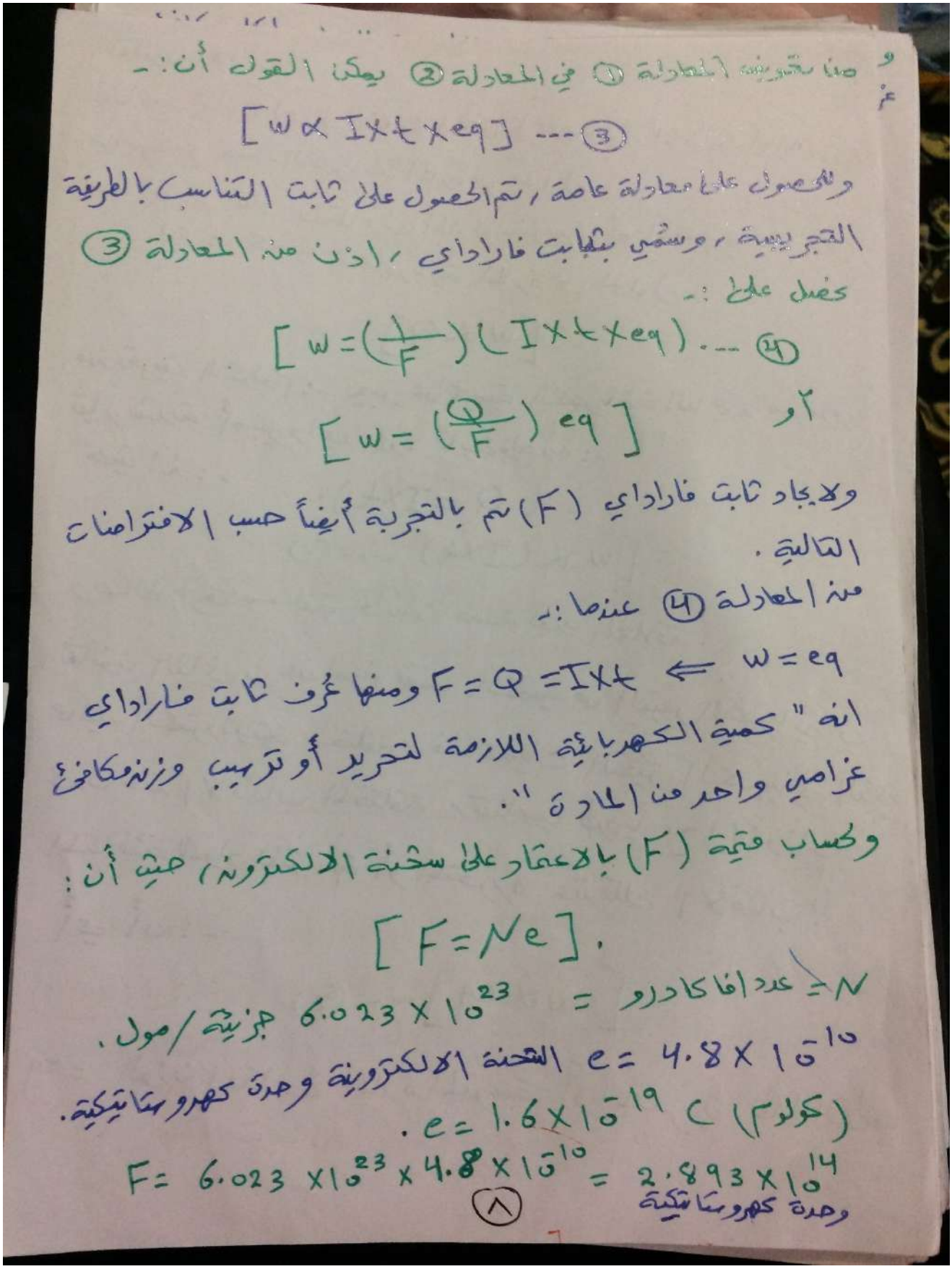


و من تعويض المعادلة ① في المعادلة ② يمكن القول أن :-

$$[w \propto I \times t \times eq] \quad \cdots ③$$

وللحصول على معادلة عامة ، تم الحصول على ثابت التناسب بالطريقة التجريبية ، ويسمى بثابت فاراداي ، اذن من المعادلة ③ نحصل على :-

$$[w = \left(\frac{1}{F}\right)(I \times t \times eq) \quad \cdots ④$$

أو

$$[w = \left(\frac{Q}{F}\right) eq]$$

ولايجاد ثابت فاراداي (F) تم بالتجربة أيضاً حسب الافتراضات التالية .

