الكيمياء الكهربائية

الكيمياء الكهربائية هي احد فروع علم الكيمياء يهتم بدراسة التفاعلات الكهروكيميائية

التيار الكهربائي هو الشحنات المنتقلة خلال وسيط ناقل مثل انتقال الالكترونات خلال سلك موصل او انتقال الايونات في محلول الكتروليتي ويقاس بالامبير

الكولوم وهو وحدة قياس الشحنة الكهربائية ويعادل كمية الشحنة الموجودة 6.25x1018الكترون.

الامبير وحدة قياس شدة او مقدار التيار الكهربائي الذي يسببه مرور كولوم واحد خلال وسيط ناقل خلال ثانية واحدة .

الفولت وحدة قياس الجهد ويمثل فرق الجهد الذي يسببه مرور تيار شدته امبير خلال وسيط ناقل مقاومته آوم واحد

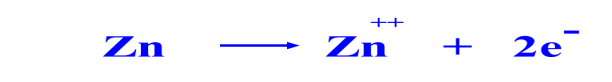
**التفاعلات الكهروكيميائية**

وهي التفاعلات التي التي تنتج اوتستهلك طاقة وتكون على نوعين :-

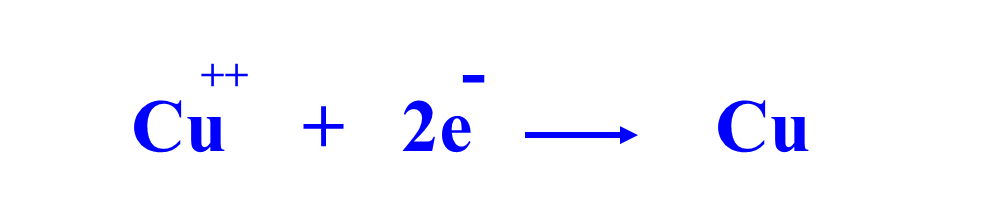
تفاعلات مولدة للطاقة الكهربائية وهي التفاعلات التي ينتج عنها طاقة كهربائية وتكون تلقائية أي ان G∆ تكون سالبة و E∆ تكون موجبة وهي التفاعلات تحدث في الخلايا الكلفانية (الفولتائية)

**تفاعلات مستهلكة للطاقة الكهربائية** وهي التفاعلات التي تستهلك طاقة كهربائية وتكون لاتلقائية أي ان G∆ تكون موجبة و E∆ تكون سالبة وهي التفاعلات تحدث في الخلايا الالكتروليتية أي خلايا التحلل الكهربائي.مثل خلايا الطلاء الكهربائي

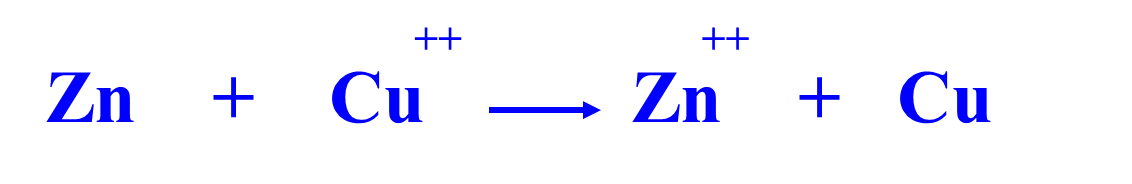
الخلية جهاز كهربائي ناتج عن ربط قطبين يسري بينهما تيار كهربائي وهي على توعين كما قلنا الخلايا الكلفانية (الفولتائية) والخلايا الالكتروليتية اما الانود هو مصدر الالكترونات وتحدث عنده عملية التاكسد



اما الكاثود هو مستورد الالكترونات وتحدث عنده عملية الاختزال



عملية الأكسدة والاختزال عمليتان متلازمتان بمعنى أنه عند حدوث عملية أكسدة لابد من حدوث عملية اختزال بحيث يشكل كل منهما نصف تفاعل مكمل للأخر وبجمعهما نحصل على التفاعل الكلي فعلى سبيل المثال يمكن جمع نصفي التفاعل السابقين لنحصل على تفاعل الأكسدة والاختزال أعلاه .

