

المحاضرة الثالثة

الخلايا الكهروكيميائية

الخلية الكلفانية

في الخلية الكلفانية عند اضافة Ce^{+4} الى محلول يحتوي Fe^{+2} يختفي اللون البرتقالي لـ Ce^{+4} لان الحديدوز اختزله الى Ce^{+3} ويتحول الحديدوز الى Fe^{+3} ويمكن الاستدلال عليه عند اضافة ثايوسيانات الصوديوم حيث يتلون الحديدوز باللون الاحمر .

لدينا خلية كهربائية كلفانية انودها السيلينيوم الرباعي مع السيلينيوم الثلاثي وكاثودها الحديدوز مع الحديدك نتيجة وجود العوامل المؤكسدة والمختزلة في تماس يحث عملية تأكسد واختزال وتنتقل الالكترونات ويتولد التيار الكهربائي .

أنود كلفاني

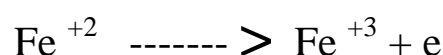
كاثود كلفاني

السيلينيوم الرباعي مع السيلينيوم الثلاثي

الحديدوز مع الحديدك

عملية اختزال

عملية تأكسد



تنتقل الالكترونات خلال السلك الخارجي

تنتقل الأيونات خلال المحلول

العامل المؤكسد يختزل فيكتسب الكترونات

العامل المختزل يوكسد يفقد الكترونات

الخلية الالكتروليتيية

: يحدث التفاعل نتيجة الجهد الكهربائي الخارجي المفروض على الخلية الذي يعمل على معارضة التيار

(ان وجد) الناشيء من الخلية الكلفانية المتضمنة في الخلية الالكتروليتيية.

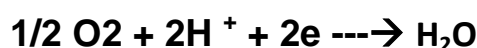
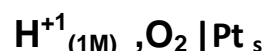
أن التفاعلات التي تحدث عند الأقطاب التفاعل الكلي هو عكس التفاعل التلقائي الذي يحدث في الخلية الكلفانية .

كاثود الكتروليتيي (-)

أنود الكتروليتيي (+)



||



يحصل عنده الترسيب

عند مرور تيار مستمر في الخلية الالكتروليتيية يحدث تفاعل تأسد واختزال داخل الخلية

عند الأقطاب :

الأنود القطب الموجب – عملية أكسدة تنقل e^- من الصنف المختزل الى القطب .

الكاثود القطب السالب – عملية اختزال تنقل e^- من القطب الى الصنف المؤكسد .

خارج المحلول :

عملية نقل e^- من القطب الموجب الى السالب خلال الدائرة الكهربائية الخارجية

داخل المحلول :

يكمل التوصيل الأيوني داخل المحلول الدائرة الكهربائية .

في تفاعل تاكسد واختزال يمكن عن نعبر عما يحصل بالاتي



١- ثابت توازن التفاعل K_{eq} معبرا عنه بالتركيز المولارية

$$K_{eq} = \frac{\{A_{ox}\}^p_{eq} \cdot \{B_{red}\}^q_{eq}}{\{A_{red}\}^r_{eq} \cdot \{B_{ox}\}^s_{eq}}$$

٢- الكمية الفعلية وليست قيمة توازن تعتمد على الفعالية (a) وليس التركيز المولارية

نأخذ توازن هو Q_{act}

٣- من الناحية الترموداينميكية ، أكبر شغل يمكن توليده في ضغط وحرارة ثابتة هو AG طاقة جيبس الحرة

$$AG = RT \ln Q - RT \ln K_{eq} \quad R = 8.316 \text{ j.mol}^{-1} \text{ degr}^{-1}$$

٤- من الناحية الكيميائية

$$AG = -nFE_{cell}$$

$$E_{cell} = -AG/nF = -\{RT \ln Q - RT \ln K_{eq}\}/nF$$

٥- نعوض قيم Q_{act} , K_{eq} ونفصل قيم A ,B في حالة eq و act ونضع حالات التوازن A , B على انها ظروف قياسية

$$E^0_A = RT/nF \cdot \ln \{A_{red}\}^r_{eq} / \{A_{ox}\}^p_{eq}$$

$$E^0_B = RT/nF \cdot \ln \{B_{red}\}^q_{eq} / \{B_{ox}\}^s_{eq}$$

$$E_{cell} = E^0_B - RT/nF \cdot \ln \{ B_{red} \}^q_{act} / \{ B_{ox} \}^s_{act} - E^0_A - RT/nF \cdot \ln \{ A_{red} \}^r_{act} / \{ A_{ox} \}^p_{act}$$

ويمكن فصل تأثير المادتين A, B على جهد الخلية

$$E_A = E^0_A - RT/nF \cdot \ln \{ A_{red} \}^r_{act} / \{ A_{ox} \}^p_{act}$$

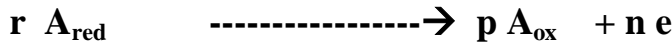
$$E_B = E^0_B - RT/nF \cdot \ln \{ B_{red} \}^q_{act} / \{ B_{ox} \}^s_{act}$$

هذا هو تعبير معادلة نيرنست Nernst equation

$$E_{cell} = E_B - E_A$$

يمكن تقسيم جهد الخلية الى قسمين :

المعادلة الكيميائية لتفاعل الخلية الكلفانية يمكن فصلها الى جزأين يسمى تفاعل نصفي



وعادة ما يفضل التعبير بصيغة الاختزال



=====

يجب تساوي عدد الالكترونات بضرب طرفي المعادلة بعدد متساوي وطرح الالكترونات

ان جهد قيم (E_A , E_B) مرتبط بالخلايا النصفية ، بينما تكون قيم جهود (E⁰_A , E⁰_B) جهود قياسية لنصف الخلية عندما تكون فعالية الأصناف الداخلة في معادلة نيرنست وحدة واحدة فتختصر

$$E_A = E^0_A - \frac{RT}{nF} \cdot \ln \{ A_{red} \}^r_{act} / \{ A_{ox} \}^p_{act}$$

تكون قيمة هذا الحد تساوي صفرا عند تساوي قيم التراكيز

$$E_A = E^0_A$$

$$E_B = E^0_B - \frac{RT}{nF} \cdot \ln \{ B_{red} \}^q_{act} / \{ B_{ox} \}^s_{act}$$

تكون قيمة هذا الحد تساوي صفرا عند تساوي قيم التراكيز

$$E_B = E^0_B$$

معادلة نيرنست تبين العلاقة بين الجهد وفعالية الأيون :

$E \propto a_M$ ويمكن رسم العلاقة بينهما فتعطي خط مستقيم يقطع المحور الصادي عند قيمة E^0 ،
بينما تكون قيمة ميل العلاقة $\frac{RT}{nF} \cdot \ln$ أو $0.059/n$

ارسم شكل العلاقة لمعادلة نيرنست

امثلة لخلايا كهربائية متنوعة: