

ملخص شرح الباب الرابع

الكيمياء الكهربائية

"هي أحد فروع علم الكيمياء يهتم بدراسة التحول المتبادل من طاقة كيميائية إلى كهربية والعكس وذلك من خلال تفاعلات الأكسدة والاختزال".

الكيمياء
الكهربية :

الإختزال :-

هي عملية اكتساب العنصر للإلكترونات
يتبعها نقص في الشحنة الموجبة.

مثال :

الأكسدة :-

هي عملية فقد العنصر للإلكترونات
يتبعها زيادة في الشحنة الموجبة.

مثال :

ملاحظات هامة :

• المادة التي تُختزل تعمل ك "عامل مؤكسد".

• الصورة المختزلة هي ذرات عنصر فلز – أيونات عنصر لا فلز



• المادة التي تُؤكسد تعمل ك "عامل مختزل".

• الصورة المتأكسدة هي ذرات عنصر لا فلز – أيونات عنصر فلز .



❖ تجربة توضح تفاعل الأكسدة والإختزال:

✓ الإستنتاج :

✓ التجربة : عند غمس صفيحة من
الخارصين في محلول كبريتات
النحاس II الزرقاء وتركها لفترة

✓ المشاهدة :

1- يبدأ فلز الخارصين في الذوبان في المحلول.
2- يترسب فلز النحاس على سطح صفيحة
الخارصين.

3- تقل حدة اللون الأزرق تدريجياً حتى يصبح
المحلول عديم اللون

1- تتأكسد ذرات الخارصين متحولة إلى
أيونات خارصين Zn^{+2} فيذوب الخارصين
وينتشر في المحلول.

2- تختزل أيونات النحاس Cu^{+2} متحولة
إلى ذرات نحاس Cu تترسب على
صفيحة الخارصين.

3- يقل تركيز كاتيونات النحاس في
المحلول في نفس الوقت يزداد فيه
تركيز كاتيونات الخارصين في المحلول

❖ التفاعل الكلى المعبر عن التفاعل الأكسدة والإختزال السابق :

✓ ملاحظة هامة :

يصاحب أي تفاعل أكسدة وإختزال انطلاق طاقة حرارية (أي التفاعل طارد للحرارة)

✓ لا يتولد عن النظام السابق تيار كهربى لان:-

1- لعدم وجود مسار مغلق تتحرك فيه الإلكترونات .

2- ذرات النحاس الناتجة من عملية الإختزال تغطى ساق الخارصين فتعزله عن المحلول .

★ فاستطاع العلماء استخدام هذه التفاعلات في عمل أنظمة كهربية تعرف باسم

"الخلايا الجلفانية" روعي فيها:-

1- الفصل بين مكونات نصفية مع اتصالهما بواسطة **قنطرة ملحية**

2- السماح للإلكترونات بالمرور من خلال موصل إلكتروني.

✓ أنواع الخلايا الكهربية :

1- خلايا جلفانية

الخلايا الجلفانية :

"هي أنظمة كهربية يمكن الحصول منها على تيار كهربى نتيجة لحدوث تفاعل أكسدة واختزال تلقائى".

2- خلايا إلكتروليتيية

الخلايا الإلكتروليتيية :

أنظمة كهربية مصدر خارجى للتيار الكهربى المستمر لإحداث الأكسدة والاختزال.

✓ تعتمد الكيمياء الكهربية على تفاعلات الأكسدة والاختزال.

وذلك حيث تنتقل الإلكترونات أثناء التفاعل من العامل المختزل إلى العامل المؤكسد مما يؤدي لمرور التيار الكهربى

★ ومن أبسط الخلايا الجلفانية " خلية دانيال " وتتكون من:-

1- نصف خلية الخارصين القياسية :

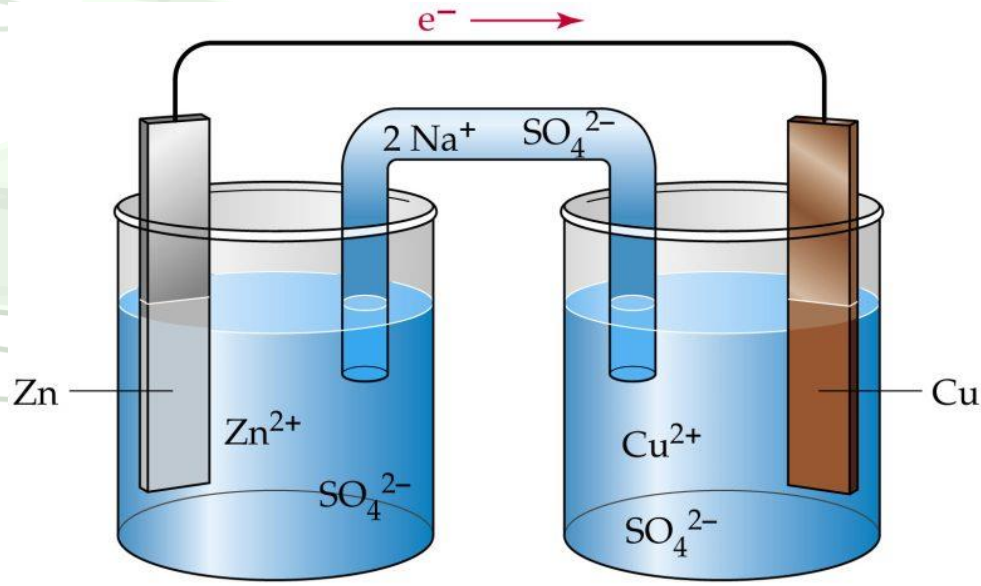
ساق من الخارصين مغمور في محلول أحد أملاحه حيث يعمل قطب الخارصين كمصعد "أنود" قطب سالب تحدث عنده عملية الأكسدة.