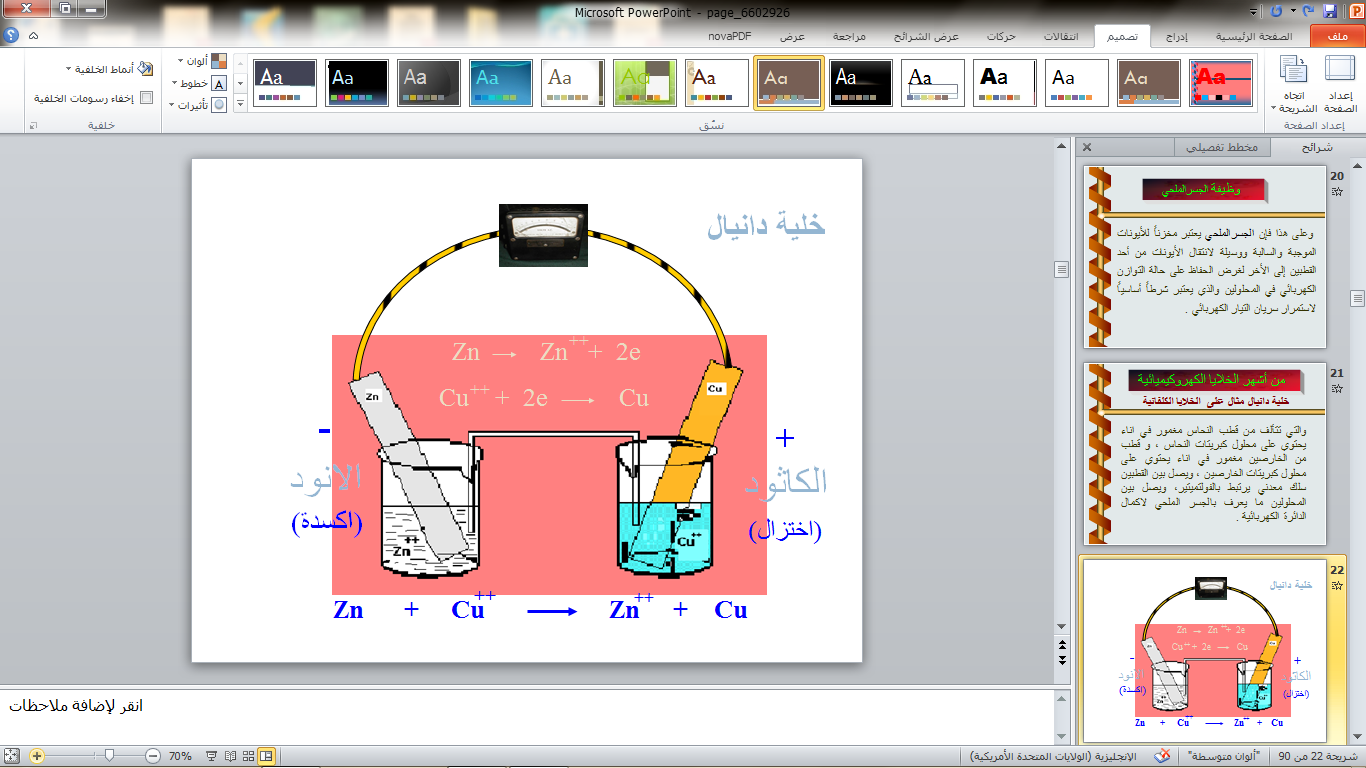


انواع الخلايا الكهربائية

1 الخلية الكلفانية: مثل خلية دانيال

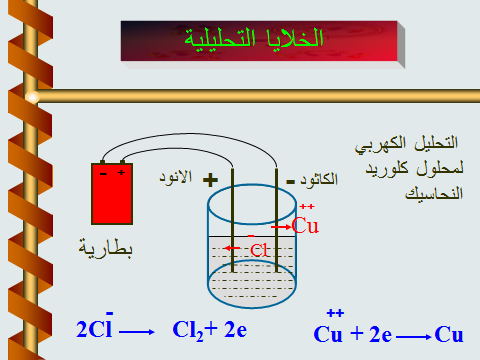
تتألف من قطب النحاس مغمور في اناء يحتوي على محلول كبريتات النحاس ، و قطب من الخارصين مغمور في اناء يحتوي على محلول كبريتات الخارصين ، ويصل بين القطبين سلك معدني يرتبط بالفولتميتير، ويصل بين المحلولين ما يعرف بالجسر الملحي لاكمال الدائرة الكهربائية .

وعلى هذا فإن الجسرالملحي يعتبر مخزناً للأيونات الموجبة والسالبة ووسيلة لانتقال الأيونات من أحد القطبين إلى الأخر لغرض الحفاظ على حالة التوازن الكهربائي في المحلولين والذي يعتبر شرطاً أساسياً لاستمرار سريان التيار الكهربائي .



**-الخلية الالكتروليتية (جهاز التحليل الكهربائي)**

وهي خلية مستهلكة للتيار الكهربائي تحول الطاقة الكهربائية من مصدر خارجي الى طاقة كيمياوية بهيئة عناصر مترسبة او متحررة عند القطبين وعملها يكون غير تلقائي ومن الامثلة عليها خلايا الطلاء الكهربائي .



**قانونا فاراداي للتحليل الكهربائي**

**القانون الأول : كتلة المادة المتحررة أو المترسبة في خلية التحليل الكهربي تتناسب طردياً مع كمية الكهرباء المارة في المحلول .**

Q α W

t I x = W

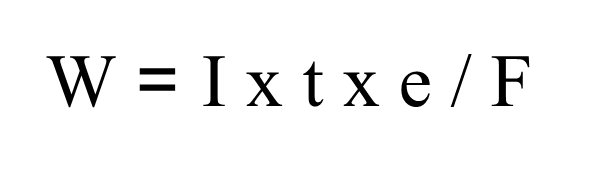
حيث I هو التيار الكهربائي ، t هو الزمن

القانون الثاني : كتلة المادة المتحررة أو المترسبة في خلية التحليل الكهربائي تتناسب طردياً مع الوزن المكافئ الغرامي

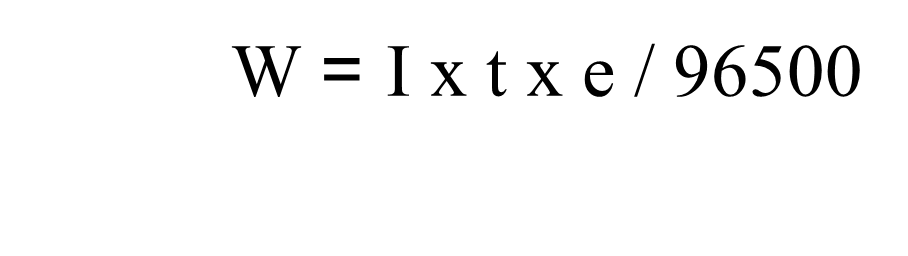
e α W

e / F = W

حيث e الوزن المكافئ الغرامي ويساوي الوزن الذري/ عدد التكافؤ ، 1/F = ثابت التناسب. وبدمج قانوني فاراداي نحصل على :



