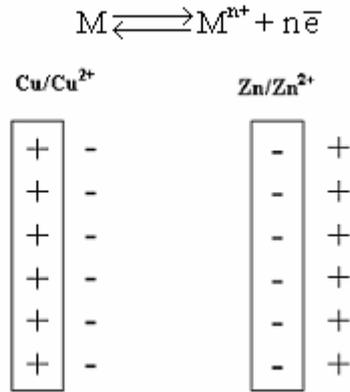


جهد القطب (E) : (Pole Voltage)

هو الجهد الكهربائي الناشئ عن تفاعل الأكسدة والاختزال الذي يتم في القطب . ويكون هذا الجهد الكهربائي ، جهد أكسدة في حالة حدوث تفاعل الأكسدة وجهد اختزال في تفاعل الاختزال ، وقيمة هذين الجهدين للقطب الواحد متساوية مع اختلاف الإشارة جهد القطب قيمة فيزيائية مطلقة لا يمكن قياسها للقطب الواحد ، ولكن إذا تم توصيل قطبين ببعضهما فبالإمكان قياس فرق الجهد بين القطبين .

كيف ينشأ جهد القطب :

عند وضع فلز ما في محلول يحتوي على أيونات ذلك الفلز فإن الفلز يميل الى الذوبان في المحلول ، وفي نفس الوقت تميل أيونات الفلز الموجودة في المحلول الى الترسيب على سطح الفلز وسرعان ما تنشأ حالة أتران بين الفلز والمحلول عندما يتساوى عدد الأيونات التي تترك سطح الفلز في الثانية الواحدة مع عدد الأيونات التي تترسب عليه ويكون تمثيل هذا الاتزان كالآتي:



فإذا كان ميل ذرات الفلز الى التأين يفوق ميل أيوناته للتحويل الى ذرات ، كما في الخارصين الملامس لمحلول كبريتات الخارصين ، فنجد ان بعض من أيونات الفلز تنفصل عنه وتتجه للمحلول . وبذلك يكتسب الفلز شحنة سالبة لتراكم بعض الأيونات عليه . كما يكتسب المحلول شحنة موجبة نتيجة لانتشار بعض الأيونات عليه ونتيجة لاختلاف الشحنة بين الفلز والمحلول ينشأ فرق جهد ويكون في هذه الحالة القطب السالب للخلية .

اما إذا كان ميل أيونات الفلز للتحويل الى ذرات يفوق ميل ذراته للتحويل الى أيونات كما في حالة قطب النحاس الملامس لمحلول كبريتات النحاس فنجد أن بعض أيونات المحلول تترسب على سطحه فيكون المحلول شحنة سالبة ويكون القطب في هذه الحالة القطب الموجب للخلية .

فرق جهد الخلية الكهروكيميائية (ΔE) (Electric cell voltage difference)

هل يمكن قياس الجهد الكهربائي في الأقطاب المنفردة ؟
 جهد القطب قيمة فيزيائية مطلقة لا يمكن قياسها للقطب الواحد ، ولكن إذا تم توصيل قطبين
 ببعضهما فبالإمكان قياس فرق الجهد بين القطبين . يعرف فرق الجهد هذا بفرق جهد الخلية
 الكهروكيميائية (ويسمى جهد الخلية) الذي يمكن أن نرمز له بالحرف (E)
 العوامل المؤثرة في قيمة فرق جهد الخلية

١- طبيعة المواد (نوع الأقطاب المكونة للخلية) .

٢ - تركيز المحاليل في الخلية .

٣- ضغط الغاز في حالة وجوده .

٤- درجة الحرارة

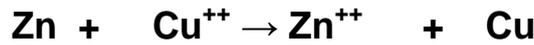
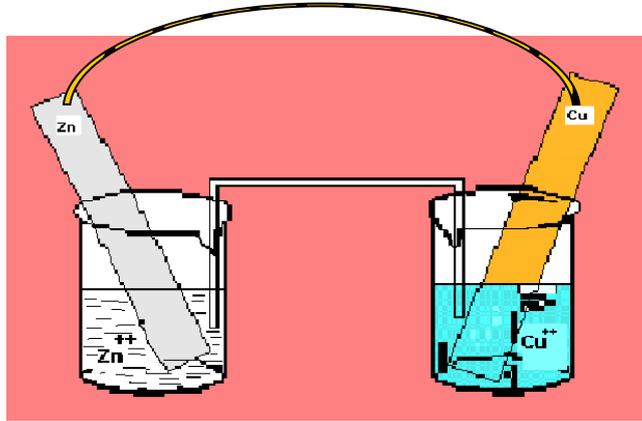
أولاً : طبيعة المواد (نوع الأقطاب المكونة للخلية)

