

الفصل الحادي والعشرون: الطبيعة الفيزيائية للفلزات المترسبة كهربائياً

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزازي

---

# الفصل الحادي والعشرون

الطبيعة الفيزيائية للفلزات المترسبة كهربائياً

21<sup>st</sup> Chapter

PHYSICAL NATURE OF  
ELECTRODEPOSITED METALS

**الفصل الحادي والعشرون: الطبيعة الفيزيائية للفلزات المترسبة كهربائياً**

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزازي

**الفصل الحادي والعشرون****الطبيعة الفيزيائية للفلزات المترسبة كهربائياً****Physical Nature of Electrodeposited Metals**

تتوقف خصائص الفلزات التي تترسب عند الأقطاب في عمليات التحليل الكهربائي على جملة عوامل منها :

**(١) كثافة التيار Current Density**

- تتعادل الأيونات الفلزية عند أقطاب الكاثود ببطء إذا كانت كثافة التيار المار في القطب قليلة، وينتج عن ذلك نوى بلورية على سطح القطب بكميات محسوسة.
- وإذا استمر الأمر على هذا المنوال أصبحت المادة المترسبة على سطح القطب على هيئة بلورات كبيرة وخشنة.
- وتزيد سرعة تكوين النوى البلورية بازدياد كثافة التيار، ويصبح الراسب المتكون عندئذ على هيئة حبيبات بلورية ناعمة
- وتكون الحبيبات البلورية بشكل نتوءات بارزة إذا أصبحت كثافة التيار عالية جداً.
- وعندما يصبح التيار المار في القطب أكثر من تيار الانتشار (diffusion current) فإن ترسب الفلز على القطب يكون عند ذاك مصحوباً بتحرر فقاعات غاز الهيدروجين.

**الفصل الحادي والعشرون: الطبيعة الفيزيائية للفلزات المترسبة كهربائياً**

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزازي

**اثر فقاعات غاز الهيدروجين المصاحبة لترسب الفلز**

- (١) تؤدي فقاعات الهيدروجين المصاحبة لترسب الفلز إلى جعل الراسب الفلزي إسفنجي القوام كثير المسامات.
- (٢) تعادل أيونات الهيدروجين عند الكاثود يجعل المحلول المجاور للكاثود أكثر قاعدية عن سائر المحلول، وبذلك يسهل ترسب أملاح قلوية على سطح القطب. وإذا حدث ترسب مثل هذه الأملاح على الكاثود فإن سطحه يصبح مغطى ببلورات ناعمة سوداء اللون.

**(٢) تركيز الإلكتروليت Concentration of Electrolyte**

يمكن تقليل احتمال تكون الرواسب البلورية الخشنة على سطح الكاثود باستعمال :

- تيار كثافته عالية
- بزيادة تركيز الإلكتروليت في المحلول

**أثر زيادة تركيز الإلكتروليت**

إن زيادة تركيز الإلكتروليت تؤدي بالإضافة إلى تكوين رواسب بلورية ناعمة الى :

- (١) التقليل من احتمال تحرر غاز الهيدروجين عند القطب
- (٢) تقل سرعة تكوين النوى البلورية على سطح القطب عند زيادة تركيز أيونات الفلز التي تتعادل عند القطب.

**الفصل الحادي والعشرون: الطبيعة الفيزيائية للفلزات المترسبة كهربائياً**

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزازي

٣) يمكن أن تؤدي زيادة تركيز أيونات الفلز إلى الزيادة في سرعة نمو النوى البلورية على سطح القطب أفقياً وليس نمواً عمودياً على السطح.

**٣) درجة الحرارة Temperature**

يؤدي ارتفاع درجة الحرارة للمحلول الإليكتروليتي أثناء عملية التحليل الكهربائي إلى :

١) زيادة سرعة انتشار الأيونات الفلزية باتجاه الكاثود  
٢) زيادة سرعة الإنتشار تؤدي إلى ازدياد سرعة نمو البلورات الفلزية على سطح الكاثود مما ينتج عنه بلورات كبيرة وخشنة على السطح.

٣) تقليل فولتية الهيدروجين (الإستقطاب) على الكاثود فيزداد بذلك احتمال تحرر هذا الغاز في نفس الوقت الذي يتم فيه ترسب الفلز على القطب.