من المعادلة ④ عندما :-

$$w = eq \Leftarrow F = Q = I \times t$$

ومنها عُرف ثابت فاراداي انه " كمية الكهربائية اللازمة لتحرير أو ترسيب وزنه مكافئ غرامي واحد من المادة ".

ولحساب قيمة (F) بالاعتماد على شحنة الالكترون ، حيث أن :

$$[F = Ne] .$$

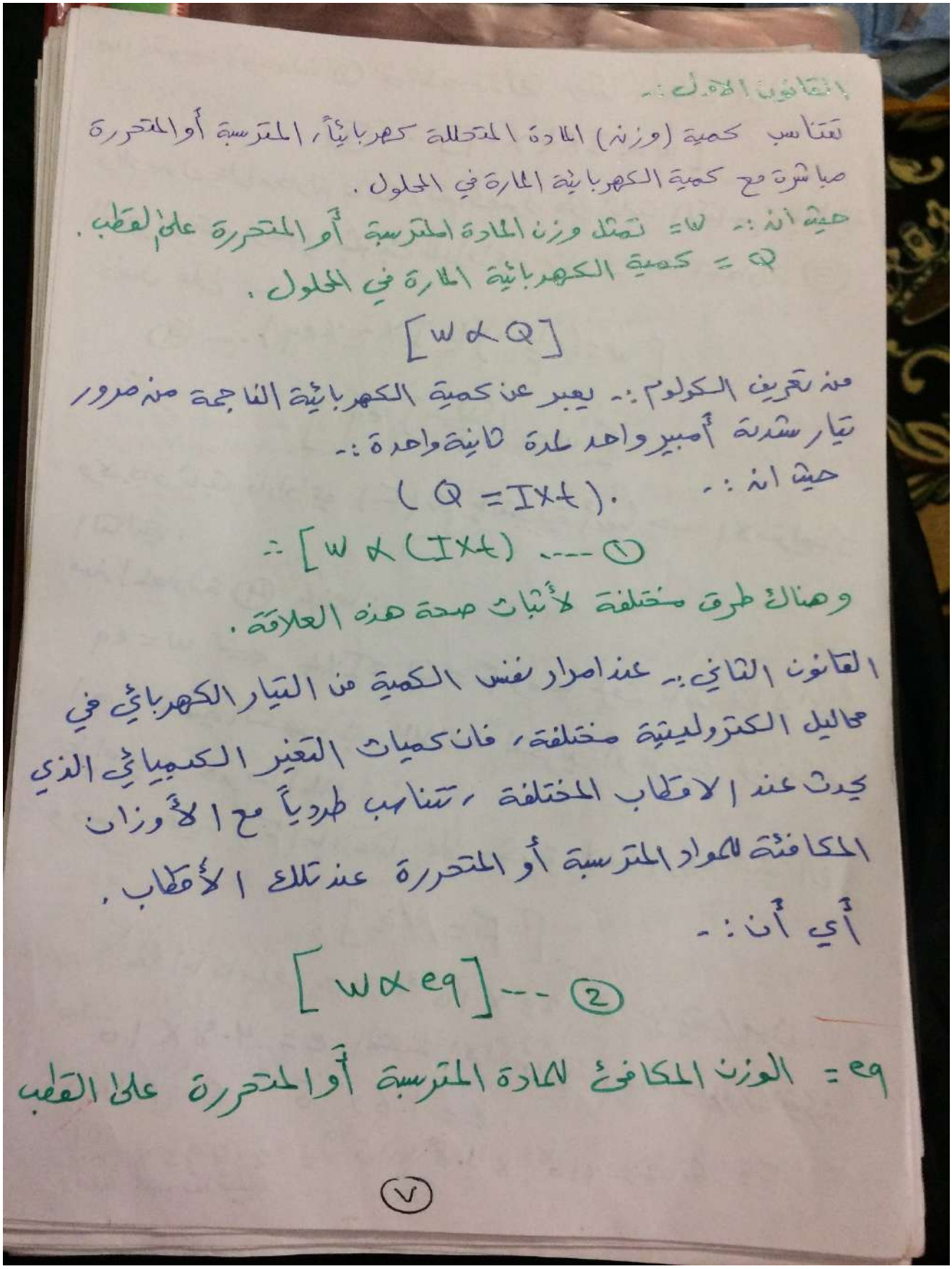
N = عدد افاكادرو = 6.023×10^{23} جزيئة / مول .

