الجـهد الكـهـربائـــي

الجهد الكهربائي : قوة سـحب الإلكترونـات ، أو القوى الدافعة على الإلكترونـات

- العامل المؤكسد (الكاثود) يقوم بسحب الالكترونات بعيدا عن العامل المختزل (الآنود)
- يتم التعبير عن الجهد الكهربائي (الفولتية) بوحدة الفولت (V)
- الفولت يمثل الطاقة الكامنة لكل وحدة شحنة
- التيار الكهربائي هو حركة الالكترونات و يعبر عنة بوحدة الامبير (A)

جهود الأقطـاب :

في الخلية الفولتية Zn \\ Cu يكون ميل هذين الفلزين مختلف لإستقبال الإلكترونات

جهد الإختزال : ميل التفاعل النصفي للحدوث كتفاعل نصفي للإختزال في خلية كهروكيميائية

جهد القطب : الفرق في الجهد بين القطب ومحلوله ومن أمثلة ذلك (لوح النحاس في محلول كبريتات النحاس) ، (لوح الخارصين في محلول كبريتات الخارصين) وعندما يتم توصيل هذين النصفين يلاحظ بينهما فرق في الجهد

**يتم قياس فرق الجهد للخلية الكاملة بسهولة وهو يساوي مجموع جهد القطبين للتفاعلين النصفيين

قطب الهيدروجين القياسي (SHE) :

لا يمكن قياس جهد قطب بمفردة مباشرة علل لأنه لا يمكن أن يحدث انتقال للإلكترونات إلا إذا تم التوصيل بين الآنود والكاثود لتكون الدارة كاملة لذلك يستخدم نصف خلية قياسية كمرجع وأشهرها ***قطب الهيدروجين القياسي*** SHE

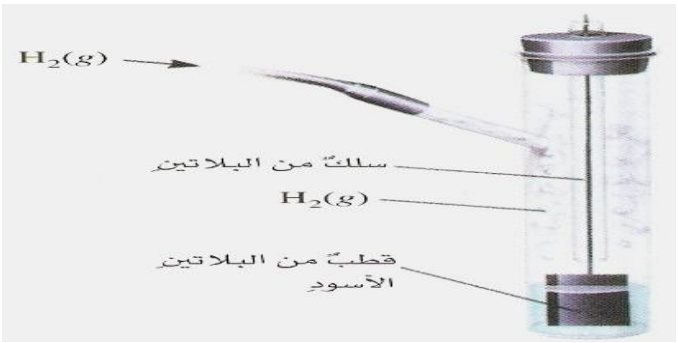
** يتكون قطب الهيدروجين القياسي من قطب بلاتين مغمور في محلول حمضي 1M ويحيط بهذا المحلول غاز الهيدروجين تحت ضغط 1atm ودرجة حرارة 25^0c وتم اعتبار جهده = (0.00 V)

** يتم ترتيب الأقطاب تبعا لقدرتها على اختزال الهيدروجين تحت هذه الظروف

** **التفاعل الآنودي** لقطب الهيدروجين القياسي هو التفاعل **الأمامي** لمعادلة الاتزان التالية

$$\overset{0}{H_2(g)} \rightleftharpoons \overset{+1}{2H^+(aq)} + 2e^-$$

** **التفاعل الكاثودي** لقطب الهيدروجين القياسي هو التفاعل **العكسي** لمعادلة الاتزان السابقة



قطبُ الهيدروجينِ قطبٌ قياسيٌّ مرجعٌ لقياسِ جهودِ القطبِ.
سطحُ القطبِ المتَّصلِ مع المحلولِ هو طبقةٌ من الهيدروجينِ ممتزَّةٌ على سطحِ البلاتينِ.

** جهد القطب القياسي (E^0) :

هو جهد نصف الخلية المقيسة بالنسبة الى قطب الهيدروجين القياسي

* العوامل المؤكسدة القوية : مثل Cu^{+2} ، F_2 لها قيم E^0 موجبة

* العوامل المختزلة القوية : مثل Li ، Zn لها قيم E^0 سالبة

((لذلك التفاعلات النصفية التي لها جهود إختزال سالبة تفضل الأكسدة على الاختزال حيث تدل لها قيم E^0 السالبة على أن الفلز أو أي قطب آخر لديه قابلية لمنح الالكترونات أكثر من الهيدروجين)) والعكس صحيح

ملحوظة: عندما نكتب التفاعل النصفي بشكل تفاعل أكسدة نعكس إشارة جهد قطبه

مثال : التفاعلات النصفية للأكسدة والاختزال للخارصين

$$Zn^{2+} + 2e^- \longrightarrow Zn \qquad E^O = -0.76\ V$$

$$Zn \longrightarrow Zn^{2+} + 2e^- \qquad E^O = +0.76\ V$$

* يعتبر جهد اختزال الخارصين مساويا لـ (0.76 v -) والإشارة السالبة تدل على أن الالكترونات تتدفق من قطب الخارصين (حيث يتأكسد الخارصين) إلى قطب الهيدروجين (حيث تختزل أيونات الهيدروجين) .

