جـامعة الشهيد حمه لخضر الوادي

كلية التكنولوجيا

قسم هندسة الطرائق والصناعات البتر وكيميائية

أسـس و مـبـادئ الكـيـمـيـاء الكهربائية

الأستاذة: د.همامي هادية

موجه إلى طلبة سنة 3 ليسانس هندسة الطرائق

المـوسـم الجـامـعي: 2022-2021

الأهداف العامة للمقياس

في نهاية السداسي يصبح الطالب قادرا على :

1. تمييز أهم الخواص و المقادير الإكتروليتية
2. التحكم في تفاعلات الأكسدة و الإرجاع
3. التعرف إلى أساسيات الخلايا الكهروهروكيميائية
4. تمييز أنواع الخلايا الكهروهروكيميائية
5. إجراء حسابات جهد القطب و الخلية و تحديد أهم التفاعلات

مقدمة عامة

الكيميـاء الكهربائيـة هـي أحـد فـروع الكيميـاء تهـتم بدراسـة التفـاعلات التـي تحـدث علـى مسـتوى سـطوح النواقل الكهربائية كالإلكترودات المؤلفة من معادن أو انصـــاف نواقـــل (الغرافيـــت) أو النواقـــل الشـــاردية (المحاليل الشاردية) .

نسمي تفاعلا كهروكيميائيا

كل تفاعل كيميائي تتحول من خلاله الطاقة الكيميائية إلى طاقة كهربائية و العكس

❖ بشكل عام : تتعامل الكيمياء الكهربائية مع الحالات التي تحدث فيها تفاعلات الأكسدة و الإرجاع ، و التي تتضمن إنتقال الإلكترونات من المواد المتأكسدة إلى المواد المرجعة مما يتيح فرصة لتشكل جهد و تيار كهربائي .

إهتمامات الكيمياء الكهربائية

إهتمامات الكيمياء الكهربائية

دراسة سلوك الكهروليتات في محاليلها

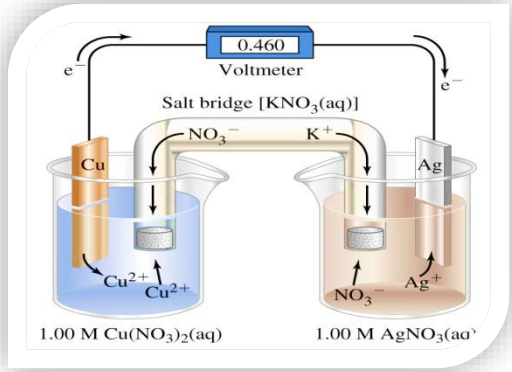
دراسة تفاعلات الأكسدة و الإرجاع

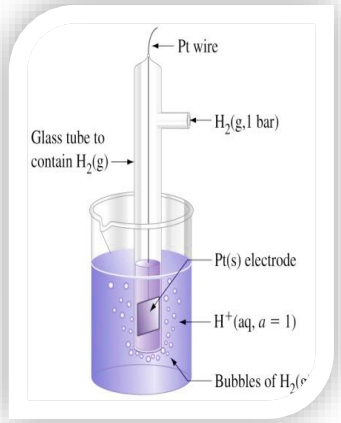
خلايا التحليل الكهربائي

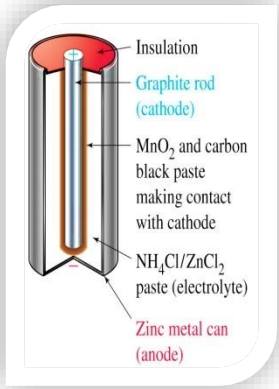
تفاعلات تحدث تحت تأثير تيار كهربائي

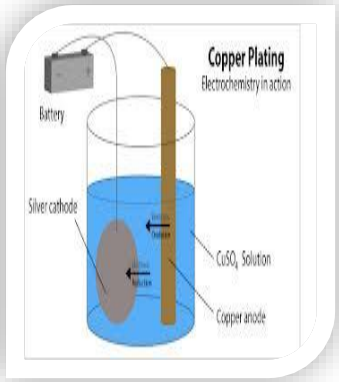
تفاعلات بحدوثها يتولد تيار كهربائي

الخلايا الغلفانية









الفصل الأول :

