

الوحدة الثالثة
الطاقة الكهربائية الناتجة عن
تفاعلات الأكسدة والاختزال

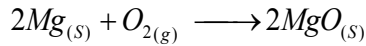


التأكسد والاختزال:

لقد كان التعريف القديم للتأكسد والاختزال يعتمد على اتحاد المادة مع الأكسجين أو نزعها منها أي أن :

التأكسد :

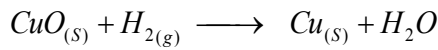
هو عملية اتحاد المادة مع الأكسجين.



مثال :

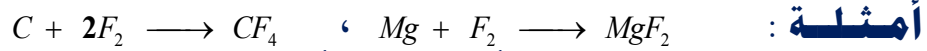
الاختزال :

هو عملية فقد المادة للأكسجين.



مثال :

- تعتبر هذه العملية اختزال بالنسبة للنحاس لأنه فقد الأكسجين وهي بنفس الوقت عملية تأكسد للهيدروجين حيث إنه اتحد مع الأكسجين.
- ولكن هناك العديد من التفاعلات التي لا يكون الأكسجين طرفاً فيها بالرغم من ذلك تعتبر تفاعلات أكسدة واختزال.

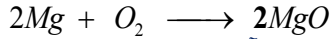


أمثلة :

من المثالين السابقين نجد أن مفهوم التأكسد لا يقتصر على اتحاد العناصر بالأكسجين بل أيضاً بالعناصر التي تمتلك سالبية كهربية عالية مثل: (الفلور/ الكلور / البروم/ اليود).

التأكسد والاختزال بمفهوم النظرية الإلكترونية:

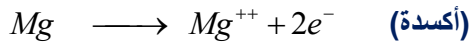
❖ لو نظرنا إلى تفاعل الأكسجين مع الماغنسيوم طبقاً للمعادلة الآتية:



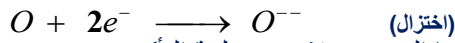
❖ نلاحظ أن ذرة الماغنسيوم حسب التوزيع الإلكتروني الآتي:



❖ تميل إلى فقد إلكترونين المستوي الفرعي 3S لكي تصل إلى أقرب غاز نبيل مكونة أيون موجب طبقاً للمعادلة الآتية:



بينما ذرة الأكسجين التي لها التوزيع الإلكتروني $1S^2, 2S^2, 2P^4$ تميل إلى اكتساب إلكترونين لكي تصل إلى أقرب غاز نبيل مكونة أيون سالب طبقاً للمعادلة الآتية:



إن عملية التأكسد والاختزال متلازمتان ببعضهما البعض فلا تتم عملية التأكسد دون حدوث عملية اختزال (علل).

ج/ ولذلك لأن المادة عندما تفقد الإلكترونات وتتأكسد تكون قد فقدت هذه الإلكترونات إلى مادة أخرى ترغب باكتسابها ويؤكد أن عملية التأكسد والاختزال تحدث بنفس اللحظة دون انفصال عملية عن الأخرى. ومن هنا يمكن تعريف الأكسدة والاختزال.

الأكسدة:

هي عملية كيميائية يتم فيها فقد إلكترونات.

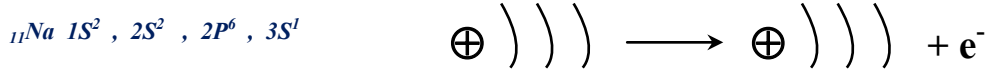
الاختزال:

هي عملية كيميائية يتم فيها اكتساب الإلكترونات.

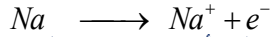
(١) عندما يحدث زيادة في الشحنة الموجبة للعنصر أو نقصان في الشحنة السالبة نقول أن العنصر حدث له عملية أكسده. (٢) عندما يحدث زيادة في الشحنة السالبة للعنصر أو حدوث نقصان في الشحنة الموجبة نقول أن العنصر قد أختزل.

يتفاعل الكلور مع الصوديوم لتكوين كلوريد الصوديوم المطلوب: مثل ذلك في تفاعل إلكتروني موضحاً عمليتي التأكسد والاختزال.

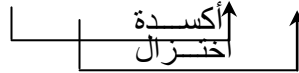
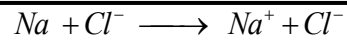
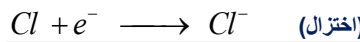
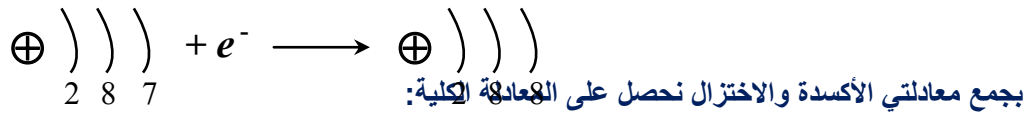
ج/ ذرة الصوديوم تميل إلى فقد إلكترون واحد نظراً لأن التوزيع الإلكتروني لها هو:



ولذا تميل ذرة الصوديوم إلى فقد إلكترون واحد طبقاً لمعادلة الأكسدة الآتية:



ذرة الكلور تميل إلى اكتساب إلكترون من ذرة الصوديوم لكي تصل إلى أقرب غاز نبيل مكونة أيون سالب طبقاً للمعادلة الآتية: $\text{Cl} + e^- \longrightarrow \text{Cl}^-$



وهناك يمكن تعريف العامل المختزل والمؤكسد حيث إن:

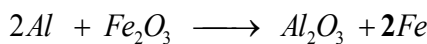
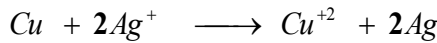
- العامل المختزل: هو المادة التي تفقد إلكترون أو أكثر في التفاعل ويحدث لها أكسدة.
- العامل المؤكسد: هي المادة التي تكتسب إلكترون أو أكثر في التفاعل ويحدث لها اختزال.

تعتبر الفلزات عوامل مختزلة قوية واللافلزات عوامل مؤكسدة قوية وهناك علاقة بين العامل المختزل والعامل المؤكسد والسالبية الكهربائية فكلما زادت السالبية الكهربائية أصبح العنصر عامل مؤكسد قوي فمثلاً الفلور أكثر العناصر سالبة كهربية ولذا هو أكثر العناصر قوة مؤكسدة وعندما تقل السالبية الكهربائية يصبح العنصر عامل مختزل.

مثال :

عناصر الألقاء أقل العناصر سالبة كهربية فهي عوامل مختزلة قوية.

حدد العامل المؤكسد والعامل المختزل في المعادلتين الآتيتين:



أهم العوامل المؤكسدة والعوامل المختزلة الشائعة :

عوامل مؤكسدة	عوامل مختزلة
(١) برمنجنات البوتاسيوم. KMnO_4	(١) كبريتات الحديد II. FeSO_4
(٢) يودات البوتاسيوم. KIO_3	(٢) حمض الأكساليك. $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$
(٣) برومات البوتاسيوم. KBrO_3	(٣) كبريتيد الهيدروجين. H_2S
(٤) ثاني أكسيد المنجنيز. MnO_2	(٤) ثيوكبريتات الصوديوم. $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$
(٥) الهالوجينات. $\text{X}_2 = \text{Cl}, \text{Br}$	(٥) الهيدروجين. H_2
(٦) الأكسجين. O_2	(٦) الألومنيوم. Al

هناك بعض التفاعلات لا يحدث فيها انتقال كلي للإلكترونات بين المواد

المتفاعلة مثل التفاعلات التي تحدث في المركبات التساهمية حيث أن عملية كسب الإلكترونات وفقدانها يكون (جزئياً) حيث تُزاح إلكترونات الرابطة باتجاه الذرة الأكثر سالبية كهربية دون حدوث انتقال كلي للإلكترونات لذلك كان لا بد من إعطاء تعريف أكثر دقة وأكثر شمولية من التعريف السابق الذي يعتمد على عملية الانتقال الكلي للإلكترونات بين المواد المتفاعلة لذلك ظهر تعرف آخر للتأكسد والاختزال يعتمد على التغير الحاصل في أعداد التأكسد للذرات والأيونات المختلفة.

ولفهم هذا التعريف لا بد من التعرف على معنى عدد التأكسد.

تعريف عدد التأكسد :

هو مقدار الشحنة الموجبة أو السالبة التي تحملها الذرة الواحدة نتيجة لحدوث انتقال كلي (كما في المركبات الأيونية) أو جزئي (كما في المركبات التساهمية) للإلكترونات .

في المركبات الأيونية يكون هناك انتقال كلي للإلكترونات الداخلة في تكوين الروابط الأيونية بين ذرة العنصر الأقل سالبية (الفلز) وذرة العنصر الأكثر سالبية (اللافلز).

أمثلة :

- عدد تأكسد الكالسيوم في كلوريد الكالسيوم $CaCl_2 = +2$ نتيجة فقد إلكترونين من ذرة الكالسيوم.
- وعدد تأكسد الكلور في كلوريد الكالسيوم $CaCl_2 = -1$ نتيجة اكتساب ذرة الكلور إلكترون واحد.

ملاحظات:

* عدد التأكسد لأي ذرة في المركبات الأيونية يساوي تكافؤ هذه الذرة مسـ بوقاً بإشارة \pm التي توضح ماذا حدث لذرة العنصر فقد أم اكتساب للإلكترونات.

* أما في المركبات التساهمية لا يحدث انتقال كلي للإلكترونات أي يحدث انتقال جزئي للإلكترونات المشاركة في تكوين الرابطة التساهمية.

فمثلاً الذرة الأكثر سالبية تميل إلى تكوين شحنة سالبية جزئية والذرة الأخرى تميل إلى تكوين شحنة موجبة جزئية وكل حسب عدد الإلكترونات التي تشارك في تكوين الروابط (إلكترونات التكافؤ).

مثال :

ذرة الكلور في جزئي كلوريد الهيدروجين HCl تميل إلى جذب إلكترونات الرابطة الكيميائية مكوناً جزئي من الشحنة السالبة عليها $Cl^{-\delta}$ ولذا عدد تأكسد ذرة الكلور في $HCl = -1$.

* أما ذرة الهيدروجين تتكون عليها جزء من الشحنة الموجبة لأنها أقل سالبية كهربية ولذا عدد تأكسد ذرة الهيدروجين في $HCl = +1$.

هناك بعض العناصر لها أكثر من أعداد تأكسد كالعناصر الانتقالية والهالوجينات
 (I₂ ، Br₂ ، Cl₂) فمثلاً الحديد له أعداد تأكسد هما ٢+ ، ٣+ كما
 في حالة كلوريد الحديد (II) FeCl₂ و (٣+) كما في حالة كلوريد
 الحديد (III) FeCl₃.

قواعد حساب أعداد التأكسد:

- (١) عدد التأكسد لأي عنصر منفرد يساوي صفراً (ما لم يكن أيوناً).
- (٢) عدد التأكسد لأيون الذرة الواحدة يساوي مقدار الشحنة التي يحملها هذا الأيون.

أمثلة :

- (Na) عدد تأكسده = صفر. أما (Na⁺) فهو أيون عدد تأكسده (١+).
- أيضاً (Cl₂) عنصر منفرد على هيئة جزيء.
- إذا عدد تأكسد الكلور (Cl) = صفر أما (Cl⁻) أيون عدد تأكسده (١-).
- كذلك (S₈) عنصر منفرد على هيئة جزيء إذا عدد تأكسد الكبريت (S) = صفر أما (S²⁻) فهو أيون عدد تأكسده (٢-).
- (O₂) عنصر منفرد على هيئة جزيء، إذا عدد تأكسد الأكسجين (O) = صفر. أما (O²⁻) فهو أيون عدد تأكسده (٢-) وهكذا دائماً.
- (٣) عدد التأكسد للأكسجين في جميع مركباته يساوي (٢-) باستثناء تواجده في مركبات فوق الأكاسيد يكون عدد تأكسده (١-) ومع الفلور يكون عدد تأكسده (٢+).

