$$

$$\therefore x \text{ electrons (Avogadro's no.)} = 96485 \times \frac{1 \text{ electron}}{1.6022 \times 10^{-19}}$$

$$= 6.022 \times 10^{23} \text{ electrons}$$

2- فى التحليل الكهربى لكبريتات النحاس، أحسب كمية النحاس المترسبة على الكاثود عند مرور تيار شدته 0.75 أمبير فى زمن قدره 10 دقائق (الوزن الذرى للنحاس يساوى 63.5).

الحل:

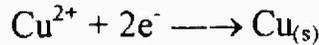
$$\text{no. of Coulombs} = \text{current} \times \text{time (sec)}$$

$$\begin{aligned} \text{عدد الكولومات} &= \text{شدة التيار بالأمبير} \times \text{الزمن بالثوان} \\ &= 0.75 \times 10 \times 60 = 450 \text{ C} \end{aligned}$$

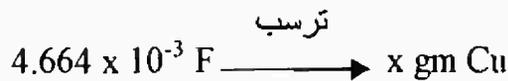
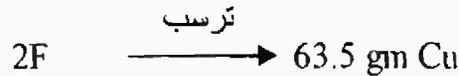
\therefore واحد فاراداي = 96485 كولوم

\therefore عدد الفاراداي = 450 كولوم

$$\therefore \text{عدد الفاراداي} = \frac{450 \times 1}{96485} = 4.664 \times 10^{-3}$$



\therefore (2F) اثنين فاراداي ترسب واحد مول من النحاس (63.5 gm)



$$\text{عدد الجرامات المترسبة من النحاس} = \frac{63.5 \times 4.664 \times 10^{-3}}{2} = 0.148 \text{ جرام}$$

3- أ- ما هو حجم الأكسجين المتصاعد عند الأنود في م.ض.د في التحليل الكهربى لكبريتات النحاس.

الحل:

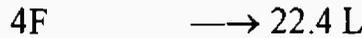


ومن المعادلة المعطاة:



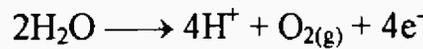
نجد أن 4F تلتزم لإنتاج واحد مول من غاز الأكسجين . أى 22.4 لترا من الغاز فى م.ض.د.

لكن من المثال السابق لدينا 4.664×10^{-3} فاراداي



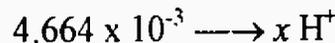
$$\therefore x \text{ litres of O}_2(\text{g}) = \frac{4.664 \times 10^{-3} \times 22.4}{4} = 0.026 \text{ L of O}_2(\text{g})$$

ب- إذا احتوت الخلية على 100 مللى من (1M) كبريتات النحاس. فما هو تركيز أيونات الهيدروجين فى نهاية عملية التحليل، بفرض عدم حدوث تغير فى حجم المحلول أثناء التجربة وأن تفاعل الأنود هو:



الحل:

(ب) من المعادلة المعطاة:



$$\therefore x \text{ (no. of moles } H^+) = \frac{4 \times 4.664 \times 10^{-3}}{4} = 4.664 \times 10^{-3} \text{ moles}$$

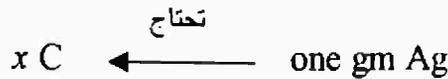
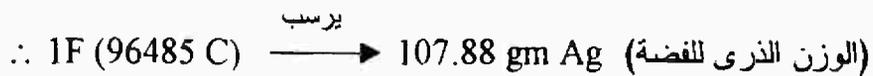
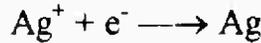
وهذا العدد من المولات موجودة في 100 مل

$$\frac{4.664 \times 10^{-3} \times 1000}{100} = \text{عدد المولات الموجودة في لتر من المحلول} = 4.664 \times 10^{-2} =$$

ويصبح تركيز أيونات الهيدروجين هو 0.0466 M

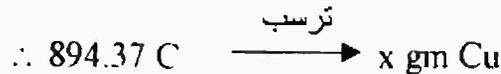
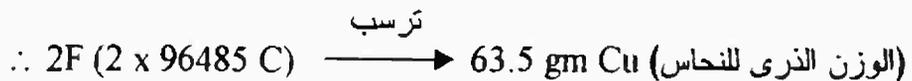
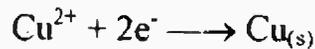
4- أ- أحسب وزن النحاس المترسب في عملية التحليل الكهربى لكبريتات النحاس فى نفس الزمن اللازم لترسيب واحد جرام من الفضة فى بطارية من الفضة متصلة على التوالي مع خلية من كبريتات النحاس.

الحل:



∴ عدد الكولومات اللازمة لترسيب واحد جرام من الفضة (x) =

$$\frac{1 \times 96485}{107.88} = 894.37 \text{ C}$$



$$\therefore \text{عدد الجرامات المترسبة من النحاس} = \frac{63.5 \times 894.37}{2 \times 96485} = 0.294 \text{ جرام}$$

ب- إذا مر تيار مقداره أمبير واحد، فكم من الزمن يلزم لترسيب هذه الكمية من النحاس.