بلا شك تختلف المواد في قابليتها للتفاعل الكيميائي سواءً أكسدة أو اختزال ، و فرق
 جهد الخلية الكهروكيميائية يعتمد على قوة نصفي التفاعل اللذان يتمان في الخلية ، فكلما ازدادت
 قابلية مادة الانود لعملية الأكسدة وقابلية مادة الكاثود لعملية الاختزال زاد فرق جهد الخلية لذا
 فإننا نجد تفاوتاً في قيمة فرق الجهد الناتج باختلاف نوع الأقطاب المكونة للخلية.



الانود (أكسدة)

الكاثود (اختزال)

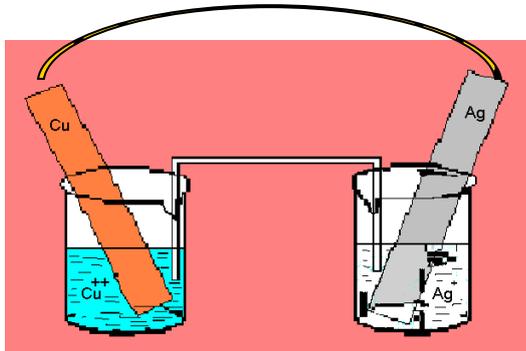


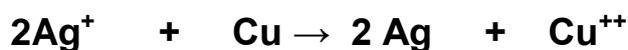
0.46 V



الأنود (أكسدة)

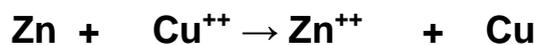
الكاثود (أختزال)





ثانياً: تركيز المحاليل في الخلية:

تتأثر قيمة فرق جهد الخلية الكهروكيميائية بتركيز المحلولين الموجودين في القطبين ، وهذا أمر واضح فكما عرفنا فإن الجهد المتولد في الخلية يعتمد على قوة تفاعل الأكسدة و الاختزال اللذان يتمان في الخلية ، وقوة نصفي التفاعل بدورهما يتأثران بتركيز المحلولين المكونين للخلية.



اتجاه انتاج الجهد الكهربائي

ويمكن توضيح هذا الأثر بشكل أكبر من خلال مبدأ قاعدة لي شاتلييه فلو طبقنا هذا المبدأ على التفاعل الكلي الذي يتم في خلية دانيال نلاحظ أنه بزيادة تركيز أيونات Zn في الانود فإن التفاعل يتجه في الاتجاه العكسي أي في الاتجاه الذي يقل فيه الجهد الكهربائي الناتج وكذلك في حال نقصان تركيز أيونات النحاس Cu^{++} الموجودة في الكاثود .

جهد القطب القياسي وفرق جهد الخلية القياسي (E^0): -

Standard electrode potential and Standard cell potential difference:

يعرف فرق جهد الخلية الكهروكيميائية عند الظروف القياسية بفرق جهد الخلية القياسي ، كما تعرف جهود الأقطاب عند هذه الظروف بجهود الأقطاب القياسية ، والظروف القياسية للخلايا هي : تركيز 1 مولار للمحاليل و ضغط جوي واحد للغازات عند 25 درجة مئوية .

How Standard electrode efforts are . كيفية تعيين جهود الأقطاب القياسية . set

لا يوجد قطب معروف الجهد ، ولغرض تحديد جهود الأقطاب القياسية تم اختيار قطب الهيدروجين القياسي كقطب مرجع لقياس جهود الأقطاب الأخرى وتم الاتفاق على اعطاء قطب الهيدروجين القياسي جهد افتراضي يساوي الصفر ، وعليه فإذا أردنا تحديد جهد أي قطب ما علينا الا توصيله بقطب الهيدروجين عند الظروف القياسية .

السلسلة الكهروكيميائية : Electrochemical chain

السلسلة الكهروكيميائية عبارة عن جدول يضم جهود الأقطاب القياسية لكثير من العناصر والمواد مرتبة كجهود أكسدة أو اختزال تم تحديدها نسبة إلى قطب الهيدروجين القياسي .

المتسلسلة الكهروكيميائية.