أمثلة :

(CO₂ ، HNO₃ ، Na₂O ، MgO) إلخ.

- عدد تأكسد الأكسجين في جميع هذه المركبات (٢-)
- أما في مركبات فوق الأكاسيد مثل :
- (Na₂O₂) فوق أكسيد الصوديوم عدد تأكسده (١-)
- (H₂O₂) فوق أكسيد الهيدروجين عدد تأكسده (١-)
- (٤) عدد تأكسد الهيدروجين في المركبات المختلفة (١+) باستثناء تواجده مع الفلزات حيث يشكل مركبات تسمى (الهيدريدات) وعندها يكون عدد تأكسده (١-).

أمثلة :

(CH₄ ، H₂SO₄ ، HCl ، H₂S ، H₂O)

- في جميع هذه المركبات يكون عدد تأكسد الهيدروجين (١+) وبشكل عام مع اللافلزات دائماً يكون عدد تأكسده (١+).
- أما مع الفلزات فهو يشكل "هيدريد الفلز الذي يرتبط معه" ويكون عدد تأكسده عند ذلك (١-) كما في الأمثلة الآتية:

LiH

هيدريد الليثيوم

MgH₂

هيدريد المغنيسيوم

NaH

هيدريد الصوديوم

سؤال: علل: عدد التأكسد للهيدروجين مع الفلزات يكون سالباً (١-)?

الجواب: وذلك لأن الفلزات ترغب عادة بفقد إلكتروناتها مما يجعل أرقام تأكسدها موجبة أما الهيدروجين فهو عندما يتواجد مع الفلزات فإنه يكتسب إلكترونات واحداً منها وبالتالي فإن عدد تأكسده يكون سالباً (-1).

بأسلوب آخر: يمكن القول أن قيمة الكهروسالبية للهيدروجين أعلى من قيم الكهروسالبية الخاصة بالفلزات وهذا يعني أن الهيدروجين يميل إلى اكتساب الإلكترونات عند تواجده مع الفلزات مما يجعله يمتلك رقم تأكسد سالب وقيمته (-1).

عند تواجد الهيدروجين مع اللافلزات، يكون عدد تأكسده (+1)، وذلك لأن معظم اللافلزات لها قيم كهروسالبية أعلى منه فهي تقوم باكتساب الإلكترونات منه جزئياً أي بمعنى أن الهيدروجين يفقد إلكترونه جزئياً لهذه العناصر اللافلزية مما يجعل عدد تأكسده موجب وقيمته (+1).

٥) مجموع أعداد التأكسد للمركبات المتعادلة (التي لا تحمل شحنة) يساوي صفر.

مثال :

(H_2SO_4) مركب متعادل إذاً مجموع أعداد التأكسد للعناصر المكونة له يساوي صفر أي أنه: $\{4 = (O) + S + 2(H) = \text{صفر}\}$.
أيضاً $\{Mg(OH)_2\}$ مركب متعادل مجموع أعداد التأكسد للعناصر المكونة له يساوي صفر أي أنه: $\{2 = (H) + 2(O) + Mg = \text{صفر}\}$.
٦) مجموع أعداد التأكسد للمركبات المشحونة (الأيونات عديدة الذرات) يساوي مقدار الشحنة التي يحملها المركب المشحون.

مثال :

(SO_4^{2-}) مجموع أعداد التأكسد عليه $\{2- = S + (O)4\}$
أيضاً: $(Cr_2O_7^{2-})$ مجموع أعداد التأكسد عليه $\{2- = (Cr)2 + (O)7\}$

أُسئلة بحساب أعداد التأكسد :

سؤال : احسب عدد تأكسد الكبريت في كل مما يأتي :
 S_8 , $S_2O_3^{2-}$, SO_3^{2-} , H_2SO_3 , SO_4^{2-} , H_2S , SO_2

الجواب :

SO_2	$2 = S + (O) \Rightarrow$	$2 = S + (-2) \Rightarrow$	صفر
	$4- = S + (-4) \Rightarrow$	$4- = S + (-4) \Rightarrow$	صفر
H_2S	$2 = S + (H)2 \Rightarrow$	$2 = S + 2 \Rightarrow$	صفر
	$2 = S + (1+)2 \Rightarrow$	$2 = S + 2 \Rightarrow$	صفر
SO_4^{2-}	$2- = S + (O)4 \Rightarrow$	$2- = S + (-4)4 \Rightarrow$	صفر
	$2- = S + (-4)8 \Rightarrow$	$2- = S + (-4)8 \Rightarrow$	صفر
H_2SO_3	$3 = S + (H)2 + (O)3 \Rightarrow$	$3 = S + 2 + (-2)3 \Rightarrow$	صفر
	$3 = S + (1+)2 + (-2)3 \Rightarrow$	$3 = S + 2 + (-2)3 \Rightarrow$	صفر

الكيمياء الكهربائية :

هي فرع من فروع علم الكيمياء الذي يختص بدراسة التغيرات الكهربائية المصاحبة لتفاعلات الأكسدة والاختزال التي تتم بصورة تلقائية أو صورة غير تلقائية. الكيمياء الكهربائية: هي أحد فروع علم الكيمياء التي تبحث في تفاعلات الأكسدة والاختزال التي تتم في الخلايا الكهروكيميائية وهذه الخلايا إما ينتج عنها طاقة كهربية أو تحتاج إلى طاقة كهربية.

الخلايا الكهروكيميائية:

هي أجهزة خاصة تحدث فيها تفاعلات أكسدة واختزال أي انتقال الإلكترونات من المادة التي تأكسدت إلى المادة التي اختزلت وإذا كانت المادة المؤكسدة والمختزلة على اتصال صاحب انتقال الإلكترونات طاقة حرارية وعند الفصل بين المادة المتأكسدة والمادة المختزلة فإن انتقال الإلكترونات يكون مصحوباً بانطلاق طاقة كهربية بدلاً من الطاقة الحرارية وعندئذ تسمى خلية جلفانية *Galvanic Cell* وقد يكون التفاعل مصحوباً باستهلاك طاقة كهربية وعندئذ تسمى خلية التحليل الكهربائي (الخلية الإلكترونية) *Electrolytic Cell*.

الخلايا الكهروكيميائية

خلايا التحليل الكهربائي

⊗ وهي الخلايا التي تتحول فيها الطاقة الكهربائية إلى طاقة كيميائية أي حدوث تفاعلات أكسدة واختزال تتم بصورة غير تلقائية تؤدي إلى تحلل المادة. مثال: فصل العناصر من خاماتها.

تعتمد الخلايا الكهروكيميائية على نوعين من التوصيل الكهربائي هما:

الخلايا الجلفانية

⊗ وهي الخلايا التي تتحول فيها الطاقة الكيميائية إلى طاقة كهربية نتيجة حدوث تفاعلات أكسدة واختزال تتم بصورة تلقائية. مثال: البطاريات بأنواعها.

التوصيل الأيوني

⊗ وهو التوصيل الذي يتم خلال موصلات الكتروليتية تعمل على نقل التيار الكهربائي من خلال حركة أيوناتها. مثال: مصاهير ومحاليل الأملاح محاليل الأحماض والقلويات.

التوصيل الفلزي

⊗ وهو توصيل يتم خلال الموصلات الإلكترونية التي تعمل على نقل التيار الكهربائي من خلال إلكتروناتها. مثال: المعادن أو الفلزات.

أولاً: الخلايا الجلفانية: Galvanic Cell

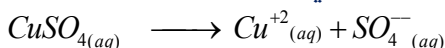
تمكن العالم الإيطالي (فولتا) من إمكانية تحويل التفاعلات الكيميائية إلى تيار كهربائي من خلال تجربة بسيطة وضع فيها:

• ساق من الخارصين في محلول كبريتات النحاس (II) الأزرق اللون فلاحظ تكوين طبقة بنية من النحاس على سطح ساق الخارصين وانطلاق طاقة حرارية مما يؤكد حدوث تفاعلات كيميائية نتج عنها طاقة حرارية فسرهما (فولتا) على النحو الآتي:

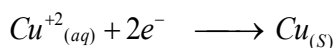
١- بعض ذرات الخارصين تفقد إلكتروناتها (أي تتأكسد) وتتحول إلى أيونات خارصين



٢- تتفكك جزئيات كبريتات النحاس إلى أيونات كما يلي:



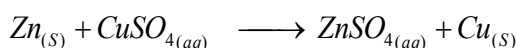
٣- أيونات النحاس الموجبة الذائبة في المحلول تكتسب الإلكترونات التي فقدتها الخارصين (أي تختزل) وتتحول إلى ذرات نحاس متعادلة.



٤- تتحد أيونات الخارصين Zn^{+2} مع أيونات الكبريتات السالبة SO_4^{-2} ليتكون كبريتات



الخارصين كما يلي: * وهكذا يمكن تمثيل مجمل التفاعلات بالمعادلة الآتية:

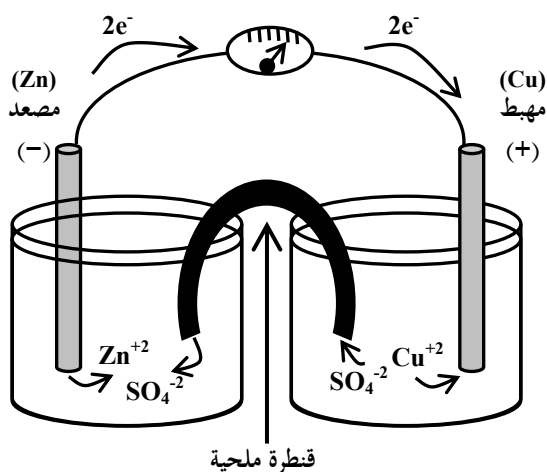


لم يتمكن فولتا من الحصول على تيار كهربائي من هذا التفاعل (علل).
ج/ لأن التفاعل نفسه توقف بعد قليل من الوقت بسبب توقف سريان الإلكترونات من الخارصين إلى أيونات النحاس نتيجة عزل سطح الخارصين عن التفاعل لتغطيته بطبقة من النحاس ولكي يستمر التفاعل أي يستمر سريان الإلكترونات لا بد من عزل الخارصين عن النحاس وقد تمكن العالم الإيطالي جلفاني إلى تحقيق ذلك بإضافة بعضة التعديلات على خلية فولتا.

مكونات الخلية الجلفانية:

- (١) قطبان من مادتين مختلفتين في جهود التأكسد والاختزال.
- (٢) يُغمّر كل قطب في وعاء يحتوي على محلول أو أملاح القطب (محلول يحتوي على أيونات القطب) ممثلاً نصف خلية كهروكيميائية.
- (٣) قنطرة ملحّية وهي عبارة عن أنبوب زجاجي على شكل حرف U مقلوب يحتوي على محلول ملحي لأحد الأملاح مثل: K_2SO_4 (مادة أيونية) بتركيز معين ويعمل هذا الأنبوب على التوصيل بين الوعائين بشكل غير مباشر.
- (٤) أسلاك توصيل كهربائي تصل بين القطبين المختلفين في كلا الوعائين ويتوسط بهذه الأسلاك جلفانومتر أو فولتمتر للاستدلال على مرور التيار الكهربائي.

مثال لخلية جلفانية:



- ١- نضع (١٥٠ مل) من محلول كبريتات الخارصين $ZnSO_4$ تركيزه (١ مول/لتر) في وعاء وتغمس فيه صفيحة أو ساق من الخارصين.
- ٢- نضع (١٥٠ مل) من محلول كبريتات النحاس تركيز (١ مول/لتر) في وعاء آخر وتغمس فيه ساق من النحاس.
- ٣- نصل بين الوعائين بالقنطرة الملحّية وهي عبارة عن أنبوب على شكل حرف U مقلوب مملوء بمحلول مادة أيونية مثل كلوريد البوتاسيوم تركيزه (١ مول/لتر) ويغلق الأنبوب من طرفيه بالقطن لمنع تسرب المحلول الأيوني من الأنبوب إلى الوعائين.
- ٤- نصل بين قطب النحاس والخارصين بسلك يتوسطه فولتمتر للاستدلال على مرور التيار الكهربائي لقياس فرق الجهد بين القطبين (ق. دك) للخلية.