e = الشحنة الالكترونية وحدة كهروستاتيكية $= 4.8 \times 10^{-10}$

(كولوم) $C = 1.6 \times 10^{-19}$.

$$F = 6.023 \times 10^{23} \times 4.8 \times 10^{-10} = 2.893 \times 10^{14}$$

وحدة كهروستاتيكية ⑧



القانون الأول :-

تتناسب كمية (وزنة) المادة المتحللة كهربائياً، المترسبة أو المتحررة مباشرة مع كمية الكهربائية المارة في المحلول.

حيث أنه :- W = تمثل وزن المادة المترسبة أو المتحررة على القطب.

Q = كمية الكهربائية المارة في المحلول.

$$[W \propto Q]$$

ومنه تعريف الكولوم :- يعبر عن كمية الكهربائية الناجمة من مرور تيار شدته أمبير واحد لمدة ثانية واحدة :-

حيث أنه :- $(Q = I \times t)$.

$$\therefore [W \propto (I \times t)] \quad \cdots \textcircled{1}$$

وهناك طرق مختلفة لأثبات صحة هذه العلاقة.

القانون الثاني :- عند امرار نفس الكمية من التيار الكهربائي في محاليل الكتروليتية مختلفة، فان كميات التغير الكيميائي الذي يحدث عند الاقطاب المختلفة، تتناسب طردياً مع الأوزان المكافئة للمواد المترسبة أو المتحررة عند تلك الأقطاب.

أي أن :-

$$[W \propto eq] \quad \cdots \textcircled{2}$$

eq = الوزن المكافئ للمادة المترسبة أو المتحررة على القطب

تتجه اليه الايونات السالبة (الانود) واللوح الذي تتجه اليه ايونات الموجبة (الكاثود) ، وسيصل النظام الكلي بخلية التحليل الكهربائي ، وستعمل في هذا النوع من الخلايا أقطاب من معدن خامل مثل البلاتين .

تم دراسة ظاهرة التحلل الكهربائي من قبل عدد كبير من الباحثين ولكن من اهتم بالموضوع هو العالم (فاراداي) الذي درسه بدقة عالية وتمكن من وضع قوانينه المعروفة في موضوع التحلل الكهربائي .

قانوني فاراداي للتحليل الكهربائي :-

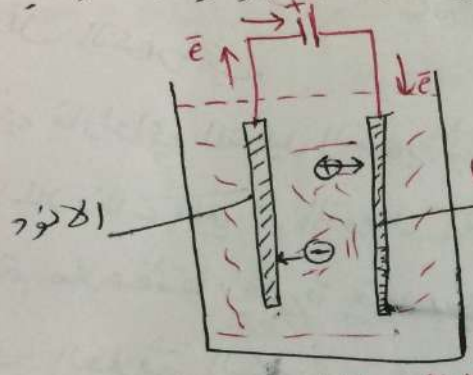
بعد الملاحظات التي تم التوصل اليها في عمليات التحليل الكهربائي ، التي تم ملاحظتها بصورة تجريبية ، يعد العالم فاراداي أول من درس العلاقة الكمية بين كمية الشحنة الكهربائية المارة في المحلول الالكتروليتي والتغيرات الحاصلة على الاقطاب ، حيث وجد ان هنالك ارتباط بين سريان التيار الكهربائي والتفاعلات الكيميائية الحاصلة على الاقطاب ، اذ ان استهلاك الالكترونات في عملية الأختزال يقابلها عكس اتجاه الالكترونات في عملية الأكسدة ، ومن استنتج فاراداي انه هناك علاقة أساسية بين كمية الكهربائية المستهلكة وكمية المادة الكيميائية المتفاعلة مما ادى الى وضع قانوني فاراداي .

التيار الناتج عن تسليط جهد مقداره فولت واحد على الموصل، ويسمى مقلوب المقاومة بالموصلة ووحداته (Ω^{-1}) (mho) أو سيمنس.

٦- الكولوم C :- "وحدة السعة الكهربائية"، وتمثل تيار شدته امبير واحد المار في الموصل خلال ثانية (وحدة الزمن).

"التحليل الكهربائي":-

تعتبر ظاهرة التحلل الكهربائي اول دراسة في الكيمياء الكهربائية، وتتلخص الظاهرة من دراسة تأثير التيار الكهربائي المار في المحلول الالكتروليتي.



