الأقطاب : (The poles)

إن التفاعلات الكهروكيميائية التى تحدث داخل الخلايا الجلفانية تحتوى على أنواع مختلفة من الأقطاب . ويتوقف نوع الأقطاب المستخدمة لتكوين خلية ما على الغرض المستعمل من أجله تلك الخلية . وعلى وجه العموم فإن الأقطاب المستعملة فى الخلايا المختلفة تنقسم إلى سبعة أنوع :

١ – الأقطاب المعدنية المغموسة فى محلول من أيوناتها .

٢ – الأقطاب الملغمة .

٣ – الأقطاب غير المعدنية وغير الغازية .

٤ – الأقطاب الغازية .

٥ – الأقطاب المعدنية التى تحتوى على أملاحها الشحيحة الذوبان .

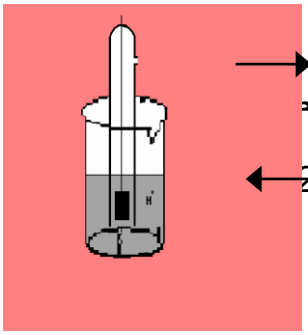
٦ – الأقطاب المعدنية التى تحتوى على أكاسيدها الشحيحة الذوبان .

٧ – أقطاب الأكسدة والاختزال .

قطب الهيدروجين القياسي :- (Standard hydrogen electrode)

يتألف قطب الهيدروجين القياسي من انبوبة زجاجية ذات فتحة جانبية يمر من خلالها تيار مستمر غاز الهيدروجين تحت ضغط جوي واحد عند ٢٥ درجة مئوية .ويمتد داخل الانبوبة سلك بلاتيني ينتهي الى الاسفل بقطعة بلاتين مغطاة بالبلاتين الاسود وتكون الانبوبة مغمورة في محلول حامض HCl تركيزه ١مولار ولقد تم اعتبار جهد قطب H_2القياسي= صفر ويسلك كاثود تارة وانود تارة اخرى حسب القطب الاخر المرتبط به في الخلية

قطب الهيدروجين القياسى



(1)

$2e = H_2$

ما السبب في استخدام سلك من البلاتين قطعة البلاتين الاسود في قطب الهيدروجين؟

١. لقابلية قطعة البلاتين على امتزاز جزيئات غاز الهيدروجين.

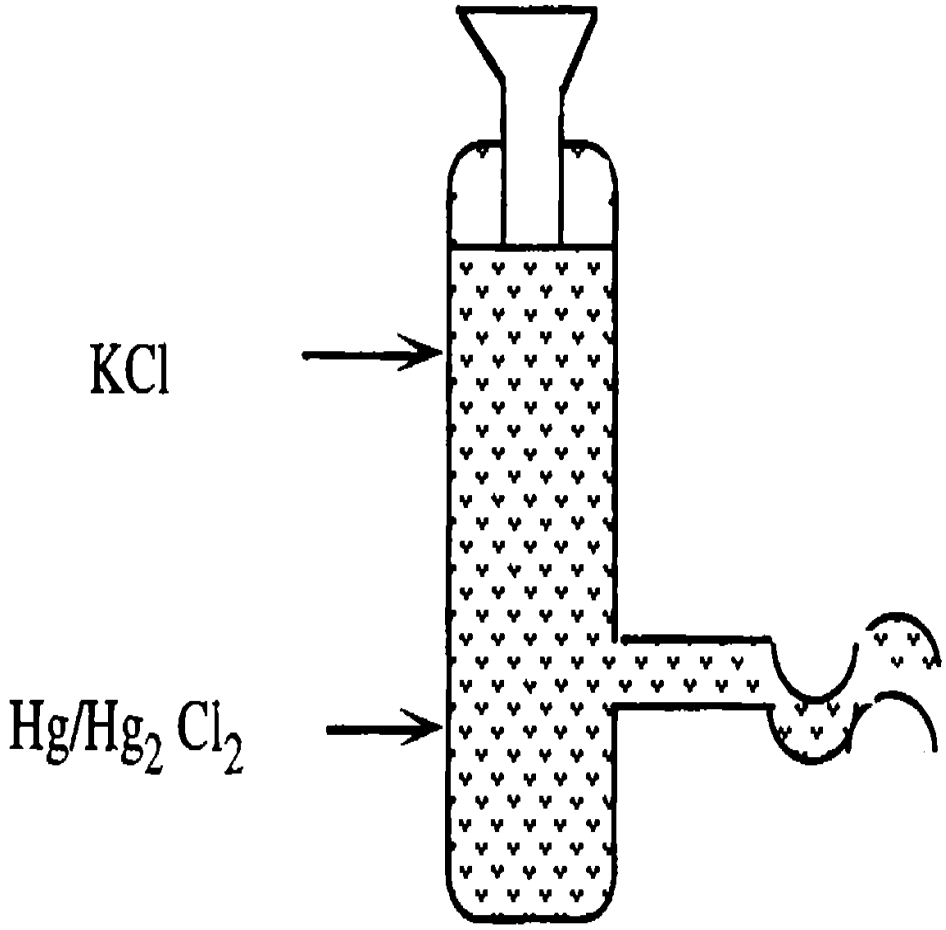
٢-لان البلاتين اقل فعالية من غاز(H_2) لذلك لاتحصل له عملية تأكسد.

