



اسم المقرر : تحليل دقيق
استاذ المقرر : د / حنان صلاح الدين

بيانات الكتاب

الكلية : التربية

الفرقة : الرابعة

التخصص : كيمياء

عدد الصفحات :

المحتوي

٤	١ - مقدمة لطرق التحليل الكهربائي
٧	٢ - جهد القطب
١٠	٣ - رمز و تفاعل الخلية
١٥	٤ - ثوابت الاتزان
٢٨	٥ - الطرق الجهدية
٣٤	٦ - لطرق الجهدية المباشرة
٣٦	٧ - المعايير الجهدية
٤٠	٧ - مقدمة عن طرق التحليل الالكتروليتيية
٤٠	٨- الجهد الاومي
٤٣	٩ - الاستقطاب
٥١	١٠- التحليل الوزني
٥٩	١١- الكولومتري
٦٣	١٢- الفولتامتر والبولاروجرافي
٨٣	١٣ - عادية الكوفيك
٨٧	١٤ - المعايير التوصيلية
٩٨	المراجع

طرق التحليل الكهربائي

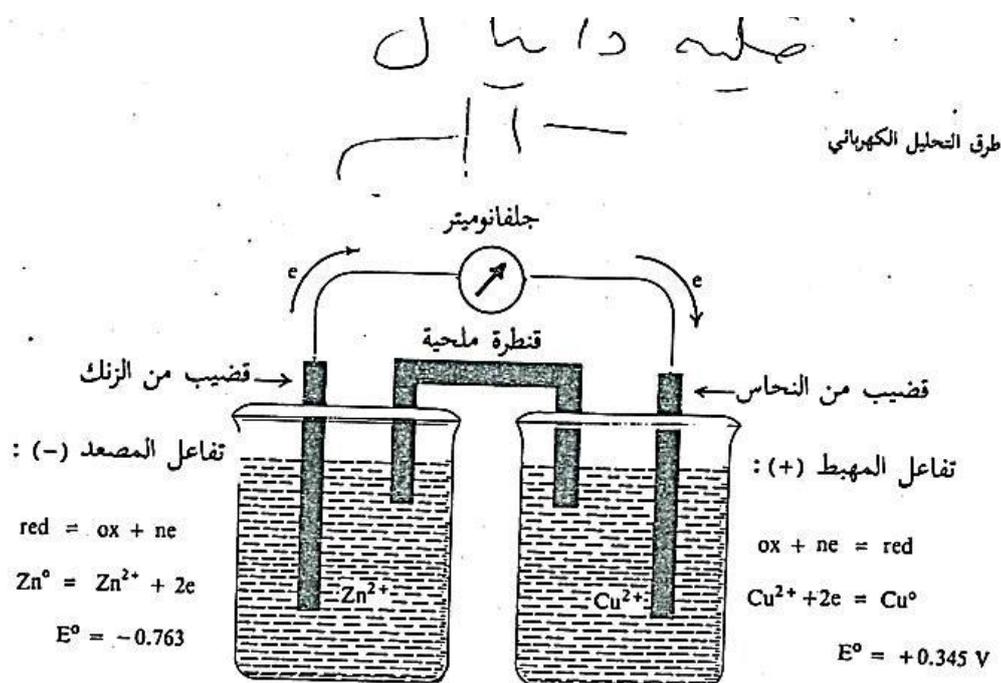
مقدمة لطرق التحليل الكهربائي

مبدأ التحليل الكهربائي :

عندما يشكل محلول ما جزء من خلية كهروكيميائية فإن جهد الخلية والتيار المار خلالها ومقاومته تعتمد على التركيب الكيميائي لهذا المحلول. نستنتج من هذا أنه يمكن الحصول على بعض المعلومات الكمية والكيفية للمحلول عن طريق قياس خاصية كهربائية واحدة أو أكثر تحت ظروف محكمة. وتتضمن طرق التحليل الكهربائي electroanalytical methods بشكل عام قسمين رئيسيين هما طرق التحليل المباشرة حيث تقاس الخاصية الكهربائية لمحلول العينة المجهول التركيز، وكذلك المحاليل قياسية النفس مادة العينة وبمقارنتها يمكن معرفة تركيز المحلول المجهول. أما الطرق غير المباشرة فتتضمن متابعة قياس خاصية كهربائية أثناء المعايرة حيث عن طريق ذلك نستطيع تحديد نقطة التكافؤ كما سنرى فيما بعد. وقبل الدخول في تفاصيل هذه الطرق دعونا نتطرق إلى بعض المفاهيم الرئيسية في الكيمياء الكهربائية وبشكل مختصر.

الخلية الكهروكيميائية Electrochemical Cell

عند غمس سلك من فلز الزنك Zn في محلول يحتوي على أيونات الزنك Zn^{2+} فإن فرق جهد Potential difference يحدث بين السلك والمحلول نتيجة ميل ذرات الزنك لفقد الإلكترونات والذهاب إلى المحلول على هيئة أيونات وبذلك يصبح المحلول مشحون بشحنة موجبة بينما يصبح السلك مشحون بشحنة سالبة نتيجة لاحتفاظه بالإلكترونات شكل (1). يطلق على السلك والمحلول معا نصف خلية half cell أو قطب، ونظرا لأن التفاعل الحاصل عند هذا القطب هو تفاعل أكسدة (شكل 1) لذا يسمى مصعد anode.



شكل 1: نموذج لخلية كهروكيميائية.

إن فلز الزنك يمثل الفلزات التي تميل إلى فقد الإلكترونات ولكن هناك فلزات أخرى تميل : أيوناتها إلى اكتساب الإلكترونات وتتحول نتيجة لذلك إلى ذرات (تترسب) مثل أيونات فلز النحاس

(شكل ١). ويطلق على القطب في هذه الحالة اسم مهبط cathode نظرا لأن تفاعله عبارة عن اختزال حيث يفقد فلز المهبط الالكترونات ويصبح أقل سالبية أما المحلول فيفقد أيونات موجبة ويصبح أكثر سالبية وبهذا ينشأ فرق جهد يسمى بجهد المهبط. وعند توصيل هذين القطبين ببعضهما باستخدام قنطرة ملحية salt bridge كما يتضح من الشكل (١) نلاحظ وكما يشير الجلفانوميتر مرور تيار كهربائي نتيجة انتقال الالكترونات المفقودة من فلز الزنك إلى قطب النحاس حيث تكتسب من قبل أيوناته. ويجدر بنا أن نشير إلى أن تفاعل القطب لا يحدث بمفرده ولهذا لا بد من وصله بقطب آخر لأن الالكترونات لا يمكن أن توجد حرة في المحلول كما هو معلوم لدينا، ويطلق على الشكل (١) الخلية الكهروكيميائية. نستنتج مما سبق أن الخلية الكهروكيميائية تتألف من قطبين كل منهما مغموس في محلول إلكتروليتي وينتج عن توصيلهما مع بعضهما بموصل خارجي مرور تيار كهربائي نتيجة التفاعل الأكسدة الحاصل عند أحدهما (المصعد) ولتفاعل الاختزال الحاصل عند القطب الآخر (المهبط). وتعتمد القوة الدافعة الكهربائية لهذه الخلية على ميل الأيونات عند المصعد لفقد الكتروناتها وميل الأيونات عند المهبط لإكتساب هذه الالكترونات وبمعنى آخر تعتمد على مدى فرق الجهد بين المصعد والمهبط والذي يعتمد بدوره على ثابت اتران تفاعل الأكسدة والاختزال عند القطبين ويمكن قياس هذه القوة بواسطة مقياس الجهد.

يوجد نوعين من الخلايا الكهروكيميائية إحداها يسمى الخلايا الجلفانية galvanic cell والتي يكون تفاعلها تلقائيا مثل البطاريات العادية والنوع الثاني يدعي الخلايا الالكتروليتية electrolytic cells والتي يستخدم فيها جهد كهربائي خارجي لإجبار التفاعل على الحدوث في الإتجاه غير التلقائي ومن الأمثلة على ذلك التحلل الكهربائي للماء. ولزيادة التوضيح نقول أن الخلية الموضحة في الشكل (١) تعتبر خلية جلفانية إلا أنه يمكن تحويلها إلى خلية الكتروليتية وذلك بإدخال بطارية في الدائرة الكهربائية تجعل الالكترونات تسير في الاتجاه المعاكس بحيث يترسب الزنك ويذوب النحاس. وفي كلا الخليتين الجلفانية والالكتروليتية فإن المهبط هو الذي يحدث عنده تفاعل الاختزال والمصعد هو الذي يحدث عنده تفاعل الأكسدة ولكن لاحظ أن المصعد يكون جهده أكثر

سالبة بالنسبة للمهبط في الخلية الجلفانية ويكون أكثر إيجابية في الخلية الالكتروليتية أما المهبط فيكون جهده أكثر إيجابية من جهد المصعد في الخلية الجلفانية وأكثر سالبة في الخلية الالكتروليتية.

تسمى الخلايا الكهروكيميائية التي ينتج عن عكس التيار الكهربائي فيها عكس للتفاعل كما في الخلية السابقة (شكل ١) الخلايا العكسية reversible cells، وهناك بعض الخلايا الأخرى التي ينتج عن عكس التيار فيها حدوث تفاعلات مختلفة تماماً عن التفاعل العكسي عند أحد الأقطاب أو كلاهما وتدعى مثل هذه الخلايا بالخلايا غير العكسية irreversible

يحمل التيار عبر المحلول بواسطة الأيونات ففي المثال السابق نجد أن كاتيونات الزنك أو أي كاتيونات أخرى موجودة في المحلول تتجه من قطب الزنك إلى قطب النحاس في الخلية الجلفانية كما تتجه الأنيونات في الاتجاه المعاكس وبدون هذه العملية لا يمكن أن يمر تيار في الدائرة الكهربائية ولهذا تستخدم قنطرة ملحية أو حاجز زجاجي منفذ يسمح بمرور الأيونات من خلاله دون حدوث اختلاط بين المحلولين أي أن وظيفة القنطرة الملحية السماح بالاتصال الكهربائي بين محلولي القطبين بدون حدوث اختلاط بينهما. وتجدر الإشارة إلى أنه لا يمكن استخدام سلك فلزي لتوصيل المحلولين كبديل للقنطرة الملحية لأنه في هذه الحالة سينشأ لدينا قطبين آخرين يسببان مشاكل عديدة، وعلى الرغم من أن التيار يحمل خلال المحلول بواسطة جميع الأيونات الموجودة ولا يقتصر على الأيونات المشتركة في تفاعل الخلية إلا أنه عند سطح القطب فإن أيونات التفاعل فقط هي التي يحدث بينها وبين القطب تبادل الالكترولونات.

جهد القطب Electrode Potential

لقد سبق أن ذكرنا أن جهد القطب يعبر عن ميل تفاعل ذلك القطب لأخذ أو لفقد الكترولونات أي أنه يعبر عن القوة الدافعة الكيميائية للتفاعل القطب، ويمكن حساب جهد القطب الذي تفاعله :



باستخدام معادلة نيرنست Nernst equation التالية :

$$E = E^{\circ} - \frac{0.059}{n} \ln \frac{[\text{red}]^b}{[\text{ox}]^a}$$

حيث أن E : جهد القطب، E° الجهد القياسي لتفاعل القطب، R ثابت الغازات العام ويساوي $8,314$ ، T درجة الحرارة المطلقة، F ثابت فراداي ويساوي 96493 ، $[\text{red}]^b$ التركيز المولاري للشكل المختزل و $[\text{ox}]^a$ التركيز المولاري للشكل المؤكسد لتفاعل القطب و n تمثل عدد الالكترونات الداخلة في تفاعل القطب. بالتعويض عن تلك الثوابت بقيمتها عند درجة الحرارة العادية (25 درجة مئوية) وبتحويل اللوغارتم الطبيعي \ln إلى لوغارتم للأساس 10 (\log) يمكن أن تكتب المعادلة السابقة بالصورة التالية :

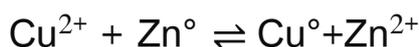
$$E = E^{\circ} - \frac{0.059}{n} \log \frac{[\text{red}]^b}{[\text{ox}]^a}$$

الجهد القياسي للقطب E° tandard electrode potential هو جهد القطب تحت الظروف القياسية أي عندما يساوي تركيز كل من المواد المشتركة في تفاعل القطب الوحدة وفي هذه الحالة نجد أن $\log [\text{red}]^b / [\text{ox}]^a = 0$ فإن $E = E^{\circ}$ وتعتبر قيمة الجهد القياسي مميزة لتفاعل القطب وتعتبر عن قوته الدافعة النسبية (مدى ميله لأخذ أو لفقد الكترولونات) وتعتمد على درجة الحرارة وعلى نوع قطب المرجع المستخدم لإيجادها ولهذا لابد من تحديد هذين العاملين عند ذكر قيمة الجهد القياسي.

لقد ذكرنا سابقا أنه لا يمكن قياس جهد القطب بمفرده ولهذا لا يمكن الحصول على قيمة مطلقة لذلك الجهد، ويلزم لقياس جهد القطب وصله بقطب آخر معروف الجهد (قطب المرجع) وعن طريق قياس الفرق في الجهد بين القطبين نستطيع حساب جهد القطب المجهول. ولقد اصطلح على أن يكون الجهد القياسي لقطب الهيدروجين القياسي صفرا وعند توصيل ذلك القطب الذي

يكون تحت الظروف القياسية ($[H^+] = 1.23M$) بقطب آخر تحت الظروف القياسية أيضا فإن فرق الجهد بين هذين القطبين يساوي الجهد القياسي لذلك القطب الآخر، وبهذه الطريقة تم قياس الجهود القياسية للأقطاب المختلفة) والتي تعتبر جهود نسبية. أي نسبة إلى جهد قطب الهيدروجين.

لقد اتفق الاتحاد العالمي للكيمياء البحتة والتطبيقية IUPAC على أن يكتب تفاعل القطب دائما على هيئة اختزال ($M^+ + e^- \rightleftharpoons M^0$) ولذلك فإن العناصر الأقوى اختزالا من الهيدروجين يعطي جهدها إشارة سالبة مثل الزنك ($- 0.763$) أما التي قوة اختزالها أقل من الهيدروجين فيعطى جهدها إشارة موجبة مثل النحاس ($+ 0.345$). نستنتج من ذلك أنه كلما كان جهد القطب أكثر إيجابية كلما كان شكله المؤكسد أكثر ميلا لاكتساب الإلكترونات (عامل مؤكسد قوي) بينما شكله المختزل يعتبر عامل مختزل ضعيف، وكلما كان جهد القطب أكثر سالبية كلما كان شكله المؤكسد أقل ميلا لاكتساب الإلكترونات بينما يميل شكله المختزل إلى فقد الإلكترونات (عامل مختزل قوي). فمثلا نجد أن Cu^{2+} في المثال السابق يميل إلى إكتساب الإلكترونات بينما Zn^{2+} أقل ميلا لذلك بل على العكس نجد أن Zn يميل إلى فقدها ولذلك نكتب تفاعل الخلية (شكل ١) كما يلي:



نستنتج مما سبق أن قيمة وإشارة الجهد القياسي تعبر عن مدى قوة اختزال تفاعل القطب بالنسبة للهيدروجين فمثلا عند توصيل قطب الزنك بقطب الهيدروجين نجد أن الإلكترونات تسير من قطب الزنك إلى قطب الهيدروجين لذا يكون قطب الزنك سالب بالنسبة لقطب الهيدروجين في الخلية الجلفانية وهذا يعني أيضا أن التفاعل $Zn^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Zn^0$ غير تلقائي لأن الزنك يميل إلى فقد الكترولونات وليس اكتسابها. والعكس ينطبق على الفلزات الأقل اختزالا من الهيدروجين مثل النحاس الذي يعتبر موجبة بالنسبة لقطب الهيدروجين ولذا يكون التفاعل $Cu^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Cu^0$ تلقائياً نظرا لميل أيونات النحاس لاكتساب الإلكترونات والتحول إلى ذرات. ويمكننا القول بشكل عام أنه عند توصيل قطبين ببعضهما فإن الإلكترونات سوف تسير من القطب الذي جهده أقل إيجابية

(أكثر سالبية) إلى القطب الذي جهده أعلى إيجابية (أقل سالبية) ويصبح الأول مصعدة والثاني مهبطا في الخلية الجلفانية، أي أنه بالنظر إلى قيمة وإشارة الجهد القياسي لفلزين نستطيع الحكم على أي منهما سيؤكسد الآخر.

نظرا لأن جهد القطب يعتمد على تركيز كل من الشكليين المؤكسد والمختزل للتفاعل الحاصل عند القطب لذا فإن أي عامل يؤثر على هذين التركيزين مثل ترسيب أو تكوين مركب معقد مع أحد هذين الشكليين سوف يؤثر بطبيعة الحال على الجهد فمثلا بالنسبة لقطب الفضة الذي تفاعله :



يحسب جهده من العلاقة :

$$E = 0.799 - 0.059 \log \frac{1}{[\text{Ag}^+]}$$

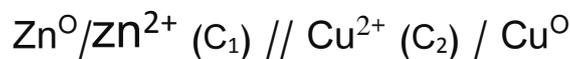
لذا فإن وجود أيون الكلوريد مثلا الذي يكون راسب مع الفضة سوف يقلل من تركيز $[\text{Ag}^+]$ في المحلول وبالتالي يقلل من جهد قطب الفضة. لاحظ أن $[\text{Ag}^+] = K_{\text{SP}}/[\text{Cl}^-]$ وبالتعويض عن $[\text{Ag}^+]$ في المعادلة أعلاه نحصل على :

$$E. = 0.799 - 0.059 \log \frac{[\text{Cl}^-]}{K_{\text{SP}}}$$

وتستخدم المعادلة الأخيرة لإيجاد حاصل الإذابة وذلك بمعرفة $[\text{Cl}^-]$ وإيجاد E بالقياس، ونفس الشيء ينطبق على وجود أيون يكون معقد ذائب مع الفضة كما سنرى فيما بعد.

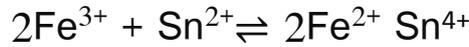
رمز وتفاعل الخلية:

لتبسيط واختصار وصف الخلية الكهروكيميائية عادة ما يرمز لها برمز معين فمثلا يرمز للخلية الموضحة في الشكل (١) بالرمز :



حيث يرمز للمهبط دائما في الطرف الأيمن وللمصعد في الطرف الأيسر، وبدل الخط الواحد

على الفصل بين مكونات القطب الواحد المختلفة الأطوار أما الفاصلة فتدل على الفصل بين مكونات القطب التي توجد في نفس الطور ويدل الخطان على الفصل بين القطبين ويمثلان القنطرة الملحية وكمثال آخر تأخذ الخلية التي تفاعلها :



والتي يرمز لها بالرمز :



وسنرى فيما بعد دور البلاتين في مثل هذه الخلية أما الرموز التي في الأقواس C_1, C_2 و الخ فتدل على تركيز الأيونات.

ولكتابة معادلة تفاعل الخلية نكتب أولاً نصف تفاعل المصعد على هيئة أكسدة ثم نكتب تحته نصف تفاعل المهبط على هيئة اختزال هكذا :



$$= + 1.108 \text{ V}$$

ثم نجمع الطرف الأيمن مع الأيمن والأيسر مع الأيسر وبذلك نحصل على تفاعل الخلية.

لاحظ أن عدد الإلكترونات في نصفي التفاعل لا بد وأن يكون متساوي وفي حالة عدم التساوي يضرب كل نصف تفاعل بعدد مناسب بحيث يتحقق التساوي وذلك لأن عدد الإلكترونات المكتسبة لا بد وأن يساوي عدد الإلكترونات المفقودة. ويحصل على الجهد القياسي للخلية E°_{Cell} بطرح الجهد القياسي للمصعد من الجهد القياسي للمهبط وتدل إشارته على نوع الخلية" (موجب للجلفانية وسالب للالكتروليتية) وكلما كانت قيمته كبيرة من الناحية الإيجابية كلما كان التفاعل مفضلاً والعكس صحيح.

جهد الخلية : Cell Potential

لحساب جهد الخلية نقوم أولاً بحساب جهد المهبط E_c وجهد المصعد E_a باستخدام . معادلة نيرنست وبعد ذلك نحصل على جهد الخلية E°_{Cell} من العلاقة التالية :

$$E_{\text{cell}} = E_c - E_a$$

فمثلاً بالنسبة للخلية $\text{Zn}^\circ / \text{Zn}^{2+}(1\text{M}) // \text{Cu}^{2+}(1\text{M}) / \text{Cu}^\circ$ والتي يتضح من رمزها أن قطب الزنك هو المصعد وأن قطب النحاس يمثل المهبط، يحسب جهدها كما يلي :

$$\begin{aligned} E_{\text{Cell}} &= E_{\text{Cu}} - E_{\text{Zn}} = +0.345 - (-0.763) \\ &= +1.108 \text{ V} \end{aligned}$$

وتدل إشارة جهد الخلية الموجب على أن الخلية جلفانية (أي أن التفاعل تلقائي) وأن هذه الخلية تعطي جهداً مقداره $+1.108$ أما إذا كتب رمز الخلية بالصورة

$\text{Cu}^\circ / \text{Cu}^{2+}(1\text{M}) // \text{Zn}^{2+}(1\text{M}) / \text{Zn}^\circ$ ففي هذه الحالة نجد أن قطب النحاس يمثل المصعد وقطب الزنك يمثل المهبط ولهذا يحسب جهدها كما يلي :

$$\begin{aligned} E_{\text{cell}} &= E_{\text{Zn}} - E_{\text{Cu}} \\ &= -0.763 - (+0.345) \\ &= -1.108 \text{ v} \end{aligned}$$

وتدل إشارة الجهد السالبة على أن الخلية الكتروليتية (التفاعل غير تلقائي) ويلزم لحدوث هذا التفاعل جهد أكبر قليلاً من 1.108v كما سنرى فيما بعد.

في طرق التحليل الجهدية كما سنرى يستخدم خلية جلفانية ولايسمح للتيار بالمرور خلالها ولهذا يتم حساب جهد الخلية في هذه الحالة بتطبيق معادلة نيرنست مباشرة حيث لايلزم جهد للتغلب على مقاومة التيار iR drop ولا يوجد استقطاب كما سنرى فيما بعد. وفي طرق التحليل الكهربائية الكتروليتية وهي الطرق التي يستخدم فيها خلية الكتروليتية فإن مرور التيار يجعل من

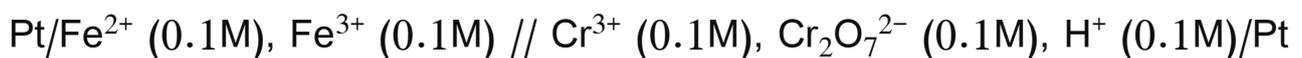
عملية حساب جهد الخلية أمر أكثر تعقيدا حيث نحتاج لكي نجعل التفاعل يسير في الاتجاه غير التلقائي إلى جهد أكبر قليلا من الجهد المحسوب في الخلية الجلفانية وذلك للتغلب على مقاومة المحلول للتيار وعلى الاستقطاب كما سنرى فيما بعد. وفيما يلي سنلخص بعض المفاهيم الخاصة بالخلية الكهروكيميائية :

١- جهد القطب الأيمن في رمز الخلية الجلفانية أكثر إيجابية من جهد القطب الأيسر ولهذا فإن الأول يمثل المهبط والثاني يمثل المصعد وتسير الالكترونات من اليسار إلى اليمين في الدائرة الكهربائية كما في الشكل (١).

٢- بالنسبة للخلية الالكتروليتيية يحدث عكس ما ذكر في (١) أعلاه تماما حيث يكون القطب الأيمن أقل إيجابية من الأيسر إلا أنه ما يزال القطب الأيمن في رمز الخلية يمثل المهبط والأيسر يمثل المصعد، وهذا يعني أن المهبط في الخلية الجلفانية يصبح مصعدا في الخلية الالكتروليتيية والمصعد يصبح مهبطا ويكون اتجاه سير الالكترونات من اليمين إلى اليسار في الدائرة الكهربائية. نستنتج من ذلك أن المهبط في الخلية الالكتروليتيية يحمل شحنة سالبة وجهده أيضا أكثر سالبية ولذا تنجذب اليه الكاتيونات أما المصعد فيحمل شحنة موجبة وجهده أكثر إيجابية ولذا تنجذب إليه الأنيونات.

٣- لكي يحدث التفاعل في الخلية الجلفانية فلا بد وأن يكون هناك فرق في الجهد بين قطبيها لا يقل عن 0.2V

مثال : لديك الخلية التالية :

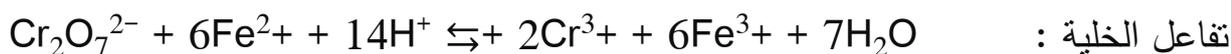
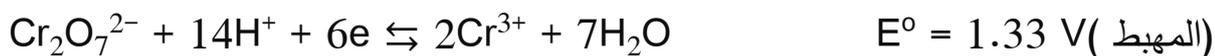


اكتب تفاعلها واحسب جهدها؟

الحل

: نكتب أولا تفاعلات الأقطاب :





$$E_a = E_{Fe}^\circ - 0.059 \log \frac{[\text{Fe}^{2+}]}{[\text{Fe}^{3+}]}$$

$$= 0.771 - 0.059 \log \frac{0.1}{0.1}$$

$$= + 0.771 \text{ V}$$

$$E_c = E_{Cr}^\circ - \frac{0.095}{6} \log \left[\frac{[\text{Cr}^{3+}]}{[\text{Cr}_2\text{O}_7][\text{H}]^14} \right]$$

$$E_c = 1.33 - 0.059/6 \text{ L} \log(0.1)^2/0.1(0.1)^{14} = 1.2 \text{ V}$$

$$E_{\text{cell}} = E_c - E_a$$

$$= +1.2 - (+0.771) = +0.43 \text{ V}$$

مثال: احسب الجهد اللازم لبدء ترسب النحاس من محلول 0.01 M من Cu^{2+} ومحمض

بحمض الكبريتيك بحيث أن $[\text{H}^+] = 1 \times 10^{-4} \text{ M}$ ؟

الحل : نجد في هذا المثال أن تفاعل المهبط عبارة عن ترسب النحاس :



ويحسب جهد قطب النحاس بتطبيق معادلة نيرنست :

$$E_{\text{Cu}} = E_{\text{Cu}}^\circ - \frac{0.059}{n} \log \frac{[\text{red}]^b}{[\text{ox}]^a}$$

$$E_{\text{Cu}} = 0.345 - 0.059/2 \text{ L} \log 1/0.01 = 0.286 \text{ V}$$

ونظرا لأنه لا يوجد مواد أخرى أسهل أكسدة من الماء لذا فإن تفاعل المصعد عبارة عن أكسدة

الماء إلى أوكسجين :



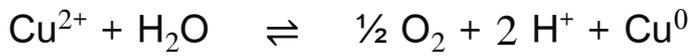
ويحسب جهد المصعد كما يلي :

$$E_{O_2} = 1.23 - 0.059/2 \log 1/(1 \times 10^{-4})^2 (1.0)^{1/2} = 0.99 \text{ V}$$

على افتراض أن ضغط الأوكسجين المتصاعد يساوي 1.0 ضغط جوي ويحسب جهد الخلية بتطبيق المعادلة المألوفة :

$$E_{\text{cell}} = E_c - E_a = 0.286 - (+0.99) = -0.71 \text{ V}$$

ولكي نبدأ التفاعل غير التلقائي التالي :

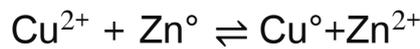


لابد من تطبيق جهداً أعلى من 0.71V من بطارية خارجية.

