

الباب الثالث

الكيمياء الكهربائية

Electrochemistry

الصف الثالث الثانوي

إعداد

الأستاذ / جمعه عبد المهيمن

01200137913

الباب الثالث

الكيمياء الكهربائية

الكيمياء الكهربائية

هي أحد فروع علم الكيمياء ، تهتم بدراسة تحويل الطاقة الكيميائية إلى طاقة كهربائية و الطاقة الكهربائية إلى طاقة كيميائية من خلال تفاعلات الأكسدة و الاختزال

تفاعلات الأكسدة و الاختزال

هي التفاعلات التي تنتقل فيها الإلكترونات من إحدى المواد المتفاعلة إلى مادة أخرى متفاعلة معها وهي نوعان

تلقائية	ينتج عنها تحويل الطاقة الكيميائية إلى طاقة كهربائية مثل الخلية الجلفانية
غير تلقائية	ينتج عنها تحويل الطاقة الكهربائية إلى طاقة كيميائية مثل الخلية الإلكتروليتية

أولاً تفاعلات الأكسدة و الاختزال التلقائية
تجربة

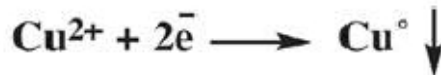
التجربة	المشاهدة	الاستنتاج
وضع صفيحة خارصين في محلول كبريتات النحاس المائية الزرقاء $Zn + CuSO_4 \rightarrow ZnSO_4 + Cu$	١. يترسب النحاس على صفيحة الخارصين ٢. يبدأ الخارصين في الذوبان ٣. تخف زرقاة المحلول	حدث تفاعل أكسدة و اختزال تلقائي هو $Zn^{\circ} + Cu^{2+} \rightarrow Zn^{2+} + Cu^{\circ}$ أكسدة اختزال

يتكون تفاعل الأكسدة و الاختزال من نصفين هما

نصف تفاعل الأكسدة (أكسدة الخارصين بفقد إلكترونين و تحوله إلى أيونات موجبة)



نصف تفاعل الاختزال (اختزال أيونات النحاس من المحلول باكتساب إلكترونين و تحولها إلى نحاس)

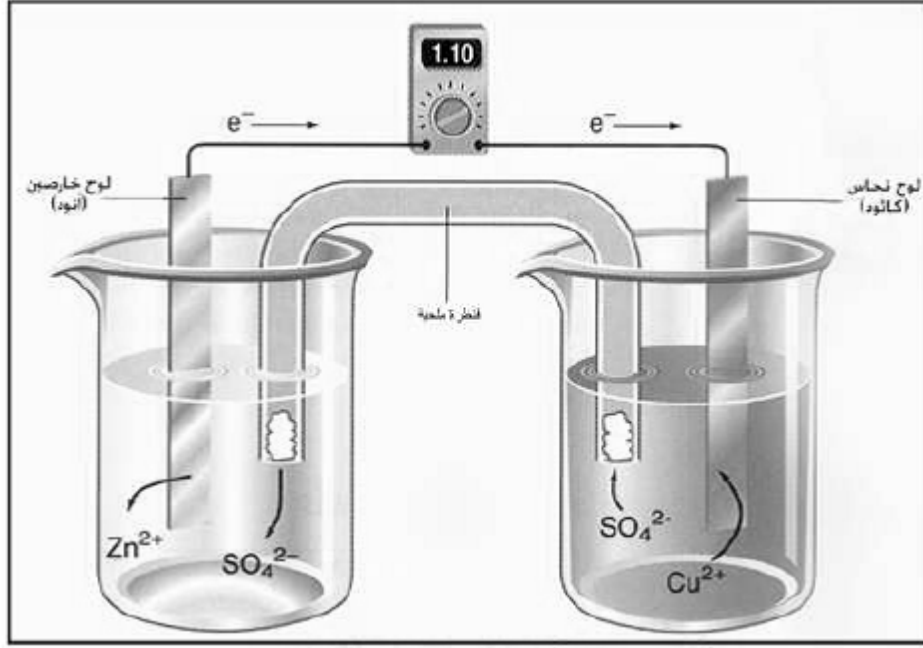


بدلاً من إجراء التفاعل في إناء واحد رتب العلماء نظاماً يُعرف بالخلية الجلفانية للاستفادة من الطاقة الكهربائية الناتجة

الخلية الجلفانية

هي خلية كهربائية تستخدم في الحصول على طاقة كهربائية من خلال تفاعل أكسدة و اختزال تلقائي

من الأمثلة عليها خلية دانيال الموضحة في الشكل التالي :



تتكون الخلية الجلفانية من

- نصف أكسدة (فلز مغموس في محلول أحد أملاحه) يُطلق على الفلز أنود (مصعد)
- نصف اختزال (فلز مغموس في محلول أحد أملاحه) يُطلق على الفلز كاثود (مهبط)
- قنطرة ملحية (أنبوبة زجاجية على شكل حرف U تُمَلأ بمحلول إلكتروليتي لا تتفاعل أيوناته مع أيونات نصفى الخلية ولا مع مادتي القطبين)
- فولتميتر (تدل حركة مؤشره على سير التفاعل وتحدد اتجاه حركة الإلكترونات)
- سلك توصيل (لتوصيل قطبي الخلية وتنتقل خلاله الإلكترونات بين القطبين)

لاحظ ما يلي في جميع الخلايا الجلفانية

الأنود

- هو القطب السالب في الخلية (لأنه مصدر للإلكترونات) ويحدث له أكسدة
- أنشط كيميائياً من الكاثود
- يتآكل بمرور الوقت (كتلته تقل)
- تركيز أيوناته يزداد في المحلول بمرور الوقت

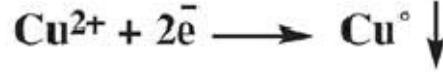
الكاثود

- هو القطب الموجب في الخلية (لأنه يستقبل الإلكترونات) ويحدث له اختزال
- أقل نشاطاً من الأنود
- تزداد كتلته بمرور الوقت
- تركيز أيوناته يقل في المحلول بمرور الوقت

