الكيمياء الكهربائية

العلم الذى يبحث فى التفاعلات الكيميائية التى تصاحب انطلاق أو امتصاص طاقة كهربائية

التوصيل الكهربائى

انتقال الشحنات الكهربائية خلال المادة من نقطة إلى نقطة أخرى فى صورة تيار كهربائى

لكى يتم التوصيل الكهربائى لابد من توافر عاملين هما :

1- حاملات للشحنات الكهربائية

2- فرق جهد يسبب حركة هذه الحاملات

الموصلات الفلزية أو الإلكترونية

المواد التى توصل التيار الكهربائى عن طريق حركة الإلكترونات مثل . سلك من النحاس

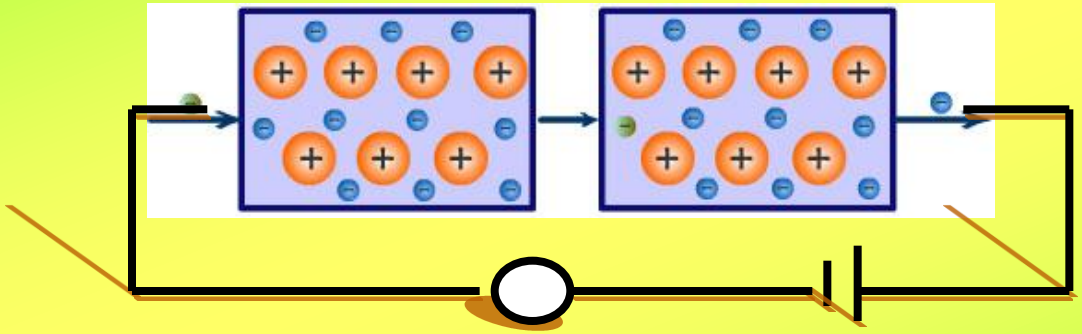
الموصلات الإلكتروليتية أو الأيونية

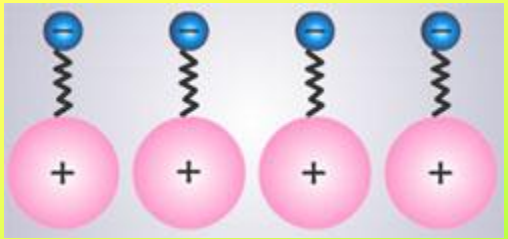
المواد التى توصل التيار الكهربائى عن طريق حركة أيوناتها مثل محلول بروميد النحاس

أولا : الموصلات الفلزية

البلورات الفلزية : ترتيب منظم تسبح فيه الأيونات الموجبة للفلز في بحر من الإلكترونات المتحركة . (الكترونات التكافؤ)

التوصيل الفلزأو الإلكترونى.





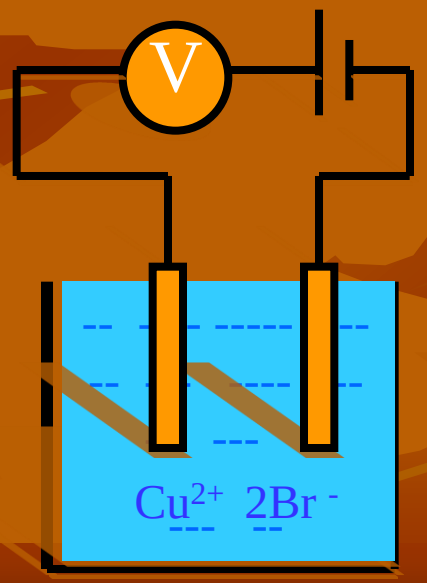
معدل دخول الإلكترونات فى أحد طرفى السلك يساوى معدل خروجها من الطرف المقابل لذلك يبقى الموصل المعدنى وفى أى مقطع منه وفى أى لحظة متعادلا كهربيا

ثانيا:الموصلات الإلكتروليتية أو الأيونية

المواد التى توصل التيار الكهربائى عن طريق حركة أيوناتها

المحاليل الإلكتروليتية توصل التيار الكهربائى نتيجة حركة الأيونات باتجاه الأقطاب المخالفة لها فى الشحنة ويمكن توضيح التوصيل الإلكتروليتى من خلال المثال .... التالى .

