الكيمياء الكهربائية

الالكتروليتات

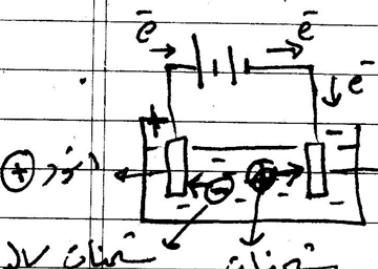
الالكتروليتات هي مواد موصلة للتيار الكهربائي جميع هذه المواد تكون ايوناتها في المحلول لها القابلية على التوصيل الكهربائي ومن الامثلة عليها KNO_3, $CuSO_4$, $NaCl$

اللامواد غير الالكتروليتية / Nonelectrolytes هي مواد تنتشر في المحلول بشكل جزيئات (بالاعتماد على القطبية). المحاليل المائية لهذه المواد غير موصلة للتيار الكهربائي، ومن الامثلة عليها السكر والكحول والكليسرول

ظاهرة تفكك الالكتروليت خلال مرور تيار كهربائي بالمحلول تدعى Electrolysis (التحلل الالكتروليتي) او التحلل الكهربائي
وتجري عملية التحلل الكهربائي في جهاز يدعى Electrolysis cell (خلية التحلل الكهربائي)

ميكانيكية التحلل الكهربائي / Mechanism of Electrolysis

ظاهرة تفكك الالكتروليت عند مرور تيار كهربائي بالمحلول وتجري عملية التحلل الكهربائي في خلية التحلل الكهربائي.
تتكون الخلية من المحلول المائي للالكتروليت ووجود قطبين معدنيين مغمورين في الخلية ويسلط فرق جهد على القطبين وذلك بربطهما على البطارية بواسطة اسلاك معدنية
كما موضح بالشكل ادناه



- تتحرك الايونات الموجبة باتجاه الكاثود وتكون جزيئات متعادلة عن طريق اخذ الالكترون من القطب
- تتحرك الايونات السالبة باتجاه الانود وتكون جزيئات متعادلة وذلك بنقل الالكترون الى القطب

- نتيجة كلمات فقد الالكترون واكتساب الالكترون تحدث عملية التفاعل الكيميائي

مثال / التحلل الكهربائي لحامض الهيدروكلوريك بالماء
- في المحلول يتأين HCl الى
$HCl \longrightarrow H^+ + Cl^-$

خلية التحلل الكهربائي
- ايونات Cl^- ستتحرك باتجاه القطب الموجب (الانود) بينما ايونات H^+ تتجه نحو القطب السالب (الكاثود)
- التفاعلات التي تحدث عند الاقطاب
- At Cathod
$2H^+ + 2e^- \longrightarrow H_2$ Reduction
كل ايون هيدروجين يتحول الى ذرة هيدروجين وكل ذرتين من الهيدروجين تتحد لتعطي غاز H_2
- At Anod :-
التفاعل عند الانود
$2Cl^- \longrightarrow Cl_2 + 2e^-$ oxidation
تتجه ايونات (Cl^-) الى القطب الانود وتفقد الكترونها وتتحد كل ذرتين من Cl لتعطي غاز الكلور
وكناتج لعملية تحلل HCl ينتج غاز Cl_2 و H_2
- التفاعل العام :-
$2HCl \longrightarrow H_2 + Cl_2$

1-3 Faraday's laws of Electrolysis

درس فاراداي كمية التحلل الكهربائي واكتشف ان هنالك علاقة واضحة بين كمية النواتج المتحررة عند الاقطاب وكمية التيار الكهربائية المارة في المحلول واوضح قانونين تدعى قوانين فاراداي للتحلل الكهربائي
- القانون الاول Faraday's first law
كمية المادة المتحررة liberated او المترسبة عند الاقطاب تتناسب مع كمية الكهربائية المارة خلال المحلول

(3)

- القانون الثاني لفراداي

كمية مرور نفس الكمية من التيار في مجموعة خلايتين تحلل كهربائي (او اكثر) متصلتين على التوالي فان المواد الناتجة عند الاقطاب تتناسب طرديا مع اوزانها المكافئة.

- Mathmatical form of first law

التمثيل الرياضي للقانون الاول:

تمثل (m) كتلة المادة بالغرام المترسبة عند القطب خلال (Q) كولوم من الكهربائية.