عموميات حول المحاليل الإلكتروليتية

أهداف الفصل

في نهاية هذا الفصل سيصبح الطالب قادرا على :

- ✓ تحديد مجال تطبيق الكيمياء الكهربائية
- ✓ تحديد أهم خصائص الإلكتروليتات

مصطلحات أساسية

تعريف الإلكتروليت :كلمة مكونة من مقطعين:

إلكترو : تعني ذو الصفة الكهربائية

ليت : قابل للإنقسام أو التفكك، إذا :

✓هو المادة الكيميائية التي تتفكك لتعطي أبونات تقوم بنقل التيار

✓هو عبارة عن ذلك الصنف القادر على منح الشوارد أثناء تفككه ، تختلف مقدرة هذه الأخيرة على إعطاء الشوارد

أصناف الإلكتروليت :

يمكن تصنيف الإلكتروليتات حسب :

1. **قدرتها لمنح الشوارد إلى :**

إلكتروليتات قوية :تمنح شوارد حتى إذا كانت في حالتها الصلبة أو المصهورة

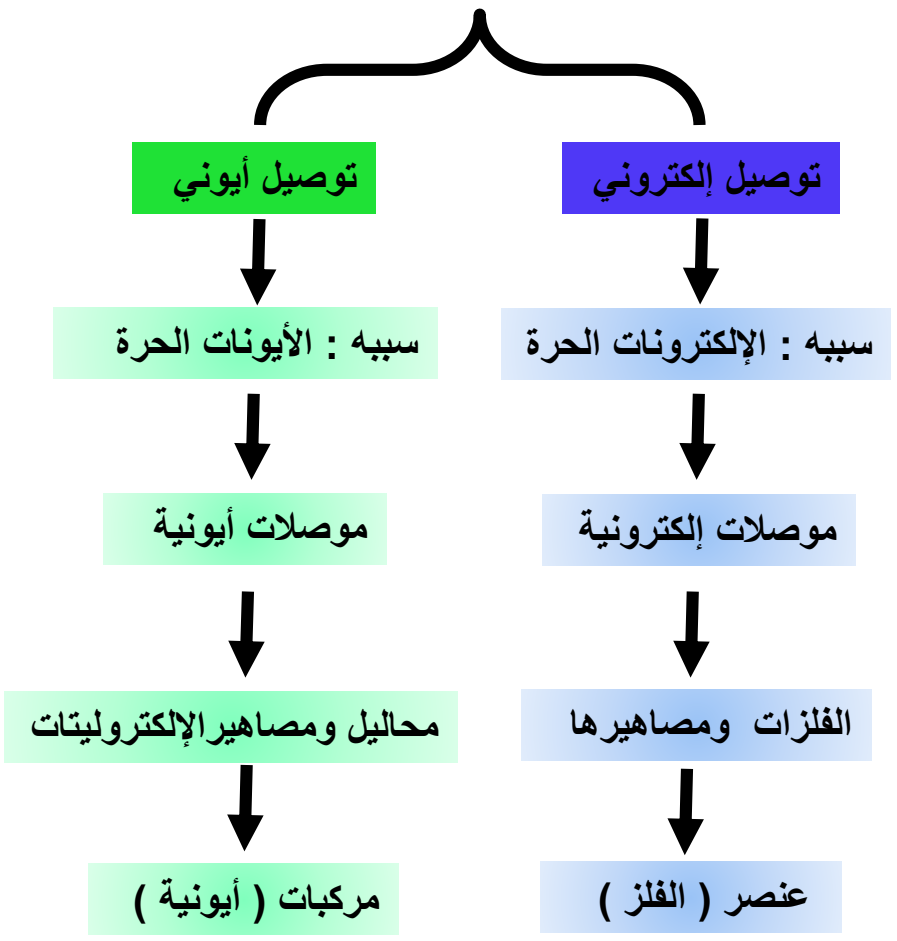
إلكتروليتات ضعيفة :شحيحة في إعطاء الشوارد (تفككها أو تشردها جزئي)

