

تقنية مختبرات كيميائية

طرق التحليل الكهروكيميائي

٢٦٤ كيم



الحمد لله وحده، والصلاة والسلام على من لا نبي بعده، محمد وعلى آله وصحبه، وبعد:

تسعى المؤسسة العامة للتعليم الفني والتدريب المهني لتأهيل الكوادر الوطنية المدربة القادرة على شغل الوظائف التقنية والفنية والمهنية المتوفرة في سوق العمل، ويأتي هذا الاهتمام نتيجة للتوجهات السديدة من لدن قادة هذا الوطن التي تصب في مجملها نحو إيجاد وطن متكامل يعتمد ذاتياً على موارده وعلى قوة شبابه المسلح بالعلم والإيمان من أجل الاستمرار قدماً في دفع عجلة التقدم التتموي: لتصل بعون الله تعالى لمصاف الدول المتقدمة صناعياً.

وقد خطت الإدارة العامة لتصميم وتطوير المناهج خطوة إيجابية تتفق مع التجارب الدولية المتقدمة في بناء البرامج التدريبية، وفق أساليب علمية حديثة تحاكي متطلبات سوق العمل بكافة تخصصاته لتلبي متطلباته، وقد تمثلت هذه الخطوة في مشروع إعداد المعايير المهنية الوطنية الذي يمثل الركيزة الأساسية في بناء البرامج التدريبية، إذ تعتمد المعايير في بنائها على تشكيل لجان تخصصية تمثل سوق العمل والمؤسسة العامة للتعليم الفني والتدريب المهني بحيث تتوافق الرؤية العلمية مع الواقع العملي الذي تفرضه متطلبات سوق العمل، لتخرج هذه اللجان في النهاية بنظرة متكاملة لبرنامج تدريبي أكثر التصاقاً بسوق العمل، وأكثر واقعية في تحقيق متطلباته الأساسية.

وتتناول هذه الحقيبة التدريبية " طرق التحليل الكهروكيميائي " لتدربي قسم " تقنية مختبرات كيميائية" للكليات التقنية موضوعات حيوية تتناول كيفية اكتساب المهارات اللازمة لهذا التخصص.

والإدارة العامة لتصميم وتطوير المناهج وهي تضع بين يديك هذه الحقيبة التدريبية تأمل من الله عز وجل أن تسهم بشكل مباشر في تأصيل المهارات الضرورية اللازمة، بأسلوب مبسط يخلو من التعقيد، وبالاستعانة بالتطبيقات والأشكال التي تدعم عملية اكتساب هذه المهارات.

والله نسأل أن يوفق القائمين على إعدادها والمستفيدين منها لما يحبه ويرضاه: إنه سميع مجيب الدعاء.

الإدارة العامة لتصميم وتطوير المناهج

تتمتع طرق التحليل الكهروكيميائي بمكانه متميزة بين طرق التحليل الآلي المختلفة لأسباب عديدة منها الدقة و الحساسية و الإنتقائية العالية. في هذه الحقيبة سوف نتناول الجانب النظري للطرق المختلفة بحيث يكون مطابقاً لتجارب الحقيبة العملية التي سوف يجريها الطالب في المختبر. تهدف هذه الحقيبة إلى تقديم المبادئ الأساسية التي يعتمد عليها التحليل الكهروكيميائي و التي يستطيع الطالب من خلالها أن يختار الطريقة المناسبة لتحليل مادة ما. تحتوي هذه الحقيبة على ثلاثة وحدات رئيسية. تعالج الوحدة الأولى الخلية الكهروكيميائية و تصنيفها إلى خلية جلفانية و أخرى إلكتروليتيية و إتمادية طرق التحليل الكهروكيميائي على هاتين الخليتين و تشمل الوحدة أيضاً حساب جهد القطب و الخلية و يستطيع المتدرب من خلاله أن يحسب جهد القطب و الخلية و أن يميز بين هذه الأقطاب المختلفة. الوحدة الثانية تشتمل على الطرق الجهدية المعتمدة على الخلية الجلفانية، و التي تتضمن الطرق الجهدية المباشرة و الغير مباشرة (معايرات).

اما الوحدة الثالثة و الأخيرة فتتعلق بطرق التحليل الإلكتروليتي المعتمدة على الخلية الإلكتروليتيية و منها التحليل الوزني الكهربائي و الكولوميتري و الفولتاميتري و التوصيلية. تعالج هذه الحقيبة كل طريقة بصورة ميسرة تشمل المبدأ و مكونات الأجهزة و الأمثلة المحلولة و التطبيقات.



طرق التحليل الكهروكيميائي

مدخل الى طرق لتحليل الكهروكيميائي

مدخل الى طرق لتحليل الكهروكيميائي

الجدارة:

معرفة الأسس النظرية و الحسابات المتعلقة بطرق التحليل الكهروكيميائي.

الأهداف:

١. عندما تكتمل هذه الوحدة يكون لك القدرة على:
١. معرفة أساسيات الخلايا الكهروكيميائية.
٢. التمييز بين الخلية الجلفانية و الإلكتروليتية.
٣. إجراء حسابات جهد القطب.
٤. تحديد نوع القطب كمهبط أو مصعد بالرجوع لقيمة الجهد القياسي.
٥. الاستفادة من الهدف الرابع لحساب جهد الخلية.

مستوى الأداء المطلوب:

أن يصل المتدرب إلى إتقان هذه الجدارة بنسبة ٩٠٪.

الوقت المتوقع:

٤ ساعات.

الوسائل المساعدة:

١. سبورة.
٢. أقلام متعددة الألوان.
٣. عارض ضوئي.
٤. عارض بيانات.