الكولومب: (A.S) / كمية الكهربائية اللازمة لترسيب ثانية ← امبير 0.00001118 غرام من الفضة من محلول $AgNO_3$ (0.15) من ترات الفضة

$$m \propto Q$$

$$m = K \cdot Q \qquad K = \frac{Ew}{F}, \; Q = I t$$

$$\therefore m = K \cdot I \cdot t$$

القانون الثماني

$$\boxed{m = \frac{Aw \cdot I \cdot t}{Z \cdot F}} \quad \text{or} \quad \boxed{m = \frac{Mw \cdot I \cdot t}{Z \cdot F}}$$

Aw: Atomic w. الوزن الذري في حالة المترسب هو

Mw: Molcular w. الوزن الجزيئي في حالة الغاز جزيئية مثل Cl_2 , H_2 , O_2 ---

I: شدة التيار بالامبير

m: كتلة المادة الناتجة عند الاقطاب (مقدار غاز) بالغرام.

K: ثابت التناسب ويسمى: الكافية الكهروكيميائي

t: زمن التحليل الكهربائي بوحدة الثانية

Z: تحدد الشحنة (عدد الالكترونات)

④

قانون فاراداي لكمية الشحنة الكهربائية لكل مول من الالكترونات: F
وتساوي 96500

* كمية مكافئ الكيميائي Electrochemical equivelent

$$K = \frac{E.w}{F}$$ Equivelent W. : Ew

$$K = \frac{AW.\ (metal: Cu, Ag, ---)}{Z.F}$$

$$K = \frac{MW.\ (H_2, Cl_2, O_2, ---)}{Z.F}$$

Example:- Calculate the Eq. W.

$Cu^{+2} + 2\bar{e} \longrightarrow Cu$ $\quad Ew = \frac{Aw}{2} \Rightarrow = \frac{A.w}{2}$

$2I^- \longrightarrow I_2 + 2\bar{e}$ $\quad Ew = \frac{M.w}{2} \Rightarrow = \frac{MW.I_2}{2}$

$MnO_4^- + 8H^+ + 5\bar{e} \longrightarrow Mn^{+2} + 4H_2O$

$$Ew_{MnO_4} = \frac{MW.MnO_4}{5}$$

- المثيل الرياضي لقانون فاراداي الثاني :-
بالعودة الى قانون فاراداي الثاني نأخذ مثال بـ
عند امرار تيار كهربائي خلال سلسلة مكونة من
ثلاث خلايا موصولة على التوالي تحتوي على ثلاث املاح
هي $CuSO_4$ ، $AgNO_3$ ، KI ، كم ستكون كمية
الفضة المترسبة واليود المتحرر اذا اثبات وزن النحاس المترسب
هو 1.25 g.

بالعودة الى قانون فاراداي الثاني

$$\frac{\text{wt. of Cooper}}{\text{wt. of Iodie}} = \frac{\text{Eq. wt. of Cooper}}{\text{Eq. wt. of Iodine}}$$

$$\frac{1.25}{X} = \frac{31.7}{127}$$

Eq. wt of I_2??
Eq. wt of Cu??

(5) Conductivity of Electrolyte

٥- التوصيل الالكتروليتي

ظاهرة خاصة بالمحلول الالكتروليتي اذ يقوم بها التيار الكهربائي بواسطة حركة ايوناته باتجاه الاقطاب وهذه الخاصية تدعى التوصيلية Conductivity

وهذا تشبه الموصلات المعدنية إلى تتبع قانون اوم، اذ ان التيار المار خلال اي موصل معدني (I)

$$I = \frac{E}{R}$$

E :- فرق الجهد الكهربائي (بالفولت V)

R :- المقاومة (بالاوم Ω) ohm

مقاومة الموصل تتناسب طرديا مع طول السلك الموصل l وعكسيا مع مساحة مقطعه العرضي A

$$R \propto \frac{l}{A}$$

$$R = \rho \times \frac{l}{A}$$

وهذا ينطبق على التوصيل الالكتروليتي

ان القيمة (l/A) تدعى ثابتة الخلية (K_{cell})

l :- المسافة بين الاقطاب

A :- المساحة المقابلة للاقطاب

اما الـ ρ "rho" هو ثابت يتناسب ويدعى Specific Conductance "المقاومة النوعية"

$$\rho = R \times \frac{A}{l}$$

٥-١- التوصيل النوعي Specific Cond.

