

الفصل الثاني : الخلايا الجلفانية

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزازي

الفصل الثاني

الخلايا الجلفانية

02nd Chapter

Galvanic Cells

الفصل الثاني : الخلايا الجلفانية

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزازي

الفصل الثاني**الخلايا الجلفانية****Galvanic Cells****مقدمة**

الكيمياء الكهربائية هو ذلك الفرع من الكيمياء الفيزيائية، الذي يهتم بدراسة التحولات الكيميائية، الناتجة عن مرور التيار الكهربائي، وكذا إنتاج الكهرباء عن طريق التحولات الكيميائية. ولقد عرفنا مما سبق أن عملية التأكسد تتضمن فقد إلكترونات بينما عملية الاختزال تتضمن اكتساب الإلكترونات، وعلى ذلك فإذا عملت الترتيبات أثناء حدوث تفاعل تأكسد – اختزال بحيث يمكن إمرار الإلكترونات التي تنتقل في تفاعل تلقائي من هذا النوع، خلال موصل فلزي فإنه يمكن استخدام هذا التفاعل كمصدر للطاقة الكهربائية (شكل (١-٢)، (٢-٢)) ويمكن حدوث ذلك إذا منعت المواد المتفاعلة من الإتصال المباشر، وفي حالة اتصالها المباشر فإن الطاقة تنطلق على هيئة طاقة حرارية بدلاً من الطاقة الكهربائية.

وعموماً فإن الخلايا الكهروكيميائية تستخدم لغرضين :

(أ) تحويل الطاقة الكيميائية إلى طاقة كهربائية نتيجة لبعض التغيرات أو التفاعلات الكيميائية (خلايا جلفانية). ومن الأمثلة على

الفصل الثاني : الخلايا الجلفانية

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزازي

هذا النوع من الخلايا، الخلايا الجافة (خلايا لي كلانشيه) والتي يتم فيها تحويل الطاقة الكيميائية إلى طاقة كهربائية (شكل (٢-٣)).

(ب) تحويل الطاقة الكهربائية إلى طاقة كيميائية وفيها يتم الحصول على تفاعلات كيميائية نتيجة مرور تيار كهربائي في محلول، وتسمى بعملية التحليل الكهربائي (خلايا التحليل الكهربائي).

ومثال ذلك البطاريات أثناء شحنها وفيها يتم تحويل الطاقة الكهربائية إلى طاقة كيميائية.

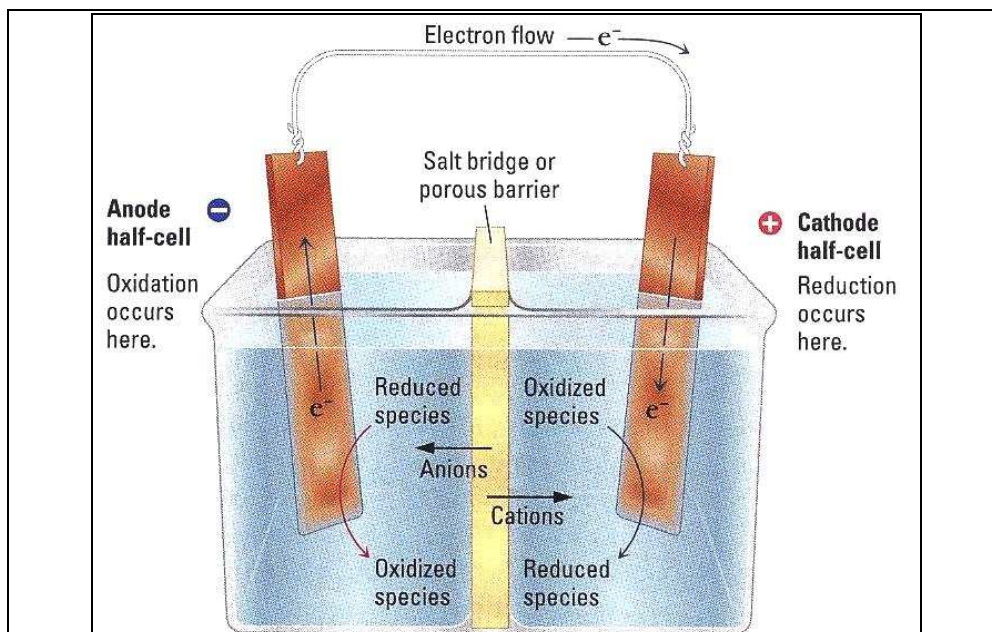


Fig. (2-1) : Summary of the terminology used in voltaic cells. Oxidation occurs at the anode, and reduction occurs at the cathode. Electrons move from the negative electrode (anode) to the positive electrode (cathode) through the external wire. The electrical circuit is completed in the solution by the movement of ions-anions move from the salt bridge compartment to the anode compartment, and cations move from the salt bridge compartment to the cathode compartment. The compartments can be separated either by a salt bridge or a porous barrier.

الفصل الثاني : الخلايا الجلفانية

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزازي

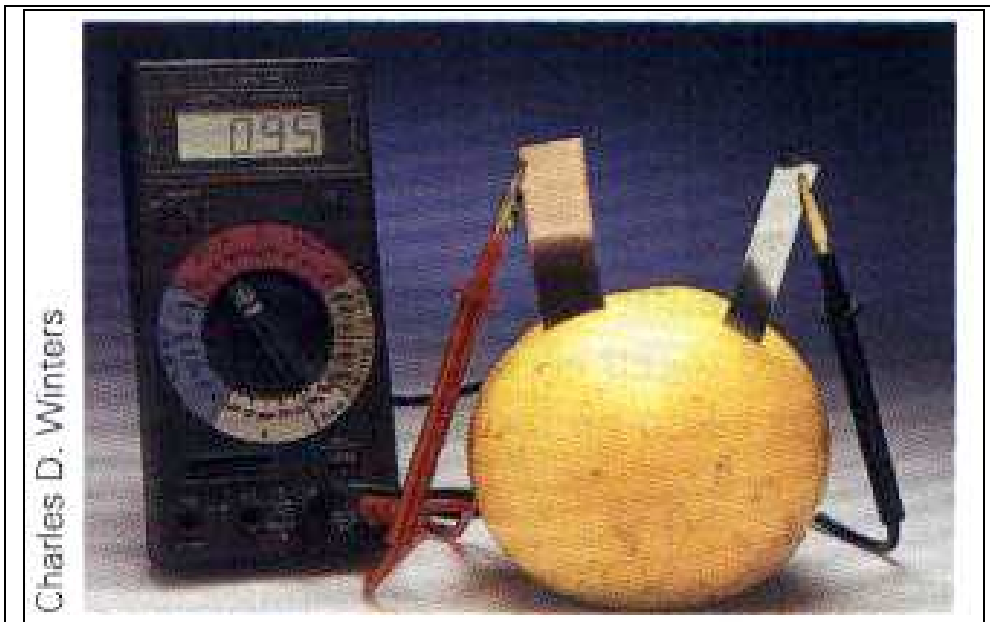


Fig. (2-2) : A grapefruit battery. A voltaic cell can be made by inserting zinc and copper electrodes into a grapefruit. A potential of 0.95 V is obtained. (The water and citric acid of the fruit allow for an ion conduction between electrodes). This cell is more complicated than the one in above figure.

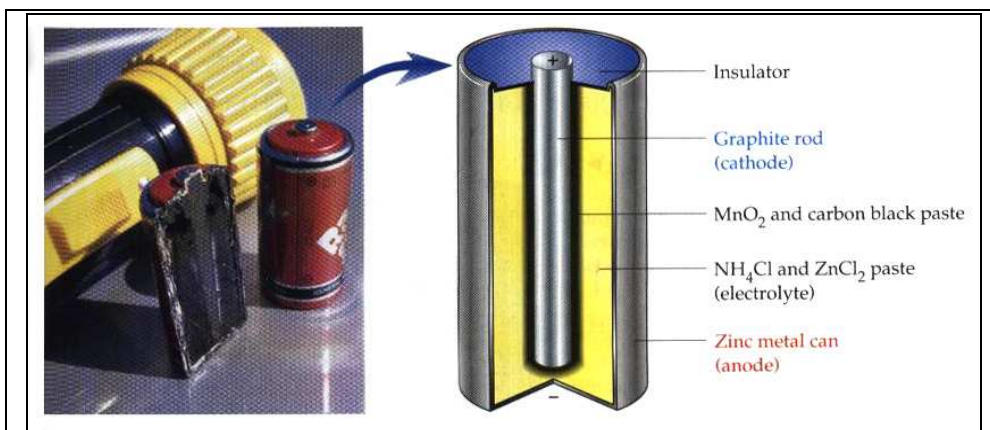


Fig. (2-3) : Leclanche' dry cell and a cutaway view.

الفصل الثاني : الخلايا الجلفانية

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزازي

ولكن ما الفرق بين الخلية والبطارية؟

يمكن التفريق بينهما بالقول بأن الخلية عبارة عن قطبين مغمورين في محلول إلكتروليتي قادر على إعطاء تيار كهربائي نتيجة لتفاعل كيميائي يتم داخل الخلية، أما البطارية فهي عبارة عن سلسلة من خليتين أو أكثر. ومثال ذلك بطارية الرصاص (٦ فولت) وهي البطارية المستخدمة في السيارات وهي عبارة عن سلسلة من خليتين كل منهما ذات جهد قدره "٢ فولت" (شكل (٢-٤)).

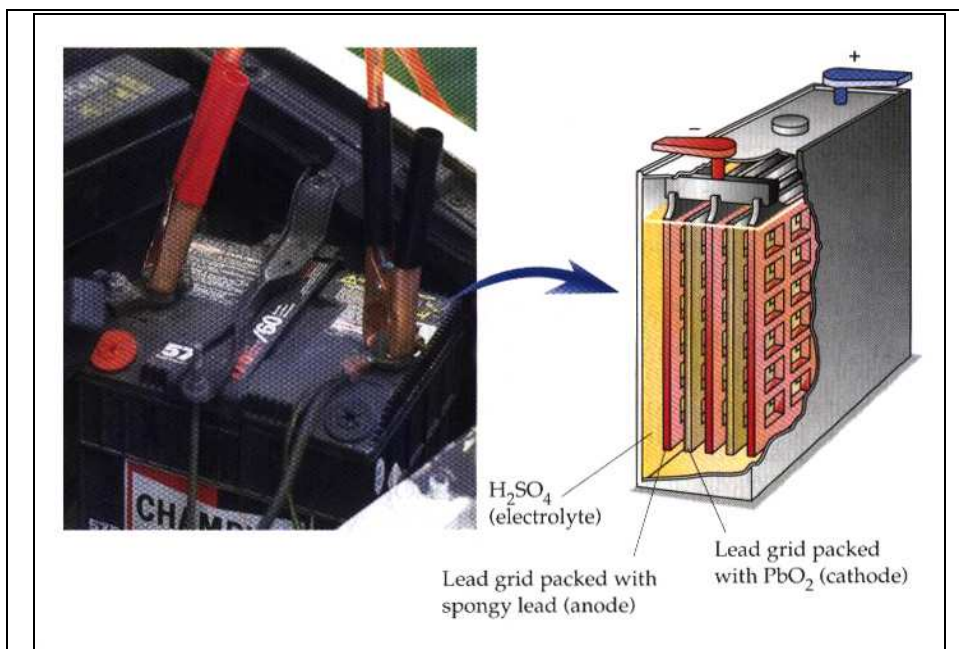


Fig. (2-4) : A lead storage battery and a cutaway view of one cell. Each electrode consists of several grids with a large surface area so that the battery can deliver the high currents required to start an automobile engine. The electrolyte is aqueous sulfuric acid.

الفصل الثاني : الخلايا الجلفانية

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزازي

مزيد من القراءة

في القرن الثامن عشر الميلادي وجد العالم الإيطالي جالفاني (Galvani) (١٧٣٧ - ١٧٩٨م)، وهو متخصص في مجال التشريح، أن انتفاضة لإرادية تتاب ضفدعاً حينما يتماس سلكان معدنيان موصولان بفخذه.

هذه كانت واحدة من أشهر التجارب التي نمت وتطورت حتى صارت فرعاً من الفروع الهامة في الكيمياء الكهربائية.

وقد وجد أن حدوث بعض التفاعلات الكيميائية يصاحبه فقد إلكترونات من قبل احد المواد واكتسابها من قبل مادة أخرى. وتسمى هذه التفاعلات بتفاعلات الأكسدة والاختزال باعتبار الأكسدة هي عملية فقد إلكترونات والاختزال عملية اكتساب الإلكترونات.

ومجالات الإستفادة من الكيمياء الكهربائية لا حصر لها ابتداءً من ألعاب الأطفال وحتى المركبات الفضائية.

هناك نوع من الخلايا يستفيد من التغيرات الفيزيائية والكيميائية في إنتاج الطاقة. وشكل الطاقة الناتجة هذا هو ذلك الشكل الذي يحرص عليه الإنسان ويرغب من خلاله التعامل مع الطاقة، لأسباب عديدة أهمها أنه شكل نظيف بالنسبة للإنسان والبيئة إضافة إلى أنه قليل التكلفة وهذا هو شكل الطاقة الكهربائية.

الفصل الثاني : الخلايا الجلفانية

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزازي

وفي هذا النوع من الخلايا يحدث تحويل للطاقة الكيميائية إلى طاقة كهربائية.

وكانت هذه الخلايا تسمى خلايا فولتا أو الخلايا الفولتية (Volta) الذي كان له قصب السبق في معرفة إمكانية الحصول على طاقة كهربائية من التفاعلات الكيميائية، ولكنها تعرف الآن بالخلايا الجلفانية نسبةً إلى جلفاني الذي كان له فضل في إيضاح فوائد هذا النوع من الخلايا.

والنوع الآخر من الخلايا يعرف بخلايا التحليل الكهربائي وفيه يتم توصيل محاليل المواد الإليكتروليتيّة للتيار الكهربائي من خلال إحداث عمليات كيميائية (أكسدة واختزال) للأيونات السالبة والموجبة نتيجة لمرور التيار الكهربائي.

بكل بساطة، فإن الخلية الكهروكيميائية عبارة عن قطبين موصولين ببعض ومكونين لدائرة كهربائية.

الفصل الثاني : الخلايا الجلفانية

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزازي

أهمية الكيمياء الكهربائية وتطبيقاتها

الكيمياء الكهربائية تقدم تفسيراً لكثير من الظواهر ، مثل : تنقية المعادن (شكل (٢-٥)) ، تأكل المعادن (شكل (٢-٦)) تفاعلات الأيونات مع بعضها ومع المذيب في المحلول.

والعمليات الإلكترونية كيميائية أهمية عملية في الكيمياء وفي الحياة اليومية. فالخلايا الإلكترونية وليتية تمدنا بمعلومات حول البيئة الكيميائية، وكذلك عن الطاقة اللازمة لحدوث العديد من تفاعلات الأكسدة والإختزال المهمة. هذا بالإضافة الى أن التحليل الكهربائي يستعمل لعمل العديد من المركبات الكيميائية الهامة التي لها استعمالاتها في حياتنا، ومن أمثلتها، هيدروكسيد الصوديوم NaOH، الذي يستعمل لعمل الصابون، والورق، والعديد من الكيمائيات الأخرى، والمبيض السائل NaOCl.

ولسنوات عديدة، لا تزال الخلايا الفولتية مثل الخلية الجافة تزود الأضواء الومضية، والراديوهات، والحاسبات الإلكترونية وآلات التصوير، وألعاب الأطفال، بالقوة اللازمة لتشغيلها. وقد حققت بطارية التخزين الرصاصية المعتادة تطبيقات واسعة الانتشار، خصوصاً في السيارات.

