طرائق التحليل الكهربائي:-

هي احدى الطرق التحليلية التي تستند على دراسة التغيرات الكيميائية المتسببة عن مرور تيار كهربائي والتي تنتج طاقة كهربائية بسبب التفاعل الكيميائي وسميت بهذا الاسم لان اصلها هو دراسة حركة الالكترونات في تفاعلات الاكسدة – الاختزال.

الطرق الكهروكيميائية: هي تقنيات تحليلية تستعمل قياس الجهد ، الشحنة او التيار لتقدير تركيز المادة المحللة او لتقدير الفعالية الكيميائية للمادة المحللة ، وهي طرق نوعية وكمية وتقسم هذه الطرق الى اربع مجاميع رئيسية:-

1. الطرق المجهادية Potentiometry
2. الطرق الفولتامترية Voltammetry
3. الطرق الكولومترية Coulometry
4. طرق التوصيلية الكهربائية Conductometry

اهم تطبيقات هذه الطرق:

- الحصول على البيانات الثرموديناميكية للتفاعل.
- لتوليد حالة وسطية غير مستقرة مثل الجذور الحرة ودراسة سرعة الانحلال او الخصائص الطيفية.
- لتحليل المحاليل الحاوية على كميات نزرة من الايونات الفلزية او المكونات العضوية.

وقبل الدخول في تفاصيل كل طريقة من الطرق الكهروكيميائية سنتطرق الى موضوع جدا مهم وهو انواع الاقطاب والتي تعتبر جزء مهم من كل جهاز تحليل كهروكيميائي.

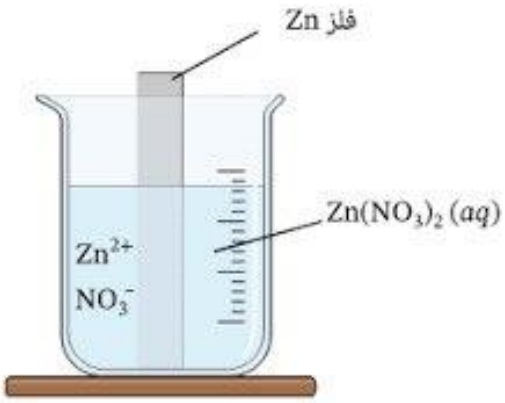
القطب (او نصف الخلية) Electrode (Half cell)

عند وضع لوح فلز في محلول مائي يحتوي على ايونات ذلك الفلز يدعى قطب او نصف خلية وعندما يكون التركيز واحد مولاري ودرجة الحرارة 25 ^{o}م يكون القطب قياسي ومثال على ذلك قطب الخارصين Zn,Zn^{+2} او قطب النحاس Cu,Cu^{+2} .

Dr.Fatma Alkhazal

بعض ذرات الفلز تتحول الى ايونات موجبة اي (تتأكسد) بإعطائها الكترونات التكافؤ وتتجه الى المحلول وبعض ايونات الفلز الموجودة في المحلول تكتسب الالكترونات من الفلز وتتحول الى ذرات اي (تختزل) ويستمر هذا لحين الوصول الى حاله التوازن.

$$M + H_2O \rightleftharpoons M^+ + e^-$$



و ينشأ فرق جهد بين الفلز وبين محلول ايوناته يدعى جهد القطب لذلك الفلز وتعتمد قيمته على :-

1- درجة حرارة المحلول 2- تركيز ايونات الفلز.

تختلف ذرات الفلز في قابليتها او ميلها لإعطاء الالكترونات والتحول الى ايونات (اي قابليتها على التأكسد) ولهذا تختلف قيم جهد اقطابها وبصورة عامة كلما زادت فعالية الفلز الكيميائية يكون ذو جهد قطب اكبر .

ويوجد نوعان من الاقطاب:

- ***الاقطاب الخاملة. Inert electrode**

وهي اقطاب توصل التيار الكهربائي دون الدخول في تفاعل كيميائي مع مكونات المحلول مثل قطب البلاتين Pt واحيانا قطب الذهب Au او قطب الفضة Ag وقد يستعمل قطب الكاربون.

- ***الاقطاب الفعالة Active electrode**

وهي اقطاب مصنوعة من احد العناصر الحرة في حال توازن مع ايوناته في المحلول ويعتمد جهد القطب على تركيز الايونات ومن الاقطاب الشائعة قطب الزئبق Hg وقطب الهيدروجين H اما بالنسبة للعناصر شديدة الفعالية مثل الصوديوم Na والبوتاسيوم K لا يمكن استعمالها كأقطاب وذلك لصعوبة منع التأثيرات الكيميائية عليها كما انها تكون عرضة للتفاعل مع الالكتروليت اما العناصر الصلدة مثل الكروم Cr والكوبلت

Dr.Fatma A.Kh

Co والنيكل Ni والتنكستن W لا تستعمل كأقطاب لان سطوحها غير متجانسة وتكون اكاسيد تغطي سطوحها فضلا عن صعوبة الحصول عليها بصورة نقية اضافة الى صعوبة السيطرة على تركيز الالكتروليتات بصورة دقيقة.

يمكن تقسيم الاقطاب وفقا لمكوناتها الى اربعة انواع رئيسية وهي :

1- النوع الاول عنصر في حاله توازن مع ايوناته

ويكون الايون هو المادة المؤكسدة والفلز الحر هو المادة المختزلة.

$$Cu^{+2} + 2e^{-} \rightleftharpoons Cu \qquad E = +0.34\ V$$

$$Zn^{+2} + 2e^{-} \rightleftharpoons Zn \qquad E = -0.763\ V$$

2- النوع الثاني عنصر في حاله توازن مع محلول مشبع من ملح قليل (شحيح) الذوبان

مثل قطب الفضة كلوريد الفضة وقطب الزئبق مع كلوريد الزئبقوز والذي يعرف بقطب الكالوميل المشبع SCE.

$$AgCL_{(S)} + e^{-} \rightleftharpoons Ag + Cl^{-} \qquad E = +0.222\ V$$

$$Hg_2Cl_{2(S)} + 2e^{-} \rightleftharpoons 2Hg + 2Cl^{-} \qquad E = +0.246\ V$$

3- النوع الثالث عنصر في حالة توازن مع ملحين قليلة الذوبان والايون السالب فيها مشترك ويمثل هذا القطب الاقطاب الانتقائية الأيونية.Ion – Selective electrodes ومثال ذلك قطب:-

$$Ag_2S_{(S)} \rightleftharpoons 2Ag^{+} + S^{-2}$$

$$CdS_{(S)} \rightleftharpoons Cd^{+2} + S^{-2}$$

ويمكن استخدام القطب اعلاه لقياس ايون الكادميوم شرط ان تكون قابلية ذوبان الملح الثاني CdS اكبر من قابلية ذوبان الملح الاولAg_2S. ($Ag_2S < CdS$)

4- **النوع الرابع صنفان لعنصر واحد بتكافؤين مختلفين في حالة توازن مع قطب خامل** (اقطاب التأكسد والاختزال).

Dr.Fatma AKhazal

$Fe^{+3} + e^{-} \rightleftharpoons Fe^{+2}$ $E = +0.771\ V$

$Ce^{+4} + e^{-} \rightleftharpoons Ce^{+3}$ $E = +1.61$

اقطاب الدليل (اقطاب العمل) (Indicator electrodes (working

وهي مفتاح الخلية في القياسات الجهدية وهي التي تستجيب لأيونات المحلول من خلال التغير الذي يحصل في جهدها مقارنة مع قطب المرجع القياسي.

الاقطاب المرجعية (القياسية) References electrodes

وهي اقطاب معلومة الجهد وتستعمل لغرض قياس جهد الخلية النصفي لأي تفاعل بمقارنته مع جهد خلية نصفي يكون قطب مرجع ثم قياس الجهد الناتج (فرق الجهد) من الخلية. ومن الامثلة على اقطاب المرجع المستعملة هي :

1- قطب الكالوميل المشبع Saturated calomel electrode (SCE)

وهو عباره عن محلول مشبع من الكالوميل (كلوريد الزئبقوز Hg_2Cl_2)وكلوريد البوتاسيوم KCl ويوضع هذا المحلول فوق طبقة من الزئبق التي تكون بمثابه القطب. وتفاعل قطب الكالوميل هو :-

$$Hg_2Cl_{2\,(s)} + 2e^{-} \rightleftharpoons 2Hg + 2Cl^{-}$$

وبتطبيق معادلة نرنست :-

$$E = E^{\circ} - \frac{0.0591}{2} \log \frac{[Hg]^2[Cl^-]^2}{[Hg_2Cl_2]}$$

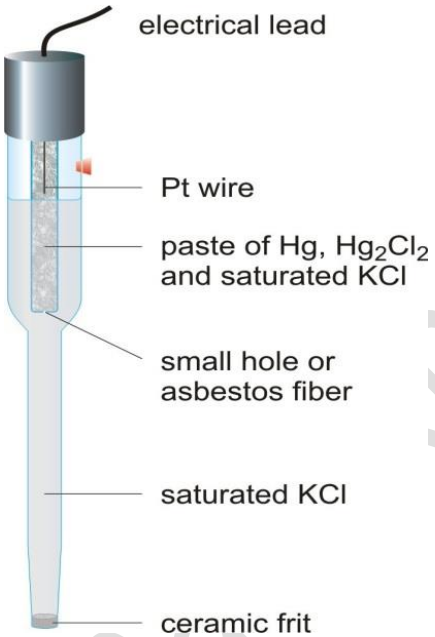
وبما ان [Hg] سائل و $[Hg_2Cl_2]$ صلب لذلك تكون الحدود $[Hg]^2$ و $[Hg_2Cl_2]$=1 وتصبح المعادلة السابقة :-

$$E = E^{\circ} - \frac{0.0591}{2} \log[Cl^-]^2$$

Dr Fatma A.Khazal

نستنتج من المعادلة ان جهد القطب يتغير مع تغير تركيز الكلوريد Cl^- ويكون جهد القطب لمحلول مشبع من كلوريد البوتاسيوم KCl هو 0.246+ فولت وعند تركيز F1 يكون الجهد 0.28+ فولت وعنده تركيز F0.1 يكون جهد القطب مساوي الى 0.33+ فولت.

$Hg/Hg_2Cl_2,KCl$



مخطط لقطب الكالوميل المشبع

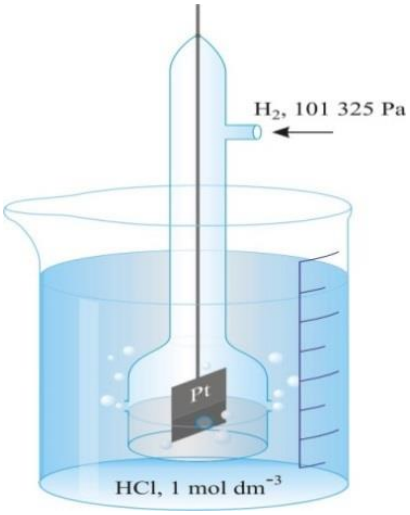
2-قطب الهيدروجين القياسي Standard hydrogen electrode SHE

هو قطب مرجع يكون جهده مساويا الى صفر فولت في جميع درجات الحرارة وهو قطب غير ملائم عمليا للقياس ويتألف من صفيحة (لوح) من البلاتين Pt مطلية بطبقة من البلاتين الاسود الاسفنجي المحبب لزيادة المساحة السطحية التي تعطي تفاعل سريع ومعكوس، يمرر على سطح اللوح البلاتيني غاز الهيدروجين بضغط (1 جو) ويكون القطب مغمور في محلول حامضي تركيزه 1 مولاري **Pt,H_2**

$(P=1atm)/H^+(xM)//$

والتفاعل النصفي لقطب الهيدروجين هو **$2H^+ + 2e^- \rightleftharpoons H_2\ (g)$**

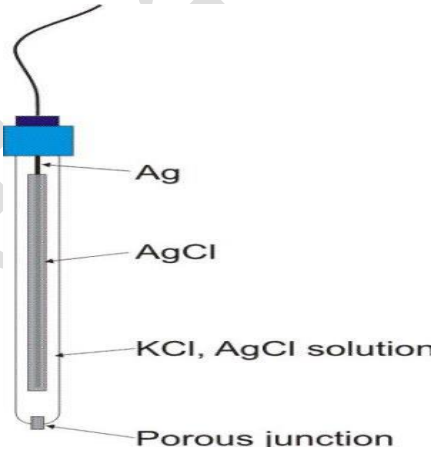
Dr.Fatma Nazal



3-قطب الفضه -كلوريد الفضه Silver-Silver chloride Electrode

وهو قطب يشابه قطب الكالوميل وهو اقل استعمالا منه ويتألف من سلك فضة مغمور في محلول كلوريد البوتاسيوم المشبع بكلوريد الفضة ويكون جهد القطب مساويا الى 0.222+ ≈ E فولت .

Ag/AgCl,KCl(sat) // والتفاعل النصفي هو $AgCl_{(s)} + e^- \rightleftharpoons Ag_{(s)} + Cl^-$



مخطط لقطب الفضة- كلوريد الفضة

تفاعل الخلية Cell reactoin :

عند مرور تيار مستمر في الخلية يحدث تفاعل اكسدة - اختزال داخل الخلية حيث يحصل تأكسد على قطب الانود الموجب مع انتقال الالكترونات من القطب ويحصل اختزال على قطب الكاثود السالب مع انتقال

Dr.Fatma A.Khazal

الالكترونات الى القطب الى الصنف المؤكسد وعمل الدائرة الكهربائية هو نقل الالكترونات e^- من قطب الانود الى قطب الكاثود.

جهد الخلية E_{cell}:- مقياس للقوة الدافعة للتفاعل الحاصل في الخلية وهو الفرق بين جهد تأكسد قطبي الخلية وهو الذي يسبب انتقال الالكترونات من القطب ذو الجهد العالي الى القطب ذو الجهد الواطئ اي انتقال الالكترونات من الانود الى الكاثود ويكتب الانود الى اليسار دائما.(جهد التأكسد يمثل ميل المادة نحو فقدان الالكترونات ، وجهد الاختزال ميل المادة نحو اكتساب الالكترونات).

$Al , Al^{+3} // Cu^{+2}, Cu$

Anode // Cathode

مثال:- أكسدة ايون الحديدوز Fe^{+2} الى ايون الحديديك Fe^{+3} بفعل غاز الكلور .

$$Cl_2 + 2e^- \rightleftharpoons 2Cl^- \qquad E° = +1.359\ V$$

$$2Fe^{+2} \rightleftharpoons 2Fe^{+3} + 2e^- \qquad E° = -0.77\ V$$

$$Cl_2 + 2Fe^{+2} \rightleftharpoons 2Cl^- + 2Fe^{+3} \qquad E° = +0.598\ V$$

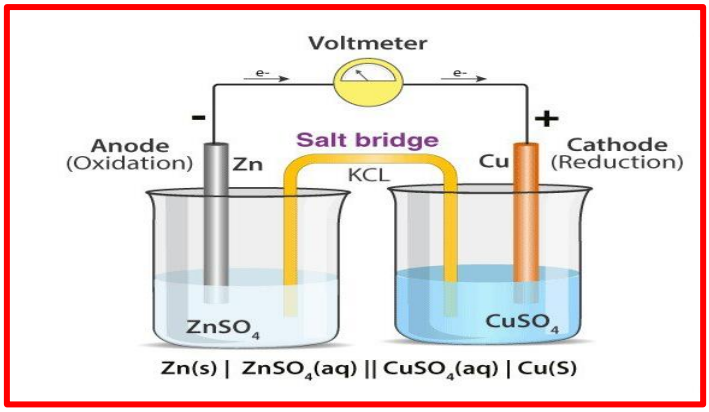
عند قياس جهد الخلية في الظروف القياسية C^o25 وضغط (١ جو) وعند التراكيز المولارية للايونات في محاليل القطبين تساوي 1 مول /لتر او 1 مولاري عندئذ يدعى بالجهد القياسي ويرمز له E^o ووحدة قياسها بالفولت ولقياس جهد القطب لا بد من توفر قطب اخر لتكوين خلية يدعى بالقطب المرجع وهناك انواع مختلفة من الاقطاب يمكن استخدامها كأقطاب مرجعية لقياس جهود الاقطاب الاخرى ومن اهمها قطب الهيدروجين القياسي .

$$E^o_{cell} = E^o_{cathode} + E^o_{anode}$$

E^o cell = + (التفاعل تلقائي) ، E^o cell =- (التفاعل غير تلقائي)

<u>الخلية الكلفانية Galvanic cell :</u> هي الخلية التي يتولد فيها تيار كهربائي نتيجة حصول تفاعلات كيميائية عند قطبي الخلية (الانود والكاثود) وهي خلايا تلقائية وتكون قيمه جهد الخلية موجبة.

