

الباب السادس :

الكيمياء الكهربية

الخلايا الكهروكيميائية

الخلايا الجلفانية

قياس E.M.F

الخلايا الالكتروليتية

معادلة نيرنست

جهد القطب القياسي

تقسيم الخلايا الجلفانية

أنواع الأقطاب

1- قطب معدني مغمور في محلول أيوناته

2- قطب غاز في توازن مع محلول أيوناته

3- قطب لمعدن مغطى بطبقة من ملح شحيح الذوبان

4- أقطاب أكسدة-اختزال

5- قطب الزجاج

6- قطب الهيدروجين القياسي

7- قطب الكالوميل

التحليل الكهربائي

قوانين فاراداي

نظرية نيرنست

مكونات الخلية الكهربية

جهد القطب

الخلية غير العكسية

الخلية العكسية

أنواع الأقطاب العكسية

قطب التأكسد والاختزال

خلايا الخزن

عمليات التحلل الكهربائي

(أ) التحلل الكهربائي لمحلول كلوريد الصوديوم

خلية الزئبق

الخلايا ذات الحواجز

التحلل الكهربائي لمنصهر كلوريد الصوديوم

(ب) التحلل الكهربائي لكلوريد الهيدروجين

(ج) التحلل الكهربائي لمنصهر خام الألمنيوم

(د) التحلل الكهربائي للمركبات العضوية

التوصيل الكهربائي في الالكتروليتات

قياس التوصيلية للالكتروليت

التوصيل المكافئ والمولاري

التوصيل المولاري للأيونات

درجة تفكك الالكتروليتات في المحلول

الانتقالات الكهربية للأيونات

الأسئلة :

الباب السادس :

الكيمياء الكهربائية

الكيمياء الكهربائية تهتم بدراسة الموصلات الأيونية وانتقال الشحنة بين الموصلات الأيونية والالكترونية. والمجال المتخصص بدراسة انتقال الشحنة بين الموصلات الالكترونية أي المعادن والموصلات الأيونية فيسمى بعلم الأقطاب .

الخلايا الكهروكيميائية :

تشمل الخلية الكهروكيميائية على نظامين يتكون كل منهما من قطب في محلول أيوني ويسمى كل من هذين النظامين بنصف خلية اللذين يرتبطان سوية بواسطة حاجز مسامي مثلاً، وكما يربط كل قطب في الخلية : بواسطة سلك نحاسي ويوصل إلى جهاز مقياس الجهد . وهو يعطي فرق الجهد بين طرفي القطبين والذي يساوي مجموع الجهود المتولدة عن السطح المشترك لكل قطب - محلول أيوني مضافاً إليه جهد التقاء المحلولين الأيونيين أما إذا كان القطبان مغمورين في محلول أيوني مشترك ففي هذه الحالة لا يوجد جهد التقاء سائل - سائل .

والقطب الذي يسلك كمصدر للالكترونات يسمى الكاثود والآخر الذي يستقبل الالكترونات يسمى الأنود أما الخلايا التي فيها تتحول الطاقة الكيميائية إلى طاقة كهربائية فتسمى بالخلايا الجلفانية في حين تعرف الخلايا التي تأخذ الطاقة كهربائية من مصدر خارجي لاستخدامه في حدوث تفاعل كيميائي بالخلايا الالكترونية .

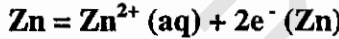
الخلايا الجلفانية :

من الأمثلة على هذا النوع من الخلايا نأخذ خلية دانيال . وهذه الخلية تتضمن وجود حاجز مسامي يفصل حجيرة حاوية على قضيب من Zn مغمور في محلول $ZnSO_4$ عن أخرى حاوية على قضيب من Cu مغمور في محلول $CuSO_4$.

هذا وأن القطبين Zn , Cu قد ربطا إلى سلكين نحاسيين Cu' , Cu'' ويسمح الحاجز المسامي بمرور الأيونات من محلول إلى آخر فقط ولنأخذ الآن حالة الدائرة الكهربائية المفتوحة ولا تسمح بمرور التيار الكهربائي .

ف نجد عند قطب الخارصين يتولد اتزان بين أيونات Zn^{2+} في المحلول وأيونات Zn^{2+} في معدن القطب أي أن : $Zn^{2+}(zn) = Zn^{2+}(aq)$

وعند إضافة هذه المعادلة إلى الاتزان بين أيونات الخارصين وذرات الخارصين في معدن الزنك [$Zn = Zn^{2+}(zn) + 2e^-(Zn)$] سنحصل على الاتزان عند السطح المشترك بين القطب - محلول أيوناته أي بين $Zn - ZnSO_4$ ، هذا الاتزان هو :



وطالما إن فرق الجهد بين القطب Zn والمحلول $ZnSO_4$ لا يمكن قياسه مباشرة فإننا لا نعرف فيما إذا كان Zn له جهد أعلى أو أقل مما هو لمحلول $ZnSO_4$. ولكن لنفترض أنه هناك خسارة في أيونات Zn^{2+} من القطب إلى المحلول . هذه الخسارة تترك شحنة سالبة على القطب Zn وبذا تجعله عند جهد أقل مما هو للمحلول .

وبصورة مماثلة يحدث اتزان عند السطح المشترك بين النحاس ومحلول كبريتات النحاس . والمعروف هو أن معدن النحاس أقل فعالية من معدن الزنك وأن ميل انتقال Cu^{2+} من القطب إلى المحلول $CuSO_4$ أقل بكثير من ميل انتقال أيونات Zn^{2+} من قطب Zn إلى محلول $ZnSO_4$.

ولذا فنحن نتوقع لتراكم متقاربة من محلولي $CuSO_4$ و $ZnSO_4$ إن قطب النحاس عند الاتزان سيمتلك شحنة سالبة أصغر مما لقطب Zn .

وأذن لنفترض أنه عند الاتزان يكون جهد قطب Cu أكبر مما هو لمحلول CuSO_4 نجد أنه يحدث تبادل متوازن للالكترونات بين قطب الزنك والسلك Cu' متكوناً بذلك فرق جهد بين هذين الطورين. وبما أن فرق الجهد بين طورين مختلفي التركيب لا يمكن قياسه مباشرة لذا فإن قيمة فرق الجهد هذا هي غير معروفة

أما عند نقطة التقاء قطب النحاس بالسلك الموصل Cu'' فإنه لا يوجد فرق في الجهد بينها لأنها من نفس المعدن. حيث أن :

$$\mu_{e^-}(\text{Cu}) - F\phi(\text{Cu}) = \mu_{e^-}(\text{Cu}'') - F\phi(\text{Cu}'')$$

وبما أن : $\mu_{e^-}(\text{Cu}) = \mu_{e^-}(\text{Cu}'')$ فسيكون أذن :

$$\phi(\text{Cu}) = \phi(\text{Cu}'') \text{ or } \Delta\phi = 0$$

وهناك فرق جهد عند التقاء محلولي CuSO_4 و ZnSO_4 ومع ذلك فإن فرق الجهد هذا هو صغير مقارنة بفروق الجهود الأخرى في الخلية معتبرين أن :

$$\phi(\text{aq ZnSO}_4) = \phi(\text{aq. CuSO}_4)$$

وتبين أن فرق الجهد لخلية المقاس بين طرفي التوصيل Cu' و Cu'' عندما لا يوجد جريان للتيار يسمى بالقوة الدافعة الكهربية للخلية وبالنسبة لمثالنا هنا تكون القوة الدافعة الكهربية E أو يرمز لها غالباً بـ e.m.f للخلية :

$$E = \phi(\text{Cu}'') - \phi(\text{Cu}') = \phi(\text{Cu}) - \phi(\text{Cu}')$$

ويمكن كتابتها أيضاً بالصيغة التالية :

$$E = \Delta\phi_1(\text{Cu}, \text{CuSO}_4 \text{ aq.}) + \Delta\phi_2(\text{CuSO}_4 \text{ aq.}, \text{ZnSO}_4 \text{ aq.}) + \Delta\phi_3(\text{Zn}, \text{ZnSO}_4 \text{ aq.}) + \Delta\phi_4(\text{Zn}, \text{Cu}')$$

ولنأخذ الآن ما يحدث عندما نكتمل الدائرة الكهربية لخلية دانيال بعد وضع مقاومة R بين الطرفين الموصلين . لقد بينا أن طرف التوصيل Cu' (المرتبط بقطب الزنك) يكون عند جهد أقل مما يكون عنده طرف التوصيل Cu'' المرتبط بقطب النحاس .

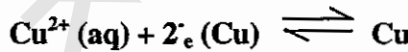
ولهذا فالإلكترونات ستضطر للسريان خلال المقاومة R من Cu' إلى Cu'' وعندما تترك الإلكترونات طرف التوصيل Cu' فإن الاتزان سيضطرب عند السطح المشترك Zn - Cu' مسبباً بذلك سريان الكترولونات من Zn إلى Cu' وهذا بالتالي سيؤثر في الاتزان

$$\text{Zn} \rightleftharpoons \text{Zn}^{2+} + 2e^- \quad (\text{Zn})$$

الذي يحدث عند السطح المشترك (aq.) ZnSO₄ - Zn

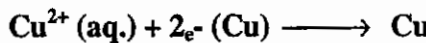
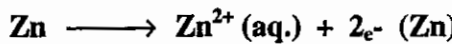
وهذا يسبب دخول كمية إضافية من Zn²⁺ (من القطب Zn) إلى المحلول تاركة الكترولونات على القطب Zn من أجل التعويض عن تلك التي انتقلت إلى Cu' .

هذا من جهة ومن جهة أخرى فإن انتقال الإلكترونات إلى القطب Cu من الدائرة الكهربية الخارجية سيسبب في اتحاد أيونات Cu²⁺ من المحلول مع CuSO₄ مع الإلكترونات المنتقلة إلى قطب Cu. وسترسب ذرات النحاس على هذا القطب أي :

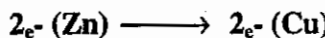


وهكذا نرى أنه في المنطقة المحيطة بقطب النحاس يتعرض محلول CuSO₄ إلى أفرغ أو إزالة في أيونات Cu²⁺ في حين يظهر في المنطقة المحيطة بقطب الزنك (حيث يوجد محلول ZnSO₄ تعزيزاً أو زيادة في أيونات Zn²⁺).

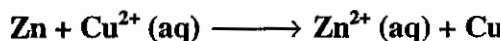
ونتيجة لذلك يتكون فرق جهد بين منطقتي المحلولين المذكورين وسيؤدي إلى جريان الأيونات الموجبة خلال المحلولين من القطب Zn إلى القطب Cu وانياً تنتقل الأيونات السالبة باتجاه القطب Zn . وينتقل التيار خلال المحلول بواسطة أيونات Zn²⁺ و Cu²⁺ و SO₄²⁻ وخلال عمل الخلية فإن التفاعلات الكهروكيميائية التي تجري هي :



أما سريان الإلكترونات فيكتب كالآتي :

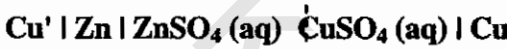


ويجمع هذه المعادلات الثلاث نحصل على التفاعل الكلي للخلية الكلفانية :



وبما أن الأكسدة هي فقدان الإلكترونات والاختزال هو اكتساب الإلكترونات لذا يكون التفاعل $Zn \rightarrow Zn^{2+} (aq.) + 2e^-(Zn)$ تفاعل أكسدة والأخر $Cu^{2+}(aq) + 2e^-(Cu) \rightarrow Cu$ تفاعل اختزال . ويعرف القطب التي تحدث عنده الأكسدة بالأنود والذي يحدث عند الاختزال يدعى بالكاثود .

ولتمثيل الخلية الجلفانية تخطيطيًا والواقع أنه يوضع متصل عمودي يعرف بحدود الطور بين طورين مختلفين . ويوضع خط منقط عمودي ليفصل بين سائلين قابلين للامتزاج . وتوضع فاصلة بين الأيونات أو الجزيئات المختلفة والتي تكون موجودة بنفس الطور. فمثلاً نمثل خلية دانيال تخطيطيًا كالآتي :



ونلاحظ أنه لم ندخل في مخطط الخلية أعلاه الطرف الموصل Cu'' عند جهة اليمين وذلك لأن هذا الطرف الموصل وقطب النحاس يكونان في طور واحد .

ويمكن تحديد القوة الدافعة الكهربائية (E) والتفاعل للخلية المثلة بتخطيط معين

تكون :

$$E = \phi_R - \phi_L \quad \text{أولاً :}$$

حيث ϕ_L و ϕ_R هما جهدي الاختزال في حالة الدائرة الكهربائية المفتوحة لطرفي التوصيل عند جهة اليمين وجهة اليسار لمخطط الخلية .

ثانيًا : تفاعل الخلية يتضمن تفاعل أكسدة عند قطب الجهة اليسرى في مخطط الخلية وتفاعل اختزال عند قطب الجهة اليمنى .

وبالنسبة لمخطط خلية دانيال تكون :

$$E = \phi (Cu) - \phi (Cu')$$

وقد لاحظنا سابقاً أن : $\phi (Cu) > \phi (Cu')$ لذا ستكون E موجبة والتفاعل عند

$Zn = Zn^{2+} + 2e^-$ قطب الجهة اليسرى هو :

$Cu^{2+} + 2e^- = Cu$ وعند الجهة اليمنى يكون :

أما التفاعل الكلي (الإجمالي) فسيكون : $Zn + Cu^{2+} = Zn^{2+} + Cu$

ولو افترضنا أننا كتبنا مخطط الخلية بالشكل التالي :



فإن القوة الدافعة الكهربائية ستكون :

$$E = \phi_R - \phi_L = \phi(Cu') - \phi(Cu)$$

وبما أن $\phi(Cu) > \phi(Cu')$ لذا فإن E لمخطط الخلية هذا ستكون سالبة . والتفاعل عن

القطب الأيسر هو $Cu = Cu^{2+} + 2e^-$ وعند القطب الأيمن $Zn = Zn^{2+} + 2e^-$ وسيكون

التفاعل الكلي : $Zn^{2+} + Cu = Cu^{2+} + Zn$.

قياس E.M.F :

إن الطريقة الأكثر شيوعاً في قياس القوة الدافعة الكهربائية (EMF) لخلية جلفانية هي

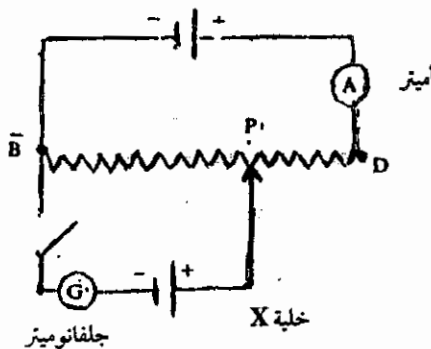
تلك التي تستخدم جهاز مقياس الجهد حيث تتضمن موازنة القوة الدافعة الكهربائية E

للخلية من قبل فرق جهد معاكس بشكل نجعل التيار المار خلال الخلية مساوياً إلى صفر.

وهكذا فقياسنا لفرق الجهد المعاكس سيعطينا القوة الدافعة الكهربائية للخلية. ويوضح

الشكل التالي الرسم التخطيطي لدائرة الجهد الكهربائي :

بطارية تشغيل



حيث يتضمن وجود بطارية تشغيل حديثة ذات قوة دافعة كهربائية أكبر من تلك للخلية المراد قياسها وسلك مقاومة منتظم يمتد بين النقطتين B و D وإن المقاومة الكلية لهذه السلك يرمز لها بـ R .

وعند غلق المفتاح K نقوم بضبط الاتصال المتحرك P إلى أن لا يظهر أي انحراف في الجلفانوميتر (G) وهذه تسمى بنقطة الخمود أو التعادل.

ويعني هذا أن التيار المار خلال الخلية X يساوي صفرًا وأن طرق التوصيل الموجب للخلية X يكون له نفس جهد الاتصال المتحرك P .