حســاب E^0 للخلية

$$E^0_{\text{خلية}} = E^0_{\text{كاثود}} - E^0_{\text{أنود}}$$

عند حل المسائل

- التفاعل النصفي الذي لديه جهد الاختزال القياسي الأكثر سالبية سيكون (الآنود) الذي يحدث عنده الأكسدة لذلك يجب أن نعكس تفاعل الاختزال الوارد في الجدول(٩ – ١) صـ ٢٥٢ بالكتاب ثم نعوض في المعادلة السابقة .

- طريقة حل المسألة:-

١ - نحدد من الجدول E^0 لكل تفلعل نصفي (مكتوب بشكل اختزال)
٢ - نحدد الكاثود و الآنود حيث جهد الاختزال القياسي الأكثر سالبية سيكون (الآنود) و جهد الاختزال القياسي الأقل سالبية سيكون (الكاثود)
٣ - نعكس تفاعل الآنود
٤ - نساوي عدد الالكترونات بالضرب في عدد ثابت
(مع ملاحظة عدم ضرب E^0 في العدد الثابت)
٥ - نجمع المعادلتين ونكتب التفاعل النهائي للخلية
٦ - نحسب جهد الخلية من المعادلة السابقة .

مسألة نموذجية

اكتبِ التفاعلَ النهائيَّ للخليَّةِ، واحسبْ جهدَ الخليَّةِ للخليَّةِ الفولتيَّةِ المكوَّنةِ من نصفَي الخليَّتيْن التاليَين: قطبِ حديدٍ (Fe) في محلولٍ من $Fe(NO_3)_3$ وقطبِ فضَّةٍ (Ag) في محلولٍ من $AgNO_3$.

الحـــــــل

المعطى: نصفُ خليَّةٍ يتكوَّنُ من $Fe(s)$ في $Fe(NO_3)_3(aq)$، ونصفُ خليَّةٍ ثانٍ يتكوَّنُ من $Ag(s)$ في $AgNO_3(aq)$.

المجهول: $E^0_{\text{خلية}}$

1. جدْ E^0 لكلٍّ تفاعلٍ نصفيٍّ (مكتوبٍ بشكلِ اختزالٍ) من الجدول 9-1.

$$Fe^{3+}(aq) + 3e^- \rightarrow Fe(s) \quad E^0 = -0.04\ V \qquad Ag^+(aq) + e^- \rightarrow Ag(s) \quad E^0 = +0.80\ V$$

2. حدِّدِ الكاثودَ والأنودَ.

Fe في $Fe(NO_3)_3$ هو الأنودُ، لأن جهدَ اختزالِه أقلُّ من Ag. لذلك، Ag في $Ag(NO_3)$ هو الكاثودُ.

1. حدِّدِ التفاعلَ النهائيَّ للخليَّةِ، اضربْ تفاعلَ Ag النصفيَّ في 3، بحيثُ يساوي عددُ الإلكتروناتِ المكتسبةِ في هذا التفاعلِ النصفيِّ عددَ الإلكتروناتِ المفقودةِ خلالَ أكسدةِ الحديدِ. اعكسْ تفاعلَ الحديدِ النصفيِّ، ليكونَ نصفَ تفاعلِ أكسدةٍ.

$$3Ag^+(aq) + Fe(s) \rightarrow 3Ag(s) + Fe^{3+}(aq)$$

2. احسبْ جهدَ الخليَّةِ من $E^0_{\text{خلية}} = E^0_{\text{كاثود}} - E^0_{\text{أنود}}$. لاحظِ التالي: عندما يُضربُ التفاعلُ النصفيُّ بثابتٍ، لا يُضربُ E^0 بهذا الثابتِ، بل يبقى نفسَه.

$$E^0_{\text{خلية}} = E^0_{\text{كاثود}} - E^0_{\text{أنود}} = +0.80\ V - (-0.04\ V) = +0.84\ V$$

---

1. حدِّدْ لكلِّ زوجٍ من أنصافِ الخلايا، التفاعلَ الكهروكيميائيَّ النهائيَّ الذي يحدثُ تلقائيًّا، وكذلك قيمةَ E^0.