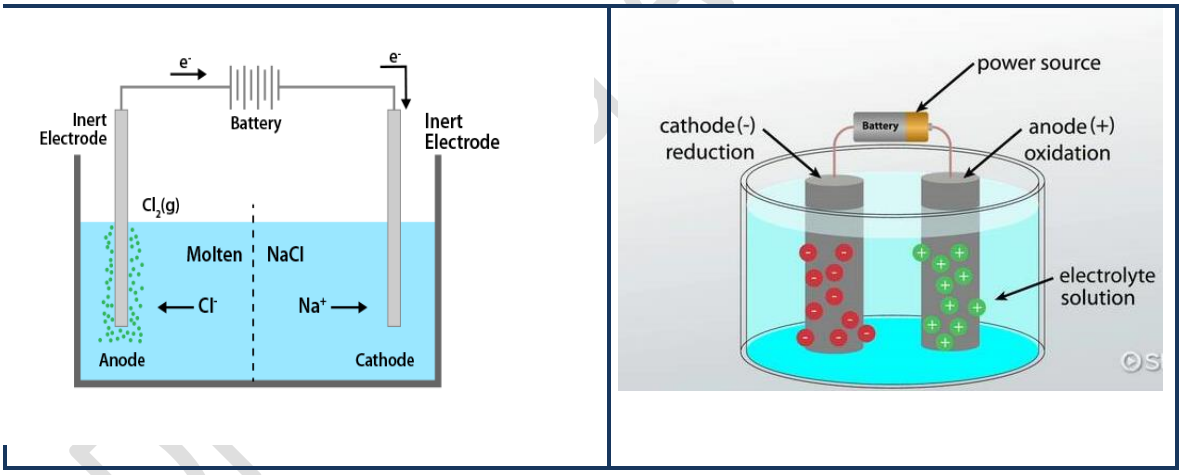
Dr.Fatma A.Khazal



شكل يوضح خلية كلفانية

الخلية الالكتروليتة Electrolytic cell :

هي الخلية التي تحدث فيها تفاعلات كيميائية عند القطبين بسبب مرور تيار كهربائي من مصدر خارجي وهي خلايا غير تلقائية اي لا تعمل الا بوجود جهد من مصدر خارجي وتكون قيمة جهد الخلية سالبة.



شكل يوضح خلية الكتروليتية

الخلايا العكوس وغير العكوس Reversible & Irreversible cell ان الخلايا او الاقطاب التي يسبب تغيير اتجاه التيار المار فيها الى عكس التفاعل الكيميائي تدعى الخلايا العكوس Reversible cell والخلايا التي يسبب انعكاس التيار فيها الى حدوث تفاعلات مختلفة على احد القطبين او كلاهما تدعى خلايا غير عكوس Irreversible cell.

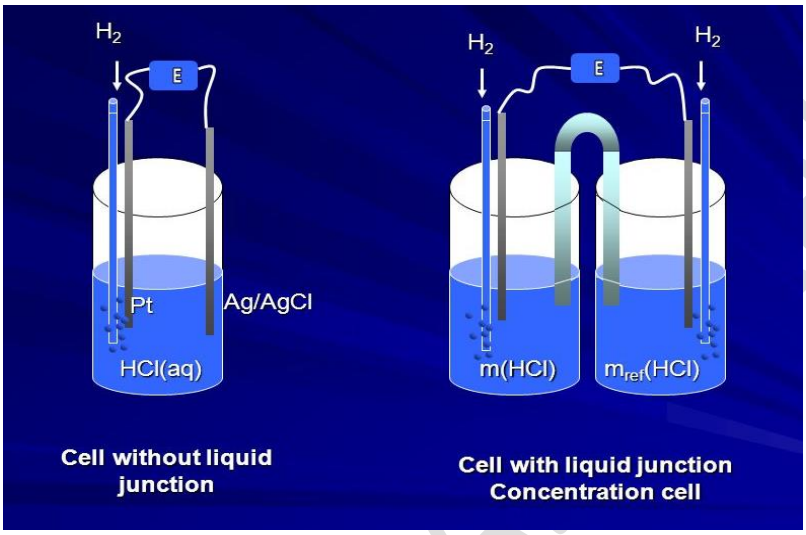
الخلايا الكاملة The complete cell:- هنالك نوعان من الخلايا :

Dr. A.Khazal

1- خليه بدون التقاء السائل Cell without Liquid junction

$E_{cell}=E_L - E_R$ تستعمل هذه الخلايا للقياسات الدقيقة ويكون جهد الخلية الكهربائية مساويا الى جهد نصف الخلية

وتشير الخطوط الفاصله (//) الى التقاء القطب مع المحلول $Pt,H_{2(g)}/HCl/AgCl_{(s)},Ag$



2- خليه فيها التقاء السوائل Cell with Liquid Junction

ويكون فيها التقاء السوائل بين محلولين مختلفين بواسطه جسر ملحي salt bridge (//) والغرض منه هو منع امتزاج المحلولين مع بعضهما.

ومن مساوئ هذه الخلايا هو ظهور جهد نتيجة التقاء السائل يدعى جهد التقاء السائل ناتج عن عدم تساوي نفاذية او انتقالية الايونات من جهة الى اخرى ويكون جهد الخلية مساويا الى جهد نصفي الخلية زائدا جهد التقاء السائل

$$E_{cell}=(E_L-E_R)+E_j$$

Ej هو جهد التقاء السائل ويكون موجب او سالب ويمكن تقليل هذا الجهد عن طريق اختيار ملح يكون لايوناته انتقالية متساوية مع بعضها مثل ملح كلوريد البوتاسيوم KCl .

ملتقى السوائل Liquid Junction

Dr.Fatma Al

ان اكمال الدائرة الكهربائية يتطلب وجود اتصال يسمح بهجرة الكاتيونات والانيونات بين محلولي نصف الخلية وفي نفس الوقت يمنع التفاعل المباشر بين مكونات محلولي النصفين الذي ان حصل يقلل بشكل كبير من كفاءة الخلية بسبب احتمال ترسب النحاس مباشره على الخارصين ،ان استخدام اي جسر ملحي ينشأ عنه فرق جهد عند مكان اتصال الجسر الملحي مع المحلول يطلق عليه جهد التفاعل جهد التقاء السوائل Liquid Junction Potential في اي من نصف الخلية ولكن ستكون قيمة هذا الجهد قليله جدا عند استخدام KCl بسبب تساوي سرعه انتشار ايونات K^+ و Cl^- تقريباً. اما الخيارالاخر لأيصال محاليل انصاف الخلايا فهو فصلها بأستخدام الغشاء السامي Porous membrane .ويمثل الجسر الملحي ((Salt-Bridge احد اهم انواع ملتقيات السوائل. ويحضر من محلول الكتروليتي (KCl) مثلا مذاب في هلام الاگار الساخنة Agar gel ثم يصب المحلول في انبوب زجاجي على شكل حرف U ويصبح بعد تبريده جسرا ملحيا يوفر اتصالا كهربائيا ثابتا ويمتاز بقوه فيزيائية جيدة.

معادلة نيرنست The Nernst equation:

وجد عمليا ان درجة الحرارة وتركيز الايونات في المحلول وعدد الالكترونات المنتقلة تؤثر في قيمة جهد نصف الخليه وتم التعبير عن العلاقة بين جهد نصف الخلية وهذه المتغيرات بصيغة رياضية عرفت بمعادلة نيرنست

$$E=E°+\frac{RT}{nF}\ln\frac{[oxd]}{[Red]}$$

$$E=E-\frac{RT}{nF}\ln\frac{[M°]}{[M+n]}$$

حيث E: جهد نصف الخلية (فولت) E°: جهد الخلية القياسي (فولت) R: ثابت الغاز 8.314 جول مول$^{-1}$مطلقة$^{-1}$. T: درجة الحرارة المطلقة, F : عدد فاراداي (96500 كولوم/مول)، n : عدد الالكترونات المنتقلة خلال التفاعل .[oxd]، [Red] = التركيز المولاري للأصناف المؤكسدة (اي التي تختزل M°) والاصناف المختزلة (اي التي تتأكسد M^+)اي الاصناف الناتجة والمتفاعلة علي التوالي.

وعند ادخال قيم F عند درجة حرارة 25 م° وتحويل اللوغارتم الطبيعي Ln الى اللوغاريتم للأساس Log10 تصبح معادلة نرنست :-

Dr.Fatma A.Khazal

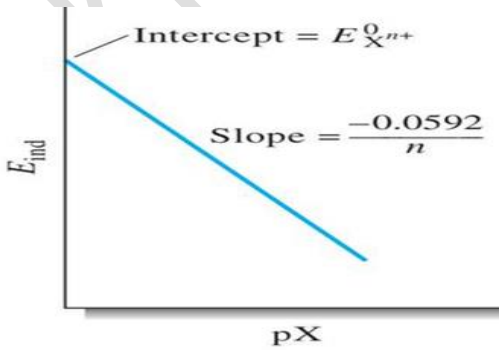
$$E=E^{\circ}_{M^{+n}/M} - \frac{0.0591}{n} \log \frac{[M]}{[M^{+n}]}$$

هذه العلاقة لايجاد جهد اقطاب الدليل الفلزية من النوع الاول والتي فيها الفلز النقي في حالة توازن مع ايوناته. ان الجهد المتولد يتناسب طردياً مع فعالية الاصناف بصورة ادق اكثر من التركيز المولاري وتكون العلاقة بين الفعالية aM والتركيز المولاري هي:

$a_M=f_M[M]$ معامل الفعالية f_M

$$E=E^{\circ}_{x^{+n}/x} - \frac{0.0591}{n} \log \frac{1}{[aX^{+n}]} = \qquad E=E^{\circ}_{x^{+n}/x} + \frac{0.0591}{n} \log aX^{+n}$$

$$E= E^{\circ}_{x^{+n}/x} - \frac{0.0591}{n} pX$$



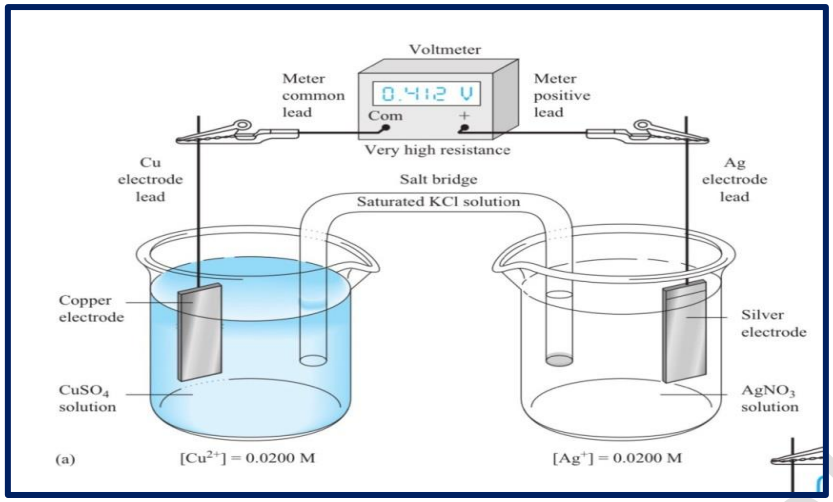
يكون استخدام الفعالية بدلاً من التركيز المولاري ادق في معادلة نيرنست لان الفعالية تتغير مع الشدة الايونية للمحلول والتي تعتمد على التجاذب والتنافر بين جميع الايونات في المحلول وليس فقط ايونات الاصناف المتفاعلة لوحدها ويمكن استخدام التركيز في حالة المحاليل المخففة جداً حيث تكون الشدة الايونية اقل ما يمكن، ويصبح معامل الفعالية مساوياً الى واحد وتصبح قيمة الفعالية عددياً مساوية للتركيز .

مثال(1):- احسب جهد الخلية الاتية وكذلك الطاقة الحرة للتفاعل الاتي :-

$$Cu|Cu^{+2}(0.0200M)||Ag^{+}(0.0200M)|Ag$$

علما بان الخلية كلفانية

Dr.Fatma Alhazal



تفاعلي نصفي الخلية والجهود القياسية هي :-

$$Ag^{+} + e^{-} \rightleftharpoons Ag\ (s) \quad E^{o} = 0.799\ V$$

$$Cu^{+2} + 2e^{-} \rightleftharpoons Cu \quad E^{o} = 0.337\ V$$

جهود الاقطاب هي :-

$$E_{Ag+/Ag} = 0.799 - 0.0592 \log\frac{1}{0.0200} = 0.6984\ V$$

$$E_{Cu2+/Cu} = 0.337 - \frac{0.0592}{2} \log\frac{1}{0.0200} = 0.2867\ V$$

من شكل الخلية يتضح ان قطب الفضة على اليمين والنحاس على اليسار ،لذا فأن جهد الخلية

$$E^{o}_{cell} = E^{o}_{right} - E^{o}_{left} = E_{Ag+/Ag} - E_{Cu^{2+}/Cu} = 0.6984 - 0.2867 = +0.412\ V$$

اما التغير في الطاقة الحرة للتفاعل $Cu_{(s)} + 2Ag^{+} \rightleftharpoons Cu^{+2} + 2\ Ag_{(s)}$

$$\Delta G = -\ nFE = -2 \times 96485 \times 0.412 = -79.503\ J$$

مثال(2) :- احسب جهد الخلية الاتية وهل ان تفاعل الخلية تلقائي ؟

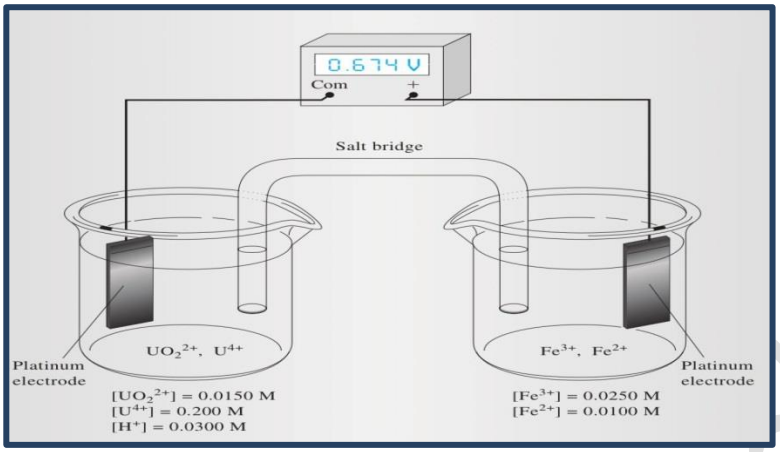
$$Pt|U^{+4}(0.200M), UO_2^{+2}(0.0150\ M), H(0.0300\ M)||Fe^{+2}(0.0100M), Fe^{+3}(0.0250M)|Pt$$

تفاعلي نصفي الخلية هما:-

$$Fe^{+3} + e^{-} \rightleftharpoons Fe^{+2} \qquad E^{\circ} = +0.771\ V$$

Dr.Fatma A.Khazal

$UO_2^{+2} + 4H^+ + 2e^- \rightleftharpoons U^{+4} + 2H_2O$ $\quad E° = +0.334\ V$



$$E_{right} = 0.771 - 0.0592 \log \frac{Fe^{+2}}{Fe^{+3}}$$

$$= 0.771 - 0.0592 \log \frac{0.0100}{0.0250}$$

$$= 0.771 - (-0.0236) = 0.7946\ V$$

$$E_{left} = 0.334 - \frac{0.0592}{2} \log \frac{[U^{+4}]}{[UO_2^{+2}][H^+]^4}$$

$$= 0.334 - \frac{0.0592}{2} \log \frac{0.200}{(0.0150)(0.0300)^4}$$

$$= 0.334 - 0.2136 = 0.1204\ V$$

$$E°_{cell} = E°_{right} - E°_{left} = 0.7946 - 0.1204 = 0.6742\ V$$

الاشارة الموجبة تعني ان التفاعل تلقائي اي ان اكسدة U^{+4} على اليسار واختزال Fe^{+3} على اليمين .