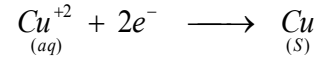
ماذا يحدث عندما تراقب عمل هذه الخلية الجلفانية؟

- (١) أن اتجاه المؤشر في الفولتمتر ينحرف باتجاه قطب النحاس وهذا يعني أن الإلكترونات تنطلق عبر أسلاك التوصيل من وعاء الخارصين باتجاه وعاء النحاس

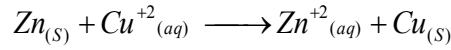
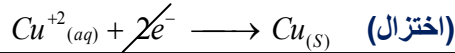
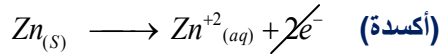
وهذا يعني أن الخارصين حدث له تأكسد والنحاس حدث له اختزال أي أن ذرات الخارصين تحولت إلى أيونات خارصين Zn^{+2} ذائبة في المحلول وبذلك يقل قطب الخارصين (يتآكل) ويزداد تركيز أيون الخارصين في المحلول ويمكن تمثيل ذلك



وبما أن الإلكترونات تنتقل إلى وعاء النحاس فيعني ذلك أنه يحدث اختزال لأيونات النحاس Cu^{+2} وتحول إلى ذرات نحاس Cu تترسب على قطب النحاس وبذلك يزداد كتلة قطب النحاس وتتناقص تركيز أيون النحاس في المحلول مما يزيد من تركيز أيونات SO_4^{-2} نسبياً في وعاء النحاس ويمكن تمثيل ذلك بمعادلة الاختزال الآتية:



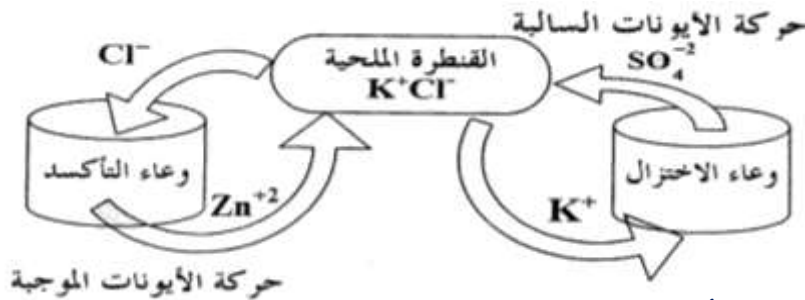
ويمكن الحصول على المعادلة الكلية عند جمع تفاعل نصف الخلية التأكسدي وتفاعل نصف الخلية الاختزالي كما يلي:



بالجمع نحصل على المعادلة الكلية:

(٢) نتيجة الزيادة الحاصلة في تركيز أيون الخارصين والنقص في تركيز SO_4^{-2} وفي وعاء الخارصين (وعاء التأكسد) كذلك النقص في تركيز Cu^{+2} والزيادة في تركيز SO_4^{-2} في وعاء النحاس (وعاء الاختزال) يحدث اختلال في التوازن الكهربائي. لذلك تعمل القنطرة الملحية على إعادة التوازن الكهربائي إلى وعائي التفاعل (نصف الخلية) وذلك بانطلاق أيونات الكلوريد Cl^{-} من المحلول الأيوني في القنطرة الملحية باتجاه وعاء الخارصين الذي يعاني نقص في تركيز أيونات SO_4^{-2} كذلك نلاحظ انطلاق أيونات الكبريتات SO_4^{-2} الزائدة في وعاء النحاس باتجاه القنطرة الملحية وهذا يعمل على إعادة التوازن الكهربائي في نصف الخلية بمعنى أن حركة الأيونات السالبة تعمل على إعادة التوازن الكهربائي عند انتقالها من وعاء النحاس (وعاء الاختزال) مروراً بالقنطرة الملحية باتجاه إلى وعاء الخارصين (وعاء التأكسد).

كذلك يحدث أيضاً الاتزان عن طريق حركة الأيونات الموجبة وذلك بانطلاق أيونات البوتاسيوم K^{+} من القنطرة الملحية باتجاه وعاء النحاس (وعاء الاختزال) لتعويض النقص الحاصل في أيونات النحاس Cu^{+2} الموجبة ويقابل ذلك انطلاق أيونات الخارصين الموجبة Zn^{+2} الزائدة في وعاء الخارصين باتجاه القنطرة الملحية.



أهمية القنطرة الملحية (وظيفتها):

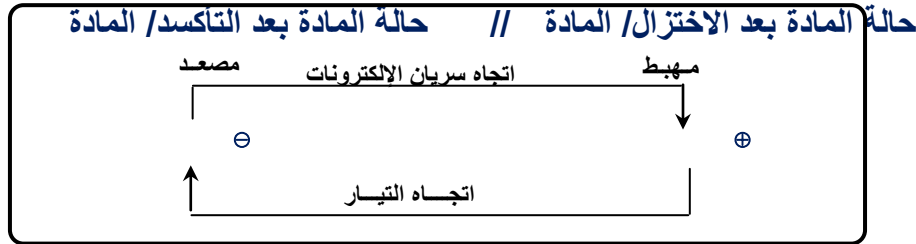
- منع التلامس المباشر بين المواد المتفاعلة والعمل على إحداث تفاعل التأكسد والاختزال بشكل غير مباشر عبر القنطرة الملحية.
- إعادة التوازن الكهربائي إلى نصف الخلية.

تتوقف الخلية الجلفانية عن العمل عند انتهاء إحدى المواد المتفاعلة. ويسمى القطب الذي يحدث عملية التأكسد (مصعد)

وهو القطب السالب والقطب الذي يحدث عملية اختزال (مهبط)
وهو القطب الموجب.

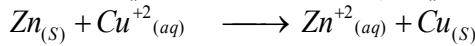
كتابة رمز الخلية الجلفانية:

- (١) تكتب عملية التأكسد على جهة اليسار على النحو الآتي:
حالة المادة بعد التأكسد / المادة
- (٢) تكتب عملية الاختزال على جهة اليمين على النحو الآتي:
حالة المادة بعد الاختزال / المادة
- (٣) يفصل بين عملية التأكسد والاختزال خطين متوازيين يمثلان القنطرة الملحية // ويمكن تلخيص ذلك بالمخطط الآتي :

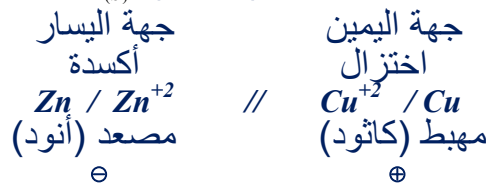
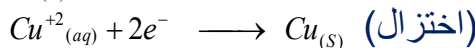
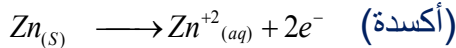


مثال :

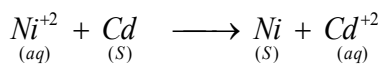
اكتب رمز الخلية الجلفانية التي تتم حسب التفاعل الآتي:



نقسم التفاعل إلى تفاعلين (أكسدة واختزال)



تمثل المعادلة الآتية التفاعل الذي يحدث في إحدى الخلايا الجلفانية.



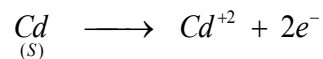
المطلوب:

- (١) اكتب معادلة نصف التفاعل الذي يحدث على كل قطب.
- (٢) اكتب رمز الخلية الجلفانية.
- (٣) حدد المصعد والمهبط في الخلية.
- (٤) ارسم الخلية موضحاً على الرسم شحنة الأقطاب واتجاه حركة الإلكترونات في الدائرة الخارجية.

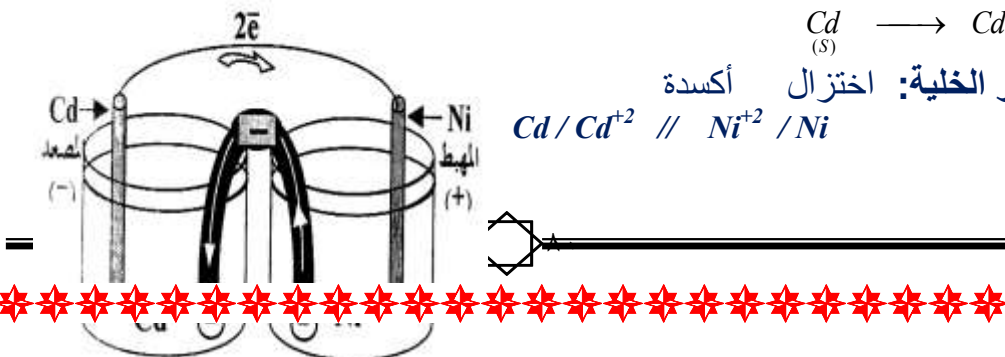
الإجابة النموذجية:



تفاعل الأكسدة (معادلة التأكسد):



(٢) رمز الخلية: اختزال أكسدة



٣) بما أن تفاعل التأكسد يحدث عند المصعد إذاً قضيب الكادميوم هو المصعد. بما أن تفاعل الاختزال يحدث عند المهبط إذاً قضيب النيكل هو المهبط.

جهود الاختزال القطبية:

جهود الاختزال القطبية توضح ميل الأيونات إلى اكتساب الإلكترونات من أقطابها ويعرف هذا الميل بجهد الاختزال فمثلاً:

- ١- كلما كبر ميل هذه الأيونات لاكتساب الإلكترونات زادت قيمة جهد الاختزال.
 - ٢- كلما كبر ميل الأيونات أو الذرات لفقد الإلكترونات قلت قيمة جهد الاختزال.
- إذن: الأقطاب التي جهود اختزالها كبير تميل أيوناتها إلى اكتساب الإلكترونات أي يحدث لها اختزال وهي تمثل مهبط الخلية (القطب الموجب).
- الأقطاب التي جهود اختزالها صغير تميل ذراتها إلى فقد الإلكترونات أي يحدث لها أكسدة وهي تمثل مصعد الخلية (القطب السالب).

٣- فرق جهد الخلية يسمى بالقوة الدافعة الكهربائية (ق. د. ك) وهو يساوي فرق جهدي التأكسد أو فرق قيمتي جهدي الاختزال أو مجموع جهدي التأكسد والاختزال.

جهد الخلية: ق. د. ك = جهد اختزال المهبط (الكاثود) - جهد اختزال المصعد (الأنود).

$$= \text{جهد تأكسد الأنود} - \text{جهد تأكسد الكاثود}$$

$$= \text{جهد تأكسد الأنود} + \text{جهد اختزال الكاثود}$$

ملحوظة: جهد التأكسد لعنصر = - جهد اختزال هذا العنصر.

٤- لقياس الجهود الكهربائية للأقطاب المختلفة يجب معرفة قيمة الجهد القياسي لإحدى الأقطاب باعتبار الجهد الكهربائي لقطب الهيدروجين يساوي صفر.

-٥

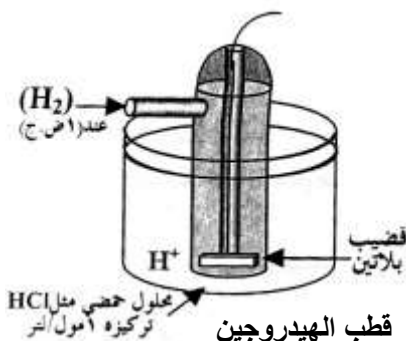
جهد القطب القياسي :

هو مقياس لقدرة المادة على التأكسد والاختزال مقارنة بقطب الهيدروجين القياسي.