"خلية تحليل كهربائي"

من المعروف ان المحلول الالكتروليتي يحتوي على أيونات موجبة (الكاتيونات) والايونات السالبة (الانيونات)، لذا عندما يغمر لوحين من فلز في محلول الكتروليتي، ويربط اللوحان الى مصدر للقوة الدافعة الكهربائية، فان احد اللوحين يحمل الشحنة الموجبة والاخر يحمل الشحنة السالبة، وعليه فان الايونات الموجودة في المحلول تتحرك تحت هذا التأثير باتجاه القطب المعاكس لها بالشحنة، اي ان الايونات السالبة تتجه الى اللوح الموجب وتعمل على تفريغ شحنتها ويصبح هذا اللوح عنده وفرة من الالكترونات يقوم بنقلها خلال السلك الى اللوح الأخر، اما الايونات الموجبة فتتجه الى اللوح السالب وتأخذ منه الالكترونات وتترسب عليه. ويسمى اللوح الذي

في بداية الموضوع يتم دراسة التحليل الكهربائي ثم التوصيل الكهربائي بالتفصيل ولكن قبل البدأ بأشتقاق العلاقات الخاصة بالتوصيل الكهربائي لابد الاشارة الى أهم الوحدات المستعملة في دراسة الكيمياء الكهربائية، ومن المعروف ان الموصلات تكون على نوعين:-

① معدنية (الكترونية):- يتم نقل التيار الكهربائي خلالها بواسطة الالكترونات.

② الالكتروليتية (الحاليل):- يتم نقل التيار خلالها بواسطة الأيونات.

الوحدات المستعملة في الكيمياء الكهربائية:-

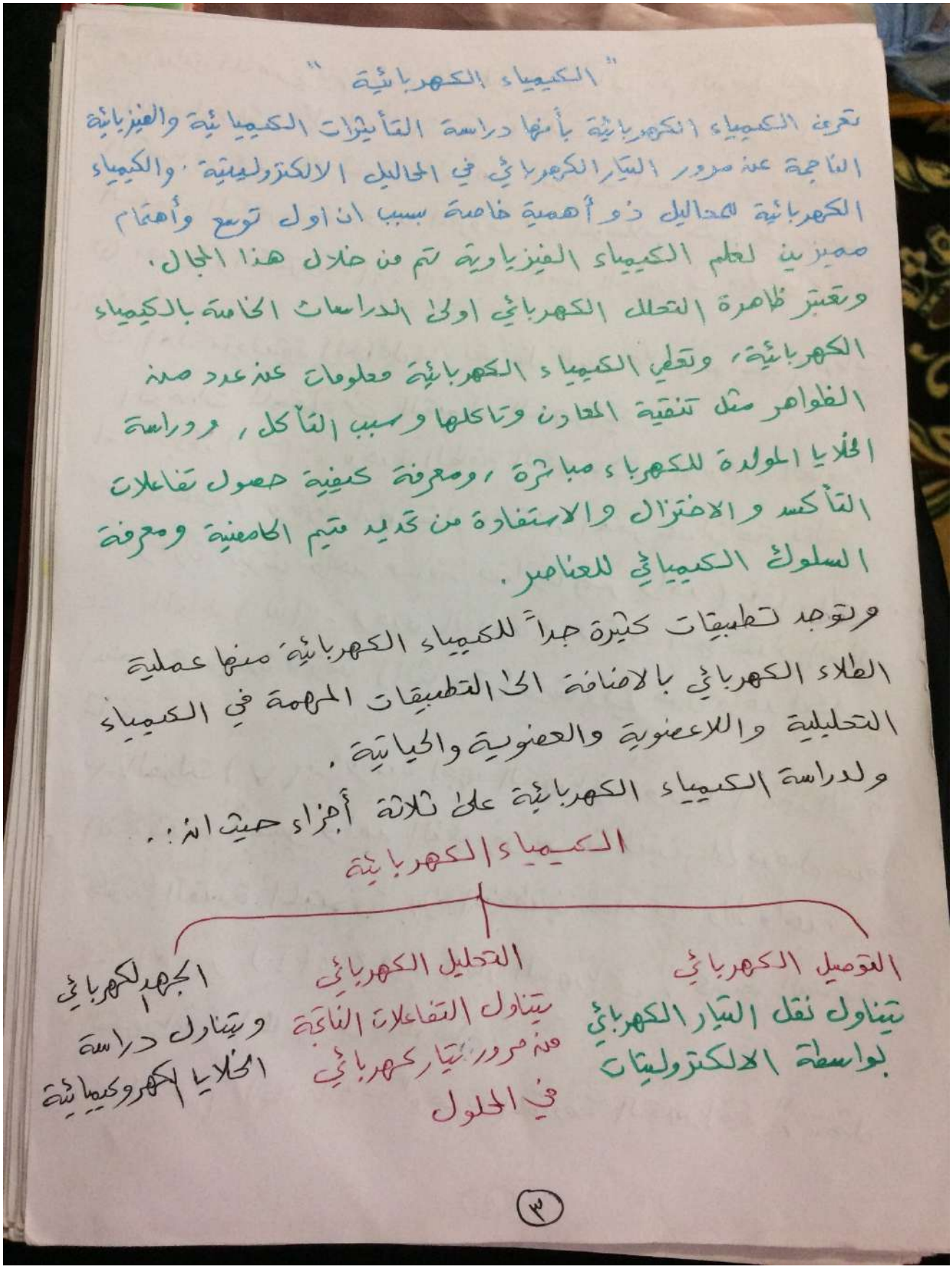
١- الجول (J):- وحدة الطاقة الكهربائية، او وحدة الطاقة بصورة عامة، وتعرف انها مقدار الشغل المنجز عند ازاحة نقطة تأثير قوة نيوتن واحد مسافة مقدارها (متر واحد) باتجاه القوة.