واجب :- احسب التغير في الطاقة الحرة للتفاعل الآتي :- اذا علمت ان جهد اختزال الذهب 1.50 V وجهد اختزال الكالسيوم -2.87 V؟

$$2Au_{(s)} + 3Ca^{+2} \longrightarrow 2Au^{+3}_{(1.0\ M)} + 3Ca_{(s)}$$

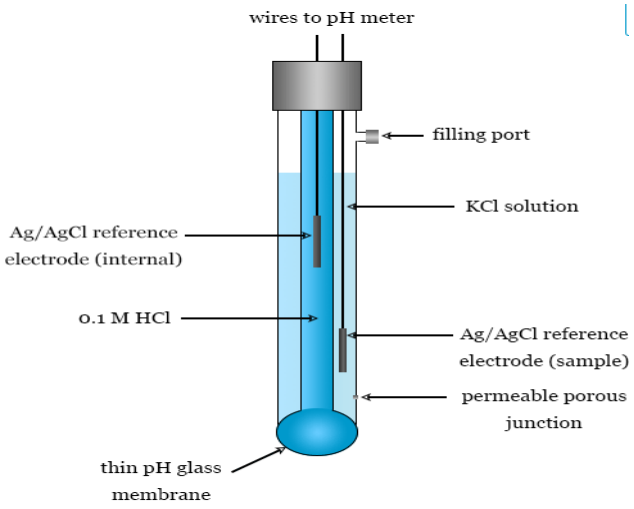
(1.0M)

Dr Fatma A.Khazal

الاقطاب الانتقائية (اقطاب مختارة الايونات) الايونية الغشائية Ion-selective Membrane Electrode:- وهي من اقطاب الدليل ويمكن ان يتم تبادل ايونات معينة على سطوحها ان فكرة هذا النوع من الاقطاب تستند على قياس الجهد الناتج عبر غشاء القطب الذي يفصل بين محلولين مختلفين بالنسبة للايون المقاس وتكون استجابة اغشية الاقطاب بسبب خواص التبادل الايوني للغشاء واصنافها اعتمادا على غشاء القطب هي:

1- القطب الزجاجي Glass Electrode :-

وهو قطب قياس pH ويتكون من انبوبة زجاجية في نهايتها السفلى غشاء زجاجي رقيق (بصلة زجاجية متميئة hydrated) متكونة من اكاسيد معينة تحدد طبيعة الايون الذي يتحسسه القطب ومنها زجاج كورنك (Corning 015 glass) والذي يتكون من Na_2O %22 و CaO %6 و SiO_2 %72 ويظهر انتقائية ممتازة اتجاه ايون الهيدروجين H^+ الى حد pH=9 حيث تحصل تداخلات الصوديوم وايونات اخرى ذوات شحنة احادية. تحتوي البصلة محلول (0.1N) من HCl المشبع بكلوريد الفضة ، والقطب هو سلك من الفضة يصل الى المحلول الحامضي في البصلة ومن الجهة العليا يصل الى جهاز قياس pH احيانا يكون القطب الزجاجي مزدوج اي يحتوي على قطب داخلي يتكون من سلك فضة - كلوريد الفضة او سلك من البلاتين وقد تحتوي بعض الاقطاب الزجاجية على قطب الكالوميل المشبع كقطب مرجع داخلي.



مخطط القطب الزجاجي المزدوج

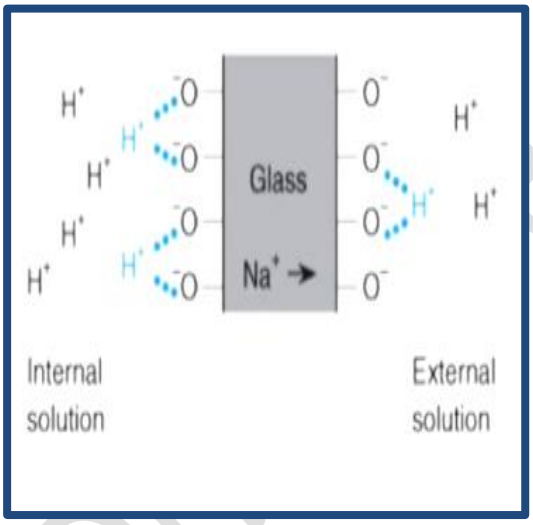
Dr.Fatma A.Khazal

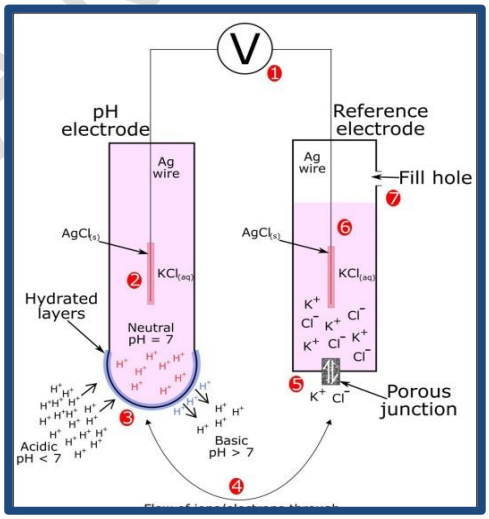
هنالك اقطاب زجاجية انتقائية لأكثر من 12 ايون منها (K^+,Ag^+,Li^+,Ca^{2+},$Rb^+$$Cs^+$,$Mg^{+2}$,$NH_4^+$) وغيرها والذي يحدد انتقائية القطب تجاه الايونات الموجبة هو التركيب الكيميائي للبصلة الزجاجية للقطب.

س/ كيف يستجيب القطب الزجاجي لأيونات الهيدروجين؟

عند غمر القطب في المحلول لقياس pH, يكون غشاء البصلة في تماس مع كل من المحلول الداخلي ومحلول العينة قيد القياس وتتكون طبقات من السليكا المائية على السطح الداخلي والخارجي للبصلة اي يكون السطح الداخلي والخارجي للبصلة متميئا مكونا طبقة هلامية رقيقة لها القابلية على انتشار ايونات الهيدروجين فيها من المحاليل ليحل محل ايونات الصوديوم او ايونات الفلزات الاخرى الموجودة في تركيب زجاج البصلة والمحصلة النهائية لعملية الانتشار والتبادل هو تكوين جهد على جانبي الغشاء وهو يستخدم كمتغير في قياسات الدالة الحامضية وتكون حالة التوازن كما يلي:-

$$H^+_{[solu]} + Na^+_{[glass]} \rightleftharpoons H^+_{[glas]} + Na^+_{[solu]}$$





اما عيوب القطب الزجاجي فهي:

1- غالي الثمن .

2- سهولة خدش وكسر البصلة الزجاجية الرقيقة .

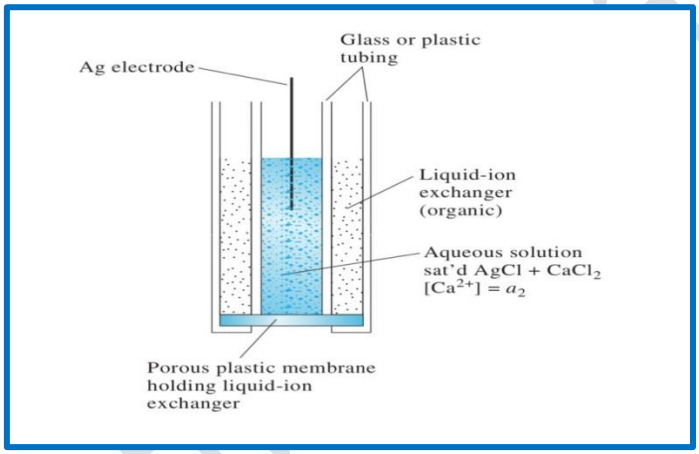
3- حصول خطأ حامضي Acidic error عند استخدامه في المحاليل التي تقل عن pH=2 والسبب ان للقطب الزجاجي سعة معينة لايونات الهيدروجين H^+ اي يحصل انتشار محدود لهذه الايونات دون العدد الكلي الصحيح للأيونات مسببا حصول الخطأ او الخطأ القاعدي Alkaline error فيحصل عند استخدام القطب في المحاليل التي تزيد عن pH=9 بسبب استجابة الغشاء الزجاجي ايضا للأيونات الفلزية القلوية الموجودة في

هذه المحاليل ويزداد هذا الخطأ بزيادة درجة الحرارة ويحدث عندما يقل تركيز ايون الهيدروجين بالمقارنة مع تركيز ايونات الصوديوم في طبقة الجل المحيطة بالغشاء الحساس للقطب ، فان القطب يستجيب للصوديوم بدلا من الهيدروجين معطيا نتائج pH خطا واقل من القيمة الحقيقية.

الخطأ الحامضي pH المقاسة < pH الحقيقة

الخطأ القاعدي pH المقاسة > pH الحقيقة

2. **الاقطاب ذات الأغشية السائلة** :- تختلف عن القطب الزجاجي في ان غشاؤها الانتقائي عبارة عن قرص صغير من ماده مرشحة نافرة للماء يضم في مساماته طبقة رقيقة من مبادل ايوني في مذيب عضوي ملائم لا يختلط بالماء.



قطب الغشاء السائل لايون الكالسيوم Ca^{+2}

وهذا القرص من غشاء التبادل الايوني يعمل كحاجز بين الالكتروليت الخارجي للايون المراد تقديره وبين الكتروليت القطب الداخلي ويكون القرص في تماس مع خزان يحوي مبادل ايوني (مذيب عضوي مذاب فيه المبادل الايوني للايون المراد تقديره) اما الانبوب الداخلية للقطب فتحوي محلول MCl_2 المائي القياسي (حيث M^{+2} هو الايون المراد تعيين تركيزه المشبع بـ AgCl ليكون مع سلك الفضة قطب Ag-AgCl المرجع

$$R H_2x + x M^{+2} \rightleftharpoons RM_x + 2x H^+$$

المبادل الايوني العضوي الطور المائي الطور العضوي الطور المائي

لقياس ايون M^+ يوضع القطب الانتقائي في المحلول المراد تقديره بوجود قطب الكالوميل كقطب مرجع ليكون خليه يقاس جهدها مثلا عند غمر قطب الكالسيوم في محلول الكالسيوم مجهول التركيز ينشأ فرق الجهد يعتمد على الفرق في تركيز الكالسيوم في المحلول الداخلي وتركيزه في المحلول المجهول.

و يتناسب جهد القطب الانتقائي طرديا مع تركيز الايون ومن الأمثلة على الاقطاب الانتقائية السائلة لتقدير الاقطاب المستعملة ايونات $Ca^{+2}, Mg^{+2}, K^+, NO_3^-$.

الاقطاب ثنائية الغشاء Double-membrane Electrode:-

وتدعى كذلك اقطاب الانزيمات ويمكن زيادة انتقائية الاقطاب الغشائية باستعمال غشاء ثاني اي جعلها مزدوجة الأغشية وتتكون من قطب انتقائي للأيون المطلوب تقديره فيغطى بطبقة رقيقة من الهلام (الجيلاتين) تحتوي على انزيم معين ويتلخص عمل هذه الاقطاب بأجراء التفاعل الذي يكون الانزيم عامل مساعد له على شرط ان يكون الايون M هو احد نواتج التفاعل.

ومن الأمثلة ايضا قطب اليوريا او (قطب الامونيوم) الانتقائي الذي يتحسس ايون الامونيوم NH_4^+ في القطب الزجاجي المغمور في اليوريا وهذا القطب يتكون من طبقة او غشاء من الجيلاتين تحتوي انزيم ureas الذي يعمل على تميؤ اليوريا منتجا ايون الامونيوم بسرعه تتناسب مع تركيز اليوريا حيث تتم متابعة وتحسس ايون الامونيوم اي يساعد على حصول التفاعل الاتي:

$$(NH_4)_2CO + 2H_2O \xrightarrow{ureas\ enzyme} 2NH_4^+ + HCO_3^-$$

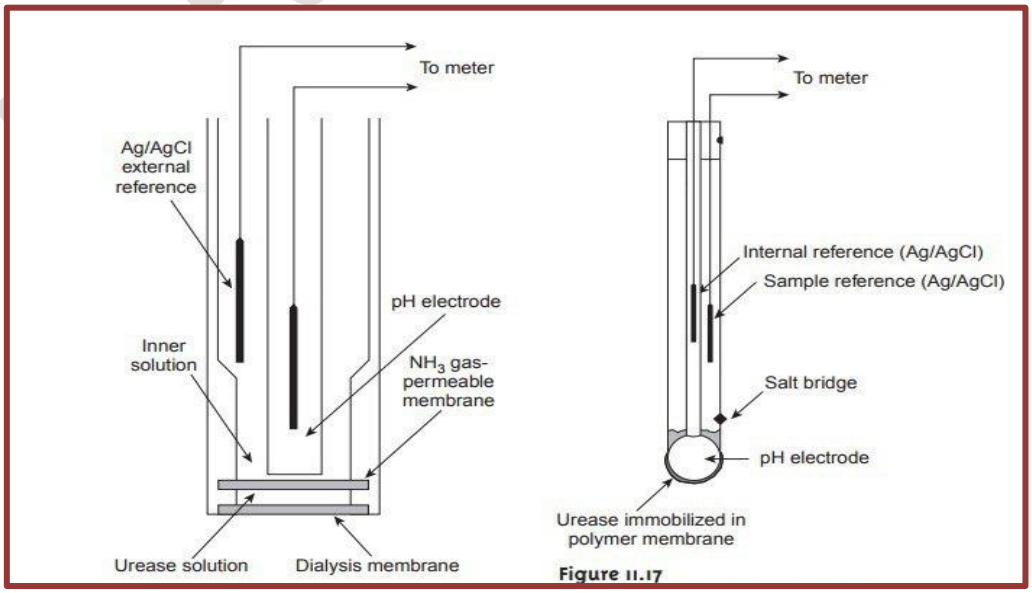


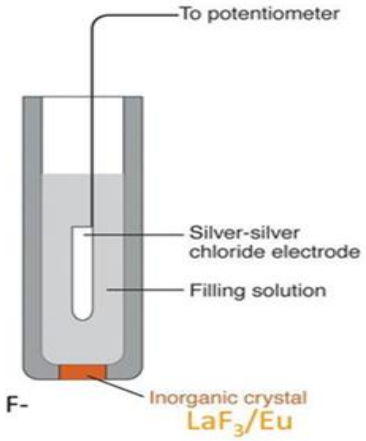
Figure 11.17

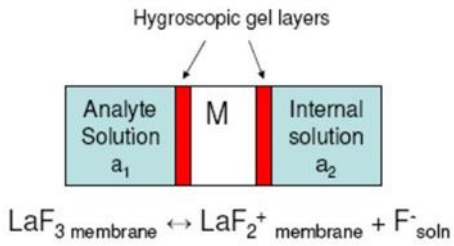
Fatma A. Khazal

ويستعمل هذا القطب في تحليل الادرار والدم.