آخر لجهد القطب القياسي للفلز:

هو جهد الفلز عندما يغمر في محلول عياري لأيوناته.

قطب الهيدروجين القياسي :



يتكون قطب الهيدروجين من سلك من البلاتين الأسود والمغمور في محلول حمض الهيدروكلوريك أو الكبريتيك ذي تركيز معين (١ مول/لتر) ويمر فوقه غاز الهيدروجين عند ضغط ١ جو وعند درجة ٢٥م.

كيفية قياس جهد قطب ما :

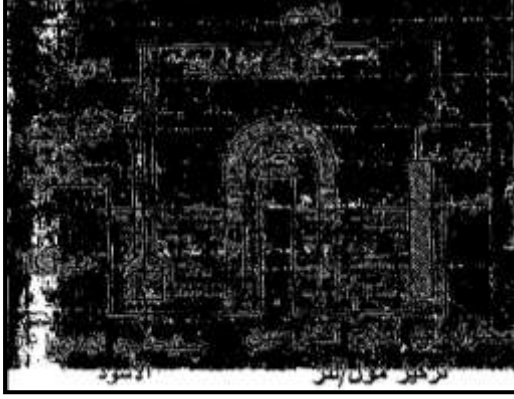
- ١) نكون خلية جلفانية قطبيها من القطب المراد قياسه وقطب الهيدروجين القياسي كما هو موضح بالرسم في المثال القادم.
- ٢) تعيين قراءة الفولتميتر وهي :

(جهد الخلية = ق. د. ك) = جهد القطب المراد قياسه + جهد قطب الهيدروجين.

∴ جهد قطب الهيدروجين = صفر

قراءة الفولتميتر = جهد القطب المراد قياسه

قياس الجهد القياسي لقطب الخارصين:

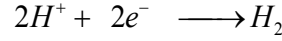
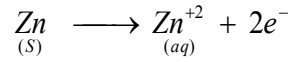


الخطوات :

(١) نكون خلية جلفانية أحد أقطابها قطب الهيدروجين القياسي والقطب الآخر قطب الخارصين كما هو موضح بالرسم.

(٢) أهم التفاعلات:

(أ) يحدث عند قطب الخارصين أكسدة وعند قطب الهيدروجين اختزال على النحو الآتي:

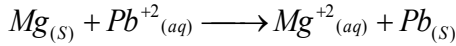


(٣) تعيين قراءة الفولتميتر = جهد الخلية = جهد تأكسد الخارصين + جهد اختزال الهيدروجين.

٠.٧٦ = جهد تأكسد الخارصين + صفر .

∴ جهد تأكسد الخارصين = ٠.٧٦ فولت

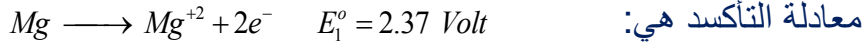
خلية جلفانية يحدث فيها التفاعل الآتي:



(أ) اكتب معادلتى الأكسدة والاختزال في الخلية.

(ب) احسب جهد الخلية (قوتها الدافعة الكهربائية) إذا علمت أن جهود الاختزال للمغنسيوم والرصاص على الترتيب هما: [-٢.٣٧ ، -٠.١٣] فولت.

الإجابة النموذجية:



∴ ق.د.ك للخلية = جهد تأكسد المصعد (المغنسيوم) + جهد اختزال المهبط (الرصاص)

$$E^{\circ} = E_2^{\circ} + E_1^{\circ} = -0.13 - 2.37 = -2.50 \text{ فولت}$$

تمثل المعادلة الآتية التفاعل الذي يحدث في إحدى الخلايا الجلفانية



فإذا علمت أن E° للخلية يساوي +٠.٥١ فولت وأن جهد الاختزال للخارصين يساوي -٠.٧٦ فولت فأجب عما يأتي:

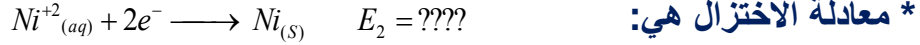
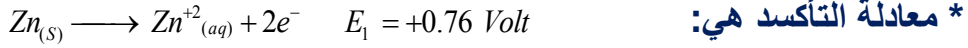
(١) اكتب رمز الخلية.

(٢) أي القطبين المصعد وأيها المهبط وما شحنة كل منهما.

(٣) احسب جهد اختزال قطب النيكل.

الإجابة النموذجية:

نكتب أولاً معادلتين الأكسدة والاختزال.



(٢) المصعد هو قطب الخارصين وهو قطب سالب والمهبط هو قطب النيكل وهو قطب موجب.

(٣) ق. دك E° للخلية = جهد تأكسد الخارصين + جهد اختزال النيكل

$$0.51 = 0.76 + \text{جهد اختزال النيكل.}$$

$$0.51 - 0.76 = \text{جهد اختزال النيكل.}$$

$$\therefore \text{جهد اختزال النيكل} = -0.25 \text{ فولت.}$$

السلسلة الكهروكيميائية: The electromotive Series

هي عبارة عن ترتيب تصاعدي لقيم جهود الاختزال القياسية بالنسبة لجهد اختزال قطب الهيدروجين القياسي.

جهود الاختزال القياسية لعدد من أنصاف التفاعلات عند (٢٥ س).

نصف التفاعل			E° فولت	
$Li^+_{(aq)}$	$+ 1e^-$	\rightleftharpoons	$Li_{(s)}$	-3.05
$K^+_{(aq)}$	$+ 1e^-$	\rightleftharpoons	$K_{(s)}$	-2.93
$Ba^{+2}_{(aq)}$	$+ 2e^-$	\rightleftharpoons	$Ba_{(s)}$	-2.90
$Ca^{+2}_{(aq)}$	$+ 2e^-$	\rightleftharpoons	$Ca_{(s)}$	-2.89
$Na^+_{(aq)}$	$+ 1e^-$	\rightleftharpoons	$Na_{(s)}$	-2.71
$Mg^{+2}_{(aq)}$	$+ 2e^-$	\rightleftharpoons	$Mg_{(s)}$	-2.37
$Be^{+2}_{(aq)}$	$+ 2e^-$	\rightleftharpoons	$Be_{(s)}$	-1.85
$Al^{+3}_{(aq)}$	$+ 3e^-$	\rightleftharpoons	$Al_{(s)}$	-1.66
$Mn^{+2}_{(aq)}$	$+ 2e^-$	\rightleftharpoons	$Mn_{(s)}$	-1.18
$2H_2O$	$+ 2e^-$	\rightleftharpoons	$H_{2(g)} + 2OH^-_{(aq)}$	-0.83
$Zn^{+2}_{(aq)}$	$+ 2e^-$	\rightleftharpoons	$Zn_{(s)}$	-0.76
$Cr^{+3}_{(aq)}$	$+ 3e^-$	\rightleftharpoons	$Cr_{(s)}$	-0.74
$Fe^{+2}_{(aq)}$	$+ 2e^-$	\rightleftharpoons	$Fe_{(s)}$	-0.44
$Cd^{+2}_{(aq)}$	$+ 2e^-$	\rightleftharpoons	$Cd_{(s)}$	-0.40
$PbSO_4(aq)$	$+ 2e^-$	\rightleftharpoons	$Pb_{(s)} + SO_4^{2-}(aq)$	-0.31
$Co^{+2}_{(aq)}$	$+ 2e^-$	\rightleftharpoons	$Co_{(s)}$	-0.28
$Ni^{+2}_{(aq)}$	$+ 2e^-$	\rightleftharpoons	$Ni_{(s)}$	-0.25
$Sn^{+2}_{(aq)}$	$+ 2e^-$	\rightleftharpoons	$Sn_{(s)}$	-0.14
$Pb^{+2}_{(aq)}$	$+ 2e^-$	\rightleftharpoons	$Pb_{(s)}$	-0.13
$2H^+_{(aq)}$	$+ 2e^-$	\rightleftharpoons	$H_{2(g)}$	0.00
$Sn^{+4}_{(aq)}$	$+ 2e^-$	\rightleftharpoons	$Sn^{+2}_{(aq)}$	+0.13
$Cu^{+2}_{(aq)}$	$+ 2e^-$	\rightleftharpoons	$Cu^{+1}_{(aq)}$	+0.15
$SO_4^{2-}(aq) + 4H^+_{(aq)}$	$+ 2e^-$	\rightleftharpoons	$SO_{2(g)} + 2H_2O$	+0.20
$AgCl_{(s)}$	$+ 1e^-$	\rightleftharpoons	$Ag_{(s)} + Cl^-_{(aq)}$	+0.22
$Cu^{+2}_{(aq)}$	$+ 2e^-$	\rightleftharpoons	$Cu_{(s)}$	+0.34
$O_{2(g)} + 2H_2O_{(l)}$	$+ 4e^-$	\rightleftharpoons	$4OH^-_{(aq)}$	+0.40
I_2	$+ 2e^-$	\rightleftharpoons	$2I^-_{(aq)}$	+0.53
$MnO_4^- + 2H_2O_{(l)}$	$+ 3e^-$	\rightleftharpoons	$MnO_{2(s)} + 4OH^-$	+0.59
$O_{2(g)} + 2H^+_{(aq)}$	$+ 2e^-$	\rightleftharpoons	$H_2O_{2(aq)}$	+0.68
$Fe^{+3}_{(aq)}$	$+ 1e^-$	\rightleftharpoons	$Fe^{+2}_{(aq)}$	+0.77
$Ag^+_{(aq)}$	$+ 1e^-$	\rightleftharpoons	$Ag_{(s)}$	+0.80
$Hg^{+2}_{(aq)}$	$+ 2e^-$	\rightleftharpoons	$Hg_{(l)}$	+0.85
$2Hg^{+2}_{(aq)}$	$+ 2e^-$	\rightleftharpoons	$Hg^{+2}_{2(aq)}$	+0.90
$NO^-_{3(aq)} + 3H^+_{(aq)}$	$+ 3e^-$	\rightleftharpoons	$NO_{(g)} + 2H_2O$	+0.96
$Br_{2(aq)}$	$+ 2e^-$	\rightleftharpoons	$2Br^-_{(aq)}$	+1.06

زيادة قوة العامل المؤكسد

زيادة قوة العامل المختزل

$Pt^{+2}_{(aq)} + 2e^-$	\rightleftharpoons	$Pt_{(s)}$	+1.20
$O_{2(g)} + 4H^{+}_{(aq)}$	\rightleftharpoons	$2H_2O$	+1.23
$MnO_{2(s)} + 4H^{+}_{(aq)}$	\rightleftharpoons	$Mn^{+2}_{(aq)} + 2H_2O$	+1.23
$Cr_2O^{2-}_{7(aq)} + 14H^{+}_{(aq)}$	\rightleftharpoons	$2Cr^{+3}_{(aq)} + 7H_2O$	+1.33
$Cl_{2(g)} + 2e^-$	\rightleftharpoons	$2Cl_{(aq)}$	+1.36
$Au^{+3}_{(aq)} + 3e^-$	\rightleftharpoons	$Au_{(s)}$	+1.50
$MnO^{+4}_{(aq)} + 8H^{+}_{(aq)}$	\rightleftharpoons	$Mn^{+2}_{(aq)} + 4H_2O$	+1.51
$Ce^{+4}_{(aq)} + 1e^-$	\rightleftharpoons	$Ce^{+3}_{(aq)}$	+1.61
$PbO_{2(s)} + 4H^{+}_{(aq)} + SO^{2-}_{4(aq)}$	\rightleftharpoons	$PbSO_{4(aq)} + 2H_2O$	+1.70
$H_2O_{2(aq)} + 2H^{+}_{(aq)}$	\rightleftharpoons	$2H_2O$	+1.77
$Co^{+3}_{(aq)} + 1e^-$	\rightleftharpoons	$Co^{+2}_{(aq)}$	+1.82
$O^{+3}_{(g)} + 2H^{+}_{(aq)}$	\rightleftharpoons	$O_{2(g)} + H_2O_{(l)}$	+2.07
$F_{2(g)} + 2e^-$	\rightleftharpoons	$2F^{-}_{(aq)}$	+2.87

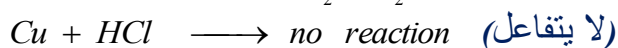
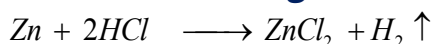
يلاحظ على هذا الجدول أن هناك عناصر رتبت فوق الهيدروجين بمعنى أن قيمة جهود الاختزال (E^0) لهذه العناصر هي قيمة سالبة أي أقل قيمة من جهد اختزال الهيدروجين وهذا يعني أنها أقل ميلاً للاختزال من الهيدروجين وهناك عناصر رتبت أسفل التفاعل الاختزالي للهيدروجين وهذا يعني أن قيمة جهود الاختزال E^0 لهذه العناصر هي قيم موجبة أي أعلى من الهيدروجين ($E^0_H = \text{Zerro}$) وهذا يعني أنها أكثر ميلاً للاختزال من الهيدروجين.

