الباب الثاني عشر
الكيميـــاء الكهربيـــة

الباب الثاني عشر
الكيميـاء الكهربائيـة

من الممكن تقسيم المواد من حيث توصـيلها للتيـار الكهربـائي إلـى أربـع مجموعات هي :

أ- الموصـلات (Conductors) :

وهي عادة المعادن أو العناصر كالكربون التي تسمح بمرور التيار الكهربـائي دون أن تتحلل به ، ويعود السبب في التوصيلية العالية للمعادن إلى أن بعض أو كل ذرات المعدن متأينة وتاركة عددا متساويا من إلكترونات الطليقة لتنتقل تحت فـرق الجهد المستخدم .

فالنحاس مثلاً متأين بصورة كاملة، حيث إن كل ذرة تساهم بإلكترونها التكافؤي إلى عدد إلكترونات الطليقة ؛ فالتوصيل الكهربائي للموصل يحدث نتيجة الانتقـال المباشر للإلكترونات تحت تأثير فرق الجهد .

ب- العـوازل (Insulators) :

وهي المواد التي لا تسمح بمرور التيار الكهربائي بسهولة ، ولو أذنـه يوجـد اختلاف كبير بفاعلية العزل ، لكن العازلات عادة هي مركبات تحتوي على روابط تساهمية (Covalent Bonds) أي أنها مركبات عضوية أو ضـخمة الجزيئـات (Macromolecules) كالسيليكات .

جـ- شبـه الموصـلات (Semiconductors) :

خاصيتها التوصيلية متوسطة بين الموصلات والمواد العازلة .

د- الإلكتروليتـات (Electrolytes) :

وهي مواد توصل التيار الكهربائي، ولكنها تتحلل به وتكون متماسـكة بقـوى التكافؤ الكهربائي (Electrovalence) ، كما أنها تتأين عندما تذوب في المـاء أو

تكون منصهرة ؛ فالتوصيل الكهربائي للإلكتروليت يحدث بانتقال الأيونات الموجبة والسالبة نحو الأقطاب .

المواد العازلة الصناعية :

إن أفضل الموصلات جميعا هو الفضة وترتب المواد الأخرى تنازليـا حتـى الكبريت الذي يعتبر من أردأ الموصلات بصورة عامة أو أفضل المـواد العازلـة جميعا.

حيـث إن توصـيلية الفـضة هـي حـوالي $(10)^{29}$ ضـعف توصـيلية الكبريت . والمواد الصناعية العازلة يجب أن تتوافر فيها الخصائص التالية :

أ- توصيلية منخفضة .

ب- مقاومة عالية للانهيـار **(High Strength Breaking)** وتقـاس بالفولتيـة اللازمة لثقب العازل مقدرة بالفولتات لمتر من السمك .

جـ- الخـصائص الفيزيائيـة الـضرورية كالمتانـة **(Strength)**، والـصلابة **(Rigidity)** ، والمرونة **(Flexibility)**، ومقاومة درجات الحرارة .

د- عدم الميل إلى امتصاص الرطوبة .

وأهم المواد العازلة المستعملة في الصناعة هي :

أ- الغـازات :

وهي عازلات ممتازة إلا أن مقاومتها للانهيار منخفضة الأمر الذي يجعلها غير مفيدة كثيرا من هذه الناحية ؛ فالهواء مثلاً مقاومته للانهيار هي 3×10^6 فولت عند أحسن الظروف .

ب- الغـازلات السائلـة :

وأكثرها استعمالاً هو سائل البرافين الذي يستعمل فـي تـشبيع **(Impregna-tion)** الورق المستخدم كوسط عازل في تركيـب الريوسـتاتات، **(Rheostats)** ، والمحولات **(Transformers)**، والمفاتيح الكهربائية **(Switches)** وغيرها .

ولكـن قيمـة العـزل الكهربـائي لـسائل البـرافين ضـئيلة ، ويمكـن الحـصول علـى مكثفـات متراصـة كثيـرا باسـتخدام سـوائل أغلـى ثمنـا

كالدافينل (**Diphenyl**) أو المركبات العطرية المعالجة بالكلور .

جـ- الكهرمـ . . .ان (Amber) :

هو راتينج (**Resin**) متحجر طبيعي ، وميزته الكبيرة على الكوارتز والمـ.واد المماثلة كعازل هي عدم امتصاصه الرطوبة ، إلا أن كلفتـ.ه العاليـ.ة تحـ.ول دون استعماله إلا في تركيب العدادات الكهربائيـ.ة والمعـ.دات الإلكترونيـ.ة الحـ.ساسة الأخرى.

دـ- الميكـ. . .ا (Mica) :

النوع الرئيس من الميكا الذي يـ.ستخدم لأغـ.راض العـ.زل الكهربـ.ائي هـ.و المسكوفيت (**Muscovite**) وهو نوع معقد التركيب من سيليكات الفلور البوتاسـ.ية الألومنيومية .

وتتميز الميكا بمقاومتها العالية جدا للانهيار التي تبلغ $10^7 \times 4$ فولت للمتـ.ر، وبإمكانيتها الانفلاق إلى صفائح لا يزيد سمكها عن **0.012** ملم فقط .

وهذه الصفائح لها قابلية عالية جدا للانثناء، ويمكن تسخين الميكـ.ا إلـ.ى **600** درجة مئوية دون أي تأثير مضر، ولكنها تميل إلى تكوين قـ.شر (**Flakes**) بـ.ين درجتي **600**° م، و **1200**° م ؛ أما إذا تعدت درجة الحرارة **1200**° م فيحدث تلين واضح فيها .

وتستخدم الميكا غالبا في تركيب المسخنات: كالمكواة والأدوات الأخرى التـ.ي يكون فيها المجال محددا . ومن الممكن إعادة تركيب الميكا بخلط قشر الميكا مـ.ع مـ.ادة لاصـ.قة وتحويلهـ.ا إلـ.ى صـ.حيفة باسـ.تخدام درجـ.ات حـ.رارة عاليـ.ة وضغط عالٍ .

ويلاحظ أن إعادة بناء الميكا بهذا الشكل لا يغير من خاصيتها للعـ.زل، ولكـ.ن خواصها الحرارية تتغير، ويكون ذلك مرهوناً بالمادة اللاصقة العضوية المستعملة .

هـ- الإسبستـ. .وس :

وهي مركبات معقدة من سيليكات الكالسيوم الماغنيسيوم المائيـ.ة (**Calcium**

(**Magnesium Hydrosilicate**) التي يتم تعدينها في أجزاء مختلفة من العالم ، وتوجد أنواع عديدة من الإسبستوس، ولكن أكثرها شيوعا هو التريموليت (**Tremolyte**) $H_2Ca_2Mg_5(Sio_3)_8$ الذي يمكن تعدينه على شكل ألياف صخرية يتراوح طولها بين **20** إلى **30** ملم .

ونجد أن أهم خاصية مفيدة للإسبستوس من ناحية العزل الكهربائي هي طبيعته غير القابلة للاحتراق واستقراره الحراري ، ولكن من جهة أخرى له ميل كبير جدا إلى امتصاص الرطوبة في درجات الحرارة العادية .

ويستعمل الإسبستوس لعزل الأجزاء التي تتعرض بصورة دائمة إلى درجات الحرارة العالية: كالأجزاء الرابطة في الأفران الكهربائية وغيرها .

و- الزجاج :

يستعمل الزجاج كعازل للدوائر الكهربائية ذات الجهد العالي ، ويتجه في الوقت الحاضر إلى إحلاله محل الخزف الصيني في هذا المجال . إن مقاومة الانهيار للزجاج العادي (**Soda Glass**) هي نوعا ما منخفضة حيث تبلغ 5×10^6 فولت للمتر، ولكن الزجاج الصلب لديه مقاومة أعلى للانهيار حيث تصل إلى 9×10^6 فولت للمتر . والعازلات الزجاجية عادة تكون قوية السطح .

ز- العازلات الخزفية :

تستعمل مزججة (**Glazed**) أو غير مزججة ؛ فالعازلات الخزفية المزججة تستخدم في درجات الحرارة الاعتيادية؛ وذلك لأن السطح المزجج ملائم لمنع اختراق الرطوبة . كما تستخدم العازلات الخزفية غير المزججة في درجات الحرارة العالية .

ومقاومة العازلات الخزفية المسامية لدرجات الحرارة العالية أقل من مقاومة العازلات الخزفية الأكثر كثافة والمزججة بصورة كاملة، ولكنها أقل عرضة للصدع إذا ما تعرضت إلى صدمة حرارية .

ح- المطاط :

يستعمل المطاط غالبا كعازل خارجي للكبلات (**Cables**) المرنة، ولكنه يتأثر

بسهولة بعدد من المركبات العضوية ، كما أنه عرضة للتصلب والتصدع مع الوقت ولا يستحـ ..سن تـ ..سخينه إلـ ..ى درجـ ..ة الحـ ..رارة أعلـ ..ى مـ ..ن **60** °م؛ ولهذه الأسباب فهناك اتجاه إلى استبدال المطاط باللدائن كمادة عازلة لتغطية الأسلاك المعدنية .