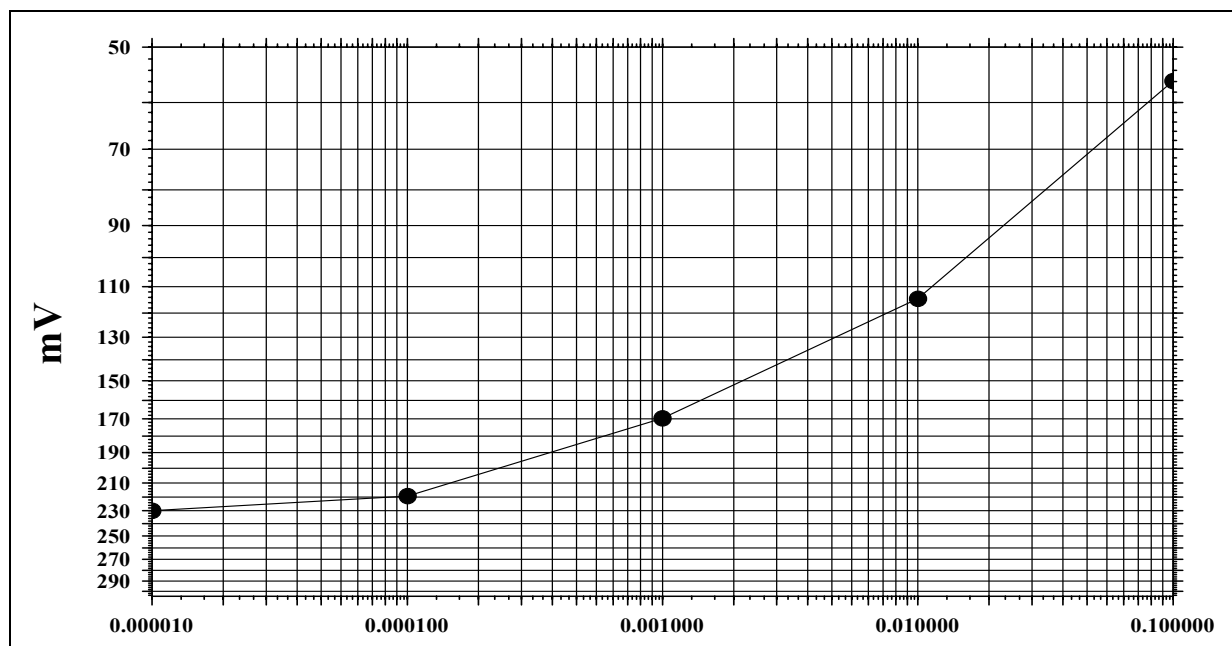
متطلبات الجداره:

اجتياز جميع الحقائق السابقة.

تعتمد هذه الطرق على القياسات الكهربائية التي تشمل التيار و المقاومة و الجهد في الخلايا الكهروكيميائية، لذا يمكن استخدام هذه الخواص (تيار، مقاومة، جهد) و التي تعتمد بدورها على المحاليل المكونة للخلايا الكهروكيميائية، في التحليل الكمي و النوعي. تتضمن طرق التحليل الكهروكيميائي قسمين رئيسين و هما:

أ - التحليل المباشر:

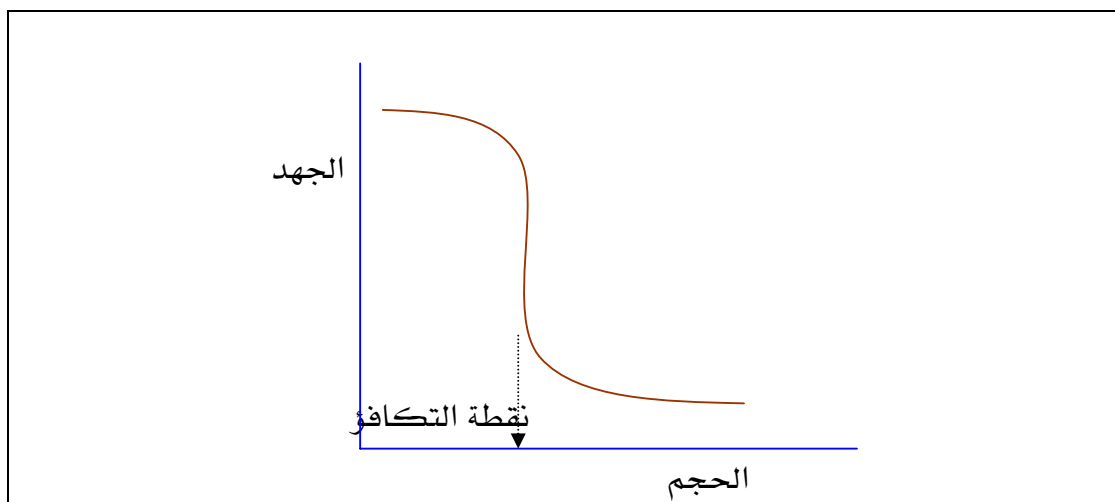
تقاس الخاصية الكهربائية كما بالشكل (١) (الجهد مثلاً) للمحاليل القياسية و المجهول و برسم العلاقة بين الجهد و لوغاريتم التركيز يمكن التعرف على تركيز المجهول.



الشكل (١): الجهد مقابل لوغاريتم التركيز في الطرق الجهدية المباشرة..

ب - التحليل الغير مباشر (المعايير):

تقاس الخاصية الكهربائية (الجهد مثلاً) أثناء المعايرة باستخدام أقطاب مناسبة و برسم العلاقة بين الجهد و الحجم المضاف شكل رقم (٢) يمكن إيجاد نقطة التكافؤ ثم يتم حساب تركيز المجهول بالطرق الحسابية الخاصة بالمعايير.



شكل رقم (٢): إيجاد تركيز مجهول باستخدام المعايير الجهدية.

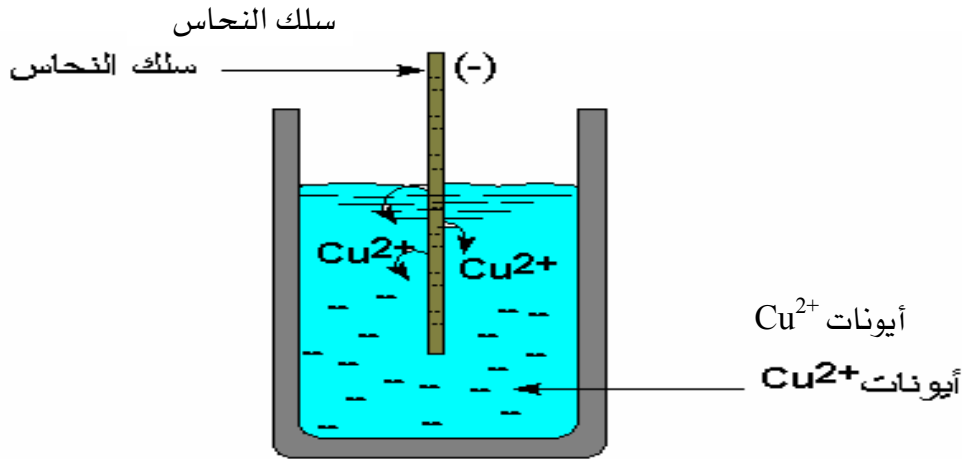
الجدول التالي يلخص لنا الطرق الكهروكيميائية المختلفة و الخاصية المقاسة و المتحكم فيها.