2- نصف خلية النحاس القياسية :

ساق من النحاس مغمور في محلول أحد أملاحه حيث يعمل قطب النحاس ككاثود "مهبط" قطب موجب تحدث عنده عملية الاختزال.

3- القنطرة الملحية :

تصل بين محلولي نصفي الخلية وتحتوي على محلول إلكتروليتي لا يتفاعل مع مكونات نصفي الخلية.



- نصفى الخلية لايمكن الحصول من أيّاً منهما منفرداً على تيار كهربى لان كل منهما يعمل كدائرة مفتوحة لا تسرى الإلكترونات منها أو إليها .
- لذا يتم توصيل قطبي الخلية بسلك معدني ليمر التيار الكهربى الناتج من تفاعل أكسدة واختزال

❖ عند توصيل نصفى الخلية، يحدث ما يلى :-

١- في نصف خلية الخارصين :

عند الأنود:- تتأكسد ذرات الخارصين Zn متحوّلة إلى أيونات خارصين Zn^{2+} فتتآكل ساق الخارصين وتقل كتلته.

٢- تنتقل الإلكترونات :

في صورة تيار كهربى في السلك الخارجى من قطب الخارصين إلى قطب النحاس

٣- في نصف خلية النحاس :

عند الكاثود:- تختزل أيونات النحاس Cu^{2+} متحوّلة إلى ذرات نحاس Cu تترسب على

الساق فتزداد كتلته

✓ ملاحظات هامة :

١- يعمل الخارصين كأنود في خلية دانيال.

حيث تحدث له عملية الأكسدة

٢- الأنود هو القطب السالب في الخلايا الجلفانية.

وذلك بسبب تراكم الإلكترونات السالبة فوق سطحه.

✓ باستمرار حدوث تفاعل نصفى الخلية يحدث التالى :

١-تقل كتلة الانود ويزداد تركيز كاتيونات Zn^{2+} في محلول نصف خلية الخارصين .

٢-تزداد كتلة الكاثود وتقل تركيز Cu^{2+} في محلول نصف خلية النحاس .

وإذا أستمر تراكم الأيونات في محلولى نصفى الخلية يتوقف مرور التيار الكهربى لتوقف تفاعل الأكسدة والإختزال التلقائى

ومن هنا يأتى دور القنطرة الملحية

✓ ملاحظة هامة :

يتوقف مرور التيار الكهربى عندما يذوب فلز الخارصين تماماً أو تنضب أيونات النحاس

* القنطرة الملحية :-

هي عبارة عن أنبوبة زجاجية على هيئة حرف U مقلوب تملأ بمحلول إلكتروليتي لا تتفاعل أيوناته مع أيونات محاليل نصفي الخلية ولا مع مواد الأقطاب مثل: " Na_2SO_4 "

★ أهمية القنطرة الملحية :-

- 1- التوصيل بين محلولي نصفي الخلية دون الاتصال المباشر.
- 2- معادلة الشحنات الموجبة والسالبة الناتجة عن عمليتي الأكسدة والإختزال (حيث تتحرك أنيونات الكبريتات نحو نصف خلية الخارصين لمعادلة كاتيونات الخارصين الزائدة ، وتتحرك كاتيونات الصوديوم نحو نصف خلية النحاس لمعادله أنيونات الكبريتات الزائدة) .

3- تكوين فرق جهد بين نصفي الخلية يسمح بمرور التيار الكهربائي.

❖ العلاقات الرياضية :

١- علاقة طردية : (كتلة الأنود و تركيز Cu^{+2}) - (كتلة الكاثود و تركيز Zn^{+2})

٢-علاقة عكسية : (كتلة الأنود و تركيز Zn^{+2}) - (كتلة الكاثود و تركيز Cu^{+2})



تركيز أيونات الكبريتات
ثابت عند غمس ساق من
الخاصين في محلول
كبريتات النحاس



تركيز أيونات الكبريتات في نصف خلية
النحاس في خلية دانيال يزداد مع مرور الزمن
تركيز كاتيونات الخاصين في نصف خلية
الخاصين في خلية دانيال يزداد مع مرور الزمن

✓ الرمز الإصطلاحي :

وقد اتفق العلماء على تمثيل "الخلايا الجلفانية" برمز مبسط يسمى **الرمز الإصطلاحي**



حيث يمثل الخط المفرد الحد الفاصل بين العنصر وأيوناته.

// يمثل الخط المزدوج الحد الفاصل بين المحلولين القنطرة الملحية .

