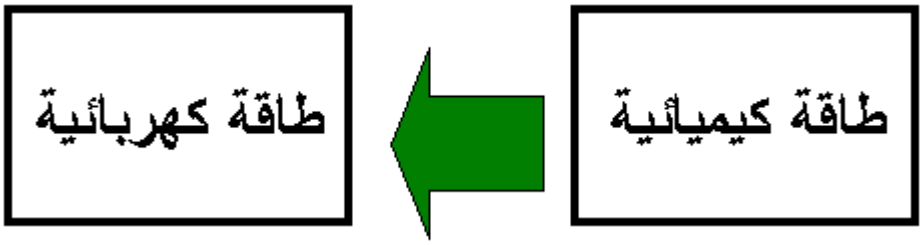
الخلايا الكهروكيميائية

تعـرف الخلايـا الكهروكيميائـية على أنها الأجهزة التي يتم فيها تفاعل تأكسد واختزال يصاحبه انطلاق طاقة كهربائية أو امتصاصها .

تقسم الخلايا الكهركيميائية حسب تحولات الطاقة فيها الى قسمين :

الخلايا الغلفانية

وهـي خلايـا كهركيميائـية يتم فيها تفاعل تأكسد واختزال يصاحبه انطلاق طاقة كهربائية . وتتحول فيه الطاقة من كيميائية الى كهربائية.



خلايا التحليل الكهربائي

وهـي خلايـا كهركيميائـية يـتم فـيها تفاعل تأكسد واختزال يصاحبه امتصاص طاقة كهربائية. وتتحول فيه الطاقة من كهربائية الى كيميائية.

الخلايا الغلفانية

فـيها يـتم توليد تيار كهربائي نتيجة لحدوث تفاعل اختزال، وتتحول فيها الطاقة الكيميائية إلى كهربائية.

أمثلة على الخلايا الغلفانية :

- الخلايا الجافة (البطاريات) .
- المركم الرصاصي (بطارية السيارة) .
- خلايـا الوقود (الخلايا المستخدمة لتوليد الطاقة الكهربائية في المركبات الفضائية) .

طرق الحصول على الخلايا الغلفانية

الطريقة الأولى

وضـع العـامل المؤكسـد والعـامل المختزل في وعاء واحد ، وفي هذه الطريقة تنتقل الإلكترونات مباشرة من العوامل المختزلة إلى العوامل المؤكسدة (دارة داخلية) .

> **العامل المؤكسد : المادة التي تختزل وتسبب تأكسدا لمادة أخرى .**
> **العامل المختزل : المادة التي تتأكسد وتسبب اختزالا لمادة أخرى .**

مثال :

عند وضع صفيحة خارصين Zn في محلول كبريتات النحاس $CuSO_4$.

يحـدث تفـاعل تأكسـد واختزال نتيجة لانتقال الالكترونات من صفيحة الخارصين Zn (العـامل المخـتزل) الى أيونات النحاس Cu^{2+} (العامل المؤكسد). ويحدث التفاعل وفق معادلة التفاعل الكلي الآتية :

$$Zn_{(s)} + Cu^{+2}_{(aq)} \rightarrow \quad Zn^{+2}_{(aq)} + Cu_{(s)}$$

الطريقة الثانية

وضـع العـامل المؤكسـد والعامل المختزل في وعاءين منفصلين ودون اختلاط المواد المـتفاعلة ، وبهـذه الطريقة تنتقل الإلكترونات من العامل المختزل الى العامل المؤكسد عبر موصل (دارة خارجية) .

مثال :

عـند وضـع صفيحة نحاس Cu في محلول كبريتات النحاس $CuSO_4$، ووضع صفيحة خارصـين في محلول كبريتات الخارصين ووصل الصفيحتين بسلك ، ثم وصل المحلولين بقنطرة ملحية تحتوي على محلول ملحي. وتعمل هذه الخلية وفق المعادلة الآتية :

$$Zn_{(s)} + \ Cu^{+2}_{(aq)} \rightarrow \quad Zn^{+2}_{(aq)} + \ Cu_{(s)}$$

1- يحـدث تأكسـد لـذرات الخارصين Zn من الصفيحة وتتحول الى أيونات خارصين موجبة Zn^{+2} تدخل الى المحلول .