الاقطاب ذوات الاغشية الصلبة Solid state membrane electrode

ان الاقطاب الصلبة كما هي الاقطاب الاخرى تحتوي على قطب داخلي وعلى محلول مرجع داخلي وعلى قرص غشاء انتقائي يكون اما راسب وتدعى اقطاب الرواسب مثل قطب الكلوريد او قطب اليوديد او بلورات منفردة وتدعى اقطاب البلورات المنفردة مثل القطب الفلوريد-اللانثانوم.





وتمتاز الاقطاب الصلبة بما يلي:

1. رخيصة الثمن
2. تعمل لفترة طويلة
3. لها زمن استجابة واطئ
4. مقاومة للتآكل والاوساط الحامضية والقاعدية
5. لا تتأثر بالمواد المؤكسدة او المختزلة كما انها تخضع لمعادله نيرنست.

وكمثال/قطب الفلوريد الانتقائي الذي يتكون من غشاء من بلورات احادية مكونة من LaF_3 المطعم بكمية ضئيلة من املاح اليوربيوم (Eu^+) لزيادة التوصيلية الكهربائية.

$$E = E° - \frac{2.303\ RT}{F} \log [F^-] \qquad \text{or} \qquad E = E° - 0.0591 \log [F^-]$$

وتتباين زمن الاستجابة لهذه الاقطاب ما بين بضع ثواني الى عدة دقائق.

Dr.Fatma A...

مزايا الاقطاب الانتقائية:

1. تستجيب هذه الاقطاب للأيونات الحرة فقط .
2. جميعها تتطلب معايرة من وقت لأخر ولها عمر زمني.
3. يمكن استخدامها في تحليل المحاليل العكرة والملونة وهذا ما يميزها عن الطرق الطيفية.
4. تتراوح حساسيتها (10^{-4}-10^{-7}) M وتعتمد على نوع القطب .
5. يلزم تنقيع الغشاء في محلول يحتوي على الايون الذي يكون القطب حساس له وذلك قبل استخدامه.
6. عند استخدام هذه الاقطاب في الطرق المجهادية المباشرة فأن العلاقة بين C او logC مع الجهد تكون خطية عبر مجال واسع نسبياً.

الفولتامترى والبولاروغرافي Voltammetry and, Polarography

هي طرائق كهروتحليلية يتم من خلالها قياس التيار الناتج عند تسليط جهد معين في خلية التحليل الكهربائي ويمكن تقدير العديد من العناصر والمركبات العضوية وتتم معظم التحاليل في المحاليل المائية ويمكن استعمال محاليل اخرى عند الضرورة ويتراوح مدى التركيز المقاس بين 10^{-6}و10^{-2} مولاري والخطأ النسبي بحدود 2%.

الفولتامترى Voltammetry

هي مصطلح عام يشير الى عدد من الطرائق الكهروتحليلية التي بواسطتها يمكن الحصول على معلومات عن المحلول قيد الفحص من منحنيات بيانية لعلاقة بين التيار الناتج كدالة الجهد مسلط على خلية تحليل كهربائية.

قطب الدليل فيها يمتاز بصغر مساحته التي لا تزيد عن بضع مليمترات مربعة (mm^2) ليساعد في زيادة الاستقطاب ويعرف هذا القطب عاده بالقطب الدقيق ويمكن استخدام احدى الاقطاب الصلبة مثل Pt او C او الزئبق المتقاطر(Dropping mercury electrode) اما القطب المرجع فغالبا هو قطب الكالوميل المشبع الكبير نسبيا بحيث لا يتاثر بمرور التيار الصغيرأي لا يستقطب اثناء التحليل ولان التيار صغير لا حاجة لاستخدام قطب مساعد ثالث الا في حالة تحليل المحاليل ذات المقاومة العالية مثل المذيبات العضوية حيث يستخدم قطب مساعد ثالث لغرض تقليل تأثير الجهد الاومي على منحنيات التيار/ الجهد.

Dr Fatma A. Khazal

الاستقطاب (Polarization) :- عند مرور تيار في القطب يقال ان هذا القطب قد استقطب ويعني هذا الاستقطاب ان جهد هذا القطب قد تغير واكتسب قيمة مختلفة عن تلك التي يكتسبها في حالة عدم الاستقطاب .

يكون القطب مستقطب/ اذا كان هناك تغير كبير في جهد القطب عند مرور تيار صغير خلاله فالقطب مستقطب مثل DME.

غير مستقطب / اذا لم يتغير جهد القطب خلال مرور تيار خلاله فالقطب غير مستقطب مثل قطب SCE.

الجهد الاومي:- هو الجهد الناتج عند مرور التيار في الخلية حيث ان مكونات الخلية تعمل على مقاومة مرور التيار بداخلها وهذه المقاومة تؤثر في جهد الخلية الكلي ،لذا لابد من زيادة في الجهد المار في الخلية من أجل التغلب على هذه المقاومة ويطلق على الجهد الاومي(ir drop) وهو عبارة عن حاصل ضرب مقاومة الخلية في شدة التيار المار بهذه الخلية ويطرح من مكونات جهد الخلية

$$E_{cell}=E_c-E_a-ir$$

يطلق على هذه الطرق عامة اسم الفولتامتري الا أنه اذا تم استعمال قطب الزئبق المتقاطر كقطب دليل يعني (عامل) فانه يطلق عليه اسم البولاروغرافي، اذن البولاروغرافي هو حالة خاصة من الفولتامتري .

الخلية الفولتامترية يكون قطب الدليل كربون او بلاتين او الزئبق المتقاطر اما الخلية البولاروغرافية فيكون قطب الدليل هو الزئبق المتقاطر.

الخلية البولاروغرافية Polarography cell

تتكون الخلية البولاروغرافية من قطبين واحيانا ثلاثة اقطاب:

1. قطب دقيق مستقطب يطلق عليه قطب الزئبق المتقاطر والذي تحدث عنده التفاعلات الكيميائية ويمتلك سطح معدني خامل ذو مساحة سطحية صغيرة (mm^2) يتدفق الزئبق من هذا القطب نتيجة الجاذبية خلال انبوب شعري دقيق لغرض تجهيز المحلول بسيل مستمر من القطرات المتماثلة والتي يبلغ قطرها بين (0.5-1) ملم ويبلغ عمر القطرة المثالي بين (2-6) sec.

Dr.Fatma A.Khazal

2. القطب المرجع وهو يكون كبير نسبيا مقارنة بالقطب الدليل ويجب ان تبقى صفاته ثابتة خلال مرور تيارات قليلة وهذا يعني انه يجب ان يبقى غير مستقطب خلال التحليل وغالبا يستخدم قطب الكالوميل المشبع كذلك تحتوي الخلية ايضا وفي بعض الاحيان على قطب ثالث مساعد (Auxiliary electrode)
3. محلول المادة المحللة .

لقد تم اكتشاف هذه الطريقة عام 1920 من قبل جاروسلوف هاريوفيسكي Jaroslov Heyrovsky من جامعه جارلس Charles university ومن خلال هذه الطريقة يتم معرفة العنصر وتركيزه في نفس المحلول من خلال ملاحظة تغير التيار مع الجهد . وتتضمن هذه التقنية استخدام قطب الزئبق المتقاطر DME(قطب الدليل او العمل) ويتصف قطب الزئبق بالصفات الأتية:

1. يكون سطح قطب الكاثود (الزئبق) دائما نظيف .
2. يمكن اعاده صنع او انتاج القطب .
3. يكون القطب متجدد بأستمرار.

وعلى هذا الاساس فأن سطح القطب (قطرات الزئبق) سوف لا تعاني من تلوث او استقطابية وذلك بسبب تجدد قطرات الزئبق. تستخدم هذه التقنية للمواد التي تعاني اكسدة او اختزال على سطح القطب وتسمى هذه المواد او العناصر بالأنواع الفعالة كهربائياً Electro active species ويتم بواسطة هذه التقنية تحليل المواد كميا ونوعيا.

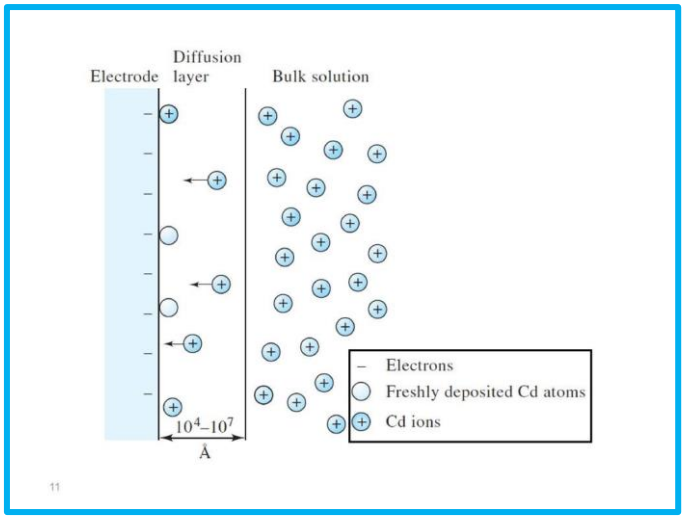
تتكون كلمة **بولاروغرافيا Polarography** من مقطعين الاول هو الاستقطاب Polarize المأخوذة من كلمة (Polar) والثاني graphic وتعني الخطي او البياني او التصويري.

ويتم في هذه التقنية قياس تيار التنافذ (تيار الانتشار) diffusion current وهو يمثل التيار الناتج من عملية انتشار الايونات او العناصر او تنافذها بأتجاه سطح القطب (اذن هو التيار الناتج عن عملية الاكسدة او الاختزال على سطح القطب) حيث يتم انتقال الايونات من منطقة التركيز العالي الى منطقة التركيز الواطئ وتدعى هذه العملية بالانتشار.

توجد ثلاثة عوامل تتحكم بوصول الايونات M^{+n} الى الفسحة المجاورة لسطح القطب الدقيق المستقطب وهي:

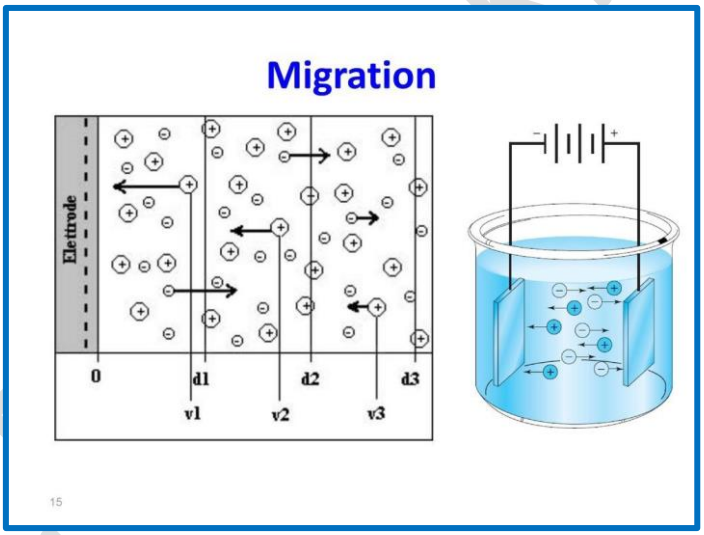
أ- انتشار الايونات من وسط المحلول خلال الفسحة المحيطة بالقطب مع استنزاف تركيز ايونات (M^{+n}) ويطلق على التيار المصاحب لهذه العملية بتيار الانتشار diffusion current(id).اي يحدث الانتشار عند وجود منطقتين مختلفتين بالتركيز مما يؤدي الى تحرك الايونات او الجزيئات من منطقة التركيز العالي الى منطقة التركيز الواطئ(سرعة الانتشار تتناسب طرديا مع الاختلاف في التركيز).

DrFatma A.Khazal



انتشار الايونات من مناطق التركيز العالي الى مناطق التركيز الواطئ

ب- **هجرة الايونات** (M^{+n}) الناتجة عن عدم توازن الشحنة حول القطب من المحلول مسببا تيار يدعى بتيار الهجرة (Migration current) وهو التيار الناشئ من هجرة الايونات تحت تأثير الانحدار الكهربائي بواسطة عملية الجذب الالكتروستاتيكي للأيونات نحو سطح القطب.



هجرة الايونات تحت تأثير المجال الكهربائي

ت- **تيارات الحمل (Convection current)** وهذا النوع من التيار يتداخل مع تيار التنافذ وللتخلص منه يتم استخدام محلول غير متحرك او يتم وضع المحلول في حمام مائي بدرجة حرارة ثابتة. ينشأ الحث عادة من الحرارة او اختلاف الكثافة او التحريك .

*ان تيارات الحمل والهجرة غير مرغوب بها في تقنيات الفولتامتري عموما والبولاروغرافي خصوصا وللتغلب على تيار الهجرة يضاف الى محلول المادة الكتروليت مناسب يسمى بالالكتروليت الساند supporting electrolyte بتركيز عالي يصل 50 الى 100 مره اكثر من تركيز المحلول قيد الفحص حيث ينفع في تقليل مقاومة جهد الخلية الذي يقلل الجهد الاومي ir . ومن صفات المحلول الساند انه لا يختزل عند القطب لان له جهد كهربائي عالي اي انه يحتاج الى جهد عالي لكي يتحلل هذا مما يتيح فترة كافية بحيث

يتم تحلل العناصر الموجودة في المحلول مثل محلول KCl أذ أن ايونات K^+ وCl^- لا تختزل بسهولة وان هجرتها متساوية السرعة تقريبا.

اما تيارات الحمل الحرارية فيمكن تجاوزها بإبقاء خلية التحليل عند درجة حرارة ثابتة وعدم استخدام اي محرك لتحريك المحلول اثناء القياس.

عند تجاوز تيارات الهجرة والحمل يصبح انتشار الايونات هو العامل المؤثر على قيمة التيار بصورة رئيسية في الفولتامتري والبولاروغرافي.

مواصفات المحلول الساند :-

1. له جهد تحلل يكون اكثر بكثير من المادة المراد تحليلها وذلك لكي لا يتحلل ويسبب تداخل مع المادة المراد تحليلها .
2. يجب ان لا يكون للالكتروليت الساند موجة في المنطقة التي يتحلل عندها الايون الاصلي وذلك لمنع التداخلات
3. ان يذوب مع المادة المراد تحليلها في مذيب مناسب واحد خامل .
4. يساعد على ثباتية الاس الهيدروجيني للمحلول .
5. يكون تركيزه 20 الى 100 مرة اكثر من تركيز المادة المراد تحليلها.