أما طرف التوصيل السالب للخلية X فيكون مساويًا إلى الجهد عند النقطة B وعندئذ فإنه عند نقطة الخمود تتعادل القوة الدافعة الكهربائية للخلية X مع فرق الجهد $\Delta\theta$ بين النقطتين B و P. أي أن :

$$E_x = |\Delta\theta| IR_x$$

حيث I هي التيار المار في الدائرة الكهربائية العليا وإن R_x هي مقاومة السلك بين النقطتين B و P. وهي تعطي كالآتي :

$$\frac{R_x}{R} = \frac{BP}{BD}$$

وهكذا فإن قياس التيار I من جهاز الأميتر A الموجود في الدائرة الكهربائية العليا والمقاومة R_x سيعطينا مقدار E_x .

وعملياً تقاس القوة الدافعة الكهربائية للخلية X وذلك بإعادة الخطوات السابقة مرة مع خلية قياسية معلومة القوة الدافعة الكهربائية ومرة ثانية مع الخلية X فعند نقطة الخمود سنحتاج إلى المقاومتين R_s و R لموازنة القوة الدافعة الكهربائية E_s للخلية القياسية S والقوة الدافعة الكهربائية E_x للخلية X على التوالي. وعندئذ سيكون :

$$E_x = IR_x \quad , \quad E_s = IR_s$$

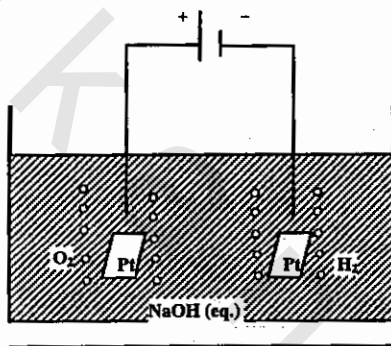
أو أن :

$$\frac{E_x}{E_s} = \frac{R_x}{R_s} = \frac{BP}{BP'}$$

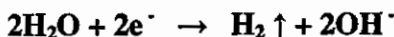
ومنها يمكن معرفة E_x . وهناك أجهزة تجارية تستعمل فيها مقاييس مدرجة تمكننا من قراءة قيم E_x بصورة مباشرة .

الخلايا الالكتروليزية :

من الأمثلة على هذا النوع من الخلايا هو الخلية الموضحة في الشكل التالي :



الذي يتضمن وجود قطبين من البلاتين مغمورين في المحلول المائي لهيدروكسيد الصوديوم وهذين القطبين متصلين بطرفي توصيل يواصلهما إلى مصدر قوة دافعة كهربائية فالإلكترونات القادمة من مصدر القوة الدافعة الكهربائية تنتقل إلى قطب البلاتين السالب وعنده سيتحرر غاز الهيدروجين وفقاً للتفاعل التالي :

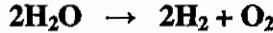


في حين يتحرر غاز الأوكسجين عند القطب الموجب كما هو موضح بالتفاعل التالي :



وبذا فإن تفاعل التحلل الكهربائي الكلي للخلية يكتب (بعد توحيد معادلتني تفاعلات

القطبين أعلاه) كما يلي :



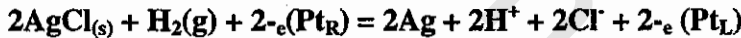
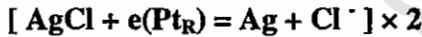
وكما هو واضح من الشكل فإن الكاثود هنا هو القطب السالب في حين كان الكاثود في الخلايا الجلفانية قطبًا موجبًا .

معادلة نيرنست :-

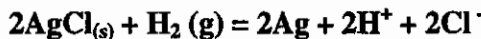
إن معادلة نيرنست تربط القوة الدافعة الكهربية للخلية بفاعليات المواد المشاركة في تفاعل الخلية. ولنأخذ الخلية الجلفانية المتعكسة .



حيث تشير الرموز السفلية L و R إلى اليسار Left واليمين Right على التوالي أما تفاعلات الأقطاب والتفاعل الكلي للخلية (ذو الدائرة الكهربية المفتوحة) فتكتسب كما يلي :



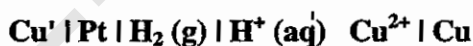
وفي الدائرة الكهربية المفتوحة ، حيث طرفي التوصيل غير مربوطين لا يحدث جريان للالكترونات من Pt_L إلى Pt_R ولهذا فقد تضمن تفاعل الخلية أعلاه على الالكترونات ونسمى هذا النوع من التفاعل بالتفاعل الكهروكيميائي للخلية من أجل تمييزه عن التفاعل الكيميائي للخلية :



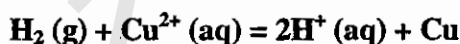
جهد القطب القياسي :

إن التعبير قطب نعني به نصف خلية وجهد القطب إذن هو جهد نصف خلية. هذا الجهد ليس بالإمكان قياسه بصورة مطلقة ولكن يمكن قياسه نسبة إلى جهد قطب مرجعي مربوط معه لتكوين خلية. كما إن كل قطب عكسي يمكن استخدامه كقطب مرجعي.

والقطب المرجعي المختار عند العمل في المحاليل المائية هو قطب الهيدروجين . $Pt | H_2$
 $H^+ (aq) | (g)$ ، حيث اختيرت قيمة الجهد القياسي لهذا القطب وحيث فيه تكون فعالية
 الأيونات مساوية إلى واحد وضغط الغاز مساو إلى واحد وعلى أساس أنها تساوي صفر .
 أما الجهد القياسي لتفاعل قطب وهو جهد القطب القياسي عند درجة حرارة T وضغط
 P فقد حدد على أنه يساوي الجهد القياسي E^0 للخلية التي تتكون من قطب الهيدروجين في
 جهة يسار تمثيل الخلية التخظيطي ومن القطب المعنى على جهة اليمين وتكون فعالية أي من
 المواد المشاركة في هذه الخلية تساوي واحد. ولتأخذ الخلية التالية :



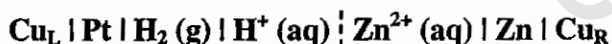
لهذه الخلية نكتب التفاعل الكيميائي التالي :



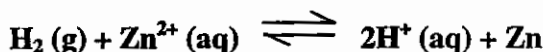
وعملياً وجد أن E^0 لهذه الخلية مساوية إلى 0.34 V عند درجة حرارة $25^\circ C$ وضغط
 1 atm . وعندئذ يكون :

$$E^0_{\text{cell}} = 0.34 \text{ V} = E^0_{Cu^{2+}/Cu} - E^0_{H^+, H_2}$$

وبما أن $E^0_{H^+, H_2} = 0$ لذا يكون جهد القطب القياسي $E^0_{Cu^{2+}/Cu}$ مساوياً إلى
 0.34 V . ولتأخذ الخلية التالية :



والتفاعل الكيميائي لهذه الخلية هو :



أما E^0_{cell} فوجدت من التجربة بأنها تساوي 0.6 V - وهذا يؤدي إلى :

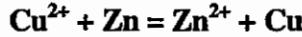
$$E^0_{\text{cell}} = -0.76 \text{ V} = E^0_{Zn^{2+}/Zn} - E^0_{H^+, H_2}$$

ومنها نحصل على :

$$E^0_{Zn^{2+}/Zn} = -0.76 \text{ V}$$

وهكذا عند استخدام قطب مرجعي يمكننا إيجاد جهد القطب القياسي للأقطاب وطالما أننا حددنا القطب الذي نريد قياس جهد القطب القياسي له بالقطب الذي يقع في الجهة اليمنى من مخطط الخلية ويقع القطب المرجعي في الجهة اليسرى.

لذا فإن التفاعل الكيميائي الذي يحدث عند ذلك القطب هو تفاعل اختزال وبالتالي فجهد القطب القياسي هو جهد الاختزال القياسي ويمكننا استنتاج المعادلة التالية :



$$E^{\circ}_{\text{Cu}^{2+}} - E^{\circ}_{\text{Zn}/\text{Zn}^{2+}} = 0.34 - (-0.67) = 1.1\text{V}$$

هذه المعادلة الأخيرة هي نفسها معادلة التفاعل الكيميائي لخلية دانيال :



وإذن ستكون E°_{cell} لها :

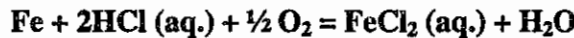
$$E^{\circ}_{\text{cell}} = 1.1\text{V} = E^{\circ}_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}} - E^{\circ}_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}}$$

أو بصورة عامة نكتب :

$$E^{\circ}_{\text{cell}} = E^{\circ}_{\text{R}} - E^{\circ}_{\text{L}}$$

حيث E°_{R} و E°_{L} تمثلان جهدي الاختزال القياسي لنصفي الخلية الأيمن والأيسر على التوالي .

مثال : لدينا خلية تفاعلها كما يلي :



عند درجة حرارة 25°C وضغط 1 atm .

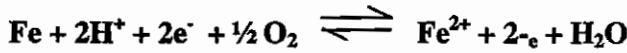
(1) أي اتجاه لهذا التفاعل سيكون تلقائي عندما تكون $a(\text{Fe}^{2+}) = 1, a(\text{H}^+) = 1$

(2) ثم ما هي فعالية Fe^{2+} التي عندها يتوقف الحديد من الذوبان في المحيط الحمضي حيث

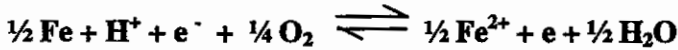
$$a(\text{H}^+) = 1$$

الحل :

إن التفاعل الكهروكيميائي للخلية يمكن كتابته كالآتي :



أو :



وهذه المعادلة ناتجة من جمع تفاعلي القطبين (الأيمن والأيسر) الكهروكيميائيين التاليين :



وبالاستعانة بالجدول الخاص بالجهد القياسي لبعض الأقطاب :

جهد القطب القياسي (اختزال) للقطب الأيمن يساوي 1.229 V .

جهد القطب القياسي (أكسدة) للقطب الأيسر يساوي 0.44 V .

وبما أن :

$$E^{\circ}_{\text{cell}} = E^{\circ}_{\text{R}} - E^{\circ}_{\text{E}} \quad \therefore E^{\circ} = 1.229 - (-0.440) = 1.669 \text{ V}$$

وبما أن $E^{\circ}_{\text{cell}} > 0$ فإن الاتجاه التلقائي للتفاعل سيكون من اليسار إلى اليمين :هذه النتيجة تنطبق عندما تكون $a(\text{H}^+) = 1, a(\text{Fe}^{2+})$ ولكن كلما تقدم التفاعل

بالاستمرار فإنه سنصل إلى حالة تتغير عندها فعاليات الأيونات لدرجة تجعل الاتجاه التلقائي

نحو اليمين غير موجود (وإن $E_{\text{cell}} = 0$) وسيتوقف التفاعل . ولحل الجزء الثاني من السؤال

نستخدم معادلة نيرست :

$$E = E^{\circ} - \frac{RT}{nF} \ln \left[\prod_i (a_i)^{n_i} \right]$$

$$= 1.669 - \frac{3.303(8.31 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1})(298 \text{ K}^{-1})}{2(96493 \text{ C mol}^{-1})}$$

$$\{ [a (Fe^{2+})] [a (H_2O)] [a (Fe)]^{-1} [a (H^+)]^2 [a (O_2)]^{-1/2} \}$$

$$= 1.669 - \frac{0.0592}{2} \log a (Fe^{2+})$$

والآن بما أن $E = 0$ حيث المطلوب هو أن نجد (Fe^{2+}) عندما يتوقف ذوبان الحديد (أي يتوقف التفاعل) وهكذا سنحصل على :

$$0 = 1.669 - \frac{0.0592}{2} \log a (Fe^{2+})$$

ومنها يتج :

$$a = a_{Fe^{2+}} = 2.5 \times 10^{56}$$

هذه النتيجة العالية تبين وكان الحديد سيستمر بالذوبان في حامض الهيدروكلوريك القوي .

مثال :

إذا كان معامل الفعالية γ_i لكلوريد الكاديوم في محلوله المائي (مولالية المحلول 0.1 mol kg^{-1}) عند درجة حرارة 25°C وضغط 1 atm يساوي 0.228 . أوجد كل من E_{cell} , E°_{cell} للخلية التالية :



الحل :

كما ذكرنا سابقاً. بأن المتفق عليه هو أن القطب الأيسر يتضمن أكسدة وطبعي سيكون عند القطب الأيمن تفاعل اختزال. وكما يلي :



والآن نستعين بالجدول لمعرفة جهد القطب الأيسر القياسي E°_L وهو 0.403 V - وجهد القطب الأيمن القياسي E°_R وهو 0.222 V + (ملاحظة هذين الجهدين هما جهدي اختزال قياسيين) .

$$E^{\circ}_{\text{cell}} = E^{\circ}_{\text{R}} - E^{\circ}_{\text{L}} = 0.222 - (-0.403) = 0.625 \text{ V}$$

والآن معادلة نيرنست :

$$E^{\circ}_{\text{Cell}} = E^{\circ}_{\text{Cell}} - \frac{0.0592}{2} \log \left\{ \frac{[a(\text{Ag})]^2 [a(\text{Cd}^{2+})] [a(\text{Cl}^-)]^2}{[a(\text{Cd})]^1 [a(\text{AgCl})]^2} \right\}$$

وهذه تختزل إلى :

$$E_{\text{Cell}} = E^{\circ}_{\text{Cell}} - \frac{0.0592}{2} \log \{ [a(\text{Cd}^{2+})] [a(\text{Cl}^-)]^2 \}$$

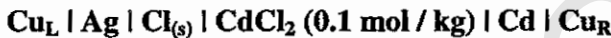
لأن فعاليات المواد الصلبة النقية Ag , AgCl , Cd , تساوي واحد عند ضغط (1 atm) وهكذا بالنسبة إلى CdCl₂ يكون :

$$[a(\text{Cd}^{2+})] [a(\text{Cl}^-)]^2 = 1^1 \cdot 2^2 \cdot [(0.228)(0.1 / (1.0))]^3 \\ = 4.75 \times 10^{-5}$$

وعندئذ نكتب :

$$E_{\text{Cell}} = 0.625 - \frac{0.0592}{2} \log (4.75 \times 10^{-5}) = 0.753 \text{ V}$$

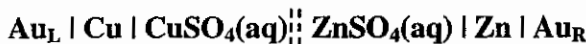
أما إذا تبادلت الأقطاب مواقعها. أي يكون عندنا خلية ذات التمثيل التخطيطي التالي :



فإن E°_{Cell} , E_{Cell} لهذه الخلية يساويان -0.625 V و -0.753 V على التوالي .

تقسيم الخلايا الجلفانية :

إن الخلايا الجلفانية تتكون من ربط نظامين وكل نظام يسمى نصف خلية. فإذا كانت التفاعلات الكهروكيميائية في نصفي الخلية مختلفة فإن تفاعل الخلية الإجمالي وهو تفاعل كيميائي وتسمى الخلية عندئذ بالخلية الكيميائية ومثال على هذا النوع من الخلايا هو :



أما إذا كانت التفاعلات الكهروكيميائية في نصفي الخلية متشابهة ولكن تركيز المذاب يختلف في كل نصف خلية. فإن الخلية المتكونة من هذا النوع من أنصاف الخلايا سيكون له قوة دافعة كهربائية لا تساوي صفرًا وإن التفاعل الكلي لها هو تفاعل فيزيائي يعادل انتقال المذاب من تركيز إلى آخر .

هذا النوع من الخلايا يعرف بخلايا التركيز ومثال على هذا النوع هو خلية متكونة من قطبي كلور ويكون فيها غاز الكلور عند ضغط مختلف في كل نصف خلية .



