AL-Muthanna University
College of Science
Dep. Of Chem\ physical chemistry III
The first lecture

By

م. م. ارتقاء حميد فليح

التحلل الكهربائي Electrolysis

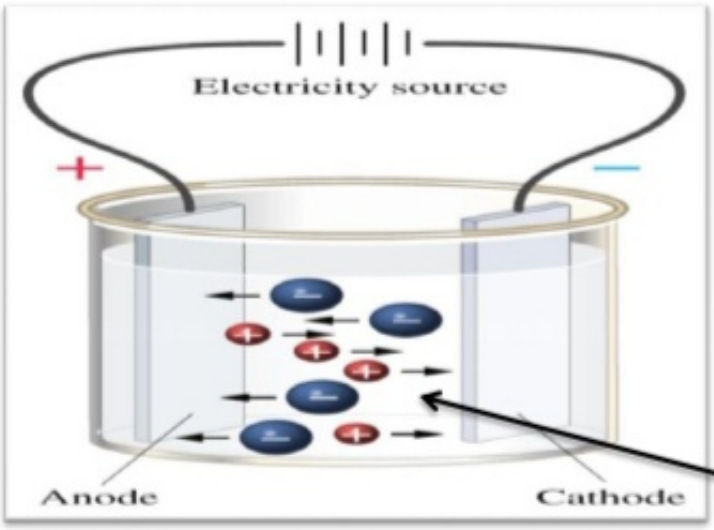
معظم الفلزات موصلات للكهرباء بسبب حركة الكتروناتها الحرة ويسمى هذا بالتوصيل المعدني والمحاليل الالكتروليتية تملك القدرة على التوصيل الكهرباء.

خلية التحليل الكهربائي

تتكون الخلية من لوحين يمثل الاول قطب Anode والاخر قطب Cathode مع مصدر قوة دافعة كهربائية تنبع الالكترونات من قطب الموجب Anode وتتجه بواسطة الاسلاك الى قطب السالب Cathode .

وفيها يسلط تيار كهربائي خارجي لا حداث تفاعل كيميائي لا يتم تلقائيا (تحويل الطاقة الكهربائية الى كيميائية)

كما في التحلل الكهربائي لمحلول كبريتات النحاس $CuSO_4$



يعمل مصدر القوة الدافعة الكهربائية كمضخة كابسة يمتص الالكترونات من قطب الانود ويدفعها الى قطب الكاثود فيكون الانود فقير بالإلكترونات بينما الكاثود غني بالإلكترونات, اما داخل المحلول الالكتروليتي توجد الايونات الموجبة Cation والايونات السالبة anion تتجه الايونات الموجبة الى قطب الكاثود حتى تلامسه وتكتسب منه الكترونات التي تكفي لتحويل الايونات الى ذرات او مجموعة ذرات متعادلة, اما الايونات السالبة فهي الاخرى تبحث عن الانود لغرض الوصول اليه لا أعطاه بعض او جميع الالكترونات.

في الوقع انما ما يحدث عند الانود هو عملية تأكسد اي زيادة في عدد التأكسد للذرة نتيجة فقدان الذرة للإلكترونات, اما ما يحدث عند الكاثود هو عملية اختزال اي نقصان في عدد التأكسد نتيجة اكتساب الكترونات من الكاثود.

يحدث تفاعل كيميائي كهربائي عند منطقة تلامس القطب بالمحلول وفي هذا التفاعل تنتقل الالكترونات اما من والى القطب

$cu \longrightarrow cu^{+2} + 2e^-$ اكسدة

$cu^{+2} + 2e \longrightarrow cu$ اختزال

وهكذا نجد ان امرار تيار كهربائي في محلول الكتروليتي يعمل على تحريك Cation و anion نحو Anode و Cathode على التوالي وتسمى هذه الظاهرة بالتحلل الكهربائي

قوانين فرداي **Faraday Law**

أوجد العالم مايكل فاراداي سنة 1834 قانونين فيزيائيين لخدمة التحليل الكهربائي، معتمداً على الأبحاث والتجارب الكهروكيميائية في طرق إنتاج الكهرباء، وبناءً على التغيرات الكيميائية التي تحدثها الكهرباء، ويهدف القانونان إلى توضيح العلاقة بين كتلة المادة، وبين مقدار الكهرباء التي تولدها هذه المادة.