م	الخاصية المقاسة	الخاصية المتحكم فيها	اسم الطريقة
١	الجهد E	التيار I = صفر	الطرق الجهدية المباشرة بواسطة الأقطاب الانتقائية. Ion Selective Potentiometry
٢	الجهد مقابل الحجم المضاف	التيار I = صفر	الطرق الجهدية الغير مباشرة (المعايير الجهدية). Potentiometric Titrations
٣	وزن المادة المفصولة (المرسبة على المهبط)	الجهد	التحليل الوزني الكهربائي. Electrogravimetry
٤	التيار مقابل الجهد المطبق.	التركيز	فولتاميتري Voltammetry
٥	التيار مقابل الحجم المضاف	الجهد	المعايير التيارية Amperometric Titrations
٦	كولومب (التيار x الزمن).	الجهد	الكولوميتري Coulometry.
٧	المقاومة (التوصيل).	التركيز	التوصيل Conductance.
٨	1/R (التوصيل) مقابل الحجم المضاف.	التركيز	المعايير التوصيلية Conductometric Titrations

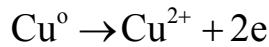
و قبل الدخول في تفاصيل الطرق المذكورة أعلاه سوف نتعرض في البداية إلى أساسيات الكيمياء الكهربائية.

الخلايا الكهروكيميائية Electrochemical Cells:

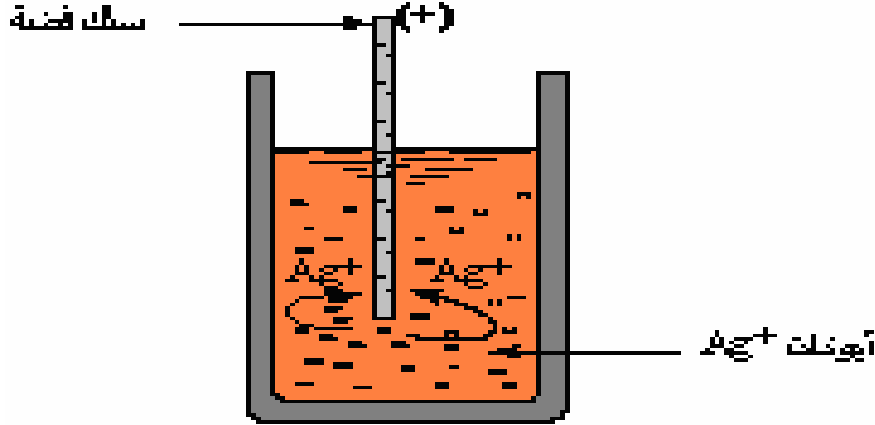
تتكون الخلية الكهروكيميائية من جزئين رئيسيين ويدعى كل جزء بنصف الخلية half cell أو قطب electrode. فمثلاً عند وضع سلك من النحاس في محلول يحتوي على أيونات النحاس Cu^{2+} ، فإن فرق جهد ينشأ بين السلك و المحلول نتيجة ميل ذرات النحاس Cu^0 لفقد إلكترونات و الذهاب إلى المحلول على هيئة أيونات Cu^{2+} (شكل رقم ٣).



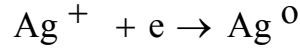
شكل رقم (٣): قطب المصعد.



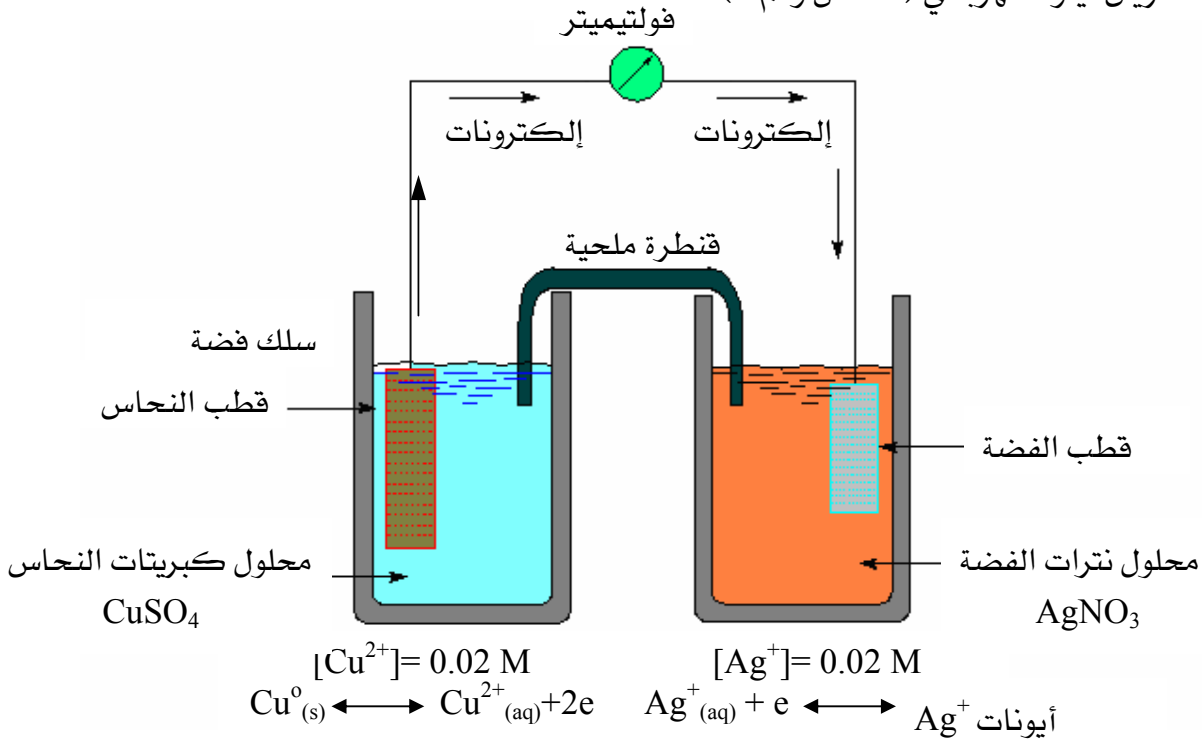
ونظراً لأن تفاعل هذا القطب تفاعل أكسده (لأن هنالك زيادة في عدد الأكسدة) فإن القطب يسمى مصعد anode. في الجانب الآخر نجد أن عنصر الفضة Ag تميل أيوناتها Ag^+ لاكتساب إلكترونات و تتحول نتيجة ذلك إلى ذرات Ag^0 . (شكل رقم ٤).



شكل رقم (٤): قطب المهبط.



و نظراً لأن تفاعل هذا القطب تفاعل اختزال (نقصان في عدد الأكسدة) فإن القطب يسمى مهبط cathode. عند توصيل نصفي الخلية (القطبين) وإغلاق الدائرة الكهربائية ينشأ فرق في الجهد بينهما ينتج عنه سريان تيار كهربائي (شكل رقم ٥).



قم (٥): الدائرة الكهربائية في الخلية الجلفانية.