٩-٥: ثوابت الاتزان

: لإيجاد ثابت الاتزان في تفاعلات الأكسدة والاختزال نعود مرة ثانية إلى الخلية الموضحة فني

الشكل (١) والتي يحسب جهدها كما يلي :



$$E_{\text{cell}} = E_{\text{Zn}} - E_{\text{Cu}}$$

$$+0.345 - 0.059/2 \log 1/[\text{Cu}^+] - (-0.763 - 0.059/2 \log 1/[\text{Zn}^+]) = [0.345 - (-0.763) - 0.059 \log [\text{Zn}^+]/[\text{Cu}^+]]$$

وعندما نسمح للتيار بالمرور خلال هذه الخلية فإن $[\text{Zn}^+]$ يزداد مع الزمن وفي نفس الوقت يقل

$[\text{Cu}^{2+}]$ ويقل نتيجة لذلك E_{cell} إلى أن نصل إلى حالة الاتزان التي عندها يصبح $E_{\text{cell}}=0$ أي

أن $E_{\text{Cu}} = E_{\text{Zn}}$ وفي هذه الحالة يتوقف التيار وتؤول المعادلة السابقة إلى :

$$+0.345 - 0.059/2 \log 1/[\text{Cu}^+] - (-0.763 - 0.059/2 \log 1/[\text{Zn}^+]) = [0.345 -$$

$$(-0.763) - 0.059 \log [Zn^{2+}]/[Cu^{2+}] = 0.00 \text{ V}$$

وبترتيب هذه المعادلة نحصل على ثابت الاتزان :

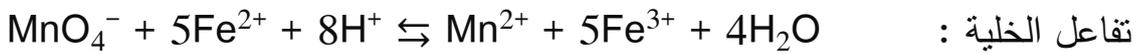
$$\text{Log } K_{\text{eq}} = \log [Zn^{2+}]/[Cu^{2+}] = 2 \times [0.345 - (-0.763)]/0.059$$

نستطيع أن نقول بشكل عام أنه في تفاعلات الأكسدة والاختزال يحسب ثابت الاتزان من المعادلة العامة التالية :

$$\text{Log } K_{\text{eq}} = n(E^0_{\text{c}} - E^0_{\text{a}})/0.059$$

حيث n تمثل عدد الالكترونات المنتقلة في تفاعل الخلية وليس تفاعل القطب.

مثال: أحسب ثابت الاتزان للتفاعل التالي :



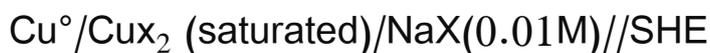
الحل :



$$\text{Log } K_{\text{eq}} = n(E^0_{\text{c}} - E^0_{\text{a}})/0.059 = 5(1.51 - 0.771)/0.059 = 62.7$$

$$K_{\text{eq}} = 5 \times 10^{62}$$

لحساب حاصل الإذابة للمركب CuX_2 عن طريق قياس جهد الخلية نضيف المركب الصلب إلى محلول 0.01M من NaX إلى أن نصل إلى حالة التشبع ثم نقيس الجهد باستخدام قطب الهيدروجين القياسي SHE كمرجع، ويمكن تمثيل هذه الخلية كما يلي: -



وبافتراض أن جهد الخلية المقاس 0.01V ونظراً لأن قطب النحاس يمثل المصعد كما يتبين من رمز الخلية أعلاه . لذا نجد أن:

$$E_{\text{cell}} = E_c - E_a$$

$$0.01 = 0 - (E_{Cu}^{\circ} - 0.059/2 \log 1/2 \cdot 1/[Cu^+])$$

ومن هذه المعادلة نجد أن:

$$[Cu^{+2}] = 1.7 \times 10^{-12} \text{ M}$$

$$[X] = 0.01 + 2 \times 1.7 \times 10^{-12} = 0.01M$$

$$\begin{aligned} K_{SP} &= 1.7 \times 10^{-12} \times (0.01)^2 \\ &= 1.7 \times 10^{-16} \end{aligned}$$

إذ كان تفاعل القطب حساس لإيون الهيدروجين فإنه يمكن عن طريق قياس جهد هذا

القطب إيجاد ثابت التفكك للحمض كما يتضح من المثال التالي :

مثال : احسب ثابت التفكك للحمض. HA في الخلية التالية :



إذا علمت أن جهدها المقاس 0.295V

الحل : (تفاعل المصعد)



وحيث أن :

$$E_a = 0 - 0.059/2 \log P_{\text{H}_2}/[\text{H}^+]^2$$

$$E_c = E_{\text{SCE}} = 0$$

$$E_{\text{cell}} = E_c - E_a$$

$$0.295 = 0 - (0 - 0.059/2 \log P_{\text{H}_2}/[\text{H}^+]^2)$$

$$= 0.059/2 \log 1/[\text{H}^+]^2$$

$$[\text{H}^+] = 1.0 \times 10^{-5}$$

وأن جزء بسيط جدا من الحمض HA قد تفكك كما تبين من تركيز $[\text{H}^+]$ المحسوب لذا يمكن افتراض أن تركيزه لم يتغير كما يمكن افتراض أن تركيز A^- لم يتغير أيضا من جراء تفكك الحمض لأن A^- الناتجة من تفكك الحمض صغيرة جدا مقارنة بتركيز NaA، بناء على ذلك نجد أن :

$$K_a = [\text{H}^+] [\text{A}^-] / [\text{HA}]$$

$$= 1.0 \times 10^{-5} (0.03) / 0.01 = 3.0 \times 10^{-5}$$

أنواع الأقطاب :

هناك العديد من الأقطاب المختلفة إلا أن أغلب الأقطاب المستخدمة في التحليل الكيميائي تدخل ضمن الأنواع التالية :

١ - أقطاب من النوع الأول: وهذه عبارة عن سلك أو قضيب فلزي مغموس في محلول يحتوي على أيونات ذلك الفلز ومن الأمثلة على ذلك قطب الفضة الذي يتكون من سلك من الفضة مغموس في محلول نترات الفضة وقطب النحاس الذي يتألف من سلك من النحاس مغموس في محلول كبريتات النحاس... الخ. ويرمز لهذا النوع بالرمز العام M/M^{n+} كما يكتب تفاعله بالصورة التالية:



ويحسب جهده من معادلة نيرنست بالطريقة المألوفة :

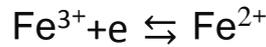
$$E = E^{\circ} - \frac{0.059}{n} \log \frac{1}{[M^{n+}]}$$

ونود الإشارة إلى أن عدد الأقطاب المستخدمة من هذا النوع قليلة جدا ويعود ذلك إلى ميل الفلزات إلى تكوين أكاسيد مما يؤدي إلى تغير جهد القطب مع الزمن

٢ - أقطاب من النوع الثاني: الرمز العام لهذا النوع من الأقطاب $M/MX/X^{n-}$ حيث أن MX ملح قليل الذوبان للفلز M أي أن القطب عبارة عن سلك من الفلز M مغطى بطبقة من الملح MX ومغموس في محلول يحتوي على أنيون الملح X^{n-} ، ومن الأمثلة على ذلك قطب الفضة كلوريد الفضة $Ag^{\circ}/AgCl_{(s)}/Cl^{-}$ وقطب الكالوميل المشبع $Hg^{\circ}/Hg_2Cl_{2(s)}/Cl^{-}$ والليذان سوف نتحدث عنهما بعد قليل.

٣- أقطاب من النوع الثالث: من أهم الأمثلة على هذا النوع ما يسمى قطب معقد الزئبق مع الـ EDTA والذي يرمز له بالرمز $Hg/HgY^{2-}, NY^{2-}, N^{n+}$ ويستخدم لقياس تراكيز الفلزات التي تكون معقداتها مع الـ EDTA أقل. ثباتاً من المركب المعقد HgY^{2-}

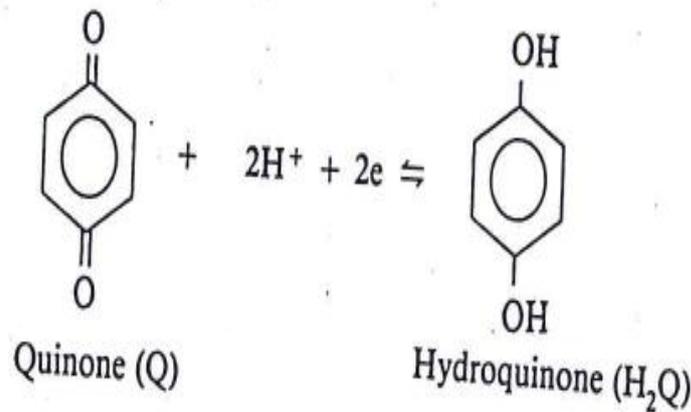
٤- أقطاب الأكسدة والاختزال: يتألف هذا النوع من سلك من عنصر خامل (غالباً البلاتين) مغموس في محلول يحتوي على الشكل المؤكسد والمختزل (الذائبين لنصف : التفاعل، ومن الأمثلة على ذلك قطب الحديد الذي يتألف من سلك من البلاتين مغموس في محلول يحتوي على Fe^{3+} و Fe^{2+} :



ويعتمد جهد هذا القطب على تركيز الشكلين المؤكسد والمختزل :

$$E = E^0 - 0.059 \log \frac{[Fe^{2+}]}{[Fe^{3+}]}$$

ويجب التنبيه إلى أن وظيفة سلك البلاتين نقل الألكترونات إلى أو من المحلول دون أن يشترك في تفاعل القطب. ويدرج ضمن هذا النوع أيضاً قطب الهيدروجين H^+ , Pt/H_2 والذي سوف نتحدث عنه في القسم التالي وكذلك قطب (Quinhydrone electrode $(Pt/Q, H_2Q)$) الذي يستخدم لقياس الرقم الهيدروجيني:



الأقطاب المرجعية: Reference (standard) electrodes

يطلق على القطب الذي يعتمد جهده على تركيز المادة المراد تحليلها اسم قطب الدليل indicator electrode أو القطب العامل working electrode وهذا هو الذي يهمننا في التحليل الكهربائي ولكن كما ذكرنا سابقا لايمكن قياس جهد هذا القطب إلا بتوصيله بقطب آخر معلوم الجهد يدعى بقطب المرجع أو القطب القياسي، ومن أهم الشروط الواجب توافرها في قطب المرجع أن يكون جهده ثابت تحت ظروف التجربة بحيث لايتغير عند مرور تيار بسيط في الخلية وهذا يجعل أي تغير في جهد الخلية يعبر فقط عن التغير في جهد قطب الدليل والذي بدوره يعتمد على تركيز المادة المراد تحليلها، كما يجب أن يكون قطب المرجع سهل التركيب وذو تفاعل عكسي. وسوف نستعرض فيما يلي أهم الأقطاب المرجعية المستخدمة:

قطب الهيدروجين القياسي: Standard Hydrogen Electrode (SHE)

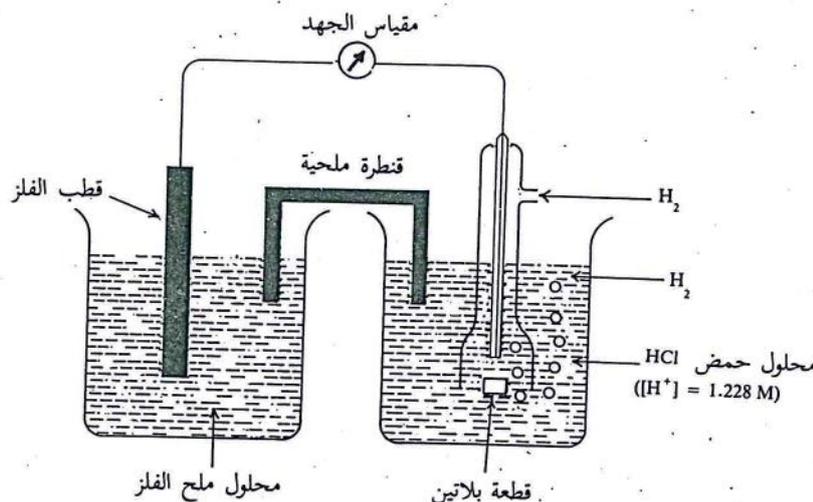
يتكون هذا القطب كما هو مبين في الشكل (٣) من قطعة من البلاتين مغموسة في محلول لحمض الهيدروكلوريك ذو تركيز فعال يساوي الوحدة ($[H^+] = 1.23M$)، ويمرر غاز الهيدروجين خلال المحلول عبر سطح قطعة البلاتين ويثبت ضغط الغاز فوق المحلول عند 1.0 ضغط جوي وقد اصطلح على أن يكون الجهد القياسي لهذا القطب تحت هذه الظروف صفراً:



$$E = 0 - 0.059 \log (P_{H_2})^{1/2}/[H^+]$$

$$= -0.059 \log 1/[H^+]$$

$$= -0.059 \text{ pH}$$



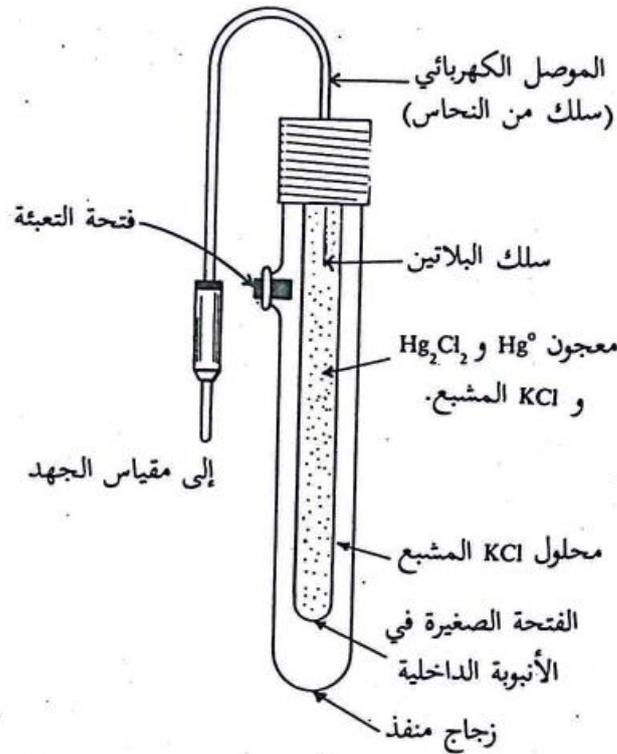
شكل ٣: رسم تخطيطي يبين قطب الهيدروجين القياسي عند استخدامه في قياس الجهود .
القياسية للعناصر.

وعلى الرغم من أن هذا القطب كان مهماً في تقدير الجهود القياسية للتفاعلات المختلفة إلا أن استخدامه في قياس الرقم الهيدروجيني للمحاليل محدود جداً وذلك نظراً لصعوبة تحضيره واستخدامه مقارنة بقطب الزجاج كما سنرى فيما بعد.

قطب الكالوميل المشبع (SCE) Saturated Calomel Electrode (SCE): تعتبر أقطاب

الكالوميل من أكثر الأقطاب المرجعية المستخدمة لسهولة تحضيرها وتختلف عن بعضها في تركيز كلوريد البوتاسيوم فقط، ومن أشهر أقطاب الكالوميل وأكثرها استخداماً ما يسمى بقطب الكالوميل المشبع وسمي بهذا الاسم لاستخدام محلول مشبع من كلوريد البوتاسيوم ويتألف كما يتضح من الشكل (٤) من معجون يحضر بواسطة خلط كمية صغيرة من الزئبق وكمية من كلوريد الزئبق الصلب Hg_2Cl_2 والذي يدعى بالكالوميل ويضاف إلى ذلك كمية من كلوريد البوتاسيوم الصلب ثم

يرطب هذا المعجون بكمية صغيرة من محلول كلوريد البوتاسيوم وبعد ذلك يوضع في أنبوبة داخلية ويتم توصيله كهربائية باستخدام سلك من البلاتين المتصل بسلك من النحاس الذي يوصل بجهاز قياس الجهد، وتتصل هذه الأنبوبة الداخلية عن طريق فتحة صغيرة بالأنبوبة الخارجية التي تحتوي على محلول كلوريد البوتاسيوم المشبع. ويتصل هذا القطب بمحلول العينة عن طريق أنبوبة شعرية مسدودة بقطعة من الإسبستوس أو السيراميك النفاذ، وفي حالة ما يكون من الضروري عدم تلوث بمحلول العينة بالكلوريد فإنه لا بد من استخدام قنطرة ملحية من نترات البوتاسيوم لنفس الغرض. وفي المعايرات اللامائية إما أن نذيب كلوريد البوتاسيوم في الميثانول أو نستعمل قنطرة ملحية.



شكل ٤: رسم يوضح تركيب قطب الكالوميل المشبع المرجعي.

يرمز لهذا القطب كما سبق أن ذكرنا بالرمز: $\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{Cl}_2(\text{s})/\text{Cl}^-$

ويكتب نصف تفاعله بالصورة التالية :



ويحسب جهده من العلاقة :

$$E = E^\circ - \frac{0.059}{2} \log [\text{Cl}^-]^2$$

ولقد وجد أن جهد قطب الكالوميل المشبع يساوي 0.242 فولت بالنسبة لقطب الهيدروجين القياسي ويمكن استخدامه كقطب دليل التقدير الكلوريد كما يمكن استخدام التركيب $\text{Hg}^\circ/\text{HgSO}_4/\text{SO}_4^{2-}$ لهذا القطب عندما يشكل الكلوريد عقبة في التحليل.

قطب الفضة - كلوريد الفضة: $\text{Ag}/\text{AgCl}(\text{s})/\text{Cl}^-$ Silver - Silver Chloride Electrode

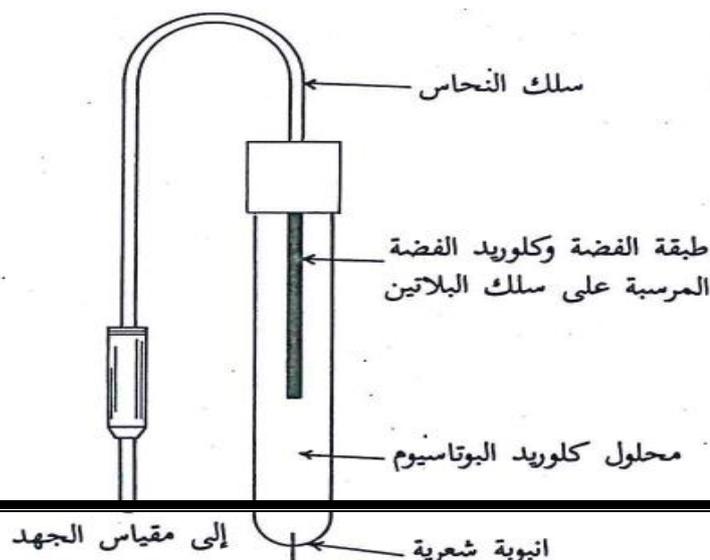
يشبه هذا القطب (شكل ٥) في تركيبه قطب الكالوميل المشبع حيث يتكون من سلك من البلاتين مطلي بطبقة من الفضة المغطاة بطبقة من كلوريد الفضة الصلب، ويغمس هذا السلك في محلول كلوريد البوتاسيوم ويوصل من الطرف الآخر بمقياس الجهد بواسطة سلك من النحاس كما يتم توصيله بمحلول العينة عن طريق قنطرة ملحية من كلوريد البوتاسيوم أو باستخدام زجاج منفذ أو أنبوبة شعيرية صغيرة كما في قطب الكالوميل المشبع. ويكتب تفاعل هذا القطب بالصورة التالية :



ويحسب جهده من العلاقة:

$$E = E^\circ - 0.059 \log [\text{Cl}^-]$$

وتجدر الإشارة إلى أنه يمكن استخدام قطب الفضة - كلوريد الفضة كقطب دليل التقدير كل من أيونات الكلوريد أو الفضة أو أي أنيون يكون راسب مع الفضة مثل اليوديد والبروميد والكبريتيد.



شكل ٥: رسم يوضح تركيب قطب الفضة - كلوريد الفضة المرجعي.

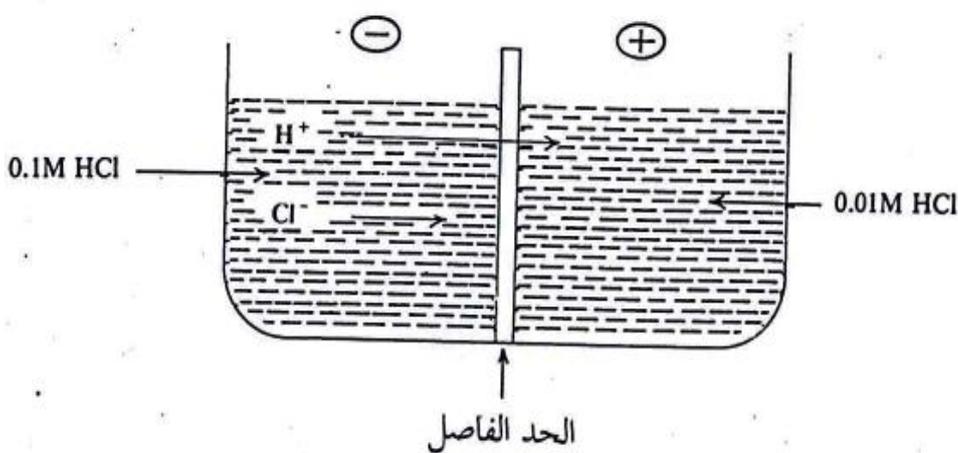
جهد اتصال السائل : Liquid junction potential

لكي نكون أدق في حسابتنا فلا بد من كتابة معادلة حساب

جهد الخلية بالصورة التالية:

$$E_{\text{cell}} = E_c - E_a + E_j$$

ويعرف الجهد الذي أضفناه E_j بجهد اتصال السائل والذي قد يكون موجبة أو سالبة، وقد سمي بهذا الاسم لأنه ينشأ عند الحد الفاصل بين محلول العينة (محلول قطب الدليل) ومحلول قطب المرجع. ولتوضيح ذلك نفترض أن محلول قطب المرجع عبارة عن $0.1M$ من حمض الهيدروكلوريك. وأن محلول العينة $0.1M$ من نفس الحمض ولنفترض أنه يفصل بين هذين المحلولين حد فاصل يمنع اختلاطهما كطبقة رقيقة من الزجاج المنفذ هكذا:



الحد الفاصل سنجد أن أيونات H^+ و Cl^- تنتشر من المحلول المركز باتجاه المحلول المخفف بسرعة تعتمد على نوع الأيون وعلى الفرق في التركيز بين المحلولين، وفي هذا المثال تنتشر أيونات H^+ بسرعة أكبر من أيونات Cl^- ولهذا يصبح الجانب الأيسر من الحد الفاصل مشحون بشحنة سالبة والجانب الأيمن بشحنة موجبة ونتيجة لذلك يحدث انفصال للشحنة ونشوء جهد يعرف بجهد اتصال السائل والذي يساوي $40\text{mV} +$ ، ويعتبر هذا الجهد عالية نظرا لأن أيونات H^+ أسرع بكثير من أيونات Cl^- ولا شك أن هذا الجهد سيقبل كلما قل تركيز الحمض على الجانب الأيسر ويصبح صفرا عندما يتساوى تركيز الحمض على الجانبين. وكمثال آخر نأخذ الحد الفاصل بين المحلولين $0.1\text{M KCl}/0.01\text{M KCl}$ حيث نجد أن سرعة انتشار الأيونات متساوي تقريبا (سرعة انتشار Cl^- أكبر بقليل جدا من سرعة انتشار K^+) ولهذا فإن جهد اتصال السائل صغيرة جدا ويساوي 1.0mv .

يمكن تقليص جهد اتصال السائل بوضع قنطرة ملحية بين محلولي القطبين والتي تتألف عادة من محلول مشبع من ملح ذو أيونات متساوية في سرعة انتشارها مثل ملح كلوريد البوتاسيوم (4M) وعندما يتداخل أحد أيونات هذا الملح في عملية التحليل يستخدم بدلا منه ملح كلوريد الأمونيوم أو نترات البوتاسيوم حسب الحالة. ويوجد عدة أنواع من القناطر الملحية والاتصالات الالكتروليتيّة electrolyte junction مثل الزجاج المطحون أو الأنابيب الشعرية المسدودة بقطعة من الاسبتوس المنفذ أو استخدام السيراميك... الخ وكل هذه تجعل جهد اتصال السائل صغير جدا بحيث يمكن إهماله.

. ملاحظات على جهد اتصال السائل :

١- جهد اتصال السائل غير ثابت ويتغير بتغير تركيز محلول قطب الدليل (محلول العينة)

على اعتبار أن تركيز محلول قطب المرجع ثابت.

٢ - نضطر إلى فصل محلول قطب الدليل عن محلول قطب المرجع حتى لا يؤثر أحدهما

على جهد القطب الآخر.

٣- لا يمكن استعمال سلك فلزي لتوصيل المحلولين لأن ذلك يؤدي إلى نشوء قطبين آخرين كما ذكرنا سابقاً.

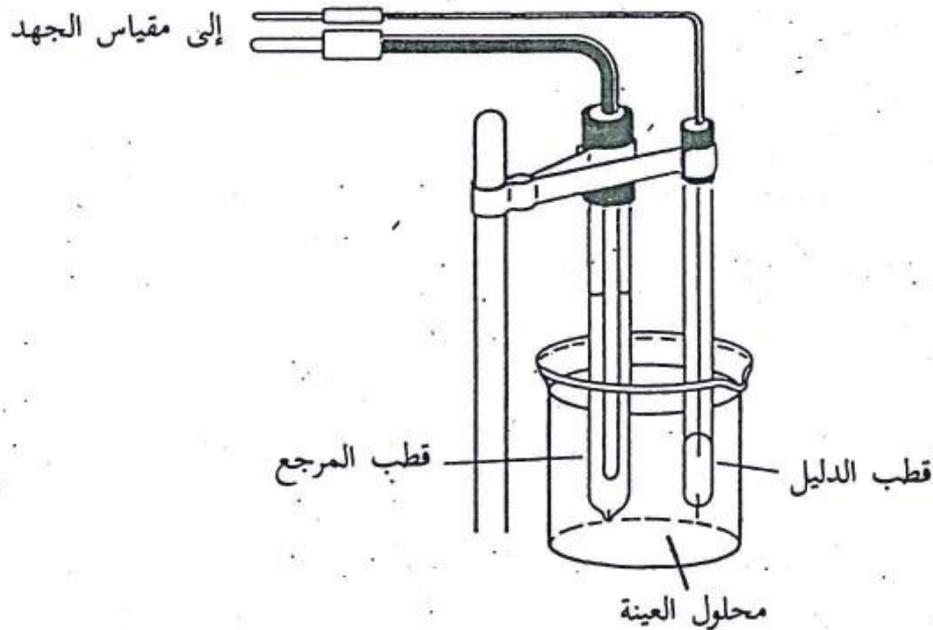
٤- في أغلب الخلايا الكهروكيميائية يوجد جهد اتصال السائل وفي قليل منها يمكن حسابه أو قياسه إلا أنه في أغلبها لا يمكن معرفته لذا نلجأ إلى تلافية أو تقليله باستخدام الاتصال الالكتروليتي المناسب.

الطرق الجهدية

مقدمة :

لقد لاحظنا سابقا أن جهد القطب يعتمد على التركيز ولهذا يمكن إيجاد الأخير عن طريق قياس الأول وهذا هو مبدأ طرق التحليل الجهدية. وتنقسم الطرق الجهدية إلى نوعين يدعى أحدهما بالطرق الجهدية المباشرة ويعتمد على قياس جهد قطب الدليل عند غمسه في محلول العينة والمحاليل القياسية. أما النوع الآخر فيسمى المعايرات الجهدية ويعتمد على إيجاد نقطة التكافؤ عن طريق قياس التغير في جهد قطب الدليل أثناء المعايرة والذي يكون حساسة لأيون واحد أو أكثر من الأيونات المشتركة في تفاعل المعايرة.

ويتكون الجهاز المستخدم في الطرق الجهدية عمومة (شكل ١) من خلية جلفانية



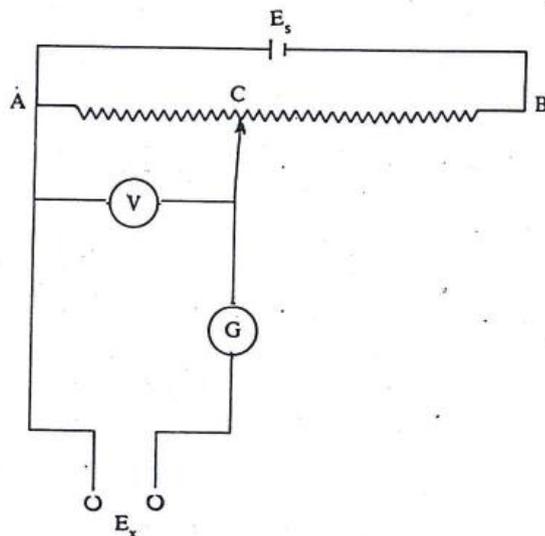
شكل ١ : جهاز طرق التحليل الجهدية

تحتوي على قطب مرجع وقطب دليل بالإضافة إلى مقياس للجهد، وتعتبر الأقطاب الفلزية والأقطاب الانتقائية من أهم أقطاب الدليل المستخدمة في الطرق الجهدية ونظرا لأننا سبق أن ناقشنا كل من الأقطاب المرجعية والأقطاب الفلزية في الفصل السابق، لذا سنتهّم في هذا الفصل بالأقطاب الانتقائية ومقياس الجهد.