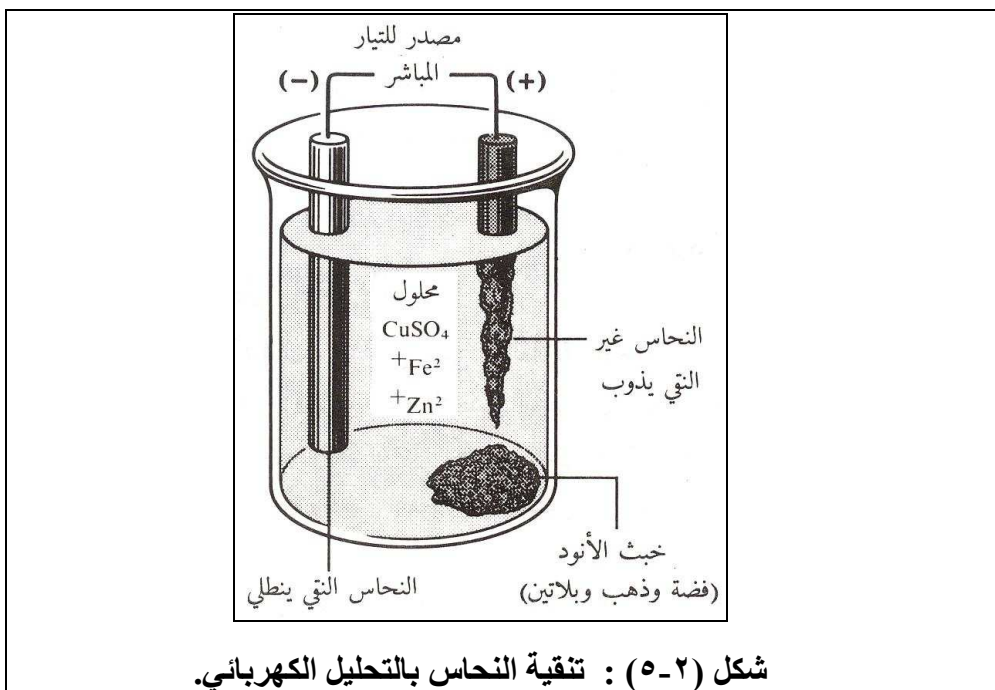
أما خلايا الوقود فهي حديثة (شكل (٢-٧))، وفيها يتم الحصول على الطاقة من احتراق الوقود، ويتم تحويل هذه الطاقة مباشرة الى

الفصل الثاني : الخلايا الجلفانية

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزازي

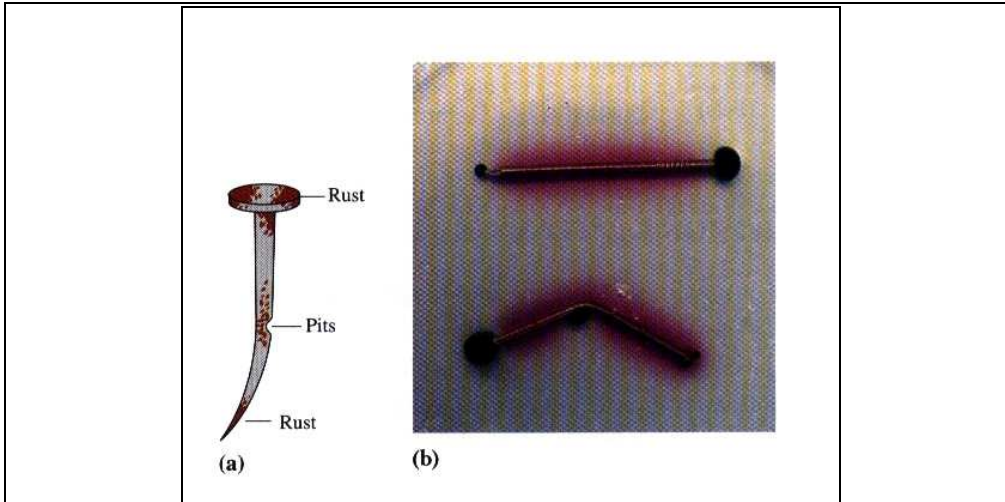
كهرباء. ولهذه الخلايا استعمالات عديدة، خصوصاً في سفن الفضاء.

وقد ساعدت المعرفة الإلكتروكيميائية العلماء في إنتاج الأجهزة الحديثة اللازمة لتحليل التلوث وإجراء الأبحاث الطبية الحيوية. وبمساعدة المجسات الإلكتروكيميائية الدقيقة بدأ العلماء في دراسة التفاعلات الكيميائية التي تحدث في الخلايا الحية.



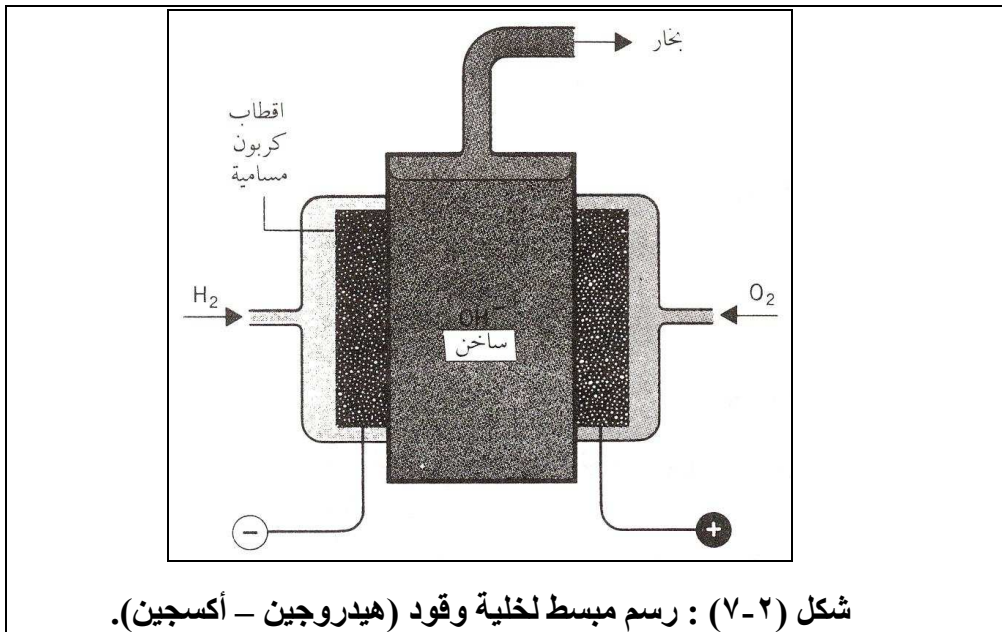
الفصل الثاني : الخلايا الجلفانية

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزازي

**Fig. (2-6) :**

a) A bent nail corrodes at points of strain and "active" metal atoms.

b) Two nails were placed in an agar gel that contained phenolphthalein and potassium ferricyanide, $K_3[Fe(CN)_6]$. As the nails corroded they produced Fe^{2+} ions at each end and at the bend. Fe^{2+} ions react with $[Fe(CN)_6]^{3-}$ ions to form $Fe_3[Fe(CN)_6]_2$, an intensely blue-colored compound. The rest of each nail is the cathode, at which water is reduced to H_2 and OH^- ions. The OH^- ions turn phenolphthalein pink.



شكل (٧-٢) : رسم مبسط لخلية وقود (هيدروجين - أكسجين).

الفصل الثاني : الخلايا الجلفانية

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزازي

الوحدات الكهربائية والعلاقة بينها

أمكن تطبيق قانون أوم على محاليل الإليكترووليتات، وينص هذا القانون على أن : "شدة التيار (I) تتناسب تناسباً طردياً مع القوة الدافعة الكهربائية المستخدمة (E)، وعكسياً مع المقاومة (R)، أي أن:

$$I = \frac{E}{R}$$

ويعبر عن شدة التيار (I) بوحدة الأمبير (A) ، والجهد (E) بالفولت (V)، والمقاومة (R) بالأوم (Ω) .

أقسام تيار الكهرباء

هناك نوعان من تيار الكهرباء المستمر والمتردد.

■ التيار المتردد

التيار المتردد هو التيار المستخدم في المنازل لكافة الأغراض من إنارة وتسخين وتشغيل للآلات – ويتولد من إدارة ملف من سلك النحاس في المجال المغناطيسي، وفيه تتردد الإلكترونات في اتجاهين متضادين بسرعة.

■ التيار المستمر

يتولد التيار المستمر من مرمك (بطارية) أو مقومات التيار المتردد وفيه تتحرك الإلكترونات في اتجاه واحد فقط.

الفصل الثاني : الخلايا الجلفانية

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزازي

تقسيم المواد من حيث توصيلها**١) الموصلات**

وهي تلك المواد التي تسمح بمرور التيار الكهربائي دون أن تتحلل به وهي العناصر مثل الكربون والمعادن.

٢) المواد العازلة

وهي تلك المواد التي لا تسمح بمرور التيار الكهربائي، وهي مركبات تحتوي على روابط تساهمية مثل المركبات العضوية كالسيليكات.

٣) أشباه الموصلات

وهي تلك المواد المتوسطة بين الموصلات والمواد العازلة.

٤) الإليكتروليات

وهي مواد توصل التيار الكهربائي ولكنها تتحلل به، كما أنها تتأين عند ذوبانها في الماء.

وإن من أهم ما تعنى الكيمياء الكهربائية بدراسته تفاعلات الأكسدة والإختزال.

الفصل الثاني : الخلايا الجلفانية

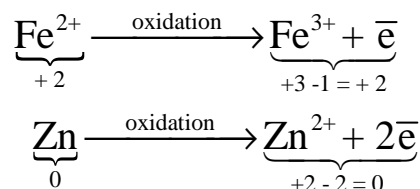
إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزازي

تفاعلات الأكسدة والإختزال

تعريف الأكسدة (Oxidation)

مر معنا تعريفها في الفصل الأول وهو أن الأكسدة : " العملية التي يحدث فيها فقد إلكترونات، أو هي التفاعل الذي يؤدي الى جعل الأكسدة لذرة أو جزيء أو أيون أكثر إيجابية".

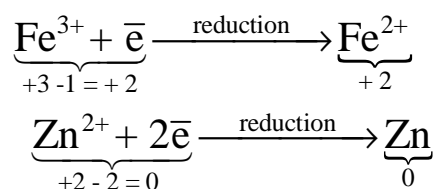
مثال توضيحي لتفاعل الأكسدة



تعريف الإختزال (Reduction)

الإختزال هو العملية التي يحدث فيها اكتساب للإلكترونات أو هو التفاعل الذي تصبح فيه الحالة التأكسدية لأيون أو ذرة أو جزيء أقل إيجابية.

مثال توضيحي لتفاعل الإختزال



ويلاحظ من المثالين السابقين أن عملية الإختزال هي التفاعل العكسي لعملية الأكسدة.

الفصل الثاني : الخلايا الجلفانية

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزازي

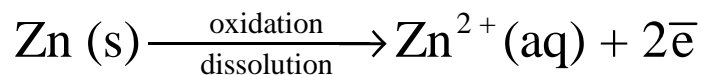
مثال توضيحي لتفاعل أكسدة واختزال

عند غمر قطعة خارصين (Zn) في محلول كبريتات نحاس (CuSO₄)

(شكل (٢-٨)، (٢-٩)) يحدث تفاعل تلقائي يتم بموجبه :

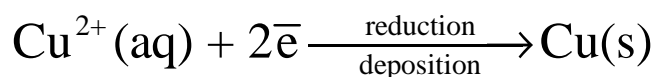
(١) تذوب قطعة الخارصين تدريجياً (تتآكل ، تتأكسد).

نصف تفاعل الأكسدة – التآكل :



(٢) ترسيب النحاس (الذي يكون على هيئة أيونات في المحلول (Cu²⁺) على قطعة الخارصين).

نصف تفاعل الإختزال – الترسيب :

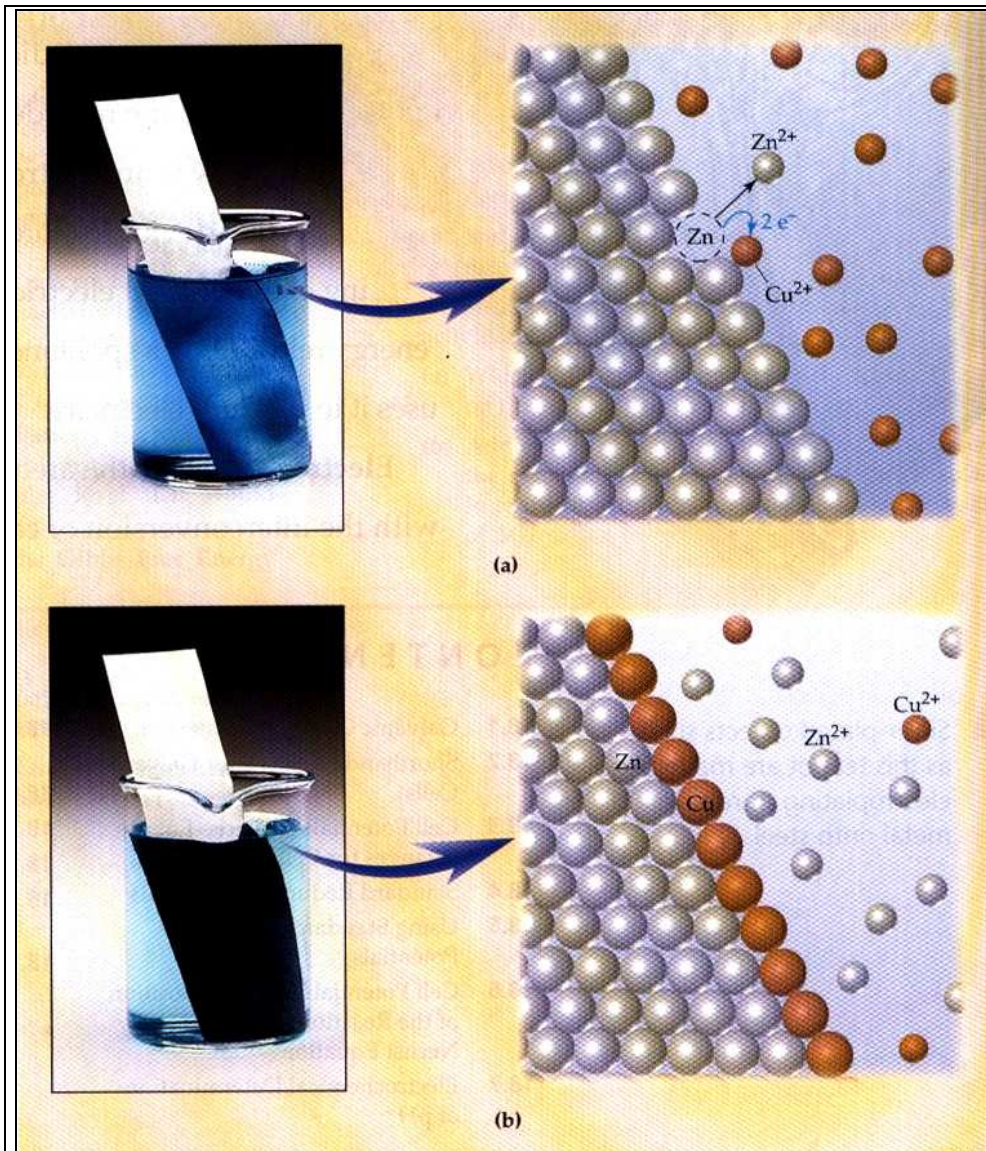


ويلاحظ أن لون محلول أيونات النحاس الأزرق بدأ يخف بسبب ترسب أيونات النحاس (اختزالها).

(٣) يصاحب التفاعل انطلاق حرارة.

الفصل الثاني : الخلايا الجلفانية

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزازي

**Fig. (2-8) :**

a) A strip of zinc metal is immersed in an aqueous copper sulfate solution. The redox reaction takes place at the metal-solution interface and directly transfers two electrons from Zn atoms to Cu^{2+} ions.

b) As time passes, a dark colored deposit of copper metal appears on the zinc, and the blue color due to $\text{Cu}^{2+}(\text{aq})$ fades from the solution.