كمية الكهرباء بالكولوم = شدة التيار بالأمبير × الزمن بالثوان:

$$894.37 \text{ C} = (1 \text{ amp.}) \times \text{time (sec)}$$

∴ الزمن بالثوان = 894.37 ثانية

$$= \frac{894.37}{60} = 14.9 \text{ min.}$$

ثانياً: الخلايا الجلفانية (الفولتية) Galvanic Cells

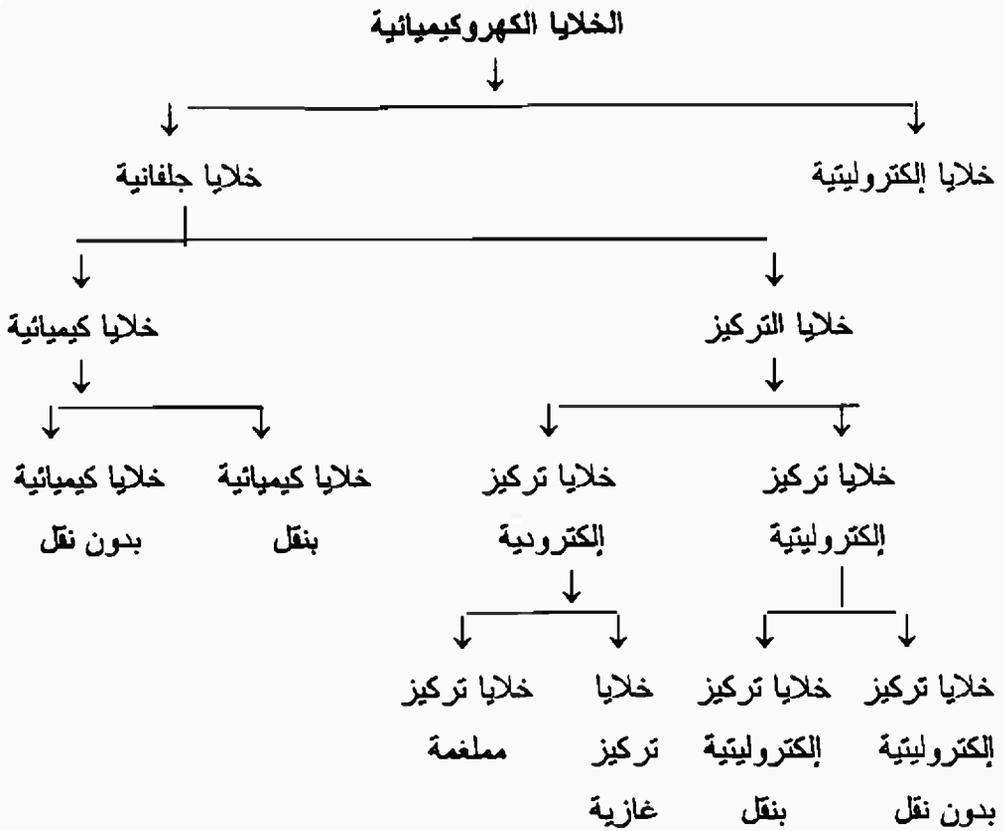
وفي هذه الخلايا تتحول الطاقة الكيميائية إلى طاقة كهربائية من خلال تغييرات فيزيائية أو كيميائية. والقوة الدافعة الكهربائية (ق.د.ك) المتولدة في الخلية الجلفانية تنشأ نتيجة النقص في الطاقة الحرة (ΔG): وهناك نوعان من الخلايا الجلفانية هما:

1- خلايا كيميائية Chemical cells

وفي هذا النوع من الخلايا تتولد الطاقة الكهربائية نتيجة لحدوث تغير كيميائي.

2- خلايا التركيز Concentration cells

وفي هذه الخلايا تتولد الطاقة الكهربائية نتيجة تغييرات فيزيائية تحدث في الخلية ويصاحبها انتقال المادة من مكان إلى آخر. وتجدر الإشارة إلى أن الخلايا الكيميائية وخلايا التركيز تنقسم إلى أنواع أخرى متعددة كما هو موضح بالشكل (4-4).



شكل (4-4): الخلايا الكهروكيميائية وأنواعها

التحولات الكهروكيميائية:

هناك عدة اعتبارات يجب مراعاتها عند دراسة تفاعلات الأقطاب وجهود

الأقطاب والخلايا الكهروكيميائية، وهي:

- 1- يتكون القطب من ساق معدني (قضييب) مغمور في محلول يحتوى على أحد أيوناته، ويمثل نصف الخلية.
- 2- تسمى التفاعلات التي تحدث نتيجة لانتقال إلكترونات من أو إلى القطب بتفاعلات الأقطاب.
- 3- في الخلايا الجلفانية، تحدث عملية الأكسدة عند الأنود (ويأخذ الأنود إشارة سالبة)، وتحدث عملية الاختزال عند الكاثود (ويأخذ الكاثود إشارة موجبة). وذلك عكس الخلايا الإلكتروليتية.