**٤) المادة الغروية Colloidal Material**

يكون الفلز المترسب على الكاثود أثناء عملية التحليل الكهربائي على هيئة بلورات خشنة في غالب الأحيان، ولكن بالإمكان جعل الفلز المترسب على شكل بلورات ناعمة إذا أضيفت بعض المواد الغروية أو العضوية إلى محلول الإليكتروليتي.

**الفصل الحادي والعشرون: الطبيعة الفيزيائية للفلزات المترسبة كهربائياً**

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزازي

---

**كمية الغرويات المضافة وأثره على خواص الفلز المترسب**

يجب أن تكون الكمية المضافة من هذه المواد في حدود (0.05 g/L) من محلول الإليكتروليت، وإذا زادت هذه الكمية فإن الفلز المترسب يصبح عندئذ هشاً سهل التفتت ولا يلتصق بسطح القطب.

**أمثلة للغرويات المضافة**

المواد المستعملة لهذا الغرض كثيرة منها :

- الجيلاتين
- المطاط
- بعض الأصماغ
- الكافور
- بعض السكريات والقلويدات.

**ميكانيكية عمل المواد الغروية المضافة**

يظهر أن المادة الغروية أو العضوية المضافة إلى محلول الإليكتروليت تعاني امتزازاً (adsorption) على سطوح النوى البلورية التي تتكون أول الأمر على سطح الكاثود، وبذلك فإنها تساعد على تغيير طبيعة تلك النوى البلورية بحيث يصبح الفلز المترسب على الكاثود على هيئة بلورات ناعمة. ويعني هذا أن المواد الغروية أو العضوية المضافة إلى محلول الإليكتروليت

**الفصل الحادي والعشرون: الطبيعة الفيزيائية للفلزات المترسبة كهربائياً**

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزازي

تساعد على إزالة خشونة النوى البلورية التي تتكون في بداية عملية الترسيب على القطب وتمهد الطريق لتكوين نوى بلورية ناعمة.

**٥) طبيعة القطب Nature of the Electrode**

تلعب طبيعة القطب دوراً مهماً في تحديد أشكال وحجوم النوى البلورية التي تتكون على سطح القطب أثناء عملية التحليل الكهربائي. فالمعلوم أن سطح أي قطب له طبيعة بلورية معينة ويكون في الغالب خشناً. وعندما يترسب فلز ما على سطح القطب فإن النوى البلورية التي تتكون باديء الأمر تنظم نفسها على الأجزاء المختلفة من سطح الكاثود بصورة مماثلة إلى حد كبير للترتيب البلوري لسطح الكاثود، وكان النوى البلورية التي تتكون على السطح تكرر صورة السطح نفسها.

**٦) طبيعة الإلكتروليت The electrolyte****أثر نوع الأنيون على الراسب**

تختلف طبيعة الفلز الذي يترسب على الكاثود بحسب الأنيون (anion) (الأيون السالب) الموجود في محلول الإلكتروليت.

**الفصل الحادي والعشرون: الطبيعة الفيزيائية للفلزات المترسبة كهربائياً**

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزازي

**مثال توضيحي (١)**

- الرصاص (Pb) الذي يترسب على الكاثود من محلول نترات الرصاص  $(\text{Pb}(\text{NO}_3)_2)$  يكون عادة خشناً على شكل بلورات كبيرة.
- يمكن ترسيب طبقة من الرصاص الناعم على الكاثود عند استعمال محلول فلوريد السيليكون أو محلول فلوريد البورون.

**أثر تكافؤ الكاتيون**

يلعب تكافؤ الكاتيون (الأيون الموجب) دوراً مهماً في تغيير طبيعة الفلز الذي يترسب على الكاثود.

**مثال توضيحي (٢)**

- الرصاص الذي يترسب على الكاثود باستعمال محلول يحتوي على أيونات الرصاص الرباعية  $(\text{Pb}^{4+})$  يكون اسفنجياً
- يصبح الرصاص المترسب على القطب بشكل بلورات كبيرة وخشنة عند استعمال محلول يحتوي على أيونات الرصاص الثنائية  $(\text{Pb}^{2+})$ .