خط رأسى متقطع | يمثل الحاجز المسامي .

✓ ملاحظة هامة :

في الرمز الإصطلاحي يجب وزن المعادلة بحيث يكون عدد مولات المفقودة والمكتسبة متساوي

✓ ملاحظة هامة :

تحدث عملية الأكسدة دائماً عند الأنود وعملية الإختزال دائماً عند الكاثود.

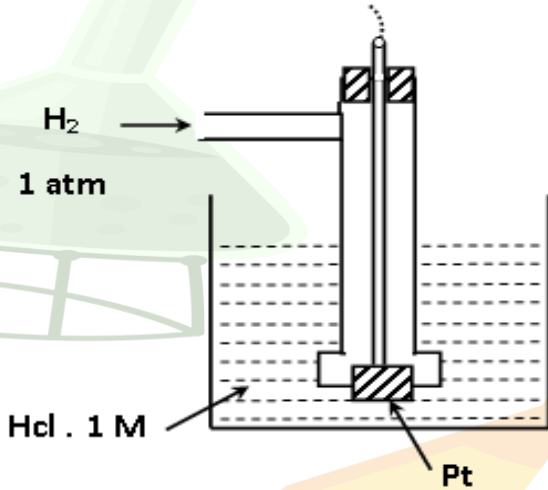
* قياس جهود الأقطاب :-

لا يمكن قياس فرق الجهد المطلق بين قطب فلز ومحلول أيوناته بطريقة مباشرة ولكن يمكن قياس فرق الجهد بين قطبي الخلية الجلفانية.

لذا اقترح العلماء تكوين خلية جلفانية من قطبين أحدهما "القطب المراد قياسه" والآخر قطب قياسي ذات جهد ثابت ومعلوم وبقياس e.m.f للخلية يتم تعيين جهد القطب غير المعلوم.

القطب معلوم الجهد الذي يستخدم في قياس جهود

الأقطاب الأخرى هو **قطب الهيدروجين القياسي S . H . E**



1-تركيبه :

يتكون قطب الهيدروجين القياسي من صفيحة من البلاتين مغطاة بطبقة من البلاتين الأسود "الإسفنجي" يمرر عليها غاز الهيدروجين تحت ضغط ثابت 1Atm مغمور في محلول 1 M لحمض قوي.

جهد قطب
الهيدروجين
القياسي

تحت هذه الظروف من ضغط الغاز وتركيز الحمض يكون جهد قطب الهيدروجين مساوياً "صفر" ويكون قياسياً.

▪ عندما يستخدم قطب الهيدروجين كأنود :



▪ عندما يستخدم قطب الهيدروجين ككاثود :



الرمز الاصطلاحي
لنصف خلية
الهيدروجين
القياسي :

THE LEGEND
i n c h e m i s t r y

سلسلة الجهود الكهربية

هو ترتيب العناصر تنازلياً تبعاً لجهود
اختزالها السالبة تصاعدياً تبعاً لجهود
اختزالها الموجبة".

أو ←

"هي ترتيب العناصر تنازلياً تبعاً لجهود
تأكسدها الموجبة تصاعدياً تبعاً لجهود
تأكسدها السالبة".

العنصر	تفاعل نصف الخلية	جهود الاختزال القياسي (V) E° _{red}	جهود الأكسدة القياسي (V) E° _{oxid}
Li	Li ⁺ + e ⁻ → Li ⁰	-3.045	+3.045
K	K ⁺ + e ⁻ → K ⁰	-2.925	+2.925
Ca	Ca ²⁺ + 2e ⁻ → Ca ⁰	-2.87	+2.87
Na	Na ⁺ + e ⁻ → Na ⁰	-2.714	+2.714
Mg	Mg ²⁺ + 2e ⁻ → Mg ⁰	-2.37	+2.37
Al	Al ³⁺ + 3e ⁻ → Al ⁰	-1.66	+1.66
Zn	Zn ²⁺ + 2e ⁻ → Zn ⁰	-0.76	+0.76
Cr	Cr ³⁺ + 3e ⁻ → Cr ⁰	-0.74	+0.74
Fe	Fe ²⁺ + 2e ⁻ → Fe ⁰	-0.44	+0.44
Cd	Cd ²⁺ + 2e ⁻ → Cd ⁰	-0.403	+0.403
Ni	Ni ²⁺ + 2e ⁻ → Ni ⁰	-0.25	+0.25
Sn	Sn ²⁺ + 2e ⁻ → Sn ⁰	-0.14	+0.14
Pb	Pb ²⁺ + 2e ⁻ → Pb ⁰	-0.126	+0.126
H ₂	2H ⁺ + 2e ⁻ → H ₂	0.000	0.000
Cu	Cu ²⁺ + 2e ⁻ → Cu ⁰	+0.34	-0.34
I ₂	I ₂ ⁰ + 2e ⁻ → 2I ⁻	+0.535	-0.535
Hg	Hg ²⁺ + 2e ⁻ → Hg ⁰	+0.789	-0.789
Ag	Ag ⁺ + e ⁻ → Ag ⁰	+0.799	-0.799
Br ₂	Br ₂ ⁰ + 2e ⁻ → 2Br ⁻	+1.08	-1.08
Cl ₂	Cl ₂ ⁰ + 2e ⁻ → 2Cl ⁻	+1.360	-1.360
Au	Au ³⁺ + 3e ⁻ → Au ⁰	+1.50	-1.50
F ₂	F ₂ ⁰ + 2e ⁻ → 2F ⁻	+2.87	-2.87