ط- اللـ .دائن (Plastics) :

إن اللـ ..دائن والفلكنايـ ..ت همـ ..ا أوسـ ..ع المـ ..واد العازلـ ..ة اسـ ..تعمالاً فـ ي الـ صناعة الكهربائيـ ة إلـ ى حـ د كبيـ ر ؛ فاللـ دائن الـ صلبة كـ الراتينج الفينولي وراتينج اليوريا الفورمالديهاد وراتينج البيوكسي تستعمل لصناعة قوالـ ب الـ ...صب للمفـ ...اتيح الكهربائيـ ...ة وصـ ...ناديق التوصـ ...يل والمواد الإلكترونية وغيرها .

وعنـ ..دما تـ ..سخن هـ ..ذه المـ ..واد أكثـ ..ر ممـ ..ا ينبغـ ..ي تبـ ..دأ بـ ..التفحم ولكنها لا تنصهر ؛ أما اللدائن الأخرى كلدائن متعـ ددة كلوريـ د الفنيـ ل **(PVC)** فتـ ..ستعمل لطلـ ..ي الكـ ..ابلات والأسـ ..لاك المعدنيـ ..ة فـ ..ي عمليـ ..ات التـ ..شكيل بالبثق **(Extrusion)** .

ونجد أن من مزايا اللدائن : استقرارها الكيميائي وعدم ميلها إلـ ى امتـ صاص الرطوبة، كما أن الـ **(PVC)** لا يتأثر بأكاسيد النيتروجين أو بكميات صغيرة مـ ن الأوزون كما يتأثر المطاط ، هذا وتتفاوت درجات حرارة تلين اللدائن المختلفة .

نظرية نيرنست (Nernst Theory) :

اعتبـ ..ر نيرنـ ..ست أنـ ..ه لـ ..يس هنـ ..اك أي معـ ..دن عـ ..ديم الـ ..ذوبان تماما ، فإذا وضع قضيب من النحاس في الماء النقي، فإن بعض الذرات النحاسـ ية ستترك إلكتروناتها وتدخل الماء كأيونات النحاس Cu^{++} تاركة زيادة من الـ شحنات السالبة على القطب المعدني ومكونة فرقاً في الجهد بين المعدن والمحلول .

كما أن قسما من هذه الأيونات النحاسية في المحلول ستعود إلى القطب وتسترد كل منها إلكترونيتها وتترسب على المعدن كنحاس ، وسوف يحدث اتـ زان عنـ دما يكون عدد الأيونات النحاسية التي تعود إلى القطب وتسترد كل منهـ ا إلكترونيتهـ ا

يساوي عدد ذرات النحاس التي تدخل المحلول كأيونات نحاسية ، أي أن :

$$Cu^{o} \rightleftharpoons Cu^{++} + 2e$$

فإذا وضع قطب النحاس في محلول مركز لأحد أملاح النحاس، فإن ميل الأيونات النحاسية إلى الترسب كفلز هو أكبر من ميل النحاس للذوبان كأيونات النحاس؛ ولذا فإن قطب النحاس سيكون موجب الشحنة ، ويظهر مما تقدم أنه يجب أن يكون هناك تركيز معين من أيونات النحاس Cu^{++} يكون عنده فرق الجهد بين المعدن والمحلول صفر .

والخارصين يظهر ميلاً أعلى بكثير من النحاس بالدخول في المحلول كأيونات موجبة ، ويكون تركيز أيونات الخارصين في المحلول أعلى كثيرا قبل حدوث الاتزان .

كما أن معدن الصوديوم يستمر بترك إلكتروناته على المعدن والدخول في المحلول كأيونات موجبة حتى عندما يكون تركيز أيونات الصوديوم في المحلول عاليا جدا .

ويتصرف الهيدروجين كمعدن، وذلك بتكوينه أيونات موجبة في الماء . ويتكون قطب الهيدروجين بقبقة الغاز عند ضغط جوي واحد (**1.013** بار) على سطح مغطى بطبقة من دقائق البلاتين الأسود .

ولاشتقاق معادلة تبين العلاقة بين جهد القطب وتركيز أو فعالية أيونات المعدن لابد من الاستعانة بمبادئ الديناميكا الحرارة ، فعند وضع قضيب من النحاس في الماء وحدوث الاتزان الكيميائي التالي :

$$Cu^{o} \rightleftharpoons Cu^{++} + 2e$$

عندئذ :

$$K = \frac{a_{Cu^{++}}}{a_{Cu^{o}}}$$

حيث إن : **K** = ثابت الاتزان الكيميائي ، و **a** الفعالية (**Activity**) لكل من المواد المتفاعلة والناتجة . كما أن المعادلة التالية تبين العلاقة بين ثابت الاتزان الكيميائي **K** وبين تغير الطاقة الحرة .

$$\Delta F + \Delta F^{\circ} + RT \ln K$$

حيث إن : ΔF = التغير في الطاقة الحرة (Free Energy) و ΔF° = التغير في الطاقة الحرة عند الظروف القياسية، و R = ثابت الغازات العام، و T = درجة الحرارة المطلقة .

ومن مبادئ الديناميكا الحرارية أيضا، فإن النقصان في الطاقة الحرة يساوي الشغل الكهربائي المنجز ، أي أن : $\Delta F = - n FE$

حيث إن : n = عدد الإلكترونات المنتقلة في التفاعل، و F = ثابت فارادي ويساوي 96496 كولمب ، و E = الجهد فولت .

وبالتعويض يمكن تغير الطاقة الحرة حسب المعادلة ينتج :

$$- nFE = -n FE^{\circ} - RTIn \frac{a_{Cu^{++}}}{a_{Cu^{\circ}}}$$

أو :

$$E = E^{o} - \frac{RT}{nF} \; In \; \frac{a_{Cu^{++}}}{a_{Cu^{\circ}}}$$

وبالتعويض عن قيمتي R و F:

$$E = E^{o} - \frac{(2.3026)(8.3147)T}{(n)(96,496)} \; Log \; \frac{a_{Cu^{++}}}{a_{Cu^{\circ}}}$$

وعند درجة حرارة 25 ° م أو 298.15 كلفن :

$$E = E^{o} - \frac{(2.3026)(8.3147)(298.15}{(n)(96,496)} \; Log \; \frac{a_{Cu^{++}}}{a_{Cu^{\circ}}}$$

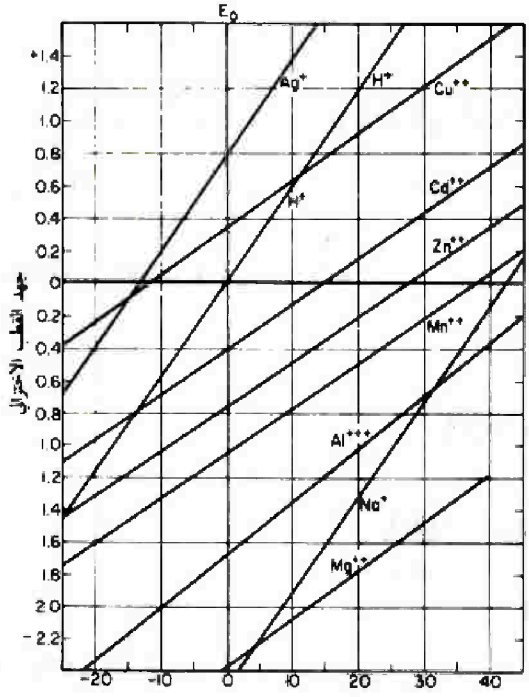
$$E = E^{o} - \frac{0.05916}{n} \; Log \; \frac{a_{Cu^{++}}}{a_{Cu^{\circ}}}$$

أو :

$$E = E^{o} - \frac{0.05916}{n} \; Log \; K$$

وتسمى المعادلة الأخيرة معادلة نيرنست .

ويبين الشكل التالي الجهود القطبية مرسومة ضد لوغاريتم تركيز الأيونات .



لوغاريتم الأيون

الجهد القطبي القياسي (Standard Electrode Potential)

من الممكن الحصول على مقياس أكثر ملائمة لقياس الفاعلية الكيميائية (**Reactivity**) ، وذلك بقياس الجهد القطبي عند فعالية معينة للمكونات الموجودة . ويعبر عن الجهد القطبي القياسي بالجهد الناتج عندما تكون فعالية المكونات الموجودة وحدة واحدة (**Unit Activity**) .

وقد اعتبرت اختيارياً قيمة الجهد القياسي لقطب الهيدروجين عند جميع درجات الحرارة تساوي صفر ، ويتألف قطب الهيدروجين القياسي من قطب الهيدروجين محاط بغاز الهيدروجين عند ضغط جوي واحد (**1.013** بار) .

ونجد أن مغمور بمحلول يحتوي على أيونات الهيدروجين عند فعالية مقدارها وحدة واحدة . وحيث إن عملية تحويل ذرة معدن إلى أيون موجب تسمى تأكسد؛ لذا فإن الجهد القطبي القياسي يسمى أحياناً جهد التأكسد القياسي .