أ. Ni^{2+}/Ni و $Cr_2O_7^{2-}/Cr^{3+}$

ب. Fe^{2+}/Fe^{3+} و H^+/H_2 (SHE)

2. حدِّدِ التفاعلَ الكهروكيميائيَّ النهائيَّ الذي يحدثُ تلقائيًّا، وكذلك قيمةَ E^0 للخليَّةِ المكوَّنةِ من أنصافِ الخلايا Na^+/Na و K^+/K.

3. حدِّدِ التفاعلَ الكهروكيميائيَّ النهائيَّ الذي يحدثُ تلقائيًّا، وكذلك قيمةَ E^0 للخليَّةِ المكوَّنةِ من أنصافِ الخلايا MnO_2/Mn^{2+} و Cr^{3+}/Cr.

الجواب

1. أ. $Cr_2O_7^{2-} + 14H^+ + 3Ni \rightarrow 2Cr^{3+} + 3Ni^{2+} + 7H_2O$

$E^0 = 1.33 - (-0.23) = 1.56\ V$

ب. $2Fe^{3+} + H_2 \rightarrow 2Fe^{2+} + 2H^+$

$E^0 = 0.77 - 0.0 = 0.77\ V$

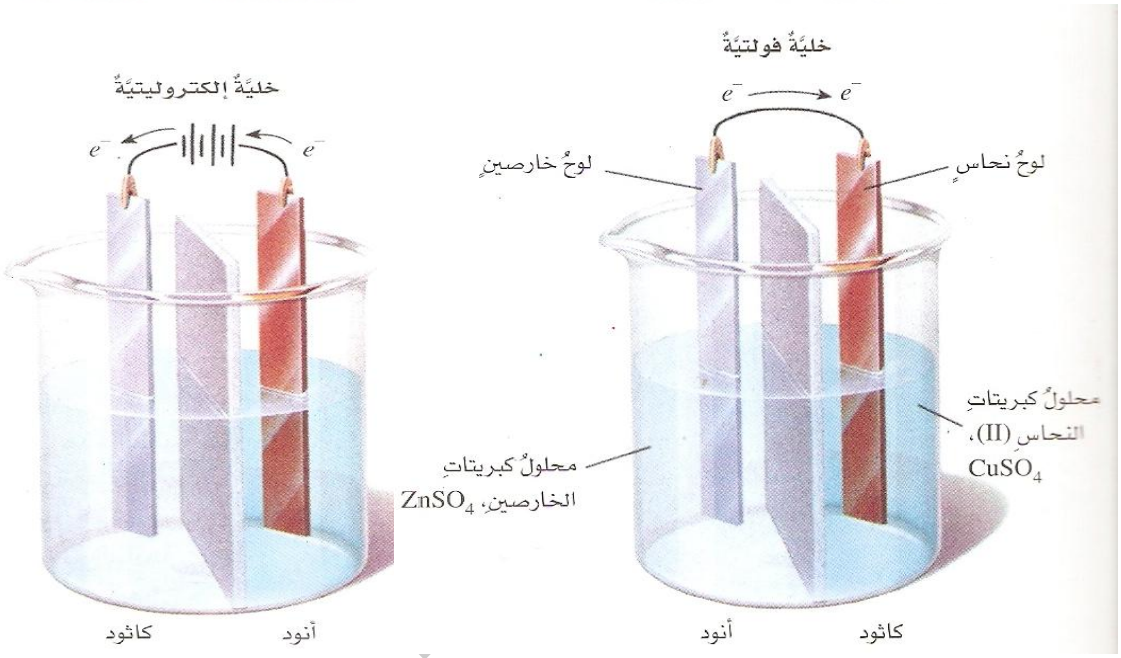
الخلايا الالكتروليتية

☜ **هي الخلايا التي تستخدم الطاقة الكهربائية لإنتاج تفاعل أكسدة – اختزال وإحداث تغير كيميائي .**

اذا تم توصيل الخلية الفولتية ببطارية تتحرك الالكترونات في الاتجاه العكسي حيث أن البطارية ترغم الخلية على عكس تفاعلاتها.