الفصل الثاني : الخلايا الجلفانية

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزازي

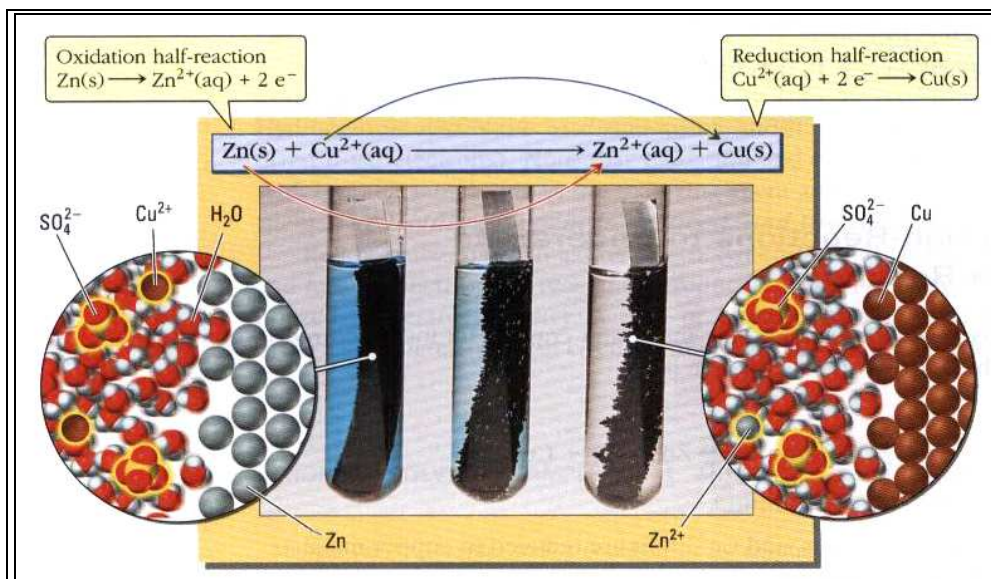
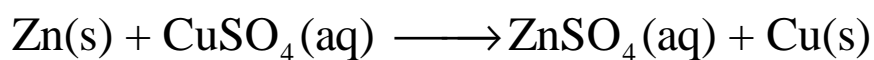


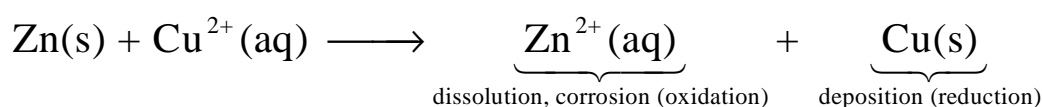
Fig. (2-9) : An oxidation-reduction. A strip of zinc is placed in a solution of copper (II) sulfate (left). The zinc reacts with the copper (II) ions to produce copper metal (the brown-colored deposit on the zinc strip) and zinc ions in solution. $Zn(s) + Cu^{2+}(aq) \longrightarrow Zn^{2+}(aq) + Cu(s)$

As copper metal accumulates on the zinc strip, the blue color due to the aqueous copper ions gradually fades (middle and right) as Cu^{2+} ions are reduced to metallic copper. The zinc ions in aqueous solution are colorless.

ويمكن أن يكتب التفاعل الكلي لنصفي التفاعل السابقين (الأكسدة – الإختزال) على الصورة التالية :



أو تكتب مختصرة :



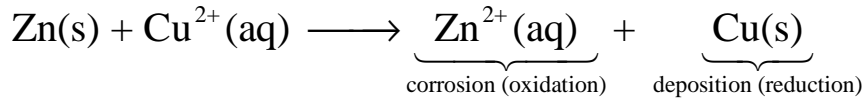
الفصل الثاني : الخلايا الجلفانية

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزازي

والسؤال : بالنسبة للإلكترونات الناتجة عن عملية الأكسدة هل تتدفق في هذه الحالة (أي في حالة غمر قطب الخارصين في محلول كبريتات النحاس؟

والجواب : لا يحدث أي تدفق للإلكترونات نظراً لتلامس ذرات الخارصين (Zn(s)) وأيونات النحاس (Cu²⁺(aq)) لذلك تفقد الطاقة الكهربائية على هيئة حرارة.

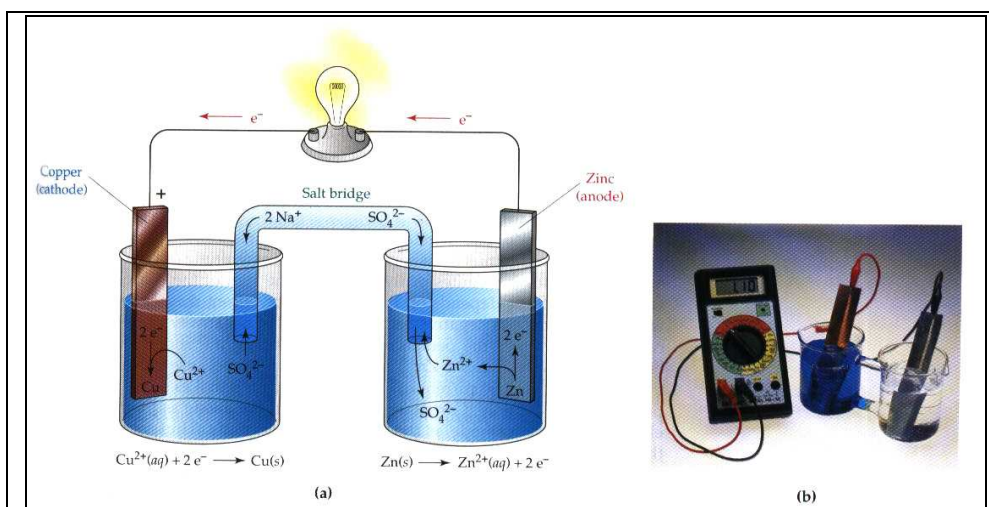
ويمكن الاستفادة من التفاعل :



كمصدر للتيار الكهربائي بتصميم خلية (cell) يتم من خلالها التفاعل، ويمكن للإلكترونات أن تتدفق عبر وسيلة اتصال خارجية. وكان أول من صمم خلية للاستفادة من التيار الكهربائي الناتج من هذا التفاعل هو العالم دانيال (شكل (٢-١٠)).

الفصل الثاني : الخلايا الجلفانية

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزازي

**Fig. (2-10) :**

a) A galvanic cell that uses the oxidation of zinc metal to Zn^{2+} ions and the reduction of Cu^{2+} ions to copper metal. Note that the negative particles (electrons in the wire and anions in solution) travel around the circuit in the same direction. The resulting electric current can be used to light a lightbulb.

b) An operating Daniell cell. The salt bridge in part (a) is replaced by a porous glass disk that allows ions to flow between the anode and cathode compartments but prevents bulk mixing, which would bring Cu^{2+} ions into direct contact with zinc and short-circuit the cell. The lightbulb in part (a) is replaced with a digital voltmeter.

الفصل الثاني : الخلايا الجلفانية

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزازي

الخلايا الجلفانية**Galvanic Cells**

الخلية الجلفانية عبارة عن الوسيلة التي يتم بها تحويل الطاقة الكيميائية إلى طاقة كهربائية نتيجة لحدوث تفاعلات كيميائية (أو) هي النظام الذي يمكن من خلاله الحصول على تيار كهربائي كنتيجة لبعض التغيرات أو التفاعلات الكيميائية).

والخلية الجلفانية تتكون من قطبين (احدهما سالب والآخر موجب) كل منهما على اتصال بمحلول يحتوي على أيونات هذا القطب. والقوة الدافعة الكهربائية (e.m.f) (electromotive force) لهذه الخلية تتناسب طردياً مع شدة التفاعل الكيميائي الذي يتم بها. ويحتوي القطب السالب (المصعد anode) في الخلية الجلفانية على عدد كبير من الإلكترونات أكثر من التي يحتويها القطب الموجب (الكاثود cathode) وبناء على ذلك فإن التيار الكهربائي يسري في الدائرة الخارجية من القطب السالب إلى القطب الموجب. وبمعلومية اتجاه التيار فإنه يمكن بسهولة معرفة التفاعلات الكيميائية المسؤولة عن انطلاق الإلكترونات عند القطب السالب باكتساب إلكترونات من القطب الموجب وذلك من الطبيعة الكيميائية لمواد الأقطاب المستخدمة على أساس نظرية الأكسدة والإختزال.

الفصل الثاني : الخلايا الجلفانية

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزازي

إن العملية الكيميائية التي تتم عند القطب الموجب هي عملية اختزال (اكتساب إلكترونات)، بينما التي تتم عند القطب السالب هي عملية أكسدة (فقد إلكترونات) والمجموع الجبري لكلا التفاعلين الحادثين عند القطب السالب والموجب سوف يعطي التفاعل الكلي، والمجموع الجبري لجهد القطبين سوف يعطي القوة الدافعة الكهربائية للخلية.

تركيب خلية دانيال الجلفانية

تتألف خلية دانيال الجلفانية (Daniel cell) من قطبين :

- قطب خارصين (زنك Zn) مغمور في محلول أيوناته (مثاله قطب خارصين مغمور في محلول كبريتات خارصين $ZnSO_4$).
- قطب نحاس (Cu) يغمر في محلول أيوناته (مثاله قطب نحاس مغمور في محلول كبريتات نحاس $CuSO_4$).

ويفصل بين المحلولين ($ZnSO_4$ (aq), $CuSO_4$ (aq)) فاصل (حاجز، غشاء) مسامي (شكل (١١-٢)، (١٢-٢)) يسمح فقط بتبادل الأيونات بين المحلولين (عند مرور التيار الكهربائي) ولكنه يمنع الإمتزاج الميكانيكي بينهما.

ويمكن أن يوضع المحلولان في وعائين (إنائين) منفصلين (two beakers) ويسمى كل إناء بنصف خلية (half cell)، وأحياناً

الفصل الثاني : الخلايا الجلفانية

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزازي

يسمى بقطب الخلية (cell electrode). ويسمى التفاعل الحاصل في نصف الخلية بتفاعل نصف الخلية (half cell reaction). ويوصلان بأنبوبة (قنطرة (جسر) ملحية (salt bridge) على شكل حرف (U) (الأشكال (١٣-٢) – (١٩-٢)) وتملأ القنطرة الملحية بمحلول مشبع من محلول إلكتروليتي لمادة أيونية مثل نترات البوتاسيوم (KNO_3) أو كلوريد البوتاسيوم (KCl) واللذان لا يحدث لهما أي تغيير (تفاعلات) عند توصيل الخلية.

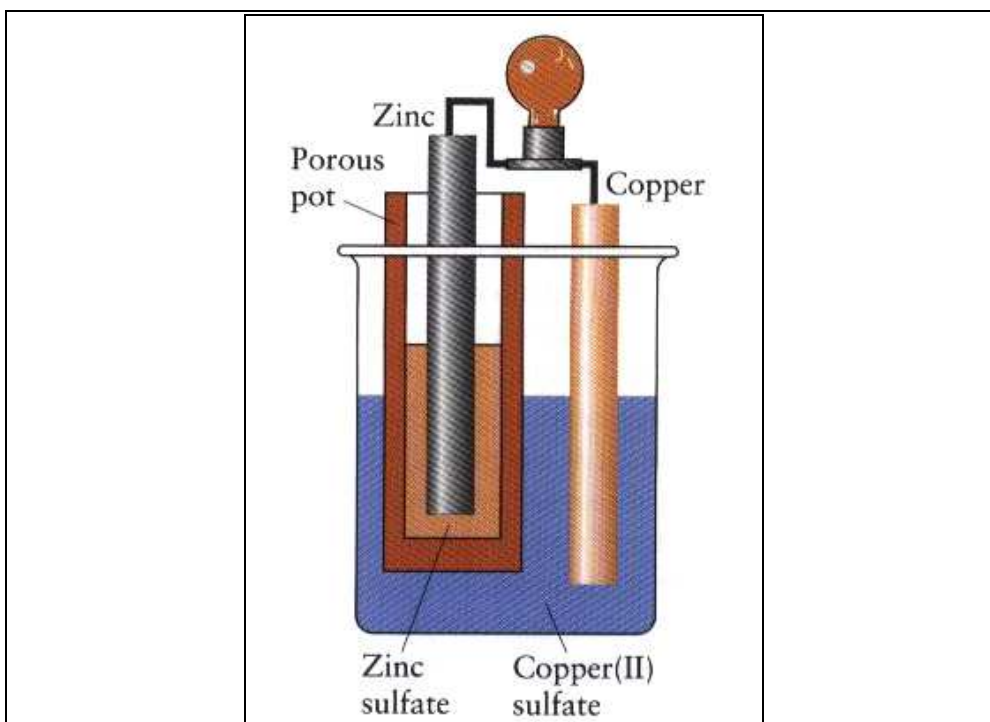
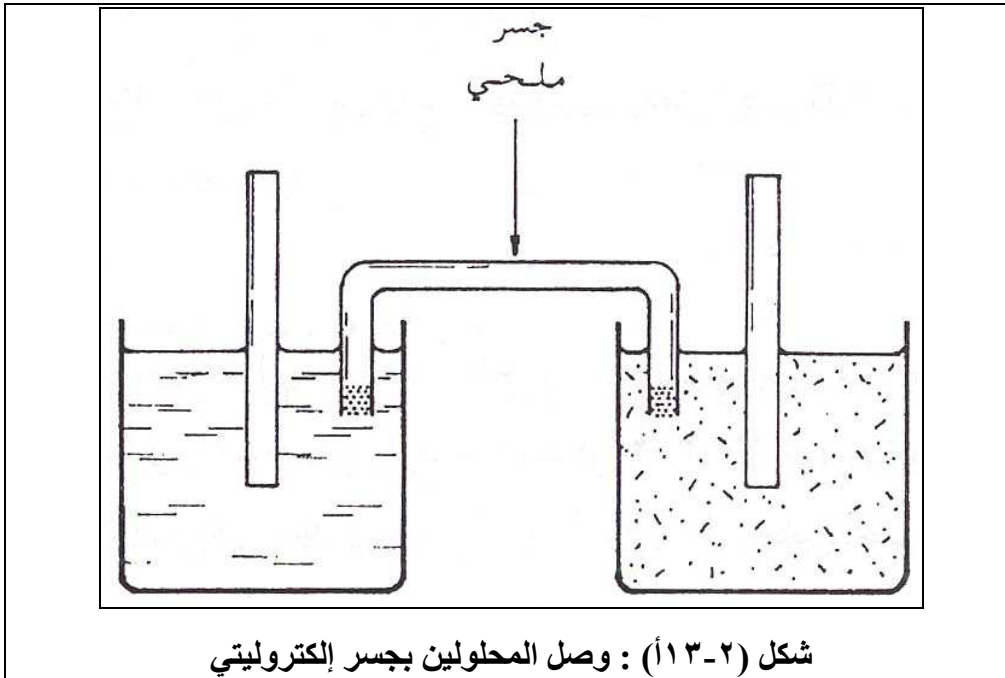
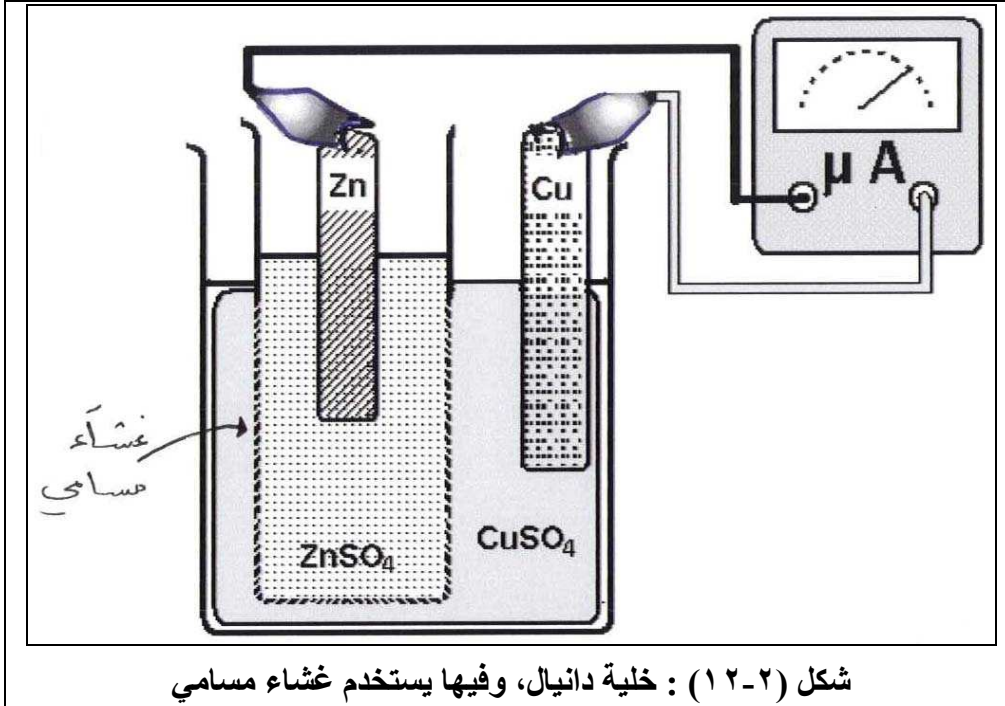


Fig. (2-11) : The Daniel cell consists of copper and zinc electrodes dipping into solutions of copper(II) sulfate and zinc sulfate, respectively. The two solutions make contact through the porous pot, which allows ions to pass through to complete the electrical circuit.

