



مبادئ الخلايا الكهروكيميائية

مقدمة لأهم مبادئ خلايا التحليل الكهروكيميائية

THEODOR ZAYAT NATALE BSHEH
ALAA ALSARKL

Coaches of Homs team
GEORGE HANNA KHALOUK ALAKHRAS
OMAR FLITANI

شرح مبدأ الخلايا الكهروكيميائية

يتم في تفاعلات الأكسدة والإرجاع انتقال إلكترونات من العامل المرجع إلى العامل المؤكسد مما يؤدي إلى نشوء تيار كهربائي 0 للخلية الكهروكيميائية لها نوعان خلايا غلفانية (خلايا فولطية) وخلايا إلكتروليتيّة 0

الخلايا الغلفانية (الفولطية):

هي خلايا تولد التيار الكهربائي من خلال التفاعلات التلقائية التي تحدث فيها

الخلايا الإلكترونية

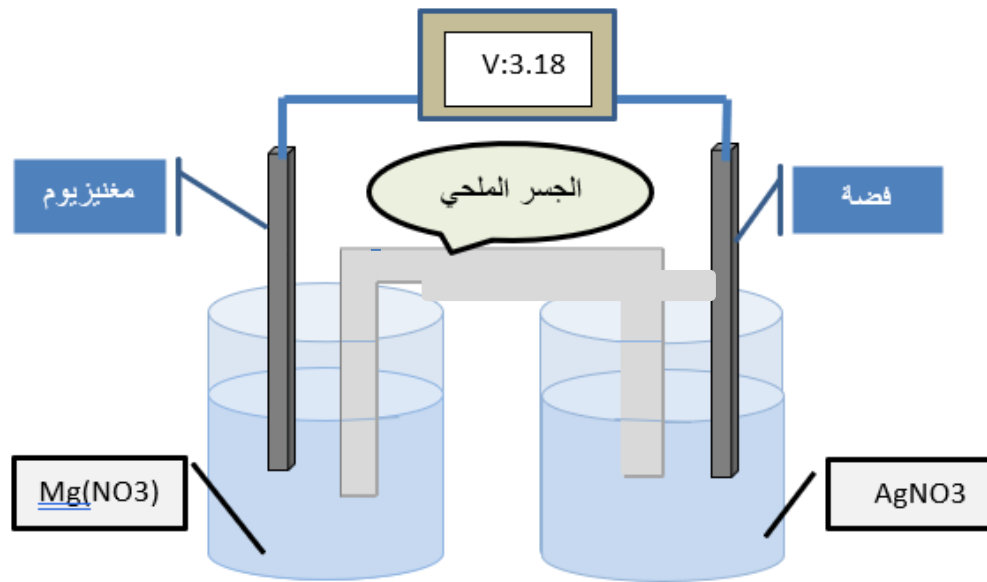
هي خلايا تستهلك الطاقة الكهربائية من مصدر خارجي ليحدث فيها تفاعل أكسدة وإرجاع غير تلقائي

**مكونات الخلايا الكهربائية :

1. تتألف الخلايا من المصعد و المهبط وهما قطبان معدنيان تحدث عند أحدهما عملية الأكسدة ويسمى مصعدا Anode وتكون شحنته موجبة وآخر تحدث عنده عملية الإرجاع ويسمى مهبطا Cathode وتكون شحنته سالبة 0
2. ويوضع كل الكترود داخل الكتروليت وهو ناقل أيوني (عبارة عن محلول أو مصهور لمركب أيوني) يحوي الأيونات الخاصة بكل الكترود 0
3. وحجرة الكترود تضم كل من الإلكترود والإلكتروليت ولحجرة الكترود نوعان اما حجرتان حجرة للمصعد وحجرة للمهبط او حجرة واحدة لكل منهما 0

4. الجسر لمحي وظيفته 1. توازن الشحنات: فعندما تقل الإلكترونات من المصعد الى المهبط بعد فترة سيصبح تركيز الشحنة الموجبة في حجرة المصعد عالي وتركيز الشحنة السالبة في حجرة المهبط عالي ايضا مما يؤدي لتوقف انتقال الإلكترونات لذلك تقوم أيونات الموجبة بالذهاب لحجرة الكاثود لمعادلة الشحنات والتخفيف منها وكذلك الامر في حجرة المصعد وبالتالي يستمر انتقال الإلكترونات ويستمر التفاعل 20. اكمال الدارة الكهربائية: من خلال حفظ التعادل الكهربائي 30. منع اختلاط المحاليل مباشرة وذلك عندما تكون الخلية مؤلفة من حجرة واحدة