ويمكن اشتقاق معادلة تبين العلاقة بين الجهد القياسي للقطب وثابت الاتزان الكيميائي وبالاستعانة بمبادئ الديناميكا الحرارية كما يلي : إن العلاقة بين ثابت الاتزان الكيميائي وتغير الطاقة الحرة عند الظروف القياسية هي : $\Delta F^{\circ} = - RT \ln K$

حيث إن : ΔF° = التغير في الطاقة الحرة عند الظروف القياسية ، و R = ثابت الغازات العام ، و T = درجة الحرارة ، و K = ثابت الاتزان الكيميائي . كما أن العلاقة بين تغير الطاقة الحرة والشغل الكهربائي المنجز عند الظروف القياسية هي : $\Delta F^{\circ} = - n F E_o$

حيث إن : n = عدد إلكترونات المنتقلة في التفاعل ، و F = ثابت فاراداي وFE_o = الجهد القياسي للقطب . وبضم المعادلتين السابقتين وبعد التعويض عن القيم ينتج : $E_o = \frac{0.05916}{n} \text{Log } K$

جهود التأكسد القياسية لأقطاب المعادن الشائعة

التفاعل القطبي (من اليسار إلى اليمين) معدن – أيون	الجهد القياسي E_o فولت	التفاعل القطبي (من اليسار إلى اليمين) معدن – أيون	الجهد القياسي E_o فولت
K/K+	+ 2.92	Cu/Cu++	- 0.345
Ca/Ca++	+ 2.84	Cu/Cu+	- 0.522
Na/Na+	+ 2.71	Hg/Hg+ or Hg/2Hg+	- 0.799
Mg/Mg++	+ 2.37		
Al/Al+++	+ 1.67	Ag/Ag+	- 0.800
Mn/Mn++	+ 1.05	Hg/Hg++	- 0.854
Zn/Zn++	+ 0.762	Pt/Pt++	- 1.2
Cr/Cr+++	+ 0.71	Au/Au+++	- 1.42
Fe/Fe++	+ 0.441	**التفاعل القطبي (من اليسار إلى اليمين)**	**الجهد القياسي E_o فولت**
Cd/Cd++	+ 0.402		
Co/Co++	+ 0.277		
Ni/Ni++	+ 0.25	Cr++ / Cr+++	+ 0.40
Sn/Sn++	+ 0.136	OH/O_2	- 0.401
Pb/Pb++	+ 0.126	Fe++ / Fe+++	- 0.748
$H_2/2H+$	0.000	$2Br / Br_2$	- 1.065
		$2Cl^- / Cl_2$	- 1.358

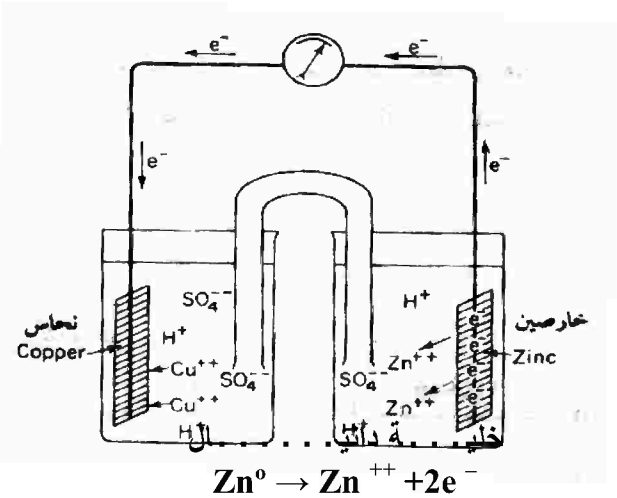
ويبين الجدول السابق جهود التأكسد القياسية لأقطاب

المعادن الشائعة، ويعطي مظهـ.را كميـ.ا للسلـ.سلة الكهروكيمياويـ.ة القديمـ..ة ؛ فالـ..صوديوم بميلـ..ـه لتكـ..وين محلـ..ول إلكتروليتـ..ـي مـ..ـثلاً جهـ..ده القياسـ..ـي $E_o = +2.71$ فولت .

بينمـ..ـا جهـ..د الرصـ..اص القياسـ..ـي والـ..ذي هـ..و نـ..سبيا معـ..دن خامل $E_o = 0.126$ فولت فقط ، بينما النحاس الذي في تماس مع أيونات نحاسـ.ية عند فعالية مقدارها وحدة واحدة يكون سالبا بالنـ.سبة لجهـ.د قطـ.ب الهيـ.دروجين القياسي، أي أنه -0.345 .

الخلية الكهربائية أو البطارية (Electric cell or Battery) :

تتكون الخلية الكهربائية أو البطارية من وصل أي زوج من أنصاف الخلايـ.ا ذات الجهود القطبية المختلفة ، فإذا وصلت نصف خلية نحاس قياسـ.ية مـ.ثلاً مـ.ع نصف خلية خارصين قياسية بسلك معدني وجسر ملحي (**Salt Bridge**) ، كمـ.ا موضح في الشكل التالي ، فالخلية الناتجة هي نتيجة تفاعلين كيمياويين بسيطين :



خليـ..ـة دانيـ..ـال

$$Zn^o \rightarrow Zn^{++} + 2e^-$$
$$Cu^{++} + 2e^- \rightarrow Cu^o$$
$$Zn^o + Cu^{++} \rightarrow Zn^{++} + Cu^o$$

وجهـ..د هـ..ذه الخليـ..ة يـ..ساوي المجمـ..وع الجبـ..ري لجهـ..دي القطبـ..ين القياسـ.ين المكـ.ونين للخليـ.ة مـ.ع الأخـ.ذ بنظـ.ر الاعتبـ.ار العلاقـ.ة الجبريـ.ة العائدة للتفاعل الكيميائي الحادث عند كل قطب ، أي أن :

$$E_o \text{ cell} = E_o1 + E_o2$$

حيث إن : $E_o cell$ = الجهد القياسي للخلية ، $E_o 1$، $E_o 2$ جهد القطبين القياسين المكونين للخلية .

$$E_o \text{ cell} = 0.762 + (0.345 +) = 1.107 \text{ فولت} .$$

ويلاحظ أن جهد القطب القياسي للنحاس الذي استخدم هو **+0.345** وليس **-0.345** ، وذلك لأن التفاعل الكيميائي عند هذا القطب في الخلية المذكورة أعلاه هو تفاعل اختزالي، ولذا تعكس العلامة الجبرية لقيمة القطب القياسي من الجدول السابق .

وفي حالة اختلاف فعالية الأيونات عند القطبين عن وحدة واحدة، فمن الممكن حساب القوة الدافعة الكهربائية (EMF) للخلية باستعمال معادلة نيرنست .

$$E_o = \frac{0.05916}{n} \text{ Log K}$$

وبالتعويض :

$$E_{Zn} = E_o Zn - \frac{0.05916}{n} \log \frac{a_{Zn^{++}}}{a_{Zn^\circ}}$$

$$E_{Cu} = E_o Cu - \frac{0.05916}{n} \log \frac{a_{Cu^\circ}}{a_{Cu^{++}}}$$

وبجمع المعادلتين أعلاه :

$$E_{Zn}+E_{Cu}=(E_oZn - \frac{0.05916}{n} \log \frac{a_{Zn^{++}}}{a_{Zn^\circ}})+(E_oCu - \frac{0.05916}{n} \log \frac{a_{Cu^\circ}}{a_{Cu^{++}}})$$

$$EZn + E\,Cu = E\ cell \qquad E_o Zn + E_o Cu = E_o\ cell$$

$$E\ cell = E_o\ cell - \frac{0.05916}{n} \log \frac{(a_{Zn^{++}})(a_{Cu^\circ})}{(a_{zn^\circ})(a_{cu^{++}})}$$

أو :

$$E\ cell = E_o\ cell - \frac{0.05916}{n} \log K$$

وتستخدم المعادلة الأخيرة لحساب القوة الدافعة الكهربائية للخلية . فإذا فرض أن تركيز أيونات النحاس Cu^{++} = **0.001** مولاري

وتركيز أيونات الخارصين Zn^{++} = **0.1** مولاري . E_o للخلية = **1.107** فولت، ولذا فإن:

$$\log K = \frac{(a_{Zn^{++}})(a_{Cu^{\circ}})}{(a_{cu^{++}})(a_{zn^{\circ}})}$$

فعالية كل من Cu^o ، و Zn^o ، تساوي **1** ، حيث إن فعالية المعادن الصلبة تساوي 1 بالعرف ، كما أنه من الممكن الاستعاضة عن الفعالية بالتركيز في حالة كون المحاليل مخففة .

$$\frac{(0.1)}{(0.001)} \text{ لو } \frac{0.05916}{2} - 1.107 = E \text{ cell} \qquad \therefore 1.047 = E \text{ cell فولت}$$

وتسمى الخلية السابقة خلية دانيال **(Daniel Cell)** ، وتتكون من قطب خارصين مغمور في محلول كبريتات الخارصين، وقطب النحاس مغمور في محلول كبريتات النحاس .

ويذوب الخارصين من قطب الخارصين ليكون أيونات الخارصين في المحلول وتنتقل الإلكترونات من قطب الخارصين ليكون أيونات الخارصين في المحلول وتنتقل الإلكترونات من قطب الخارصين إلى قطب النحاس خلال السلك المعدني الخارجي الموصل بين القطبين ، بينما تتجه أيونات النحاس الموجبة في المحلول نحو قطب النحاس ويترسب النحاس على القطب . ويسمى قطب الخارصين أو القطب الذي يحدث عنده تفاعل تأكسد أنود **(Anode)** وقطب النحاس أو القطب الذي يحدث فيه تفاعل اختزال كاثود **(Cathode)** .

