

# الفصل بالترسيب الكهربائي

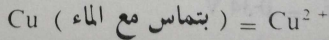
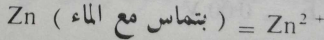
( Separation by Electrodeposition )

## 3\_2 الفصل بالترسيب الكهربائي :

1\_3\_2 طبيعة العملية : ( Nature of the Process )

ان الترسيب الكهربائي هو طريقة الفصل التي فيها يتكون طور صلب او سائل او غازي من طور سائل بوساطة تطبيق قوة او جهد خارجي .

يتطلب الترسيب الكهربائي خلايا كهروكيميائية ( electrochemical cells ) . وهذه عبارة عن تجمعات لانصاف خلايا التي بدورها تتألف من الكترودات ( اقطاب ) فلزية بتماس مع ايونات . تمثل انصاف الخلايا انظمة اكسدة (-) اختزال . تتضمن مكونات قادرة لتعمل كمكتسبة او واهبة الكترونات . هكذا استميل للذوبان قطعة فلزية عندما توضع بتماس مع الماء وكما يلي :



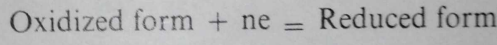
فالالكترونات المتحررة في مثل هذه التفاعلات تجمع على القطعة الفلزية . وينشأ

اختلاف للجهد الكهربائي بين القطب والمحلل . وتستمر عملية الاذابة الى ان يصبح تركيز الشحنة المتكونة على الفلز كبير بدرجة كافية لتبدأ بجذب ايونات فلزية من المحلول لتكون ذرات الفلز . هكذا تعكس العملية . واخيراً تنشأ حالة توازن . تعتمد قيمة الجهد الكهربائي الناشئ على مايلي :

1 - طبيعة نظام الاكسدة والاختزال (redox system) المستخدم تراكيز الايونات الموجودة .

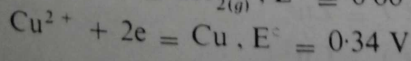
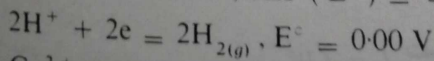
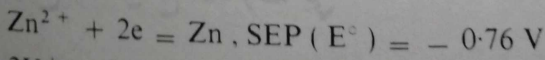
ولهذا السبب فان جهد القطب هو قياس الميل لاطلاق - الكتروني لانظمة اكسدة - اختزال . ولا يمكن تقدير هذه القيمة مطلقاً لكون قراءات الجهد الكهربائي (voltage readings) يحصل عليها فقط عندما يجتمع نصفاً خليتين او اكثر ويمكن الحصول على قيم نسبية بالمقارنة مع القطب الهيدروجيني ( غاز الهيدروجين عند ضغط جوي واحد بتماس مع قطب بلاتين ومع ايون الهيدروجين عند تركيز 1M) الذي حدد له

قيمة صفر جهد الكترود قياسي ( Standard electrode potential , SEP ) . ولتنسيق جدول لجهد الكترودات قياسية يكتب كل انصاف تفاعلات الخلايا (half reactions) كاختزالات ونعني :

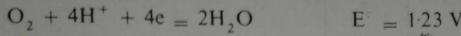


ويكون لتلك المواد التي تكتسب الكترونات اكثر سهولة من ايونات الهيدروجين جهود موجبة في حين تلك المواد التي لا تكتسب الكترونات بسهولة كأيونات الهيدروجين فيكون لها جهود سالبة . ولعمل مقارنات اكثر ثبوتاً تشير كل قيمة SEP للتراكيز الايونية في الحقيقة يفترض التعبير عن التراكيز بصيغ فعاليات . ولكن القيم الاقل دقة التي يحصل عليها باستعمال التراكيز الجزئية الغرامية ( molarities ) ستكون مرضية لغرض هذه المناقشة .