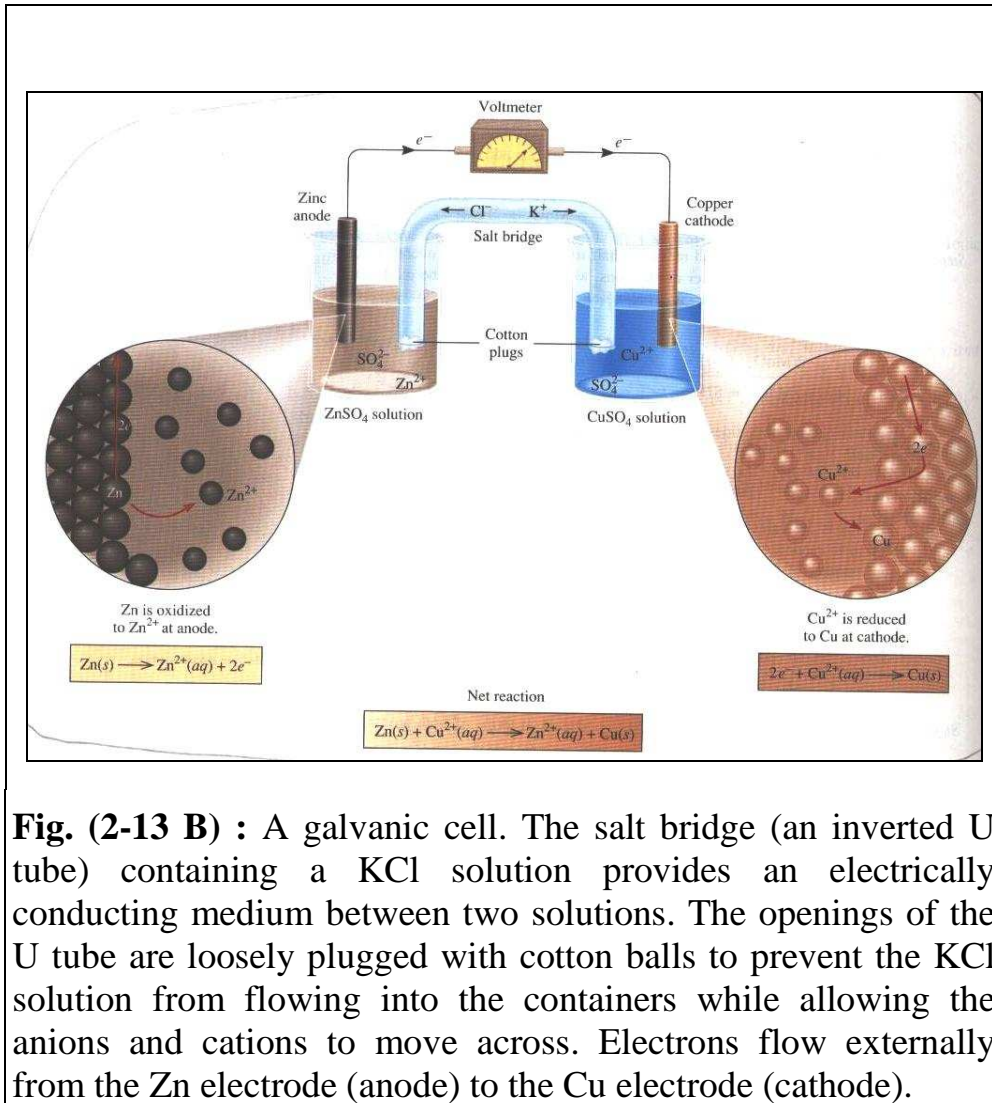
الفصل الثاني : الخلايا الجلفانية

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزازي



الفصل الثاني : الخلايا الجلفانية

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزازي



الفصل الثاني : الخلايا الجلفانية

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزازي

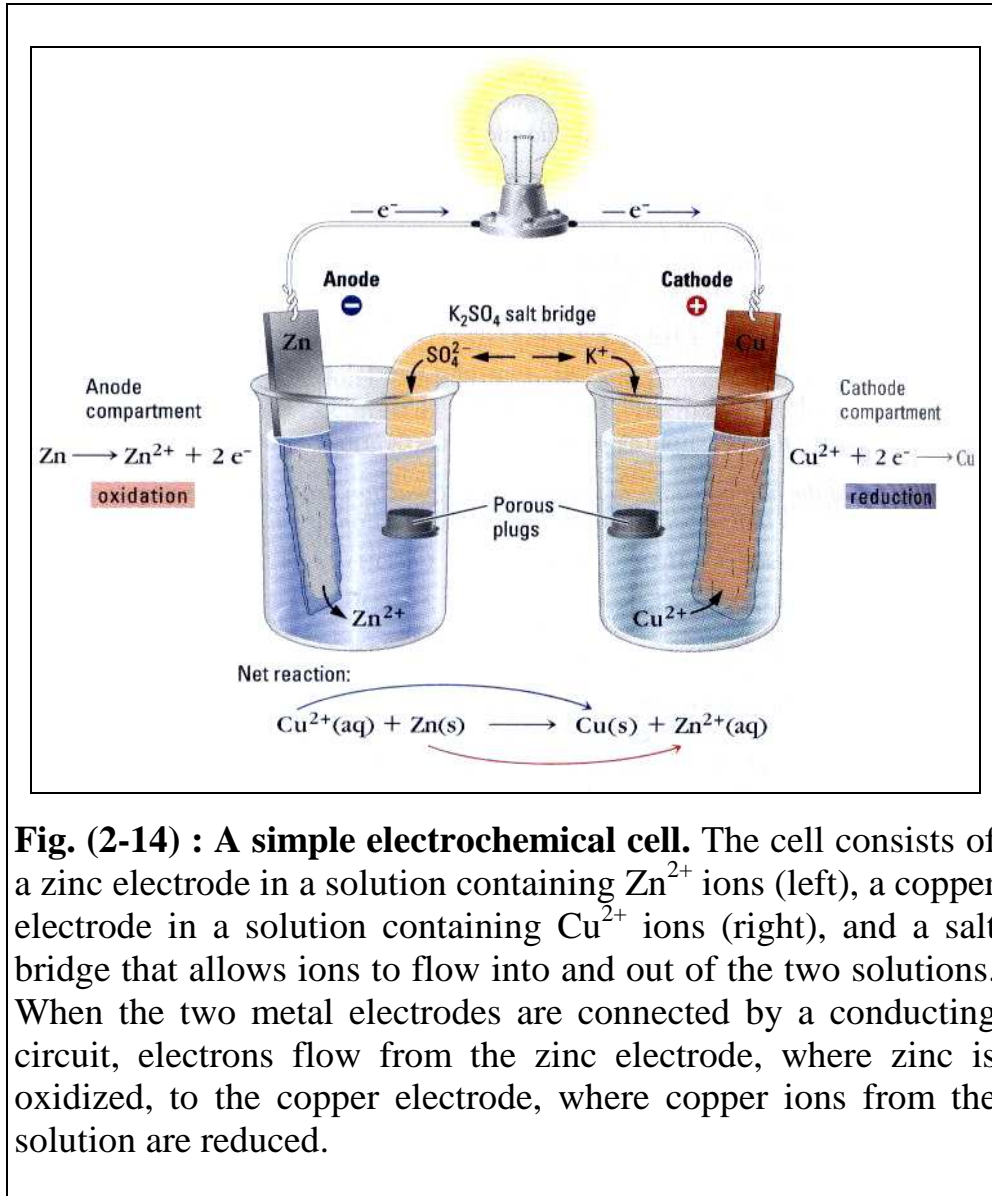


Fig. (2-14) : A simple electrochemical cell. The cell consists of a zinc electrode in a solution containing Zn^{2+} ions (left), a copper electrode in a solution containing Cu^{2+} ions (right), and a salt bridge that allows ions to flow into and out of the two solutions. When the two metal electrodes are connected by a conducting circuit, electrons flow from the zinc electrode, where zinc is oxidized, to the copper electrode, where copper ions from the solution are reduced.

الفصل الثاني : الخلايا الجلفانية

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزازي

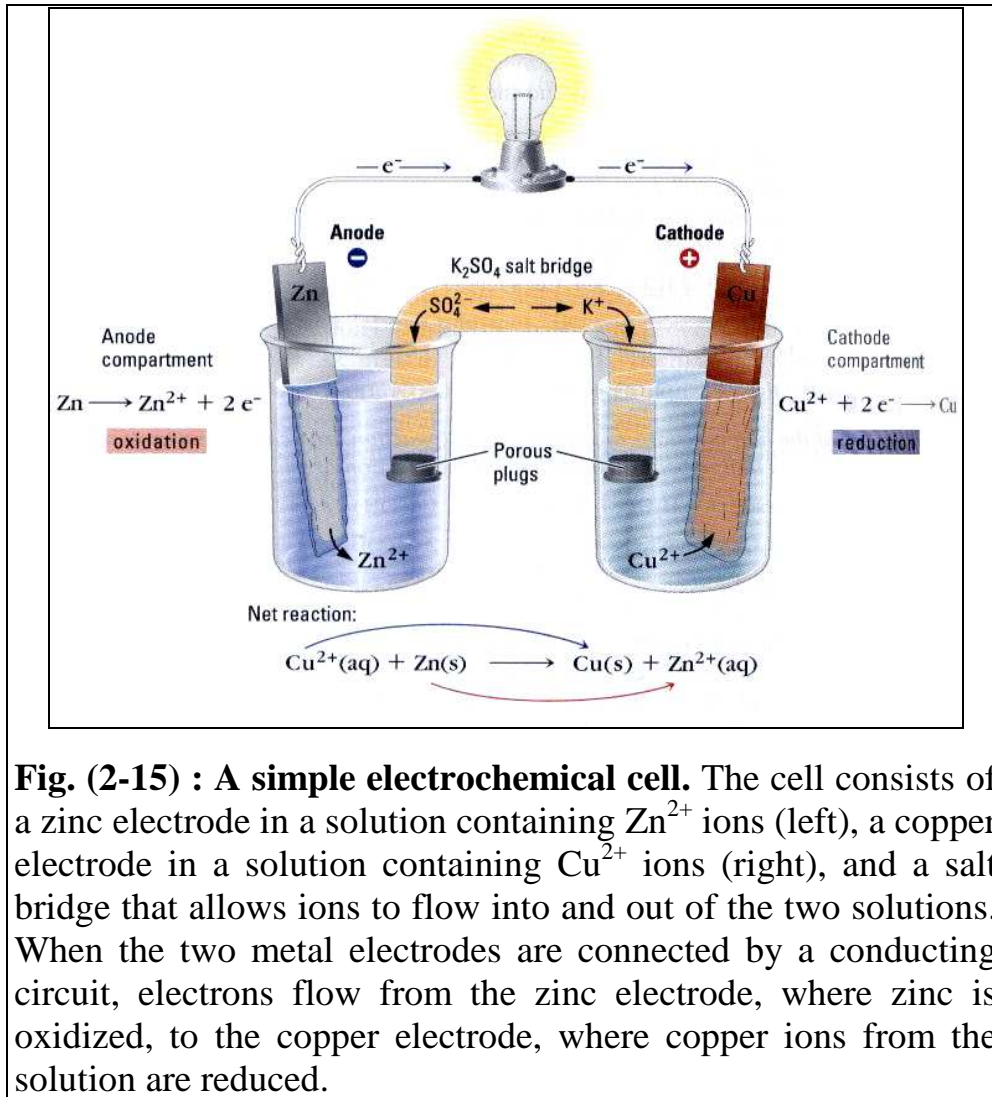


Fig. (2-15) : A simple electrochemical cell. The cell consists of a zinc electrode in a solution containing Zn^{2+} ions (left), a copper electrode in a solution containing Cu^{2+} ions (right), and a salt bridge that allows ions to flow into and out of the two solutions. When the two metal electrodes are connected by a conducting circuit, electrons flow from the zinc electrode, where zinc is oxidized, to the copper electrode, where copper ions from the solution are reduced.

الفصل الثاني : الخلايا الجلفانية

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزازي

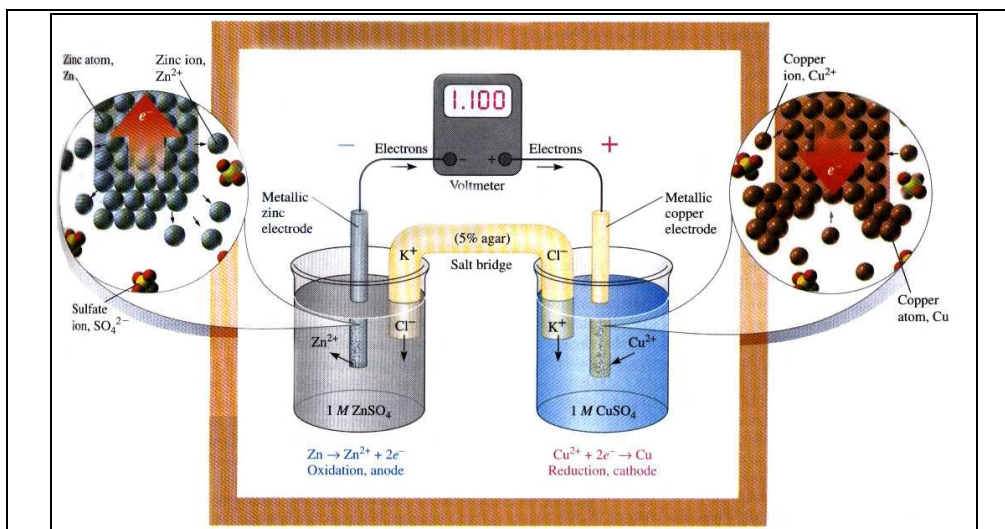


Fig. (2-16) : The zinc-copper voltaic cell utilizes the reaction : $\text{Zn(s)} + \text{Cu}^{2+}(\text{aq}) \longrightarrow \text{Zn}^{2+}(\text{aq}) + \text{Cu(s)}$. The standard potential of this cell is 1.10 volts.

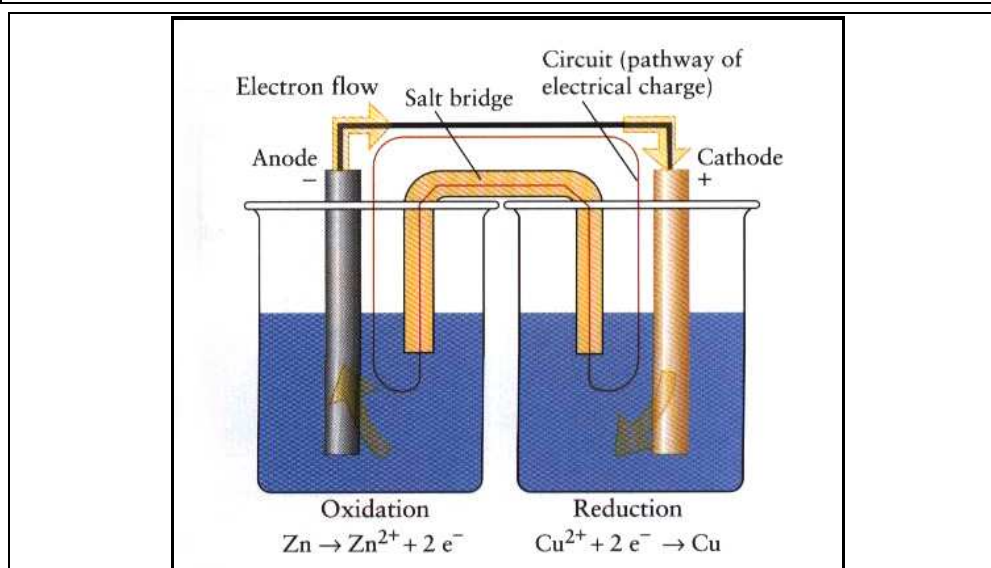


Fig. (2-17) : Electrons produced by oxidation leave a galvanic cell at the anode (-), travel through the external circuit, and reenter the cell at the cathode (+), where they cause reduction. The circuit is completed inside the cell by migration of ions through the salt bridge. A salt bridge is unnecessary when the two electrodes share a common electrolyte. The narrow red line outlines the electrical circuit formed by the movement of electrons (through the external wire) and ions (through the cell and salt bridge).

الفصل الثاني : الخلايا الجلفانية

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزازي

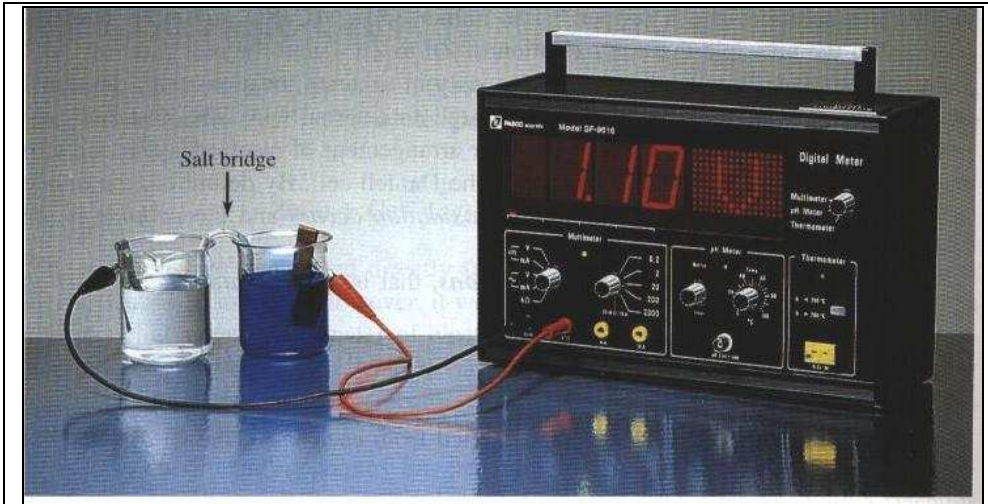


Fig. (2-18) : Practical setup of the galvanic cell described in above figure. Note the U tube (salt bridge) connecting the two beakers. When the concentrations of ZnSO_4 and CuSO_4 are 1 molar (1 M) at 25 C, the cell voltage is 1.10 V.