ترتيب العناصر تنازلياً بالنسبة لجهود الاختزال السالبة «بحيث تكون أكبر القيم السالبة في أعلى السلسلة»

ترتيب العناصر تصاعدياً بالنسبة لجهود الاختزال الموجبة «بحيث تكون أكبر القيم الموجبة في أسفل السلسلة»

سلسلة الجهود الكهربية «للإيضاح فقط»

✓ مقارنة بين عناصر أعلى السلسلة وعناصر أسفل السلسلة :

عناصر أعلى السلسلة	عناصر أسفل السلسلة
جهد الأكسدة موجب جهد الإختزال سالب	جهد الأكسدة سالب جهد الإختزال موجب
عناصر نشطة لذا لا توجد منفردة في الطبيعة	عناصر محدودة النشاط لذا توجد منفردة في الطبيعة
تتأكسد بسهولة وتختزل بصعوبة تعمل كأنود في الخلية الجلفانية	تختزل بسهولة وتتأكسد بصعوبة تعمل ككاثود في الخلية الجلفانية
تحل محل الهيدروجين في محاليل الأحماض	لا تحل محل الهيدروجين في محاليل الأحماض
تحل محل العناصر التي تليها في محاليلها	لا تحل محل العناصر التي تسبقها
لا يصلح وعاء منها لحفظ محاليل العناصر التي تليها	تصنع أوعية منها لحفظ محاليل العناصر التي تسبقها

- ★ الطريقة "الصقرية" في شرح المتسلسلة الكهربية:-
- العنصر الأعلى في جهد التأكسد يتأكسد بسهولة.
 - العنصر الأعلى في جهد الإختزال يُختزل بسهولة.

THE
LEGEND
I n C h e m i s t r y

✓ تعالَى نحسب القوة الدافعة الكهربائية :

• لحساب ق . د . ك يستخدم أحد القوانين التالية :-

ق . د . ك " e.m.f " = جهد تأكسد الأنود - جهد تأكسد الكاثود

ق . د . ك " e.m.f " = جهد اختزال الكاثود - جهد اختزال الأنود

ق . د . ك " e.m.f " = جهد تأكسد الأنود + جهد اختزال الكاثود

من إشارة e.m.f نحدد الخلية جلفانية ولا تحليلية :

1- موجبة ← خلية جلفانية

2- سالبة ← خلية تحليلية

✓ الخلايا الجلفانية :

هي أنظمة كهربية يمكن الحصول منها على تيار كهربى نتيجة حدوث تفاعل أكسدة وإختزال تلقائى .

1- خلايا أولية :

إنتاج تيار كهربى من خلال تفاعل أكسدة وإختزال تلقائى غير إنعكاسى غير قابل للشحن خلية الزئبق وخلية الوقود

2- خلايا ثانوية:

إنتاج تيار كهربى من خلال تفاعل أكسدة وإختزال تلقائى إنعكاسى قابل للشحن بطارية الرصاص الحامضية بطارية أيون الليثيوم

✓ أولاً: الخلايا الأولية :-

هي أنظمة كهربية تخزن الطاقة الكيميائية والتي يمكن تحويلها عند اللزوم إلى طاقة كهربية من خلال تفاعل أكسدة واختزال "تلقائي غير انعكاسي" أي أنه لا يمكن إعادة شحنها.

مميزات الخلايا الأولية

علل
←

تصنع في الصورة الجافة

لأن الخلايا الجافة تكون أصغر حجماً
وسهلة النقل والتداول كما تعطي
تيار ثابت الشدة لفترة زمنية طويلة.

عيوب الخلايا الأولية

1- تتوقف عن العمل عندما تنضب
أيونات المهبط وتستهلك مادة
المصعد .

2- يصعب إعادة شحنها لإعادة
مكوناتها الأصلية

✓ مقارنة بين الخلايا الجلفانية الأولية (خلية الوقود و خلية الزئبق) :

خلية الوقود	خلية الزئبق	وجهة المقارنة
وعاء مجوف مبطن بطبقة من الكربون المسامي.	قطعة من الخارصين " قطب سالب " Zn	الأنود
وعاء مجوف مبطن بطبقة من الكربون المسامي.	أكسيد الزئبق الأحمر HgO	الكاثود
محلول KOH	هيدروكسيد بوتاسيوم KOH	الإلكتروليت