F = (الفراداي= 96498)



**جهد القطب ( E )**

جهد القطب : هو الجهد الكهربائي الناشئ عن تفاعل الأكسدة والاختزال الذي يتم في القطب . ويكون هذا الجهد الكهربائي ، جهد أكسدة في حالة حدوث تفاعل الأكسدة وجهد اختزال في تفاعل الاختزال ، وقيمة هذين الجهدين للقطب الواحد متساوية مع اختلاف الإشارة

**فرق جهد الخلية الكهروكيميائية ( E Δ )**

هل يمكن قياس الجهد الكهربائي في الأقطاب المنفردة ؟

جهد القطب قيمة فيزيائية مطلقة لا يمكن قياسها للقطب الواحد ، ولكن إذا تم توصيل قطبين ببعضهما فبالإمكان قياس فرق الجهد بين القطبين . يعرف فرق الجهد هذا بفرق جهد الخلية الكهروكيميائية الذي يمكن أن نرمز له بالحرف E أيضاً ( ويسمى جهد الخلية)

العوامل المؤثرة في قيمة فرق جهد الخلية

1- طبيعة المواد ( نوع الأقطاب المكونة للخلية ) .

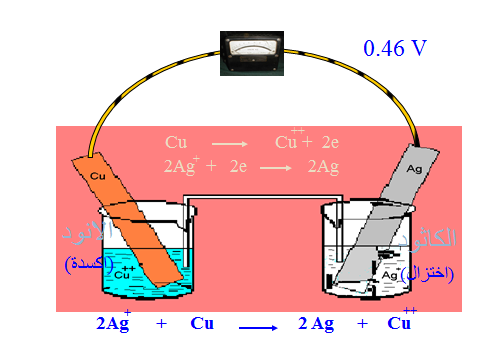
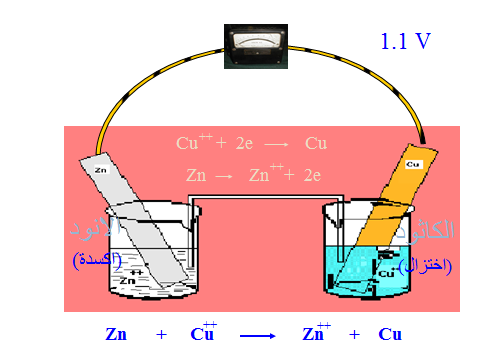
2- تركيز المحاليل في الخلية .

3- ضغط الغاز في حالة وجوده .

4- درجة الحرارة

1- طبيعة المواد ( نوع الأقطاب المكونة للخلية ) .

بلا شك تختلف المواد في قابليتها للتفاعل الكيميائي سواءً أكسدة أو اختزال ، وفرق جهد الخلية الكهروكيميائية يعتمد على قوة نصفي التفاعل اللذان يتمان في الخلية ، فكلما ازدادت قابلية مادة الانود لعملية الأكسدة وقابلية مادة الكاثود لعملية الاختزال زاد فرق جهد الخلية لذا فإننا نجد تفاوتاً في قيمة فرق الجهد الناتج باختلاف نوع الأقطاب المكونة للخلية.



ثانياً: تركيز المحاليل في الخلية

تتأثر قيمة فرق جهد الخلية الكهروكيميائية بتركيز المحلولين الموجودين في القطبين ، وهذا أمر واضح فكما عرفنا فإن الجهد المتولد في الخلية يعتمد عل قوة تفاعل الأكسدة و الاختزال اللذان يتمان في الخلية ، وقوة نصفي التفاعل بدورهما يتأثران بتركيز المحلولين المكونين للخلية .

**جهد القطب القياسي وفرق جهد الخلية القياسي E**

يعرف فرق جهد الخلية الكهروكيميائية عند الظروف القياسية بفرق جهد الخلية القياسي ، كما تعرف جهود الأقطاب عند هذه الظروف بجهود الأقطاب القياسية ، والظروف القياسية للخلايا هي : تركيز 1 مولار للمحاليل و ضغط جوي واحد للغازات عند 25 درجة مئوية .

**كيفية تعيين جهود الأقطاب القياسية .**

لا يوجد قطب معروف الجهد ، ولغرض تحديد جهود الأقطاب القياسية تم اختيار قطب الهيدروجين القياسي كقطب مرجع لقياس جهود الأقطاب الأخرى وتم الاتفاق على اعطاء قطب الهيدروجين القياسي جهد افتراضي يساوي الصفر ، وعليه فإذا أردنا تحديد جهد أي قطب ما علينا الا توصيله بقطب الهيدروجين عند الظروف القياسية . فيكون فرق الجهد المسجل على الفولتميتر في الخلية مساوياً لجهد القطب المجهول وذلك لان جهد قطب الهيدروجين يساوي صفر ، ويكون هذا الجهد المعين للقطب جهد أكسدة إذا كان التفاعل الذي يتم فيه تفاعل أكسدة ، وجهد اختزال إذا كان التفاعل الذي يتم في القطب تفاعل اختزال . وبهذه الطريقة تم تحديد الجهد الكهربائي لكل الأقطاب المعروفة . ورتبت في جدول كجهود أكسدة أو اختزال .