أنواع الخلايا الكهروكيميائية:

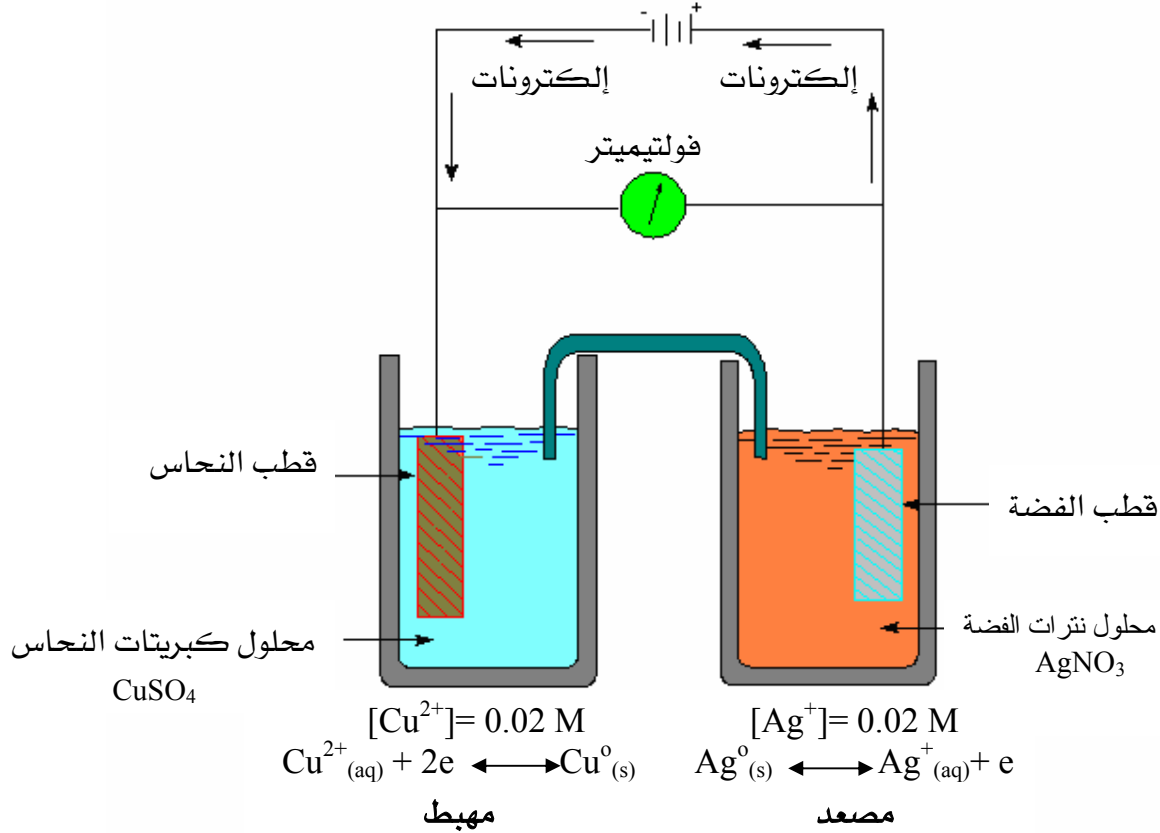
هنالك نوعين و هما

(١) خلية جلفانية Galvanic cell :

هي الخلية التي تحول الطاقة الكيميائية تلقائياً إلى طاقة كهربائية و مثال ذلك البطاريات التي تخزن الطاقة الكهربائية. التفاعلات التي تحدث في هذا النوع من الخلايا هي تفاعلات أكسده و اختزال و نلاحظ في الشكل (رقم ٥) سريان الإلكترونات من المصعد عبر السلك الخارجي إلى المهبط و عند استنفاد أحد مكونات أي من القطبين تعتبر الخلية ميتة أي أنها أستهلكت.

(٢) خلية إلكترولية Electrolytic cell :

و هي الخلية التي تحتاج إلى طاقة كهربائية من مصدر خارجي لحدوث التغير الكيميائي. يمكن تحويل الخلية الجلفانية التي في الشكل رقم (٥) إلى خلية إلكترولية و ذلك بتوصيل طرف التوصيل الموجب للبطارية (مصدر خارجي) لقطب الفضة و طرف التوصيل السالب لقطب النحاس. نلاحظ في الشكل رقم (٦) أدناه أن سريان الإلكترونات يكون في الاتجاه المعاكس و التفاعلات تتحول إلى غير تلقائية. النحاس (تفاعل اختزال) بينما الفضة (تفاعل أكسدة).



شكل رقم (٦): خلية إلكتروليزية.

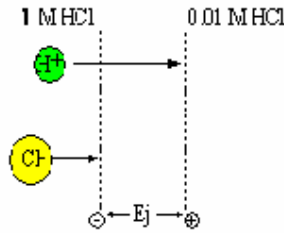
القنطرة الملحية:

نلاحظ في الشكل رقم (٥) و رقم (٦) وجود هذه القنطرة و التي تستخدم لتوصيل نصفي الخلية وهي تحتوي على محلول مشبع من ملح إلكتروليتي مثل كلوريد البوتاسيوم (KCl) تكون سرعة إنتشار أيوناته السالبة و الموجبة متقاربة و ذلك لتفادي جهد إتصال السائل (E_j) Liquid Junction Potential .

جهد اتصال السائل:

ينشأ عند سطح التلامس بين محلولين مختلفين في تركيبهما الكيميائي و يعود هذا لاختلاف سرعة الأيونات و يمكن تفسير هذه الظاهرة بالرجوع للشكل رقم (٧) أدناه حيث نلاحظ وجود فرق جهد بسيط جداً (ملي فولت) و ذلك بسبب اختلاف سرعة أيونات H⁺ و Cl⁻.