قياس الجهد:

تتضمن الطرق الجهدية عموما قياس جهد الخلية الجلفانية الذي يتطلب عدم مرور تيار كهربائي خلال الخلية لأن مرور التيار يعني انتقال الكترولونات وهذا يعني تغيير في تراكيز الشكل المؤكسد والشكل المختزل لأنصاف تفاعلها والذي بدوره يؤدي إلى تغيير في الجهد. ونقصد بذلك أن الجهد المقاس عند مرور تيار كهربائي في الخلية لا يعبر عن التركيز الأصلي لمحلول العينة وإنما يعبر عن التركيز عند الزمن الذي تم فيه قياس الجهد نظرا لأن التركيز يتغير مع الزمن عند مرور التيار الكهربائي. نستنتج مما سبق أنه لا يمكن استخدام الفولتميتر (d-c voltameter) لقياس الجهد نظرا لأنه يتطلب مرور تيار بسيط لتشغيل العداد ولهذا لا بد من استخدام مقياس الجهد potentiometer أو مقياس الرقم الهيدروجيني pH meter وذلك . القياس الجهد في طرق التحليل الجهدية.

يتألف مقياس الجهد (الشكل ٢) من خلية قياسية (E_s) standard cell موصلة



شكل ١٠ - ٢: قياس جهد خلية العينة بواسطة مقياس الجهد.

بالمقاومة AB وعند مرور تيار كهربائي خلال تلك المقاومة سنجد أنه يحدث نقص في الجهد potential drop بين A و B يساوي E_{AB} .

$$E_{AB}=iR_{AB} \text{ : أي أن}$$

حيث أن شدة التيار و R_{AB} تمثل المقاومة AB وذلك حسب قانون أوم. وهذا يعني أنه يمكن التحكم في جهد الخلية القياسية وذلك باستخدام موصل متحرك C يتحرك عبر المقاومة ولهذا فإن مقياس الجهد يعطي جهداً حسب المطلوب إبتداءً من الصفر عندما تنطبق C على A إلى أعلى حد وذلك عندما تنطبق C على B. لاحظ أن التيار ثابت لذا فإن تغيير المقاومة AC هو الذي يتحكم في مدى الجهد المقدم.

ولقياس جهد خلية العينة E_x توصل بمقياس الجهد كما في الشكل (٢) بحيث يكون جهد الخلية القياسية $E_{AC} = iR_{AC}$ مساوية لجهد خلية العينة E_x ومعاكس له أي أننا نقوم بتغيير وضع الموصل المتحرك C إلى أن تتحقق المساواة null point ويعرف ذلك من قراءة مقياس التيار galvanometer (G) الذي يشير إلى عدم مرور تيار كهربائي وفي هذه الحالة نجد أن الجهد المعطي من الخلية القياسية E_{AC} والذي يمكن قراءته من الفولتامتر (V) d-c voltmeter يساوي جهد خلية العينة E_x .

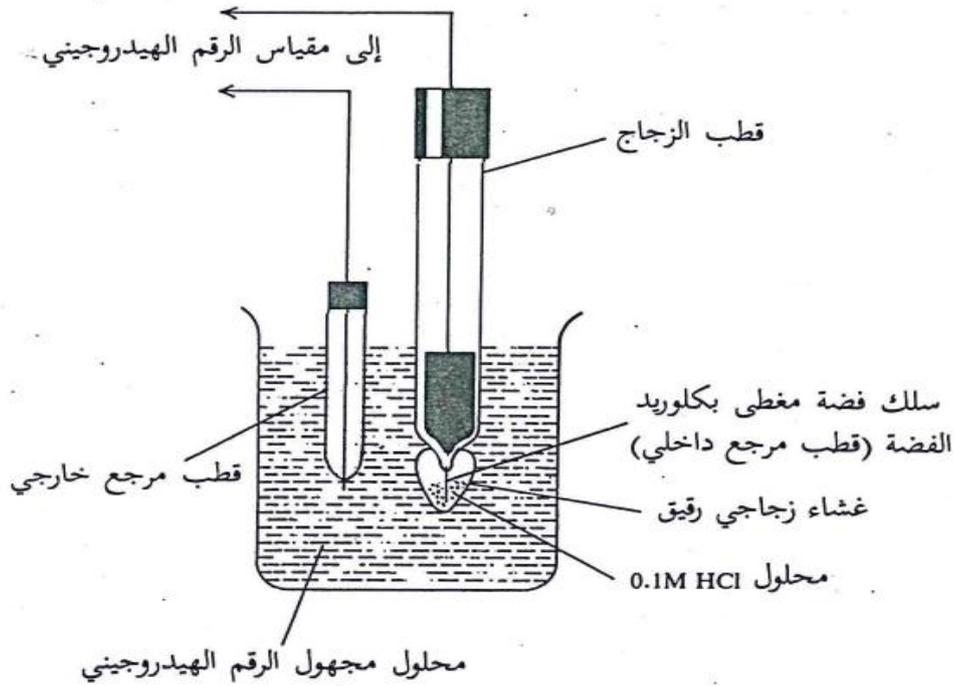
القطب الانتقائي: Ion Selective Electrodes

هو القطب الذي يعتمد جهده على تركيز أيون معين فقط ومن هنا جاءت التسمية وبناءً على ذلك فإننا نحتاج لكل أيون قطب خاص به، وقد يكون في هذا الكلام نوع من المبالغة لأن بعض الأقطاب الانتقائية تكون حساسة لعدد محدود من الأيونات وليس فقط الأيون واحد. ويوجد ثلاثة أنواع رئيسية للأقطاب الانتقائية تختلف عن بعضها في نوع الغشاء membrane المستخدم وهي الأقطاب الزجاجية والأقطاب السائلة والأقطاب الصلبة. وتجدر الإشارة إلى أن الطريقة التي ينشأ

بها الجهد في الأنواع الثلاثة هي نفسها تقريبية لذا سنقوم بمناقشة الأقطاب الزجاجية بالتفصيل نظرا لأنها أكثر شيوعا وبعد ذلك نتطرق باختصار إلى النوعين الآخرين.

الأقطاب الزجاجية Glass Electrodes

عند وضع غشاء زجاجي رقيق thin glass membrane بين محلولين يحتويان على أيونات الهيدروجين ولكن بتركيز مختلف فإنه ينشأ جهد عبر الغشاء الزجاجي وبالتالي يتكون لدينا قطب يعتمد جهده على تركيز $[H^+]$ على جانبي الغشاء، وعند تثبيت تركيز $[H^+]$ على أحد الجانبين فإن الجهد في هذه الحالة يعتمد على تركيز $[H^+]$ في الجانب الآخر. هذا هو مبدأ أقطاب الزجاج المستخدمة لقياس الرقم الهيدروجيني. ويتكون قطب الزجاج كما في الشكل (٣) من غشاء زجاجي يوجد على جانبه الداخلي محلول يسمى بالمحلول الداخلي وفيه تركيز $[H^+]$ ثابت (يستخدم عادة محلول منظم $pH = 7$) ويحتوي المحلول الداخلي أيضا على أيون قطب المرجع الداخلي فمثلا إذا استخدمنا قطب كلوريد الفضة كقطب مرجع داخلي فلا بد أن يحوي المحلول الداخلي على أيون الكلوريد.



شكل ٣: خلية لقياس الرقم الهيدروجيني وقد كبر قطب الزجاج للتوضيح

والغرض من وجود قطب المرجع الداخلي هو فقط لمجرد توصيل قطب الزجاج كهربائية بالدائرة وجهده ثابت ويعتمد على تركيز الكلوريد في المحلول الداخلي. ويوجد على الجانب الخارجي للغشاء المحلول الخارجي والذي يراد قياس الرقم الهيدروجيني له، ويتم قياس جهد قطب الزجاج بالنسبة إلى قطب مرجع خارجي غالباً ما يكون قطب الكالوميل المشبع الذي يغمس في المحلول الخارجي لذا يمكن تمثيل الخلية الموجودة في الشكل (٣) بالصورة التالية :

قطب مرجع داخلي	المحلول الداخلي (محلول منظم)	الغشاء الزجاجي	المحلول الخارجي (محلول مجهول الرقم الهيدروجيني)	قطب مرجع خارجي
----------------	---------------------------------	----------------	--	-------------------

أقطاب الغازات: Gas-Sensing Electrodes

يتكون القطب من هذا النوع من غشاء رقيق منفذ للغاز حيث ينفذ الغاز من خلاله إلى محلول داخلي ويحدث تفاعل للغاز في المحلول الداخلي وبينج عن ذلك مثلاً الأيون X يغمس في المحلول الداخلي قطب انتقائي للأيون X يعتمد جهده على تركيز X الذي بدوره يعتمد على تركيز الغاز. ومن الأقطاب الانتقائية ايضاً (الأقطاب السائلة - الأقطاب الصلبة - أقطاب الانزيمات) سنلخص فيما يلي بعض النقاط المهمة عند استخدام الأقطاب الانتقائية عامة :

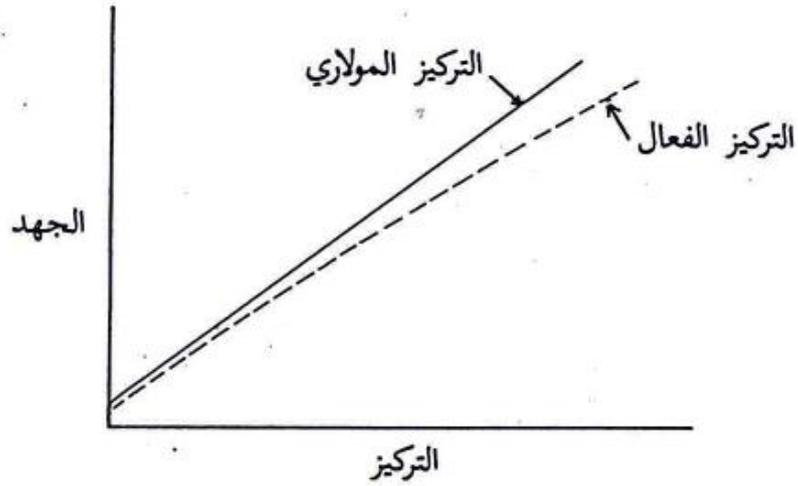
١- معظم الأقطاب الانتقائية ذات مقاومة عالية ولهذا لا بد من استخدام مقياس الرقم الهيدروجيني لقياس الجهد.

٢- عند استخدام هذه الأقطاب في الطرق الجهدية المباشرة كما سنرى فإن العلاقة بين

التركيز أو لوغارتم التركيز والجهد تكون خطية عبر مجال واسع نسبياً.

٣- المقصود بالتركيز في معادلة نيرنست هو التركيز الفعال كما ذكرنا آنفاً لذا يتوقع وجود

خطاً بسيطاً إذا استعملنا التركيز المولاري بدلاً من التركيز الفعال (شكل 4).



شكل 4: يوضح الخطأ الناتج عن استعمال التركيز المولاري بدلا من التركيز الفعال.

٤ - غالبا ما يلزم تنقيح الغشاء في محلول يحتوي على الأيون الذي يكون القطب حساسة له وذلك قبل استخدامه.

٥ - تستجيب الأقطاب الانتقائية للأيونات الحرة فقط ولهذا فإن وجود أي مادة تتفاعل مع تلك الأيونات مثل العوامل المؤكسدة أو عوامل التعقيد سوف تتداخل في عملية التحليل فمثلا قطب اليوديد يستجيب لأيون اليوديد I^- وليس لأيون اليودات IO_3^- .

٦ - يمكن استخدام الأقطاب الانتقائية في المحاليل العكرة والملونة ولهذا فهي تمتاز في هذا المجال عن الطرق الطيفية.

٧ - تتراوح حساسية الأقطاب الانتقائية ما بين $10^{-7}M$ - $10^{-4}M$ تبعا لنوع القطب.

٨ - جميع الأقطاب الانتقائية تقريبا تتطلب معايرة من وقت إلى آخر.

الطرق الجهدية المباشرة :

في هذه الطرق والتي لاشك أنك ألفتها من مناقشاتنا السابقة يغمس كل من قطب الدليل قطب المرجع في المحلول المراد تقديره ويتم قياس الجهد عن طريق توصيل هذين القطبين بمقياس الجهد أو مقياس الرقم الهيدروجيني (شكل ١):

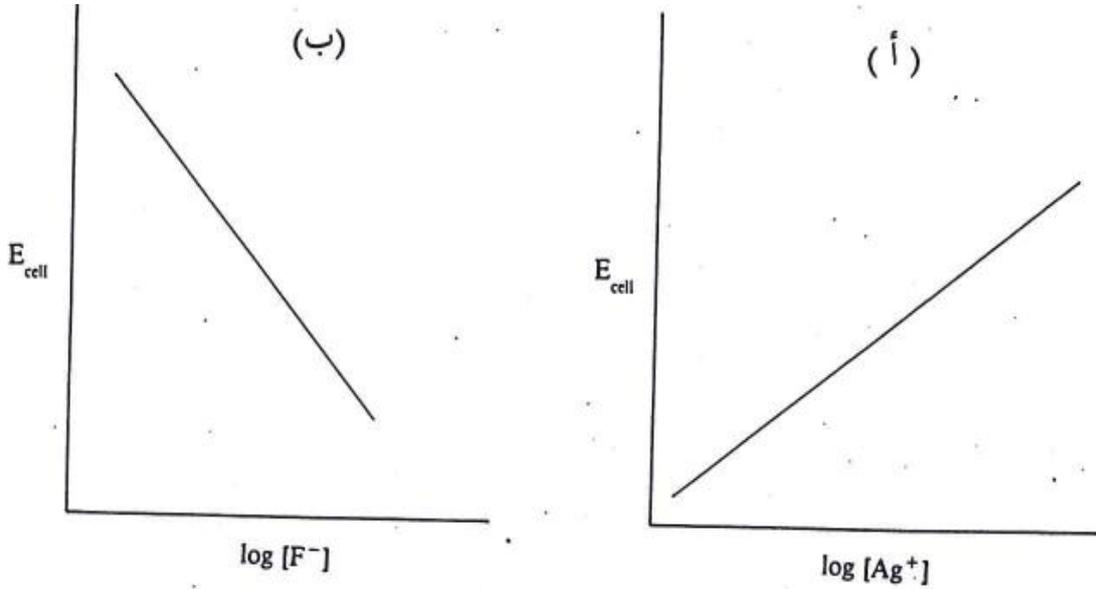
$$E_{\text{cell}} = E_c - E_a + E_j$$

حيث E_{cell} جهد الخلية المقاس و E_c و E_a هما جهد قطب المرجع وجهد قطب الدليل ويعتمد أي منهما يمثل المهبط وأي منهما يمثل المصعد على قطبينهما النسبية أي على جهدهما القياسي، و E_j جهد اتصال السائل والذي يمكن اعتباره ثابتة تقريبا. وحيث أن جهد قطب المرجع ثابت لذا فإن جهد الخلية يتناسب مع جهد قطب الدليل E_{ind} :

$$E_{\text{ind}} = E_{\text{ind}}^{\circ} - \frac{0.059}{n} \log \frac{[\text{red}]^b}{[\text{ox}]^a}$$

$$E_{\text{cell}} = K - \frac{0.059}{n} \log \frac{[\text{red}]^b}{[\text{ox}]^a}$$

حيث أدخل الثابت E_{ind}° ضمن الثابت K الذي يشمل جهد قطب المرجع وجهد اتصال السائل... الخ كما ذكرنا سابقا. وتجدر الإشارة إلى أنه من النادر استخدام المعادلة السابقة لإيجاد التركيز حيث يعتمد غالبا على استخدام طريقة منخني التعبير القياسي وذلك بقياس الجهد لكل من المحاليل القياسية والمحلول المجهول ومن ثم رسم العلاقة بين لوغاريتم التركيز وجهد الخلية ومن هذا الرسم نستطيع إيجاد تركيز المحلول المجهول بالطريقة المعتادة (شكل ٥).



شكل ٥: منحني التعيير القياسي في الطريقة الجهدية المباشرة .

(أ) منحني قياسي لتقدير الفضة باستخدام قطب الفضة .

(ب) منحني قياسي لتقدير الفلوريد باستخدام قطب الفلوريد الانتقائي.

وحيث أن جهد اتصال السائل يختلف باختلاف تركيز محلول العينة لذا يمكن جعله ثابت . تقريبا وذلك بجعل تراكيز المحاليل القياسية متقاربة وقريبة من تركيز المحلول المجهول. وحتى يتساوى الخطأ الناتج عن استخدام التركيز المولاري بدلا من التركيز الفعال يضاف إلى كل من المحاليل القياسية والمحلول المجهول كمية من محلول الكتروليتي مركز وبذلك تصبح القوة الأيونية لتلك المحاليل متقاربة. لاحظ أن القوة الأيونية الأصلية لمحلول العينة عادة ما تكون مجهولة ولكن بعد إضافة المحلول الكتروليتي المركز تصبح القوى الأيونية الأصلية للمحاليل القياسية وكذلك محلول العينة ضئيلة جدا نسبية ويمكن إهمالها. ويمكنك أن تتوقع أنه في حالة عدم إضافة

المحلول الالكتروليتي المركز فإن العلاقة بين لوغارتم التركيز المولاري وجهد الخلية ستكون غير خطية.

وتعتبر الطريقة الجهدية المباشرة طريقة سهلة وسريعة ومن الممكن جعل التحليل يتم بطريقة . ذاتية automatic بسهولة. والعيب الرئيسي للطرق المباشرة مقارنة بطريقة المعايرات الجهدية أنها أقل دقة (تكرارية) نظرا لأن هناك عوامل كثيرة تؤثر على الجهد المقاس مثل جهد اتصال السائل والقوة الأيونية للمحلول والثابت K والتي يصعب تثبيتها بدقة جيدة .

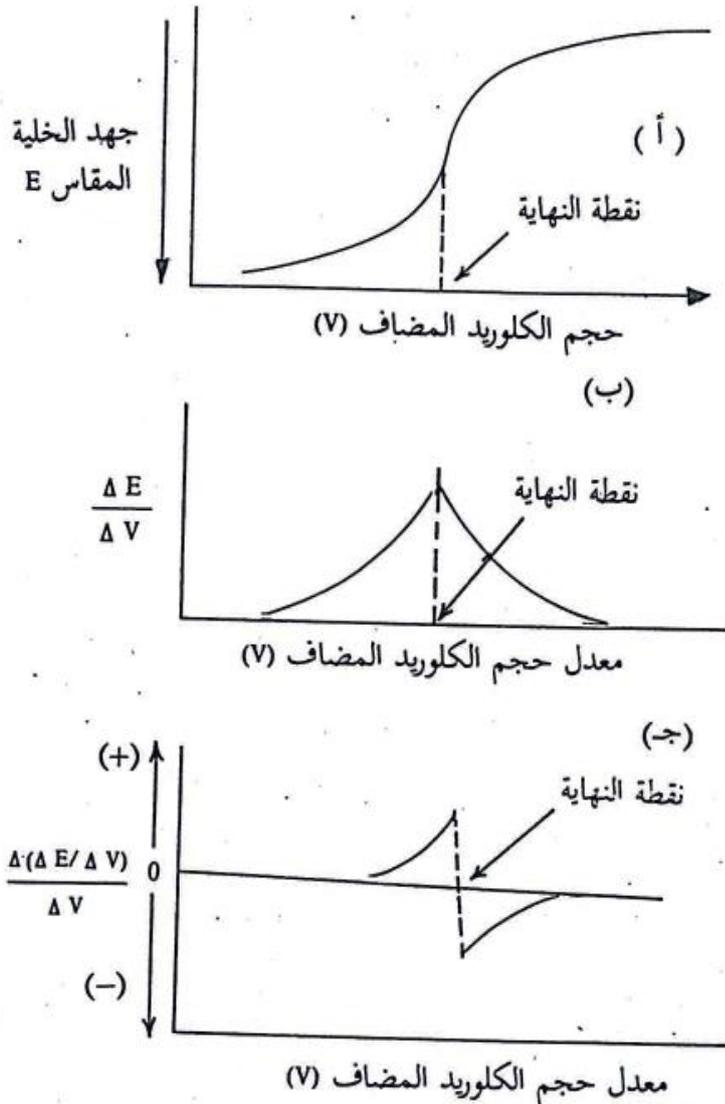
المعايرات الجهدية : Potentiometric Titration

المعايرات التقليدية باستخدام الأدلة الملونة مريحة جدا ولكن في الحالات التي يتعذر فيها استخدام الأدلة كأن يكون المحلول المعاير مخفف جدا أو ملونا، نلجأ إلى المعايرات الجهدية ذات الحساسية العالية والدقة الجيدة حيث يمكن عن طريق متابعة التغير في الجهد أثناء المعايرة تحديد نقطة التكافؤ. وجهاز المعايرات الجهدية بسيط جدا ويتكون من قطب دليل : يستجيب جهده لتركيز إحدى المواد الداخلة في تفاعل المعايرة وقطب مرجع مناسب وكأس وسحاحه. ويوصل هذين القطبين بمقياس الجهد potentiometer أو مقياس الرقم الهيدروجيني pH meter، وعن طريق رسم العلاقة بين الجهد المقاس أثناء المعايرة وحجم المحلول القياسي المضاف نستطيع تحديد نقطة التكافؤ (نقطة النهاية) التي يحدث عندها تغير مفاجيء في الجهد وبالتالي الحجم المكافيء من المحلول القياسي ثم تجرى الحسابات بالطريقة المعتادة. وحيث أننا نهتم بالتغير في الجهد وليس قيمته المطلقة لذا لا يلزم معرفة الجهد المطلق لقطب . الدليل كما في الطرق الجهدية المباشرة ولهذا السبب أيضا لاداعي لتقييس قطب الدليل كما أن جهد اتصال السائل والقوة الأيونية . لمحلل المعايرة ليست مهمة. كل هذه الأسباب تجعل المعايرة الجهدية أكثر مصداقية ودقة من الطرق الجهدية المباشرة (دقة المعايرات الجهدية $\pm 0.2\%$ بينما دقة الطرق الجهدية المباشرة $\pm 0.2\%$). ولتوضيح فكرة المعايرات الجهدية نأخذ معايرة الفضة بمحلل قياس من الكلوريد حيث نقوم بقياس الجهد بعد كل إضافة من محلل الكلوريد وتحصل على منحنى المعايرة البسيط

المبين في الشكل (6) لاحظ أنه كلما نضيف كمية من محلول الكلوريد كلما يقل تركيز الفضة في المحلول نظراً لتزسب كلوريد الفضة وبالتالي يقل الجهد طبقاً للمعادلة التالية :

$$E_{\text{cell}} = (K + E^{\circ}_{\text{Ag}}) + 0.059 \log [\text{Ag}^+]$$

في الحالات التي يكون فيها التغير في الجهد عند نقطة التكافؤ غير حاد، كأن يكون التفاعل بطيء مثلاً، يصعب تحديد نقطة التكافؤ باستخدام منحى المعايرة البسيط ولهذا نلجأ إلى منحى الاشتقاق الأول first derivative curve وفي حالة ما يكون التغير في الجهد عند نقطة التكافؤ غير واضح تماماً نلجأ إلى منحى الاشتقاق الثاني. ويحصل على منحى الاشتقاق الأول عن طريق رسم ميل المنحى البسيط مع معدل الحجم المضاف



شكل 6: منحنيات المعايرة الجهدية للفضة بواسطة محلول قياسي من (أ) المنحني البسيط (ب) منحني الاشتقاق (ج) منحني الاشتقاق الثاني .

(شكل6) ونقطة التكافؤ في هذه الحالة هي النقطة التي يكون عندها الميل $\Delta E/\Delta V$ أعلى ما يمكن. أما منحني الاشتقاق الثاني فيحصل عليه عن طريق رسم ميل منحني الاشتقاق الأول $\Delta(\Delta E/\Delta V)/\Delta V$ مع معدل الحجم المضاف ونقطة التكافؤ في هذه الحالة هي النقطة التي يكون الميل عندها يساوي صفر أي النقطة التي ينتقل عندها المنحني من (+) إلى (-).

وتجدر الإشارة إلى أنه يتوفر أجهزة تقوم برسم منحني الاشتقاق الأول أو الثاني أو كلاهما مباشرة باستخدام مسجل كما أنه يوجد أجهزة أتوماتيكية بحيث يتوقف إمداد المحلول القياسي عندما نصل إلى نقطة التكافؤ ذاتية ويمكن في هذه الحالة قراءة الحجم دون الحاجة إلى المنحني. كما أنه من الممكن معرفة الجهد عند نقطة التكافؤ إما حسابية أو عملية باستخدام محلول قياسي للمادة المعايرة وبعد ذلك نجري المعايرة على المحلول المجهول حتى يصل الجهد إلى قيمة الجهد عند نقطة التكافؤ ثم نوقف المعايرة ونقرأ الحجم المكافيء من المحلول القياسي.

ملاحظات على المعايرات الجهدية :

١- يستخدم قطب الزجاج كقطب دليل في معايرات الحموض والقواعد مع استخدام قطب مرجع مناسب غالباً ما يكون قطب الكالوميل المشبع.

٢- تتضمن معايرات الترسيب إزاحة بعض الأيونات مثل $F^-, I^-, Br^-, Cl^-, S^{2-}, Ag^+, pb^{2+}, SCN^-$ SO_4^{2-} الخ من المحلول لذا فإن قطب الدليل قد يكون عبارة عن فلز كاتيون الراسب مثل قطب الفضة الذي يستخدم في معايرات الفضة والهاليدات وقد يكون قطب انتقائي لكاتيون أو أنيون الراسب مثل قطب الفلوريد الانتقائي الذي يستخدم عند معايرة الفلوريد.

٣ - يستخدم سلك من البلاتين كقطب دليل في معايرات الأكسدة والاختزال.

٤ - في معايرات الـ EDTA يستخدم قطب حساس لأيون الفلز المعايير كقطب دليل.

٥ - من الممكن تقدير أي مادة تشترك في تفاعل المعايرة حتى ولو لم يستجب قطب الدليل لتلك المادة طالما أن هذا القطب يستجيب لإحدى مواد التفاعل. فمثلا يمكن معايرة الألومنيوم بواسطة محلول الفلوريد وباستخدام قطب الفلوريد كقطب دليل كما يمكن معايرة الي EDTA بواسطة محلول قياس من الكالسيوم وباستخدام قطب الكالسيوم.

٦- في الوقت الحاضر تتوفر أجهزة معايرة أوتوماتيكية حيث يمرر المحلول القياسي بشكل ذاتي وذلك بضغط زر خاص كما يظهر حجم المحلول المضاف على شاشة رقمية بعد كل إضافة ويتم في الوقت نفسه تسجيل منحنى المعايرة على مسجل الجهاز.

٧ - في بعض المعايرات نجد أن نقطة النهاية وهي النقطة التي يحدث عندها تغير مفاجيء في الجهد لا تنطبق تماما مع نقطة التكافؤ وفي مثل هذه الحالات يلزم تصحيح هذا الخطأ عن طريق استخدام محلول قياس للمادة المعايرة.

٨ - المعايرات الجهدية حساسة نسبية حيث يمكن في حالات كثيرة معايرة $10^{-4}M$ أو أقل.