**السلسلة الكهروكيميائية**

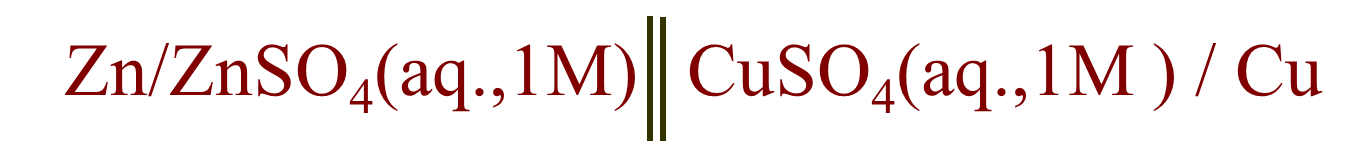
السلسلة الكهروكيميائية عبارة عن جدول يضم جهود الأقطاب القياسية لكثير من العناصر والمواد مرتبة كجهود أكسدة أو اختزال تم تحديدها نسبة إلى قطب الهيدروجين القياسي .

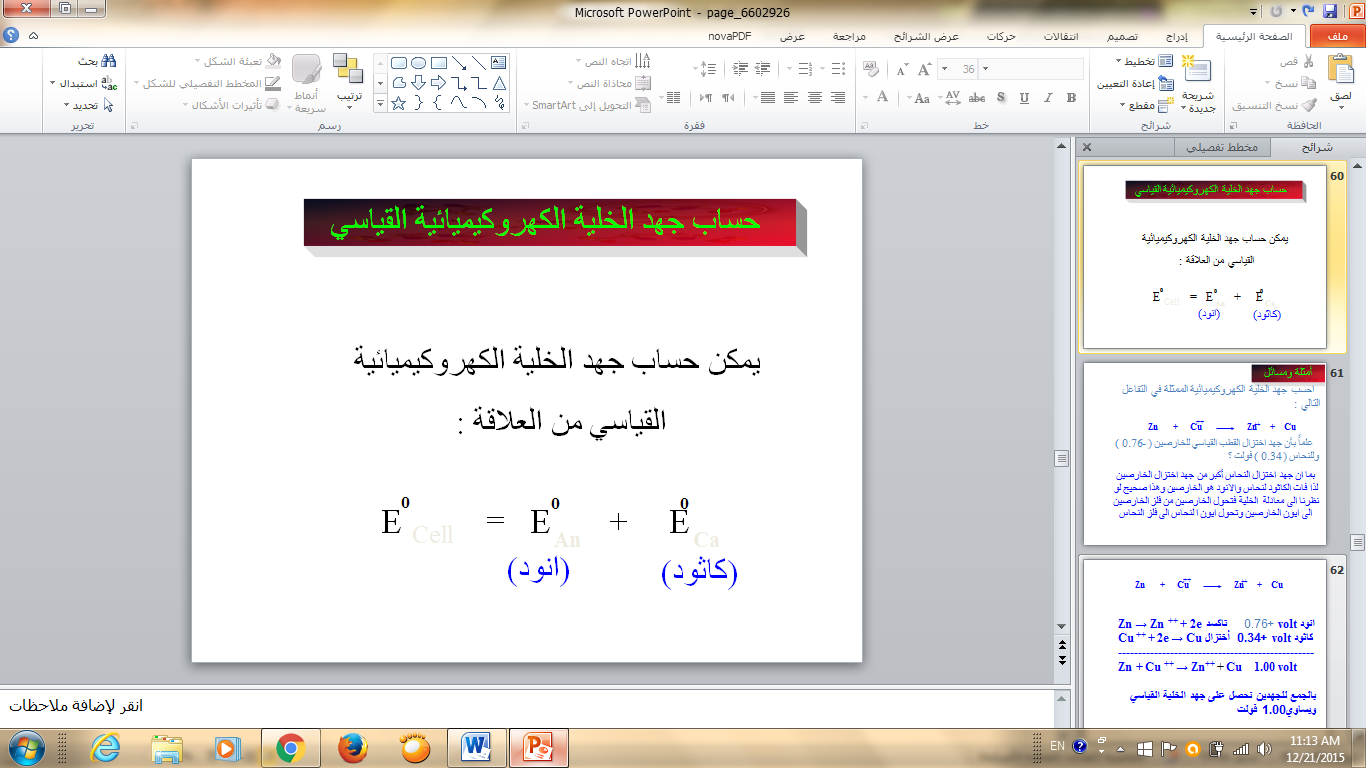


العناصر والمواد ذات جهد القطب الموجب (التي تعلوا عنصر الهيدروجين في المتسلسلة) مواد ذات قابلية لعملية الاختزال (عوامل أكسدة) اي تصلح لتكون قطب كاثود (قطب ايمن) أما العناصر والمواد التي تقع أسفل عنصر الهيدروجين مواد ذات قابلية لعملية الأكسدة (عوامل اختزال) اي تصلح لتكون قطب انود قطب ايسر .

**التعبير عن الخلية**

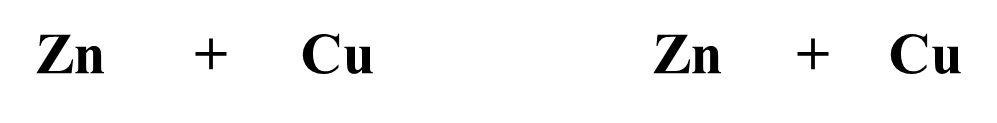
* يكتب الانود على اليسار والكاثود الى اليمين واذا كان بينهما جسر ملحي فيوضع بينهما خطين متوازيين عموديين ║ وفي حالة وجود حاجز مسامي فيوضع خط عمودي واحد│