٢- الواط (W):- "وحدة القدرة"، وتعرف انها مقدار الشغل المنجز في وحدة الزمن (الثانية) وتساوي جول واحد لكل ثانية.

٣- الفولت (V):- "وحدة الجهد الكهربائي"، ويمثل التيار الثابت الذي شدته أمبير واحد الذي يمر بين نقطتين على موصل عندما تكون القدرة المتبددة بين النقطتين تساوي واط واحد.

٤- الامبير (I): "وحدة التيار الكهربائي"، كمية الشحنة الكهربائية المارة في الموصل.

٥- الاوم (R):- "وحدة المقاومة الكهربائية"، تمثل



"الكيمياء الكهربائية"

تعرف الكيمياء الكهربائية بأنها دراسة التأثيرات الكيميائية والفيزيائية الناجمة عن مرور التيار الكهربائي في الحاليل الالكتروليتية. والكيمياء الكهربائية للحاليل ذو أهمية خاصة بسبب ان اول توسع وأهتمام مميزين لعلم الكيمياء الفيزيائية تم من خلال هذا المجال.

وتعتبر ظاهرة التحلل الكهربائي اولى الدراسات الخاصة بالكيمياء الكهربائية، وتعطي الكيمياء الكهربائية معلومات عن عدد صفة الظواهر مثل تنقية المعادن وتاكلها وسبب التآكل، ودراسة الخلايا المولدة للكهرباء مباشرة، ومعرفة كيفية حصول تفاعلات التأكسد والاختزال والاستفادة من تحديد قيم الكامنية ومعرفة السلوك الكيميائي للعناصر.

وتوجد تطبيقات كثيرة جداً للكيمياء الكهربائية منها عملية الطلاء الكهربائي بالاضافة الى التطبيقات المهمة في الكيمياء التحليلية واللاعضوية والعضوية والحياتية.

ولدراسة الكيمياء الكهربائية على ثلاثة أجزاء حيث انه:

الكيمياء الكهربائية

- التوصيل الكهربائي: يتناول نقل التيار الكهربائي بواسطة الالكتروليتات
- التحليل الكهربائي: يتناول التفاعلات الناتجة عن مرور تيار كهربائي في الحلول
- الجهد الكهربائي: ويتناول دراسة الخلايا الكهروكيميائية

١٨- تأثير التركيز على سرعة الايون
١٩- نظرية الحوامله
٢٠- قاعدة فاندن
٢١- معاملات الفعالية الايونية واعتمادها على الشدة الأيونية
٢٢- التطبيقات العملية لقياسات الحوامله الكهربائية
أ- تعيين قابلية الذوبان للاملاح الشحيحة الذوبان
ب- = الحاصل الايوني للماء.
ج- المعايرات أو التسحيح التوصيلي
د- ثوابت التحلل المائي
٢٣- أمثلة عامة.