٣- لان البلاتين له القابلية على التوصيل الكهربائي في حين أن (H_2) غير موصاة للكهربائية.

قطب الكالوميل :

يتكون قطب الكالوميل من طبقة من الزئق النقى ثم يوضع فوقها طبقة الزئبق النقى ثم يوضع فوقها طبقة من عجينة كلوريد الزئبقوز والزئبق ويغطى بمحلول كلوريد البوتاسيوم ، وكما أن جهد قطب الكالومول يتوقف على درجة تركيز محلول كلوريد البوتاسيوم المستخدم فى تحضير القطب ، ويوجد ثلاثة أنواع من قطع الكالوميل طبقًا لتركيز محلول كلوريد البوتاسيوم المستخدم فيها مثال القطب المشبع والقطب العيارى والقطب غير العيارى ولكن القطب المشبع

وهو الأكثر الأنواع شيوعا لسهولة تحضيره كما في الشكل الاتي :



ولقياس قطب الجهد المجهول فى محلوله تنشأ خلية جلفانية تتكون من القطب المجهول كنصف خلية وقطب الكالوميل كنصف الآخر وبواسطة مقياس الجهد يعين جهد الخلية مع العلم أن جهد قطب الكالوميل المستخدم معروف قيمته بالضبط .

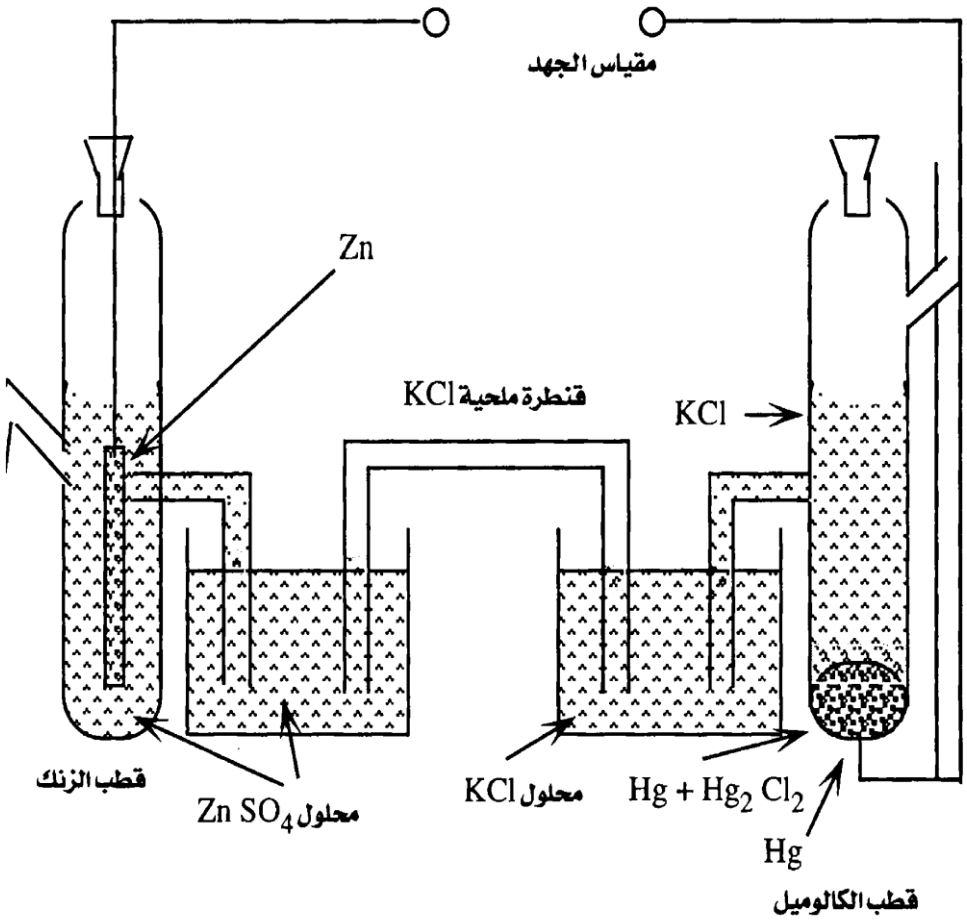
لتوضيح هذه الطريقة تستخدم خلية جلفانية تتكون من قطب الزنك وقطب الكالوميل كما فى الشكل (٧) والممثلة بالمعادلة (22) .

