

## الباب الأول :

### التحليل الكهربائي ( Electrolysis )

مقدمة

قانونا فاراداي

الخلية الفولتائية

نظرية نيرنست

مكونات الخلية الكهربائية

جهد القطب

الخلية غير العكسية

الخلية العكسية

أنواع الأقطاب العكسية

قطب التأكسد والاختزال

خلايا الخزن

عمليات التحلل الكهربائي

(أ) التحلل الكهربائي لمحلول كلوريد الصوديوم

خلية الزئبق

الخلايا ذات الحواجز

التحلل الكهربائي لمنصهر كلوريد الصوديوم

(ب) التحلل الكهربائي لكلوريد الهيدروجين

obeikandi.com

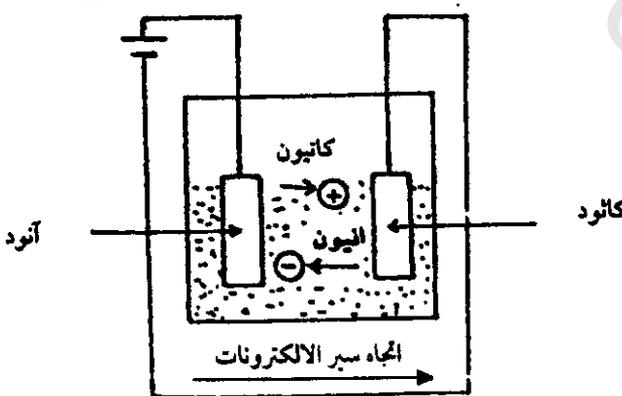
## الباب الأول :

### التحليل الكهربائي ( Electrolysis )

#### مقدمة :

التحليل الكهربائي عبارة عن مجموعة من التغيرات التي تطرأ على الكترولونات الذرة أو التغيرات التي تطرأ على المركبات الالكترونية بفعل التيار الكهربائي. والمعروف أن الكترولونات الأغلفة الخارجية للفلزات شبه حرة وتستطيع بتأثير التيار الكهربائي الحركة والانتقال. لذلك تعتبر الفلزات كموصلات فلزية **Metallic Conductors** وتسمى أيضًا بالموصلات الالكترونية **Electronic Conductors** .

وتعتبر محاليل الأحماض والقواعد والأملاح ومنصهرات الأملاح من الموصلات الإلكتروليتيية **Electrolytic Conductors** ويرجع نقل التيار الكهربائي في المعدل الإلكتروليتي إلى حركة الأيونات وكما يبين في الشكل التالي:



حيث يغمر لوحان من الفلز في محلول الكتروليتي ويتصلان من الخارج بمصدر كهربائي فعند إمرار التيار الكهربائي تنبع الكترولونات من أحد اللوحين وتسرى في السلك الخارجي باتجاه اللوح الآخر. ويسمى اللوح الذي تنبع منه الكترولونات بالأنود **Anode**. ويسمى اللوح الذي يستلم الكترولونات بالكاثود.

وعلى هذا الأساس يمكن اعتبار مصدر التيار الكهربائي كمضخة كابسة ماصة. حيث تمتص الكترولونات من القطب الأنود وترفعها نحو القطب الكاثود. وتتحرك الأيونات الموجبة داخل المحلول الكتروليتي في الوقت نفسه نحو الكاثود لتكتسب منه الكترولونات تعادل. تسمى الأيونات الموجبة المتقلة نحو الكاثود بالكاتيونات **Cations** وتسمى الأيونات السالبة المتقلة نحو الكاثود بالكاتيونات **Cations** وتسمى الأيونات السالبة المتقلة نحو الأنود بالأيونات.

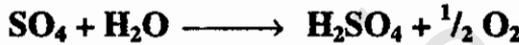
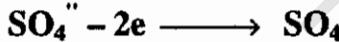
ومن جانب آخر يمكن اعتبار ما يحدث عند القطب الأنود كعملية تأكسد. حيث تزداد الشحنات الموجبة للذرة نتيجة انتقال الكترولونات. وما يحدث عند القطب الكاثود هو عملية اختزال حيث يقل عدد تأكسد الذرة. وعندما يمرر تيار كهربائي خلال محلول أو منصهر الكتروليتي تتجه أيونات الكتروليت نحو الأقطاب الكهربائية التي تحمل شحنة معاكسة لشحنات الأيونات حيث تتعادل الشحنات وتتحول الأيونات إلى ذرات تترسب أو تتفاعل مع ماء المحلول أو مع مادة الأقطاب المستعملة أو تتحد الأيونات فيما بينها مكونة جزيئات غازية.

وتجري عملية التحلل الكهربائي بصورة عامة في جهاز خاص يطلق عليه الخلية الكهروكيميائية مثل الخلية الكتروليتية تتحول فيها الطاقة الكهربائية إلى طاقة كيميائية أو يطلق على الجهاز الخلية الجلفانية. تتحول فيها الطاقة الكيميائية إلى طاقة كهربائية.

ويحدث التفاعل في الخليتين بنفس الطريقة إلا أن نصفي التفاعل في الخلية الجلفانية قد يفصل عن بعضها بطريقة تسمح بمرور الكترولونات خلال دائرة خارجية.

ووجد أن عملية تحلل كبريتات النحاس تتم في خلية كهروكيميائية بسيطة تسمى خلية هوفمان. وهي عبارة عن حوض يحتوي على محلول مائي لكبريتات النحاس وقطبان من الجرافيت. فعند إمرار التيار الكهربائي في الخلية يتكون مجال كهربائي بين القطبين تتجه وجود أيونات النحاس الموجبة وأيونات الكبريتات السالبة والناجمة عن تفكك كبريتات النحاس نحو الأقطاب المعاكسة لها في الشحنة .

حيث يكتسب أيونات النحاس عن القطب السالب الإلكترونات ويتحول إلى ذرة النحاس وهي ترسب. ويفقد أيون الكبريتات الكتروناته الزائدة عند القطب الموجب ويتحول إلى جذر متعادل غير ثابت ويتفاعل مع الماء مكوناً حامض الكبريتيك وغاز الأوكسجين. وتوضح المعادلات التالية مجموعة التفاعلات الكيميائية التي تتم في الخلية الكهروكيميائية تفكك الالكتروليت بالإذابة .



### قانونا فاراداي :

ويرجع الفضل في دراسة العمليات الكهربائية إلى العالم الإنجليزي فاراداي Faraday وقد تمكن من استنتاج قانونين مهمين .

الأول : أن وزن العنصر المتحرر من التحليل الكهربائي عند أحد الأقطاب يتناسب طردياً مع كمية التيار الكهربائي المار خلال المحلول. ويدل ذلك على أن مقدار التغير الكيميائي الذي يحدث عند الكاثود أو الأنود يتناسب مع كمية التيار الكهربائي الذي يمر في المحلول .

ويبدل التغير الكيميائي على ترسب الفلز عند الكاثود أو تحرر الغاز عند أي من القطبين.

ويمكن التعبير عن التغير الكيميائي بالعلاقة التالية :  $W \propto Q$

حيث أن  $W =$  وزن المادة المترسبة أو المتحررة .

$Q =$  كمية التيار الكهربائي المارة في المحلول ( كولوم ) .

والكولوم عبارة عن الكمية الكهربائية الناتجة عن مرور تيار شدته أمبير واحد ولمدة ثانية

واحدة . إذن :  $W \propto i \times t$

$i =$  شدة التيار  $t =$  الزمن .

الثاني : أن إنتاج وزن مكافئ جرامي واحد من المادة يتطلب استهلاك فاراداي واحد. ويعني

ذلك عند إمرار نفس الكمية من التيار الكهربائي في محاليل الكتروليتية مختلفة

تناسب وكميات التغير الذي يحدث عند الأقطاب المختلفة طرديًا مع الأوزان

المكافئة للمواد المترسبة أو المتحررة عند تلك الأقطاب. أي :  $W \propto e$

حيث  $e =$  الوزن المكافئ الجرامي ويربط المعادلتين معًا ينتج :

$$W \propto i \times t \times e$$

ويرفع علامة التناسب تصبح المعادلة بالشكل التالي :

$$W = i \times t \times e / F$$

حيث  $F / e =$  ثابت التناسب ،  $F =$  عدد وحدات الفاراداي . وهو يشمل مقدار التيار

الكهربائي اللازم لتحرير وزن مكافئ جرامي من أي عنصر وتبلغ قيمته بصورة تقريبية

96500 كولوم .