الخلايا التركيزية (Concentration Cells) :

تصنع الخلايا الكهربائية أو البطاريات من قطبين لعنصرين أو لمعدنين مختلفين ، ولكن الخلية يمكن تركيبها كما يظهر من معادلة نيرنست من قطبين لمادة واحدة شريطة أن يكون تركيز الأيونات الملامسة للقطبين مختلفاً . إن القوة الدافعة الكهربائية لمثل هذه الخلية هي كما يلي :

$$E\ cell = E_o\ cell - \frac{0.05916}{n} \log K$$

حيث E_o للخلية يساوي صفر، وذلك لأن $O = E_o2 + E_o1$ ، حيث إن قيمتي جهدي القطبين القياسيين متساويتان في المقدار ومتضادتان في الإشارة الجبرية . فينتج :

$$E\ cell = - \frac{0.05916}{n} \log \frac{a_2}{a_1}$$

حيث إن a_1، a_2 يمثلان فعالية كل من المحلولين لنفس إلكتروليت ، ومن الممكن الاستعاضة عن الفعالية بالتركيز إذا كانت المحاليل مخففة كما ذكر سابقًا :

$$E\ cell = - \frac{0.05916}{n} \log \frac{C_2}{C_1}$$

وتسمى هذه الخلية خلية تركيز .

فلو فرض أن C_1 = عشر أمثال (C_2)، فإن القوة الدافعة الكهربائية في حالة أيونات أحادية التكافؤ -0.05916 لو $0.05916 = 0.1$ فولت، وفي حالة أيونات ثنائية التكافؤ فعشر أضعاف الفرق في تركيز الأيونات ينتج عنه 0.02958 فولت . ولو أن هذه الجهود ضئيلة إلا أن خلايا التركيز تلعب دورا مهما في التآكل .

إن القوة الدافعة الكهربائية لأي خلية تقل إذا ما حدث تغير في تركيز الأيونات خلال الاستعمال . فتركيز أيونات النحاس Cu^{++} يقل مثلاً في خلية دانيال، بينما يزداد تركيز أيونات الخارصين Zn^{++} وتؤدي كلا الحالتين إلى هبوط جهد الخلية .

وعندما تصل نسبة تركيز أيونات الخارصين إلى تركيز أيونات النحاس Zn^{++} / Cu^{++} قيمة معينة، فإن جهد الخلية يهبط إلى الصفر وتصبح الخلية خاملة . وهذه النسبة المعينة يمكن حسابها كما يلي :

$$E\ mf = E\ Zn + E\ Cu = O$$

$$E\ Zn = - E\ Cu$$

وباستخدام المعادلتين السابقتين :

$$E_o\,Zn - \frac{0.05916}{2}\,Log\,(Zn^{++}) = -\,[E_o\,Cu - \frac{0.05916}{2}\,Log\,(Cu^{++})]$$

$$0.0296 - 0.762 \text{ لو } (Zn^{++}) = -\,[0.0296 - 0.345] \text{ لو } (Cu^{++})$$

$$\text{لو } \frac{(Zn^{++})}{(Cu^{++})} = 1.107 \div 0.0296$$

$$\text{لو } \frac{(Zn^{++})}{(Cu^{++})} = 37.4$$

$$K = \frac{(Zn^{++})}{(Cu^{++})} = 2.5\times10^{37}$$

وهذا يعني أن تركيز أيونات النحاس قد انخفض إلى الصفر تقريبا .

إن هذه النسبة لا تكون عالية للمعادن المتقاربة في جهودها القطبية ؛ فالرصاص والقصدير مثلاً يعطيان نسبة اتزان، بحيث تتواجد كلا الأيونات بتركيز ملموس في المحلول ، أي أن القصدير لا يمكنه إخراج كل أيونات الرصاص من المحلول وترسيبها كفلز .

خلية عاكسة (Reverse Cell) :

من الممكن زيادة نسبة الأيونات المختزلة إلى الأيونات المؤكسدة في خلية ما إلى حد يتعدى قيمة الاتزان وعندها ينعكس التيار . حتى خلية دانيال من الممكن عكسها ، فلو بدئ بمحلول مخفف جدا من كبريتات النحاس، ثم أضيف كبريتيد الصوديوم فسينخفض تركيز أيونات النحاس بترسيب كبريتيد النحاس **Cus** وسينخفض كذلك لـ **Emf** .

إن إضافة **KCN** إلى المحلول القاعدي الناتج سيخفض تركيز أيونات النحاس أكثر، وتتكون أيونات معقدة مستقرة من $Cu(CN)_4$ وبوجود زيادة من **KCN** فإن تركيز أيونات النحاس سيصبح منخفضا إلى درجة تؤدي إلى تكوين أيونات أكثر من النحاس من قطب النحاس لملافاة النقص .

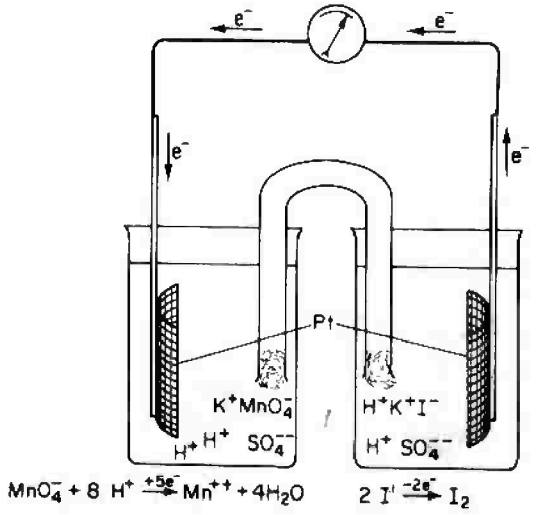
وسيضم قطب النحاس إذًا زيادة من الإلكترونات، وينعكس التيار وتنتقل هذه الإلكترونات خلال السلك المعدني إلى قطب الخارصين الذي تترسب عنده أيونات

الخارصين كفلز تاركة المحلول .

خلايا تأكسد – اختزال أخرى :

يمكن استعمال أي زوج من المواد المؤكسدة والمختزلة كمكونين للخلية . والقطبان في كلا نصفي الخلية للتفاعلات التي ليست من نوع معدن أيون يكون عادة من البلاتين .

كما أن الوعائين المحتويين للعاملين المؤكسد والمختزل يكونان متصلين بحاجز مسامي أو جسر ملحي . والقوة الدافعة الكهربائية أو بصورة أخص جهد الخلية يمكن قياسه بواسطة الفولتمتر أو المليجولتمتر . ويوضح الشكل التالي خلية مكونة بوصل محلول $KMnO_4$ مع محلول **KI** .



نموذج لخلية كيميائية مكونة من مادة مؤكسدة ومادة مختزلة

ومن الممكن التأكد من حدوث التأكسد والاختزال بعد فترة قصيرة بالرغم من عدم مزج العاملين ؛ فاليود الحر يمكن الاستدلال عليه في محلول يوديد البوتاسيوم في بضع دقائق، ولو أن أيونات البرمنجنات الملونة تكون قد انتقلت مسافة قصيرة فقط خلال الجسر الملحي .

ومن العوامل المؤكسدة والمختزلة الأخرى لتكوين الخلية هي K_2CrO_4 ،

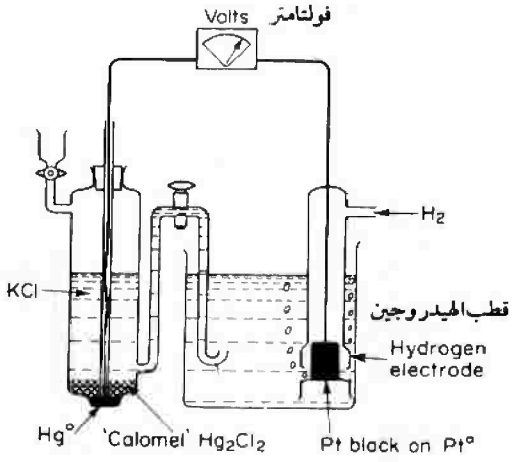
و $FeSO_4$ ، و $FeCL_3$ ، و H_2S وحتى غازي الهيدروجين والأوكسجين . هـ.ذا وينتج تيار كهربائي خلال أنبوب ما إذا كان أحد نهايتيه في وسط مؤكسد والنهاي.ة الأخرى في وسط مختزل .

أقطاب قياسية أخرى أو أنصاف خلايا :

يجب الحيلولة دون حدوث أي تغير في تركيز أيونات المعدن ليبقى جهد نصف الخلية ثابتاً خلال الاستعمال ، ويمكن ملافاة تغير التركيز بوضع القطب في تم.اس مع محلول مشبع والمحافظة على وجود زيادة لأحد أملاحه القليلة الذوبان .

ونجد أن إض.افة الإلكتروليـ.ت مثـ.ل **KCI** تـ.ساعد علـ.ى التوصـ.يل فـ.ي هذه الحالات ، ويـ.ستعمل قطـ.ب الهيـ.دروجين القياسـ.ي لتعيـ.ين الجهـ.د لهـ.ذا النوع من أنصاف الخلايا التي يمكن استعمالها بعدئذ كمرجع أو كأذ.صاف خلاي.ا قياسية .