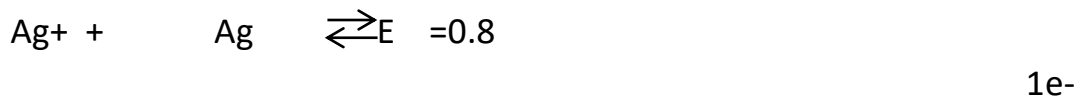
5. مصدر طاقة للخلايا الالكتروليتيّة



نلاحظ ان مقياس فولت يعطي قيمة ثابتة ، فكيف نستطيع ايجاد هذه القيمة؟

لنستخرج هذه القيمة يجب ان نعرف اولا ان لكل عنصر قدرة معينة على الارجاع او الاكسدة وقدرة العناصر على الاكسدة والارجاع تسمى كمون وكلما زادت قيمة الكمون للعنصر زادت قدرته اما على الاكسدة او على الارجاع لذلك يعد كمون مسرى مقياسا لقدرة نصف التفاعل الجاري على هذا المسرى على الاكسدة والارجاع 0

1... فكيف نعرف قيمة كمون المسرى حيث لا نستطيع استخدام مقياس فولت للمسرى للوحده وذلك بسبب عدم وجود حركة للإلكترونات حيث ان الإلكترونات لا توجد حرة في المحلول لذلك يجب استخدام مسرى آخر يستطيع العمل كمسرى اكسدة ومسرى ارجاع وقيمتها معلومة لذلك اعتمد مسرى الهيدروجين النظامي من قبل الاتحاد الدولي للكيمياء البحتة والتطبيقية IUPAC حيث اتفقوا على جعل قيمته مساوية للصفر مع ان قيمته الحقيقية لا تساوي الصفر لذلك عند قياس كمون خلية فيها مسرى الهيدروجين ومسرى لعنصر آخر فإن قيمة كمون الخلية تساوي قيمة كمون مسرى العنصر وبذلك نستطيع معرفة كمون كل عنصر (كمون مسراه) ونلاحظ ان مسرى الهيدروجين يكون كمصعد احيانا وكمسرى احيانا اخرى اي يكون الهيدروجين مرجعا احيانا ومؤكسدا احيانا اخرى وذلك باختلاف طبيعة كل عنصر فالعناصر التي تتأكسد يكون كمونها سالبة (تعطي الالكترونات) والتي كمونها موجب تُرجع (تأخذ إلكترونات) فاذا اخذنا الخلية السابقة وأعطيت لنا المعطيات التالية: كمون الفضة $Ag=0.8$ والمغنيزيوم $Mg=-2.38$ فيكون العامل المؤكسد هو الفضة و العامل المرجع هو المغنيزيوم



نستنتج هنا ان المصعد هو مسرى المغنيزيوم والمهبط هو مسرى الفضة لذلك تكون معادلة المغنيزيوم معكوسة وجمع معادلة المغنيزيوم المعكوسة مع معادلة الفضة نتوصل الى المعادلة النهائية وهي $2Ag+ + Mg \rightleftharpoons 2Ag + Mg+2$ وكذلك مع الكمون نقول ان كمون المهبط مطروح منه كمون المصعد فينتج $3.18 = (- 2.38) - 0.8$ نلاحظ اننا في المعادلة نحتاج لمولين من الفضة ومع ذلك لا نضاعف قيمة الكمون فهي لا تتعلق بعدد المولات

والآن ماذا اذا اكان كلا الكمونين موجبين او كلاهما سالبين من يكون المصعد ومن يكون المهبط يكون المصعد يحمل اقل قيمة كمون والمهبط اكبر قيمة كمون بالمختصر

$$E(\text{cell}) = E(\text{cathode}) - E(\text{anode})$$

شرح ثابت فاراداي

ثابت فاراداي هو ثابت يعبر عن شحنة مول من الإلكترونات ويساوي $F = 96500 \text{ c}$ وكل شحنة تساوي ثابت فاراداي تقوم بترسيب مكافئ غرامي واحد لكل عنصر لحساب المكافئ الغرامي لكل مادة