٩- في الحالات التي يكون فيها التغير في الجهد عند نقطة التكافؤ غير واضح فإنه بالإضافة إلى ما ذكر سابقا يمكن رسم الأعداد المقابلة للوغارتمات antilogarithm. قيم الجهد المقاسة بعد نقطة التكافؤ مقابل حجم الكاشف المضاف وبذلك نحصل على خط مستقيم بدلا من أن يكون على شكل حرف S اللاتيني ويمد ذلك الخط إلى المحور الأفقي . نحصل على نقطة التكافؤ (شكل ١٠ - ١٢). تسمى هذه الطريقة بطريقة جران Gran's plot

مقدمة عن طرق التحليل الالكتروليتية

مقدمة :

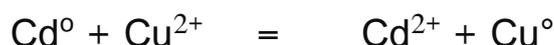
لقد لاحظنا في الطرق الجهدية أنه لايسمح للتيار بالمرور في الخلية أثناء التحليل وأن الخلية المستخدمة هي خلية جلفانية وافترضنا أن التفاعل الحاصل عند القطب هو تفاعل عكسي وسريع كما أهملنا تأثير جهد اتصال السائل إلا أن هناك العديد من طرق التحليل الكهربائي والتي تسمى عادة الطرق الالكتروليتية لأنه يستخدم فيها خلية الكتروليتية مثل التحليل الوزني الكهربائي والكولوميترى والفولتاميتري والبولارجرافي والتي ينتج عن مرور التيار الكهربائي فيها فروقات كبيرة بين القيم التجريبية للجهد والقيم المحسوبة نظرية. لهذا سوف نستعرض هذه الفروقات وكيفية حسابها أو تلافيها إلا أننا نود أن نذكر أن الطرق الالكتروليتية عامة ذات انتقائية جيدة حيث لايلزم في كثير من الأحيان . اللجوء إلى عمليات الفصل السابقة لعملية التحليل.

الجهد الأومي : Ohmic Potential (iR Drop)

عند مرور التيار في الخلية سواء كانت جلفانية أو الكتروليتية فإن جهدها سوف يتأثر نتيجة لذلك، وسبب هذا التأثير يعود جزئيا إلى محاولة التغلب على مقاومة الخلية نفسها لمرور التيار ويسمى مقدار تأثر جهد الخلية بمرور التيار بالجهد الأومي أو جهد مقاومة التيار iR Drop ويساوي حاصل ضرب التيار المار في الخلية في مقاومة الخلية. لنفترض أن لدينا الخلية :



ومقاومتها تساوي 4Ω أوم ولنفترض أن جهد اتصال السائل خفض كثيرا نتيجة لاستخدام قنطرة ملحية بحيث يمكن إهماله، وعند استعمال هذه الخلية كخلية جلفانية :



فإن الجهد المحسوب من العلاقة التالية يساوي 0.74 فولت :

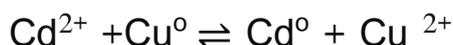
$$E_{\text{cel}} = (E_c - E_a) = 0.74\text{V}$$

وهذا الجهد المحسوب يعتبر صحيحة عندما لايسمح للتيار بالمرور في الخلية ولكن عند مرور التيار الكهربائي يقل جهد الخلية بمقدار يساوي iR فمثلا عند مرور تيار

0.02 أمبير فإن مقدار النقص في جهد الخلية الجلفانية يساوي $4 \times 0.02 = 0.08 V$ وبذلك يصبح جهدها $0.66 V = 0.74 - 0.08$ وبشكل عام يحسب جهد الخلية الجلفانية من العلاقة التالية

$$E_{\text{cell}} = (E_c - E_a) - iR \quad (1)$$

وفي حالة تشغيل الخلية السابقة كخلية الكتروليتية ولكي نجعل التفاعل يحدث في الاتجاه . غير التلقائي :



فلا بد من تزويد هذه الخلية (باستعمال بطارية خارجية) بجهد أكبر بقليل من جهدها المحسوب 0.74 وذلك تبعا لشدة التيار المار فمثلا عند مرور تيار 0.02 أمبير في الخلية الالكتروليتية فإن معنى ذلك أننا نحتاج إلى زيادة في الجهد عن الجهد المحسوب نظرية يساوي

$$0.02 \times 4 = 0.08 V$$

أي أننا لابد أن نزود الخلية بجهد يساوي

$$-(0.74 + 0.08) = -0.82V$$

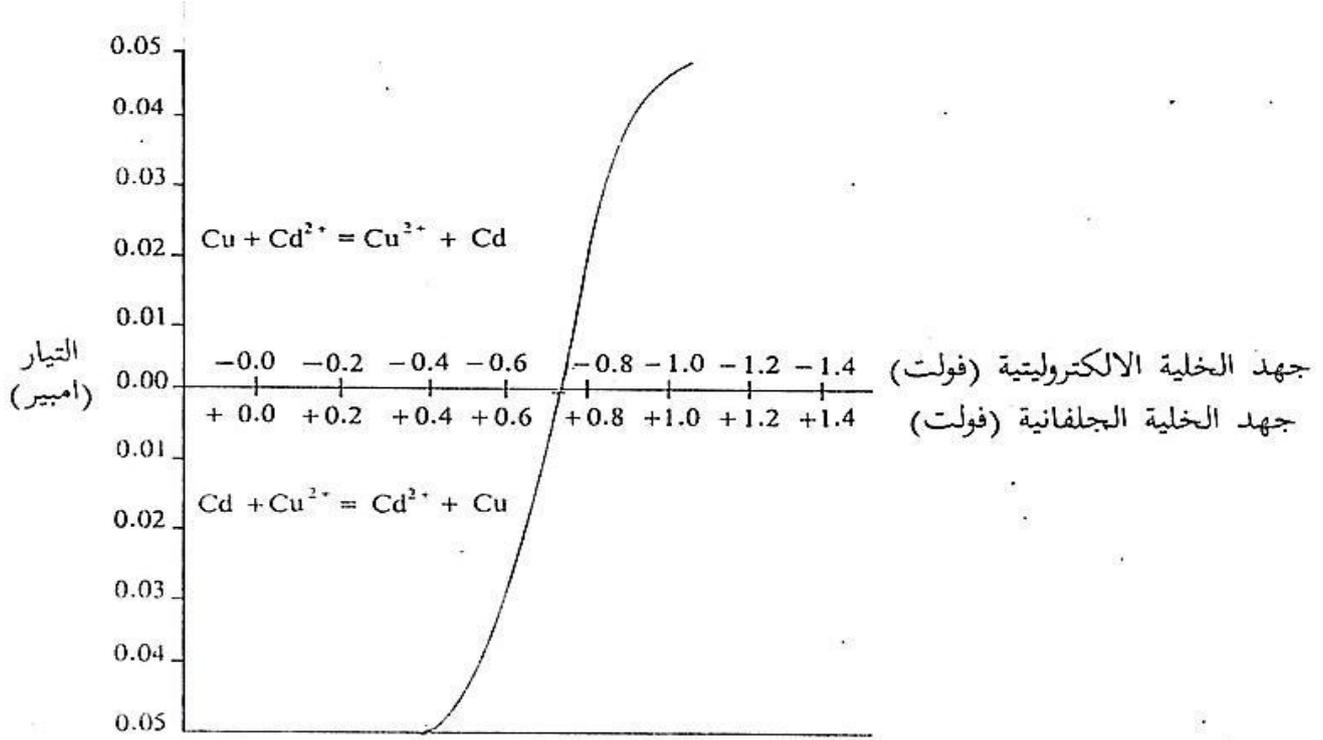
حتى يحدث التفاعل في الاتجاه غير التلقائي وبشكل عام يحسب جهد الخلية الالكتروليتية من العلاقة التالية:

$$E_{\text{cell}} = - (E_c - E_a + iR) \quad (2)$$

انستنتج مما سبق أن تأثير الجهد الأومي يتضمن زيادة الجهد اللازم لتشغيل الخلية الالكتروليتية وتقليل جهد الخلية الجلفانية وبين الشكل (1) العلاقة بين شدة التيار والجهد الأومي للخلية الجلفانية أو الالكتروليتية حيث نلاحظ أن الجهد الأومي للخلية الجلفانية يقل مع زيادة التيار المار

بشكل خطي في مدى معين من التيار بينما يزداد في الخلية الالكتروليتية بشكل طردي مع شدة التيار إلى حد معين.

لاحظ أننا أعطينا الجهد إشارة موجبة بالنسبة للخلية الجلفانية وإشارة سالبة بالنسبة للخلية الالكتروليتية وذلك بناء على ما اصطلح عليه وذكرناه سابقا، لأننا في هذه الحالة حسبنا جهد الخلية الالكتروليتية على أساس أنها جلفانية ثم أعطينا جهدها إشارة سالبة ليدل على أنها



شكل 1: منحنى الجهد والتيار للخلية $C/CdSO_4 (IM)//CuSO_4(IM)/Cu$ (المنحنى السفلي). لاحظ أن مقاومة الخلية تساوي 4 أوم.

الالكترولية، وهذا ما سنفعله عند مناقشتنا لفوق الجهد، مع العلم أنه بإمكاننا أن نحسب جهد الخلية الالكتروليتية مباشرة من العلاقة التالية :

$$E_{cell} = E_c - E_a - iR \quad (3)$$

بحيث تصبح النتيجة سالبة ذاتية. لاحظ أن $E_c - E_a$ في المعادلتين (1) و (2) تعتبر مقدار موجبة أما في المعادلة (3) فهي مقدارة سالبة.

الاستقطاب : Polarization

يعزى الاستقطاب إلى الحالة التي يحدث فيها جهد القطب أو الخلية عند مرور تيار كهربائي عن الجهد المحسوب بناء على كل من الجهود القياسية (معادلة نيرنست) والجهد الأومي ويتبين ذلك من الشكل (١) حيث نلاحظ حيودا عن العلاقة الخطية بين الجهد والتيار وذلك عندما تكون شدة التيار عالية. وهذا يعني أن الخلية الالكتروليتيّة المستقطبة تتطلب جهدا أكبر من ذلك المحسوب سابقا أي أكبر من $[(E_c - E_a) + iR]$ ونفس الشيء ينطبق على الخلية. الجلفانية المستقطبة حيث أن جهدها عند مرور تيار كهربائية عالية سيكون أقل من الجهد المحسوب سابقا أي أقل من $[(E_c - E_a) + iR]$ كما يتضح من الشكل (١).

وفي بعض الحالات يكون تأثير الاستقطاب أكبر مما هو موضح في الشكل (١) حيث قد يصل هذا التأثير إلى مرحلة يصبح فيها التيار المار لايعتمد على الجهد مطلقا وفي هذه الحالة يكون الاستقطاب تاما.

والاستقطاب حالة خاصة بالقطب حيث يستقطب في الخلية، قطب واحد أو كلا القطبين ويعزى استقطاب القطب إلى عدة عوامل نذكر منها حجم وشكل القطب وتركيب محلول القطب وتحريك المحلول ودرجة الحرارة وشدة التيار الكهربائي والحالة الفيزيائية للمواد المتفاعلة والنااتجة في تفاعل الخلية وتركيب القطب نفسه، وكيفية تأثير بعض هذه العوامل مفهوم بدرجة تسمح بأخذ الاحتياطات اللازمة وبعضها الآخر مبني على الافتراضات. ويمكن تقسيم حالة الاستقطاب إلى نوعين هما الاستقطاب التركيزي وفوق الجهد وفيما يلي سنعطي فكرة مبسطة عنهما.

الاستقطاب التركيزي Concentration Polarization

عندما يكون تفاعل القطب سريع وعكسي فإن تركيز الأيونات في المنطقة من المحلول الملاصقة لسطح القطب لا بد وأن يكون كما هو محسوب من معادلة نيرنست. فمثلا بالنسبة القطب الفضة الملامس لمحلول نترات الفضية نجد أن :

$$E = E^{\circ}_{Ag} - 0.059 \log \frac{1}{[Ag^+]}$$

طالما أن التفاعل التالي سريع وعكسي :



وتحت هذه الظروف يمكن حساب $[\text{Ag}^+]$ في المنطقة الملامسة لسطح القطب عند أي لحظة من معرفة جهد القطب في تلك اللحظة وكلما يتغير جهد القطب يتغير تبعا لذلك $[\text{Ag}^+]$ في المنطقة الملامسة لسطح القطب وذلك عن طريق ترسب الفضة أو ذوبان قطب الفضة طبقاً لكون القطب يمثل مهبطة أو مصعدة، بحيث تتحقق معادلة نيرنست أعلاه.

إن ماذكر سابقا يتعلق بتفاعل القطب إلا أن تركيز الأيونات بالقرب من سطح القطب يعتمد أيضا على السرعة التي تنتقل بها تلك الأيونات من وسط المحلول إلى سطح القطب والتي تكون في بعض الحالات بطيئة وتعتمد على شدة التيار المار عبر الخلية ولتوضيح ذلك نعود إلى تفاعل المهبط في الخلية الالكتروليزية السابقة (خلية الكادميوم والنحاس).



وعند مرور التيار لابد وأن تكون سرعة انتقال أيونات الكادميوم من وسط المحلول إلى سطح القطب حسب ما يتطلبه التيار المار . فمثلا إذا كانت شدة التيار المار (0.01 Am أمبير) فإنه يمكن حساب سرعة انتقال الأيونات المطلوبة في هذه الحالة كما يلي :

$$0.01 \text{ Am} = 0.01 \text{ coulomb/sec}$$

$$= \frac{0.01}{96.493} = \times 10^{-7} \text{ Faraday/sec.}$$

وهذا يعني أنه لكي نحافظ على مرور هذا التيار عبر الخلية فإنه لابد وأن ينتقل 10^{-7} من الوزن المكافئ من أيونات الكادميوم من وسط المحلول إلى سطح القطب في كل ثانية واحدة وإذا لم يتحقق ذلك فسينتج لدينا ما يسمى بالاستقطاب التركيزي والذي يؤدي إلى خفض التيار .

اسبابه نستنتج مما سبق أن الاستقطاب التركيزي ينتج عن عجز في انتقال الأيونات من وسط المحلول إلى سطح القطب بالسرعة التي يتطلبها التيار . وتنتقل الأيونات من وسط المحلول إلى سطح القطب عن طريق ثلاث وسائل هي :

١- الانتشار: الذي يعتمد على الفرق في تركيز الأيون المنتقل عند سطح القطب C_0 وفي وسط المحلول C . لاحظ أن $k(c-c_0)$ = سرعة الانتشار إلى سطح المهبط. حيث أن K ثابت التناسب، أما C_0 فتعتمد على جهد المهبط ويمكن حسابها من معادلة نيرنست. حيث أنه كلما يزداد جهد القطب. كلما تقل C_0 شيئاً فشيئاً وتزداد تبعاً لذلك سرعة الانتشار إلى أن تصل إلى قيمتها العليا عندما تساوي C_0 صفراً تقريباً .

٢ - قوى التنافر والتجاذب: electrostatic forces وهذه القوى تؤثر على معدل انتقال الأيونات إلى سطح القطب حيث في العادة نجد أن الأيون المنتقل يحمل شحنة معاكسة الشحنة القطب وينتج عن ذلك جذب القطب لذلك الأيون، إلا أنه في بعض الحالات النادرة مثل اختزال أيون الأيودات 10^{-3} أو الفوق أيودات، 10^{-4} أو الكرومات الثنائية $Cr_2O_7^{-2}$ السالبة على سطح مهبط مشحون بشحنة سالبة نجد أن هناك تنافر بين تلك الأيونات وبين القطب نظر لتماثل الشحنة لهذا نجد أن الاستقطاب التركيزي في مثل هذه الحالات يكون على درجة أكبر مقارنة باختزال الكاتيونات. ويمكن التقليل من قوى التنافر أو التجاذب بين أيونات التفاعل والقطب وذلك بإضافة محلول الكتروليتي مركز بحيث تصبح نسبة أيونات التفاعل إلى الأيونات الكلية في المحلول صغيرة جداً. فمثلاً لكي نقلل انتقال الأيون M^+ إلى سطح القطب بواسطة . قوى التجاذب نضيف تركيز عالي من N^+ كما سنرى عند مناقشة البولاروجرافي.

٣- الوسائل الميكانيكية: تنتقل المواد المتفاعلة إلى سطح القطب بواسطة التحريك وهذا يعني أن تحريك المحلول يقلل أو يمنع حدوث الاستقطاب التركيزي كما أن الاختلاف في درجة حرارة وكثافة منطقتي المحلول (سطح القطب ووسط المحلول) تلعب دوراً أيضاً في عملية نقل الأيونات إلى سطح القطب.

نستنتج مما سبق أن الاستقطاب التركيزي يحدث عندما تعجز قوى الانتشار والتجاذب أو التنافر والقوى الميكانيكية عن نقل المواد المتفاعلة إلى أو من سطح القطب بالسرعة المطلوبة من قبل التيار المار. ويمكننا أيضاً القول أن درجة الاستقطاب التركيزي تعتمد على تراكيز المواد المتفاعلة والتركيز الكلي للمحلول والتحريك وحجم القطب حيث أنه كلما كبرت مساحة سطح

القطب كلما صغر الاستقطاب التركيزي، والاستقطاب التركيزي مهم في العديد من طرق التحليل الكهربائي حيث نجد أنه في بعض الطرق نعمل على التخلص منه وفي بعضها يكون وجوده مهما.

فوق الجهد **Over Voltage**

في بعض الحالات وتحت ظروف يكون فيها الاستقطاب التركيزي غير محتمل الحدوث نجد أن الجهد اللازم لتشغيل الخلية الالكتروليتيية أي لأحداث التفاعل في الاتجاه غير التلقائي أيضا أكبر من الجهد المحسوب نظرية أي أكبر من $[(E_c - E_a) + iR] -$ أو أصغر في حالة الخلية الجلفاتية ويسمى هذا الفرق في الجهد بين المحسوب نظرية والمقاس تجريبية بفوق الجهد اسبابه و يحدث عندما تكون سرعة التفاعل الكهروكيميائي عند أحد الأقطاب أو كلاهما بطيئة أي عندما يكون حاجز الطاقة لنصف التفاعل كبيرا.

وعلى النقيض من الاستقطاب التركيزي نجد أنه في حالة فوق الجهد فإن الذي يتحكم في التيار هو معدل سرعة تفاعل القطب وليس معدل سرعة انتقال الأيونات إلى سطح القطب. وسنعتي فيما يلي بعض القواعد العامة المتعلقة بفوق الجهد والتي لا تخلو من بعض الاستثناءات:

١- يزداد فوق الجهد بزيادة كثافة التيار التي تمثل عدد الأمبيرات لكل سنتيمتر مربع من سطح القطب.

٢- يقل فوق الجهد مع ارتفاع درجة الحرارة.

٣ - يعتمد فوق الجهد على التركيب الكيميائي للقطب نفسه حيث يكون كبيرة بالنسبة للأقطاب المصنوعة من الفلزات الناعمة مثل القصدير والرصاص والزنك وخاصة الزئبق.

٤ - يكون فوق الجهد عاليا بالنسبة للأقطاب التي ينتج عن تفاعلها غازات أما في حالة

الأقطاب التي ينتج عن تفاعلها ترسب الفلز أو تحول في الحالة التأكسدية لأيون الفلز

فيكون فوق الجهد صغيرا جدا وربما معدوم

٥ - لا يمكن تحديد فوق الجهد بدقة نظرا لأن هناك العديد من العوامل التي تؤثر عليه .

ونظرا لأن معرفتنا لمقدار فوق الجهد غير دقيقة كما ذكرنا سابقا لذا فإن حساب جهد الخلية التي يحدث فيها فوق الجهد سيكون أيضا غير دقيق. بناء على ما تقدم فإن جهد الخلية الجلفانية يحسب من العلاقة التالية :

$$E_{\text{cell}} = E_c - E_a - iR - E_{\text{cp}} - E_{\text{ov}} \quad (4)$$

حيث أن E_{cp} تمثل جهد الاستقطاب التركيزي،

E_{ov} تمثل فوق الجهد وفي حالة الخلية الإلكتروليتية نجد أن :

$$E_{\text{cell}} = - E_c - E_a + iR + E_{\text{cp}} + E_{\text{ov}} \quad (5)$$

وتعتبر المعادلة (٥) أساس التحليل الكهربائي في الخلية الإلكتروليتية كما سنرى فيما

بعد.

ويمكن تلخيص ما سبق بالقول أن الاستقطاب عامة و يحدث للقطب عندما يختلف جهده المحسوب من معادلة نيرنست E عن جهده العكسي E_r (الجهد العكسي هو الجهد اللازم لعكس التفاعل في الاتجاه غير التلقائي) في الحالة التي يكون فيها الجهد الأومي صغير جدا $iR = 0$ ، ويحدث ذلك عندما يختلف تركيز الأيون عند سطح القطب عن تركيزه في وسط المحلول. ويؤدي الاستقطاب إلى جعل جهد الأكسدة عند المصعد أكثر إيجابية وجهد الاختزال عند المهبط أكثر سالبية. وحيث أن الاستقطاب قد يحدث عند أحد قطبي الخلية أو عند كلاهما لذا يمكن كتابة المعادلة (٥) بالصورة التالية :

$$E_{\text{Cell}} = -[(E_c + n_c) - (E_a + n_a + iR)] \quad (6)$$

$$n = E_{\text{cp}} + E_{\text{ov}}$$

مثال : إذا كان تركيز أيونات النحاس بالقرب من المهبط $10^{-4} M$ المحلولة $10^{-2} M$ وفي وسط المحلول $10^{-4} m$ فاحسب جهد الاستقطاب عند المهبط ؟

الحل : من المفروض أن يكون جهد المهبط كما يلي:

$$E_r = 0.345 - \frac{0.059}{2} \log \frac{1}{10^{-2}} = 0.286 V$$

ولكن بسبب الاستقطاب يحسب جهده كما يلي :

$$E = 0.345 - \frac{0.059}{2} \log \frac{1}{10^{-4}} = 0.227 V$$

إذن جهد الاستقطاب يساوي :

$$N = E - E_r = 0.227 - 0.286 = 0.059 V$$

قياس التيار :

إن بعض طرق التحليل الالكتروليئية تتطلب قياس التيار لذا ستعطي فكرة مبسطة جدا عن كيفية قياس التيار. ويمكن قياس التيار بسهولة بواسطة الجلفانوميتر الذي يوجد منه عدة أنواع تختلف عن بعضها في الحساسية والثمن، ويعتمد اختيار نوع الجلفانوميتر على متطلبات القياس. كما يمكن قياس كميات صغيرة من التيار بدقة باستخدام مقياس الجهد potentiometer والذي يعتمد على قياس الجهد الأومي iR للتيار المار عبر مقاومة معايرة . فمثلا عند استخدام مقاومة 10.000 أوم في مقياس جهد ذو حساسية تساوي $10^{-4} v$ فإنه يمكن حساب أقل تيار يمكن قياسه هكذا :

$$10^{-4}/10,000 = 10^{-8} Am$$

$$i = E/R$$

أي أن :

حيث أن E جهد مقاومة التيار و R المقاومة.

قياس كمية الكهرباء :

الوحدات المستخدمة لقياس كمية الكهرباء في الكولومب Q والفراداي F. وفي حالة كون التيار ثابتا تحسب كمية الكهرباء كما يلي :

$$\text{no. of coulombs (Q) = } ixt$$

حيث أن i شدة التيار الثابت بالأمبير، t الزمن بالثواني أما الفراداي فهو كمية الكهرباء اللازمة لأكسدة أو اختزال وزن مكافئ واحد من المادة عند القطب ويساوي 96.493 كولومب.

مثال: عند مرور تيار ثابت 0.5 أمبير عبر محلول كبريتات النحاس الثنائي لمدة 30 دقيقة. احسب وزن النحاس المترسب عند المهبط ووزن الأوكسجين المتصاعد عند المصعد؟ ..

الحل :

$$0.5 \times 30 \times 60 = \text{كمية الكهرباء}$$

$$= 900 \text{ كولومب}$$

$$= \frac{900}{96,493} \times 10^{-3} = 9.32 \times 10^{-3} \text{ فردي}$$

وزن النحاس المترسب = الوزن المكافئ × عدد الأوزان المكافئة

$$= \frac{\text{الوزن الجزيئي}}{2} \times \text{عدد الاوزان المكافئة}$$

$$= 9.32 \times 10^{-3} \times 31.8 =$$

$$0.296 \text{ جرام.}$$

$$\text{وزن الأوكسجين المتصاعد} = 9.32 \times 10^{-3} \times \frac{16}{4} =$$

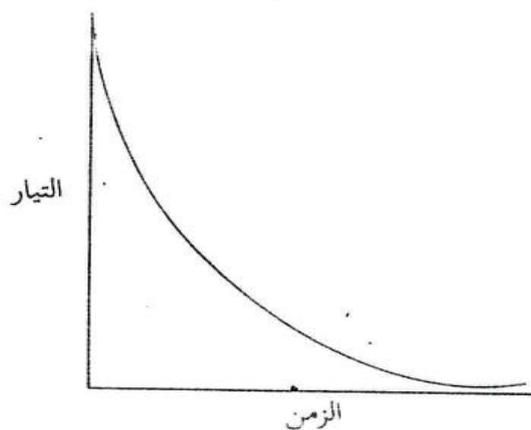
$$0.0746 \text{ جرام.}$$

وتقاس كمية الكهرباء عادة باستخدام الجهاز الذي يسمى الكولوميتز الكيميائي ... chemical coulometer والذي يتكون من خلية ألكتروليتية تحتوي على قطبين من البلاتين مغموسين في محلول نترات الفضة وتحسب كمية الكهرباء من وزن الفضة المترسب على المهبط.

. أما كولوميتز اليود فيعتمد على التقدير الحجمي لكمية اليود المتحررة عند مصعد البلاتين كما يتوافر العديد من الكولوميترات ذات القراءة المباشرة direct reading والتي تعتمد على قياس الحجم الكلي للهيدروجين والأوكسجين المتصاعد عند قطب الخلية بواسطة سحاحة غازية ذات حجم مدرج ومعايير بحيث تقرأ كمية الكهرباء مباشرة من السياحة. وفي الحالة التي يكون فيها التيار غير ثابت تحسب كمية الكهرباء من العلاقة التالية :

$$Q = \int_0^t i dt$$

وفي هذه الحالة يمكن حساب عدد الكولومبات عن طريق إيجاد المساحة التي توجد تحت المنحني الناتج من رسم التيار بالأمبير كدالة للزمن بالثواني (شكل ١١ - ٢). ويوجد مسجل الكتروني خاص يقوم برسم هذه العلاقة وإعطاء كمية الكهرباء بشكل ذاتي كما توجد أجهزة تكامل الكترونية integrators والتي عند وضعها في الدائرة الكهربائية تعطي قياس مباشر لكمية الكهرباء بشكل أدق من أجهزة الكولوميتز الكيميائية.



شكل ١١ - ٢ :

العلاقة بين التيار والزمن في الكولوميتري ذات الجهد الثابت.

التحليل الوزني الكهربائي

مقدمة :

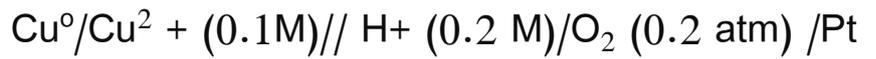
يستخدم التحليل الوزني الكهربائي electrogravimetric analysis والذي يسمى أحيانا بالترسيب الكهربائي

electro-deposition

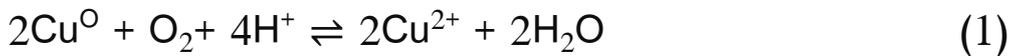
لفصل وتقدير العديد من الفلزات من المحاليل المائية عن طريق ترسيبها غالبا على سطح المهبط. ويمكن تقسيم طرق التحليل الوزني الكهربائي إلى نوعين إحداهما يعمل بتثبيت التيار المار بواسطة التحكم في الجهد المعطى للخلية الالكتروليتية والثاني يتم بتثبيت جهد قطب الدليل أيضا عن طريق التحكم في الجهد

المعطي. ولدراسة العلاقة بين الجهد والتيار أثناء التحلل الكهربائي دعونا نستعرض ترسيب النحاس من محلول كبريتات النحاس المائي.

(قطب البلاتين) قطب النحاس)



عندما تعمل هذه الخلية كخلية جلفانية، فإنه من الواضح من قيم الجهود القياسية أن النحاس سوف يذوب في المحلول طبقاً للتفاعل التلقائي التالي (تفاعل الخلية) :



وعندما نسمح للتيار بالمرور في هذه الخلية فإن التراكيز سوف تتغير طالما استمر تفاعل القطب وبذلك تقترب قيمة الجهد من الصفر كلما اقتربت التراكيز إلى حالة الاتزان .