في خلية دانيال الأنود هو الزنك والكاثود هو النحاس

عند الأنود (تحدث الأكسدة)

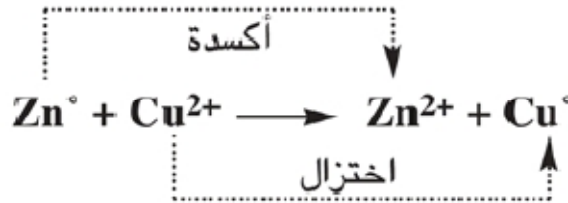
تتجه الإلكترونات إلى الكاثود عبر السلك ، وتتجه الأيونات إلى المحلول

عند الكاثود (يحدث الاختزال)

الأيونات قادمة من المحلول ، و الإلكترونات قادمة من الأنود عبر السلك ، و ذرات النحاس تترسب على لوح النحاس

التفاعل الكلي للخلية

هو مجموع نصفي تفاعل الأكسدة و الاختزال

**متى يتوقف مرور التيار ؟**

يتوقف تفاعل الأكسدة و الاختزال و مرور التيار بين نصفي الخلية عندما

تنضب أيونات النحاس بسبب
ترسبها على النحاس (الكاثود)

أو

يذوب كل الخارصين (الأنود)
في نصف خلية الخارصين

الرمز الاصطلاحي للخلية

يبدأ من اليسار لليمين كما يلي :

- فلز المصعد ثم خط رأسي | مفرد ثم أيونات المصعد
- خط رأسي مزدوج || يمثل القنطرة الملحية أو الحد الفاصل بين المحلولين
- أيونات فلز المهبط ثم خط رأسي مفرد | ثم فلز المهبط

و بالتالي يكون رمز الخلية السابقة هو $\text{Zn} | \text{Zn}^{2+} || \text{Cu}^{2+} | \text{Cu}$

دور القنطرة الملحية

- تقوم بالتوصيل بين محلولي نصفي الخلية
- تعادل الأيونات الموجبة و السالبة الزائدة الناتجة عن التفاعلات في نصفي الخلية

غياب القنطرة الملحية

- يؤدي إلى توقف تفاعل الأكسدة و الاختزال
- توقف مرور التيار الكهربائي في السلك الخارجي

جهد الخلية الجلفانية

اتفق العلماء على قياس جهود العناصر مقارنة بقطب الهيدروجين القياسي

قطب الهيدروجين القياسي (S.H.E.)

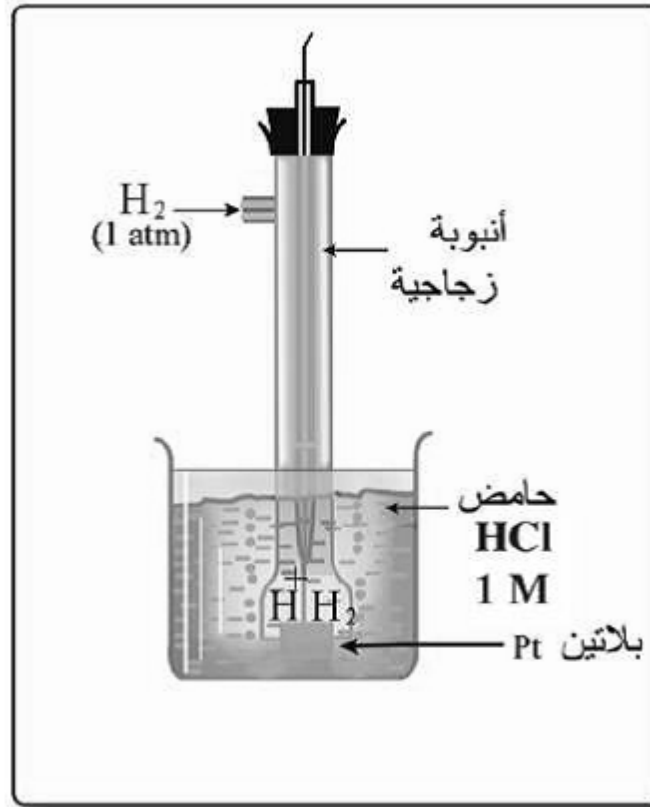
يتكون من صفيحة اسم² من البلاتين مغطاة بطبقة إسفنجية من البلاتين الأسود يُمرر عليها تيار من الهيدروجين تحت ضغط ثابت مقداره 1 ضغط جوي ، و مغمورة في محلول 1 مولار من أي حمض قوي مثل حمض الهيدروكلوريك HCl

جهد قطب الهيدروجين القياسي = صفر

يتغير جهد قطب الهيدروجين إذا :

تغير الضغط الجزئي للغاز أو تغير تركيز الحمض أو تغير الضغط و التركيز

الرمز الاصطلاحي لنصف خلية الهيدروجين هو $Pt + H_2 (1atm.) / 2H^+$



قطب الهيدروجين قد يكون :

عندما يكون القطب الآخر في الخلية أقل نشاطاً من الهيدروجين	أنود (يتأكسد) $H_2 / 2H^+$
عندما يكون القطب الآخر في الخلية أنشط من الهيدروجين	كاثود (يُختزل) $2H^+ / H_2$

قياس الجهد القياسي لعنصر E°

- تُشكل خلية أحد قطبيها العنصر المطلوب و القطب الآخر هو قطب الهيدروجين القياسي
- قراءة الفولتميتر هي الجهد القياسي للعنصر المطلوب

ملحوظة : القطب القياسي تركيز محلوله 1 مولار ، وإذا كان غازاً يكون ضغطه 1 ضغط جوي

سلسلة الجهود الكهربائية للعناصر

هي ترتيب العناصر تصاعدياً حسب جهود اختزالها (تنازلياً حسب جهود أكسدتها) مع الهيدروجين

