الباب التاسع

استثمار العمليات عند الأقطاب

obeikandl.com

obeikandl.com

قياس الإستقطابية .(بولاروجرافى) وقياس الفولط (فلتامترى):

تستخدم الفلتامترى تقنيات تستغل منحنيات (شدة التيار الفولت) تحت ظروف من استقطاب التركيز لقطب الدليل. المعادلة (9-1) تعطى سرعة ترسيب أيونات العنصر M^+ وذلك باستخدام سرعتى عمليتين للنقل وهى الهجرة والانتشار، كما يلى:

$$\frac{I}{nF} = \frac{t_+ I}{nF} + \frac{D([M]-[M]_e)}{\delta} \qquad (9\text{-}1)$$

أو

$$\frac{I_{lim}}{nF} = \frac{t_+ I_{lim}}{nF} + \frac{D[M]}{\delta} \qquad (9\text{-}2)$$

وعندما تكون سرعة الانتشار فى أقصى قيمة لها والتى يقابلها تركيزات للكاتيونات عند السطح = صفرا

وتربط المعادلة (9-2) بين كثافة التيار المحددة وتركيزات الأصناف فى المحلول M^+ وهى تتضمن مايسمى بعدد النقل أو الحمل t_+ لنفس الأصناف وحيث أن هذه الكمية تختلف باختلاف ظروف التفاعل وباختلاف التركيز. المعادلة رقم (9-2) بصورتها الحالية لايمكن أن تحقق غرضا تحليليا واضحا. وتوجد طريقة بسيطة جدا للتخلص من تأثير الهجرة الكهربية وقد وجد أن t_+ للأيون المدروس يمكن أن تقل قيمتها وذلك فى وجود أيونات أخرى. وتستخدم حينئذ فى حمل كسر صغير من التيار الكلى والمار فى الخلية. فإذا أمكن إضافة زيادة من محلول إلكتروليتى آخر إلى المحلول (المحتوى على أيونات M^+). ويشترط فى كاتيونات المحلول المضاف أنها لاتعطى تفاعلا كهروكيميائيا حتى الوصول إلى جهد سالب أكثر من M^+ وبالتالى فإن قيمة t_+ سوف تنخفض. سرعة وصول M^+ إلى القطب تكون محكومة بالانتشار. ويعرف المحلول الإلكتروليتى المضاف بأنه قاعدة عديمة التأثير أو إلكتروليت داعم ويقوم محلول كلوريد البوتاسيوم بهذا الدور ويكثر استخدامه فى هذا المجال. وتكتب المعادلة (9-2) فى الصورة التالية:

$$\frac{I_{lim}}{nF} = \frac{D[M]}{\delta} = \frac{i_{lim}}{SnF} \qquad (9\text{-}3)$$

حيث S هى مساحة سطح القطب ، i_{lim} هى التيار المحدود والمحكوم بالانتشار. وليس من السهولة استخدام المعادلة السابقة كقاعدة عامة للتحليل الكمى وذلك على الرغم من التناسب الواضح بين التيار والتركيز وذلك لأن إمكان إعادة التجارب بنفس النتائج هو المتطلب الأول فى التحليل والذى نحصل عليه بصعوبة مع الأقطاب الصلبة، وذلك لاختلاطها مع بعض نواتج التحليل الكهربى. والبولاروجرافى يعتبر شكلا خاصا من أشكال الفتامترية وتعتمد على استخدام قطب من الزئبق القطارة ويحتوى هذا القطب على الزئبق فى شكل نقط تخرج من فتحة ضيقة فى نهاية أنبوبة شعرية. وعلى الرغم من الصعوبة العملية لاستخدام قطب متحرك عند ذلك القطب الساكن فإن الزئبق فى هذه الحالة يظهر عددا من المميزات عن الأشكال الأخرى للقطب ومنها:

I- النقط المستخدمة من الزئبق يمكن إعادة الحصول عليها بنفس المواصفات (سهلة الاستنساخ) لدرجة أن التيار المار يكون متماثلا، وذلك على الرغم من اختلاف نمو القطرة وفصلها عن الأنبوبة الشعرية.

2- يوجد دائما سطح جديد من القطب ملازم للمحلول الإلكتروليتى المستخدم، وبذلك تتلاشى تأثيرات الاستقطاب الكيميائى.

3- قلطية الهيدروجين للزئبق كمادة للقطب تكون قيمتها عالية. لذا فإن من النادر أن يتداخل الهيدروجين المتصاعد مع تعادل أيونات العنصر على قطب الزئبق خاصة فى المحاليل ذات الأرقام الهيدروجينية العالية.

4- يكون مدى التحلل صغيرا وذلك لصغر مساحة سطح القطب المستخدم لدرجة أنه يمكن أن يتحلل المحلول كهربيا عدة مرات وبدون نقص كبير فى التركيز.

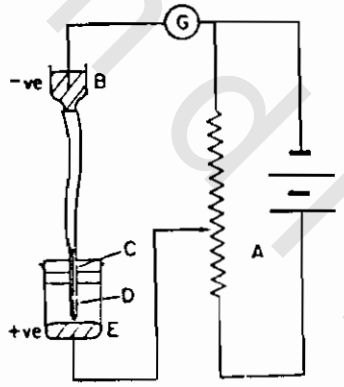
وتتغلب المميزات السابقة على العيوب الموجودة فى هذه العملية وتتلخص العيوب فى النقاط التالية:

1- المهارة أو الدقة اللازمة لاستخدام الزئبق ليس لها نظير فى سلوك الأنود. فذوبان الزئبق يتم عند حوالى 0.4 V (قطب الكالوميل المشبع). وفى العادة مهما كان نوع

أيونات العنصر المستخدم فليس ذلك ذات أهمية وذلك لأن معظم أيونات العنصر تختزل عند جهود أكثر سالبية عن هذه القيمة.

2- يتم اختزال الأكسجين فى خطوتين والتى تظهره منحنى (التيار – الفولت) ويمتد ذلك خلال معظم المدى الفعال للكاثود. وعليه يجب إزالة الأكسوجين الذائب من المحلول، وذلك بدفع تيار من غاز خامل مثل النيتروجين قبل بدء عملية التحلل الكهربى.

3- الزئبق مادة سامة ولكن الاحتياطات المأخوذة فى التعامل مع هذه المادة تؤكد إمكانية استخدامه بشكل آمن ويوضح شكل (1-9) الدائرة الأساسية للبولاروجرافى.



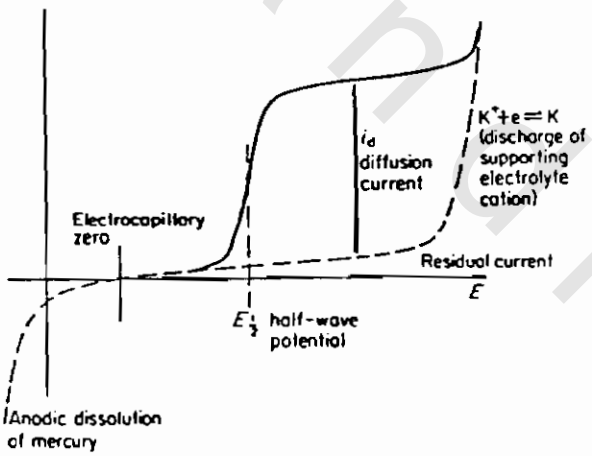
شكل (1-9): دائرة البولاروجراف: A : مقياس الجهد للاختلاف فى الجهد المستخدم بين B, E, C خزان الزئبق. C قطب الزئبق القطارة ، D المحلول المستخدم والمحتوى على مانع للاستقطاب ومحلول إلكتروليتى داعم E وعاء مملوء بالزئبق يعمل كأنود وللقياسات الدقيقة يمكن استبداله بقطب مرجعى حقيقى مثل قطب الكالوميل المشبعG: مقياس للتيار (ميكروأميتر)

ويوضح الشكل (2-9) منحنى شدة التيار – الفولت وتسمى هذه المنحنيات البولاروجرام أو موجات بولارجرافية. نحصل على الخط المنقط فى حالة عدم وجود أيونات غير مختزلة لعنصر ويكون المحلول الموجود هو إلكتروليت داعم فقط. الارتفاع النهائى للتيار يرجع إلى تعادل شحنات كاتيونات الإلكتروليت الداعم بمعنى أن:

$$K^+ + e \longrightarrow K \qquad (9\text{-}3)$$

(فى صورة مملغم)

بينما التيار المتبقى هو تيار (مكثف) يرجع بالضرورة إلى شحن قطرات الزئبق عند تكوين الطبقة المزدوجة. ويوصف هذا التيار بأنه ليس تيارا فاراديا حيث أن تغيره مع الجهد غير محكوم بقانون أوم.



شكل (2-9): الخصائص المميزة لمنحنى التيار – الفولت البولارجرافى الموجه أو للبولاروجرام – المنحنى المتقطع خاص بالإلكتروليت الداعم فقط. الارتفاع النهائى للتيار خاص بتعادل كاتيونات الإلكتروليت الداعم. البولاروجرام المطابق لاختزال مانع الاستقطاب منطبق على منحنى الإلكتروليتى الداعم.

وجد أن خط التيار المتبقى يتقاطع مع محور الفولط (عادة ما يكون التقاطع عند قيم 0.4 V– أو 0.5 V–) ومطابق لقيمة الصفر (حيث الشعرية الكهربية = صفرا)، وعندها لايحمل الزئبق أى شحنات ولاتتواجد الطبقة المزدوجة. وتكون الشحنات الطبيعية التى يحملها الزئبق بالنسبة للمحلول المائى متعادلة. الزيادة فى التيار الناتجة عن اختزال كل من أيونات العنصر تحت الدراسة وكاتيونات الإلكتروليت الداعم يتماشى مع قانون أوم ويمكن اعتبارها أنها فارادية. مرتفع التيار مطابق لظروف اختزال أيونات العنصر ويتم الاختزال بمجرد وصول الأيونات للإلكترود وذلك بالانتشار الطبيعى مما يتناسب مع الاستقطاب بالتركيز. الأصناف المختزلة والمؤكسدة التى توضح هذه الخصائص البولاروجرافية يشار إليها على أنها مانعات للاستقطاب ويعرف الإلكترود عمليا بأنه مستقطب عندما يتغير جهده بدون تغير كبير فى التيار المار وتتضح هذه الظاهرة عند الجزء السفلى (القدم) من البولاروجرام.

أما الجزء المرتفع من البولاروجرام فيختلف عن ذلك ويصبح الإلكترود مانعا للاستقطاب بعملية الاختزال.