ولقد أطلق على هذا الترتيب المتسلسل لجهود الأقطاب الاختزالية اسم السلسلة الكهروكيميائية ويتفق هذا الترتيب المتسلسل مع درجة النشاط الكيميائي لهذه العناصر. حيث أنه كلما اتجهنا في هذه السلسلة الكهروكيميائية من أعلى إلى أسفل تزداد قدرة المادة على الاختزال أكثر من غيرها من المواد التي تقع فوقها وهذا يعني زيادة قوتها كعوامل مؤكسدة وكلما اتجهنا من أسفل إلى أعلى تقل قدرة هذه المواد على الاختزال وتزداد قدرتها على التأكسد وهذا يعني أن قوتها تزداد كعوامل مختزلة.

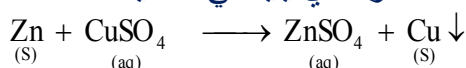
مزايا السلسلة الكهروكيميائية :

يمكن توضيحها من خلال النقاط الآتية :

(١) العناصر التي تعلو الهيدروجين في المتسلسلة الكهروكيميائية يمكنها أن تحل محله في محاليل الأحماض وفي الماء بينما العناصر التي تلي الهيدروجين في السلسلة لا يمكنها أن تحل محل الهيدروجين في الماء أو محاليل الأحماض.



(٢) كل عنصر في السلسلة يمكنه أن يحل محل العنصر الذي يليه في محاليل أملاحه.



(٣) عناصر مقدمة السلسلة الكهروكيميائية لها أعلى قيم جهود تأكسد (أي أقل قيم جهود اختزال) لذا فهي نشطة جداً كيميائياً علاوة على أنها عوامل مختزلة قوية.

(٤) عناصر مؤخرة السلسلة أقل قيم جهود تأكسد فهي غير نشطة وهي تعتبر عوامل مؤكسدة قوية.

(٥) عناصر مقدمة السلسلة لا يمكن تحضيرها صناعياً بالتحليل الكهربائي لمحاليل أملاحها (علل).

ج/ نظراً لنشاطها الكيميائي ولكن يمكن تحضيرها بالتحليل الكهربائي لمصاهير أملاحها لصغر جهود اختزالها أي لنشاطها الكيميائي العالي.

(٦) يمكن التنبؤ بإمكانية حدوث تفاعل أكسدة واختزال بشكل تلقائي أم لا وذلك عن طريق حساب قيمة جهد الخلية [ق. د. ك].

■ فإذا كانت قيمة ق. د. ك. للخلية موجبة هذا يعني أن التفاعل يتم بصورة تلقائية.

■ وإذا كانت ق. د. ك. سالبة هذا يعني أن التفاعل يتم بصورة غير تلقائية.

(٧) عند مقارنة قيمة جهدي الاختزال لعنصرين فإن العنصر الأقل جهد اختزال يكون أنود (مصعد) الخلية الجلفانية وهو القطب السالب والعنصر الأعلى جهد اختزال يكون كاثود (مهبط) الخلية وهو القطب الموجب.

٨) القيمة العددية لجهد الاختزال القياسي لأي نصف خلية يساوي القيمة العددية لجهد الأكسدة القياسي لنفس الخلية ولكن بإشارة مخالفة.

مثال :

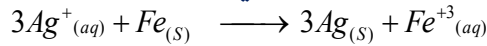
إذا كان جهد الاختزال القياسي لقطب الخارصين = -٠.٧٦ فولت.
 ■ إذن: جهد التأكسد القياسي لقطب الخارصين = +٠.٧٦ فولت.

من أهم مزايا السلسلة الكهروكيميائية :

يمكن الاستفادة من السلسلة الكهروكيميائية في عديد من التطبيقات هما:
 ١- حساب جهد الخلايا الجلفانية.
 ٢- مقارنة قوة العوامل المؤكسدة والمختزلة للعناصر.
 ٣- التنبؤ بالتفاعلات وكيفية حدوثها.

مثال :

خلية جلفانية يحدث فيها التفاعل الآتي:



المطلوب:

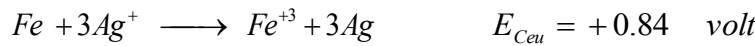
اكتب رمز الخلية - وضح ما إذا كان التفاعل الحادث في الخلية تلقائي أم لا. علماً بأن جهد الاختزال القياسي لكل من الفضة والحديد هما على الترتيب (٠.٨٠ فولت ، - ٠.٠٤ فولت).

الإجابة النموذجية :

* معادلة التأكسد والاختزال :



* رمز الخلية الجلفانية هو :



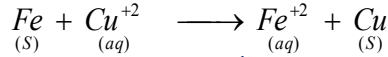
ق. د. ك للخلية (E_{Cell}) = جهد أكسدة الحديد (المصعد) + جهد اختزال الفضة (المهبط)

$$= ٠.٨٠ + ٠.٠٤ = ٠.٨٤ \text{ فولت}$$

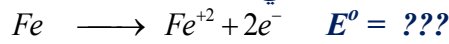
∴ ق. د. ك = قيمة موجبة

∴ التفاعل يتم بصورة تلقائية في الخلية. (لأن قيمة ق. د. ك موجبة).

سؤال : تختزل أيونات النحاس Cu^{+2} بواسطة Fe طبقاً للمعادلة الآتية:



فإذا علمت أن قيمة E^o_{Cell} للخلية تساوي ٠.٧٨ فولت وأن جهد الاختزال للنحاس (E^o) يساوي +٠.٣٤ فولت فما قيمة E^o لنصف التفاعل الآتي:



الإجابة النموذجية :

المعادلة الكلية للتفاعل تشير إلى أن الحديد حدث له تأكسد وحدث اختزال لأيونات النحاس ولذلك يكون الحديد هو المصعد والنحاس هو المهبط.

∴ جهد الخلية E_{Cell} = جهد تأكسد المصعد + جهد اختزال المهبط

= جهد تأكسد الحديد + جهد اختزال النحاس

$$0.78 = \text{جهد تأكسد الحديد} + 0.34$$

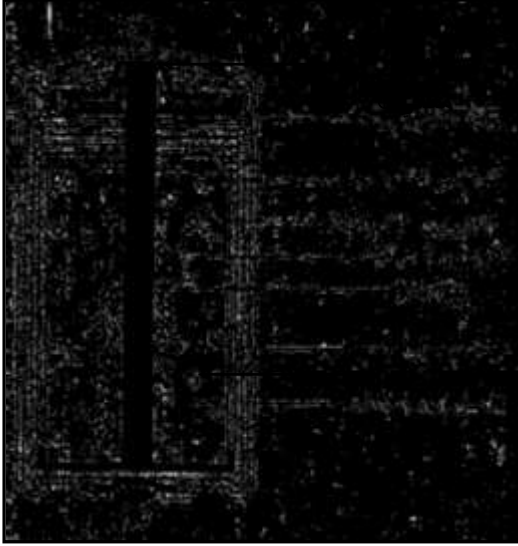
$$\text{جهد تأكسد الحديد} = 0.78 - 0.34 = 0.44 \text{ فولت}$$

بعض الخلايا الجلفانية العملية (التطبيقات العملية على الخلايا الجلفانية):

أ) الخلايا الجافة:

(البطاريات الجافة) يوجد ثلاث أنواع من الخلايا الجافة وهي:

١) خلية (بطارية) الخارصين - كربون:



تركيب الخلية:

■ **الأنود (المصعد):** وهو عبارة عن وعاء من

فلز الخارصين وهو القطب السالب يغلف من الداخل بالكلوريت وهو عبارة عن عجينة رطبة من كلوريد الخارصين وكلوريد الأمونيوم وهذا الجزء يمثل نصف الخلية.

■ **الكاثود (المهبط):** عمود من الجرافيت

(الكربون) وهو القطب الموجب في وسط الخلية محاطاً بعجينة رطبة من ثاني أكسيد المنجنيز (عامل مؤكسد) وكلوريد الأمونيوم والكربون المجزأ وهذا الجزء يمثل النصف الآخر من الخلية.

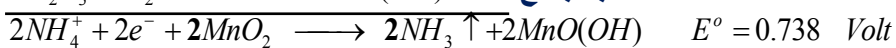
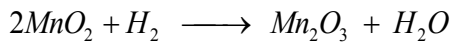
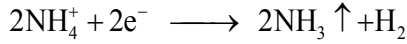
التفاعلات التي تحدث في الخلية:

أ) عند الأنود تحدث (عملية التأكسد): تتأكسد ذرات الخارصين.

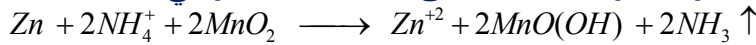


ب) عند الكاثود تحدث (عملية الاختزال):

تختزل أيونات الأمونيوم إلى غاز الأمونيا + هيدروجين الذي يتأكسد بواسطة MnO_2 ويمنع استقطاب غاز الهيدروجين الذي يضعف جهد الخلية.



وبجمع معادلتين الأكسدة والاختزال نحصل على المعادلة الكلية وهي:



$$E_2^{\circ} + E_1^{\circ} = E_{Cell} = 0.762 + 0.738 = 1.5 \text{ فولت (ق. د. ك للبطارية)}$$

ملاحظة:

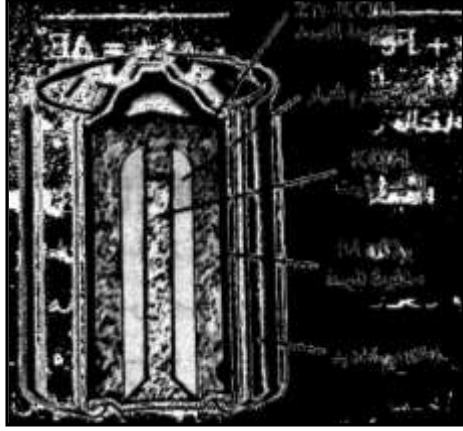
غاز الأمونيا الناتج يتحد مع أيونات الخارصين مكوناً مركباً مترابكاً من أيون الخارصين النشادري $[Zn(NH_3)_4]^{++}$ والذي يقلل من تراكم غاز الأمونيا عند المهبط.

٢) الخلية (البطارية) القاعدية:

من أهم صفات هذه البطارية.

٢- أصغر حجماً.

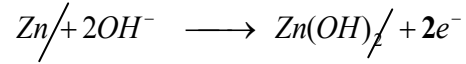
١- أطول عمراً.