Faraday's first law

تتناسب كمية المادة m التي يطرا عليها تغير كيميائي (اكسدة- اختزال-ذوبان- ترسيب او تصاعد غاز) عند الاقطاب تناسب طردي مع كمية الكهرباء Q التي تمر في المحلول الالكتروليتي مقدارها كولوم واحد .

تقاس كمية الكهرباء بالكولوم (شدة التيار المار في وحدة الزمن)

$$m \propto Q \quad \text{if } Q = I.t$$

$$m \propto I.t$$

$$m = k.I.t$$

$$\text{if } k = \frac{Ew}{ZF} = \frac{Mw}{ZF}$$

$$\therefore m = \frac{M.wt * t * I}{Z F}$$

حيث

m : وزن المادة المترسبة او المتحررة عند الاقطاب

Q : كمية الشحنة الكهربائية Z : عدد الالكترونات المنتقلة

k : ثابت التناسب ويعرف بالمكافئ الالكتروليتي (electrochemical equivalent)

MW : يعبر عن الوزن الجزيئي عندما يكون الناتج جزئيا مثل ($H_2, Cl_2, \ldots$)

F : ثابت فرداي وقيمته 96500 $C\ mol^{-1}$

t : الزمن بوحدة الثانية

I : شدة التيار بوحدة الامبير

مكافئ الكهروكيميائي electrochemical equivalent

هو كمية المادة (بالغرام او الكيلو غرام) التي طرا عليها تغير (اكسدة او اختزال) نتيجة مرور كمية من الكهرباء مقدارها كولوم واحد

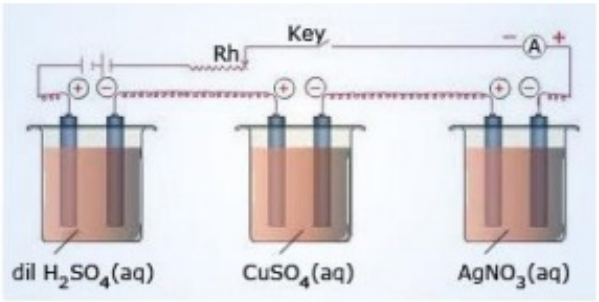
يعبر عن الوزن الجزيئي عندما يكون الناتج جزئيا مثل (H_2, Cl_2 .....) بينما بالوزن الذريAW عندما يكون الناتج معدن مثل Ag او Cu

فرداي : هو كمية الكهرباء التي شحنتها تعادل مول واحد من الالكترونات ولها القدرة على ترسيب مكافئ غرامي واحد من اي عنصر ولا يتوقف على طبيعة العنصر. لتحويل من وحدة الكولوم الى فرداي وبالعكس.

$$F = \frac{Q\ Colomb}{96500}$$

Faraday's second law

ينص على (عند مرور نفس الكمية من الكهرباء في خليتي تحليل كهربائي متصلتين على التوالي فان كميات المواد التي يطرا عليها تغير عند الاقطاب (اكسدة او اختزال) تتناسب طردي مع اوزانها المكافئ) كما في الخلية التالية



$m_1 \propto Eq_1$

$m_2 \propto Eq_2$

if $m_1 = K\ Eq_1$ ..... (1)

$m_2 = K\ Eq_2$ ..... (2)

قسمة المعادلة الاول على الثاني

$$\frac{m_1}{m_2} = \frac{Eq_1}{Eq_2}$$

حيث

Eq_1 : الوزن المكافئ للعنصر الاول Eq_2 : الوزن المكافئ للعنصر الثاني

لحساب الوزن المكافئ لأي معدن فأننا نقسم وزنه الذري على عدد الالكترونات المتنقلة في التفاعل