Fig. (2-19) : The cell potential is measured with an electronic voltmeter, a device that draws negligible current so that the composition of the cell does not change during the measurement. The display shows a positive value when the (+) terminal of the meter is connected to the cathode of the galvanic cell.

الفصل الثاني : الخلايا الجلفانية

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزازي

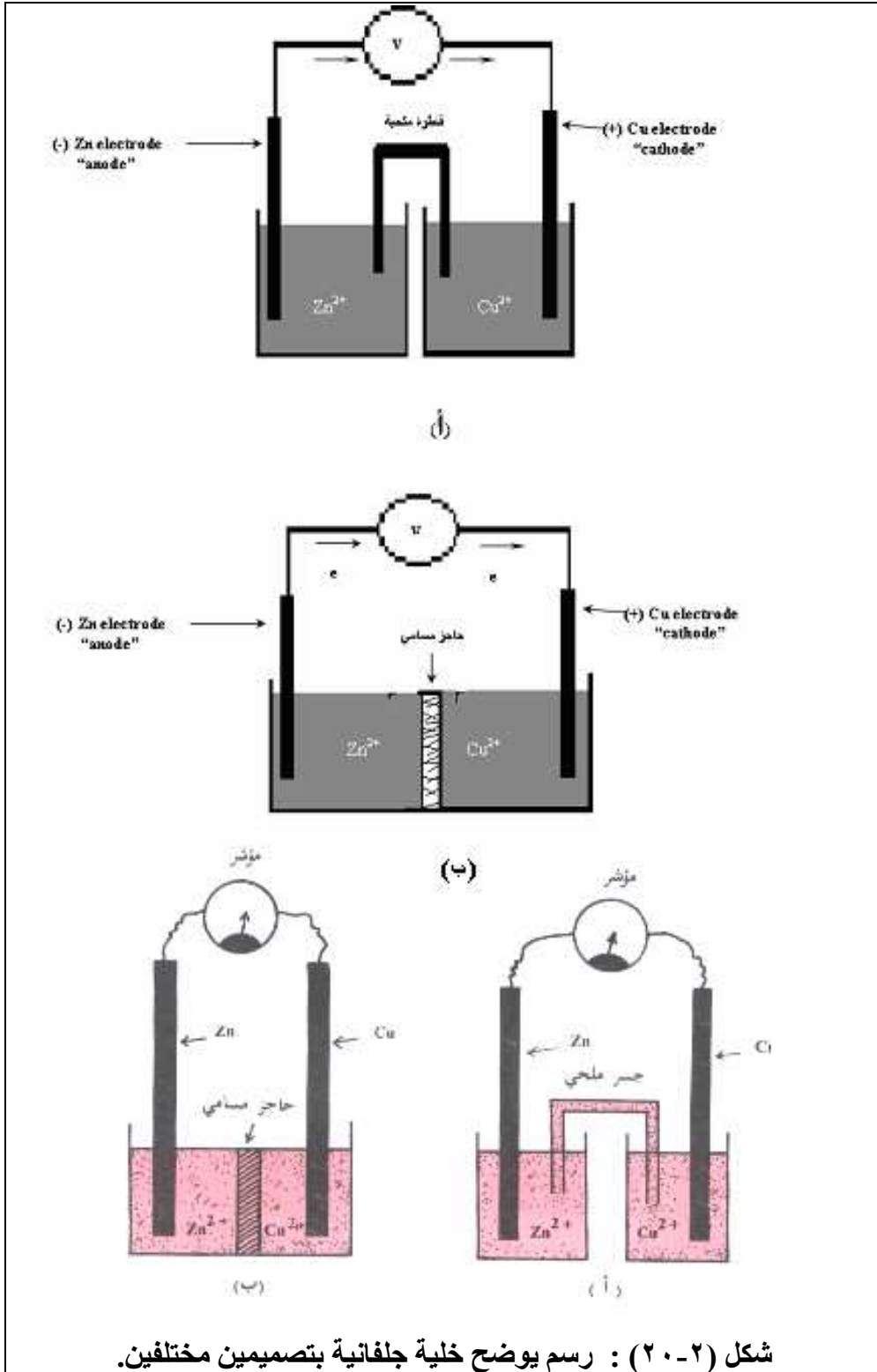
وظيفة القنطرة الملحية

- توصيل الدائرة الكهربائية للسماح بانتقال الإلكترونات.
- تعويض نقص الأيونات في المحاليل، وذلك بأن يسمح المحلول فيها بانتقال الأيونات بين الإناءين من أجل المحافظة على تعادل المحاليل كهربائياً (أي يتساوى في المحلول عدد الشحنات الموجبة وعدد الشحنات السالبة وتكون المحصلة صفراً – أي متعادلة كهربائياً).
- منع التماس (الإتصال) المباشر بين المواد المتفاعلة والمواد الناتجة.

يوصل القطبان خارجياً عن طريق دائرة خارجية تتألف من موصل معدني (سلك كهربائي) متصل بجلفانومتر (فولتامتر V) (أو أي جهاز لقياس شدة التيار) وتسري الإلكترونات عبر هذا الموصل.

الفصل الثاني : الخلايا الجلفانية

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزازي



الفصل الثاني : الخلايا الجلفانية

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزازي

مزيد من القراءة**وصل الأقطاب (Connecting Electrodes)**

لما كان القطب يتكون من قضيب لمادة ما مغموراً في محلول، فإن وصل قطب بآخر لتكوين خلية، يتطلب وصل القضيبين ببعض والمحلولين ببعض أيضاً. وسيؤدي ذلك إلى تكوين خلية جلفانية تتحرك فيها الإلكترونات من أحد القضيبين إلى الآخر وذلك بقوة كهربائية معينة تسمى القوة الدافعة الكهربائية (electromotive force). ويرمز لها بالرمز (ق. د. ك) (e. m. f) وهي تساوي الفرق في الجهد الكهربائي بين النقطتين اللتين يتم بينهما انتقال الإلكترونات. وبالنسبة لوصل القضيبين من الخارج فيتم عادة بموصل فلزي وهذه عملية سهلة ولا تمثل معضلة كبرى في الموضوع.

ولذلك، ولكي يكون الفرق في الجهد الكهربائي بين هاتين النقطتين هو نفسه الفرق في الجهد الكهربائي بين القطبين قبيل وصلهما ببعض، فإنه لا بد لعملية وصل المحلولين ألا تساهم – سلباً أو إيجاباً – في جعل الجهد بين النقطتين بعد الوصل مختلفاً عنه قبل الوصل.

ويعد تحقيق الشرط السابق بأقصى ما يمكن فناً كيميائياً بحد ذاته، ولكنه فن علمي، ونتعرض له فيما يلي بإيجاز.

الفصل الثاني : الخلايا الجلفانية

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزازي

تعتمد طريقة وصل المحلولين بصورة مبدئية على نوع القطبين المكونين للخلية.

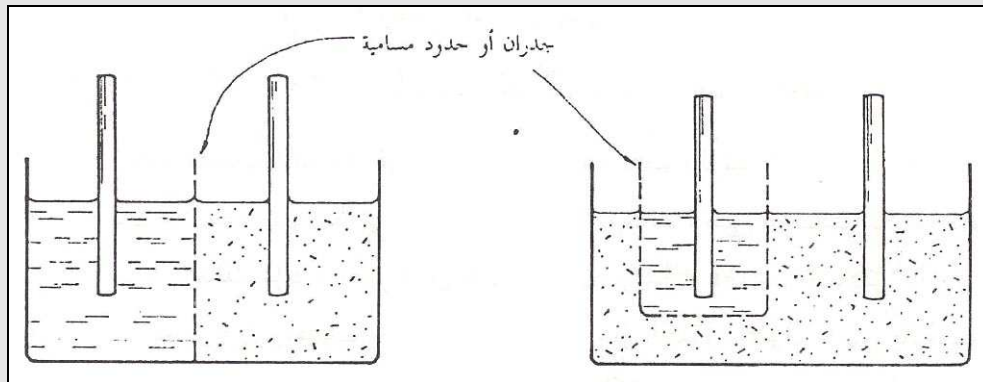
مثال ذلك الحالات التالية :

(١) قضيبان لنفس المعدن مغمورين في محلولين لنفس المادة مختلفين في التركيز، أو لمعدنين مختلفين مغمورين في محلولين مختلفين.

لا بد في مثل هذه الحالة من وصل المحلولين ببعض ويتم ذلك بإحدى الطريقتين التاليتين :

الطريقة الأولى :

أن يفصل بين المحلولين جدار أو سطح أو غشاء يسمح بمرور مكونات المحلولين من خلاله التي يوضحها الشكل (٢-٢١) إلا أن الخلية المتكونة سينشأ فيها جهد كهربائي جديد في منطقة تماس المحلولين على جانبي الحدود.



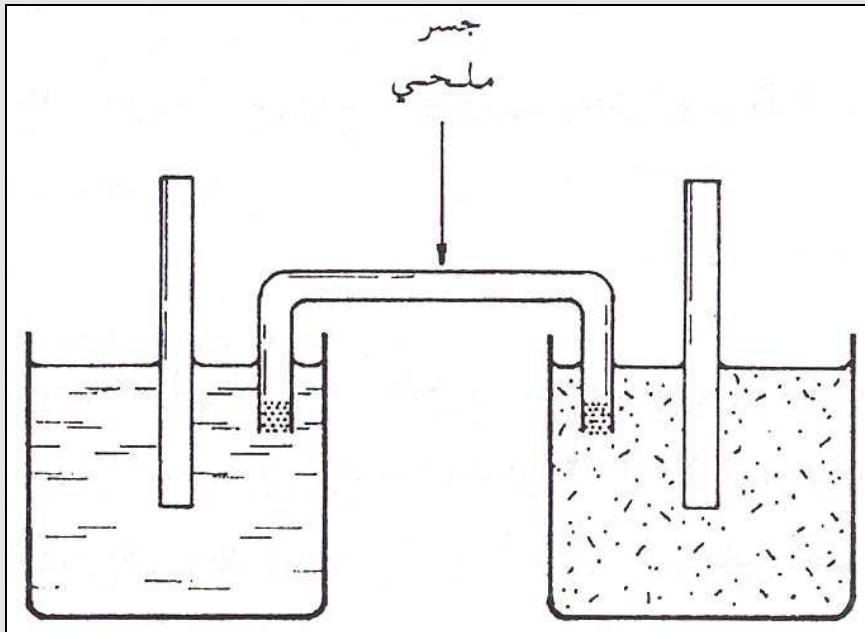
شكل (٢-٢١) : وصل المحلولين بواسطة حدود مسامية

الفصل الثاني : الخلايا الجلفانية

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزازي

الطريقة الثانية

أن يستخدم جسر أو قنطرة من محلول إلكتروليتي ثالث تتحرك خلاله الأيونات بالاتجاهين كما في شكل (٢-٢٢) وعادة ما يكون المحلول الثالث لملح معين. وتمتاز هذه الطريقة أن الجهد الذي ينشأ عند حدود تماس القنطرة مع أي من المحلولين يمكن الحد منه ليكون ذا مقادير يمكن إهمالها. ويتم ذلك بالتحكم بعدد من المؤثرات أهمها نوع الملح المستخدم.



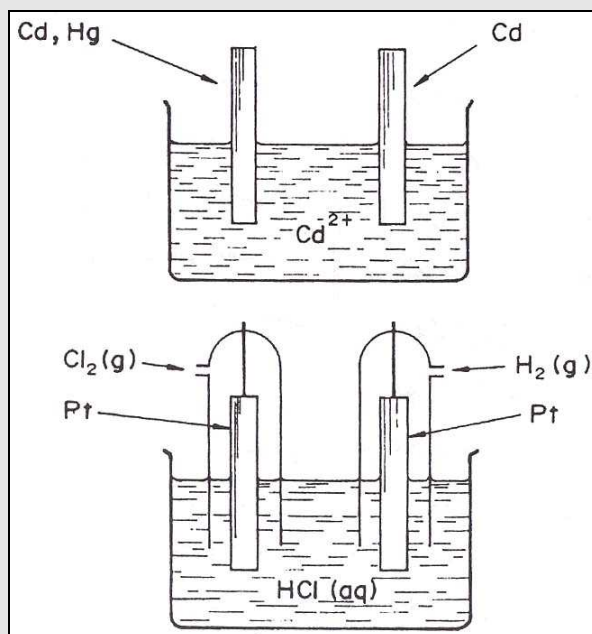
شكل (٢-٢٢) وصل المحلولين بجسر إلكتروليتي

الفصل الثاني : الخلايا الجلفانية

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزازي

مثال ذلك

- قضيب كادميوم نقي (Cd) وقضيب كادميوم مملغم بالزنبق (غير نقي). في مثل هذه الحالة فإن كلا القضيبين عكسي بالنسبة لنفس الأيونات وهي أيونات الكادميوم الثنائي (Cd^{2+})، ولذلك فإنهما يغمران في نفس المحلول.
- قضيب البلاتين الذي يمر عليه غاز الهيدروجين وقضيب بلاتين آخر يمر عليه غاز الكلور. الأول عكسي بالنسبة لأيونات الهيدروجين والآخر عكسي بالنسبة لأيونات الكلوريد ويمكن الحصول على هذين الأيونين معاً في محلول حمض كلوريد الهيدروجين. ويوضح الشكل (٢٣-٢) هذه الأمثلة.



شكل (٢٣-٢) : وصل قطبين عكسيين بالنسبة لأيونات موجودة في محلول واحد

الفصل الثاني : الخلايا الجلفانية

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزازي

وفي الواقع فإن وصل الأقطاب يعد من الأمور ذات الأهمية البالغة في موضوع الخلايا الجلفانية، فحسب طريقة الوصل يمكن الحصول على خلايا جلفانية متنوعة، بمعنى أن هذا التنوع سببه هو طريقة الوصل نفسها. وكذلك فإنه تبعاً لطريقة الوصل ستكون الخلية الجلفانية قادرة على تأدية وظائف محدودة ومعينة.

ولكن من الضروري في هذا الصدد التأكيد على أن وصل المحلولين **بالطريقة الأولى** لا بد وأن يؤدي إلى نشوء جهد كهربائي في منطقة التماس أو الإتصال، ويسمى هذا الجهد بجهد الإتصال السائل أو اختصاراً جهد الإتصال (potential liquid junction)، كما يسمى أحياناً جهد الوصلة السائلة، وعادة ما يكون مقدار هذا الجهد في حدود (0.15 V). في حين سيؤدي استعمال محلول ثالث حسب الطريقة الثانية إلى إلغاء هذا الجهد أو إلى خفضه إلى مقادير يمكن إهمالها.

الفصل الثاني : الخلايا الجلفانية

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزازي

سريان التيار في الخلايا الجلفانية

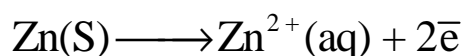
Flow of Current in Galvanic Cells

(س) صف ما يحدث في خلية دانيال من تفاعلات.

عند توصيل قطبي الخلية عن طريق دائرة خارجية (سلك + جلفانومتر) نلاحظ مرور تيار كهربائي مع حدوث التغيرات الآتية :

▪ نقص وزن قطب الخارصين

عند قطب الخارصين (Zn) تنتج الإلكترونات بسبب أكسدة (ذوبان) معدن الخارصين الى أيونات خارصين (تفقد ذرات الخارصين إلكتروناتها متحولة إلى أيونات) حسب التفاعل التالي :



وبالتالي يزداد تركيز أيونات الخارصين في المحلول (Zn^{2+}).

وهذا القطب هو الذي يدفع الإلكترونات في الدائرة الخارجية ولذلك يسمى مصعداً (أنوداً anode) ويوصف بأنه سالب لتولد الإلكترونات عنده.