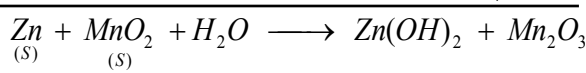
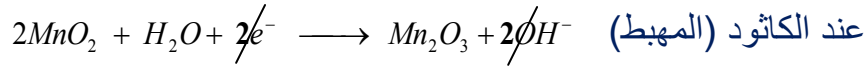
التركيب:

- **الأنود (المصعد):** وعاء من الخارصين وهو القطب السالب.
- **الكاثود:** ليس عموداً من الكربون ولكن نستخدم بدلاً منه عجينة من فلز الخارصين وهيدروكسيد البوتاسيوم ويعمل ثاني أكسيد المنجنيز MnO_2 كاثوداً.

التفاعلات التي تحدث في الخلية:



عند الأنود (المصعد)



(S) (S)

المعادلة الكلية:

٣ خلية (بطارية) الزئبق:

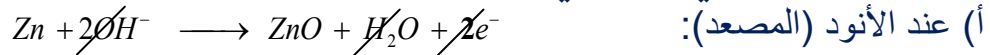
من صفاتها: صغر حجمها ولذا تستخدم في الآلات الحسابية ومقومات السمع.



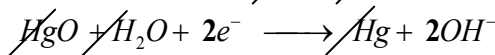
التركيب:

- **الأنود (المصعد):** عجينة من الخارصين مع هيدروكسيد البوتاسيوم.
- **الكاثود (المهبط):** وهو عبارة عن أكسيد الزئبق.

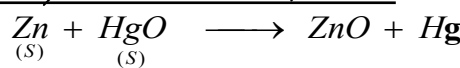
التفاعلات التي تحدث في الخلية:



أ) عند الأنود (المصعد):



ب) عند الكاثود (المهبط):



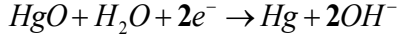
(S)

من عيوب الخلايا الجافة:

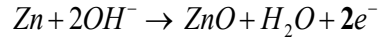
- ١- تعطي ق. د. ك صغيرة.
- ٢- لا يمكن إعادة شحنها.
- ٣- تستهلك فيها المواد الكيميائية.

أنواع الخلايا الجافة الثلاث موضحاً المصعد والمهبط فيها كذلك نوع التفاعل

نوع الخلية الجافة	المصعد	المهبط
خلية الخارصين والكربون	الخارصين $Zn \rightarrow Zn^{2+} + 2e^-$	الكربون $2NH_4^+ + 2e^- + 2MnO_2 \rightarrow 2MnO(OH) + 2NH_3 \uparrow$
الخلية القاعدية	الخارصين + هيدروكسيد البوتاسيوم $Zn + 2OH^- \rightarrow Zn(OH)_2 + 2e^-$	ثاني أكسيد المنجنيز $2MnO_2 + H_2O + 2e^- \rightarrow Mn_2O_3 + 2OH^-$
خلية الزئبق	الخارصين + هيدروكسيد	أكسيد الزئبق



البوتاسيوم



(ب) خلايا خزن الطاقة :

يمثل المركب الرصاصي (بطارية السيارة) نموذج لخلايا خزن الطاقة.

التركيب:



- (١) وعاء الأيونيت (البلاستيك المتين) الذي يتحمل الحرارة العالية ويقاوم الأحماض والقلويات.
- (٢) مجموعة من ألواح الرصاص السميكة وهي نوعان:

* ألواح مغطاة بعجينة من الرصاص الأسفنجي Pb تتصل معاً وتكون أنود الخلية (القطب السالب).

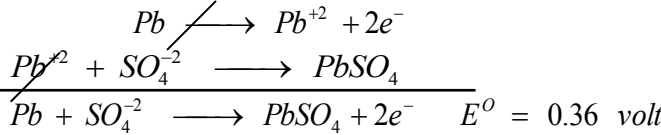
* ألواح مغطاة بعجينة من أكسيد الرصاص PbO_2 تتصل معاً لتكون كاثود الخلية (القطب الموجب). ويفصل بين مجموعتي ألواح الرصاص ألواح عازلة من مادة البلاستيك.

- (٣) الكتروليت الخلية وهو عبارة عن محلول مخفف لحمض الكبريتيك.

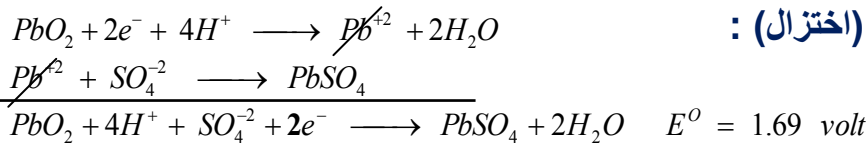
التفاعلات التي تحدث في المركب الرصاصي:

عند غلق الدائرة باستعمال مفتاح التشغيل تحدث التفاعلات الآتية عند الأقطاب.

عند الأنود (عملية أكسدة):

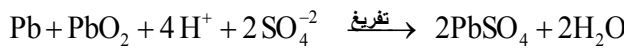
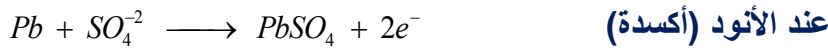


عند الكاثود (اختزال):



∴ ق. د. ك للبطارية = جهد تأكسد الأنود + جهد اختزال الكاثود

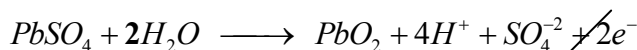
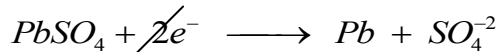
$$= 0.36 + 1.69 = 2.05 \text{ فولت}$$

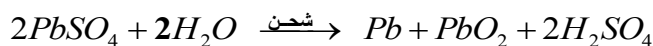


ملحوظة هامة: عند التشغيل (التفريغ) يقل تركيز الحمض في الإلكتروليت.

كيفية إعادة شحن البطارية:

نتيجة الاستخدام الطويل للبطارية يقل تركيز الحمض في الإلكتروليت وزيادة نسبة الماء مما يؤدي إلى نقص كمية التيار الكهربائي الناتج عنها ولذا نقوم بشحن البطارية وذلك بتوصيل طرفي البطارية بمصدر كهربائي مستمر خارجي له جهد أكبر من الجهد الناتج من البطارية المراد شحنها وبذلك تنعكس التفاعلات وتسمى هذه العملية بعملية شحن البطارية.





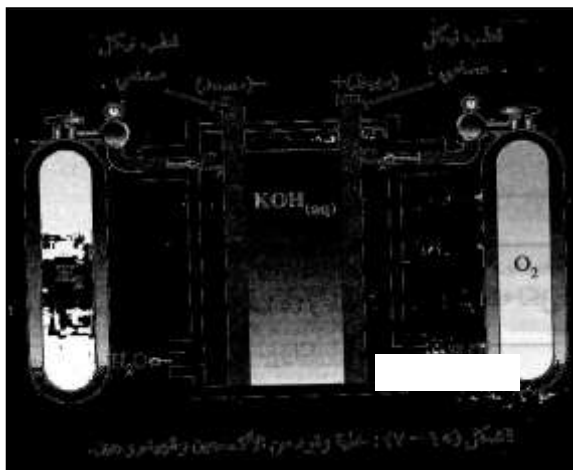
وبذلك يزداد تركيز الحمض وتصبح البطارية جاهزة للتشغيل مرة ثانية.

س / علل : تعتبر الخلايا الجلفانية خلايا انعكاسية ؟

لأنه إذا ما تم توصيل الخلية بمصدر كهربائي خارجي يقوم بإمداد الخلية بكمية من الكهرباء أكثر قليلاً جداً من الكمية الناتجة منها يتم انعكاس التفاعل التلقائي الذي كان يحدث أصلاً وينعكس تفاعل الأكسدة إلى اختزال والاختزال إلى أكسدة.

(ج) خلايا الوقود :

تعتبر خلايا الوقود بأنها خلايا جلفانية أولية تتحول فيها الطاقة الكيميائية مباشرة إلى طاقة كهربائية (دون المرور على الطاقة الحرارية).



التركيب:

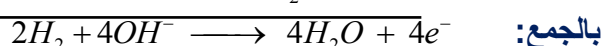
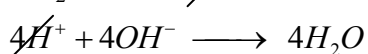
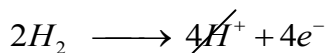
- (١) ثلاث حجرات منفصلة عن بعضها بأقطاب كربون مسامية.
- (٢) الأنود والكاثود: عبارة عن أقطاب الكربون المسامي النشط المنتشر فيها البلاتين أو النيكل الممزجاً كعامل مساعد.
- (٣) الإلكتروليت: وهو عبارة عن محلول مائي لمادة قلوية مثل هيدروكسيد البوتاسيوم الساخن ويوضع في الحجرة الوسطى.

التفاعلات التي تحدث داخل

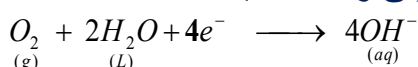
الخلية:

يدفع غاز الهيدروجين إلى إحدى الحجرتين الجانبيتين (المصعد) بينما يدفع غاز الأكسجين إلى الحجرة الجانبية (المهبط) وينتشر هذان الغازان ببطء خلال الأقطاب حيث يتفاعلان مع الإلكتروليت الموجودة في الحجرة الوسطى وتحدث التفاعلات الآتية:

(أ) عند الأنود (المصعد): يتأكسد غاز الهيدروجين بفقدته للإلكترونات ويتحول إلى أيونات الهيدروجين الموجبة والتي تتحد مع أيونات الهيدروكسيل OH^- السالبة الناتجة عن تفكك الإلكتروليت KOH ويتكون الماء.



(ب) عند الكاثود (المهبط): يختزل الأكسجين باكتسابه إلكترونات وفي وجود الماء يتحول إلى أيونات الهيدروكسيل التي تذهب إلى وسط الخلية.

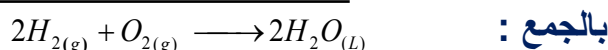
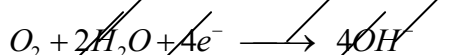
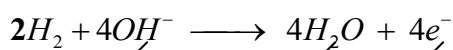


(g)

(L)

(aq)

وعند جمع التفاعلين السابقين (الأكسدة والاختزال) نحصل على المعادلة الكلية الحادثة في الخلية وهي:



مزايا وعيوب خلايا الوقود:

أولاً : مزاياها:

- ١) تعمل هذه الخلايا عند درجات الحرارة المرتفعة ولذلك يتبخر الماء المتكون من التفاعل ويمكن سحبه وتكثيفه حيث يستخدم كمصدر لمياه الشرب في السفن الفضائية.
- ٢) أقطاب الخلية لا تستهلك أثناء التشغيل.
- ٣) يمكن توصيل عدد كبير من هذه الخلايا على التوالي لتكوين بطارية ذات قدرة كهربية أكبر وإنتاج كمية وافرة من الماء.
- ٤) لا تنتج هذه الخلايا مواد ملوثة للبيئة.
- ٥) هذه الخلايا قد تلعب دوراً هام أكبر في مستقبل بدائل الطاقة.

من عيوبها:

- ١ - الحجم الكبير.
- ٢ - ارتفاع التكلفة.

السيارات الكهربائية:

باتت فكرة تشغيل السيارات بالكهرباء بدلاً من الجازولين فكرة جيدة للحد من مشاكل التلوث الهوائي الناتج عن احتراق الجازولين وأن استعمال المراكم الرصاصية في الغالب يكون لبء تشغيل السيارة فقط إلا أن الأبحاث لا زالت مستمرة في البلدان الصناعية لتوفير بطاريات نموذجية من أجل سيارات تعمل بالكهرباء بدلاً من الجازولين.