1 M HCl 0.01 M HCl



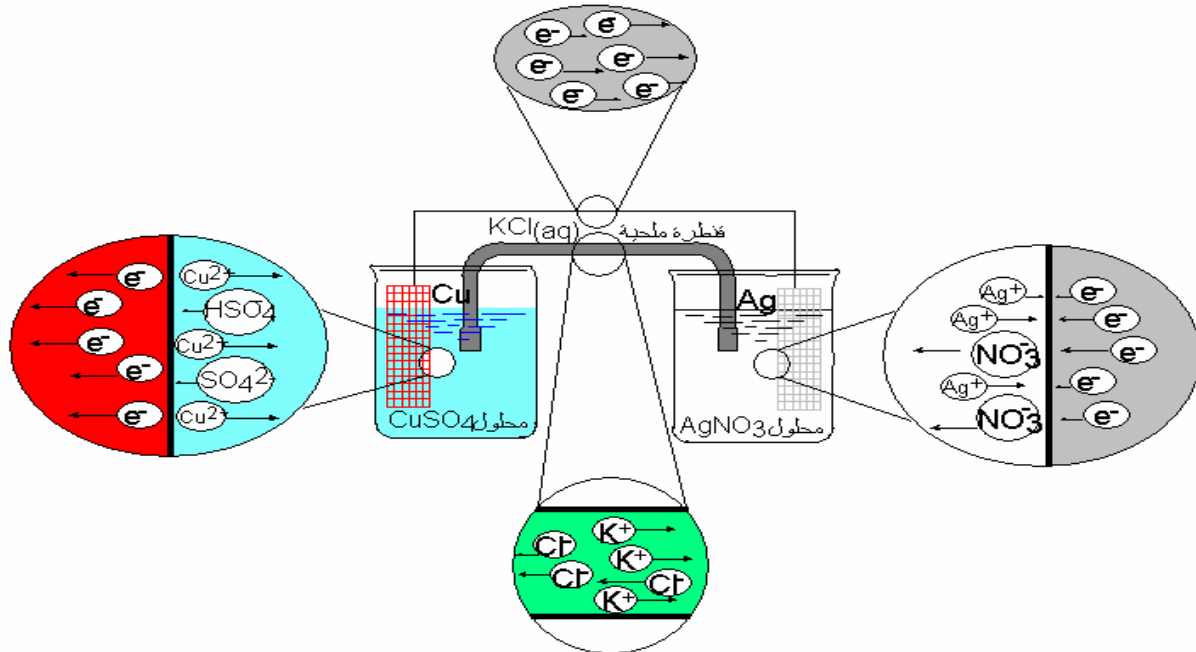
شكل رقم (٧): اختلاف سرعة الأيونات تسبب نشوء جهد صغير عند سطح التلامس.

هذا الجهد يجب أن يكون في أقل قيمة ممكنة و ثابتة حتى لا تؤثر في قياسات جهد الخلية. لا توجد طريقة لإلغائها و لكن من الممكن تقليلها إلى أقل قيمة و ذلك باستخدام قنطرة ملحية سرعة أيوناتها متقاربة.

التيار في الخلايا الكهروكيميائية:

يتم نقل الكهرباء خلال الخلية الكهروكيميائية بواسطة ثلاث طرق (شكل رقم (٨):

- ١- تحمل الإلكترونات الكهرباء داخل الأقطاب و كذلك خلال الموصل (السلك) الخارجي.
- ٢- تحمل الأيونات الموجبة و السالبة الكهرباء داخل الخلية (الأيونات الموجبة مثل Cu^{2+} ، Ag^+ تتجه بعيداً عن قطب النحاس بينما الأيونات السالبة مثل SO_4^{2-} ، HSO_4^- ، NO_3^- تتجه بعيداً عن قطب الفضة.



شكل رقم (٨): التيار في الخلايا الكهروكيميائية.

داخل القنطرة الملحية نجد أن أيونات Cl^- تهاجر نحو وعاء النحاس بينما أيونات K^+ تهاجر نحو وعاء الفضة.

٣- التوصيل الأيوني للمحلول يزاوج coupled بالتوصيل الإلكتروني في الأقطاب بواسطة تفاعل الاختزال على المهبط و تفاعل الأكسدة على المصعد.

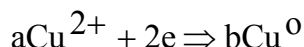
جهد القطب:

جهد القطب يعبر عن:

ميل تفاعل ذلك القطب لكسب أو لفقد إلكترونات.

يمكن حساب جهد القطب عن طريق استخدام معادلة نيرنست Nernst Equation:

و الذي يعبر عن إعتمادية الجهد على التركيز فمثلاً للتفاعل:



$$E = E^0 - \frac{RT}{nF} \ln \frac{[Red]^b}{[OX]^a}$$

حيث أن:

E^0 = جهد القطب القياسي ، ثابت للقطب المعين (ويتم إيجاده بالمقارنة مع قطب الهيدروجين القياسي).

E = جهد القطب في التركيز المعين (متغير حسب تركيز الأيونات الداخلة في نصف التفاعل).

R = ثابت الغاز $8.314 \text{ Jk}^{-1}\text{mol}^{-1}$

T = درجة الحرارة المطلقة و تساوي 298 K في درجة حرارة 25°C .

F = ثابت فراداي 96485 C .

\ln = اللوغاريتم الطبيعي = $2.303 \log_{10}$

n = عدد مولات الإلكترونات التي تظهر في نصف التفاعل.

$[Red]$ = التركيز المولاري للشكل المختزل.

$[OX]$ = التركيز المولاري للشكل المؤكسد.

عند تعويض القيم العددية للشوابت المذكورة و تحويل اللوغاريتم الطبيعي إلى لوغاريتم للأساس

عشرة نحصل على:

$$E = E^0 - \frac{0.0592}{n} \log \frac{[Red]^b}{[OX]^a}$$

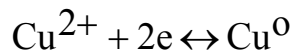
يجب ملاحظة:

أنه يتم التعويض عن تركيز المواد الصلبة و السوائل النقية بالوحدة أي،

$$[] = 1$$

أمثلة:

١ - أحسب جهد الاختزال (جهد القطب) للتفاعل النصفي التالي،



$$E^{\circ} = + 0.34 \text{ V} \text{ علماً بأن}$$

$$\text{تركيز } \text{Cu}^{2+} = 0.1 \text{ M}$$

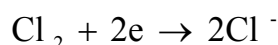
الحل:

$$E = E^{\circ} - \frac{0.0592}{n} \log \frac{[\text{Red}]^b}{[\text{OX}]^a}$$

$$E = 0.34 - \left(\frac{0.0592}{2} \log \frac{1}{0.1} \right) = + 0.31 \text{ V}$$

هذا الحل ينطبق على جميع الكاتيونات.

٢ - أحسب جهد الاختزال (جهد القطب) للتفاعل النصفي الآتي:



$$E^{\circ} = + 1.36 \text{ V} \text{ علماً بأن}$$

$$[\text{Cl}^-] = 10^{-2} \text{ M}$$

الحل:

$$E = E^{\circ} - \frac{0.0592}{n} \log \frac{[\text{Red}]^b}{[\text{OX}]^a}$$

$$E = +1.36 - \frac{0.0592}{2} \log \frac{(10^{-2})^2}{1}$$

$$E = 1.36 + (2 \times 0.0592)$$

$$E = + 1.48 \text{ V}$$

هذا الحل ينطبق على جميع الأنيونات.