الخصائص المميزة للموجات البولاروجرافية المحكومة بالانتشار:

تعتبر مقادير التيارات المحكومة بالانتشار دوال مباشرة لتركيز مانع الاستقطاب. ومن هذه الحقيقة يتضح معنى التحليل الكمى للبولاروجرافيا ويعتمد التحليل الكمى المستخدم فى هذه التقنية على العلاقة المباشرة بين التيار المحدد والمحكوم بالانتشار وتركيز مانع الاستقطاب والمعبر عنه فى معادلة الكوفيك كالتالى:

$$id = 706\ nD^{1/2}\ m^{2/3}\ t^{1/6}\ C \qquad (9\text{-}4)$$

حيث n هى عدد الإلكترونات المبادلة فى تفاعل القطب، D هى معامل الانتشار لمانع الاستقطاب ووحدتها هى ($cm^2\ S^{-1}$)، m هى الكتلة الانسيابية للزئبق ووحدتها هى ($mg\ S^{-1}$)، t هى زمن التقيط بالثوانى (S)، (C) هى تركيز مانع الاستقطاب والمعبر عنها بوحدات ($m\ mol\ dm^{-3}$) والثابت العددى (706) ويعبر عن الحد الأقصى للتيار خلال حياة القطرة بالميكرو أمبير وفى أغلب الأحيان تقاس متوسط التيارات، وعليه يصير الثابت العددى (607) وتصبح معادلة الكوفيك كالتالى:

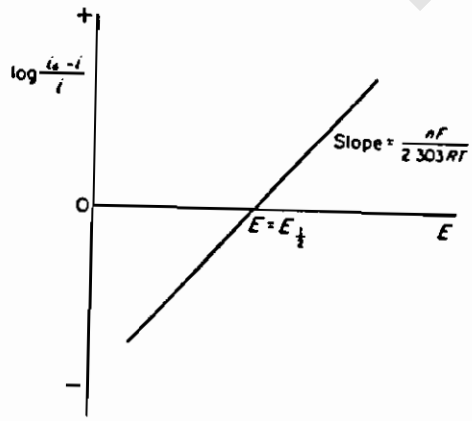
$$\overline{id} = 607\ n\ D^{1/2}\ m^{2/3}\ t^{1/6}\ C \qquad (9\text{-}5)$$

والجهد الكهربى عند النقطة المتوسطة للموجه حيث $i = id/2$ يسمى جهد نصف الموجه $E_{½}$ وهذه الكمية هى كمية مميزة لمانع الاستقطاب عندما يثبت المحلول والعوامل الأخرى. وتستخدم قيم جهود نصف الموجة للتعرف الوصفى على المحتويات فى خليط من موانع الاستقطاب وتتأثر قيمتها لوجود مختلف الأصناف المتراكبة والمتضمنة أنيونات الإلكتروليت الداعم. وتكون قيم $E_{½}$ كبصمة الإصبع وذلك فى أضيق الحدود.

وإذا حدث الاختزال انعكاسيا كان كلا من التيار والجهد الكهربى والموضح على الأجزاء المرتفعة للموجات مرتبطا بمعادلة هيروفيسكى الكوفيك كالتالى:

$$E = E_{½} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{\overline{id} - \overline{i}}{i} \qquad (9\text{-}6)$$

والمعادلة (9-6) تشبه إلى حد كبير معادلة نرنست وتعتبر المكافئة لها بولاروجرافيا. فالقيمة $E_{½}$ تحل محل $E^{\ominus}$ وبرسم العلاقة بين $E, \log \{\bar{i}_d - \bar{i}/i\}$ فإن الخط المستقيم الذى نحصل عليه يمكن أن نعين منه قيمة كل من $E_{½}$, n كما هو موضح فى الشكل (9-3).



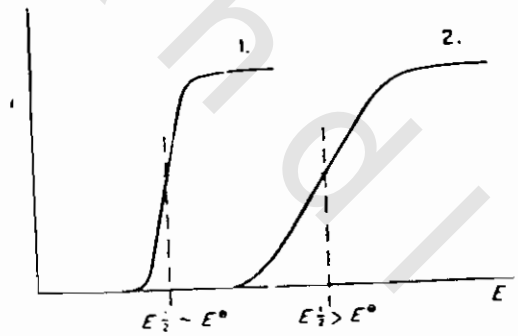
شكل (9-3): التحليل اللوغاريتمى للموجه البولاروجرافية الانعكاسية

وللاختزال غير الانعكاس يكون للموجه ميل أقل من الميل النظرى لعـــدد مـــن الإلكترونات المتنقلة وتتحور المعادلة (6-9) لتصير كالتالى:

$$E = E_{½} + \frac{RT}{\alpha nF} \ln \frac{id - i}{i} \qquad (9\text{-}7)$$

(α) هى معامل التحويل أو النقل.

وأنه لمن المفيد مقارنة الأشكال المتوقعة لإثنين من منحنيات الاخـــتزال حيـــث تكون لهما نفس قيمة n. تتضمن إحداهما تحويل إلكترونى سريع (انعكاســـى) والآخـــر بطئ (غير انعكاسى) كما هو مبين فى الشكل (4-9).



شكل (4-9): مقارنة بين البولاروجرامات للمنحنى (1) للاختزال الانعكاسى، المنحنى (2) للاختزال الغير الانعكاسى : التيار المحدد للحالتين يكون محكوما بالانتشار وبنفس العـــدد مـــن الإلكترونات المحولة.

ففى الموجة رقم (1) فإن الخطوة المحددة للسرعة على طول الشـــكل الجـــانبى للموجة هى خطوة الانتشار حيث تكون عملية تحويل الكتلة أبطأ فى الغالب من سرعة التبادل الإلكترونى. أما بالنسبة للموجة (2) تكون عملية التحويل الإلكترونى خلال

الأجزاء السفلى من الموجه هى الخطوة المحددة للسرعة، وذلك على الرغم من أن هذه التيارات الصغيرة تتطلب قيمة عالية من الفولطية الزائدة للتشبيط. أما فى الأجزاء الأخرى من الموجه تستخدم كمية أكبر من الفولطية الزائدة لدرجة أن قيمة سرعة الانتقال الإلكترونى تعطى أهمية لعملية الانتشار فى تعيين السرعة.

وهكذا يكون من المهم التحقق من أنه حتى فى هذه العمليات البطيئة تكون التيارات المحددة عرضة للتحكم بالانتشار وهى فى صورتها الحالية ويعبر عنها بمعادلة الكوفيك. وعليه يمكن أن تستخدم كلا الموجات الانعكاسية واللانعكاسية المحكومة بالانتشار فى التحليل. ولإجراء التحليل فإنه من الممكن رسم شكل يوضح العلاقة بين التيار المنتشر والتركيز. ويمكن التعرف على التركيز المجهول من هذا الرسم.

يمكن استخدام تقنيات قياسية أخرى حيث نتعرف على الزيادة فى إشارة التيار المتسببة عن إضافة تركيز معلوم من مانع الاستقطاب وهكذا يمكن حساب. التركيز الذى يحدث الإشارة الأصلية وذلك بنسبة بسيطة. ولسهولة الربط بين الطرق التحليلية باستخدام معادلة الكوفيك. ويراعى فى ذلك أن التيارات المحددة والناتجة بموانع الاستقطاب تكون محكومة بالانتشار. وبإعادة ترتيب المعادلة رقم (5-9) فى الصورة التالية:

$$\overline{id} = (607\ nD^{1/2}\ C)\ (m^{2/3}\ t^{1/6}) \qquad (9\text{-}8)$$

توضح هذه المعادلة نوعين من المتغيرات. إحداهما تتعلق بالمحلول والأخرى تتصل بالقطب المستخدم. وعند بقاء العوامل الخاصة بالقطب ثابتة تستمر العلاقة الخطية بين id، التركيز C. أما إذا كانت العوامل المتعلقة بالمحلول ثابتة نحصل على العلاقة:

$$id \alpha\ m^{2/3}\ t^{1/6} \qquad (9\text{-}9)$$

وباستخدام معادلة بواسيل تتناسب سرعة انسياب السائل (v) خلال أنبوبة شعرية تحت ضغط ذلك السائل تتناسب طرديا مع ارتفاع عمود ذلك السائل (h) وبالتالى فإن $v \alpha m \alpha h$ وحيث أن السرعة تتناسب عكسيا مع الزمن:

$$v\ \alpha\ 1/t \qquad (9\text{-}10)$$

$$\therefore \quad id \alpha h^{2/3} h^{-1/6} = h^{1/2} \qquad (9\text{-}11)$$

وبالتالى تعطى الموجة المحكومة بالانتشار علاقة خطية بين id والجذر التربيعى لارتفاع خزان الزئبق $h^{1/2}$. ويمكن استخدام هذه التجربة لتعيين التركيز فى مدى من 10^{-5} M إلى 10^{-2} M. ولتركيز أقل من 10^{-4} M فإن النسبة بين تيار فارادای إلى سعة التيار اللافارادى (والذى لايعتمد على التركيز) تكون صغيرة إلى أن تزيد سعة التيار. وتعمل كل الأجهزة التقنية الحديثة (مثل أجهزة النبض أو أجهزة النبض التفاضلية) على تحسين هذه النسبة.

أنواع أخرى من الموجات البولاروجرافية:

تعطى بعض موانع الاستقطاب موجات أصغر من تلك التى توصلنا إليها باستخدام معادلة إلكوفيك، ولاتتغير ارتفاعتها بتغيير (h). ويمكن التحكم فى هذه الموجات بسرعة بعد التفاعلات الكيميائية التى تسبق عملية التحول الإلكترونى والمثال على ذلك هو سلوك الفورمالدهيد حيث يتواجد هذا المركب فى المحلول المائى فى الصورة المهدردة وهو غير نشط كهربيا ولايعطى موجات للاختزال. وتتكون الجزيئات اللامائية (وهى قابلة للاختزال) وذلك من الهيدرات وببطئ ويمكن تمثيل التفاعل الكلى كالآتى:

$$(HO)_2CH_2 \underset{k_{-1}}{\overset{k_1}{\rightleftharpoons}} H_2O + CH_2O \xrightarrow{2H^+ + 2e} CH_3OH \qquad (9\text{-}12)$$

يكون التيار فى بعض الأحيان أعلى بكثير من المتوقع فى عمليات محكومة بالانتشار. وفى هذا المثال عندما يختزل الصنف على قطب القطارة، يتفاعل ناتج الاختزال بسرعة مع الأصناف الأخرى فى المحلول وذلك لاسترجاع مانع الاستقطاب الأصلى.

ويتضح ذلك مع أيونات الحديديك Fe(III) فى وجود فوق أكسيد الهيدروجين H_2O_2 ويكون نظام التفاعل كالتالى:

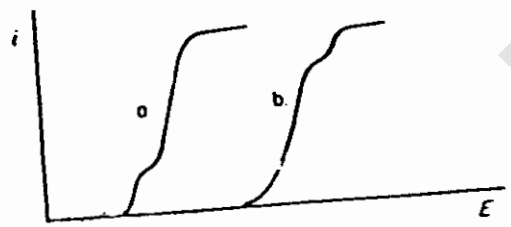
$$Fe^{3+} + e \longrightarrow Fe^{2+} \qquad (9\text{-}13)$$

$$H_2O_2$$

وهناك نوعا آخر من الموجات يكون ارتفاعها دالة خطية مباشـــرة للقيمـــة h ويختص هذا النوع بالعمليات الامتزازية فى قطب الزئبق القطارة. ودائما ما يصـــاحب الموجة الامتزازية موجة أكبر منها وهى تظهر إما قبل أو بعد الأخيرة مباشـــرة شـــكل (9-5).