قطب الزئبق المتقاطر(DME):

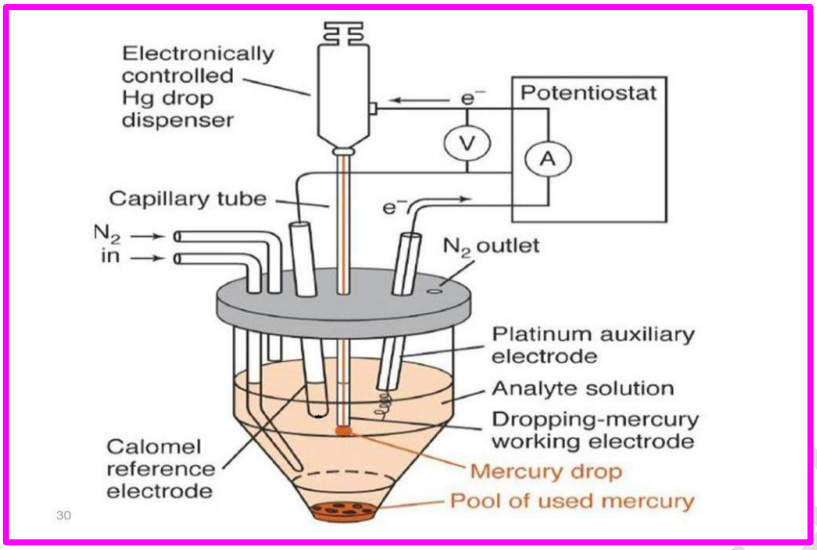
وهو اكثر الاقطاب المايكروية الدقيقة الشائعة ويكون على شكل قطرات متعاقبة تنزل من انبوب زجاجي شعري ذو فوهة ضيقة جدا بين(0.03-0.05) ملم ويتميز بما يلي:-

1. لان الزئبق له مدى جهد سالب واسع ، كما ان العديد من ايونات الفلزات تختزل على سطحه .
2. تجدد سطح القطب بأستمرار ولهذا لا يمكن ان يتلوث او يتلف .
3. مساحة القطيرة تتغير بأستمرار مما يؤدي الى تغير منتظم في مقاومتها الكهربائية ولهذا يمكن الحصول على معدل تيار مضبوط عند أي جهد مسلط.

اما عيوبه او محدداته :

1. صعوبة التعامل مع الزئبق.
2. جهد تأكسده قليل عندما يكون انود(+0.25) لهذا يتأكسد عند استعمال جهد اعلى من 0.2+ فولت ولهذا لا يستعمل مع المواد سهلة التأكسد.

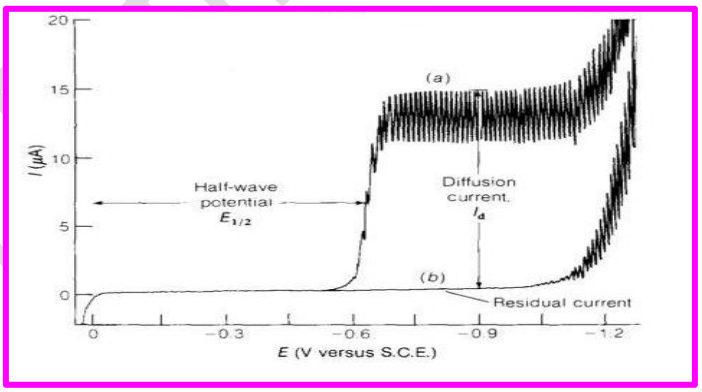
Dr.Fatma A.Khazal



شكل يوضح قطب الزئبق المتقاطر (DME)

الموجة البولاروغرافية:-

يمكن الحصول على البيانات البولاروغرافية من قياسات التيار بدلالة الجهد المسلط في خلية الكتروليتية مكونة من قطب قابل للاستقطاب (القطب الدقيق) مع قطب اخر غير قابل للاستقطاب(المرجع) ويمتاز قطب العمل او الدليل بصغر مساحته التي لا تزيد عن بضعة مليمترات مربعة فأذا كان القطب الدقيق المستخدم هو قطب الزئبق المتقاطر DME يسمى المنحني بولاروغرام Polarogram وهو يناظر شكل الموجة ويعرف بالموجة البولاروغرافية.



الموجة البولاروغرافية

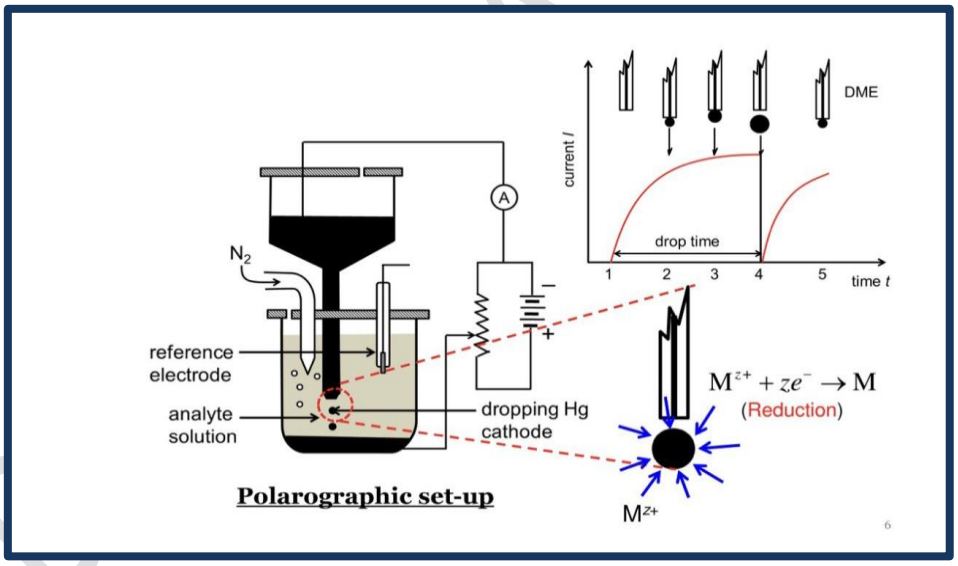
تتكون الموجة البولاروغرافية عند تسليط جهد متدرج في زيادة على الخلية وقياس التيار الناتج بصورة متزامنة مع قيم الجهد نحصل على بولاروغرام، التيار لا يمر الا عند قيمة جهد معينة يبدأ فيها اختزال ايونات M^{+n} الى الفلز M الذي يترسب على سطح قطرة الزئبق وبزيادة الفولتية المسلطة يزداد التيار بشكل خطي

Dr. Intima A. Khazal

بعدها ترتفع قيمة التيار وتصبح غير معتمدة على الفولتية المسلطة ويسمى عندئذ التيار المحدد Limiting current الذي تتأثر قيمته بالانتشار. ان قيمة التيار تقترب من الصفر في البداية الى ان يتم اختزال ايونات M^{+n} والتيار الضئيل الموجود يدعى التيار المتخلف(المتبقي Residual current) والموجود حتى في حالة غياب ايونات M^{+n} وسببه:-

1. اختزال الشوائب القليلة جدا في الاوكسجين المذاب وبعض ايونات الفلزات الثقيلة من الماء المقطر او الشوائب في الملح المستعمل كالكتروليت ساند(تفاعلات اكسدة - اختزال للملوثات في المحلول).
2. تيار الشحن الناتج من سريان الالكترونات التي تشحن قطرات الزئبق ويحسب التيار المتخلف بعمل بولاروغرام لمحلول الالكتروليت الساند لوحده او من تحديد ورسم بداية منحني موجة الفلز M^{+n} من الشكل ذاته.

لماذا يسجل الجهاز المنحني بشكل متعرج وليس خط؟ السبب ان شده التيار تتزايد تدريجيا مع نمو حجم قطرة الزئبق المتولدة عند طرف الانبوب الشعري وعندما تسقط القطرة من طرف الانبوب تنخفض هذه الشده فجأة ثم تعود الى الزيادة مره اخرى عند خروج قطرة اخرى وهكذا لذا يظهر بشكل متعرج وليس خط.



س :- ما هي الفائدة من البولاروغرافي في التحليل ؟ يستفاد منها في التحليل النوعي والكمي حيث ان جهد نصف الموجة له فائدة في التقدير النوعي اما تيار التنافذ يتناسب طرديا مع التركيز لذا يستفاد منه في التحليل الكمي.

***التيار المحدد Limiting current:** يسمى التيار المحدد لأنه محدد بأنتقال الايونات من وسط المحلول الى سطح القطب وعندما نتحكم بالظروف بحيث نجعل انتقال (e) هذا فقط بفعل الانتشار ويسمى عندها التيار بتيار الانتشارDiffusion current.

تيار الانتشار = التيار المحدد – التيار المتبقي (النموذج – البلانك) للتشبيه فقط

ويتناسب طردياً مع تركيز المادة المحللة ويرمز له id.

جهد نصف الموجة $E\frac{1}{2}$:

هو ذلك الجهد الذي يكون التيار عنده يساوي نصف تيار الانتشار ويرمز له عادة $E_{1/2}$ ويكون لهذا الجهد ميزة كونه مشخصا للجسيمات الفعالة في المحلول ويستخدم لأغراض التحليل النوعي للمواد.

اقصى التيار Current maxima:-

تتشوه اشكال البولاروغرامات نتيجة ما يسمى بأقصى تيار وتكون هذه المشكلة غير مرغوب بها بسبب التداخل الذي تحدثه في حساب تيارات الانتشار وجهود انصاف الموجات بصوره دقيقة ومضبوطة وبالرغم من عدم معرفة اسباب حدوث اقصى تيار الا انه وجد من خلال البحث العلمي انه يمكن ازالة اقصى تيار بإضافة كمية قليلة من تركيز قليل من مواد ذات وزن جزيئي عالي مثل الجيلاتين او (Triton X-100) .

تداخل الموجة الأوكسيجينية Oxygen interference:

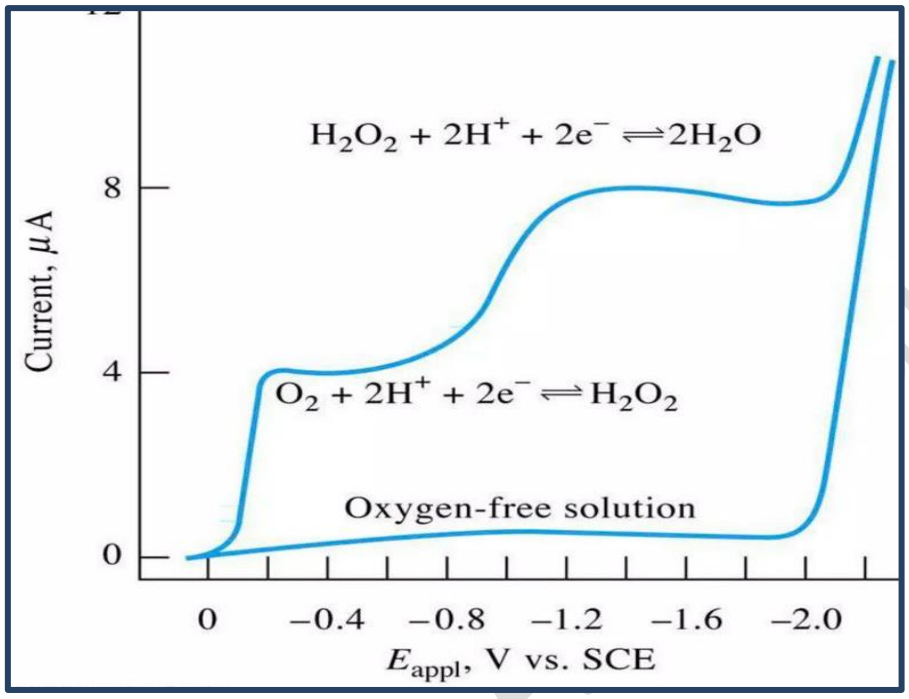
ان الاوكسجين المذاب في محاليل عينات البولاروغرافي لقياس ايونات M^+ يتداخل معها بسبب اختزاله على مرحلتين عند قطب DME معطيا موجتين تتداخل مع موجات اختزال الايونات المراد تقديرها ويشوهها ويصعب تقديرها. الموجه الاولى ناتجة عن اختزال الاوكسجين الى بيروكسيد الهيدروجين H_2O_2 عند جهد نصف موجه $E_{1/2}$ = -0.05 فولت اما الموجة الثانية فهي ناتجة عن الاختزال الاضافي لبيروكسيد الهيدروجين الى الماء وعند جهد نصف موجة $E_{1/2}$ = - 0.9 فولت.

لذا فأن ازالة O_2 من المحلول تكون هي الخطوة الاولى عند قياس الموجة البولاروغرافية وذلك عن طريق امرار غاز النيتروجين على المحلول المراد تحليله لبضع دقائق والذي يعتبر غاز خامل ويعمل على طرد O_2 من المحلول.

Dr.Fatma A Khazal

$O_2 + 2H^+ + 2e \rightleftharpoons H_2O_2$ $E_{1/2} = -0.05$ V(vs SCE)

$H_2O_2 + 2H^+ + 2e \rightleftharpoons 2H_2O$ $E_{1/2} = -0.9$ V (vs SCE)



التحليل النوعي والكمي:-

أ- **التحليل النوعي:** يمكن استعمال جهد نصف الموجة للتحليل النوعي البولاروغرافي وهو الجهد الذي يحصل عنده الانعطاف في البولاروغرام وهو صفة مميزة للمادة التي تعاني اكسدة او اختزال على القطب وتكون قيمة التيار عنده هي نصف قيمة تيار الانتشار(التنافذ) وتعتمد قيمة نصف الموجة $E_{1/2}$ على:

1. الاس الهيدروجيني pH .
2. القوة الايونية.
3. المحلول الالكتروليتي الساند.
4. وجود الشوائب او عوامل التعقيد .

* يمكن تحليل الايونات الموجبة والمواد العضوية حيث وجد ان كثيرا من المركبات والمجاميع العضوية تختزل عند القطب الدقيق معطية موجات بولاروغرافية مميزة مثل مجاميع الالديهايد وحوامض ثنائية الكاربوكسيل والبيروكسيدات والايبوكسيدات ومجاميع النايترو والنايتروز والآزو (azo).

