



جامعة جنوب الوادي



كلية العلوم- قسم الكيمياء

مقرر:

الكيمياء الكهربائية والتحليل الدقيق

الفرقة الرابعة تربية - شعبة الكيمياء

اعداد أستاذ المقرر:

د/ إبراهيم عبدالله إسماعيل حسن

قسم الكيمياء - كلية العلوم بقنا - جامعة جنوب الوادي

Email: I.Hassan@bath.edu

WhatsApp: +1 (416)-948-9468

حقوق الطبع والنشر:

لا يجوز طبع وبيع هذا الكتاب الا بموافقة المؤلف الكتابية والا سيتعرض من يخالف ذلك للمحاسبة القانونية.

د. ابراهيم عبد الله إسماعيل حسن

العام الجامعي

2023 / 2022 م



جامعة جنوب الوادي



كلية العلوم - قسم الكيمياء

اولاً جزء مقرر:

الكيمياء الكهربائية

الفرقة الرابعة تربية - شعبة الكيمياء

اعداد أستاذ المقرر:

د/ إبراهيم عبدالله إسماعيل حسن

قسم الكيمياء - كلية العلوم بقنا - جامعة جنوب الوادي

Email: I.Hassan@bath.edu

WhatsApp: +1 (416)-948-9468

حقوق الطبع والنشر:

لا يجوز طبع وبيع هذا الكتاب الا بموافقة المؤلف الكتابية والا سيتعرض من يخالف ذلك للمحاسبة القانونية.

د. ابراهيم عبد الله إسماعيل حسن

العام الجامعي

2023 / 2022م

بيانات أساسية

الكلية: التربية

الفرقة: الرابعة

التخصص: كيمياء

عدد الصفحات: 59

القسم التابع له المقرر: قسم الكيمياء بكلية العلوم بقنا

الرموز المستخدمة

فيديو للمشاهدة.



نص للقراءة والدراسة.



رابط خارجي.



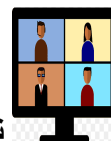
أسئلة للتفكير والتقييم الذاتي.



أنشطة ومهام.



تواصل عبر مؤتمر الفيديو.



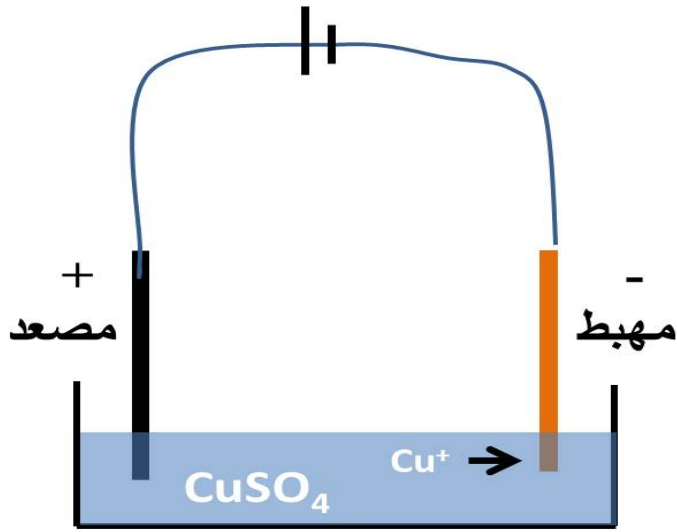
الصفحة	أولاً: الموضوعات
7	الفصل الأول: أساسيات الكيمياء الكهربائية
7	الكيمياء الكهربائية
7	حقائق وتعريفات هامة في الكيمياء الكهربائية:
8	النظرية الأيونية (أرهينيوس 1880)
8	أمثلة للاختلاف بين تأثير الذرة المتعادلة والأيونات المشحونة كهربياً:
9	الالكتروليات
9	الماء كالكتروليت
10	الفصل الثاني
10	التحليل الكهربى
10	ميكانيكية التحليل الكهربى
10	التحليل الكهربى لحمض HCl المركز
10	شرح التحليل الكهربى باستخدام النظرية الأيونية
11	ازالة الشحنة اختيارياً من الأيونات
13	العوامل التى تحدد اختيار الأيون لإزالة شحنته
14	التحليل الكهربى لمحلول حمض الكبريتيك المخفف
15	التحليل الكهربى لمحلول الصودا الكاوية (هيدروكسيد الصوديوم)
16	الفصل الثالث: انتاج تيار كهربى من تفاعل كيميائى
17	انتاج تيار كهربى من تفاعل كيميائى
18	خلية لاكلانشية
21	المركم الرصاصى
26	الفصل الرابع: الجهد الكهربى
27	الجهد الكهربى

30	أنصاف الخلايا القياسية
30	مصادر فرق الجهد في الخلية الكهربية
31	فرض نرنست
32	قياس الجهود القطبية باستخدام أقطاب قياسية
35	الفصل الخامس: سلسلة الجهود الكهربية للعناصر
36	سلسلة الجهود الكهربية للعناصر
38	فوائد سلسلة الجهود الكهربية
40	سلسلة الجهود الكهربية وجهود أنصاف الخلايا
40	تفاعلات الفلزات مع الماء
42	الخلايا الانعكاسية وغير الانعكاسية
42	الخلايا الانعكاسية
43	الخلايا غير الانعكاسية
43	تأثير التركيز على جهود أنصاف الخلايا:
44	الفصل السادس: معادلة نرنست
45	تأثير التركيز على جهود أنصاف الخلايا:
46	العلاقة بين الجهد الكهربي ودرجة تركيز الأيونات: (معادلة نرنست)
47	خلايا التركيز
48	خلايا الاقطاب المملغمة
48	الاقطاب والخلايا الغازية
48	قطب الهيدروجين القياسي
49	قطب الأكسدة
50	قطب الفلز- أكسيد الفلز
50	قياس القوة الدافعة الكهربية للخلايا
50	خلية وستون القياسية

51	قطب الكالوميل القياسي
54	الفصل السابع: جهود الأقطاب القياسية
54	جهود الأقطاب القياسية
57	المعايرة الجهدية
59	المراجع
	ثانياً: الأشكال والصور
9	شكل 1: التحليل الكهربائي لكبريتات النحاس
12	شكل 2: التحليل الكهربائي لحمض الهيدروكلوريك المركز
13	شكل 3: استقطاب الايونات عند غلق الدائرة الكهربائية لشرح التحليل
14	الكهربائي
17	شكل 4: التحليل الكهربائي لحمض الكبريتيك المخفف
18	شكل 5: مزدوج جلفاني من النحاس والماغنسيوم
19	شكل 6: مقطع رأسي لخلية لاكلانشية 1
20	شكل 7: مقطع رأسي لخلية لاكلانشية 2
21	شكل 8: رسم توضيحي لخلية لاكلانشية
23	شكل 9: رسم توضيحي لعمل خلية لاكلانشية كمثال لخلية جلفانية
24	شكل 10: مقطع رأسي لخلية المرمم الرصاصي
25	شكل 11: مقطع رأسي لخلية المرمم الرصاصي موضحة معادلة التفاعل
25	شكل 12: شرح تفصيلي لمكونات خلية المرمم الرصاصي
26	شكل 13: رسم توضيحي لمكونات خلية المرمم الرصاصي في الشكل النهائي
26	شكل 14: صورة حية لكيفية الحصول على تيار او إعادة شحن خلية المرمم الرصاصي
27	شكل 15: الفولتامتر لقياس الجهد الكهربائي

	شكل 16: اكسدة الزنك واختزال النحاس، دون الاستفادة من التيار الكهربائي
28	
29	شكل 17: الخلية الجلفانية من الزنك - نحاس (خلية دانيال)
	شكل 18: قابلية الزنك للذوبان والنحاس للترسيب تلقائياً، وتكوين الطبقة المزدوجة
31	
32	شكل 19: قطب الهيدروجين القياسي
34	شكل 20: قياس الجهد القطبي للخارصين
42	شكل 21: خلية جلفانية، كمثال لخلية انعكاسية
43	شكل 22: خلية جلفانية، كمثال لخلية غير انعكاسية
45	شكل 23: الجهد القطبي للخارصين، تقل القوة الدافعة الكهربائية للخلية
49	شكل 24: قطب الهيدروجين القياسي
51	شكل 25 : خلية وستون القياسية
52	شكل 26 : قطب الكالوميل القياسي
53	شكل 27 : طريقة قياس القوة الدافعة الكهربائية
56	شكل 28 : العلاقة بين الجهد والرقم الهيدروجيني
57	شكل 29 : معايير الجهد الكهربائي
	ثالثاً: الفيديوهات
10	<u>فيديو 1</u> : اساسيات الكيمياء الكهربائية
19	فيديو 2 : انتلج تيار كهربائي من تفاعل كيميائي
29	فيديو 3 : الخلية الجلفانية

الفصل الأول
أساسيات الكيمياء الكهربائية



شكل 1: التحليل الكهربائي لكبريتات النحاس

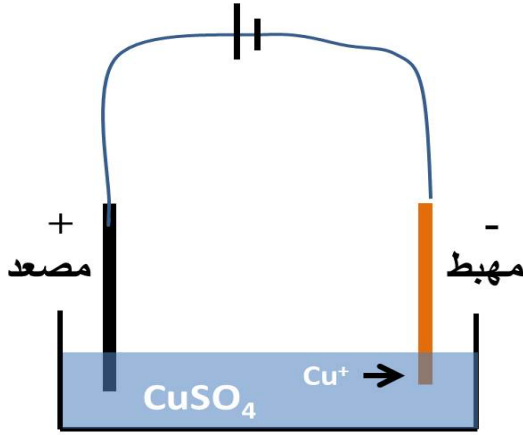
الكيمياء الكهربية Electrochemistry



الكيمياء الكهربية تعني بدراسة التفاعلات الكيميائية وحركة الأيونات التي تنشأ من امرار تيار كهربى (فى خلايا التحليل الكهربى) وتعنى أيضاً بانتاج تيار كهربى عن طريق تفاعل كيميائى (فى الخلايا الجلفانية).

حقائق وتعريفات هامة فى الكيمياء الكهربية:

1. جميع الفلزات توصل للكهرباء مثل الحديد والنحاس (موصلات).
 2. معظم اللافلزات لا توصل للكهرباء مثل الفوسفور والكبريت والغازات (عوازل وأشباه موصلات).
 3. الالكتروليت هو السائل الموصل للكهرباء مثل محلول كلوريد الصوديوم.
 4. اللا الكتروليت هو السائل الغير الموصل للكهرباء مثل محلول السكر.
 5. مصهور بعض المواد الغير موصلة موصل جيد للكهرباء مثل مصهور يوديد الرصاص.
 6. الماء النقى غير موصل للكهرباء.
 7. محلول بعض المواد رديئة التوصيل للكهرباء موصل جيد.
- الالكترودات: هي أقطاب من الكربون أو أى فلز وعندها يدخل التيار أو يترك الألكتروليت (على هيئة فيض من الألكترونات).
- ❖ الأنود (المصعد): هو القطب الموجب الذى تدخل عنده الألكترونات فى الدائرة الخارجية.
- ❖ الكاثود (المهبط): هو القطب السالب الذى عنده تترك الألكترونات الدائرة الخارجية.
- تجارب التحليل الكهربى لفاراداي 1833
- لكبريتات النحاس ($CuSO_4$) يترسب النحاس على المهبط.



شكل 1: التحليل الكهربائي لكبريتات النحاس

النظرية الأيونية (أر هينيوس 1880):



هي نظرية لتفسير ظاهرة التحلل الكهربائي وتعتقد أن هناك محاليل تعرف بالالكتروليونات تحتوي جسيمات مشحونة كهربياً تعرف بالأيونات والتي تأتي من الذرات. الأيونات تكون موجبة مثل أيون الهيدروجين وأيونات الفلزات أو الشق القاعدي لمُح وتكون سالبة مثل أيونات اللافلزات أو الشق الحمضي لمُح. وعدد الشحنات الكهربائية التي يحملها الأيون يساوي تكافؤ الذرة.

فمثلاً: في كلوريد الصوديوم NaCl الأيون الموجب هو Na^+ والأيون السالب هو Cl^-



خواص الأيونات تختلف عن الذرات المتعادلة. وتتكون الأيونات بفقد أو اكتساب الذرات إلكترونات.

أمثلة للاختلاف بين تأثير الذرة المتعادلة والأيونات المشحونة كهربياً:

- الكلور في الماء أصفر اللون ويزيل الألوان بينما الكلوريد في الماء ليس له مثل هذه الخواص.
- الصوديوم المتعادل يهاجم الماء محرراً الهيدروجين بفرقة. ولكن ليس لأيونات الصوديوم في الماء مثل هذا التأثير.

الالكتروليتات:

- الالكتروليتات القوية: وهي المحاليل تامة التأيّن مثل الأحماض غير العضوية (HCl) والقلويات الكاوية (NaOH) والاملاح القوية (NaCl).
- الالكتروليتات الضعيفة: مثل الأحماض العضوية (CH₃COOH).
- الكتروليتات متوسطة التأيّن: مثل حمض ثلاثي كلورو حمض الخليك (CCl₃COOH) أكثر تأيناً من حمض الخليك وأقل تأيناً من حمض الهيدروكلوريك.
- اللاالكتروليتات: وهي توجد فقط على هيئة جزيئات وغير قابلة للتأيّن في المحاليل المائية. مثل ثلاثي كلورو الميثان (CHCl₃) وسكر القصب (C₁₂H₂₂O₁₁) والكحولات مثل الايثانول (C₂H₅OH) واليوريا (CON₂H₄)

الماء كالكتروليت:

الماء الكتروليت ضعيف جداً.



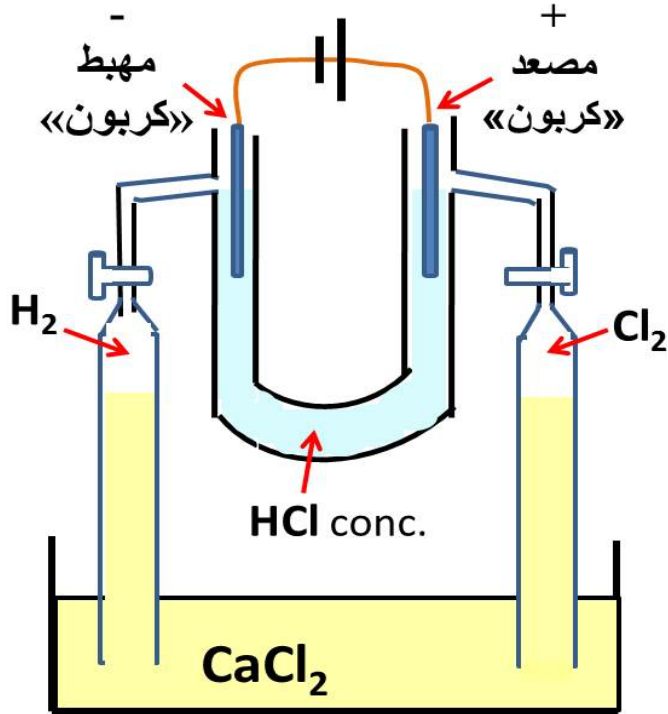
- جزئ متأين يقابله 600 مليون جزئ غير متأين. ولذلك توصيل الماء للكهرباء صغير جداً.
- إذا تم إزالة ايونات الهيدروجين أو أيونات الهيدروكسيل بالتحليل الكهربائي فإن الماء يتأين ليعوض النقص في أيوناته لكي يحافظ على ثابت تأين الماء K_w وهو 10^{-14} .

فيديو 1: اساسيات الكيمياء الكهربائية

<https://youtu.be/Me4sbXe0iK0>

الفصل الثاني

التحليل الكهربائي



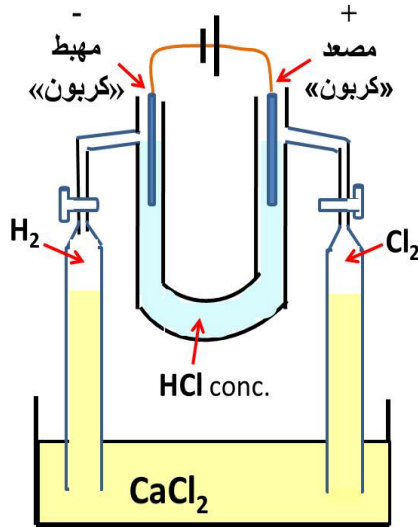
شكل 2: التحليل الكهربائي لحمض الهيدروكلوريك المركز

ميكانيكية التحليل الكهربى:



التحليل الكهربى لحمض HCl المركز:

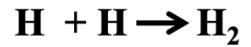
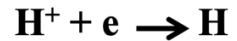
- يختزل الهيدروجين (+) عند المهبط (-) ويتكون غاز الهيدروجين عديم اللون الذي يشتعل فى الهواء.
- يؤكسد الكلوريد (-) عند المصعد (+) ويتكون غاز الكلور الأخضر-المصفر الذى يزىل لون ورقة عباد الشمس المبللة.



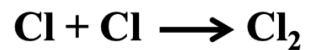
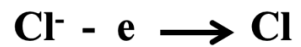
شكل 2: التحليل الكهربى لحمض الهيدروكلوريك المركز

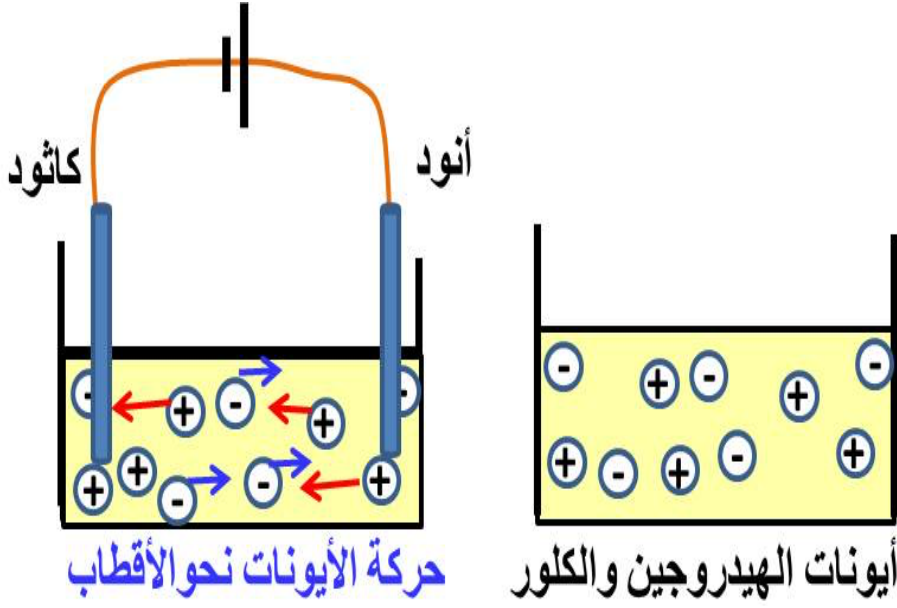
شرح التحليل الكهربى باستخدام النظرية الأيونية:

عند الكاثود:



عند الأنود:





شكل 3 : استقطاب الأيونات عند غلق الدائرة الكهربائية لشرح التحليل الكهربائي

إزالة الشحنة اختيارياً من الأيونات

Selective discharge of ions

عند وجود أكثر من أيون متشابهي الشحنة عند نفس الظروف مثل SO_4^{2-} و OH^- أو Na^+ و H^+ فإن واحداً سيكون مفضلاً عن الآخر في إزالة الشحنة.

العوامل التي تحدد اختيار الأيون لإزالة شحنته:



1. موقع الفلز أو المجموعة في السلسلة الكهروكيميائية:

يتم إزالة الشحنة من الأيونات طبقاً لترتيبها في السلسلة الكهروكيميائية، فمثلاً في محلول الصودا الكاوية التي يحتوي أيونات موجبة في H^+ من الماء و Na^+ فإنه يفضل إزالة شحنة H^+ أولاً. في محلول CuSO_4 يتم إزالة شحنة OH^- قبل SO_4^{2-}

2. التركيز:

زيادة تركيز الأيون تعزز ازالة شحنته اولاً.

في محلول مركز من حمض الهيدروكلوريك الذي يحتوي OH^- (من الماء) و Cl^- فإن تركيز أيون Cl^- يكون هو الأكبر الى حد كبير وفي هذه الظروف يكون الأفضلية للكلوريد لكي تزال شحنته. ولكن اذا كان الحمض مخففاً فإنه سوف يتم ازالة شحنة بعض OH^- .

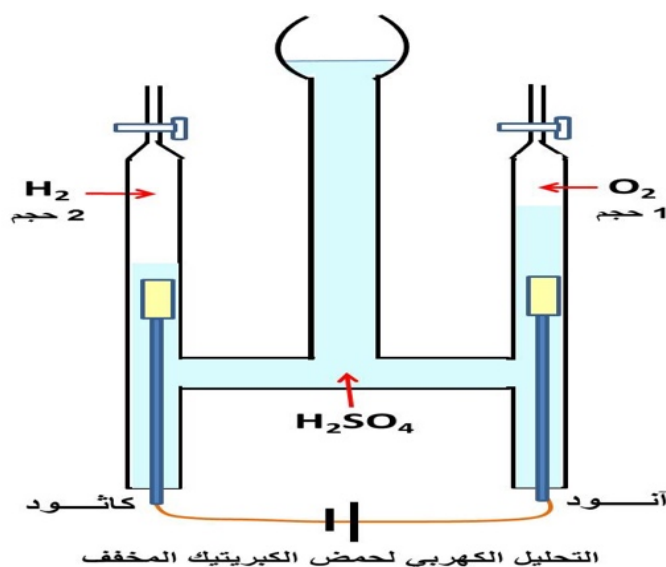
3. طبيعة الأقطاب:

قد تميل بعض الأقطاب لازالة شحنة أيوناً معيناً.

فمثلاً: في حالة التحليل الكهربى لمحلول كلوريد الصوديوم باستخدام البلاتين ككاثود يتم ازالة شحنة هيدروجين الماء أولاً لأنه يسبق الصوديوم في السلسلة الكهروكيميائية. وفي حال استخدام الزنبق ككاثود : يتم ازالة شحنة الصوديوم أولاً لتكوين مملغم مع الزنبق.

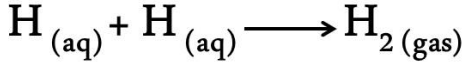
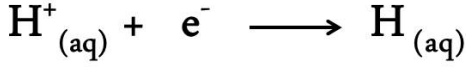
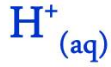
التحليل الكهربى لمحلول حمض الكبريتيك المخفف:

(ويعرف بالتحليل الكهربى للماء)



شكل 4: التحليل الكهربى لحمض الكبريتيك المخفف

الأنود

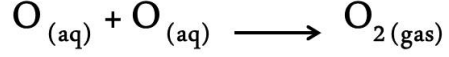
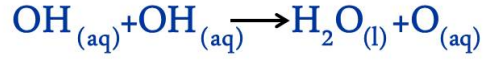
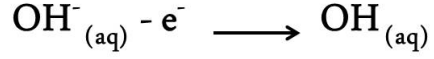


نقص H^+

تقل الحمضية

2 حجم هيدروجين

الكاثود



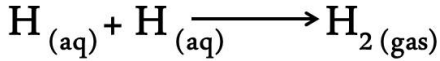
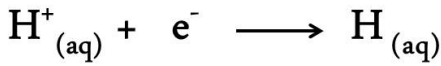
زيادة H^+ وعدم ازالة شحنة SO_4^{2-}

تزيد الحمضية

1 حجم أكسجين

التحليل الكهربى لمحلول الصودا الكاوية (هيدروكسيد الصوديوم)

الكاثود

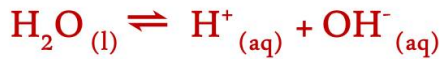
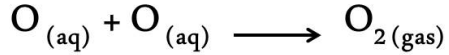
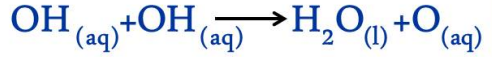
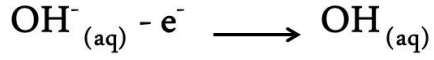


زيادة OH^- مع Na^+

تزيد القاعدية

2 حجم هيدروجين

الأنود



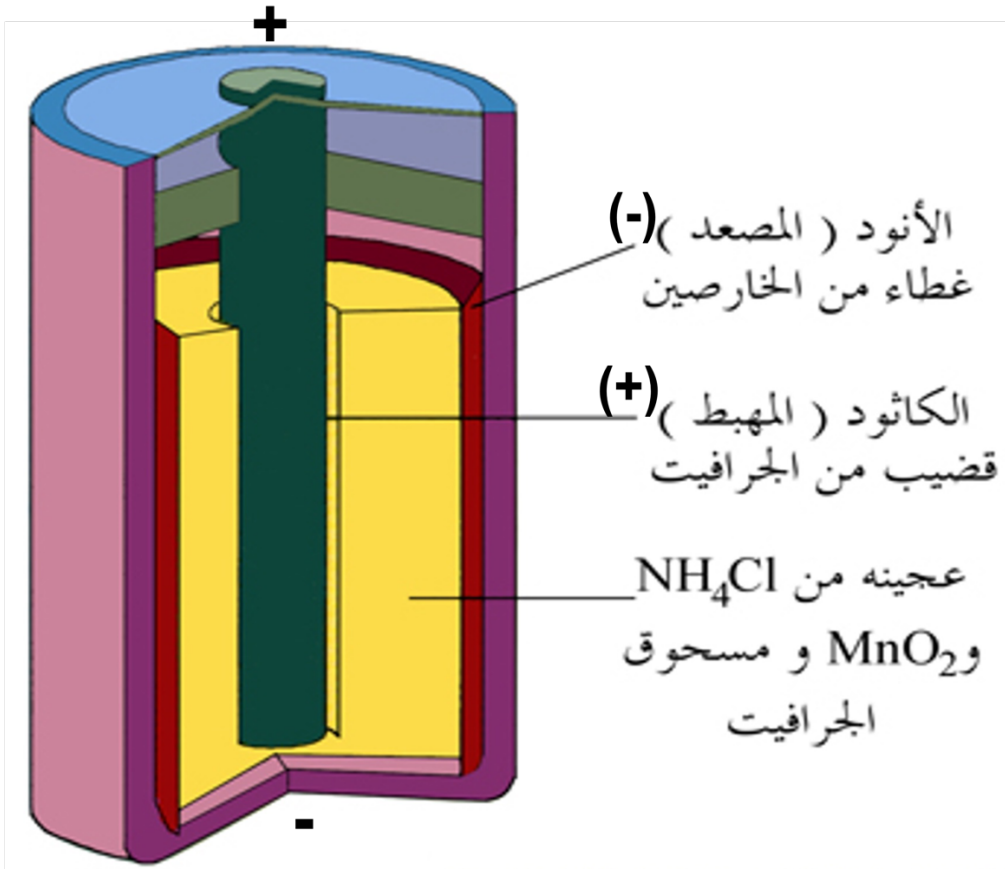
زيادة H^+ ازالة شحنة OH^-

تقل القاعدية

1 حجم أكسجين

الفصل الثالث

انتاج تيار كهربى من تفاعل كيميائى:



شكل 7: مقطع رأسى لخلية لاكلانشية

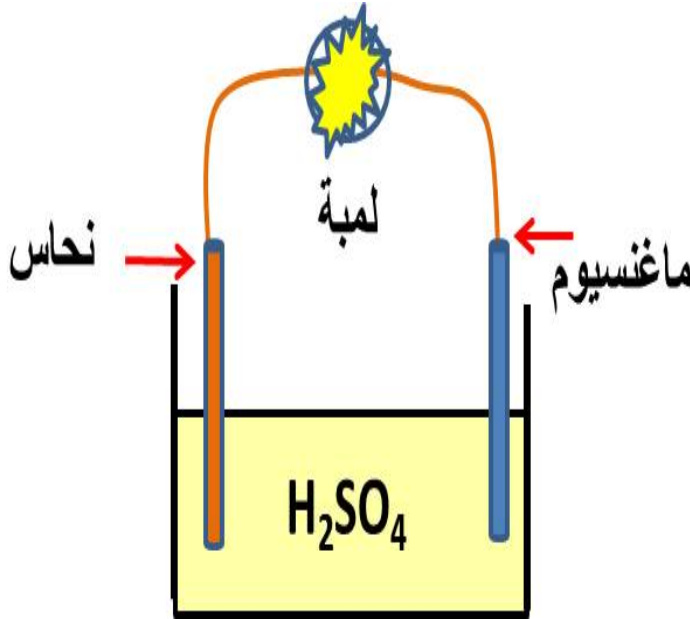
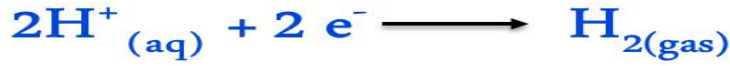
انتاج تيار كهربى من تفاعل كيميائى:

- تكوين مزدوج جلفانى من النحاس والماغنسيوم
 - عند توصيلهما مغموسين فى حمض كبريتيك.
 - يسرى تيار كهربى من الماغنسيوم الى النحاس فينير اللمبة (1.25 فولت).
- حيث يتأين الماغنسيوم ويفقد 2 الكترون اللذين ينتقلان الى النحاس عبر السلك وتختزل الهيدروجين مكونة فقاعات على سطح قطب النحاس وقد تمنع النحاس من تلامس النحاس بالالكتروليت مؤدية الى استقطاب الخلية.