وقيمة جهد هذا القطب في السلسلة الكهروكيميائية أكثر سالبية من جهد قطب النحاس ($E_{\text{Zn}}^{\circ} = - 0.763 \text{ V}$, $E_{\text{Cu}}^{\circ} = + 0.337 \text{ V}$). وينشأ نتيجة لذلك فرق جهد يسمى جهد الخارصين.

▪ تنتقل الإلكترونات المتولدة عند قطب المصعد (Zn) عبر الموصل الخارجي (السلك المعدني)، وبالتالي تصل الى القطب الآخر في

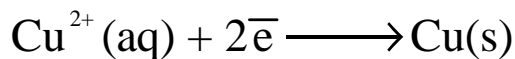
الفصل الثاني : الخلايا الجلفانية

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزازي

الخلية (قطب النحاس)، ويسمى هذا القطب مهبطاً (كاثوداً (cathode) ، ويوصف بأنه قطب موجب.

▪ زيادة وزن قطب النحاس

عند وصول الإلكترونات الى هذا القطب فإنها ستقوم باختزال أيونات النحاس المتصلة بالقطب (الموجودة في محلول كبريتات النحاس) طبقاً للتفاعل التالي:



فنتحول إلى ذرات نحاس تترسب على قطب النحاس، مما ينتج عنه نقص في تركيز أيونات النحاس (Cu^{2+}) في منطقة المهبط. وزيادة في وزن قطب النحاس. ويسمى هذا التفاعل بتفاعل قطب النحاس وينشأ فرق جهد يسمى جهد قطب النحاس.

وعلى هذا الأساس يعتبر النحاس في هذه الخلية هو المهبط (cathode).

الفصل الثاني : الخلايا الجلفانية

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزازي

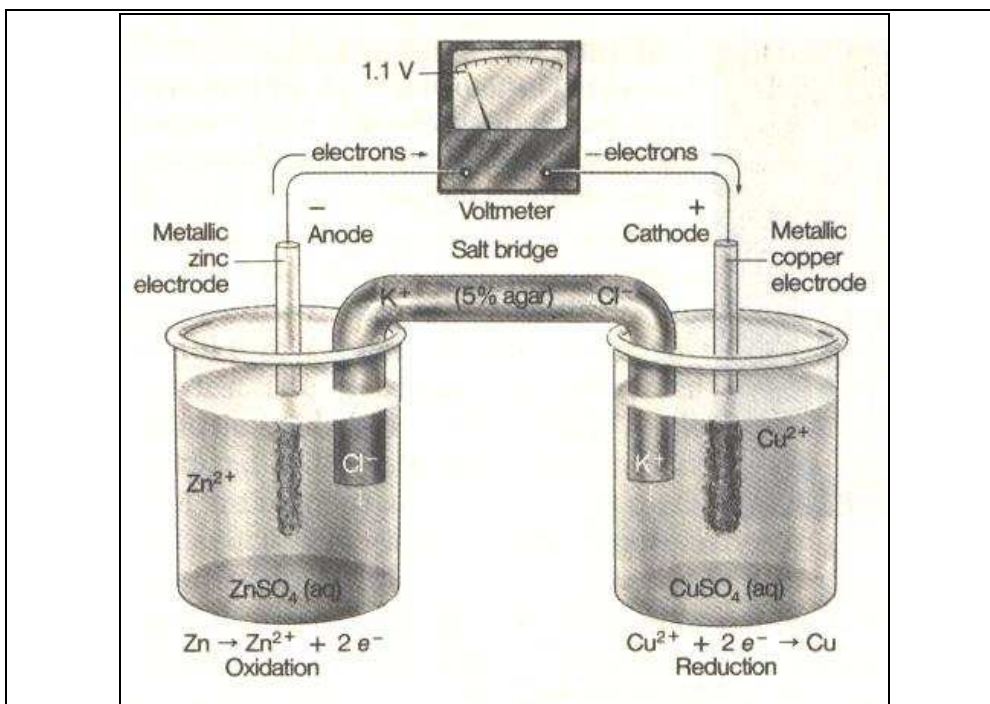
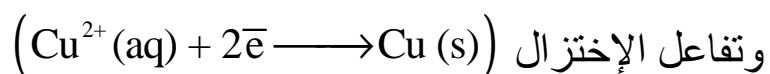
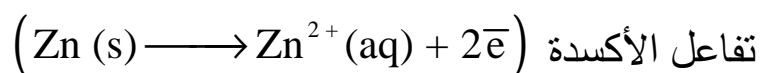


Fig. (2-24) : The zinc/copper voltaic cell utilizes the reaction : $Zn(S) + Cu^{2+}(aq) \longrightarrow Zn^{2+}(aq) + Cu(s)$. The potential of this cell is 1.10 volts.

وباستمرار التفاعلين :



تتولد كمية وافرة من أيونات الخارصين (Zn^{2+}) عند المصعد (مما يزيد من إيجابية المحلول)، بينما تستهلك كمية مكافئة من أيونات النحاس عند المهبط (مما يزيد من سالبية المحلول).

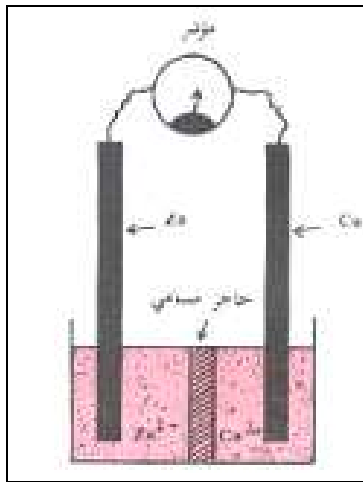
الفصل الثاني : الخلايا الجلفانية

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزازي

وما يحدث من زيادة في إيجابية أو سالبية المحلول يخالف مبدأ أن المحاليل دائماً متعادلة كهربائياً أي أن عدد أيوناتها الموجبة يساوي عدد أيوناتها السالبة.

وهذا المبدأ لكي يتحقق في محاليل خلية دانيال فإنه :

أولاً : في حالة الخلية المصممة بغشاء مسامي :

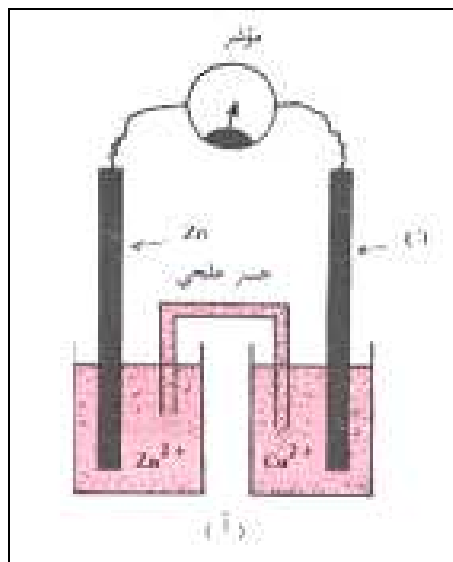


- تنتقل الكاتيونات (cations) (الأيونات الفائضة من أيونات Zn^{2+}) من منطقة المصعد (anode) إلى منطقة المهبط (cathode) وبالتالي تعوض النقص في أيونات النحاس (Cu^{2+}) في تلك المنطقة.
 - أو بدلاً من ذلك تنتقل الأنيونات (anions) (الكبريتات) (SO_4^{2-}) من منطقة المهبط إلى منطقة المصعد لتعادل الشحنات الفائضة (Zn^{2+}) في تلك المنطقة.
- وعملياً فإن الأيونات (الكاتيونات والأنيونات) تنتقل في الإتجاهين.

الفصل الثاني : الخلايا الجلفانية

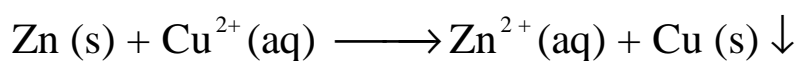
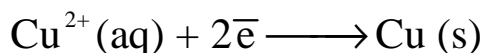
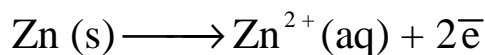
إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزازي

ثانياً : في حالة الخلية المصممة بقنطرة ملحية



فإن الأيونات في هذه القنطرة تهجر الى نصفي الوعاءين لتحافظ على التعادل الكهربائي، فإذا كان الملح الموجود بالقنطرة هو (KCl) فإن أيونات (Cl⁻) تغادر الى منطقة المصعد (الأكثر ايجابية) لتعادل المحلول، وأيونات (K⁺) تغادر الى منطقة المهبط (الأكثر سالبية) لتعادل المحلول.

ويكون التفاعل في الخلية السابقة هو بجمع معادلتي تفاعل الأكسدة والإختزال جمعاً جبرياً كما يلي :



الفصل الثاني : الخلايا الجلفانية

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزازي

ويستمر مرور التيار الكهربائي بين قطب الخارصين وقطب النحاس حتى يتم ذوبان كل قطب الخارصين في محلول كبريتات الخارصين أو ترسيب كل أيونات النحاس من محلول كبريتات النحاس فيتوقف مرور التيار الكهربائي في الدائرة الخارجية.

ومما سبق فإن الخلية الجلفانية تتألف من قطبين معدنيين مختلفين مغمورين في محاليل أملاحهما، ويمكن تعريف القطبين كما يلي :

(١) المصعد (الأنود anode) :

وهو قطب الخلية الجلفانية الذي تحدث عنده عملية انطلاق الأيونات الموجبة من القطب الى المحلول، وبذلك يكون القطب سالب التكهرب لاكتساب إلكترونات سالبة، بينما يكون المحلول موجب التكهرب لاكتساب أيونات موجبة.

(٢) المهبط (الكاثود cathode) :

وهو القطب الذي يتم عنده اختزال الأيونات الموجبة بالإلكترونات هذا القطب ليصبح القطب موجب التكهرب، بينما يكون المحلول سالب التكهرب لفقد أيونات موجبة.

الفصل الثاني : الخلايا الجلفانية

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزازي

س) لماذا نعمل على أن تصميم الخلية الجلفانية (خلية دانيال) يكون فيه انتقال للإلكترونات من قطب الخارصين (Zn) إلى أيونات (Cu^{2+}) ؟

ج) للاستفادة من هذا الانتقال للحصول على شغل (work) بدلاً من فقدان الطاقة على هيئة حرارة.

س) هل يمكن استبدال قطب النحاس بسلك بلاتيني؟

ج) نعم يمكن للمهبط أن يكون أي معدن (بلاتين Pt أو غيره) بشرط أن لا يذوب في المحلول الذي يوضع فيه. وفي حالة وضع Pt في محلول أيونات نحاس والتوصيل بين المعدنين (Zn – Pt) فإن أيونات النحاس ستترسب على قطب Pt ببسر وسهولة كما لو كان قطب البلاتين هو قطب نحاس.

س) هل يمكن استبدال محلول كبريتات الخارصين $(ZnSO_4)$ بمحلول آخر (أيون موجب آخر) في منطقة المصعد (المنطقة المحيطة بقطب الخارصين)؟

ج) نعم يمكن ذلك، لكن بتحقق شرطين :

١) أن لا يتفاعل مع أيونات الخارصين ومن أمثلة المحاليل التي لا تتفاعل :

- كبريتات البوتاسيوم (K_2SO_4)
- نترات الصوديوم $(NaNO_3)$.

الفصل الثاني : الخلايا الجلفانية

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزازي

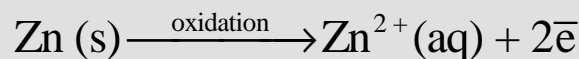
٢) أن لا يذوب قطب الخارصين فيه، ومن المحاليل التي يمكن له الذوبان فيها :

▪ نترات الفضة (AgNO_3)

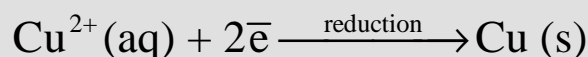
▪ كبريتات النحاس (CuSO_4) .

س) علل : من الأهمية ألا تكون أيونات النحاس على صلة بقطب الخارصين (Zn)؟

ج) بسبب أن حدوث مثل ذلك يجعل تفاعلي الأكسدة والإختزال :



و



يحدثان على سطح (Zn) وبالتالي فلن تتدفق الإلكترونات في الدائرة الخارجية ويفقد الشغل على هيئة حرارة.

س) كيف تمنع أيونات النحاس في منطقة المهبط من الانتقال الى منطقة المصعد؟

▪ بوضع حاجز مسامي بين المحلولين.

▪ أو بوضع المحلولين في إناءين منفصلين وتوصيلهما بقنطرة ملحية.

س) الى متى يستمر التفاعل في خلية دانيال؟

يتوقف التفاعل في خلية دانيال بعد فترة من الزمن عندما :

أ) تنتهي كمية قطب الخارصين Zn الذي يمنح الإلكترونات.

ب) تنتهي كمية أيونات النحاس (Cu^{2+}) التي تستقبل الإلكترونات.

الفصل الثاني : الخلايا الجلفانية

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزازي

مزيد من القراءة

فائدة

الكلمة الإنجليزية (cathode) وتعني مهبط هي كلمة مشتقة من كل من:

- (kata-) وهي مقطع يوناني يعني أسفل.
- و(-hodos) وهي مقطع يوناني يعني طريق أو مسار ومن المقطعين (kata-hodos) اشتقت كلمة كاثود (cathode) وترجمتها الطريق نحو الأسفل (أي المهبط).
- وكلمة مصعد (anode) فهي مشتقة من كل من :
 - مقطع (-ana) ويعني فوق
 - (-hodos) يعني كما مر معنا آنفاً طريق أو مسار.
- ومن المقطعين (ana-hodos) جاءت كلمة (anode) وترجمتها الطريق نحو الأعلى (أي المصعد).
- فالمهبط (الكاثود) والمصعد (الآنود) هما مساران أو طريقان للإلكترونات أو الكهرباء أحدهما تسير فيه الإلكترونات صاعدة نحو الأعلى بعيداً عن المحلول والآخر هابطة فيه نحو الأسفل باتجاه المحلول.
- وتطلق كلمة قطب على كل من المهبط والمصعد. وهي تعني بالإنجليزية (electrode) وهي كلمة مشتقة من كل من :

الفصل الثاني : الخلايا الجلفانية

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزازي

• كلمة (electricity) وتعني كهرباء

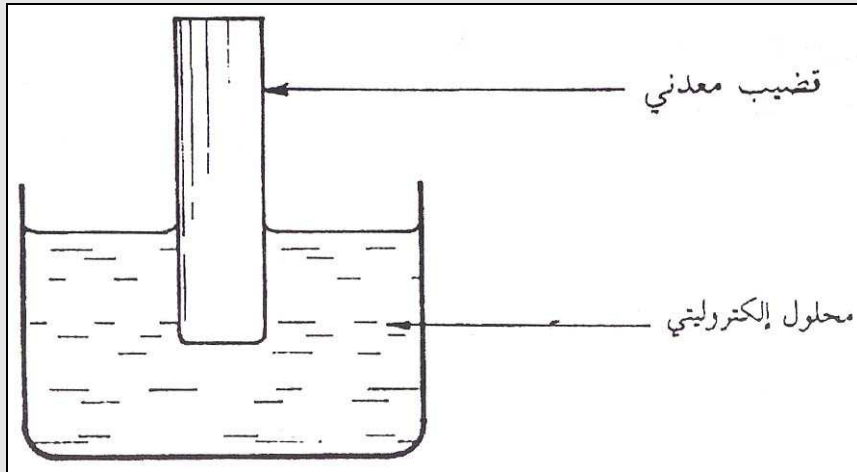
• وكلمة (-hodos) وتعني طريق أو مسار

إذاً فالقطب (الإلكترود) هو مسار أو طريق الإلكترونات أو الكهرباء.

ولذلك فمن المعقول جداً استعمال بعض الكيميائيين العرب مصطلح (مسرى كهربائي) للدلالة على ما تعنيه كلمة (electrode) وسيكون مفهوماً المقصود عندئذ ما تعنيه المصطلحات التالية : (مسرى سالب)، (مسرى موجب).

يتضح من كل ما سبق أن قطب الخلية الجلفانية يتكون من قضيب معدني مغمور في محلول إلكتروليتي كما في الشكل (٢-٢٥).

ويسمى هذا النظام أيضاً نصف الخلية (half cell) باعتبار أن الخلية الكهروكيميائية تتكون من قطبين.



شكل (٢-٢٥) : رسم تخطيطي لقطب خلية جلفانية

الفصل الثاني : الخلايا الجلفانية

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزازي

علامات (تعليم أو ترميز) الخلايا الكهروكيميائية

Cell Representation

للتبسيط فإننا نلجأ أحياناً إلى طريقة الترميز في تصميم الخلايا بدلاً من التصميم الهندسي الذي يأخذ وقتاً وجهداً ومساحة على ورقة الإجابة للطالب. وهناك مجموعة قواعد تتبع من أجل تبسيط هذه الطريقة.