وبالنسبة للموجات التى تظهر قبل الموجات الامتزازية فإن سببها يكـــون هـــو امتزاز أحد نواتج الاختزال على سطح القطرة، ويتطلب ذلك الأمر أقل طاقة حيث أنـــه ليس بالضرورة وجود ناتج حر.

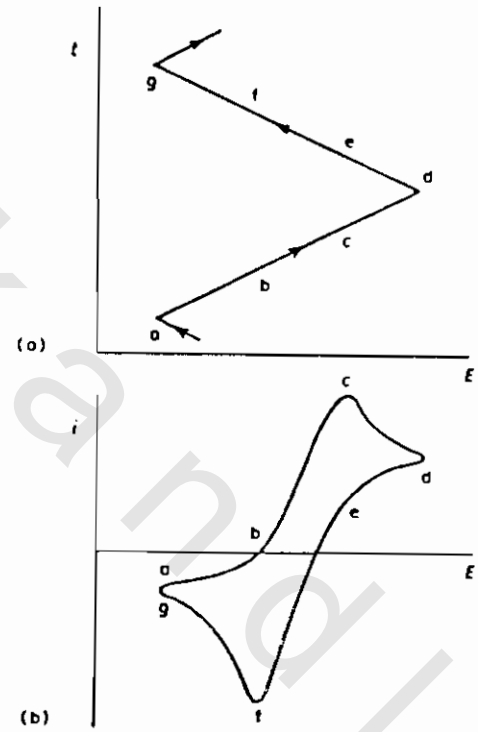
أما الموجات اللاحقة والخاصة بامتزاز النوع المؤكسد، والتى يكون لها جـــهود نصف موجية ذات سالبية عالية وذلك للتغلب على قوى الامتزاز أثناء تكوين النواتج.



شكل (9-5): تطابق الموجات المعتادة لموجات الامتزاز القبلية والبعدية (a) نواتج عملية الامتزاز تمتز على سطح القطب (b) الصنف المؤكسد يمتز. يجب التغلب على قوى الامـــتزاز أثناء تكوين النواتج ويتطلب هذا الأمر جهدا أكثر سالبية.

مقياس الفولطية الدورية:

فى هذه التقنية يتغير الجهد الكهربى مع الزمن فى موجة متجانسة تشبه أسنان المنشار كما هو موضح فى الشكل (9-6a) بينما يسجل التيار الناتج على الدائرة الكاملة لفولطية الاكتساح الأمامية و العكسية شكل (9-6).



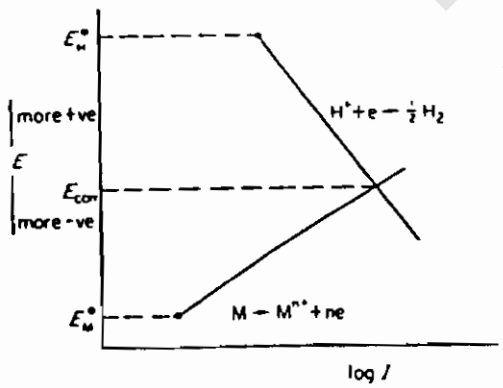
شكل (9-6): (a) العلاقة بين جهد أسنان التجانس – الزمن – الإشارة المستخدمة فى مقياس الفولطية الدورية. (b) الفولتاموجرام الدورى المقابل للأنظمة القريبة من الانعكاسية.

ويمكن استخدام أقطاب الدليل الدقيقة، ومن المناسب استخدام كربون مزجج أو كربون معامل حراريا أو عجينة كربون – وفيما يختص بالأصناف المختزلة والمترسبة فى المسح الأمامى لكل دورة فإنه يعاد أكسدته فى المسح الخلفى. وتعتبر هذه التقنية ذات أهمية خاصة فيما يتعلق بدراسة آلية التفاعلات وذلك عندما يراد التعرف على المركبات الوسطية وفى حالة سرعات الاكتساح العالية والمتولدة بالتقنيات

الإلكترونية الحديثة. فإنه يمكن التعرف على المركبات الوسطية ذات العمر القصير والتى تتحل أثناء تردد المسح الفلطى ويتضح فى الشكل (9-6b) شكل الفلطاموجرام الدورى المتوقع للنظام القريب من الانعكاسى. كلما كانت المسافة بين النهايات العظمى للمسح الأمامى والخلفى كبيرة كلما كانت العملية للقطب غير انعكاسية.

الجهود المختلطة والأقطاب المزدوجة:

الجهد الناتج من وجود عنصر ما فى محلول مائى لايخضع دائما للاتزان التالى (M^{n+}/M) الذى يكون موجودا فى الحالات البسيطة. وفى بعض الحالات وعندما يكون العنصر غير مستقر ثرموديناميكيا فى المحلول المائى يتداخل اختزال أيونات الهيدروجين مع اتزان القطب. ولنأخذ مثالا على ذلك معدن الخارصين والذى له جهد سالب القيمة عندما يكون مغموسا فى محلول يحتوى على كاتيوناته. فإذا استخدمنا جهودا أكثر موجبة على قطب الخارصين، تختلف كثافة التيار تبعا لخط تافل وذلك أثناء تأين المعدن (على فرض أن هناك فقط استقطاب تنشيط) شكل (7-9).

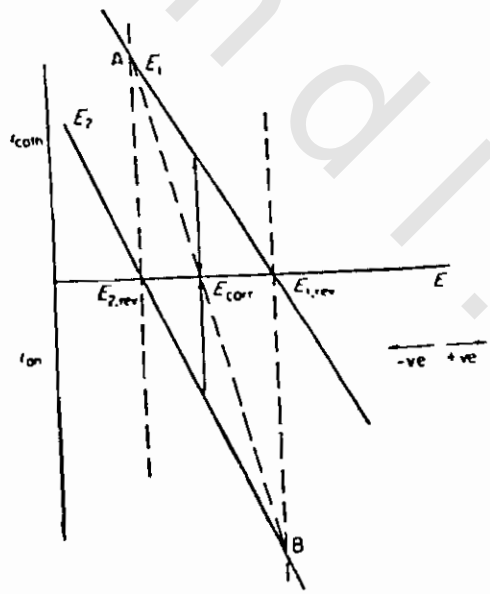


شكل (7-9): جهد الخلط أو جهد التآكل فى محلول حمضى لمعدن حيث يكون جهد القطب سالبا بالنسبة للهيدروجين.

فالجهد القياسى للهيدروجين يكون أكثر موجبية عن الخارصين ولكن عند جهود أكثر سالبية عن E^{o}_{H} فإن سرعة تعادل أيونات الهيدروجين تزداد تبعا لخط تافل المميز لها.

وعند نقطة تلاقى خطى تافل يحدث التفاعلان عند نفس كثافة التيـــار. ويكـــون الجهد الكهربى المقابل لهذه النقطة (نقطة التلاقى) ثابتا ويسمى حينئذ بالجهد الخلطـــى أو جهد التآكل ويمكن تمثيل ذلك برسم العلاقة بين التيار والجهد لكـــلا التفـــاعلان شـــكل (8-9). ويتبع الجهد الحقيقى والذى يعطيه النظام للتيارات المختلفة يتبع الخـــط AB. وعندما تتساوى E مع E_{corr} نحصل على تيـــارين متســـاويين يمـــران فـــى اتجـــاهين متعاكسين.

وليس بالضرورة أن يكون العنصر المختزل هو الهيدروجين بل يمكن أن يكـون أى عنصر يختزل عند جهد أكثر موجبية عن M^{n+}.



شكل (8-9): الخط البيانى (AB) للعلاقة بين التيار والجهد للقطب المختلط عند جهد التآكل يمـــر تياران متساويان فى الشدة فى اتجاهين متعاكسين.

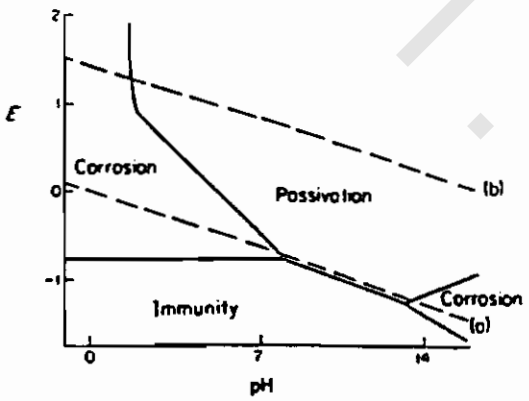
عمليات التآكل والأشكال البيانية لبوربيه:

برسم العلاقة بين الجهود الانعكاسية للقطب المعدني والأس الهيدروجيني للمحاليل التي ينغمس فيها القطب عند درجة حرارة وضغط ثابتين على اعتبار أن هنالك معلومات عن الثبات الثرموديناميكي لمختلف الأصناف.

والتخطيط البياني لبوربيه يعطي أساسا ثرموديناميكيا لتفسير تفاعلات التآكل. من الواجب أن نقرر أن تركيب هذه المخططات لا يأخذ في الاعتبار حركية التفاعلات التي تحدث تحت ظروف ممثلة بالمساحات المختلفة والموضحة عليها. وهذا يعني أن التعامل معهم يجب أن يكون بحذر عند محاولة التعرف على السلوك التاكلي.

وشكل (9-9) يوضح مخطط بوربيه المبسط للحديد في محلول مائي الخطوط المتقطعة والتي يرمز لها بالرمز (a)، (b) توضح اعتماد الأس الهيدروجيني على جهود الاتزان لأقطاب الهيدروجين والأكسوجين والمساحة التي يرمز لها بالمقطع "passivation" تمثل تكوين مركب صلب على سطح المعدن تحميه من التآكل (من مهاجمة المحلول له). قيمة الفولطية الزائدة للهيدروجين تمنع المعادن ذات النقاوة العالية من التآكل ولكن بمعدلات بطيئة جدا.

ووجود شوائب من عناصر نبيلة بحفز سرعة التآكل. وتعمل مواضع العناصر النبيلة كاثودات محلية يتصاعد عندها غاز الهيدروجين.



شكل (9-9): المخطط البياني لبوربيه لنظام الحديد – الماء تعتمد كل من (a)، (b) على الأس الهيدروجيني حيث (E_{eq}) لأقطاب الهيدروجين والأكسوجين.

وفى المحاليل المتعادلة والقلوية فإن الجهد المختلط يكون غير كـــافى لانبعـــاث غاز الهيدروجين عند الضغط الجوى المعتاد.