* قطب الخارصين يصبح الكاثود ويحدث عنده الاختزال و قطب النحاس يصبح الآنود وتحدث عنده الأكسدة ويكون التفاعلان النصفيان كما يلي :

$$\overset{+2}{Zn^{2+}} + 2e^- \longrightarrow \overset{0}{Zn} \qquad \overset{0}{Cu} \longrightarrow \overset{+2}{Cu^{2+}} + 2e^-$$



سؤال : أذكر أهم الفروق بين الخلية الفولتية والخلية الالكتروليتية ؟

الخلية الفولتية	الخلية الالكتروليتية
١– تعتبر مصدرا للتيار الكهربائي	١– يتم توصيلها بمصدر للتيار الكهربائي .
٢– تحول الطاقة الكيميائية الى كهربائية	٢– تحول الطاقة الكهربائية الى كيميائية
٣– تحدث فيها تفاعلات أكسدة – اختزال تلقائية	٣– تحدث فيها تفاعلات أكسدة – اختزال غير تلقائية
٤– الآنود شحنته (–) والكاثود (+)	٤– الأنود (+) والكاثود (–)

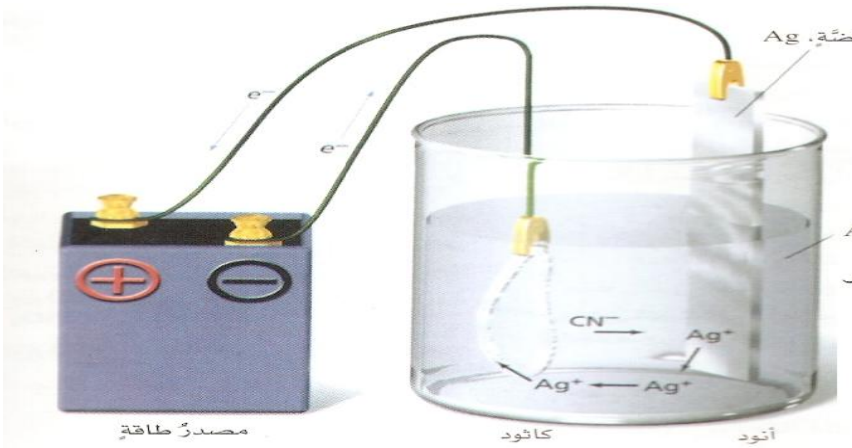
الطلاء الكهربائي:

العملية الالكتروليتية التي يختزل فيها أيون فلزي ويترسب على سطح معين

فائدته: حماية الفلز من التآكل

مكونات خلية الطلاء الكهربائي : ١- الإلكتروليت : محلول ملح فلز الطلاء .
٢- الجسم المراد طلاؤه (الكاثود) يوصل بالقطب السالب للبطارية (تزداد كتلته)
٣- فلز الطلاء (الأنود) يوصل بالقطب الموجب للبطارية (تقل كتلته

سؤال:
وضح بالرسم طريقة طلاء سوار من الفولاذ بالفضة مع كتابة التفاعلات التي تحدث عند الأقطاب؟



$$\overset{+1}{Ag^+} + e^- \rightarrow \overset{0}{Ag}$$

$$\overset{0}{Ag} \rightarrow \overset{+1}{Ag^+} + e^-$$

السوارُ في هذه الخليَّةِ هو الجسمُ المرادُ تغليفُهُ بطبقةٍ رقيقةٍ من الفضَّةِ. عندما يذوبُ أنودُ الفضَّةِ النقيَّةِ، تحلُّ أيوناتُ الفضَّةِ الذائبةِ محلَّ أيوناتِ الفضَّةِ المترسِّبةِ من المحلولِ.

الخلايا القابلة لإعادة الشحن :

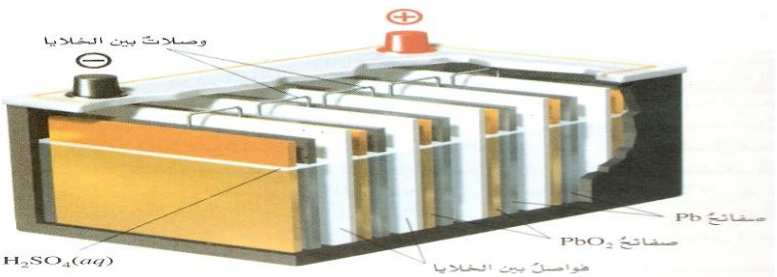
(مثل بطارية السيارة أو المركم الرصاصي ، تتكون من ستة خلايا تعطي فرق جهد = 12 V) ،

علل : تجمع بطارية السيارة بين الخلايا الفولتية الالكتروليتية .