ويمكن تطبيق قوانين فاراداي في درجات الحرارة المنخفضة والعالية والظروف العادية

وكذلك في المحاليل المائية وغير المائية ومنصهرات الأملاح . ولإيجاد التوصيل الالكتروليتي

يمكن الاستعانة بالتوصيل النوعي بدلالة المقاومة الكهربائية وطول السلك ومساحة مقطعة

كما في المعادلة التالية .

$$R = r \left( \frac{l}{a} \right)$$

$r =$  المقاومة النوعية (أوم / سم) Specific Resistance ،  $l$  طول السلك .

$a =$  مساحة مقطع السلك ( ستمترًا مربعًا ) . والتوصيل الكهربائي هو مقلوب المقاومة  $R$  .

$$L = \dot{C} \left( \frac{l}{a} \right) \quad \text{أي أن :}$$

$L =$  التوصيل النوعي .  $\dot{C} =$  مقلوب المقاومة .

ولإيجاد التوصيل المكافئ يمكن ربط التوصيل النوعي بعامل التركيز:

$$\text{التوصيل الكهربائي} = L / C \quad ، \quad C = \text{التركيز}$$

ويزداد التوصيل المكافئ لمحلول الالكتروليتي بازدياد تخفيفه ويبلغ أقصى قيمة له عند تخفيف المحلول إلى ما لا نهاية من المرات . ويمكن استعمال نوع آخر من التوصيل وهو التوصيل الجزئي . ويعني توصيلية ستمتر مكعب من المحلول الحاوي على مول واحد من الالكتروليتين المذاب . ولإيجاد التوصيل النوعي يمكن الاستعانة بجسر وتستون Wheatstone وخلية التوصيل .

حيث يثبت عادة قطبان من البلاتين داخل وعاء زجاجي ويغطي القطبان بطبقة رقيقة من البلاتين الأسود لتقليل الاستقطاب الذي ينشأ عند قياسات التوصيل . يتصل كل لوح بواسطة سلك بمصدر التيار أو بجسر ونستون .

### الخلية الفولتائية : Voltaic - Cell :

تتكون الخلية من قطبين مرتبطين بسلك خارجي . ويتكون كل قطب من موصلين أحدهما الكروني والثاني الكتروليتي . ويسمى فرق الجهد الناتج عند سطح الالتقاء بجهد القطب Electrode Potential ويتكون جهد الخلية من المجموع الجبري لجهد القطبين . ويسمى فرق الجهد بين قطبي الخلية بالقوة الدافعة الكهربائية ( E . M . F ) . وتصنف الخلايا الفولتائية إلى خلايا عكسية Reversible Cells وخلايا غير عكسية

. Irreversible Cells

## نظرية نيرنست : Nernst Theory :

بين نيرنست أنه لا يوجد معدن عديم الذوبان مطلقاً. وعند وضع قطعة من النحاس في الماء. فإن بعض ذراته ستترك الكترولناته وتدخل الماء على هيئة أيونات النحاس الموجبة تاركة زيادة من الشحنات السالبة على القطب المعدني مكونة فرقاً في الجهد بين المعدن والمحلل. ويعود في الوقت نفسه قسم من الأيونات الموجبة إلى القطب وتسترجع الكترولناتها وترسب على المعدن كالنحاس ويحدث في النهاية توازن بين الأيونات التي تنتقل إلى المحلول والتي تعود إلى القطب ثانية كما يلي :



وفي حالة وجود محلول ملح مركز للنحاس فإن ميل الأيونات النحاسية إلى الترسيب كفلز هو أكبر من ميل النحاس للذوبان كأيوناته. وعلى هذا الأساس يعتبر قطب النحاس موجب الشحنة. ويظهر الخارصين ميلاً أعلى من النحاس بالدخول في المحلول كأيونات موجبة. ويكون تركيزه في المحلول أعلى كثيراً قبل حدوث التوازن .

ويعتبر الهيدروجين أيضاً كمعدن وذلك بتكوينه أيونات موجبة في الماء. وعند الاستعانة بقانون الديناميكا الحرارية يمكن إيجاد العلاقة بين جهد القطب وتركيز (فعالية) أيونات المعدن في الماء .



$$K = a \text{Cu}^{++} / a \text{Cu}^{\circ} \quad \dots\dots (1)$$

$K =$  ثابت الاتزان الكيميائي .

$a =$  الفعالية Activity لكل من المواد المتفاعلة والناجمة .

ويمكن أيضاً أن نربط بين ثابت الاتزان الكيميائي ومقدار التغيير في الطاقة وبالشكل التالي :

$$\Delta F = \Delta F^{\circ} + RT \ln k \quad \dots\dots (2)$$

$\Delta F =$  التغير في الطاقة الحرة .

$\Delta F^\circ =$  التغير في الطاقة الحرة عند الظروف القياسية .

$R =$  ثابت الغاز و  $T =$  درجة الحرارة المطلقة .

وكما هو معروف أن النقص في الطاقة الحرة يساوي الشغل الكهربائي المنجز .

$$\Delta F = - nFE \quad \dots\dots (3)$$

$n =$  عد الالكترونات المتقلة في التفاعل .

$F =$  رقم فراداي = 96496 كولومب .

$E =$  الجهد ( الفولت ) .

ومن المعادلة ( 2 ، 3 ) ينتج :

$$- nFE = - nFE_0 - RT \ln \frac{a_{Cu^{++}}}{a_{Cu^0}}$$

أي :

$$E = E_0 - \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{Cu^{++}}}{a_{Cu^0}}$$

وبالتعويض عند قيمتي  $F \cdot R$

$$E = E_0 - \frac{(2.303)(8.315)T}{(n)(96.496)} \log \frac{a_{Cu^{++}}}{a_{Cu^0}}$$

وعند درجة حرارة 25° م أو 298.15 كلفن

$$E = E_0 - \frac{(2.303)(8.315)(298.15)}{(n)(96496)} \log \frac{a_{Cu^{++}}}{a_{Cu^0}}$$

$$E = E_0 - \frac{0.05916}{n} \log \frac{a_{Cu^{++}}}{a_{Cu^0}}$$

$$E = E_0 - \frac{0.05916}{n} \log k \quad \dots\dots (4)$$

وتسمى المعادلة (4) بمعادلة نيرنست

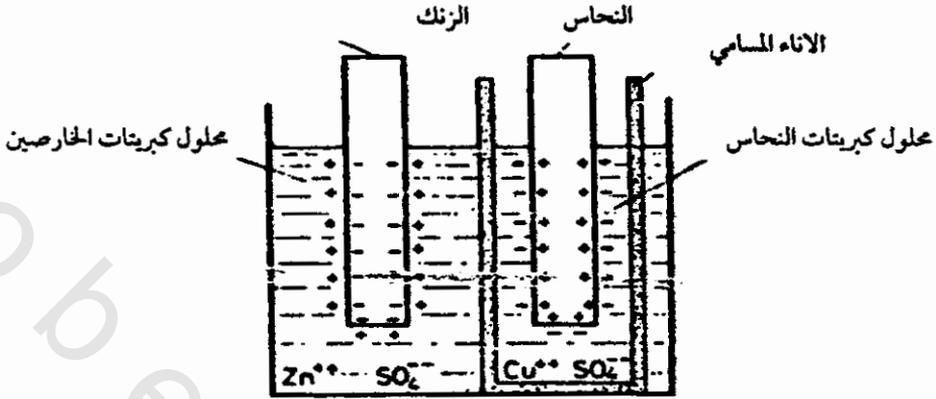
### مكونات الخلية الكهربائية :

ذكرنا من قبل أن الخلية الكهروكيميائية تتكون من أقطاب وحواجز مثبتة داخل أحواض خاصة. حيث تصنع الأقطاب عادة من مواد جيدة التوصيل للتيار الكهربائي وذات مقاومة عالية للتأثيرات الكيميائية والآلية والحركية وتكون خاملة وهي تقوم بنقل الإلكترونات من المحلول الالكتروليتي أو إليه دون أن يطرأ عليها أي تبدل وقد تكون فعالة وتقوم بإذابة أو ترسب المادة خلال عملية التوصيل الكهربائي. ومن المواد الشائعة الاستعمال: الفحم والبلاتين والنحاس والنيكل والرصاص وأكاسيد بعض الفلزات .