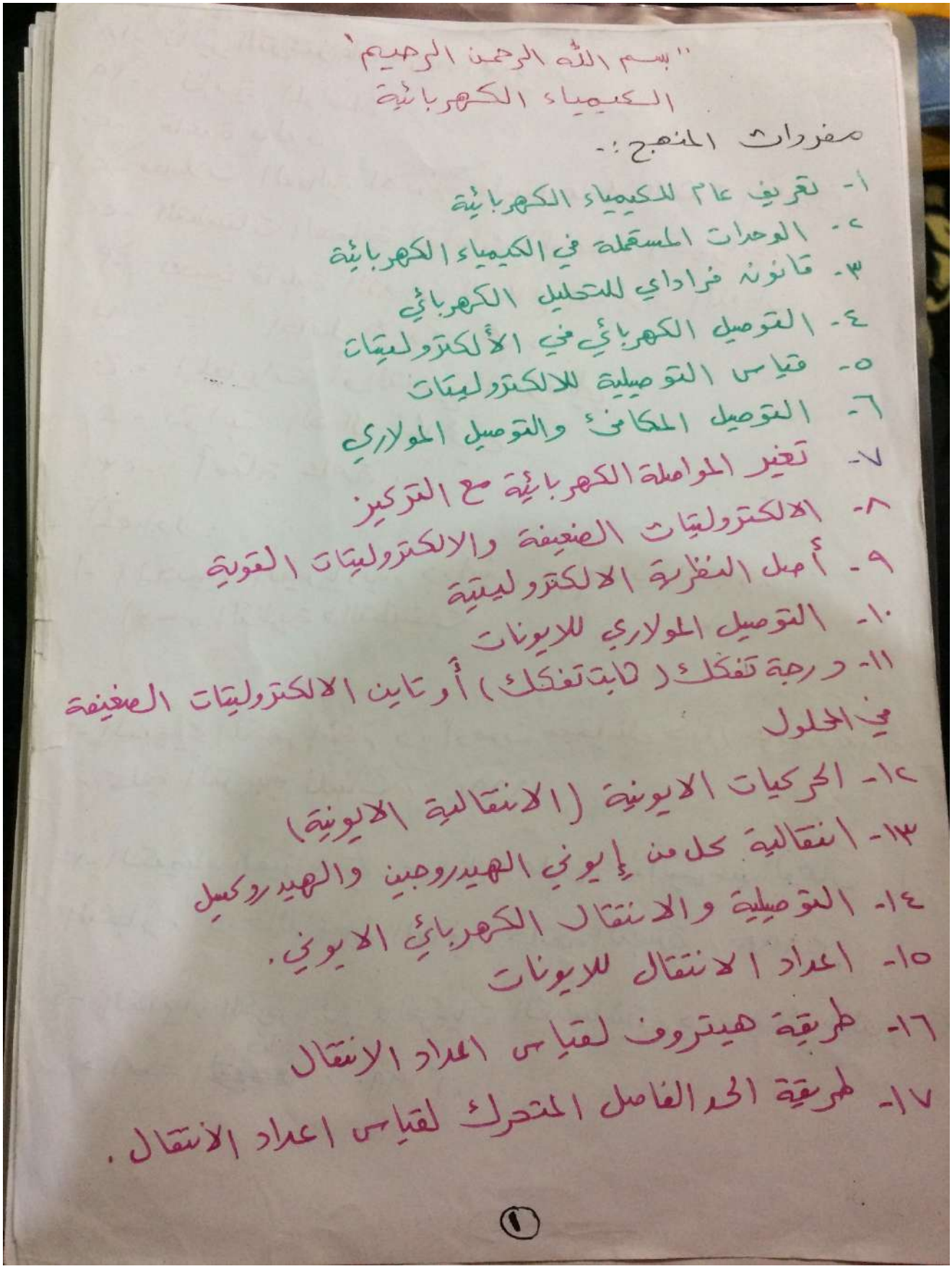
المصادر:

١- الكيمياء الفيزياوية، د. انيس عبدالوهاب النجار، الاسس النظرية والتطبيقات

٢- الكيمياء الكهربائية، د. أدمون ميخائيل حنا، جامعة بغداد، كلية التربية للبنات، ١٩٩٢.

٣- الكيمياء الفيزياوية، مسائل وحلول، د. انيس عبد الوهاب النجار، د. خالد عيسى العاني، جامعة البصرة، ١٩٨٠م.