ب- التحليل الكمي :

Dr.Fatma

1. الطريقة المطلقة Absolute method

تستعمل معادلة ايكوفيتش Ikovic في تجارب التحليل الكمي والمتبع في الطرائق البولاروغرافية هو ان نبقي قيم كلاً من (t,m,D) ويقاس تيار الانتشار بدقة ومنه يمكن معرفة تركيز المادة المراد تحليلها باستخدام معادلة ايكوفك وهي:

$$id = \underbrace{607n\, D^{1/2}\, m^{2/3}\, t^{1/6}}_{K}\, C \longrightarrow id = K\, C$$

$$id = I\, m^{2/3}\, t^{1/6}\, C$$

I= ثابت التيار التنافذي

$$K = \frac{id}{C} \quad , \quad id_2 = KC_{unk} \rightarrow C_{unk} = \frac{id2}{K}$$

حيث C : التركيز mmol/L، id : تيار التنافذ او الانتشار (مايكرو امبير µA)

607: ثابت ناتج عن π وفارادي وكثافة الزئبق، n: عدد الالكترونات e الداخلة في تفاعل القطب

D: معامل التنافذ cm^2/sec، m: (معدل جريان الزئبق) mg/sec

t: زمن سقوط القطرة (عمر القطرة drop time) sec

2. طريقة المقارنة المباشرة

ويتم تسجيل بولاروغرامين منفصلين الاول لمحلول المادة المجهولة والثاني لمحلول قياسي من ايونات المادة المجهولة وفي نفس الظروف، و باستخدام معادله ايكوفيك نجد النسبة id/c وتدعى K للمادة القياسية ومن ثم يتم حساب تركيز المجهول من معرفة قيمة تيار الانتشار للمادة المجهولة كما في المعادلات اعلاه او باختصار:-

$$\frac{id(st)}{id(un)} = \frac{\cancel{607\, n\, D^{1/2}\, m^{2/3}\, t^{1/6}}\, C_{st}}{\cancel{607\, n\, D^{1/2}\, m^{2/3}\, t^{1/6}}\, C_{un}} = \frac{C(st)}{C(un)}$$

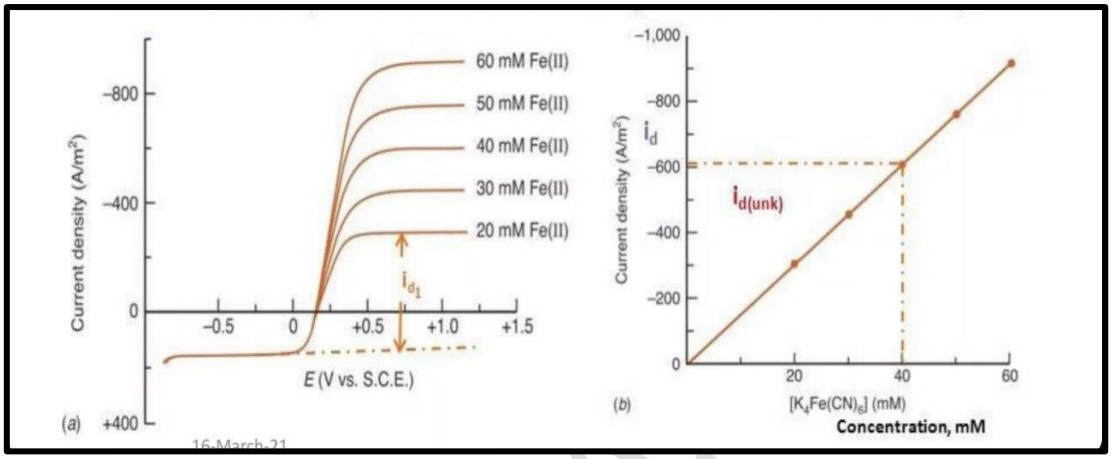
id_{st} : تيار الانتشار القياسي، id_{un} : تيار الانتشار للمادة المجهولة، C_{st} : تركيز المحلول القياسي

Dr.Fatma A.Khazal

C_{un} : تركيز المحلول المجهول.

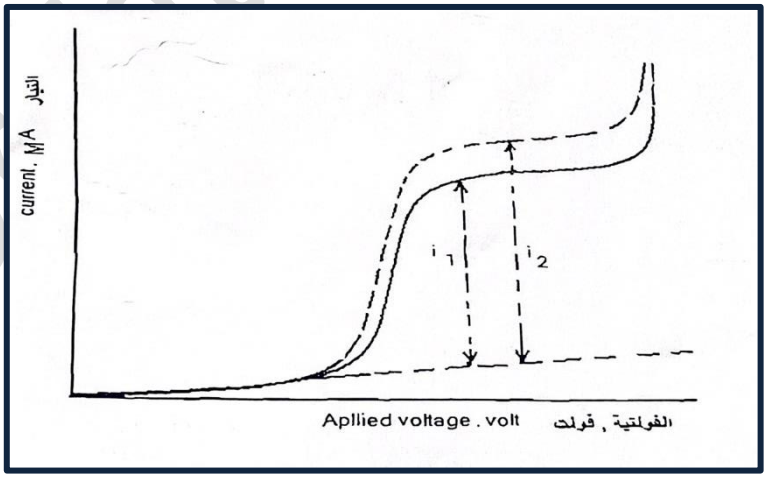
3. طريقة منحني المعايرة Calibration Curve method

وفيها يتم قياس قيم id لمحاليل معلومة التركيز من نفس نوع المادة قيد الفحص (المجهولة) ويرسم المنحني بين قيم id والتركيز ومن الشكل الناتج يمكن استخراج تركيز محلول المادة المجهولة من معرفه قيم id لها وتحت نفس الظروف التجريبية الخاصة بمنحني المعايرة .



4. طريقة الاضافة القياسية Standard addition method

في هذه الطريقة نأخذ حجم معلوم من تركيز مجهول ونستخرج له تيار التنافذ id ثم يضاف حجم معلوم من تركيز معلوم حيث نلاحظ ان البولاروغرام قد ازداد كما موضح في الرسم ادناه:-



$$id_2 = id_{(unk)} + id_{(standard)}$$

والملاحظ ان تيار التنافذ يتناسب طرديا مع التركيز لذلك يمكن التعبير عن ذلك كالآتي :-

$id \alpha C \longrightarrow id = KC$

وبذلك يمكن كتابة المعادلة لكلا النموذجين وكالآتي :- $id_2 = KC_2 \quad , \quad id_1 = KC_1$

وبعد اجراء عدد من العمليات الرياضية نحصل على المعادلة الآتية :- $C_1 = \frac{id_1 C_2 V_2}{id2[V_1+V_2]-id_1 V_1}$

مثال:- نموذج من مصل الدم لتقدير الرصاص Pb^{+2} فيه

1مل من نموذج قيد الفحص(مجهول) + 1مل من Pb^{+2}(ppm100) (قياسي) + الكتروليت ساند + جيلاتين ويكمل الحجم الى العلامة بالماء المقطر

امل من النموذج قيد الفحص(مجهول)(مصل الدم) + الكتروليت ساند + جيلاتين ويكمل الحجم الى العلامة بالماء المقطر

مثال:- تركيز الزرنيخ(III)Asفي الماء تم تقديره بواسطة تقنية البولاروغرافيا في (M1)HCl تم ضبط الجهد و اختزل (III)Asالى As عند جهد حوالي -0.44 V مقابل SCE. التيارات الناتجة تم تصحيحها لإزالة التيار المتبقي لمجموعة من المحاليل القياسية كما في الجدول الآتي :-

As(III) M	id(µA)
1.00×10^{-6}	0.298
3.00×10^{-6}	0.947
6.00×10^{-6}	1.83
9.00×10^{-6}	2.72

ما هو تركيز (III)As في النموذج المائي اذا كان التيار تحت نفس الظروف 1.37 µ A. اذا كانت معادلة الانحدار الخطي لمنحني المعايرة هي :-

$id(\mu A) = 0.0176 + 3.01 \times 10^5 [As(III)]$

$1.37 = 0.0176 + 3.01 \times 10^5 [As(III)]$

Dr.Fatma A.Khazal

$1.3524 = 3.01 \times 10^{5}\ [As(III)]$

$[As(III)] = 4.49 \times 10^{-6} M$

مثال:-احسب تركيز ايون الكادميوم Cd^{+2} في محلول اعطى عند تحليله النتائج الآتية :-

$D=7\times10^{-6}\ cm^2/sec$,$m=2.5\ mg/sec$,$t=5\ sec$,$id=10\mu A$

$id=607nD^{1/2}m^{2/3}t^{1/6}C$

$$C=\frac{id}{607\ nD^{1/2}m^{2/3}t^{1/6}}$$

$$C=\frac{10}{607x2x(7x10^{-6})^{1/2}x2.5^{2/3}x5^{1/6}}=1.3\ \frac{mmole}{l}$$

$C=1.3\times10^{-3}\ mol/l$

مثال:- اذا كان ثابت التيار التنافذي I لايون الرصاص Pb^{+2} يساوي 3.8 وكان تيار التنافذ الناتج لمحلول Pb^{+2} هو 6.14µA، وفي تجربة منفصلة جمعت 20 قطرة من الزئبق في فترة 100 ثانية ووجد انها تزن 120 ملغم ، احسب تركيز الرصاص في المحلول؟

$$m=\frac{wt\ mg}{t\ sec}=\frac{120}{100}=1.2\ mg/sec$$

$$t=\frac{100\ sec}{20}=5\ sec$$

$$id = I\ m^{2/3}\ t^{1/6}\ C$$

$$C=\frac{id}{I\ m^{2/3}t^{1/6}}$$

$$C=\frac{6.14}{3.8x1.2^{2/3}5^{1/6}}=1.09\frac{mmole}{L}=1.1x\ 10^{-3}$$

مثال/ محلول مجهول التركيز لايون الرصاص Pb^{+2} حجمه(5ml) اعطى تيار تنافذي قدره (10µA) مايكرو امبير) اضيف له حجم (10ml) من محلول الرصاص Pb^{+2} تركيزه (0.001M) واخذ للمحلول الناتج بولاروغرام اعطى تيار مقداره (15µA) احسب تركيز الرصاص المجهول ب ppm ؟

Dr.Fatma A.Khazal

C= ? , id_1=10µA ,V_1=5ml ,C_2=10^{-3}M ,V_2=10ml, id_2=15µA

$$C_1 = \frac{id1\ V2\ C2}{id2\ (V1+V2) - id1V1} = \frac{10x10x10^{-3}}{15*(5+10)-10*5} = \frac{0.1}{175} = 5.7x10^{-4}$$

$$C_1 = MxA.Wt\ x1000 = 5.7x10^{-4}\ x\ 207\ x\ 1000 = 118\ ppm(\frac{mg}{l})$$

Dr.Fatma A.Khazal

مثال:- 25.0 ml من نموذج Ni^{+2} اعطى موجة ارتفاعها 2.36µA (مصححة لاختزال التيار المتبقي) في تحليل بولاروغرافي . عندما اضيف 0.500 ml من محلول يحتوي 28.7 mM من Ni^{+2} ازداد ارتفاع الموجة الى 3.79µA . اوجد تركيز ايون النيكل في النموذج المجهول .

$$C_1 = \frac{id1\ V2\ C2}{id2\ (V1+V2) - id1V1} = \frac{2.36x28.7x0.5}{3.79*(25+0.5) - 2.36*25.0} = \frac{33.866}{96.645-59} = 0.900\ mM$$

واجب:- طريقة فولتامترية لتقدير تراكيز كل من حامض الاسكوربيك والكافئيين في تركيب دواء . تم سحق قرص وزنه 0.9183 g وطحنه الى مسحوق ناعم .ثم نقل عينة وزنها 0.5630g من هذا المسحوق الى دورق حجمي سعة 100مل واكمل الحجم ، ثم نقل 0.500 مل منه الى خلية فولتامترية تحتوي 20.00 مل من الكتروليت ساند مناسب. اعطى الفولتاموغرام الناتج تيار قدره 1.40 µA, و3.88µA لحامض الاسكوربيك والكافئيين على التوالي. تم اضافة 0.500ml من محلول قياسي يحتوي 25.00ppm حامض الاسكوربيك و 200.0 ppm كافئيين اعطى الفولتاموغرام الناتج من هذا المحلول تيار 2.80 µ A و8.02 µ A لحامض الاسكوربيك والكافئيين على التوالي . احسب عدد ملغرامات حامض الاسكوربيك والكافئيين الموجودة في القرص.

تطبيقات التحليل البولاروغرافي:

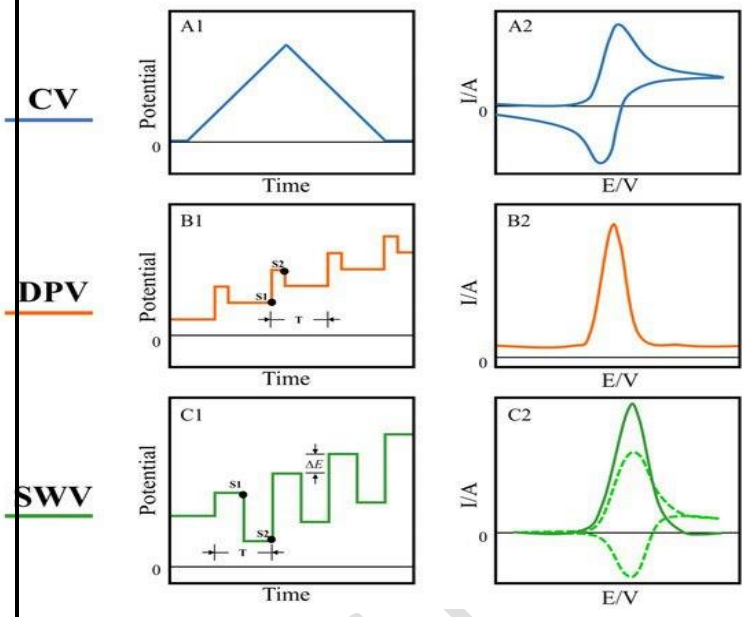
****

1. تقدير الايونات الموجبة (العناصر الانتقالية) وكذلك بعض ايونات الأتربة القلوية والأتربة النادرة بشرط استخدام محلول الكتروليتي ساند مساعد مناسب مثل رباعي اثيل أمونيوم هاليد $(C_2H_5)_4NH_4X$ كذلك بعض الاملاح مثل$(NaHPO_4, KNO_3, KCl, KClO_3)$ وغيرها.
2. يمكن تقدير بعض الايونات السالبة مثل NO_2^-, IO_3^-, BrO_3^- عن طريق استعمال موجات الاختزال الكاثودية لها وكذلك يمكن تقدير بعض الايونات السالبة غير العضوية والتي تكون معقدات او تترسب مع ايونات الزئبق مثل X^-, S^{-2}, SCN^-, CN^- عن طريق قياس الموجات الانودية (اكسدة) اي ان تفاعل القطب هنا هو اكسدة.
3. يمكن تقدير عدد من المواد اللاعضوية التي تتواجد بشكل جزيئات مثل H_2O_2 والهيدرازين والكبريت الحر واكاسيد النيتروجين المختلفة.

Dr.Fatma A.Khazal

4. التحليل العضوي: يمكن تقدير المركبات العضوية الحاوية على مجاميع فعالة مثل الكاربونيل والازو وغيرها ويكون تفاعلات المركبات العضوية عموماً على القطب الدقيق ابطأ واكثر تعقيدا من الايونات اللاعضوية.
5. التقدير المباشر لـ O_2 المذاب في المحاليل المائية والعضوية .
6. تقدير حالات التأكسد المختلفة للفلز في محلول ما مثلا التحليل الكمي لمزيج من (Fe^{+3},Fe^{+2}) و(As^{+5},As^{+3}) وكذلك (Sn^{+4},Sn^{+2}) وتعتبر من محاسن الطريقة البولاروغرافية بالمقارنة مع معظم طرق تحليل الايونات
7. تحليل مزيج من مركبات او ايونات: عندما يكون هناك فرق في قيم جهد نصف الموجة بمقدار(0.2V) تقريباً وذلك لتمييز وتقدير ارتفاع الموجتين وعندما يكون الفرق اقل من (0.2V) تتداخل الموجات ويصعب حساب تيار الانتشار لها.