على قطب الماغنسيوم



على قطب النحاس



شكل 5: مزدوج جلفانى من النحاس والماغنسيوم

خلية لاكلانشية: (خلية أولية أي باستنفاد المواد الكيميائية لا يعاد شحنها)

الآنود: خارصين (-) الكاثود: كربون (+)

الالكتروليت: محلول كلوريد أمونيوم.

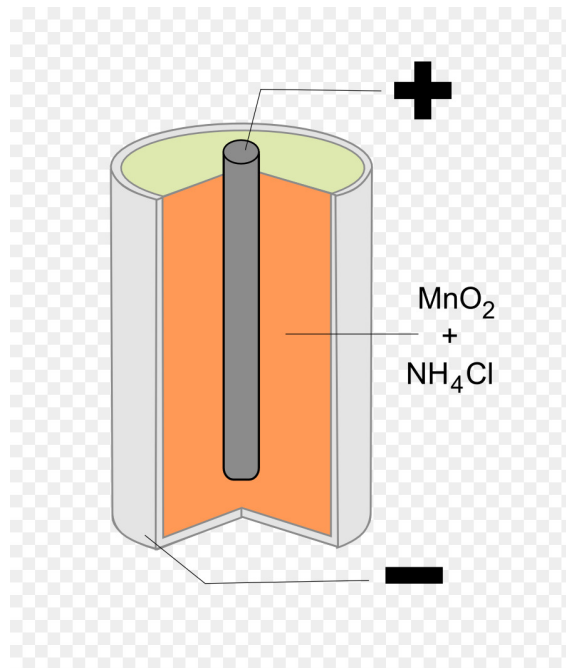
عمل الخلية:

عندما يتصل القطبان يذوب الخارصين متأيناً وتاركاً الكتروليت تسري من الخارصين الى الكربون منيرة اللمبة. يتم اختزال الأمونيوم عند الكاثود الى نشادر ويتصاعد الهيدروجين الذي يتم أكسدته باستخدام ثاني أكسيد منجنيز موجود بالخلية.

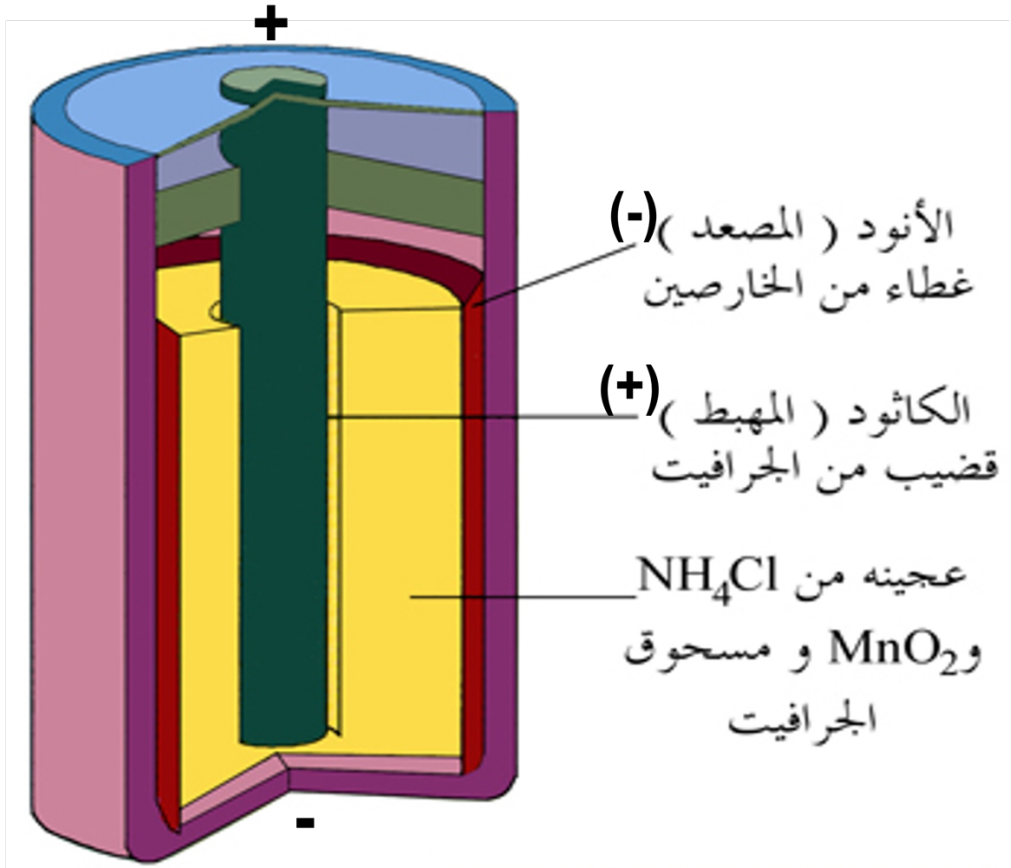
في الخلية الجلفانية:

❖ الآنود (المصعد): هو القطب السالب الذي تدخل عنده الكتروليتات في الدائرة الخارجية.

❖ الكاثود (المهبط): هو القطب الموجب الذي عنده تترك الكتروليتات الدائرة الخارجية.



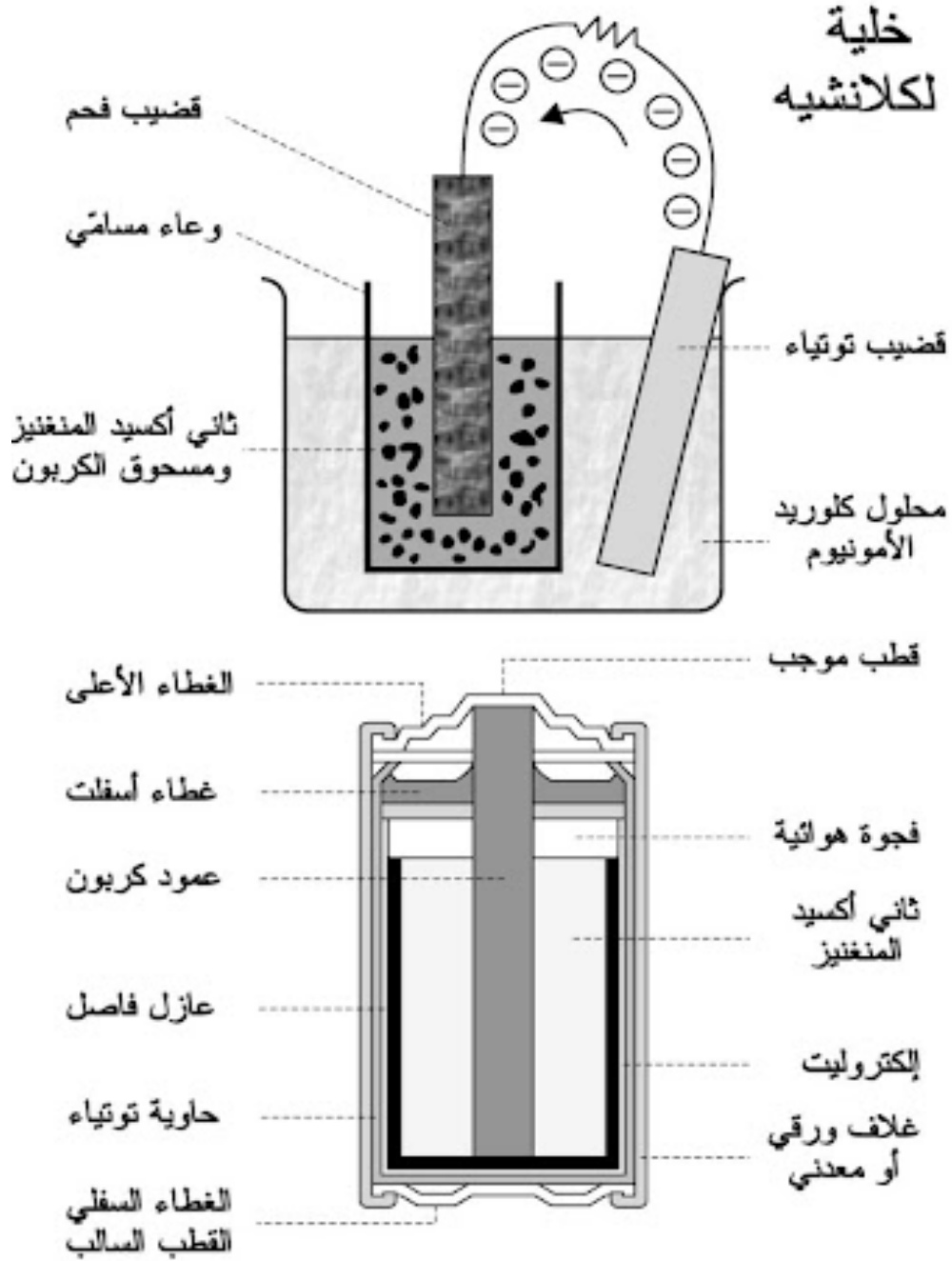
شكل 6: مقطع رأسي لخلية لاكلانشية 1



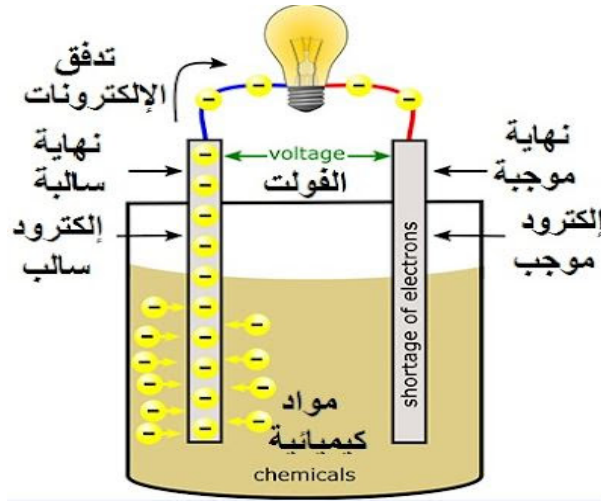
شكل 7: مقطع رأسي لخلية لاكلانشية 2

فيديو 2: انتلج تيار كهربى من تفاعل كيميائى

<https://youtu.be/qe0z2s4uTm4>



شكل 8: رسم توضيحي لخلية لاكلانشية



شكل 9: رسم توضيحي لعمل خلية لاكلانشية كمثال لخلية جلفانية

المركم الرصاصي (خلية ثانوية أي باستنفاد المواد الكيميائية



يعاد شحنها)

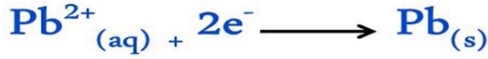


الكاثود: شبكة من سبيكة رصاص – أنتيمون
 الأنود: شبكة من سبيكة رصاص – أنتيمون
 الاكتروليت: محلول حمض الكبريتيك.

عمل المركم:

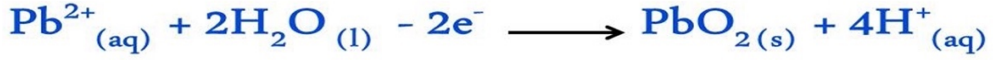
- ✓ يملأ شبكتي الأنود والكاثود كبريتات الرصاص كمادة مألثة.
- ✓ تحدث عملية شحن وتفريغ للمركم.
- عملية الشحن تحدث بامرار تيار كهربى فى اتجاه واحد عبر المركم وفيها يحدث:

عند الكاثود (-)



SO_4^{2-} into solution

عند الأنود (+)



SO_4^{2-} into solution

عند الشحن تصبح المادة المائنة لشبكة الكاثود عبارة عن رصاص اسفنجي ولشبكة الأنود فوق أكسيد الرصاص.

ويؤدي مرور الأيونات في المحلول بنسبة 2SO_4^{2-} الى 4H^{+} الى زيادة الحمض وكثافته. عند تمام الشحن تكون ق.د.ك أكبر قليلاً من 2 فولت، وكثافة الحمض 1.25 جم/سم³.

عملية التفريغ وفيها يحدث:

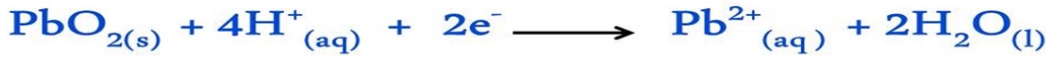


و SO_4^{2-} من المحلول

عند الأنود (-)

يترسب PbSO_4

عند الكاثود (+)



و H^{+} و SO_4^{2-} من المحلول

يترسب PbSO_4

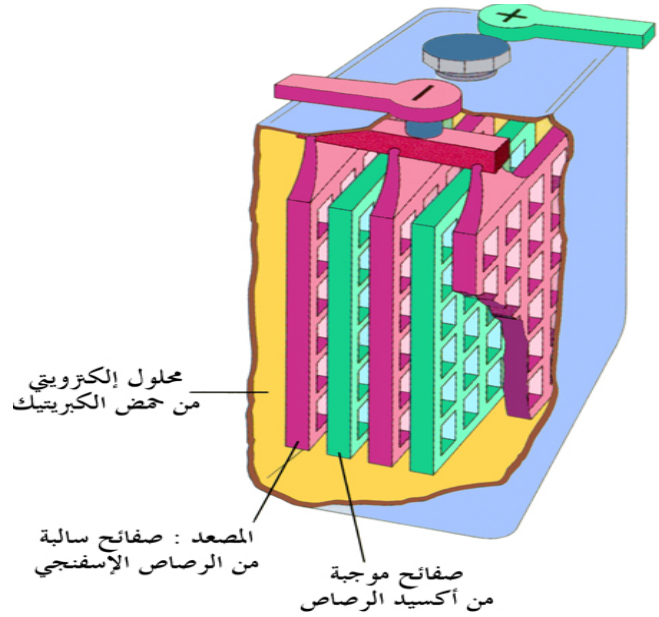
عملية التفريغ وفيها يحدث:

□ الالكترونات المتاحة من الرصاص عند الكاثود سوف تمر في الدائرة الخارجية مؤدية

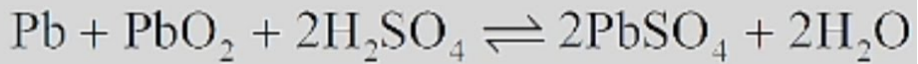
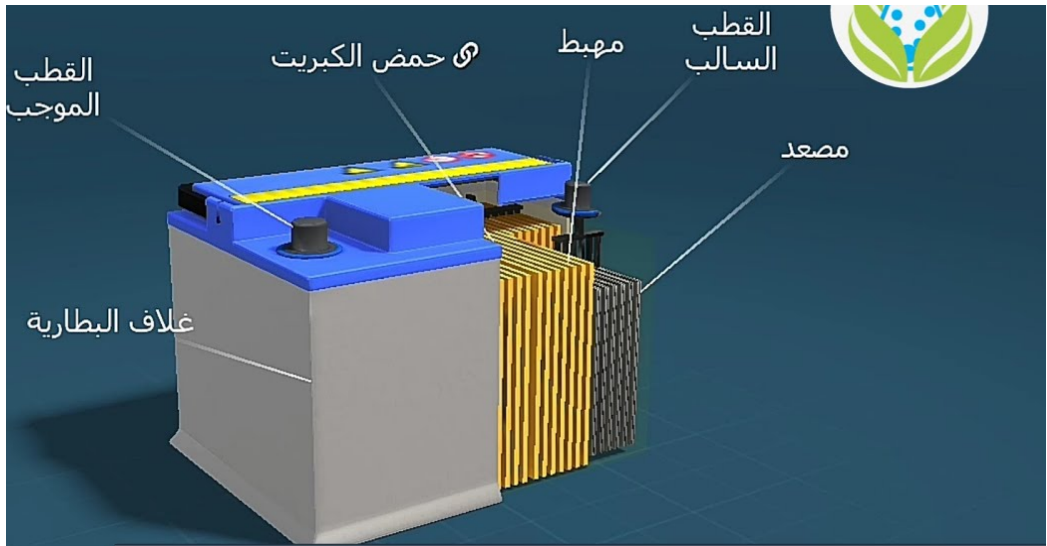
الشغل الكهربائي المطلوب ثم تمتص عند الأنود.

□ ويؤدي امتصاص الأيونات من المحلول بنسبة 2SO_4^{2-} الى 4H^+ الى نقص الحمض وكثافته.

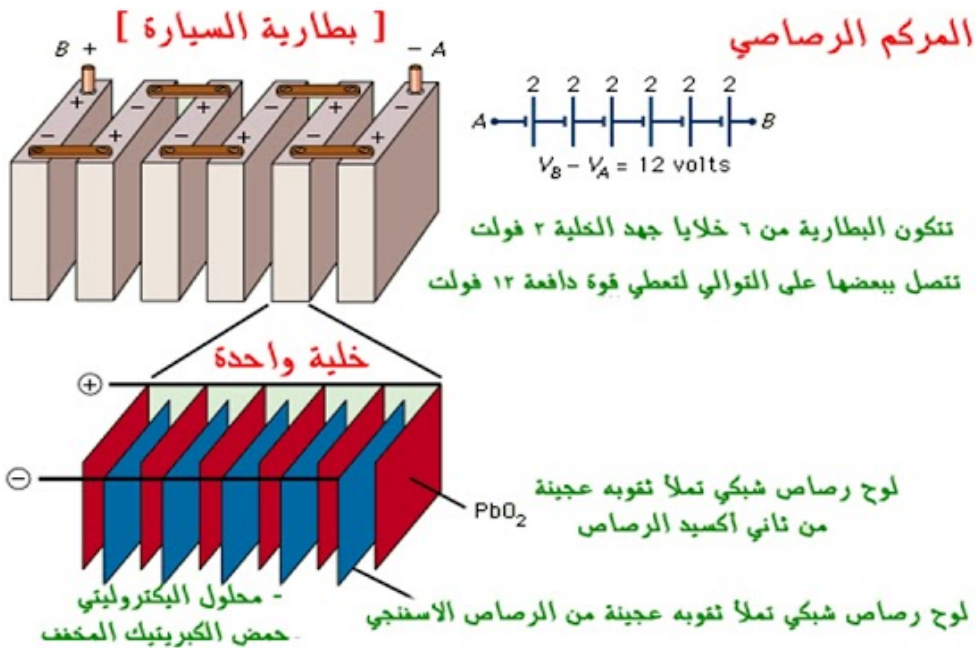
□ عند بدء التفريغ تقل ق.د.ك الى 2 فولت، وتبقى ثابتة حتى تمام التفريغ عندها تصل الى 1.8 فولت ويجب عندئذ الشحن.



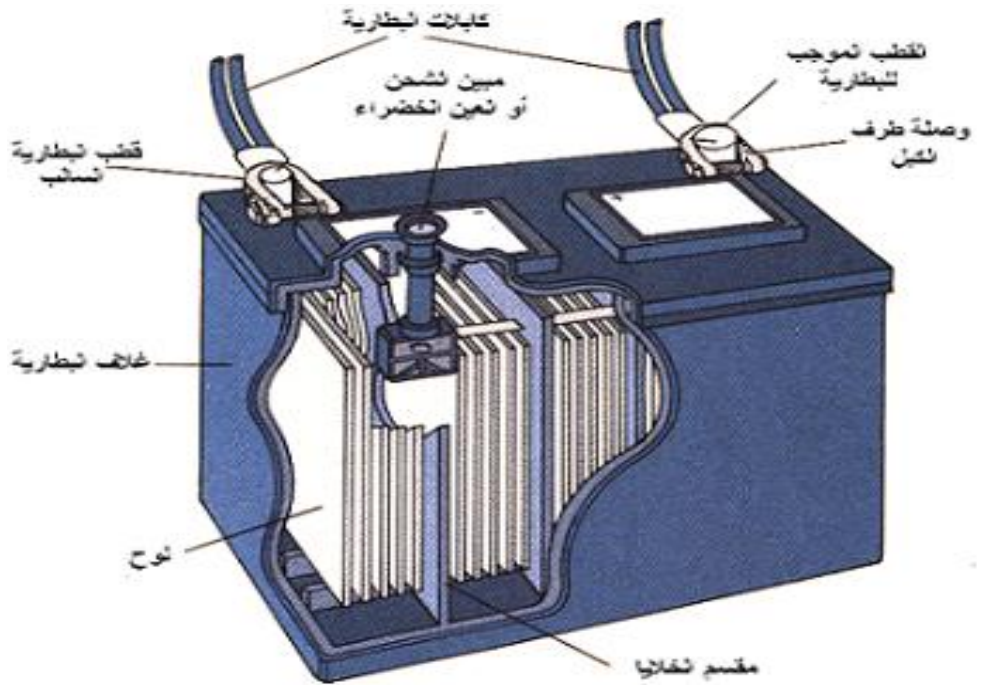
شكل 10: مقطع رأسي لخلية المركم الرصاصي



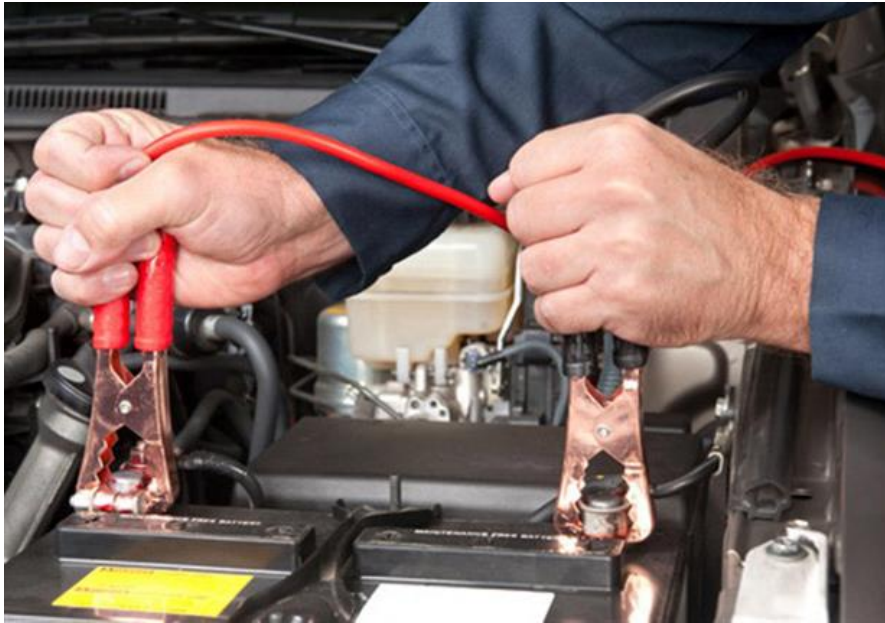
شكل 11: مقطع رأسي لخلية المركم الرصاصي موضحا معادلة التفاعل النهائي



شكل 12: شرح تفصيلي لمكونات خلية المركم الرصاصي



شكل 13: رسم توضيحي لمكونات خلية المركم الرصاصي في الشكل النهائي



شكل 14: صورة حية لكيفية الحصول على تيار او إعادة شحن خلية المركم الرصاصي

الفصل الرابع:

الجهد الكهربى



شكل 15: الفولتامتر لقياس الجهد الكهربى

الجهد الكهربى

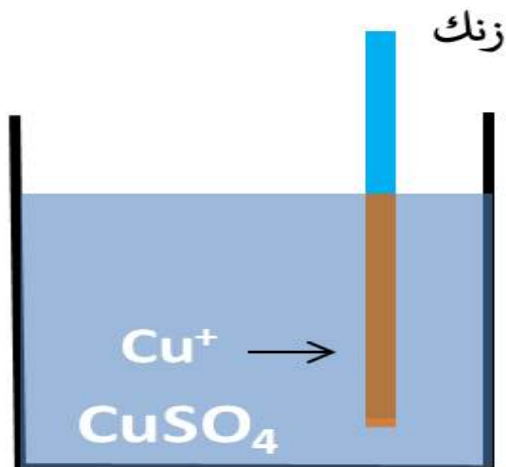
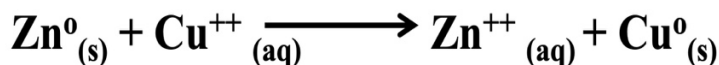
أو فرق الجهد الكهربى أو "القوة الدافعة الكهربائية" هو: الطاقة اللازمة لدفع الإلكترونات من القطب السالب إلى القطب الموجب. وينتج عن هذه الحركة تحويل الطاقة الكهربائية إلى أنواع أخرى من أنواع الطاقة وأهمه الطاقة والتي تنجم عن مقاومة المواد الموصلة لحركة الإلكترونات؛ أو ضوئيه في المصباح أو حركيه في المحرك الكهربى.

❖ وحدة قياس الجهد الكهربى هي الفولت (V) ويقاس باستخدام الفولتميتر.



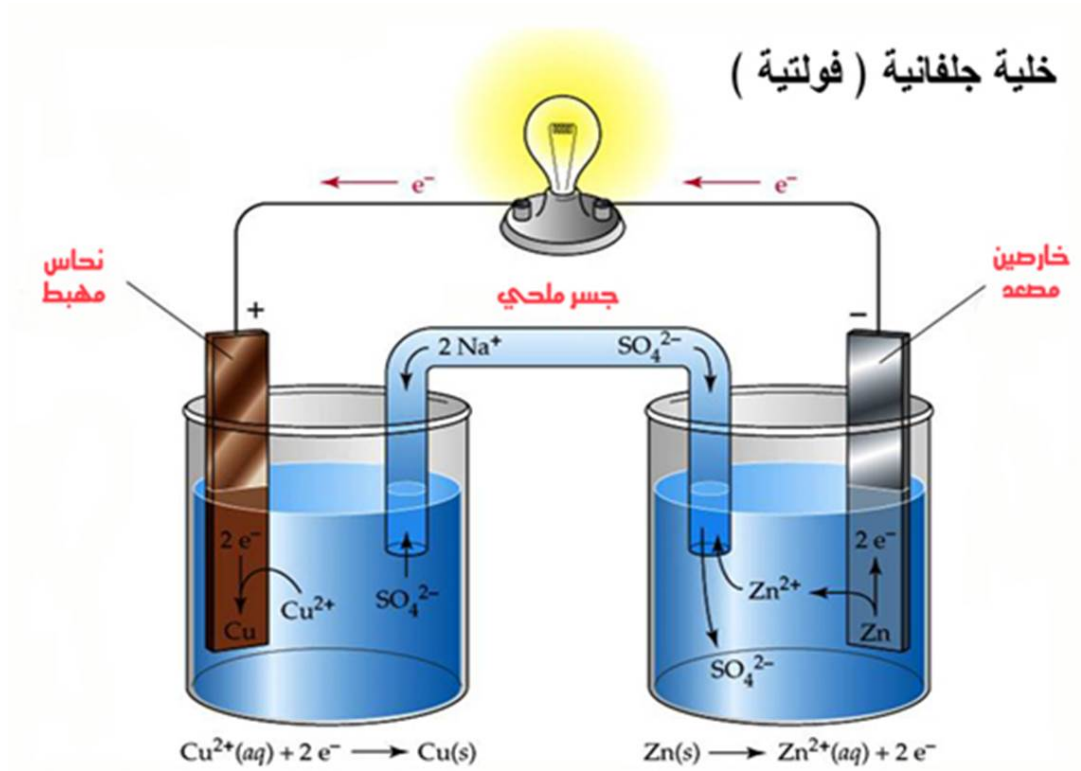
شكل 15: الفولتامتر لقياس الجهد الكهربى

- عند غمس صفيحة من الخارصين في محلول كبريتات النحاس، يترسب النحاس على سطح الخارصين، وفي نفس الوقت تذوب كمية مكافئة من الخارصين دون الحصول على تيار كهربائي يمكن الاستفادة منه.



شكل 16: اكسدة الزنك واختزال النحاس، دون الاستفادة من التيار الكهربائي

- بالتحكم في سيل الإلكترونات يمكن استخدام التيار الكهربائي بفصل أيونات النحاس عن فلز الخارصين وذلك يتم عن طريق:
ملامسة محلول من كبريتات النحاس يحتوي على قطب من النحاس مع محلول من كبريتات الخارصين مغمور به صفيحة من الخارصين، ويفصل بين المحلولين إما غشاء مسامي أو قنطرة ملحية من كبريتات البوتاسيوم تمنع انتشار النحاس إلى قطب الخارصين.
القنطرة الملحية هي عبارة عن أنبوبة على شكل حرف U مملوءة بمحلول مشبع من كبريتات أو كلوريد البوتاسيوم أو الصوديوم، تسمح بمرور الأيونات خلالها وتمنع المحلولين من الامتزاج.



شكل 17: الخلية الجلفانية من الزنك - نحاس (خلية دانيال)

فيديو 3 الخلية الجلفانية

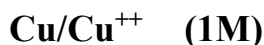
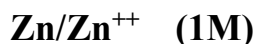


https://www.youtube.com/watch?v=C26pH8kC_Wk

أنصاف الخلايا القياسية:

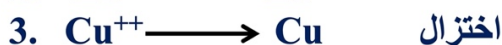
يسمى نصف الخلية الذي يتكون من عنصر على اتصال بمحلول جزئي جرامي من أيوناته بمزدوج قياسي أو نصف خلية قياسية.