وتكون التفاعلات التي تحصل عند الأقطاب هي :



ونجد إن القوة الدافعة الكهربائية القياسية (E°_{Cell}) لمثل هذا النوع من الخلايا يساوي صفرًا لأن جهدي القطبين (الأيمن والأيسر) القياسيين متشابهين أي أن $E^\circ_R = E^\circ_L$ وبالتالي فإن $E^\circ_{\text{Cell}} = E^\circ_R - E^\circ_L = 0$.

أما معادلة نيرست لهذه الخلية فهي :

$$E_{\text{Cell}} = - \frac{RT}{2F} \ln a(\text{Cl}_2)_L a(\text{Cl}_2)_R^{-1}$$

$$P^\circ \equiv 1 \text{ atm} \quad \text{حيث } a(\text{Cl}_2) = \frac{f(\text{Cl}_2)}{P^\circ} \quad \text{وبما أن}$$

وإذا افترضنا أن ضغوط الغازات قريبة من 1 atm فإننا نستطيع استخدام $P(\text{Cl}_2)$ بدلاً من $f(\text{Cl}_2)$ وتصبح معادلة نيرست عندئذ :

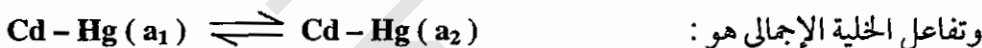
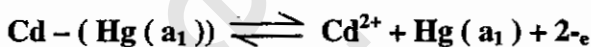
$$E_{\text{Cell}} = - \frac{RT}{2F} \ln (P_1) (P_2)^{-1}$$

وفي حالة $P_1 = P_2$ فإن E_{Cell} ستساوي صفر أما عندما تكون $P_1 < P_2$ فإن E_{Cell} ستكون موجبة .

ومثال آخر على خلايا التركيز هو الخلية المتكونة قطين مملغين Amalgam Electrodes مختلفي التركيز وفي اتصال مع محلول يحتوي على أيونات المعدن الذائب في الملمغ فمثلاً :



وتفاعلات الأقطاب هي :

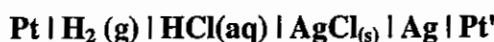


حيث لا يحدث تغير كيميائي والتفاعل يتضمن انتقال الكادميوم من ملمغ ذي تركيز معين إلى الآخر المختلف التركيز .

أما معادلة نيرنست فهي :

$$E_{Cell} = - \frac{RT}{2F} \ln (a_2) (a_1)^{-1}$$

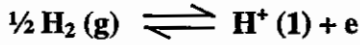
إن الخلية الحاوية على سطح بيني من التقاء سائل - سائل (أو ما يعرف بسطح التقاء السائل) تتضمن انتقال الأيونات عبر هذا السطح، هذه الخلية يقال عنها بخلية مع انتقال . وتعتبر خلية دانيال خلية كيميائية مع انتقال ، أما الخلية التالية :



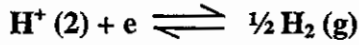
فهي خلية كيميائية بدون انتقال ونفس الحال مع خلايا التركيز . والخلية التالية :



تمثل خلية تركيز مع انتقال في الخلية يكون $m_1 < m_2$ أما التفاعلات الكهروكيميائية عند الأقطاب فهي :



عند القطب الأيسر



عند القطب الأيمن

مثال :

أحسب جهد التقاء السائل عند درجة حرارة 25°C بين محلولي HCl لكل منهما معدل فعالية أيونية 0.1 , 0.01 على التوالي. علماً أن عدد انتقال الأيون الموجب يساوي 0.828 .

الحل :

$$t_+ + t_- = 1$$

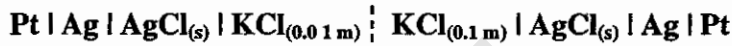
$$t_- = 1 - 0.828 = 0.172$$

والآن نستخدم معادلة (77) :

$$E_J = (2 \times 0.172 - 1) (0.059) \log \frac{0.01}{0.1} = 0.039 \text{ V}$$

مثال :

عندنا خلية تركيز مع انتقال :



اكتب تفاعلات الخلية ثم أحسب القوة الدافعة الكهربائية عند درجة حرارة 25°C

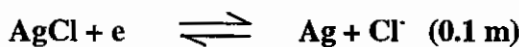
معتبراً أن $t_- = 0.6$ وأن معدل معاملات الفعالية هي : 0.9 , 0.8 لتركيزي 0.1 m , 0.01 m من KCl على التوالي .

الحل :

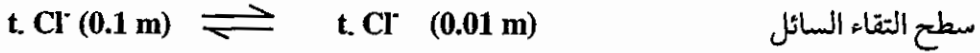
نكتب التفاعلات أولاً :



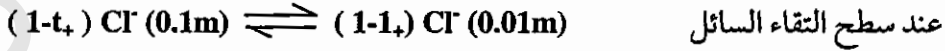
عند القطب الأيسر



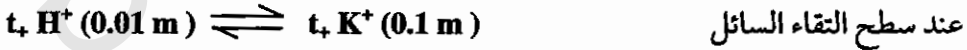
عند القطب الأيمن



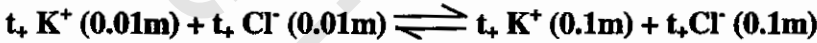
أو :



وأيضًا :



التفاعل الكلي للخلية



$$E_{\text{Cell}} = - \frac{RT}{F} / n \left[\frac{(a_+) _2 (a_-) _2}{(a_+) _1 (a_-) _1} \right]$$

وبما أن $t_+ + t_- = 1$ إذن يكون $t_+ = 0.4$ وبالتالي فإن :

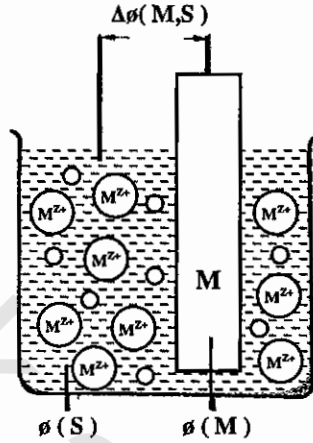
$$E_{\text{Cell}} = - (0.4)(0.0591) \log \left[\frac{(0.1)^2 (\gamma_{\pm}) _2^2}{(0.01)^2 (\gamma_{\pm}) _1^2} \right] = - 0.0236 \log$$

$$\left[100 \times \frac{(0.8)^2}{(0.9)^2} \right] = - 0.045 \text{ V}$$

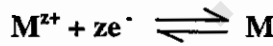
أنواع الأقطاب :

(1) قطب معدني مغمور في محلول أيوناته :

كما هو موضح بالشكل التالي :



ومثال على ذلك قطب الفضة في محلول نترات الفضة $Ag^+ | Ag$ أو قطب النحاس في محلول كبريتات النحاس $Cu^{2+} | Cu$ أو قطب الرصاص في محلول أيوناته $Pb^{2+} | Pb$ أما الاتزان بين الأيونات M^{2+} في المحلول وذرات المعدن والالكترونات في القطب فيكتب كالتالي :



فعند الإتزان تكون الجهود الكهروكيميائية للمواد المتفاعلة تساوي تلك للمواد الناتجة

أي أن :

$$\bar{\mu}_{Mz^+}(S) + z \bar{\mu}_e^-(M) = \bar{\mu}_M(M)$$

حيث $\bar{\mu}(S)$ تمثل الجهد الكهروكيميائي في المحلول والرمز S يشير إلى المحلول ، $\bar{\mu}(M)$ تشير إلى الجهد الكهروكيميائي في القطب المعدني حيث أن الجهد الكهروكيميائي للذرات M (أي $\bar{\mu}_M(M)$) هو نفسه جهدها الكيميائي وذلك لأنها أي الذرات غير مشحونة. وتمثل كل من $\phi(M)$, $\phi(S)$ الجهد الكهربائي في المحلول والقطب على التوالي.

وعند التعبير عن الجهد الكيميائي للأيونات بدلالة فعالية هذه الأيونات. أي

$$\mu_{M^{z+}} = \mu_{M^{z+}}^{\circ} + RT \ln a_{M^{z+}}$$

(حيث μ° هو الجهد الكيميائي القياسي).

نتمكن عندئذ من كتابة معادلة فرق الجهد بالصيغة التالية :

$$\Delta\phi = \frac{1}{zF} [\mu_{M^{z+}}^{\circ} + z\mu_{e^{-}}(M) - \mu_M(M)] + \frac{RT}{zF} \ln a_{M^{z+}}$$

أما فرق الجهد القياسي (حيث $a_{M^{z+}} = 1$) فيحصل عليه من المعادلة أعلاه. وهو:

$$\Delta\phi^{\circ} = \frac{RT}{zF} [\mu_{M^{z+}}^{\circ} + z\mu_{e^{-}}(M) - \mu_M(M)]$$

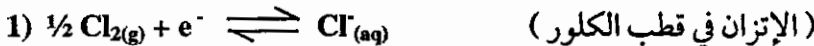
وهكذا إذا كان فرق الجهد القياسي معلومًا فيمكننا حساب فرق الجهد الكهربائي لأي فعالية أيونية أخرى وذلك من توحيد معادلتني (6-) و (7-):

$$\Delta\phi = \Delta\phi^{\circ} + \frac{RT}{zF} \ln a_{M^{z+}}$$

(2) قطب غازي توازن مع محلول أيوناته :

وكمثال على هذا النوع، قطب الهيدروجين ويكتب $pt | H_2(g) | H^+(aq)$ حيث يستخدم البلاتين هنا كمصدر أو جامع للالكترونات وهو لا يدخل في تفاعل القطب أو قطب الكلور الذي يمثل بـ $pt | Cl_2(g) | Cl^-(aq)$.

هذا النوع من الأقطاب يعرف بالأقطاب الغازية والتوازنات لها نكتب كما يلي :



(3) قطب معدن مغطى بطبقة من ملحه شحيح الذوبان $M_{v+} X_{v-}$:

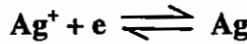
وهذا القطب مغمور في محلول كأن يكون ملح ذائب أو حامض يحتوي على الأيون السالب X^{z-} . والمثال الشائع هنا هو قطب فضة - كلوريد الفضة الذي يمثل



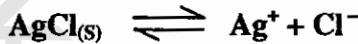
وقطب الكالوميل: $\text{Hg} \mid \text{Hg}_2\text{Cl}_2(\text{s}) \mid \text{Cl}^-(\text{aq})$. ويمكن أن نكتب تفاعل القطب هنا

بخطوتين :

الأولى بين معدن القطب وأيونات هذا المعدن في الملح الشحيح الذوبان. أي لقطب الفضة نكتب :



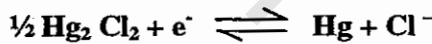
والخطوة الثانية بين أيونات X^{z-} في المحلول ونفس الأيونات في الملح الشحيح الذوبان. أي لنفس القطب نكتب :



وهذا سيكون التفاعل الكلي للقطب عند التوازن كما يلي :



وبصورة مشابهة نكتب تفاعل القطب الكلي عند الإتزان لقطب الكالوميل كالآتي:

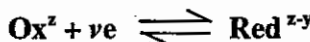


(4) أقطاب أكسدة - اختزال :

ووجد عملياً أن جميع الأقطاب تتضمن على تفاعل أكسدة - اختزال. ولكن جرت العادة على أن أقطاب أكسدة - اختزال تشير إلى الحالة التي فيها يحتوي المحلول على نوعين من حالات الأكسدة. ويغمر في هذا المحلول قطب معدني يعمل كمصدر أو مستقبل للإلكترونات. فمثلاً يغمر سلك البلاتين في محلول يحتوي على Fe^{2+} و Fe^{3+} و قطب الأكسدة - اختزال الناتج يكتب بالشكل $\text{Pt} \mid \text{Fe}^{2+}(\text{aq}), \text{Fe}^{3+}(\text{aq})$ أما تفاعل القطب عند التوازن هو :

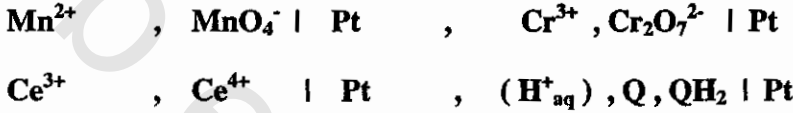


أو بصورة عامة نكتب :



حيث O_x هي الصيغة المؤكسدة (Fe^{3+} في مثالنا أعلاه) في حين Red هي الصيغة المختزلة (Fe^{2+} في نفس المثال) وتشير v إلى عدد الالكترونات المستخدمة في تفاعل القطب (وهي تساوي واحد في ايزان حديدك - حديدوز)

ومن الأمثلة الأخرى على هذا النوع من الأقطاب :



(حيث QH_2 تشير إلى الهايدرو كوينون)

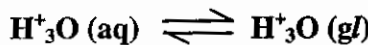
(5) قطب الزجاج : Glass Electrode :

يستخدم هذا القطب لقياس pH المحاليل وهو يشتمل عملياً على متفخ رقيق يحتوي في داخله على قطب فضة - كلوريد الفضة ($AgCl - Ag$) مغمور في محلول مائي من HCl. نعلم أن الزجاج يحتوي في تركيبه على شبكة من الارتباطات التساهمية بين ذرات من السليكون والأوكسجين والشحنة الإجمالية لهذه الشبكة هي سالبة. ويوجد أيضاً أيونات موجبة مثل Na^+ في فراغات موجودة ضمن الشبكة. وهذه الأيونات الموجبة لها القابلية على الانتقال خلال الزجاج .

كما أن وجود غشاء زجاجي رقيق يفصل بين محلولين مختلفين في قيم pH لكل منهما سيولد فرق جهد على جانبي الغلاف الزجاجي وهو يتناسب مباشرة مع الفرق في قيمتي الـ pH للمحلولين .

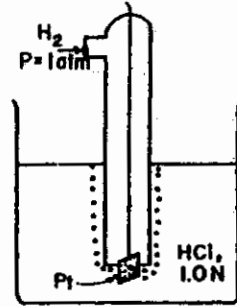
أما عمل الغشاء الزجاجي فيتضمن انتقال أيونات الصوديوم Na^+ الموجودة في مادة الغشاء الزجاجي إلى المحلول وانتقال أيونات الهيدروجين H^+_{3O} من المحلول إلى الغشاء الزجاجي .

والآن لنرى كيف يتناسب فرق الجهد على جانبي الغشاء مباشرة مع الفرق في قيمتي الـ pH لمحلولين مفصولين بهذا الغشاء الزجاجي

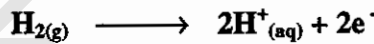


(6) قطب الهيدروجين القياسي :

وهو كما مبين بالشكل أدناه :



أما تفاعل القطب هو :

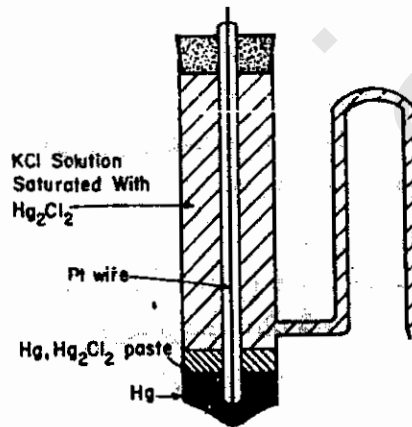


وبالتأكيد فإن هذا التفاعل لا يحدث ما لم يرتبط هذا القطب إلى نصف خلية أخرى. وفي

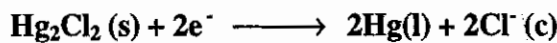
تم إعطاء هذا القطب القياسي جهداً اختياريًا مساويًا لصفر.

(7) قطب الكالوميل :

وهو موضح أدناه :



أما تفاعل القطب فهو :



حيث الرمز c على أيون الكلوريد يشير إلى تركيز Cl^- . أما جهد هذا القطب فيعتمد على تركيز أيونات Cl^-

مثال :

إمرار غاز الكلور فوق قطب البلاتين المغمور في محلول $NaCl$ عند درجة حرارة $25^\circ C$ أوجد التغير في $\Delta\theta$ عندما ازداد ضغط غاز الكلور من 1 atm إلى 2 atm مفترضاً أن الغاز يسلك سلوكاً مثاليًا عند الضغوط المذكورة أعلاه .