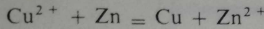
وستكون جهود الالكترودات القياسية للثلاثة انصاف خلايا التي أخذت بنظر الاعتبار كالآتي :



تعتبر نصف خلية الكتروليت الاوكسجين ذات اهمية كبيرة في الترسب الكهربي التي لها نصف التفاعل :



ان جمع نصفي خلية ينتج خلية غلفانية ( galvanic cell ) . التي تعمل على تحويل الطاقة الكيميائية الى طاقة كهربائية . فاذا ضمَّ على سبيل المثال . نصفي خلايا الخارصين والنحاس مع ايوناتهما عند تركيز IM . وجد حصول جهد خلية مقداره 1.10 V وسري تيار كهربائي عند غلق الدائرة الخارجية . ويمثل ذلك كالاتي :



ويمكن بنفس الطريقة الحصول على جهود خلايا ومعادلات تفاعلات مجموعات اخرى لانصاف تفاعلات . والطريقة العامة لاجراء كهذا هي :

1 - اكتب نصف التفاعل مع SEP الاكثر موجب . *Cathode*

2 - اكتب تحت نصف التفاعل SEP الاقل موجب *Anode*

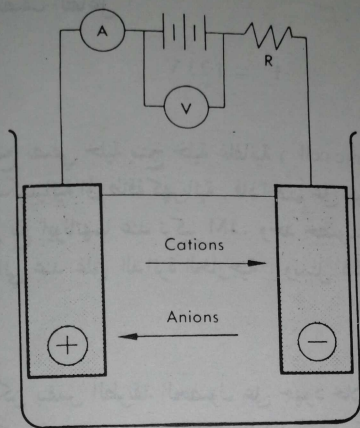
3 - وارن انصاف التفاعلات الكتروليتياً

4 - اطرح نصف التفاعل الاقل من الاعلى وعد التنظيم لتحصل على معادلة التفاعل .

في الترسب الكهربي يعكس السلوك الغلفاني للخلية . وينجز ذلك بتطبيق جهد كهربي خارج نظام الخلية . وتدعى الخلية العاملة بهذه الحالة خلية الكتروليتية ( electrolytic cell ) . ويوضح شكل ( 2 - 7 ) ابرز السمات لخلية الكتروليتية .

وعند وضع جهد كهربي عبر الكتروليتين . فاحدها يصبح موجب الشحنة في حين الآخر يشحن بشحنة سالبة . عندئذ ستنقل الايونات الموجبة في المحلول باتجاه القطب السالب الذي يدعى بالكاثود . بينما تتحرك الايونات السالبة تجاه القطب الموجب او الانود ( anode ) . ستلتقط الايونات الموجبة الكترولونات عند ملاستها الكاثود . وترجع الى الحالة الفلزية . وتكون راسب على الكاثود . هكذا :



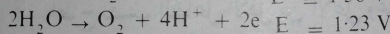
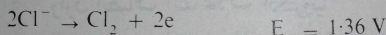


شكل ( 7-2 ) خلية الكترولينية

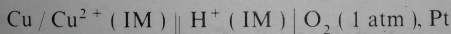
( electrolytic cell )

ويعتبر هذا تفاعل اختزال وهو عملية كيميائية تحصل دائماً عند الكاثود . ويحصل عند الأنود تفاعل أكسدة دائماً .

وتكون تفاعلات انود نموذجية كالآتي :