من المعلوم ان المادة إلى تمتلك مقاومة R قليلة لمرور التيار تسمح لمرور تيار اكثر من خلالها، ولهذا تكون توصيلية المادة هي معكوس المقاومة

$$L = \frac{1}{R}$$

(L) :- التوصيلية

التوصيل النوعي يعرف بانه :- توصيلية $1\,cm^3$ من المحلول الالكتروليتي

يرمز للتوصيل النوعي κ "Kappa" κ

$$\kappa = \frac{1}{\rho} = \frac{1}{R} \times \frac{l}{A}$$

وحدة التوصيل النوعي

$$\frac{1}{ohm} \times \frac{cm}{cm^2} = ohm^{-1} cm^{-1}$$

$$= \Omega^{-1} cm^{-1}$$

التوصيل المكافئ / Equivalant Conductance Λ_{eq}

هو توصيل حجم محلول حاوي على مكافئ غرامي واحد من الالكتروليت ويحدد عند

$$\Lambda_{eq} = \frac{\kappa \times 1000}{N}$$

N: mol/L أو

الحجم باللتر لذلك نضرب × 1000

⑥ "Kappa" κ ز للتوصيل النوعي

$$\kappa = \frac{1}{\rho} = \frac{1}{R} \times \frac{l}{A}$$

$\frac{1}{\Omega} \times \frac{cm}{cm^2} = \Omega^{-1} cm^{-1}$ حدة التوصيل النوعي

1-4-2 Equivalant Conductance توصيل المكافئ

هو توصيل حجم محلول حاوي على مكافئ غرامي واحد من الكتروليت ويعبر عنه بـ Λ_{eq}

$$\Lambda_{eq} = \frac{\kappa}{C}$$

C: التركيز $eq.cm^{-3}$

κ: التوصيل النوعي $\Omega^{-1} cm^{-1}$

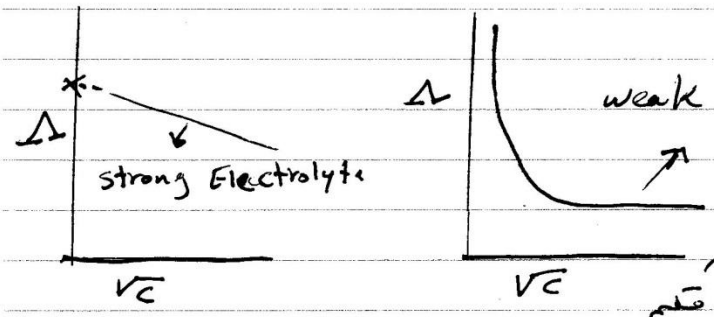
فاذا كان التركيز بـ $eq.L^{-1}$ (N)

$$\Lambda_{eq} = \frac{\kappa \times 1000}{N}$$

وحدتها: $\Omega^{-1}.cm^2.eq^{-1}$

التوصيل المكافئ مع التركيز

س تاثير التركيز على التوصيل المكافئ وذلك برسم قيم التوصيل Λ مع الجذر التربيعي للتركيز $\sqrt{C}$



هذا هو الشكل الذي يأخذه
هذه الاختلافات بين
الكتروليت القوي
الكتروليت الضعيف
لة الالكتروليت القوي:-
مستقيم امتداده يقطع محور
العمودي اي انه سيعطي قيم
موجبة لقيمة Λ_o اي التوصيلية كيفما يكون التركيز صاوي

(7) في حالة الالكتروليتات القوية والتي تتأين تماماً عند اي تركيز. تحدث زيادة بالتوصيلية عند الزيادة لا تعود الى زيادة حاملات الشحنة ولكنها تعود الى تقليل القوى التداخل Forces of interactions بين الايونات المختلفة الشحنة عند التخفيف. في التراكيز العالية تكون قوى التداخل بين الايونات المختلفة الشحنة اعلى وهذه تسبب اعاقة لحركة الايونات باتجاه الاقطاب المختلفة الشحنة، وتدعى هذه الظاهرة بـ التداخل الايوني Ionic interference

كلما اصبح المحلول اكثر واكثر تخفيفاً كلما زادت قيمة التوصيلية له حتى يصل الى قيمة محدودة هذه القيمة تدعى التوصيل المكافئ عند التخفيف اللانهائي (عند التركيز صفر) ويرمز لها Λ_∞

في حالة الالكتروليتات الضعيفة Ionic Interference قوى التداخل الايوني تكون مهملة وذلك لان تراكيز ايوناتها في المحلول يكون قليل (تقلل ايونات) سرعة الايونات هنا لا تتاثر بالتخفيف. الزيادة في التوصيل المكافئ هنا تعود الى زيادة عدد حاملات الشحنة، وان التخفيف سوف يزيد من درجة تأين (α) الالكتروليت الضعيف، وتكون الزيادة بالتوصيلية ~~بسبب زيادة~~ عند التخفيف بسبب زيادة عدد الايونات الحاملة للشحنة وفي حالة هذه الالكتروليتات تكون قيمة Λ_∞ هي التوصيل المكافئ عند التأين التام وبهذا تكون قيمة α درجة التأين مساوية الى