الحل :

نطبق معادلة (21) :

$$\Delta\theta = \Delta\theta^0 + \frac{RT}{F} \ln \left[\frac{(f_{Cl_2})}{(a_{Cl})} \right]^{\frac{1}{2}}$$

ونرمز لفرق الجهد الكهربائي عند الضغط 1 atm بـ $\Delta\theta_1$ ولفرق الجهد الكهربائي عند الضغط 2 atm بـ $\Delta\theta_2$.

أما السلوك المثالي للغاز فهو يجعل f (الضغط المكافئ) مساوية للضغط الاعتيادي أما فعالية أيونات Cl^- فقد بقيت ثابتة. وعندئذ نكتب :

$$\begin{aligned} \Delta\theta_2 - \Delta\theta_1 &= \frac{RT}{F} \ln \left[\frac{(f_2)}{(f_1)} \right]^{\frac{1}{2}} \\ &= (0.025 \text{ V}) (1/2 / n_2) = 0.0089 \text{ V} \end{aligned}$$

(حيث $1 \text{ V.C.} = 1 \text{ J} = 1 \text{ جول} = 1 \text{ فولت} \cdot \text{كولوم}$).

مثال :

لدينا قطب فضة - كلوريد الفضة مغمور في محلول مشبع بـ $AgCl$ عند درجة حرارة $25^\circ C$ (المولالية لأيونات Cl^- فيه تساوي $10^{-5} \text{ mol kg}^{-1}$) وعندما أضيف له محلول كلوريد

البوتاسيوم ازدادت المولالية لتصبح $10^{-2} \text{ mol kg}^{-1}$ وإذا كان معامل الفعالية عند هذين التركيزين مساويين إلى 0-996 و 0-906 على التوالي. فأحسب التغير في $\Delta\theta$ من جراء التغير في التركيز .

الحل :

نستخدم معادلة (29) :

$$\Delta\theta = \Delta\theta^{\circ} - \frac{RT}{F} \ln a_{\text{Cl}^-} = \Delta\theta^{\circ} - \frac{RT}{F} \ln (m_{\text{Cl}^-} \gamma_{\text{Cl}^-})$$

فبالنسبة للتركيز الأول تكون $\Delta\theta_1$

$$\Delta\theta_1 = \Delta\theta^{\circ} - \frac{(8.31)(298)}{(96493)} \ln (0.996 \times 10^{-5})$$

وللتركيز الثاني تكون $\Delta\theta_2$

$$\Delta\theta_2 = \Delta\theta^{\circ} - \frac{(8.31)(298)}{(96493)} \ln (0.906 \times 10^{-2})$$

أما التغير في $\Delta\theta$ فهي :

$$\Delta\theta_2 - \Delta\theta_1 = - \frac{(8.31)(298)}{(96493)} \ln \frac{0.906 \times 10^{-2}}{0.996 \times 10^{-5}} = -0.175 \text{ V (فولت)}$$

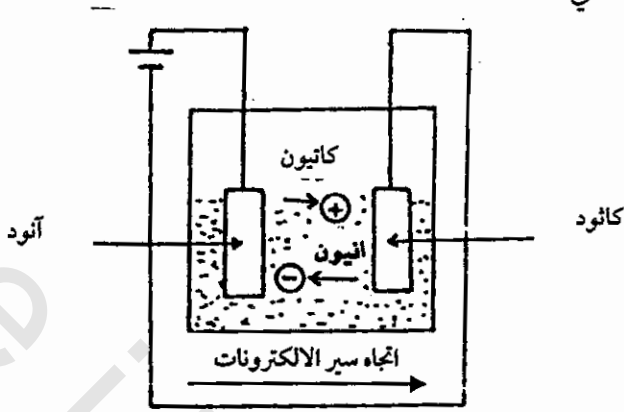
التحليل الكهربائي :

التحليل الكهربائي عبارة عن مجموعة من التغيرات التي تطرأ على الكترولونات الذرة أو التغيرات التي تطرأ على المركبات الالكترونية بفعل التيار الكهربائي.

والمعروف أن إلكترونات الأغلفة الخارجية للفلزات شبه حرة وتستطيع بتأثير التيار الكهربائي الحركة والانتقال. لذلك تعتبر الفلزات كموصلات فلزية وتسمى أيضًا بالموصلات الإلكترونية .

وتعتبر محاليل الأحماض والقواعد والأملاح ومنصهرات الأملاح من الموصلات

الإلكتروليزية ويرجع نقل التيار الكهربائي في المعدل الإلكتروني إلى حركة الأيونات وكما يبين في الشكل التالي:



حيث يغمر لوحان من الفلز في محلول الكتروليتي ويتصلان من الخارج بمصدر كهربائي فعند إمرار التيار الكهربائي تنبع الكترولونات من أحد اللوحين وتسرى في السلك الخارجي باتجاه اللوح الآخر. ويسمى اللوح الذي تنبع منه الكترولونات بالأنود. ويسمى اللوح الذي يستلم الكترولونات بالكاثود.

وعلى هذا الأساس يمكن اعتبار مصدر التيار الكهربائي كمضخة كابسة ماصة. حيث تمتص الكترولونات من القطب الأنود وترفعها نحو القطب الكاثود. وتتحرك الأيونات الموجبة داخل المحلول الإلكتروني في الوقت نفسه نحو الكاثود لتكتسب منه الكترولونات تتعادل.

تسمى الأيونات الموجبة المنتقلة نحو الكاثود بالكاتيونات **Cations** وتسمى الأيونات السالبة المنتقلة نحو الكاثود بالكاتيونات **Cations** وتسمى الأيونات السالبة المنتقلة نحو الأنود بالأنيونات.

ومن جانب آخر يمكن اعتبار ما يحدث عند القطب الأنود كعملية تأكسد. حيث تزداد الشحنات الموجبة للذرة نتيجة انتقال الكترولونات. وما يحدث عند القطب الكاثود هو عملية اختزال حيث يقل عدد تأكسد الذرة.

وعندما يمرر تيار كهربائي خلال محلول أو منصهر الكتروليتي تتجه أيونات الكتروليت

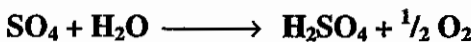
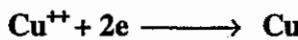
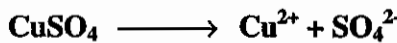
نحو الأقطاب الكهربية التي تحمل شحنة معاكسة لشحنات الأيونات حيث تتعادل الشحنات وتحول الأيونات إلى ذرات تترسب أو تتفاعل مع ماء المحلول أو مع مادة الأقطاب المستعملة أو تتحد الأيونات فيما بينها مكونة جزيئات غازية .

وتجري عملية التحلل الكهربائي بصورة عامة في جهاز خاص يطلق عليه الخلية الكهروكيميائية مثل الخلية الالكتروليزية تتحول فيها الطاقة الكهربائية إلى طاقة كيميائية أو يطلق على الجهاز الخلية الجلفانية. تتحول فيها الطاقة الكيميائية إلى طاقة كهربائية .

ويحدث التفاعل في الخليتين بنفس الطريقة إلا أن نصفي التفاعل في الخلية الجلفانية قد يفصل عن بعضها بطريقة تسمح بمرور الالكترونات خلال دائرة خارجية . ووجد أن عملية تحلل كبريتات النحاس تتم في خلية كهروكيميائية بسيطة تسمى خلية هوفمان.

وهي عبارة عن حوض يحتوي على محلول مائي لكبريتات النحاس وقطبان من الجرافيت. فعند إمرار التيار الكهربائي في الخلية يتكون مجال كهربائي بين القطبين تتجه وجود أيونات النحاس الموجبة وأيونات الكبريتات السالبة والناجمة عن تفكك كبريتات النحاس نحو الأقطاب المعاكسة لها في الشحنة .

حيث يكتسب أيونات النحاس عن القطب السالب الالكترونات ويتحول إلى ذرة النحاس وهي تترسب. ويفقد أيون الكبريتات الكتروناته الزائدة عند القطب الموجب ويتحول إلى جذر متعادل غير ثابت ويتفاعل مع الماء مكوناً حامض الكبريتيك وغاز الأوكسجين. وتوضح المعادلات التالية مجموعة التفاعلات الكيميائية التي تتم في الخلية الكهروكيميائية تفكك الالكتروليت بالإذابة .



قوانين فاراداي :

ويرجع الفضل في دراسة العمليات الكهربائية إلى العالم الإنجليزي فاراداي وقد تمكن من استنتاج قانونين مهمين .

الأول : أن وزن العنصر المتحرر من التحليل الكهربائي عند أحد الأقطاب يتناسب طرديًا مع كمية التيار الكهربائي المار خلال المحلول. ويدل ذلك على أن مقدار التغير الكيميائي الذي يحدث عند الكاثود أو الأنود يتناسب مع كمية التيار الكهربائي الذي يمر في المحلول .

ويدل التغير الكيميائي على ترسب الفلز عند الكاثود أو تحرر الغاز عند أي من القطبين. ويمكن التعبير عن التغير الكيميائي بالعلاقة التالية : $W \propto Q$ حيث أن : W = وزن المادة المترسبة أو المتحررة .

Q = كمية التيار الكهربائي المارة في المحلول (كولوم) .

والكولوم عبارة عن الكمية الكهربائية الناتجة عن مرور تيار شدته أمبير واحد ولمدة ثانية واحدة . إذن : $W \propto i \times t$ i = شدة التيار t = الزمن .

الثاني : أن إنتاج وزن مكافئ جرامي واحد من المادة يتطلب استهلاك فاراداي واحد. ويعني ذلك عند إمرار نفس الكمية من التيار الكهربائي في محاليل الكتروليتية مختلفة تتناسب وكميات التغير الذي يحدث عند الأقطاب المختلفة طرديًا مع الأوزان المكافئة للمواد المترسبة أو المتحررة عند تلك الأقطاب. أي : $W \propto e$

حيث e = الوزن المكافئ الغرامي ويربط المعادلتين معًا ينتج :

$$W \propto i \times t \times e$$

وبرفع علامة التناسب تصبح المعادلة بالشكل التالي :

$$W = i \times t \times e / F$$

حيث $1/F =$ ثابت التناسب ، $F =$ عدد وحدات الفاراداي . وهو يشمل مقدار التيار الكهربائي اللازم لتحرير وزن مكافئ جرامي من أي عنصر وتبلغ قيمته بصورة تقريبية 96500 كولوم .

ويمكن تطبيق قوانين فاراداي في درجات الحرارة المنخفضة والعالية والظروف العادية وكذلك في المحاليل المائية وغير المائية ومنصهرات الأملاح . ولإيجاد التوصيل الالكتروليتي يمكن الاستعانة بالتوصيل النوعي بدلالة المقاومة الكهربائية وطول السلك ومساحة مقطعة كما في المعادلة التالية .

$$R = r (l/a)$$

$r =$ المقاومة النوعية (أوم / سم) ، $l =$ طول السلك .

$a =$ مساحة مقطع السلك (ستمترًا مربعًا) . والتوصيل الكهربائي هو مقلوب المقاومة R .

$$\text{أي أن : } L = C (l/a)$$

$L =$ التوصيل النوعي . $C =$ مقلوب المقاومة .

ولإيجاد التوصيل المكافئ يمكن ربط التوصيل النوعي بعامل التركيز:

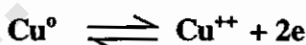
$$\text{التوصيل الكهربائي} = L/C ، C = \text{التركيز}$$

ويزداد التوصيل المكافئ لمحلول الالكتروليتي بازدياد تخفيفه ويبلغ أقصى قيمة له عند تخفيف المحلول إلى ما لا نهاية من المرات . ويمكن استعمال نوع آخر من التوصيل وهو التوصيل الجزئي . ويعني توصيلية ستمتر مكعب من المحلول الحاوي على مول واحد من الالكتروليتين المذاب . ولإيجاد التوصيل النوعي يمكن الاستعانة بجسر وتستون وخلية التوصيل .

حيث يثبت عادة قطبان من البلاتين داخل وعاء زجاجي ويغطي القطبان بطبقة رقيقة من البلاتين الأسود لتقليل الاستقطاب الذي ينشأ عند قياسات التوصيل . يتصل كل لوح بواسطة سلك بمصدر التيار أو بجسر ونستون .

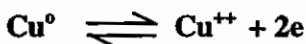
نظرية نيرنست :

بين نيرنست أنه لا يوجد معدن عديم الذوبان مطلقاً. وعند وضع قطعة من النحاس في الماء. فإن بعض ذراته ستترك الكترولوناته وتدخل الماء على هيئة أيونات النحاس الموجبة تاركة زيادة من الشحنات السالبة على القطب المعدني مكونة فرقاً في الجهد بين المعدن والمحلول. ويعود في الوقت نفسه قسم من الأيونات الموجبة إلى القطب وتسترجع الكترولوناتها وترسب على المعدن كالنحاس ويحدث في النهاية توازن بين الأيونات التي تنتقل إلى المحلول والتي تعود إلى القطب ثانية كما يلي :



وفي حالة وجود محلول ملح مركز للنحاس فإن ميل الأيونات النحاسية إلى الترسيب كفلز هو أكبر من ميل النحاس للذوبان كأيوناته. وعلى هذا الأساس يعتبر قطب النحاس موجب الشحنة. ويظهر الخارصين ميلاً أعلى من النحاس بالدخول في المحلول كأيونات موجبة. ويكون تركيزه في المحلول أعلى كثيراً قبل حدوث التوازن .

ويعتبر الهيدروجين أيضاً كمعدن وذلك بتكوينه أيونات موجبة في الماء. وعند الاستعانة بقانون الديناميكا الحرارية يمكن إيجاد العلاقة بين جهد القطب وتركيز (فعالية) أيونات المعدن في الماء .



$$K = a \text{Cu}^{++} / a \text{Cu}^{\circ} \quad \dots\dots (1)$$

$K =$ ثابت الاتزان الكيميائي . ، $a =$ الفعالية لكل من المواد المتفاعلة والناجمة .

ويمكن أيضاً أن نربط بين ثابت الاتزان الكيميائي ومقدار التغيير في الطاقة وبالشكل التالي :

$$\Delta F = \Delta F^{\circ} + RT \ln k \quad \dots\dots (2)$$

$\Delta F =$ التغيير في الطاقة الحرة .

$\Delta F^{\circ} =$ التغيير في الطاقة الحرة عند الظروف القياسية .

$R =$ ثابت الغاز و $T =$ درجة الحرارة المطلقة .

وكما هو معروف أن النقص في الطاقة الحرة يساوي الشغل الكهربائي المنجز .

$$\Delta F = - nFE \quad \text{.....} \quad (3)$$

n = عدد الالكترونات المتقلة في التفاعل .

F = رقم فراداي = 96496 كولومب .

E = الجهد (الفولت) .