أمثلة:



عند ربط هذين المزدوجين بواسطة قنطرة ملحية وقفل الدائرة يلاحظ أربع حقائق:

$$1. \quad V = 1.1 \text{ V} \quad (1\text{M})$$



4. تنتج زيادة مؤقتة من أيونات الكبريتات في محلول نصف خلية النحاس. وفي نفس الوقت تحدث زيادة مؤقتة من أيونات الخارصين في نصف خلية الخارصين، مما يتسبب عنه اختلال كهربائي لذا تتحرك الكبريتات من القنطرة الملحية الى نصف خلية الخارصين لتعادل الزيادة من أيونات الخارصين وتتحرك أيونات البوتاسيوم الى نصف خلية النحاس لتعادل الزيادة من الكبريتات.

مصادر فرق الجهد في الخلية الكهربائية:

فرق الجهد عند اتصال السلك بالأقطاب الذي يتلاشى عند ثبوت الحرارة.

فرق الجهد بين الفلز و محلوله.

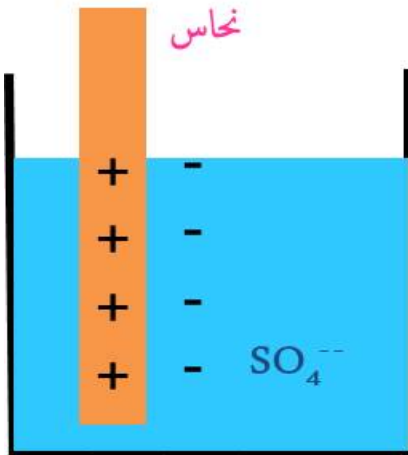
فرق الجهد بين محلولي الفلزين (جهد الاتصال) ويتغلب عليه بالقنطرة الملحية.

لذا الجهد بين الفلزين ومحلوليهما هما اللذان يمثلان جهد الخلية.

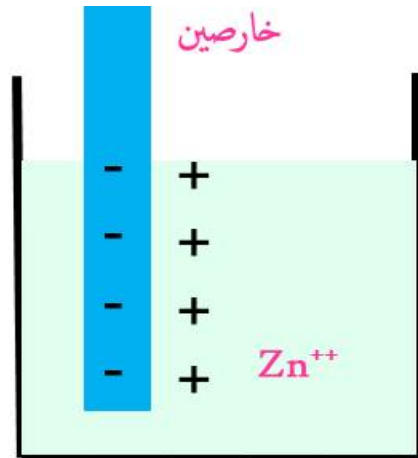
فرض نرنست:



- إذا غمس قطب الخارصين في محلول كبريتات الخارصين فإن الفلز يصبح سالب التكهرب بالنسبة للمحلول. وذلك بافتراض أن ضغط الذوبان الكهربائي للفلز يؤدي إلى انتقال أيونات الفلز إلى المحلول تاركاً إلكترونات على سطح الفلز.
- نتيجة لسالبية كهربائية الفلز، لا تبتعد أيوناته عنه مكونة طبقة مزدوجة.
- قد يحدث في نفس الوقت أن تترسب أيونات الخارصين على سطح الفلز نتيجة للضغط الاسموزي للأيونات والذي يتوقف على درجة تركيز الأيونات في المحلول.
- تختلف قيمة كل من ضغط الذوبان والضغط الاسموزي تبعاً للفلز.
- ضغط ذوبان الخارصين أكبر من ضغطه الاسموزي والعكس في النحاس.



الطبقة المزدوجة
حالة فلز النحاس



الطبقة المزدوجة
حالة فلز الخارصين

شكل 18: قابلية الزنك للذوبان والنحاس للترسيب تلقائياً، وتكوين الطبقة المزدوجة

قياس الجهود القطبية باستخدام أقطاب قياسية:

يستخدم القطب القياسي لقياس جهد فلز في أملاحه.

جهد القطب القياسي: هو جهد القطب المقيس حينما يكون تركيز الأيونات في المحلول 1 جزئ جرامي والضغط الجزئي لأي غاز قد يشتمل عليه القطب مساوياً 1 جو.

قطب الهيدروجين القياسي:

يتكون بامرار غاز الهيدروجين تحت ضغط 1 جو على صفيحة من البلاتين الدقيق التجزئ مغموس في محلول يحتوي أيونات الهيدروجين (1 M HCl) ويساوي 0 فولت.

قطب الهيدروجين القياسي:

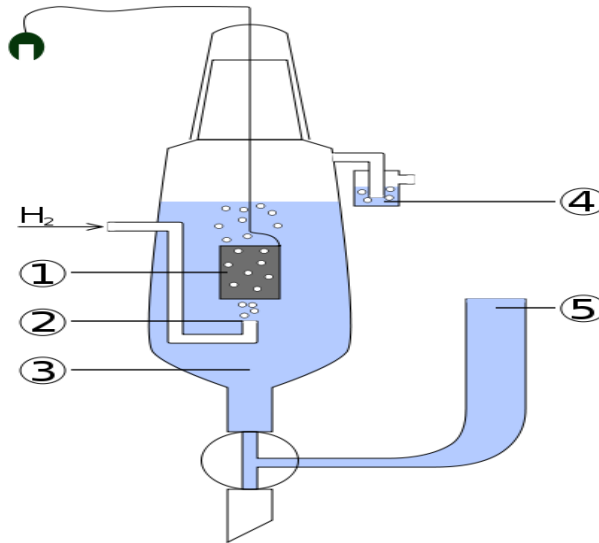
1 - قطب من البلاتين

2 - دخول غاز الهيدروجين

3 - محلول حمضي ($[H^+] = 1M$)

4 - مصيدة لمنع الأكسجين من الدخول

5 - خزان الحمض.



شكل 19: قطب الهيدروجين القياسي

يؤدي تنشيط الهيدروجين بواسطة البلاتين الى ميل الهيدروجين الغازي نحو التحول الى أيونات هيدروجين. وفي نفس الوقت تميل أيونات الهيدروجين نحو الاختزال الى الهيدروجين بواسطة الالكترونات التي يستقبلها من قطب البلاتين.

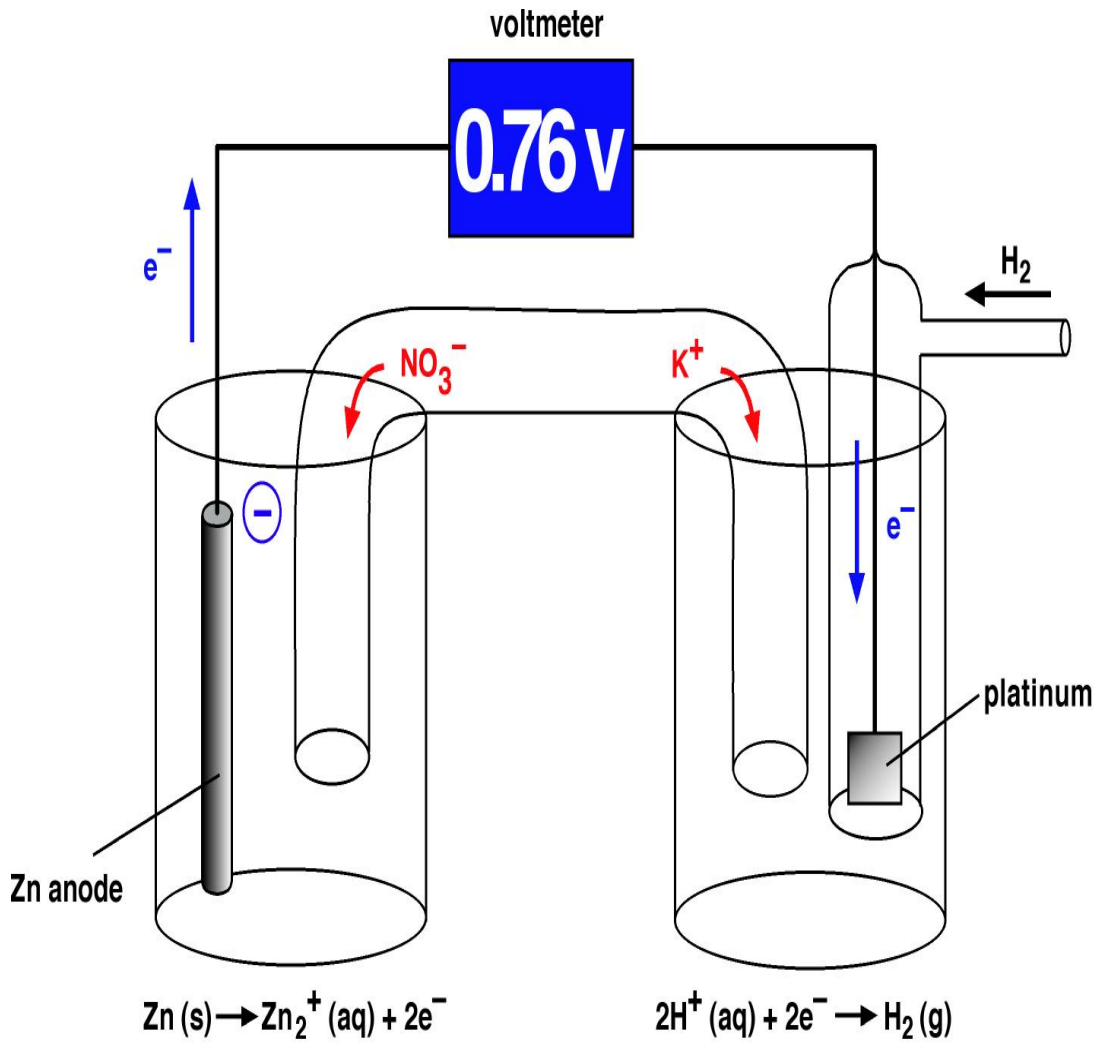


وهكذا ينشأ فرق في الجهد بين القطب والمحلول.

جهد الصوديوم بالمقارنة بجهد الهيدروجين يبلغ -2.71 فولت، الخارصين = -0.76 فولت
النحاس = +0.34 فولت

قياس الجهد القطبي للخارصين

- تكون خلية كهروكيميائية أحد نصفها خارصين في محلول جزيئ جرامي من أيونات الخارصين، والنصف الآخر قطب هيدروجين قياسي.
- يربط بين نصفي الخلية قنطرة ملحية مملوءة بمحلول مشبع من كلوريد البوتاسيوم.
- قبل اغلاق الدائرة يكون التفاعلين الآتيين في حالة اتزان:
- ميل الخارصين للذوبان أكبر من ميل الهيدروجين للتحول الى أيونات لذا يتحمل الخارصين بشحنة الكترونية أكبر.
- عند غلق الدائرة تسري الالكترونات من الخارصين الى الهيدروجين ويزيد تأين الخارصين ويزيد اختزال الهيدروجين.



شكل 20: قياس الجهد القطبي للخارصين

الفصل الخامس

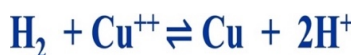


سلسلة الجهود الكهربائية للعناصر

تفاعلات الاختزال التصفية		جهد الاختزال (فولت)	
عوامل مؤكسدة	عوامل مختزلة		
$\text{Li}^+ + \text{e}^-$	\longrightarrow	Li	-3.05
$\text{K}^+ + \text{e}^-$	\longrightarrow	K	-2.93
$\text{Ca}^{2+} + 2\text{e}^-$	\longrightarrow	Ca	-2.87
$\text{Na}^+ + \text{e}^-$	\longrightarrow	Na	-2.71
$\text{Mg}^{2+} + 2\text{e}^-$	\longrightarrow	Mg	-2.37
$\text{Al}^{3+} + 3\text{e}^-$	\longrightarrow	Al	-1.66
$\text{Mn}^{2+} + 2\text{e}^-$	\longrightarrow	Mn	-1.18
$\text{Zn}^{2+} + 2\text{e}^-$	\longrightarrow	Zn	-0.76
$\text{Fe}^{2+} + 2\text{e}^-$	\longrightarrow	Fe	-0.44
$\text{Cd}^{2+} + 2\text{e}^-$	\longrightarrow	Cd	-0.40
$\text{Sn}^{2+} + 2\text{e}^-$	\longrightarrow	Sn	-0.14
$\text{Pb}^{2+} + 2\text{e}^-$	\longrightarrow	Pb	-0.13
$2\text{H}^+ + 2\text{e}^-$	\longrightarrow	H_2	0.00
$\text{Cu}^{2+} + 2\text{e}^-$	\longrightarrow	Cu	+0.34
$\text{Ag}^+ + \text{e}^-$	\longrightarrow	Ag	+0.80
$\text{Hg}^{2+} + 2\text{e}^-$	\longrightarrow	Hg	+0.85
$\text{Pt}^{2+} + 2\text{e}^-$	\longrightarrow	Pt	+1.20
$\text{Au}^{3+} + 3\text{e}^-$	\longrightarrow	Au	+1.50

سلسلة الجهود الكهربائية للعناصر

- ❖ يتم ترتيب العناصر في السلسلة الكهروكيميائية طبقاً لسالبية أقطابها نتيجة لميل هذه العناصر الى الذوبان في محاليلها وبالتالي تراكم الالكترونات على أسطحها.
- ❖ فمثلاً ميل الخارصين للذوبان في محلوله اكبر من ميل النحاس للذوبان في محلوله لذلك عند التوصيل بين نصفي خلايا الخارصين والنحاس تسري الالكترونات من الخارصين الى النحاس. ووجد أن جهد قطب الخارصين القياسي -0.76 فولت، في حين جهد قطب النحاس القياسي $+0.34$ فولت.
- ❖ ويسري التيار من نصف خلية الهيدروجين (0 فولت) الى نصف خلية النحاس (0.34 + فولت).



	نصف التفاعل	E° (فولت)
	$\text{Al}^{3+}(\text{aq}) + 3\text{e}^- \rightarrow \text{Al}(\text{s})$	-1.66
	$\text{Zn}^{+2}(\text{aq}) + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Zn}(\text{s})$	-0.76
	$\text{Cr}^{+3}(\text{aq}) + 3\text{e}^- \rightarrow \text{Cr}(\text{s})$	-0.74
	$\text{Fe}^{+2}(\text{aq}) + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Fe}(\text{s})$	-0.44
	$\text{Cd}^{+2}(\text{aq}) + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Cd}(\text{s})$	-0.40
	$\text{Ni}^{+2}(\text{aq}) + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Ni}(\text{s})$	-0.25
	$\text{Pb}^{+2}(\text{aq}) + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Pb}(\text{s})$	-0.13
	$2\text{H}^+(\text{aq}) + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2(\text{g})$	صفر
	$\text{Cu}^{+2}(\text{aq}) + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Cu}(\text{s})$	$+0.34$
	$\text{Ag}^+(\text{aq}) + \text{e}^- \rightarrow \text{Ag}(\text{s})$	$+0.80$
	$\text{Br}_2(\text{l}) + 2\text{e}^- \rightarrow 2\text{Br}^-(\text{aq})$	$+1.06$
	$\text{Cl}_2(\text{g}) + 2\text{e}^- \rightarrow 2\text{Cl}^-(\text{aq})$	$+1.36$
	$\text{F}_2(\text{g}) + 2\text{e}^- \rightarrow 2\text{F}^-(\text{aq})$	$+2.87$

زيادة قوة العامل المؤكسد

زيادة قوة العامل المختزل

تفاعلات الاختزال النصفية			جهد الاختزال (فولت)
عوامل مؤكسدة	عوامل مختزلة		
$\text{Li}^+ + \text{e}^-$	\longrightarrow	Li	- 3.05
$\text{K}^+ + \text{e}^-$	\longrightarrow	K	- 2.93
$\text{Ca}^{2+} + 2\text{e}^-$	\longrightarrow	Ca	- 2.87
$\text{Na}^+ + \text{e}^-$	\longrightarrow	Na	- 2.71
$\text{Mg}^{2+} + 2\text{e}^-$	\longrightarrow	Mg	- 2.37
$\text{Al}^{3+} + 3\text{e}^-$	\longrightarrow	Al	- 1.66
$\text{Mn}^{2+} + 2\text{e}^-$	\longrightarrow	Mn	- 1.18
$\text{Zn}^{2+} + 2\text{e}^-$	\longrightarrow	Zn	- 0.76
$\text{Fe}^{2+} + 2\text{e}^-$	\longrightarrow	Fe	- 0.44
$\text{Cd}^{2+} + 2\text{e}^-$	\longrightarrow	Cd	- 0.40
$\text{Sn}^{2+} + 2\text{e}^-$	\longrightarrow	Sn	- 0.14
$\text{Pb}^{2+} + 2\text{e}^-$	\longrightarrow	Pb	- 0.13
$2\text{H}^+ + 2\text{e}^-$	\longrightarrow	H_2	0.00
$\text{Cu}^{2+} + 2\text{e}^-$	\longrightarrow	Cu	+ 0.34
$\text{Ag}^+ + \text{e}^-$	\longrightarrow	Ag	+ 0.80
$\text{Hg}^{2+} + 2\text{e}^-$	\longrightarrow	Hg	+ 0.85
$\text{Pt}^{2+} + 2\text{e}^-$	\longrightarrow	Pt	+ 1.20
$\text{Au}^{3+} + 3\text{e}^-$	\longrightarrow	Au	+ 1.50

زيادة قوة العامل المؤكسد

زيادة قوة العامل المختزل

فوائد سلسلة الجهود الكهربائية:



الفلزات ذات الجهود الأكثر سالبية والتي تقع عند قمة المجموعة تعتبر عوامل مختزلة قوية وتتأكسد بسهولة.

العناصر ذات الجهود الأكثر ايجابية والتي تقع عند نهاية المجموعة تعتبر عوامل مؤكسدة قوية وتختزل بسهولة.

الصورة المختزلة لأي عنصر سوف تختزل الصورة المؤكسدة لأي عنصر يأتي بعده في السلسلة.



4. يمكن حساب جهود الخلايا الكهروكيميائية بطرح الجهد الكهربائي للقطب السالب (الخاصين) من ذلك للقطب الموجب (النحاس) في خلية خارصين- نحاس مثلاً.

$$E = (+ 0.34) - (- 0.76) = 1.10 \text{ V}$$



$$E \text{ total} = + 0.80 - (+ 0.34) = + 46 \text{ V}$$

طالما جهد الخلية موجب فإن ذلك يعني أن هذا التفاعل تلقائي، أما إذا كان سالب فيلزم استخدام جهد خارجي لجعله يحدث.

مثال

خلط محلولان بحيث كان المحلول النهائي محتويًا على جزئ جرامي من كل من الأيونات التالية في اللتر:

Al^{+++} , Fe^{+++} , Fe^{++} ، وغمر في المحلول قطب من الألومنيوم، فهل يمكن أن يحدث التفاعل التالي:



$$E^{\circ}_{\text{Al}^{+++}/\text{Al}} = -1.66 \text{ V}$$

$$E^{\circ}_{\text{Fe}^{+++}/\text{Fe}^{++}} = 0.77 \text{ V}$$

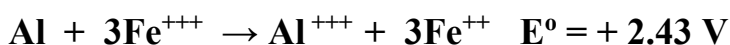
الاجابة



بضرب المعادلة الثانية في 3:



ب طرح المعادلة الأولى من الثانية نحصل على:



ولما كان جهد الخلية موجباً فيعني أنه تفاعل تلقائي.

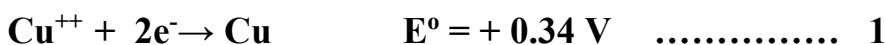
مثال 2

هل تستطيع أيونات الحديدوز Fe^{++} عند تركيز جزئي جرامي أن تتفاعل مع فلز النحاس في وجود أيونات النحاسيك Cu^{++} ذات التركيز الجزئي الجرامي لتكون أيونات نحاسيك تبعاً للتفاعل:



$$0.44 \text{ V} - E^{\circ}_{\text{Cu}^{++}/\text{Cu}} = + 0.34 \text{ V} \quad E^{\circ}_{\text{Fe}^{++}/\text{Fe}} =$$

الاجابة



ب طرح المعادلة الأولى من الثانية نحصل على:



ولما كان جهد الخلية سالباً فيعني أنه تفاعل لا يحدث تلقائياً والعكس هو الصحيح.



∴ لا تستطيع أيونات الحديدوز التفاعل مع فلز النحاس.

لكي يحدث تفاعل تلقائياً يجب أن يقابل ذلك بنقص في الطاقة الحرة، أي تكون قيمة W له سالبة كما يتبين في المعادلة:

$$\Delta W = nEF -$$

ΔW = الشغل (الطاقة الحرة) = E = القوة الدافعة الكهربائية = n = تكافؤ الأيون

F = الفارادي = 96500 كولوم

حيث تكون قيمة التغيير في الطاقة الحرة سالبة عندما يكون الجهد الكهربائي موجباً ويحدث حينها التفاعل تلقائياً.

أما إذا كانت قيمة التغيير في الطاقة الحرة موجبةً فيعني ذلك أن قيمة جهد الخلية سالبةً وعندها يستحيل حدوث التفاعل الطردى إلا بتطبيق جهد خارجي يزيد عن جهد الخلية لإجبار التفاعل أن يسير في الاتجاه الطردى.

سلسلة الجهود الكهربائية وجهود أنصاف الخلايا :



تستخدم سلسلة الجهود الكهربائية في:

1. احلال الهيدروجين في الماء والأحماض بواسطة الفلزات.

2. احلال الفلزات محل أيونات فلزات أخرى.

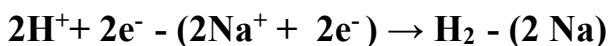
فتستطيع الفلزات التي تأتي قبل الهيدروجين في سلسلة الجهود الكهربائية أن تطلق الهيدروجين من المحاليل الحامضية. فكل أنصاف الخلايا ذات الجهد السالب لها القدرة على اختزال أيونات الهيدروجين وإطلاقه في صورة غاز.

تفاعلات الفلزات مع الماء (تركيز أيون الهيدروجين = $10^{-7} M$)

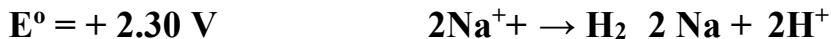
بعض الفلزات سالبة الجهد لها القدرة على اطلاق غاز الهيدروجين من الماء وبعضها لا يستطيع.



جهد الخلية = جهد القطب الموجب - جهد القطب السالب



$$E^{\circ} = -0.41 - (-2.71) = +2.30 \text{ V}$$



والقيمة الموجبة لجهد الخلية تعني أن فلز الصوديوم يختزل أيونات الهيدروجين منتجاً غاز الهيدروجين الذي يشتعل بفرقة.

يمكن تلخيص الحقائق حول سلسلة الجهود الكهربائية للعناصر في النقاط

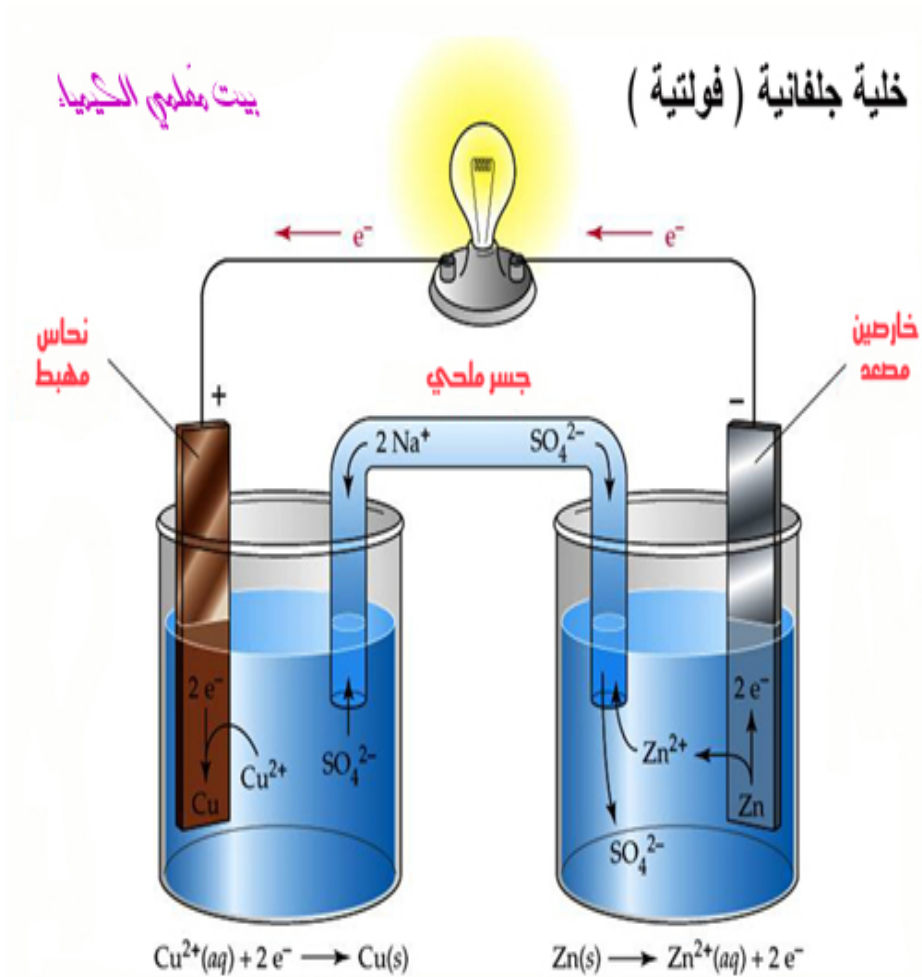
الآتية:

1. ترتب العناصر طبقاً لقيم جهودها الكهربائية.
2. كلما زادت السالبة للجهد زاد ميله للتحويل للحالة الأيونية.
3. الفلز الأكثر سالبية يحل محل ذلك الذي يليه ذو السالبة الأقل.
4. الفلزات التي تسبق الهيدروجين تحل محله في الأحماض المحتوية $[\text{H}^+ = 1\text{M}]$ إذا لم يحدث موانع كيميائية أو فيزيائية.

الخلايا الانعكاسية وغير الانعكاسية:

الخلايا الانعكاسية:

مثل خلية دانيل عندما تعطي طاقتها الكيميائية بذوب الخارصين ويترسب النحاس وإذا تم تطبيق جهد خارجي مساوي ومعاكس لجهد الخلية فإن التفاعل يسير في الاتجاه العكسي.



شكل 21: خلية جلفانية، كمثال لخلية انعكاسية

الخلايا الغير انعكاسية:

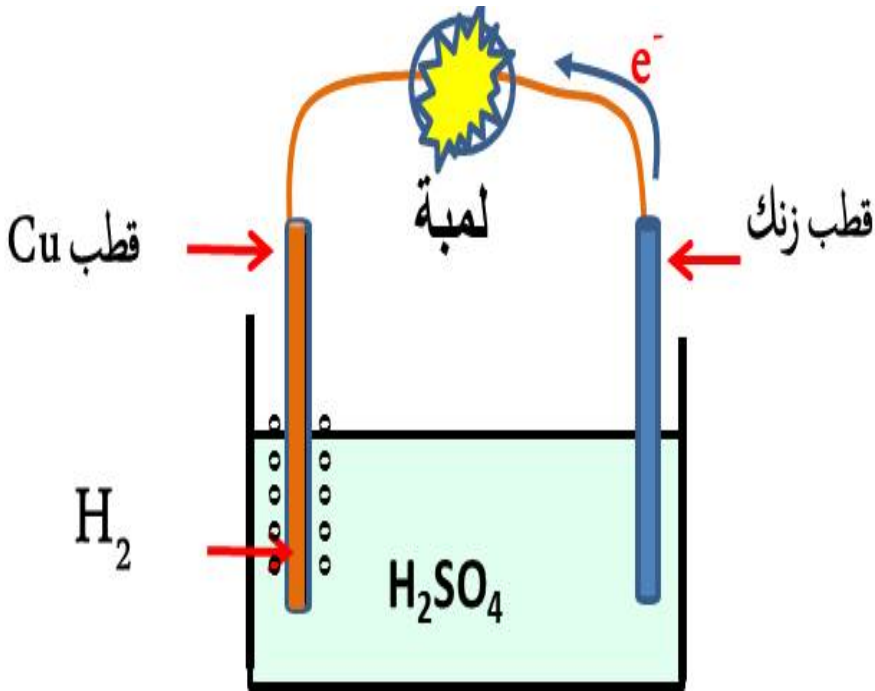
يذوب الخارصين ويتصاعد الهيدروجين على قطب النحاس تلقائياً.



وعند تطبيق جهد خارجي:



عند عكس التيار الكهربائي لا يتم الرجوع الى الحالة الأصلية



شكل 22: خلية جلفانية، كمثال لخلية غير انعكاسية

الفصل السادس

معادلة نرنست



$$E_{cell} = E_{cell}^{\circ} - \frac{RT}{nF} \ln Q$$

تأثير التركيز على جهود أنصاف الخلايا:

1. ترتب العناصر طبقاً لقيم جهودها الكهربية.
2. كلما زادت السالبة للجهود زاد ميله للتحويل للحالة الأيونية.
3. الفلز الأكثر سالبية يحل محل ذلك الذي يليه ذو السالبة الأقل.
4. الفلزات التي تسبق الهيدروجين تحل محله في الأحماض المحتوية $[H^+ = 1M]$ اذا لم يحدث موانع كيميائية أو فيزيائية.