وإذا أردنا أن نحول هذه الخلية إلى خلية إلكتروليتيّة فإنه يلزمنا جهد أكبر من الجهد المحسوب من قيم الجهود القياسية كما ذكرنا ذلك في الفصل السابق وذلك لجعل التفاعل (١) يحدث في الاتجاه غير التلقائي أي أنه بدلا من ذوبان النحاس في الخلية الجلفاتية نجد أنه يترسب في الخلية الالكتروليتية ويتحول المصعد إلى مهبط والمهبط إلى مصعد . ويمكن حساب الجهد اللازم لتشغيل هذه الخلية الالكتروليتية بالطريقة التي ألفنا عليها كما يلي:

$$E_{pt} = 1.23 - \frac{0.059}{4} \log \frac{1}{Po_2[H]4}$$

$$= 1.23 - \frac{0.059}{4} \log \frac{1}{0.2(0.2)^4} = 1.18 \text{ v}$$

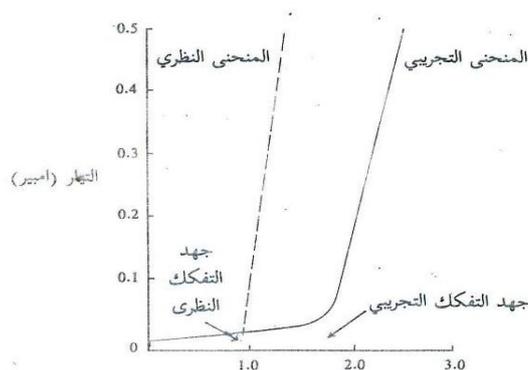
$$E_{cu} = 0.34 - \frac{0.059}{2} \log \frac{1}{[cu^{2+}]4}$$

وفي بعض المراجع يسمى الجهد اللازم لتشغيل الخلية الالكتروليتية بالجهد العكسي reversible potential ويرمز له بالرمز E_{back} أو E_R كما يسمى هذا الجهد أيضا بالنسبة للفلز المتحلل كهربائية بجهد التفكك decoinposition potential وهو الجهد الذي يبدأ عنده أكسدة أو اختزال أيون الفلز. ونستنتج من ذلك أنه لا يمر تيار كهربائي إلا إذا كان الجهد المعطى للخلية يساوي جهد التفكك وعندما يزيد الجهد عن ذلك فإن التيار في هذه الحالة يعتمد على مقاومة الخلية. والشكل (١) يوضح العلاقة بين التيار والجهد أثناء تحلل النحاس في الخلية السابقة ونلاحظ أن المنحني التجريبي منزاح إلى اليمين بالنسبة للمنحني المحسوب نظريا وذلك راجع إلى فوق الجهد العالي للأوكسجين عند المصعد كما يلاحظ أن هناك تيار بسيط متدرج قبل الوصول إلى جهد التفكك ويعود ذلك إلى وجود بعض الشوائب سهلة الاختزال.

التحلل الكهربائي باستخدام جهد ثابت:

Constant Applied potential Electrolysis

إحدى طرق التحليل الوزني الكهربائي هي تطبيق جهد كاف لتمام الترسيب مع المحافظة على هذا الجهد حتى يتم التفاعل ومن ملاحظة العلاقة بين التيار والجهد أثناء هذه العملية نستطيع أن نذكر بعض قصور هذه الطريقة. لنعود إلى خلية النحاس السابقة والتي مقاومتها 0.5



الجهد المعطى (فولت)

منحنى الجهد والتيار للتحلل الكهربائي لمحلول النحاس الثنائي

أوم ومساحة سطح كل قطب من قطبيها يساوي 100 cm^2 ، فإذا أردنا تشغيل هذه الخلية عند تيار ذي شدة تساوي 1.0 Am فإنه يمكن حساب كثافة التيار عند المصعد والتي تساوي 0.01 Am/cm^2 وبناء على ذلك نستطيع أن نحسب iR هكذا:

$$iR - 1.0 \times 0.5 = 0.50 \text{ V}$$

وبالرجوع إلى الجداول نجد أن فرق الجهد للأوكسجين عند مصعد البلاتين الناعم عندما تكون كثافة التيار 0.01 Am/cm^2 يساوي 0.85 V وبذلك نستطيع أن نحسب الجهد اللازم لتشغيل الخلية من المعادلة (4) هكذا:

$$E_{\text{cell}} = - [0.87 + 0.50 + 0.85]$$
$$= - 2.22 \text{ V}$$

وتجدر الإشارة إلى أنه يمكن حساب جهد هذه الخلية الالكتروليتية من المعادلة التالية كما أشرنا إلى ذلك في الفصل السابق:

$$E_{\text{cell}} = (0.31 - 1.18) - 0.50 - 0.85 \\ = 0.87 - 0.50 - 0.85 = - 2.22 \text{ V} \quad (5)$$

التحليل الكهربائي بتثبيت جهد المهبط :

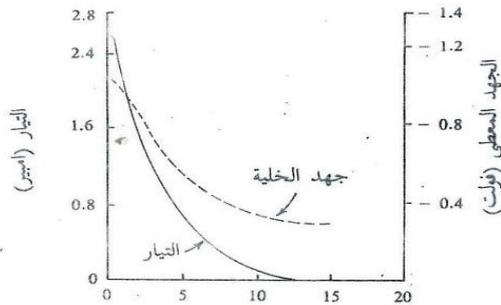
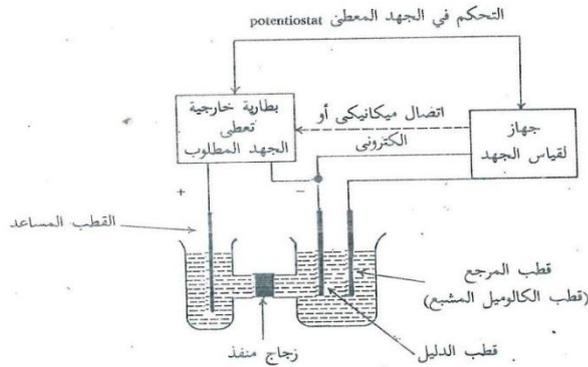
Constant Cathode–Potential Electrolysis:

لكي نتمكن من فصل فلز معين في وجود فلزات أخرى فإنه لابد من تثبيت جهد قطب الدليل والذي غالبا ما يمثل المهبط، فقد لاحظنا من حساباتنا السابقة أن النحاس يترسب بشكل تام (أي يتغير تركيزه في المحلول من 0.1 M إلى 10^{-6} M) عندما يتغير جهد المهبط من +0.31 V إلى +0.16 V وهذا يعني أنه يمكن فصل النحاس من الفلزات التي لا تختزل في هذا المدى من الجهد (0.15 V) أما بالنسبة للفلزات التي تختزل عند جهد أكثر إيجابية من 0.31 V فإنه لابد من فصلها أولا بواسطة تثبيت جهد المهبط عند الجهد المطلوب الأعلى من +0.31 V وبعد ترسبها يستبدل المهبط ثم يثبت جهد المهبط عند الجهد اللازم لترسب النحاس. وبالنسبة للفلزات التي تختزل عند جهد أكثر سالبية من +0.16 V فإنها لا تتداخل .. نظرا لأن النحاس سوف يترسب قبل أن تختزل هذه الفلزات.

ونفس ما ذكر سابقا ينطبق عند ترسيب الفلزات ثلاثية التكافؤ حيث يمكن إثبات أن مدى التغير في جهد المهبط يساوي 0.1 v عندما يتغير تركيز الأيون في المحلول من 10^{-1} M إلى 10^{-6} M أما بالنسبة للأيونات أحادية التكافؤ فإن هذا المدى يساوي 0.3 V ونستخلص مما سبق أنه يلزم أن يكون الفرق في الجهود القياسية للأيونات أحادية التكافؤ 0.3V حتى يمكن فصلهم وبالنسبة للأيونات الثنائية فإن هذا الفرق لابد وأن يساوي 0.2V أما الثلاثية فهو 0.1V أي أنه لكي نتمكن من فصل الأيون M^{3+} عن الأيون N^{3+} فلا بد أن يكون الفرق بين جهديهما القياسيين على الأقل 0.1 V

ويتم تثبيت جهد المهبط، (أو المصدر إذا لزم الأمر) عند القيمة المطلوبة باستخدام قطب مرجع ثالث مثل قطب الكالوميل المشبع لمتابعة التغير في جهد المهبط، أي أن مقياس الجهد potentiometer (شكل ١٢ - ٤) يقيس الفرق في الجهد بين قطب المرجع الثالث وقطب المهبط، وحيث أن الأول معروف وثابت فإن مقياس الجهد يشير إلى التغير في جهد المهبط. ويتم تزويد الخلية بالجهد المطلوب، وأثناء التحليل يضع المحلل الكيميائي عينه على مقياس الجهد بحيث عندما يلاحظ أي تغير في جهد المهبط يقوم مباشرة بتغيير الجهد المعطي وذلك حتى يحافظ على تثبيت جهد المهبط عند القيمة المطلوبة. هذه العملية قد تكون متعبة بالنسبة للمحلل الكيميائي وغير دقيقة في نفس الوقت لذا يستخدم في الأجهزة الحديثة منظم للجهد potentiostat يقوم بدور المحلل الكيميائي ولكن بشكل ذاتي حيث يكون متصل بمقياس الجهد وبالبطارية الخارجية وعندما يحس المنظم بأي تغير في جهد المهبط يقوم بشكل ذاتي بتغيير الجهد المعطي من البطارية الخارجية إلى القيمة التي يعود فيها جهد المهبط إلى قيمته .

التحليل الوزني الكهربائي



الزمن (دقائق)

التغير في الجهد المعطى والتيار اثناء التحلل الكهربائي عن طريق التحكم في جهد قطب الدليل.
ترسب النحاس على مهبط مثبت جهده عند 0.36- فولت بالنسبة لقطب الكالوميل المشبع
(المرجع: 589 (1948) 2 (Anal. Chim. Acta, 2)

مثال : لديك محلول يحتوى على الأيونات Zn^{2+} و Cd^{2+} ، تركيز كل منهما 0.1 M احسب
جهد المهبط اللازم لفصل هذين الأيونين؟

الحل:



بناء على قيم الجهود القياسية نجد أن الكادميوم يترسب أولاً ويعتبر ترسيبه تام عندما يصبح تركيزه
في المحلول $10^{-6} M$ لذا يمكن حساب جهد المهبط عند هذا التركيز :

$$E = - 0.40 - 0.059 / 2 \log \frac{1}{10^{-6}} = - 0.58 V$$

وتبدأ أيونات الزنك في الترسيب عند الجهد المحسوب من المعادلة التالية :

$$E = - 0.76 - 0.095 / 2 \log \frac{1}{0.1} = - 0.79V$$

ويتبين لنا من هذه الحسابات أننا اذا ثبتنا جهد المهبط عند قيم في المجال من $-0.58 v$ الي -
 $0.79 v$ بالنسبة لقطب الهيدروجين القياسي فإن الكادميوم سوف يفصل بشكل تام عن الزنك.

وتمتاز عملية الفصل باستخدام الترسيب الكهربائي عن الفصل بالترسيب العادي بأن احتمال
حدوث الترسيب المرافق coprecipitation في الأول أقل بكثير من الثاني، كما أننا لا نحتاج في
الترسيب الكهربائي إلى إضافة كواشف. وقد أمكن تطبيق الترسيب الكهربائي الفصل النحاس من
محلول يحتوي على الزنك والرصاص والنيكل والقصدير، ويمكن استخدامه جنباً إلى جنب مع
البولاروجرافي حيث ترسب أولاً الفلزات التي توجد بكميات كبيرة ثم تقدر الفلزات التي توجد بكميات

ضئيلة بالبولار وجرافي لأن تقدير الأولى بالبولار وجرافي سيعطى تيار عالية يغطي على التيارات الصغيرة الناتجة عن الفلزات التي توجد بكميات ضئيلة.

ملاحظات عامة حول الترسيب الكهربائي :

١ - عادة ما تستخدم شبكة من البلاتين كم هبط وشريط من البلاتين كمصعد نظرا - الخمول البلاتين ولسهولة تنظيفه .

٢- يوصل المهبط بالقطب السالب للبطارية الخارجية بينما يوصل المصعد بالقطب الموجب لتلك البطارية، لذا نجد أن الكاثيونات تتجه إلى المهبط السالب الشحنة بينما تتجه الأنيونات إلى المصعد الموجب الشحنة.



$$E = E^0 - \frac{0.059}{n} \log \frac{[red]}{[ox]}$$

بالنسبة للمهبط يكون تركيز [ox] عال في بداية التحليل ثم يبدأ يتناقص باستمرار التحليل وفي نفس الوقت يزداد [red] وهذه الحالة تجعل جهد المهبط دائما يتجه أثناء التحليل وبالتدريج إلى الجهد الأكثر سالبية كما تدل على ذلك المعادلة أعلاه. أما بالنسبة للمصعد فعكس ما ذكر تماما حيث نجد أن [red] عال في بداية التحليل ثم يبدأ يتناقص ويزداد [ox] لذا نجد أن جهد المصعد يتجه أثناء التحليل إلى الجهد الأكثر إيجابية كما سنرى بشكل أوضح عند مناقشتنا للبولاروجرافي.

٤ - عند مناقشتنا لترسيب النحاس لم نذكر أي شيء يتعلق بأيون الكبريتات وذلك لأن أكسدة هذا الأيون :



طرق التحليل الكهربائي تتم عند جهد أكثر إيجابية من جهده أكسدة المذيب وهو الماء (1.23V) لذا تعتبر الكبريتات خاملة كهربائية في المحاليل المائية.

٥ - يجب أن يترسب الفلز على سطح المهبط بشكل متجانس وناعم وأن يكون ملتصقا بقوة على السطح. وإذا تحرر غاز أثناء الترسيب فإن فقائيع الغاز سوف تعمل على جعل الراسب المتكون غير ناعم، ويمكن تلافي ذلك باستخدام مادة أسهل اخترا" من أيونات الغاز (depolarizer) وبذلك نمنع تصاعده حيث لاحظنا استخدام النترات عند ترسيب النحاس لمنع تصاعد الهيدروجين.

٦- الرواسب الكهربية تشبه الرواسب الكيميائية من حيث أن سرعة الترسيب تؤدي إلى صغر حجم الحبيبات وهذا مرغوب في الترسيب الكهربائي. ولكي نعمل على سرعة الترسيب فلا بد أن تكون كثافة التيار عالية وفي حدود

$$0.01- 0.1 \text{Am/cm}^2$$

إلا أنه يجب أن لا تكون عالية جدا حتى لا تؤدي إلى حدوث الاستقطاب التركيزي وتصادم الغازات.

٧ - الفلزات ذات الجهد الأكثر سالبية من الهيدروجين أي الصعبة الاختزال مثل الكاديوم والنيكل يفضل ترسيبها في الوسط القاعدي وليس الحمضي وذلك لتلافي تصاعد غاز الهيدروجين.

٨- أغلب الفلزات تترسب على سطح المهبط على هيئة الفلز ويستثنى من ذلك الرصاص الذي يترسب على سطح المصعد على هيئة PbO_2

٩-- نظرا لأن التحليل الوزني الكهربائي يعتمد على الوزن لذا يستخدم فقط في تحليل الكميات الكبيرة فقط (macroanalysis) .

١٠ - عند انتهاء التحليل ولكي نمنع تفاعل الفلز من أن يحدث تلقائيا (يذوب الراسب) فلا بد من إزالة المهبط من المحلول قبل قفل الدائرة الكهربية. تذكر أن التفاعل يميل إلى اتجاه الذوبان.

١١ - إذا استخدمنا قطبين من النحاس إحدهما كمهبط والثاني كمصعد سنلاحظ أن النحاس يذوب من المصعد ويترسب على المهبط لذا يمكن استخدام الترسيب الكهربائي في الطلاء وتنقية الفلزات.

الكولوميتري

مقدمة :

تعتمد طريقة التحليل الكولوميترية Coulometry على قانون فاراداي والذي ينص على أن واحد فراداي F من الكهرباء والذي يساوي 96493 كولومب يلزم لأكسدة أو اختزال وزن مكافئ جرامي واحد من أي مادة

$$W = \frac{QM}{FN} \quad (1)$$

حيث أن W وزن المادة المؤكسدة أو المختزلة M الوزن الذري أو الجزيئي لمادة و N عدد الالكترونات المنتقلة في التفاعل، Q عدد الكولمبات number of coulombs المارة عبر الخلية أثناء التفاعل ويحصل عليها من العلاقة التالية:

$$Q = i \times T \quad (2)$$

حيث أن i شدة التيار بالأمبير و t الزمن بالثواني .

لاحظ أن Q/F تعبر عن عدد الأوزان المكافئة المختزلة أو المؤكسدة من المادة، بينما W/n تمثل الوزن المكافئ للمادة.

إن طرق التحليل الكولوميترية تشبه تمام طرق التحليل الوزني الكهربائي السابقة باستثناء أننا في الأولى نحسب كمية الكهرباء المستهلكة في التحليل بينما الثانية تعتمد على وزن المادة المترسبة في التحليل ولهذا فإن الكولوميتري تمتاز على الترسيب الكهربائي بأنها أكثر

حساسية كما أنها لا تقتصر على الحالات التي يتم فيها الترسيب فقط بل تشمل الحالات التي

تتحول فيها المادة أثناء التحليل من حالة تأكسدية ذائبة إلى الة تأكسدية أخرى، ذائبة مثل

Fe^{2+} و Fe^{3+} ، ويمكن استخدامها في حالة عدم استيفاء الراسب الشروط المطلوبة من قبل

الترسيب الكهربائي مثل قوة الالتصاق على سطح القطب ... الخ. ويوجد نوعين من طرق التحليل

الكولوميتري إحدهما يكون الجهد فيها ثابتة والثانية يثبت فيها التيار .

الكولوميتري ذات الجهد الثابت: Constant Potential Coulometry

هذه الطريقة تشبه تماما طريقة التحليل الوزني الكهربائي عند تثبيت جهد قطب الدليل ولكن بدلا من الوزن تقاس كمية الكهرباء المستهلكة. ومن أهم مزايا تثبيت جهد قطب الدليل أننا نضمن أن التفاعل الذي يحدث عنده والذي يكون مسئولاً عن التيار المار يمثل تفاعل المادة المراد تحليلها فقط ونقول في هذه الحالة أن كفاءة التيار مائة في المائة 100% current efficiency وأن عدد الكولمبات المارة تتناسب بشكل طردي مع تركيز المادة المراد تحليلها .

نستنتج من ذلك أن انتقائية هذه الطريقة جيدة نظرا لتثبيت جهل قطب الدليل عند- الجهد اللازم لأكسدة أو اختزال المادة المراد تحليلها إلا أنه وللسبب نفسه نجد أن التيار يقل مع الزمن، ويقترب من الصفر عند الاتزان لذا تكتب المعادلة (13 - 2) بالصورة التالية:

$$Q = \int_0^T i dt \quad (3)$$

وفي هذه الحالة يتم حساب عدد الكولومبات Q عن طريق إيجاد المساحة التي توجد تحت المنحنى الناتج من رسم العلاقة بين التيار بالأمبير كدالة والزمن بالثواني أثناء التحليل إلا أن ذلك يستغرق وقتا طويلا نسبية، لذا يفضل استخدام أجهزة الكولوميتري الكيميائية أو أجهزة التكامل الألكترونية التي تعطي Q مباشرة () ومن عيوب هذه الطريقة أن سرعة التفاعل تقل مع الزمن نظرا لثبات الجهد ونقصان التيار مع الزمن لذا فإن زمن التحليل قد يستغرق في بعض الأحيان ساعة أو أكثر. ومن ضمن مزايا الكولوميتري أنه يمكن استخدام قطب الزئبق كقطب دليل (بقعة من الزئبق على هيئة مهبط) الأغلب الفلزات التي يصعب اختزالها، ولاختزال بعض المركبات العضوية. ويمكن تقدير بعض الأنيونات مثل الكلوريد والبروميد عن طريق ترسبها على مصعد الفضة، وتعتبر حساسية هذه الطريقة جيدة نسبيا حيث يمكن تقدير كميات في حدود 10 مليمكافئات إلى واحد ميكرومكافيه وبدقة في حدود 1% أو أفضل، كما قد يصل حد الاكتشاف في بعض الحالات إلى 0.1 ميكرومكافيه أو أقل. وتستخدم الكولوميتري ذات الجهد الثابت في دراسة أسس الكيمياء الكهربائية حيث يمكن عن طريقها معرفة عدد الالكترونات n الداخلة في تفاعل إلكتروكيميائي جديد وذلك بمعرفة تركيز المادة وقياس Q وهذا يساعد كثيرا في التعرف على ميكانيكية تفاعل القطب الكثير من المركبات العضوية وغير العضوية.

الكولوميتري ذات التيار الثابت والمعايير الكولوميتريّة) :

Constant Current Coulometry (Coulometric Titration)

عند تثبيت التيار عن طريق التحكم في الجهد المعطي فإن جهد قطب الدليل سواء كان مهبطاً أو مصعداً سوف يتغير نظراً لتغير التركيز كما ذكر ذلك انفاً مما قد يؤدي إلى حدوث تفاعلات أخرى على سطحه غير تفاعل المادة المراد تحليلها، وفي هذه الحالة فإن كمية الكهرباء المارة لا تتناسب مع تركيز المادة المحللة فقط وإنما تتناسب مع تركيز المواد التي اختزلت أو تأكسدت على سطح القطب (الشوائب + المادة المحللة). ولهذا فإننا لن نحصل على كفاءة تيارية مائة في المائة، كما أن جهد المهبط (في الحالة التي يكون فيها قطب الدليل مهبطاً) قد يتغير ويصل إلى الجهد الذي عنده يتصاعد غاز الهيدروجين والذي سبق وأن تلافيناه في الترسيب الكهربائي باستخدام مواد أسهل اختزالاً؟ depolarizers ولا تؤثر على التحليل إلا أنه يصعب عمل ذلك في الكولوميتري لأننا نقيس كمية الكهرباء وليس وزن المادة المترسبة، لهذه الأسباب فإن طرق الكولوميتري . المباشرة باستخدام تيار ثابت قليلة الاستخدام.

أما في المعاير الكولوميتريّة فالوضع يختلف تماماً حيث تولد المادة القياسية titrant التي تتفاعل حال توليدها مع المادة المراد معايرتها ويسمى القطب التي تتولد عنده المادة القياسية بالقطب المولد generating electrode، وعن طريق معرفة كمية الكهرباء المستهلكة في توليد المادة القياسية نستطيع حساب كمية المادة القياسية المولدة والتي بدورها تفاعلت مع المادة المراد معايرتها ومن ثم نحسب كمية المادة الأخيرة بالطرق المعتادة. ويمكن الكشف عن نقطة التكافؤ إما باستخدام دليل لوني وهذا نادراً نظراً لأن التراكيز مخففة جداً وإما (وهذا هو الأغلب) عن طريق استخدام الطريقة الجهدية السابقة أو الطريقة التيارية أو التوصيلية والتي سوف نناقشها فيما بعد.

مزايا المعاير الكولوميتريّة مقارنة بالمعاير التقليدية:

١- المعاير الكولوميتريّة أكثر دقة ($\pm 0.1\%$) ومصدقية ($\pm 2\%$) وحساسية (في مستوى النانوجرام).

٢ - كثير من المواد القياسية غير ثابتة مثل Cu^+ و Cr^{2+} و Ag^{2+} ولذا يصعب تحضير محاليل لها ولكن يمكن توليدها ومفاعلتها في الحال مع المادة المراد معايرتها.

٣- في المعايير الكولوميتريية لا يلزم تحضير محاليل قياسية كما لا يلزم التقييس والمعايرة لهذا فإننا نتلافى الأخطاء الناجمة عن ذلك، إلا أننا يجب أن نتذكر أن أي خطأ في قياس كمية الكهرباء سيؤدي إلى أخطاء كبيرة في المعايرة.

٤ - بعض الأجهزة الحديثة تعطي القراءة مباشرة بوحدة الملمكافيء ولذا لا نحتاج إلى عمليات حسابية.

٥ - يمكن جعل المعايرة الكولوميتريية تتم بصورة ذاتية بشكل أسهل من المعايير التقليدية لذا يمكن استخدام المعايير الكولوميتريية في التحليل المستمر continuous analysis كثير من المواد القياسية المستخدمة في التحليل الحجمي مثل الحموض والقواعد والمواد المؤكسدة والمواد المختزلة وعوامل التعقيد والمرسبات يمكن توليدها بكفاءة 100%

مثال : عند معايرة الثاليوم الأحادي Tl^+ بواسطة البروم ، Br_2 المولد كولوميتريية :



فإذا كان تيار التوليد 10 ملي أمبير، والزمن اللازم للوصول إلى نقطة التكافؤ 102 ثانيه با فاحسب عدد جرامات الثاليوم الموجودة في محلول المعايرة؟

الحل :

$$W = \frac{0.01 \times 0.2 \times 204.4}{96493 \times 2} = 1.08 \times 10^{-3} \text{g}$$

المراجع

الكيمياء التحليلية التحليل الالي - د / ابراهيم زامل الزامل

الفولتا ميترى و البولاروجرافى

لقد ناقشنا في الفصل العاشر طرق التحليل الكهربائي التي لا يسمح أثنائها بمرور التيار عبر الخلية (الطرق الجهدية)، وفي الفصلين الثاني عشر والثالث عشر تطرقنا إلى طرق التحليل الكهربائي التي تتميز باستمرار التفاعل حتى الوصول إلى حالة التمام، وبعد ذلك تقدر المادة إما عن طريق وزنها المترسب التحليل الوزني الكهربائي) أو عن طريق حساب كمية الكهرباء المستهلكة في التفاعل (الكولوميتري). وفي هذا الفصل سوف نتناول طرق التحليل الكهربائي التي تسمح لتيار بسيط جدا بالمرور عبر الخلية بحيث يكون تأثيره على ائزان الأيونات في المحلول ضئيل جدا ويمكن بناء على ذلك إهمال هذا التأثير .

في الوقت الحاضر يعتبر استخدام الطرق البولاروجرافية التقليدية ذات التيار المباشر في التحليل الكيميائي قليل نسبيا مقارنة بطرق الانبعاث والامتصاص الذري في اللهب إلا أن التطويرات التي حصلت للطرق البولاروجرافية مثل استخدام البولاروجرافي النبضي pulse polarography والتحليل بالنزع stripping Analysis وغيرها جعلت استخدام هذه الطرق في التحليل الكمي أمراً مألوفاً.

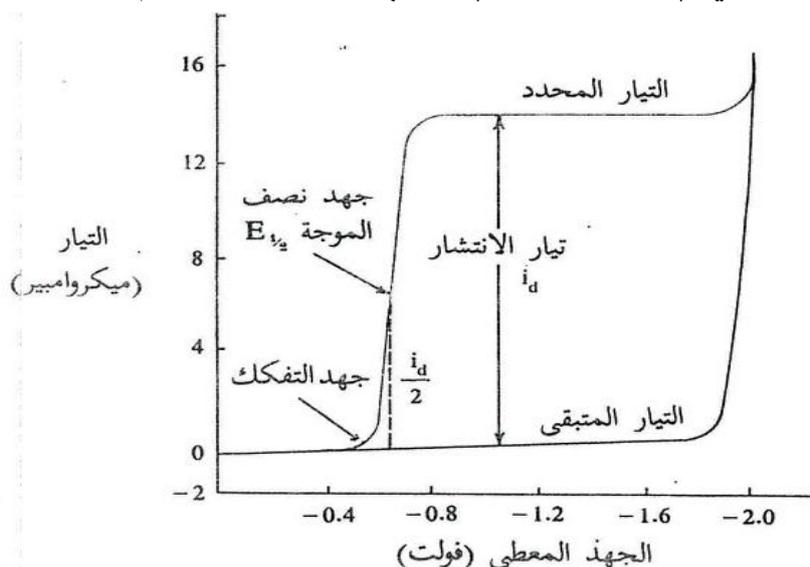
مبدأ الطرق الفولتاميتريية والبولاروجرافية: Voltainmetry and Polarography

يستند مبدأ الطرق الفولتاميتريية عامة على قياس تيار الانتشار (الذي يعتمد على الانتشار) المار في خلية التحليل التي تحتوي على قطب دليل صغير جدا micro indicator electrode ذو مساحة سطحية لا تتجاوز بضعة مليمترات مربعة وذلك حتى يستقطب بسهولة. ويمكن استخدام إحدى الأقطاب الصلبة مثل قطب البلاطين أو الكربون أو استعمال قطب الزئبق المتساقط dropping mercury electrode كقطب دليل، أما قطب المرجع فغالبا ما يكون قطب الكالوميل المشبع الكبير نسبيا بحيث لا يتأثر بمرور التيار الصغير بمعنى أنه لا يستقطب أثناء التحليل. ولأن التيار صغير جدا فلا حاجة لاستخدام قطب مساعد ثالث إلا في حالة تحليل المحاليل ذات المقاومة العالية مثل المذيبات العضوية حيث يستخدم قطب مساعد ثالث لغرض

تقليل تأثير الجهد الأومي على منحني التيار والجهد، وفي هذه الحالة يمر التيار بين قطب الدليل والقطب المساعد دون أن يمر بقطب المرجع أي أن الجهد يطبق بين القطبين الأوليين ووظيفة قطب المرجع هي فقط لقياس جهد قطب الدليل.