قواعد ترميز الخلايا الكهروكيميائية

- ١) يوضع خط مائل يفصل بين طورين (|)، ويدل على اتصالهما كالذي يوجد بين المعدن والمحلول ($Pt|Fe^{2+}, Fe^{3+}$) أو على السطح بين محلولي سائلين غير ممتزجين مثل محلول من كبريتات الخارصين $ZnSO_4$ يلامس محلولاً من كبريتات النحاس $CuSO_4$
- ٢) تستعمل الفاصلة (,) لتدل على وجود أيونات مختلفة أو جزيئات مختلفة موجودة في نفس الطور ($Pt|Fe^{2+}, Fe^{3+}$)
- ٣) يرمز للجسر الملحي أو القنطرة الملحية (salt bridge) الفاصلة بين نصفي الخلية (أو أجزائها) بالرمز (||) ويوضع عادة في هذه القنطرة الملحية محلول خامل مثل (KCl)

الفصل الثاني : الخلايا الجلفانية

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزازي

٤) تستعمل الأقواس لوصف الحالة الفيزيائية (s, g, L) والتركيز أو الضغط (aq, 1 M).

٥) المنطقة على يسار القنطرة الملحية تمثل منطقة المصعد والتي تحدث فيها عملية الأكسدة.

٦) المنطقة التي على يمين القنطرة الملحية تمثل منطقة المهبط والتي يحدث عندها عملية الإختزال.

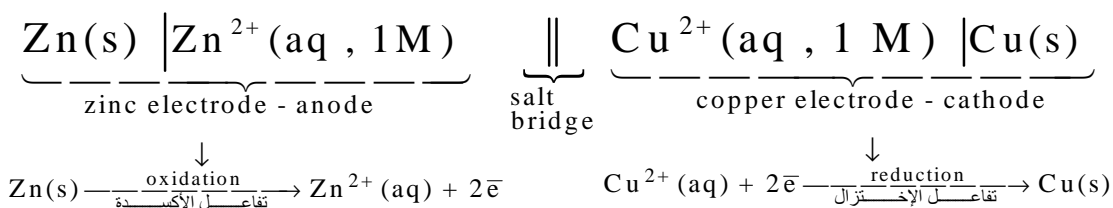
وبالتالي فإنه يمكن الترميز لخلية دانيال التي سبق تصميمها والمؤلفة من قطبي الخارصين والنحاس كما يلي :



أو تكتب بصورة مختصرة :



حيث أن :



ويلاحظ أن تراكيز المحاليل (ZnSO_4 , CuSO_4) في الخلية السابقة عبر عنها بتركيز (1 M) وهو ما نسميه الوحدة. وعندما يكون التركيز لمحلولي منطقة المصعد والمهبط متساويين أو

الفصل الثاني : الخلايا الجلفانية

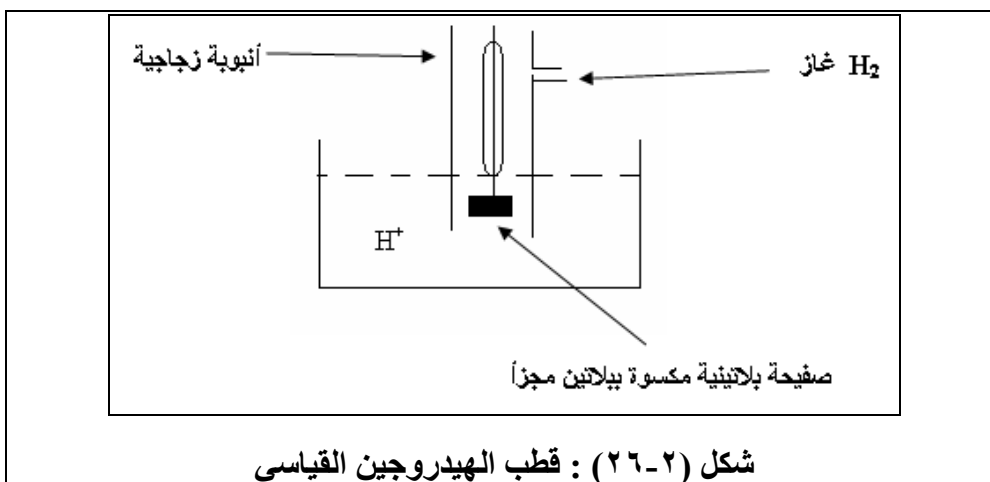
إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزازي

(يساويان الوحدة) فإن جهود الأقطاب يعبر عنها بالجهود القياسية وتؤخذ قيمها مباشرة من السلسلة الكهروكيميائية، وهي سلسلة رتبت فيها جهود العناصر على أساس تفاعلات الإختزال منسوبة الى جهد اختزال قطب الهيدروجين الذي افترض اعتباطاً أنه يساوي صفر ($E_H^0 = 0$) عند جميع درجات الحرارة. ويتألف

قطب الهيدروجين (شكل (٢٦-٢)) من :

(١) قطب بلاتيني على صلة بأيونات الهيدروجين (من حمض HCl) تركيزها يساوي الوحدة.

(٢) غاز هيدروجين عند ضغط جوي قدره واحد جو (1 atm).



الفصل الثاني : الخلايا الجلفانية

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزازي

مثال (١-٢)

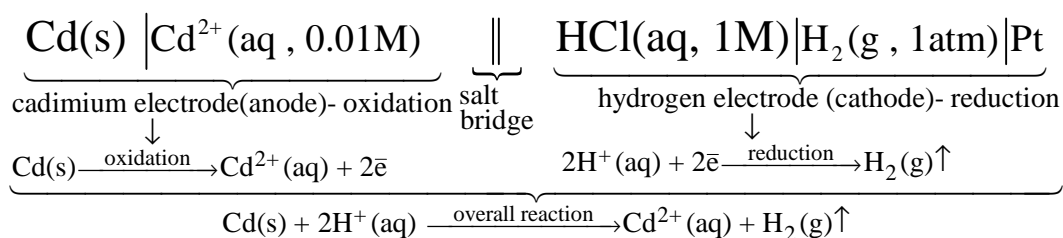
لديك الخلية التالية التي ترميزها كالتالي :



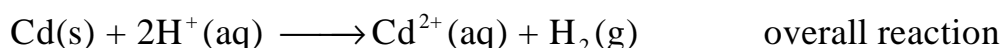
من الترميز أعلاه حدد المصعد والمهبط مع كتابة تفاعلاتهما والتفاعل الكلي للخلية.

الحل

المصعد هو قطب الكاديوم (Cd) بينما المهبط هو قطب الهيدروجين.



أو بصورة أكثر وضوحاً :



الفصل الثاني : الخلايا الجلفانية

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزازي

س) لماذا تكررت العلامة (|) جهة قطب الهيدروجين في الترميز :



ج) لوجود ثلاثة أطوار هي محلول ((HCl (aq)) ، غاز الهيدروجين ((H₂(g)) وقطب البلاتين الصلب ((Pt(s))

س) هل يشارك قطب البلاتين في التفاعل؟

ج) لا، لا يشارك قطب البلاتين في التفاعل ، لذلك بعض المراجع

تضع علامة "،" بينه وبين الغاز كما يلي : H₂(g, atm), Pt

الفصل الثاني : الخلايا الجلفانية

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزازي

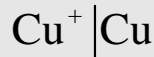
مزيد من القراءة

تمثيل القطب (Electrode Representation)

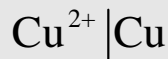
يقصد بتمثيل القطب طريقة كتابته، أي كيف نعبر عن مكوناته على الورق بشكل مختصر.

تعتمد طريقة التعبير عن مكونات قطب ما على أساس أن أحد مكونات القطب (ذرات النحاس مثلاً) يكون موجوداً بهيئة مختزلة (reduced form)، والآخر (أيونات النحاس الموجبة مثلاً) يكون موجودة بهيئة مؤكسدة (oxidized form)، ولذلك تكتب الهيئتان معاً بجانب بعضهما البعض بحيث تكون الهيئة المختزلة هي التي على اليمين والمؤكسدة على اليسار ويوضع بين الهيئتين خط رأسي يفصل بين القضيب والمحلول الإليكتروليتي المغمور فيه القضيب.

- فقطب النحاس المكون من قضيب نحاس مغموراً في محلول يحتوي على أيونات النحاس الأحادية يمثل كما يلي :



- والمكون من قضيب نحاس مغموراً في محلول يحتوي على أيونات النحاس الثنائي يمثل كما يلي :



الفصل الثاني : الخلايا الجلفانية

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزازي

- والمكون من قضيب بلاتين مغموراً في محلول يحتوي على

أيونات النحاس الأحادي والثنائي يمثل كما يلي :



حيث نلاحظ أنه تم الفصل بين الأيونين بفاصلة وليس بخط رأسي لأن كليهما موجوداً في المحلول.

- وقد لا يكون القضيب المغمور في المحلول فلزاً صرفاً بل

مملغماً، أي مخلوطاً معه زئبق مثل قطب الكادميوم المملغم

المغمور في محلول يحتوي على أيونات الكادميوم ويمكن تمثيله

كما يلي :



وهنا نلاحظ أيضاً أنه فصلت بين الكادميوم والزئبق فاصلة وليس

خطاً رأسيّاً لأنهما يمثلان القضيب.

- وهناك أقطاب تكون المادة التي تذوب في المحلول من على

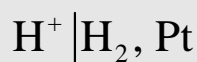
القطب غازاً والأيونات التي تتجه نحو القطب تتحول إلى غاز،

وفي مثل هذه الأقطاب فإن القضيب يكون معدناً خاملاً مثل

البلاتين ويمرر على سطحه الغاز مثل غاز الهيدروجين ويكون

مغموراً في محلول يحتوي على أيونات الهيدروجين، ويكون

تمثيله عندئذ كما يلي :



الفصل الثاني : الخلايا الجلفانية

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزازي

حيث نلاحظ عدم الفصل بين البلاتين وغاز الهيدروجين بخط رأسي بل بفاصلة لأنهما معاً يمثلان القضيب المغمور في المحلول. وفي الواقع فإنه من غير المتوقع تقديم مختلف حالات تمثيل الأقطاب، غير أن ما سبق يمثل أغلب الحالات وأكثرها شيوعاً. كما تسمى طريقة كتابة القطب على الورق باسم آخر غير تمثيل القطب، وهو مخطط القطب (electrode diagram).

تمثيل الخلية (Cell Representation)

يقصد بتمثيل الخلية ما يقصد بتمثيل القطب، أي كيفية التعبير عن مكونات الخلية على الورق بشكل مختصر. ويعتمد ذلك على طريقة توصيل قطبي الخلية. ويتم ذلك بتمثيل القطبين حسب الطريقة التي ذكرت في تمثيل القطب، حيث سيكون أحدهما إلى اليمين والآخر إلى اليسار. والأمثلة التالية توضح ذلك :

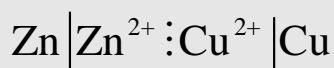
١) قطب النحاس / أيونات النحاس الثنائي الموصول عبر جدار مسامي بقطب الخارصين / أيونات الخارصين الثنائي :

نختار أحد القطبين (وليكن النحاس) ليكون الأيمن وعندئذ سيكتب بالصورة $(\text{Cu}^{2+} | \text{Cu})$ ، أي بحيث تكون الهيئة المختزلة إلى اليمين. والآخر (وهو الخارصين) سيكون الأيسر وعندئذ سيكتب

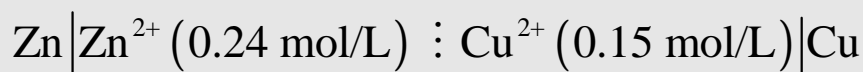
الفصل الثاني : الخلايا الجلفانية

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزازي

بالصورة $(Zn|Zn^{2+})$ ، أي بحيث تكون الهيئة المختزلة إلى اليسار. ثم يوضح بينهما خط رأسي متقطع (:) للدلالة على أن المحلولين متصلان ببعض عبر غشاء مسامي، وستكون الخلية على النحو التالي :



إلا أنه جرت العادة أن يضاف إلى التمثيل ما يدل على التراكيز بالنسبة للمحلولين، فلو كان تركيز المحلول الأيمن (0.15 mol/L) والأيسر (0.24 mol/L) مثلاً، فإن تمثيل الخلية هو :



٢) نفس القطبين السابقين فيما عدا أنهما موصولان ببعض عبر جسر أو قنطرة ملحية :

في هذه الحالة لن يختلف الأمر عما ورد سابقاً إلا في طريقة تمثيل الجسر. ويمثل الجسر بخطين رأسيين متوازيين (||) ولذلك فإن تمثيل الخلية سيكون :

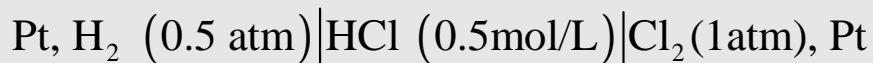


الفصل الثاني : الخلايا الجلفانية

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزازي

٣) حينما يكون القطبان مغمورين في نفس المحلول مثل الخلية المكونة من قطب الهيدروجين $(H^+ | H_2, Pt)$ وقطب الكلور $(Cl^- | Cl_2, Pt)$:

نختار أحدهما إلى اليمين والآخر إلى اليسار ونحدد تركيز المحلول وضغطي الغازين ويكون تمثيل الخلية كما يلي :



حيث نلاحظ في الوسط وجود محلول واحد هو محلول (HCl) المغمور به قطب الهيدروجين العكسي بالنسبة لأيونات الهيدروجين الموجودة في المحلول، وكذلك قطب الكلور العكسي بالنسبة لأيونات الكلوريد الموجودة في نفس المحلول أيضاً. تسمى طريقة كتابة الخلية على الورق باسم آخر غير تمثيل الخلية، وهو مخطط الخلية (cell diagram).

الفصل الثاني : الخلايا الجلفانية

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزازي

قياس القوة الدافعة الكهربائيةMeasurements of Electromotive Force for A Galvanic Cell

مرور التيار الكهربائي يعني مرور إلكترونات سالبة التكهرب في الدائرة الخارجية من الأنود إلى الكاثود تتبعه هجرة الأيونات داخل المحلول (الكاتيونات موجبة التكهرب تتجه إلى المهبط، والأنيونات سالبة التكهرب تتجه إلى المصعد).

وإذا وصل جلفانومتر (مقياس للجهد) بقطبي الخلية الكهربائية من الخارج وقفلت الدائرة بينهما فإننا نلاحظ أن الجلفانومتر سوف تنحرف إبرته (حالياً تستخدم جلفانومترات رقمية) وهذا يدل على مرور تيار كهربائي (I) من أحد الأقطاب إلى القطب الآخر. ومرور هذا التيار الكهربائي في الدائرة يدل على وجود فرق جهد كهربائي بين القطبين وذلك لأنه بدون هذا الجهد لن يمر تيار كهربائي في الدائرة. وفرق الجهد المسؤول عن مرور التيار في الخلية من قطب ذي جهد مرتفع إلى قطب ذي جهد منخفض يسمى بالقوة الدافعة الكهربائية للخلية (electromotive force e.m.f) ويقاس بوحدة الفولت.

ويمكن تطبيق قيمة التيار الكهربائي المار بتطبيق قانون أوم التالي :

$$I = \frac{E}{R}$$

الفصل الثاني : الخلايا الجلفانية

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزازي

حيث أن :

E : القوة الدافعة الكهربائية مقدرة بالفولت.

R : المقاومة مقدرة بالأوم.

وفي حالة الخلية الجلفانية فإن :

$$R = R_e + R_i$$

حيث أن :

R_e : (R_{external}) مقاومة الدائرة الخارجية (الأسلاك + الجلفانوميتر).

R_i : (R_{internal}) : أي المقاومة الداخلية للخلية.

وبذلك تكون قيمة (I) تساوي :

$$I = \frac{E}{(R_e + R_i)}$$

وباستمرار مرور التيار الكهربائي واستمرار تغير المقاومة الداخلية نتيجة لتغيير أوزان الأقطاب، وتغير تركيز المحاليل داخل الخلية، فإن القوة الدافعة الكهربائية (e.m.f) تتناقص باستمرار حتى تصل في النهاية الى الصفر، فيقف مرور التيار الكهربائي.

الفصل الثاني : الخلايا الجلفانية

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزازي

طرق تعيين جهد الخلية**▪ الطريقة الفولتامترية (Voltametric Method)**

الطريقة الشائعة لقياس فرق الجهد (طريقة الفولتامتر) هي إدماج فولتامتر في الدائرة ثم يقاس الجهد مباشرة. وطريقة الفولتامتر عند تطبيقها على الخلايا الكهربائية فإنها تلاقي بعض الصعوبات ومنها :

(أ) سحب جزء من تيار الخلية وهذا يسبب تفاعلات كيميائية عند الأقطاب وبذلك يحدث تغير في تركيز الإلكتروليت عند الأقطاب وعلى ذلك فإن الجهد المقيس يكون أقل من الجهد الحقيقي للخلية.