نصف تفاعل / التأكسد

$$Zn \ \rightarrow \quad Zn^{+2+} \quad 2e^{-}$$

2- تنـتقل الإلكـترونات مـن صفيحة الخارصين Zn باتجاه صفيحة النحاس Cu عبر السلك .

3- تمـرر صـفيحة الـنحاس Cu الإلكترونات القادمة من صفيحة الخارصين Zn الى أيونات النحاس الموجبة Cu^{+2} الموجودة في المحلول فتتعرض بذلك للاختزال .

نصف التفاعل / الاختزال

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

أجزاء الخلية الغلفانية

1- قطبا الخلية :

أ – المصـعد (-) : وهو القطب الذي تحدث عنده عملية التأكسد، ويكتسب شحنة سالبة نتيجة تجمع إلكترونات سالبة الشحنة عليه.

ب- المهبط (+) : وهو القطب الذي تحدث عنده عملية الاختزال ، ويكتسب شحنة موجبة نتيجة سريان الإلكترونات نحوه في الدارة الخارجية .

2- دارة خارجية :

وتـتكون مـن سلك يعمل على نقل الإلكترونات من المصعد إلى المهبط ، ويمكن وصله بفولتميتر لبيان اتجاه الإلكترونات المتنقلة ومقدار فرق الجهد .

3- قنطرة ملحية :

وهي أنبوب على شكل حرف (U) وتحتوي على محلول مشبع من مادة متأينة مثل ملح كبريـتات الصـوديوم، وتعمل على إغلاق الدارة الكهربائية، وعند إزالتها يتوقف سريان التيار. ويمكن استخدام ورقة ترشيح مبلله بمحلول مادة متأينة كبديل عن الأنبوب.

أهمية القنطرة الملحية

أ – إغلاق الدارة الكهربائية في الخلية الغلفانية.

ب- منع التماس المباشر بين المواد المتفاعلة. لماذا ؟

حتى لا تنتقل الإلكترونات من العامل المختزل للعامل المؤكسد مباشرة فتتكون دارة داخلية كما في الخلايا الغلفانية التي تحدث في وعاء واحد .

ج- مستودع للأيونات الموجبة والسالبة اللازمة لوصول المحلولين في نصفي الخلية إلى حالة التوازن .

آلية عمل الخلايا الغلفانية

لتوضـيح آلـية عمل الخلايا الغلفانية تتبع الخطوات الآتية في خلية (خارصين – نحاس) والتي تعمل وفق المعادلة

$$Zn_{(s)} + Cu^{+2}_{(aq)} \rightarrow \quad Zn^{+2}_{(aq)} + \quad Cu_{(s)}$$

1- عـند إغلاق الدارة ينحرف مؤشر الفولتميتر، مما يدل على مرور تيار كهربائي. ويشـير اتجاه المؤشر إلى أن الإلكترونات تسري من صفيحة (قطب) الخارصين باتجاه صفيحة (قطب) النحاس عبر الدارة الخارجية.

يسمى قطب الخارصين الذي تحدث عنده عملية التأكسد المصعد ، ويحمل اشارة سالبة .
يسمى قطب النحاس الذي تحدث عنده عملية الاختزال المهبط ، ويحمل اشارة موجبة .

2- تتأكسد بعض ذرات صفيحة الخارصين لتتحول إلى أيون Zn^{2+}وتنتشر في محلول نصف خلية الخارصين وتقل كتلة صفيحةالخارصين.

$$Zn(s) \rightarrow Zn^{+2}(aq) + 2e- \quad \text{تأكسد}$$

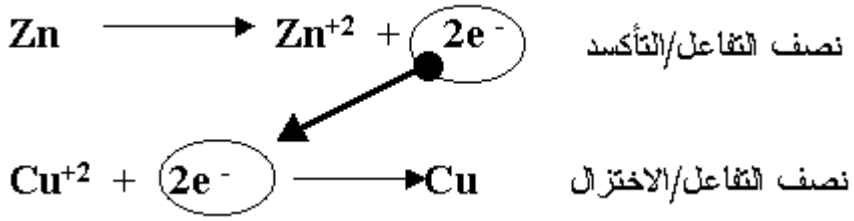
3- تنـتقل الإلكـترونات الناتجة من تأكسد الخارصين عبر السلك إلى صفيحة النحاس ، وتخـتزل أيونـات 2+Cu عليها وتتحول إلى ذرات نحاس متعادلة وتزداد كتلة صفيحة النحاس .

$$Cu^{+2}(aq) + 2e- \rightarrow Cu(s) \quad \text{اختزال}$$

4- يـؤدي اسـتمرار التفاعل إلى نقص تركيز أيونات Cu^{2+}في نصف خلية النحاس وزيـادة نسـبية في أيونات SO_4^{2-} وكذلك زيادة تركيز أيونات SO_4^{2-} في نصف خلية الخارصـين، ونقصان نسبي لأيونات Zn^{2+} فيحدث اختلال في التوازن الكهربائي في كل من نصفي الخلية.