لاحظ أن جهد أكسدة عنصر = جهد اختزاله بإشارة مخالفة

سلسلة الجهود الكهروكيميائية للعناصر

نصف الخلية (نصف التفاعل)	جهد التأكسد القياسي (فولت)	جهد الاختزال القياسي (فولت)
Li $\xrightarrow{\text{أكسدة}} \text{Li}^+ + \text{e}^-$	3,045	3,045-
K $\xrightarrow{\text{اختزال}} \text{K}^+ + \text{e}^-$	2,924	2,924-
Na $\xrightarrow{\text{اختزال}} \text{Na}^+ + \text{e}^-$	2,711	2,711-
Mg $\xrightarrow{\text{اختزال}} \text{Mg}^{2+} + 2\text{e}^-$	2,375	2,375-
Al $\xrightarrow{\text{اختزال}} \text{Al}^{3+} + 3\text{e}^-$	1,670	1,670-
Mn $\xrightarrow{\text{اختزال}} \text{Mn}^{2+} + 2\text{e}^-$	1,029	1,029-
Zn $\xrightarrow{\text{اختزال}} \text{Zn}^{2+} + 2\text{e}^-$	0,762	0,762-
Cr $\xrightarrow{\text{اختزال}} \text{Cr}^{3+} + 3\text{e}^-$	0,740	0,740-
Cr $\xrightarrow{\text{اختزال}} \text{Cr}^{2+} + 2\text{e}^-$	0,557	0,557-
Cr ²⁺ $\xrightarrow{\text{اختزال}} \text{Cr}^{3+} + \text{e}^-$	0,410	0,410-
Fe $\xrightarrow{\text{اختزال}} \text{Fe}^{2+} + 2\text{e}^-$	0,409	0,409-
Cd $\xrightarrow{\text{اختزال}} \text{Cd}^{2+} + 2\text{e}^-$	0,402	0,402-
Co $\xrightarrow{\text{اختزال}} \text{Co}^{2+} + 2\text{e}^-$	0,280	0,280-
Ni $\xrightarrow{\text{اختزال}} \text{Ni}^{2+} + 2\text{e}^-$	0,230	0,230-
Pb $\xrightarrow{\text{اختزال}} \text{Pb}^{2+} + 2\text{e}^-$	0,126	0,126-
H ₂ $\xrightarrow{\text{اختزال}} 2\text{H}^+ + 2\text{e}^-$	صفر	صفر
Sn ²⁺ $\xrightarrow{\text{اختزال}} \text{Sn}^{4+} + 2\text{e}^-$	0,150-	0,150+
Cu $\xrightarrow{\text{اختزال}} \text{Cu}^{2+} + 2\text{e}^-$	0,340-	0,340+
4OH ⁻ $\xrightarrow{\text{اختزال}} 2\text{H}_2\text{O} + \text{O}_2 + 4\text{e}^-$	0,401-	0,401+
Ag $\xrightarrow{\text{اختزال}} \text{Ag}^+ + \text{e}^-$	0,800-	0,800+
pt $\xrightarrow{\text{اختزال}} \text{Pt}^{2+} + 2\text{e}^-$	1,200-	1,200+
Au $\xrightarrow{\text{اختزال}} \text{Au}^{3+} + 3\text{e}^-$	1,420-	1,420+
2F ⁻ $\xrightarrow{\text{اختزال}} \text{F}_2 + 2\text{e}^-$	2,87-	2,87+

ملاحظات

١- العناصر التي تقع عند قمة السلسلة عوامل اختزال قوية (جهود اختزالها أكثر سالبية (صغيرة))

أي أن كلما كان جهد اختزال العنصر أكثر سالبية كان عاملاً مختزلاً أقوى

مثال

جهد اختزال الليثيوم = - 3,045 ، جهد اختزال المنجنيز = - 1,029 (جهد الليثيوم أكثر سالبية)

∴ الليثيوم عامل مختزل أقوى من المنجنيز

- ٢- العناصر التي تقع عند أسفل السلسلة عوامل أكسدة قوية (جهود اختزالها كبيرة)
- ٣- كل عنصر يحل محل العناصر التي تليه في محاليل أملاحها
مثلاً الخارصين يسبق الفضة في السلسلة ∴ الخارصين يطرد الفضة من مركباتها ويحل محلها
- $$\text{Zn} + 2\text{AgNO}_3 \longrightarrow \text{Zn(NO}_3)_2 + 2\text{Ag}$$
- الخارصين عامل مختزل (يتأكسد) ، أيونات الفضة عامل مؤكسد (يُختزل)
- ٤- العناصر التي تسبق الهيدروجين تحل محله في المحاليل الحمضية و يتصاعد الهيدروجين
- $$\text{Mg} + 2\text{HCl} \longrightarrow \text{MgCl}_2 + \text{H}_2\uparrow$$
- الماغنيسيوم عامل مختزل (يتأكسد) ، أيونات الهيدروجين عامل مؤكسد (يُختزل)
- ٥- العناصر التي تلي الهيدروجين (جهود اختزالها موجبة) لا تحل محله في المحاليل الحمضية

ملاحظات

- العامل المؤكسد هو مادة تؤكسد غيرها و يحدث لها اختزال و تكتسب إلكترونات
- العامل المختزل هو مادة تختزل غيرها و يحدث لها أكسدة و تفقد إلكترونات
- الأكسدة هي عملية فقد إلكترونات
- الاختزال هو عملية اكتساب إلكترونات

حساب جهد الخلية

- جهد الخلية (ق . د . ك .) = جهد اختزال الكاثود - جهد اختزال الأنود
بتطبيق القاعدة (جهد اختزال العنصر = جهد أكسدته بإشارة مخالفة) يمكن استنتاج أن :
- جهد الخلية (ق . د . ك .) = جهد اختزال الكاثود + جهد أكسدة الأنود
= جهد أكسدة الأنود - جهد أكسدة الكاثود

لاحظ أن

- إذا كان جهد الخلية موجباً ← التفاعل تلقائي
- إذا كان جهد الخلية سالباً ← التفاعل غير تلقائي