**الفصل الحادي والعشرون: الطبيعة الفيزيائية للفلزات المترسبة كهربائياً**

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزازي

**أثر الأيونات المعقدة****١) معقدات السيانيدات**

- يمكن ترسيب فلز على كاثود بهيئة طلاء صقيل عند استعمال محاليل تحتوي على أيونات معقدة كالسيانيدات (CN). فالفضة (Ag) المترسبة على الكاثود من محلول نترات الفضة (AgNO<sub>3</sub>) تكون عادة على هيئة بلورات خشنة كبيرة. - بينما تكون الفضة المترسبة كطلاء ناعم صقيل إذا حصل الترسيب من محلول يحتوي على سيانيد الفضة (Ag(CN)).

**الميكانيكية****التفسير الأول**

يعتقد بعض العلماء أن تكوين بلورات ناعمة وصقيلة من الفضة على سطح الكاثود منوط باستعمال تراكيز ضئيلة من أيونات الفضة (Ag<sup>+</sup>) في المحلول، ويتحقق ذلك باستعمال معقد من سيانيد الفضة Ag(CN)<sub>2</sub><sup>-</sup>. ويعتقد أن قليلاً من ملح الفضة يترسب أيضاً على سطح نوى الفضة المتكونة أول الأمر، وأن هذا الملح يقوم عندئذ مقام العامل الغروي أو العضوي الذي يمنع تكوين البلورات الخشنة. ويفسر ترسب الفضة من أيون السيانيد المعقد بتكون أيونات مثل Ag<sub>2</sub>(CN)<sup>+</sup> تدخل المحلول.

**الفصل الحادي والعشرون: الطبيعة الفيزيائية للفلزات المترسبة كهربائياً**

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزازي

**التفسير الثاني**

وهناك تفسير آخر لما يحدث عند الكاثود في عملية التحليل الكهربائي مفاده أن الأيونات التي تعاني التعادل عند الكاثود هي أيونات سيانيد الفضة  $Ag(CN)_2^-$  التي تختزل أول الأمر إلى أيونات  $Ag(CN)^{2-}$  وهذه لا تلبث أن تتفكك إلى ذرات فضة مترسبة على القطب وأيونات سيانيد تدخل المحلول.

**٢) معقدات الكروم**

يجري ترسيب الكروم (Cr) كهربائياً من محاليل تشتمل على حامض الكروميك وكميات قليلة من الأنيونات كالكبريتات. إن وجود الأنيونات يؤدي إلى تكوين حاجز من معقد الكروميك – الكرومات على الكاثود مما يمنع عندئذ اتصال القطب بالمحلول ويؤدي بالتالي إلى توقف عملية الترسيب على الكاثود.

## الفصل الحادي والعشرون: الطبيعة الفيزيائية للفلزات المترسبة كهربائياً

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزازي

### تبادل الأيونات المختلفة في آن واحد

#### Simultaneous Discharge of Various Ions

يمكن لنوعين مختلفين من الكاتيونات (الأيونات الموجبة) الموجودة في محلول إلكتروليتي التبادل عند سطح القطب معاً في آن واحد. ولهذا الموضوع أهمية بالغة لما له من علاقة وثيقة :

- بتحضير السبائك
- وبموضوع تحرر غاز الهيدروجين في نفس الوقت الذي يجري فيه ترسب فلز على الكاثود.

وبافتراض أن الجهد العكوس للفلز (A) في محلول يحتوي على أيونات الفلز بفعالية ( $a_{A^+}$ ) هو (E) فإن :

$$E = E_A^{\circ} - \frac{R T}{Z_A F} \ln a_{A^+}$$

ويصبح جهد التبادل (الإختزال) من الناحية النظرية مساوياً لـ ( $E_{dis}$ ) حيث :

$$E_{dis} = - E_A^{\circ} + \frac{R T}{Z_A F} \ln a_{A^+}$$

## الفصل الحادي والعشرون: الطبيعة الفيزيائية للفلزات المترسبة كهربائياً

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزازي

أما جهد التعادل عملياً فتحدده العلاقة التالية :

$$E_{\text{dis}} = -E_A^{\circ} - \eta_A + \frac{R T}{Z_A F} \ln a_{A^+}$$

حيث أن :

 $\eta_A$  : فوق الفولتية لتحرر الفلز A على الكاثود $E_A^{\circ}$  : جهد الإختزال القياسي للفلز A $Z_A$  : عدد شحنات الأيون