يعتمد الجهد الكهربائي اللازم لحصول ترسيب كهربائي في خلية معينة . على جهد الخلية العاملة العلقانية لان الجهد المضاد المسلط (applied counter voltage) يجب ان يكون كبير كاف لايقاف الفعل العلقاني الاعتيادي للخلية . وللخلية :



$$E^\circ = 0.34 \text{ V}$$

$$E^\circ = 1.23 \text{ V}$$

$$0.89 \text{ V} \quad 1.23 - 0.34$$

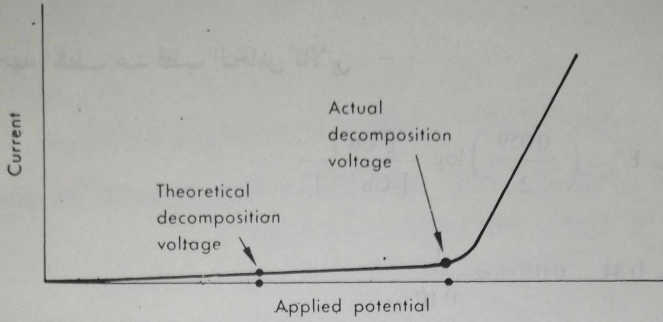
سيكون جهد الخلية

وتعرف هذه القيمة بجهد الانحلال او التفكك النظري ( theoretical decomposition potential )

لقد وجد بالممارسة العملية ان الجهد المستخدم الضروري لحصول

ترسيب كهربائي اعلى نسبياً من جهد الانحلال النظري وهذا موضح في شكل ( 2-8 ) .

يعزى سبب الاختلاف بين جهد الانحلال النظري والفعلي الى تأثيرات الاستقطاب .



شكل ( 8-2 ) جهد الأنحلال . ( decomposition voltage )

هناك نوعان من تأثيرات الاستقطاب : ( polarization effects )  
 الاول يرجع الى النقصان في عدد الايونات المتوفرة للطلاء بالكهرباء باستمرار الترسيب  
 الكهربائي . وكلما يقل التركيز الايوني يجب استخدام طاقة اكبر لاستمرار التحلل  
 الكهربائي ( electrolysis ) يمكن حساب مقدار هذا التأثير نظرياً من معادلة نيرنست  
 : ( Nernst equation )

$$E = E^{\circ} - (0.059 / n) \log \frac{[ \text{Red} ]}{[ \text{Oxid} ]}$$

حيث ان  $E =$  الجهد الحقيقي لنصف الخلية .

$E^{\circ} =$  الجهد الالكترودي العياري

قيمة  $\frac{RT}{F} = 0.059$  عند 25 م وان R تمثل ثابت غازي

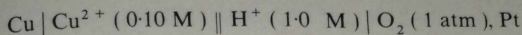
T هي الدرجة المطلقة وF تمثل ثابت فاراداي .

$n =$  عدد الألكترونات المتضمنة في نصف التفاعل .

$[ \text{Red} ] =$  التركيز المولي للصبغة المختزلة لنصف الخلية .

$[ \text{Oxid} ] =$  التركيز المولي للصبغة المؤكسدة لنصف التفاعل .

وللخلية :-



بحسب جهد انقطب عند قطب النحاس كالآتي :-

$$E = E^{\circ} - \left( \frac{0.059}{2} \right) \log \frac{[\text{Cu}]}{[\text{Cu}^{2+}]}$$

$$= 0.34 - 0.030 \log \frac{1}{0.10}$$

$$= 0.34 - 0.030$$

$$= 0.31 \text{ V}$$

هكذا يزداد جهد الأنحلال النظري من (0.34 - 1.23) 0.89 إلى (0.31 - 1.23) 0.97  
 كلما يقل تركيز أيون النحاس من 1.0 M إلى 0.10 M. وجهد الأنحلال  
 الفعلي على أية حال. وجد أنها أعلى من 0.92 V. يرجع ذلك إلى حقيقة أن أيونات  
 النحاس المجاورة مباشرة للقطب تزال (تطلى) أسرع من إمكانية استبدالها بواسطة  
 أيونات نحاس من باطن المحلول الأصلي. أن الذي يحدد جهد القطب وجهد الأنحلال  
 الظاهري (observed) هو التركيز الأيوني في المنطقة المجاورة مباشرة للالكترود  
 وليس التركيز الأيوني الأجمالي ولهذا فإن جهد الأنحلال الملاحظ أعلى من الجهد النظري  
 المحسوب باستخدام معادلة نيرنست. أن هذا التأثير لذلك. يشار إليه على أنه استقطاب  
 تركيزي (concentration polarization). يمكن حفظ تأثيرات الأستقطاب  
 التركيزي صغيراً بواسطة تسخين المحلول. تحريك المحلول. وأستخدام سرعة ترسب  
 بطيئة.