ملاحظات هامة :

▲ العناصر الأقوى إختزالاً من الهيدروجين "عامل مختزل" تُعطي جهد إشارة سالب مثل $Zn = -0.763$.
 ∴ فهو مصعد anode

▲ العناصر التي قوة إختزالها أقل من الهيدروجين "عامل مؤكسد" تُعطي جهد إشارة موجبة مثل $Cu = +0.34$.
 ∴ فهو مهبط cathode

الخلاصة :

العناصر الأكثر إيجابية مهبط و العناصر الأقل إيجابية مصعد. أنظر الجدول رقم (٢).

جهد الخلية :

لحساب جهد الخلية نقوم أولاً بحساب جهد المهبط E_c و جهد المصعد E_a باستخدام معادلة نيرنست و من ثم نعوض في القانون التالي :

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

الجدول رقم (٢): السلسلة الكهروكيميائية

التفاعل	E^0 بالفولت عند درجة حرارة 25 C^0
$Cl_{2(g)} + 2e \leftrightarrow 2Cl^-$	+ 1.359
$O_{2(g)} + 4H^+ + 4e \leftrightarrow 2H_2O$	+ 1.229
$Br_{2(aq)} + 2e \leftrightarrow 2Br^-$	+ 1.087
$Br_{2(l)} + 2e \leftrightarrow 2Br^-$	+ 1.065
$Ag^+ + e \leftrightarrow Ag_{(s)}$	+ 0.799
$Fe^{3+} + e \leftrightarrow Fe^{2+}$	+ 0.771
$I_3^- + 2e \leftrightarrow 3I^-$	+ 0.536
$Cu^{2+} + 2e \leftrightarrow Cu_{(s)}$	+ 0.337
$UO_2^2 + 4H^+ + 2e \leftrightarrow U^{4+} + 2H_2O$	+ 0.334
$Hg_2Cl_{2(s)} + 2e \leftrightarrow 2Hg_{(l)} + 2Cl^-$	+ 0.268
$AgCl_{(s)} + e \leftrightarrow Ag_{(s)} + Cl^-$	+ 0.222
$Ag(S_2O_3)^{3-2} + e \leftrightarrow Ag_{(s)} + 2S_2O_3^{2-}$	+ 0.017
$2H^+ + 2e \leftrightarrow H_{2(g)}$	0.000
$AgI_{(s)} + e \leftrightarrow Ag_{(s)} + I^-$	- 0.151
$PbSO_{4(s)} + 2e \leftrightarrow Pb_{(s)} + SO_4^{2-}$	- 0.350
$Cd^{2+} + 2e \leftrightarrow Cd_{(s)}$	- 0.403
$Zn^{2+} + 2e \leftrightarrow Zn_{(s)}$	- 0.763

إمتحان ذاتي رقم (١)

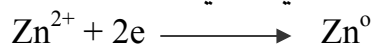
أجب على الأسئلة التالية ثم تأكد من صحة إجابتك بالنظر للحل النموذجي.

١. أحسب جهد الإختزال (جهد القطب) للتفاعل النصفى التالي:



إذا علمت أن جهد القطب القياسي $E^0 = 1.087 \text{ V}$ ، و تركيز البروميد هو $2 \times 10^{-3} \text{ M}$.

٢. أحسب جهد الإختزال للتفاعل النصفى التالي:



علماً بأن $E^0 =$ و تركيز الخارصين هو $1.0 \times 10^{-4} \text{ M}$.

٣. لديك خلية جلفانية مكونة من Ag و Cu إذا علمت أن تركيز أيوني الفضة و النحاس

$0.02 \text{ M} = (\text{Cu}^{2+}/\text{Ag}^+)$ و أن $E^0_{\text{Ag}} = + 0.79$ و $E^0_{\text{Cu}} = + 0.34$ ، أحسب جهد الخلية؟

٤. لديك خلية جلفانية مكونة من Zn و Cu إذا علمت أن تركيز Zn^{2+} و $\text{Cu}^{2+} = 1\text{M}$ و أن

$E^0_{\text{Cu}} = + 0.34$ و $E^0_{\text{Zn}} = - 0.769$ ، أحسب جهد الخلية؟

٥. ما الفرق بين الطرق الكهروكيميائية المباشرة و الغير مباشرة.

٦. أذكر اسم الطريقة التي يكون فيها الخاصية المقاسة هي الجهد مقابل الحجم المضاف و

الخاصية المتحكم فيها هي التيار.

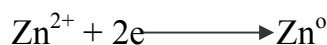
٧. حدد أيهما أفضل إستخدام HCl أم KCl في القنطرة الملحية و لماذا؟

٨. هل يمكن تحويل الخلية الجلفانية إلى خلية إلكتروليتيية؟ إذا كانت الإجابة بنعم و ضع ذلك؟

امتحان ذاتي رقم (٢)

أجب على الأسئلة التالية ثم تأكد من صحة إجابتك بالنظر للحل النموذجي.
أكمل الآتي:

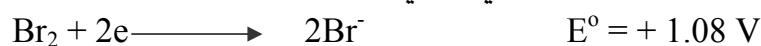
١. في التفاعل النصفى التالي:



يعتبر التفاعل تفاعل.....

القطب يسمى.....

٢. في التفاعل النصفى التالي:



يعتبر البروم عامل.....

٣. يمكن تقليل جهد إتصال السائل باستخدام.....

٤. بطارية السيارة تعتبر خلية.....

٥. في الخلية الجلفانية تسري الإلكترونات من..... إلى.....

من خلال.....

تحدث تفاعلات الاختزال على..... بينما تحدث تفاعلات الأكسدة على.....

٦. يتم تحديد الجهد القياسي E^0 للعناصر في السلسلة الكهروكيميائية بتوصيل كل عنصر مع

قطب..... القياسي ضمن خلية كاملة.

إجابة الامتحان الذاتي رقم (١)

$$E = E^0 - \frac{RT}{nF} \log \frac{[\text{red}]}{[\text{ox}]} \quad .1$$

$$= 1.087 - \frac{0.0592}{2} \log [2 \times 10^{-3}]^2$$

$$= 1.087 - (-0.159) = 1.25 \text{ v}$$

$$E = -0.763 - \frac{0.0592}{2} \log \frac{1}{1 \times 10^{-4}} \quad .2$$

$$= -0.763 - 0.1184$$

$$= -0.8814 \text{ V}$$

٣. نحسب أولاً جهد القطب لكل عنصر:

▪ جهد قطب الفضة.