أمثلة

- ١- خلية جلفانية تتكون من قطب $\text{Sn}|\text{Sn}^{2+}$ و قطب $\text{Ag}|\text{Ag}^+$ ، إذا علمت أن جهد الاختزال القياسي للقصدير = - ٠,١٤ فولت و للفضة = + ٠,٨ فولت
- (أ) احسب ق.د.ك (ب) اكتب الرمز الاصطلاحي للخلية
- الحل** من رمز الأقطاب الفضة كاثود (تُختزل) و القصدير أنود (يتأكسد)
- (أ) ق . د . ك . = جهد اختزال الكاثود - جهد اختزال الأنود
= + ٠,٨ - (- ٠,١٤) = + ٠,٩٤ فولت

ب) رمز الخلية هو $\text{Sn}|\text{Sn}^{2+} \parallel \text{Ag}|\text{Ag} +$

٢- احسب الجهد القياسي للخلية الممثلة بالرمز $\text{Zn}|\text{Zn}^{2+} \parallel \text{Cu}^{2+}|\text{Cu}$ علماً بأن جهد اختزال

الخاصين = - ٠,٧٦ فولت ، جهد اختزال النحاس = + ٠,٣٤ فولت . هل التفاعل تلقائي أم لا ؟

الحل من رمز الخلية يتضح أن النحاس كاثود و الزنك أنود

ق. د. ك. = . جهد اختزال النحاس - جهد اختزال الزنك

$$= + ٠,٣٤ - (- ٠,٧٦) = + ١,١ \text{ فولت}$$

∴ الجهد موجب ∴ التفاعل تلقائي

٣- رتب الأصناف التالية تصاعدياً حسب قوتها كعوامل اختزال

الصنف	$\text{Zn} \text{Zn}^{2+}$	$2\text{Cl} \text{Cl}_2$	$\text{Mg} \text{Mg}^{2+}$	$\text{K}^+ \text{K}$	$\text{Pt}^{2+} \text{Pt}$
الجهد	+ ٠,٧٦	- ١,٣٦	٢,٣٧٥	- ٢,٩٢٤	١,٢

الحل

أقوى العوامل المختزلة هو أعلاها سالبية في جهد الاختزال ، لذلك يجب أولاً تحويل جهود الأكسدة

إلى جهود اختزال بتغيير الإشارة في (Zn , Mg , Cl) وبعده نرتب الأرقام تصاعدياً فتصبح

$$\text{K} > \text{Mg} > \text{Zn} > \text{Pt} > \text{Cl}$$

الخلايا الجلفانية وإنتاج الطاقة

تنقسم الخلايا الجلفانية تبعاً لطبيعة عملها لإنتاج الطاقة إلى

١- خلايا أولية -٢ خلايا ثانوية

أولاً الخلايا الأولية

- تنتج الكهرباء من خلال تفاعل أكسدة واختزال تلقائي غير انعكاسي
- تحتزن الطاقة الكيميائية بداخلها وتحويلها إلى طاقة كهربائية عند احتياجها
- تتوقف عن العمل عندما تستهلك مادة المصعد أو تنضب أيونات نصف خلية المهبط
- لا يمكن (اقتصادياً) إعادة شحنها (لا يمكن إعادة مكوناتها الأصلية)
- توجد في صورة جافة من أجل :

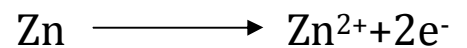
سهولة استخدامها ، تحقق جهداً ثابتاً لمدة أطول أثناء تشغيلها ، إمكانية تصنيعها في حجم أصغر من أمثلتها

(أ) الخلية الجافة

تتكون من

الأنود (المصعد)	علبة من الخارصين تحتوي على الكاثود بداخلها
الكاثود (المهبط)	عجينة رطبة من ثاني أكسيد المنجنيز MnO_2 (مادة مؤكسدة)
موصل	عمود من الكربون (تحيط به العجينة الرطبة) يسمى كاثود غير فعال
إلكتروليت	كلوريد أمونيوم NH_4Cl أو كلوريد خارصين $ZnCl_2$ أو خليط منهما
جهدتها (ق د ك)	١.٥ فولت
تفاعلها الكلي	$Zn^0 + 2MnO_2 + 2NH_4^+ \longrightarrow Zn^{2+} + 2MnO(OH) + 2NH_3 \uparrow$ <p style="text-align: center;">(أنود) أكسدة اختزال (كاثود)</p>

نصف تفاعل الأكسدة (عند الأنود)

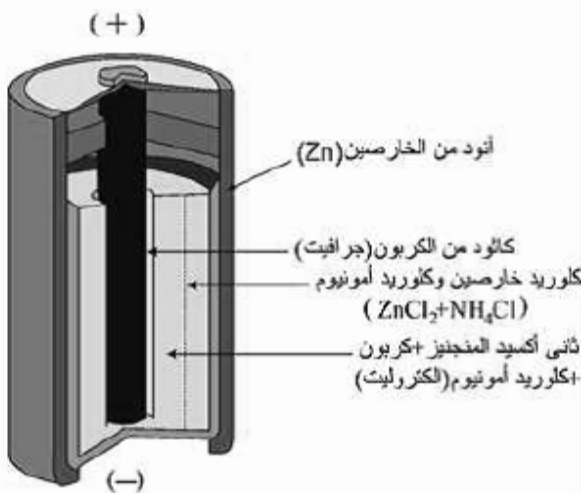
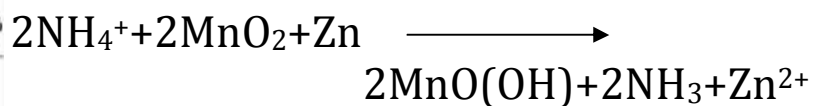


نصف تفاعل الاختزال (عند الكاثود)