والتأثير الثاني يعرف بالأستقطاب الكيميائي (chemical polarization) وأفرط الجهد (overvoltage). يعزى هذا التأثير إلى تغييرات في طبيعة الألكترودات  
 كنتيجة للتحلل الكهربائي.  
 تؤثر العوامل التالية على مقدار فرط الجهد :

- 1 - طبيعة الاسب . تكون تأثيرات فرط الجهد صغيرة للرواسب الفلزية ولكنها كبيرة للغازات .
- 2 - طبيعة القطب . تكون تأثيرات فرط الجهد للغازات على بلاتين واطنة نسبياً ولكنها قيمة عالية بصورة غير اعتيادية عندما يكون الزئبق هو الألكتروليت
- 3 - طبيعة سطح القطب . تعتمد قيمة فرط الجهد على فيما اذا كان سطح الالكتروليت خشناً أو ناعماً . ملتقاً أو مطرفاً . مسامياً أو كثيفاً .
- 4 - درجة الحرارة . يقل فرط الجهد كلما زادت درجة الحرارة .
- 5 - كثافة التيار الكهربائي ( current density ) . يزداد فرط الجهد كلما زادت كثافة التيار الكهربائي ( تعرف كثافة التيار الكهربائي على أنها التيار في وحدة المساحة )

يمكن حساب الجهد الذي يجب استخدامه لتحدث تحلل كهربائي من المعادلة :

$$E_{app} = E_a + OV_a - E_c + IR$$

حيث  $E_{app}$  تمثل جهد الأنحلال الفعلية  $E_a$  هي جهد القطب الموجب عندما تعمل الخلية غلفانية  $E_c$  تمثل فولتية الكاثود في الخلية الغلفانية  $OV$  يمثل فرط الجهد عند الأنود والكاثود على التوالي و  $IR$  هو حاصل ضرب التيار والمقاومة .

يجري حسابات جهد الأنحلال الحقيقية كما يلي :

أحسب الجهد اللازم لترسب النحاس كميّاً ( $10^{-6} M$ ) من محلول كبريتات النحاس الذي تركيزه  $1.0 M$  في  $H^+$  مستعملاً قطب بلاتين منتظم . مع العلم أن مقاومة الخلية  $0.50 \text{ ohm}$  . وثبت التيار عند  $1.0 \text{ amp}$  خلال التحلل الكهربائي . أن كثافة التيار يبلغ  $0.01 \text{ cm}^2 / \text{amp}$