ويبلغ جهد التعادل العملي لفلز آخر مثل B :

$$E_{\text{dis}} = -E_B^{\circ} - \eta_B + \frac{R T}{Z_B F} \ln a_{B^+}$$

وعندما يحتوي المحلول على أيونات  $(A^+, B^+)$ ، فإن هناك احتمال لاختزال نوعي الأيونات في وقت واحد وترسبهما بالتالي معاً على الكاثود. ويتحقق ذلك عندما يكون :

$$-E_A^{\circ} - \eta_A + \frac{R T}{Z_A F} \ln a_{A^+} = -E_B^{\circ} - \eta_B + \frac{R T}{Z_B F} \ln a_{B^+}$$

ويلاحظ من المعادلة

$$\left( -E_A^{\circ} - \eta_A + \frac{R T}{Z_A F} \ln a_{A^+} = -E_B^{\circ} - \eta_B + \frac{R T}{Z_B F} \ln a_{B^+} \right)$$

**الفصل الحادي والعشرون: الطبيعة الفيزيائية للفلزات المترسبة كهربائياً**

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزازي

(A, B) في وقت واحد على الكاثود منوط بتحقيق إحدى الحالات الثلاث المبينة أدناه :

أ) عندما تكون الجهود القياسية متقاربة ( $E_A^{\circ} \approx E_B^{\circ}$ ) ، ويكون فوق الفولتية ( $\eta_A, \eta_B$ ) هو الآخر صغير جداً، فالترسب الآني للفلزين يمكن أن يتم عندئذ بالتحكم بالفعاليات الأيونية ( $a_{A^+}, a_{B^+}$ )

**مثال توضيحي (٣)**

الجهود الإختزالي القياسي للخصاص يبلغ  $(E_{Pb}^{\circ} = -0.126 \text{ V})$  وللقصدير  $(E_{Sn}^{\circ} = -0.140 \text{ V})$  ، وأن فوق الفولتية لتحرر كل من الفلزين ( $\eta_{Pb}, \eta_{Sn}$ ) على الكاثود هو مقدار صغير جداً، وعليه فالتحكم في الفعاليات الأيونية كفيل عندئذ بترسيب الفلزين على القطب في وقت واحد وذلك من محلول يحتوي على الكلوريد أو الفلوروبورات.

ونظراً لأن فوق فولتية الهيدروجين على هذه الفلزات عال نسبياً فإنه ليس هناك احتمال لتحرر هذا الغاز في نفس الوقت الذي يترسب فيه الفلزان على الكاثود.

**الفصل الحادي والعشرون: الطبيعة الفيزيائية للفلزات المترسبة كهربائياً**

إعداد / د. عمر بن عبد الله الهزازي

**مثال توضيحي (٤)**

يمكن ترسيب النحاس (Cu) والبيزموث (Bi) معاً على الكاثود من محاليل أملاحها البسيطة، حيث أن الجهد الإختزالي القياسي للفلزين هو: ( $E_{\text{Bi}}^{\circ} = + 0.23 \text{ V}$ ,  $E_{\text{Cu}}^{\circ} = + 0.337 \text{ V}$ )، وفوق الفولتية لتحرر كل فلز هو مقدار صغير جداً.

إن تركيب مزيج من الفلزين اللذين يترسبان معاً على الكاثود يتوقف على تراكيز أيونات كل من الفلزين في المحلول.

(ب) قد يكون مقدار فوق الفولتية مقداراً محسوساً، ومع ذلك فإنه يمكن ترسيب فلزين معاً في أن واحد عند التحكم في التراكيز الأيونية للفلزين في المحلول شريطة أن يكون :

$$(-E_{\text{B}}^{\circ} - \eta_{\text{B}}) \approx (-E_{\text{A}}^{\circ} - \eta_{\text{A}})$$

ويعني هذا أنه عندما يزداد جهد الإختزال القياسي لفلز ( $E^{\circ}$ ) فإنه لا بد أن تقل قيمة فوق الفولتية له أو بالعكس بحيث يبقى مجموع المقدارين (بغض النظر عن إشارتهما) لأحد الفلزين مساوياً أو مقارباً جداً لمجموع المقدارين بالنسبة للفلز الآخر.