تأثير التركيز على جهد نصف خلية الخارصين:

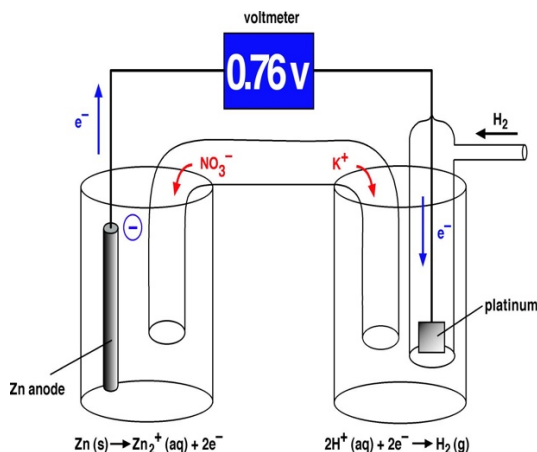
1. قيم E^0 مقاسة لانصاف الخلايا عندما يكون تركيز المحاليل 1 M .
2. يزداد قطب الخارصين سالبية عند ازالة جزء من أيوناته أو زيادة أيونات الهيدروجين.



$$E^0_{Zn} = - 0.76 \text{ V (1M)}$$

$$E^0_{Zn} = - 0.79 \text{ V (0.1 M)}$$

عند غلق الدائرة الكهربية يزداد تركيز أيونات الخارصين ويقل تركيز أيونات الهيدروجين وبالتالي تقل القوة الدافعة الكهربية للخلية.



شكل 23: الجهد القطبي للخارصين، نقل القوة الدافعة الكهربية للخلية

د. ابراهيم عبد الله إسماعيل حسن

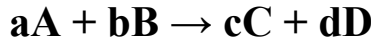
الكيمياء الكهربية

العلاقة بين الجهد الكهربائي ودرجة تركيز الأيونات:



The Nernst Equation (معادلة نرنست)

تستخدم معادلة نرنست لحساب جهد الخلية إذا كان تركيز المحاليل أكبر أو أقل من 1 مولاري.



حيث a, b, c, d عدد الجزيئات الجرامية من المتفاعلات A, B والنواتج C, D .
ومن الديناميكا الحرارية فإن التغير في الطاقة الحرة ΔW للخلية يكون دالة بفعالية المواد الداخلة في التفاعل وكذلك المواد الناتجة من التفاعل كما يلي:

$$\Delta W = \Delta W^{\circ} + RT \ln \frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b}$$

$$\Delta W = \Delta W^{\circ} + RT \ln Q \quad \Delta W^{\circ} = \text{التغير القياسي في الطاقة الحرة}$$

والعلاقة بين الطاقة الحرة وجهد الخلية:

$$\Delta W = - n E F$$

والعلاقة بين الطاقة الحرة القياسية وجهد الخلية القياسي:

$$\Delta W^{\circ} = - n E^{\circ} F$$

$$\Delta W = \Delta W^{\circ} + RT \ln Q$$

$$- n E F = - n E^{\circ} F + RT \ln Q$$

$$-nF = - n E^{\circ} F / - n F + RT \ln Q / - n F / - n E F$$

$$E = E^{\circ} - RT \ln Q / n F$$

$$E_{cell} = E_{cell}^{\circ} - \frac{RT}{nF} \ln Q$$

$$\ln Q = 2.303 \log Q$$

$$R = 8.32 \text{ Joule}$$

$$T = 298 \text{ }^{\circ}\text{F} (25^{\circ}\text{C})$$

$$F = 96500 \text{ Colom}$$

$$E = E^{\circ} - \frac{0.0591}{n} \log(Q)$$



$$\text{Cu}^{2+} = 3\text{M} \quad \text{Fe}^{2+} = 0.01 \text{ M} \quad E = \text{????}$$

$$E = E^{\circ}_{cell} - 0.05914/n \times \log C$$

$$C = [\text{Fe}^{2+}] / [\text{Cu}^{2+}]$$

$$= 0.78 - 0.05914 / 2 \times \log (0.01/3) = 0.853 \text{ V}$$

خلايا التركيز

هي الخلايا التي يتكون نصفى الخلية فيها من قطبين من نفس الفلز مغموسين في محاليل مختلفة من أملاحه.



$$V0.76(1\text{M}) \quad -$$

$$9 V0.7 - (0.1\text{M})$$

$$E = -0.76 - (-0.79) = 0.3 \text{ V}$$

خلايا الاقطاب المملغمة

اذا استخدم مملغم لقطب مغمور في محلول يحتوي على أيونات الفلز المذاب في الزئبق فإن جهد القطب يعتمد على تركيز أيونات الفلز في المحلول وعلى تركيز الفلز في المملغم. اذا غمس قطبان مملغمان، يحتويان على تركيزين مختلفين من الفلز في الزئبق، في محلول واحد: فإنهما يكونان خلية تتوقف طاقتها على انتقال الفلز المذاب من مملغم يكون تركيز الفلز فيه C_1 الى المملغم الآخر الذي يكون تركيز الفلز فيه C_2 ، جهد هذه الخلية يحسب من المعادلة:

$$E = 2.303 \frac{RT}{F} \log \frac{C_1}{C_2}$$

الاقطاب والخلايا الغازية:

يتكون القطب الغازي من قطب من البلاتين مغموساً في محلول مشبع بغاز وهذا الغاز له القدرة على اعطاء أيونات من H^+ , HO^- , Cl^- مثلاً. هذه الأقطاب لها جهد يتوقف على ضغط الغاز وعلى تركيز الأيونات في المحلول.

قطب الهيدروجين القياسي:

يتكون بامرار غاز الهيدروجين تحت ضغط 1 جو على صفيحة من البلاتين الدقيق التجزئ مغموس في محلول يحتوي أيونات الهيدروجين (1 M HCl) ويساوي 0 فولت.

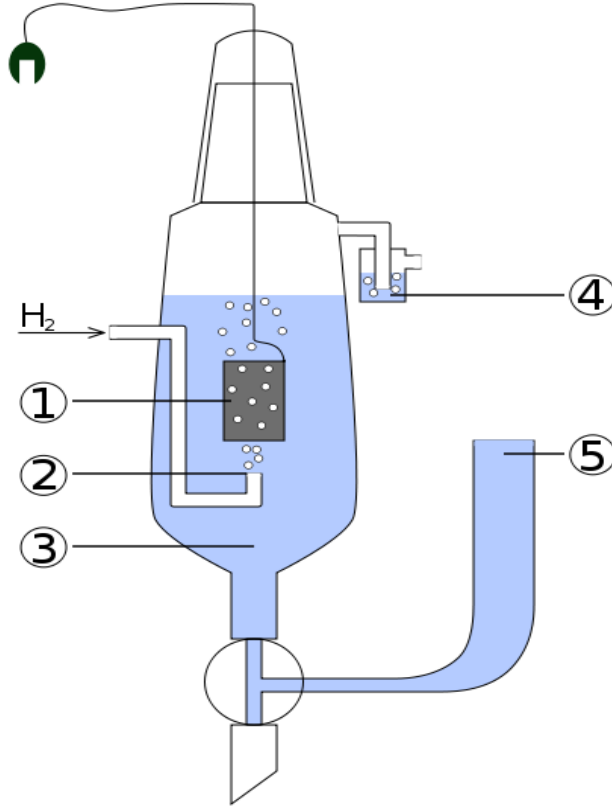
1 - قطب من البلاتين

2 - دخول غاز الهيدروجين

3 - محلول حمضي ($[H^+] = 1M$)

4 - مصيدة لمنع الأكسجين من الدخول.

5 - خزان الحمض.



شكل 24: قطب الهيدروجين القياسي

يؤدي تنشيط الهيدروجين بواسطة البلاتين الى ميل الهيدروجين الغازي نحو التحول الى أيونات هيدروجين. وفي نفس الوقت تميل أيونات الهيدروجين نحو الاختزال الى الهيدروجين بواسطة الالكترونات التي يستقبلها من قطب البلاتين. وهكذا ينشأ فرق في الجهد بين القطب والمحلول.



قطب الأكسدة

نفس تركيب قطب الهيدروجين فيما عدا امرار غاز الاكسجين أو الهواء بدلاً من الهيدروجين. يعتمد الجهد على ضغط الغاز الممرر وعلى تركيز ايونات الهيدروكسيل في المحلول والتي تعتمد على تركيز أيونات الهيدروجين.

قطب الفلز- أكسيد الفلز:

يمكن اعتباره كقطب أكسجين تحت ضغط جزئي للأكسجين يساوي ضغط التفكك للأكسيد. مثل
قطب الأنتيمون (Sb) - المغطى بطبقة من أكسيد الأنتيمون (Sb_2O_2)

$$E = E^{\circ} + 2.303 \frac{RT}{F} \log H^{+}$$

$$E = E^{\circ} - 2.303 \frac{RT}{F} pH$$

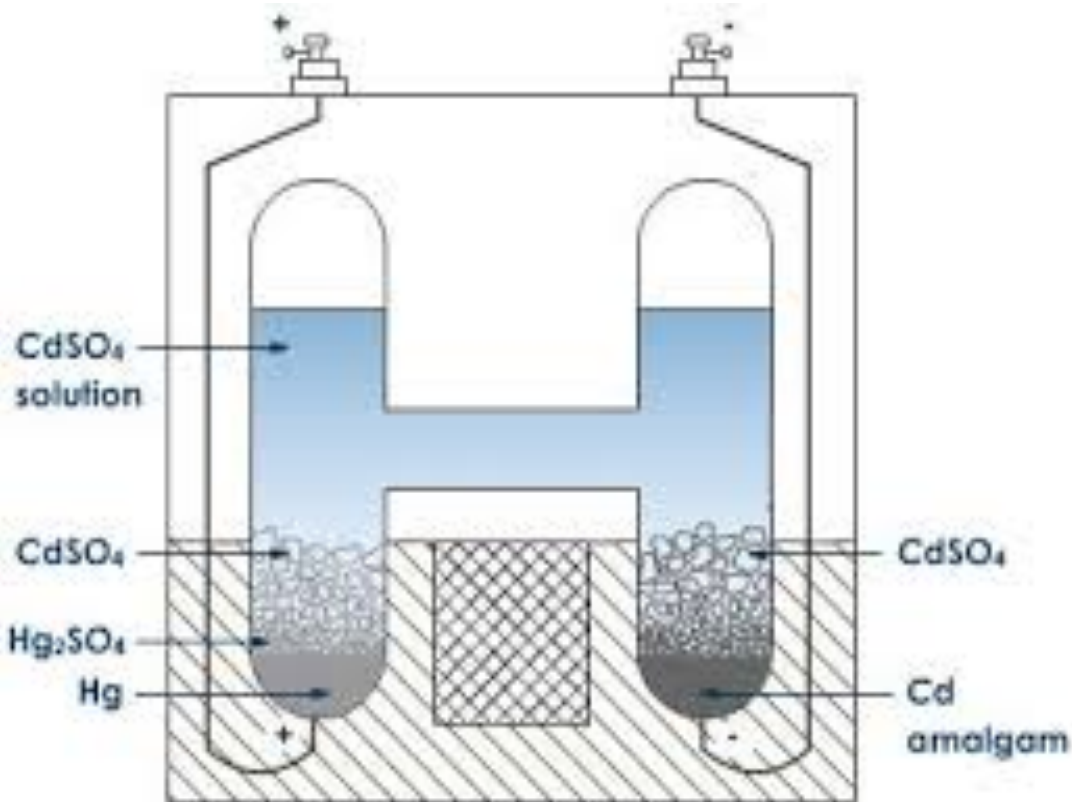
قياس القوة الدافعة الكهربائية للخلايا:

يقاس جهد الخلية بمعلومية جهد قياسي.

خلية وستون القياسية:

قطب سالب: مملغم كادميوم به 12.5% كادميوم متصلاً بمحلول مشبع من كبريتات كادميوم.
قطب موجب: زئبق مغطى بطبقة من كبريتات الزئبقوز متصلاً بمحلول من كبريتات كادميوم
المشبع بكبريتات الزئبقوز.

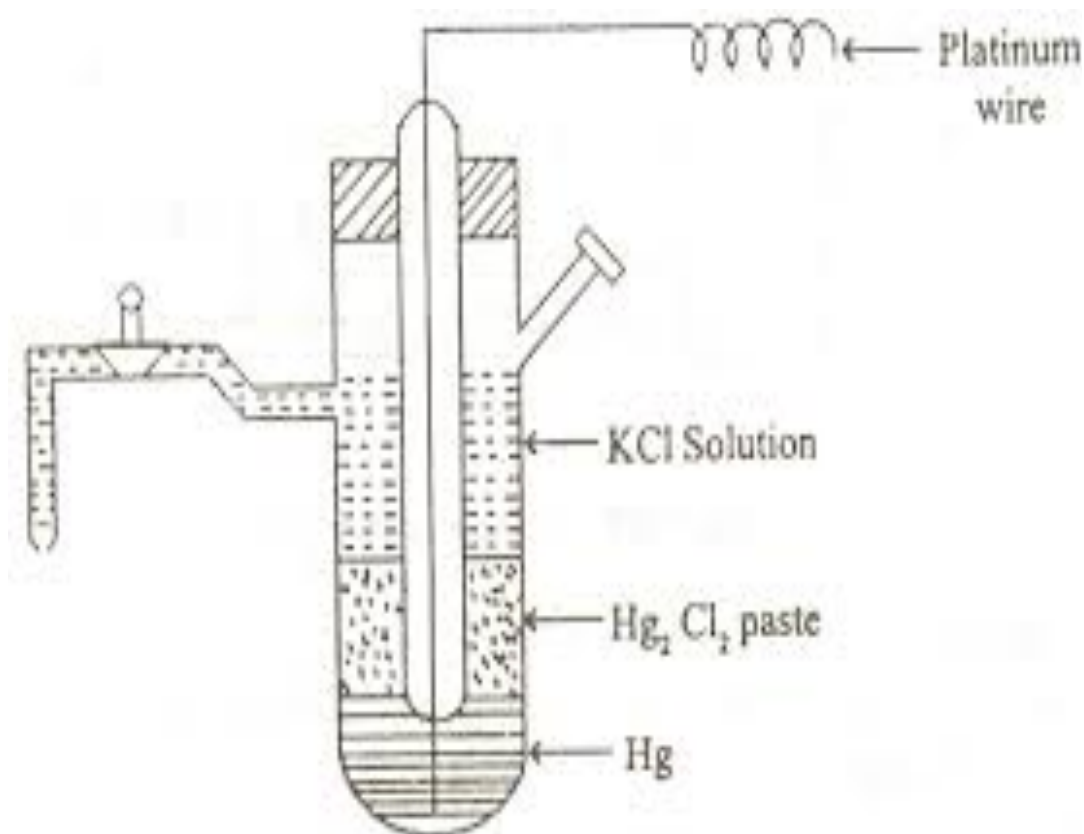
جهد خلية وستون = 1.0183 فولت عند $20^{\circ} C$



شكل 25 : خلية وستون القياسية

قطب الكالوميل القياسي:

وهو يتركب من اناء يحتوي على زئبق مغطى بعجينة من كلوريد الزئبقوز وكلوريد البوتاسيوم، ثم يملأ الاناء بمحلول كلوريد البوتاسيوم المشبع بكلوريد الزئبقوز (Hg₂Cl₂, KCl) ويتميز بجهد كهربائي ثابت لذا يستخدم كقطب قياسي ينسب جهد الخلية اليه.



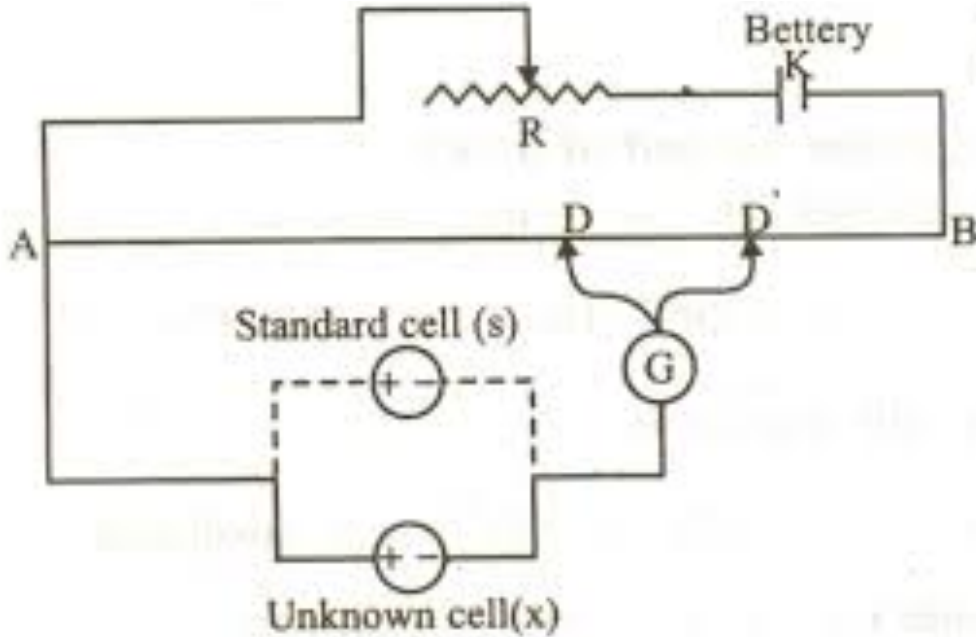
شكل 26 : قطب الكالوميل القياسي

أنواع قطب الكالوميل القياسي:

At 25°C

$\text{Hg} + \text{Hg}_2\text{Cl}_2 / \text{KCl} (0.1\text{N})$	$E = + 0.338 \text{ V}$
$\text{Hg} + \text{Hg}_2\text{Cl}_2 / \text{KCl} (1.0\text{N})$	$E = + 0.281 \text{ V}$
$\text{Hg} + \text{Hg}_2\text{Cl}_2 / \text{KCl} (\text{Sat})$	$E = + 0.241 \text{ V}$

طريقة قياس القوة الدافعة الكهربائية:

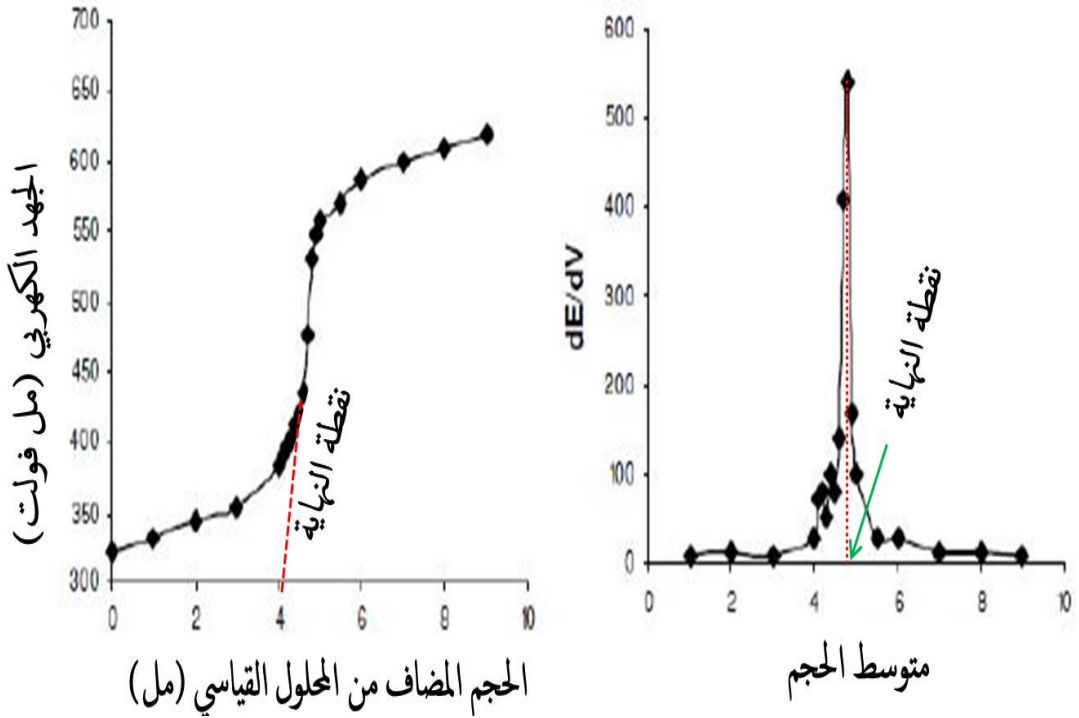


شكل 27 : طريقة قياس القوة الدافعة الكهربائية

إذا وصل جلفانوميتر (مقياس للجهد) بقطبي الخلية الكهربائية من الخارج وقفلت الدائرة بينهما فإننا نلاحظ أن الجلفانوميتر سوف تنحرف أبرته (حالياً تستخدم جلفانوميترات رقمية) وهذا يدل على مرور تيار كهربائي (I) من أحد الأقطاب إلى القطب الآخر. مرور هذا التيار الكهربائي في الدائرة يدل على وجود فرق جهد كهربائي بين القطبين وذلك لأنه بدون هذا الجهد لن يمر تيار كهربائي في الدائرة. فرق الجهد المسؤول عن مرور التيار في الخلية من قطب ذي جهد مرتفع على قطب ذي جهد منخفض يسمى بالقوة الدافعة الكهربائية للخلية) وتقاس بوحدة الفولت. وباستمرار مرور التيار الكهربائي واستمرار تغير المقاومة الداخلية نتيجة لتغيير أوزان الأقطاب وتغير تركيز المحاليل داخل الخلية، فإن القوة الدافعة الكهربائية (e.m.f) تتناقص باستمرار حتى تصل في النهاية إلى الصفر فيقف مرور التيار الكهربائي.

الفصل السابع

جهود الأقطاب القياسية



شكل 29 : معايرات الجهد الكهربائي

جهود الخلايا- الأقطاب القياسية

قطب الهيدروجين: الترميز للتعبير عن الخلية:



❖ يستخدم الخط المزدوج الرأسي لتمثيل الحد الفاصل بين المحلولين على جانبي القنطرة الملحية.

❖ يكون القطب الموجب ناحية اليمين والسالب ناحية اليسار.

❖ جهد الخلية يساوي الفرق بين جهد القطب الأيمن وجهد القطب الأيسر.

❖ إشارة جهد الخلية دائماً موجب (تفاعل تلقائي).

❖ تمر الالكترونات في الدائرة الخارجية من القطب السالب الى القطب الموجب.

❖ تسري الكاتيونات خلال القنطرة الملحية نحو المهبط وتسري الأنيونات نحو المصعد.

مثال: احسب جهد الخلية التالية عند 25 مئوية.



الحل

$$\begin{aligned} E_{\text{cell}} &= E_{\text{right}} - E_{\text{left}} = E^+ - E^- = (+ 0.059 \log 3.0) - (+ 0.059 \log 2.0) \\ &= (+ 0.059 \times 0.477) - (+ 0.059 \times 0.301) \\ &= (+ 0.028) - (+ 0.018) = + 0.01 \text{ V} \end{aligned}$$

وتعني الإشارة الموجبة لجهد الخلية أن القطب الأيمن هو القطب الموجب في الخلية وأن التفاعل يحدث تلقائياً من اليسار الى اليمين.

عند استخدام نصفي خلية من الهيدروجين في خلية كهروكيميائية فإنه:

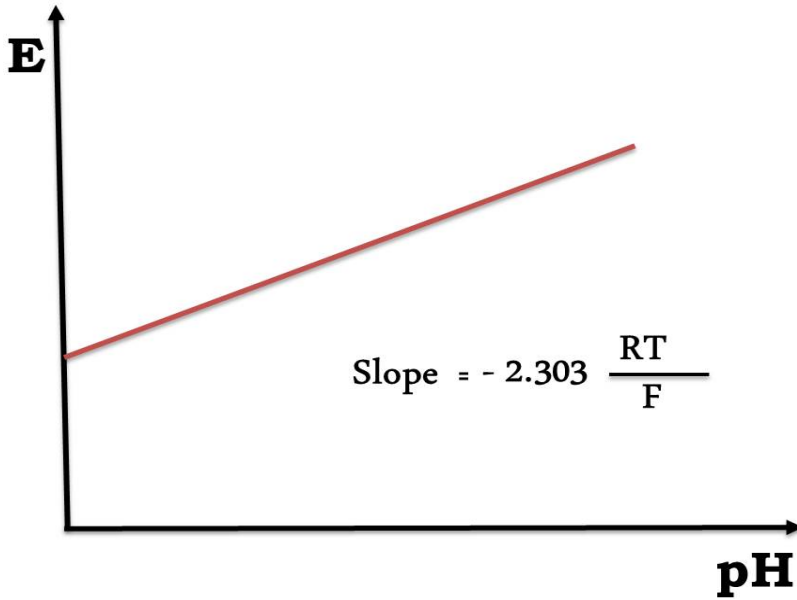
1. عند ثبات الضغط فإن جهد الخلية الكلي يعتمد فقط على تركيز أيون الهيدروجين في المحلولين.

2. عند ثبات التركيز وتغير الضغط فإن التيار يمر من القطب ذي الضغط الأعلى الى القطب ذي الضغط الأقل.

لذا فإن جهد قطب الهيدروجين يعتمد على تركيز غاز الهيدروجين في القطب وأيضاً على ضغط الغاز وعلى تركيز أيونات الهيدروجين في المحلول.

$$E = E^{\circ} + 2.303 \frac{RT}{F} \log [H^+]$$

$$E = E^{\circ} - 2.303 \frac{RT}{F} \text{pH}$$



شكل 28 : العلاقة بين الجهد والرقم الهيدروجيني

احتياطات يجب اتخاذها عند استخدام قطب الهيدروجين القياسي:

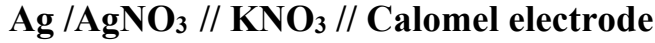
1. يجب تنقية غاز الهيدروجين بتخليصه من غازي الأكسجين و ثاني أكسيد الكربون.
2. استخدام محاليل منظمة لا يتغير رقمها الهيدروجيني كثيراً أثناء مرور الغاز خلالها.
3. ضبط الغاز عند 1 جو.

المعايرة الجهدية Potentiometric Titration

جهد قطب ما مغمور في محلول الكتروليت يعتمد على تركيز أو فاعلية أيونات معينة، لذا فإنه يمكن استخدام قياسات الجهد ككاشف في التحليل الحجمي.

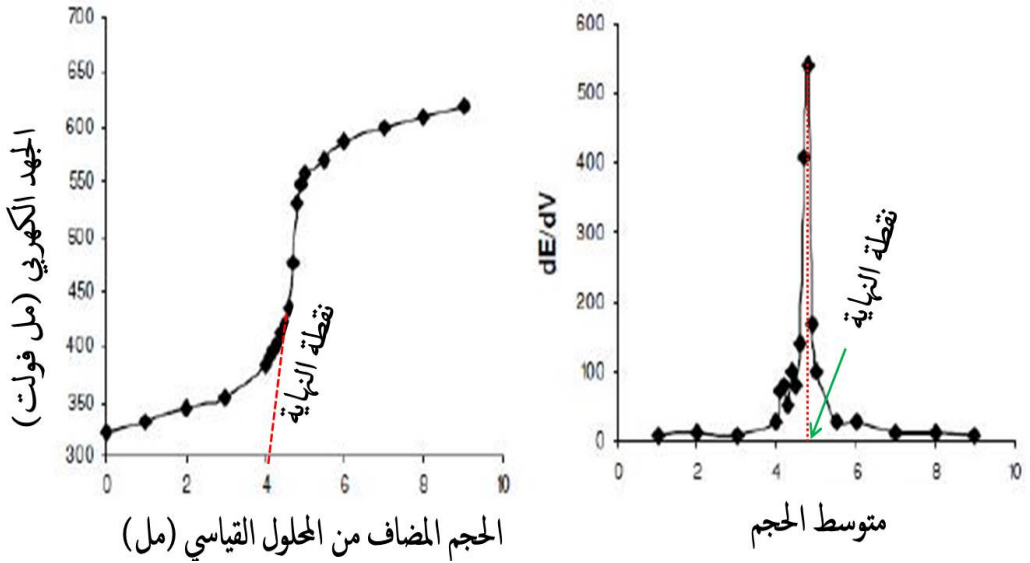
مثال:

الخلية الجلفانية المكونة من نصف خلية فضة ونصف خلية قطب قياسي (كالوميل).



يعتمد جهد هذه الخلية على تركيز أيونات الفضة. فإذا أضيف محلول قياسي من كلوريد الصوديوم إلى نترات الفضة فإن جهد الخلية يتغير.

يكون التغيير في قيمة الجهد في البداية بطيئاً ويزداد عند الاقتراب من نضوب أيونات الفضة بالترسيب، وذلك لأن التغيير في الجهد يعتمد على الكمية النسبية من أيونات الفضة التي تترسب بكل قطرة من الكلوريد.



شكل 29 : معايرات الجهد الكهربي

يمكن استخدام المعايرة الجهدية في معايرة الأحماض مع القواعد باستخدام قطب الهيدروجين المغمور في محلول الحمض (pH-meter)، وفيها نقطة التعادل تظهر عند الانتقال من الوسط الحامضي الى الوسط القلوي المضاف من السحاحة أو العكس. وكذلك يمكن استخدام المعايرة الجهدية في معايرات الأكسدة والاختزال. حيث تستخدم أقطاب خاصة مثل أقطاب البلاتين والتنجستن. وتحدث نقطة التعادل عندما يتغير نظام التأكسد - اختزال.

المراجع:

- 1- محمد مجدي واصل، أسس الكيمياء الكهربائية، دار طبية للنشر والتوزيع والتجهيزات العلمية، القاهرة، مصر، 2010.
2. Joseph Wang, “Analytical Electrochemistry”, Third Edition, SBN:9780471678793, Published by John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, New Jersey. Published simultaneously in Canada, 2006.
3. V. S. BAGOTSKY “Fundamentals of Electrochemistry”, Second Edition, Published by John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, New Jersey Published simultaneously in Canada, 2006.