$$1.23 \text{ V} = E_a$$

$$0.85 \text{ V} = OV_a$$

$$\left. \begin{array}{l} 0.34 \text{ V} \\ - 0.18 \end{array} \right\} = E_c$$

0-18 - تصحيح نيرنست الى  $10^{-6} \text{ M Cu}^{2+}$

$$0.00 \text{ V} = \text{OV}_c \text{ (فرط الجهد للفلز صغير)}$$

$$0.50 \text{ V} = R$$

$$E_{app} = 2.42 \text{ V} = 1.23 + 0.85 - (0.34 - 0.18) + 0.50$$

ولذلك فجهود تطبيقي 2.42 V يصبح ضرورياً تحت الظروف الخاصة المبينة في المسألة لطلاء كمي للنحاس . لقد أجريت هذه الحسابات على اعتبار بقاء قطب الأوكسجين ثابتاً خلال التحليل الكهربائي . اذا أمكن ترسيب ( طلاء ) كمي لأيون معين عند جهد غير كافي لترسب أيون ثاني . فعندئذ يصبح الفصل بالترسيب الكهربائي ممكناً . وعلى أساس هذه الاحتمالية . يمكن التوقع نظرياً فصل الأنظمة المشمولة بهذه الطريقة عند الأخذ بنظر الاعتبار جهود الأقطاب لها . فوجود تباعد بين جهود الأقطاب القياسية مقداره 0.36 V يصبح ضرورياً اذا كان الأيون المطلي أولاً أحادي التكافؤ . و 0.18 V فيما اذا كان الأيون المطلي أولاً ثنائي التكافؤ . فالأخذ بنظر الاعتبار قيم جهود الألكترودات القياسية ستقود الى التنبؤ أنه يمكن فصل الفضة ( 0.80 V ) من النحاس ( 0.34 V ) . حيث يمكن فصل النحاس كميّاً قبل بدء ترسب الهيدروجين ( 0.00 ) ولكن لا يمكن فصل ذلك النحاس من القصدير ( 0.15 V ) بصورة مرضية .

توضح المسألة التالية هذه الحالات وأشكال أخرى للفصل الكهربائي :

محلول M1-0 في  $\text{Cu}^{2+} + \text{Zn}^{2+}$  ، وحلل  $\text{H}^+$  بالكهرباء تحت الظروف التالية :

Electrodes ( الألكترودات ) Black platinum

Current ( التيار ) 1.0 amp

Resistance ( المقاومة ) 1.03 ohm

Current density ( كثافة التيار ) 0.010 amp  $\text{cm}^2$

$$E_a \text{ (oxygenelectrode) } = 1.23 \text{ V}$$

$$\text{OV}_a = 0.52 \text{ V}$$

$$E_{app} = 1.23 + 0.52 - E_c + \text{OV}_c + 1.03 = 2.80 - E_c + \text{OV}$$



الحالة عند الكاثود ( القطب السالب )	$E_c$	OV <sub>c</sub>	$E_{app}$
$Cu^{2+}$ 1.0 M	0.34	0	2.46
$Cu^{2+}$ 0.000001 M	0.16	0	2.64
$H^+$ 1M on platinized ( Pt )	0.00	0.03	2.83
1M on Cu	0.00	0.58	3.38
1M on Zn	0.00	0.75	3.55
$Zn^{2+}$ 1.0 M	0.76	0	3.56
0.000001 M	0.94	0	3.74

وهكذا يزال النحاس تماما عند الجهد المستخدم الذي مقداره 2.64 V وسوف لن يظهر هيدروجين او خارصين ولا يبدأ ترسيب الخارصين لغاية ارتفاع الجهد الى 3.56 V وتحتاج 3.74 V لاتمام الازالة . انها القيمة التي يتكون عندها بافضلية . ويصبح ترسيب الخارصين تاما عندما يقل تركيز أيون الهيدروجين ( $H^+$ ) وذلك باعاقه تكوين غاز الهيدروجين ( $H_2$ ) عند pH7 . على سبيل المثال سوف لا يظهر الهيدروجين لحين وصول الجهد المستخدم الى 4.74 V .

- يمكن تعديل وزيادة انتقائية عمليات الفصل بالتحليل الكهربائي بواسطة :
- 1 - رفع pH المحلول لغاية خفض تراكم الهيدروجين .
  - 2 - استعمال الكرويدات ذات جهود هيدروجين عالية التي هي ايضا تمنع ترسيب الهيدروجين وان الكرويدات ( أقطاب ) الزئبق خاصة أكثر فعالية بهذا الخصوص .
  - 3 - اضافة عوامل تكوين معقد . فالتعقيد يسبب تغييرا في قيم  $E_c$  . ولكن بكميات مختلفة لانظمة اكسدة واختزال المشمولة . ان المواد التي عادة لها قيم  $E_c$  متقاربة جداً لغرض الفصل ربما عندئذ تصبح متباعدة بدرجة كافية بحيث تسمح بالفصل .