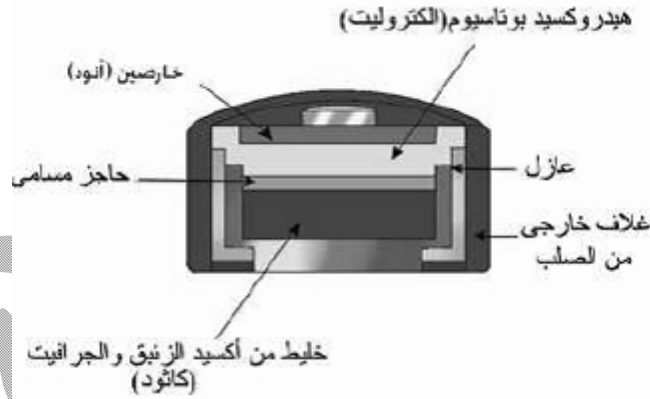
بجمع النصفين وحذف المتشابه ($2e^-$) من كل طرف

ينتج التفاعل الكلي



ب (خلية الزئبق

شكلها	أسطوانى أو قرص
حجمها	صغير
استخداماتها	سماعات الأذن - الساعات - آلات التصوير
الأنود	خارصين
الكاثود	أكسيد زئبق HgO و جرافيت
الإلكتروليت	هيدروكسيد بوتاسيوم KOH
جهدتها	١,٣٥ فولت
تفاعلها	$\text{Zn}^{\circ} + \text{HgO} \xrightarrow{\text{أكسدة}} \text{ZnO} + \text{Hg}^{\circ}$ <p style="text-align: center;">اختزال</p>
عيوبها	تحتوي على الزئبق السام لذلك يجب التخلص منها بطريقة آمنة بعد استخدامها



ثانياً الخلايا الثانوية

- تنتج الكهرباء من خلال تفاعل أكسدة و اختزال تلقائي انعكاسي
- تختزن الطاقة الكهربائية على هيئة طاقة كيميائية تُحول لطاقة كهربائية عند اللزوم
- يمكن إعادة شحنها بإمرار الكهرباء من مصدر خارجي بين قطبيها في عكس اتجاه تفريغها

عند شحن البطارية	تتحول الطاقة الكهربائية إلى طاقة كيميائية
عند تفريغ البطارية	تتحول الطاقة الكيميائية إلى طاقة كهربائية

من أمثلتها

أ) بطارية نيكل - كادميوم القلوية

الأنود	الكادميوم
الكاثود	النيكل
الجهد (ق د ك)	١,٣ فولت

هيدروكسيد بوتاسيوم KOH	الإلكتروليت
$2\text{NiO(OH)} + \text{Cd} + 2\text{H}_2\text{O} \xrightleftharpoons[\text{شحن}]{\text{تفريغ}} 2\text{Ni(OH)}_2 + \text{Cd(OH)}_2$	التفاعل الكلي
عمرها طويل (تُشحن لسنوات) - مصمتة - خفيفة - لا يتصاعد منها غازات	مميزاتها

ب) بطارية الرصاص الحامضية (المركم الرصاصي)

شبكة رصاص Pb مملوءة برصاص إسفنجي	الأنود
شبكة رصاص مملوءة بعجينة من ثاني أكسيد الرصاص PbO ₂	الكاثود
حمض الكبريتيك المخفف H ₂ SO ₄ (2H ⁺ +SO ₄ ²⁻)	الإلكتروليت
$\text{Pb} + \text{SO}_4^{2-} \longrightarrow \text{PbSO}_4 + 2\text{e}^-$ ، جهد التأكسد = ٠,٣٦	تفاعل الأنود (الأكسدة)
$\text{PbO}_2 + 4\text{H}^+ + \text{SO}_4^{2-} + 2\text{e}^- \longrightarrow \text{PbSO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$ ، جهد الاختزال = ١,٦٩	تفاعل الكاثود (الاختزال)
$\text{Pb} + \text{PbO}_2 + 4\text{H}^+ + 2\text{SO}_4^{2-} \xrightarrow{\text{تفريغ}} 2\text{PbSO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$	التفاعل الكلي
في السيارات والشاحنات والموتوسيكلات	استخداماتها

- توضع مكونات الخلية في إناء لا يتأثر بالأحماض مصنوع من المطاط الصلب أو البلاستيك (بولي ستيرين) حتى لا يتفاعل مع حمض الكبريتيك الموجود فيها
- تعمل كخلية جلفانية أثناء التفريغ و خلية إلكترولية أثناء الشحن
- ألواح الرصاص بداخلها تُعزل بصفائح عازلة
- جهد الخلية = جهد اختزال الكاثود + جهد أكسدة الأنود
= ١,٦٩ + ٠,٣٦ = ٢,٠٥ فولت (تقريباً ٢ فولت)
- تُصنع البطارية غالباً من ٦ خلايا متصلة على التوالي و بالتالي فإن :
ق . د . ك . = ٦ × ٢ = ١٢ فولت
- قد تُصنع البطارية من أكثر من ٦ خلايا أو أقل من ٦ خلايا على حسب نوع الاستخدام
- هذه البطارية سائلة لأنها تحتوي على حمض محلول الكبريتيك

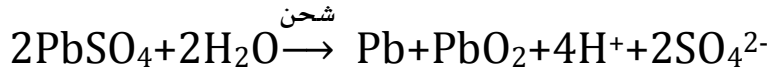
إعادة شحنها

بسبب طول استخدام البطارية ينتج أن :

- يقل تركيز حمض الكبريتيك بسبب إنتاج الماء من تفاعل التفريغ
- يتحول الرصاص Pb و ثاني أكسيد الرصاص PbO₂ في الأنود و الكاثود إلى 2PbSO₄ و يؤدي ذلك إلى نقص كمية التيار الناتج ، مما يتطلب إعادة شحن البطارية

كيف يتم الشحن ؟

بتوصيل قطبي البطارية بمصدر تيار كهربى مستمر جهده أكبر من الجهد الناتج من البطارية