كما أن قطب الكالوميل **(Calomel)** أو نصف خليـ.ة الكالوميـ.ل هـ.و أكثـ.ر الأقطاب القياسية استعمالاً كما في الشكل التالي . كمية من الزئبق تكـ.ون القطـ.ب الذي هو في تماس مع عجينة كلوريد الزئبقوز (كالوميل) Hg_2Cl_2 ومحلول **KCI** وتعتمد فولتية القطب القياسي على اختيار واحد من التركيـ.زات الثلاثـ.ة لمحلـ.ول كلوريد البوتاسيوم .



خلية قياسية مكونة من قطبي الكالومل والهيدروجين

إن اختلاف جهد الكالوميل يعود إلى هذه الحقيقة وإلى اختلاف درجات الحرارة التي يقاس فيها الجهد .

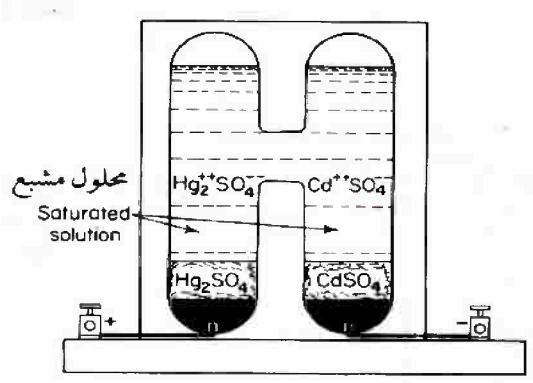
جهد قطب الكالومل القياسي (الجهد الاختزالي)

تركيز كلوريد البوتاسيوم	الجهد ، فولت	
	20 ° م	25 ° م
مشبع	0.2492	0.2446
1 مولارية	-	0.2816
0.1 عيارية	0.3379	0.3334
1 عيارية	0.2860	0.2809

وهناك أقطاب قياسية أخرى مستعملة مثل : Ag^{o} - AgCl و $Pb\text{-}PbSO_4$.

خلية وستن القياسية (The Standard Weston Cell) :

تستعمل الخلية القياسية أو الخلية المرجعية (Reference Cell) لمعايرة مقياس فرق الجهد (Potentiometer) . ويجب أن تكون خلية ذات جهد ثابت جدا ومعروف بالضبط عند درجة الحرارة المطلوبة . وأكثر الخلايا القياسية استعمالاً هي خلية وستن كادميوم القياسية الشكل التالي :



خلية وستن القياسية

وتتخذ الخلية شكل حرف **H** ، ويتكون القطب الموجب من زئبق نقي في تماس مع عجينة من الزئبق وكبريتات الزئبقوز Hg_2SO_4 ، والقطب السالب يتكون من الكادميوم المملغم في زئبق يحتوي على **10-13%** وزنا من الكادميوم .

ويتكون الإلكتروليت من محلول مركز من كبريتات الكادميوم ، وفي بعض خلايا وستن القياسية يتكون الالكتروليت من محلول مشبع من كبريتات الكادميوم في تماس مع $CdSO_4 . {}^{8}/_{3} H_2O$ الصلب . وفولتية خلية وستن المشبعة هي **1.01816** فولت عند درجة حرارة **20** ° م وتقل الفولتية بمقدار 4.06×10^{-5} فولت لكل ارتفاع درجة مئوية واحدة .

قياس الرقم الهيدروجيني (pH) :

عند إيصال نصف خلية هيدروجين قياسية مع قطب الكالوميل العياري، فإن جهد الخلية الناتج يساوي **0.2816** فولت عند درجة حرارة **25** °م . فإذا وضع قطب الهيدروجين في محلول تركيز أيونات الهيدروجين فيه مجهول ، فيمكن استخدام جهد الخلية المقاس لحساب تركيز أيونات الهيدروجين ، وبالتالي الرقم الهيدروجيني كما يلي :

$$E\ cell = E\ H_2 + E\ calomel \qquad E\ H_2 = E\ cell - E\ calomel$$

$$E\ H_2 = E_{\circ}\ (H2) - \frac{0.05916}{1}\ Log\ \frac{a_{H^+}}{a_{H_2}}$$

فإذا كان الغاز عند ضغط جوي واحد (**1.013 بار**) فعندئذ $aH_2 = 1$ كما أن $O = E_{\circ}(H_2)$.

$$E\ H_2 = - 0.05916 \log a_{H+} \qquad pH = - \log a_{H+}$$

$$E\ H_2 = + 0.05916\ pH$$

فإذا كان **E ref** يمثل جهد القطب المرجع :

$$E\ cell = E\ H2 + E\ ref \qquad E\ cell = 0.05916\ pH + E\ ref$$

$$pH = \frac{Ecell - Eref}{0.05916}$$

فإذا كان جهد الخلية مثلاً يساوي **0.694** فولت والقطب المرجع هو قطب الكالوميل العياري فالرقم الهيدروجيني يمكن حسابه من المعادلة الأخيرة :

$$6.97 = \frac{0.2816 - 0.694}{0.05916} \quad pH$$

إن الطريقة المذكورة أعلاه لتعيين رقم الهيدروجين هي أكثر دقة من استعمال الكواشف (Indicators) الملونة . هذا إضافة إلى أن طريقة قياس فـرق الجهـد (Potentiometric Method) يمكن استعمالها للسوائل الملونة أو العكرة التـي تكون فيها الكواشف عديمة الجدوى، كما في المياه المنجمية والنفايـات الكيميائيـة وغيرها .

قطب الزجاج (Glass Electrode) :

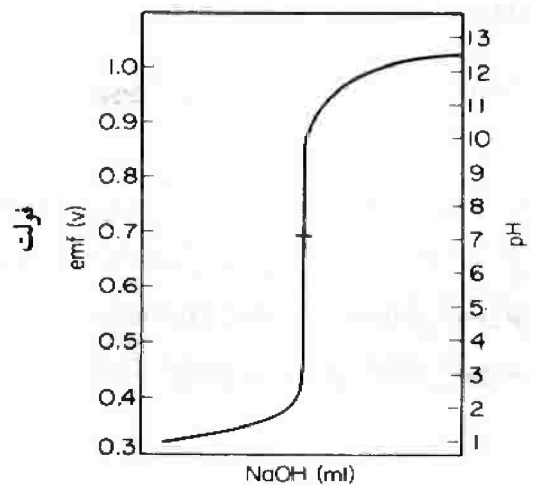
يستخدم مقياس الرقم الهيدروجيني (pH Meter) قطب الزجاج عوضا عـن قطب الهيدروجين ، ويتكون قطب الزجاج من بصلة رقيقة الجدران ، أو غشاء من الزجاج الخاص العالي التوصيلية ومحتوية على محلول منظم (Buffer Solution) خاص واتصال بلاتيني .

ويتغير جهد نصف الخلية هذا تغيرا مباشرا مع رقم الهيـدروجين للـسائل أو المحلول الخارجي ، ويعبر قطب الزجاج عادة قبل الاستعمال مقابل محاليل منظمة معروفة أرقام هيدروجينها . إن الحامض القوي والقاعدة القوية يؤثران على الغشاء الزجاجي؛ ولهذا فإن أقطابا خاصة تستخدم لقياس أرقام هيدروجينية أعلى من ثلاثة عشر .

الحامضية الكلية (Total Acidity) :

تعرف الحامضية الكلية بالعيارية أو التركيز للحامض . وتعين بالمعايرة التـي تجـري بتتبـع التغيـر بـرقم هيـدروجين المحلـول المحتـوي علـى قطـب الزجـاج أو قطـب الهيـدروجين بعـد كـل إضـافة مـن القاعدة القياسية .

ومن الممكن معرفة حجم محلول القاعدة الضروري لبلوغ المحلول إلى درجـة التعادل أو رقم الهيدروجين المطلوب من منحنى القوة الدافعـة الكهربائيـة مقابـل سنتمتر مكعب، أو الرقم الهيدروجين مقابل سنتمتر مكعب للقاعدة كما فـي الـشكل التالي :



التسحيح بقياس الجهد لحامض قوي مع NaOH

وطريقة التوصيل (**Conductance Method**) طريقة هروكيميائية أخرى ذات قيمة في معايرة المحاليل الغير شفافة أو القاتمة . يولج القطبان في كأس يحتوي المحلول وتقاس قيمة التوصيل وهي معكوس قيمة المقاومة .