ان جهد الخلية يدعى احيانا بالقوة الدافعة الكهربائية الارجاعية ( back e.m.f ) فاذا كان  $E_{app}$  مساويا الى 0.87 V عندئذ تحذف كلا القوتين الدافعتين احدهما الاخرى ولهذا لايسري تيار كهربائي . ولكن اذا تعدت  $E_{app}$  قيمة مقدارها 0.87 V ينعكس تفاعل الخلية . ويحصل تحلل كهربائي للمحلول . وتوجيه تفاعل الخلية باتجاه ارجاعي يتطلب ان تكون  $E_{app}$  اكبر قليلا من  $E_{cell}$  ويدعى فانص الجهد ( extravoltage ) بفراط الجهد ( overvoltage ) . ويتسبب هذا عادة من قبل تفاعلات القطب غير المعكوسة ( irreversible ) . تكون معادلة التحلل الكهربائي الاساسية كما مبين سابقا كالآتي

$$E_{app} = E_{cell} + E_m + iR$$

حيث اعتبرت كل الكميات فيها موجبة و  $E_m$  هي مجموع الجهود الفائضة ( اذا كانت موجودة ) عند الاقطاب . وتمثل التيار و R تمثل المقاومة الكلية . يتغير التركيز مع الوقت مع سريان التيار الذي ينتج عنه تغيرات في الحدود الثلاثة المبينة في الجانب الايمن من المعادلة . يجب ان ينقص تركيز ايون النحاس ( II ) في الالكتروليت عند استمرار التحلل الكهربائي للنحاس لأي فترة زمنية .

في الحقيقة ان ايون النحاس المستهلك عند القطب السالب يستبدل من قبل ايون الهيدروجين الناتج في تفاعل القطب الموجب . والنتيجة الحاصلة ان جهد الخلية الارجاعي يجب ان يزداد . ولهذا فالجهد المستخدم  $E_{app}$  يجب ان يزداد لغرض ابقاء سريان التيار . وفي حالة استمرار التيار الكهربائي لفترة زمنية كافية للتأكد من اكمال تفاعل الخلية . يمكن تقدير تركيز ايون النحاس الاصلي من الزيادة بوزن القطب . وتعتبر هذه الطريقة الكلاسيكية لتقدير النحاس وفلزات اخرى . ولكنها قليلة الاستعمال في التحليل العضوي .

التحلل الكهربائي بالتحكم بالتيار : Controlled current electrolysis

في حالة ضبط الجهد المستخدم (  $E_{app}$  ) باستمرار للحفاظ على تيار ثابت . و اذا كانت الظروف تماثل تلك التي تسمح بتفاعل واحد عند القطب ( كفاءة تيار 10 ) . عندئذ لا يكون وزن القطب ضروريا . يمكن تقدير مقدار التفاعل ( amount of the reaction ) من قانون فاراداي ( Faraday's law ) :

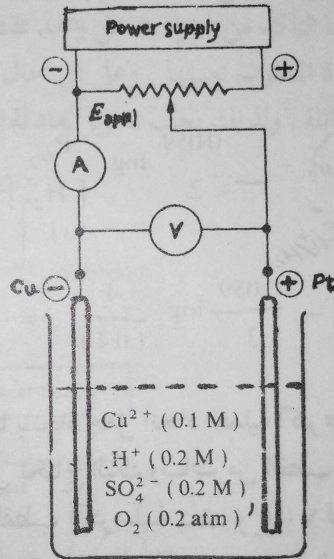
$$F \times \text{equivalent reacted} = i \times t$$

حيث t تمثل الزمن بالثواني و F تمثل عدد الكولومات ( coulombs ) لكل مكافئ ( equivalent ) ويساوي ( 96493 ) . او ثابت فراداي ( Faraday constant ) . وعلى اي حال . فقد لوحظ في التحلل الكهربائي للنحاس . انه يجب جعل جهد القطب السالب اكثر سالبية مع الزمن لغرض استمرارية اختزال أيون النحاس . وفي نفس الوقت يزداد تركيز ايون الهيدروجين . واخيرا ستكون سالبية القطب السالب كافية لاختزال ايون الهيدروجين وكذلك ايون النحاس .

