قوانين فاراداي للتحليل الكهربي

قام مايكل فاراداي (Faraday) عام ١٨٣٤م بدراسة التحليل الكهربي وتوصل الى قانونين يحكمان عملية التحليل الكهربي.

فكان فاراداي أول من اكتشف بشكل كمي العلاقة الموجودة بين كمية التيار المستعمل ومدى التغير الكيميائي الذي يحدث عند الأقطاب أثناء التحليل الكهربي.

القانون الأول :

وينص على :

" تتناسب كمية المادة (g) m التي يطرأ عليها تغير كيميائي (أكسدة أو اختزال (ذوبان، ترسيب ، أو تصاعد غاز)) عند الأقطاب تناسباً طردياً مع كمية الكهرباء (Q) التي تمر في المحلول الإليكتروليتي أو المصهور".

وتقاس كمية الكهرباء (Q) بالكولوم (Coulomb)، وهو عدد الأمبيرات (شدة التيار) المارة في وحدة الزمن.

صياغة القانون الأول رياضياً :

بافتراض أن كمية المادة التي يطرأ عليها تغير عند الأقطاب (ذوبان، ترسيب، تصاعد) كتلتها m وشدة التيار المطبقة هي I (A) ، وزمن مرور التيار هو t (s) .

فإن القانون الأول بصورته الرياضية :

$$m \alpha Q \Rightarrow m \alpha I.t$$
$$m = K.I.t$$

حيث K : ثابت التناسب، ويسمى بالمكافيء الكهروكيميائي (electrochemical equivalents) . وتعتمد قيمته على نوع المادة التي طرأ عليها تغير.

ويمكن تعريف المكافيء الكهروكيميائي K رياضياً :

$$K = \frac{m}{I.t}$$
$$K = \frac{m}{Q} = g/C$$

ومن العلاقة الرياضية (K = m/Q) يمكن تعريف المكافيء الكهروكيميائي بأنه :

كمية المادة (بالجرامات أو الكيلوجرامات) التي يطرأ عليها تغير (أكسدة أو اختزال) نتيجة مرور كمية من الكهرباء مقدارها كولوم واحد.

حساب المكافيء الكهروكيميائي :

يحسب من العلاقة التالية :

$$K = \frac{Mw}{ZF} = \frac{Ew}{F}$$

أو

$$K = \frac{Aw}{ZF} = \frac{Ew}{F}$$

حيث (Mw) تعبر عن الوزن الجزيئي عندما يكون الناتج جزيئاً مثل (H_2, Cl_2....)، بينما (Aw) تعبر عن الوزن الذري عندما يكون الناتج معدناً مثل (Ag, Cu ,.....).

و (Ew) يعبر عن الوزن المكافيء وهو عبارة عن قسمة الوزن الجزيئي أو الوزن الذري على (Z) عدد الإلكترونات المتنقلة في التفاعل الموزون.

مثال

احسب الوزن المكافيء الكهروكيميائي لكل من الهيدروجين (H_2) والفضة (Ag) إذا علمت أن الكتل الذرية (Ag = 108, H = 1)

الحل

$$2H^+ + 2\bar{e} \longrightarrow H_2(g)$$

$$K_{H_2} = \frac{2 \times 1}{2 \times 96500} = 1.036 \times 10^{-5} g/C = 1.04 \times 10^{-8} Kg/C$$

$$Ag^+(aq) + \bar{e} \longrightarrow Ag$$

$$K_{Ag} = \frac{108}{1 \times 96500} = 1.119 \times 10^{-3} g/C = 1.12 \times 10^{-6} Kg/C$$

وبالتعويض بقيمة $K = \frac{Aw}{ZF}$ في القانون الأول : $m = K . I . t$ نحصل على:

$$m = K . I . t$$

$$m = \frac{Aw}{ZF} . I . t$$

$$m = \frac{Aw \cdot I \cdot t}{Z \times 96500}$$ (where Aw for deposited atoms : Na, K, Cr, Cu, Ag)

or

$$m = \frac{Mw \cdot I \cdot t}{Z \times 96500}$$ (where Mw for released molecules as : H_2, Cl_2)

توضيح لقانون فاراداي الأول :

لنأخذ مثالاً ترسيب أيونات الصوديوم (الوزن الذري لمول منه = 23 g)

$$Na^+(aq) + \bar{e} \longrightarrow Na(s)$$

فعندما يكتسب أيون صوديوم إلكتروناً واحداً فإنه يتكون ذرة صوديوم واحدة.