وينبغي أن تتصف الحواجز التي تستعمل في فصل الأقطاب عن بعضها داخل الخلية بوجود مسامات خاصة تسمح بمرور الأيونات بكفاءة عالية بكونها ذات مقاومة جيدة للتأثيرات الكيميائية والآلية. ومن المواد الشائعة الاستعمال هي الأسبست والسيراميك والسليكات وأكاسيد بعض الفلزات والسليولوز والأنسجة الصناعية وبعض أنواع البلاستيك . وتتصف الأحواض المستعملة لهذا الغرض بمقاومتها الجيدة للتأثيرات الكيميائية والآلية. ومن المواد المستعملة لصنعها هي الفحم والحديد والنحاس والنيكل والزجاج والسيراميك وبعض المتوجات البلاستيكية .

### جهد القطب : Electrode Potential :

يمثل الشكل التالي مخططاً لخلية كهروكيميائية مكونة من قطبين . الأول عبارة عن إناء مسامي يحتوي على قطب نحاسي مغمور في محلول كبريتات النحاس وموضوع داخل إناء أكبر يحتوي على القطب الثاني الذي يتكون من قطب الخارصين ومغمور في محلول كبريتات الخارصين .



خلية كهروكيميائية ( جهد القطب )

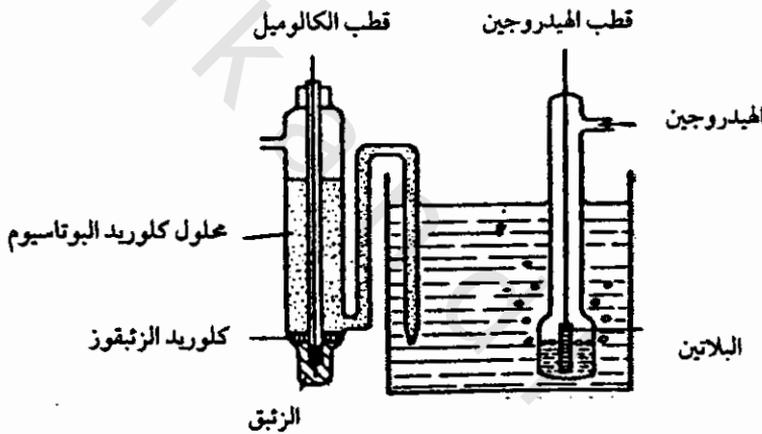
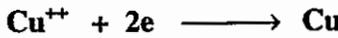
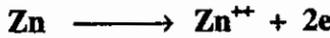
ومن المعروف أن الأيونات الموجبة في الأقطاب المعدنية في حركة تذبذب مستمرة. وإذا توفرت لهذه الأيونات الطاقة الكافية فيمكنها ترك المعدن إلى المحلول المحيط تاركة عدداً من الإلكترونات . مثلاً عندما يترك أيون الخارصين القطب المعدني إلى المحلول يترك وراءه زوجاً من الإلكترونات وفي الوقت نفسه تنجذب بعض أيونات الخارصين من المحلول إلى القطب السالب و يترسب بعضها إلى أن يحدث إتران كيميائي سريع بين أيونات الخارصين الموجبة في المحلول والمعدن. وفي حالة قطب النحاس الملامس لأيونات النحاس في المحلول يكون ميل أيونات النحاس إلى الترسيب أكثر من ميل أيوناته إلى الذوبان في المحلول . لذا فإن النحاس يصبح مشحوناً بشحنة موجبة عند غمسه في محلول كبريتات النحاس .

وقد اعتبر نيرنست Nernst بأن لكل معدن ضغطاً معيناً يسمى ضغط محلول المعدن **Solution Pressure** ويرجع هذا الضغط إلى مدى قابلية ذوبان المعدن وتركيز أيوناته في المحلول. وأن قابلية الذوبان تزداد بانخفاض تركيز أيونات المعدن من المحلول الملامس له. وعند انتقال أيونات المعدن الموجبة إلى المحلول يكتسب سطح المعدن شحنة سالبة وتزداد كثافة هذه الشحنة بازدياد قابلية ذوبان المعدن .

ويؤدي هذا الانتقال إلى تكوين جهد كهربائي تتوقف قيمته على نوع المعدن وتركيز ودرجة حرارة المحلول أي تركيز أيوناته نسبة إلى جهد الأرض الذي قيمته صفر. مثلاً لجهد الخارصين في كبريتات الخارصين قيمة سالبة بينما لجهد النحاس في كبريتات النحاس قيمة

موجبة. تقل سالبية جهد الخارصين بزيادة تركيز أيوناته في المحلول بينما تزداد إيجابية جهد قطب النحاس بزيادة تركيز أيوناته .

وعند توصيل القطبين في الشكل التالي من الخارج بسلك معدني تسرى الإلكترونات من الخارصين إلى النحاس إلى أن يتساوى جهد القطبين وأثناء سير التفاعل يذوب قطب الخارصين ويطرسب النحاس على قطب النحاس .



أقطاب الهيدروجين والكالوميل

ويقاس جهد القطب القياسي نسبة إلى جهد الهيدروجين القياسي الذي يقدر قيمته بصفر فولت. ويتكون قطب الهيدروجين القياسي بمرار غاز الهيدروجين عند ضغط جو واحد فوق قطب من البلاتين مغطى بالبلاتين الأسود ومغموس في محلول حامض الهيدروكلوريك تركيزه واحد عياري مع مراعاة تشبع المحلول بالهيدروجين وتثبيت درجة الحرارة عند 25° م . ويمكن استعمالات وحدات فعالية بدلاً من وحدات تركيز ويشترط أن تكون فعالية الحامض واحدة حامضية واحدة ( pH = 1 ) .

ومن المعروف أن الفعالية والتركيز يتساويان في المحاليل المخففة جدًا. لكن محلول حامض الهيدروكلوريك الذي فعاليته وحدة واحدة تكون قيمة تركيزه العيارية 1.2 .

ويفضل استعمال قطب الكالومل في التطبيقات العملية بدلاً من قطب الهيدروجين القياسي. يتكون قطب الكالومل من قطب زئبقي مغطي بالكالومل (كلوريد الزئبقوز) ومغموس في محلول عشر عياري من كلوريد البوتاسيوم وقليل من كلوريد الزئبقوز. ويمثل الشكل السابق رسمًا تخطيطيًا لقطبي الهيدروجين والكالومل.

ونجد أن لقطب الكالومل جهدًا مقداره (0.333) فولت نسبة إلى جهد قطب الهيدروجين القياسي الذي قيمته صفر فولت. وفي حالة كون فعالية الهيدروجين أقل أو أكثر من وحدة واحدة. فإن قيمة جهد قطب الهيدروجين لا تكون صفرًا. ويمكن حساب جهد قطب الهيدروجين اعتمادًا على التركيز بالمعادلة:

$$\text{الجهد (فولت)} = -0.059 \times \text{الدالة الحامضية.}$$

وفي الجدول التالي قيم الجهد لبعض الأقطاب القياسية.