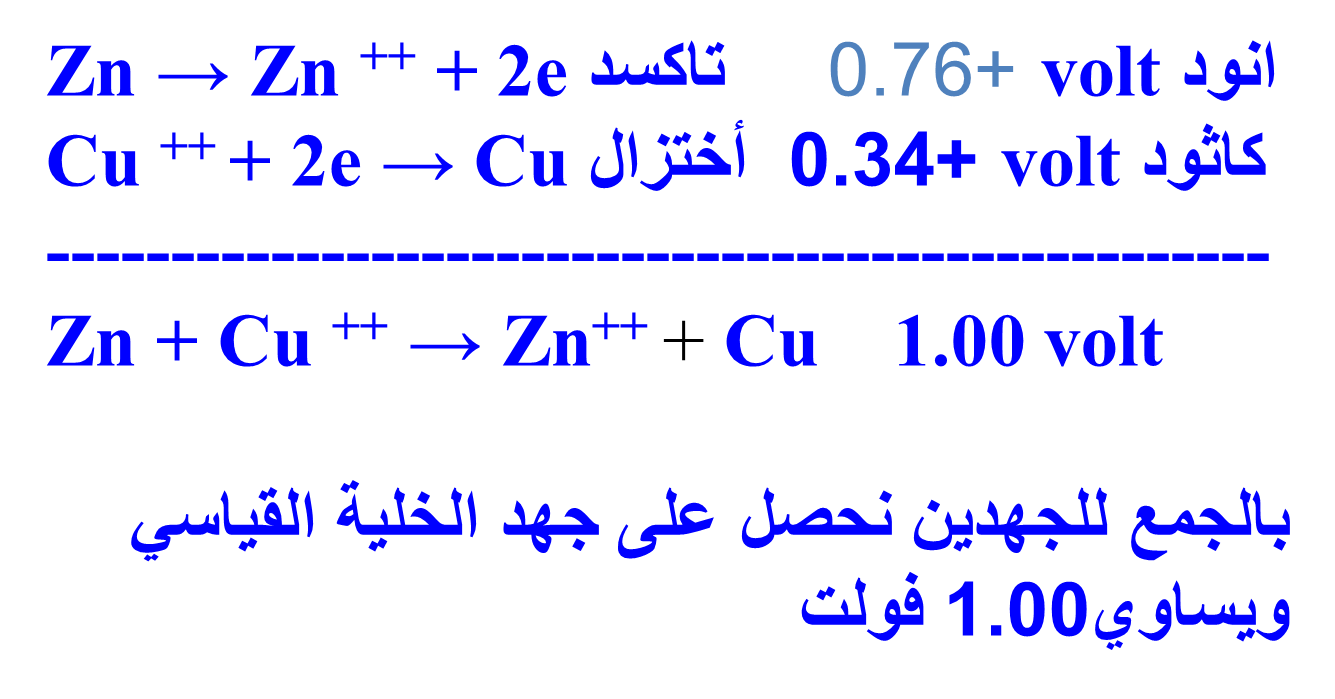


كلا الجهدين اختزال Eo cell= Eo cathode- Eo anode

احسب جهد الخلية الكهروكيميائية الممثلة في التفاعل التالي :



علماً بأن جهد اختزال القطب القياسي للخارصين ( -0.76 ) وللنحاس ( 0.34 ) فولت ؟ بما ان جهد اختزال النحاس أكبر من جهد اختزال الخارصين لذا فان الكاثود النحاس والانود هو الخارصين وهذا صحيح لو نظرنا الى معادلة الخلية فتحول الخارصين من فلز الخارصين الى ايون الخارصين وتحول ايون ا لنحاس الى فلز النحاس.



**قياس جهود الاقطاب والخلايا الغير القياسية (معادلة نيرنست)**

استطاع نيرنست التوصل إلى علاقة رياضية تربط بين جهد الخلية الكهر وكيميائية وتركيز المحاليل فيها أي الخلايا الغير القياسية وفي درجات الحرارة المختلفة أي قياس جهود الخلايا التي تكون فعاليتها لا تساوي واحد وصيغت في القانون التالي :



حيث R الثابت العام للغازات =8.314 جول/مول.مطلقة ، T درجة الحرارة المطلقة ، n عدد الالكترونات المتبادلة في تفاعل الاكسدة والاختزال ،Fالفراداي = 96500 كولوم وفي درجة 25 مْ أي 298 مطلقة فيكون الحد RT2.303/ F = 0.0592 F ثابت فارادي = 96487 كولوم/ مكافئ . وعند التعويض بهذه القيم في المعادلة السابقة عند 298 درجة مطلقة نحصل على العلاقة في االمعادلة التالية :



مثال: احسب الجهد الكهربائي في خلية دانيال عندما يكون تركيز أيونات الخارصين 0.001 مولار، وتركيز أيونات النحاس 1مولار عند 25درجة مئوية .



E = Eo - 0.0592/2 ln0.001/1

= 1.1 + 0.089 = 1.19 V

**جهد الخلية وحالة التوازن**

عند الاستمرار في التفريغ الكهربائي للخلية الفولتائية يبدا جهدها بالانخفاض الى ان يصبح صفر وعندئذ يصبح التفاعل العام للخلية في حالة توازن وحاصل التفاعل = ثابت التوازن وبالتعويض في معادلة نيرنست نحصل على مايلي في أي درجة حرارة



وعند 25 م تصبح :



جهد الخلية والطاقة الحرة

تدرس الطاقة الحرة حالة النظام فيما اذا كان تلقائيا ام لا وعندما يصل الى حالة الاتزان فيكون التعبير الرياضي لثابت الاتزان وعلاقته بالطاقة الحرة القياسية بالشكل الاتي