وإذا كان لدينا مول من أيونات الصوديوم (عدد أفوجادرو من أيونات الصوديوم) فإنه يكتسب مولاً واحداً من الإلكترونات (عدد أفوجادرو من الإلكترونات) ليترسب مول من ذرات الصوديوم (عدد أفوجادرو من ذرات الصوديوم) ووزن المول من الصوديوم هو (23 g).

$$1 \text{ mol of } \bar{e} = 6.023 \times 10^{23} \text{ electrons} \longrightarrow 23 \text{ g (Na)}$$
$$2 \text{ mol of } \bar{e} = 2 \times 6.023 \times 10^{23} \text{ electrons} \longrightarrow 2 \times 23 \text{ g (Na)}$$

أي أن كمية المادة المتكونة تعتمد على عدد مولات الإلكترونات أي كمية الكهرباء المارة في خلية التحليل الكهربي.

تعريف الفاراداي

هو كمية الكهرباء التي شحنتها تعادل شحنة مول واحد من الإلكترونات ولها القدرة على ترسيب مكافيء جرامي واحد من أي عنصر.

أو الفاراداي هو كمية الكهرباء التي يجب أن تزود بها خلية ما لكي تنتج مولاً واحداً من الإلكترونات.

١ فاراداي = شحنة مول من الإلكترونات

وحيث أن شحنة الإلكترون الواحد تساوي = 1.60198×10^{-19} Coulomb

وبالتالي فإن شحنة واحد فاراداي يساوي :

$$1\text{Faraday} = 1.60198 \times 10^{-19} \times 6.023 \times 10^{23} = 96487 \text{ Coulomb}$$

وللتقريب فإننا سنستخدم قيمة فاراداي بـ 96500 C لتسهيل الحسابات. والرقم للفارادي (96487 C) وجد بالتجربة قبل إثباته بالحسابات.

تعريف الكولوم

هو كمية الشحنة التي تتحرك بعد أي نقطة معينة من الدائرة عندما يمر فيها تيار مقداره أمبير واحد (1 A) لمدة ثانية واحدة (1S)

$$1 \text{ coulomb} = 1 \text{ ampere} \times 1 \text{ second}$$

$$1\ C = 1\ A.S$$

حساب كمية الكهرباء Q :

١) تحسب كمية الكهرباء من العلاقة :

$$Q = I \cdot t$$

حيث I : شدة التيار بوحدة الأمبير (A).

t : الزمن بوحدة الثانية (S).

ووحدة كمية الكهرباء (Q) هي (A.S) أو كولوم (C)

٢) لتحويل كمية الكهرباء الى فاراداي نتبع العلاقة :

$$F = \frac{Q}{96500}$$

قوانين مشتقة من قانون فاراداي الأول : $m = \frac{Aw \cdot I. t}{Z \cdot F}$

١) القيمة I.t/F تعبر عن عدد الفاراداي (F) حيث :

$$F = \frac{I \cdot t}{96500}$$

وبالتعويض بها في المعادلة $m = \frac{Aw \cdot I. t}{Z \cdot F}$ نحصل على :

$$m = \frac{Aw \cdot F}{Z}$$

وسبق وأن وضحنا في فصل طرق التعبير عن التركيز أن عدد المولات n :

$$n = \frac{m}{Aw}$$
$$m = n \cdot Aw$$

وبالتعويض بقيمة $m = n \cdot Aw$ في المعادلة $m = \frac{Aw \cdot F}{Z}$:

$$n \cdot Aw = \frac{Aw \cdot F}{Z}$$

وبقسمة الطرفين على Aw نحصل على :

$$n = \frac{F}{Z}$$

حيث F : كمية الكهرباء بالفاراداي.