وفى هذه الظروف فإن غاز الأكسوجين فى صورته الممتزة على السطح أو فى المحلول ربما يصير مانعا للاستقطاب ويمكن أن يختزل بالعمليات الكاثودية التالية:

$$O_2 + 2H_2O + 4e \longrightarrow 4OH^- \qquad (9\text{-}14)$$

$$O_2 + 4H_3O^+ + 4e \longrightarrow 6H_2O \qquad (9\text{-}15)$$

تحدث هذه العمليات الكاثودية عن طريـــق الأكســـوجين الممـــتز أو الأكاســـيد والمناطق التى لايمتز فيها الاكسيد أو الأكسوجين تقابل الأنود. وبهذه الطريقـــة تتكـــون خلايا موضعية على سطح المعدن كله. ويختلف معدل التـــآكل والمتضمـــن اســـتهلاك الأكسوجين عن تلك المتضمنة انبعاث الهيدروجين.

بينما يبدأ النوع الثانى وببطء شديد حتى فى وجود شوائب من العناصر النبيلـــة. زيادة الذوبانية تعرض المساحات المتزايدة للعناصر النبيلة لتكوين عددا مـــتزايدا مـــن الكاثودات الموضعية ويسرع من معدل التفاعل. وفى التآكل المتضمن أكسوجينا فـــإن السرعات الإبتدائية تكون عالية أولا ثم تنخفض بسرعة إلى قيمة ثابتـــة، والانخفـــاض السريع يسبب التخلص من الأكسوجين الممتز بعد ذلك . وتعتمد سرعة التـــآكل علـــى سرعة انتشار غاز الأكسوجين على سطح المعدن.

فعلى سبيل المثال: تكوين صدأ الحديد: التفاعلات الأولية هى عبارة عن ذوبـــان الحديد لتكوين أيونات الحديدوز Fe^{2+} عند أنودات موضعية (محلية). تتحـــد أيونـــات الحديدوز Fe^{2+} مع أيونات الهيدروكسيد المتكونـــة عنـــد الكـــاثودا المحليـــة لتكويـــن هيدروكسيد الحديدوز FeII(OH) أو $Fe(OH)_2$. وإذا توافـــرت كميـــة كافيـــة مـــن الأكسوجين يتأكسد الحديد متحولا إلى الصدأ ويكون تركيبه $Fe_2O_3.H_2O$.

وفى الواقع تكون هناك بعض المركبات الوسطية فى مراحل الأكســـدة وهـــى Fe_2O_4، هيدرات الملح ويكون ذلك نتيجة نقص الأكسوجين . ولا تحدث التفـــاعلات السابقة فى العناصر التى تكون طبقة الأكسيد على سطح المعدن فى الـــهواء، أمـــا إذا حدث تشقق أو فجوات كبيرة فى هذه الطبقة يحدث ذوبان أنودى عند هذه النقط.

وفى بعض الأحيان تكون الأيونات المتكونة بالأنود أكسيدا بعد تفاعلها مع أيونات الهيدروكسيد المتكونة عند الكاثود المحلى وتقفل العيوب المتواجدة فى الطبقة الواقية ضد أى تآكل آخر وتكون هناك فرصة لتكوين خلايا محلية أخرى ويحدث تآكل حاد موضعى إذا تكونت نواتج مختلفة.

موانع التآكل:

يمكن تقليل تفاعلات التآكل إلى حد كبير وذلك بوسيلتين: أولاهما: هى تغطية سطوح المعادن بطبقة واقية. والثانية هى: استثمار العمليات الخاصة بمنع التفاعل الكيميائى.

فيمكن حماية الصلب وذلك بتغطية سطحه بطبقات من الكروم، النيكل الخارصين أو القصدير. ووجود أى شقوق فى الغشاء السطحى لمعظم المعادن النبيلة تؤدى إلى تكوين خلايا موضعية يعمل فيها الجزء المكشوف من المعدن الأساسى كأنود أما الطبقة الواقية فتعمل كاثودا، ويحدث حينئذ تآكل موضعى. أما إذا كانت الطبقة الواقية لعنصر أقل من العناصر النبيلة فإن المادة الأصلية (القاعدة) تصير كاثودا وذلك فى أى منطقية بها شقوق أو فجوات تناسب الترسيب المعدنى وهذه تؤدى إلى ما يسمى حماية كاثودية.

وتستعمل بكثرة فى حماية المعادن من التآكل فى الاستخدامات البحرية. وتكون لطبقات الأكسيد المتكونة فى بعض المعادن فى الجو أهمية خاصة وذلك إذا كانت صلبة فيزيائيا ومقاومة للتكسير. أما إذا تكسرت طبقة الكسيد لأى سبب تتكون الطبقة الواقية مرة أخرى. ويمكن تكوين غطاءات أكثر سمكا وذلك بالاستقطاب الأنودى للمادة وعن طريق التحليل الكهربى لبعض منها مع جزء من الكاثود فى محلول الكتروليتى مناسب.

وتكون التفاعلات المانعة جزءا هاما للوقاية من التآكل. فأى مادة تمنع التفاعل الابتدائى عند الأنود أو الكاثود المحلى سواء كان ذلك المنع جزئيا أم كليا تدخل ضمن هذا التصنيف. أما الموانع الأنودية فهى أصناف يمكن أن تعمل متراكبات مع الأيونات المتكونة عند الأنود وذلك بتكوين طبقات واقية. وإنه لمن المهم والحيوى أن تتواجد هذه الأصناف بتركيز كافى لتعطى حماية لكل مواضع الأنود وإلا يحدث تآكل عند بعض

الأماكن الغير محمية ويتسبب فى تحطيم كبير للعنصر. موانع التفاعلات الكاثودية إما أن تزيد من الفولطية الزائدة لتعادل أيونات الهيدروجين أو أنها تمنع تكوين الهيدروجين الجزيئى من الذرات.

العمليات الكهروكيميائية كمصدر للطاقة:

يمكن إنتاج طاقة كهربية من تفاعلات كيميائية تحدث عند خلايا جلفانية. والشكل الإبتدائى للخلفية الحلفانية تتكون من شرائح متبادلة من النحاس والخارصين معزولة بقماش مبتل. ويعطى هذا الترتيب ما يعرف بخلية دانيال حيث أنه ليس من المتوقع أن نحصل على تفاعلات تعطى تغيرا فى الطاقة الحرة أكبر من 200 KJ لكل فاراداى.

فتطبيق العلاقة $\Delta G = -nFE$ يتضح أن أقصى قيمة للقوة الدافعة الكهربية للخلية البسيطة هى (2V). ويمكن الحصول على فلطات عالية وذلك باستخدام عدد كبير من الخلايا.

وهناك ثلاثة أنواع من الخلايا الجلفانية:

(i) الخلايا الأولية:

يعتمد هذا النوع من الخلايا على تفاعلات ليست انعكاسية حيث لا يمكن إعادة الشحن وبمجرد أن يتم التفاعل إلى نهايته تستبعد الخلية.

(ii) الخلايا الثانوية:

تعتمد هذه الخلايا على عمليات لأقطاب انعكاسية. فكل العمليات التى تتم أثناء تفريغ تلك الخلايا فى حالة استخدامها كمصدر للطاقة الكهربية يمكن أن تنعكس فى عملية إعادة الشحن. وتقل الكفاءة الكلية لتفاعلات الشحن بوجود تفاعلات جانبية.

(iii) خلايا الوقود:

فى خلايا الوقود تبذل محاولات للاستفادة الممكنة والكلية من الطاقة الحرة للتفاعلات (مثل حرق الوقود) وذلك لإنتاج طاقة كهربية. والعمليات التى تحدث تكون انعكاسية بقدر الإمكان وذلك للحصول على أقصى جزء مهم من قيمة ΔG. وتختلف طريقة تشغيل خلايا الوقود عن تلك الخاصة بالبطاريات. فبينما تختزن البطاريات الطاقة

الكهربية فإن خلايا الوقود تحول الطاقة الناتجة من عمليات كيميائية مباشرة إلى الكهرباء. ويتضح من ذلك أنه ليس بالإمكان الاستفادة تماما من الشغل الانعكاسى (الاقصى) والناتج من التفاعلات الحادثة. فأقصى قيمة للقوة الدافعة الكهربية والتى تقابل أقصى شغل مبذول يمكن الحصول عليها وذلك عندما تحدث التفاعلات انعكاسيا فى ظروف من عدم مرور تيار [للتيار المار = صفرا]. وللتيار المار المقاس يمكن استغلال جزء من الشغل الأقصى. وتتراوح النسبة من ΔG والتى يستفاد منها بين 80% إلى 90% مقارنة بتلك الناتجة من آلات احتراق الوقود والتى لا تزيد عن 35%.

الخلايا الأولية:

نأخذ فى الاعتبار خلية لاكلانشيه كمثال لهذا النوع من الخلايا والممثلة بالصورة التالية:

$$Zn \mid NH_4Cl\ (20\%), ZnCl_2 \mid MnO_2, C$$

(formed into a gel by the addition of starch)

يمتاز هذا النوع من الخلايا الجافة وذلك بتغليظ المحلول الإلكتروليتى باستخدام بعض الإضافات المناسبة ويمكن أن تستخدم فى أى وضع بدون انسكاب. التفاعلات الحادثة فى الخلية تكون معقدة ولكن يمكن أن يعبر عن سلوك النظام بالصورة التالية:

$$(-Ve)\ Zn \longrightarrow Zn^{2+} + 2e \quad (E^{\ominus} = -0.76\ V) \qquad \text{عند الأنود} \quad (9\text{-}16)$$

$$(+Ve)\ MnO_2 + H_3O^+ + e \longrightarrow MnOOH + H_2O \qquad \text{عند الكاثود} \quad (9\text{-}17)$$

$$2MnOOH \longrightarrow Mn_2O_3 + H_2O \qquad (9\text{-}18)$$

فانبعاث غاز الهيدروجين عند الكاثود غير مرغوب فيه ويمكن أن يتسبب فى فقد كبير فى الطاقة. وللتغلب على ذلك يحاط الكاثود بثانى أكسيد المنجنيز (مانع للاستقطاب) والذى لايشجع انبعاث غاز الهيدروجين وذلك لحدوث تفاعلات تكون لها أولوية كبيرة. وقد أثبتت التجارب أن ثانى أكسيد المنجنيز يكون كفئا فى هذا المجال عندما يحتوى على عيوب فى الشبكة البللورية والتى لايمكن أن تستحث صناعيا.

وخلية لانكلانشيه هى خلية غير انعكاسية وبالتالى فليس لديها القدرة على إعـادة الشحن وذلك بسبب بعض التفاعلات الجانبية مثل:

$$OH^- + NH_4+ \longrightarrow H_2O + NH_3 \qquad (9\text{-}19)$$

$$2NH_3 + Zn^{2+} + 2Cl^- \longrightarrow Zn(NH_3)_2Cl_2 \qquad (9\text{-}20)$$

(a sparingly soluble complex which a crystalline deposit)

$$Zn^{2+} + 2OH^- \longrightarrow ZnO + H_2O \qquad (9\text{-}21)$$

وتعتبر الخلية مصدرا رخيصا للطاقة الكهربية وذلك بقوة دافعة كهربية قدرهـا (1.6 V) وحيث أن جهد الكاثود هو دالة للرقم الهيدروجينى. فإن هذه القيمة تنخفـض بسرعة أثناء عملية التفريغ.