بعض أنواع الفولتامتري Types of Voltammetry



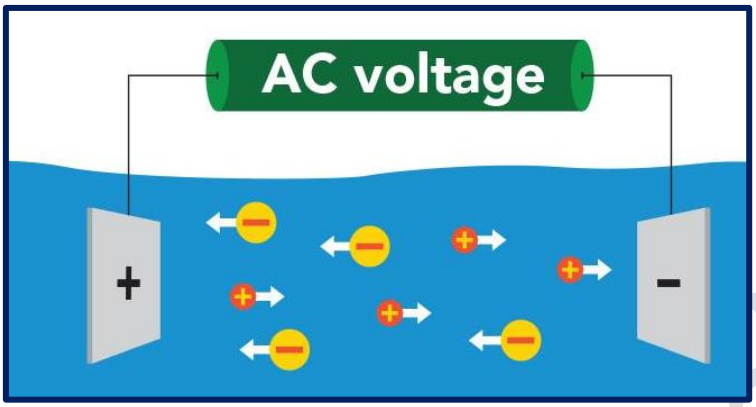
1. الفولتامتري الحلقي CV
2. الفولتامتري النبضية التفاضلية DPV
3. فولتامتري الموجة المربعة SWV

قياسات التوصيل الكهربائي: Conductometry measurement

هي مقياس لقابلية المحلول على إيصال التيار الكهربائي عند وضع قطبين (متضادة أو متعاكسة الشحنة) موصولة في مجال كهربائي، سوف يمر تيار كهربائي بين القطبين نتيجة حركة الايونات نحو القطب المعاكس لشحنتها حيث تحمل الالكترونات خلال المحلول بوساطة الايونات الموجبة والسالبة وتنتقل الايونات الموجبة نحو الكاثود لتكتسب الالكترونات بينما تنتقل الايونات السالبة نحو الانود لتعطيه الالكترونات .

Dr. Ali Khazal

وبهذا ينتج عنها مرور تيار من الالكترونات خلال المحلول ، أي أن قياسات التوصيل الكهربائي ليست انتقائية ولهذا تكون تطبيقاتها محدودة.



يتأثر التوصيل الكهربائي بالعوامل الآتية :

1- شحنة الايون : وتكون علاقته طردية مع التوصيل الكهربائي .

2- سرعة حركة الايون : وتعتمد على :

ا- **درجة الحرارة :** تزداد سرعة حركة الايونات بزيادة درجة حرارة المحلول وبالتالي زيادة التوصيل الكهربائي، والذي يزداد بمقدار 2 % عند زيادة درجة الحرارة درجة مئوية واحدة .

ب- اللزوجة : يقل التوصيل الكهربائي عند زيادة لزوجة المحلول بسبب بطء سرعة حركة الايونات .

ج- التركيز : التوصيل الكهربائي هو مساهمة جميع الايونات في المحلول ويتناسب التوصيل الكهربائي طرديا مع التركيز إلى حد معين ثم يثبت أو يقل عند زيادة التركيز بسبب التجاذب الايوني البيني inter-Ionic attraction والذي يعيق حركة الايونات في المحلول.

د- حجم الايون : عندما يكون حجم الايونات كبيرا تكون سرعة حركة الايونات أبطأ ويقل التوصيل .

Dr Fatima Alzal

قانون اوم والوحدات :-

تخضع المحاليل الموصلة إلى قانون اوم Ohms Law والذي ينص على ان التيار i الذي يمر بين قطبين مغمورين في محلول الكتروليتي عند جهد ثابت E يتناسب عكسيا مع مقاومة R المحلول الالكتروليتي .

$$i = \frac{E}{R}$$

i = التيار (امبير)، E = الجهد أو الفولتية (فولت) ، R = المقاومة (اوم)

التوصيل الكهربائي هو مقلوب المقاومة $L = \frac{1}{R}$

L = التوصيل الكهربائي

i=EL

وان وحدات التوصيل هي مقلوب المقاومة (اوم$^{-1}$ ، ohm^{-1} او مقلوب الاوم اي (مو mho) وهو ما يسمى سيمنس Siemens , S وهو متفق عليه عالميا .

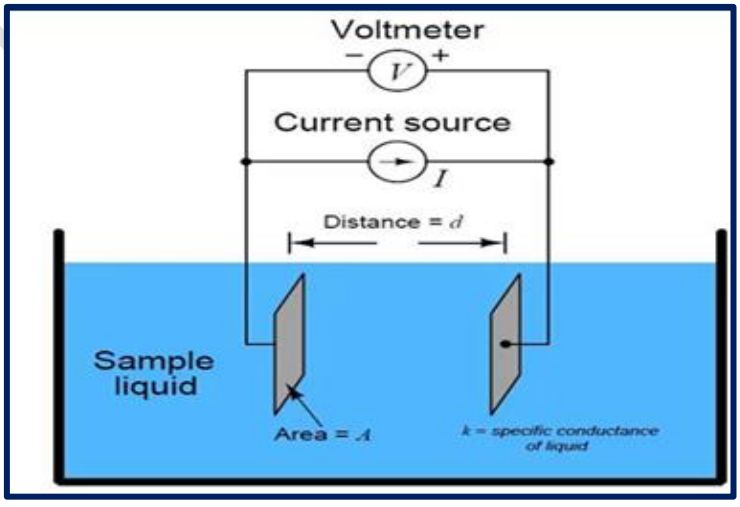
يعتمد التوصيل على المساحة السطحية للأقطاب (a، سم ^{2}) ويتناسب عكسيا مع المسافة بين القطبين (d ، سم)

$L \alpha \frac{a}{d}$

$L = K \frac{a}{d}$

$K = L \frac{d}{a}$

$K = \frac{d}{Ra}$



Dr Fatma A.Khazal

حيث (kappa) K هو التوصيل النوعي للمحلول Specific Conductance ويسمى ايضا التوصيلية Conductivity وتكون وحدات التوصيل النوعي هي (مو / سم ، أي سيمنس / سم) ولان محاليل قليلة تعطي توصيلية أعلى من 1 سيمنس / سم (S/cm) ولهذا تستخدم وحدات اصغر مثل ما يكرو مو/سم ، اي مايكروسيمنس /سم(µS/cm).

ان مقلوب المقدار $\frac{a}{d}$ يعرف بثابت الخلية (ثيتا θ أو K cell) ويقاس بوحدات cm^{-1} ويكون مقدار ثابت لأي زوج من الأقطاب (أو خلية التوصيل) ويقدر نظريا من مساحة القطب والبعد بين القطبين وعمليا من قياس محلول معلوم التوصيل الكهربائي.

$$K = L\,\theta$$

$$K = \frac{\theta}{R}$$

يعتمد التوصيل على التركيز، وعند إدخال التركيز يسمى **التوصيل المولاري Molar conductivity** **ويرمز له Λ_M** وتعرف على انها توصيلية حجم 1 سم^3 من محلول يحتوي على مول واحد من الالكتروليت المذاب

$$\Lambda_M = \frac{K}{C} = \frac{S.cm^{-1}}{mol.cm^{-3}}$$

$$\Lambda_M = S.cm^2.mol^{-1}$$

وبما أن وحدات التركيز هي (مول / لتر) وان وحدات ثابت الخلية او a أو d هو (سم)، لهذا يدخل عامل1000 لتحويل اللتر إلى (سم ^{3}) ، وتصبح العلاقة (علاقة تربط التوصيل المكافئ بالتوصيل النوعي)

$$\Lambda = 1000\ x\ \frac{K}{C}$$

أو التوصيل المكافئ Λ equivalent conductivity : وهو توصيل مكافئ غرامي واحد من المذاب الموجود بين قطبين المسافة بينهما 1 سم .

$$\Lambda = \frac{S.cm^{-1}}{eq.cm^{-3}} = S.cm^{2}.eq^{-1}$$

وبتعويض عن K تكون العلاقة كما يلي :-

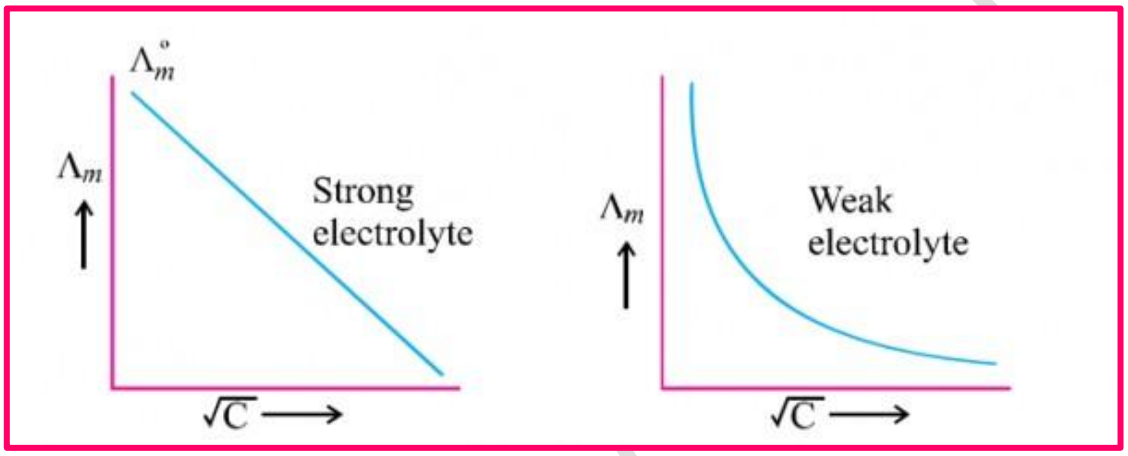
Dr Fatma A.Khazal

$$\wedge_M = \frac{1000\ x\ L\ x\ \theta}{C}$$

وتكون وحدات القياس هي : (سيمنس. سم^2 | مول، S.cm^2 / mole) .

علل:- لماذا يزداد التوصيل المولاري Λ_M بتناقص التركيز أوعند التخفيف ؟

لأن العلاقة بين التوصيل المولاري و التركيز علاقة عكسية، فضلا عن ضعف التأثيرات الأيونية البينية على انتقال الايونات، وتكون أعلى قيمة للتوصيل المولاري Λ_M عند التخفيف إلى ما لانهاية ويرمز له Λ_o.



ويمكن الحصول على قيمة التوصيل Λ_o او $\Lambda\infty$ عند التخفيف الى ما لانهاية من مد الخط المستقيم اي يمكن الحصول عليه نظريا من الرسم .

توصيلية المحلول هي حاصل جمع توصيلية كل من الايونات السالبة والموجبة عند التخفيف اللانهائي :

$$\Lambda_o = \lambda^\circ_- + \lambda^\circ_+$$

λ°_- , λ°_+ التوصيل الايوني المكافئ للايون الموجب والسالب ويقاس بوحدات(سيمنس. سم ^{2} / مكافئ) S . cm^2/equiv. عند التخفيف إلى مالا نهاية .

تتحرك الايونات بسرع مختلفة لذلك تختلف في التوصيلية الأيونية المكافئة اي ان λi تعتبر مقياس لقابلية نقل الكهربائية ويختلف من أيون لأخر بسبب اختلاف قابلية نقل الكهربائية ، مثلا التوصيل الأيوني المكافئ لايون البوتاسيوم K^+ يقارب التوصيل الأيوني المكافي لايون الكلوريد CI^- لذلك يكون نقل الكهربائية خلال محلول KCI بنفس النسبة تقريبا، اما حامض HCI تكون نسبة الكهربائية المنقولة عن طريق ايون الهيدروجين H^+ تمثل 80 % من قيمة الكهربائية الكلية .

Dr.Fatma

إن التوصيلية الأيونية المكافئة صفة مميزة للايونات حيث تعطي معلومات كمية تخص مقدار عطائها للقياسات التوصيلية ويمكن الاستفادة من هذه الصفة :

1- في التسحيحات التوصيلية للمحاليل الالكتروليتية.

2- في حسابات القوة الأيونية أو الفعالية الأيونية ionic activity للمحاليل .

3- في اختيار الأملاح الملائمة لصناعة الجسور الملحية salt bridge حيث تكون التوصيلية الأيونية المكافئة للايون السالب مساوية او مقاربة الى التوصيلية الايونية المكافئة للايون الموجب مثل NH_4Cl, KCl, KNO_3 بينما لا يفضل ملح NaCl, في صناعة الجسر الملحي لأنه يسبب في ظهور جهد التقاء السائل بسبب عدم تساوي سرعة نفاذ الايونات من جهة إلى أخرى وبالتالي عدم تساوي التوصيلية الايونية المكافئة للايون الموجب والايون السالب.

** تصنع أقطاب خلية القياس من البلاتين المطلي بطبقة أسفنجية خشنة من البلاتين الأسود للأسباب الآتية : -

1- زيادة المساحة السطحية a، لزيادة كفاءة الخلية .

2- إعطاء مقاومة جيدة للخلية .

3- اختزال تأثير الاستقطاب الذي يحصل نتيجة مرور التيار بين القطبين.

*** من محددات استخدام طرائق قياس التوصيلية :**

1- المحاليل القاعدية القوية والمحاليل ذوات التركيز العالي تهاجم وتلوث الأقطاب.

2) يجب إجراء قياسات التوصيلية الواطئة (مثل الماء عالي النقاوة) في جو خالي من ثاني اوكسيد الكربون CO_2 لأنه يذوب في الماء ويزيد التوصيلية إلى S / cm 0.8 بدلا من S / cm 0.055

3- في المحاليل ذوات الدقائق الأحادية يمكن حساب التركيز من العلاقة بين التوصيلية والتركيز، أما محاليل خليط المواد فلا يمكن حساب تركيز المادة المنفردة أو الايون المنفرد لأنها طريقة غير تخصصية لا يمكن التمييز بين توصيلية الايونات.

مثال:- خلية توصيل تم ملؤها بمحلول كلوريد البوتاسيوم KCl وكان التوصيل النوعي K يساوي 0.01288 mho/cm، احسب ثابت الخلية θ اذا كان مقدار المقاومة عند درجة حرارة 25 م تساوي 48.3

DrFatma AKhazal

عندما تملأ نفس الخلية بمحلول 0.1N من محلول كلوريد الكادميوم $CdCl_2$ تم الحصول على مقاومة 123.7 ohm, ما مقدار التوصيل المكافئ لهذا المحلول؟ ohm.

$$k = \frac{\theta}{R}$$

$$0.01288 = \frac{\theta}{48.8}$$

$$\theta = 0.622\ cm^{-1}$$

$$\wedge = 1000x\frac{k}{C}$$

$$\wedge = \frac{1000\ x\ \theta}{C\ x\ R} = \frac{1000\ x\ 0.622}{0.1\ x\ 123.7}$$

$$\wedge = 50.28\ \ mho.cm^2/mole$$

مثال:- **اذا كان التوصيل النوعي K لمحلول الكتروليتي تركيزه 0.1N يساوي $8.3x10^{-3}S/cm$ اوجد قيمة التوصيل المكافئ $\wedge$ للالكتروليت في هذا التركيز ؟**

$$\wedge = 1000x\frac{k}{C}$$

$$\wedge = 1000x\frac{8.3\ x\ 10^{-3}}{0.1}$$

$$\wedge = 83.5\ mho\ cm^2/mole$$

الكولومترى Coulometry:- جهاز تحليل كمي يعتمد على قياس كمية الكهربائية اللازمة لاكتمال التفاعل ، وتتضمن التحويل الكامل للعنصر المحلل الى ناتج من خلال التفاعل الكهروكيميائي وقياس الكهربائية اللازمة Q لانجاز تفاعل التحليل الكهربائي ، ولهذا الطريقة تختلف وتتضاد مع الطرائق الكهربائية الاخرى حيث تستهلك المادة المحللة كليا وهذا يرتبط بمقدار الكهربائية اللازمة . وتعتمد هذه الطريقة على تطبيق قوانين فارادي التي تنص على تناسب كمية الكهربائية مع كمية المادة المحللة:-

1) تتناسب كمية المادة المترسبة اوالمنحلة او المتحررة عند اي قطب في عملية التحلل الكهربائي تناسبا طرديا مع كمية الكهربائية Q المارة في المحلول الذي يحتوي ايوناتها.