4- تفاعلات الخلايا هي تفاعلات أكسدة واختزال، في حين أن القوة الدافعة الكهربية (e.m.f.) تساوى المجموع الجبرى لجهود نصفى الخلية.

5- يمكن التعبير عن القطب بكتابة اسم المعدن (رمزه) ثم خط مائل ثم اسم الإلكتروليت المحتوى على أيونات الفلز، على النحو التالى:

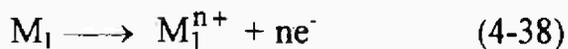


ويشير الخط المائل (/) إلى سطح التلامس بين الفلز (المعدن) والمحلول (الإلكتروليتى الذى يحتوى على أحد أيوناته). وتمثل "C" تركيز المحلول، و nt هي تكافؤ أيونات ذلك الفلز فى الإلكتروليت.

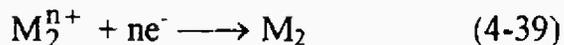
6- فى الخلايا الجلفانية، يكتب الأنود فى الجانب الأيسر، والكاثود فى الجانب الأيمن. وإذا غمر القطبان فى نفس المحلول الإلكتروليتى، فإنه عند التعبير عن هذه الخلية كتابة، يوضع خط مائل بين رمزى القطبين (|). أما إذا غمر القطبان فى محلولين الإلكتروليتيين مختلفين (تصل بينهما قنطرة ملحبة)، فإنه يعبر عن هذه الخلية بوضع خطان رأسيان بين رمزى القطبين (||).

7- يشتمل تفاعل الخلية على تفاعل نصفى الخلية:

أ- عند الأنود (أكسدة)



ب- عند الكاثود (اختزال)



8- تتساوى قيمة كل من جهد الأكسدة وجهد الاختزال للقطب الواحد، ولكنها تختلف فى الإشارة.

9- تنتقل الإلكترولونات فى الخلية الجلفانية- فى الوصلة الخارجية- من القطب السالب (الأنود) إلى القطب الموجب (الكاثود).

10- تأخذ القوة الدافعة الكهربية (e.m.f.) إشارة موجبة إذا وضع الأنود فى الطرف الأيسر، والكاثود فى الطرف الأيمن. والإشارة الموجبة للقوة الدافعة الكهربية للخلية تدل على تلقائية تفاعل الخلية (حيث تكون الطاقة الحرة ΔG سالبة القيمة).

أما إذا كانت القوة الدافعة الكهربية للخلية إشارتها سالبة، دل ذلك على أن الطاقة الحرة (ΔG) ذات قيمة موجبة، وهذا يعنى أن تفاعل الخلية غير تلقائى.

11- يمكن التعبير عن جهود الأقطاب بالقيم القياسية عند الظروف القياسية وذلك عندما توجد المادة فى الصورة النقية وتحت ضغط جوى مقداره واحد جو وفاعلية مقدارها الوحدة. ويعبر عن جهود الأقطاب بجهود الاختزال ما لم ينص على غير ذلك، فإذا قيل أن الجهد القياسى لقطب الخارصين هو -0.76 فولت، فهذا يعنى أن هذه القيمة هى الجهد القياسى الإختزالى لقطب الخارصين.

$$E^{\circ}_{Zn^{2+}/Zn} = \sim 0.76 \text{ volt} \quad (4-40)$$

الخلايا العكوسة والخلايا غير العكوسة:

تعتبر الخلايا الكهروكيميائية نوع من الخلايا العكوسة إذا توافرت فيها الشروط

الآتية:

1- إذا تساوت القوة الدافعة الكهربية للخلية مع الجهد المؤثر من مصدر خارجى، يتوقف التفاعل الكيميائى داخل الخلية ولا يمر تيار كهربى.

2- إذا كان الجهد الخارجى أكبر قليلا من القوة الدافعة الكهربية الناتجة عن الخلية، فإن التيار الكهربى يسير فى الاتجاه المضاد (العكسى)، أى إن التفاعل الكيميائى داخل الخلية يسير فى الاتجاه العكسى.

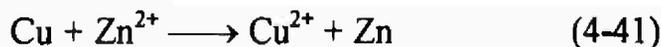
3- إذا كان الجهد الخارجى المؤثر أقل قليلا من القوة الدافعة الكهربية الناتجة من الخلية، فإن تيارا كهربيا (صغيرا) سوف يسرى طبقا للتفاعل الكيميائى الذى يحدث داخل الخلية.

وهكذا، فإن الخلية التى تتوافر فيها الشروط الثلاثة السابقة تسمى خلية عكوسة.