تفاعل الشحن

- لم يحدث تفاعل الأكسدة والاختزال تلقائياً عند الشحن ، لذلك تُعتبر خلية إلكتروليزية
- يقوم الدينامو في السيارة بشحن البطارية باستمرار
- يمكن الكشف عن حالة البطارية بقياس كثافة حمض الكبريتيك بداخلها باستخدام الهيدرومتر . الكثافة الطبيعية له من ١,٢٨ إلى ١,٣ جم / سم^٣ وبالتخفيف تقل الكثافة حتى إذا وصلت إلى ١,٢ جم / سم^٣ دل ذلك على ضرورة إعادة الشحن

الخلايا الإلكتروليتية (التحليلية)

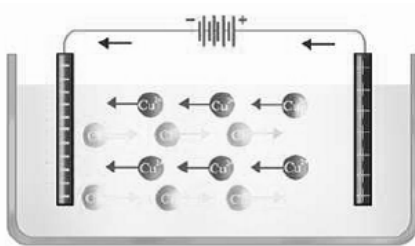
هي خلايا كهربية تُستخدم فيها الطاقة من مصدر خارجي لإحداث تفاعل أكسدة و اختزال غير تلقائي (تحول الطاقة الكهربائية إلى طاقة كيميائية)
تتكون من إناء يوضع به كل من :

إلكتروليت	من مادة تامة التآين مثل محلول حمض أو قاعدة أو ملح أو مصهور ملح
بطارية	جهدها أكبر من الجهد الانعكاسي للخلية
أنود (+)	صفيحة معدنية مغمورة في الإلكتروليت توصل بالقطب الموجب للبطارية و يحدث عنده تفاعل الأكسدة - يتأكسد و يتآكل و يذوب في المحلول
كاثود (-)	صفيحة معدنية مغمورة في الإلكتروليت توصل بالقطب السالب للبطارية و يحدث عنده تفاعل الاختزال - تزداد كتلته بسبب اختزال الأيونات الموجبة و تراكمها عليه

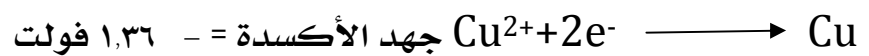
قد يكون الأنود و الكاثود من نفس المادة أو من مادتين مختلفتين

عند التحليل الكهربى لمحلول كلوريد النحاس II

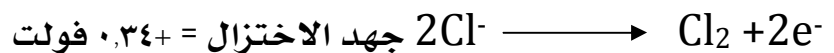
يكون الإلكتروليت هو CuCl_2



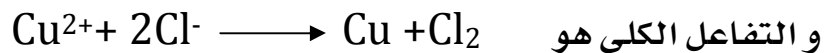
تتجه أيونات النحاس الموجبة نحو الكاثود (السالب) و تُختزل



تتجه أيونات الكلوريد السالبة نحو المصعد (الموجب) و تتأكسد



جهد الخلية = - ٠,٣٤ + ١,٣٦ = - ١,٠٢ فولت (الجهد سالب ، التفاعل غير تلقائي)



التحليل الكهربائي

هو فصل مكونات المحلول الإلكتروليتي باستخدام الكهرباء

قانونا فاراداي في التحليل الكهربائي

دراسة العلاقة بين كمية الكهرباء المارة في المحلول و كمية المادة المتحررة عند القطبين

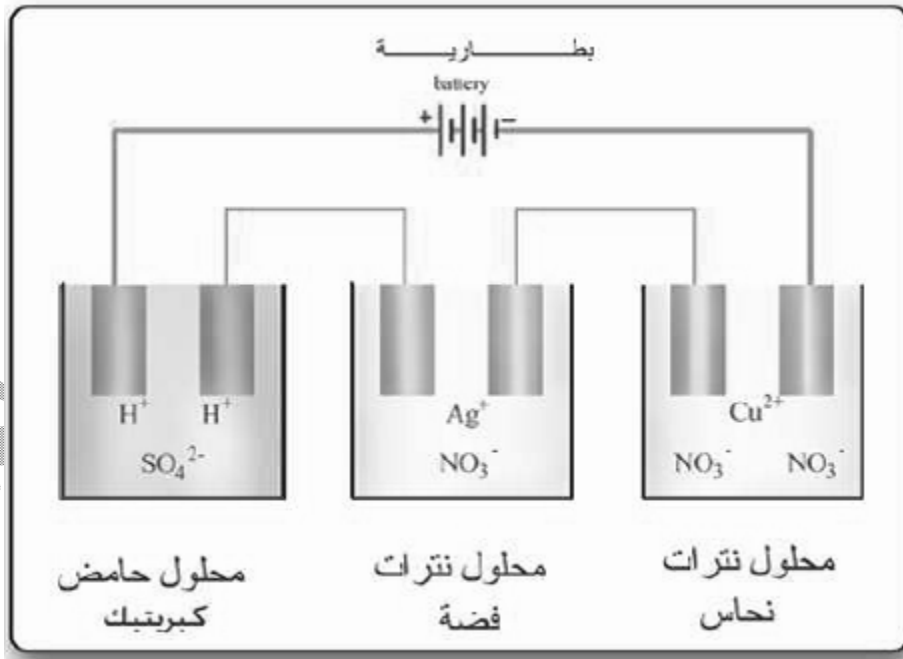
القانون الأول	تتناسب كمية المادة المتكونة أو المستهلكة عند أي قطب (سواء كانت غاز أو صلب) طردياً مع كمية الكهرباء المارة في المحلول
القانون الثاني	كتلة المواد المختلفة المتكونة أو المستهلكة بمرور نفس كمية الكهرباء تتناسب طردياً مع كتلتها المكافئة

كمية الكهرباء (كولوم) = شدة التيار (أمبير) × الزمن (ثانية)

الكتلة المكافئة = الكتلة الذرية ÷ التكافؤ

لاختبار صحة القانون الثاني

نمرر نفس الكمية من الكهرباء في مجموعة محاليل مختلفة فنجد أن كتل المواد المتكونة عند الكاثود في كل منها تتناسب مع كتلتها المكافئة