ومن المعادلة (2 , 3) ينتج :

$$- nFE = - nFE_0 - RT \ln \frac{a_{Cu^{++}}}{a_{Cu^0}}$$

$$E = E_0 - \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{Cu^{++}}}{a_{Cu^0}} \quad \text{أي :}$$

وبالتعويض عند قيمتي $F \cdot R$

$$E = E_0 - \frac{(2.303)(8.315)T}{(n)(96.496)} \log \frac{a_{Cu^{++}}}{a_{Cu^0}}$$

وعند درجة حرارة 25° م أو 298.15 كلفن

$$E = E_0 - \frac{(2.303)(8.315)(298.15)}{(n)(96496)} \log \frac{a_{Cu^{++}}}{a_{Cu^0}}$$

$$E = E_0 - \frac{0.05916}{n} \log \frac{a_{Cu^{++}}}{a_{Cu^0}}$$

$$E = E_0 - \frac{0.05916}{n} \log k \quad \text{.....} \quad (4)$$

وتسمى المعادلة (4) بمعادلة نيرنست

مكونات الخلية الكهربية :

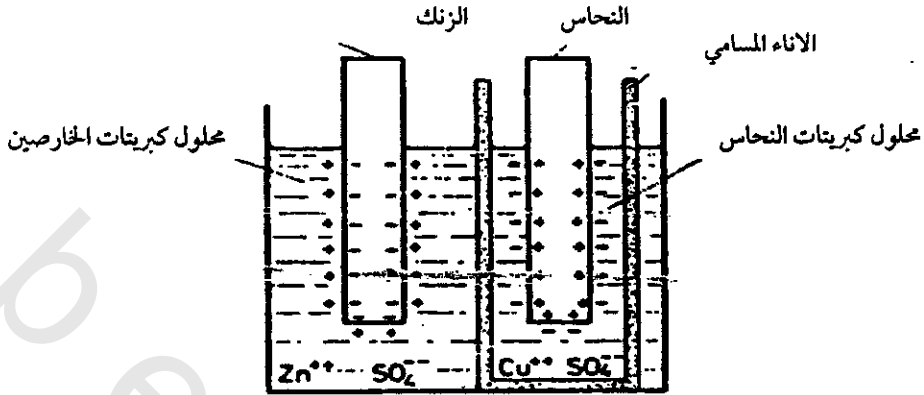
ذكرنا من قبل أن الخلية الكهروكيميائية تتكون من أقطاب وحواجز مثبتة داخل أحواض خاصة. حيث تصنع الأقطاب عادة من مواد جيدة التوصيل للتيار الكهربائي وذات مقاومة عالية للتأثيرات الكيميائية والآلية والحركية وتكون خاملة .

وهي تقوم بنقل الإلكترونات من المحلول الألكتروليتي أو إليه دون أن يطرأ عليها أي تبدل وقد تكون فعالة وتقوم بإذابة أو ترسب المادة خلال عملية التوصيل الكهربائي . ومن المواد الشائعة الاستعمال: الفحم والبلاتين والنحاس والنيكل والرصاص وأكاسيد بعض الفلزات .

وينبغي أن تتصف الحواجز التي تستعمل في فصل الأقطاب عن بعضها داخل الخلية بوجود مسامات خاصة تسمح بمرور الأيونات بكفاءة عالية يكونها ذات مقاومة جيدة للتأثيرات الكيميائية والآلية. ومن المواد الشائعة الاستعمال هي الأسبست والسيراميك والسليكات وأكاسيد بعض الفلزات والسليولوز والأنسجة الصناعية وبعض أنواع البلاستيك . وتتصف الأحواض المستعملة لهذا الغرض بمقاومتها الجيدة للتأثيرات الكيميائية والآلية. ومن المواد المستعملة لصنعها هي الفحم والحديد والنحاس والنيكل والزجاج والسيراميك وبعض المنتجات البلاستيكية .

جهد القطب :

يمثل الشكل التالي مخططاً لخلية كهروكيميائية مكونة من قطبين . الأول عبارة عن إناء يحتوي على قطب نحاسي مغمور في محلول كبريتات النحاس وموضوع داخل إناء ل القطب الثاني الذي يتكون من قطب الخارصين ومغمور في محلول



خلية كهروكيميائية (جهد القطب)

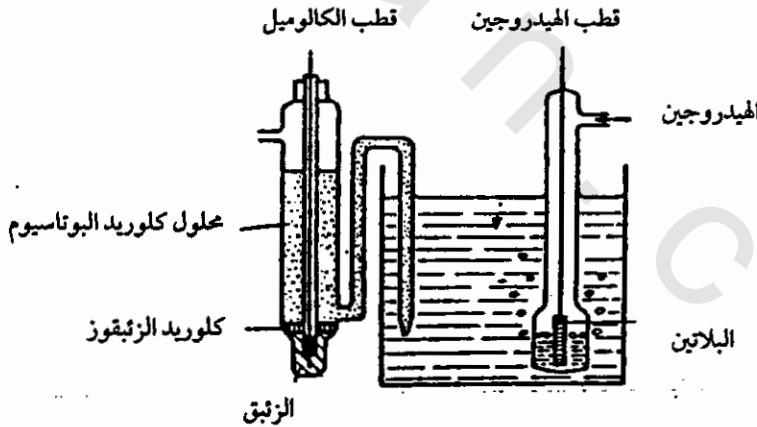
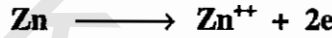
ومن المعروف أن الأيونات الموجبة في الأقطاب المعدنية في حركة تذبذب مستمرة. وإذا توفرت لهذه الأيونات الطاقة الكافية فيمكنها ترك المعدن إلى المحلول المحيط تاركة عدداً من الالكترونات . مثلاً عندما يترك أيون الخارصين القطب المعدني إلى المحلول يترك وراءه زوجاً من الالكترونات .

وفي الوقت نفسه تنجذب بعض أيونات الخارصين من المحلول إلى القطب السالب و يترسب بعضها إلى أن يحدث إتران كيميائي سريع بين أيونات الخارصين الموجبة في المحلول والمعدن. وفي حالة قطب النحاس الملامس لأيونات النحاس في المحلول يكون ميل أيونات النحاس إلى الترسيب أكثر من ميل أيوناته إلى الذوبان في المحلول . لذا فإن النحاس يصبح مشحوناً بشحنة موجبة عند غمسه في محلول كبريتات النحاس .

وقد اعتبر نيرنست بأن لكل معدن ضغطاً معيناً يسمى ضغط محلول المعدن ويرجع هذا الضغط إلى مدى قابلية ذوبان المعدن وتركيز أيوناته في المحلول. وأن قابلية الذوبان تزداد بانخفاض تركيز أيونات المعدن من المحلول الملامس له. وعند انتقال أيونات المعدن الموجبة إلى المحلول يكتسب سطح المعدن شحنة سالبة وتزداد كثافة هذه الشحنة بازدياد قابلية ذوبان المعدن .

ويؤدي هذا الانتقال إلى تكوين جهد كهربي تتوقف قيمته على نوع المعدن وتركيز ودرجة حرارة المحلول أي تركيز أيوناته نسبة إلى جهد الأرض الذي قيمته صفر. مثلاً لجهد الخارصين في كبريتات الخارصين قيمة سالبة بينما لجهد النحاس في كبريتات النحاس قيمة موجبة. تقل سالبية جهد الخارصين بزيادة تركيز أيوناته في المحلول بينما تزداد إيجابية جهد قطب النحاس بزيادة تركيز أيوناته .

وعند توصيل القطبين في الشكل التالي من الخارج بسلك معدني تسري الإلكترونات من الخارصين إلى النحاس إلى أن يتساوى جهد القطبين وأثناء سير التفاعل يذوب قطب الخارصين ويطرسب النحاس على قطب النحاس .



أقطاب الهيدروجين والكالوميل

ويقاس جهد القطب القياسي نسبة إلى جهد الهيدروجين القياسي الذي يقدر قيمته بصفر فولت. ويتكون قطب الهيدروجين القياسي بإمرار غاز الهيدروجين عند ضغط جو واحد فوق

قطب من البلاتين مغطي بالبلاتين الأسود ومغموس في محلول حامض الهيدروكلوريك تركيزه واحد عياري مع مراعاة تشبع المحلول بالهيدروجين وتثبيت درجة الحرارة عند 25° م . ويمكن استعمالات وحدات فعالية بدلاً من وحدات تركيز ويشترط أن تكون فعالية الحامض واحدة حامضية واحدة ($\text{pH} = 1$) . ومن المعروف أن الفعالية والتركيز يتساويان في المحاليل المخففة جداً. لكن محلول حامض الهيدروكلوريك الذي فعاليته وحدة واحدة تكون قيمة تركيزه العيارية 1.2 .

ويفضل استعمال قطب الكالومل في التطبيقات العملية بدلاً من قطب الهيدروجين القياسي. يتكون قطب الكالومل من قطب زئبقي مغطي بالكالومل (كلوريد الزئبقوز) ومغموس في محلول عشر عياري من كلوريد البوتاسيوم وقليل من كلوريد الزئبقوز . ويمثل الشكل السابق رسماً تخطيطياً لقطبي الهيدروجين والكالومل .

ونجد أن لقطب الكالومل جهداً مقداره (0.333) فولت نسبة إلى جهد قطب الهيدروجين القياسي الذي قيمته صفر فولت. وفي حالة كون فعالية الهيدروجين أقل أو أكثر من وحدة واحدة. فإن قيمة جهد قطب الهيدروجين لا تكون صفراً. ويمكن حساب جهد قطب الهيدروجين اعتماداً على التركيز بالمعادلة :

$$\text{الجهد (فولت) } = - 0.059 \times \text{الدالة الحامضية .}$$

إن قيم الجهد لبعض الأقطاب القياسية تكون مقاسة على أساس أن المعدن نقي ومغمور في محلول يحتوي على أيون المعدن بقيمة وحدة فعالية واحدة. وتختلف قيمة الجهد لنفس القطب إذا كان المعدن مغطي بغشاء من الأوكسيد أو إذا اختلفت درجة الحرارة عن 25° م . أو إذا تغير محتوى أيونات المعدن في المحلول عن وحدة فعالية واحدة .

ولقد ترتيب المعادن استناداً إلى جهد القطب القياسي لها في سلسلة تسمى السلسلة الكهروكيميائية. تتراوح السلسلة بين العناصر الفعالة والموجبة كهربائياً والتي تقع في قمة الجدول السابق والعناصر غير الفعالة التي تقع في أسفل الجدول .

ويوجد في موضوع الكيمياء الكهربائية تلابس في المصطلحات ومعانيها. فمثلاً العنصر الموجب كهربائياً هو الذي يكون أيوناً موجباً بسهولة. لكن جهد قطبه بالنسبة إلى الهيدروجين كصفر يكون سالباً. والمعدن الموجب كهربائياً يحل المعدن الأقل إيجابية كهربائية. مثلاً الخارصين يقوم بترسيب النحاس من محلول ملح النحاس. والنحاس يحل محل الفضة في محلول ملح الفضة. بينما الألمنيوم لا يحل محل النحاس بالرغم من كون الألمنيوم أكثر إيجابية كهربائية.

ويرجع ذلك إلى وجود غشاء ثابت من الأوكسيد على سطح الألمنيوم يغير كثيراً من قيمة الجهد. ويمكن تحطيم غشاء الأوكسيد على سطح الألمنيوم بواسطة أيون الكلوريد. لذلك فإن المعدن يظهر فعاليته الكيميائية الحقيقية في محلول ملح النحاس وفي وجود أيون الكلوريد.

وينتج عن ذلك ترسيب النحاس وإذابة الألمنيوم. وبصورة عامة يعتبر الجهد الكهربائي لكل معدن موجباً بالنسبة إلى المعدن الذي يقع تحته في الجدول السابق. وبوجه عام فإن المعادن ذات الجهد الكهربائي السالب تحل المعادن التي تقع تحتها.

وتبعاً لذلك يتحرر الهيدروجين بواسطة المعادن التي ساليبتها الكهربائية أكبر منه. مثلاً يحل الصوديوم مثل الهيدروجين في المحاليل المتعادلة والقاعدية بينما النحاس والفضة لا يحرران الهيدروجين من المحاليل الحامضية. وتكون المعادن التي ساليبتها الكهربائية عالية تكون قابليتها للتفاعل مع الأوكسجين عالية لأن الإيجابية الكهربائية للأوكسجين عالية.

ويمكن حساب الجهد الكهربائي للمعادن في محاليل أيوناتها حسب نظرية نيرنست من المعادلة التالية :

$$E = E_0 + \frac{2.303 RT}{nF} \log_{10} a^{+} \quad \text{بالنسبة إلى القطب الموجب} :$$

$$E = E_0 - \frac{2.303 RT}{nF} \log_{10} a^{-} \quad \text{وبالنسبة إلى القطب السالب} :$$

E = الجهد الكهربائي للقطب . E_0 = الجهد الكهربائي القياسي . n - تكافؤ الأيون ،

F = عدد فراادي . a^{+} , a^{-} = تركيز الأيون الموجب والسالب .

ويمكن الربط بين الجهد القياسي للقطب وثابت التوازن الكيميائي من جانب

الديناميكا الحرارية :

$$\Delta F^{\circ} = RT \ln K \quad \dots\dots\dots (1)$$

ΔF° = التغيير من الطاقة الحرة عند الظروف القياسية . R = ثابت الغاز

T = درجة الحرارة المطلقة . K = ثابت التوازن الكيميائي .

وتكون العلاقة بين تغيير الطاقة الحرة والشغل الكهربائي المنجز عند الظروف الاعتيادية

بالشكل التالي :

$$\Delta F^{\circ} = nFE_0 \quad \dots\dots\dots (2)$$

حيث n = عدد الالكترونات المتقلة في التفاعل . F = عدد فاراداي

E_0 = الجهد القياسي للقطب .

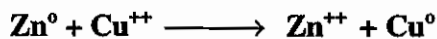
ويربط المعادلتين (1 , 2) يتج :

$$E_0 = \frac{0.05916}{n} \log K \quad \dots\dots\dots (3)$$

وكما هو معروف قد تتكون الخلية من أنصاف الخلايا ذات الجهود القطبية المختلفة.

وعلى سبيل المثال عند توصيل نصف خلية نحاس قياسية مع نصف خلية خارصين قياسية

بسلك معدني وجسر ملحي **Salt Bridge** فالخلية الناتجة تكون نتيجة التفاعلات التالية :



ويمكن حساب جهد الخلية والذي يساوي المجموع الجبري لجهد القطبين القياسين أي أن:

$$E_{0 \text{ cell}} = E_{0 1} + E_{0 2}$$

وبالاستعانة بجدول جهد الأقطاب القياسية :

$$E_0 = (+0.345) + (+0.762) \quad \therefore E_0 = 1.107 \quad \text{فولت}$$

وبما أن التفاعل الكيميائي عند قطب النحاس هو تفاعل اختزالي لذلك تعكس العلاقة الجبرية لقيمة الجهد القياسي للنحاس . ويمكن حساب القوة الدافعة الكهربية (E.M.F) للخلية باستعمال معادلة نيرنست كما يلي :

$$E = E_o - \frac{0.05916}{n} \log K$$

$$E_{Zn} = E_o Zn - \frac{0.05916}{n} \log \frac{aZn^{++}}{aZn^0} \quad \text{وبالتعويض :}$$

$$E_{Cu} = E_o Cu - \frac{0.05916}{n} \log \frac{aCu^0}{aCu^{++}}$$

وبجمع المعادلتين :

$$E_{Zn} + E_{Cu} = E_{Cell}$$

$$E_{oZn} + E_{oCu} = E_{oCell}$$

$$E_{Cell} = E_{oCell} - \frac{0.05916}{n} \log \frac{(aZn^{++})(aCu^0)}{(aZn^0)(aCu^{++})}$$

$$E_{Cell} = E_{oCell} - \frac{0.05916}{n} \log k \quad \text{أو :}$$

وتستخدم المعادلة الأخيرة في إيجاد القوة الدافعة الكهربية للخلية. وإذا فرضنا أن تركيز أيونات النحاس يساوي 0.001 مول وتركيز أيونات الخارصين يساوي 0.1 ، $E_o = 1.107$.

$$\text{Log K} = \frac{(aZn^{++})(aCu^0)}{(aZn^0)(aCu^{++})} \quad \text{أذن :}$$

وبما أن فعالية المعادن بصورة عامة تساوي واحد .

$$E = E_o - \frac{0.05916}{2} \log \frac{0.1}{0.001} \quad \text{أذن :}$$

وتسمى هذه الخلية بخلية دانيال .