$$^{-}Zn / Zn^{++}_{(2=1)} \;//\; KCl_{(satd)},\; Hg_2Cl_{2(S)} / Hg^{+} \qquad (21)$$

توصل الخلية الجلفانية بمقياس الجهد كما فى الطريقة السابقة . ثم تعيين الجهد الكلى للخلية ومن معرفة جهد قطب الكالوميل يمكن تعيين جهد قطب الزنك.

$$E_{Cell} = E_{Zn} + E_{Calomel} \quad (22)$$

$$E_{Zn} = E_{Cell} - E_{Calomel} \quad (23)$$



حساب جهود الأقطاب الفردية :

تستخدم الطريقة السابقة لحساب جهود الأقطاب الفردية المختلفة مع ملاحظة وضع هذه الأقطاب بالنسبة لقطب الكالوميل بالنسبة للخلايا الجلفانية المتكونة .

ولتوضيح ذلك نأخذ المثال الأول الممثل بالخلية الآتية :

$$^{-}Cd / Cd^{++}_{(2=1)} \quad // \quad KCl_{(1\,N)} , \; Hg_2\,Cl_{2(S)} / Hg^{+} \qquad (24)$$

جهد الخلية عند درجة ٢٥ م يساوى : $E_{Coll} = 0.6830$ Volt

وجهد قطب الكالوميل عند ٢٥ م يساوى : $E_{Calomel} = 0.2800$ Volt

ونلاحظ الآتى :

١ - قطب الكادميوم يعتبر القطب السالب للخلية أى يحدث عنده أكسدة ويمثل تفاعل الأكسدة بالمعادلة :

$$Cd_{(S)} \rightleftharpoons Cd + 2e \qquad (25)$$

٢ - قطب الكالوميل يعتبر القطب الموجب للخلية أى أن يحدث عنده اختزال ويمثل بالمعادلة :

$$Hg_2Cl_{2(S)} + 2\,e = 2\,Hg_{(l)} + 2\,Cl^{-}_{(In)} \quad ..... \quad (26)$$

٣ - القوة الدافعة الكهربية لهذه الخلية تعطى بالمعادلة :

$$E_{Cell} = E_{Cd} + E_{Calomel} \qquad (27)$$

$$0.6830 = E_{Cd} + 0.2800$$

$$E_{Cd} = 0.6830 - 0.2800$$

$$E_{Cd} = 0.4030 \text{ Volt.}$$

ومما سبق نجد أن التفاعل والقوة الدافعة الكهربية عند درجة ٢٥ م لقطب الكالوميل $Cd / Cd^{++}_{(2=1)}$ تعطى بالمعادلة الآتية :

$$Cd_{(S)} \rightleftharpoons Cd^{++}_{(2=1)} + 2\,e \;, \quad E_{25^{\circ}C} = 0.4030 \text{ Volt}$$

حساب القوة الدافعة الكهربية للخلايا من جهود الأقطاب الفردية :

من الممكن حساب القوة الدافعة الكهربية من معرفة جهود الأقطاب المختلفة وتفاعلاتها التى تتكون منها الخلايا المختلفة عند درجة حرارة معينة .