**مثال توضيحي (٥)**

جهد اختزال الخارصين (Zn) من محلول مولاري من كبريتات الخارصين ( $\text{ZnSO}_4$ ) يبلغ ( $- 0.77 \text{ V}$ ) كما يبلغ الجهد النظري

**الفصل الحادي والعشرون: الطبيعة الفيزيائية للفلزات المترسبة كهربائياً**

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزازي

لتعادل أيونات الهيدروجين من محلول متعادل ( $V = 0.4 -$ ). فالهيدروجين إذاً يتوقع أن يتحرر قبل الخارصين على الكاثود، إلا أن فوق الفولتية العالي لتحرر الهيدروجين على الخارصين (ومقداره تقريباً  $V = 0.8$ ) يكفي لجعل جهد تعادل أيونات الهيدروجين مقارباً لجهد اختزال أيونات الخارصين، وبذلك يكون ترسب الخارصين مصحوباً بتحرر فقاعات من غاز الهيدروجين.

(ج) قد تختلف المقادير الثلاثة ( $a, \eta, E^{\circ}$ ) للفلز الواحد عما للفلز الآخر، ومع ذلك فإن قيمة ( $E_{dis}$ ) لأحد الفلزين تصبح مقاربة لما للفلز الآخر. إن التغيرات التي تحدث في قيم ( $\eta, E^{\circ}$ ) يمكن تلافيها بتغيير الفعالية  $a$ .

**مثال توضيحي (٦)**

يختلف جهد ترسب الكاديوم ( $E_{Cd}^{\circ} = -0.42 V$ ) عن جهد ترسب النحاس ( $E_{Cu}^{\circ} = +0.337 V$ ) أو الخارصين ( $E_{Zn}^{\circ} = -0.763 V$ ) ولكن بالإمكان ترسيب أي فلزين من هذه الفلزات الثلاثة في وقت واحد رغم التباين الموجود في قيم جهود الإختزال القياسية لهذه الفلزات. فيمكن مثلاً ترسيب الكاديوم والنحاس معاً بالتحكم في فعالية أيونات كل من الفلزين في المحلول. ويمكن تحقيق ذلك بإضافة سيانيد البوتاسيوم إلى المحلول المحتوي على أيونات الكاديوم

**الفصل الحادي والعشرون: الطبيعة الفيزيائية للفلزات المترسبة كهربائياً**

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزازي

وأيونات النحاسيك وبذلك تتكون معقدات أيونات كل فلز، وهي معقدات السيانيد للنحاس ومعقدات السيانيد للكامديوم. ونظراً لاختلاف ثابت الإستقرار للمعقدين، فإنه يمكن عندئذ التحكم في تركيز أيونات كل من الفلزين في المحلول بالشكل الذي يجعل جهدي ترسب الفلزين متقارباً.

**فصل الفلزات بالتحليل الكهربائي****Separation of Metals by Electrolysis**

يمكن فصل فلز عن فلز آخر كميّاً بطريقة التحليل الكهربائي. ويتطلب ذلك التحكم التام في ظروف التحليل بحيث نجعل جهد ترسب أحد الفلزين مختلفاً بمقدار معقول عن جهد ترسب الفلز الآخر. وإذا كانت الجهود القياسية للفلزات المعدنية متقاربة، وكانت قيم فوق الفولتية للفلزات المراد ترسيبها صغيرة جداً، فإنه يجب والحالة هذه التحكم في التراكيز الأيونية لتحقيق الفروق المعقولة بين جهود الترسيب للفلزات المختلفة (معادلة

$$: \left( -E_A^{\circ} - \eta_A + \frac{R T}{Z_A F} \ln a_{A^+} = -E_B^{\circ} - \eta_B + \frac{R T}{Z_B F} \ln a_{B^+} \right)$$

$$-E_A^{\circ} - W_A + \frac{R T}{Z_A F} \ln a_{A^+} = -E_B^{\circ} - W_B + \frac{R T}{Z_B F} \ln a_{B^+}$$

**الفصل الحادي والعشرون: الطبيعة الفيزيائية للفلزات المترسبة كهربائياً**

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزازي

إن تركيز أيونات الفلز يعاني تناقصاً مستمراً أثناء عملية التحليل الكهربائي مع استمرار تحرره عند الكاثود، ويصبح جهد القطب عندئذ أكثر كاثودية (cathodic) أي يقل جهد اختزال القطب تدريجياً حتى يصبح مساوياً لجهد اختزال الكاثود بمقدار  $(3 \times 0.059 \text{ V})$  في حالة الأيون الأحادي التكافؤ، أو  $(3 \times 0.0295 \text{ V})$  في حالة الأيون ثنائي التكافؤ عندما يتناقص تركيز أيونات الفلز في المحلول إلى (0.001) من التركيز الأصلي.