G = 2.303RTlnK --------- (1)∆

2.303RT / nF lnk -- ------- (2) = Eo

بقسمة معادلة 1 على 2 وبالتبسيط نحصل على

G = - n FEo∆

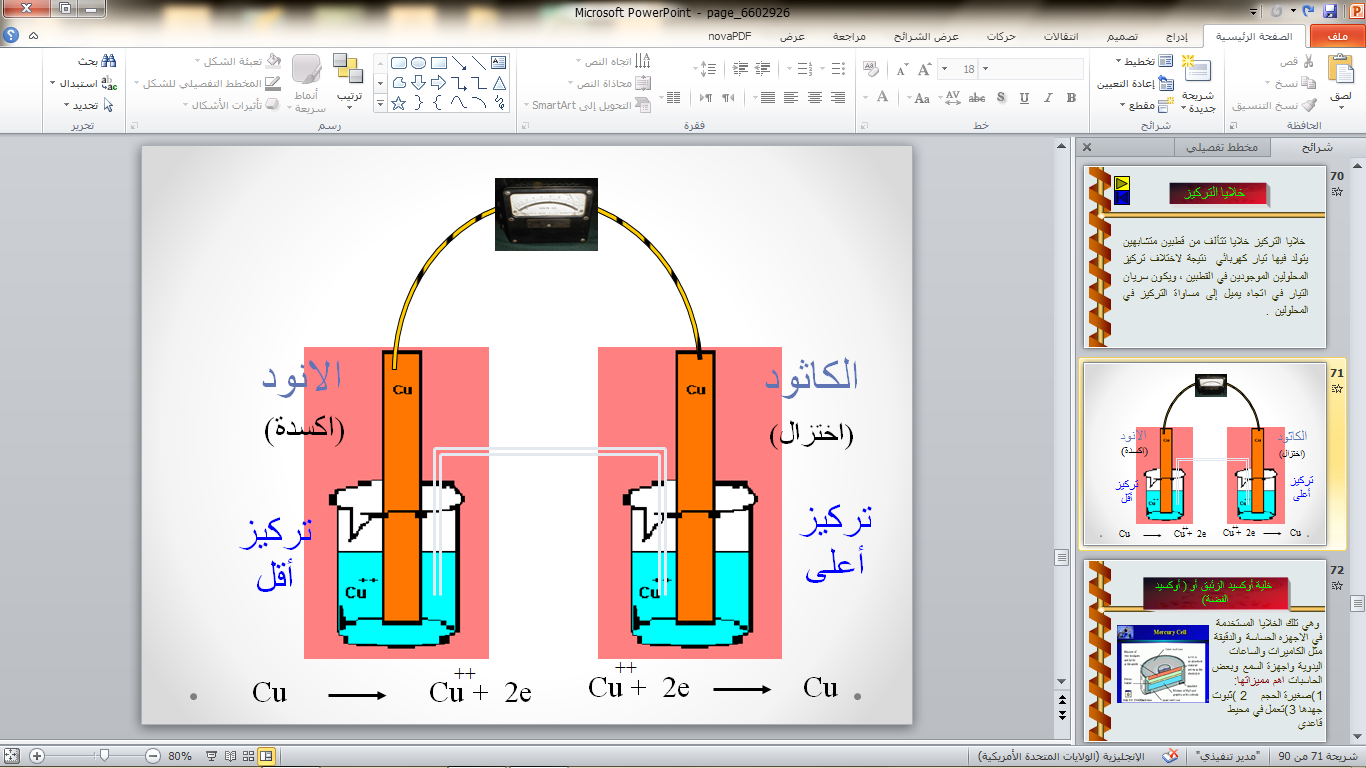
وان وحدة الـ Go∆ يجب ان تكون بالجول

ويمكن استخدام العلاقة اعلاة في جميع درجات الحرارة

G = - n FE∆

**خلايا التركيز**

خلايا التركيز خلايا تتألف من قطبين متشابهين يتولد فيها تيار كهربائي نتيجة لاختلاف تركيز المحلولين الموجودين في القطبين ، ويكون سريان التيار في اتجاه يمي ل إلى مساواة التركيز في المحلولين .



خلية أوكسيد الزئبق أو ( أوكسيد الفضة)

وهي تلك الخلايا المستخدمة في الاجهزه الحساسة والدقيقة مثل الكاميرات والساعات اليدوية واجهزة السمع وبعض الحاسبات اهم مميزاتها:

1)صغيرة الحجم 2 )ثبوت جهدها 3)تعمل في محيط قاعدي

**\*الانود** يتكون من الخارصين اما **الكاثود** فيتكون من الفولاذ و HgO

**المادة الالكتروليتية** عبارة عن عجينة من KOH الحاوية على اوكسيد الزئبق HgO

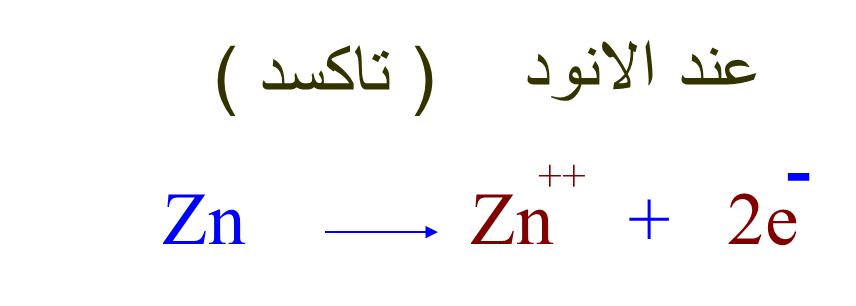
تفاعلاتها

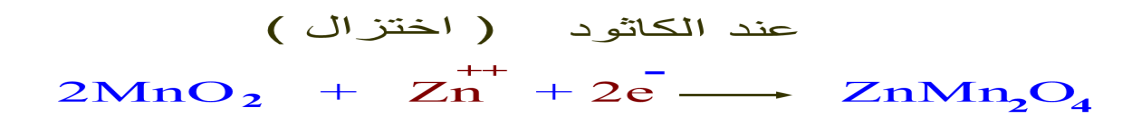
الانود 2e **+**Zn+ 2OH- **→** ZnO + H2O

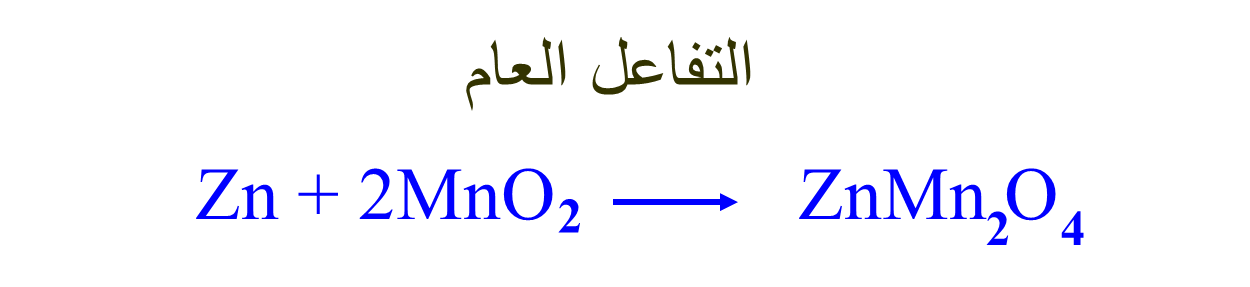
الكاثود 2e → Hg + 2OH- HgO + H2O+

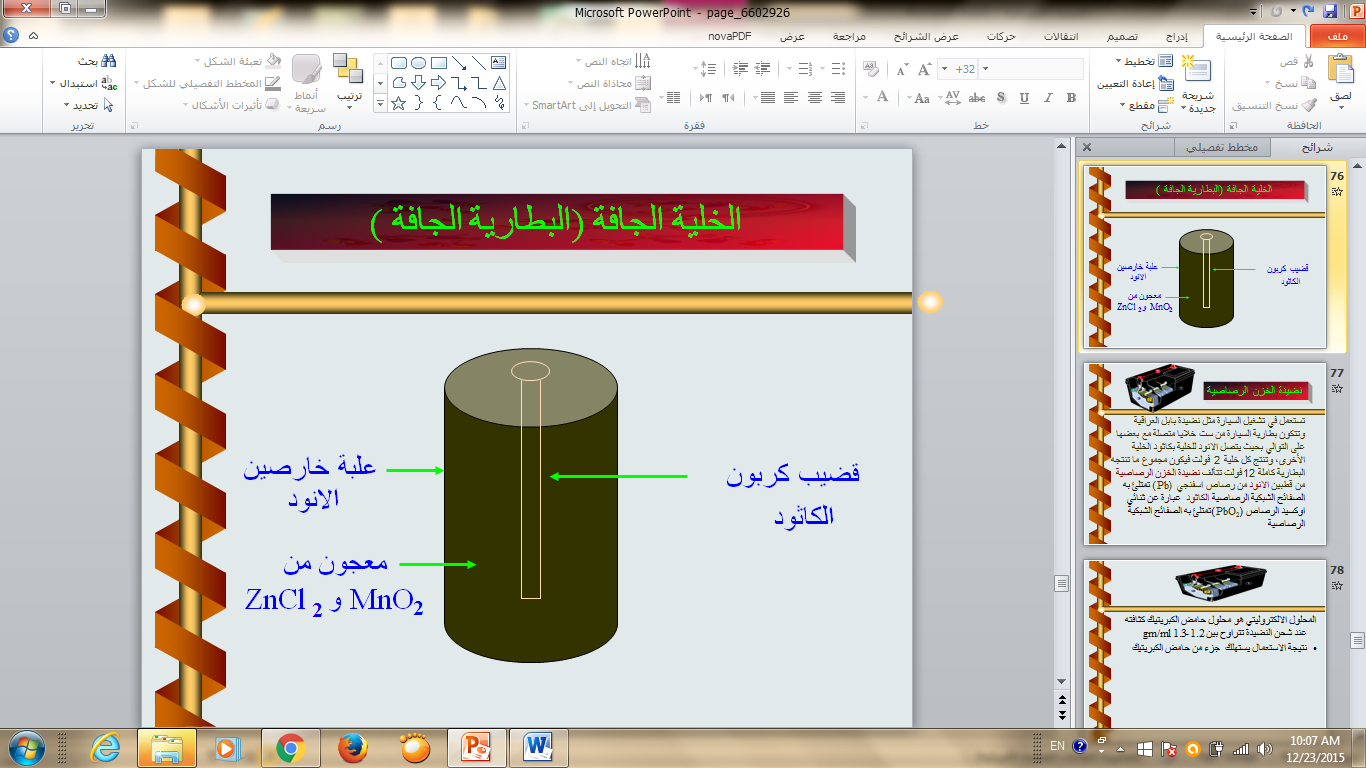
التفاعل العام HgO →ZnO +Hg Zn+

**البطاريةالجافة**:  
تستخدم في اجهزة الراديو والمسجل والحاسبة مثل خلية النور العراقية وتتكون من الانود يتكون من اناء الخارصين اما الكاثود فيتكون من قضيب من الكرافيت . المادة الالكتروليتية وهي عبارة عن عجينة تتكون من كلوريد الخارصين وكلوريد الامونيوم وثنائي اوكسيد المنغنيز ومسحوق الكاربون وقليل من الماء توضع في اناء الخارصين التفاعلات معقدة وتعتمد على سرعة التفريغ فاذا كان التفريغ بطئ تحصل التفاعلات التالية:





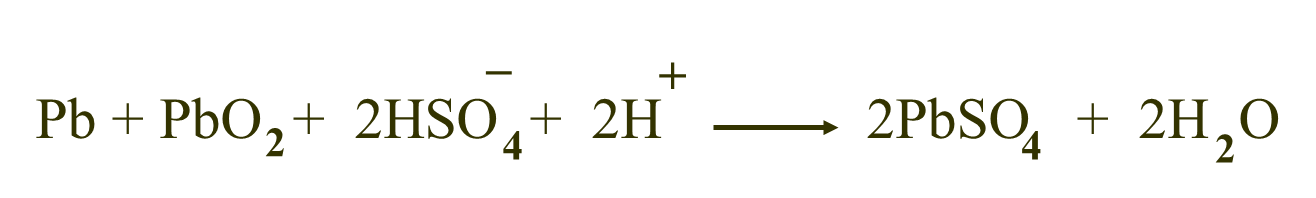


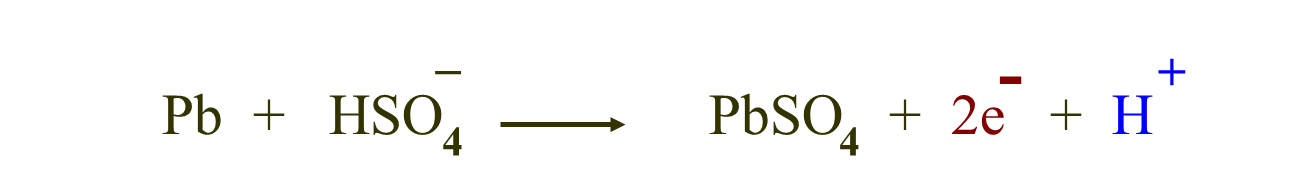
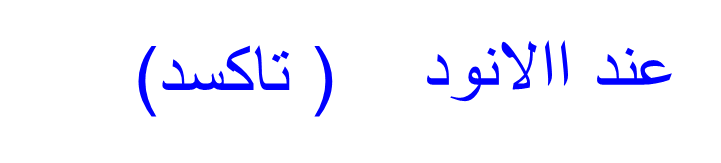


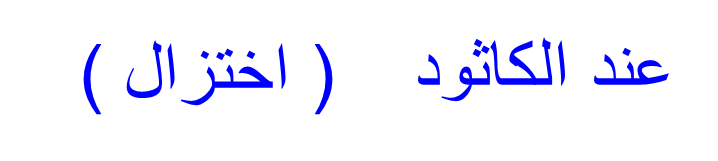
**نضيدة الخزن الرصاصية**

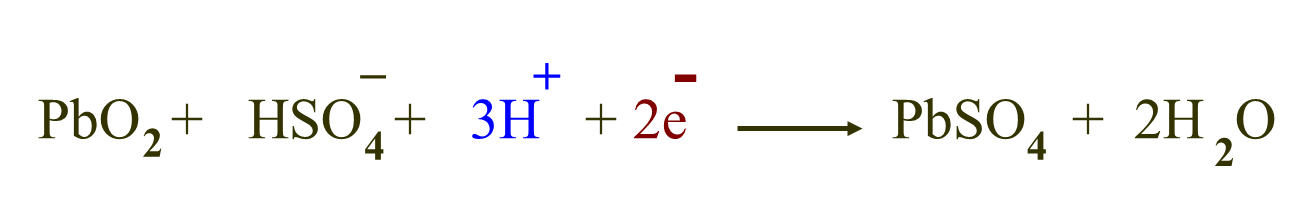
تستعمل في تشغيل السيارة مثل نضيدة بابل العراقية وتتكون بطارية السيارة من ست خلايا متصلة مع بعضها على التوالي بحيث يتصل الانود للخلية بكاثود الخلية الأخرى، وتنتج كل خلية 2 فولت فيكون مجموع ما تنتجه البطارية كاملة 12فولت تتألف نضيدة الخزن الرصاصية من قطبين الانود من رصاص اسفنجي (Pb) تمتلئ به الصفائح الشبكية الرصاصية الكاثود عبارة عن ثنائي اوكسيد الرصاص (PbO2)تمتلئ به الصفائح الشبكية الرصاصيةالمحلول الالكتروليتي هو محلول حامض الكبريتيك كثافته عند شحن النضيدة تتراوح بين 1.2-1.3 gm/ml نتيجة الاستعمال يستهلك جزء من حامض الكبريتيك

التفاعل العام:









**خلية الوقود**

تستعمل هذه الخلية في السفن الفضائية مثل سفينة ابولو

1. تستخدم الوقود بتحويل تفاعله مباشرة الى طاقة كهربائية دون اللجوء الى تحويله الى حرارية ثم الى كهربائية
2. تعمل في وسط قاعدي مؤلف من 25% ماء و75% هيدروكسيد البوتاسيوم
3. تعمل عند درجة 200 مْ للمحافظة على سيولة المادة الالكتروليتية
4. غير قابلة للشحن
5. يستعمل فيها غاز سهل الاكسدة على الانود مثل غاز H2 وغاز الاوكسجين على الكاثود