المعدن	جهد القطب (فولت عند 25° م)
الصوديوم	- 2.714
المغنسيوم	- 2.37
الألمنيوم	- 1.66
الزنك	- 0.761
الكروم	- 0.740
الحديد	- 0.441
النيكل	- 0.236
القصدير	- 0.140
الرصاص	- 0.126
الرصاص	- 0.126
الهيدروجين	0.000
النحاس	+ 0.339
الفضة	+ 0.799
الزئبق	+ 0.799

إن هذه القيم مقاسة على أساس أن المعدن نقي ومضمور في محلول يحتوي على أيون المعدن بقيمة وحدة فعالية واحدة. وتختلف قيمة الجهد لنفس القطب إذا كان المعدن مغطي بغشاء من الأوكسيد أو إذا اختلفت درجة الحرارة عن 25° م . أو إذا تغير محتوى أيونات المعدن في المحلول عن وحدة فعالية واحدة .

ولقد ترتيب المعادن استنادًا إلى جهد القطب القياسي لها في سلسلة تسمى السلسلة الكهروكيميائية. تتراوح السلسلة بين العناصر الفعالة والموجبة كهربائيًا والتي تقع في قمة الجدول السابق والعناصر غير الفعالة التي تقع في أسفل الجدول .

ويوجد في موضوع الكيمياء الكهربائية تلابس في المصطلحات ومعانيها. فمثلاً العنصر الموجب كهربائيًا هو الذي يكون أيونًا موجبًا بسهولة. لكن جهد قطبه بالنسبة إلى الهيدروجين كصفر يكون سالبًا. والمعدن الموجب كهربائيًا يحل المعدن الأقل إيجابية كهربائية. مثلاً الخارصين يقوم بترسيب النحاس من محلول ملح النحاس. والنحاس يحل محل الفضة في محلول ملح الفضة. بينما الألمنيوم لا يحل محل النحاس بالرغم من كون الألمنيوم أكثر إيجابية كهربائية .

ويرجع ذلك إلى وجود غشاء ثابت من الأوكسيد على سطح الألمنيوم يغير كثيرًا من قيمة الجهد. ويمكن تحطيم غشاء الأوكسيد على سطح الألمنيوم بواسطة أيون الكلوريد. لذلك فإن المعدن يظهر فعاليته الكيميائية الحقيقية في محلول ملح النحاس وفي وجود أيون الكلوريد . ويتج عن ذلك ترسيب النحاس وإذابة الألمنيوم. وبصورة عامة يعتبر الجهد الكهربائي لكل معدن موجبًا بالنسبة إلى المعدن الذي يقع تحته في الجدول السابق. وبوجه عام فإن المعادن ذات الجهد الكهربائي السالب تحل المعادن التي تقع تحتها في الجدول .

وتبعًا لذلك يتحرر الهيدروجين بواسطة المعادن التي سالبيتها الكهربائية أكبر منه. مثلاً يحل الصوديوم مثل الهيدروجين في المحاليل المتعادلة والقاعدية بينما النحاس والفضة لا يمرران الهيدروجين من المحاليل الحامضية . وتكون المعادن التي سالبيتها الكهربائية عالية تكون قابليتها للتفاعل مع الأوكسجين عالية لأن الإيجابية الكهربائية للأوكسجين عالية .

ويمكن حساب الجهد الكهربائي للمعادن في محاليل أيوناتها حسب نظرية نيرنست من المعادلة التالية :

بالنسبة إلى القطب الموجب :

$$E = E_0 + \frac{2.303 RT}{nF} \log_{10} a^{++}$$

وبالنسبة إلى القطب السالب :

$$E = E_0 - \frac{2.303 RT}{nF} \log_{10} a^{-}$$

$E =$  الجهد الكهربائي للقطب .  $E_0 =$  الجهد الكهربائي القياسي .  $n =$  تكافؤ الأيون ،  $F =$  عدد فارادي .  $a^{+}$  ،  $a^{-} =$  تركيز الأيون الموجب والسالب .

ويمكن الربط بين الجهد القياسي للقطب وثابت التوازن الكيميائي من جانب الديناميك الحراري :

$$\Delta F^{\circ} = RT \ln K \quad \dots \quad (1)$$

$\Delta F^{\circ} =$  التغير من الطاقة الحرة عند الظروف القياسية .  $R =$  ثابت الغاز  
 $T =$  درجة الحرارة المطلقة .  $K =$  ثابت التوازن الكيميائي .

وتكون العلاقة بين تغير الطاقة الحرة والشغل الكهربائي المنجز عند الظروف الاعتيادية بالشكل التالي :

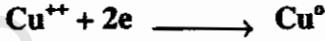
$$\Delta F^{\circ} = nFE_0 \quad \dots \quad (2)$$

حيث  $n =$  عدد الإلكترونات المنتقلة في التفاعل .  $F =$  عدد فارادي  
 $E_0 =$  الجهد القياسي للقطب .

ويربط المعادلتين (1، 2) يتج :

$$E_0 = \frac{0.05916}{n} \log K \quad \dots \quad (3)$$

وكما هو معروف قد تتكون الخلية من أنصاف الخلايا ذات الجهود القطبية المختلفة. وعلى سبيل المثال عند توصيل نصف خلية نحاس قياسية مع نصف خلية خارصين قياسية بسلك معدني وجسر ملحي Salt Bridge فالخلية الناتجة تكون نتيجة التفاعلات التالية :



ويمكن حساب جهد الخلية والذي يساوي المجموع الجبري لجهد القطبين القياسين أي أن :

$$E_{o \text{ cell}} = E_{o 1} + E_{o 2}$$

وبالاستعانة بجدول جهد الأقطاب القياسية :

$$E_o = (+ 0.345) + (+ 0.762) \quad \therefore E_o = 1.107 \quad \text{فولت}$$

وبما أن التفاعل الكيميائي عند قطب النحاس هو تفاعل اختزالي لذلك تعكس العلاقة الجبرية لقيمة الجهد القياسي للنحاس . ويمكن حساب القوة الدافعة الكهربائية (E.M.F) للخلية باستعمال معادلة نيرنست كما يلي :

$$E = E_o - \frac{0.05916}{n} \log K$$

وبالتعويض :

$$E_{Zn} = E_o Zn - \frac{0.05916}{n} \log \frac{aZn^{++}}{aZn^{\circ}}$$

$$E_{Cu} = E_o Cu - \frac{0.05916}{n} \log \frac{aCu^{\circ}}{aCu^{++}}$$

ويجمع المعادلتين :

$$E_{Zn} + E_{Cu} = E_{\text{Cell}}$$

$$E_{oZn} + E_o Cu = E_o \text{ Cell}$$

$$E_{\text{Cell}} = E_{\circ} \text{ Cell} - \frac{0.05916}{n} \log \frac{(a\text{Zn}^{++})(a\text{Cu}^{\circ})}{(a\text{Zn}^{\circ})(a\text{Cu}^{++})}$$

أو

$$E_{\text{Cell}} = E_{\circ} \text{ Cell} - \frac{0.05916}{n} \log k$$

وتستخدم المعادلة الأخيرة في إيجاد القوة الدافعة الكهربائية للخلية. وإذا فرضنا أن تركيز أيونات النحاس يساوي 0.001 مول وتركيز أيونات الخارصين يساوي  $E_{\circ}, 0.1 = 1.107$ .

أذن :

$$\text{Log K} = \frac{(a\text{Zn}^{++})(a\text{Cu}^{\circ})}{(a\text{Zn}^{\circ})(a\text{Cu}^{++})}$$

وبما أن فعالية المعادن بصورة عامة تساوي واحد .  
أذن :

$$E = E_{\circ} - \frac{0.05916}{2} \log \frac{0.1}{0.001}$$

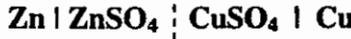
وتسمى هذه الخلية بخلية دانيال .

### الخلية غير العكسية : Irreversible Cell :

وهي خلية ذات تفاعل ذاتي أي تلقائي . وتتكون الخلية من قطبين من النحاس والخارصين . يغمر القطبان في محلول حامض الكبريتيك المخفف . يوجد في هذه الخلية ميل تلقائي للتفاعل بين حامض الكبريتيك والخارصين دون إيصال القطبين بمصدر خارجي . ويعني التفاعل التلقائي في مجال الديناميك الحراري حالة عدم إتران .