وتجدر الإشارة إلى أنه يطلق على هذه الطرق عامة اسم الفولتاميتري إلا أنه عند استخدام قطب الزئبق المتساقت كقطب دليل فإنه يطلق عليها اسم البولاروجرافي وهذا يعني أن البولاروجرافي حالة خاصة من الفولتاميتري كما سنرى فيما بعد.

عندما يغمس قطب الدليل الصغير وقطب المرجع في محلول العينة المراد تحليلها ثم يزداد جهد قطب الدليل شيئاً فشيئاً وذلك باستخدام بطارية خارجية (شكل ١٠ - ٢) حتى يصل إلى جهد تفكك الأيون النشط كهربائية (الأيون المراد تحليله)، ينشأ تيار كهربائي نتيجة التأكسد أو اختزال هذا الأيون، ويرسم العلاقة بين الجهد المعطي الجهد المطبق) والتيار نحصل على منحني على شكل حرف S اللاتيني (شكل ١٤ - ١) والذي يسمى فولتاموجرام



شكل ١: بولاروجرام ايون الكاديوم: المنحني العلوي لمحلول الكاديوم $1 \times 10^{-3} M$ الذي يحتوي على $1M$ من كلوريد البوتاسيوم (الكتروليت مساعد) اما المنحني السفلي فهو لمحلول M من كلوريد البوتاسيوم فقط.

voltammogram أو بولاروجرام polarogram حسب الحالة، وقد يسمى أحيانا الموجة الفولتامترية أو البولاروجرافية. ومن هذا المنحنى نستطيع الحصول على معلومات كمية وكيفية عن المادة المؤكدة أو المختزلة. ويلاحظ في هذا المنحنى أن التيار يزداد بشكل حاد بعد جهد التفكك ثم بعد ذلك يثبت تقريبا ويصبح غير معتمد على الجهد، ويسمى التيار في هذه الحالة (عندما يثبت) بالتيار المحدد limiting current نظرا لأنه محدد بمعدل انتقال الأيونات من وسط المحلول إلى سطح القطب. وعندما نتحكم في الظروف بحيث نجعل انتقال الأيونات هذا يتم فقط بفعل الانتشار. كما سنرى فيسمى التيار في هذه الحالة بتيار الانتشار (diffusion current) i_d الذي يتناسب طرديا مع التركيز. ويمكن القول أن تيار الانتشار هو عبارة عن الفرق بين التيار المحدد والتيار المتبقى الذي سوف نتطرق إليه فيما بعد .

ولتوضيح المنحنى السابق نفترض أن قطب الدليل الصغير يمثل المهبط (وهذا هو الغالب) ولنفترض أن التفاعل الحاصل عند سطح القطب كما يلي:



حيث يرمز ox للمادة المختزلة على سطح القطب، بينما ترمز red لنواتج الاختزال الذي قد يكون فلز مترسب أو فلز مملغم بالزئبق (في حالة استخدام قطب الزئبق المتساقط) أو أيون أو جزيء ذائب. وعندما يصل الجهد المعطى إلى جهد تفكك ox يبدأ تفاعل الاختزال أعلاه والذي لابد وأن يكون سريع وعكسي وفي هذه الحالة يمكن حساب جهد قطب الدليل E_e من المعادلة التالية:

$$E_e = E^o - \frac{0.059}{n} \log \frac{[red]_e}{[ox]_e} \quad (1)$$

حيث تمثل $[red]_e$ و $[ox]_e$ التراكيز عند سطح قطب الدليل. ويمكن كتابة معادلة الجهد المعطى للخلية E_{cell} بالصورة التالية:

$$E_{cell} = E_e - E_a$$

وذلك بافتراض أن كل من جهد اتصال السائل وفوق الجهد والجهد الأومي صغيرة جدا ويمكن إهمالها. لاحظ أن التيار i ومقاومة الخلية R صغيرة جدا ولذلك فإن iR تعتبر أيضا صغيرة. وكما ذكرنا سابقا فإن قطب المرجع غالبا ما يكون قطب الكالوميل المشبع SCE لذا يمكن كتابة المعادلة السابقة بالصورة التالية:

$$E_{cell} = E^o - \frac{0.059}{n} \log \frac{[red]_e}{[ox]_e} - E_{SCE} \quad (2)$$

حيث تعبر E_{cell} عن جهد التفكك الأيون المختزل، كما تستخدم هذه المعادلة لإيجاد النسبة $[red]_e / [ox]_e$ عند أي جهد معطي للخلية. لاحظ أن E_{SCE} معروف وثابت ولهذا فإن الجهد المعطى يخص قطب الدليل فقط.

غالبا ما تقاس الجهود القياسية المستخدمة في الفولتاميتري والبولاروجرافي بالنسبة لقطب الكالوميل المشبع ولهذا نحتاج في كثير من الأحيان إلى تحويل الجهود القياسية المقاسة بالنسبة لقطب الهيدروجين القياسي SHE إلى جهود قياسية بالنسبة لقطب الكالوميل المشبع باستخدام المعادلة التالية:

$$E^o_{SCE} = E^o_{SHE} - 0.242$$

إذا كان تفاعل القطب سريع فإن التيار سيعتمد بشكل طردي على معدل انتقال (انتشار) OX من وسط المحلول إلى سطح القطب والذي يعتمد بدوره على الفرق في تركيز OX في وسط المحلول $[OX]_b$ وبالقرب من سطح القطب $[OX]_e$:

$$i\alpha ([OX]_b - [OX]_e)$$

$$i = K([OX]_b - [OX]_e). \quad (3)$$

حيث يعبر i عن التيار في المجال من جهد التفكك إلى الجهد الذي يثبت عنده التيار (شكل ١). وباستمرار التفاعل يقل $[OX]_e$ ويزداد معدل الانتشار وبالتالي يزداد التيار إلى أن

نصل إلى المرحلة التي يكون فيها $[OX]_e = 0$ أي أن Ox تختزل حالما تصل إلى سطح القطب، وفي هذه المرحلة نقول أن قطب الدليل قد استقطب تماما وأن معدل انتشار الأيونات أصبح ثابتاً:

$$i_d = K[OX]_b \quad (4)$$

وفي هذه المرحلة أيضا يصبح التيار ثابتا أيضا ولا يعتمد على الجهد لاحظ أن الذي يحول دون نقصان التيار عند حدوث الاستقطاب هو ازدياد الجهد مع الزمن). وحيث أن سطح قطب الدليل صغير جدا وبالتالي التيار المار صغير أيضا (1×10^{-8} - 1×10^{-4} أمبير) لذا يمكن . اعتبار أن ما اختزل من Ox في تفاعل القلب صغير جدا، وبناء على ذلك فإن $[OX]_b$ يعتبر ثابت ويعبر عن التركيز الابتدائي (الأصلي) C :

$$i_d = KC \quad (5)$$

وتعتبر المعادلة (5-14) الأساس الكمي للطرق الفولتامترية والبولاروجرافية . ويمكن عن طريق الاشتقاق إثبات أن:

$$E_{cell} = E_{1/2} - \frac{0.059}{n} \log \frac{i}{i_d - i} \quad (4)$$

وهذه المعادلة توضح العلاقة بين الجهد المعطى E_{cell} والتيار للتفاعل العكسي (الشكل ١٤ - ١) و $E_{1/2}$ ترمز لجهد نصف الموجة كما سنرى.

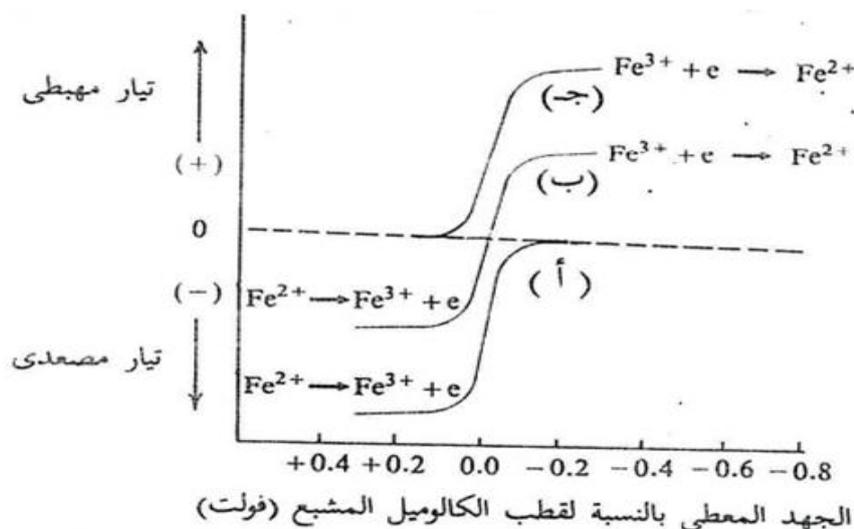
الموجة المهبطية والموجة المصعدية: Cathodic and Anodic Wave

إذا كان قطب الدليل يمثل مهبطا فإنه بناء على المعادلة (1) يصبح جهده أكثر سالبية مع استمرار التحليل، وينتج عن تفاعل الاختزال تيارا عند جهود أكثر سالبية من جهد التفكك، ويسمى التيار في هذه الحالة بالتيار المهبطي cathodic current ويرمز له ب \ominus ويطلق على الموجة الفولتامترية اسم موجة مهبطية. أما إذا كان قطب الدليل يمثل مصعدا فإنه بناء على المعادلة (١) أيضا يصبح جهده أكثر إيجابية مع استمرار التحليل، وينتج عن تفاعل الاكسدة تيارا عند،

جهود أكثر إيجابية من جهد التفكك ويسمى التيار في هذه الحالة بالتيار المصعدي anodic current ويرمز له ب \ominus كما يطلق على الموجة اسم موجة مصعدية .

أغلب موجات قطب الزئبق المتساقت هي موجات مهبطية كما سنرى، وفي الشكل (٢)

نلاحظ أن الموجة المصعدية (أ) ناتجة من أكسدة الحديد الثنائي إلى ثلاثي أما



شكل ٢: التصرف البولاروجرافي للحديد الثنائي والثلاثي في وسط السترات: (أ) موجة

مصعدية لمحلول يحتوي على $1 \times 10^{-3} M$ من الحديد الثنائي (ب) موجة مصعدية - مهبطية المحلول يحتوي على تركيز متساوي من كل من الحديد الثنائي والثلاثي ويساوي $0.5 \times 10^{-3} M$ (ج) موجة مهبطية لمحلول يحتوي على $1 \times 10^{-3} M$ من الحديد الثلاثي.

الموجة المهبطية (ج) فهي ناتجة من إختزال الحديد الثلاثي إلى الثنائي، كما أن جهد

نصف الموجة (سيأتي تعريف ذلك المصطلح فيما بعد) لكلا الموجتين متساوي مما يدل على أن الحديد يتأكسد ويختزل بشكل عكسي. أما الموجة (ب) فقد حصل عليها عن طريق تحليل محلول يحتوي على تراكيز متساوية لكل من الحديد الثلاثي والثنائي حيث يتأكسد الحديد الثنائي أولاً إلى أن يصل الجهد المعطى إلى حوالي جهد نصف الموجة كما يتبين من الشكل (٢) ثم يتوقف تفاعل الأكسدة ويبدأ تفاعل اختزال الحديد الثلاثين .

جهد نصف الموجة: Half-wave Potential

على الرغم من أن جهد التفكك الأيون المختزل أو المؤكسد والذي يبدأ عنده التحلل الكهربائي يعتمد على تركيز الأيون: كما هو واضح من المعادلة (2) إلا أن الجهد الذي يكون عنده التيار يساوي نصف قيمة تيار الانتشار $i=i_d/2$ لا يعتمد على التركيز ويسمى بجهد نصف الموجة ويرمز له بالرمز $E_{1/2}$ (الشكل ١٤ - ١). وقيمة هذا الجهد ثابتة ومميزة لنوع الأيون وقريبة من قيمة الجهد القياسي لذلك الأيون:

$$E_{1/2} = E^0 - constant$$

ولهذا يمكن استخدام الفولتاميتري أو البولاروجرافي في التحليل الكيفي للكشف عن المواد المختلفة (جدول ١).

جدول ١: بعض جهود أنصاف الموجات البولاروجرافية

التفاعل	جهد نصف الموجة بالنسبة القطب الكالوميل المشبع $E_{1/2}$	الالكتروليت المساعد
$Cu^{2+} \rightarrow Cu$	+ 0.04	0.1M KCl
$Sn^{4+} \rightarrow Sn^{2+}$	- 0.25- 0.52	4M NH_4Cl -1M HCl
$Pb^{2-} \rightarrow Pb$	- 0.40	0.1M KCl
$Cd^{2+} \rightarrow Cd$	- 0. 60	0.1M KCl
$Pb^{2+} \rightarrow Pb$	- 0.76	1M NaOH
$Zn^{2+} \rightarrow Zn$	- 1.00	0.1M KCl
$Ni^{2+} \rightarrow Ni$	-1.1	0.01MKCl
$Mn^{2+} \rightarrow Mn$	-1.51	1M KCl
$Zn^{2+} \rightarrow Zn$	-1.53	1M NaOH

إن ما ذكر سابقا ينطبق فقط على التفاعلات العكسية أما في التفاعلات غير العكسية فنجد أن قيمة $E_{1/2}$ تتغير بتغير التركيز، وحيث أن التفاعل غير العكسي يتطلب أن يكون الجهد المعطي

أعلى لكي يحدث التحليل بمعدل معقول لذا فإن قيمة $E_{1/2}$ ستكون أكثر سالبية من E^0 في حالة الاختزال وأكثر إيجابية من E^0 في حالة الأكسدة. عندما يكون التفاعل غير عكسيا كما هو الحال بالنسبة لأغلب تفاعلات الأكسدة والاختزال العضوية تصبح الموجة الفولتامترية الناتجة غير محددة ولا بد من إضافة مصطلح جديد للمعادلة (6) لكي تعبر عن تلك الموجة، وعلى الرغم من ذلك فإن شكل الموجة لا يزال على هيئة حرف s اللاتيني كما أن $i_d \propto C$ ، ولذا يمكن إجراء التحليل الكمي باستخدام التفاعل غير العكسي ولكن لا يمكن الاعتماد على $E_{1/2}$ في التحليل الكيفي. وتجدر الإشارة إلى أن قيمة $E_{1/2}$ عامة سواء في التفاعلات العكسية أو غير العكسية مثلها مثل قيمة E^0 تتغير بتغير الرقم الهيدروجيني وبوجود عوامل التعقيد أو عوامل الترسيب أو أي مادة تدخل في نصف التفاعل.

الإلكتروليت المساعد: The Supporting Electrolyte

لقد افترضنا فيما سبق أن الأيونات تتجه من وسط المحلول إلى سطح قطب الدليل بواسطة الانتشار فقط، إلا أن هذا الكلام غير صحيح تماما لأنه بالإضافة إلى الانتشار فإن الأيونات قد تنتقل إلى سطح القطب بواسطة: (١) التحريك الميكانيكي والحراري وهذا يمكن تلافيه عن طريق عدم تحريك المحلول وتثبيت درجة الحرارة (٢) قوى التجاذب الكهربائي electrical attraction : إذا كان سطح القطب مشحون بشحنة سالبة فإن الأيونات الموجبة سوف تتجذب إليه مما يزيد من قيمة التيار المحدد وتسمى هذه الزيادة الناتجة عن التجاذب الكهربائي بالتيار المهاجر migrating current. ويمكن التخلص من قوى التجاذب الكهربائي وبالتالي التيار المهاجر وذلك باستخدام محلول ذو تركيز عالي (1 إلى 0.1 مولار أي حوالي ضعف تركيز الأيون المراد تحليله ب 100 مرة) لمادة الكتروليتية خاملة كهربائية عند مدى الجهد المستخدم، مثل نترات البوتاسيوم حيث لا تختزل أيونات البوتاسيوم إلا عند جهود أكثر سالبية من جهود اختزال أغلب الفلزات ولهذا فلن تتداخل في التحليل (جدول ٢). والغرض من استخدام الإلكتروليت المساعد هو أن أيوناته الموجودة بكثرة في المحلول سوف تلغي قوى التجاذب أو التنافر الكهربائي بين

القطب والأيونات المراد تحليلها، حيث أن الذي يحدث له تجاذب أو تنافر في هذه الحالة هي أيونات المادة الالكتروليتيّة الخاملة كهربائية وبذلك نضمن أن الأيونات المراد تحليلها تنتقل إلى سطح القطب بواسطة الإنتشار فقط. وتجدر الإشارة إلى أنه عند اختزال الأيونات السالبة عند المهبط السالب يحدث تنافر بين تلك الأيونات والقطب وينتج ذلك نقص في التيار المحدد، لذا فعند إضافة المحلول الالكتروليتي المساعد سوف يعود التيار المحدد إلى قيمته الحقيقية (عكس النتائج المذكورة في الجدول ٢). وكمحلول الكتروليتي مساعد يمكن استخدام محاليل الحموض القوية مثل حمض الهيدروكلوريك أو الكبريتيك أو القواعد القوية مثل هيدروكسيد الصوديوم أو الليثيوم أو الأملاح المتعادلة مثل كلوريدات أو فوق كلوريدات أو كبريتات الفلزات القلوية.. الخ (جدول ١).

وتجدر الإشارة إلى أن استخدام المحلول الالكتروليتي يعمل بالإضافة إلى ما ذكر على تقليل الجهد الأومي iR للخلية الكهروكيميائية نظرا لأن وجود المحلول الالكتروليتي يقلل من مقاومة الخلية R . كما أن المحلول الالكتروليتي يعتبر وسط لتهيئة الظروف الملائمة لتحليل الأيون المراد تحليله مثل تثبيت الرقم الهيدروجيني عند الرقم المناسب أو إضافة عامل حجب للتخلص من التداخلات... الخ. جدول

١ - ٢ تأثير تركيز الالكتروليت المساعد على التيار البولاروجرافي الناتج من تحليل الرصاص ($9.5 \times 10^{-5}m$ من كلوريد الرصاص).

المرجع: J.Am.cchem.soc.,61(1939)1045

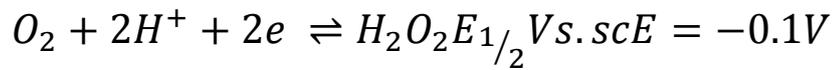
التيار المهاجر (ميكروأمبير)	التيار المحدد (ميكرو أمبير)	تركيز نترات البوتاسيوم (مولار)
17.6-8.45=9.15	17.6	0.00
16.2-8.45=7.75	16.2	0.0001
12.0-8.45=3.55	12.0	0.001
9.8-8.45=1.35	9.8	0.005

8.45-8.45=0.0	8.45	0.10
8.45-8.45=0.0	8.45	1.00

* التيار المتبقي = 8.45 ميكروأمبير

تأثير الأوكسجين المذاب في الماء على الموجات الفولتامترية والبولاروجرافية :

يختزل الأوكسجين المذاب في الماء عند المهبط على مرحلتين ويعطي موجتين مهبطيتين حيث تنتج الأولى من التفاعل التالي:



والموجة الثانية من التفاعل :



ولذلك فإن الأوكسجين سوف يتداخل مع موجات المواد المحللة وخاصة عند حوالي 0.1- فولت و 1.0- فولت تبعاً للرقم الهيدروجيني، لهذا لابد من إزالته في كثير من الحالات قبل البدء في عملية التحليل، وذلك بتمرير تيار من غاز خامل مثل النيتروجين خلال المحلول لمدة معينة قبل التحليل وربما أثناء التحليل في بعض الحالات، وتجدر الإشارة إلى ان التفاعل أعلاه قد استخدم لتقدير الأوكسجين المذاب أو فوق أوكسيد الهيدروجين .

مدى جهد قطب الدليل: The Working Potential Range

يعتمد مدى الجهد الذي يمكن أن يستخدم فيه قطب الدليل للتحليل على مادة القطب والمذيب المستخدم والالكتروليت المساعد وأخيراً على الرقم الهيدروجيني للمحلول. فمثلاً بالنسبة لقطب

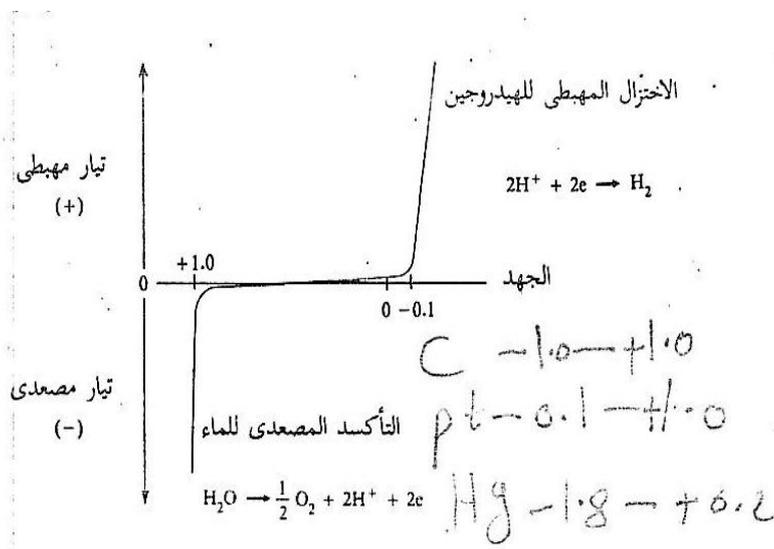
البلاتين في المحلول المائي نجد أن حد الجهد الإيجابي limiting positive potential

لاستخدام هذا القطب سيكون عبارة عن أكسدة الماء :



هذا إذا لم يحتوي الالكتروليت المساعد على أيونات أسهل أكسدة من الماء مثل أيون الكلوريد، وهذا يعني أن الأيونات التي تتأكسد عند جهد أعلى إيجابية من +1.0 فولت لا يمكن تحليلها باستخدام قطب البلاتين في المحلول المائي نظرا لأن الماء سوف يتداخل في هذه الحالة (لاحظ أن هذا الحد الإيجابي للجهد يعتمد على الرقم الهيدروجيني). أما حد الجهد السالب لهذا القطب فيتمثل في اختزال أيونات الهيدروجين ($2H^+ + 2e \rightleftharpoons H_2$) والذي يحدث عند 0.1 - فولت نسبة إلى قطب الكالوميل المشبع، وذلك لأن فوق الجهد للهيدروجين منخفض عند قطب البلاتين. نستنتج مما سبق أن الأيونات التي تختزل عند جهد أعلى سالبية من -0.1 فولت لا يمكن تحليلها باستخدام قطب البلاتين وأن المدى الذي يستخدم فيه هذا القطب هو من حوالي +1.0 إلى -0.1 فولت تبعا للرقم الهيدروجيني للمحلول (شكل ١٤ - ٣). ولأن الأوكسجين لا يختزل في هذا المدى من الجهد فلا داعي لازالته من المحلول إلا إذا كان يتداخل كيميائيا .

بالنسبة لقطب الكربون نجد أن الحد الإيجابي للجهد كما في قطب البلاتين (أكسدة الماء) أما الحد السالب فهو حوالي 1.0 - فولت تبعا للرقم الهيدروجيني وذلك لأن فرق الجهد



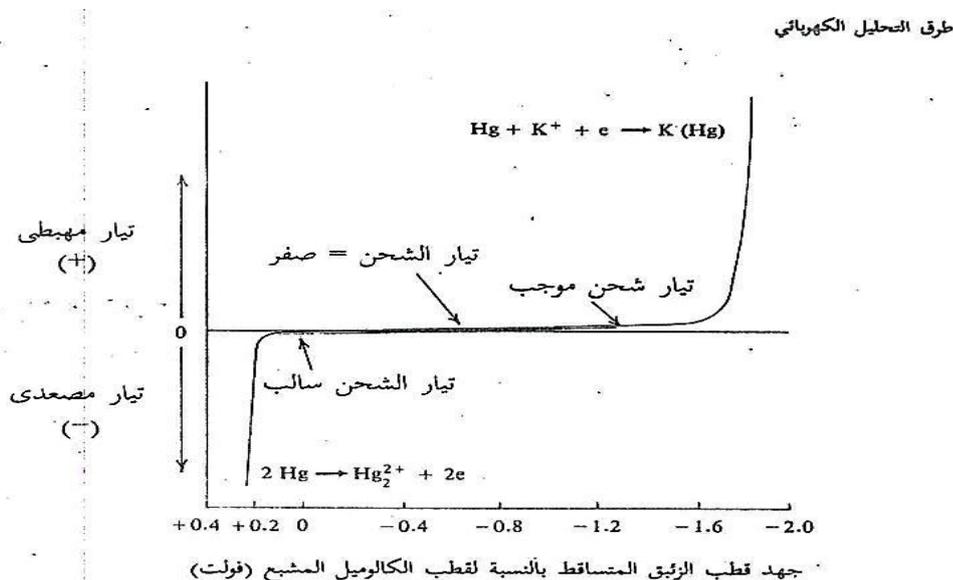
شكل ١٤ - ٣: مدى جهد قطب البلاتين (بدون مقياس)

للهيدروجين عند قطب الكربون أعلى مقارنة بقطب البلاتين، ولهذا فإنه عند استخدام قطب الكربون في المجال الأعلى سالبية من 0.1 - فولت فلا بد من إزالة الأوكسجين من المحلول . أما

بالنسبة لقطب الزئبق المتساقط والذي سوف نتحدث عنه فيما بعد فإن حد جهده الإيجابي يقع عند +0.2 وهو الجهد الذي يتأكسد عنده الزئبق (مادة القطب) أما الحد السالب فيعتمد على نوع الالكتروليت المساعد المستخدم فمثلا إذا استخدم أحد أملاح البوتاسيوم فإن الحد السالب يقع عند -1.8 فولت وهو الجهد الذي يختزل عنده أيون البوتاسيوم . (شكل ١٤ - ٤). لاحظ أن أيونات الهيدروجين تختزل عند جهد أعلى سالبة من -1.8 وذلك لأن فرق الجهد للهيدروجين عند قطب الزئبق المتساقط عال جدا.

نستنتج مما سبق أن الأقطاب الصلبة solid electrodes مثل قطب الكربون والبلاتين تستخدم لتحليل المواد التي تتأكسد عند جهود إيجابية عالية وكذلك المواد التي تختزل بسهولة، ولكن لأن نتائج هذه الأقطاب غالبا ما تكون غير دقيقة not reproducible بسبب أن خواص سطحها تتغير مع الزمن (تتلوث)، لهذا يفضل قطب الزئبق المتساقط (البولاروجرافي) كلما أمكن ذلك من حيث مدى الجهد .

لعلك لاحظت في الشكلين (٣ - ١٤) و (٤) أنه لا يوجد تيار محدد والسبب في ذلك يرجع إلى أن هذا التيار يقع خارج نطاق الرسم off-scale لأن تراكيز كل من H_2O و H^+ و k^+ و Hg عالية جداً .



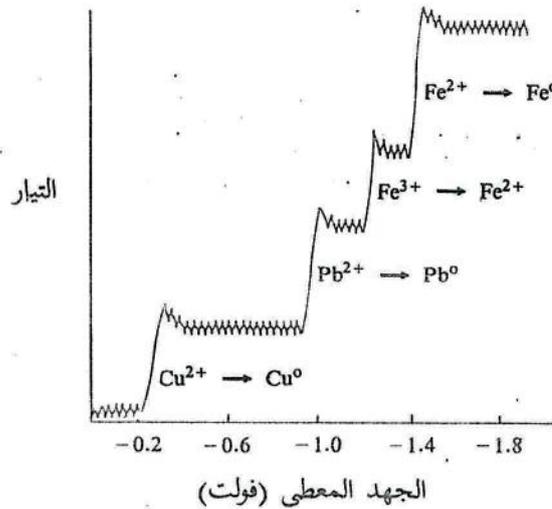
شكل ٤: مدى جهد قطب الزئبق المتساقط في محلول 0.1 مولار من نترات البوتاسيوم.