ج / لأنها تعمل كخلية فولتية عندما تحول الطاقة الكيميائية الى طاقة كهربائية ، وتعمل كخلية الكتروليتية : عندما يعاد شحنها .

سؤال : أكتب التفاعلات التي تحدث عند الأنود وعند الكاثود في بطارية السيارة أثناء دورة التفريغ ؟

الأنود	**الرصاص Pb مغمور في محلول حمض الكبريتيك H_2SO_4**	**التفاعل النصفي عند الآنود :** $Pb + SO_4^{-2} \longrightarrow PbSO_4 + 2e^-$
الكاثود	**ثاني أكسيد الرصاص PbO_2**	**التفاعل عند الكاثود :** $PbO_2 + 4H^+ + SO_4^{-2} + 2e^- \longrightarrow PbSO_4 + 2H_2O$
التفاعل النهائي		$Pb + PbO_2 + 2H_2SO_4 \longrightarrow 2PbSO_4 + 2H_2O$
نواتج التفريغ	**١- استهلاك حمض الكبريتيك ونقصان كثافته ٢- تترسب كبريتات الرصاص على القطبين على شكل راسب أبيض**	
شحن البطارية بواسطة المولد	**تنعكس التفاعلات النصفية السابقة ويعاد إنتاج : H_2SO_4 , PbO_2 , Pb**	



تقومُ الخلايا القابلةُ لإعادةِ الشحنِ في بطاريَّةِ السيارةِ بإنتاجِ الكهرباءِ من التفاعلاتِ بينَ أكسيدِ الرصاصِ (IV)، والرصاصِ، وحمضِ الكبريتيكِ.

التحليل الكهربائي :-

تعريفه : هو عملية إمرار تيار كهربائي في خلية جهدها سالب (غير تلقائية) ويؤدي إلى حدوث تفاعل أكسدة واختزال .

أهميته : تنقية الفلزات من الخامات .

أمثلة على التحليل الكهربائي : بالإضافة إلى الطلاء الكهربائي وإعادة شحن البطارية هناك أمثلة أخرى :

١ -التحليل الكهربائي للماء :

التفاعل عند الأنود : $6H_2O \longrightarrow 4e^- + O_2 + 4H_3O^+$

التفاعل عند الكاثود : $4H_2O + 4e^- \longrightarrow 2H_2 + 4OH^-$

٢- إنتاج الألمنيوم بالتحليل الكهربائي(عملية هول – هيرولت):

الألمنيوم: أكثر الفلزات انتشاراً في الطبيعة. خام الألمنيوم : البوكسيت (Al_2O_3 وأكاسيد أخرى) .

مراحل استخلاص الألمنيوم من البوكسيت :

١- فصل أكسيد الألمنيوم (الألومينا) عن المركبات الأخرى في الخام ، وذلك بإضافة هيدروكسيد الصوديوم الذي يتفاعل مع الألومينا ولا يتفاعل مع المركبات الأخرى ثم يرسب بشكل نقي .

٢- إذابة الألومينا النقية في الكريوليت المصهور (Na_3AlF_6) في خلية الكتروليتية (الأنود : كربون ، الكاثود : الفولاذ) .

(فائدة الكريوليت : لخفض درجة انصهار الألومينا)

٣- يتم اختزال أيونات الألمنيوم عند الكاثود الى فلز الألمنيوم . ($Al^{+3} + 3e^- \longrightarrow Al$)

٤- يترسب مصهر الألمنيوم في أسفل الخلية لأنه أكثف من الكريوليت والألومينا ثم يتم سحبه .

التفاعل العام لاستخلاص الألمنيوم هو :

$$2Al_2O_3 + 3C \longrightarrow 4Al + 3CO_2$$

ملاحظة : عملية إنتاج الألمنيوم بهذه الطريقة يستهلك كمية كبيرة من الطاقة ، وبسبب توفر مصادر الطاقة في دولة الإمارات يتم إنتاج الألمنيوم في مصنع دوبال في إمارة دبي .

علل : كلفة إعادة تدوير الألمنيوم أقل من كلفة استخراجه من خام البوكسيت ؟

(لأن استخراجه من خام البوكسيت يتطلب كمية كبيرة من الطاقة الكهربائية لإجراء عملية التحليل كهربائي) .