التحليل الكهربائى لمحلول بروميد النحاس II باستخدام أقطاب خاملة من البلاتين وباستخدام تيار كهربائى مستمر



تتجه كاتيونات النحاس II الى الكاثود وأنيونات البروميد تتجه الى الأنود

نصف تفاعل الكاثود(اختزال) $Cu_{(aq)}^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Cu_{(s)}$

نصف تفاعل الأنود(أكسدة) $2Br^-_{(aq)} \rightleftharpoons Br_{2\,(l)} + 2e^-$

التفاعل الكلى فى الخلية الإلكتروليتية $CuBr_{2\,(l)} \rightleftharpoons Cu_{(s)} + Br_{2\,(l)}$

يعتمد التوصيل الإلكتروليتى على قدرة الأيونات على الحركة وأى عامل يقلل من حركة الأيونات يسبب مقاومة لمرور التيار الكهربائى .

والعوامل التى تؤثر على درجة توصيل المحاليل الإلكتروليتية هى

1- التجاذب الأيونى المتبادل (مذاب – مذاب)

2-إماهة الأيونات (مذاب-مذيب)

3- لزوجة المذيب(مذيب – مذيب)

علل : تزداد مقاومة الفلزات وتقل مقاومة المحاليل الإلكتروليتية بزيادة درجة الحرارة

فى الفلزات عند رفع درجة الحرارة تزداد سعة الإهتزازة للأنوية حول موضعها فى الشبيكة البلورية ممايعرقل حركة الا لكترونات وتقلل قدرة الفلز على التوصيل الكهربائى

فى المحاليل الإلكتروليتية . عند رفع درجة الحرارة يزداد معدل حركة الأيونات وتقل لزوجة المحلول وتقل إماهة الأيونات ممايسمح بالهجرة السريعة للأيونات وتقل المقاومة

اختر علامة ( ) امام العبارة الصحيحة وعلامة ( ) أمام العبارة غير الصحيحة فيما يلى .