مثال (١) :

احسب القوة الدافعة الكهربية للخلية $Cd / Cd^{++}_{(a=1)} // Cu^{++}_{(a=1)} / Cu$ مع العلم أن جهد قطب $Cd / Cd^{++}_{(a=1)}$ يساوى $E_{Cd / Cd^{++}} = 0.4030$ Volt عند ٢٥ م .

وكذلك قطب النحاس $Cu / Cu^{++}_{(a=1)}$ يساوى $E_{Cd / Cd^{++}} = - 0.337$ Volt عند ٢٥ م .

الخلية تتكون من قطب الكادميوم السالب وقطب النحاس الموجب أى أن تحدث أكسدة عند الكادميوم واختزال عند قطب النحاس ، وتفاعل الأكسدة يعطى بالمعادلة :

$$Cd_{(S)} \rightleftharpoons Cd^{+++}_{(a=1)} + 2e \; . \; E_{25^\circ C} = 0.3370 \text{ Volt} \qquad (1)$$

تفاعل الاختزال يعطى بالمعادلة :

$$Cd^{++}_{(a=1)} + 2e = Cu_{(S)} \qquad E_{25^\circ C} = 0.3370 \text{ Volt} \qquad (2)$$

عند جمع (1) و (2) يصبح التفاعل العام للخلية الذى يعطى :

$$Cd_{(S)} + Cu^{++}_{(a=1)} \rightleftharpoons Cd^{++}_{(a=1)} + Cu_{(S)} \qquad (3)$$

∴ القوة الدافعة الكهربية للخلية تساوى مجموع جهد قطب الكادميوم وجهد قطب النحاس الممثل بالمعادلة (4) :

$$E_{Cell} = E_{Cd / Cd^{++}} + E_{Cu^{++} / Cu} \qquad (4)$$

$$E_{Cell} = 0.4030 + 0.3370 + 0.7400 \text{ Volt . at } 25^\circ C.$$

ملخص القوانين التى تتحكم فى تفاعلات الخلايا الجلفانية وقوتها الدافعة الكهربية

التفاعل الذى يحدث فى الخلية الجلفانية :

١ - عبارة عن مجموع تفاعلين لقطبين فرديين ، أحدهما تفاعل أكسدة ويتم عند القطب السالب والآخر تفاعل اختزال ويتم عند القطب الموجب .

٢ - القوة الدافعة الكهربية للخلية عبارة عن المجموع الجبرى لجهد الأكسدة وجهد الاختزال .

٣ - عند كتابة الخلية لابد أن يكون القطب السالب فى الطرف الأيسر والقطب الموجب فى الطرف الأيمن ، أى أن الإلكترونات تخرج من القطب السالب إلى القطب الموجب ، ومن (١) ، (٢) نستنتج القوة الدافعة الكهربية للخلية وتفاعلاتها . وإذا كانت الخلية فى وضعها الصحيح نجد أن التفاعل يكون تلقائيًا والقوة الدافعة تأخذ إشارة موجبة .

٤ - عندما يكون افتراض الخلية الجلفانية فى وضع الخطأ ، فإننا نجد التفاعل الذى يكون بداخلها غير تلقائى وقيمة القوة الدافعة سالبة ولكى نصحح هذا الخطأ لابد أن نعكس وضع الأقطاب المكونة للخلية مع تغيير إشارة جهود الأقطاب ثم نكرر البند الثانى على الوضع الجديد نجد أن الخلية تصبح فى الوضع الصحيح أى أن تفاعلها تلقائيًا وقيمتها الدافعة الكهربية تأخذ قيمة موجبة .