ويمكن الحصول على قيمة فولت ثابتة وذلك عن طريق خلية روبين – مالورى. فوجود أيونات الهيدروكسيد تجعل الخلية أقل حساسية للتغير فـى الأس الـهيدروجينى وتـأخذ الخلية الصورة التالية:

$$Hg \mid HgO, KOH, Zn(OH)_2 \mid Zn$$

خلايا الهواء أو الأكسوجين هى تحويرات لعمود لاكلانشيه من حيث أن الكـاثود هـو كربون منشط يتلامس مع الأكسوجين ويوجد منها صورتان وهما:

$$Zn \mid NH_4Cl \mid C(O_2)$$

أو

$$Zn \mid NaOH \mid C(O_2)$$

تعطى هذه الخلايا أقصى قيمة للقوة الدافعة الكهربية وهى (1.5 V) وتمتـاز أن لها خصائص فولت – زمن مميزة. ومن عيوبها الأساسية هى أنـها لايمكـن تحميلـها بكثرة. وذلك بسبب بطء سرعة استقطاب الأكسوجين لدرجة أنها يمكن أن تعمل بكفـاءة لتيارات منخفضة جدا أو أنها تعمل على فترات متباعدة.

الخلايا الثانوية:

يعتبر مركم الرصاص مثالا للخلايا الجلفانية التى يكون فيـها العمليـات عنـد الأقطاب انعكاسية. ويعتمد عمل هذه الخلية على ما قبل التحليل الكهربى لمحلول حمض الكبريتيك المشبع بكبريتات الرصاص بين أقطاب من الرصاص. ويترسب الرصاص

عند الكاثود بينما تتأكسد أيونات الرصاص Pb^{2+} إلى أيونات الرصاص Pb^{4+} عند الأنود. تتميأ أيونات الرصاص Pb^{4+} وتترسب على هيئة PbO_2. ومن الناحية العملية تكون الأقطاب فى صورة شبكات من سبيكة الرصاص والأنتيمون (للقوة الميكانيكية). تملأ بعجينة من الرصاص الأحمر وأول أكسيد الرصاص فى حمض الكبريتيك. أثناء التحلل الكهربى يكون الأنود أكسيد الرصاص الاسفنجى PbO_2 بينما يكون رصاص اسفنجى وهذه هى عملية الشحن، تفاعلات التفريغ يمكن كتابتها جملة كالتالى:

$$2PbSO_4 + 2H_2O \rightleftharpoons PbO_2 + Pb + 2H_2SO_4$$

وخلال عملية التفريغ والتى تعمل فيها الخلية بتلقائية تحدث التفاعلات التالية:

$$Pb + SO_4^{2-} \longrightarrow PbSO_4 + 2e \qquad \text{عند قطب الرصاص} \qquad (9\text{-}23)$$

$$PbO_2 + 4H^+ \longrightarrow Pb^{4+} + 2H_2O \quad \text{(i) عند قطب أكسيد الرصاص} \qquad (9\text{-}24)$$

$$Pb^{4+} + 2e \longrightarrow Pb^{2+} \quad \text{(ii)} \qquad (9\text{-}24)$$

$$Pb^{2+} + SO_4^{2-} \longrightarrow PbSO_4 \quad \text{(iii)} \qquad (9\text{-}24)$$

ويكون التفاعل الكلى هو:

$$PbO_2 + 4H^+ + SO_4^{2-} + \longrightarrow PbSO_4 + 2H_2O \qquad (9\text{-}25)$$

تنعكس هذه التفاعلات أثناء عملية الشحن.

ويمكن أن يعطى جهد القطب (PbO_2) (بأخذ الخطوة (ii) فى الاعتبار) بالعلاقة التالية:

$$E_{PbO_2} = E^{\ominus}Pb^{4+}/Pb^{2+} + \frac{RT}{2F} \ln \frac{a_{Pb^{4+}}}{a_{Pb^{2+}}} \qquad (9\text{-}26)$$

حيث أن $a_{Pb^{2+}} \sim a_{Pb^{4+}}$ وكلاهما صغير جدا حيث أن المحلول يكون مشبعا بكل من PbO_2 ، $PbSO_4$.

$$E \sim E^{\ominus}Pb^{4+}/Pb^{2+} \sim +1.70\ V \qquad (9\text{-}27)$$

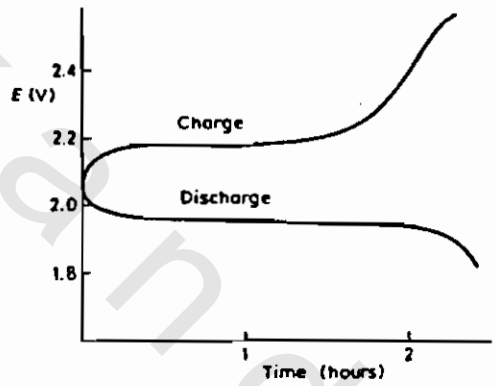
ويكون جهد قطب الرصاص كالتالى:

$$E_{Pb} = E^{\ominus}Pb^{2+}/Pb + \frac{RT}{2F} \ln a_{Pb^{2+}} \sim -0.28\ V \qquad (9\text{-}28)$$

لذا تكون القوة الدافعة الكهربية للخلية هى

$$e.m.f \sim 1.70 - (-0.28) = +1.98\ V \qquad (9\text{-}29)$$

يوضح الشكل (9-10) منحنيات الشحن والتفريغ لمركم الرصاص.



شكل (9-10): منحنيات الشحن والتفريغ للتيار الثابت لمركم الرصاص.

ومن هذه المنحنيات يتضح أن العملية ليست انعكاسية بالكامل الجهود المختلطة التى تحدث عند الأقطاب تتسبب فى تآكلهم وتؤدى إلى التفريغ التلقائى لدرجة أنه حتى لو لم يسحب التيار من الخلية تحدث التفاعلات غير الانعكاسية التالية:

$$Pb + 2H^{+} \longrightarrow Pb2+ + H_2 \qquad \text{عند قطب الرصاص} \qquad (9\text{-}30)$$

بأخذ هذا التفاعل فى الاعتبار تتأكد أهمية التخلص من أى عنصر والتى يكون لها فلطية زائدة للهيدروجين أقل من الرصاص. ووجود آثار من هذه العناصر سوف يسمم المركم عبر الإصلاح.

عند القطب PbO_2

$$PbO + Pb + 2H_2SO_4 \longrightarrow PbSO_4 + 2H_2O \qquad (9\text{-}31)$$

وهذه تهاجم الرصاص المثبت لمادة القطب الفعالة. والكبريتات المترسبة (من كل من هذا التفريغ التلقائى ومن التفريغ العادى) تتجلط مع الوقت وتعاكس العمليات الأخرى عند الأقطاب وهذا التأثير يسمى الكبرتة.

الشحن المنتظم يقلل هذه التأثيرات إلى أدنى حد ممكن. ويعبر عن كفاءة هذه الخلايا بطريقتين:

(i) كفاءة التيار (E_i):

يمكن التعبير عن كفاءة التيار بالعلاقة التالية:

$$E_i = \frac{\text{charge produced while discharging}}{\text{charge taken up during changing}} \qquad (9\text{-}32)$$

حاصل ضرب i (أمبير)، t (الزمن بالساعات) عند أى نقطة على منحنى الشحن أو التفريغ شكل (9-10) تعطى الشحنة المأخوذة أو المعطاة على الترتيب وذلك بوحدات أمبير - ساعة.

$$\text{Current efficiency, } E_i = \frac{(it)\,\text{discharge}}{(it)\,\text{charge}} \qquad (9\text{-}33)$$

وتصل قيمتها إلى 95% فى مركم الرصاص

(ii) كفاءة الطاقة (E_u):

يعبر عن كفاءة الطاقة بالقيمة التالية:

$$E_u = \frac{\text{energy given out during discharging}}{\text{energy taken up while changing}} = \frac{E_{dis}\ \text{charge x ixt}}{E\ \text{charge x ixt}} \qquad (9\text{-}34)$$

وتصل هذه النسبة لمركم الرصاص إلى 0.8 وتقل الفولت الذى نحصل عليه أثناء عملية التفريغ عن القيمة الانعكاسية بمقدار الفولطية الزائدة وتصحيح i_R هكذا

$$E_{discharge} = E_{rev} - \eta - i_R \qquad (9\text{-}35)$$

وتجمع η بين كل من الفولطية الزائدة للتركيز والتنشيط ويعكس ذلك يزيد الفولط اللازم لعملية الشحن عن القيمة الانعكاسية تبعا للعلاقة التالية:

$$E_{charge} = E_{rev} - \eta` - i_R \qquad (9\text{-}36)$$

ويعتبر η` أنها تجميع للفولطية الزائدة

ويتضح ارتباط كل من كفاءة التيار والطاقة بعضهما ببعض بالعلاقة التالية:

$$E_u = \left(\frac{E_{dis} - \eta - i_R}{E_{ch} - \eta` - i_R} \right) E_i \qquad (9\text{-}37)$$

المساهمات التنشيطية للفولطية الزائدة تكون صغيرة فى هذا النظام والجزء الأكبر من كل من η، η` تأتى من تأثيرات استقطاب التركيز ويمكن الحصول عليهما من المساحات أسفل المنحنيات والفقد بينهما يمثل الفقد فى الطاقة.

فعلى الرغم من أن مركم الرصاص يمتلك كفاءات تيار وطاقة عالية فإنها تفتقر إلى الكثير من الأمور المرغوب فيها وذلك عند الأخذ فى الاعتبار التعبيرات العملية وذلك بالنسبة بين الطاقة الناتجة والوزن. فبينما تتحسن النسبة بين التيار الناتج والوزن وذلك باستخدام صفائح شبكية ذات مسافة سطح كبيرة ولكنها تكون ضعيفة من الوجهة الميكانيكية. يؤدى وجود تموجات فى التيار إلى تكسير رواسب $PbSO_4$, PbO_2 مسببة ترسيب الحمأة أو الطين. ومن الوجهة الاقتصادية يكون من المهم استخدام محتويات القطب حيث تخدم لمدة طويلة على حساب بعض الكفاءة.

ففى مركم إديسون القلوى يتحلل 20% من محلول هيدروكسيد البوتاسيوم بين كاثود عبارة عن حديد / حديد (II) هيدروكسيد وأنود عبارة عن هيدروكسيد النيكل. وتضغط المواد المكونة للقطب فى وعاء صلب مثقب بالإضافة إلى الزئبق ونيكل مجزأ تجزئيا دقيقا عند كل من الكاثود والأنود على الترتيب وذلك لرفع التوصيل الكهربى (والذى يكون منخفضا فى الهيدروكسيدات).

وتحدث التفاعلات التالية فى أثناء عملية الشحن.