جامعة جنوب الوادي



كلية العلوم- قسم الكيمياء

ثانياً: جزء مقرر:

التحليل الدقيق

الفرقة الرابعة تربية - شعبة الكيمياء

اعداد أستاذ المقرر:

د/ إبراهيم عبدالله إسماعيل حسن

قسم الكيمياء – كلية العلوم بقنا – جامعة جنوب الوادي

Email: I.Hassan@bath.edu

WhatsApp: +1 (416)-948-9468

حقوق الطبع والنشر:

لا يجوز طبع وبيع هذا الكتاب الا بموافقة المؤلف الكتابية والا سيتعرض من يخالف ذلك للمحاسبة القانونية.

د. ابراهيم عبد الله إسماعيل حسن

العام الجامعي

2023 / 2022م

بيانات أساسية

الكلية: التربية


الفرقة: الرابعة


التخصص: كيمياء


عدد الصفحات: 95


القسم التابع له المقرر : قسم الكيمياء بكلية العلوم بقنا

الرموز المستخدمة


 فيديو للمشاهدة.

 نص للقراءة والدراسة.

 رابط خارجي.

 أسئلة للتفكير والتقييم الذاتي.

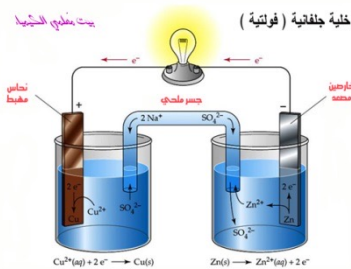
 أنشطة ومهام.

 تواصل عبر مؤتمر الفيديو.

محتوى المقرر الدراسي



• أجهزة وطرق قياس الحموضة والقلوية.



• أجهزة قياس التوصيل الكهربائي وتقدير الملاحية.

• أجهزة التحليل الطيفي والطرق اللونية الضوئية لتقدير العناصر.



المرجع:

طرق وتقنيات تحليلات التربة والمياه والنبات والأسمدة

322 - 153

أ.د محمود عبدالجواد محمد

التحليل الدقيق : هو التحليل الذي يتم باستخدام أجهزة دقيقة.

أجهزة وطرق قياس الحموضة والقلوية.

الرقم الهيدروجيني (pH)

هو طريقة للتعبير عن تركيز الهيدروجين في المحلول.

❖ قيمته بين الصفر و 14، حيث أن تركيز أيون الهيدروجين في المحلول يتراوح بين 1 و 10^{-14} مولاري

$$❖ K_w = [H^+] [OH^-] = 10^{-14}$$

$$pH = -\log 10^{-7} = 7$$

❖ المحلول الذي يحتوي على جرام أيون من الهيدروجين في اللتر يكون تركيز

$$pH = -\log 1 = \text{zero}$$

$$pH = -\log [H^+]$$

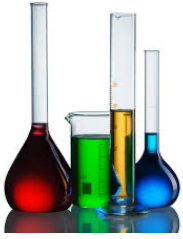
❖ المحلول المتعادل $[H^+] = 10^{-7}$

❖ المحلول الذي يحتوي على جرام أيون من الهيدروجين في اللتر يكون

الهيدروجين فيه واحد مولاري وتكون

❖ المحلول الذي يحتوي على جرام أيون من OH^- :

$$[H^+] = K_w / [OH^-] = 10^{-14} / 1 = 10^{-14} \quad pH = 14$$



الفرق بين قياس الرقم الهيدروجيني والتعادل بين حامض وقاعدة:

- ▶ عند تقدير الرقم الهيدروجيني يقاس تركيز أيونات الهيدروجين الفعال (المتأين) في المحلول.
- ▶ عند المعايرة يتم تقدير مجموع الهيدروجين المتأين وغير المتأين.

مثال



- . يتم قياس pH عند نقطة الاتزان للمتأين من الهيدروجين.
- . اما في حالة المعايرة فيتم اضافة القلوي حتى تأين كل الحمض.



طرق قياس الرقم الهيدروجيني pH

▶ الطريقة اللونية:

باستخدام الأدلة Indicators والتي يتغير لونها عند قيمتين pH محددتين. ومنها ما هو شامل Universal indicator ويتغير لونه عند قيم مختلفة لـ pH . يتم مقارنة اللون الناتج بألوان قياسية معروفة الـ pH.

M.O

3.1

-

3.7

-

4.4

Red

Orange

Yellow

ph.ph

8.00 - 8.30

-

10.00

Colorless

light Pink

Pink



طرق قياس الرقم الهيدروجيني pH

الطرق الكهربية:

غمس قطب Electrode مثل قطب الهيدروجين أو الكوينهيدرون Quinhydrone أو الأنتيمون Antimony في المحلول.

طريقة عمل الأقطاب:

عند غمس القطب ينشأ فرق في الجهد الكهربائي يتناسب مع تركيز الهيدروجين في المحلول.

مساوئ استخدام مثل هذه الأقطاب:

- ▶ تتأثر بوجود مواد مؤكسدة ومواد مختزلة في المحلول.
- ▶ يحتاج قطب الهيدروجين إلى غاز الهيدروجين وإلى عامل مساعد.
- ▶ قد تؤدي هذه الأقطاب إلى طرد CO_2 من المحلول مما يؤثر على قراءة الجهاز.

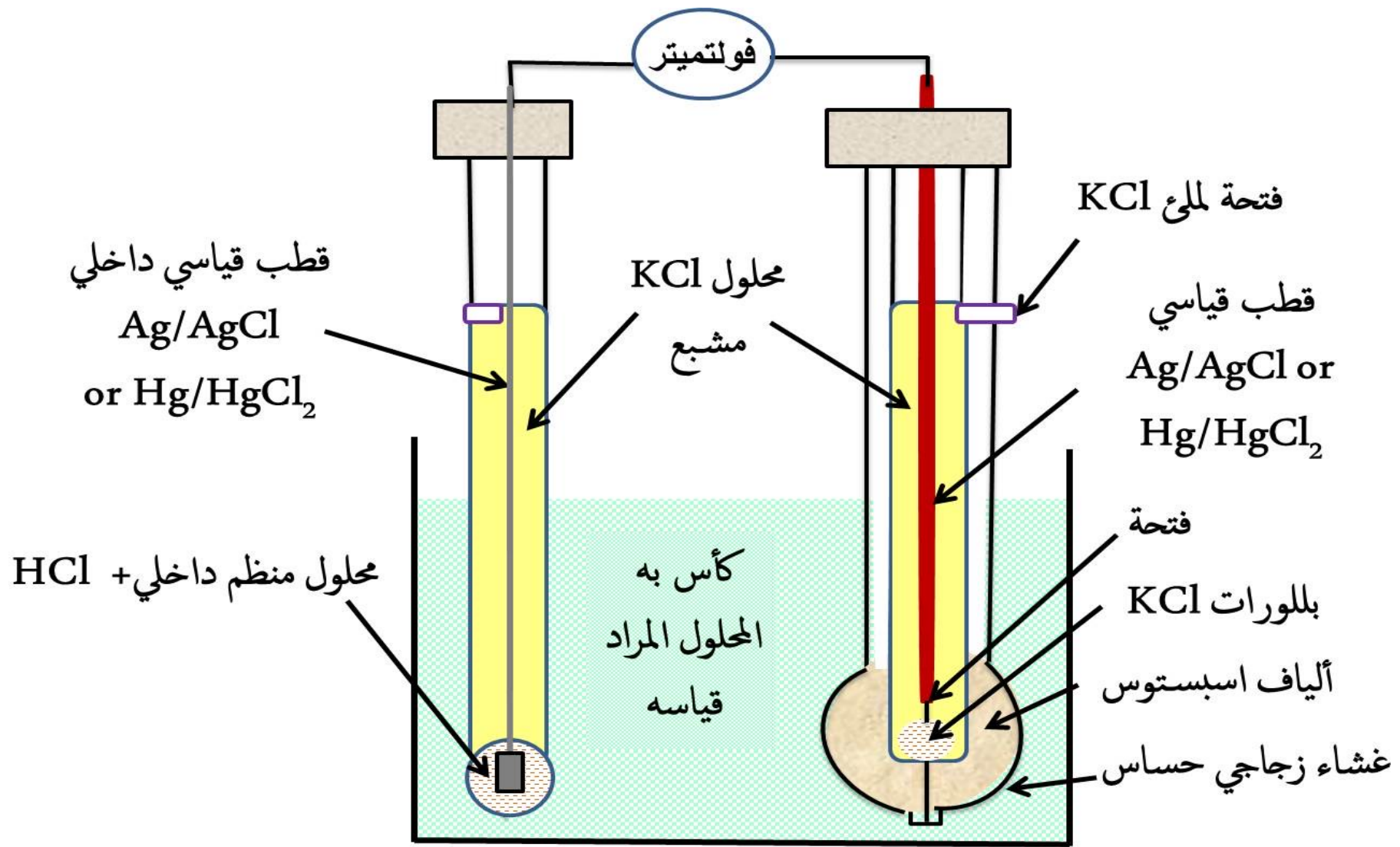


طرق قياس الرقم الهيدروجيني pH

جهاز قياس الرقم الهيدروجيني ذو القطب الزجاجي:

القطب الزجاجي Glass Electrode :

- يحتوي على غشاء رقيق منتفخ من الزجاج النقي الرخو ذو درجة الغليان المنخفضة والحساسية العالية للتغير في درجة حموضة المحلول.
- يعمل الغشاء كحائل بين سائلين مختلفين في تركيز الهيدروجين مما ينشأ عنه فرق في الجهد بين جانبي هذا الغشاء يتناسب مع الفرق في تركيز الهيدروجين الفعال بين المحلولين.
- بقياس قيمة الفرق في الجهد الكهربائي الناشئ بين قطبين قياسيين أحدهما داخل القطب الزجاجي والآخر خارجه باستخدام فولتميتر يمكن قياس ما يقابله من قيمة تركيز أيونات الهيدروجين pH.



جهاز قياس الرقم الهيدروجيني pH – meter ذو القطب الزجاجي

طرق قياس الرقم الهيدروجيني pH

قطب قياسي	$a'H_3O^+$ خارج الانتفاخ الزجاجي	غشاء زجاجي	aH_3O^+ داخل الانتفاخ الزجاجي	قطب قياسي
--------------	-------------------------------------	---------------	------------------------------------	--------------

► يمكن حساب العلاقة بين الجهد الناشئ في هذه الخلية والرقم الهيدروجيني للمحلول الخارجي من معادلة نرنست:

$$E_{\text{cell}} = K_1 + 0.05916 \text{ pH}$$



K_1 = ثابت خاص بالمحلول المنظم القياسي الداخلي.

E_{cell} = الجهد الناشئ في الخلية.

pH = الرقم الهيدروجيني للمحلول الذي يقاس خارج الانتفاخ الزجاجي.

H_3O^+ = أيون الهيدرونيوم المعبر عن أيون الهيدروجين.

a' و a درجة نشاط أيونات الهيدروجين داخل وخارج الانتفاخ الزجاجي.

طرق قياس الرقم الهيدروجيني pH

مصادر الجهد الكهربائي خلال خلية القطب الزجاجي:

1. **جهد القطب القياسي الداخلي:** ومقداره يكون معروفاً.
2. **جهد السطح الداخلي للغشاء الزجاجي:** وهو يتوقف على تركيز أيونات الهيدروجين الفعالة في المحلول المنظم الداخلي وخواص السطح الداخلي للغشاء الداخلي.
3. **جهد السطح الخارجي للغشاء الزجاجي:** وهو يتوقف على تركيز أيونات الهيدروجين الفعالة في المحلول الذي يتم قياس رقمه الهيدروجيني وعلى خواص السطح الخارجي للغشاء الزجاجي.
4. **الجهد الذاتي لزجاج الغشاء:** وهو ينشأ من عدم تماثل الزجاج واختلاف صفات السطح الداخلي للغشاء عن السطح الخارجي له ويتوقف مقداره على نوع الزجاج وشكل الغشاء وطريقة تصنيعه.
5. **جهد الاتصال:** ينشأ نتيجة لوجود قطرة ملحية من محلول كلوريد البوتاسيوم المشبع توصل بين القطب القياسي الخارجي والمحلول الخارجي.
6. **جهد القطب القياسي الخارجي:** ومقداره ثابت ومعروف ويساوي جهد القطب القياسي الداخلي.



طرق قياس الرقم الهيدروجيني pH

مميزات القطب الزجاجي:

1. له مقاومة كبيرة جداً للتيار الكهربائي وبذلك فإن التيار الذي يمر بالخلية يكون قليل جداً بحيث يمكن إهمال قيمته وبذلك يؤدي استخدامه الى قياس فرق الجهد في نظام ثابت كهربياً.
2. لا يطرد القطب الزجاجي أي غازات ذائبة مثل CO_2 من المحلول تحت الاختبار.
3. يمكن استخدامه في قياس حموضة المحاليل اللزجة والعجائن والمواد الملونة والجيلاتينية والمعلقات.
4. لا يتأثر بوجود المواد المؤكسدة أو المختزلة أو الفلزات في وسط القياس على عكس قطب الهيدروجين وقطب الكوينهيدرون اللذان يتأثران بها.
5. لا يحتاج غاز هيدروجين أو أي عامل مساعد كما هو الحال في قطب الهيدروجين.
6. تصل حساسية الأقطاب الزجاجية في الوقت الحاضر الى أقل من 0.001 وحدة pH

طرق قياس الرقم الهيدروجيني pH

قطب الكالوميل القياسي:

وهو يتركب من عجينة (Hg, Hg₂Cl₂, KCl) ويتميز بجهد كهربائي ثابت لذا يستخدم كقطب قياسي ينسب جهد الخلية اليه.

- يحدث الاتصال بين قطب الكالوميل والمحلول الخارجي المراد قياس رقمه الهيدروجيني من خلال قنطرة ملحية من محلول مشبع من كلوريد البوتاسيوم.





طرق قياس الرقم الهيدروجيني pH

استعمالات جهاز قياس الرقم الهيدروجيني:

1. قياس تركيز أيونات الهيدروجين معبراً عنه بوحدات الرقم الهيدروجيني في المحاليل المائية وغير المائية وفي العجائن والمعلقات والمواد الغروية والجيلاتينية والمواد اللزجة والملونة.
2. يمكن استخدامه في قياس الرقم الهيدروجيني للمواد الصلبة مثل حبيبات التربة بعد تحويلها عجينة أو معلق مائي **suspension**.
3. يمكن استخدام الجهاز في قياس تركيز العناصر الكاتيونية مثل الليثيوم Li^+ والبوتاسيوم K^+ والصوديوم Na^+ والفضة Ag^+ وكذلك الأنيونات مثل النترات والكلوريد، ويتم استعمال قطب خاص بكل عنصر من هذه العناصر.
4. يمكن استخدام الجهاز في قياس جهد الأكسدة والإختزال للمحاليل وذلك باستخدام قطب بلاتين خاص بدلاً من القطب الزجاجي.

طرق قياس الرقم الهيدروجيني pH

خطوات استخدام جهاز قياس الرقم الهيدروجيني:

1. تجهيز وتحضير المحاليل المنظمة القياسية: وعادة ما يكون 4 , 7 , 10 .pH



2. تجهيز و تحضير محاليل العينة.

3. تشغيل الجهاز واعداده للقياس.

طرق قياس الرقم الهيدروجيني pH

خطوات تشغيل الجهاز واعداده لقياس الرقم الهيدروجيني:

1. التأكد من وجود محلول كلوريد البوتاسيوم في قطب الكالوميل الخارجي، ثم يوصل التيار الكهربائي.
2. يضبط مفتاح درجة الحرارة ويغسل القطب الزجاجي بالماء المقطر ويجفف بأسجة ورقية نظيفة.
3. يغمس القطب الزجاجي وقطب الكالوميل (أو القطب المتحد) في محلول منظم قياسي (pH = 4) ويترك فترة حتى تثبت القراءة ويضبط الرقم على 4.
4. تغسل الاقطاب ويستخدم محلول منظم قياسي آخر (pH = 10).
5. اذا كانت القراءات بعيدة عن قيمة المحلول المنظم القياسي فهذا يدل على عدم صلاحية القطب الزجاجي والذي يمكن اصلاحه ان كان سليماً بغمسه في محلول 0.1 N HCl لمدة 24 ساعة ثم في الماء المقطر 24 ساعة.

طرق قياس الرقم الهيدروجيني pH

الاحتياطات عند تشغيل الجهاز واعداده لقياس الرقم الهيدروجيني:

1. يجب خزن القطب الزجاجي في الماء المقطر واذا خزن في جو جاف يجب أن يغمس قبل الاستعمال لمدة 4-6 ساعات في 0.1 N HCl ثم الماء المقطر.
2. يجب الحرص على عدم احتكاك القطب الزجاجي بجدار الكأس المحتوي العينة حتى لا يتعرض للخدش والذي يؤدي الى عدم صلاحية القطب للقياس.
3. يجب عدم وضع القطب الزجاجي لمدة اطول من اللازم في المحاليل التي يزيد رقمها الهيدروجيني عن 9.
4. يجب تغطية الانتفاخ الزجاجي بالعينة.
5. يجب غسل الأقطاب بعد القياس مباشرة واذا كانت العينة قلوية يفضل غمس القطب الزجاجي في 0.1 N HCl لازالة أغشية CaCO_3 التي قد تتكون على القطب أحياناً.



أجهزة قياس التوصيل الكهربى وتقدير الملحية

- يمكن قياس تركيز الأملاح الذائبة بقياس التيار الكهربى.
- كلما زاد تركيز الأملاح الذائبة في المحلول كلما قلت المقاومة وزاد مرور التيار الكهربى.
- التوصيل الكهربى: هو مقلوب المقاومة "R"
- التوصيل الكهربى = $1/R$ / المقاومة = $R/1$
- وحدة قياس المقاومة Ohm (أوم)
- وحدة قياس التوصيل الكهربى mho وجمعها mhos (موس)وهي تساوي $((\text{Ohm}^{-1}))$
- ويقاس أيضاً بالسيمن (s) (طبقاً لنظام SI)

أجهزة قياس التوصيل الكهربى وتقدير الملحية

- يتناسب التيار الكهربى طردياً مع تركيز الملح عن ثبوت درجة الحرارة.
- يزيد التيار الكهربى بمقدار 2% لكل زيادة في درجة الحرارة.
- التوصيل الكهربى النوعى Specific conductance: هو التوصيل الكهربى لموصل مساحة مقطعه 1سم² وطوله 1سم عند درجة حرارة معينة ووحدة قياسه موس/سم. او (Ohm⁻¹.cm⁻¹)

تركيب جهاز التوصيل الكهربى:

1. قنطرة التوصيل
2. خلية التوصيل

أجهزة قياس التوصيل الكهربائي وتقدير الملحية

تركيب جهاز التوصيل الكهربائي:

1. قنطرة التوصيل:

عبارة عن قنطرة هويتستون Whitestone bridge وتتركب من 4 مقاومات:

• اثنتان منهم ثابتتان R_1 ، R_2 ويطلق عليهما ذراعا القنطرة.

• مقاومة متغيرة R_V .

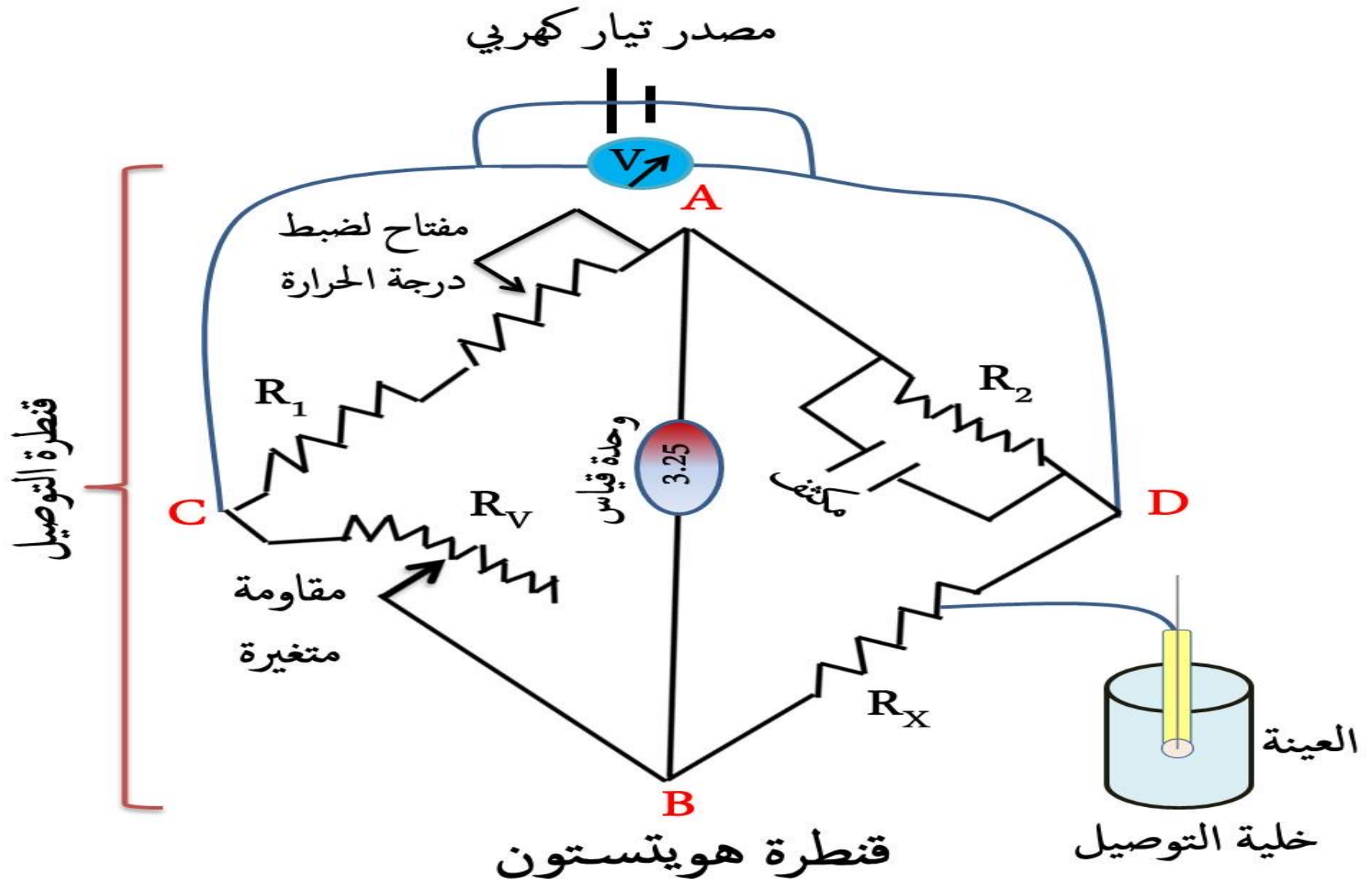
• مقاومة المحلول المراد قياس توصيله الكهربائي R_X .

أجهزة قياس التوصيل الكهربائي وتقدير الملحية

تركيب جهاز التوصيل الكهربائي:

2. خلية التوصيل:

- عبارة عن قطب من البلاتين المغطى بطبقة من البلاتين الأسود الاسفنجي والذي يحافظ على قطب البلاتين بدون استقطاب.
- يوجد قطب البلاتين داخل وعاء صغير من الزجاج أو البلاستيك الخاص وذلك لتحقيق التلامس بين قطب البلاتين والمحلول دون أن يتعرض قطب البلاتين للخدش.
- يزود الجهاز بترموتر لقياس درجة الحرارة.
- يزود الجهاز بنظام خاص لتعديل قراءة الجهاز الى ما يقابلها على درجة حرارة 25°C .



أجهزة قياس التوصيل الكهربى وتقدير الملحية

طريقة عمل جهاز قياس التوصيل الكهربى:

1. عند توصيل الجهاز بمصدر كهربى ويصل الى القنطرة فإنه ينشأ فرق جهد بين 'C' , 'D' وهذا الجهد يمنع التحلل المائى للأملاح ويمنع الاستقطاب في قطب خلية التوصيل عند R_x .
2. عند وضع خلية التوصيل في محلول العينة المراد قياس التوصيل الكهربى لها تكتمل الدائرة ويتم تغيير المقاومة المتغيرة R_v اما يدوياً أو أوتوماتيكياً وذلك لكي تترن قنطرة هويتستون.
3. عند ائزان قنطرة هويتستون يتوقف مرور التيار الكهربى من A الى B ويتساوى فرق الجهد بينهما.

أجهزة قياس التوصيل الكهربي وتقدير الملحية طريقة عمل جهاز قياس التوصيل الكهربي:

$$IR_x = I \cdot R_2 \dots\dots\dots 1$$

$$IR_v = I \cdot R_1 \dots\dots\dots 2$$

وبقسمة 1 على 2 فإن:

$$IR_x / IR_v = I \cdot R_2 / I \cdot R_1$$

$$R_x = R_2 / R_1 \cdot R_v$$

وحيث أن R_2/R_1 مقدار ثابت في كل جهاز فإن:

$$R_x = K \cdot R_v$$

أجهزة قياس التوصيل الكهربى وتقدير الملحية

بمعرفة قيمة مقاومة المحلول R_x يمكن معرفة التوصيل الكهربى وهو $1/R_x$.
وعادة يوجد بالجهاز قراءتين أحدهما للمقاومة الكهربية والأخرى لقيمة التوصيل الكهربى.

معايرة جهاز قياس التوصيل الكهربى:

يستخدم فى ذلك محاليل قياسية من كلوريد البوتاسيوم ذات توصيل كهربى ثابت ومعروف عند درجة حرارة معينة ويختلف باختلاف الحرارة ومنها يمكن معرفة ثابت الخلية الذى يستخدم لمعرفة التوصيل الكهربى للعينه.

أجهزة قياس التوصيل الكهربى وتقدير الملحية

الاحتياطات التي يجب مراعاتها عند استخدام جهاز قياس التوصيل الكهربى:

1. يجب تجنب إحداث فقائع هواء بجوار قطب البلاتين أثناء القياس لأن ذلك يؤثر على القراءة.
2. بعد استخدام الجهاز يتم تخزين القطب في ماء مقطر.
3. يجب أن يعاير الجهاز بمحلول كلوريد البوتاسيوم معلوم التوصيل الكهربى بمنتهى الدقة.
4. قد يتغير ثابت الخلية إذا خزنت خلية التوصيل جافة، لذلك لابد من إعادة تقدير ثابت الخلية بدقة.

أجهزة قياس التوصيل الكهربى وتقدير الملحية

الاحتياطات التي يجب مراعاتها عند استخدام جهاز قياس التوصيل الكهربى:

5. قد تتغير قيمة الثابت بكثرة الاستعمال وذلك بسبب الشوائب التي قد تتجمع على سطح قطب البلاتين.
6. يجب الحذر الشديد أثناء التقدير حتى لا يخدش قطب البلاتين.
7. يراعى قياس وضبط معدل درجة الحرارة في الأجهزة.



أجهزة التحليل الطيفي والطرق اللونية الضوئية لتقدير العناصر

- خواص الضوء المرئي :
- يتكون الضوء المرئي من أشعة كهرومغناطيسية مختلفة في الأطوال الموجية.
- عند تعريض منشور زجاجي لأشعة الضوء فإنه يمكن الحصول على مكوناته المختلفة من الأشعة المنفصلة عن بعضها في الجانب الآخر للمنشور.
- يتراوح طول موجة أشعة الضوء المرئي بين 350-750 مليميكرون (نانومتر) 10^{-9} متر).
- لكل من الأشعة لون مميز.

أجهزة التحليل الطيفي والطرق اللونية الضوئية لتقدير العناصر

- خواص الضوء المرئي :
- عند سقوط أشعة الضوء على جسم أزرق اللون فإن هذا الجسم يمتص كل ألوان الضوء ما عدا الأزرق فتراه العين أزرقاً.
- عند سقوط أشعة الضوء على جسم أبيض اللون فإن هذا الجسم يعكس كل ألوان الضوء فتراه العين أبيضاً.
- عند سقوط أشعة الضوء على جسم أسود اللون فإن هذا الجسم يمتص كل ألوان الضوء فتراه العين أسوداً.

أجهزة التحليل الطيفي والطرق اللونية الضوئية لتقدير العناصر

• خواص الموجات الضوئية:

1. التردد (γ) Frequency:

هو عدد الذبذبات الناتجة لأي جسم في الثانية الواحدة.

2. سرعة الضوء (C):

تتحرك كل الموجات الكهرومغناطيسية بما فيها الضوء المرئي في الفراغ بسرعة 3×10^{10} سم/ث أي 297.6 كم /ث تقريباً.

3. طول الموجة (λ) Wavelength:

• يتحرك الضوء في موجات كما في الشكل ويكون طول الموجة مساوياً المسافة بين قمتين أو قاعين متتاليتين.