التأكسد والاختزال التدريجي: Step-wise Reduction or Oxidation:

لنفترض أن لدينا محلولاً يحتوي على أيونين أو أكثر من الأيونات النشطة كهربائياً والتي تختزل عند جهود مختلفة، ففي هذه الحالة يحدث اختزال متدرج، فمثلاً إذا كان المحلول يحتوي على الأيونات Pb^{2+} و Cu^{2+} و Fe^{3+} واستخدم قطب الزئبق المتساقط كقطب دليل، سنجد أن Cu^{2+} يختزل عند جهود أكثر سالبة من -0.2 فولت و Pb^{2+} عند جهود أكثر سالبة من -1.0 فولت بينما يختزل Fe^{3+} على مرحلتين في الأولى إلى Fe^{2+} والثانية إلى Fe^0 كما يبين الشكل (٥) حيث نحصل على موجات متتابعة. ويتناسب الارتفاع النسبي لكل موجة (id) مع تركيز الأيون وعدد الإلكترونات الداخلة في نصف التفاعل n، فإذا تساوى تركيز أيونين مختلفين وكانت قيمة n لهما واحدة فإنه لا بد أن يتساوى إرتفاع موجتيهما.

ويشترط لتحليل مخلوط مكون من أيونين أن لا يقل الفرق بين قيمتي $E_{1/2}$ لهما عن 0.2 فولت وإلا تداخلت موجتيهما وصعب تمييزهما، وفي هذه الحالة يلجأ إلى فصل أحدهما بالاستخلاص مثلاً أو يضاف عامل تعقيد مثل الـ EDTA ليكون مركباً معقداً مع أحدهما ويتغير بذلك جهد اختزاله. لاحظ أن الأيون المعقد أصعب اختزالاً من الأيون الحر وأن $E_{2/1}$ للأيون

الفولتامترية والبولاروجرافي

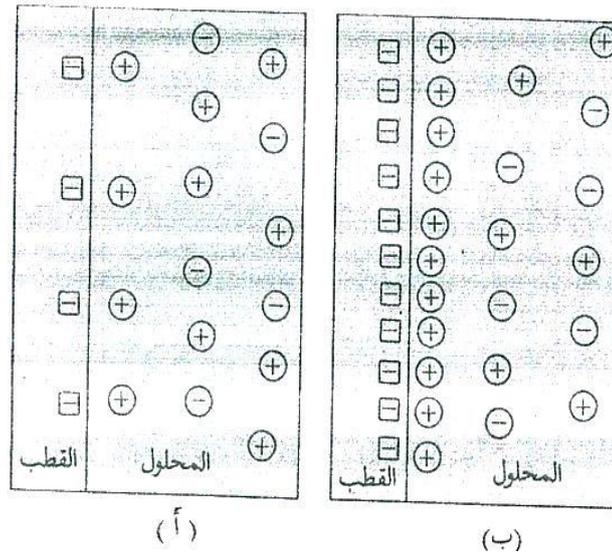


شكل ٥ : بولاروجرام لمخلوط مكون من ايونات النحاس الثنائي والرصاص والحديد الثلاثي.

المعقد تنزاح إلى جهد أكثر سالبية أو ربما يصبح الأيون غير نشط كهربائية نتيجة التعقيد. على كل حال الطرق الحديثة للفولتاميتري والبولاروجرافي تستطيع تقدير مخلوط الأيونين حتى ولو كان الفرق بين E_2^1 لهما أقل بكثير من 0.2 فولت كما سنرى وذلك لأن الموجة في هذه الطرق تكون على هيئة سن Peak بدلا من الشكل S مما يحسن من عملية الفصل كثيرا .

١٤ - ٨: أنواع التيارات في الفولتاميتري :

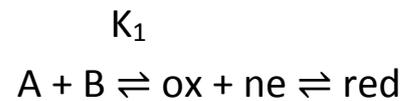
هناك نوعان من العمليات التي تحدث عند القطب، إحداهما يتعلق بانتقال الشحنة (الالكترونات) بين المحلول والقطب حيث يحدث تفاعل أكسدة أو اختزال ولذلك فإن هذا النوع من العمليات يحدث حسب قانون فاراداي ولذا يسمى بالعمليات الفارادايه faradaic processes، ويسمى التيار الناتج عن هذه العمليات بتيار الانتشار الأنف الذكر، وتحت ظروف قد يكون القطب عند جهد لا يحدث عنده انتقال للشحنة وإنما يحدث بدلا من ذلك عمليات أخرى مثل الامتزاز adsorption التي تؤدي إلى تغير في تركيب الحد الفاصل بين المحلول والقطب وبالتالي تغير في التيار أو الجهد أو كلاهما، وهذا النوع من العمليات يدعى بالعمليات غير الفارادايه nonfaradaic processes، ومن الأمثلة عليها ما يسمى بتيار الشحن (شكل ٦)، فمثلا عن جهد معين (الحالة أ في الشكل ٦) يوجد عدد من الشحنات السالبة على سطح القطب، كما يوجد عدد مساوي لتلك الشحنات ومضاد لها في منطقة المحلول الملاصقة للقطب، ويتكون نتيجة لذلك ما يعرف بالطبقة المزدوجة الكهربائية .



شكل ٦ : ترتيب الشحنة في منطقة الحد الفاصل بين المحلول والقطب , نلاحظ أن القطب في حالة (ب) ذو جهد أكثر سالبية من القطب في الحالة (أ) ولهذا فإن القطب في الحالة (ب) يحمل شحنة أكثر سالبية .

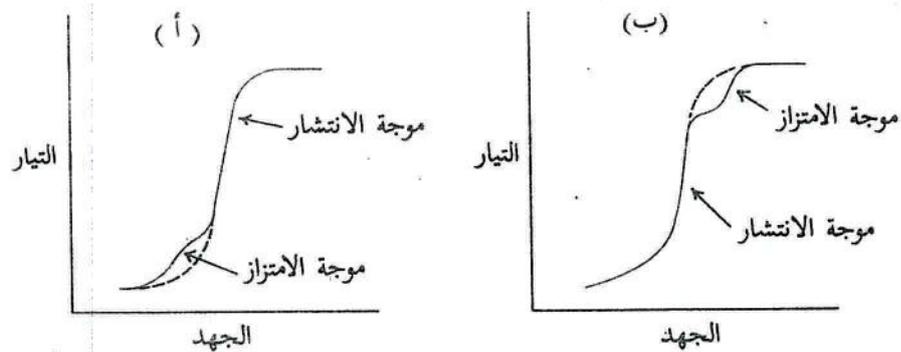
Electrical-double layer . فإذا تغير الجهد إلى الحالة ب في الشكل (٦) بحيث يزداد عدد الشحنات السالبة على سطح القطب فإنه لا بد أن يمر تياراً لكي يُحضر الأيونات الموجبة إلى المنطقة الملاصقة للقطب , ويدعى التيار بتيار الشحنات charging current وهو تيار زائل بحيث يتوقف عندما ينشحن سطح القطب كلية . يطلق على القطب الذي لا يحدث فيه انتقال للشحنة بين القطب والمحلول الملامس له بأنه مستقطب بشكل نموذجي وفي هذه الحالة لا يحدث غير العمليات الفاراديه فقط .

يدعى التيار الذي يعتمد على سرعة التفاعل الكيميائي بالتيار الحركي kinetic current فمثلاً إذا أردنا تقدير المادة A غير القابلة للأكسدة أو الاختزال (غير النشطة كهربائياً) تفاعلها بكمية من المادة B بحيث ينتج مادة ox قابلة للاختزال :



وفي هذه الحالة نجد أن التيار المحدد يعتمد علي ثابت ائزان التفاعل الكيميائي K_1 ويتناسب طردياً مع تركيز المادة A علي الرغم من أنها لم تتأكسد ولم تختزل في تفاعل القطب . هناك نوع آخر يدعي بالتيار المساعد catalytic current ويعتمد علي إزاحة جهد اختزال العنصر أو المادة إلي جهد أكثر إيجابية نتيجة لوجود عامل مساعد catalyst , وكمثال علي ذلك نأخذ اختزال أيونات الهيدروجين في وجود عامل مساعد مثل البروتين والذي سيؤدي إلي زحزحة موجة اختزال الهيدروجين إلي جهد أكثر إيجابية مقارنة بالموجة الناتجة عن اختزال الهيدروجين في حالة عدم وجود العامل المساعد .

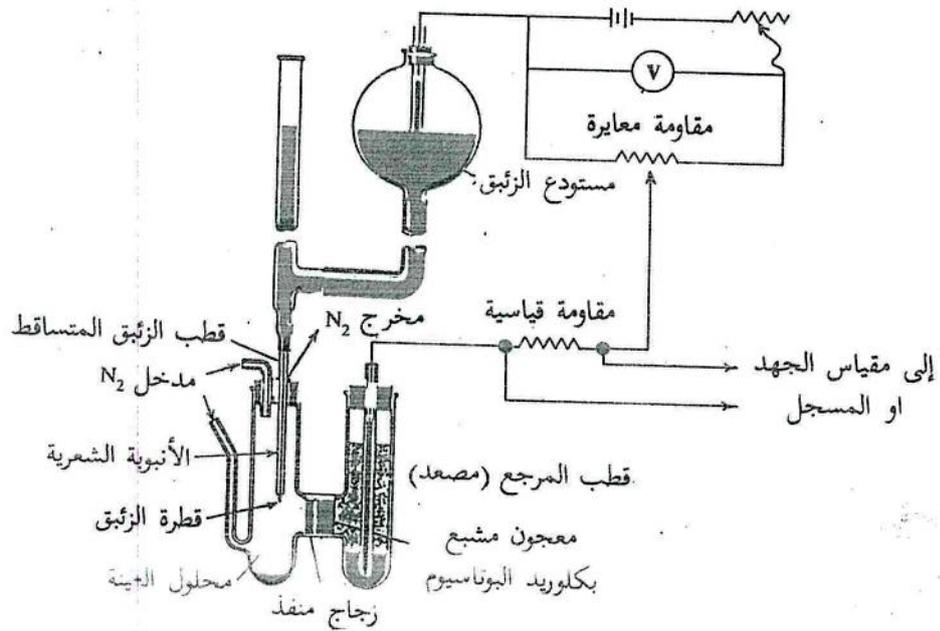
إذا كان الشكل المؤكسد أو المختزل قابل للامتزاز علي سطح القطب عند جهد معين فإن التيار في هذه الحالة سيعتمد علي مساحة سطح القطب , حيث قد تصبح مغطاة بالأيونات الممتزة مما يحول دون إنتقال الشحنة , لذا فإن مرور التيار في هذه الحالة يعتمد علي المعدل الذي يتكون فيه سطح جديد غير مغطي ويطلق عليه اسم تيار الامتزاز adsorption current ويزداد ارتفاع موجة الامتزاز بزيادة التركيز إلي حد معين من التركيز ثم يثبت (شكل ٧أ)، وتظهر بعد ذلك موجة أخرى عند الجهد الذي لا تمتز عنده الأيونات المختزلة (الموجة الرئيسية التي تعتمد علي الانتشار). ومجموع الموجتين يتناسب طردياً مع التركيز لهذا غالباً ما نستخدمهما معا لأغراض التحليل الكمي. وتجدر الإشارة إلي أنه عندما يكون الشكل المؤكسد هو الذي يمتز فإن موجة الامتزاز ستظهر في نهاية موجة الانتشار (شكل ٧ب). وتجدر الإشارة إلي أنه من الأفضل أن يعتمد التيار المار علي الانتشار فقط لأن الأخير أقل تأثراً بظروف التجربة مقارنة بتيار الامتزاز ، كما أن العلاقة بين تيار الانتشار والتركيز علاقة خطية عبر مجال من التركيز .



الجهد شكل ٧: موجة الامتزاز وموجة الانتشار : (أ) امتزاز الشكل المختزل على سطح المهبل (prewave) (ب) امتزاز الشكل المؤكسد على سطح المصعد (postWave)

٩-١٤ : البولاروجرافى Polarography

تعتبر الطريقة البولاروجرافية طريقة فولتامترية يستخدم فيها قطب الزئبق المتساقط كقطب دليل، وعلى الرغم من أن مبدأ هذه الطرق عامة واحد إلا أن استخدام قطب الزئبق المتساقط في البولاروجرافي قد أضاف بعض المزايا وقليل من العيوب، وهذا ما سنوضحه في هذا القسم. ويوضح الشكل (٨) الخلية النموذجية للبولاروجرافي التي تحتوي على قطب الزئبق



شكل ٨: الخلية البولاروجرافية ويتضح فيها قطب الزئبق المتساقط .

المتساقط الذي يتكون من أنبوبة زجاجية شعرية capillary tube متصلة بمستودع الزئبق ويسرى خلالها سائل الزئبق ويتجمع عند نهايتها على شكل قطرات صغيرة متماثلة يتراوح قطر كل منها ما بين 0.5 إلى 1.0 ملليمتر، وكل قطرة عندما يتم تكونها تسقط في المحلول ويبدأ تكون قطرة ثانية وهكذا دواليك. وتتساقط قطرات الزئبق بفعل الجاذبية وبشكل مستمر من نهاية الأنبوبة الشعرية

بمعدل ثابت غالباً ما يكون في حدود 5 إلى 30 قطرة في الدقيقة، وتجدر الإشارة إلى أن كل قطرة تمثل القطب في الوضع الذي تكون فيه متصلة بنهاية الأنبوبة الشعرية .
وفي البولاروجرافي عادة ما يكون معدل تغير الجهد voltage scanning rate بطيئة نسبياً وفي حدود 50 إلى ٢٠٠ مليفولت في الدقيقة، وتحت هذه الظروف يكون تغير جهد قطب الزئبق المتساقط خلال زمن تكون القطرة الواحدة (والذي يستغرق ٢ إلى ١٢ ثانية) صغير جداً ويمكن إهماله، ولهذا نفترض أن التيار المقاس على كل قطرة يكون مقاساً تحت جهد ثابت. وكما يتبين من الشكل (٨) فإنه لا بد من تمرير غاز النيتروجين خلال المحلول وذلك لإزالة الأوكسجين المذاب لأنه يتداخل في مجال جهد قطب الزئبق المتساقط كما ذكرنا سابقاً. وفي أغلب الحالات يمثل قطب الزئبق المتساقط المهبط في الخلية البولاروجرافية ولهذا يوصل هذا القطب بالنهاية السالبة للبطارية الخارجية.

١٤-٩-١ تذبذب التيار : Current scillations

عند استخدام قطب الزئبق المتساقط يكون منحنى التيار والجهد (البولاروجرام) متأرجحاً زيادة ونقصاناً (شكل ٥) ويعود ذلك إلى أن مساحة سطح القطب تزداد تدريجياً مع نمو القطرة إلى أن تصل إلى قيمة قصوى معينة ثم تختفي مع نزول القطرة وتتكرر نفس العملية مع القطرة التالية وهكذا، ولأن التيار يتناسب طردياً مع مساحة سطح القطب لذا يزداد التيار مع نمو القطرة وكان من المفروض أن يؤول التيار إلى الصفر عند سقوط القطرة ثم يبدأ في الزيادة مرة أخرى مع نمو القطرة التالية وهكذا، إلا أن التحكم في زمن استجابة المسجل وجعلها بطيئة (تسمى هذه الخطوة damping) يمنع التيار من الوصول إلى الصفر عند سقوط القطرة. وعلى كل حال يمكن قياس ارتفاع الموجة المتذبذبة بمد خط يمر بأعلى التذبذبات أو يمر من منتصفها.

١٤-٩-٢ التيار المتبقي: Residual Current

إذا لم يوجد تحلل كهربائي في المحلول بمعنى أنه لم توجد أيونات نشطة كهربائية في مدى الجهد المعطي (أي بوجود المحلول الالكتروليتي فقط) فإنه من المفروض أن يصبح التيار صفراً، إلا أنه

ليس كذلك حيث يلاحظ وجود تيار بسيط يسمى التيار المتبقي وينشأ نتيجة لعاملين، العامل الأول والأهم ما يدعى بتيار الشحن اللازم لشحن قطرة الزئبق والذي قد يكون سالبة أو موجبا. وعند تطبيق جهد أعلى سالبية من 0.56- فولت (بالنسبة القطب الكالوميل المشبع) تتشحن قطرة الزئبق بشحنة سالبة وبذلك ينشأ تجاذب بينها وبين الأيونات الموجبة في المحلول ويتكون تيار مهبطي موجب (شكل ٦) أما عند تطبيق جهد أعلى إيجابية من 0.56- فولت، ففي هذه الحالة تتشحن قطرة الزئبق بشحنة موجبة ويحدث تنافر بينها وبين الأيونات الموجبة في المحلول وينشأ تيار مصعدي سالب. وعند تطبيق جهد يساوي 0.56 - فولت فإن سطح قطرة الزئبق يبقى غير مشحون وفي هذه الحالة نجد أن تيار الشحن يساوي صفراً. ويعتمد الجهد الذي يكون عنده تيار الشحن يساوي صفراً على نوع الالكتروليت المساعد وعلى الأيونات الأخرى الموجودة في المحلول إلا أنه غالباً ما يكون في حدود 0.56- فولت. ويلاحظ من الشكل

(٤) أن التيار المتبقي يزداد كلما بعدنا عن 0.56- فولت في الاتجاهين الموجب والسالب.

والعامل الثاني الذي يساهم في تكون التيار المتبقي هو وجود الشوائب في المحلول الالكتروليتي المساعد مثل بقايا الأوكسجين المذاب أو أيونات الفلزات، إلا أن مساهمة هذا العامل في التيار المتبقي عادة ما تكون صغيرة مقارنة بمساهمة تيار الشحن. نستنتج مما سبق أنه لا بد من التصحيح عن الخطأ الناتج من التيار المتبقي وذلك بطرح التيار المقاس للمحلول الالكتروليتي فقط أي محلول البلانك (التيار المتبقي) من التيار المقاس المحلول العينة المحتوى على الالكتروليت المساعد (التيار المحدد) كما يتبين من الشكل (١).

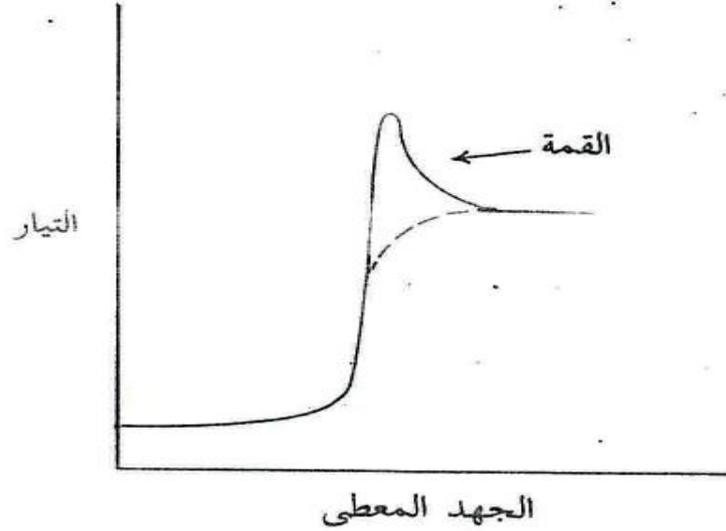
وتجدر الإشارة إلى أن تيار الشحن ينشأ أيضاً عند استخدام الأقطاب الصلبة مثل أقطاب البلاتين أو الكربون لكنه صغير نسبياً في هذه الحالة نظراً لأنه عندما ينشحن سطح القطب غير المتجدد في البداية (أي بداية تطبيق الجهد) يتلاشى تيار الشحن مع الزمن إلى أن يصبح صفراً عندما ينشحن سطح القطب. كلياً. أما بالنسبة لقطب الزئبق المتساقط فإن سطح القلب يتجدد مع كل قطرة ولذا تتكرر عملية الشحن مع تكون كل قطرة حيث يكون تيار الشحن عال في بداية نمو

القطرة ثم يقل تدريجيا إلى أن يصبح صغيرة جدا قبل سقوط القطرة (أي عندما تصبح القطرة مشحونة تماما تقريبا)، بينما يزداد تيار الانتشار مع نمو القطرة ويكون أكبر ما يمكن قبل سقوطها مباشرة وذلك لأنه يتناسب طرديا مع مساحة سطح القطب (القطرة) كما يوضح ذلك الشكل (٩). إن عملية نقصان تيار الشحن وزيادة تيار الانتشار مع نمو القطرة تتكرر مع كل قطرة وهذه إحدى عيوب البولاروجرافي، ولذا سنرى أن التطورات التي حدثت مؤخرا للبولاروجرافي قد ركزت على التقليل من تيار الشحن وذلك لزيادة الحساسية، لأن الحد الأدنى الممكن تقديره في معظم الحالات لا يتجاوز ٥-١٠ مولار وفي أفضل الحالات قد يصل إلى ٦-١٠ مولار وذلك راجع لوجود تيار الشحن، فمثلا يعتبر الكادميوم نموذج مثالي حيث يمكن تقديره بحساسية عالية لأنه يختزل عند الجهد الذي يكون عنده تيار الشحن صفر تقريبا.

١٤ - ٤ - ٣ القمة: Maxima

قد يحدث في بعض الحالات في الموجة البولاروجرافية أن يرتفع التيار مؤقتا ويتعدي التيار المحدد ثم يعود وينخفض إلى مستوى التيار المحدد كما هو مبين في الشكل (١٠)، وسبب تكون هذه القمة غير معروف تماما ولكنها قد تكون نتيجة تجمع أيونات الفلز المراد تحليله عند سطح القطب وذلك قبل الوصول إلى جهد تفكك ذلك الفلز. هذا التجمع الذي قد يكون نتيجة امتزاز الأيونات على سطح القطب أو نتيجة النشاط الالكتروستاتيكي للقطب يعطى تركيز عال وكاذب لأيون عند سطح القطب، وعند بدء التحلل الكهربائي أي عندما يصل الجهد المعطى إلى جهد التفكك يزداد التيار بشكل كبير ولكن عندما تختزل الكمية المتجمعة يقل التيار ثم يثبت عند مستوى التيار المحدد الحقيقي. ومن حسن الحظ أنه يمكن التخلص من القمة عن طريق إضافة كمية من المواد ذات السطح النشط **surface-active substances** مثل الجيلاتين (بتركيز. في حدود 0.005%) أو Triton X-100 والتي تعمل على تبطئة حركة الأيونات إلى سطح القطب قبل بداية التحلل الكهربائي، إلا أنه يجب أن لا تكون هذه الكمية عالية وإلا فإنها ربما تخفض

تيار الانتشار أيضا مما يؤدي إلى تقليل الحساسية . كما يمكن في بعض الحالات تقليل القمة عن طريق تغيير نوع الالكتروليت المساعد. وتجدر الإشارة إلى أن احتمال حدوث القمة يزداد كلما زادت الشحنة على قطرة الزئبق ولهذا لا نلاحظ وجود قمة عند تحليل الكادميوم لكونه يختزل عند الجهد الذي لا تتشحن عنده قطرة الزئبق.



شكل ١٠: يوضح القمة في الموجة البولاروجرافية.

١٤ - ٩ - ٤ معادلة الكوفك: Ilkovic Equation

عند التخلص من التيار المهاجر باستخدام الالكتروليت المساعد وتلافي تحريك المحلول فإن تيار الانتشار سيعتمد على عدة عوامل من بينها التركيز كما يتبين من المعادلة التالية المعروفة بمعادلة الكوفك:

$$(7) \quad i_d = 607 n C D^{1/2} m^{2/3} t^{1/6}$$

حيث أن :

i_d : تيار الانتشار (ميكرو أمبير).

٦٠٧ : ثابت يتضمن π وثابت فراداي وكثافة الزئبق.

n : عدد الالكترونات في تفاعل القطب.

C : التركيز (عدد المليمولات في اللتر).

D : معامل الانتشار Diffusion Coefficient للأيون (سنتيمتر مربع في الثانية).

t : الزمن المستغرق بين قطرتي زئبق متتاليتين (ثانية)، في حدود ٢ إلى ٦ ثواني .

m : كتلة الزئبق المار خلال الأنبوبة الشعرية (مليجرام في الثانية).

وتجدر الإشارة إلى أنه أثناء التحليل نجد أن جميع هذه العوامل ثابتة باستثناء متغيران فقط هما C و i_d ولذا يمكن كتابة المعادلة (7) بالصورة التالية:

$$i_d = KC$$

ويلاحظ أن العامل D ثابت ويعتمد على نوع الأيون المحلل ونوع المحلول حيث يتغير بتغير اللزوجة وحجم الأيون ودرجة الحرارة ... الخ. وعلى كل

حال نجد أن قيم D لمعظم الفلزات يقع في حدود 10^{-5} سنتيمتر مربع في الثانية ولهذا نجد أن تيار الانتشار (ارتفاع الموجة لتركيز معين سيكون تقريبا متساوية بالنسبة لأيونات الفلزات التي لها نفس قيمة n كما ذكرنا سابقا. أما العاملان m و t فيتغيران بتغير الأنبوية الشعرية (طولها وقطرها الداخلي) ويتغير ضغط الزئبق (ارتفاع عمود الزئبق المموم للأنبوية الشعرية) ولهذا لا بد من تثبيت هذين العاملين وذلك بتثبيت المتغيرات المؤثرة فيهما، لأننا لا نلجأ عمليا إلى تطبيق المعادلة (7) وإنما نستخدم طريقة منحنى التعبير القياسي بين التركيز وتيار الانتشار لعدة محاليل قياسية كما أسلفنا ويمكن استخدام طريقة الإضافة القياسية كالمعتاد.

١٤-٩-٥ مزايا وعيوب استخدام قطب الزئبق المتساقط مقارنة بالأقطاب الصلبة المستخدم في الفولتميتر:

١- فوق الجهد العالي للهيدروجين على قطب الزئبق المتساقط قد مدد مدى الجهد السالب لذلك القطب كما ذكرنا سابقا مما جعل من الممكن اختزال العديد من الفلزات (التي لا تختزل إلا عند جهود أعلى سالبة) في الوسط الحمضي بدون تداخل الهيدروجين.

٢ - يتجدد سطح قطب الزئبق المتساقط ويتشكل مستمر مع كل قطرة ولذلك لا يحدث له تلوث (لا يتأثر بالتحلل الكهربائي الذي تم على القطرات السابقة) أو تغير في مساحة سطحه بسبب ترسب الفلزات عليه، لهذه الأسباب فإنه أكثر دقة (±2-5%) وأفضل مصداقية (±1-3%) مقارنة بالأقطاب الصلبة المستخدمة في الفولتاميتري إلا أن الأخيرة أكثر حساسية نظرا لصغر تيار الشحن فيها كما سنرى.

٣ - كمية المادة التي تستهلك أثناء التحليل صغيرة جدا سواء في البولاروجرافي أو الفولتاميتري نظرا لصغر مساحة القطب ولصغر التيار المار فمثلا يمكن تسجيل 20 بولاروجرام المحلول عينة (20 مل) بدون أن يحدث تغير ملحوظ في البولاروجرام، كما أن صغر مساحة القطب تجعل من الممكن تحليل حجوم صغيرة قد تصل في بعض الحالات إلى 0.01 مل أو اصغر.

٤ - على الرغم من أن الزئبق حامل كيميائية في أغلب المحاليل المائية إلا أنه لا يمكن استعمال العوامل المؤكسدة القوية مع قطب الزئبق المتساقط لكونها تتفاعل مع الزئبق.

٥ - ومن أهم عيوب قطب الزئبق المتساقط أن استخداماته كقطب مصعد محدودة بسبب أكسدة الزئبق التي تحدث عند +0.2 فولت (شكل ٤)، ولذلك فإن موجة أكسدة الزئبق سوف تغطي موجات أكسدة الأيونات التي تتأكسد عند جهد أعلى إيجابية من +0.2 فولت. كما أن التيار المتبقي i_r عال نسبيا باستخدام قطب الزئبق المتساقط مما يجعل النسبة i_d/i_r منخفضة وخاصة للمحاليل المخففة ولهذا فإن حساسية البولاروجرافي العادي ليست كما ينبغي. بالإضافة إلى ما ذكر نجد أن تذبذبات التيار تجعل عملية فصل الموجات المتقاربة صعبة جدا وهذا يمكن التغلب عليه باستخدام البولاروجرافي الاشتقاقي derivative polarography (شكل ١١) تماما كما شرحنا في المعايير الجهدية.