### الخلية العكسية : Reversible Cell :

تتكون الخلية من قطبين أحدهما من الخارصين ومغمور في محلول كبريتات الخارصين والآخر من النحاس مغمور في محلول كبريتات النحاس كما يلي :

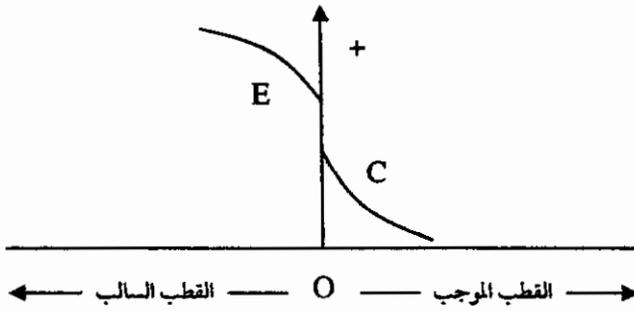


ويفضل المحلولان عن بعضهما بواسطة حاجز مسامي ويعتبر كجسر الكتروليتي داخلي . ولا يحدث التفاعل الكيميائي في هذه الحالة إلا بعد ربط القطبين بمصدر موصل فلزي خارجي لإكمال الدائرة الكهربائية. وإن فرق الجهد الكهربائي لهذه الخلية يساوي 1.2 فولت ، ففي هذه الخلية تتحول ذرات الخارصين إلى أيوناته وتذوب في المحلول وتتحول أيونات النحاس إلى ذراته وترسب على القطب النحاسي . ويتقل التيار الكهربائي وهو ميل الإلكترونات خلال السلك الخارجي من القطب السالب وهو الخارصين إلى القطب الموجب وهو النحاس لتعادل شحناته الموجبة .

وعند إمرار تيار كهربائي من مصدر خارجي في اتجاه معاكس لاتجاه تيار الخلية وبجهد أقل منه في الخلية. فإن سرعة ذوبان الخارصين وترسيب النحاس تقل إلى أن تصل إلى حالة إتزان. وعندها يتوقف مرور التيار الكهربائي أي تتوقف عمليتا الذوبان والترسيب. وفي حالة كون جهد التيار الخارجي أكبر من جهد الخلية ينعكس اتجاه التيار الكهربائي. مما يؤدي إلى ترسيب الخارصين وذوبان النحاس .

ويستنتج من ذلك أن تآكل الخارصين أو النحاس أو أي معدن آخر يعتمد في هذه الحالة على قوة التيار الخارجي نسبة لجهد الخلية عند حالة الاتزان. وعندما يتكون قطب الخلية من نفس المعدن كالنحاس مثلاً وينغمسان في محلول كبريتات النحاس. ففي هذه الحالة لا يتولد تيار كهربائي تلقائياً. لكن عند إمرار تيار كهربائي خارجي وبجهد قليل يحدث تغيير في تركيز أيونات النحاس عند القطبين واستقطاب الخلية. ومن ثم تحدث عمليتا الذوبان والترسيب .

ويستوجب في حالات كثيرة بدء عملية الترسيب عند القطب السالب بتقليل الجهد الخارجي إلى أقل من جهد الاتزان كما يتضح في الشكل التالي :



حيث تمثل النقطة ( E ) جهد الاتزان والنقطة ( C ) تمثل الجهد الكهربائي الذي يبدأ عنده الترسيب. وتسمى قيمة الانخفاض في الجهد عن جهد الاتزان أي المسافة ( EC ) الجهد الزائد ( Over - Voltage ) وتعتمد قيمة الجهد الزائد على طبيعة المعدن وتركيز المحلول وتركيز الدالة الهيدروجينية ( pH ) وقوة التيار الكهربائي ودرجة الحرارة .

وبوجه عام للمعادن مثل الألمنيوم والنيكل جهد زائد. ولهذا الجهد الزائد أهميته خاصة عندما تتضمن العملية انبعاث غاز الهيدروجين. وفي الحالات التي يتصاعد فيها غاز الهيدروجين يدعى الجهد الزائد بالجهد الزائد الهيدروجيني Hydrogen Over - Voltage . وهو الفرق بين جهد الاتزان والجهد اللازم لتحرير الهيدروجين على هيئة غاز. ويبين الجدول التالي قيم الجهد الزائد الهيدروجيني لبعض المعادن والكربون .

( الجدول الجهد الزائد الهيدروجيني )

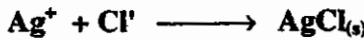
الجهد الزائد بالفولت	المعدن	الجهد الزائد بالفولت	المعدن
0.50	الكادميوم	0.00	البلاتين الأسود
0.50	القصدير	0.01	البلاتين المصقول
0.60	الرصاص	0.02	الذهب
0.70	الزنك ( الخارصين )	0.05	الحديد ( في القاعدة )
0.80	الزئبق	0.20	الحديد ( في الحامض )
0.14 - 0.33	الكربون	0.10	الفضة
-	-	0.15	النيكل
-	-	0.25	النحاس

ومما هو جدير بالذكر أن العلاقة بين الجهد الخارجي والجهد الزائد الهيدروجيني علاقة طردية وكلما كان الجهد الزائد الهيدروجيني منخفضًا كان المعدن أكثر مقاومة لعملية التآكل .

### أنواع الأقطاب العكسية :

(1) يتكون القطب من معدن وهو في حالة تماس مع أيوناته في المحلول كالحارصين المغمور في محلول كبريتات الحارصين أو الهيدروجين الذي يكون في تماس مع أيوناته في المحلول أو الأكسجين الذي يكون في تماس مع أيونات الهيدروكسيل وكذلك الهالوجينات مع أيونات الهاليد. وفي حالة استعمال الغاز كقطب ولعدم توصيله التيار الكهربائي فيستخدم معه فلزًا موصل كالبلاتين وهو لا يتفاعل مع عنصر الفلز وأيوناته .

(2) يتكون القطب من فلز وملحه الذي يكون قليل الذوبان مع محلول يحتوي على الأيونات السالبة المشابهة لأيونات ملح القطب. مثل الفضة المغطى بكلوريد الفضة والذي يكون في تماس مع أيون الكلوريد. حيث يبدأ التفاعل بتحول بعض ذرات الفضة إلى أيوناتها التي تتحد آتياً مع أيونات الكلوريد الموجودة في المحلول .



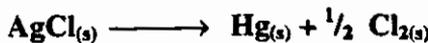
ويمكن أن يحدث هذا التفاعل تمامًا عند نفس القطب .



وقد يكون التفاعل الأخير مكافئًا لتفاعل قطب الكلور .

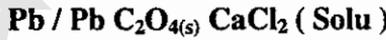


ويتحقق ذلك إذا أصبح كلوريد الفضة مصدرًا لتوليد غاز الكلور بالضغط المطلوب .



ويعتبر قطب الفضة - كلوريد الفضة من جانب الديناميك الحراري بمثابة قطب الكلور وعندما يكون ضغط غاز الكلور مكافئاً لضغط الكلور الناتج من تفكك كلوريد الفضة في نفس درجة الحرارة. وهذه الخلايا أهمية بالغة وذلك لعدم وجود طريقة مباشرة لعمل أقطابها. وبالنظر لصعوبة تحضير قطب من الغاز. يفضل تحضير الأقطاب اللافلزية بهذه الطريقة .

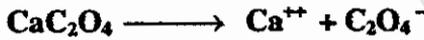
(3) يتكون القطب من فلز كالرصاص وهو في تماس مع ملحني قلبي الذوبان في المذيب. ويشمل الملحان ملح الرصاص مع ملح فلز آخر له نفس الجذر السالب مثل أوكسالات الرصاص والكالسيوم . حيث يغمر الفلز مع الملحني في محلول الملح الثاني مثل كلوريد الكالسيوم .