أجهزة التحليل الطيفي والطرق اللونية الضوئية لتقدير العناصر

• خواص الموجات الضوئية:

3. طول الموجة:

• يقاس الطول الموجي بوحدة المليميكرون أو النانومتر والتي تساوي 10^{-9} متر

$$\blacksquare 1 \text{ m} = 100 \text{ cm} = 10^2 \text{ cm} = 10^3 \text{ mm} = 10^6 \mu\text{m} = 10^9 \text{ nm} = 10^{10} \text{ \AA}$$

$$\blacksquare \text{ \AA} = 10^{-10} \text{ m} \qquad \text{nm} = 10^{-9} \text{ m}$$

$$\blacktriangleright C = \lambda \cdot \gamma$$

$$\blacktriangleright \gamma = C / \lambda$$

➤ أي أن تردد الموجة الضوئية = $3 \times 10^{10} / \lambda$ ذبذبة في الثانية (Sec^{-1})

أجهزة التحليل الطيفي والطرق اللونية الضوئية لتقدير العناصر

• خواص الموجات الضوئية:

وحدة الطاقة الضوئية = فوتون

$$E = h \cdot \gamma$$

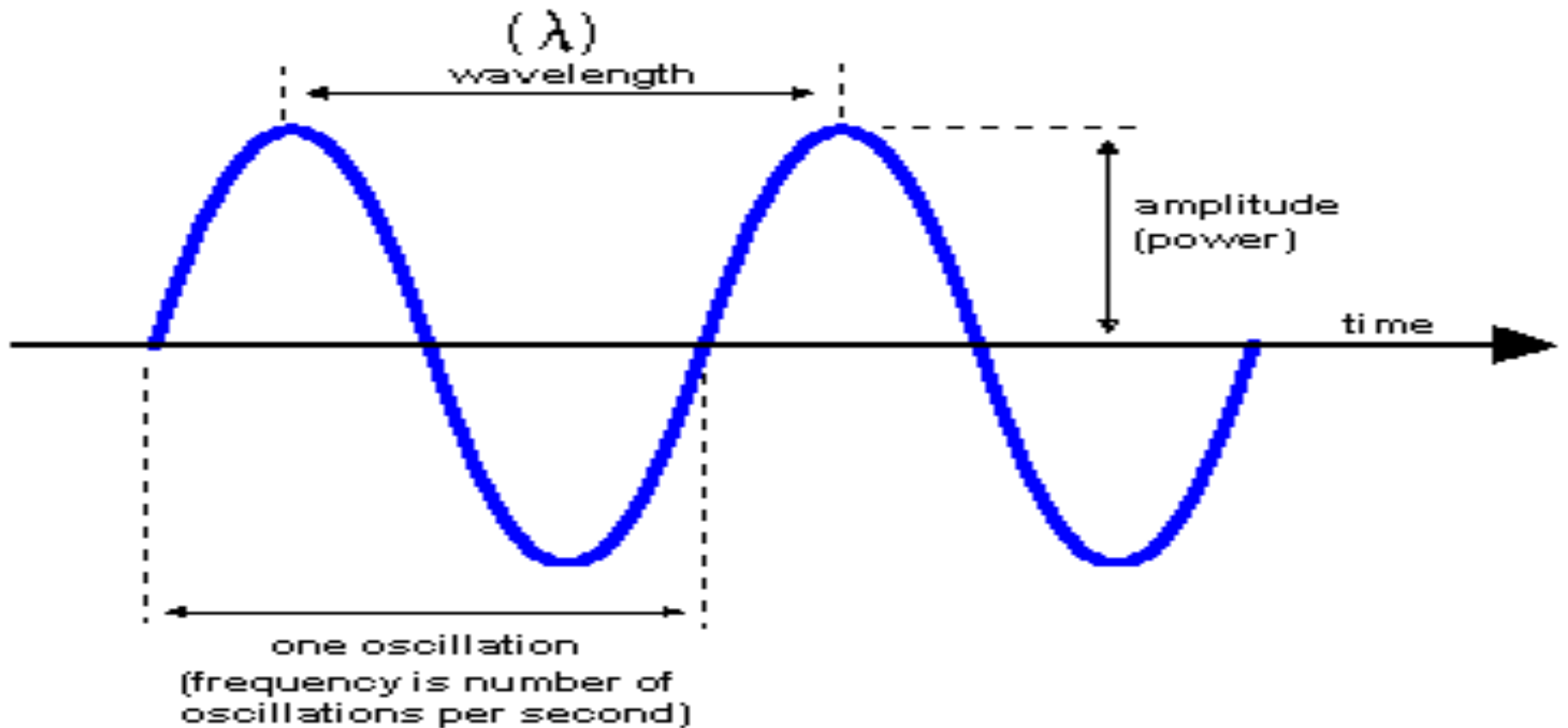
E طاقة الفوتون (بالارج)

h ثابت بلانك (6.62×10^{-27} ارج/ثانية)

γ التردد (ذبذبة / ثانية)

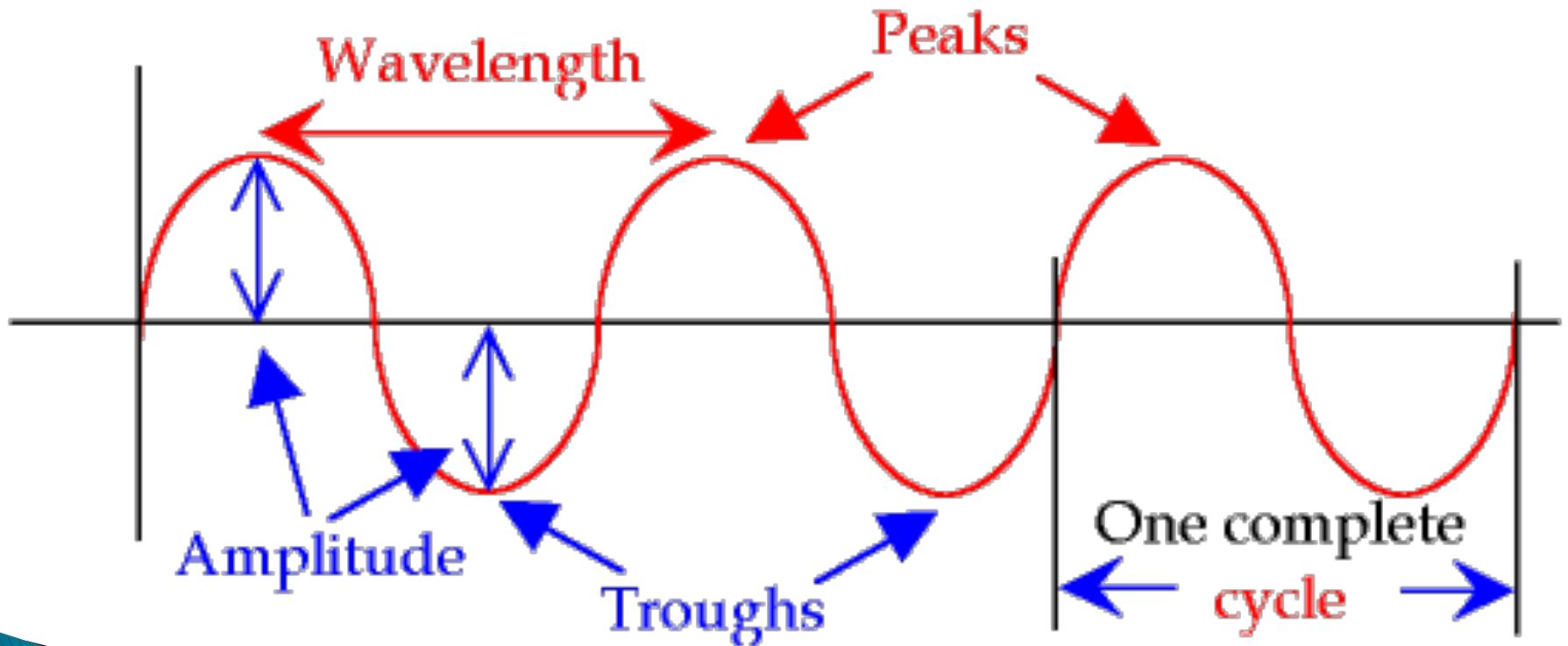
هناك علاقة عكسية بين الطول الموجي والتردد.

أجهزة التحليل الطيفي والطرق اللونية الضوئية لتقدير العناصر

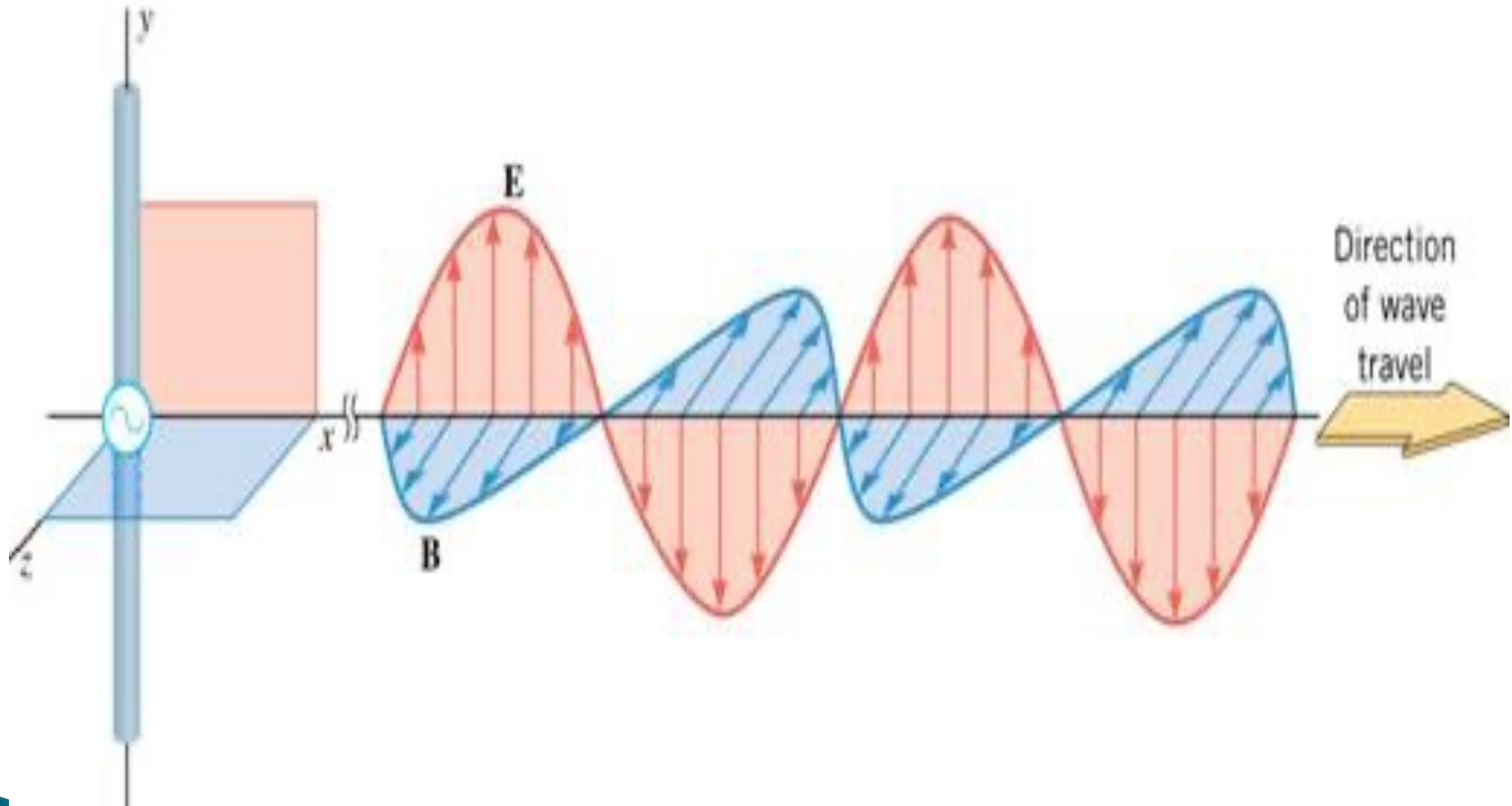


أجهزة التحليل الطيفي والطرق اللونية الضوئية لتقدير العناصر

This **wave** is moving
in this **direction**



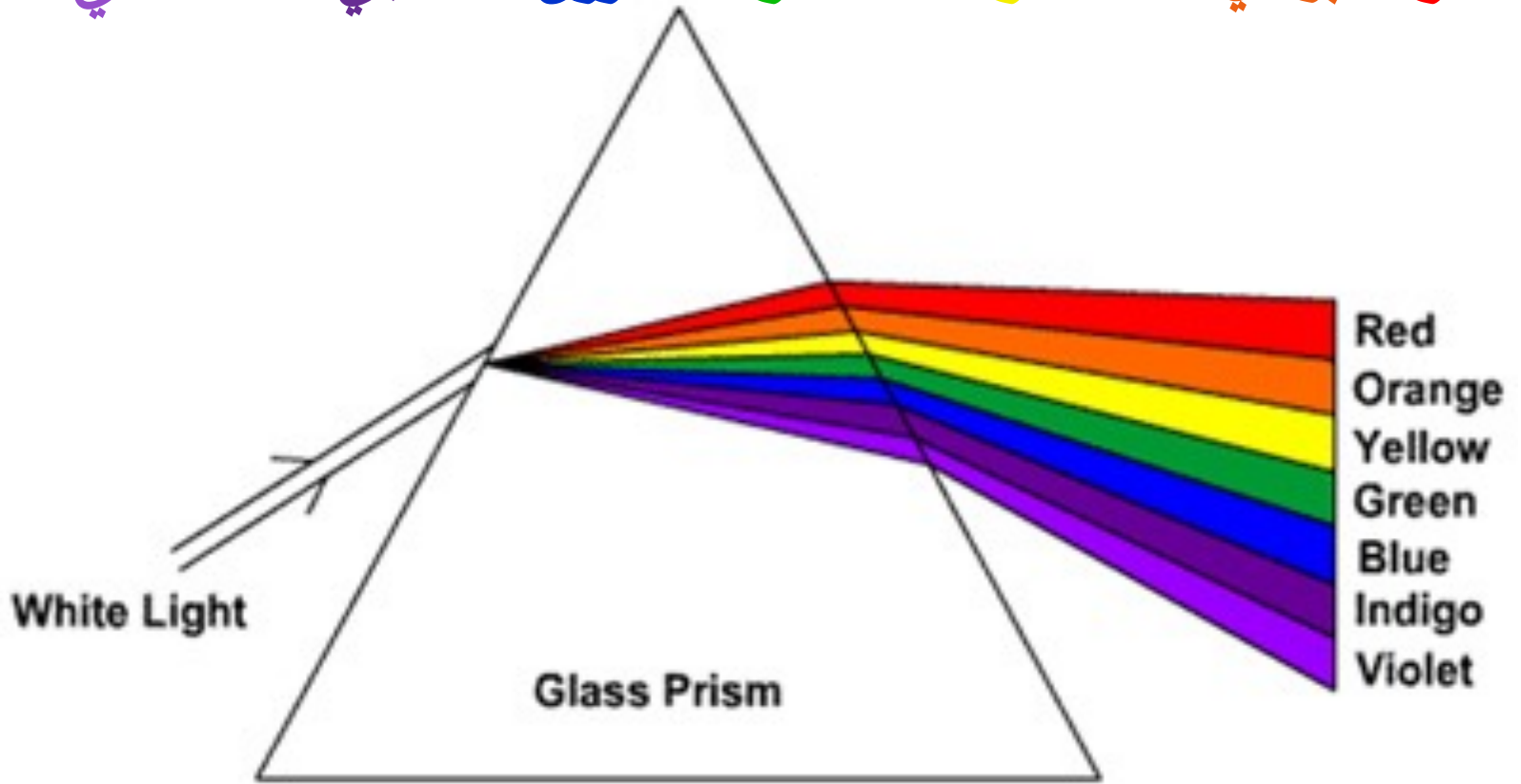
أجهزة التحليل الطيفي والطرق اللونية الضوئية لتقدير العناصر



أجهزة التحليل الطيفي والطرق اللونية الضوئية لتقدير العناصر

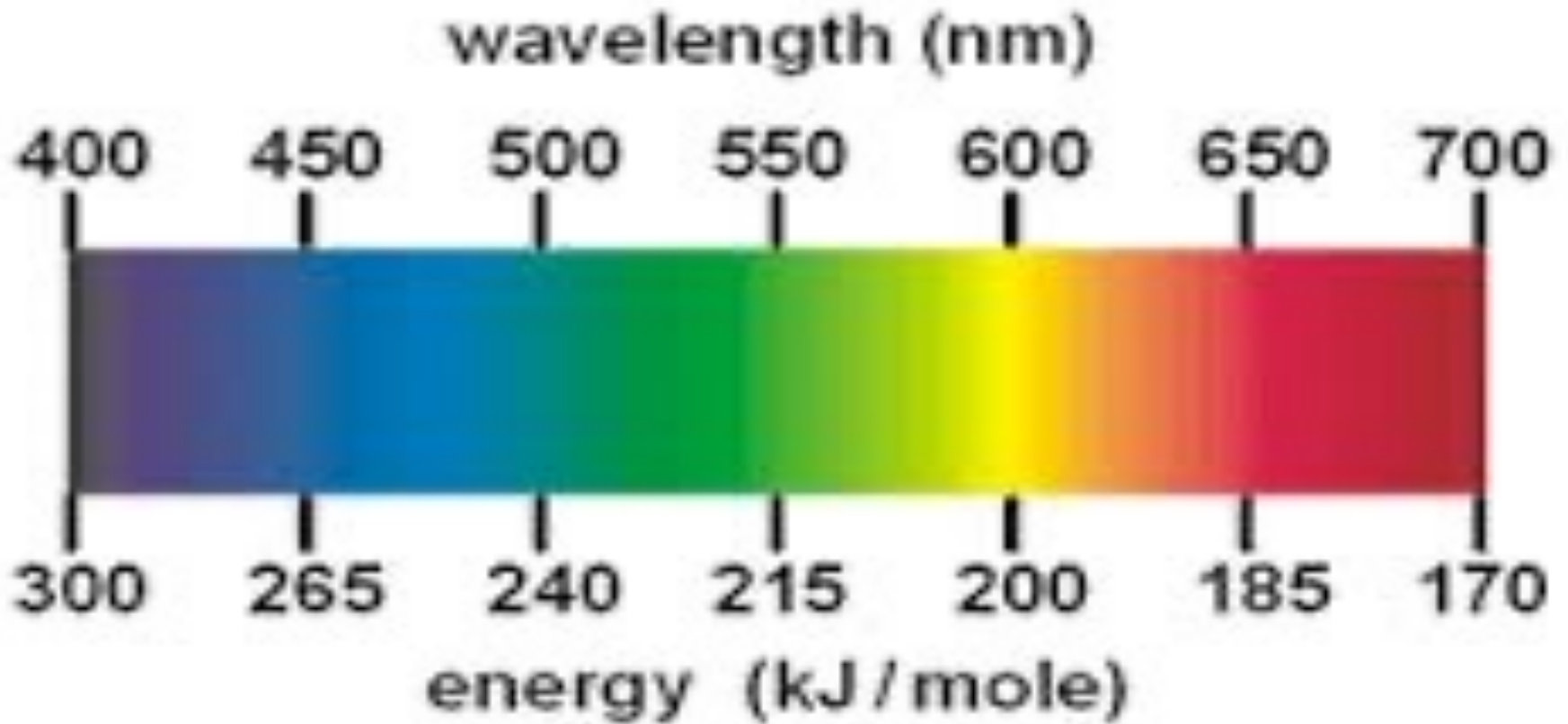
الأطياف الناتجة من تشتت اللون الأبيض خلال المنشور الزجاجي:

الأحمر - البرتقالي - الأصفر - الأخضر - الأزرق - النيلي - البنفسجي



أجهزة التحليل الطيفي والطرق اللونية الضوئية لتقدير العناصر

الأطياف الناتجة من تشتت اللون الأبيض خلال المنشور الزجاجي:



أجهزة التحليل الطيفي والطرق اللونية الضوئية لتقدير العناصر

قانون بير- لامبرت Beer-Lambert's Law :

يعبر عن العلاقة بين كثافة الضوء الممتص وتركيز محلول العينة وطول مسار الضوء.

$$A = \epsilon lc$$

ϵ = معامل الامتصاص الجزيئي (إبسلون) (لتر/مول/سم)

$L = l$ = طول مسار الضوء في المحلول (سم)

c = تركيز المحلول (مول/لتر)

أجهزة التحليل الطيفي والطرق اللونية الضوئية لتقدير العناصر

جهاز التحليل اللوني الضوئي Colorimeter

1. مصدر ضوء : لمبة كهربية تصدر ضوءاً مرئياً بكل موجاته.
 2. مرشح : من خلاله يمكن الحصول على مدى معين من أطوال الموجات التي يمتصها المحلول الملون كثيراً.
 3. خلية ضوئية حساسة : تحول الموجات الكهربية الى نبضات.
 4. وحدة القياس: وهي عبارة عن جهاز خاص لقياس شدة التيار الكهربي الخارج من الخلية الضوئية ويمكنه قياس كثافة الضوء الممتص A أو النفاذ T.
- ومن عيوب جهاز التحليل اللوني الضوئي استخدام حزمة ضوئية بدلاً من موجة وحيدة الطول الموجي.

أجهزة التحليل الطيفي والطرق اللونية الضوئية لتقدير العناصر

جهاز المطياف الضوئي Spectrophotometer

1. مصدر ضوء : مرئي أو UV أو IR (200 – 750 nm) .

❖ لمبات التنجستن W : سلك من التنجستن وتصلح فقط في قياسات مجال الضوء المرئي.

❖ لمبات الهيدروجين: مملوءة بغاز الهيدروجين تحت ضغط 0.01 جو. تعطي موجات UV أقل من 350 nm كطيف مستمر نتيجة لاستثارة جزيئات الهيدروجين وتزداد كثافة الطيف اذا حل الديوتريوم محل الهيدروجين.

❖ لمبات الزئبق: تعطي طيف خطي لقياس امتصاص UV عند طول موجي واحد، وفي قياس وميض الفلورسنس. وفيها يتم تثبيت جهد التيار للحصول على كثافة ضوء I_0 ثابتة.

أجهزة التحليل الطيفي والطرق اللونية الضوئية لتقدير العناصر

جهاز المطياف الضوئي Spectrophotometer

1. مصدر ضوء : مرئي أو UV أو IR (200 – 750 nm) .

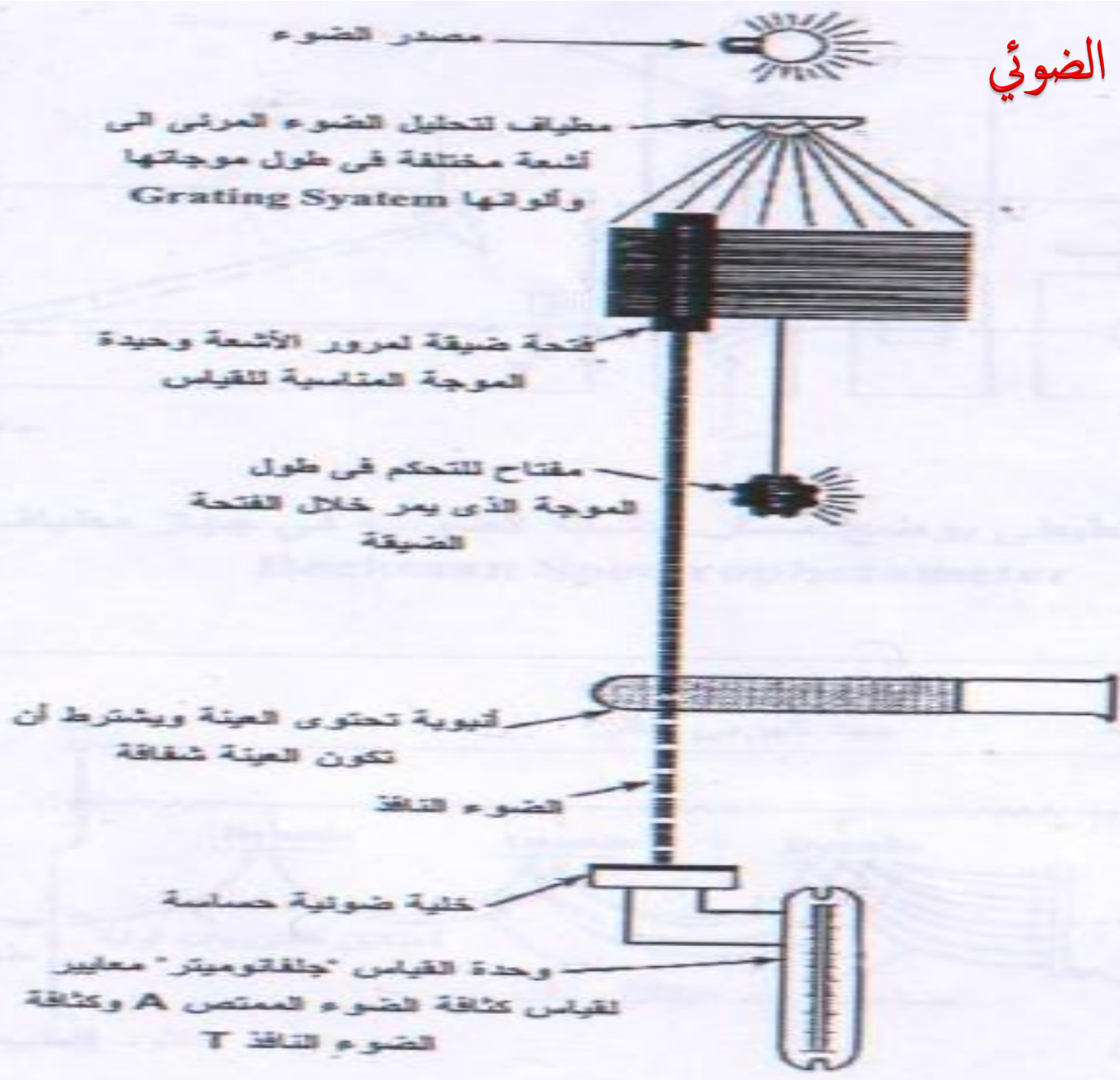
❖ مجموعة من المرايا المحدبة والمقعرة والعدسات لتجميع الضوء الصادر من مصدر الضوء خلال فتحة ضيقة.

2. منشور: ويحلل الضوء المرئي الى موجاته المختلفة.

3. خلية ضوئية حساسة مزودة بمكبر لتحويل الضوء الى نبضات كهربية.

4. جهاز لقياس وتحويل الاشارات الكهربية ويترجمها الى قراءتين T و A

جهاز المطياف الضوئي



أجهزة التحليل الطيفي والطرق اللونية الضوئية لتقدير العناصر

أنواع أجهزة المطياف الضوئي:

1. **المطياف الضوئي وحيد الشعاع:** يوجد به مسار واحد للضوء يمر خلال وعاء عينة واحد لقياس الطيف للعينة وللعينة المقارنة (ماء مقطر) أو العينة القياسية.
2. **المطياف الضوئي ثنائي الشعاع:** يوجد به مسارين للضوء ووعائين لقياس الطيف للعينة وللعينة المقارنة (ماء مقطر) أو العينة القياسية. حيث يتم قياس جميع العينات تحت نفس الظروف.

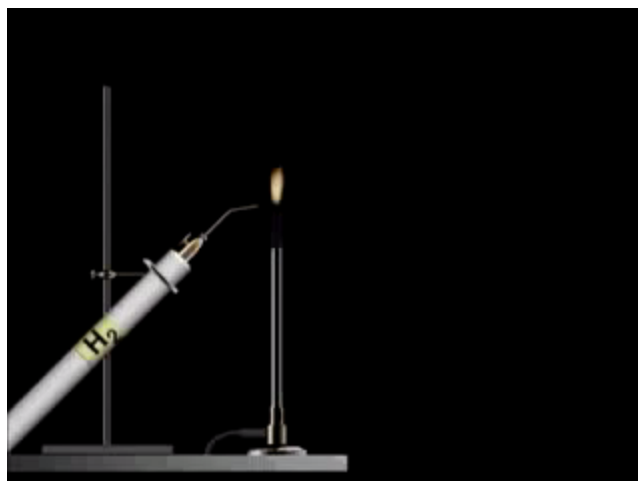
جهاز قياس انبعاث الطيف باللهب

أساس عمل الجهاز



جهاز قياس انبعاث الطيف باللهب

أساس عمل الجهاز



جهاز قياس انبعاث الطيف باللهب

أساس عمل الجهاز

$$E = E_2 - E_1 = hf$$

E = الفرق في الطاقة بين حالة الاستثارة وحالة الاستقرار الطبيعية للذرات.