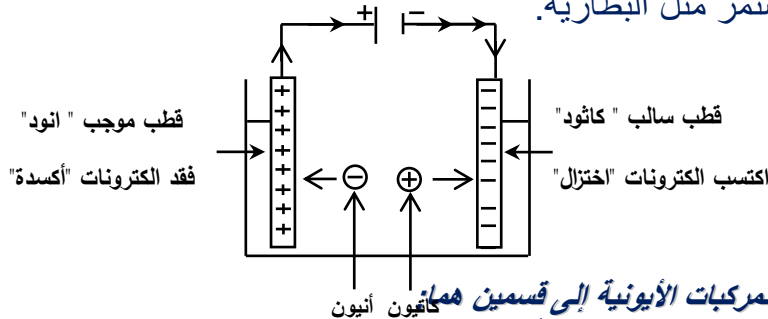
ثانياً: خلية التحليل الكهربائي (الخلية الإلكتروليتية) Electrolytic Cell

هذا النوع من الخلايا تستخدم الطاقة الكهربائية لإحداث تفاعلات التأكسد والاختزال.

تعريف خلايا التحليل الكهربائي (الخلايا الإلكتروليتية): هي أداة (أجهزة) تعمل على تحويل الطاقة الكهربائية إلى طاقة كيميائية بصورة غير تلقائية.

مكونات خلية التحليل الكهربائي :

- ١) إناء يحتوي على إلكتروليت (محلول أو مصهور).
- ٢) الصفائح التي تستخدم في توصيل التيار الكهربائي وهي تسمى بالأقطاب وهي نوعان:
أ- الأنود (المصعد): وهو القطب الذي يوصل بالطرف الموجب للبطارية ويقوم بتوصيل التيار خارج المحلول أو المصهور وذلك بفقد إلكترونات فيصبح موجب وعنده تحدث عملية الأكسدة وتنجذب إليه الأيونات السالبة.
- ب- الكاثود (المهبط): وهو القطب الذي يوصل بالطرف السالب للبطارية ويقوم بتوصيل التيار داخل المحلول أو المصهور وذلك باكتساب الإلكترونات فيصبح سالباً وتحدث عنده تفاعلات الاختزال وتنجذب إليه الأيونات الموجبة.
- ٣) مصدر لتيار كهربائي مستمر مثل البطارية.



تقسم عملية التحليل الكهربائي للمركبات الأيونية إلى قسمين هما:

- ١- التحليل الكهربائي لمصاهير المركبات الأيونية.
- ٢- التحليل الكهربائي لمحاليل المركبات الأيونية.

أولاً: التحليل الكهربائي لمصاهير الأملاح (المركبات الأيونية):

عند صهر المركبات الأيونية باستخدام الحرارة تنكسر الرابطة الأيونية بين الأيونات الموجبة والسالبة وتصبح هذه الأيونات حرة الحركة وبسبب وجود مصدر تيار كهربائي

(بطارية) فإن هذه الأيونات تتجه نحو الأقطاب المخالفة لها في الشحنة حيث تتجه الأيونات الموجبة نحو المهبط (-) وتتجه الأيونات السالبة نحو المصعد (+) وتحدث عملية التحليل الكهربائي.

مثال:

التحليل الكهربائي لمصهور ملح الطعام (كلوريد الصوديوم NaCl):

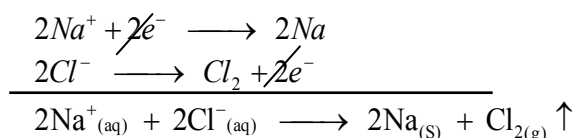
(١) عند القيام بصهر كلوريد الصوديوم تتأين جزيئاته إلى أيونات موجبة Na^+ وأيونات سالبة Cl^- طبقاً للمعادلة الآتية: $NaCl_{(s)} \xrightarrow{\text{طاقة}} Na^+_{(L)} + Cl^-_{(L)}$

(٢) نتيجة مرور التيار الكهربائي في هذا المصهور باستخدام أقطاب من الجرافيت أو البلاتين تحدث عملية الأكسدة والاختزال.

أ- عند المهبط تحدث عملية (اختزال) تتجه أيونات الصوديوم Na^+ الموجبة نحو المهبط وتختزل (تتعادل) حسب معادلة الاختزال الآتية: $Na^+_{(L)} + e^- \longrightarrow Na_{(S)}$

ب- عند المصعد (تحدث عملية التأكسد): تتجه أيونات الكلور السالبة Cl^- وتتأكسد (تتعادل) حسب معادلة التأكسد الآتية: $2Cl^- \longrightarrow Cl_2 + 2e^-$

ولكتابة التفاعل الكلي نجمع التفاعلات النصفية (الاختزال والأكسدة) التي حدثت على الأقطاب بعد ضرب معادلة اختزال أيون الصوديوم $\times 2$ بهدف جعل عدد الإلكترونات المكتسبة مساوية لعدد الإلكترونات المفقودة كما يلي:



∴ نواتج عملية التحليل الكهربائي لمصهور كلوريد الصوديوم (NaCl) هي:

- ١- تجمع ذرات الصوديوم على المهبط. ٢- تصاعد غاز الكلور على المصعد.

والجدير بالذكر أن هذه الطريقة تستخدم صناعياً لتحضير الصوديوم وغاز الكلور.

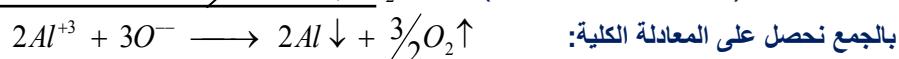
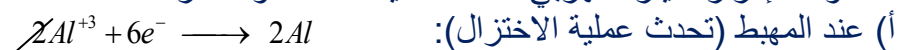
تستخدم في عمليات التحليل الكهربائي عادة أقطاب من الجرافيت أو البلاتين وهذه الأقطاب تعتبر أقطاب خاملة أو محايدة أي أنها لا تشترك ولا تنافس على تفاعلات التأكسد والاختزال.

■ اكتب التفاعلات النصفية (الأكسدة والاختزال) التي تحدث على الأقطاب ثم التفاعل الكلي عند إجراء عملية التحليل الكهربائي لمصهور البوكسيت Al_2O_3 .



الإجابة النموذجية :

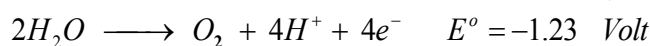
وعند إمرار التيار الكهربائي تحدث عملية الأكسدة والاختزال



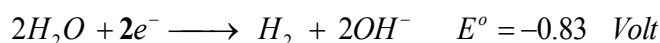
ثانياً: التحليل الكهربائي للمحاليل الإلكتروليتية:

يعتبر التحليل الكهربى للمحاليل الإلكتروليتية المائية أكثر تعقيداً من المصاهير (علل).

ج/ لأن الماء يدخل في التفاعل وقد يتأكسد أو يختزل حسب المعادلتين الآتيتين:
(١) يتأكسد الماء وفقاً للمعادلة الآتية:



(٢) يختزل الماء وفقاً للمعادلة الآتية:



العوامل التي تتوقف عليها نواتج التحليل الكهربى للمحاليل الإلكتروليتية



(١) جهود الاختزال القطبية لأنواع الأيونات:

أ- تحدث عملية الأكسدة عند الأنود (المصعد) والأيونات السالبة التي جهود اختزالها أقل تتأكسد أولاً.

ب- يحدث الاختزال عند الكاثود (المهبط) والأيونات الموجبة التي جهود اختزالها أعلى تختزل أولاً.

(٢) نوع مادة القطب :

عندما توضع أقطاب الخلية وخاصةً المصعد في محلول من أملاحه فإن ذرات المصعد تتأكسد متحولة إلى أيونات موجبة تتجه إلى المحلول وبذلك يتآكل قطب المصعد ويقل وزنه أما أيونات المصعد التي توجد في المحلول يتم اختزالها عند المهبط وتتبادل متحولة إلى ذرات متعادلة وتترسب على قطب المهبط وبذلك يزداد وزن المهبط.

ملحوظة وزن ما يفقده المصعد = وزن ما يترسب على المهبط.

مثال :

التحليل الكهربى لمحلول كبريتات النحاس (II) بين قطبين من النحاس:

(١) الأيونات التي توجد في الخلية هي: $(CuSO_4 \xrightarrow{H_2O} Cu^{+2}_{(aq)} + SO_{4(aq)})$.

(٢) عند إمرار التيار الكهربى تحدث عملية الأكسدة والاختزال:

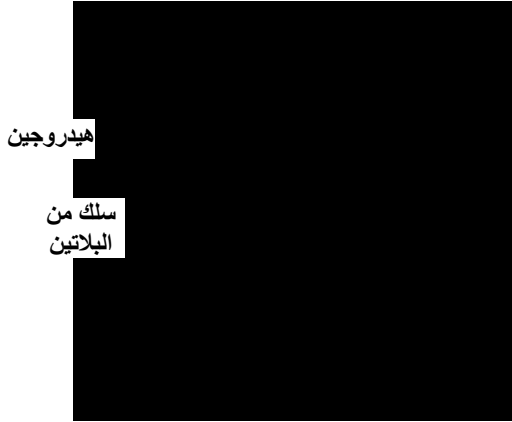
أ- **عند المصعد:** تتأكسد ذرات المصعد لأن المصعد من النحاس ووضع في محلول من أملاح النحاس وهو القطب الموجب أي جهد اختزاله أقل ولذا تتأكسد ذراته طبقاً لمعادلة التأكسد الآتية: $Cu_{(s)} \longrightarrow Cu^{+2}_{(aq)} + 2e^-$ وبذلك يتآكل قطب المصعد ويقل وزنه.

ب- **عند المهبط:** يتم اختزال أيونات المصعد التي توجد في المحلول متحولة إلى ذرات متعادلة طبقاً لمعادلة الاختزال الآتية: $Cu^{+2}_{(aq)} + 2e^- \longrightarrow Cu_{(s)}$ وبذلك تترسب ذرات النحاس على المهبط ويزداد وزن المهبط.

(٣) درجة تركيز المحلول:

تزداد جهود الاختزال للأيونات الموجبة بزيادة تركيز المحلول وتقل بنقص التركيز ويقل جهد الاختزال للأيونات السالبة بزيادة التركيز ويزداد بنقص التركيز.

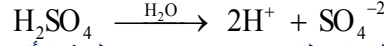
مثال : التحليل الكهربى لمحلول حمض الكبريتيك المخفف باستخدام قطبين من



البلاتين:

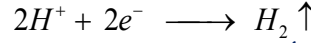
(١) نكون خلية تحليل كهربى كما هو موضح بالرسم.

(٢) يتأين الحمض فى الماء حسب المعادلة الآتية:

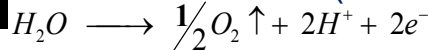


(٣) عند إمرار التيار الكهربى تحدث عملية الأكسدة والاختزال.

أ- عند الكاثود (المهبط) اختزال.

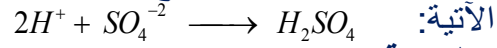


ب- عند الأنود (المصعد) أكسدة.



بالجمع: $H_2O \longrightarrow H_2 \uparrow + \frac{1}{2}O_2 \uparrow$

وتتحد أيونات الهيدروجين مع أيونات الكبريتات ويتكون حمض الكبريتيك طبقاً للمعادلة



الآتية: **إذن النتيجة هي : ١- تصاعد غاز O_2 عند المصعد.**

٢- تصاعد غاز H_2 عند المهبط.

٣- الذى يتحلل هو الماء فقط.

٤- كمية حمض الكبريتيك تظل ثابتة ولكن يزداد تركيز المحلول (علل).

ويرجع ذلك لتحلل الماء فقط إلى عنصريه H_2 ، O_2 .

تطبيقات على التحليل الكهربى للمحاليل الإلكتروليتية:

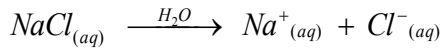
(١) تحضير بعض المركبات والعناصر.

مثال :

تحضير هيدروكسيد الصوديوم وغاز الكلور بالتحليل الكهربى لمحلول مائى مشبع من

كلوريد الصوديوم باستخدام قطبين من الكربون.