عند قطب $Fe(OH)_2$

$$Fe(OH)_2 + 2e \longrightarrow Fe + 2OH^- \qquad (9\text{-}38)$$

عند قطب $Ni(OH)_2$

$$Ni(OH)_2 + OH^- \longrightarrow NiOOH + H_2O + e \qquad (9\text{-}39)$$

ويكتب تفاعل الشحن والتفريغ الكلى كما يلى:

$$2Ni(OH)_2 + Fe(OH)_2 \rightleftharpoons 2NiOOH + Fe + 2H_2O \quad (9\text{-}40)$$

والتفاعلات الجانبية مثل:

$$2NiOOH + Ni(OH)_2 \longrightarrow Ni_3O_2(OH)_4 \quad (9\text{-}41)$$

تتسبب فى كون العملية تكون أقل انعكاسية عن تلك الخاصية بمركم الرصاص تصل كفاءة التيار فى هذا المركم إلى 80% وكفاءة الطاقة 60% وتصل القوة الدافعة الكهربية فى بداية العملية إلى القيمة الانعكاسية وهى 1.4 V ولكنها تنخفض وبسرعة إلى القيمة الثابتة (1.3 V).

يمكن الاستفادة من الأنظمة التى تعتمد على العناصر ذات الموجبية الكهربية العالية مثل عناصر مجموعة الأقلاء وعناصر ذات سالبية كهربية عالية مثل (العناصر اللافلزية) بغض النظر عن النشاطية العالية للعديد من العناصر فإنه يمكن التغلب على العديد من التعقيدات الموجودة. فذلك يؤدى إلى اختيار خلية الصوديوم – الكبريت. تفاعلات الأقطاب تكون كالتالى:

$$2Na \longrightarrow 2Na^+ + 2e^- \quad (9\text{-}42)$$

$$S + 2e \longrightarrow S^{--} \quad (9\text{-}43)$$

$$2Na + S \rightleftharpoons Na_2S \quad (9\text{-}44)$$

وتعتبر الألومينا الصلبة هى الوسط الإلكتروليتى. وحيث أنه يتطلب الأمر وجود وسط حامل من غاز الأورجون فإن الخلية لابد أن تكون مقفلة بطريقة جيدة. بالإضافة إلى هذه العوامل تعمل هذه الخلية بكفاءة عند درجات حرارة فى المدى من 300°C إلى 400°C وتحت هذه الظروف من التآكل العالى يتطلب الأمر وعاء صلب مبطن بالكروم. ونادرا ما يستخدم هذا النظام فى الأغراض المنزلية ولكنها تستخدم فى التطبيق النصف صناعى للأغراض التجارية (الخاصة بالسحب أو الجو)هناك رغبة فى استخدام الألومنيوم كمادة للقطب ويمكن بذلك عمل خلية هى عبارة عن أنود من الألومنيوم وكاثود من الهواء. ويعاد شحن هذه الخلية بوسائل ميكانيكية أكثر من الوسائل الكهربية وتكون التفاعلات عند الأقطاب والتفاعل الكلى هو:

$$Al \longrightarrow Al^{3+} + 3e \quad \text{(الأنود)} \qquad (9\text{-}45)$$

$$¾O_2 + 3/2\ H_2O + 3e \longrightarrow 3OH^- \quad \text{(الكاثود)} \qquad (9\text{-}46)$$

$$Al + ¾O_2 + 3/2H_2O \rightleftharpoons Al(OH)_3 \quad \text{التفاعل الكلى} \qquad (9\text{-}47)$$

الوسط الإلكتروليتى إما أن يكون كلوريد الصوديوم (ملحـــى)، أو هيدروكســيد الصوديوم (قلوى).

وحيث يلتصق هيدروكسيد الألومنيوم الجيلاتينى فى الأقطاب وفى جدار الخليــة ويمنع بذلك التفاعل (بكبح التفاعل)، فإنه يلزم للتغلب على ذلك رج المحلول

وذلك لتشجيع الترسيب. ورفع الماء من الإلكتروليت نتيجة التفاعل فى الخليـــة يلزم تزويد الخلية بالماء على فترات وذلك بالإضافة إلى أنود الألومنيوم الــذى يــذوب فعملية إعادة شحن الخلية هى فى الواقع استبدال كل من مادة الأنود والماء والألومنيــوم المفقود فى عملية التفريغ يمكن تعويضه من الهيدروكسيد المترسب.

خلايا الوقود: Fuel cells

الكفاءة النموذجية ε لخلية الوقود تعطى بالقيمة التالية:

$$\varepsilon = \frac{\Delta G}{\Delta H} = \frac{E}{E - T\left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_P} \qquad (9\text{-}48)$$

ΔH هى حرارة التفاعل المستخدم. وهذه المعادلة توضح أنه إذا كان المعامل الحــرارى لخلية ما موجبا فإنه فى حالة إمدادها بحرارة من الخارج تــزداد كفــاءة الخليــة عــن 100%.

وفى الشكل (9-11) يوضح ترتيب محتويات خلية الوقود (باكون هيدروجيــن/ أكسوجين). ويعتمد عمل الخلية على التفاعلات التالية:

$$2H_2 \longrightarrow 4H^+ + 4e \quad \text{عند الأنود} \qquad (9\text{-}49)$$

$$O_2 + 4H^+ + 4e \longrightarrow 2H_2O \quad \text{عند الكاثود} \qquad (9\text{-}50)$$

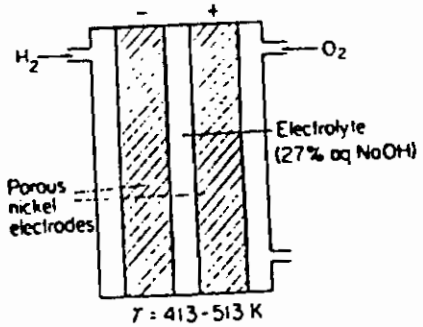
$$2H_2 + O_2 \longrightarrow 2H_2O;\ \Delta G^\circ = 476.3\ kJ \quad \text{التفاعل الكلى} \qquad (9\text{-}51)$$

ومن قيمة ΔG° يتضح أن القوة الدافعة الكهربية للخلية هى (1.3 V) وقد وجد فى التجارب العملية أن القوة الدافعة الكهربية يتراوح قيمتها بين (1.0-1.1 V).

وللحصول على خلية ذات كفاءة عالية يجب أن تتم العمليات بسرعة بحيث تصل المتفاعلات إلى الأقطاب بالسهولة المطلوبة ولذا تستخدم أقطاب متقبة يكون مساحة سطحها الداخلى عاليا ومشبعة بالإلكتروليت. تتدرج حجوم الفتحات من الواسعة وذلك عند جانب الغاز للقطب إلى الضيقة على جانب الإلكتروليت. كذلك استعمال عوامل حفز جيدة تساعد على إحداث التفاعل الكهروكيميائى بسرعة هذا بالإضافة إلى درجة الحرارة العالية يمكن إيقاف التكوين الكاثودى لأيونات البيرهيدروكسيل والمتكونة بالتفاعل التالى:

$$O_2 + 4H_2O + 6e \longrightarrow 4OH^- + 2OH_2 \qquad (9\text{-}52)$$

إذا كانت هذه الاحتياطات مأخوذة فى الاعتبار يمكن لخلية الهيدروجين-الأكسوجين أن تعطى كفاءة تصل إلى 75%. ويمكن استخدام هذه الخلية بنجاح فى المشروعات الفضائية حيث أن الماء الناتج (بمعدل واحد بنت/كيلووات ساعة تستخدم كملحق لتزويد خزان الماء باستمرار.



شكل (11-9): خلية الوقود لباكون

هناك أنظمة أخرى لخلايا وقود بدرجات متفاوتة فى النجاح. وهناك تصميمات ونماذج تشغيل لخلايا وقود لأغراض معينة. واستخدام هذه الخلايا لأغراض سحب أو جر لتحل محل آلات يكون لها عيوب تختص بالتلوث تعطيها أهمية خاصة ومن ناحية أخرى فإن القلوب الصناعية والتى تعمل بخلايا وقود تستهلك وقودا غذائيا يمكن استخدامها.

الحفز الكهربى والتحليق الكهربى:

الأقطاب الخاملة التى تسمح بالانتقال الإلكتروني فيما بينها والتى تسمح بتفاعل الأصناف فى المحاليل بمعدلات تعتمد على قيم المجال الكهربى تتدرج تحت مايسمى بالعوامل الحفازة أو المساعدة. وتكون سرعة التفاعلات التى تشتمل على انتقالات إلكترونية دالة لكل من جهد القطب وفرق الجهد حيث أن القطب يبقى بدون تغير. وتسمى هذه الظاهرة بالحفز الكهربى وبالمعنى العام فإن جميع هذه العمليات تكون غير متجانسة ويستخدم هذا التعبير (الغير متجانس) فى التفاعلات الغير متجانسة والتى تحدث بين أصناف أثناء امتزازها على سطح القطب ويختص هذا بالمركبات العضوية. والتأثير المتبادل لكل من عمليات الامتزاز والانتقال الالكترونى يعتبر من الأمور الدقيقة. فالأول يكون دالة لطبيعة سطح الإلكترود أما الآخر فيتأثر بفرق الجهد المستخدم ومنحنيات الفلتامترى والبولاروجرافيا السابق ذكرها تسمح بهذه الدراسة. ومع أنها تكون فى نطاق ضيق فإنها توضح عملية الإمتزاز وتدل على الظروف المناسبة لتطبيقات العمليات التخليقية.

معادلة أرهينيوس للتيار للتفاعلات الكيميائية الكهروكيميائية الغير متجانسة والتى تتضمن طاقة التنشيط تكون لها مساهمات كيميائية ($\Delta G^{\neq}_{chem}$)، وامتزاز ($\Delta G^{\neq}_{ads}$) وكذا الفولطية الزائدة (αnF) ويمكن كتابتها فى الصورة التالية:

$$i = (\text{constant}) \exp\left[-\frac{\left(\Delta G^{\neq}_{chem} + \Delta G^{\neq}_{ads} - \alpha nF\right)}{RT}\right] \quad (9\text{-}53)$$

وتقرر المعادلة (54-9) معنى اعتماد $\Delta G^{\neq}_{ads}$ على السرعة، والاكثر أهميـــة من ذلك هو التأثير القوى للفولطية الزائدة η على التفاعل حيث أنها يمكن أن تأخذ القيم التالية:

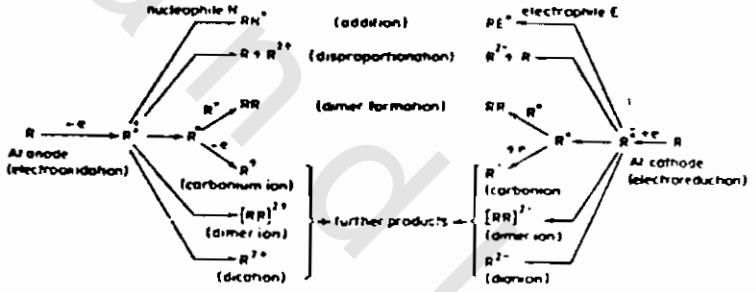
$$\eta = \left[\frac{\Delta G^{\neq}_{chem} + \Delta G^{\neq}_{ads}}{\alpha F} \right] \qquad (9\text{-}54)$$

فالتفاعل يحدث بطاقة تنشيط = صفرا.