$2 \text{H}_2 (\text{g}) + \text{O}_2 (\text{g}) \rightarrow 2 \text{H}_2\text{O} (\text{v})$	$\text{Zn}^\circ (\text{s}) + \text{HgO} (\text{s}) \rightarrow \text{ZnO} (\text{s}) + \text{Hg}^\circ (\text{l})$	التفاعل الكلى
<p style="text-align: center;">1.23 V</p>	<p style="text-align: center;">1.35 V</p>	القوة الدافعة الكهربائية
$2 \text{H}_2 / 4 \text{H}^+ // \text{O}_2 / 2 \text{O}^{2-}$	$\text{Zn}^\circ / \text{Zn}^{2+} // \text{Hg}^{2+} / \text{Hg}^\circ$	الرمز الإصطلاحى
<p>١- لا تستهلك مثل بقية الخلايا الجلفانية .</p> <p>٢- تعمل عند درجة حرارة مرتفعة</p> <p>٣- يتطلب عملها إمداداً مستمر بالوقود وإزالة مستمرة للنواتج .</p>	<p>يجب التخلص منها بعد استخدامها لإحتوائها على عنصر الزئبق مادة سامة</p>	ملاحظات على الخلية

❖ مقارنة بين الخلايا الجلفانية الثانوية (بطارية الرصاص الحامضية وبطارية أيون الليثيوم) :

بطارية أيون الليثيوم	بطارية الرصاص الحامضية	وجهة المقارنة
الإلكترود السالب" يتكون من جرافيت الليثيوم LiC_6 .	شبكة من الرصاص مملوءة بالرصاص الإسفنجي.	الأنود
"الإلكترود الموجب" أكسيد الليثيوم كوبلت $LiCoO_2$.	شبكة من الرصاص مملوءة بثاني أكسيد الرصاص.	الكاثود
سداسي فلورو فوسفيد الليثيوم $(LiPF_6)$.	محلول حمض كبريتيك مخفف.	الإلكتروليت
$LiC_6(s) + CoO_2(s) \leftrightarrow C_6(s) + LiCoO_2(s)$	$Pb_{(s)} + PbO_{2(s)} + 4H^+_{(aq)} + 2SO_4^{-2}_{(aq)} \leftrightarrow 2PbSO_{4(s)} + 2H_2O_{(l)}$	التفاعل الكلي

3 V	2.05 V	القوة الدافعة الكهربائية
$Li^{\circ} / Li^{+} // Co^{+4} / Co^{+3}$	$Pb^{\circ} / Pb^{+2} // Pb^{+4} / Pb^{+2}$	الرمز الإصطلاحي
1- أصغر حجماً وأخف وزناً كما أنها ذات قدرة هائلة على تخزين الطاقة الكهربائية. 2- تستخدم في أجهزة المحمول والكمبيوتر وبعض السيارات الحديثة كبديل لمركم الرصاص.	1- توضع مكونات الخلية في وعاء من البولي ستيرين 2- يستخدم مصدر كهربائي لشحن البطارية جهده أكبر من جهد الخلية بقليل . 3- يستخدم الهيدروميتر لقياس كثافة الحمض	ملاحظات على البطارية

✓ ملاحظات هامة :

١- عند تفريغ بطارية الرصاص الحامضية :

١- يتأكسد الرصاص عند الأنود إلى $PbSO_4$

٢- تختزل أيونات الرصاص Pb^{+4} عند الكاثود إلى $PbSO_4$

٣- ينشأ عن التفاعل تكون الماء فيقل تركيز الحمض ويقل التوصيل الكهربى ويقل كثافة الحمض .

٤- يقل $[H^+]$ وتزداد PH وتقل POH

٢- عند شحن البطارية تنعكس الأقطاب لان البطارية تعمل كخلية تحليلية :

حيث يعمل الكاثود كقطب سالب والأنود كقطب موجب .

١- يتأكسد Pb^{+2} إلى Pb^{+4} عند الأنود .

٢- يختزل Pb^{+2} إلى Pb° عند الكاثود .

٣- يزداد تركيز الحمض ويزداد التوصيل الكهربى ويزداد كثافة الحمض .

٤- يزداد $[H^{+}]$ وتقل PH وتزداد POH

✓ لاحظ أن :

- 1- لو كثافة الحمض أكبر من 1.2 g/cm^3 يستخدم الدينامو لشحن البطارية .
- 2- لو كثافة الحمض أقل من 1.2 g/cm^3 يوصل بمصدر كهربى جهده أعلى من جهد البطارية بقليل لشحن البطارية .

تآكل المعادن :

أي فلز نقي لا يصدأ بسهولة ولكن وجود الشوائب مع الفلز ينشط عملة التآكل .

هي عملية أكسدة وإختزال غير مرغوب فيها .

تفسير ميكانيكية تآكل الحديد :

عند حدوث تشقق أو كسر في قطعة الحديد فإنها تكون خلية جلفانية :

1- الأنود : قطعة الحديد

تتأكسد ذرات الحديد متحولة إلى أيونات حديد II

تصبح أيونات Fe^{2+} جزء من الإلكتروليت وتنتقل خلال قطعة الحديد للكاثود (أي أن قطعة الحديد تقوم بدور الأنود والدوائر الخارجية) .

٢- الكاثود : شوائب الكربون الموجودة في الحديد
يُختزل غاز الأوكسجين عند الكاثود في وجود الرطوبة إلى مجموعات OH^- .