١٤ - ٩ - ١ : تطبيقات البولاروجرافي Applications

يمكن القول بشكل عام أن أي مادة يقع جهد نصف موجتها ضمن مجال جهد قطب الزئبق المتساقط يمكن تقديرها باستخدام البولاروجرافي. وتستخدم طرق التحليل البولاروجرافية التقدير الكثير من المركبات غير العضوية حيث تختزل أغلب أيونات الفلزات عند قطب الزئبق

المعايير التوصيلية

مقدمة عن المعايير التوصيلية: conductimetric titrations:

تعتبر توصيلية محلول ما conductivity والتي تساوي مقلوب مقاومته $L=1/R$ مقياس لمقدرة هذا المحلول على تمرير التيار الكهربائي (تمرير الالكترونات) ،ومن المعروف ان الالكترونات تحمل خلال المحلول بواسطة الايونات حيث تنتقل الايونات الموجبة الى المهبط لتكتسب الالكترونات بينما تنتقل الايونات السالبة الى المصعد لتعطي الكترونات وينتج عن هذه العملية مرور تيار من الالكترونات خلال المحلول ونقول ان مثل هذا المحلول موصل كهربائياً. وتعتمد توصيلية الايون على عاملين رئيسيين يتعلق الاول بشحنة الايون حيث ان الايون A^{2-} يحمل كمية من الالكترونات ضعف التي يحملها الايون A^{-} اما العامل الثاني فيتعلق بسرعة حركة الايون خلال المحلول والتي بدورها تعتمد على عدة عوامل مثل المذيب (الزوجته ودرجة حرارته) والجهد المطبق وحجم الأيون الذي كلما كان كبيراً كلما قلت حركته ،ويبين جدول (1) توصيلية بعض الايونات .

ويمكن الحصول على توصيلية موصل ما من العلاقة التالية :

$$L = K \frac{A}{P}$$

حيث ان A تمثل مساحة المقطع العرضي للموصل و P طول الموصل أما K ثابت التناسب فيدعى بالتوصيل النوعي .

تدعى النسبة P/A والتي تعتبر ثابتة للخلية الواحدة بثابت الخلية ويرمز لها بالرمز \tilde{K} لذا يمكن كتابة المعادلة السابقة بالصورة التالية :

$$\frac{P}{A} = \tilde{K} = \frac{K}{L} = KR$$

جدول ١ : التوصيل المكافئ لبعض الايونات عند التخفيف اللانهائي :

الايون	التوصيل	الايون	التوصيل
H^+	350	OH^-	198
K^+	80	SO_4^{2-}	79.8
NH_4^+	73.4	Br^-	78.4
Ag^+	62	Cl^-	76.3
Na^+	50	NO_3^-	71.4
Li^+	38.7	CH_3COO^-	40.9
Ca^{2+}	59.5	$C_2O_4^{2-}$	38.7
Ce^{3+}	69.8	F^-	55.4
Cu^{2+}	53.6	SCN^-	66

لاحظ ان $L=1/R$ حيث ان R تمثل مقاومة الموصل . ويمكن الحصول على حجم المحلول بالمليتر V الذي يحتوي على وزن مكافئ جرامي واحد من العلاقة التالية المألوفة لدينا :

$$V = \frac{1000}{N}$$

حيث ان N تمثل عيارية المحلول الموصل . ويمكن التعبير عن هذا الحجم ايضا باستخدام ابعاد خلية التوصيل هكذا :

$$V = Pa$$

وإذا اعتبرنا ان $p=1cm$ فإن العلاقة تصبح كما يلي :

$$V = A = \frac{1000}{N}$$

وبالتعويض عن A من العلاقة $L = K \frac{A}{p}$ في العلاقة السابقة نجد ان :

$$\frac{L}{K} = \frac{1000}{N}$$

وعندما يحتوي محلول الخلية على وزن مكافئ جرامي واحد وتكون المسافة بين قطبي الخلية تساوي ١ سم فإن التوصيل L في هذه الحالة يسمى بالتوصيل المكافئ ويرمز له بالرمز 1

$$1 = \frac{1000 \times K}{N}$$

$$1 = \frac{1000}{N} \times \frac{\dot{K}}{R}$$

لاحظ ان التوصيل المكافئ للملح يساوي مجموع توصيل ايوناته هكذا :

$$1 = \lambda^+ + \lambda^-$$

كما تجدر الاشارة الى ان توصيل المحلول يساوي مجموع توصيل أيوناته ولهذا فإن المعايير التوصيلية غير إنتقائية إلا انها اسرع من المعايير الجهدية .

مثال ١ : خلية توصيل مملوءة بمحلول كلوريد البوتاسيوم الذي توصيله النوعي $0.01288 \text{ ohm}^{-1}\text{cm}^{-1}$ ومقاومته 0.1 ohm أوم احسب ثابت الخلية ؟

الحل :

$$\begin{aligned}\dot{K} &= KR \\ &= 48.3 \times 0.01288 \\ &= 0.622 \text{ cm}^{-1}\end{aligned}$$

مثال ٢ : عند ملئ الخلية في المثال السابق بمحلول $0.1N$ من كلوريد الكاديوم وجد ان المقاومة المقاسة تساوي 123.7 ohm احسب التوصيل المكافئ لمحلول كلوريد الكاديوم ؟

الحل :

$$\begin{aligned}1 &= \frac{1000}{N} \times \frac{\dot{K}}{R} \\ 1 &= \frac{1000}{0.1} \times \frac{0.622}{123.7}\end{aligned}$$

$$=50.3cm^2/(eq - ohm)$$

مثال ٣ : اذا كان التوصيل المكافئ لمحلول $0.0125 N$ من حمض الخل عن 25 درجة مئوية يساوي 14.4 فأحسب درجة تأين الحمض وثابت تأين الحمض ؟

الحل : يعتمد التوصيل المكافئ 1 على تركيز الايونات في المحلول حيث يزداد كلما قل التركيز .

$$1 = \frac{1000 \times K}{N}$$

ولذا تحسب درجة التأين α من المعادلة التالية :

$$\alpha = 1/1^0$$

حيث ان 1 التوصيل المكافئ للمحلول المعطى و 1^0 التوصيل المكافئ لذلك المحلول عند التخفيف اللانهائي (جدول ١٥-١) :

$$1^0 = \lambda_{H^+}^0 + \lambda_{A^-}^0$$

$$=350+40.5$$

$$=390.9 cm^2/(eq - ohm)$$

$$\alpha = \frac{14.4}{390.9} = 0.0368$$

ويحسب ثابت اتزان الحمض كما يلي :



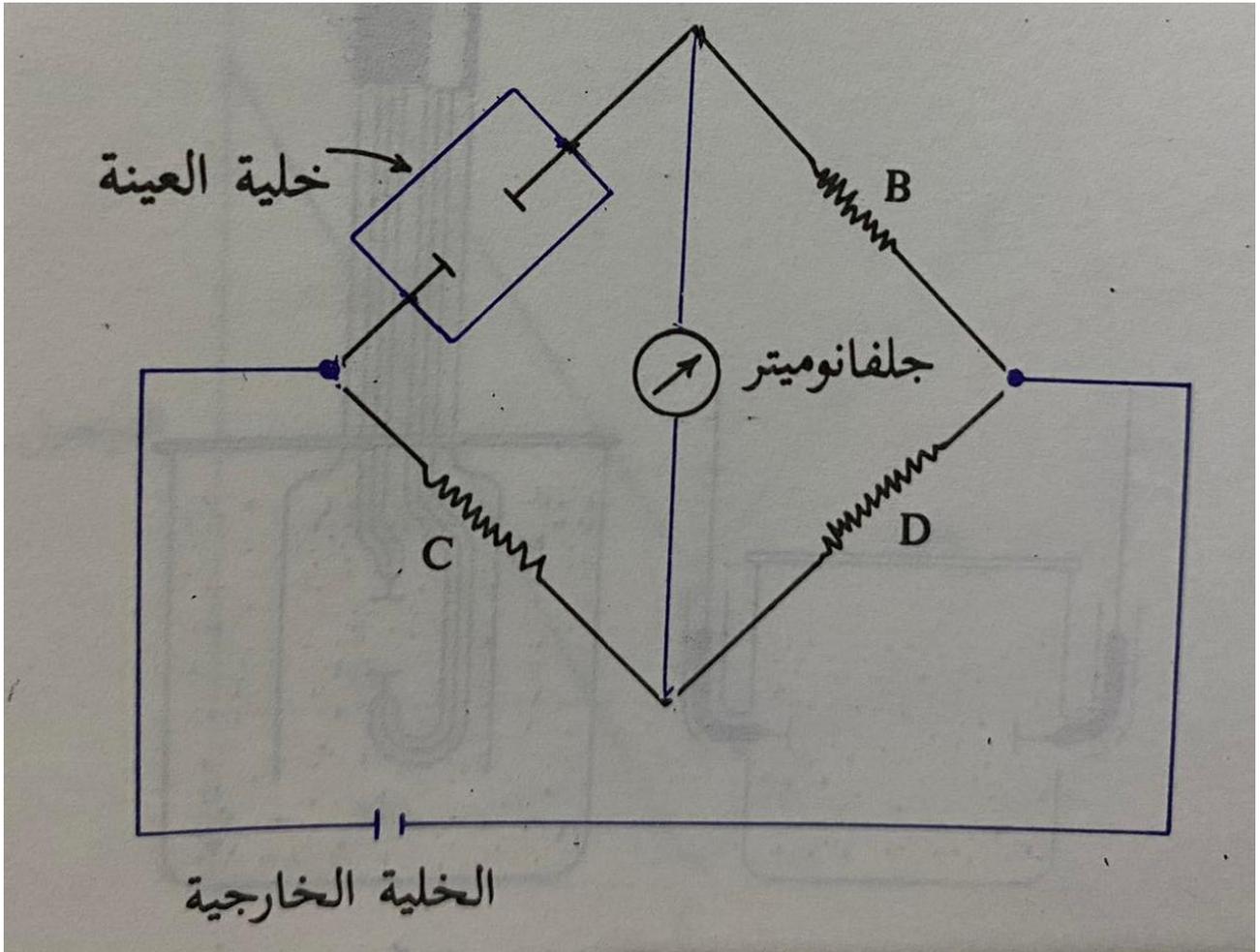
$$K_1 = \frac{[H^+][A^-]}{[HA]}$$

$$= \frac{\alpha[HA] \times \alpha[HA]}{[HA] \times (1 - \alpha)}$$

$$= \frac{\alpha^2 [HA]}{(1 - \alpha)}$$

$$= \frac{(0.0368)^2 \times 0.0125}{(1 - 0.0368)}$$

$$= 1.76 \times 10^{-5}$$



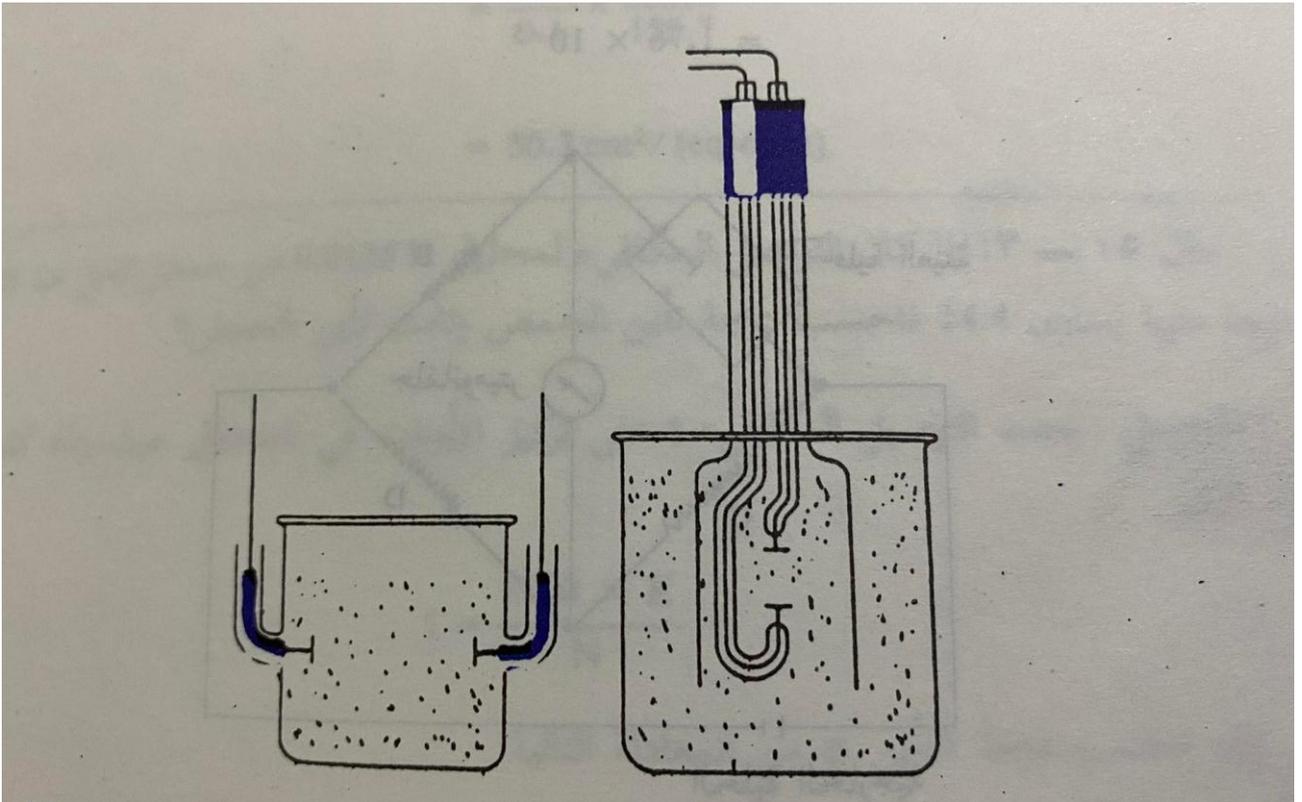
قنطرة ويتستون المستخدمة في المعايرات التوصيلية

يتكون جهاز المعايرات اساساً من قنطرة ويتستون حيث تملأ خلية العينة (التي تحتوي على قطبين من البلاتين كل منهما ذو مساحة كبيرة) بمحلول العينة المراد معايرته ، والمقاومة B تثبت عند قيمة معينة أما المقاومتين C و D فيمكن التحكم بهما وتغييرهما للحصول على نقطة التوازن والتي يشير عندها الجلفانوميتر الى الصفر دالاً على عدم مرور تيار كهربائي ، وعند هذه النقطة نجد

ان :

$$\frac{\text{المقاومة } C}{\text{المقاومة } B} = \frac{\text{المقاومة } D}{\text{مقاومة محلول العينة}}$$

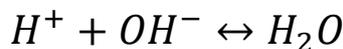
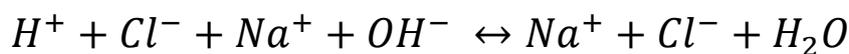
ونظراً لأن كل من القيم الخاصة بالمقاومات معلومة لذا يمكن حساب قيمة مقاومة محلول العينة من المعادلة السابقة وفي المعايير التوصيلية نجد ان خواص القطب وخاصة الاستقطاب تسبب بعض المشاكل ولتلافي ذلك يستخدم بدلاً من التيار المباشر تياراً متردداً حيث يتغير اتجاه الايونات في كل مرة يتغير فيها اتجاه التيار وبذلك يمنع حدوث الاستقطاب ، ولذا يفضل استخدام خلية خارجية تزود الدائرة بتياراً متردداً ذو تردد في حدود 60 الى 100 دورة في الثانية عند جهد يتراوح بين 6 الى 10 فولت. ولتوضيح فكرة المعايير التوصيلية سوف نتطرق فيما يلي الى مناقشة بعض الامثلة على معايير الحموض والقواعد .



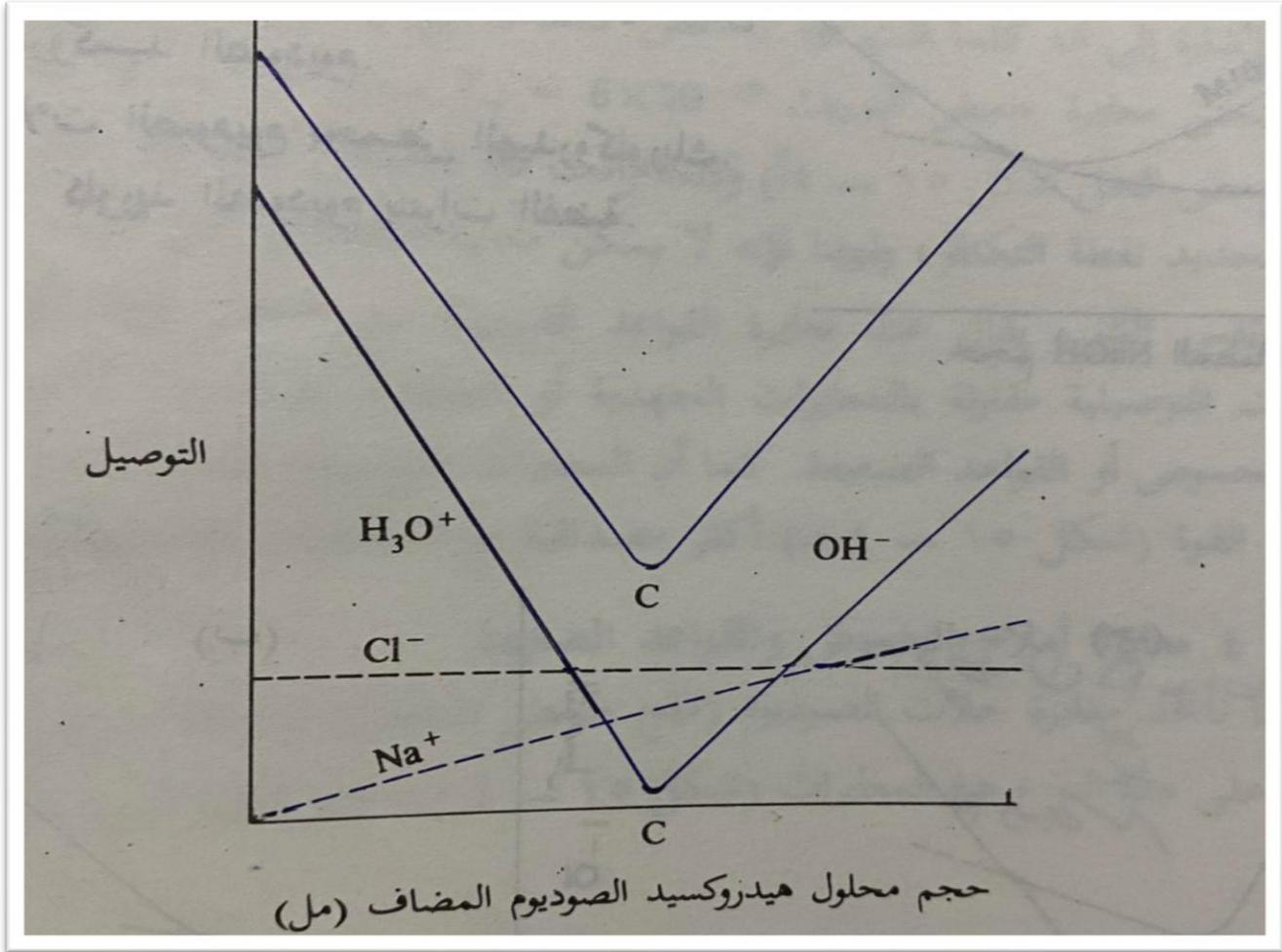
شكل ١٥-٢ بعض اشكال خلية العينة المستخدمة في المعايير التوصيلية

معايرة الحموض القوية والقواعد القوية :

لتوضيح ماذا يحدث اثناء معايرة حمض قوي بقاعدة قوية نأخذ معايرة حمض الهيدروكلوريك بواسطة محلول هيدروكسيد الصوديوم حيث يحدث التفاعل التالي:

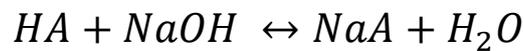


يحتوي المحلول الاصلي على ايونات H^+ و Cl^- في الماء واستمرار اضافة $NaOH$ يقل تركيز H^+ وفي نفس الوقت يزداد تركيز Na^+ بينما يظل تركيز Cl^- ثابتاً حيث انه من بداية المعايرة وحتى النقطة C يقل توصيل H^+ ويزداد توصيل Na^+ أما توصيل Cl^- فيظل ثابتاً طوال المعايرة . وعند النقطة C التي تمثل نقطة التكافؤ تختفي ايونات H^+ من المحلول نتيجة تحولها الى H_2O وبعد هذه النقطة يزداد التوصيل نتيجة لزيادة تركيز الايونات OH^- و Na^+ . نستنتج من ذلك انه يمكننا ان نقيس التوصيل عند ثلاث نقاط قبل نقطة التكافؤ وثلاث نقاط بعدها ونحصل بذلك على مستقيمين وبتمديدهما نجد انهما يلتقيان عند نقطة التكافؤ C . وتجدر الاشارة الى انه لا يمكن قياس توصيل الايونات كل على انفراد وإنما الذي يقاس عملياً هو التوصيل الاجمالي للمحلول .



معايرة الحموض الضعيفة والقواعد الضعيفة :

عند معايرة حمض الخل الضعيف $K_a = 1.75 \times 10^{-5}$ بواسطة محلول قياسي من هيدروكسيد الصوديوم نلاحظ ان جزء منحنى المعايرة قبل نقطة التكافؤ غير مستقيم وهذا يسبب صعوبة في تحديد نقطة التكافؤ خاصة عند استعمال مجاليل مركزة ، ويمكن تفسير ذلك بأنه في بداية المعايرة يكون تركيز ايونات الهيدروجين متوسط (في حدود 1×10^{-3}) وعند اضافة $NaOH$ يتكون لدينا محلول منظم وينقص تركيز H^+ نتيجة لذلك :



وهذا يؤدي الى نقص في توصيل المحلول ولكن ليس بالنقص الكثير نظراً لزيادة تركيز Na^+ و A^+ في نفس الوقت ، لذا نجد انه في بداية المعايرة يكون النقص في تركيز H^+ هو السائد. ونتيجة لذلك يقل التوصيل الكلي للمحلول ولكن مع استمرار المعايرة وقبل نقطة التكافؤ نلاحظ ان توصيل المحلول يزداد تدريجياً نظراً لأن الزيادة في تركيز Na^+ و A^+ في هذه المرحلة قد تغلبت على النقص في تركيز H^+ الذي اصبح قليلاً جداً لوجود المحلول المنظم .

ويلاحظ ان التوصيل يزداد كثيراً بعد نقطة التكافؤ بسبب زيادة تركيز كل من Na^+ و OH^- وتجدر الإشارة الى انه كلما قلت قوة الحمض كلما تلاشى الانحناء الحاصل قبل نقطة التكافؤ كلما زاد ذلك المنحنى وكلما صعب تحديد نقطة التكافؤ ولهذا فإنه لا يمكن معايرة الحموض التي ثابت تأينها اعلى من 10^{-5} ، ونفس الشيء يقال عند معايرة القواعد الضعيفة مع حمض قوي ، وهذه تعتبر ميزة للمعايير التوصيلية مقارنة بالمعايير الجهدية او التقليدية حيث ان الاخيرتين لا تتاسبان معايرة الحموض او القواعد الضعيفة .

كما ان المعايير التوصيلية لمخلوط مكون من حمضين مختلفي القوة اكثر مصداقية من المعايير الجهدية لنفس المخلوط .

معايرة املاح الحموض والقواعد الضعيفة :

نأخذ معايرة خلاص الصوديوم (ملح حمض ضعيف) بواسطة حمض الهيدروكلوريك كمثال على هذا النوع من المعايير ففي بداية المعايرة يحدث التفاعل التالي :



ونتيجة لذلك يقل تركيز ايون الخلات نظراً لتكون حمض الخل غير المتفكك ويزداد تركيز ايون الكلوريد Cl^- بنفس النسبة ولكن لأن توصيل Cl^- اعلى من توصيل A^- (١) فإن المحصلة زيادة طفيفة في التوصيل (لاحظ ان تركيز ثابت طوال المعايرة) ، اما بعد نقطة التكافؤ فيحدث زيادة كبيرة في التوصيل نظراً لزيادة تركيز كل من H^+ و Cl^- وتجدر الإشارة الى انه يوجد

العديمن املاح الحموض والقواعد الضعيفة جداً والتي يصعب معايرتها بالطرق الجهدية او التقليدية ولكن يمكن معايرتها بسهولة عن طريق قياس التوصيل .

معايرات اخرى :

يمكن متابعة معايرات الترسيب او تلك التي تتضمن تكون مركب معقد عن طريق قياس التوصيل ، فعند معايرة كلوريد الصوديوم بواسطة نترات الفضة ويلاحظ ان التوصيل يقل قبل نقطة التكافؤ نظراً لترسب ايون الكلوريد على هيئة $AgCl$ وعلى الرغم من استبدال هذا الايون المترسب بكمية مكافئة من ايون NO_3^- الا ان توصيل Cl^- اكبر من توصيل NO_3^- ولهذا تكون المحصلة نقص بسيط في التوصيل الكلي للمحلول ، وبعد نقطة التكافؤ يزداد التوصيل بشكل واضح نظراً لزيادة تركيز كل من Ag^+ و NO_3^- .

ويمكن القول بشكل عام ان المعايرات التوصيلية غير مناسبة لتفاعلات الترسيب او تلك التي تتضمن تكون مركب معقد لأن الايونات المشتركة في هذه التفاعلات ذات توصيل منخفض مقارنة بتوصيل H^+ و OH^- جدول ١ ويترتب على ذلك ان التغير في التوصيل اثناء المعايرة يصبح طفيفاً مما يؤدي الى صعوبة تحديد نقطة التكافؤ ، اما بالنسبة لتفاعلات الاكسدة والاختزال فلا يمكن متابعتها عن طريق قياس التوصيل لأن تركيز H^+ والايونات الاخرى الموجودة في المحلول عال بحيث يغطي على اي تغير في توصيل ايونات التفاعل .

مزايا المعايرات التوصيلية :

- ١- لا يشترط ان يكون التفاعل تاماً .
- ٢- تناسب المحاليل المخففة
- ٣- دقة المعايرة من 0.5-1%
- ٤- لا يلزم اضافة صغيرة بالقرب من نقطة التكافؤ .

اسئلة وتمارين : من النتائج التالية ارسم منحى معايرة ١٠٠ مل من حمض الخليك بواسطة هيدروكسيد الصوديوم (1.0N) ثم احسب تركيز محلول حمض خل .

التوصيل (ohm^{-1})	الحجم المضاف (مل)	التوصيل (ohm^{-1})	الحجم المضاف (مل)
1.28	1.40	0.22	0.00
1.47	1.60	0.19	0.10
1.73	1.80	0.23	0.20
2.21	2.00	0.39	0.40
2.71	2.20	0.56	0.60
3.21	2.40	0.74	0.80
3.70	2.60	0.92	1.00
4.70	3.00	1.10	1.20
5.69	3.40		

١- اذا كانت مقاومة محلول مخفف من خلات الصوديوم تساوي 91.000 اوم وكانت مساحة

المقطع العرضي لكل من قطبا الخلية متوازيان تساوي ١ سم مربع والمسافة بينهما 0.25

سم احسب تركيز المحلول ؟

٢- اذا كانت قيمة التوصيل النوعي لمحلول من حمض الهيدروكلوريك تساوي

$0.851 ohm^{-1} cm^{-1}$ عند ٢٥ درجة مئوية احسب المقاومة المقاسة بواسطة خلية

ذات ثابت يساوي $20cm^{-1}$ ؟

٣- فسر مناسبة المعايير التوصيلية لتفاعلات التعادل وعدم مناسبتها لأنواع التفاعلات

الاخري ؟

٤- ماهي مزايا وعيوب المعايير التوصيلية ؟

الكيمياء التحليلية التحليل الالي - د / ابراهيم زامل الزامل