الخلية غير العكسية :

وهي خلية ذات تفاعل ذاتي أي تلقائي . وتتكون الخلية من قطبين من النحاس والخاصين. يغمر القطبان في محلول حامض الكبريتيك المخفف. يوجد في هذه الخلية ميل تلقائي للتعامل بين حامض الكبريتيك والخاصين دون إيصال القطبين بمصدر خارجي. ويعني التفاعل التلقائي في مجال الديناميك الحراري حالة عدم إتران .

الخلية العكسية :

تتكون الخلية من قطبين أحدهما من الخاصين ومغمور في محلول كبريتات النحاس والآخر من النحاس مغمور في محلول كبريتات النحاس كما يلي :



ويفضل المحلولان عن بعضهما بواسطة حاجز مسامي ويعتبر كجسر كتروليتي داخلي . ولا يحدث التفاعل الكيميائي في هذه الحالة إلا بعد ربط القطبين بمصدر موصل فلزي خارجي لإكمال الدائرة الكهربائية. وإن فرق الجهد الكهربائي لهذه الخلية يساوي 1.2 فولت . ففي هذه الخلية تتحول ذرات الخاصين إلى أيوناته وتذوب في المحلول وتتحول أيونات النحاس إلى ذراته وترسب على القطب النحاسي . وينتقل التيار الكهربائي وهو ميل الالكترونات خلال السلك الخارجي من القطب السالب وهو الخاصين إلى القطب الموجب وهو النحاس لتعادل شحناته الموجبة .

وعند إمرار تيار كهربائي من مصدر خارجي في اتجاه معاكس لاتجاه تيار الخلية وبجهد أقل منه في الخلية. فإن سرعة ذوبان الخاصين وترسيب النحاس تقل إلى أن تصل إلى حالة إتران.

وعندها يتوقف مرور التيار الكهربائي أي تتوقف عمليتا الذوبان والترسيب. وفي حالة كون جهد التيار الخارجي أكبر من جهد الخلية ينعكس اتجاه التيار الكهربائي. مما يؤدي إلى ترسيب الخاصين وذوبان النحاس .

ويستتج من ذلك أن تأكل الخارصين أو النحاس أو أي معدن آخر يعتمد في هذه الحالة على قوة التيار الخارجي نسبة لجهد الخلية عند حالة الاتزان. وعندما يتكون قطب الخلية من نفس المعدن كالنحاس مثلاً وينغمسان في محلول كبريتات النحاس.

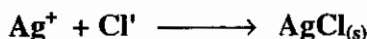
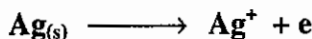
ففي هذه الحالة لا يتولد تيار كهربائي تلقائياً. لكن عند إمرار تيار كهربائي خارجي وبجهد قليل يحدث تغيير في تركيز أيونات النحاس عند القطبين واستقطاب الخلية. ومن ثم تحدث عمليتا الذوبان والترسيب.

وبوجه عام للمعادن مثل الألمنيوم والنيكل جهد زائد. ولهذا الجهد الزائد أهميته خاصة عندما تتضمن العملية انبعاث غاز الهيدروجين. وفي الحالات التي يتصاعد فيها غاز الهيدروجين يدعى الجهد الزائد بالجهد الزائد الهيدروجيني. وهو الفرق بين جهد الاتزان والجهد اللازم لتحرير الهيدروجين على هيئة غاز.

أنواع الأقطاب العكسية :

(1) يتكون القطب من معدن وهو في حالة تماس مع أيوناته في المحلول كالخارصين المغمور في محلول كبريتات الخارصين أو الهيدروجين الذي يكون في تماس مع أيوناته في المحلول أو الأكسجين الذي يكون في تماس مع أيونات الهيدروكسيل وكذلك الهالوجينات مع أيونات الهاليد. وفي حالة استعمال الغاز كقطب ولعدم توصيله التيار الكهربائي فيستخدم معه فلزاً موصل كالبلاتين وهو لا يتفاعل مع عنصر الفلز وأيوناته.

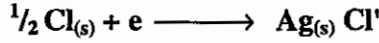
(2) يتكون القطب من فلز وملحه الذي يكون قليل الذوبان مع محلول يحتوي على الأيونات السالبة المشابهة لأيونات ملح القطب. مثل الفضة المغطى بكلوريد الفضة والذي يكون في تماس مع أيون الكلوريد. حيث يبدأ التفاعل بتحول بعض ذرات الفضة إلى أيوناتها التي تتحد آنياً مع أيونات الكلوريد الموجودة في المحلول.



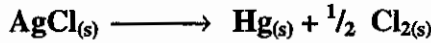
ويمكن أن يحدث هذا التفاعل تمامًا عند نفس القطب .



وقد يكون التفاعل الأخير مكافئًا لتفاعل قطب الكلور .

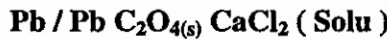


ويتحقق ذلك إذا أصبح كلوريد الفضة مصدرًا لتوليد غاز الكلور بالضغط المطلوب .

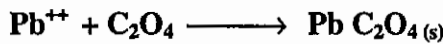
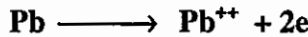


ويعتبر قطب الفضة - كلوريد الفضة من جانب الديناميك الحراري بمثابة قطب الكلور وعندما يكون ضغط غاز الكلور مكافئًا لضغط الكلور الناتج من تفكك كلوريد الفضة في نفس درجة الحرارة. ولهذه الخلايا أهمية بالغة وذلك لعدم وجود طريقة مباشرة لعمل أقطابها. وبالنظر لصعوبة تحضير قطب من الغاز. يفضل تحضير الأقطاب اللافلزية بهذه الطريقة .

(3) يتكون القطب من فلز كالرصاص وهو في تماس مع ملحني قليلي الذوبان في المذيب. ويشمل الملحان ملح الرصاص مع ملح فلز آخر له نفس الجذر السالب مثل أوكسالات الرصاص والكالسيوم . حيث يغمر الفلز مع الملحني في محلول الملح الثاني مثل كلوريد الكالسيوم .

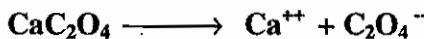


ويذوب بعض الرصاص ويعطي أيوناته الثنائية الشحنة

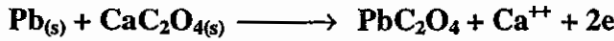


وإن إزالة أيونات الأوكسالات بتعادلها مع أيونات الرصاص تؤدي إلى ذوبان

أوكسالات الكالسيوم :



وتكون حصيلة التفاعلات بالشكل التالي :



(4) قطب التأكسد والاختزال .

يتكون القطب من سلك من البلاتين أو الذهب كوسيلة لنقل الالكترونات من القطب إلى دائرة الخلية. وهو يغمر في محلول يحتوي على أيونات التأكسد والاختزال معًا. كأيونات القصدير وزر والقصديريك أو أيونات الفروساينيد - الفيروساينيد. وتنتج الالكترونات القطب عند حدوث تغيير في حالة تأكسد القطب. كأن يتحول أيون القصدير وزر إلى القصديريك .



وإن القطب الذي يمرر الالكترونات معرض لعملية التأكسد والقطب الذي يكتسب الالكترونات يعاني عملية الاختزال. ويمكن قياس القوة الدافعة الكهربائية بواسطة المجهاد وهو عبارة عن بطارية خزن - كخلية وستون القياسي - له جهد ثابت E_0 بنهاية القطب المشابهة لها في الخالية .

ويربط القطب الثاني من خلال مفتاح (K) وكلفانومتر (G) بسلك P وهو يتحرك على سلك موصل لقراءة القوة الدافعة الكهربائية. وعند معرفة مقاومة السلك المتحرك تصبح العلاقة بين مقاومتي السلكين بالشغل التالي .

$$\frac{E_x}{E_0} = \frac{R_x}{R_c} \quad E_x = \frac{E_0 \cdot R_x}{R_c}$$

ويمكن حساب الطاقة الحرة (ΔG) للتفاعل الذي يحدث في الخلية عند الحرارة المطلقة (T) علمًا أن الشغل المنجز غير مصحوب بتغيرات في الحجم أي أن :

$$\Delta G = - nFE$$

E = جهد الخلية ، nF = كولوم من التيار ويمكن الاستعانة بمعادلة جيبس - هلمهولتز

. Gibbs-Helmholtz

$$\Delta G = \Delta H + T \frac{\delta, \Delta G}{\delta T} \quad P = - nFE$$

ΔH = الزيادة في المحتوى الحراري. أذن

$$\Delta H = - nF \left(E - T \frac{\delta, \Delta G}{\delta T} \right) P$$

$$= \frac{\delta E}{\delta T} P \quad \text{معامل درجة الحرارة لجهد الخلية تحت ضغط ثابت .}$$

وبذلك يمكن إيجاد الكميات الحرارية الديناميكية ΔG , ΔH , ΔS (الانتروبي) وأن مقدار:

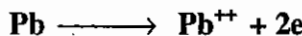
$$nF \frac{\delta E}{\delta T} P \quad \text{يكافئ تغيير الانتروبي لتفاعل الخلية :}$$

$$\Delta S = nF \left(\frac{\delta E}{\delta T} \right) P$$

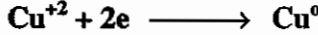
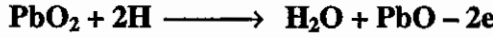
خلايا الخزن :

كما نعلم تنتقل الالكترونات من قطب التأكسد إلى قطب الاختزال . لكن قد ينعكس التفاعل الكيميائي الذي تولد عنه التيار الكهربائي تحت ظروف ملائمة وتعيد المواد المؤكسدة والمختزلة بناءها عند القطبين باستخدام قوة دافعة كهربائية. فقد سخنت الخلية وتحويل الطاقة الكيميائية إلى طاقة كهربائية عند استعمال الخلية .

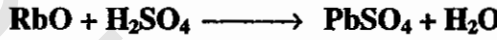
تصنع خلايا الخزن في الغالب من ألواح رصاصية أي سبيكة رصاصية تحتوي على الانتيوم والباريوم أو غيرهما . يغطي القطب السالب بالرصاص الإسفنجي الرمادي ويشبع القطب الموجب بشنائي أو أكسيد الرصاص PbO_2 ويستعمل حامض الكبريتيك كالكتروليت ويكون تركيبه حوالي 37 % وكثافته النوعية 1.28. وعند استعمال الخلية يحدث التأكسد في القطب السالب :



ويختزل ثنائي أكسيد الرصاص في القطب الموجب :



وتتكون كبريتات على كلا اللوحين نتيجة تفاعل كل من أيون الرصاص وأوكسيده مع الالكتروليت .



ويؤدي التفاعلان باستمرار إلى انخفاض تركيز حامض الكبريتيك وكثافته. ويجب أن لا يتجاوز الانخفاض 1.16 فولت . وعند إعادة شحن الخلية تنعكس التفاعلات الكهروكيميائية فتختزل أيونات الرصاص إلى الرصاص الإسفنجي ويؤكسد أول أكسيد الرصاص إلى ثنائي أكسيده لذلك يربط الطرف السالب من مصدر الطاقة الكهربائية خلال الشحن بالعمود السالب للخلية والطرف الموجب بالعمود الموجب .

وتعتبر خلية أديسون Edison Cell من خلايا الخزن التي يمكن إعادة شحنها أيضًا . يتكون اللوح الموجب من صفوف من الأنابيب الصغيرة المثقبة ومملوءة بطبقات رقيقة ومتعاقبة من أكسيد النيكل وقشر النيكل وملحومة في النهايات . ويتكون اللوح السالب من صفوف من التجاويف المثقبة والمحتوية على أكسيد الحديد الفعال أي 304 ثقبًا . حيث يختزل أكسيد الحديد في اللوح السالب خلال الشحن إلى الحديد النقي .



ويتأكسد أكسيد النيكل المائي إلى ثنائي أكسيد النيكل أي القطب الموجب :

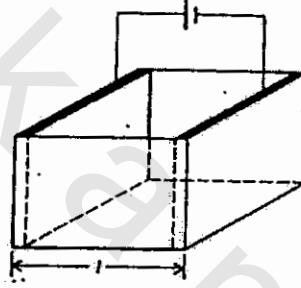


وتجمع مضاعفات الخلية وتلحم داخل صندوق من النيكل المطلي بالفولاذ ويضاف إليه محلول هيدروكسيد البوتاسيوم (20 %) . وتنعكس التفاعلات الكيميائية عند استعمال

الخلية المشحونة. علمًا أن تركيز هيدروكسيد البوتاسيوم لا يتغير خلال شحن الخلية وتفريغها .
وتتميز خلية خزن أو أكسيد النيكل - الحديد عن خلية الخزن الرصاصية فهي خفيفة
الوزن ولا تتأثر بدرجات الحرارة الواطئة وعمرها يكون أكثر بكثير لكن كلفتها عالية وهي
تستعمل في قاطرات المناجم والسكك الحديدية وأجهزة التكييف والإضاءة وغيرها .

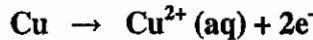
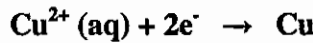
عمليات التحلل الكهربائي :

يبين الشكل التالي. وجود قطبين معدنيين عند نهايتي خلية مملوءة بمحلول الكتروليتي
ويسلط فرق جهد على القطبين وذلك بعد ربطها إلى بطارية بواسطة أسلاك معدنية .



خلية التحليل الكهربائي

تقوم الإلكترونات بنقل التيار خلال الأسلاك والأقطاب المعدنية. في حين تقوم
الأيونات بنقل التيار خلال المحلول. ويحدث تفاعل كيميائي كهربائي عند منقطة تلامس
قطب بالمحلول. هذا التفاعل ينقل الإلكترونات إما من أو إلى القطب.
وبذا يسمح للشحنة بالجريان كليًا ضمن الدائرة الكهربائية. فإذا كان القطبان المعدنيان
هنا نحاسًا والمحلول الكتروليتي هو كبريتات النحاس. فتفاعلات القطبين هما :



ومنها يتضح أنه لترسيب مكافئ واحد من النحاس من المحلول يتطلب جريان 2N من
الإلكترونات خلال الدائرة الكهربائية حيث N هو عدد أفوجادروا من الإلكترونات .

وبصورة عامة. من أجل ترسيب مكافئ واحد من معدن B من محلول يحتوي على الأيون B^{+n} يتطلب جريان nF من الالكترونات وهكذا فإن الوزن المترسب w لمعدن بواسطة الشحنة المارة Q يساوي .

$$w = (Q / nF) e$$

حيث e يمثل الوزن المكافئ للمعدن. وهذه المعادلة تتضمن قوانين فردي في التحلل الكهربائي :

وتلعب عمليات التحلل الكهربائي في المجالات الصناعية دورًا بارزًا ومن أهم هذه العمليات الشائعة في الصناعة :

(أ) التحلل الكهربائي لمحلول كلوريد الصوديوم :

تسمى العملية صناعيًا بعملية الكلور - القلوي. ويستعمل لهذا الغرض كلوريد الصوديوم النقي لإنتاج غاز الكلور وهيدروكسيد الصوديوم ولهاتين المادتين استعمالات عديدة في الصناعة كصناعة كلوريد الفينيل والهايبوكلوريد وكلوريد الهيدروجين وصناعة الورق ومعالجات المياه وغيرها . يستعمل لإنجاز عملية التحلل الكهربائي خلايا كهروكيميائية مختلفة منها :

خلية الزئبق :

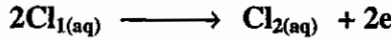
تتكون الخلية من حوض مستطيل من الحديد مغطى من الداخل بطبقة رقيقة متحركة من الزئبق تقوم بعمل القطب السالب. ويتكون القطب الموجب من أعمدة مثبتة من الجرافيت وتسمى الخلية المحلل الكهربائي.