1- تزداد مقاومة سلك نحاس للتيار الكهربائى عند رفع درجة الحرارة

2- تزداد مقاومة محلول بروميد النحاس II للتيار الكهربائى عند رفع درجة الحرارة

2- تحدث عملية إختزال لكاتيونات النحاس في المحلول

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

بجمع 1, 2

$$Zn + Cu^{2+} \longrightarrow Zn^{2+} + Cu$$

الإستنتاج :ـ 1- يبهت لون محلول كبريتات النحاس

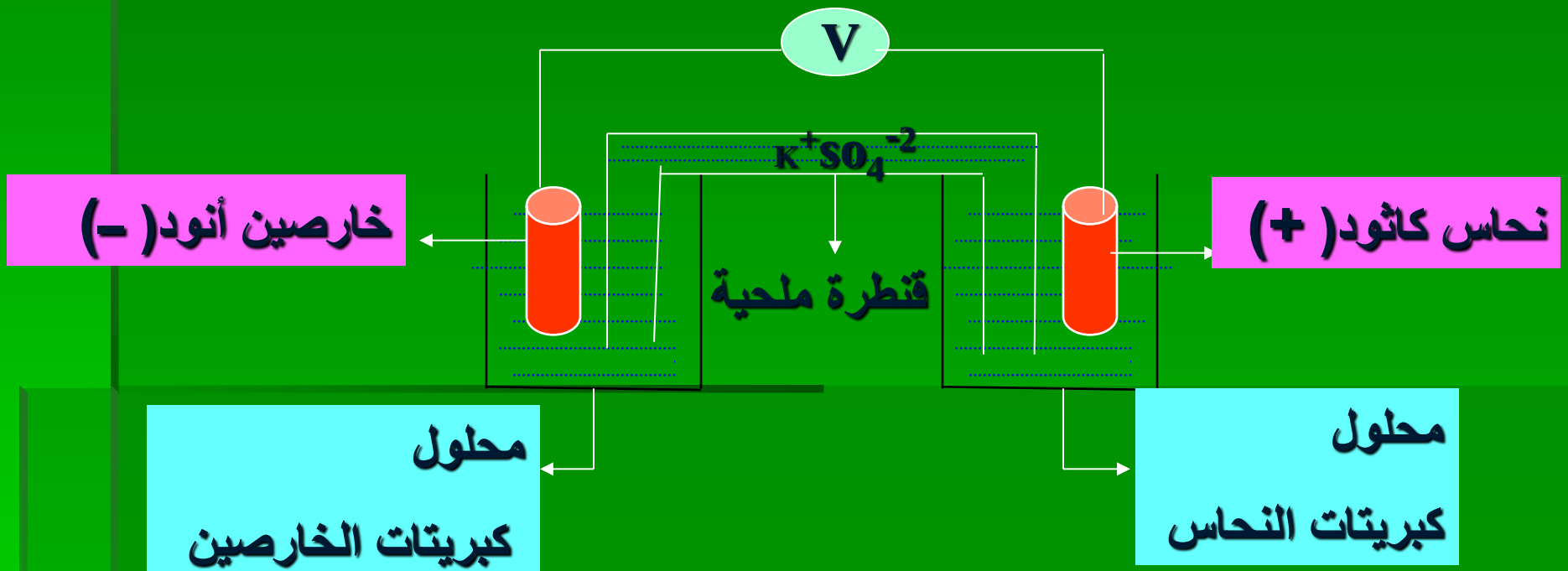
2- يترسب النحاس على ساق الخارصين

3 -تنقص كتلة ساق الخارصين

4 –لاتحصل على طاقة كهربائية

5 - نحصل على طاقة حرارية

خلية الخارصين ـ النحاس القياسيه



خلية الخارصين و النحاس

عند وضع القنطرة الملحية نلاحظ حركة مؤشر الفولتميز .. مما يدل على مرور التيار الكهربائي ..

1- في نصف خلية الخارصين القياسية :

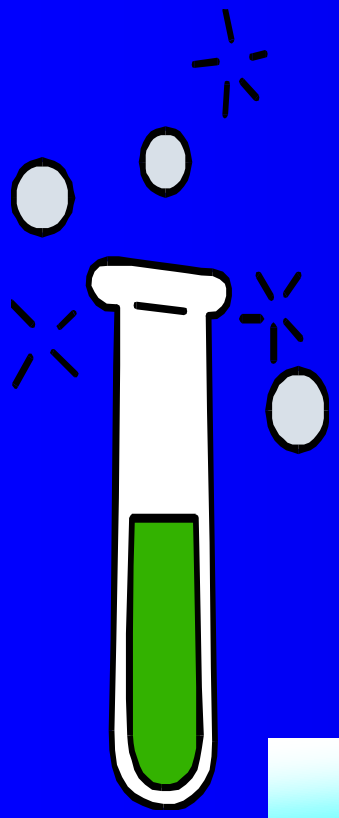
تحدث عملية أكسدة لقطب الخارصين ...

$$Zn \longrightarrow Zn^{2+} + 2e^-$$

2- في نصف خلية النحاس القياسية :

تحدث عملية أختزال لكانيونات النحاس إلى ذرات تتسرب على قطب النحاس .

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



3- يجمع 1، 2 تنتج المعادلة الكلية للخلية :

أختزال أكاثود (+)

$$Zn^{2+} + Cu \qquad Zn + Cu^{2+}$$

صلب سائل

سائل صلب

أكسدة (أنود -)

4 -الرمز الإصطلاحي للخلية :

$$Zn \,/\, Zn^{2+}(1M) \,//\, Cu^{2+}(1M) \,/\, Cu$$

أنود -أكسدة (-) | قنطرة | كاثود- أختزال (+)

5- وظائف القنطرة الملحية :

1- تعمل على تلامس نصفي الخليتين ببعضهما ..

2- تعمل على سريان الأيونات إلى نصفي الخلية ..

3- تعمل على إعادة الإتزان إلى نصفي الخلية ..

4- تعمل كمخزن للكاتيونات والانيونات ..

6- الأنود :

هو القطب الذي تحدث عنده عملية الأكسدة .. ويرسم على اليسار في الخلية الجلفانية .. ويأخذ إشارة سالبه وتنقص كتلته ويزداد تركيز محلوله ..

7- الكاثود :

هو القطب الذي تحدث عنده عملية الأختزال .. ويرسم على اليمين في الخلية الجلفانية ..ويأخذ إشارة موجبه وتزداد كتلته ويقل تركيز محلوله ..

8 - دائماً :

يكون إتجاه سريان الإلكترونات من الأنود إلى الكاثود ..

التفاعل التالي يمثل خلية جلفانية

$$Fe + Ni^{2+} \longrightarrow Fe^{2+} + Ni$$

والمطلـــــوب :

1- الأنود هو ..... والكاثود هو .....