5- يسـتعاد الـتوازن الكهربائـي عندما تتحرك أيونات Cl^- في القنطرة الملحية باتجاه نصـف خلـية الخارصين لكي تعادل أيونات Zn^{2+}الزائدة، وكذلك تتحرك أيونات SO_4^{2-} الـزائدة في نصف خلية النحاس باتجاه القنطرة الملحية، كما تنتشر بعض أيوناتZn^{2+} الزائدة باتجاه القنطرة الملحية وتخرج بعض أيونات K^+ من القنطرة الملحية لتتعادل مع أيونـات SO_4^{2-} الزائدة في نصف خلية النحاس. وفي هذا التفاعل يحدث تأكسد لذرات الخارصين Zn من الصفيحة وتتحول الى أيونات Zn^{2+} موجبة وتدخل المحلول، أثناء

ذلـك تـتجه الإلكـترونات الخارجـة من الخارصين الى أيونات النحاس الموجبة Cu^{+2} الموجودة في المحلول وتحولها الى ذرات نحاس متعادلة Cu.



جهد الخلية الغلفانية

الخلايـا الغلفانـية تنـتج تيارا كهربائيا نتيجة انتقال الإلكترونات من المصعد إلى المهبط عبر الدارة الخارجية، ويحتاج انتقال الإلكترونات إلى قوة تدفعها في سلك التوصيل تعـرف بـالقوة الدافعة الكهربائية (وتسمى هذه القوة فرق جهد الخلية) ويستخدم لقياسها جهاز الفولتميتر وتقاس بوحدة الفولت.

فـرق جهـد الخلـية : القـوة الدافعة الكهربائية التي يسجلها الفولتميتر بين قطبي خلية غلفانية. ولكل خلية غلفانية فرق جهد يعتمد على نوع أقطابها.

العوامل التي تعتمد عليها قيمة فرق جهد الخلية الغلفانية

1- تراكيز الأيونات .

2- درجة الحرارة.

3- ضغوط الغازات المشتركة في التفاعل (إن وجدت).

وللمقارنـة بيـن فـرق جهد الخلايا الغلفانية المختلفة اتفق العلماء على اختيار ظروف موحدة تعرف بالظروف المعيارية :

ضغط جوي واحد للغازات .	درجة حرارة 25 م.	تركيز 1 مول / لتر للأيونات .

ويسـمى فرق جهد الخلية المقاس في الظروف المعيارية جهد الخلية المعياري ويرمز له بالرمز E° .

يعـد جهـد الخلية المعياري مقياسا لقدرة الخلية على إنتاج تيار كهربائي، ويمثل قابلية تفاعل التأكسد والاختزال للحدوث، وكلما زاد جهد الخلية المعياري زاد ميل نصفي تفاعل التأكسد والاختزال للحدوث.

جهد القطب المعياري

لا يمكن قياس جهد نصف تفاعل ما بمفرده إلا إذا اقترن بنصف تفاعل آخر له جهد معلوم . لماذا ؟

لأن نصف تفاعل التأكسد لا يحدث إلا بوجود نصف تفاعل الاختزال .

وقد تم اتخاذ قطب الهيدروجين المعياري أساسا لقياس جهود أنصاف التفاعلات الأخرى، وتم اعتبار جهد نصف التفاعل التأكسد والاختزال له يساوي صفرا في الظروف المعيارية.

جهد اختزال الهيدروجين

$$E^\circ \quad 2H^+(aq) + 2e^- \rightarrow H_2(g) = \text{صفر فولت}$$

جهد تأكسد الهيدروجين

$$\hat{E} \quad H_2(g) \rightarrow 2H^+(aq) + 2e^- = \text{صفر فولت}$$

يتكون قطب الهيدروجين المعياري من قطب من البلاتين مغموس في محلول حمضي تركيز أيون الهيدروجين H^+ فيه(1مول/لتر). ويمر فوقه بصورة مستمرة تيار من الهيدروجين تحت ضغط جوي واحد وعند درجة حرارة 25 .