(القطب)	جهود الاختزال (E)
الفلور	+ ٢.٨٧ فولت
فضة	+ ٠.٨٠ فولت
نحاس	+ ٠.٣٤ فولت
هيدروجين	صفر
حديد	- ٠.٤٤ فولت
خارصين	- ٠.٧٦ فولت
الليثيوم	- ٣.٠٥ فولت

ترداد القابلية للاختزال من الأسفل الى الأعلى و تزداد القوة كعامل أكسدة من الأعلى الى الأسفل

العناصر والمواد ذات جهد القطب الموجب (التي تعلوا عنصر الهيدروجين في المتسلسلة) مواد ذات قابلية لعملية الاختزال (عوامل أكسدة) أما العناصر والمواد التي تقع أسفل عنصر الهيدروجين مواد ذات قابلية لعملية الأكسدة (عوامل اختزال)

كلما زادت قيمة جهد القطب ايجابياً كلما زادت القابلية لعملية الاختزال وزادت القوة كعامل أكسدة والعكس صحيح ، فيكون العنصر الذي له أعلى قيمة موجبة (الفلور) أكثر المواد قابلية لعملية الاختزال وأقوى المواد كعامل أكسدة ، أما الليثيوم الذي له أصغر قيمة لجهد القطب فهو أكثر المواد قابلية للأكسدة وأقواها كعامل اختزال .

ترميز (تمثيل) الخلايا الكلفانية :-

كتابة الانود : يكتب الطور الصلب اولا ومن ثم المحلول الالكتروليتي وتركيزه يوضع بين قوسين ويفصل

بين الطورين خط عمودي Zn / ZnSO₄(aq,1M)

كتابة الكاثود : يكتب الطور الالكتروليتي وتركيزه اولا ومن ثم الطور الصلب ويفصل بين الطورين خط عمودي $CuSO_4(aq.,1M) / Cu$

التعبير عن الخلية:-

يكتب الانود على اليسار والكاثود الى اليمين واذا كان بينهما جسر ملحي فيوضع بينهما خطين متوازيين عموديين || وفي حالة وجود حاجز مسامي فيوضع خط عمودي واحد | :



حساب جهد الخلية الكهروكيميائية القياسي:-

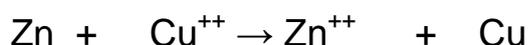
Calculate Standard Electrochemical cell potential :

يمكن حساب جهد الخلية الكهروكيميائية القياسي من العلاقة :

$$E^0_{cel} = E^0_{An}(\text{انود}) + E^0_{Ca}(\text{كاثود})$$

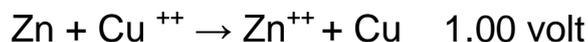
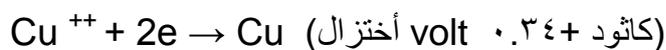
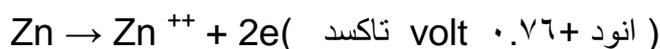
أمثلة وحلول :-

احسب جهد الخلية الكهروكيميائية الممثلة في التفاعل التالي :



علماً بأن جهد اختزال القطب القياسي للخارصين (-0.76) وللنحاس (0.34) فولت ؟

بما ان جهد اختزال النحاس أكبر من جهد اختزال الخارصين لذا فالتكاثود للنحاس والانود الخلية فتحويل الخارصين من فلز الخارصين هو الخارصين وهذا صحيح لو نظرنا الى معادلة الى ايون الخارصين وتحويل ايون النحاس الى فلز النحاس:



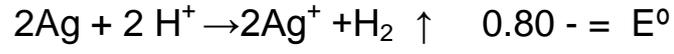
بالجمع للجهدين نحصل على جهد الخلية القياسي ويساوي 1.00 فولت

مثال : محلول يحتوي على ايونات H^+ بتركيز 1 مولاري وتحت ضغط جوي 1 جو من غاز H_2 هل بإمكان هذا المحلول اذابة فلز الفضة الموجود.

في محلول يحتوي على ايونات Ag^+ بتركيز 1 مولاري علماً ان جهد اختزال $Ag^+ = 0.80$ ؟

ان تفاعل نصفي الخلية هما

المحاضرة الثالثة / أ.م. د. صداع عبد عبدالله الدليمي



بما ان جهد الخلية سالب فمعنى هذا ان التفاعل لاتلقائي لذا فانه لايمكن اذابة فلز الفضة وان التفاعل العكسي هو التفاعل التلقائي