2-وضح بالمعادلات التفاعلات الحادثة عند كل من الأنود والكاثود ..

3 - أكتب الرمز الإصطلاحي للخلية ..

4 - أي القطبين تزداد كتلته ويقل تركيز محلوله؟

الكـــاثود

الأنـود

5 - أي المحلولين يزداد تركيزه ؟

كاتيونات الحديد

كاتيونات النيكل

السلسلة الكهروكيميائية

هى ترتيب تصاعدى لجميع الأنواع تبعا لجهود الإختزال القياسية لها

الأنواع تشمل : الكاتيونات - الجزيئات – الذرات – الأنيونات

نصف الخلية	جهد الإختزال القياسى
$Li^+ + 1e^- \rightleftharpoons Li$	3.045-
$Rb^+ + 1e^- \rightleftharpoons Rb$	2.925-
$K^+ + 1e^- \rightleftharpoons k$	2.924-
$Ba^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Ba$	2.9-
$Na^+ + 1e^- \rightleftharpoons Na$	2.711-
$Mg^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Mg$	2.375-

زيادة قوة العامل المؤكسد

نصف التفاعل	E° (فولت)
$Al^{+3}_{(aq)} + 3e^- \rightarrow Al_{(s)}$	١,٦٦ −
$Zn^{+2}_{(aq)} + 2e^- \rightarrow Zn_{(s)}$	٠,٧٦ −
$Cr^{+3}_{(aq)} + 3e^- \rightarrow Cr_{(s)}$	٠,٧٤ −
$Fe^{+2}_{(aq)} + 2e^- \rightarrow Fe_{(s)}$	٠,٤٤ −
$Cd^{+2}_{(aq)} + 2e^- \rightarrow Cd_{(s)}$	٠,٤٠ −
$Ni^{+2}_{(aq)} + 2e^- \rightarrow Ni_{(s)}$	٠,٢٥ −
$Pb^{+2}_{(aq)} + 2e^- \rightarrow Pb_{(s)}$	٠,١٣ −
$2H^{+}_{(aq)} + 2e^- \rightarrow H2_{(g)}$	صفر
$Cu^{+2}_{(aq)} + 2e^- \rightarrow Cu_{(s)}$	٠,٣٤ +
$Ag^{+}_{(aq)} + e^- \rightarrow Ag_{(s)}$	٠,٨٠ +
$Br_{2(l)} + 2e^- \rightarrow 2Br^-_{(aq)}$	١,٠٦ +
$Cl_{2(g)} + 2e^- \rightarrow 2Cl^-_{(aq)}$	١,٣٦ +
$F_{2(g)} + 2e^- \rightarrow 2F^-_{(aq)}$	٢,٨٧ +

زيادة قوة العامل المختزل

مزايا السلسلة الكهروكيميائية

1-قيم جهود الإختزال لأنصاف الخلايا التى تسبق الهيدروجين لها إشارة سالبةولذلك فهى أصعب اختزالا منه .

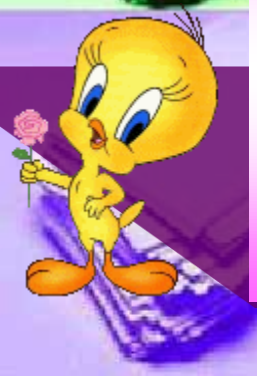
أ- لها القدرة على أن تحل محل الهيدروجين فى مركباته كالماء والأحماض

ب- لاتوجد فى الطبيعة على الحالة العنصرية .

2- قيم جهود الإختزال لأنصاف الخلايا التى تلى الهيدروجين لها إشارة موجبةولذلك فهى أسهل اختزالا منه .

أ – لاتستطيع أن تحل محل الهيدروجين فى مركباته كالماء والأحماض

ب - توجد فى الطبيعة على الحالة العنصرية .



3-القيمة العددية لجهد الإختزال القياسى لأى نصف خلية = القيمة العددية لجهد الأكسدة القياسى لنفس نصف الخلية ولكنها تخالفها فى الإشارة

فى التفاعل $Na^+ + 1e^- \rightleftharpoons Na$ جهد الإختزال القياسى= -2.711

فى التفاعل $Na \rightleftharpoons Na^+ + 1e^-$ جهد الأكسدة القياسى= +2.711

4- يمكن معرفة العوامل المؤكسدة والعوامل المختزلة وتدرجها فى القوة

أ- أقوى العوامل المؤكسدة هى تلك الأنواع الواقعة على يسار السهمين وفى أسفل السلسلة

- الفلور أقوى العوامل المؤكسدة * كاتيون الليثيوم أضعف العوامل المؤكسدة

ب – أقوى العوامل المختزلة هى تلك الأنواع الواقعة على يمين السهمين وفى أعلى السلسلة

* عنصر الليثيوم أفضل العوامل المختزلة * أنيون الفلوريد أضعفها

5- يمكن التنبؤ بإمكانية حدوث التفاعل أكسدة واختزال بشكل مستمر من عدمه عن طريق حساب جهد التفاعل

أ- اذا كانت قيمة جهد التفاعل موجبة دل ذلك على امكانية حدوث التفاعل بشكل تلقائى مستمر

ب-اذا كانت قيمة جهد التفاعل سالبة معنى ذلك أن التفاعل **لايحدث تلقائيا**

جهد التفاعل = جهد اختزال الكاثود – جهد اختزال الأنود

وضح ما إذا كان التفاعل التالى يحدث تلقائيا أم لا.

جهود الإختزال لكل من الحديد -0.41, -والنيكل 0.23 -فولت

$$Fe^{2+} + Ni \rightleftharpoons Fe + Ni^{2+}$$

6- ترتيب أنصاف الخلايا فى السلسلة يتفق مع نشاطها الكيميائى ويمكن تقسيمها إلى :

أ- بالنسبة للفلزات

الفلز الذى له جهد اختزال أقل يحل محل الفلز الذى له جهد اختزال أكبر فى محلول أو مصهور مركباته

جهد اختزال المغنسيوم =- 2.375 فولت وجهد اختزال الحديد =- 0.409 فولت

$$Mg_{(S)} + Fe^{2+(aq)} \longrightarrow Mg^{2+}_{(aq)} + Fe_{(s)}$$

أ- بالنسبة للا فلزات

اللافلز الذى له جهد اختزال أعلى يحل محل اللافلز الذى له جهد اختزال أقل فى محاليل مركباته

7- تفسير تفاعلات التحليل الكهربائى بمعرفة جهود الإختزال القياسية

علل : يمكن الحصول على النحاس عمليا بالتحليل الكهربائى لمحاليل أملاحه ولايمكن الحصول على الألومنيوم بنفس الطريقة

8- تفسير حدوث تفاعلات الأكسدة والإختزال والتنبؤ بنواتج هذة التفاعلات

فسر لماذا يتكون كاتيون الحديد (II) ولايتكون كاتيون الحديد (III) عند تفاعل فلزالحديد مع الأحماض المخففة غير المؤكسدة ؟

الخلايا الجلفانية العملية (التجارية)

أ- الخلايا الجلفانية الأولية :هى الخلايا التى لايمكن إعادة شحنها مثل الخلية الجافة وخلايا الزئبق

أ- الخلايا الجلفانية الثانوية :هى الخلايا التى يمكن إعادة شحنها مثل المركم الرصاصى وخلية النيكل والكادميوم

خلايا الوقود

خلايا جلفانية يتم فيها تحويل الطاقة الكيميائية مباشرة إلى طاقة كهربائية دون المرور بالحالة الوسطية (الطاقة الحرارية)

عند الكاثود

$$O_{2(g)} + 2H_2O_{(l)} + 4e^- \rightleftharpoons 4OH^-_{(aq)}$$

عند الأنود

$$2H_{2(g)} + 4OH\text{-}(aq) \rightleftharpoons 4H_2O_{(l)} + 4e^-$$

التفاعل الكلى

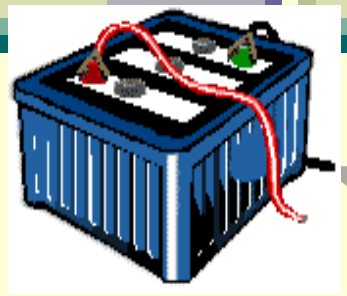
$$2H_{2(g)} + O_{2(g)} \rightleftharpoons 2H_2O_{(l)}$$

المميزات :

1- تعمل فى درجات الحرارة المرتفعة لكى تبخر الماء

2- لاتنتج مواد ملوثة للبيئة

3- انتاج كمية وافرة من الماء الصالح للشرب



المركم الرصاصى

وهي من البطاريات التي يمكن إعادة شحنها فهي إحدى الأمثلة على خلايا التخزين ، وتستخدم في السيارات . المركم الرصاصي من قطب الرصاص الاسفنجي (الأنود) ، وقطب من ثانى أكسيد الرصاص (الكاثود) وترتب الاقطاب بشكل متناوب ، وتغمر في محلول حمض الكبريتيك المخفف.