2. **عدد مولات الأيونات الناتجة من تأين مول واحد من الإلكتروليت إلى :**

إلكتروليتات متماثلة التكافؤ و اخرى غير متماثلة التكافؤ

بناء إلى تعريف الإلكتروليت يمكن أن نكتب :

التوصيل الكهربائي



إلكتروليتات متماثلة التكافؤ:

إلكتروليت: أحادي- أحادي : مثل: $NaCl$, KCl

إلكتروليت: ثنائي- ثنائي : مثل : $ZnSO_4$, $CuSO_4$

إلكتروليت:ثلاثي- ثلاثي : مثل: $AlPO_4$

- **إلكتروليتات غير متماثلة التكافؤ**

إلكتروليت: **أحادي- ثنائي**: مثل: Na_2SO_4 ,Na_2CO_3

إلكتروليت: **ثنائي- أحادي**: مثل: $CaCl_2$, $MgBr_2$

إلكتروليت: **أحادي- ثلاثي** : مثل: $[K_3Fe(CN)_6]$

إلكتروليت: **ثنائي- ثلاثي** :

$[Pb_3 [K_3Fe(CN)_6] H_2O]$

الفاعلية الشاردية :

نظرا لأن خواص كل شاردة في المحلول متعلقة بخواص الشوارد الاخرى (التجاذب او التنافر فيما بينها) ما عدا تلك المحاليل متناهية التمديد ، تطلب وجود مقياس لإعطاء المحلول الصفات التي يتمتع بها (شوارد موجبة و أخرى سالبة الشحنة) ، عرف هذا المقياس بالفاعلية الشاردية (a_i) يرتبط بالتركيز وفق العلاقة التالية : $a_i = \gamma_i C_i$

حيث :

γ :معامل الفاعلية ، C : التركيز ، i: الصنف أو النوع الكيميائي

ملاحظة :

في المحاليل الإلكتروليتية الممددة (تركيز أيوني أقل من 10^{-3} مول /كغ) يمكن إستبدال الفعالية بالتركيز

الجهد الكيميائي أو الكمون الكيميائي :

يرمز له بالرمز μ_i للجسيمات من الصنف i و يعبر عنها وفق العبارات التالية :

$$\mu_i \equiv (\mu_i)_c^{o} + RT \ln C + RT \ln \gamma_i C_i$$

$$\mu_i \equiv (\mu_i)_x^{o} + RT \ln C + RT \ln \gamma_x C_x$$

$$\mu_i \equiv (\mu_n)_c^{o} + RT \ln C + RT \ln \gamma_n C_n$$

حيث :

n، x، c : على التوالي تراكيز المحلول من الصنف i

يعبر عنه بالمولالية أو الكسر الجزيئي أو المولارية

γ: معامل الفاعلية

نتيجة :

عند إقتراب المحلول من أسلوك المثالي فإن معامل الفاعلية يقترب من الوحدة : $\gamma \rightarrow 1 \rightarrow a \rightarrow C$

تكتب العلاقة الأتية لحالة المحلول المثالي :

$$\mu = \mu^{o} + RT \ln C + RT \ln \gamma$$

$$\mu = \mu^{ideal} + RT \ln \gamma$$

μ^{ideal}: الجهد الكيميائي للمحلول المثالي عند نفس التركيز

متوسط معامل الفاعلية :

طاقة جيبس الحرة المولية للأيون الموجب M^{+} و الأيون السالب X^{-} في المحلول الإلكتروليتي التعادل المثالي هي :

$$G_m^{ideal} = \mu^{+ideal} + \mu^{-ideal}$$

في المحلول الحقيقي عند نفس التركيز تعطي G_C بالعلاقة :

$$G_m = \mu_+ + \mu_-$$

$$G_m = \mu_+^{ideal} + \mu_-^{ideal} + RT \ln \gamma_+ + RT \ln \gamma_-$$

$$G_m = G_m^{ideal} + RT \ln \gamma_+ \gamma_-$$

الحيود عن السلوك المثالي في المحاليل الإلكتروليتية سببه نوعي الأيونات (موجبة و سالبة الشحنة).