يمكن أن تتحدد الخواص الكهروكيميائية لتركيبات السطح المختلفة حتى لنفـــس المادة. ففى الواقع يمكن أن تتغير طبيعة سطوح الإلكترود أثناء عملية التحليل الكـــهربى حتى إلى المدى الذى تفقد فيه فعاليتها وتصبح سلبية. فطبقـــة الأكســـيد العازلـــة مـــن الخصائص العامة لمادة الأنود وهذه التأثيرات غير المرغوب فيها يمكن التغلب عليـــها ببعض الطرق الميكانيكية والكيميائية. وقد أثبت عنصر البلاتين أنه متعـــدد الاســـتعمال كعامل حفاز كهربى.

فمن وجهة النظر الحفزية يمكن أكسدة الإيثيلين إلى ثانى أكسيد الكربـــون فـــى عمليات تتم على مراحل تكون فيها الخطوة المحددة للسرعة هى التفاعل بين الإيثيليـــن الممتز C_2H_4، OH وميل البلاتين لأصناف من هذا النوع يوضح أنه تتكـــون روابـــط تكون من القوة بحيث تعطى فرصة للأصناف الممتزة لكى تتفاعل مع بعضها البعـــض. ومن جهة أخرى فإن الروابط ليست من القوة بحيث تمنع النواتج من أن تتحرك بنفسـها. وهناك معادن نبيلة أخرى مثل الأوزميوم والايريديوم تقل عن البلاتين لهذا السبب. وفى الغالب تكون لأنواع كثيرة من التفاعلات العضوية يمكن أن تنشط كهروكيميائيا. وعلـــى الرغم من أن هذه التفاعلات معروفة منذ زمن بعيد إلا أنه لم يعرف التخليق الكـــهربى للمركبات العضوية إلا حديثا. والمشكلة الكبرى فى هذا المجال هو أنه هناك متغـــيرات عديدة وبدون التحكم الدقيق فى ظروف التجربة يمكن أن نحصل على نواتج مختلفـــة. فالتغيرات فى مواد الأقطاب، المذيبات، الإلكتروليت، pH وكذا الفولط المستخدم يمكـــن أن تغير طبيعة ونسبة النواتج. فبينما تستخدم الطرق الفلتامترية على نطاق ضيق وذلـــك للتوصل إلى الظروف المناسبة تنحصر المشكلة فى تصعيد العملية من النطاق المعملى

إلى النطاق النصف صناعى والصناعى. فالمذيبات نفسها يمكن أن تسبب جـــزءا مـــن المشكلة وذلك لأن المذيبات التى تسبب ذوبانا سهلا للأصناف المســـتخدمة تكـــون ذات توصيلية منخفضة. كما أن الخليط من الأوساط المائية وغـــير المائيـــة وكـــذا إضافـــة إلكتروليتات مثبتة تكون لها أهمية كبيرة. ويوضح الشكل (12-9) بعض الأفكـــار فـــى مجال التفاعلات الكيميائية العضوية والمحفزة بالكيمياء الكهربية حيث R هى المـــادة الأولية المناسبة.



شكل (12-9): الطرق الأساسية لأهم التفاعلات العضوية الكهربية.

وسنتحدث فى الجزء القادم على مثال لعملية بادئة بالأنود وأخرى بادئة بالكاثود.

(i) عملية بادئة بالأنود:

تفاعل كولب والذى يعتمد على الأحماض الكربوكسيلية يستخدم لتحضير العديـد من المركبات عن طريق آليـــة الشـــقوق أو أيـــون الكربونيـــوم. ويعتمـــد كـــلا مـــن الآلية المستخدمة والنواتج المتكونة على كل من مادة القطب وتركيز الحمض والرقم

الهيدروجينى لوسط الانتشار. ويناسب أنود البلاتين تكوين شقوقا زوجية الإلكترون ويليها عملية الديمرة. وتتكون السلسلة الهيدروكربونية القديمة لكولب تبعا للتفاعلات التالية:

$$2RCOO^- \longrightarrow 2CO_2 + 2R^\bullet \qquad (9\text{-}55)$$

$$2R^\bullet \longrightarrow RR \qquad (9\text{-}56)$$

وتتكون أيونات الكربونيوم بأنود الكربون. وهذه الأيونات فى وجود أصناف أخرى تؤدى إلى تكوين أنواع عديدة من النواتج تتضمن الكحولات، الكينات، إسترات، ايثيرات، وكيتونات.

(ii) عملية بادئة بالكاثود:

فى الوقت الحالى تكون اكبر عملية تخليق عضوية كهربية فى العالم هى تكوين الأديبونيتريل وذلك بعملية الدايمرة الهيدروجينية للأكريلونيتريل.

$$2CH_2{=}CHCN + 2e + 2H^+ \longrightarrow NCCH_2CH_2CH_2CH_2CN \qquad (9\text{-}57)$$

وللذوبانية المنخفضة للاكريلو نيتريل فى الماء النقى يستخدم 30% رابع إيثيل أمونيوم باراتولوين فى الماء. وهذه المذيبات لاتحسن فقط من ذوبانية المتفاعل وإنما تعطى الجميع توصيلية عالية. وإذا لم يتم التحكم فى الأس الهيدروجينى بحيث يبقى فى المدى من 7.5 إلى 9.5 فإنه تحدث تفاعلات جانبية. وعلى أى الحالات فإن الناتج من الأديبونيتريل تصل نسبته إلى 90% بينما يكون الباقى هو بروبيونيتريل. ويمكن لتوازن النواتج أن يحل ملح الفلز القلوى محل رباعى الأمونيوم وتكون حينئذ معظم النواتج هى بروبيونيتريل.

تطبيقات أخرى للعمليات عند الأقطاب:

من التطبيقات المعروفة للترسيب بالكهربية عملية الطلاء بالكهربية فى الصناعة. وتعتمد طبيعة وجودة الترسيب بالكهربية على اختيار أنسب الظروف التى تحدث عندها عملية الترسيب وكذلك وجود بعض المواد (فى الغالب تكون مواد عضوية ذات نشاط سطحى) وتسمى الملحقات. وفى الوقت يكون إنتاج أوانى مطلية بجودة عالية نوعا من الفنون اكثر منها علما أكاديميا. واختيار العديد من ظروف التشغيل والمواد المستعملة يعتبر نوعا من البديهيات.

ويمكن أن تمتد عملية الترسيب إلى تطبيقات عملية التلوين بالكهربية والتى يكون فيها محتويات العنصر فى الغالب من المتراكبات. وتتكون عن طريق الترسيب على كاثود ذات شكل مناسب ويمكن أيضا ترسيب أكثر من عنصر فى وقت واحد.، وذلك لتكوين سبائك مصنعة كهروكيميائيا ومن جهة أخرى يمكن التحكم الدقيق فى جهود الأقطاب وذلك بتطبيق عمليات التحلل الكهربى على نطاق واسع تعتبر القاعدة التى يبنى عليها عملية التنقية والفصل. وفى التفاعلات الخاصة بالذوبان عند الأقطاب الاستقطابية الأنودية وتستخدم ذلك فى تقنية الصقل أو التلميع بالكهربية وكذا التصنيع الآلى بالكهربية. التذويب الأنودى لطبقة رقيقة من العنصر من الكتلة الكلية يترك لمعانا يقارن فى مظهره بتلك التى يتم تلميعها ميكانيكيا مع الأخذ فى الاعتبار أن الطريقة الكهربية تكون أسهل وأسرع وأرخص وتستمر لمدة طويلة (بمعنى أن يستمر اللمعان لمدة طويلة)

ويمكن كذلك أن يتم حفر المعادن وعمل ثقوب أو فتحات فى المعادن بالطريقة الكهربية وذلك باستخدام كاثود يمكن التحكم فيه بدرجة عالية وهذه الطريقة تشبه فى سرعتها أى جهاز وتتم بعناية كبيرة.

مسائل وحلولها

(1) إذا كانت حركية أيونات الفضة في المحلول المائى عند 298K هى $6.40 \times 10^{-8}\ m^2\ S^{-1}\ V^{-1}$ أحسب مايلى:

(i) معامل انتشار أيونات الفضة. (ii) التوصيل الأيونى المولارى للأيونات.

(iii) نصف القطر المؤثر للأيون. علما بأن لزوجة الماء عند 298 K هى $8.94 \times 10^{-4}\ kg\ m^{-1}\ S^{-1}$.

الحل:

(i) باستخدام معادلة أينشتين

$$D = \frac{\mu RT}{2F}$$

$$\therefore \quad D = \frac{6.4 \times 10^{-8}}{38.95} = 1.64 \times 10^{-9}\ m^2\ s^{-1}$$

(ii) باستخدام معادلة ترنست – أينشتين

$$\lambda = \frac{Z^2F^2D}{RT}$$

هكذا

$$\lambda = 38.95 \times 96500 \times 1.64 \times 10^{-4} = 0.616 \times 10^{-2}\ \Omega^{-1}\ m^2\ mol^{-1}$$

(iii) باستخدام معادلة ستوكس – أينشتين

$$D = \frac{RT}{6\pi r\eta N}$$

$$\therefore \quad r = 0.149\ nm$$

(2) أحسب كثافة التيار المحدودة لقطب تترسب عنده الفضة من محلول مائى يحتوى على أيونات الفضة عند تركيز قدره $0.1\ mol\ dm^{-3}$ وذلك فى وجود زيادة من الكتروليت خامل إذا كانت طبقة الانتشار هى 0.05 cm. أحسب أثر تقليب المحلول بسرعة على قيمة كثافة التيار المحدود.

الحل:

أنظر المعادلة رقم (1)

$$I_{lim} = \frac{DnF[Ag^+]}{\delta}$$

$$= \frac{1.64 \times 10^{-5} \times 96500 \times 10^{-4}}{0.05} = 3.17 \text{ mA cm}^{-2}$$

وللتقليب السريع تكون قيمة $\delta \sim 0.001$ cm وعليه تزداد قيمة I_{lim} خمسون مـــرة أى تصل إلى حوالى 158.5 mA cm^{-2}.

(3) القيم التالية تمثل منوسط التيارات للجهود المستخدمة وذلك للاختزال الانعكاســـى والمحكوم بالانتشار وذلك لأيونات عنصر Mn^+ إلى العنصـــر نفســـه M وذلـــك باستخدام قطب الزئبق القطارة عند 298 K (كل القيم المتوسطات) صححت لقيـــم التيارات المتبقية فى وجود زيادة من KCl عند 298K.

E(V)vs.S.C.E	0.97	0.98	0.99	1.01	1.02	1.03	1.04
I(μA)	2.134	4.255	7.718	17.100	20.644	22.831	25.00

باســـتخدام الرســـم المناســـب أحســـب جـــهد نصـــف الخليـــة ($E_{½}$) وعـــدد الإلكترونات (n) التى تنتقل لكل أيون أثناء عملية الاختزال. علما بأن تركيز Mn^+ هـــو $2.98 \times 10\text{-}3 \text{ mol dm}^{-3}$. علما بأن سرعة انسياب الزئبق (m) هى 3.299 mg S^{-1} وزمن التنقيط (t) هو 247s. أحسب قيمة معامل الانتشار D لأيونات Mn^+ المهدرة.