عند الأنود : يحدث تأكسد لذرات الرصاص إلى كاتيونات رصاص تتحد مع أنيونات الكبريتات

$$Pb_{(s)} + SO_4^{2-}{}_{(aq)} \longrightarrow PbSO_{4\,(s)} + 2e^-$$

عند الكاثود: تنتقل الإلكترونات من الأنود إلى قطب ثانى أكسيد الرصاص ويحدث له اختزال .

$$PbO_{2(s)} + 4H^{+}_{(aq)} + SO_4^{2-}{}_{(aq)} + 2e^{-} \longrightarrow PbSO_{4\,(s)} + 2H_2O_{(l)}$$

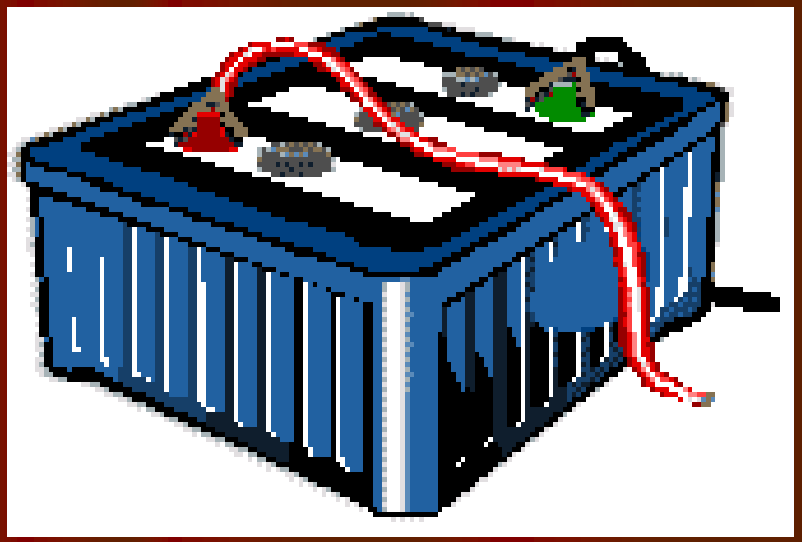
التفاعل الكلى

$$Pb_{(s)} + PbO_{2(s)} + 4H^{+}_{(aq)} + 2SO_4^{2-}{}_{(aq)} \underset{\text{الشحن}}{\overset{\text{التفريغ}}{\rightleftharpoons}} 2PbSO_{4\,(s)} + 2H_2O_{(l)}$$

ويمكن إعادة شحن المركم الرصاصي عند تزويده بمصدر للتيار فينعكس التفاعل الكلي .

علل : ينصح بألاتقل كثافة الإلكتروليت فى المركم الرصاصى عن 1180 كجم/م3 ؟

ج/ حتى لاتتبلر كبريتات الرصاص على الأقطاب فتعمل على تقليل قيمة التيار الكهربائى الذى يمكن الحصول عليه



الخلايا الإلكتروليتية

هى الأنظمة التيتم فيها تحويل الطاقة الكهربائيةإلى طاقة كيميائية فى شكل تفاعلات أكسدة واختزال ماكانت لتتم بشكل تلقائى

أولا: التحليل الكهربائى لمصاهير الأملاح

نواتج التحليل الكهربائى لمصهور كلوريد الصوديوم

عند الكاثود

تختزل كاتيونات الصوديوم $Na^+ + 1e^- \longrightarrow Na$

عندالأنود

تتأكسد أنيونات الكلوريد

$$2Cl^- \rightleftharpoons Cl_2 + 2e^-$$

التفاعل الكلى

$$2NaCl \xrightarrow[\text{مستمر}]{\text{تيار كهربائى}} 2Na + Cl_2$$

النتيجة

1- تكون الصوديوم عند الكاثود

2- تصاعد غازالكلورعند الأنود

التالى