يعرف **متوسط معامل الفاعلية** ($\gamma_{\pm}$) لأي إلكتروليت له صيغة عامة M_pX_q حيث p و q هما عدد مولات الأيونات الناتجة من تأين مول من الإلكتروليت حسب العلاقة :

$$\gamma_{\pm} = (\gamma_+^{\,p} \gamma_-^{\,q})^{1/s}$$

$$s = p + q$$

$$G_C = p\,\mu_+ + q\,\mu_-$$

$$G_C = G_C^{ideal} + p\,RT\,ln\gamma_+ + q\,RT\,ln\gamma_-$$

الجهد الكيميائي لكل أيون :

$$\mu = \mu^{ideal} + RT\,ln\gamma_{\pm}$$

الطاقة الحرة لنوعي الأيونات :

$$G = p\,\mu_+ + q\,\mu_-$$

النظام الكهروكيميائي و دوال الحالة :

المحلول المثالي :

$$\mu_i = \mu_i^{\,ideal}$$

المحلول الحقيقي :

$$\mu_i = \mu_i^{\,o} + RT\,lnC_i + RT\,ln\gamma_i$$

$$\mu_i = \mu_i^{\,ideal} + RT\,ln\gamma_i$$

الفرق بين الحالتين ناتج عن القوى الناشئة بين الأيونات في المحلول

$$\Delta\mu_i = \mu_i^{\,ideal} - \mu_i = RT\,ln\gamma_i$$

يعرف **الكمون الكيميائي** هنا على أنه مقدار تغير الطاقة الحرة نتيجة إضافة شاردة غرامية واحدة من شوارد الصنف *i*، الطرف $RT\,ln\gamma_i$ يعبر عن مساهمة الجو المحيط بالشاردة بطاقة هذه الأخير .

نتيجة لوجود نوعين من الأيونات في المحلول (كاتيونات و انيونات) فان :

$$\Delta\mu_{\pm} = \mu_{\pm}^{ideal} - \mu_{\pm} = s\,RT\,\ln\gamma$$

متوسط الفاعلية :

$$a_{\pm} = (a_{+}^{p} a_{-}^{q})^{1/s}$$

العلاقة بين الفاعلية ($a_{\pm}$) و متوسط معامل الفاعلية و التركيز لالكتروليت ذي الصيغة (M_pX_q)

$$a = p^{p} q^{q} \gamma_{\pm}^{p+q} C^{p+q}$$

مثال :

$NaCl \rightarrow Na^{+} + Cl^{-}$	$AlCl_3 \rightarrow Al^{3+} + 3\,Cl^{-}$
$p = 1 \quad q = 1 \quad s = 2$	$p = 1 \quad q = 3 \quad s = 4$
$a = \gamma_{\pm}^{2} m^{2}$ $a = \gamma_{\pm}^{2} m_{+} m_{-}$	$a = 27\,\gamma_{\pm}^{4} m^{4}$ $a = 27\,\gamma_{\pm}^{4} m_{+} m_{-}^{3}$

متوسط التركيز ($C_{\pm}$) يعرف بالعلاقة :

$$C_{\pm} = (C_{+}^{p} C_{-}^{q})^{1/s}$$

$$C_{+} = p\,C$$

$$C_{-} = q\,C$$

العلاقة بين الفاعلية و متوسط الفعالية و متوسط التركيز

$$a = a_{\pm}^{s} = (p^{p} q^{q})\, C^{s}\, \gamma_{\pm}^{s}$$