(ب) نتيجة لمرور تيار في الخلية فإن جزءاً من القوة الدافعة الكهربائية سوف يستغل في التغلب على المقاومة الداخلية للخلية وبذلك يكون الجهد المقيس أقل من القوة الدافعة الكهربائية للخلية. ويتضح من تلك المناقشة أن طريقة الفولتامتر لا تصلح لقياس القوة الدافعة الكهربائية للخلية بدقة.

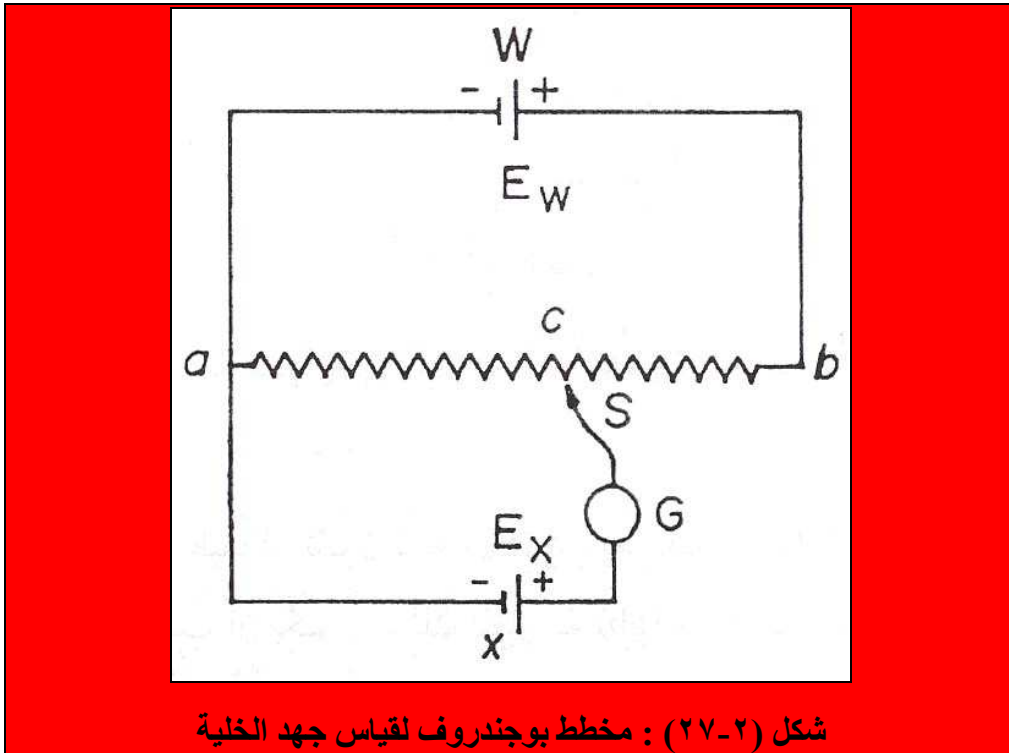
▪ الطريقة الجهدية (Potentiometric Method)

تقاس القوة الدافعة الكهربائية عموماً بواسطة الطريقة الجهدية. وتعتمد هذه الطريقة أساساً على قاعدة بوجونديريف للتعويض (Poggendorff compensation principle) ، وفي هذه الطريقة

الفصل الثاني : الخلايا الجلفانية

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزازي

يتم توصيل الخلية القياسية (مثل خلية وستون القياسية التي سنناقشها في موضع آخر من هذا المقرر) والخلية المطلوب تعيين (e.m.f) (الخلية المجهولة) لها على التوازي مع الخلية المستخدمة في الدائرة (potentiometer cell) (شكل (٢-٢٧)).



شكل (٢-٢٧) : مخطط بوجندروف لقياس جهد الخلية

يتم توصيل الخلية القياسية أولاً في الدائرة ويتم معادلة قيمتها أولاً على القنطرة المستخدمة وذلك بتحريك سلك الجلفانوميتر (G) على القنطرة بحيث يصبح التيار صفراً، ولنفرض أن جهد الخلية القياسية (E_s) يعادل الطول (AB). وباستخدام مفتاح عاكس يتم توصيل الخلية المجهولة بدلاً من الخلية القياسية ويتم معادلة جهدها

الفصل الثاني : الخلايا الجلفانية

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزازي

بنفس الطريقة السابقة ولنفرض أنه يعادل الطول (AB') على القنطرة.

ولتعيين قيمة القوة الدافعة الكهربائية للخلية (E_u) يحرك السلك (S) على طول السلك (ab) وذلك حتى لا يمر تيار في الجلفانوميتر. وعند الإتزان يكون :

$$E_s \propto AB$$

$$E_u \propto AB'$$

$$\frac{E_s}{E_u} = \frac{AB}{AB'}$$

E_s : (E_{standard}) لقياسية (معلوم).

E_u : (E_{unknown}) المجهولة.

ومن العلاقة $\left(\frac{E_s}{E_u} = \frac{AB}{AB'}\right)$ يمكن حساب (E_u) للخلية المطلوب تعيين

قيمة القوة الدافعة الكهربائية لها كما يلي :

$$\frac{E_s}{E_u} = \frac{AB}{AB'}$$

$$\Rightarrow E_u = \left(\frac{AB'}{AB}\right) E_s$$

ومن هذه الطريقة يتضح أننا تغلبنا على الصعوبات السابقة التي ذكرت في الطريقة الفولتامترية.

الفصل الثاني : الخلايا الجلفانية

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزازي

مزيد من القراءة**قياس ق. د. ك (Measurement of E. M. F)**

سـيؤدي توصيل قطبي أي خلية جلفانية بجلفانومتر (galvanometer) إلى حرف (تحريك) مؤشر الجلفانومتر دلالة على سريان التيار الكهربائي. ولو أردنا قياس الفرق في الجهد الكهربائي الذي أدى إلى ذلك وهو نفسه (ق. د. ك) فإنه من المتوقع أن يفي بذلك مقياس الفولتية (voltmeter). إلا أن ذلك العمل لن يؤدي إلى إعطاء قراءة صحيحة أو دقيقة للجهد المراد قياسه ولذلك فإنه لا يلجأ إلى هذه الطريقة.

وسبب الاعتراض على هذه الطريقة أن مقياس الفولتية نفسه سيقوم أثناء عملية القياس بسحب جزء من التيار الكهربائي المار معطياً إثر ذلك قراءة للجهد لا يمكن أن تتفق مع الجهد الحقيقي المراد قياسه.

إضافة إلى أن هذه العملية لا تأخذ بعين الاعتبار الجهد الذي يؤخذ من (ق.د.ك) للتغلب على مقاومة الخلية – المراد قياس قوتها الدافعة الكهربائية – لمرور التيار الكهربائي خلالها. ولهذا السبب فإن قياسات (ق. د. ك) لا يمكن أن تتم بواسطة المقاييس الفولتية (voltmeters) ما لم تكن ذات معاوقة عالية (high impedance) تحد من مرور التيار الكهربائي داخلها.

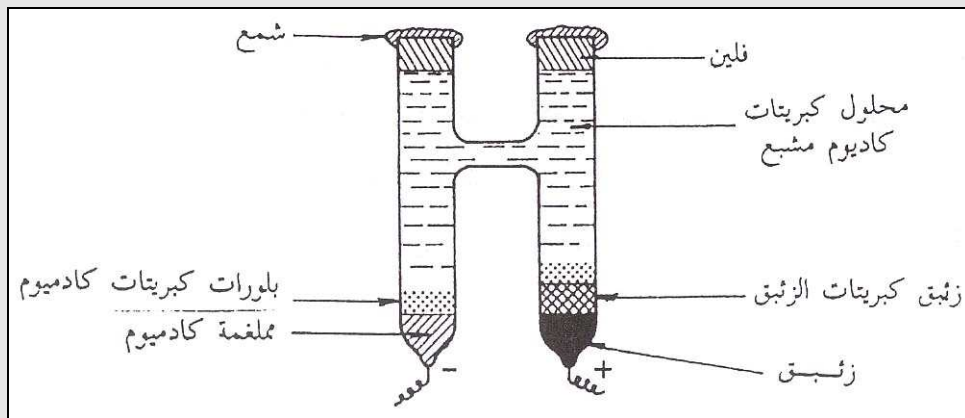
الفصل الثاني : الخلايا الجلفانية

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزازي

وعوضاً عن مقياس الفولتية يستعمل مقياس الجهد (potentiometer) الذي لا يحتاج للاتزان (balance) إلا قديراً ضئيلاً جداً من التيار الكهربائي.

يصمم مقياس الجهد (البوتنشيو متر) المستعمل لقياس (ق. د. ك) خلية جلفانية اعتماداً على مبدأ التعويض لبوجندروف (poggendorf compensation principle). ولذلك تستعمل خلية قياسية أو مرجعية (بمعنى أن قوتها الدافعة الكهربائية معلومة) لمعاكسة القوة الكهربائية الدافعة المجهولة للخلية التي يراد قياس (ق. د. ك) لها. وقبل شرح طريقة القياس فإنه من المفيد إعطاء فكرة عن الخلية القياسية التي تستعمل عادة لهذا الغرض وهي المعروفة بخلية وستون (Weston cell).

يوضح الشكل (٢-٢٨) مخططاً لخلية وستون



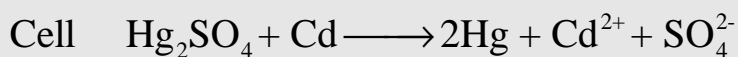
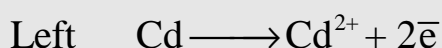
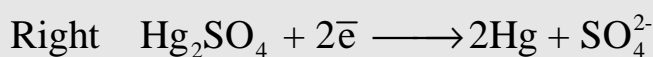
شكل (٢-٢٨) : خلية وستون المشبعة

الفصل الثاني : الخلايا الجلفانية

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزازي

وهي عبارة عن إناء زجاجي بشكل الحرف (H)، ويمثل ذراعه قطبي الخلية الأيمن والأيسر. القطب الأيمن الموجب يتكون من زئبق مغطى بعجينة من مخلوط الزئبق مع كبريتات الزئبق الأحادي وتنتثر فوقه بلورات من كبريتات الكاديوم ($\text{CdSO}_4 \cdot 8/3\text{H}_2\text{O}$). أما القطب الأيسر السالب فيتكون من ملغمة الكاديوم بنسبة وزنية من الكاديوم تتراوح بين 12% إلى 14% منثوراً فوقها – كما في القطب الأيمن – طبقة من بلورات كبريتات الكاديوم.

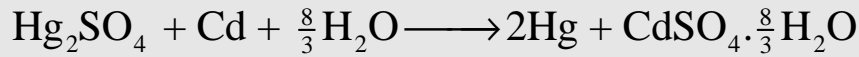
أما المحلول الإليكتروليتي الذي يملأ الذراعين معاً فهو محلول مائي مشبع بملح كبريتات الكاديوم. وتقفل النهايتان من الأعلى بفلين ثم يحكم القفل بالتشميع. أما نهايتا الذراعين الزجاجيين السفليين فإنه مغروس بهما سلكان من معدن البلاتين لغرض التوصيل. وتكون تفاعلات الأقطاب وتفاعل الخلية كما يلي :



الفصل الثاني : الخلايا الجلفانية

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزازي

وبما أن المحلول مشبع بكبريتات الكادميوم فإن أيونات الكادميوم الثنائي والكبريتات الناتجة في تفاعل الخلية تكتسب جزيئات ماء من المحلول وتتبلور ليكون تفاعل الخلية لهذا السبب كما يلي :



ولذلك فإن خلية وستون غير المشبعة سيكون تفاعلها هو التفاعل الأول حيث لن تتبلور كبريتات الكادميوم.

تتميز خلية وستون المشبعة :

- بأنها عكسية
- جهدها يستعاد عند نفس القيمة دائماً (reproducible)
- لا يتغير جهدها بمرور الزمن
- إضافة إلى أن جهدها معروف بدقة.

وتمثل هذه المميزات صفات الخلية القياسية.

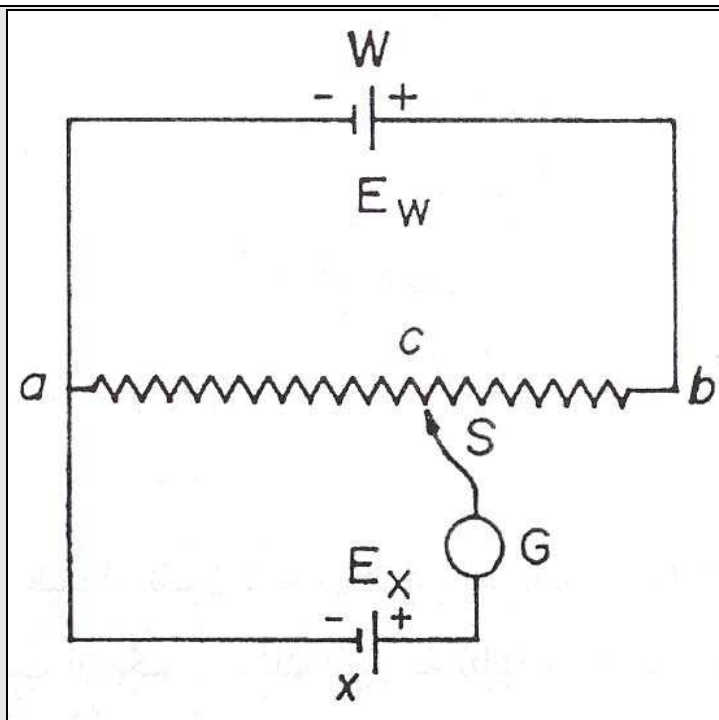
وقد أمكن استنباط علاقة رياضية يمكن بها تحديد جهد خلية وستون عند درجة الحرارة القياسية :

$$E = 1.01830 - 4.06 \times 10^{-5} (t - 20) - 9.5 \times 10^{-7} (t - 20)^2$$

ولذلك فالجهد عند (25 °C) يساوي (1.01807 V).

الفصل الثاني : الخلايا الجلفانية

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزازي



شكل (٢٩-٢) : مخطط بوجندروف لقياس جهد الخلية

طريقة قياس جهد الخلية المجهولة باستخدام خلية وستون

توضع خلية وستون القياسية في دائرة كهربائية مع الخلية المجهولة - التي يراد قياس قوتها الدافعة الكهربائية - كما في الشكل (٢٩-٢) حيث يعاكس اتجاه مرور تيار أحدهما اتجاه مرور تيار الأخرى. وكما في الشكل السابق (٢٩-٢) فإن تيار خلية وستون (W) سيمر في الدائرة الكهربائية الخاصة به ومن ضمنها المسار (ab) الذي يمثل مقاومة متجانسة المقدار في كل نقاط (ab). وهذا يعني أن (ق. د. ك) لخلية وستون أي (E_w) يتناسب مع طول (ab). أما الخلية المجهولة (X) فإن تيارها لن يمر في كل (ab)

الفصل الثاني : الخلايا الجلفانية

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزازي

بل في جزء منه هو من النقطة (a) إلى النقطة (c)، وهي نقطة تماس الموصل المتحرك (S) مع المقاومة (ab). وهذا يعني أن (ق. د. ك) للخلية المجهولة أي (E_x) يتناسب مع طول (ac). وهكذا فإنه لإيجاد قيمة (E_x) يحرك الموصل (S) على طول (ab) حتى النقطة التي لا يعطى عندها مؤشر الجلفانومتر أي قراءة مما يشير إلى أنها نقطة الاتزان (balance) ولذلك فإنه لما كانت :

$$E_w \propto ab$$

$$E_x \propto ac$$

فإن :

$$\frac{E_w}{E_x} = \frac{ab}{ac}$$

$$E_x = E_w \left(\frac{ac}{ab} \right)$$

وحيث أن (E_w) معلومة وطول كل من (ab) و (ac) يمكن قياسه فإن قيمة (E_x) يمكن إيجادها من المعادلة السابقة. من الضروري طبعاً :

- أن تكون قيمة (E_w) أكبر من قيمة (E_x).
- كما أن الحصول على أدق قياس ممكن يتطلب أن يكون سلك المقاومة (ab) متجانساً، وأن يكون الجلفانومتر المستعمل حساساً حتى يمكن تحديد النقطة (c) بسرعة دون الحاجة إلى سريان أو استهلاك كثير من التيار الكهربائي.