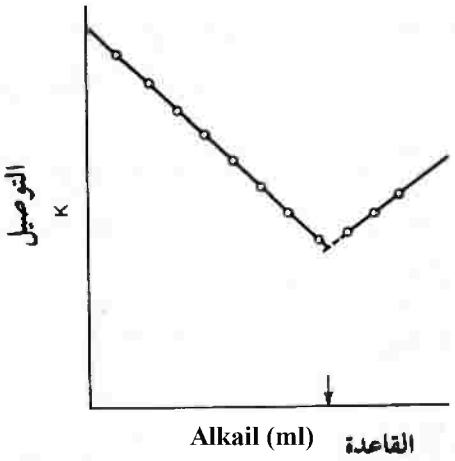
ثم تضاف بعد ذلك قاعدة قياسية من السحاحة وتعين قيمة التوصيل بعد كل إضافة . تسبب إضافة القاعدة في البداية انخفاض في التوصيل، وذلك لقلة حركية (**Mobility**) أيون الصوديوم إذا ما قورنت بحركية أيون الهيدروجين المزاح :

$$H^+ + Cl^- + Na^+ OH^- \rightarrow HOH + Na^+ + Cl^-$$

وبعد نقطة التكافؤ (**Equivalence Point**) تحدث زيادة في قيمة التوصيل وذلك لوجود أيونات أكثر ، ثم ترسم العلاقة البيانية بين قيم التوصيل وحجم القاعدة بالمليترات .

وتمثل نقطة تقاطع المستقيمين الصاعد والنازل نقطة المعايرة النهائية (**End Point**) الشكل التالي، وتستعمل هذه الطريقة أيضا عندما يكون أحد النواتج غير قابل للذوبان ، أي معايرة تفاعلات الترسيب .

$$NaCl + AgNO_3 \rightarrow AgCl + NaNO_3$$

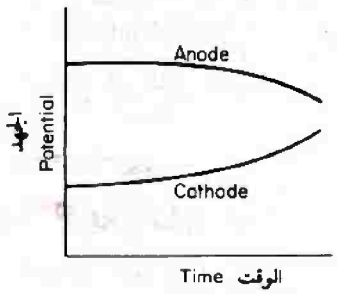


التسحيح بقياس التوصيل مقابل سم^3 من القاعدة القياسية

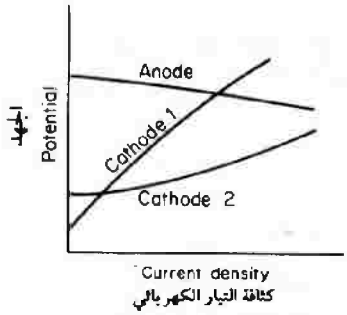
ويمكن تطبيق قياسات فرق الجهد لتعيين ذوبان الأملاح والأكاسيد القليلة الذوبان كنواتج التآكل . فيوصل المعدن الذي هو في تماس مع محلول مشبع لناتج تآكل مع نصف خلية كالوميل القياسية ، ويحسب تركيز أيون المعدن من معرفة جهدي قطبي المعدن والكالوميل القياسين .

الاستقطاب (Polarization) :

يختلف تركيز الأيونات حول القطبين عنه في معظم الإلكتروليت عندما تكون الخلية في حالة استعمال مما يؤدي إلى تدرج في التركيز ، ويولد تدرج التركيز عند القطبين قوة دافعة كهربائية مضادة تعمل على خفض جهد الخلية ، ويسمى هذا استقطاب التركيز **(Concentration Polarization)** ويزداد بزيادة كثافة التيار الكهربائي (أمبير/ مساحة)، والوقت كما مبين في الشكلين التاليين :



استقطاب الأنود والكاثود مقابل الوقت



استقطاب المعادن مقابل كثافة التيار الكهربائي

ويقل هذا الاستقطاب في الخلية الجافة العادية، وذلك لوجود كلوريد الأمونيوم، حيث تقل أيونات الخارصين لتكوينها معقد الـ $Zn(NH_3)_4^{++}$.

ويمكن حدوث نوع آخر من الاستقطاب في الخلية بسبب تكون غشاء مقاوم من ذرات أو جزيئات الغاز الملتصقة على القطب . فيمكن حدوث استقطاب الغاز هـ.ذا عندما يتحرر الأوكسجين أو الكلور عند قطب الأنود (القطب الموجب) .

أو عندما تنطلق أيونات الهيدروجين عند قطب الكاثود القطب السالب، ويحدث استقطاب الكاثود في الخلية الجافة عند قطب الكاربون . ويستعمل ثـ.اني أوكـ.سيد المنجنيز كعامل لمنع الاستقطاب، حيث يتفاعل مع الهيدروجين لينتج ماء وأكاسـ.يد المنجنيز الأقل تأكسدا .

الجهد الزائد : (Overvoltage) :

القوة الدافعة الكهربائية لخلية كلور– هيدروجين قياسية هي **1.36** فولت مع أن فولتية التحلل **(Decomposition Voltage)** لإنتاج هيدروجين وكلـ.ور بالتحلـ.ل الكهربائي **(Electrolysis)** هي أكثر من ذلك بكثير إلا في حالة استعمال قطبين من بلاتين مبلتن . وزيادة الفولتية على فولتية الخلية ناتج عن الاستقطاب وتسمى الجهد الزائد .

ويعتمد الجهد الزائد بصورة أساسية على طبيعة المعدن المستعمل كقطب وحالة سطحه ؛ فنعومة السطح تزيد من الجهد الزائد وخشونة السطح تقلل منه . ويرجـ.ع ذلك إلى أن خشونة السطح تساعد الغاز على الانبعاث بسهولة من النقط البارزة أو الحبيبات الدقيقة .

ويزداد الجهد الزائد بزيادة كثافة التيار الكهربائي، ولكنه يقل بزيـ.ادة درجـ.ة الحرارة ، ويمكن رفع الجهد الزائد بإضافة مواد معينة كموانع التآكل وكذلك بتكوين أغشية سلبية **(Passive Films)** على سطح المعدن .

وينتج عن التحلل الكهربائي لمحاليل إلكتروليتية عديدة هيدروجين وأوكسجين .

مثلاً تحلل الماء بالتيار الكهربائي مع إضافة إلكتروليت، مثل: H_2SO_4 ، أو HNO_3 ، أو H_3PO_4 ، أو KOH ، أو NaOH ، أو K_2SO_4 إلى الماء النقي لأنه رديء التوصيل .

فعند استعمال قطبين من البلاتين المبلتن (أسود) يكون الجهد **1.23** فولت في كل حالة إذا كان تركيز أيونات الهيدروجين واحد مولاري وهو يساوي الجهد لخلية قياسية من الأوكسجين والهيدروجين كما يظهر من الحساب التالي :

$$E\ cell = EH_2 + EO_2$$

$$(E\ cell = O + E_{\circ}\ (O2) - \frac{0.05916}{1} Log\ (OH)^-$$

$$E\ cell = O + 0.401 - 0.05916 \quad \text{لو } (10)^{-14} = 1.229 \text{ فولت}$$

حيث : الجهد القياسي التأكسدي ($E_{\circ}$) للأوكسجين = **0.401−** فولت و EH_2 القياسي = **0** .

أما باستعمال قطبين من البلاتين الناعم السطح فإن جهد التحلل في كل حالة هو **1.7** فولت ، أي أن هناك جهد زائد مقداره **0.47** فولت ، كما أن الجهد الزائد الناشيء عن الهيدروجين له أهمية كبيرة في تفاعلات عديدة وخاصة في الطلاء الكهربائي والتآكل .

ويوضح الجدول التالي الجهد الزائد للهيدروجين على أقطاب مختلفة في درجة حرارة ثابتة وتيار كهربائي ذي كثافتي **1.0** ملي أمبير / سم^2 و **10.0** ملي أمبير / سم^2 .

يصل الجهد الزائد لتسعة معادن في الجدول في حالة كثافة التيار الكهربائي **1.0** ملي أمبير / سم^2 إلى قيم تتراوح بين **1.23** إلى **1.29** فولت أي بمعدل **1.24** فولت . هذا وقد لوحظت قيم منخفضة مع الذهب **0.80** والحديد **1.07** والفضة **1.09** والزئبق **1.12** فولت .

الجهد الزائد للهيدروجين

في درجة حرارة 25 ° م (298 ك)

المعـ. . . . .دن	فولت 1.0 ملي أمبير /سم^2	فولت 10.0 ملي أمبير / سم^2
Pt,black	0.01	0.01
Pt,smooth	0.02	0.03
Au	0.24	0.39
Fe	0.40	0.56
Ag	0.48	0.76
Cu	0.48	0.58
Pb	0.52	1.09
Ni	0.56	….
A1	0.57	0.83
C(graphite)	0.60	….
Zn	0.72	0.75
Bi	0.78	....
Sn	0.86	1.08
Hg	0.88	1.04
Cd	0.98	1.13

وأهمية الجهد الزائد للهيدروجين في الطلاء الكهربائي يمكن إيضاحها في حالة الخارصين . فإذا وضع قطب البلاتين في محلول تركيزه واحد مـ.ولاري $ZnSO_4$ في H_2SO_4 ذي مولارية معينة ، فالهيدروجين ينبعـ.ث مـ.ن المحلـ.ول ولـ.يس الخارصين .

لأن جهد قطب الخارصين هو **0.76** فولت، بينما جهد قطب الهيدروجين هـ.و صفر . ويشير جهد الخارصين إلى جهد المحلول أو الميل للبقاء في حالة أيونـ.ات وهو **0.76** فولت .

أما إذا استعمل الزئبق ككاثود، فإن الجهد الزائد للهيدروجين سيكون كبيـ.را (**-1.04**فولت) إلى درجة يصبح معها من الأسهل (في حالة كثافة التيار الكهربائي

10 ملـ..ي أمبيـ..ر / سـ..م^2) إخـ..راج الخارصـ..ين مـ..ن المحلـ..ول عـ..ن انبعاث الهيدروجين بمقدار **0.28** فولت ، حيث إن جهد ترسيب الخارصـ.ين هـ.و **-0.76** فولت .