عند اقتران قطب الهيدروجين المعياري مع نصف تفاعل آخر في خلية غلفانية، يمكن أن تسير الإلكترونات في أي من الاتجاهين تبعا لميل نصف التفاعل الأخر للاختزال، ويعرف هذا الميل بجهد الاختزال.

ولتحديد جهد الاختزال المعياري لنصف تفاعل ما يوضع في ظروف معيارية ويربط بقطب الهيدروجين المعياري، وبتحديد المصعد والمهبط وقراءة جهد الخلية المعياري يحسب جهد الاختزال للقطب المجهول من العلاقة :

جهد الخلية المعياري ($\hat{E}$) = جهد الاختزال للمهبط – جهد الاختزال للمصعد .

مثال 1 :

تم وصل نصف خلية من الخارصين مكونة من صفيحة خارصين في محلول كبريتات الخارصين بتركيز (1 مول/لتر) ودرجة حرارة (25 س) مع قطب الهيدروجين المعياري ، فتبين أن الالكترونات تسري من نصف خلية الخارصين الى نصف خلية الهيدروجين ، وأن قراءة الفولتميتر تساوي (0.76 فولت) .

لاحظ كيف نحسب جهد اختزال الخارصين .

$$Zn \rightarrow Zn^{+2} + 2e^- \quad \text{مصعد}$$

$$2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2 \quad \text{مهبط}$$

قـراءة الفولتميـتر تشـير الـى أن جهـد الخلـية المعـياري = 0.76 فولـت .

جهد الخلية المعياري (E°) = جهد الاختزال للمهبط – جهد الاختزال للمصعد.

جهد الخلية المعياري (E°) = جهد اختزال الهيدروجين – جهد اختزال الخارصين

0.76 = صفر - E° للخارصين

جهد اختزال الخارصين = -0.76 فولت

E° $Zn^{+2} + 2e^- \longrightarrow Zn$ = - 0.76 فولت

تعنـي الإشـارة السـالبة لجهـد اختزال الخارصين أن الخارصين أكثر ميلا للتأكسد من الهيدروجين . أو أن الهيدروجين أكثر ميلا للاختزال من الخارصين .

ولكتابة نصف تفاعل التأكسد للخارصين نعكس المعادلة السابقة مع عكس اشارة الجهد .

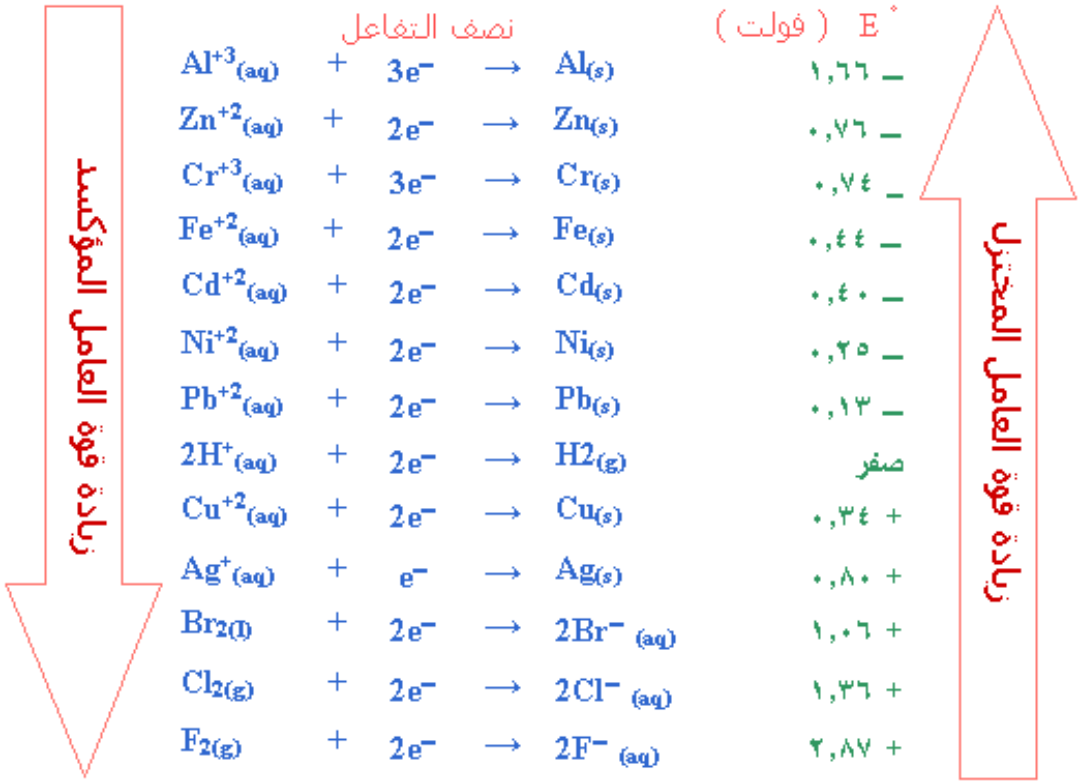
$Zn \longrightarrow Zn^{+2} + 2e^-$ =+ 0.76 فولت $\hat{E}$