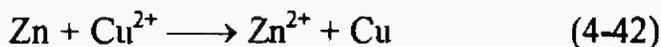
وتعد خلية "دانيال" نموذجا لخلية عكوسة، ويعبر عنها بالترتيب التالى:



وعندما تكون تركيزات كل من $ZnSO_4$ و $CuSO_4$ تساوى (1M) عند $25^{\circ}C$ ، فإن القوة الدافعة الكهربية للخلية تساوى (1.01) فولت. فإذا أثرنا على هذه الخلية بجهد خارجى مقداره (1.01) فولت فى الاتجاه المضاد، فإن تفاعل الخلية يتوقف تماما. فى حين إذا أثرنا بجهد أكبر قليلا من (1.01) فولت فى الاتجاه المضاد، فإن التفاعل الكيميائى داخل الخلية سوف يسير فى الاتجاه العكسى على النحو التالى:



ويبدأ التيار في السريان في الاتجاه العكسي. أما إذا أثرنا على الخلية بجهد خارجي أقل من (1.01) فولت، فإن التفاعل داخل الخلية يسير في الاتجاه الطبيعي على النحو التالي:



وإذا افترضنا الخلية التالية:



حيث يمكن التعبير عن التفاعل الكيميائي الحادث داخل هذه الخلية، على النحو

التالي:



فإذا أثرنا على هذه الخلية بجهد خارجي أكبر قليلا من جهدها، فإن التفاعل الكيميائي الذي يحدث داخل الخلية يكون على النحو التالي:



وبالنظر إلى المعادلة السابقة نجد أنها ليست الصورة العكسية للتفاعل الذي يسبقها. ولذلك، تعتبر هذه الخلية خلية غير عكوسة.

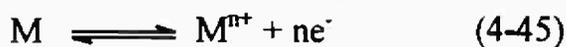
أنواع الأقطاب العكسية:

أولاً: أقطاب من النوع الأول:

هي أقطاب عكسية بالنسبة للكاثيونات، وتشتمل على الأنواع التالية:

أ- أقطاب الفلزات في أيوناتها:

ويتكون هذا القطب من قضيب معدني نقي مغموس في محلول يحتوى على أيونات المعدن، ويكون متعاكس بالنسبة للكاثيونات. ويعبر عن تفاعل القطب (نصف الخلية) في هذه الحالة على النحو التالي:



حيث ترمز "M" إلى الفلز النقي، و"n" هي تكافؤ الفلز.

ومن أمثلة تلك الأقطاب:



ويكون تفاعل القطب كالتالي:



b) Cu/CuSO_{4(aq)}

ويعبر عن تفاعل القطب كالتالي:



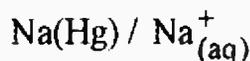
c) Zn/ZnSO₄

ويكتب تفاعل القطب كالتالي:



ب- الأقطاب المملغمة (مملغم الأقطاب):

تعد هذه الأقطاب شديدة الشبه بأقطاب الفلزات في أيوناتها، ولكن لا يستخدم الفلز في صورته النقية، بل يكون ذائبا في الزئبق (ويسمى في هذه الحالة "مملغم الفلز"). ومن أمثلة هذه الأقطاب، قطب مملغم الصوديوم:

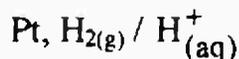


وهذا القطب متعاكس بالنسبة لأيون الصوديوم. ويتم عملية التوصيل بواسطة سلك من البلاتين مغموس في المملغم.

ج- الأقطاب الغازية:

تحضر (تجهز) هذه الأقطاب بإمرار الغاز على فلز خامل مغمور في محلول يحتوى على الأيونات المقابلة.

ومن أمثلة هذه الأقطاب: قطب الهيدروجين (القطب الهيدروجيني) الذي يتكون من شريحة من البلاتين يمرر على سطحها تيار من غاز الهيدروجين، حيث تكون هذه الشريحة مغمورة محلول حمض الهيدروكلوريك. ويعبر عن هذا القطب كالتالي:



وتفاعل القطب هو:



والقطب يكون متعاكس بالنسبة لأيون الهيدروجين.

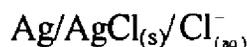
ثانياً: أقطاب من النوع الثانى

وهى أقطاب متعاكسة (عكسية) بالنسبة للأنيونات. وهذا النوع عبارة عن فلز فى حالة تلامس مع أحد أملاحه (شحيحة الذوبان)، ومحلل الملح الذائب الذى يحتوى على أنيون مشترك للملح شحيح الذوبان.

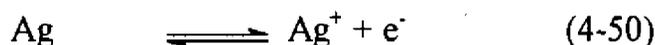
ومن أمثلة هذا النوع، مايلى:

1- قطب (الفضة/ كلوريد الفضة):

وهو قطب متعاكس بالنسبة لأيون الكلوريد. ويتكون من فلز الفضة المغموس فى ملح كلوريد الفضة (شحيح الذوبان) ومحلل حمض الهيدروكلوريك (HCl)، الذى يحتوى على الأنيون المشترك (Cl⁻)، ويعبر عن هذا القطب على النحو التالى:



والتفاعل عند القطب يتم فى خطوتين، هما:

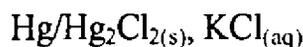


ويمكن التعبير عن التفاعل الكلى بالمعادلة التالية:



2- القطب الكالوميلى:

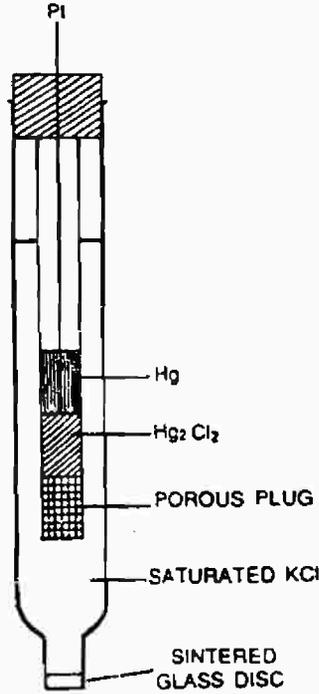
وهو قطب متعاكس بالنسبة لأيون الكلوريد. وهو يتكون من الزئبق (Hg) الملامس لملاح كلوريد الزئبقوز (Hg₂Cl₂) الصلب ومحلل لملاح (الكلتروليتى) ذائب هو كلوريد البوتاسيوم (KCl)، والذى يشترك مع الملح الصلب فى أيون الكلوريد (شكل 4-5). ويعبر عن ذلك القطب كالتالى:



وتفاعل القطب فى هذه الحالة:



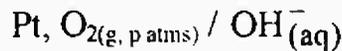
حيث يزاح أيون الكلوريد (Cl^-) من المحلول على صورة (Hg_2Cl_2) في الحالة الصلبة. وإذا عكس التيار، فإن أيونات الزئبق الموجودة على صورة (Hg_2Cl_2) تترسب على هيئة ($\text{Hg}_{(l)}$)، حيث تتحرر أيونات الكلوريد.



شكل (4-5): القطب الكالوميلي

3- الأقطاب الغازية:

ومن أمثلة هذا النوع : قطب غاز الأكسجين وقطب غاز الكلور. ففي حالة قطب غاز الأكسجين فإنه يسمح لغاز الأكسجين بأن يتصاعد على شكل فقاعات في محلول الأنيونات (OH^- أيون). وفي هذه الحالة، يستخدم سلك من البلاطين لنقل الإلكترونات وكسطح ماز يمتز عليه غاز الأكسجين. ويعبر عن هذا القطب بما يلي:

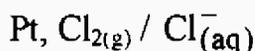


ويكون تفاعل القطب كالتالى:

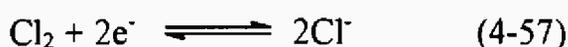


وهذا القطب متعاكس بالنسبة لأيونات الهيدروكسيد (OH^-).

أما فى حالة قطب غاز الكلور، فإن فقاعات غاز الكلور تمرر فى محلول يحتوى على أيونات الكلوريد، مع استخدام سلك من البلاتين للتوصيل. ويرمز لهذا القطب:



ويكون التفاعل عند القطب:



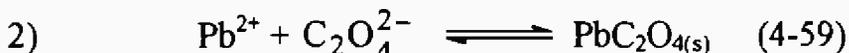
ويعتبر القطب متعاكس بالنسبة لأيونات الكلوريد.

ثالثا: أقطاب من النوع الثالث

يتكون هذا النوع من الأقطاب من الفلز مع أحد أملاحه شحيحة الذوبان، وملح آخر شحيح الذوبان لفلز آخر مختلف له نفس الأنيون، ومحلول لملح ذائب يشترك مع الملح الأخير فى الكاتيون. ومثال ذلك:



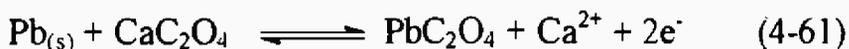
وتفاعل هذا القطب يتم على ثلاث خطوات (مراحل):



وتسبب إزاحة أيونات الأكسالات من المحلول فى ذوبان الملح الصلب (CaC_2O_4)، طبقا للاتزان التالى:



ويمكن التعبير عن التفاعل الكلى للقطب (مجموعات التفاعلات الحادثة عند القطب) على النحو التالى:

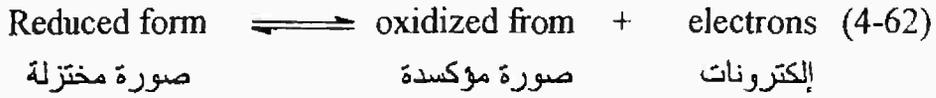


وهذا القطب متعاكس بالنسبة لأيونات الكالسيوم.

رابعاً: النوع الرابع (أقطاب : الأوكسدة - الاختزال)

وتتكون هذه الأقطاب من فلز خامل، مثل : البلاتين أو الذهب مغموراً في محلول يحتوى على كل من الصور المؤكسدة والمختزلة للأيونات أو الجزيئات.