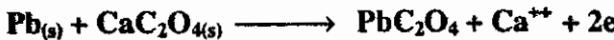
ويذوب بعض الرصاص ويعطي أيوناته الشائبة الشحنة



وإن إزالة أيونات الأوكسالات بتعادها مع أيونات الرصاص تؤدي إلى ذوبان أوكسالات الكالسيوم :



وتكون حصيلة التفاعلات بالشكل التالي :



#### (4) قطب التأكسد والاختزال .

يتكون القطب من سلك من البلاتين أو الذهب كوسيلة لنقل الالكترونات من القطب إلى دائرة الخلية. وهو يغمر في محلول يحتوي على أيونات التأكسد والاختزال معاً. كأيونات القصدير و زر والقصديريك أو أيونات الفروساينيد - الفيروساينيد. وتنجم الكترولونات

القطب عند حدوث تغيير في حالة تأكسد القطب. كأن يتحول أيون القصديروزر إلى القصديريك .



وإن القطب الذي يجرر الالكترونات معرض لعملية التأكسد والقطب الذي يكتسب الالكترونات يعاني عملية الاختزال. ويمكن قياس القوة الدافعة الكهربائية بواسطة الجهاز **Potentiometer** وهو عبارة عن بطارية خزن - كخلية وستون القياسي - له جهد ثابت  $E_0$  بنهاية القطب المشابهة لها في الخالية .

ويربط القطب الثاني من خلال مفتاح ( K ) وكلفانومتر ( G ) بسلك P وهو يتحرك على سلك موصل لقراءة القوة الدافعة الكهربائية. وعند معرفة مقاومة السلك المتحرك تصبح العلاقة بين مقاومتي السلكين بالشغل التالي .

$$\frac{E_x}{E_0} = \frac{R_x}{R_c} \quad E_x = \frac{E_0 \cdot R_x}{R_c}$$

ويمكن حساب الطاقة الحرة (  $\Delta G$  ) للتفاعل الذي يحدث في الخلية عند الحرارة المطلقة ( T ) علمًا أن الشغل المنجز غير مصحوب بتغيرات في الحجم .

$$\Delta G = - nFE$$

$E$  = جهد الخلية ،  $nF$  = كولوم من التيار ويمكن الاستعانة بمعادلة جيبس - هلمهولتز . **Gibbs-Helmholtz**

$$\Delta G = \Delta H + T \frac{\delta, \Delta G}{\delta T} \quad P = - nFE$$

$\Delta H$  = الزيادة في المحتوى الحراري. أذن

$$\Delta H = - nF \left[ E - T \frac{\delta, \Delta G}{\delta T} \right]$$

$$P = \frac{\delta E}{\delta T} = \text{معامل درجة الحرارة لجهد الخلية تحت ضغط ثابت .}$$

وبذلك يمكن إيجاد الكميات الحرارية الديناميكية  $\Delta S$ ,  $\Delta H$ ,  $\Delta G$  (الانتروبي) وأن

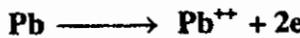
$$\text{مقدار: } nF \frac{\delta E}{\delta T} P \text{ يكافئ تغيير الانتروبي لتفاعل الخلية .}$$

$$\Delta S = nF \left[ \frac{\delta E}{\delta T} \right] P$$

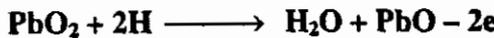
### خلايا الخزن : Storage Batterleg :

كما نعلم تتقل الالكترونات من قطب التأكسد إلى قطب الاختزال . لكن قد ينعكس التفاعل الكيميائي الذي تولد عنه التيار الكهربائي تحت ظروف ملائمة وتعيد المواد المؤكسدة والمختزلة بناءها عند القطبين باستخدام قوة دافعة كهربائية . فقد سخنت الخلية وتتحول الطاقة الكيميائية إلى طاقة كهربائية عند استعمال الخلية .

تصنع خلايا الخزن في الغالب من ألواح رصاصية أي سبيكة رصاصية تحتوي على الاتيمون والباريوم أو غيرهما . يغطي القطب السالب بالرصاص الإسفنجي الرمادي ويشبع القطب الموجب بشنائي أو أكسيد الرصاص  $PbO_2$  ويستعمل حامض الكبريتيك كالكتروليت ويكون تركيزه حوالي 37% وكثافته النوعية 1.28 . وعند استعمال الخلية يحدث التأكسد في القطب السالب :

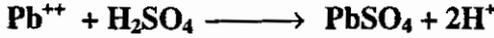


ويختزل ثنائي أكسيد الرصاص في القطب الموجب :



وتتكون كبريتات على كلا اللوحين نتيجة تفاعل كل من أيون الرصاص وأوكسيده مع

الالكتروليت



ويؤدي التفاعلان باستمرار إلى انخفاض تركيز حامض الكبريتيك وكثافته. ويجب أن لا يتجاوز الانخفاض 1.16 فولت. وعند إعادة شحن الخلية تنعكس التفاعلات الكهروكيميائية فتختزل أيونات الرصاص إلى الرصاص الإسفنجي ويؤكسد أول أكسيد الرصاص إلى ثنائي أكسيده لذلك يربط الطرف السالب من مصدر الطاقة الكهربائية خلال الشحن بالعمود السالب للخلية والطرف الموجب بالعمود الموجب.

وتعتبر خلية أديسون Edison Cell من خلايا الخزن التي يمكن إعادة شحنها أيضًا. يتكون اللوح الموجب من صفوف من الأنابيب الصغيرة المثقبة ومملوءة بطبقات رقيقة ومتعاقبة من أكسيد النيكل وقشر النيكل وملحومة في النهايات. ويتكون اللوح السالب من صفوف من التجاويف المثقبة والمحتوية على أكسيد الحديد الفعال أي 304 ثقبًا. حيث يختزل أكسيد الحديد في اللوح السالب خلال الشحن إلى الحديد النقي.



ويتأكسد أكسيد النيكل المائي إلى ثنائي أكسيد النيكل أي القطب الموجب :



وتجمع مضاعفات الخلية وتلحم داخل صندوق من النيكل المطلي بالفولاذ ويضاف إليه محلول هيدروكسيد البوتاسيوم (20%). وتنعكس التفاعلات الكيميائية عند استعمال الخلية المشحونة. علمًا أن تركيز هيدروكسيد البوتاسيوم لا يتغير خلال شحن الخلية وتفريغها.

وتتميز خلية خزن أكسيد النيكل - الحديد عن خلية الخزن الرصاصية فهي خفيفة الوزن ولا تتأثر بدرجات الحرارة الواطئة وعمرها يكون أكثر بكثير لكن كلفتها عالية وهي تستعمل في قاطرات المناجم والسكك الحديدية وأجهزة التكييف والإضاءة وغيرها.

## عمليات التحلل الكهربائي :

تلعب عمليات التحلل الكهربائي في المجالات الصناعية دورًا بارزًا ومن أهم هذه العمليات الشائعة في الصناعة :

## ( أ ) التحلل الكهربائي لمحلول كلوريد الصوديوم :

تسمى العملية صناعيًا بعملية الكلور - القلوي. ويستعمل لهذا الغرض كلوريد الصوديوم النقي لإنتاج غاز الكلور وهيدروكسيد الصوديوم ولهاتين المادتين استعمالات عديدة في الصناعة كصناعة كلوريد الفينيل والهائيوكلوريد وكلوريد الهيدروجين وصناعة الورق ومعالجات المياه وغيرها. يستعمل لإنجاز عملية التحلل الكهربائي خلايا كهروكيميائية مختلفة منها :

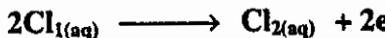
## خلية الزئبق Mercury Cell :

تتكون الخلية من حوض مستطيل من الحديد مغطي من الداخل بطبقة رقيقة متحركة من الزئبق تقوم بعمل القطب السالب. ويتكون القطب الموجب من أعمدة مثبتة من الجرافيت وتسمى الخلية المحلل الكهربائي Electrolyser .