٤- الكيمياء الكهربائية والحركيات الكيميائية، د. سهيلة طالب، جامعة بغداد، ١٩٩٠م.



"بسم الله الرحمن الرحيم"

الكيمياء الكهربائية

مفردات المنهج :-

أ- تعريف عام للكيمياء الكهربائية
٢- الوحدات المستعملة في الكيمياء الكهربائية
٣- قانونا فراداي للتحليل الكهربائي
٤- التوصيل الكهربائي في الألكتروليتات
٥- قياس التوصيلية للالكتروليتات
٦- التوصيل المكافئ والتوصيل المولاري
٧- تغير الموصلة الكهربائية مع التركيز
٨- الالكتروليتات الضعيفة والالكتروليتات القوية
٩- أعمال النظرية الالكتروليتية
١٠- التوصيل المولاري للايونات
١١- درجة تفكك (ثابت تفكك) أو ثابت الالكتروليتات الضعيفة في المحلول
١٢- الحركيات الايونية (الانتقالية الايونية)
١٣- انتقالية كل من إيوني الهيدروجين والهيدروكسيل
١٤- التوصيلية والانتقال الكهربائي الايوني.
١٥- اعداد الانتقال للايونات
١٦- طريقة هيتروف لقياس اعداد الانتقال
١٧- طريقة الحد الفاصل المتحرك لقياس اعداد الانتقال.

الجهد بواسطة كيفية تحديد النهايتين الموجبة والسالبة للخلية القياسية المربوطة، لذا يجب ربط القطب الموجب للخلية القياسية مع القطب الموجب للخلية المراد قياسها للحصول على حالة توازن، اي انه القطب الموجب للخلية يتم ربطه بالنهاية الموجبة لمقياس الجهد بغية الحصول على نقطة التوازن. اما اذا تم خطأ ربط القطب السالب للخلية مع النهاية الموجبة لمقياس الجهد فلا يمكن أبداً الوصول الى نقطة التوازن المتمثلة بالقيمة صفر للتيار الكهربائي والذي يحدده وجود الكلفانومتر الا بعد تصحيح طريقة الربط.

عند ادراج قيم القوة الدافعة الكهربائية من القياسات العملية، فانها تعطى دائماً مقداراً واتجاهاً، كما يحدد الاتجاه في الرسم التخطيطي او في الرمز التعبيري للخلية الكهروكيميائية. مثال:- عندما يقال ان للخلية قوة دافعة كهربائية موجبة، يعني هذا ان الألكترونات في الدائرة الخارجية تسري من القطب الأسير الى القطب الأيمن. أما الأشارة السالبة فتعني انه الالكترونات تسير في الأتجاه المعاكس وبذلك يمكن القول انه الاشارة تشير الى اتجاه سير الألكترونات في الدائرة الخارجية.

مثال:- الخلية التالية:-

$$Pt \mid H_2 (1atm) \mid HCl (1.0M) \mid AgCl_{(s)} \mid Ag^{+}$$

$\ominus \longrightarrow e^-$

التفاعل الكلي للخلية:-

$$Cd(Hg) + Hg_2SO_4(s) + \frac{8}{3}H_2O(l) \longrightarrow CdSO_4 \cdot \frac{8}{3}H_2O(s) + 2Hg(l)$$

كما تعطى قيمة القوة الدافعة الكهربائية (بالفولت) كدالة لدرجة الحرارة t° كالآتي:-

$$[E = 1.01845 - 4.05 \times 10^{-5}(t-20) - 9.5 \times 10^{-7}(t-20)]$$

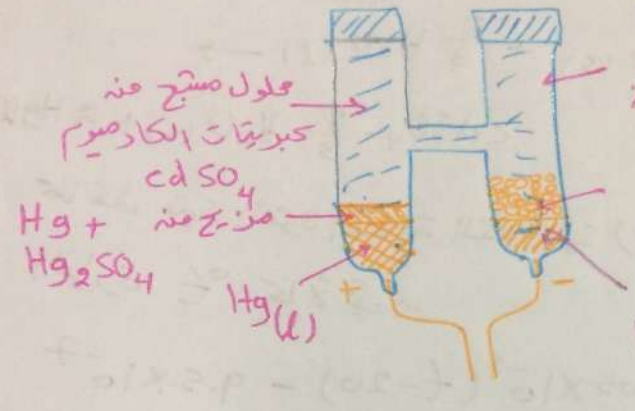
عند درجة حرارة $(20^\circ C)$ فانه $E = 1.01845$ فولت

في درجة حرارة $(25^\circ C)$ فان $E = 1.01832$ فولت

وبهذا تتميز خلية وستون بمعامل حراري صغير نسبياً، لذا يفضل استخدامها في المختبر كخلية قياسية أفضل منه غيرها التي تحتاج الى تصحيح لقيم القوة الدافعة الكهربائية نظراً لتغير ظروف البيئة.