ويحضر محلول مائي من كلوريد الصوديوم بتركيز 300 جرام / لتر. ويمرر المحلول في الخلية على طبقة الزئبق في دورة مغلقة. وتتراوح حرارة الخلية بين 80 - 90°م يتم التحلل الكهربائي لكلوريد الصوديوم بين القطب الموجب (الجرافيت) والقطب السالب (الزئبق المتحرك) مكونًا غاز الكلور عند القطب الموجب وملغم الزئبق والصوديوم عند القطب

السالب وحسب المعادلات التالية حيث التفكك الالكتروليتي بالإذابة :



نصف التفاعل عند القطب الموجب :



نصف التفاعل عند القطب السالب :



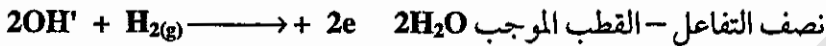
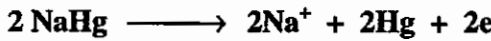
نتائج التفاعل



ويخرج غاز الكلور الناتج من العملية من القسم الأعلى من الخلية (الخلية الأولى) ويسترجع كلوريد الصوديوم غير المتحلل بعد تنقيته إلى نفس الخلية مرة أخرى. ينساب ملغم الصوديوم إلى الخلية الثانية (السفلى) وتسمى محلل الملغم *Amalgam decoposer*.

يعتبر ملغم الصوديوم في هذه الخلية كقطب موجب والجرافيت كقطب سالب . كما تغذي الخلية باستمرار بتيار من الماء النقي باتجاه مضاد (معاكس) ليسر ملغم الصوديوم وتحدث التفاعلات الكيميائية التالية :

نصف التفاعل - القطب السالب



يلاحظ من المعادلات الكيميائية أن الزئبق يتولد مرة أخرى ويرسل ثانية إلى الخلية الأولى (العليا) لإعادة استعماله. غير أن الجرافيت المستعمل يستهلك تدريجياً ويصبح هشاً

وتستوجب العملية استبداله بين حين وآخر.

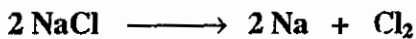
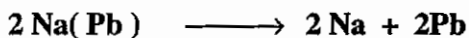
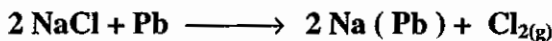
يصل تركيز هيدروكسيد الصوديوم الناتج من العملية إلى حوالي 50 % . وفي حالات خاصة يمكن زيادة تركيزه إلى حوالي 73 % عند درجة حرارة 100°م أو أكثر .

الخلايا ذات الحواجز :

وهي عبارة عن خلايا ماثلة للخلايا الزئبقية مع وجود حواجز مسامية تسمح بمرور الأيونات من خلالها بسهولة دون الغازات المتكونة مثل الكلور والهيدروجين ويمثل الشكل التالي نماذج مختلفة من هذه الخلية .

التحلل الكهربائي لمنصهر كلوريد الصوديوم :

تتكون الخلية بصورة عامة من سبيكة خاصة من النيكل والفولاذ . يستعمل الجرافيت كقطب سالب ومنصهر الرصاص كقطب موجب . ويجب أن يكون ملح كلوريد الصوديوم المستعمل في التحلل الكهربائي نقيًا وخاليًا من الشوائب خاصة من آثار الكبريت . تصل درجة حرارة الخلية إلى حوالي 850°م مع جهد كهربائي في حدود 50 ألف أمبير . وعند تحلل كلوريد الصوديوم إلى عنصر الصوديوم وغاز الكلور يكون الصوديوم مع منصهر الرصاص سبيكة من الصوديوم والرصاص والتي بتقطيرها نحصل على الصوديوم كما يلي :



(ب) التحلل الكهربائي لكلوريد الهيدروجين :

يتيح غاز كلوريد الهيدروجين في عديد من التفاعلات الكيميائية كنتاج ثانوي ويكون تركيزه في هذه الحالات غالبًا لكنه غير نقي حيث يحتوي على مقدار من الكلور وبعض المركبات العضوية الأخرى وحسب مصدر المواد المتفاعلة .

وأن عدم نقاوة كلوريد الهيدروجين الناتج يقلل من قيمته التجارية واستعماله. لذلك يستغل كلوريد الهيدروجين غير النقي في عمليات التحلل الكهربائي للحصول على غازي الكلور والهيدروجين .

ويؤثر تركيز كلوريد الهيدروجين المستعمل في عملية التحلل الكهربائي تأثيرًا بارزًا على طبيعة الخلية الكهروكيميائية المستعملة ونقاوة المواد الناتجة. وإذا قل تركيز كلوريد الهيدروجين عن 10 % يتكون عند القطب السالب بالإضافة غاز الكلور مقدار من غاز الأوكسجين أيضًا مما يؤثر على نقاوة الكلور ويقلل من أهميته التجارية .

وبزيادة تركيز كلوريد الهيدروجين إلى 25 % فما فوق تزداد نقاوة وكمية الكلور الناتج. وبما أن المواد المستعملة والناتجة من العملية مواد فعالة لذلك يجب استعمال مواد خاملة ومقاومة لعملية التآكل في بناء جميع أجزاء الخلية الكهروكيميائية.

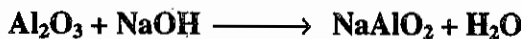
وعلى سبيل المثال تصنع الأحواض عادة من البلاستيك أو الجرافيت المعزول وتصنع الحواجز من أنسجة تركيبية كبولي كلوريد الفينيل .

(ج) التحلل الكهربائي لمنصهر خام الألمنيوم :

يعتبر الألمنيوم أكثر الفلزات المنتشرة في الطبيعة ومن أهم خاماته هو البوكسايت وهو عبارة عن أوكسيد الألمنيوم المائي ممزوجًا مع السليكا وأكاسيد الحديد والتيتانيوم ويعتبر البوكسايت بصورة عامة الخام الرئيسي لاستخلاص الألمنيوم بطريقة التحلل الكهربائي .

وفي حالة تحضير الألمنيوم من خام البوكسايت فيجب تنقية الخام كأوكسيد الألمنيوم من الشوائب الموجودة معه. وتستند عملية التنقية على حقيقة بأن أوكسيد الألمنيوم مادة أمفوتيرية تتفاعل مع الأحماض والقواعد معًا .

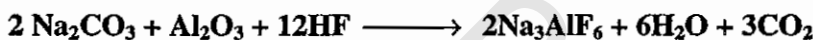
حيث يتفاعل أوكسيد الألمنيوم مع هيدروكسيد الصوديوم مكونًا مركبًا ذائبًا من ألومينات الصوديوم تاركًا الشوائب غير الذائبة كأوكسيد الحديد .



ويسخن البوكسايت مع محلول هيدروكسيد الصوديوم بتركيز 30% وزناً وتحت الضغط الجوي الاعتيادي. ثم تفصل المكونات غير الذائبة بعملية الترشيح. كما يرج محلول ألومينات الصوديوم في حوض لمدة أيام حتى يحصل توازن بين الألومينات وأوكسيد الألمنيوم المائي. ثم يمكن فصل أوكسيد الألمنيوم بعملية الطرد المركزي .

ويجفف أوكسيد الألمنيوم المائي في فرن تجفيف دوار إلى 1150م للحصول على أوكسيد الألمنيوم اللامائي كخام لعملية التحلل الكهربائي. وتتكون الخلية الكهروكيميائية من حوض فولاذي كبير طوله حوالي 10م وعرضه ثلاثة أمتار وارتفاعه حوالي مترين ومبطن من الداخل بطبقة من الفحم الكرافيتي بمثابة القطب السالب .

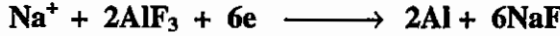
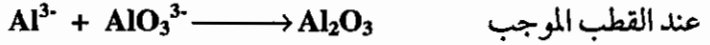
حيث يذاب البوكسايت الجاف والمنقي (Al_2O_3) في حمام منصهر الكريولايت Cryolite وهو يحضر صناعياً من معاملة مزيج من أوكسيد الألمنيوم ومحلول كربونات الصوديوم مع حامض الهيدروفلوريك وبموجب المعادلة الكيميائية التالية :



ثم يضاف إلى الناتج محلول فلوريد الكالسيوم بنسبة 8% وزناً ولك خفض نقطة الانصهار ويضاف أيضاً مقدار من فلوريد الألمنيوم بتركيز 6% وزناً وذلك لثبات كفاءة التيار الكهربائي .

ثم تغمس أعمدة الجرافيت (القطب الموجب) في منصهر الكريولايت والبوكسايت. وعندما يمرر التيار الكهربائي خلال المنصهر يتصاعد غاز الأوكسجين عند القطب السالب ويتحد جزئياً مع كربون القطب مكوناً غاز ثنائي أوكسيد الكربون ويترسب الألمنيوم عند القطب الموجب.

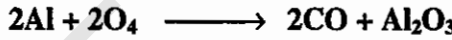
وبما أن منصهر الكريولايت والبوكسايت يحتوي على كل من أوكسيد الألمنيوم وفلوريد الألمنيوم وفلوريج الصوديوم. لذلك تحدث مجموعة من التفاعلات ومن أهمها :



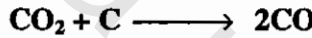
عند القطب السالب :



حيث يتحد الأوكسجين الناتج مع الكربون أي الجرافيت مكونًا غاز ثنائي أوكسيد الكربون الذي يؤثر على كمية الألمنيوم المترسبة لأنه يتفاعل مع الألمنيوم مكونًا أوكسيد الألمنيوم وغاز أول أوكسيد الكربون :



وكما يتفاعل غاز ثنائي أوكسيد الكربون مع الكرافيت عند القطب السالب مكونًا أول أوكسيد الكربون :



(د) التحلل الكهربائي للمركبات العضوية :

تعتبر عملية التحلل الكهربائي للمركبات العضوية حديثة ولها عدة مزايا أجزاء العملية عند الظروف الجوية الاعتيادية من الحرارة والضغط مع كون حصيللة المنتج عالية نسبيًا .

وتستعمل في بناء الخلية الكهربائية أقطاب موجبة من الرصاص ، الزئبق ، الجرافيت ، الزنك ، الكادميوم أو الملائم وأقطاب سالبة من مواد مقاومة للصدمات مثل الجرافيت ، البلاتين ، الذهب ، أوكسيد الرصاص أو الحديد والمذيبات المستخدمة في هذه الحالة هي الماء ، مزيج من الماء والكحول ، الأسيتو نايتريل .

وتتضمن التفاعلات التي تجري عند الأقطاب تفاعلات من نوع الأكسدة والاختزال أو تفاعلات الاستبدال أو البلمرة الشائبة. ويمكن تحضير حامض الأديبيك على سبيل المثال من الهيكسات حلقي أو الفينول ويستعمل الحامض بكثرة في صناعة النايلون.

وكذلك يمكن تحضير رابع مثيل الرصاص أو رابع أثيل الرصاص كمضادات ظاهرة القرقة في المحركات. وفي الجدول التالي نماذج أخرى من عمليات التحلل الكهربائي على المستوى الصناعي .

التوصيل الكهربائي في الالكتروليتات :

يعتبر التوصيل الكهربائي ظاهرة انتقالية فيها تنتقل الشحنة الكهربائية (الموجودة بشكل الكترولونات أو أيونات) خلال النظام .

ويعرف التيار الكهربائي (I) على أساس أنه سرعة جريان الشحنة خلال مادة موصلة

$$I \equiv dQ / dt \quad \text{أي أن :}$$

حيث dQ تمثل الشحنة المارة خلال مقطع عرضي لموصل في زمن dt أما كثافة أو تركيز التيار الكهربائي (j) فتعرف بأنها تمثل التيار الكهربائي بوحدة المساحة أي أن : $j = I / A$ حيث أن A مساحة المقطع العرضي للموصل .

ويعود جريان الشحنة هنا إلى وجود مجال كهربائي في الموصل الناقل للتيار ويمكن

$$k \equiv j / E \quad \text{عندئذ تحديد التوصيلية (أو ما تعرف بالتوصيل النوعي) لمادة كما يلي :}$$

حيث E تمثل مقدار المجال الكهربائي وإن مقلوب التوصيلية يعطي المقاومة (r) وتعرف

$$r \equiv 1 / k \quad \text{أيضاً بالمقاومة النوعية (أي أن :}$$

والآن إذا أخذنا اتجاه المجال الكهربائي للموصل على طول الإحداثي x فيمكننا كتابة

مقدار المجال الكهربائي كما يلي :

$$E = - d\phi / dx$$

حيث ϕ تمثل الجهد الكهربائي عند نقطة ما من الموصل. وإذا عوضنا عن E وعن j

فسوف نحصل على :-

$$K = \frac{(I / A)}{(- d\phi / dx)}$$

والآن نعوض في هذه المعادلة عن التيار الكهربائي (I) من معادلة (1) ومن ثم نقوم

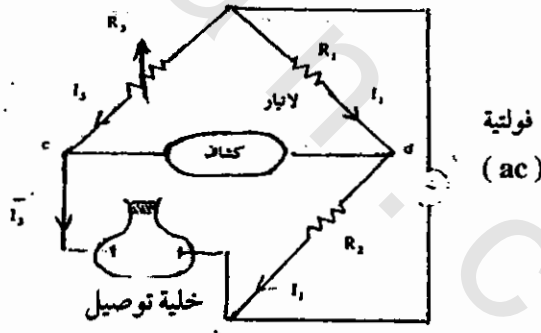
بترتيب النتيجة لنصل إلى :-

$$\frac{d\phi}{dt} = -k A \frac{d\phi}{dx}$$

وهذه المعادلة تسمى معادلة انتقال الشحنة الكهربائية ، تبين وجود جريان للتيار في الموصل فقط عندما يكون هناك تغير في الجهد الكهربائي في الموصل مثل هذا التغير يمكن الحصول عليه بربط كل من نهايتي الموصل إلى أحد قطبي بطارية كهربائية .

قياس التوصيلية لالكتروليت :

يمكن الحصول على التوصيلية أي التوصيل النوعي لمحلول الكتروليتي من المقاومة R لموصل الكتروليتي معلوم الأبعاد (معلوم I , A) أما المقاومة لمحلول الكتروليتي فيمكن قياسها باستخدام قنطرة ويستن الموضحة في الشكل التالي :



قياس التوصيلية لمحلول الكتروليتي

والقياس هنا يتضمن تنظيم مقاومة متغيرة (R₃) حتى نضمن عدم مرور التيار خلال الكشاف بين النقطتين c , d . هذا يعني أن الجهد عند هاتين النقطتين يكون متساوياً .

$$k = \frac{1}{R} \cdot \frac{1}{A} \quad . \text{ لإيجاد التوصيلية (k) .}$$

حيث I تمثل المسافة بين القطبين أما A فهي مساحة القطب .

ويعرف ثابت خلية التوصيل والذي نرسم له K_{cell} على أساس أنه يساوي $\frac{1}{A}$ وهكذا نكتب معادلة خلية التوصيل بالشكل التالي :

$$k = K_{cell} / R$$

وبما أن التوصيل L هو مقلوب المقاومة R عندئذ يمكننا كتابة المعادلة السابقة بالصيغة التالية :-

$$k = K_{cell} L$$

ومن الشيء المهم والضروري ذكره هنا هو وجوب استخدام مذيب نقي جدًا في قياسات التوصيل لأن وجود كميات صغيرة جدًا من الشوائب ستسبب تأثيرًا كبيرًا في التوصيلية. وإضافة إلى ذلك. من أجل الحصول على k لاكتروليت يجب طرح توصيلية المذيب النقي من توصيلية المحلول .

مثال :

تيار مقداره أمبير واحد يمر في سلك معدني. ما هو عدد الالكترونات المارة خلال مقطع عرضي من السلك في زمن قدرة ثانية واحدة ..