في الشكل السابق تم إمرار نفس كمية الكهرباء في محاليل حمض الكبريتيك و نترات الفضة و نترات النحاس و كانت نسب كتل الهيدروجين : الفضة : النحاس = 1 : 107,9 : 31,8 (نسب كتلتها المكافئة)

لاختبار صحة القانون الأول

نكون خليتين متماثلتين ونمرر في إحدهما كمية كهرباء قدرها 10 كولوم (1 أمبير لمدة 10 ثواني) ثم نقيس الزيادة في كتلة الكاثود (ك 1)

ثم نمرر في الخلية الأخرى كمية كهرباء قدرها ٣٠ كولوم (١ أمبير لمدة ٣٠ ثانية) ثم نقيس الزيادة في كتلة الكاثود (ك ٢)

قارن ك ٢ مع ك ١ تجد أن (ك ٢ = ٣ ك ١) وهي نفس النسبة بين كميتي الكهرباء

الفاراداي F

عند إمرار ١ كولوم في محلول نترات الفضة يترسب ٠,٠٠١١١٨ جرام من الفضة . كم كولوم يلزم لترسيب الكتلة المكافئة من الفضة (Ag=107.9) ؟

الكتلة المكافئة للفضة = $107.9 \div 1 = 107.9$ جرام

كمية الكهرباء اللازمة لترسيب ١٠٧,٩ جرام = $\frac{1 \times 107.9}{0.001118} = 96500$ كولوم تقريباً = ١ فاراداي

تعريف الفاراداي

هو كمية الكهرباء اللازمة لترسيب أو تصاعد الكتلة المكافئة الجرامية لأي مادة عند أحد الأقطاب

القانون العام للتحليل الكهربائي

عند مرور واحد فاراداي (٩٦٥٠٠ كولوم) خلال إلكتروليت فإن ذلك يؤدي إلى ذوبان أو تصاعد أو

ترسيب كتلة مكافئة جرامية من المادة عند أحد الأقطاب

الكتلة المترسبة = $\frac{\text{شدة التيار بالأمبير} \times \text{الزمن بالثانية} \times \text{الكتلة المكافئة للمادة المترسبة}}{96500}$

الكتلة المترسبة = كمية الكهرباء بالفاراداي \times الكتلة المكافئة للمادة المترسبة

كمية الكهرباء اللازمة لترسيب جرام / ذرة (الكتلة المولية للعنصر) = التكافؤ \times ٩٦٥٠٠ كولوم

أمثلة

١- احسب كمية الكهرباء اللازمة لترسيب ١٠,٧٩ جرام من الفضة (Ag=107.9)

الحل

الكتلة المكافئة للفضة = $107.9 \div 1 = 107.9$ جرام

من القانون السابق

كمية الكهرباء = $\frac{\text{الكتلة المترسبة} \times 96500}{\text{الكتلة المكافئة للمادة المترسبة}} = \frac{96500 \times 10.79}{107.9} = 9650$ كولوم

٢- ما كتلة كل من الذهب و الكلور الناتجين من إمرار تيار شدته ٢ أمبير لمدة ساعة في محلول مائي

من AuCl_3 علماً بأن (Au=197 , Cl=35.5)

الحل

الكتلة المكافئة للذهب = $197 \div 3 = 65.67$ جرام

كتلة الذهب المترسبة = $\frac{65.67 \times 60 \times 60 \times 2}{96500} = 4.9$ جرام

الكتلة المكافئة للكلور = $35.5 \div 1 = 35.5$ جرام

$$\text{كتلة الكلور المترسبة} = \frac{35.5 \times 60 \times 60 \times 2}{96500} = 2.65 \text{ جرام}$$

٣- احسب الزمن اللازم لترسيب ٦٥ جرام من الألمونيوم عند إمرار تيار شدته ٥ أمبير في مصهور Al_2O_3 (Al=27)

الحل

الكتلة المكافئة للألمونيوم = $27 \div 3 = 9$ جرام

$$\text{الكتلة المترسبة} = \frac{\text{شدة التيار بالأمبير} \times \text{الزمن بالثانية} \times \text{الكتلة المكافئة للمادة المترسبة}}{96500}$$

$$\text{الزمن} = \frac{\text{الكتلة المترسبة} \times 96500}{\text{شدة التيار بالأمبير} \times \text{الكتلة المكافئة للمادة المترسبة}} = \frac{96500 \times 65}{9 \times 5} = 139388.9 \text{ ثانية} = 38.72 \text{ ساعة}$$

٤- احسب حجم غاز الأكسجين الناتج عند مرور ٦ فاراداي في إلكتروليت عند معدل الضغط ودرجة الحرارة $(0 = 16)$

الحل

الكتلة المكافئة للأكسجين = $16 \div 2 = 8$ جرام

كتلة الأكسجين = $8 \times 6 = 48$ جرام

عدد المولات = $48 \div 32 = 1.5$ مول

الحجم = $1.5 \times 22.4 = 33.6$ لتر

تطبيقات على التحليل الكهربائي

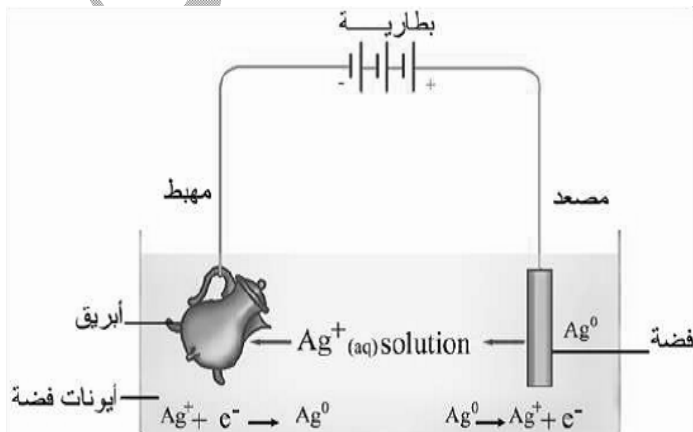
١- الطلاء بالكهرباء

تعريفه	هو تكوين طبق رقيقة من فلز معين على سطح فلز آخر
الهدف منه	تجميل المظهر (إعطاء مظهر جميل و لامع) - الحماية من التآكل
الاستخدامات	طلاء السيارات بالكروم - طلاء الصنابير والخلاطات بالكروم - طلاء المقابض