وعند تحويل كمية الكهرباء بالكولوم فإن العلاقة $n = \frac{F}{Z}$ تؤول الى :

$$n = \frac{F}{Z}$$
$$n = \frac{Q}{Z \times 96500}$$
$$n = \frac{I \times t}{Z \times 96500}$$

مثال

مرر تيار شدته (1.5 A) في محلول لكلوريد النحاس الثنائي ولمدة ساعة. فإذا كان وزن النحاس المترسب (1.778 g) فما الوزن المكافيء للنحاس؟

الحل

بتطبيق قانون فاراداي الأول :

$$m = \frac{Aw \,.\, I \,.\, t}{Z \,.\, F}$$

$$m = \frac{Ew_{Cu} \,.\, I \,.\, t}{F}$$

$$Ew_{Cu} = \frac{m \,.\, F}{I \,.\, t}$$

$$Ew_{Cu} = \frac{1.778 \times 96500}{1.5 \times 60 \times 60}$$

$$Ew_{Cu} = 31.77 \text{ g/Eq}$$

مثال

إذا مرر تيار كهربي شدته (10.4 A) لمدة (23 Min) في محلول يوديد البوتاسيوم KI، احسب كتلة المواد التي تتجمع عند القطبين .

علماً بأن الكتل الذرية : (K = 39.1, I = 127)

الحل

معادلتي تفاعلي ترسيب اليود والبوتاسيوم :

$$K^+ + \bar{e} \xrightleftharpoons{\text{reduction}} K$$

$$2I^- \xrightleftharpoons{\text{oxidation}} I_2 + 2\bar{e}$$

وبتطبيق قانون فاراداي الأول يمكن حساب كتلتي البوتاسيوم واليود المترسبتين :

$$m_{I_2} = \frac{Mw \cdot I \cdot t}{Z \cdot F}$$

$$m_{I_2} = \frac{(2 \times 127) \times (10.4) \times (23 \times 60)}{2 \times 96500}$$

$$m_{I_2} = 18.89 \text{ g}$$

$$m_K = \frac{Aw \cdot I \cdot t}{Z \cdot F}$$

$$m_K = \frac{39.1 \times 10.4 \times 23 \times 60}{1 \times 96500}$$

$$m_K = 5.8 \text{ g}$$

مثال

احسب كمية الكهرباء بالكولوم لتكوين (10 g) من اليود من محلول يوديد البوتاسيوم وفقاً للمعادلة التالية : $2I^-(aq) \longrightarrow I_2(s) + 2\bar{e}$ (علماً بأن الكتلة الذرية لليود : $Aw_I = 127$).

الحل

بتطبيق قانون فاراداي الأول :

$$m_{I_2} = \frac{(Mw_{I_2}) \cdot I \cdot t}{Z \cdot F}$$

$$It = \frac{m_{I_2} \cdot Z \cdot F}{Mw_{I_2}}$$

$$It = \frac{10 \times 2 \times 96500}{(2 \times 127)}$$

$$It = 7598.4\ C$$

مثال

احسب الزمن اللازم لترسيب (2.16 g) من الفضة عند إمرار تيار كهربي في محلول نترات الفضة شدته (32 A) علماً بأن الكتلة الذرية للفضة تساوي 108)

الحل

$$Ag^{+}(aq) + \overline{e} \longrightarrow Ag(s)$$

$$m_{Ag} = \frac{Aw.\ I.\ t}{Z.\ F}$$

$$t = \frac{m_{Ag}.Z.\ F}{Aw\ .\ I}$$

$$t = \frac{2.16 \times 1 \times 96500}{108 \times 32}$$

$$t = 60.31\ S$$

مثال

كم دقيقة لازمة لترسيب (7 g) من الكروم وذلك بإمرار تيار ثابت قدره (3A) في محلول $CrCl_3$ (حيث $Aw = 52$)

الحل

معادلة التفاعل :

$$Cr^{3+}(aq) + 3\bar{e} \longrightarrow Cr(s)$$

ولحساب الزمن نتبع قانون فاراداي الأول :

$$m_{Cr} = \frac{Aw.\ I.\ t}{Z.\ F}$$

$$t = \frac{m_{Cr}\ .\ Z\ .\ F}{Aw_{Cr}\ .\ I}$$

$$t = \frac{7 \times 3 \times 96500}{52 \times 3}$$

$$t = 12990.38\ S$$

$$t = \frac{12990.38\ \cancel{S}}{60\ \cancel{S}\ min^{-1}}$$

$$t = 216.51\ min$$