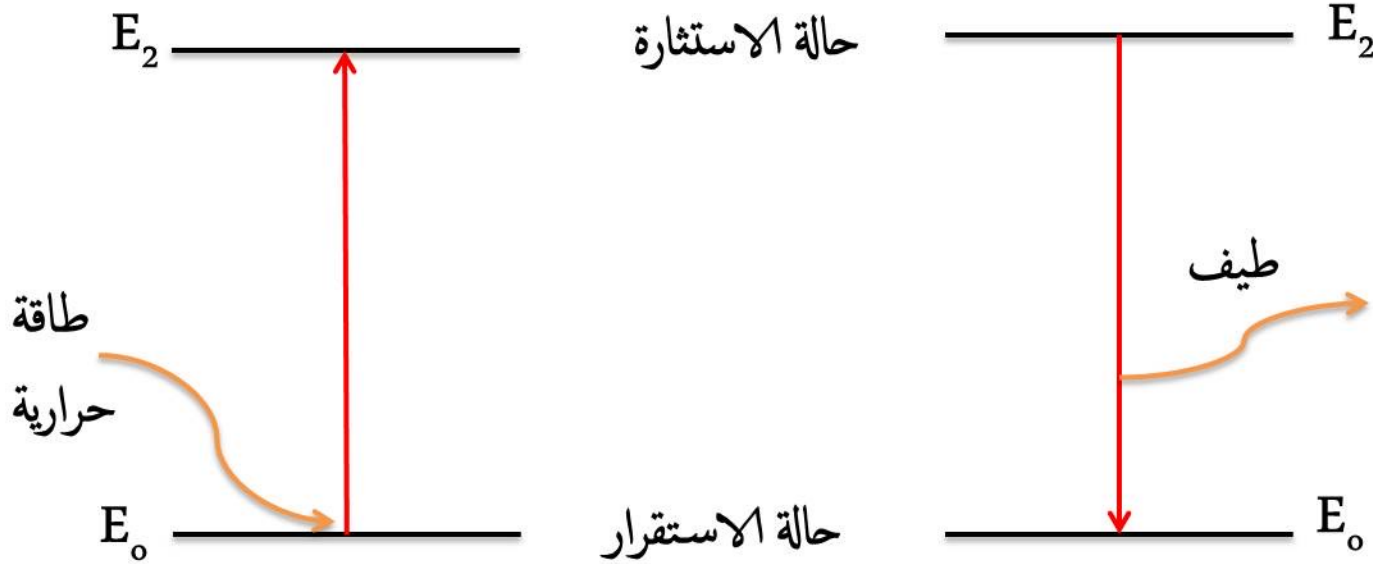
h = ثابت بلانك = 6.62×10^{-27} ارج/ث.

f = تردد الموجات الكهرومغناطيسية الناتجة. γ

خطوات استثارة ذرات العناصر في اللهب

1. دفع المحلول كزاد في اللهب داخل الجهاز.
2. يتبخر المذيب تاركاً حبيبات صغيرة جداً من الملح المحتوي على العنصر.
3. بالحرارة المرتفعة جداً تتبخر الأملاح الى ذراتها.
4. تكتسب الكاتيونات التكافؤ في ذرات العنصر بعض الطاقة وتنتقل الى مدار أكثر طاقة وعند عودتها تفقد هذه الطاقة في صورة طيف له طول موجي محدد ومميز لكل عنصر.

خطوات استثارة ذرات العناصر في اللهب



جهاز قياس انبعاث الطيف بالهلب

الغازات المستخدمة في الهلب

درجة الحرارة (مئوي)		غاز الاشتعال
في الهواء	في الأكسجين	
2000	2700	الميثان
1925	2800	البروبان
1900	2900	البيوتان
2100	2780	الهيدروجين
2200	3050	الأسيتيلين

- ❖ جهاز مطياف اللهب ذو المرشح Flame Photometer
- ❖ جهاز مطياف اللهب وحيد الموجات Flame Spectrophotometer

التركيب

1. وحدة اللهب: تحتوي على موقد متصل بمصدر هواء مضغوط بمنظم – مصدر لغاز الاشتعال بمنظم – مرذاذ لتحويل المحلول الى رذاذ صغير الحجم جداً.
2. مرشح أو محلل للطيف: من خلاله يمكن الحصول على أشعة وحيدة الطول الموجي.
3. خلية ضوئية حساسة للطيف: لتحويله الى نبضات كهربية.
4. جهاز لقياس النبضات الكهربية- جلفانوميتر

جهاز قياس انبعاث الطيف باللهب

أجهزة القياس



❖ جهاز مطياف اللهب ذو المرشح Flame Photometer

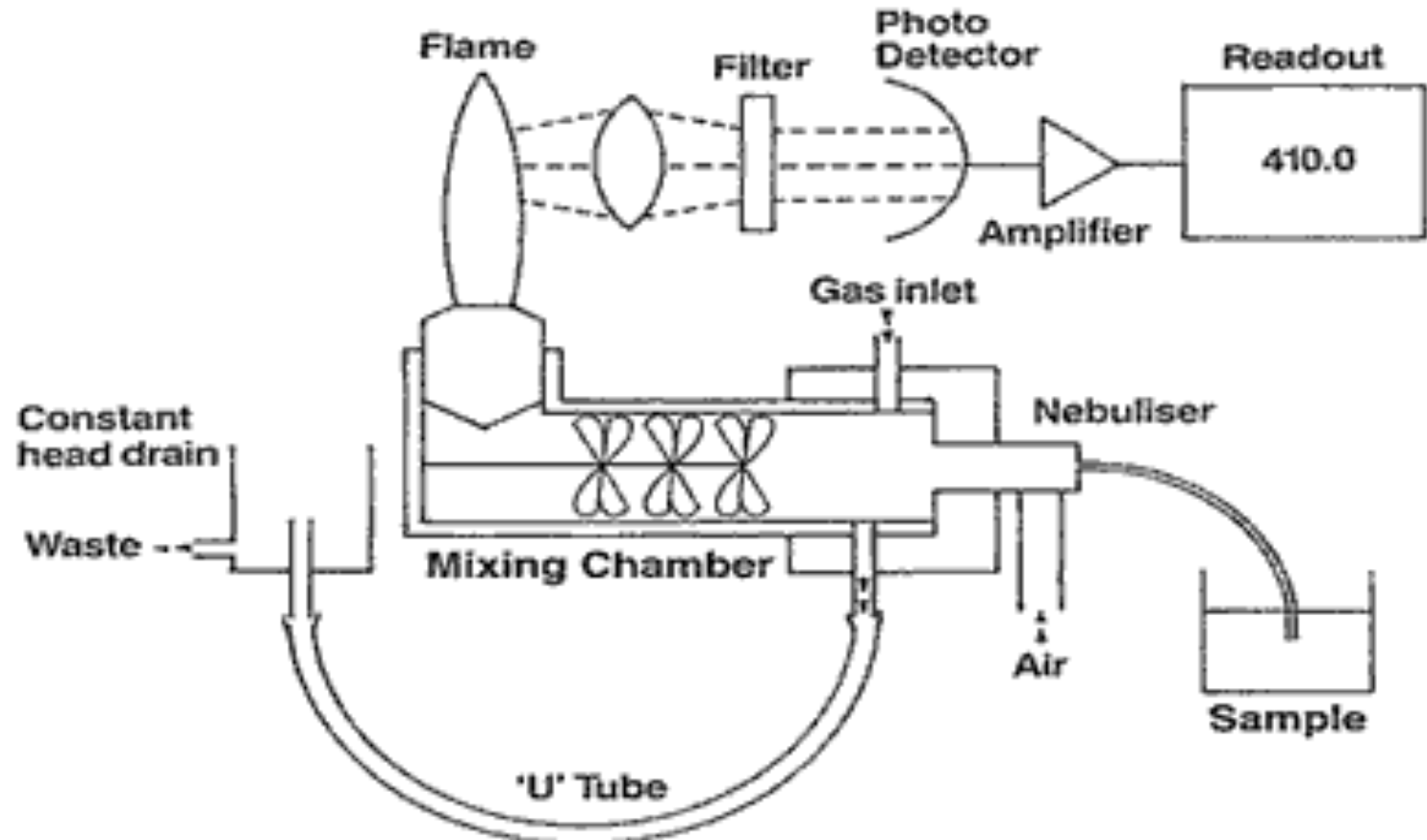
❖ يستخدم لتقدير Na, K, Ca, Li سهولة الاستثارة.

خطوات تشغيل الجهاز:

1. يمرر الهواء تحت ضغط ثابت في الجزء الخاص بتحويل المحلول الى رذاذ (المرذاذ). يدفع الهواء أيضاً ليتقابل مع الغاز ويساعد على اشتعال اللهب .
2. يمر الطيف الناتج خلال عدسة ثم فتحة صغيرة ثم خلال مرشح ضوئي خاص بكل عنصر يسمح بمرور فقط الأشعة المميزة للعنصر تحت الاختبار.
3. يقاس الطيف الناتج بعد تحويله الى اشارات كهربية.

جهاز قياس انبعاث الطيف باللهب

❖ جهاز مطياف اللهب ذو المرشح Flame Photometer



جهاز قياس انبعاث الطيف باللهب

أجهزة القياس

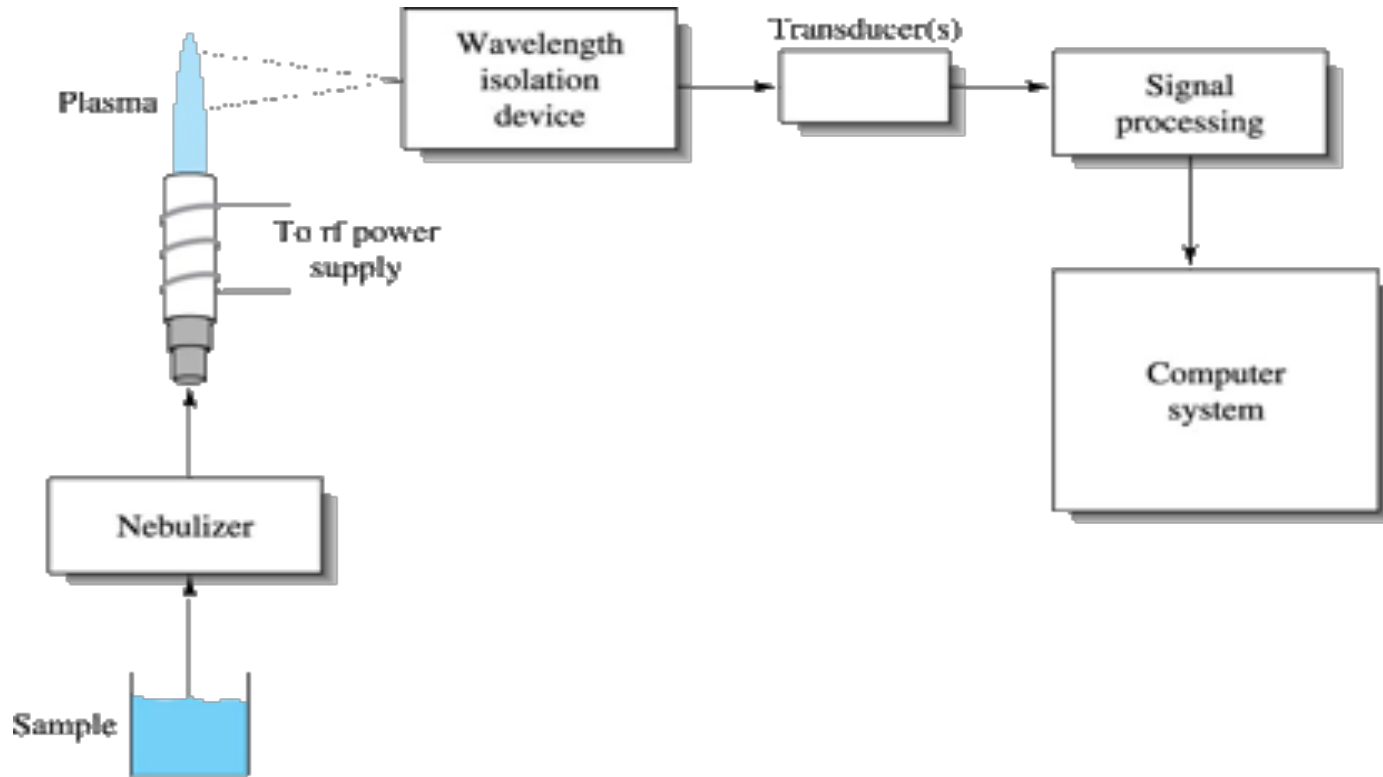
❖ جهاز مطياف اللهب وحيد الموجات Flame Spectrophotometer

يتميز بأن الطيف الناتج يركز على منشور أو محلل للضوء Monochromator للحصول على أشعة وحيدة الطول الموجي بدقة أكثر مما هو الحال في مطياف اللهب ذي المرشح. ويتم التحكم بدقة في طول الموجة الذي يصل الخلية الحساسة المكبرة.

جهاز قياس انبعاث الطيف باللهب

أجهزة القياس

❖ جهاز مطياف اللهب وحيد الموجات Flame Spectrophotometer



جهاز قياس انبعاث الطيف باللهب

❖ جهاز مطياف اللهب



جهاز قياس انبعاث الطيف باللهب

أجهزة القياس

مزايا وعيوب القياس باستخدام أجهزة مطياف اللهب:
طريقة سريعة جداً لقياس مئات العينات في وقت قصير.

العيوب:

1. حساسية عالية في حالة عناصر القلوية مثل Na, K, Li وتقل الحساسية في العناصر الثقيلة مثل النحاس والحديد لصعوبة استثارة إلكتروناتها.
2. قد يحدث تداخل عند تقدير أحد العناصر مع طيف عناصر أخرى القريبة في الطيف:
 - i. لوجودها بكثرة في العينة. وهذا قد يحدث عند وجود الكالسيوم والماغنسيوم بتركيز عالي عند تقدير البوتاسيوم مثلاً.
 - ii. أو لوجود أنيونات مثل SO_4^{-2} , PO_4^{-3} التي تكون مركبات ثابتة حرارياً.
 - iii. وقد يحدث تداخل ذاتي بأن يمتص الطيف الناتج من الذرات المستثارة بواسطة نفس ذرات نفس العنصر الغير مستثارة.

جهاز قياس انبعاث الطيف باللهب

أجهزة القياس

مزايا وعيوب القياس باستخدام أجهزة مطياف اللهب:

العيوب:

3. قد يحدث تغير في درجات الحرارة مما ينتج عنه تذبذب في القراءة.
 4. الذرات المستثارة لا تتعدى 3%- الجهاز يقيس نفس النسبة.
 5. تؤثر لزوجة وحموضة المحلول الوارد الى اللهب وكثافة اللهب ودرجة تحول المحلول الى رذاذ والضغط المستخدم على قراءة الجهاز لذا يجب تثبيت كل هذه العوامل.
- ويمكن التغلب على هذه العيوب باستخدام محلول قياسي داخلي

جهاز قياس انبعاث الطيف باللهب
أجهزة القياس

استخدام محلول قياسي داخلي:

يضاف لمحلول العينة تحت الاختبار تركيز ثابت من عنصر لا يوجد فيها متشابه الصفات مع العناصر الموجودة في العينة.

عند تقدير Na, K, يضاف Li كمحلول قياسي ويستخدم جهاز ذو شعاعين ونظامين للحصول على طول الموجة الخاصة بكل عنصر.

جهاز قياس انبعاث الطيف بالقوس الكهربى (سبكتروجراف القوس الكهربى)

أساس عمل الجهاز

✓ يتم استثارة ذرات العناصر الموجودة في صورة صلبة أو سائلة أو غازية باستخدام القوس الكهربى Arc أو الشرارة الكهربائية، فتنتقل الأطياف المميزة لكل عنصر.

✓ يتم الحصول على الأشعة وحيدة الموجة المميزة لكل عنصر باستخدام محلل الطيف

.Monochromator

✓ تستقبل خطوط الطيف المميزة لكل عنصر على فيلم أو غشاء حساس Plate or Film detector، فيتم تسجيلها.

جهاز قياس انبعاث الطيف بالقوس الكهربى (سبكتروجراف القوس الكهربى)

أساس عمل الجهاز

✓ يتم تقدير كثافة خطوط الطيف المستقبلية باستخدام مقياس كثافة الطيف

(مكثاف) .Densitometer

✓ كثافة خطوط الطيف تتناسب طردياً مع لوغاريتم التركيز ($\log c$) ومن العلاقة

الخطية بينهما يمكن تحديد تركيز العناصر المجهولة التركيز.

جهاز قياس انبعاث الطيف بالقوس الكهربائي (سبكتروجراف القوس الكهربائي)

مكونات الجهاز

1. وحدة مصدر الطاقة:

قطبين من الكربون_توضع العينة بينهما حيث تتعرض لشرارة كهربية من مصدر كهربي عالي.

2. وحدة فصل امواج الطيف **Monochromator**:

تشمل مجموعة من العدسات والمرايا ومحلل الطيف - تمر خلالها خطوط الطيف الناشئة من استثارة الذرات في وحدة الطاقة ويتم فصل الأطياف الموجية عن بعضها.

جهاز قياس انبعاث الطيف بالقوس الكهربائي (سبكتروجراف القوس الكهربائي)

مكونات الجهاز

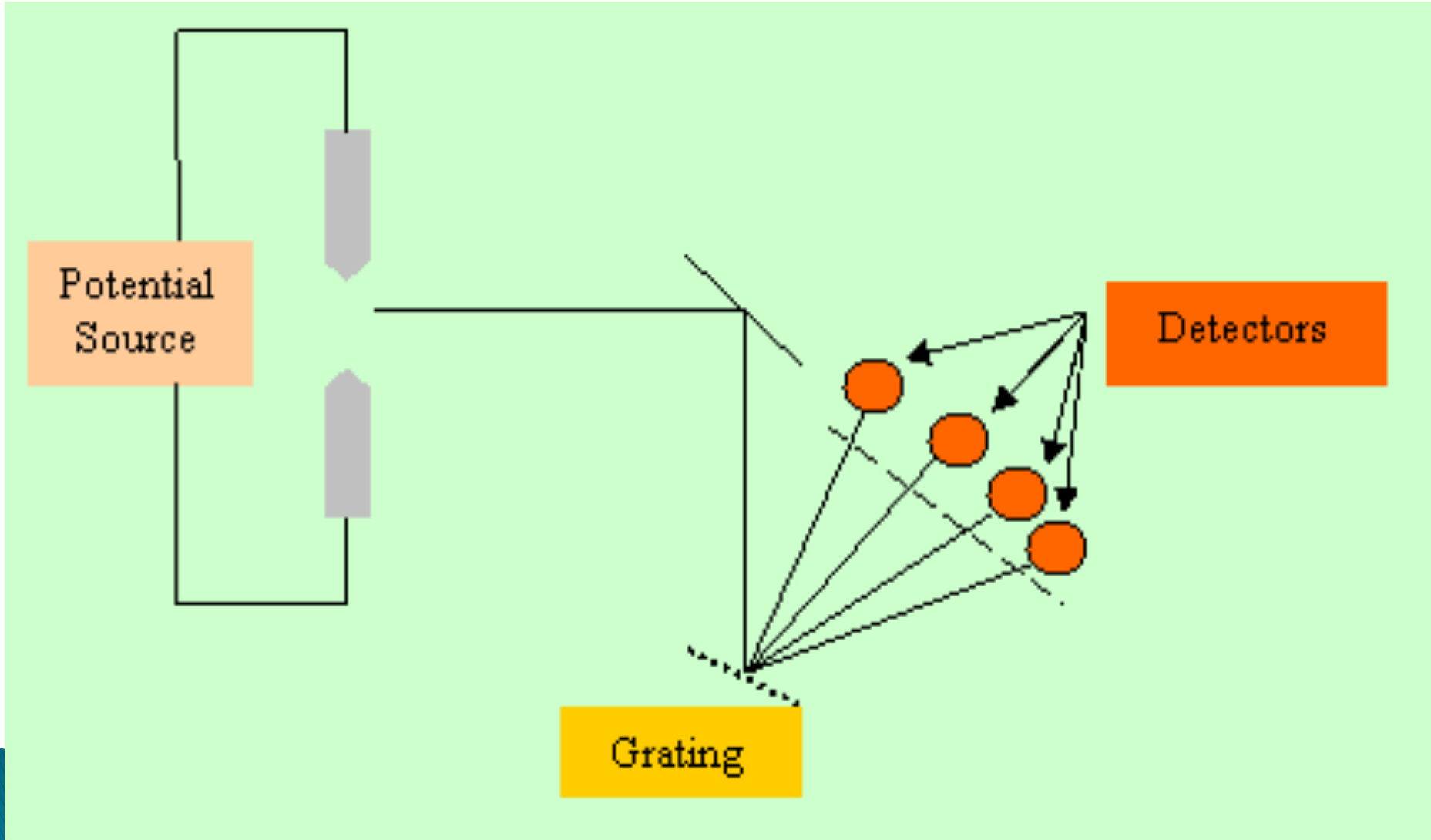
3. فيلم أو غشاء حساس للطيف **Photographic plate** :

يستخدم لتسجيل كثافة خطوط الطيف المميزة لكل عنصر في شكل خطوط يمكن تمييزها والكشف عنها وصفيًا أو كميًا.

4. وحدة قياس خطوط الطيف **Densitometer**:

تحتوي الغشاء الحساس للطيف حيث يتم قياس كثافة خطوط الطيف.

جهاز قياس انبعاث الطيف بالقوس الكهربائي (سبكتروجراف القوس الكهربائي)
مكونات الجهاز



جهاز قياس انبعاث الطيف بالقوس الكهربى (سبكتروجراف القوس الكهربى)

طريقة عمل الجهاز:

1. اضافة عنصر قياسي داخلي:

- يضاف تركيز مناسب من مادة قياسية الى العينة، وذلك لىتم مقارنة خطوط الطيف للعينة بتلك للمادة القياسية.
- المادة القياسية يجب أن تكون محتواة في العينة.
- أو مشابه للعنصر المراد قىاسة في مقدار طاقة الاستثارة، الوزن الذرى، والتوزيع الالىكترونى في الذرة.
- خطوط طيفه لىست بعيدة ولىست ملاصقة تماماً لخطوط العنصر المراد قىاسه.

جهاز قياس انبعاث الطيف بالقوس الكهربائي (سبكتروجراف القوس الكهربائي)

طريقة عمل الجهاز:

1. إضافة عنصر قياسي داخلي:

- يضاف بكمية صغيرة جداً لذلك يخلط بملح Na_2SO_4 يمكن من وزن الكمية المراد إضافتها.
- يطحن المخلوط جيداً في هاون بورسيلين ويجفف عند 400°C ويضاف بنسبة 4 عينة: 1 مخلوط.
- يطلق على هذا المخلوط المنظم الملحي Salty buffer ويمكن إضافته سائل إذا كانت العينة كذلك.

جهاز قياس انبعاث الطيف بالقوس الكهربائي (سبكتروجراف القوس الكهربائي)

تحضير تركيزات المنحنى القياسي للعنصر الذي يتم تقديره:

- يتم تجهيز سلسلة تركيزات مختلفة متتابعة من العنصر المراد تقديره ويخلط بها التركيزات المناسبة من العنصر القياسي الداخلي (مخلوطاً بكبريتات الصوديوم ان كان صلباً).
- توضع التركيزات القياسية المحضرة سواء كانت صلبة أو سائلة في وعاء الجهاز وتقرأ كثافة الخطوط المقابلة.
- ترسم العلاقة الخطية بين لوغاريتم الخطوط الطيفية ($\log D$) ولوغاريتم التركيز ($\log C$).

جهاز قياس انبعاث الطيف بالقوس الكهربى (سبكتروجراف القوس الكهربى)

تحضير تركيزات المنحنى القياسى للعنصر الذى يتم تقديره:

تحديد تركيز العنصر بالعينة:

توضع العينة الصلبة أو السائلة فى وعاء الجهاز ويشغل الجهاز وتجهز عينة

مقارنة Blank وتؤخذ القراءات ومن المنحنى القياسى يتم حساب تركيز العينة.

الأجهزة الحديثة مزودة بحاسب آلى لحساب التركيز مباشرة.

أجهزة قياس امتصاص الذرات للطيف

Atomic Absorption Spectroscopy (AAS)

أجهزة قياس امتصاص الذرات للطيف

الأساس النظري:

الذرات المستقرة في عنصر تمتص طيف تلك المستثارة لنفس العنصر. إذا اعترضت كمية معينة من ذرات عنصر معين في حالة استقرار مسار موجات ضوئية مميزة لهذا العنصر فإن كثافة الضوء الممتص تتناسب طردياً مع تركيز الذرات المستقرة.

تركيب جهاز الامتصاص الذري:

1. مصدر الأشعة الضوئية: لمبات الكاثود المفرغة أو عديمة الأقطاب.
2. قاطع دوار للضوء أو مقسم لمسار الضوء Chopper.
3. عدسات مجمعة، مرآيا، ووسائل ضوئية مساعدة Optical.
4. وحدة الطاقة والمرذاذ: ويستخدم مرذاذ اللهب في جهاز الامتصاص الذري في اللهب، أو فرن الجرافيت في جهاز الامتصاص الذري في فرن اللهب.

أجهزة قياس امتصاص الذرات للطيء Atomic Absorption Spectroscopy

تركيب جهاز الامتصاص الذري:

5. نظام فصل وتفريق الموجات الضوئية (monochromator)
6. خلية ضوئية حساسة مزودة بمكبر.
7. وحدة القياس.

1. مصدر الأشعة الضوئية:

لمبات الكاثود المفرغة: الأنود من التنجستون والكاثود من مادة العنصر المراد تقديره حيث يعطي الطيف المميز لهذا العنصر.

أجهزة قياس امتصاص الذرات للطف Atomic Absorption Spectroscopy

1. مصدر الأشعة الضوئية:

آلة انبعاث الموجات المميزة للعنصر في لمبة الكاثود:

■ يتم تطبيق فرق جهد بين الأنود والكاثود 300-500 فولت.

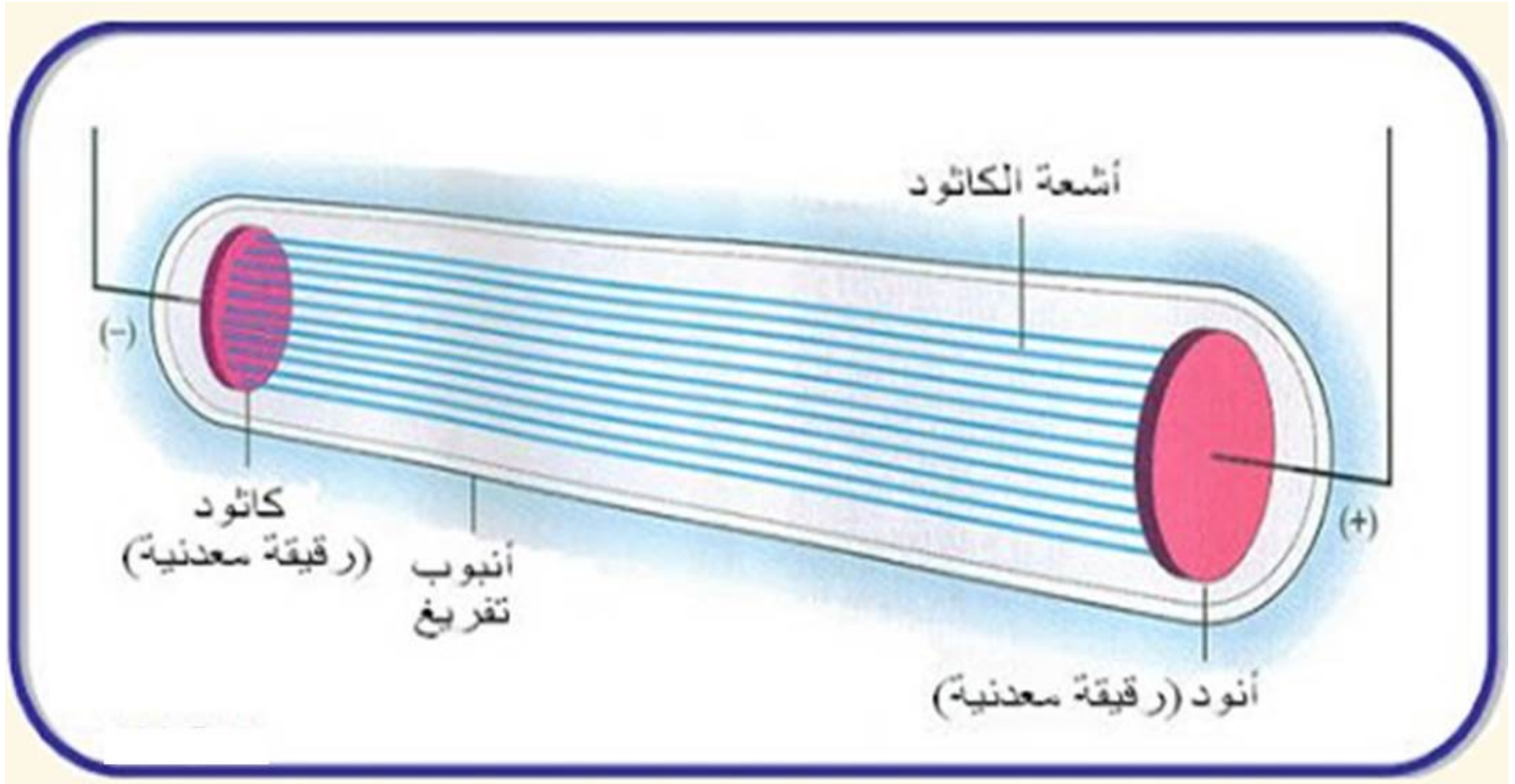
■ يتأين الغاز الخامل داخل اللمبة عند الأنود.

■ يرتطم سيل الأيونات الناتج بالكاثود بسرعة عالية مما يؤدي الى انفصال ذرات الكاثود وتجمعها خارج وعاء الكاثود مكونة سحابة ذرية.

■ ترتطم أيونات الغاز السريعة وهي في طريقها الى الكاثود بهذه السحابة والموجودة في حالة استقرار.

■ بفعل هذا تستثار هذه الذرات وبعد عودتها الى حالة الاستقرار تنطلق الموجات المميزة لخطوط طيف عنصر الكاثود والغاز الخامل الذي يملأ تجويف اللمبة.