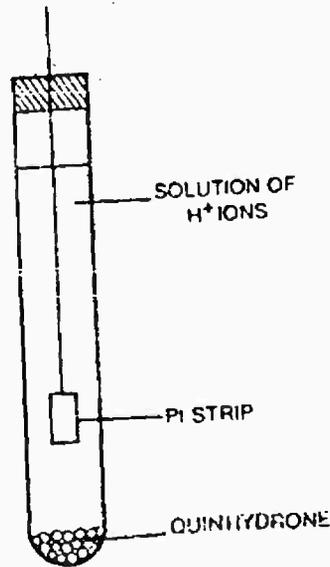
وتفاعل القطب يكون على النحو التالى:



ومن أمثلة هذه الأقطاب، مايلى:

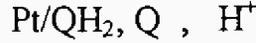
1- قطب (الهيدروكينون - كينون):

يتكون من سلك من البلاتين مغمور في محلول يحتوى على الهيدروكينون، والكينون، حيث يرمز للهيدروكينون بالرمز (QH₂) ويرمز للكينون بالرمز "Q" (شكل 4-6).

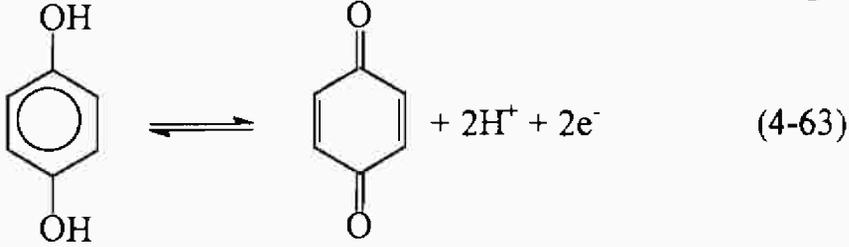


شكل (4-6): القطب الهيدروكينون

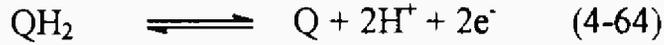
ويعبر عن هذا القطب، كما يلي:



ويعبر عن التفاعل عند القطب بالمعادلة:

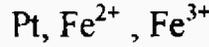


أو يمكن التعبير عنه بالرموز، على النحو التالي:

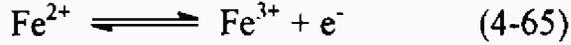


2- قطب (الحديدوز - الحديدك):

ويمثل هذا القطب على النحو التالي:

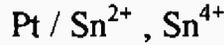


وتفاعل القطب هو:

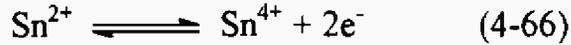


3- قطب (القصديروز - قصديريك)

ويعبر عن هذا القطب كما يلي:



والتفاعل الحادث عند القطب هو:



جهود الأقطاب

يعرف جهد القطب بأنه فرق الجهد للطبقة المزدوجة الكهربائية الناتجة على

سطح التلامس بين القطب الفلزي والإلكتروليت.

ويمثل جهد القطب قابلية القطب لفقد أو اكتساب إلكترونات عندما يكون في

تلاصق مع أيوناته. وبناء على ذلك، يمكن تقسيم جهود الأقطاب إلى جهود للاكسدة

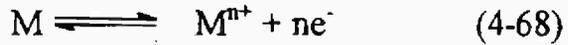
وجهد للاختزال.

جهود الأكسدة و جهود الاختزال:

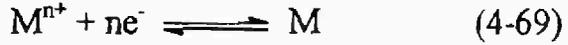
ينقسم تفاعل الخلية إلى تفاعلين عند القطبين، يسمى كل منهما بتفاعل نصف الخلية، ويمثل أحدهما تفاعل أكسدة والآخر تفاعل اختزال. وتكون القوة الدافعة الكهربائية للخلية (E_{cell}) هي المجموع الجبري لجهود الأقطاب المنفردة المكونة للخلية.

$$E_{cell} = E_{anode} + E_{cathode} \quad (4-67)$$

حيث E_{anode} : هي قياس لقابلية الأنود لفقد الإلكترونات، ويسمى جهد الأكسدة. ويرمز لها بالرمز (E_{ox}).



و $E_{cathode}$: هي قياس لقابلية الكاثود لاكتساب إلكترونات، ويسمى جهد الاختزال. ويرمز له بالرمز (E_{red}).



وبالتالى، فإن E_{ox} و E_{red} تمثل جهود الأقطاب المنفردة.

وحيث أن تفاعل الخلية أساسا هو عملية (أكسدة - اختزال)، فيمكن صياغة جهد

الخلية على النحو التالى:

$$E_{cell} = E_{ox} + E_{red} \quad (4-70)$$

وجهد الاختزال والأكسدة للأقطاب متساوية فى القيمة، ولكنها ذات إشارات متضادة.

العوامل المؤثرة على جهد القطب:

يعتمد جهد القطب على العوامل التالية:

- 1- ضغط محلول الفلز (S.P.) [solution pressure]
- 2- الضغط الاسموزى للمحلول (O.P.) [osmotic pressure] أو تركيز المحلول حول القطب
- 3- درجة الحرارة.
- 4- تكافؤ الأيون الفلزي.