خلايـا انعكاسيـة أو بطاريـات خـزن :

لقد وضح سابقًا أن الإلكترونات تنتقل من القطب الذي تحـ.دث عنـ.ده عمليـ.ة التأكـ..سد إلـ..ى القطـ..ب الـ..ذي تحـ..دث عنـ..ده عمليـ..ة الاختـ..زال فـ..ي الخلية الكهربائية .

ولكن قد ينعكس التفاعل الكيميائي الذي تولد عنه التيار الكهربائي مبدئيا تحـ.ت ظروف ملائمة وتعيد المواد المؤكسدة والمختزلة بناءها عند القطبين باستخدام قـ.وة دافعة كهربائية .

فالخلية تكون قد شحنت والطاقة الكيميائية لمادتي القطبين المقـ.ومتين سـ.وف تتحول إلى طاقة كهربائية عند استعمال الخلية . وأكثر بطاريات الخـ.زن شـ.يوعا تصنع من ألواح رصاصية هي سبيكة رصاصية عادة محتوية على معادن أخـ.رى كالأنتيمون والباريوم .

وتتكون البطارية الجاهزة للاستعمال من قطـ.ب سـ.البه مغطـ.ى بالرصـ.اص الإسفنجي الرمادي ولوح موجب مشبع بثاني أوكسيد الرصاص PbO_2 أو بروكسيد الرصاص في حامض الكبريتيك كإلكتروليت . ويكون تركيز حامض الكبريتيك في الخلية المشحونة تماما **37%** مناظر إلى كثافة نوعيـ.ة مقـ.دارها **1.28** ، ويحـ.دث التأكسد عند استعمال الخلية في القطب السالب .

$$Pb \rightarrow Pb^{++} + 2e$$

(مماثل إلى قطب الخارصين في خلية دانيال) . بينما يختزل ثـ.اني أوكـ.سيد الرصاص في القطب الموجب :

$$PbO_2 + 2H^+ \rightarrow H_2O + PbO - 2e$$

(مماثل إلى تفاعل $Cu^{++} + 2e \rightarrow Cu^o$) ، وتتكون كبريتات الرصاص على كلا اللوحين نتيجة التفاعل مع الإلكتروليت :

$$Pb^{++} + H_2SO_4 \rightarrow PbSO_4 + 2H^+$$

$$PbO + H_2SO_4 \rightarrow PbSO_4 + H_2O$$

ويخفض كلا التفاعلين تركيز حـامض الكبريتيـك؛ ولهـذا تـنخفض كثافـة الإلكتروليت النوعية عند تفريغ البطارية على أن لا يسمح بانخفاضـها دون **1.16** وتتفاوت فولتية الخلية بين 2.3 إلى 1.8 وتبقى حوالي 2.0 فولـت حتـي يختـزل جميع ثاني أوكسيد الرصاص تقريبا .

وتنعكس التفاعلات الكهروكيميائية عنـد إعـادة شـحن البطاريـة . فتمـون الإلكترونات إلى القطب السالب بالتيـار الكهربـائي المـسلط، وتختـزل أيونـات الرصاص إلى رصاص إسفنجي .

وتزال الإلكترونات من الطرف الآخر ويؤكسد أول أوكسيد الرصاص إلى ثاني أوكسيد الرصاص ؛ ولهذا يوصل الطرف السالب من مصدر الطاقة الكهربائية في عملية شحن البطارية إلى العمود السالب من البطارية والطرف الموجب إلى العمود الموجب .

بطاريـة أديسـون (Edison Cell) :

يصنع نوع آخر من بطاريات الخزن من خلايا أديسون التـي يمكـن إعـادة شحنها . فيتكون اللوح الموجب في هذه الخلية من حاملة نيكل – حديـد محتويـة أنابيب صغيرة مثقبة مملوءة بطبقات رقيقة جدا ومتعاقبة من قشر النيكل وأوكـسيد النيكل المائي .

ويتكون اللـوح الـسالب مـن عـدة حـزم مـن أوكـسيد الحديـد النقـي جدا ، وغطاؤها صحيفة رقيقة من الحديد المثقب بـ **304** ثقـوب صـغيرة جـدا للسنتمتر المربع .

ويختزل أوكسيد الحديد فـي اللـوح الـسالب خـلال الـشحن إلـى حديـد نقي بينما يتأكسد أوكـسيد النيكـل المـائي فـي اللـوح الموجـب إلـى ثـاني أوكسيد النيكل .

$$FeO + HOH + 2e \rightarrow 2(OH)^- + Fe^o$$
$$NiO + 2(OH) - 2e \rightarrow NiO_2 + H_2O$$

وتـ..نعكس التفـ..اعلات عنـ..د اسـ..تعمال البطاريـ..ة المـ..شحونة ، علمـ..ا بأن تركيـ.ز **KOH** لا يتغيـ.ر خـ.لال الـ.شحن أو التفريـ.غ، وتتميـ.ز بطاريـ.ة خزن أوكسيد نيكل – حديـ.د بفوائـ.د عديـ.دة عـ.ن بطاريـ.ة خـ.زن رصـ.اص ، فوزنها أخف كثيرا، ولا تتـ.أثر فـ.ي درجـ.ات الحـ.رارة المنخفـ.ضة كبطاريـ.ة خزن رصاص .

حتى البطارية المفرغة تماما تحتوي على تركيز عـ.ال مـ.ن الإلكتروليـ.ت . ويتكون مزيج من الثلج والإلكتروليت في درجة حرارة أقل من **9.5**– م ، ولكنه لا يتجمد ، كما تبدد خلية أديسون الحرارة المتولدة نتيجة التحميل العالي أو الـ.سرعة العالية للتفريغ .

وعمـ.ر هـ.ذه البطاريـ.ة أطـ.ول بكثيـ.ر؛ وذلـ.ك لعـ.دم وجـ.ود دوائـ.ر قصور (**Shorts**) المتسببة من إزاحة المواد الفعالة من الألواح أو من انثناء الألواح نفسها .

ومن أهم مساوئ هذه البطارية هو كلفتها العالية، ورغم ذلـ.ك فهـ.ي واسـ.عة الاستعمال في قاطرات المناجم، والسكك الحديدية وأجهزة تكييف أخرى، وأجهـ.زة إضاءة، للطوارئ في البواخر

بطاريـة خزن نيكل – كادميـوم :

بطارية خزن نيكل– كادميوم شائعة الاستعمال في أوربا ومتوفر نماذج مصغرة جدا (**Miniature**) منها: كبطاريات خزن يمكـ.ن شـ.حنها للراديـ.وات المتنقلـ.ة، ومصابيح الجيب الكهربائية (**Flashlights**) وغير ذلك .

ويبين الجدول التالي مقارنة لأداء بطارتين: أحدهما رصاص، والأخرى نيكل– كادميوم، وكلاهما **12** فولت . خلال الشحن يـ.صبح **CdO** المـ.ائي Cd^o و **NiO** يتأكسد إلى **NiO.OH** .

مقارنة أداء بطاريتين إحداهما رصاص، والأخرى نيكل – كادميوم،
وكلاهما 12 فولت في درجات الحرارة المنخفضة

درجة حرارة الشحن والتفريغ	الإنتاج أمبير – ساعة عند 15 أمبير والحد الأدنى 1.0 فولت للخلية	
25 ° م	نيكل – كادميوم	رصاص – حامض
25 ° م	34	45
17.8 ° م	26	22
28.9- ° م	20	10
40.0- ° م	9	0
53.9- ° م	5 – 2	0

خلايـا وقـود (Fuel Cells) :

لقد برهنت عمليا خلية هيدروجين – أوكسجين التي اقترحها ديفي . حيث إنـه باستعمال قطبين من البلاتين ، وجد أن الجلفانومتر الموضوع في دائرة المعدن بين قطبي الغاز يشير إلى تيار مستقر ، ويمكن تمثيل التفاعلات بالمعادلات التالية :

آنود: $2(H_2 \rightarrow 2H^+ + 2e)$

كاثود: $O_2 + 2H_2O + 4e \rightarrow 4(OH)^-$

$$2HOH \rightarrow 2H_2 + O_2$$

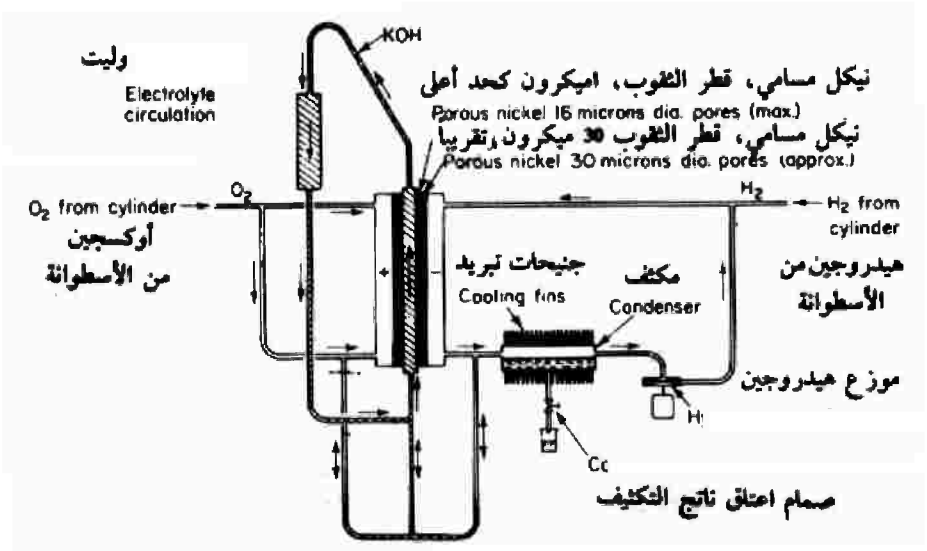
والماء هو ناتج تفاعل هذه الخلية ، وهو نفس ناتج احتراق الهيدروجين ، ويمكن انجاز هذا التأكسد أو الاحتراق العديم اللهب لغاز الوقود باستعمال قطبين خاصين آخرين .