تكتب المعادلة النصفية أولاً:



$$E = +0.79 - \frac{0.0592}{1} \log \frac{1}{0.02}$$

$$E = +0.79 - (0.0592 \times 1.69)$$

$$= +0.79 - 0.1 = +0.69 \text{ V}$$

▪ جهد قطب النحاس:

تكتب المعادلة النصفية أولاً:



$$E = +0.34 - \frac{0.0592}{2} \log \frac{1}{0.02}$$

$$= +0.34 - \left(\frac{0.059}{2} \times 1.6\right)$$

$$= +0.34 - 0.1 = +0.24 \text{ V}$$

لحساب جهد الخلية نحدد أولاً أيهما المصعد و أيهما المهبط:

بما أن جهد الفضة أكثر إيجابية إذاً فهو مهبط لذا يكون النحاس مصعداً و من معادلة جهد الخلية

نحسب الجهد كما يلي:

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

$$= 0.69 - 0.24 = +0.45 \text{ V}$$

٤. نحسب أولاً جهد القطب لكل عنصر:

▪ جهد الخارصين:

$$\text{Zn}^{2+} + 2e \longrightarrow \text{Zn}^0$$

$$E = -0.763 - \left(\frac{0.0592}{2} \log \frac{1}{1}\right)$$

$$E = -0.763 - 0$$

$$E = -0.763 \text{ V}$$

▪ جهد النحاس:

$$\text{Cu}^{2+} + 2e \longrightarrow \text{Cu}^0$$

$$E = +0.34 - \frac{0.0592}{2} \log \frac{1}{1}$$

$$E = 0.34 \text{ V}$$

لحساب جهد الخلية نحدد المهبط و المصعد:

بما أن جهد النحاس أكثر إيجابيةً إذا فهو مهبط لذا يكون الخارصين مصعداً

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

$$= 0.34 - (-0.763) = 1.103 \text{ V}$$

٥. في الطرق المباشرة تقاس الخاصية الكهربيائية للمحاليل القياسية للمادة نفسها و المجهول ثم يرسم العلاقة بين الخاصية الكهربيائية مقابل لوغاريتم التركيز. أما الطرق الغير مباشرة فتعتبر معايرة تتم فيها متابعة التفاعل بين المجهول و مادة قياسية أخرى عن طريق الخاصية الكهربيائية بدلاً من الأدلة الكيميائية، ثم يرسم العلاقة بين الخاصية الكهربيائية مقابل الحجم المضاف من السحاحة.

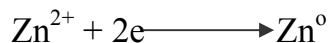
٦. الطريقة هي الطريقة الجهدية الغير مباشرة (معايرات جهدية).

٧. يُفضل استخدام KCl لأن سرعة أيونات K و Cl متقاربة مما يقلل جهد اتصال السائل.

٨. نعم، و ذلك بتوصيل بطارية خارجية للخلية الجلفانية بجهد أعلى قليلاً من جهد الخلية الجلفانية و لكن في الإتجاه المعاكس.

إجابة الامتحان الذاتي رقم (٢)

١. في التفاعل النصفى:



يعتبر التفاعل تفاعل اختزال.....

القطب يسمى مهبط.....

٢. في التفاعل النصفى التالي:



يعتبر البروم عامل مؤكسد قوي.....

٣. يمكن تقليل جهد اتصال السائل باستخدام القنطرة الملحية.....

٤. بطارية السيارة تعتبر خلية جلفانية.....

٥. في الخلية الجلفانية تسري الإلكترونات من المصعد إلى المهبط.....

من خلال السلك الخارجي.....

تحدث تفاعلات الاختزال على المهبط بينما تحدث تفاعلات الأكسدة على المصعد.....

٦. يتم تحديد الجهد القياسي E^0 للعناصر في السلسلة الكهروكيميائية بتوصيل كل عنصر مع

قطب الهيدروجين القياسي ضمن خلية كاملة.



المملكة العربية السعودية
المؤسسة العامة للتعليم الفني والتدريب المهني
الإدارة العامة لتصميم وتطوير المناهج

طرق التحليل الكهروكيميائي

الطرق الجهدية

الطرق الجهدية

١

الجدارة:

معرفة الأسس النظرية و التطبيقات المختلفة للطرق الجهدية.

الأهداف:

عندما تكمل هذه الوحدة يكون لك القدرة على:

١. معرفة مبدأ الطرق الجهدية.
٢. التمييز بين الطرق الجهدية المباشرة و الغير مباشرة.
٣. تحديد الأنواع المختلفة من الأقطاب الانتقائية و الاستفادة منها في التحليل.
٤. إختيار الطريقة المناسبة في الطرق الجهدية لتحليل العينات في المختبر.

مستوى الأداء المطلوب:

أن يصل المتدرب إلى إتقان هذه الجدارة بنسبة ٩٥٪.

الوقت المتوقع:

١٢ ساعة.

الوسائل المساعدة:

١. سبورة.
٢. أقلام متعددة الألوان.
٣. عارض ضوئي.
٤. عارض بيانات.
٥. حاسب آلي.

متطلبات الجدارة:

اجتياز الوحدة السابقة.

الطرق الجهدية

Potentiometric Methods

مقدمة :

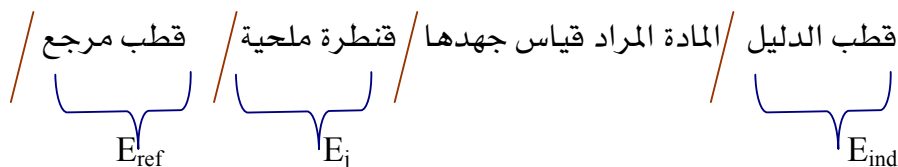
تعتبر الطرق الجهدية إحدى طرق التحليل الكهروكيميائي المعتمدة على الخلية الجلفانية. حيث يتم قياس الجهد للمحلول المراد تحليله باستخدام أجهزة مثل جهاز قياس الجهد (جهاز الرقم الهيدروجيني أو جهاز الأيون ميتر) تحت ظروف محكمة باستخدام نوعين من الأقطاب وهما:

١ - الأقطاب الانتقائية (أقطاب الأدلة) indicator electrodes :

هذا النوع جهده E_{ind} يعتمد على تركيز أيون معين و من أمثلة هذا قطب الزجاج الذي يتابع أيون الهيدروجين و هنالك أقطاب أخرى مثل قطب النترات و الكلوريد و الفلوريد الخ.

٢ - الأقطاب المرجعية reference electrodes :

هذا النوع جهده E_{ref} ثابت و لا يعتمد على تركيز المادة المراد تحليلها و يستخدم لتكملة الدائرة الكهربائية و من أمثلة هذا النوع قطب الكالوميل المشبع يكون ضمن هذا القطب المكون الثالث و المهم في الطرق الجهدية و هي القنطرة الملحية و التي تمنع اختلاط محلول المادة المراد تحليلها مع محلول قطب المرجع. ينشأ عبر هذه القنطرة جهد ثابت و بسيط يسمى جهد اتصال السائل (E_j) و عليه تكون الخلية كالتالي:



علماً بأن : reference electrode potential = E_{ref} = جهد قطب المرجع

indicator electrode potential = E_{ind} = جهد قطب الدليل

liquid junction potential = E_j = جهد اتصال السائل

يتكون الجهاز المستخدم في الطرق الجهدية عموماً من فولتيمتر ذات مقاومة عالية، قطب مرجع و قطب دليل.