نظرية "تيرنست" لضغط المحلول:

تسمى نظرية "تيرنست" لضغط المحلول بـ "نظرية جهد القطب". وهى تعنى

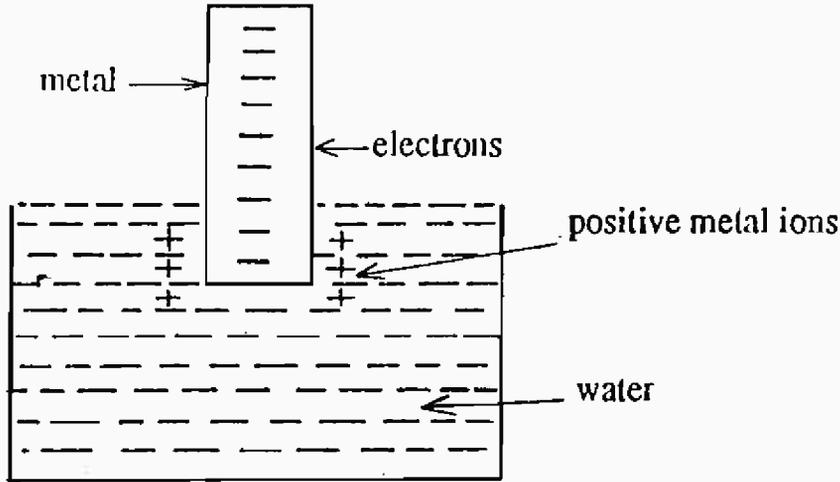
بشرح كيفية حدوث (وتكوين) جهد القطب.

وتتلخص فروض هذه النظرية في البنود التالية:

1- كل العناصر الفلزية، بما فيها الهيدروجين، لها قابلية الذوبان في المحلول على هيئة أيونات موجبة عند درجة الحرارة الثابتة. وتسمى هذه القابلية بـ "التوتر المحلولي للفلز" أو "ضغط المحلول". وتعد هذه الخاصية مميزة للفلزات، وتختلف باختلاف نوع الفلز. فعند وضع فلز في الماء، فإن أيونات الفلز تتحرك إلى الماء في صورة أيونات موجبة، تاركة الإلكترونات على سطح الفلز، طبقاً للمعادلة التالية:



وتنشأ الطبقة الكهربية المزدوجة نتيجة لبقاء أيونات الفلز الموجبة (M^{n+}) بجوار القطب (بالقرب منه)، كما هو موضح بالشكل (4-7).



شكل (4-7): تكوين الطبقة المزدوجة

وتتمتع الطبقة الكهربية المزدوجة بانتقال أيونات موجبة إضافية من الفلز، حيث تحدث حالة اتزان، وينشأ عنها فرق في الجهد يسمى "جهد القطب المفرد".

2- عند وضع الفلز في محلول يحتوي على أيوناته، فإن هناك عمليتان متضادتان، وهما:

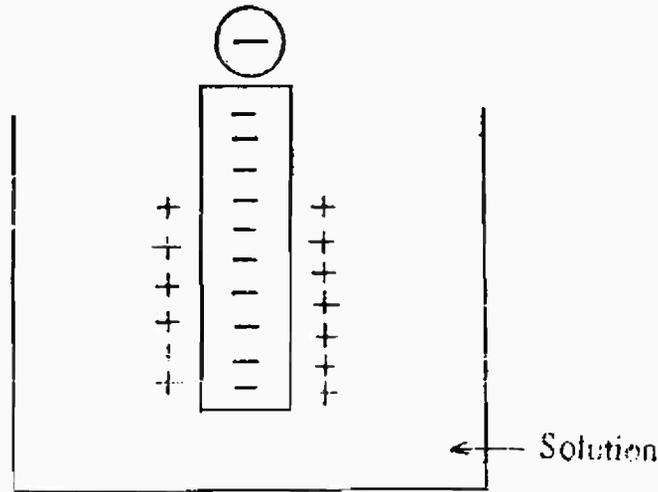
أ- ضغط المحلول الفلزي الناشئ عن قابلية الفلز للذوبان في المحلول على هيئة أيونات موجبة.

ب- الضغط الأسموزي للمحلول الناشئ عن قابلية أيونات الفلز الموجبة للترسيب على القطب (حيث تتكون الطبقة الكهربية المزدوجة).

والجهد الناشئ بين الصنف الفلزي وصنف المحلول يسمى بـ "جهد القطب المفرد".

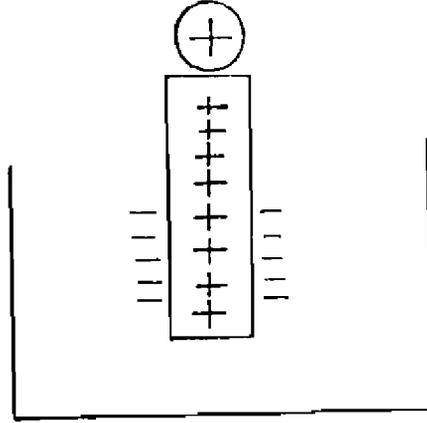
واعتمادا على قيم ضغط المحلول والضغط الأسموزي، فهناك ثلاث احتمالات على النحو التالي:

1- إذا كان ضغط المحلول أكبر من الضغط الأسموزي ($S.P. > O.P.$)، فإن قابلية الفلز لفقد إلكترونات تزداد عن قابلية أيونات الفلز للترسيب (قابلية الفلز لفقد إلكترونات والتحول إلى أيونات تكون أكبر من قابلية أيونات الفلز لاكتساب إلكترونات)، ويصبح القطب سالب الشحنة (شكل 4-8).