**ويسهل فصل فلزين بصورة كمية إذا أصبح الفرق بين جهدي ترسيبهما في حدود (0.2 V).**

**مثال توضيحي (٧)**

إذا احتوى لتر من محلول على مول واحد من ملح كل من الفضة (Ag) والنحاس (Cu) والكادميوم (Cd)، فإن ترسيب هذه الفلزات على الكاثود يتم عند جهود

$$.(E_{\text{Ag}}^{\circ} = 0.799 \text{ V}, E_{\text{Cu}}^{\circ} = 0.337 \text{ V}, E_{\text{Cd}}^{\circ} = - 0.4 \text{ V})$$

إن الفروق بين هذه الجهود الثلاثة تدل بأنه يسهل فصل الفضة أولاً قبل تحرر ترسيب النحاس والكادميوم، ومن ثم يتم فصل النحاس كلياً قبل أن يبدأ الكادميوم بالترسيب. ولا بد من الإشارة هنا أن التيار الذي يجب إمراره في المحلول أثناء كل عملية يجب أن يبقى أقل من تيار الانتشار لتلك العملية.

**الفصل الحادي والعشرون: الطبيعة الفيزيائية للفلزات المترسبة كهربائياً**

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزازي

قد يتساو جهدا الترسيب لفلزين عند ظروف معينة، ولكن مع ذلك بالإمكان فصل الفلزين عن بعضهما عند تغيير تلك الظروف.

**مثال توضيحي (٨)**

للنيكل (Ni) والخاصين (Zn) نفس جهد الترسيب في محلولهما عند درجة حرارة (20 °C) ولكن اختلاف الجهود عن بعضهما يصبح معقولاً عند تسخين المحلول الى درجة حرارة (90 °C) وإجراء عملية التحليل الكهربائي في تلك الدرجة الحرارية.

**مثال توضيحي (٩)**

ينفصل النحاس ( $E_{Cu}^{\circ} = 0.337 \text{ V}$ ) والبيزموث ( $E_{Bi}^{\circ} = 0.230 \text{ V}$ ) معاً عند التحليل الكهربائي لمحاليهما في الظروف الاعتيادية بسبب تقارب جهدي ترسيبهما.

**لكن كيف يمكن فصل أيونات النحاس ( $Cu^{2+}$ ) عن أيونات**

**البيزموث ( $Bi^{2+}$ ) في المحلول المحتوي عليهما؟**

**والجواب هو :**

بإضافة السيانيد إلى محلول أيونات العنصرين (Bi, Cu) فإنه يتكون معقد من سيانيد النحاسيك مصحوباً بنقصان ملحوظ في جهد اختزال النحاسيك، ويمكن عندئذ فصل النحاس والإبقاء على البيزموث في المحلول، حيث لا يعاني جهد اختزال أيونات

**الفصل الحادي والعشرون: الطبيعة الفيزيائية للفلزات المترسبة كهربائياً**

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزازي

الزيموث أي تغير بسبب إضافة السيانيد وذلك عند إضافة قليل من حمض الستريك (citric acid) أو حمض الترتريك (HO(COOH)(CH<sub>2</sub>COOH)<sub>2</sub>) (tartaric acid) (HOOCCH(OH)CH(OH)COOH) إلى المحلول.

**س) ما الطريقة العملية لإبقاء جهد الكاثود ثابتاً أثناء عملية**

**التحليل الكهربائي؟**

يجب التأكيد أنه لا بد من الإبقاء على جهد الكاثود ثابتاً أثناء عملية التحليل الكهربائي

**ويمكن تحقيق ذلك بالآتي :**

١) ربط الكاثود بقطب مرجع، كقطب الكالوميل، وقياس جهد الخلية المتكونة بواسطة فولتامتر (مقياس الجهد)، حيث يتسنى عندئذ معرفة جهد الكاثود أثناء عملية التحليل الكهربائي بصورة مستمرة. ويمر تيار شدته من 3 إلى 10 أمبير خلال المحلول أول الأمر، ويقاس بعد ذلك جهد الكاثود والتيار المار فيه.