3- تتحد أيونات حديد II مع مجموعات الهيدروكسيد مكوناً هيدروكسيد حديد II.

يتأكسد هيدروكسيد حديد II بواسطة الأوكسجين الذائب في الماء مكونة
هيدروكسيد حديد III.

وبجمع المعادلات يكون التفاعل الكلي:-

- يتكون هيدروكسيد حديداً $Fe(OH)_3$ طبقة هشة مسامية تسبب التآكل.

عند حدوث تآكل للحديد يبدأ ويزداد كتلته .

✓ يوجد نوعين من الطبقات المتكونة فوق سطح الفلز المتآكل :

✓ مدى تماسك الطبقة

تنقسم إلى :

1- طبقة صلبة غير مسامية تمنع التآكل

(الكروم - الألومنيوم)

2- طبقة هشة مسامية تسبب

إستمرار التآكل (الحديد)

✓ نوع الطبقة

تنقسم إلى :

1- طبقة من أكسيد الفلز (الكروم - الألومنيوم)

2- طبقة من هيدروكسيد الفلز

(الأكسيد المائي للفلز)

✓ العوامل التي تؤدي لتآكل الفلزات :

أولاً: عوامل تتعلق بالفلز نفسه (فلزات مختلفة النشاط) :-

١- عدم تجانس السبائك: معظم العناصر المستخدمة صناعياً تكون في صورة سبائك غير متجانسة التركيب لذا ينشأ عدد لا نهائي من الخلايا الجلفانية الموضعية والتي تسبب تآكل الفلز الأكثر نشاطاً.

٢- اتصال الفلزات ببعضها : عند مواضع اللحام أو استخدام مسامير برشام من فلز مختلف تتكون خلايا موضعية تؤدي لتآكل الفلز الأنشط.

ثانياً: عوامل خارجية (عوامل تتعلق

بالوسط المحيط) :-

مثل الماء والأكسجين والأملاح المعدنية والتي تزيد من سرعة تآكل المعادن.
- إذا كان الوسط غني ← يكون التآكل

سريع .

- إذا كان الوسط فقير ← يكون التآكل

بطئ .

✓ طرق وقاية الحديد من الصدأ:-

١- الطلاء بالمواد العضوية كالزيت والورنيش والسلاقون وهي طريقة غير فعالة على المدى البعيد.

٢-التغطية بفلزات مقاومة للتآكل .

مثل : ١- جلفنة الصلب وذلك بغمسة في الخارصين المنصهر

٢- استخدام الماغنسيوم في وقاية الصلب المستخدم في السفن

٣- القصدير لوقاية الحديد المستخدم في صناعة علب المأكولات.

✓ التغطية بفلزات مقاومة للتآكل :

الحماية الأنودية

تغطية الفلز المراد حمايته بفلز آخر أكثر منه نشاطاً حيث يعمل الغطاء "كأنود".

مثال:-

يكون الفلز الواقى الأكثر نشاطاً مثل الخارصين والفلز الأصلي أقل نشاطاً مثل الحديد. وعند حدوث خدش تتكون خلية جلفانية موضعية يكون Zn فيها هو الأنود فيتآكل الخارصين أولاً دون أن يتآكل الحديد بعدها يبدأ تآكل الحديد ويكون بطيئاً حيث يبدأ من السطح.

الحماية الكاثودية

تغطية الفلز المراد حمايته بفلز آخر أقل منه نشاطاً حيث يعمل الغطاء "ككاثود".

مثال:-

يكون الفلز الواقى الأقل نشاطاً مثل القصدير والفلز الأصلي أكثر نشاطاً مثل الحديد. وعند حدوث خدش تتكون خلية جلفانية يكون الحديد فيها هو الأنود فيتآكل الحديد بشكل أسرع من كونه غير مغطى.

كذلك هياكل السفن ومواسير الصرف الصحي تكون أكثر عرضة للتآكل وذلك لاتصالها الدائم بالماء والأملاح ولحمايتها يتم جعلها كاثود وذلك بتوصيلها بفلز آخر أكثر نشاطاً من الحديد مثل الماغنيسيوم ليعمل كأنود فيتآكل الماغنيسيوم بدلاً من الحديد لذا يعرف الماغنيسيوم باسم "القطب المضحى".



هو الفلز أكثر نشاطاً يتآكل بدلاً من فلز آخر لحمايته من الصدأ.

الخلايا الإلكترونية

هي خلايا كهربية تستخدم فيها الطاقة من مصدر خارجي لإحداث تفاعل أكسدة واختزال غير تلقائي الحدوث.

✓ التركيب :

١- إناء يحتوي على إلكتروليت (الإلكتروليت قد يكون محلول حمض أو قلوي أو ملح أو مصهور ملح أو أكاسيد الفلزات).

٢- قطبان من مادة واحدة مثل (الكربون أو البلاتين) أو من مادتين مختلفتين مثل (الكربون أ، البلاتين أ، النحاس).

٣- مصدر خارجي للتيار الكهربي المستمر "بطارية".
يوصل أحد القطبين بالقطب الموجب للبطارية حيث يعمل كقطب موجب "أنود"
تحدث عنده عملية الأكسدة.
يوصل القطب الآخر بالقطب السالب للبطارية حيث يعمل كقطب سالب "كاثود"
تحدث عنده عملية الإختزال.