Dr.Fatma A.Khazal

2) تتناسب كمية المواد التي تترسب اوتذوب او تتحرر تناسبا طرديا مع اوزانها المكافئة عند امرار نفس كمية الكهربائية في محاليل ايونات هذه المواد ، اي يترسب وزن مكافئ من المادة عند امرار 1 فاراداي (96500 كولوم)، والكولوم هو وحدة قياس كمية الكهربائية Q نتيجة مرور تيار مقداره 1 امبير لمدة ثانية واحدة .

3) $\mathbf{Q = it}$

والتعبير الرياضي لقانوني فارادي هو $\boldsymbol{w = \frac{QM}{nF}}$

او $\boldsymbol{w = \frac{i\,t\,M}{nF}}$ او $\boldsymbol{Q = \frac{nFW}{M}}$

حيث w وزن المادة التي وزنها الجزيئي M والتي تتأكسد او تختزل عند مرور كمية الكهربائية Q= كمية الكهربائية الناتجة عن مرور تيار ثابت شدته 1 امبير لمدة ثانية واحدة ، F= فاراداي(96500 كولوم ، وهو كمية الكهربائية اللازمة لانتاج مكافئ غرامي واحد من العنصر من تغير كيميائي على القطب ولا تعتمد على طبيعة العنصر) ، n= عدد مكافئات الشحنة اللازمة لكل مول في التفاعل (مكافئ /مول) ، ويمكن كتابة العلاقة بشكل يتضمن التركيز المولاري C والحجم V باللتر :- $\boldsymbol{Q = nFVC}$, $\boldsymbol{C = \frac{Q}{nFV}}$

طرائق القياس الكولومتري:- وهي على نوعين :-

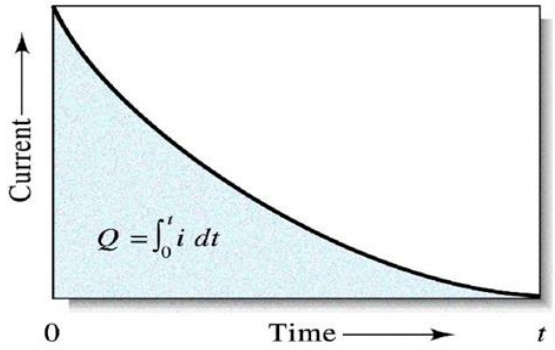
(1) الكولومتري عند جهد ثابت(تنظيم الجهد) Constant- potential coulometry

ويدعى كولومتري تنظيم الجهد Potentiostatic وتستعمل لتقدير المواد العضوية واللاعضوية .ويكون تفاعل التحلل الكهربائي على سطح قطب العمل عند جهد ثابت مقابل القطب المرجع ويحصل تأكسد واختزال الفلز، ويتم قياس كمية الكهربائية او عدد الكولومات Q اللازمة للتقدير الكمي اليا او بالتكامل العددي لمنحني التيار-الزمن

$\mathbf{Q=\int_0^t idt}$

Dr Fatma Alkhazal

ومن ثم قياس كمية المادة المحللة من قانون فاراداي $n_A = \frac{Q}{nF}$



ويمكن إيجاد هذا التكامل في الاجهزة الحديثة من تقدير المساحة تحت المنحني حيث يستعمل تكامل الكتروني وتقاس Q في نهاية التحليل مباشرة من القراءات الرقمية .ويلاحظ من الرسم تناقص التيار مع مرور الزمن وبالتالي يصبح معدل سرعة التحليل ابطأ لذا تحتاج الى زمن اطول حيث يكون الزمن اللازم (30-60) دقيقة .

وللحصول على قيمة دقيقة ومضبوطة من n_A يجب ان يستعمل التيار الكلي اي ان الكولومتري تتطلب كفاءة تيار 100%.ويمكن الحصول على كفاءة تيار 100% بتطبيق جهد ثابت على قطب العمل . يغمس قطبان احدهما قطب العمل والاخر قطب المرجع في محلول المادة المراد تقديرها اما عند جهد ثابت فيحدث التفاعل على قطب العمل وثم يقارن مع القطب المرجع ويستدل على اكتمال التفاعل من نقصان التيار الى الصفر والذي يقاس بواسطة الكولوميتر.

(2) الكولومتري عند تيار ثابت Constant –Current Coulometry

ويدعى كولومتري تنظيم التيار Amperostatic coulometry،او تسمى Coulometric titrationتعتبر افضل لان زمن التحليل اقصرلا يتجاوز (10 دقائق) كون التيار لا يتناقص مع مرور الزمن حيث يمرر تيار ثابت معلوم لفترة زمنية t معينة ثم تحسب عدد الكولومات ومنها يحسب ما يتحرر او يترسب على الاقطاب ،وببساطة فأن قيمة Q هي ناتج من الزمن والتيار ولا حاجة للتكامل تحت المنحني . في هذه الطريقة نحتاج لمعرفة نقطة انتهاء التفاعل t_e وللحصول على امكانية تفاعل المادة المحللة بكفاءة تيار

Dr.Fatma A. Al-Azal

100%يتم استعمال مادة وسيطة mediators بتركيز عالي وهذه تعاني اكسدة و اختزال على سطح قطب العمل مثل قطب البلاتين (ويسمى ايضا القطب المولد Generating electrode) لان المادة الوسيطة تتفاعل عنده لتعطي مكون يتفاعل مع المادة المحللة كما يستعمل قطب مساعد يعزل بواسطة جسر ملحي عن المادة المحللة لكي لايتفاعل معها . ويستخدم تيار ثابت لحين اكتمال التفاعل وتحسب كمية الكهربائية اللازمة للتقدير الكمي من مقدار التيار وزمن التحليل اللازم للوصول الى نقطة النهاية. مثال على ذلك عند تحليل الحديد(II) الى Fe^{+3} :-

$$Fe^{+2} \rightleftharpoons Fe^{+3} + e^-$$

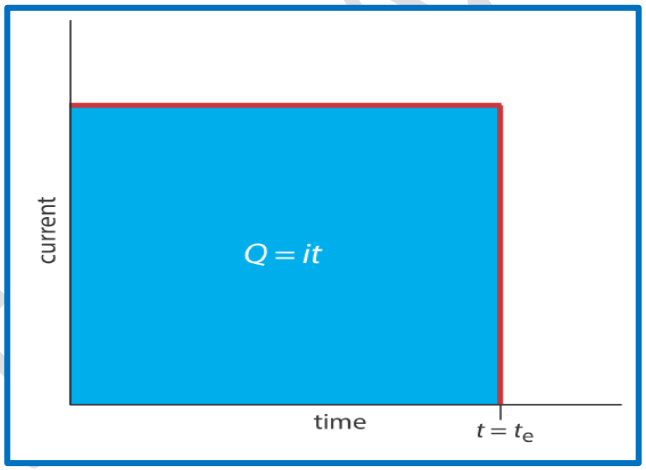
فكلما نقص تركيز الحديد (II) يزداد جهد الخلية مما يؤدي الى تحلل الماء والذي يصبح منافس في العملية التحليلية :-

$$2H_2O \rightleftharpoons O_{2(g)} + 4H^+ + 4e^-$$

بحيث تتجاوز قيمة كمية الكهربائية Q قيمتها النظرية اي ان كفاءة التيار تصبح اقل من 100%، ويمكن منع ذلك بأضافة مادة وسيطة مثل Ce^{+3} والتي لها جهد تأكسد اقل من جهد تحلل الماء و تعمل على أكسدة كمية مماثلة لها من Fe^{+2}:-

$$Ce^{+3} \rightleftharpoons Ce^{+4} + e^-$$

$$Ce^{+4} + Fe^{+2} \rightleftharpoons Ce^{+3} + Fe^{+3}$$



$$Q = it$$

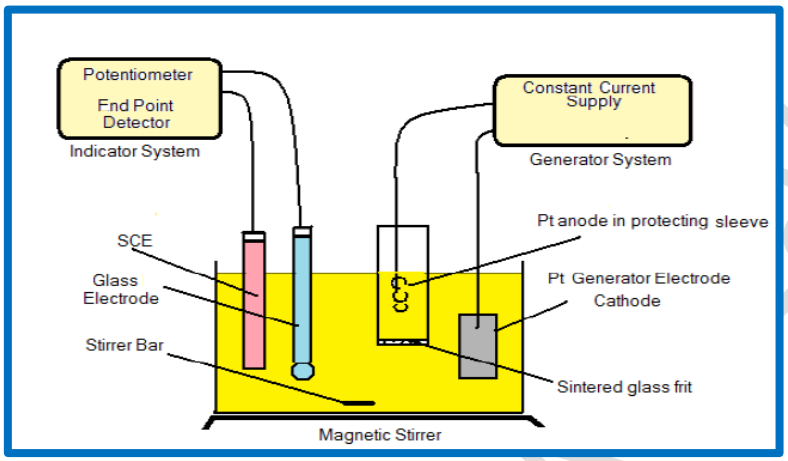
$$w = \frac{QM}{nF}$$

ولهذه الطريقة ميزتان تجعلها افضل من كولومتري الجهد الثابت ، الاولى ان استخدام تيار ثابت يجعل التحليل اسرع ما دام التيار لا يقل مع الزمن، وهذا ما يجعل زمن التحليل الامثل اقل من عشر دقائق على عكس كولومتري الجهد الثابت الذي يحتاج من (30-60) دقيقة. اما الثانية فهي ان حساب Q هي ببساطة عبارة عن ناتج تيار وزمن (Q=It) وطريقة منحني تيار –زمن تصبح غير ضرورية .

Dr. Khazal

مثال :- مرر تيار مقداره 2 امبير لمدة 30 دقيقة في محلول نترات الفضة ، ما هو وزن الفضة المترسب علما بان الوزن الذري للفضة يبلغ 108؟

$$w = \frac{i\ t\ M}{nF} = \frac{2x\ (30x60\ \sec)x\ 108}{1x96500} = 4.03\ g$$



جهاز التحليل الكولومتري عند تيار ثابت

مثال :- مرر تيار ثابت مقداره 0.8 امبير في خلية الكتروليتية لترسيب النحاس على الكاثود وتحرر الاوكسجين على الانود. احسب عدد غرامات النحاس المترسبة على الكاثود وغرامات الاوكسجين المتحررة على الانود في 15.2 دقيقة على افتراض عدم وجود اي تفاعلات اكسدة او اختزال اخرى وان الوزن الذري للنحاس يبلغ 63؟

$$Cu^{+2} + 2e^- \rightleftharpoons Cu(s)$$

$$2\ H_2O \rightleftharpoons O_2(g) + 4H^+ + 4e^-$$

$$w_{Cu} = \frac{i\ t\ M}{nF} = \frac{0.8\ ampx(15.2x60sec)x63}{2x96500} = 0.238\ g$$

$$w_{O_2} = \frac{i\ t\ M}{nF} = \frac{0.8\ ampx(15.2x60sec)x32}{4x96500} = 0.0604\ g$$

Dr.Fatma A. Al

مثال:- تطلب ترسيب 0.6 g من النحاس من محلول كبريتات النحاس $CuSO_4$ تمرير تيار مقداره 0.80 امبير لمدة 40 دقيقة . ما هي كفاءة التيار لهذا الترسيب وان الوزن الذري للنحاس يبلغ 63.54؟

$$w = \frac{i\,t\,M}{nF}$$

$$0.6 = \frac{Qx\ 63.54}{2x\ 96500} = 1822.47\ coulomb$$

Q_{th} = it

Q_{th} = o.8 amp x (40x60 sec) = 1920 coulomb

Current efficiency %= $\frac{Q}{Q_{th}}$ =$\frac{1822.47}{1920}$ =%95

الحل بطريقة اخرى :- من خلال نسبة وتناسب مكافئ النحاس مع عدد الكولومات

96500 63.54/2

1920 x

$$xwt = \frac{1920x31.77}{96500} = 0.632\ gm$$

الوزن المكافئ = الوزن الذري / التكافؤ= 31.77=2/63.54

كفاءة التيار :- $Current\ efficiency\ \% = \frac{W}{W_{th}} = \frac{0.6}{0.632} = 95\%$

مثال :- تطلب ترسيب 0.5 غرام من الفضة من محلول نترات الفضة تمرير تيار مقداره 0.5 امبير لمدة 20 دقيقة . ما كفاءة التيار لهذا الترسيب علما بان الوزن الذري للفضة يبلغ 108؟

$$w = \frac{QM}{nF}$$

$$0.6 = \frac{Qx108}{1x96500} = 447\ coulomb$$

Dr.Fatma A.Khazal

Q_{th} = it

Q_{th} = o.5 amp x (20x60 sec) = 600 coulomb

Current efficiency %= $\frac{Q}{Q_{th}}$ =$\frac{447}{600}$ =%74.5

الحل بطريقة اخرى :- من خلال نسبة وتناسب مكافئ النحاس مع عدد الكولومات

96500 108

600 x

$$x = wt = \frac{600x108}{96500} = 0.6715\ gm$$

$$Current\ efficiency\ \% = \frac{W}{W_{th}} = \frac{0.5}{0.6715} = 74.5\%$$:- كفاءة التيار

مثال:- محلول لايونات الحديديك Fe^{+3} حجمه 1 لتر ، ما هو التركيز المولاري لايونات الحديديك في المحلول اذا كانت كمية الكهربائية اللازمة لاختزال جميع ايونات الحديديك الى ايونات الحديدوز Fe^{+2} تساوي 48500؟ (الوزن الذري للحديد يساوي 55.8)

Q=nFVC

$48500 = 1x96500x1xC$

$$C = \frac{48500}{96500} = 0.502\ M$$

الحل بطريقة اخرى :-يحسب الوزن من معرفة الوزن الذري للحديد يساوي 55.8 ثم يحسب التركيز من معرفة الحجم :-

$$w = \frac{QM}{nF} = \frac{48500x55.8}{1x96500} = 28.045\ gm$$

Dr.Fatma A.Khazal

$$CM = \frac{Wt}{M.WT} x \frac{1000}{V}$$

$$CM = \frac{28.045}{55.8} x \frac{1000}{1000} = 0.502\ M$$

مثال:- تم تقدير الحديد (III) في نموذج 0.8202g بواسطة الاختزال الكولومتري الى Fe^{+2} على قطب البلاتين الكاثودي. احسب النسبة المئوية ل $Fe_2(SO_4)_3$ (FW=399.88 g/mol) في النموذج اذا تطلبت عملية الاختزال 103.2775كولوم

بما ان 1 مول من $Fe_2(SO_4)_3$ يستهلك 2 مول من الالكترونات

$$n_A = \frac{Q}{nF}$$

$$n\ Fe_2(SO_4)_3 = \frac{103.2775\ C}{96485 \frac{C}{mol} x2 \frac{mole^-}{mol\ Fe_2(SO4)_3}}$$

$$= 5.3520 \times 10^{-4}\ mol\ Fe_2(SO_4)_3$$

$$mass\ Fe_2(SO_4)_3 = 5.3520 \times 10^{-4}\ mol$$

mol	mass
1 mol	399.88 g
5.3520×10^{-4}	X

$$x = 0.2140.1\ g\ Fe_2(SO_4)_3$$

Dr.Fatma A.Khazal

$$\% \ Fe_2(SO_4)_3 = \frac{0.21402\ g}{0.8202\ g} x100 = 26.09\%$$

Dr.Fatma A.Khazal