٢) تقليل التيار المار باستمرار أثناء عملية التحليل الكهربائي وترسب الفلز على الكاثود حتى يبقى الكاثود محافظاً على قيمته. ويمكن بهذه الطريقة منع كثافة التيار من التغير وبلوغ تيار الانتشار.

**الفصل الحادي والعشرون: الطبيعة الفيزيائية للفلزات المترسبة كهربائياً**

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزازي

---

وعندما يقل التيار المار في المحلول إلى (0.2 A) فإن جهد الكاثود يكون قد قل بمقدار (0.2 V)، ويكون التركيز المتبقي من الأيونات في المحلول عندئذ صغير جداً يمكن إهماله حيث يكون الفلز قد ترسب كميّاً على الكاثود.

**الفصل الحادي والعشرون: الطبيعة الفيزيائية للفلزات المترسبة كهربائياً**

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزازي

**إزالة الإستقطاب لترسب الفلز****Depolarization of Metal Deposition**

قد يكون الفلز الذي يتحرر عند الكاثود قادراً على الذوبان فيه لتكوين محلول أو مركب، فيحدث الترسيب عندئذ عند جهد أقل بكثير عن الجهد المحسوب نظرياً أو عملياً، وتسمى هذه الظاهرة بإزالة الإستقطاب لترسب فلز.

**مثال توضيحي (١٠)**

يتضح ذلك عند تعادل أيونات الصوديوم ( $\text{Na}^+$ ) (أو أيونات الفلزات القلوية) من محلول أحد أملاح الصوديوم المتعادلة أو القاعدية على كاثود الزئبق المتقاطر، فالجهد العكوس لاختزال أيونات الصوديوم من محلول يحوي واحد مكافئ في اللتر من أحد أملاح الصوديوم هو ( $- 2.7 \text{ V}$ ) ويذوب الصوديوم المتحرر في كاثود الزئبق المتقاطر مكوناً مملغم الصوديوم فينخفض جهد تعادل أيونات الصوديوم عندئذ إلى ( $- 1.2 \text{ V}$ ).

**والمعلوم أن جهد تعادل أيونات الهيدروجين من محلول متعادل ( $\text{pH} = 7$ )**

**يبلغ حوالي ( $- 0.413 \text{ V}$ )\*. ولما كان فوق الفولتية لتحرر الهيدروجين**

على الزئبق هو حوالي ( $0.8 \text{ V}$ ) فإن جهد تحرر الهيدروجين على

الزئبق يبلغ ( $- 1.2 \text{ V}$ ) تقريباً. ولما كانت هذه القيمة بقدر جهد اختزال

الصوديوم المذكورة أعلاه، فمن المتوقع تحرر الهيدروجين

والصوديوم معاً عند الكاثود في هذه العملية.

\*يحسب جهد قطب الهيدروجين وفقاً للعلاقة التالية ( $\text{pH} = 7$ ) وبالتالي فإن الجهد في حالة المحلول المتعادل أي عند ( $\text{pH} = 7$ ) يحسب وفقاً لهذه العلاقة كما يلي :

$$E = - 0.0591 \text{pH} = - 0.0591 \times 7 = - 0.4137 \text{ V}$$

**الفصل الحادي والعشرون: الطبيعة الفيزيائية للفلزات المترسبة كهربائياً**

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزازي

وإذا كان الإلكتروليت المستعمل في عملية التحليل الكهربائي ملحاً متعادلاً فإن تحرر أيونات الهيدروجين من المحلول عند الكاثود يجعل المحلول المجاور للكاثود قاعدياً، وهذا بدوره يخفض جهد تحرر الهيدروجين عند الكاثود إلى (1.6 V -). وإذا حدث مثل هذا الأمر فإن تحرر الصوديوم عند الكاثود  $(\text{Na}^+(\text{aq}) + \bar{e} \longrightarrow \text{Na}(\text{s}))$  لن يصاحبه تحرر غاز الهيدروجين  $(2\text{H}^+(\text{aq}) + 2\bar{e} \longrightarrow \text{H}_2(\text{g}) \uparrow)$ .