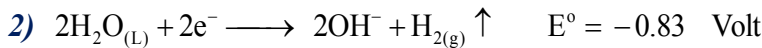
أ- يتفكك (تتأين) كلوريد الصوديوم فى الماء طبقاً للمعادلة الآتية:



ب- عند إمرار التيار الكهربى تحدث عملية الأكسدة والاختزال.

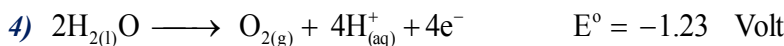
*** عند الكاثود (المهبط):** تحدث عملية الاختزال. حيث تتجه أيونات الصوديوم والماء إلى

المهبط وتحدث إحدى عمليات الاختزال المحتملة الآتية:

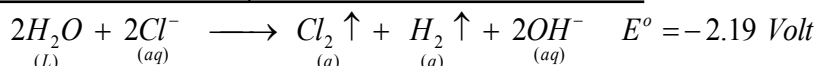
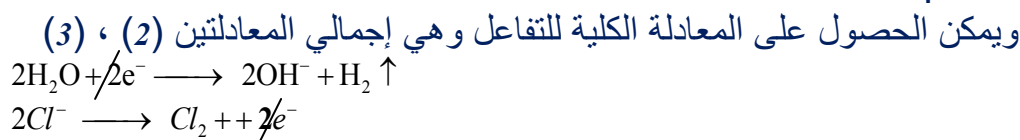


وبما أن جهد اختزال الماء أكبر من جهد اختزال الصوديوم تكون المعادلة (٢) أكثر حدوثاً وبذلك يتصاعد غاز الهيدروجين عند المهبط (كاثود).

*** عند الأنود (المصعد):** تحدث عملية الأكسدة. حيث تتجه أيونات الكلور والماء إلى المصعد وتحدث إحدى عمليات الأكسدة الآتية:



بما أن جهد أكسدة الماء أكبر من جهد أكسدة الكلور فالذي نتوقعه هو أن يتم أكسدة الماء إلا أن ما يحدث عملياً هو أن أيونات الكلور السالبة هي التي تتأكسد (علل). ويرجع ذلك لأن الأكسجين الناتج من عملية تأكسد الماء يستقطب على قطب الكربون ويتطلب ذلك زيادة في فرق الجهد لإزالة الاستقطاب مما يرفع جهد اختزال الماء أي يقلل من جهد تأكسد الماء وبذلك يزداد جهد تأكسد أيونات الكلور السالبة وبذلك تكون المعادلة (3) هي الأكثر حدوثاً عند المصعد.



ونلاحظ خلال عملية التحليل الكهربائي أن تركيز أيونات الكلور Cl^- يتناقص بمرور الوقت ويظهر تزايداً واضحاً في تركيز أيونات OH^- وبما أن أيونات الصوديوم Na^+ لم يحدث عليها أي تغير فإنها تتحد مع أيونات الهيدروكسيد OH^- مكونة هيدروكسيد الصوديوم.

وبذلك فإن النواتج المتوقعة لعملية التحليل الكهربائي لمحلول $NaCl$ هي:

١- تصاعد غاز H_2 عند المهبط. ٢- تصاعد غاز Cl_2 عند المصعد. ٣- تكوين محلول هيدروكسيد الصوديوم بدلاً من محلول كلوريد الصوديوم.

٢) الطلاء الكهربائي : Electroplating الغرض من طلاء المعادن كهربياً: ١-

إعطاء المواد المراد طلاؤها مظهراً لامعاً. ٢- حماية المعادن من الصدأ والتآكل. ٣- إعطاء المواد قيمة اقتصادية عالية وذلك بتغليفها بمعدن نفيس.

خطوات الطلاء الكهربائي: نكون خلية تحليل كهربائي على النحو الآتي:

- ١) تنظيف المادة المراد طلاؤها جيداً من أي شوائب عالقة.
- ٢) نجعل المادة المراد الطلاء بها مصعداً (+) في الخلية.
- ٣) نجعل المادة المراد طلاؤها مهبطاً (-) في الخلية.
- ٤) يغمر المصعد والمهبط في محلول من أملاح المصعد (المادة المراد الطلاء بها).
- ٥) نمرر تيار كهربائي مستمر وظيفته التحكم في عملية الطلاء ويجب أن يكون المصعد على هيئة أسطوانة تحيط بالمادة المراد طلاؤها (علل).
- ج/ حتى تتم عملية الطلاء من جميع الجهات وبشكل منتظم.

طلاء ملعقة أو شوكة من النحاس بطبقة من الفضة:



أولاً: نقوم بتنظيف الملعقة جيداً من أي شوائب عالقة بها.
ثانياً: نكون خلية تحليل كهربائي على النحو الآتي:

- ١- نجعل المادة المراد الطلاء بها (الفضة) مصعداً في الخلية (قطب موجب).
- ٢- نجعل الملعقة مهبطاً في الخلية (قطب سالب).
- ٣- يغمر المصعد والمهبط في محلول من أملاح الفضة وليكن محلول نترات الفضة $AgNO_3$.
- ٤- نمرر تيار كهربائي مستمر ضعيف فتحدث عملية الأكسدة والاختزال.
- أ) عند المصعد (أسطوانة الفضة) تحدث عملية التأكسد: $Ag_{(S)} \longrightarrow Ag^+_{(aq)} + e^-$

ب) عند المهبط (الملقعة) تحدث عملية الاختزال: $Ag^+_{(aq)} + e^- \longrightarrow Ag_{(s)}$ وتترسب ذرات الفضة على الملقعة وبذلك تتم عملية الطلاء.



٣) تنقية المعادن Purification of Metals

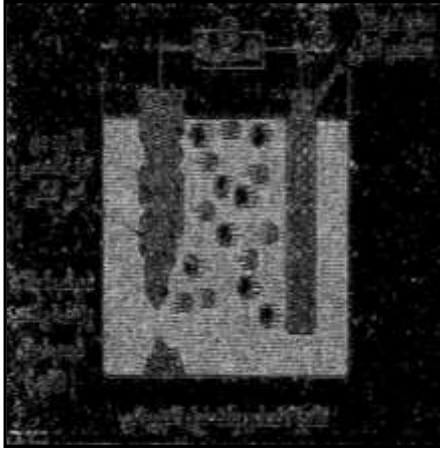
الفلزات (المعادن) المستخلصة صناعياً من خاماتها غالباً تحتوي علي نسبة من الشوائب أي أن درجة نقاؤها تجعلها لا تصلح لكثير من التطبيقات العملية لأن الشوائب تقلل من كفاءتها.

خطوات تنقية المعادن:

نكون خلية تحليل كهربى على النحو الآتى :

- ١- نجعل المادة الغير نقيه مصعداً في الخلية (قطب موجب).
- ٢- نجعل المادة النقية مهبطاً في الخلية (قطب سالب).
- ٣- يغمر المصعد والمهبط في محلول من أملاح المادة المراد تنقيتها.
- ٤- نمرر تيار كهربى مستمر فتحدث عملية الأكسدة والاختزال بحيث تتأكسد ذرات المادة المراد تنقيتها فقط متحولة إلى أيونات موجبة متجهة إلى المحلول أما الشوائب فتبقى معلقة على المصعد أو تسقط في قاع الخلية وعند المهبط (المادة النقية) تتجه أيونات المادة المراد تنقيتها نحو المهبط وتختزل متحولة إلى ذرات متعادلة وترسب على المهبط.

تنقية النحاس من الشوائب كهربياً:

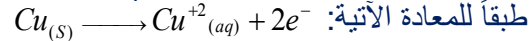


نكون خلية تحليل كهربى على النحو الآتى:

- ١) نجعل النحاس الغير نقي مصعداً في الخلية.
- ٢) نجعل النحاس النقي مهبطاً في الخلية.
- ٣) يغمر المصعد والمهبط (النحاس غير النقي والنقي) في محلول من أملاح النحاس وليكن محلول كبريتات النحاس (II) الذي تتفكك جزيئاته في الماء إلى أيونات موجبة وسالبة طبقاً للمعادلة الآتية:

٤) عند مرور التيار الكهربى تحدث عملية الأكسدة والاختزال.

أ- عند المصعد (النحاس غير النقي): تحدث عملية أكسدة حيث تتأكسد ذرات قطب المصعد (النحاس الغير نقي) طبقاً للمعادلة الآتية:



ب- عند المهبط (النحاس النقي): تحدث عملية اختزال

لأيونات النحاس Cu^{+2} التي توجد في المحلول طبقاً للمعادلة الآتية: $Cu^{+2}_{(aq)} + 2e^{-} \longrightarrow Cu_{(s)}$

وتكون النتيجة انتقال النحاس من المصعد إلى المهبط بينما الشوائب تبقى في المحلول أو تسقط في قاع الخلية ونحصل بهذه الطريقة على نحاس نقي بنسبة ٩٩.٩٥% .
اشرح موضحاً إجابتك بالمعادلات كيف يمكنك تنقية الفضة من الشوائب؟

قانون فاراداي للتحليل الكهربى:

قام العالم (فاراداي) باستنتاج العلاقة بين كمية الكهرباء التي تمر في المحلول وكمية المادة المتكونة عند الأقطاب في القانونين الآتيين:

قانون فاراداي الأول :

تناسب كمية المادة المتكونة (المنفصلة أو المترسبة أو المستهلكة) عند أحد قطبي خلية التحليل الكهربى تناسباً طردياً مع كمية الكهرباء المارة في المحلول أو المصهور.

تحقيق القانون الأول لفاراداي عملياً:

١) إمرار كميات مختلفة من الكهرباء في محلول إلكتروليتي معين.

(٢) نحسب كمية المواد المتكونة أو المستهلكة عند الكاثود والأنود في كل حالة ومقارنتها بكميات الكهرباء التي تم إمرارها.
(٣) نلاحظ أن كتل المواد المتكونة أو المستهلكة تتناسب طردياً مع كمية الكهرباء المارة في الإلكتروليت.

فمثلاً:



نلاحظ أن مولاً واحداً من الإلكترونات يحتوي على عدد من الإلكترونات يساوي عدد أفوجادرو (6.02205×10^{23} إلكترون). والذي يتفاعل مع مولاً واحداً من أيونات الفضة ليرسب مولاً واحداً من الفضة وهو يساوي الكتلة الذرية للفضة 107.88 جم وبالمثل فإن تفاعل مولين من الإلكترونات يرسب مولين من الفضة 2×107.88 وهكذا أي أن زيادة مولات الإلكترونات أي كمية الكهرباء تزيد من كمية المادة المترسبة من الفضة وهذا يحقق القانون الأول لفاراداي.

(١) كمية الكهرباء اللازمة لخلية إلكتروليزية للحصول على واحد مول من الإلكترونات لإحداث تفاعل أكسدة أو اختزال تعرف بالفاراداي.

الفاراداي = كمية الكهرباء الناتجة من مرور واحد مول من الإلكترونات.

= عدد الإلكترونات في المول الواحد (عدد أفوجادرو) \times شحنة الإلكترون الواحد.

$$= \text{عدد ١ فوجادرو} \times 1.60219 \times 10^{-19} = 6.02205 \times 10^{23} \times 1.60219 \times 10^{-19} = 96500 \text{ كولوم}$$

وهي قيمة تقريبية لتسهيل العملية الحسابية.

(٢) كمية الكهرباء بالكولوم = شدة التيار بالإمبير \times الزمن بالثواني

الفاراداي:

هي كمية الكهرباء الناتجة من مرور واحد مول من الإلكترونات.

تعريف قانون فاراداي الثاني:

عند مرور كمية معينة من الكهرباء في محاليل إلكتروليزية مختلفة متصلة على التوالي فإن كتل المواد المختلفة المتكونة عند الأقطاب تتناسب طردياً مع كتلتها المكافئة.