فيستعمل الهواء أو الأوكسجين كمادة الكاثود ، بينما يستعمل الهيدروجين، أو الميثان، أو الكيروسين، أو الميثانول، أو حتى الكاربون كمادة الأنود ، وتعطي هذه المواد الأخيرة إلكترونات والتي يتقبلها قطب الأوكسجين الذي هو قطب متقبل للإلكترونات .

ويسمى ترتيب كهذا خلية وقود وهي الواسطة لتحويل

طاقة الوقود مباشرة إلى تيار كهربائي ذي فولتية منخفضة، ولقد وجهت في السنين الماضية بحوث كثيرة لإنتاج خلايا وقود نظرا لكفاءتها العالية . حيث لا تهبط فولتية هذه الخلايا طالما يمون القطبان بغاز الوقود والهواء كل إلى قطبه .

لقد طور بيكون **(Bacon)** خلية وقود هيدروجين ذي ضغط عال . فالقطبان قرصان مساميان من النيكل الملبد . قطر الثقوب على جهة الغاز من القطب حوالي **30** ميكرون، بينما قطرها على جهة التماس مع الإلكتروليت **16** ميكرون . والإلكتروليت محلول **KOH** مركز (**37** إلى **50%**) ويكون عادة ضغط الغاز **27.2** بار ودرجة حرارة التشغيل **200** ^{o} م ، ويوضح الشكل التالي هذه الخلية :

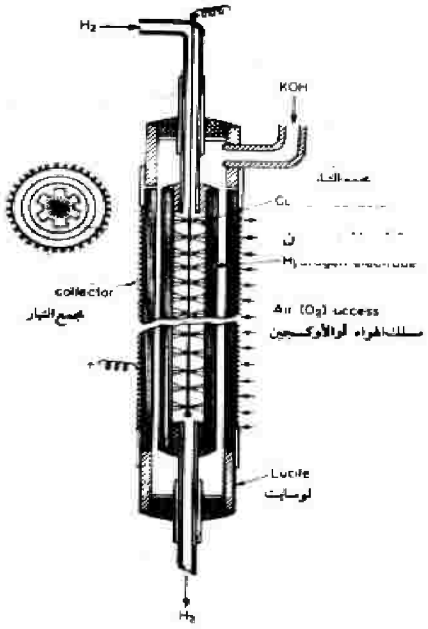


خلية وقود بيكون ، هيدروجين أوكسجين

تستخدم خلية يونين كارباید **(Union Carbide)** قطبين متحدي المركز من الكربون المسامي . الأسطوانة الداخلية التي تكون قطب الهيدروجين مشبعة بعامل مساعد من مجموعة البلاتين .

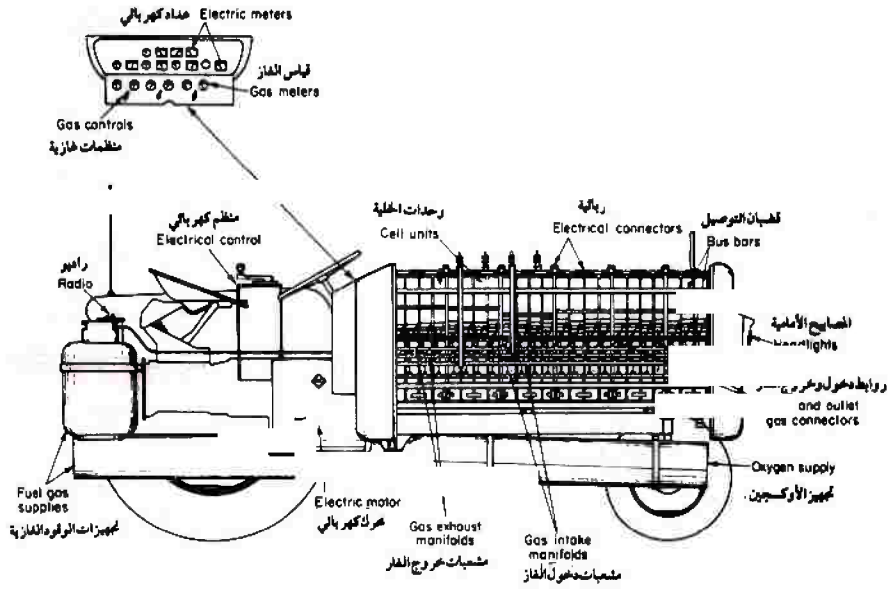
كما تستعمل عوامل مساعدة أخرى في الأسطوانة الخارجية المسامية التي تكون قطب الأوكسجين (أو الهواء) والإلكتروليت هو **30%** محلول **KOH** كما

في الشكل التالي :



ولق..د ط..ورت خلاي..ا وق..ود أخ..رى ي..ستعمل بع..ضها قطب..ين مع..دنيين ش..بكيين وإلكتروليـ..ت مذ..صهرة كخل..يط م..ن كربون..ات قاعدية تصلبية (**Eutectie**)، ودرج..ات ح..رارة ت..صل إل..ى**800** ° م ويوج..د حتى خلايا وقود حياتي..ة ينـ..تج الغ..از فيه..ا م..ن قب..ل بكتري..ا م..ن نفاي..ات المواد العضوية .

لقد ثبتـ..ت القيم..ة العملي..ة لخلاي..ا الوق..ود ف..ي حق..ول معين..ة ، حي..ث تستعمل لمعدات الرادار المتنقلة . كما أنها قد جربت عمليا لتزويد الطاقة لجرارات كهربائي..ة باس..تعمال البروب..ان والأوكـ..سجين المعب..أين ف..ي زجاج..ات كما في الشكل التـ..الي . هـ..ذا وق..د أجريـ..ت عمليـ..ات اللحـ..يم بطاقـ..ة مـ..زودة من بطارية بيكون لخلايا الوقود .



بينما تدعو الحاجة إلى أبحاث أخرى لتطوير هذه الطريقة ذات الكفاءة لتحويـ.ل الطاقة الكيميائية للوقود إلى قدرة كهربائية ، إلا أن استعمال خلايا الوقود كمـ.صدر للطاقة الحرارية في الأماكن النائية، وكـ.ذلك اسـ.تعمالها فـ.ي العربـ.ات المـ.زودة بالبطاريات أمر ليس ببعيد .

* * *

"الأسئلـة"

1- اكتب معادلة نيرنست لجهد نصف خلية .

2 – بين كيف يحسب جهد البطارية .

3- بين كيف يمكن الحصول على تيار كهربائي، عندما يكون نفس المعـدن فـي تماس مع محلولين مختلفي التركيز لأيوناته .

4- إذا كان ° E للخارصين يساوي + 0.762 فولت، وللنحـاس يـساوي -0.345 فولت ، فما هو جهد خلية دانيال التي يكون فيها تركيز Cu^{++} يـساوي 0.001 مولاري، وتركيز Zn^{++} يساوي 0.1 مولاري ؟

5- قطعة من نحاس الكبل (Cable) إحدى نهايتيه في تماس مع 0.001 مـولاري لأيونات النحاس Cu^{++} والنهاية الأخرى في تماس مع 0.1 مولاري لأيونـات النحاس . احسب الجهد الناتج وبين اتجاه انتقال الإلكترونات .

6- إذا كان جهد نصف خلية كالومل +0.281 فولت في درجة حرارة 20 °م فمـا هو جهد خلية كالوميل -H_2 ، إذا كان رقم الهيدروجين لمحلول نـصف خليـة هيدروجين يساوي 5 .

7- إذا كانت قابليـة ذوبـان كلوريـد الفـضة 1.5×10^{-3} جـم / 1000سـم3 . فمـا هـو جهـد نـصف خليـة Ag^{o} فـي هـذا المحلـول ؟ (E_o للفضة = – 0.800 فولت) .

8- جهـد خليـة Cd-H2 يـساوي 0.860 فولـت، وتركيـز الهيـدروجين واحـد مـولاري . والكـادميوم فـي تمـاس مـع محلـول كبريتيـد الكـادميوم المـشبع. E_o للكـادميوم يـساوي +0.402 فولـت . مـا هـي قابلية ذوبان Cds ؟

9- عرف الجهد الزائد .

***