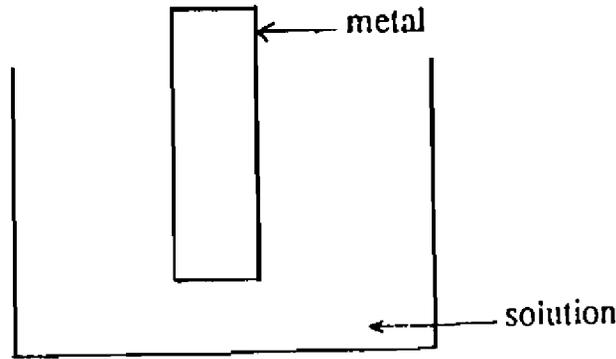
شكل (4-8): $S.P. > O.P.$ ، يكون القطب سالب الشحنة

2- إذا كان الضغط الأسموزي أكبر من ضغط المحلول ($O.P. > S.P.$)، فإن قابلية أيونات الفلز لاكتساب إلكترونات والتحول إلى الحالة الفلزية والترسيب تزداد عن قابلية الفلز للذوبان. ويصبح الفلز (القطب) موجب الشحنة (شكل 4-9).



شكل (4-9): $O.P. > S.P.$ ، يكون القطب موجب الشحنة

3- إذا كان الضغط الأسموزى متساوى مع ضغط المحلول ($S.P. = O.P.$)، فإنه فى هذه الحالة لا تنشأ شحنات نسبية ولا تتكون طبقة كهربية مزدوجة، كما أنه لا يوجد هناك فرق الجهد. والحالات السابقة موضحة بالشكل (4-10).



شكل (4-10): $S.P. = O.P.$ ، القطب لا يحمل شحنة

ومن التطبيقات الهامة لنظرية نيرنست لضغط المحلول معرفة نوع القطب هل هو قطب موجب أم قطب سالب أم قطب متعادل.

العوامل المؤثرة على ضغط المحلول

يعتمد ضغط المحلول على العوامل التالية:

- 1- طبيعة الفلز: يتوقف ضغط المحلول على طبيعة التركيب البلورى للفلز. فقد وجد أن البلورات الدقيقة للفلز يكون لها ضغط محلولى أكبر منه للبلورات الكبيرة.
- 2- الصورة التأصلية للفلز: يعتمد ضغط المحلول على الحالة التأصلية للفلز.
- 3- درجة نقاء الفلز: تؤثر درجة نقاء الفلز على ضغط المحلول. فالفلز النقى له ضغط محلولى أكبر من مملغم الفلز.
- 4- ضغط الغاز: فى حالة الغازات، فإن ضغط المحلول يعتمد على ضغط الغاز.
- 5- نوع (طبيعة) المذيب: يتوقف (يعتمد) الضغط المحلولى للفلز على طبيعة ونوعية المذيب الذى تسبح فيه الأيونات.

أسئلة ومسائل عامة

(1) فى الخلايا الإلكتروليتية:

- (أ) ما نوع الأيونات التى تتجه ناحية الأنود.
(ب) وما نوع تفاعل نصف الخلية الذى يحدث عند الأنود.
(ج) وما إشارة قطب الأنود.
(د) هل الإلكترونات تدخل الخلية أم تغادر الخلية عند الأنود.

(2) فى الخلية الجلفانية:

- (أ) ما نوع الأيونات التى تتجه ناحية الأنود.
(ب) وما نوع تفاعل نصف الخلية الذى يحدث عند الأنود.
(ج) وما إشارة قطب الأنود.
(د) هل الإلكترونات تدخل الخلية أم تغادر الخلية عند الأنود.
(3) أكتب المعادلات الجزئية لتفاعلات الأقطاب التى تحدث أثناء التحليل الكهربى فى المحاليل المائية بين أقطاب خاملة للأملاح الآتية:



- (4) أكتب المعادلات الجزئية لتفاعلات الأقطاب التى تحدث أثناء التحليل الكهربى فى المحاليل المائية للأملاح الآتية:



- (5) مستعينا بجداول جهود الاختزال القياسية للأقطاب،

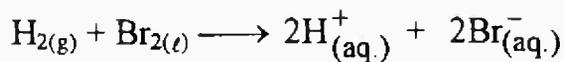
(أ) أحسب E° للخلية:



(ب) أكتب المعادلات الكيميائية لتفاعل الخلية.

(ج) أى من القطبين يكون القطب الموجب.

(6) (أ) أذكر الخلية الكهروكيميائية التي تحقق التفاعل الآتي:



(ب) أحسب قيمة E° للخلية (مستعينا بجداول جهود الأقطاب القياسية).

(ج) أي من القطبين يكون القطب الأنود.