ويحضر محلول مائي من كلوريد الصوديوم بتركيز 300 جرام / لتر. ويمرر المحلول في الخلية على طبقة الزئبق في دورة مغلقة. وتراوح حرارة الخلية بين 80 - 90°م يتم التحلل الكهربائي لكلوريد الصوديوم بين القطب الموجب ( الجرافيت ) والقطب السالب ( الزئبق المتحرك ) مكونًا غاز الكلور عند القطب الموجب وملغم الزئبق والصوديوم عند القطب السالب وحسب المعادلات التالية حيث التفكك الالكتروليتي بالإذابة :



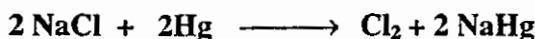
نصف التفاعل عند القطب الموجب Anode half - reaction



نصف التفاعل عند القطب السالب Cathode half - reaction



نتاج التفاعل



ويخرج غاز الكلور الناتج من العملية من القسم الأعلى من الخلية (الخلية الأولى) ويسترجع كلوريد الصوديوم غير المتحلل بعد تنقيته إلى نفس الخلية مرة أخرى. ينساب ملغم الصوديوم إلى الخلية الثانية (السفلى) وتسمى محلل الملغم **Amalgam decoposer**. يعتبر ملغم الصوديوم في هذه الخلية كقطب موجب والجرافيت كقطب سالب. كما تغذي الخلية باستمرار بتيار من الماء النقي باتجاه مضاد (معاكس) ليسر ملغم الصوديوم وتحديث التفاعلات الكيميائية التالية :



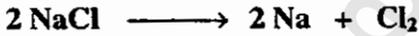
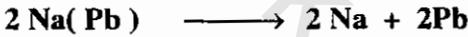
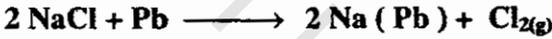
يلاحظ من المعادلات الكيميائية أن الزئبق يتولد مرة أخرى ويرسل ثانية إلى الخلية الأولى (العليا) لإعادة استعماله. غير أن الجرافيت المستعمل يستهلك تدريجيًا ويصبح هشًا وتستوجب العملية استبداله بين حين وآخر. يصل تركيز هيدروكسيد الصوديوم الناتج من العملية إلى حوالي 50%. وفي حالات خاصة يمكن زيادة تركيزه إلى حوالي 73% عند درجة حرارة 100°م أو أكثر.

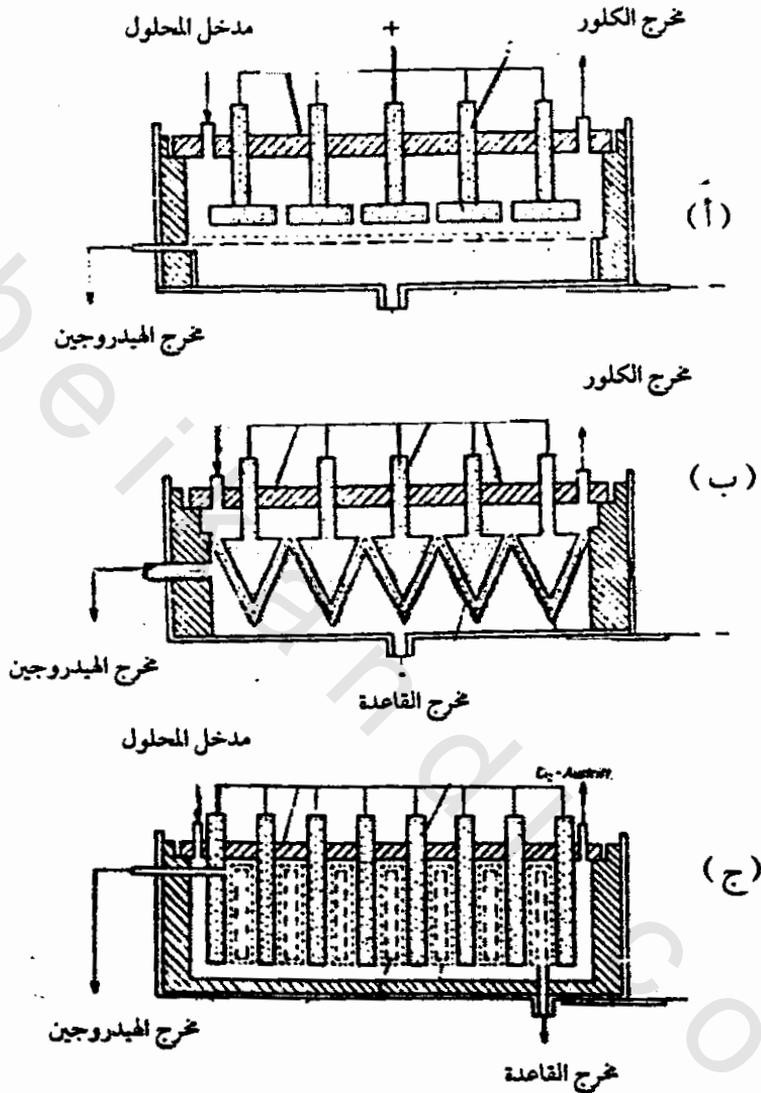
### الخلايا ذات الحواجز : Diaphragm Cells :

وهي عبارة عن خلايا ماثلة للخلايا الزئبقية مع وجود حواجز مسامية تسمح بمرور الأيونات من خلالها بسهولة دون الغازات المتكونة مثل الكلور والهيدروجين ويمثل الشكل التالي نماذج مختلفة من هذه الخلية .

**التحلل الكهربائي لمنصهر كلوريد الصوديوم:**

تتكون الخلية بصورة عامة من سبيكة خاصة من النيكل والفولاذ . يستعمل الجرافيت كقطب سالب ومنصهر الرصاص كقطب موجب. ويجب أن يكون ملح كلوريد الصوديوم المستعمل في التحلل الكهربائي نقيًا وخاليًا من الشوائب خاصة من آثار الكبريت. تصل درجة حرارة الخلية إلى حوالي 850°م مع جهد كهربائي في حدود 150 ألفًا أمبير. وعند تحلل كلوريد الصوديوم إلى عنصر الصوديوم وغاز الكلور يكون الصوديوم مع منصهر الرصاص سبيكة من الصوديوم والرصاص والتي بتقطيرها نحصل على الصوديوم كما يلي :





أ- خلية بيتر      ب- خلية ويلروست      ج- خلية بيتر فلد

ويمكن الحصول من هذه الطريقة أيضًا على هيدروكسيد الصوديوم وبيروكسيد الصوديوم وكاربونات الصوديوم. يبرد غاز الكلور الناتج إلى حوالي 100° م ويستعمل للأغراض المراد تحضيره من أجلها.

**(ب) التحلل الكهربائي لكلوريد الهيدروجين :**

ينتج غاز كلوريد الهيدروجين في عديد من التفاعلات الكيميائية كنتاج ثانوي ويكون تركيزه في هذه الحالات غالبًا لكنه غير نقي حيث يحتوي على مقدار من الكلور وبعض المركبات العضوية الأخرى وحسب مصدر المواد المتفاعلة. وأن عدم نقاوة كلوريد الهيدروجين الناتج يقلل من قيمته التجارية واستعماله. لذلك يستغل كلوريد الهيدروجين غير النقي في عمليات التحلل الكهربائي للحصول على غازي الكلور والهيدروجين .

ويؤثر تركيز كلوريد الهيدروجين المستعمل في عملية التحلل الكهربائي تأثيرًا بارزًا على طبيعة الخلية الكهروكيميائية المستعملة ونقاوة المواد الناتجة. وإذا قل تركيز كلوريد الهيدروجين عن 10% يتكون عند القطب السالب بالإضافة غاز الكلور مقدار من غاز الأوكسجين أيضًا مما يؤثر على نقاوة الكلور ويقلل من أهميته التجارية .

وبزيادة تركيز كلوريد الهيدروجين إلى 25% فما فوق تزداد نقاوة وكمية الكلور الناتج. وبما أن المواد المستعملة والناتجة من العملية مواد فعالة لذلك يجب استعمال مواد خاملة ومقاومة لعملية التآكل في بناء جميع أجزاء الخلية الكهروكيميائية. وعلى سبيل المثال تصنع الأحواض عادة من البلاستيك أو الجرافيت المعزول وتصنع الحواجز من أنسجة تركيبية كبولي كلوريد الفينيل .