وعند توصيل القطبين يكون الجهد الواقع على الخلية يفوق قليلاً الجهد
الإنعكاسي للخلية فيسرى تيار في الخلية ويحدث الآتي:-

1- تتجه الأيونات الموجبة من المحلول الإلكتروليتي نحو القطب السالب "الكاثود"
حيث تتعادل بإكتساب إلكترونات.

2- تتجه الأيونات السالبة من المحلول الإلكتروليتي نحو القطب الموجب "الأنود" حيث
تتعادل بفقد إلكترونات.

"وبذلك يتم فصل مكونات المحلول الإلكتروليتي لذا سميت العملية بالتحليل
الكهربي".

✓ ملاحظة هامة :-

قيمة جهد الخلية التحليلية يكون سالب دائماً دليل على أن التيار الكهربائي يكون من مصدر خارجي.

 THE
LEGEND
I n C h e m i s t r y

✓ تحدث عملية التحليل الكهربى لـ :

٢- محاليل الأملاح

(يمكن من خلالها الحصول على
الفلزات محدوده النشاط عناصر

أسفل السلسلة) .

١- مصاهير الاملاح

(يمكن من خلالها الحصول على
الفلزات النشطة عناصر مقدمة

السلسلة) .

أولاً : التحليل الكهربى لمصاهير الأملاح :

- تحتوى على أيونات حرة .

- عند التحليل الكهربى لمصهور كلوريد الصوديوم باستخدام أقطاب
خاملة فإن :

1-أيونات Cl^- تتحرك نحو الأنود ، حيث تتأكسد متحولة إلى غاز الكلور .

2-أيونات Na^+ تتحرك نحو الكاثود ، حيث تُختزل متحولة إلى ذرات

صوديوم

ثانياً : التحليل الكهربى لمحاليل الأملاح :

يعتمد التحليل الكهربى لمحاليل الأملاح على تركيز المحلول .

1- عند التحليل الكهربى لمحلول مركز من كلوريد الصوديوم :

يحتوى الإلكتروليت على أيونات Na^+ , Cl^- من الملح ، وأيونات H^+ , OH^- من

الماء .

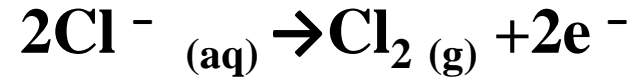
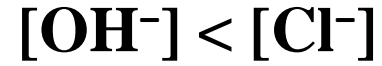
وتتحرك أيونات Na^+ , H^+ باتجاه الكاثود ، أيونات Cl^- , OH^- باتجاه الأنود .

• عند الكاثود : جهد إختزال H^+ < جهد إختزال Na^+

يحدث إختزال لأيونات H^+ $2H^+ (aq) + 2e^- \rightarrow H_2 (g)$

ويتصاعد غاز الهيدروجين عند الكاثود

• عند الأنود : محلول مركز NaCl



يحدث عملية أكسدة لأيونات Cl^- ويتصاعد Cl_2 عند الأنود .

• يعبر عن التحليل الكهربى : $2\text{NaCl} (\text{aq}) + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Cl}_2 (\text{g}) + \text{H}_2 (\text{g}) + 2\text{NaOH} (\text{aq})$

LEGEND
i n c h e m i s t r y

2- عند التحليل الكهربى لمحلول مخفف من كلوريد الصوديوم :

يحتوى الإلكتروليت على أيونات Na^+ , Cl^- من الملح ، وأيونات H^+ , OH^-

من الماء ، ونظراً لأن محلول NaCl مخفف يصبح تركيز Na^+ , Cl^- أقل مما

في المحلول المركز .

وتتحرك أيونات Na^+ , H^+ باتجاه الكاثود ، أيونات Cl^- , OH^- باتجاه الأنود .

• عند الكاثود : جهد إختزال H^+ < جهد إختزال Na^+

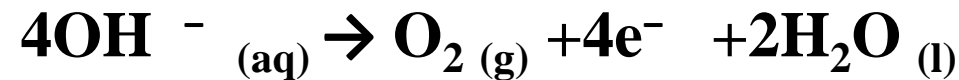


يحدث إختزال لأيونات H^+ ويتصاعد غاز الهيدروجين عند الكاثود

• عند الأنود : محلول مخفف $NaCl$

$[OH^-]$ في المحلول المخفف أكبر مما في المحلول المركز وبالتالي

تحدث عملية أكسدة لأيونات OH^-



ويتصاعد غاز O_2 عند الأنود .

• يعبر عن التحليل الكهربى : $2NaCl_{(aq)} + 2H_2O \rightarrow O_{2(g)} + H_{2(g)} + NaCl_{(aq)}$

🍉 مما سبق نستنتج أن : ١- في محاليل المركزه يتأكسد أيونات الهالوجينات .

٢- في المحاليل المخففه تتأكسد أيونات الهيدروكسيد .