ان ربط الخلية الكهروكيميائية مع مقياس الجهد وكذلك التوازن اللازم لفروق الجهد المختلفة يجب ان تتضمن ربط النهايتين الموجبة والسالبة للخلية مع النهايتين الموجبة والسالبة لمقياس الجهد على التوالي، كما يتم تعيين قطبية النهايات الخاصة بمقياس

التخطيطي للخلية كالآتي :-



والرمز التعبيري للخلية كالآتي :-

$$Cd(Hg) \mid CdSO_4 \cdot \tfrac{8}{3} H_2O \mid CdSO_4 (salt) \mid Hg_2SO_4(s) \mid Hg$$

حيث يتكون قطب الأنود ، والذي يصل عنه عملية التأكسد منه صلغم الكادميوم ويتم تغطيته ببلورات من كبريتات الكادميوم المائية . أما قطب الكاثود ، الذي تصل عنده عملية الأختزال فيتكون من زئبق نقي توضع فوقه عجينة من الزئبق وكبريتات الزئبقوز .

ويكون تفاعل الأقطاب كالآتي :-

القطب الأيسر

$$Cd(Hg) + \tfrac{8}{3} H_2O_{(l)} + SO_4^{=} \rightleftharpoons CdSO_4 \cdot \tfrac{8}{3} H_2O_{(s)} + Hg(l) + 2e^-$$

$$Hg_2SO_4(s) + 2e \rightleftharpoons Hg(l) + SO_4^{=}$$

$$E_s = I R_s$$

$$E_x = I R_x$$

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

$$\therefore E_x = \frac{R_x}{R_s} \cdot E_s$$

ومنها يمكن معرفة قيمة (E_x)، وصلاح اجهزة متقطورة تعطي مباشرة قيمة (E_x).

والسبب في اختيار التيار المار في الخلية يجب ان يكون صفر يرجع الى انه :-

$$E = IR + I_r = \Delta\Phi + I_r$$

(المقاومة الداخلية للخلية) — (مقاومة الدائرة الخارجية)

في حالة :- $E = \Delta\Phi \leftrightarrows I = 0$

وبذلك يمكن استخدام فولتميتر بسيط عبر نهايتي الخلية الكهروكيميائية، لقياس فرق الجهد بين النهايتين وهذا يساوي القوة الدافعة الكهربائية.

خلية ويستون القياسية :-

تعرف الخلية القياسية هي الخلية التي يكون لها قيمة القوة الدافعة الكهربائية ثابتة ومعلومة. وتعتبر خلية ويستون من اكثر الخلايا أستعمالاً كخلية قياسية في الاجهزة المجهادية ويكون لرسم

∴ جهد التوصيل الموجب للخلية يساوي جهد (P)
جهد التوصيل السالب للخلية يساوي جهد (B)
في هذه الحالة تكون القوة الدافعة الكهربائية للخلية تعادل فرق الجهد ، $\Delta\Phi$ بين النقطتين B ، P ، أي أن :-

$$Ex = \Delta\Phi_{BP} = IR_x$$

حيث أن I = التيار المار في الدائرة الكهربائية العليا.
R_x = مقاومة السلك بين النقطتين B ، P .
في حالة سلك المقاومة منتظم فأن R_x ، R تتناسب مع طول السلك (BP) ، (BD) ، أي أنه :-

$$\left[\frac{R_x}{R} = \frac{BP}{BD}\right]$$

ومنه قراءة التيار بواسطة الاميتر يمكن حساب قيمة (E_x).
عملياً تقاس القوة الدافعة الكهربائية للخلية (X) بأعادة عملية التنظيم مرتين ، الحالة الأولى بقياس فرق الجهد الكهربائي لخلية قياسية (standard cell) ذات قوة دافعة كهربائية معلومة (E_s) والحالة الثانية باستخدام الخلية غير المعلومة (E_x).
∴ في حالة التوازن تتناسب القيمتين R_x ، R_s حيث أنه :-