أجهزة قياس امتصاص الذرات للطيف Atomic Absorption Spectroscopy



أجهزة قياس امتصاص الذرات للطيف Atomic Absorption Spectroscopy

2. قاطع دوار للضوء أو مقسم لمسار الضوء Chopper.

ميكانيكياً في الأجهزة اليدوية أو آلياً في الأجهزة الحديثة. وقد يكون مرآة عاكسة دوارة تعمل بطريقة خاصة لتمييز وفصل مسار الطيف الناشئ من مصدر الضوء عن ذلك الطيف النافذ بعد مروره على ذرات العينة.

3. عدسات مجمعة، مرايا، ووسائل ضوئية مساعدة Opticals.

الغرض منها تركيز وتسليط الموجات الضوئية على ذرات العنصر المراد قياسه. أيضاً تركيز وتوجيه الموجات الضوئية النافذة على خلية القياس.

أجهزة قياس امتصاص الذرات للطف Atomic Absorption Spectroscopy

4. **وحدة الطاقة والمرذاذ:** يلزم تحويل مكونات مادة العنصر المراد قياسه الى ذرات منفصلة حرة في صورة غازية ويتم ذلك باستخدام مرذاذ اللهب في جهاز الامتصاص الذري في اللهب، أو فرن الجرافيت في جهاز الامتصاص الذري في فرن اللهب أو الامتصاص الذري بلا لهب.

5. نظام فصل وتفريق الموجات الضوئية :

وهو نظام خاص للحصول على أشعة وحيدة الطول الموجي منفصلة عن الموجات الأخرى دون تداخل مع موجات العناصر الأخرى.

6. خلية ضوئية حساسة مزودة بمكبر: وهي خلية شمسية تحول فوتونات

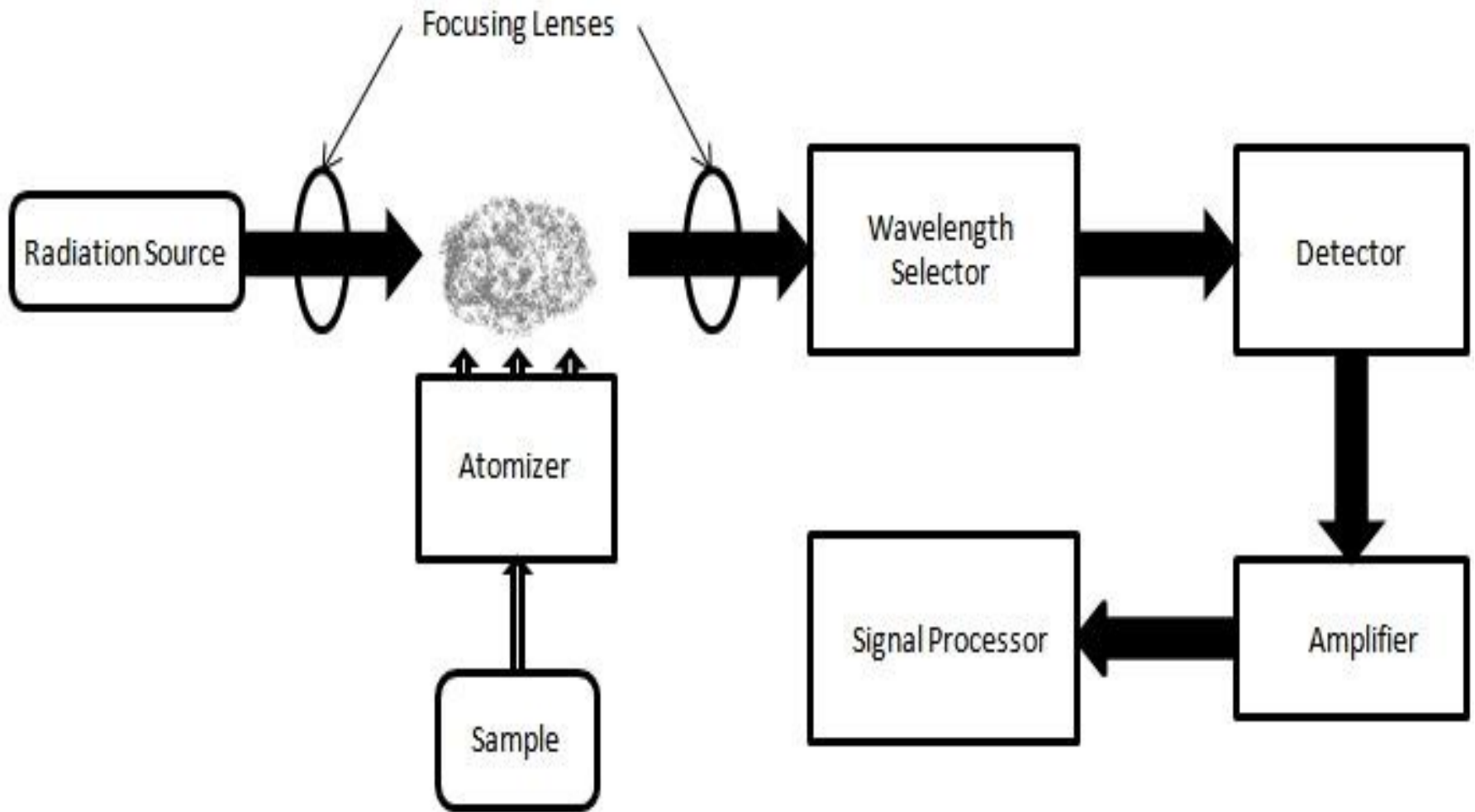
الضوء الى نبضات كهربية والتي قد يتم تكبيرها الى 10^6 مرة.

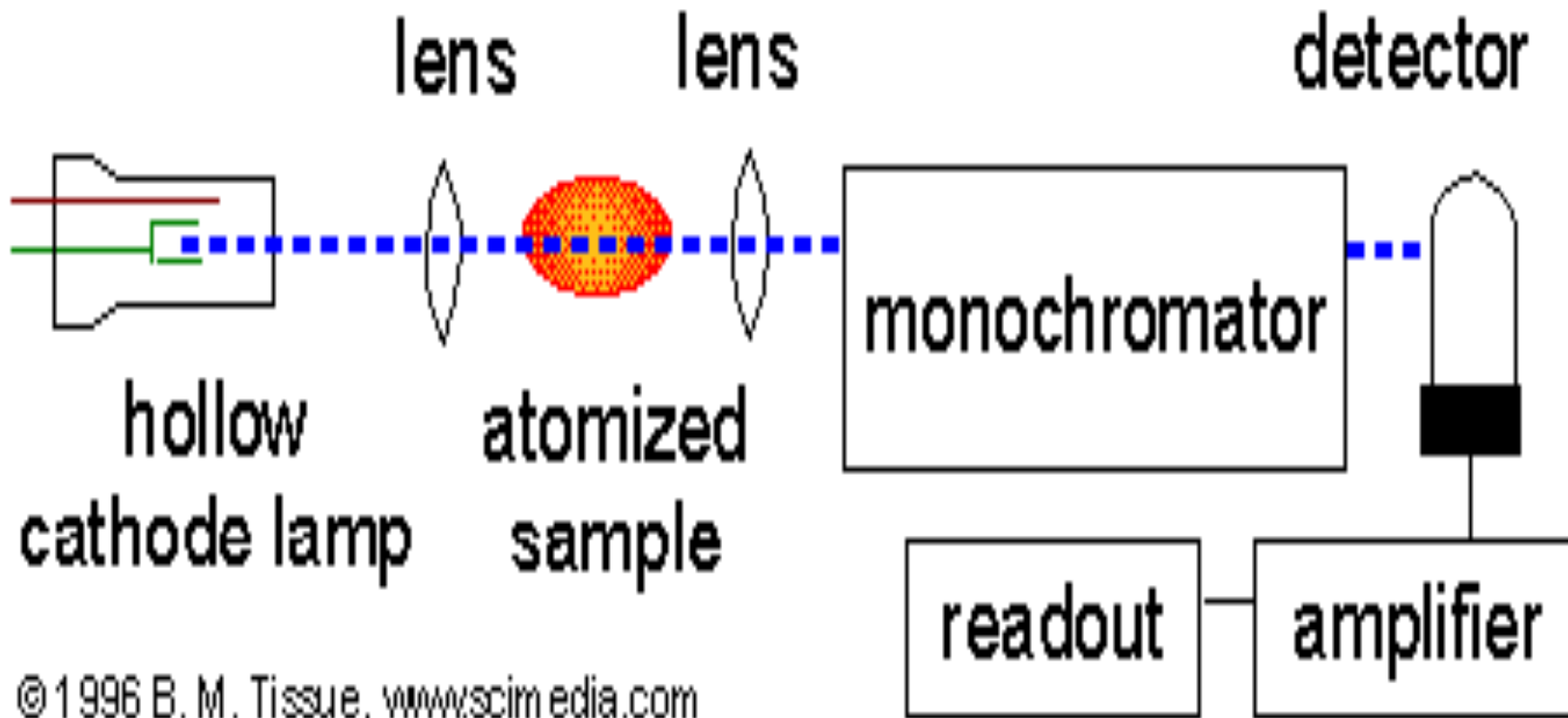
7. وحدة القياس: وهي وحدة لقراءة الاشارات الكهربية المستقبلية من

الخلية الضوئية وقد تكون عبارة عن جلفانومتر أو وحدة رقمية

الكترونية، وقد تتصل بحاسب آلي لحساب التركيز للعنصر وطباعته.

أجهزة قياس امتصاص الذرات للطيّف Atomic Absorption Spectroscopy





© 1996 B. M. Tissue, www.scimedial.com

طرق وأجهزة تقدير العكارة والسحابة

الأساس النظري

- ✓ تستخدم هذه الطرق لقياس درجة العكارة للعنصر بعد تحويله الى صورة معلق غير ذائب مخفف وثابت.
- ✓ تختلف الخواص الضوئية للمعلق الناتج باختلاف تركيز المادة الصلبة المنتشرة.
- ✓ يتم قياس الضوء النافذ ورسم منحنى العلاقة بين الضوء النافذ وتركيز المادة الصلبة المنتشرة (تقدير العكارة Turbidimetric analysis).
- ✓ قياس الضوء المشتت، في اتجاه متعامد مع اتجاه الضوء الساقط، يطلق عليه تقدير السحابة Nephelometric analysis.

طرق وأجهزة تقدير العكارة والسحابة

أجهزة تقدير العكارة

✓ يمكن قياس العكارة باستخدام أجهزة التحليل اللوني Colorimeter أو جهاز المطياف الضوئي Spectrophotometer .

✓ من أمثلة تلك القياسات تكوين عكارة نتيجة تفاعل الكبريتات مع كلوريد الباريوم عند تقدير الكبريتات على أن تكون العكارة ثابتة ولا تترسب.

✓ يستخدم منحني قياسي ذو تركيزات متسلسلة كثيرة ومتفاوتة لقياس العنصر أو المجموعة المراد تقديرها.

طرق وأجهزة تقدير العكورة والسحابة

أجهزة تقدير السحابة Nephelometers

يمكن قياس السحابة باستخدام أجهزة التحليل اللوني Colorimeter بعد عمل بعض التعديلات بها.

تستخدم هذه الأجهزة في تقدير الكثير من العناصر والمجموعات التي منها الفوسفات والكبريتات وبعض الكاتيونات مثل الماغنسيوم وغيرها.

خطوات قياس السحابة:

1. تحضير سلسلة من المحاليل القياسية المتقاربة التركيز من العنصر المراد تقديره بتركيزات مختلفة ولتكن ثمانية تركيزات.

أجهزة تقدير السحابة Nephelometers

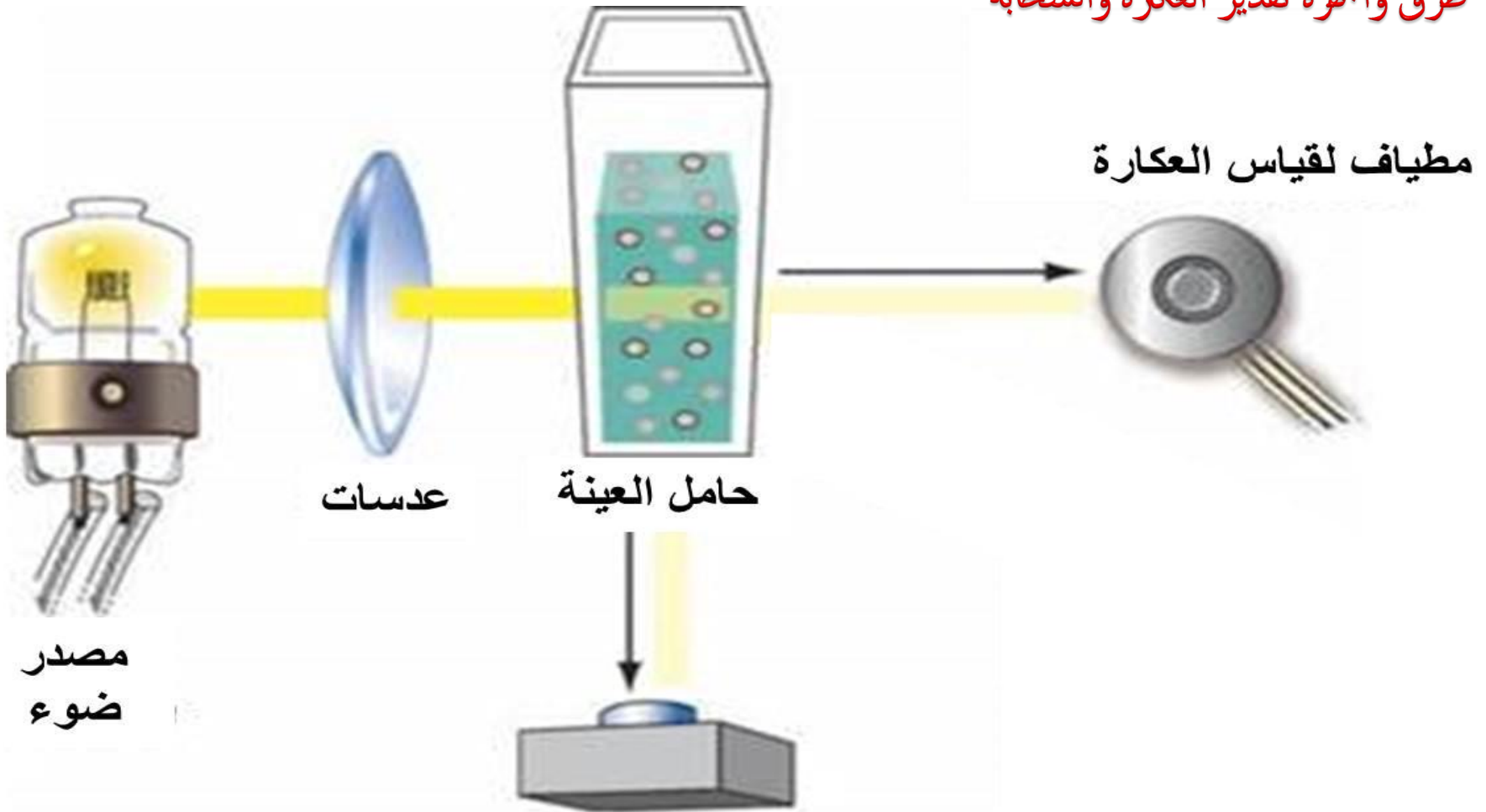
خطوات قياس السحابة:

1. ..
2. تجهز عينة مقارنة blank،
3. ويؤخذ من كل من عينة العنصر والعينة المقارنة 5 سم³ في أنبوبة اختبار.
4. يضاف محلول مرسب مع مراعاة أن يكون تركيز العنصر مخفف بحيث لا يترسب العنصر بل تكون حبيبات الراسب معلقة وثابتة في صورة عكارة والتي يمكن ثباتها باستخدام مواد مثبتة مثل الجيلاتين.

خطوات قياس السحابة الناشئة من عكارة ثابتة:

5. تضبط وحدة القياس على الصفر بعد استخدام المرشح المناسب.
6. تملأ أنبوبة العينة بالماء المقطر أو بمحلول المقارنة Blank لارتفاع لا يقل عن 3 سم ثم تضبط قراءة الجهاز مرة أخرى على الصفر، ثم تقاس المحاليل القياسية الثانية وتدون نتائجها.
7. يرسم منحنى قياسي يبين العلاقة بين التركيز وقراءة الجهاز.
8. تكرر الخطوات السابقة (4-7) على 5 مل من مستخلص العينة المحتوي على العنصر تحت الاختبار.
9. توضع أنبوبة العينة Sample cell في الجهاز بالعينة لنفس العمق المستخدم في المحاليل القياسية وتسجل قراءة الجهاز.

طرق وأجهزة تقدير العكارة والسحابة



مقياس الضوء المشتت بالسحابة
90°

أجهزة المعايرة الآلية التي تعتمد على التغير في الجهد الكهربائي للمحلول

الأساس النظري:

- يتم عمل المعايرات الجهدية Potentiometric titrations بين محلولين اعتماداً على التغير في قيمة الجهد الكهربائي للمحلول تحت التقدير.
- تستخدم هذه المعايرات لتحديد نقطة النهاية بدقة عالية لتفاعلات التعادل والترسيب والأكسدة والاختزال وكذلك تفاعلات المترابكات.
- تتميز أجهزة المعايرة الآلية التي تعتمد على التغير في قيمة الجهد الكهربائي بإمكانية تتبع المعايرة على شاشة الجهاز ورسم الخط البياني الذي يبين العلاقة بين الجهد الكهربائي E وحجم محلول المادة المستخدم في المعايرة Titrant.

أجهزة المعايرة الآلية التي تعتمد على التغير في الجهد الكهربائي للمحلول

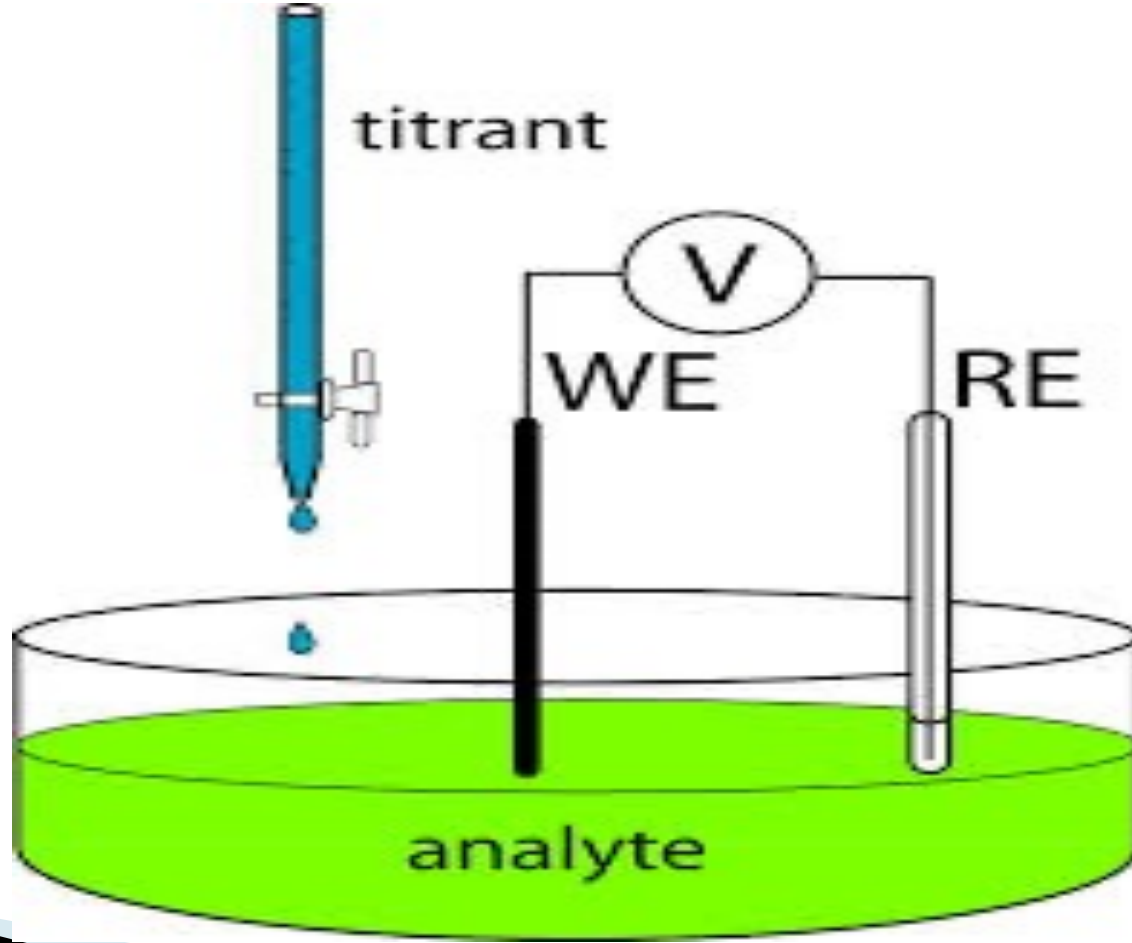
الأساس النظري:

- يستخدم حجم معلوم من المادة المراد تقديرها.
- يتم تحديد نقطة النهاية آلياً ويتم بموجبها تحديد الحجم الذي يلزم من المحلول المعيار به للتفاعل التام مع الحجم المعلوم من المحلول المجهول التركيز.

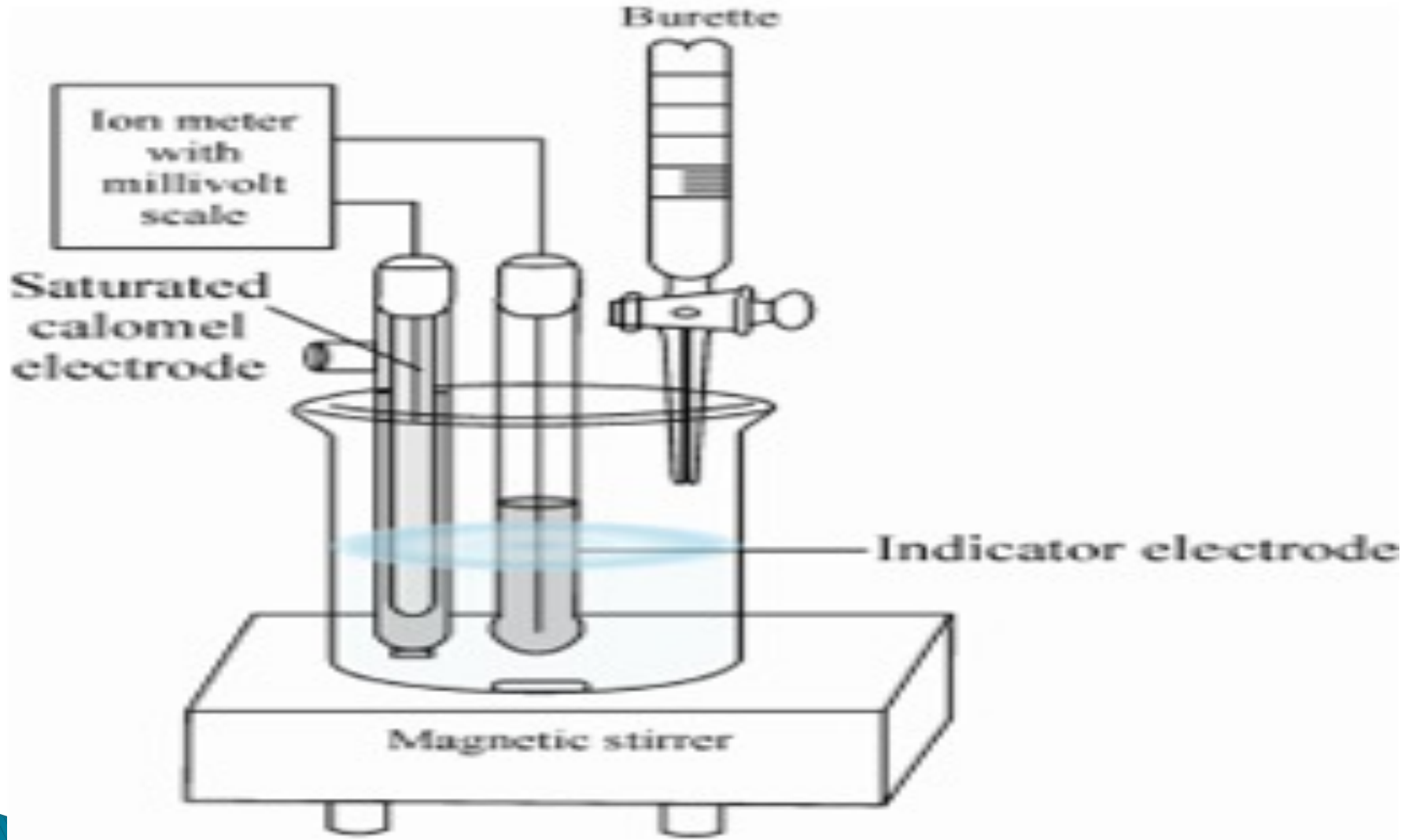
أجهزة المعايرة الآلية التي تعتمد على التغير في الجهد الكهربائي للمحلول

الأساس النظري:

- ثم يتم حساب تركيز المادة المجهولة التركيز بمعلومية تركيز المحلول القياسي المستخدم في المعايرة.



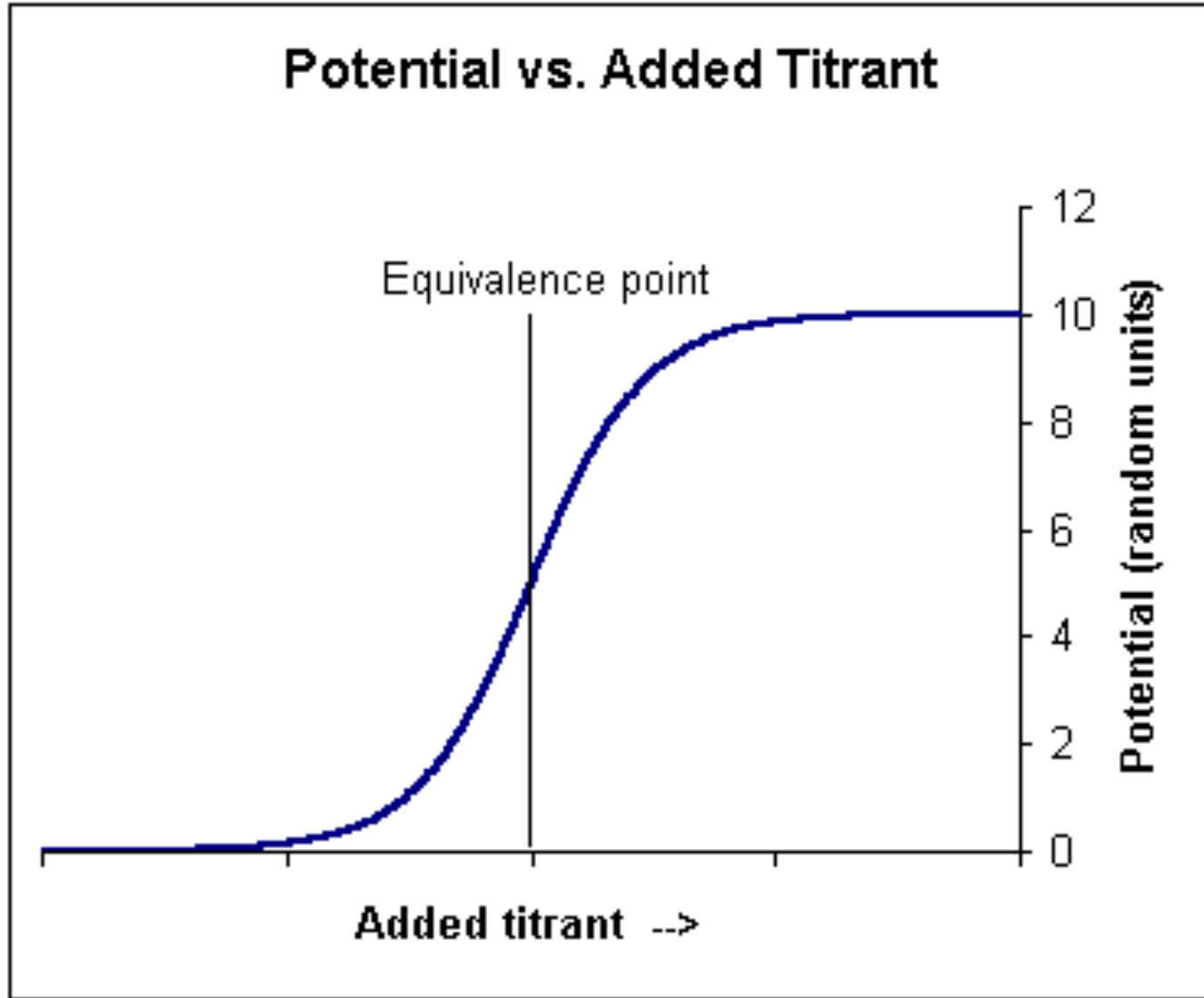
أجهزة المعايرة الآلية التي تعتمد على التغير في الجهد الكهربائي للمحلول



أجهزة المعايرة الآلية التي تعتمد على التغير في الجهد الكهربائي للمحلول



أجهزة المعايرة الآلية التي تعتمد على التغير في الجهد الكهربائي للمحلول



أجهزة المعايرة الآلية التي تعتمد على التغير في الجهد الكهربائي للمحلول