الحل:

برسم العلاقة بين $\log\{[id-i]/i\}$ مقابل E تبعا لمعادلة هيروفسكى – الكوفيـــك (المعادلة رقم 4) فى نفس الباب نحصل على $E_{½} = -1.00$ V vs. SCE

الميل = $0.059\ 1/n = 0.0293$ ومنها تكون $n = 2$.

من المعادلة رقم (3)

$$D = \left[\frac{id}{607\, nm^{2/3}\, t^{1/6}\, C}\right]^2$$

$$= 7.19 \times 10^{-6}\ cm^2\ s^{-1}$$

(4) القيم التالية حصلنا عليها باستخدام نفس قطب الزئبق القطارة السابق فى مسألة (3) وذلك عند تركيز Mn^{+} قدره $3.06 \times 10^{-3}\ mol\ dm^{-1}$ وذلك فى وجود زيادة من محلول الكتروليتى خامل.

E(V)vs.S.C.E	1.00	1.02	1.03	1.07	1.09	1.10
i(μA)	3.809	7.025	13.733	17.881	20.678	23.800

تم تصحيح قيم التيار وذلك للتيار المتبقى وتأثير السعة. وقد وجدت العلاقة البيانية بين i_d، الجذر التربيعى لارتفاع خزان الزئبق. أحسب جهد نصف الموجة ($E_{½}$). وضح طبيعة عمل القطب.

الحل:

القيم الواردة فى المسألة تختص بالاختزال الغير العكس. وبنفس الرسم السابق نحصل على الميل يساوى $0.0591/\alpha n = 0.056$.

وحيث أن التيار المحدود يكون محكوما بالانتشار فقيمته تدل على $n = 2$، منها $\alpha = 0.53$.

(5) فى بطارية كلوريد الخارصين التى تعمل بالتفاعل

$$Zn + Cl_2 \longrightarrow ZnCl_2$$

يمكن استخدامها كمصدر للقوى لقيادة سيارة، وذلك عندما استعملت مجموعة من 118 خلية متصلة على التوالى سعتها هى 90 kwh تقريبا. أحسب : (i) القوة الدافعة الكهربية القياسية للخلية. (ii) كتلة هيدرات الكلور $Cl_{12}\ H_2O$ التى يجب أن تخزن فى بنك لتعزيز السعة.

الحل:

(i) $E^{o}_{Zn^{2+}}/Zn = -0.76\ V;\ E^{o}_{Cl_2}/Cl \equiv +1.36\ V$

$\therefore\ E^{\ominus}\ cell = 2.12\ V$

(ii) الطاقة المخزنة = 90 kwh = 90 x 1006 x 60 x 60 J

جهد 118 خلية هو = 250 V

كمية الكهربية المخزونة = $\frac{90 \times 1000 \times 60 \times 60}{250}$

$= 1.296 \times 10^6\ C$

كمية الكلور المطلوبة = $\frac{1.296 \times 10^6}{2 \times 96500} = 6.72\ mol\ Cl_2$

$= 477.12\ g\ Cl_2$

وبالتالى تكون كمية الهيدرات المطلوبة هى = 638.4 g

(6) التفاعلات التالية يمكن استخدامها فى خلايا الوقود عند 298 K.

$CH_{4(g)} + 2O_{2(g)} = CO_{2(g)} + 2H_2O_{(l)}$

$\Delta H^{\ominus}_{298} = -890.4\ kJ\ mol^{-1};\ \Delta G^{\ominus}_{298} = -818.0\ kJ\ mol^{-1}$

$C_2H_{6(g)} + 7/2O_{2(g)} = 2CO_{2(g)} + 3H_2O_{(l)}$

$\Delta H^{\circ}_{298} = -2220\ kJ\ mol^{-1};\ \Delta G^{\circ}_{298} = -2108.0\ kJ\ mol^{-1}$

$CH_3OH_{(l)} + 3/2O_{2(g)} = CO_{2(g)} + 2H_2O_{(l)}$

$\Delta H^{\circ}_{298} = -764.0\ kJ\ mol^{-1};\ \Delta G^{\ominus}_{298} = -706.4\ kJ\ mol^{-1}$

لكل حالة أحسب:

(i) عدد الإلكترونات الكلية المتنقلة فى تفاعل الخلية.

(ii) القوة الدافعة الكهربية الانعكاسية للخلية عند 298k.

(iii) الكفاءة القصوى للخلية.

obeikandl.com

الحل:

(i) التفاعل الكلى المشتمل على الميثان يمكن اشتقاقه من تفاعل نصفى الخلية التالى:

$$CH_4 + 2H_2O = CO_2 + 8H^+ + 8e$$

$$2O_2 + 8H^+ + 8e = 4H_2O$$

$$CH_4 + 2O_2 = CO_2 + 2H_2O$$

وبمعاملة جميع الحالات بالمثل نحصل على القيم 6 ,20 ,14 ,8 لعدد الإلكترونات التى تنتقل فى كل تفاعل خلية.

$$\Delta G^{\ominus} = -nE^{\ominus}F \qquad \text{(ii)}$$

وتكون قيم $E^{\ominus}$ على التتابع كما يلى

1.060V, 1.086 V, 1.092 V, 1.221 V

(iii) حيث أن الكفاءة هى $\Delta G/\Delta H$ تكون قيم نسب الكفاءة القصوى التى نحصل عليها هى على الترتيب 91.9% 94.0%, 95.0%, 92.5%

obeikandl.com

الملاحـــــق

obeikandl.com

obeikandl.com

جدول (1)
وحدات النظام العالمي الأساسية
Basic SI Units

الكمية الفيزيائية	اسم الوحدة	رمز الوحدة
الطول	المتر	m
الكتلة	الكيلو جرام	Kg
الزمن	الثانية	S
التيار الكهربي	الأمبير	A
درجة الحرارة في الديناميكا الحرارية	كلفن	K
كمية المادة	المول	mol

obeikandl.com

جدول (2)
وحدات مستنبطة من الوحدات الأساسية
Derived SI Units

الكمية الفيزيائية	اسم الوحدة (الاسم الخاص ورمزه)	رمز الوحدة
المساحة	متر مربع	m^2
الحجم	متر مكعب	m^3
الكثافة	كيلو جرام لكل متر مكعب	$Kg.m^{-3}$
السرعة	متر لكل ثانية	$m.s^{-1}$
العجلة	متر لكل ثانية تربيع	$m.s^{-2}$
القوة	نيوتن (N)	$Kg.m.s^{-2} = J.m^{-1}$
الضغط	نيوتن لكل متر مربع	$N.m^{-2}$
الطاقة	جول (J)	$Kg.m^2.s^{-2} = N.m$
القدرة (قوة كهربية)	وات (W)	$Kg.m^2.s^{-3} = J.s^{-1}$
الشحنة الكهربية	كولوم (C)	A.S.
فرق الجهد الكهربي	ڤولت (V)	$Kg.m^2.s^{-3}.A^{-1} = J.A^{-1}.s^{-1}$
المقاومة الكهربية	أوم (Ω)	$Kg.m^2.s^{-3}.A^{-2} = V.A^{-1}$
السعة الكهربية	فاراد(F)	$A^2.S^4.Kg^{-1}.m\text{-}2 = A.S.V^{-1}$

obeikandl.com

جدول (3)
بعض المقاطع الأمامية تبعاً لـ SI

المقطع	الرمز	المضاعفات	المقطع	الرمز	المضاعفات
ديسى	d	10^{-1}	ديكا	da	10
سنتى	c	10^{-2}	هيكتا	h	10^{2}
ميللى	m	10^{-3}	كيلو	k	10^{3}
ميكرو	μ	10^{-6}	ميجا	M	10^{6}
نانو	n	10^{-9}	جيجا	G	10^{9}
بيكو	p	10^{-12}	تيرا	T	10^{12}
فيمتو	f	10^{-15}	بيتا	P	10^{15}
أتو	a	10^{-18}	إكسا	E	10^{18}

obeikandl.com

جدول (4)
معامـــلات التحـــويل

I Å	$= 10^{-10}$ m.
I Liter	$= 10^{-10}$ m^3.
I atm	$= 101.325$ $N.m^{-2}$.
0 °C	= 273.15°K.
I erg	$= 10^{-7}$ J.
I Cal	= 4.1840 J.
I eV	$= 1.6022 \times 10^{-19}$ J.
h e	$= 1.9865 \times 10^{-23}$ J.cm

obeikandl.com

جدول (5)
قـيم الثوابت الأسـاسـية

اسم الثابت	الرمز	قيمة الثابت
سرعة الضوء	C	2.997925×10^{10} cm/s 2.997925×10^{8} m/s
ثابت بلانك	h	6.6262×10^{-27} erg.s 6.6262×10^{-34} J.s
ثابت بولتزمان	k	1.38062×10^{-16} erg/abs.erg K^{-1} 1.38062×10^{-16} erg/abs.erg K^{-1}
شحنة الإلكترون	e	$4.80325\ 10^{10}$ esu. 1.60219×10^{-19} Coloumb
عدد أفوجادرو	N_A	6.022169×10^{23} molecules/mol
الثابت العام للغازات	R	82.055 cm^3.atm/abs.mol. 0.082054 L.atm/abc.mol 8.3134 J/abs.mol 1.9872 Cal/abc.mol
ثابت فاراداي	F	9.64867×10^{4} abs. Coloumb/Eq.wt.
إلكترون فولت	eV	2.3060×10^{4} Cal/mol

obeikandl.com

جدول (6)
بعض الكميات الفيزيائية

الكمية الفيزيائية	الرمز	اسم الوحدة	رمز الوحدة
الطول	ℓ	متر	m
الكتلة	M	كيلو جرام	kg
الزمن	t	ثانية	s
التيار الكهربي	I	أمبير	A
درجة الحرارة الثرموديناميكية	T	كلفن	k
كمية المادة	n	مول	mol
شدة الإستضاءة	I_v	كانديلا	cd
القوة	F	نيوتن	$N = kg\ m\ s^{-2}$
الضغط	P	.....	$Nm^{-2} = kg\ m^{-1}\ s^{-2}$
الطاقة	H, U, E	جول	$J = Nm = kg\ m^2\ s^{-2}$
الأنتروبي	S	.....	$J\ k^{-1}$
السرعة	dc/dt	.....	$mol\ m^{-3}\ s^{-1}$
ثابت السرعة	k_r	.....	$m^{3n}\ mol^{-n}\ s^{-1}$
رتبة التفاعل	.....	.....	.....
طاقة التنشيط	E^*	.....	$J\ mol^{-1}$
سرعة التصادم	Z	.....	$m^{-3}\ s^{-1}$
منتج الكم	ϕ	.....	ليس له وحدة
التردد	ν	هرتز	s^{-1}