تعتبر هذه حالة مثلي . ويعني . يندرامكانية المحافظة على تفاعل قطب واحد ان طريقة  
 كهذه تجد استعمالا قليلا . لكنها اساسا للتسحيحات الكولومترية ( Coulometric  
 titrations ) .

مثال :

يتطلب الطلاء الكهربائي ( electroplating ) للنحاس من محلول حاو على  
 في خلية كهربائية كالتي مبينة في الشكل ( 2 ) .  
 الجهد اللارم المستخدم يجب ان يكون على الاقل  $0.87 \text{ V}$  . ان فرق الجهد لترسيب



الشكل ( 2 ) جهاز الفصل الكهربائي للنحاس .  
 $V =$  مقياس الجهد . ( Voltmeter )  
 $A =$  مقياس التيار الكهربائي

الغازات اللينة ( soft metals ) عند القطب السالب يكون عادة قليلا جدا . ولكن  
 التفرغ الكهربائي ( discharge ) للاوكسجين على قطب البلاتين الموجب  
 ( platinum anode ) ربما يحتاج الى فرط جهد  $0.4 \text{ V}$  .

فاذا رغبت الاحتفاظ بتيار مقداره  $0.25$  أمبير والمقاومة ( resistance ) الكلية  $0.2$   
 أوم . سيحتاج هبوط  $iR$  الى فرط جهد  $0.05 \text{ V}$  .

$$E_{app} = 0.87 \quad + 0.4 \quad + 0.05 = 1.23 \text{ V}$$

back e.m.f.                      overvoltage                      iR

ماهو تركيز ايون النحاس الباقي في المحلول عند النقطة التي يبدأ فيها ايون الهيدروجين بالتفريغ ؟

يجب اولاً ملاحظة ان فرق الجهد اللازم لتفريغ الهيدروجين على النحاس  $V_{0.4}$  وهذا كتحمين اولي . يمكن اختزال كل ايونات النحاس قبل اختزال اي ايون هيدروجين . ولكن كمية مكافئة من ايون الهيدروجين تنتج عند القطب الموجب ولذلك يزداد تركيز الـ H الى ( الاصيلي )  $+0.2$  ( المضاف )  $M_{0.4} = 0.2$  فالجهد المطلوب لتفريغ H يكون :

$$E_H = E_m + \left( E_H^{\circ} \cdot n_p \right) - \frac{0.059}{2} \log \frac{P_{H_2}}{[H^+]^2}$$

$E^{\circ} = E_{Cu}^{\circ} + E_{H^+/H_2}$

$$= -0.4 + 0 - \frac{0.059}{2} \log \frac{1}{(0.4)^2} = -0.4 \text{ V}$$

لاحظ ان فرق الجهد يعمل دائماً باتجاه جعل اتجاه العملية أكثر صعوبة . في هذه الحالة تقلل ايونات الهيدروجين التي تحتاج الكترولونات من القطب السالب . وبسبب فرق الجهد . يجب ان يكون جهد القطب أكثر سلبية بمقدار  $V_{0.4}$  لفرض تقليل H على النحاس . ولهذا السبب اعطي  $E_m$  إشارة سالبة . عند نفس الجهد يكون النحاس في حالة توازن مع نفس القطب ويحصل على تركيزه من :

$$E_H = E_{Cu} = E_{Cu^{2+}/Cu} - \frac{0.059}{2} \log \frac{1}{[Cu^{2+}]}$$

$$-0.4 = 0.34 - \frac{0.059}{2} \log \frac{1}{[Cu^{2+}]}$$

$$[Cu^{2+}] = 10^{-25} \text{ M}$$