المكافئ الغرامي = الكتلة المولية للعنصر

عدد الإلكترونات المنتقلة

مثال المكافئ الغرامي للزنك $g = 32.69 = 65.38 \div 2$ اي هذه كتلة الزنك التي تترسب من مرور مول من الإلكترونات

مثال: احسب كمية الكهرباء اللازمة لترسيب 100g من الحديد من محلول يحتوي على ايونات الحديد الثلاثي $F + 3$

الحل = كل $1F (96500 \text{ c})$ يرسب 18.61567 g (مكافئ غرامي) كل $x F$ يرسب 100 g

ومنه x تساوي $F = 5.372 = 100 \div 18.61567$ ومنه $c = 518398 = 5.372 \times 96500$

تذكر ان شدة التيار الكهربائي تساوي كمية الكهرباء التي تمر خلال

زمن معين $I = Q \div t$

مسألة : نمرر تيارا شدته 25A في حوض يحتوي عل نترات الكوبالت $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ فيتشكل الكوبالت عند المهبط ويكون مردود التفاعل 75%

1.....كم غرام وكمية النيكل التي تترسب خلال نصف ساعة

2..... ماهي ثخانة طبقة الطلاء على فرض ان الكاثود مربع طول ضلعه 4cm مع العلم انه تم طلاء الوجهان وكثافة الكوبالت 3-8.9g.cm

$$\text{الحل } Q = t \times I \quad \leftarrow \quad t = 30 \times 60 = 1800s \quad Q = 1800$$

$$25 = 45000c$$

كل 96500 ترسب 29.4665

كل 45000 ترسب x

$$x = 13.741g \text{ ومنه } 75\% \text{ من الكتلة الكلية تساوي } 10.31g \text{ اما عدد المولات } 13.741$$

$$n = m / M = 58.933 / 10.31 = 0.5617 \text{ mol}$$

2. قانون الثخانة = الحجم مقسوم على المساحة 0 اولا لنحسب الحجم $v = m / d$ ومنه $v = 10.31 / 8.9 = 1.16 \text{ cm}^3$ والآن لنحسب مساح المهيبط 0 مساحة المربع = طول الضلع \times طول الضلع $S = 4 \times 4 = 16 \text{ cm}^2$ ولأننا نطلي الوجهين فالمساحة يجب ان تضرب باثنين ومنه 32 cm^2 والآن $T = V / S = 1.16 / 32 = 0.03625 \text{ cm}$ لذلك $T = 1.16 / 32 = 0.03625 \text{ cm}$

طاقة جيبس الطاقة الحرة وكمونات الاكسدة والارجاع

تعبر طاقة جيبس عن عمل الخلايا وتقاس تغير طاقة جيبس في الحالات القياسية بالقانون التالي

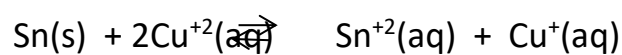
$$G = -\Delta n.F.E^\circ \text{ اما غير القياسية } G = -\Delta n.F.E$$

ونستفيد من حسابات من حسابات الطاقة الحرة في تحديد تلقائية التفاعلات حيث يحدث التفاعل تلقائيا في حال كانت الطاقة الحرة سالبة اما إذا كانت موجبة فالتفاعل غير تلقائي ويلزم اعطاء التفاعل طاقة حتى يصبح تلقائي اي تصبح الخلية إلكترونية وليكون ذلك يجب ان يكون كمون

الخلية موجبة اي لكي يصبح التفاعل تلقائيا يجب ان يكون كون الخلية اي القوة المحركة الكهربائية موجبة وباخذ القانونين $G = -\ln K \cdot R \cdot T = -n \cdot F \cdot E$ ومنه نستنتج ثابت التوازن للتفاعل المُعطى.

$$(nFE \div R.T) e = k$$

احسب ثابت التوازن للتفاعل الآتي عند درجة حرارة 298 k



$$E_{\text{Sn}^{+2}/\text{Sn}} = -0.14\text{V}$$

$$E_{\text{Cu}^{+2}/\text{Cu}^{+}} = 0.15$$

$$E(\text{cell}) = E_{\text{cathode}} - E_{\text{anode}} = 0.15 - (-0.14) = 0.29$$

نعوض في القانون الذي تعلمناه لحساب ثابت توازن التفاعل فتكون $K = 6.47 \times 10^9$