السلسلة الكهروكيميائية

للمقارنـة بين أنصاف التفاعلات المختلفة من حيث ميلها للتأكسد والاختزال، تم الاتفـاق علـى أن تكتب أنصاف التفاعلات جميعها على الصورة الاختزالية وترتيبها في جدول خاص، يسمى السلسلة الكهركيميائية.

السلسـلة الكهركيميائـية : ترتيب للمواد وفق نشاطها الكيميائي، أي قدرتها علـى كسـب الإلكـترونات وفقدها بالاعتماد على جهود الاختزال المعيارية.

* ومن السلسلة يلاحظ أنة كلما زاد جهد الاختزال رياضيا زاد الميل للاختزال.



ويستخدم جدول جهود الاختزال المعيارية (السلسلة الكهركيميائية) :

- **لحساب جهد الخلية المعياري.**
- **لمقارنة قوة العوامل المؤكسدة والمختزلة.**
- **للتنبؤ بحدوث التفاعلات.**

حساب جهد الخلية E°:

لحساب جهد الخلية المعياري اتبع الخطوات الآتية :

- **استخرج أنصاف التفاعلات وقيم E° لها والخاصة بالتفاعل الخلوي من الجدول.**
- **اقلب نصف التفاعل المعبر عن التأكسد مع عكس إشارة E° المرافقة له.**
- **ساوي عدد الإلكترونات في نصفي تفاعل التأكسد والاختزال بالضرب التبادلي إن لزم الأمر دون المساس بقيمة E° ، إذ أن جهود الاختزال من الخواص النوعية للمادة، وهذه الخواص لا تعتمد على كمية المادة.**
- **اجمع نصفي تفاعل التأكسد والاختزال، واجمع في الوقت نفسه الجهود المرافقة لها.**

أو يمكنك استخدام العلاقة :

جهد الخلية المعياري (E°د) = جهد الاختزال للمهبط – جهد الاختزال للمصعد

مثال : احسب E° للخلية الغلفانية التي تعمل وفق المعادلة :

$$Zn(s) + Cu^{+2}(aq) \rightarrow Zn^{+2}(aq) + Cu(s)$$

إذا علمت أن :

$$\hat{E}\ Zn+2 + 2e- \rightarrow Zn \quad = -0.76 \text{ فولت}$$

$$\hat{E}\ Cu+2 + e- \rightarrow Cu \quad = +0.34 \text{ فولت}$$

بالـنظر إلـى التفاعل الخلوي يلاحظ أن الخارصين يتأكسد وأيونات النحاس تختزل، ومـن جهود الاختزال أيضا يلاحظ أن الخارصين أكثر ميلا للتأكسد من النحاس لذا نقلب المعادلة الأولى.

تأكسد

$$\hat{E}\ Zn \rightarrow Zn^{+2} + 2e \quad = +0.76 \text{ فولت}$$

اختزال

$$\hat{E}\ Cu^{+2} + 2e^{-} \rightarrow Cu \quad = +0.34 \text{ فولت}$$

بالجمع

التفاعل الخلوي $Cu + Zn^{+2} \rightarrow Cu^{+2} + Zn$ $\hat{E}$ = +1.10 فولت