**(ج) التحلل الكهربائي لمنصهر خام الألمنيوم :**

يعتبر الألمنيوم أكثر الفلزات المنتشرة في الطبيعة ومن أهم خاماته هو البوكسيت وهو عبارة عن أكسيد الألمنيوم المائي ممزوجًا مع السليكا وأكاسيد الحديد والتيتانيوم ويعتبر البوكسيت بصورة عامة الخام الرئيسي لاستخلاص الألمنيوم بطريقة التحلل الكهربائي .

وفي حالة تحضير الألمنيوم من خام البوكسيت فيجب تنقية الخام كأوكسيد الألمنيوم من الشوائب الموجودة معه. وتستند عملية التنقية على حقيقة بأن أكسيد الألمنيوم مادة أمفوتيرية تتفاعل مع الأحماض والقواعد معًا .

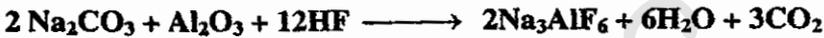
حيث يتفاعل أكسيد الألمنيوم مع هيدروكسيد الصوديوم مكونًا مركبًا ذائبًا من ألومينات الصوديوم تاركًا الشوائب غير الذائبة كأوكسيد الحديد .



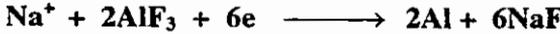
ويسخن البوكسيت مع محلول هيدروكسيد الصوديوم بتركيز 30% وزناً وتحت الضغط الجوي الاعتيادي. ثم تفصل المكونات غير الذائبة بعملية الترشيح. كما يرج محلول ألومينات الصوديوم في حوض لمدة أيام حتى يحصل توازن بين الألومينات وأوكسيد الألمنيوم المائي. ثم يمكن فصل أوكسيد الألمنيوم بعملية الطرد المركزي .

ويخفف أوكسيد الألمنيوم المائي في فرن تجفيف دوار إلى 1150°م للحصول على أوكسيد الألمنيوم اللامائي كخام لعملية التحلل الكهربائي. وتتكون الخلية الكهروكيميائية من حوض فولاذي كبير طوله حوالي 10م وعرضه ثلاثة أمتار وارتفاعه حوالي مترين ومبطن من الداخل بطبقة من الفحم الكرافيتي بمثابة القطب السالب .

حيث يذاب البوكسيت الجاف والمنقي ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) في حمام منصهر الكريولايت Cryolite وهو يحضر صناعياً من معاملة مزيج من أوكسيد الألمنيوم ومحلول كربونات الصوديوم مع حامض الهيدروفلوريك وبموجب المعادلة الكيميائية التالية :



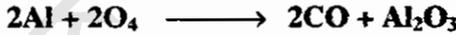
ثم يضاف إلى الناتج محلول فلوريد الكالسيوم بنسبة 8% وزناً ولك خفض نقطة الانصهار ويضاف أيضاً مقدار من فلوريد الألمنيوم بتركيز 6% وزناً وذلك لثبات كفاءة التيار الكهربائي . ثم تغمس أعمدة الجرافيت ( القطب الموجب ) في منصهر الكريولايت والبوكسيت. وعندما يمرر التيار الكهربائي خلال المنصهر يتصاعد غاز الأوكسجين عند القطب السالب ويتحد جزئياً مع كربون القطب مكوناً غاز ثنائي أوكسيد الكربون و يترسب الألمنيوم عند القطب الموجب. وبما أن منصهر الكريولايت والبوكسيت يحتوي على كل من أوكسيد الألمنيوم وفلوريد الألمنيوم وفلوريج الصوديوم. لذلك تحدث مجموعة من التفاعلات ومن أهمها :



عند القطب السالب :



حيث يتحد الأوكسجين الناتج مع الكربون أي الجرافيت مكونًا غاز ثنائي أوكسيد الكربون الذي يؤثر على كمية الألمنيوم المترسبة لأنه يتفاعل مع الألمنيوم مكونًا أوكسيد الألمنيوم وغاز أول أوكسيد الكربون :



وكما يتفاعل غاز ثنائي أوكسيد الكربون مع الكرافيت عند القطب السالب مكونًا أول

أوكسيد الكربون :



### (د) التحلل الكهربائي للمركبات العضوية :

تعتبر عملية التحلل الكهربائي للمركبات العضوية حديثة ولها عدة مزايا أجزاء العملية عند الظروف الجوية الاعتيادية من الحرارة والضغط مع كون حصيلة المتوج عالية نسبيًا .

وتستعمل في بناء الخلية الكهربائية أقطاب موجبة من الرصاص ، الزئبق ، الجرافيت ، الزنك ، الكاديوم أو الملائم وأقطاب سالبة من مواد مقاومة للصدمات مثل الجرافيت ، البلاتين ، الذهب ، أوكسيد الرصاص أو الحديد والمذيبات المستخدمة في هذه الحالة هي الماء ، مزيج من الماء والكحول ، الأسيتو نايتريل .

وتتضمن التفاعلات التي تجري عند الأقطاب تفاعلات من نوع الأكسدة والاختزال أو تفاعلات الاستبدال Substitution reactions أو البلمرة الثنائية. ويمكن تحضير حامض الأديبيك على سبيل المثال من الهيكسات حلقي أو الفينول ويستعمل الحامض بكثرة في صناعة النايلون. وكذلك يمكن تحضير رابع ميثيل الرصاص أو رابع أنيل الرصاص

كمضادات ظاهرة القرقة في المحركات. وفي الجدول التالي نماذج أخرى من عمليات التحلل الكهربائي على المستوى الصناعي .

### نماذج من التحلل الكهربائي تقنياً

المواد	التأثير	وسط التحلل
تحلل الكلور - القلوي ( طريقة الحواجز )	الكلور والهيدروكسيد القلوي والهيدروجين	الماء
تحلل الكلور - القوي ( طريقة الزئبق )	الكلور وهيدروكسيد الصوديوم وملغم الصوديوم	الماء
تحلل الكلورات القلوية	الهيدروجين والكلورات القلوية	الماء
تحلل منصهر كلوريد الصوديوم	الصوديوم والكلور وسيبكة الرصاص الصوديوم	منصهر
تحلل الكلوريد القلوي	الكلور والليثيوم والبوتاسيوم والصوديوم	منصهر
تحلل كلوريد الهيدروجين	الكلور والهيدروجين	الماء
أكسدة حامض الكبريتيك	الهيدروجين و $H_2SO_4$	الماء
تحلل الماء	الهيدروجين والأكسجين	الماء
تحلل فلوريد الهيدروجين	الهيدروجين والفلور	منصهر
أكسدة المنغنات	ثاني أكسيد المنغنيز وبرمنغنات البوتاسيوم	الماء
فصل الفلزات في محلول الكبريتات	النحاس والزنك والقصدير	الماء
تحلل خامات الألمنيوم	الألمنيوم	منصهر
تحلل الكلوريدات القلوية والترابية	الكلور والمغنسيوم والكالسيوم والباريوم	منصهر
تحلل الكان الرصاص الرباعي	رباعي مثيل الرصاص أو رباعي مثيل الرصاص	مركب عضوي
اختزال حامض الساليسليك	ساليسيل الالدهايد	مركب عضوي
أكسدة الأوليفينات	أو أكسيد الاثيلين أو أكسيد البروبيلين	الماء

## الأسئلة

- 1- أكتب مقالاً علمياً عن أوليات التحليل الكهربائي .
- 2- أذكر مع الشرح والتحليل قانوناً فاراداي .
- 3- أشرح شرحاً وافياً مع ذكر المعادلات معادلة نيرنست .
- 4- أكتب مذكرات علمية عن كل من:
  - أ- الخلية الجلفانية
  - ب- مكونات الخلية الكهربية
  - ج- جهد القطب
  - د- الخلية العكسية
- 5- وضح بالتفصيل كل أنواع الأقطاب العكسية .
- 6- تكلم عن كل من:
  - أ- خلية الزئبق
  - ب- الخلايا ذات الحواجز
- 7- اشرح عملية التحليل الكهربائي لكل من:
  - أ- كلوريد الهيدروجين
  - ب- محلول كلوريد الصوديوم
  - ج- مصهور كلوريد الصوديوم
  - د- مصهور خام الألمنيوم