مثال

طلاء إبريق معدني بالفضة

تكون خلية إلكتروليتية كما يلي



الإلكتروليت	محلول يحتوي على أيونات الفضة مثل نترات الفضة
الأنود	عمود من الفضة
الكاثود	الإبريق المراد طلاؤه
عند الأنود	$\text{Ag} \rightarrow \text{Ag}^+ + 1\text{e}^-$
عند الكاثود	$\text{Ag}^+ + 1\text{e}^- \rightarrow \text{Ag}$

٣- تحضير الألمونيوم

الطريقة

- يُذاب البوكسيت Al_2O_3 في مصهور الكريولايت Na_3AlF_6 المحتوي على قليل من الفلورسبار CaF_2 (دور الفلورسبار هو خفض درجة انصهار المخلوط من $2045^\circ C$ إلى $950^\circ C$)
- حديثاً يستبدل الكريولايت بخليط من فلوريد الألمونيوم AlF_3 ، فلوريد الصوديوم NaF ، فلوريد الكالسيوم CaF_2 (علل)

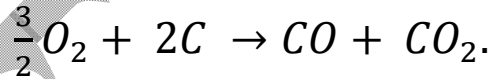
يمتاز هذا المخلوط بما يلي :

- ✓ يخفض درجة الانصهار بمقدار أكبر من الكريولايت
- ✓ كثافته اقل من الكريولايت فيسهل فصل الألمونيوم كراسب في القاع الخلية المستخدمة تتكون من

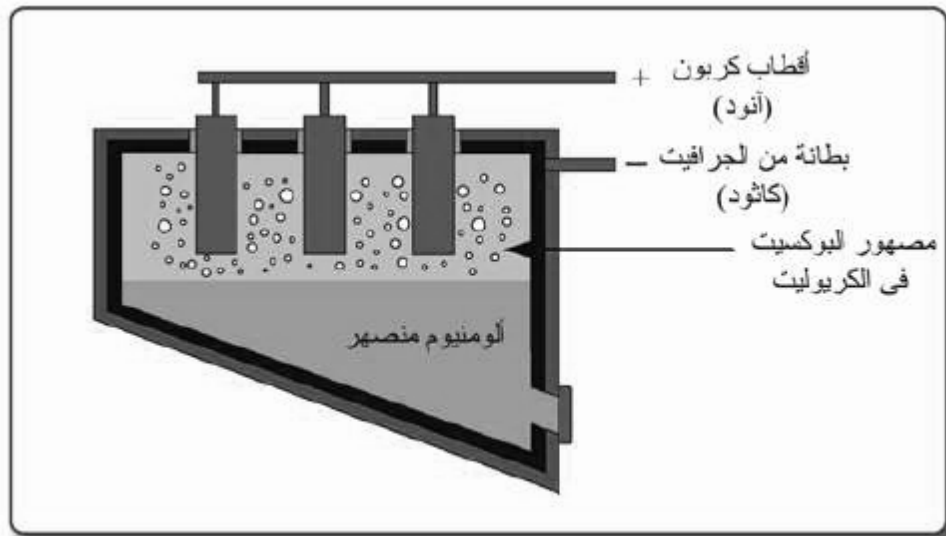
الآنود	اسطوانات جرافيت (كربون)
الكاثود	إناء حديد مبطن بالجرافيت
التفاعل عند الكاثود (اختزال)	$2Al^{3+} + 6e^- \rightarrow 2Al$
التفاعل عند الأنود (أكسدة)	$3O^{2-} \rightarrow \frac{3}{2}O_2 + 6e^-$
التفاعل الكلي	$2Al^{3+} + 3O^{2-} \rightarrow 2Al + \frac{3}{2}O_2$

الأكسجين المتصاعد يتفاعل مع أقطاب الجرافيت المكونة للأنود و تسبب تأكلها و تنتج أول

أكسيد الكربون و ثاني أكسيد الكربون لذلك يجب تجديدها كل فترة



يُسحب الألمونيوم المتكون كل فترة من خلال فتحة خاصة



٣- تنقية المعادن

الهدف من تنقية المعادن

وجود الشوائب في المعادن يقلل من كفاءتها في بعض الاستخدامات

مثال

إذا كانت درجة نقاوة النحاس ٩٩% ويحتوي على شوائب فضة وذهب وحديد و خارصين تقل كفاءته في التوصيل الكهربائي ، لذلك يُنقى النحاس المستخدم في صناعة الأسلاك الكهربائية

كيف يُنقى النحاس ؟

تُشكل خلية تحليلية تتكون من :

الأنود	نحاس غير نقي
الكاثود	سلك أو رقائق نحاس نقي
الإلكتروليت	محلول كبريتات نحاس $CuSO_4$ (أيونات Cu^{2+} , SO_4^{2-})
التفاعل عند الكاثود (اختزال)	$Cu^{2+} + 2e^- \longrightarrow Cu$ (من المحلول)
التفاعل عند الأنود (أكسدة)	$Cu \longrightarrow Cu^{2+} + 2e^-$ (من الأنود)

- شوائب الحديد و الخارصين تتأكسد و تذوب في المحلول و لا تترسب على المهبط (علة)
- (ج) لأن اختزالها صعب بالنسبة للنحاس
- شوائب الذهب و الفضة لا تتأكسد عند جهد تأكسد النحاس و تتساقط أسفل الأنود
- نحصل بهذه الطريقة على نحاس درجة نقاوته ٩٩,٩٥%
- يمكن استخدام هذه الطريقة لفصل الذهب و الفضة و المعادن النفيسة من النحاس