$$\alpha = \frac{\Lambda}{\Lambda_\infty}$$

Molar Conductance التوصيل المولاري ١-٤-٣

وهو توصيل الايونات عندما يكون لدينا مول واحد من المادة ~~المذابة~~ الالكتروليتية المذاب في حجم $سم^3$ (V_c) ويرمز للتوصيل المولاري بـ "μ" او Λ_m

$$\mu = \frac{K^\circ \times 1000}{M}$$

or

$$\Lambda_m = \frac{K^\circ \times 1000}{M}$$

وصداتها: $\Lambda_m = \frac{1}{R} \times \frac{l}{A_c} \times \frac{1}{m}$

$$\frac{1}{\Omega} \times \frac{cm}{cm^2} \times \frac{cm^3}{mol}$$

$$= \Omega^{-1} \cdot cm^2\, mol^{-1}$$

المعايرة بواسطة التوصيلية Conductometric titration

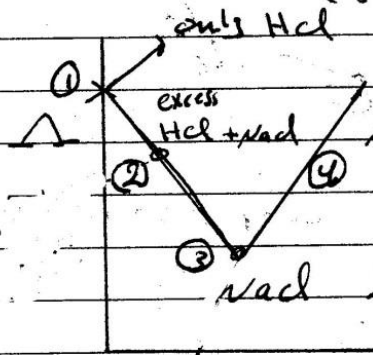
تختلف هذه الطريقة عن طريقة استخدام الدليل (استخدام تغير اللون) وذلك التغير الحاصل في قيم التوصيلة الكهربائية كدالة لإضافة حجوم معلومة من المعايرة titrant بصورة مستمرة كلما تقدمت المعايرة

① معايرة حامض قوي - قاعدة قوية: Strong acid - Strong base titration

لنأخذ مثلاً "Hcl" مع NaOH / كدالة للإضافة القاعدة (المعايرة) في البداية ينخفض التوصيل الكهربائي للمحلول بسبب استهلاك H^+ (H_3O^+) الموجودة في المحلول والتي لها توصيلة عالية (349) بأيونات Na^+ ذات التوصيلة الوسطية (50) وبتقدم تركيز Cl^- ثابتاً.

- بإستمرار التسيح تنخفض فيه التوصيلية الناتجة عن تناقص التدريجي من كل H_3O^+ في المحلول

- بعد ذلك فإن إضافة أخرى من القاعدة NaOH ستزيد التوصيلة بسبب وجود زيادة من أيونات OH (عالية التوصيلة)



Strong A - B

① Zero addition $H^+ + Cl^-$

② befor eq.P. $HCl + NaOH \longrightarrow NaCl$

$NaCl + HCl$ زيادة من cexc

نقاط التوصيلية بسبب الاستبدال بين H^+ (أيون الـ Hd)

③ equivelant _ Point نقطة التكافؤ

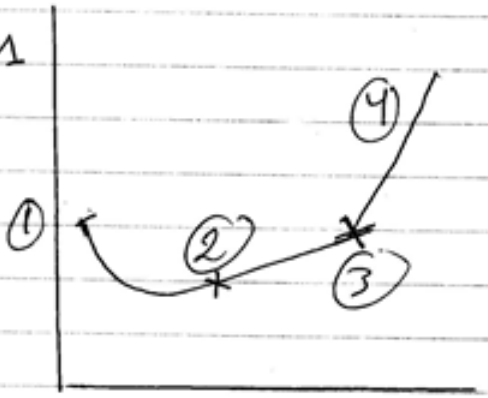
المحلول يحتوي على NaCl فقط

④ after eq.Pt.

اضافة زيادة من NaOH

$NaCl + NaOH$ excess

تزداد التوصيلية بسبب NaOH



(1) Zero-addition: قبل الإضافة

$HAc \rightleftharpoons H^+ + Ac^-$

التوصيلية قليلة بسبب التفكك الجزئي للحامض الضعيف

(2) befor eq. Pt.

$HAc + NaOH \rightleftharpoons NaAc + H_2O$

التفكك الجزئي للحامض ينتج عنه استبدال أيونات H^+ القليلة المتفككة بأيونات Na وتكوين $NaAc$ الملح التام التفكك وهذا يسبب (محلول منظم حامض ضعيف وملحه الملائم) يعزز

تزداد التوصيلية قليلاً بسبب تكوّن ملح $NaAc$ الذي يكون تفككه تام أي يستبدل جزء من الحامض بملح تام التفكك

(3) eq. Point

$NaAc$ للملح . فقط يبقى

(4) After eq. Point

$NaAc + NaOH$ excess

التوصيلية عالية بسبب وجود أيونات OH^- للقاعدة $NaOH$ في المحلول والتي تمتلك توصيلية عالية