الحل :

مقدار الشحنة المارة (أو كمية الكهربائية) = التيار \times الزمن

$$= (1 \text{ أمبير}) \times (1 \text{ ثانية}) = 1 \text{ كولوم}$$

وبما أن الشحنة التي مقدارها 96.493 كولوم تسبب في جريان N من الالكترونات عندئذ من عدد الالكترونات المارة نتيجة مرور شحنة كهربائية مقدارها كولوم واحد هي :

$$(1 \text{ كولوم}) (6.023 \times 10^{23} \text{ الكترون})$$

$$= \frac{6.2 \times 10^{18} \text{ الكترون}}{96493 \text{ كولوم}}$$

$$(96493 \text{ كولوم})$$

مثال :

كم هو الزمن اللازم لطلاء صفيحة ذات مساحة 25 cm^2 بطبقة من النحاس بسمك 0.0 mm مستخدمين تيار ثابت مقدراه (0.5 Amp) . علماً أن كثافة النحاس تساوي 8.96 g cm^{-3} .

الحل :

كتلة النحاس (ω) يمكن إيجادها من حجم وكثافة النحاس أي :

$$\omega = (25 \text{ cm}^2 \times 0.01 \text{ cm}) (8.96 \text{ g cm}^{-3}) = 2.24 \text{ g}.$$

والآن نستخدم معادلة (15) :

$$\omega = \frac{Q \times e}{aF} = \frac{I \times t \times e}{aF} \quad \therefore 2.24 = \frac{0.5 \times t \times 63.5}{2 \times 96493}$$

$$t = 13616 \text{ s} = 3 \text{ hr and } 47 \text{ min}$$

مثال :

محلول 0.1 M من كلوريد البوتاسيوم يمتلك توصيل نوعي مقداره $0.01289 \text{ } \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$ ما هو التوصيل والمقاومة لخلية توصيل التي تكون فيها المساحة الفعالة للأقطاب تساوي 2.037 cm^2 والمسافة الفاصلة بين الأقطاب هي 0.531 cm .

الحل :

$$0.62 \text{ cm}^{-1} = \frac{0.531}{2.037} = \frac{\text{المسافة بين القطبين}}{\text{المساحة الفعالة للأقطاب}} = K_{\text{cell}} \text{ ثابت الخلية}$$

والآن نستخدم المعادلة (19) :-

$$k = \frac{K_{\text{cell}}}{R} \quad \therefore 0.01289 \text{ } \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1} = \frac{0.26 \text{ cm}^{-1}}{R} \quad \therefore R = 20.17 \text{ } \Omega$$

$$L (\text{التوصيل}) = \frac{1}{R} = \frac{1}{20.17} = 0.0495 \text{ } \Omega^{-1}$$

التوصيل المكافئ والمولاري :

يعرف التوصيل المكافئ لالكتروليت والذي يرمز له عادة بالرمز Λ_{eq} لأمدا ، بأنه توصيل حجم محلول حاوٍ على مكافئ غرامي واحد من الالكتروليت ويعبر عنه بالمعادلة التالية :

$$\Lambda_{eq} = 10^{-3} \text{ K / C}$$

والمكافئ هو تلك الكمية من المادة التي تعطي أو تستخدم عدد أفوجادروا من الالكتروليتات في تفاعل. أو التي تعطي أو تستخدم عدد أفوجادروا من البروتونات أو أيونات الهيدروكسيل في تفاعلات التعادل .

مثال :

إذا كانت توصيلية محلول 0.1 M من HCl عند 298 K تساوي $0.4112 \Omega^{-1} \text{ m}^{-1}$ احسب Λ_{eq} .

الحل :

إن مولارية محلول HCl تساوي عياراته (واحد عيارية تساوي مكافئ واحد مذاب في الديسيمتر المكعب من المحلول) والآن نستخدم معادلة التالية .

$$\Lambda_{eq} = \frac{(10^{-3} \text{ m}^3 \text{ dm}^{-3})(0.4112 \Omega^{-1} \text{ m}^{-1})}{(0.1 \text{ equiv. dm}^{-3})} = 0.04112 \Omega^{-1} \text{ m}^2 \text{ equiv.}^{-1}$$

وأوضحت القياسات العلمية بأن Λ_{eq} تزداد كلما قل التركيز. وتصل إلى قيمتها العظمى عندما يقترب التركيز من الصفر. ويرمز للتوصيل المكافئ عندما يقترب التركيز من الصفر بالرمز Λ_{eq} .

التوصيل المولاري للأيونات :

المعروف إن الالكتروليتات تقسم إلى نصفين: الكتروليتات قوية وأخرى ضعيفة فالالكتروليتات القوية يكون لها توصيلات عالية ويزداد بمقدار صغير عند التخفيف مثل المحاليل المائية للأملاح والأحماض والقواعد المعدنية .

أما الالكتروليتات الضعيفة يكون لها توصيلات منخفضة ويزداد زيادة كبيرة نسبياً عند التخفيف مثل حامض الخليك والأمونيا أو المحاليل الأيونية . حيث استطاع العالم كولراوش **Kohlrausch** بعد دراسة وقياسات واسعة على الالكتروليتات القوية أن يؤكد ما يلي :

عند التخفيف اللانهائي فإن كل أيون سيساهم بمقدار محدد يسمى التوصيل الأيوني ، إلى التوصيل المولاري للالكتروليت الذي يضم الأيون في تركيبه ويغض النظر عن طبيعة الأيون الآخر أو الأيونات المصاحب له قبل تأين الالكتروليت .

وإذا رمزنا للتوصيل المولاري للأيون الموجب عند التخفيف اللانهائي بالرمز Λ_+ وللأيون السالب بالرمز Λ_- عندئذ وفقاً لقانون كولراوش نكتب Λ لالكتروليت ذو صيغة $M_{\nu_+} X_{\nu_-}$ كما يلي :

$$\Lambda = (\nu_+) \lambda_+ + (\nu_-) \lambda_-$$

حيث ν_+ , ν_- تمثل أعداد الأيونات الموجبة والسالبة الداخلة في تركيب جزيئة من الالكتروليت (حيث تكون $\nu_+ = \nu_- = 1$ لكل من CuSO_4 , NaCl في حيث تكون $\nu_- = 2$, $\nu_+ = 1$ لملح MgCl_2) .

مثال :

أوجد التوصيل المولاري لمحاليل MgCl_2 , LiCl المائية عند التخفيف اللانهائي وعند درجة حرارة 25°C

الحل :

(1) بالنسبة لمحلول كلوريد الليثيوم :

$$\lambda_+ = 38.7 \Omega^{-1} \text{cm}^2 \text{mol}^{-1} , \lambda_- = 76.3 \Omega^{-1} \text{cm}^2 \text{mol}^{-1}$$

$$\Lambda^0 = \lambda_+^0 + \lambda_-^0$$

$$= 38.7 + 76.3 = 115.0 \Omega^{-1} \text{cm}^2 \text{mol}^{-1} = 1.15 \times 10^{-2} \Omega^{-1} \text{m}^2 \text{mol}^{-1}$$

(2) بالنسبة لمحلول كلوريد الماغنسيوم :

$$\lambda^{\circ}_2 = 106.0 \Omega^{-1} \text{ cm}^2 \text{ mol}^{-1}, \lambda^{\circ}_- = 76.3 \Omega^{-1} \text{ cm}^2 \text{ mol}^{-1}$$

$$\Lambda^{\circ} = \lambda^{\circ}_+ + 2\lambda^{\circ}_-$$

درجة تفكك الالكتروليتات في المحلول :

استطاع العالم أرهينوس أن يضع علاقة لإيجاد درجة تأين الالكتروليتات الضعيفة والقوية أيضًا. وقد توصل أرهينوس إلى هذه العلاقة بالاعتداد على الحقيقتين التاليتين :

- 1- التوصيل المولاري Λ يعتمد على عدد الأيونات الموجودة لتحمل التيار الكهربائي .
- 2- عند التخفيف اللانهائي فإن جميع الالكتروليتات تكون متأينة تمامًا لأيوناتها وهكذا اقترح أرهينوس أنه عند مقارنة Λ عند تركيز معين مع Λ° عند التخفيف اللانهائي سيعطي مقياس لدرجة التأين (يرمز لها بالرمز α) عند ذلك التركيز .

$$\alpha = \frac{\Lambda}{\Lambda^{\circ}} \quad \text{أي أن :}$$

مثال :

احسب α لكل من HCl , HOAc (حيث لكل منهما يكون التوصيل المولاري مساويًا التوصيل المكافي) عند التراكيز المعطاة سابقاً .

الحل :

$$1- \text{ بالنسبة لـ } \text{HCl} \quad \Lambda^{\circ}_{\text{HCl}} = 426.16 \times 10^{-4} \Omega^{-1} \text{ m}^2 \text{ mol}^{-1}$$

وعند التركيز $0.5 \times 10^{-2} \text{ mol dm}^{-3}$ يكون التوصيل المولاري :

$$\Lambda = 422.74 \times 10^{-4} \Omega^{-1} \text{ m}^2 \text{ mol}^{-1}$$

وعندئذ فإن α له ستكون :

$$\alpha = \frac{422.74 \times 10^{-4}}{426.16 \times 10^{-4}} = 0.993$$

2- بالنسبة لحامض الخليك HOAC

$$\Lambda^{\circ} = 390.7 \times 10^{-4} \Omega^{-1} \text{ m}^2 \text{ mol}^{-1}$$

وعند تركيز $0.5 \times 10^{-2} \text{ mol dm}^{-3}$ يظهر التوصيل المولاري :

$$\Lambda = 67.7 \times 10^{-4} \Omega^{-1} \text{ m}^2 \text{ mol}^{-1}$$

$$\alpha = \frac{\Lambda}{\Lambda^{\circ}} = \frac{67.7 \times 10^{-4}}{390.7 \times 10^{-4}} = 0.173$$

الانتقالات الكهربائية للأيونات :

عندما يسלט فرق جهد بين قطبي خلية تحوي محلول الكتروليتي فإن الأيونات في المحلول ستقع تحت تأثير مجال كهربائي شدته E ، يعمل على تسريعها باتجاه الأقطاب المناسبة لها. هذه الأيونات ستواجه قوة احتكاكية مسلطة عليها من قبل المذيب وتزداد القوة الاحتكاكية كلما زاد تسريع الأيونات .

وعندما تتساوى قوة المجال الكهربائي مع قوة الاحتكاك فإن الأيونات ستنتقل بسرعة نهائية ثابتة أي لها مقدار واتجاه أي أنها سرعة اتجاهية ، وسنطلق على مقدارها بالسرعة الانتقالية (نرمز لها S) .

وإن السرعة الانتقالية تتناسب مع شدة المجال الكهربائي الأيوني يمثل سرعة الأيون في مجال كهربائي شدته 1 فولت بالمتر. ويمكن قياس الانتقالات الكهربائية للأيونات باستخدام طريقة الحد الفاصل المتحرك .

ويتضمن أنبوبة تحمل كهربائي منتظمة حيث مساحة مقطعها العرضي هي A ، وضع فيها محلول الالكتروليت KCl فوق محلول الكتروليت آخر $CdCl_2$ ويجب استخدام محاليل تمتلك أيون مشترك .

وعندما يمر التيار الكهربائي. تنتقل أيونات البوتاسيوم (K^+) إلى الأعلى نحو القطب السالب ومثلها تنتقل أيونات الكادميوم (Cd^{2+}). ومن أجل استمرارية عمل هذه التجربة.

يجب أن تمتلك الأيونات الموجبة في المحلول السفلي انتقال كهربائي أقل مما للأيونات الموجبة في المحلول العلوي . أي يجب أن يكون $U (Cd^{2+}) < U (K^+)$

ووجد أن سرعة الانتقالات لأيونات البوتاسيوم $S (K^+)$ يمكن إيجادها وذلك بقياس المسافة x التي يقطعها الحد الفاصل في زمن t . أي أن الحد الفاصل بين المحلولين هو مرئي وذلك بسبب الفرق في معامل الانكسار للمحلولين . وهكذا فإن :

$$S (K^+) = x / t$$

أما الانتقال الكهربائي لأيونات البوتاسيوم فتعطي (من معادلة (23) كالاتي :

$$U (K^+) = S (K^+) / E$$

(ووفقاً لنظام الوحدات القياسية الدولية تكون وحدات الانتقال الكهربائي للأيونات $V^{-1} m^2 s^{-1}$ ولشدة المجال الكهربائي $V m^{-1}$). أما مقدار المجال الكهربائي في محلول KCl فيمكن إيجادها كما يلي تعطي شدة المجال الكهربائي E كما يلي :

$$E = \frac{|\Delta \phi|}{l}$$

حيث تمثل $|\Delta \phi|$ الفرق في الجهد خلال مسافة l من محلول KCl وهذا الفرق في الجهد

$$|\Delta \phi| = I l / k \quad \text{يعطي كما يلي :-}$$

حيث I التيار و k هي التوصيلية لمحلول KCl أما A فهي مساحة مقطع العرضي لأنبوبة التحلل الكهربائي . وبالتعويض نحصل على :

$$E = I / kA$$

الأسئلة

- 1- أكتب مقالاً علمياً عن أوليات التحليل الكهربي .
- 2- أذكر مع الشرح والتحليل قانوناً فاراداي .
- 3- أشرح شرحاً وافياً مع ذكر المعادلات معادلة نيرنست .
- 4- أكتب مذكرات علمية عن كل من:
 - أ- الخلية الجلفانية
 - ب- مكونات الخلية الكهربية
 - ج- جهد القطب
 - د- الخلية العكسية
- 5- وضح بالتفصيل كل أنواع الأقطاب العكسية .
- 6- تكلم عن كل من:
 - أ- خلية الزئبق
 - ب- الخلايا ذات الحواجز
- 7- اشرح عملية التحليل الكهربي لكل من:
 - أ- كلوريد الهيدروجين
 - ب- محلول كلوريد الصوديوم
 - ج- مصهور كلوريد الصوديوم
 - د- مصهور خام الألمنيوم
- 8- تكلم عن الجهد الكهروكيميائي وفرق الجهد الكهربائي بين طورين من خلال شرح عملية وجود قطب معدني M مغمور في محلول يحتوي على أيونات M^{+2} . وكذا غاز في توازن مع محلول أيوناته .

- 9- وضح بالمعادلات والشرح الوافي عملية وجود قطب لمعدن M مغطي بطبقة من ملح شحيح الذوبان M_2^+ , X_2^- .
- 10- تكلم بالتفصيل موضحاً إجابتك بالمعادلات أقطاب أكسدة - اختزال . وكذا قطب الزجاج .
- 11- اكتب مذكرات عن كل مما يأتي :
- أ- الاتزان الغشائي .
- ب- قطب الهيدروجين القياسي
- ج- قطب الكالوميل
- 12- وضح بالمعادلات الخلايا الكهروكيميائية وخاصة الخلايا الجلفانية ثم بين كيف يمكن قياس القوة الدافعة الكهربية مع الرسم .
- 13- بالرسم والمعادلات تكلم بالتفصيل عن الخلايا الالكتروليتيّة ؟
- 14- اشرح بالتفصيل معادلة نيرنست ؟
- 15- وضح بالأمثلة كيف يمكن إيجاد جهد القطب القياسي .
- 16- " أن الخلية الجلفانية تتكون من ربط نظامين وكل نظام يسمى نصف خلية " اشرح هذه العبارة بالمعادلات .
- 17- اشرح مع الرسم كيفية قياس التوصيلية للالكتروليت .
- 18- تكلم بالتفصيل عن التوصيل المكافئ والمولاري .
- 19- اكتب مذكرة علمية وافية عن التوصيل الأيوني .
- 20- بين بالشرح ماذا يحدث للالكتروليات في المحلول .
- 21- وضح بالتفصيل الحركة الأيونية أي الانتقالات الكهربائية للأيونات .
- 22- بين بالتفصيل العلاقة بين التوصيلية والانتقال الكهربائي الأيوني .