THE
LEGEND
In Chemistry

قانونا فاراداي للتحليل الكهربائي :

1- القانون الأول لفاراداي : تناسب كمية المواد المستهلكة أو المتكونة أو المتصاعدة عند الأقطاب تناسباً طردياً مع كمية الكهرباء .

2- قانون فاراداي الثاني : عند مرور نفس كمية الكهرباء في محاليل مختلفة لخلايا متصلة على التوالي فإن الكتلة المترسبة أو المتصاعدة أو المتسلفة تناسب طردياً مع كتلتها المكافئة .

قوانين الكيمياء الكهربائية :

$$\frac{\text{الكتلة الذرية}}{\text{التكافؤ}} = \text{الكتلة المكافئة}$$

$$\frac{\text{الكتلة المكافئة للعنصر الاول}}{\text{الكتلة المكافئة للعنصر الثاني}} = \frac{\text{الكتلة المترسبة للعنصر الاول}}{\text{الكتلة المترسبة للعنصر الثاني}}$$

$$\text{شدة التيار (أمبير)} = \frac{\text{كمية الكهرباء}}{\text{الزمن}} = \frac{\text{كولوم}}{\text{ثانية}}$$

$$\text{كمية الكهرباء} = \text{شدة التيار} \times \text{الزمن (ا كولوم = ا أمبير} \times \text{ا ثانية)}$$

لتصعيد أي مول من غاز نشط =

عدمولات الجزيئات × عدد مولات الذرات × التكافؤ .

ملاحظات هامة : 🍉

1- لترسيب كتلة مكافئة من أي عنصر نحتاج كمية كهربائية مقدارها 1F.

2- لترسيب مول من أي عنصر = عدد الإلكترونات 1F X

❖ تطبيقات على التحليل الكهربى :

١- الطلاء بالكهرباء .

٣- تنقية المعادن .

٢- إستخلاص الألومنيوم .



1- الطلاء الكهربى :

- توصل المادة المستخدمة في عملية الطلاء بالقطب الموجب حيث تعمل كأنود

- توصل المادة المراد طلاؤها بالقطب السالب حيث تعمل ككاثود

- الإلكتروليت أحد أملاح المادة المستخدمة في الطلاء .

- يستهلك الأنود ويزداد كتلة الكاثود ولا يستهلك الإلكتروليت .

مثال : طلاء إبريق بطبقة من الفضة

٢- تنقية المعادن (النحاس) :

- يوصل قطب النحاس الغير نقي بالقطب الموجب حيث تعمل كأنود

(يتأكسد النحاس والخارصين والحديد ويتحول إلى أيونات ويتساقط الذهب والفضة

اسفل الأنود لصغر جهد تأكسدهما)

- يوصل النحاس النقي بالقطب السالب حيث تعمل ككاثود

(تختزل أيونات النحاس ولا تختزل أيونات الحديد والخارصين لصغر جهد إختزالهم)

- الإلكتروليت أحد أملاح النحاس .

- يستهلك الأنود ويزداد كتلة الكاثود ولا يستهلك الإلكتروليت .

٣- إستخلاص الألومنيوم :

-يستخلص الألومينيوم بالتحليل الكهربائي لخام البوكسيت Al_2O_3 المذاب في مصهور (الكريوليت Na_3AlF_6) مذيب كما يضاف القليل من (الفلورسبار CaF_2) الذي يعمل كمادة صهارة تعمل على خفض درجة انصهار الخليط من 2045° إلى 950° م.

-يستعاض حالياً عن الكريوليت بخليط من فلوريدات كل من (صوديوم ، كالسيوم ، ألومينيوم)

- جسم الخلية من الصلب مبطن بالجرافيت يعمل "ككاثود".
إسطوانات من الجرافيت توصل بالقطب الموجب للمصدر تعمل " كأنود".

وعند مرور التيار الكهربائي تحدث التفاعلات الآتية:-
عند المصعد "الأنود": يتجة أيونات الأكسيد نحو القطب الموجب وتتأكسد
أيونات الأكسيد O^{2-} مكونة غاز الأكسجين.

عند المهبط "الكاثود": تتجة أيونات ألومنيوم نحو القطب السالب وتختزل
أيونات الألومينيوم Al^{+3} إلى ذرات ألومينيوم

ويكون التفاعل الكلي:-

• ملاحظة هامة:

١- يتفاعل الأكسجين الناتج مع أقطاب الجرافيت مكوناً خليط من غازي أول وثاني أكسيد الكربون لذا يلزم إستبدال أقطاب الجرافيت من فترة لأخرى.



٢- ويتم سحب الألومينيوم المنصهر من فتحة خاصة في قاع الخلية .

✓ ملاحظات هامة :

١- عند توصيل ساقين من اى عنصرين أحدهما نقى والأخر غير نقى ← عملية تنقية

٢- عند توصيل جسم بمعدن من عناصر اسفل السلسلة (الذهب - النحاس -

الفضة) ← عملية طلاء كهربى

٣- عند توصيل ساقين حاملين مثل الكربون أو البلاتين ← يحدث تحليل كهربى

للكتروليت حيث يقل تركيزه ويزداد كتلة الكاثود ولا تتأثر كتلة الأنود