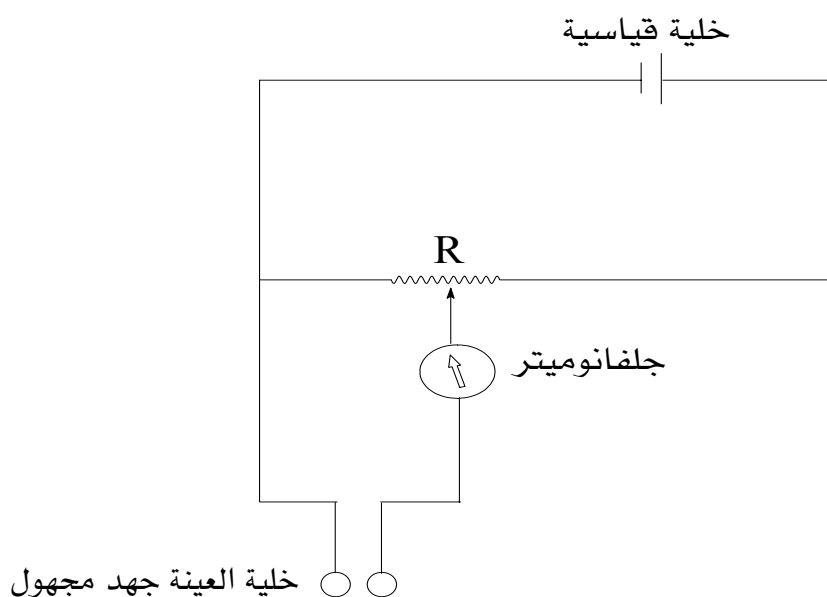
جهد الخلية أعلاه يمكن كتابته بالمعادلة التالية،

$$E_{cell} = E_{ind} - E_{ref} + E_j$$

و بما أن جهد قطب المرجع و جهد اتصال السائل ثابت فإن جهد الخلية المقاس يعبر عن قطب الدليل و الذي يعبر بدوره عن المحلول المغموس فيه. جهد العينة يعتمد على تركيز العينة حسب معادلة نيرنست لذا يستفاد من هذه العلاقة لتقدير تركيز العينة إما بالطرق الجهدية المباشرة أو بالطرق الجهدية الغير مباشرة كما سيأتي ذلك لاحقاً.

الأجهزة المستخدمة:

يستخدم ما يسمى جهاز مقياس الجهد potentiometer لقياس جهد القطب ذات المقاومة المنخفضة. في هذا النوع يستخدم جلفانوميتر ويتم فيه قياس الجهد عن طريق التحكم في المقاومة R و خلية قياسية الغرض منها إمداد الدائرة الكهربائية بجهد مساوي لجهد خلية العينة و لكن في الاتجاه المعاكس و ذلك لمنع مرور التيار الكهربائي (شكل رقم ٩)). عند الوصول إلى نقطة الخمود (جلفانوميتر يقرأ صفر) تكون جهد العينة (المجهول) مساوية لجهد الخلية و هكذا يتم معرفة جهد العينة.



شكل رقم (٩): رسم تخطيطي لمكونات جهاز مقياس الجهد.

عند استخدام الأقطاب الانتقائية ذات المقاومة العالية (10^8 أوم أو أكثر) لا يمكن استخدام جهاز مقياس الجهد الموضح أعلاه و ذلك لصعوبة الحصول على نقطة الخمود. الأجهزة المتوفرة حالياً في المختبرات هي أجهزة الرقم الهيدروجيني أو الأيون ميتر ion-meter و التي تتبع الجهد باستخدام مكبر العمليات (voltage-Follower operational ampilifier) و يجب الإشارة إلى أن الأجهزة من هذا النوع مدرّجة لقياس الجهد و الرقم الهيدروجيني.

الأقطاب الانتقائية Ion Selective Electrode:

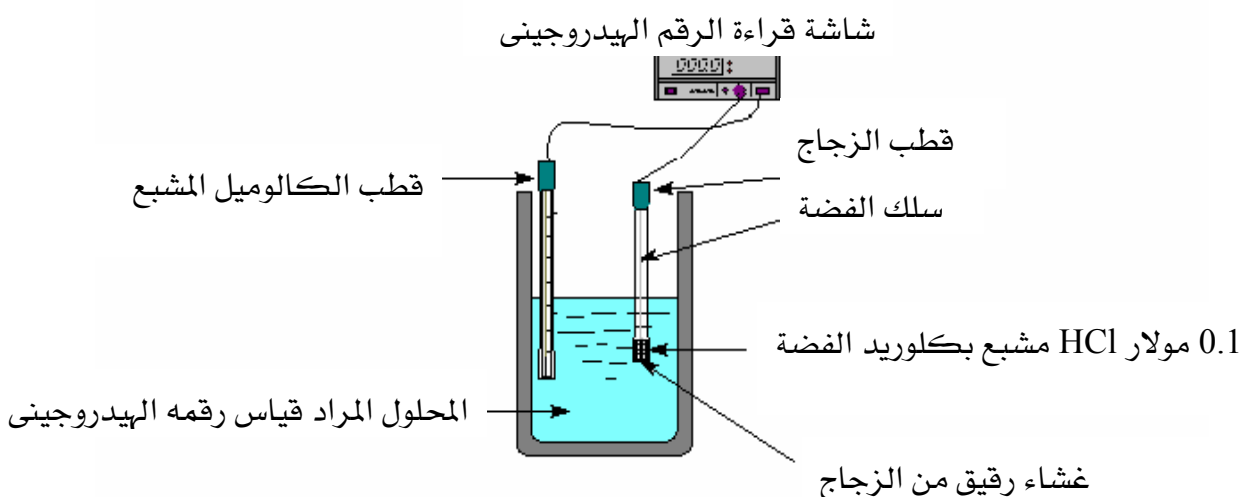
الأقطاب الانتقائية عبارة عن أقطاب تستجيب لأيون معين بصورة انتقائية في وجود الأيونات الأخرى، أي أن القطب الانتقائي يعتمد جهده على تركيز أيون معين و عليه يكون لكل أيون قطب خاص به. هذه الأقطاب تسمى أيضاً بأقطاب الأدلة indicator electrodes. تأتي هذه الأقطاب تحت مجموعة رئيسية وهي الأقطاب الزجاجية، الأقطاب الترسيبية، أقطاب السوائل، أقطاب الغازات و أقطاب الأنزيمات.

الأقطاب الزجاجية:

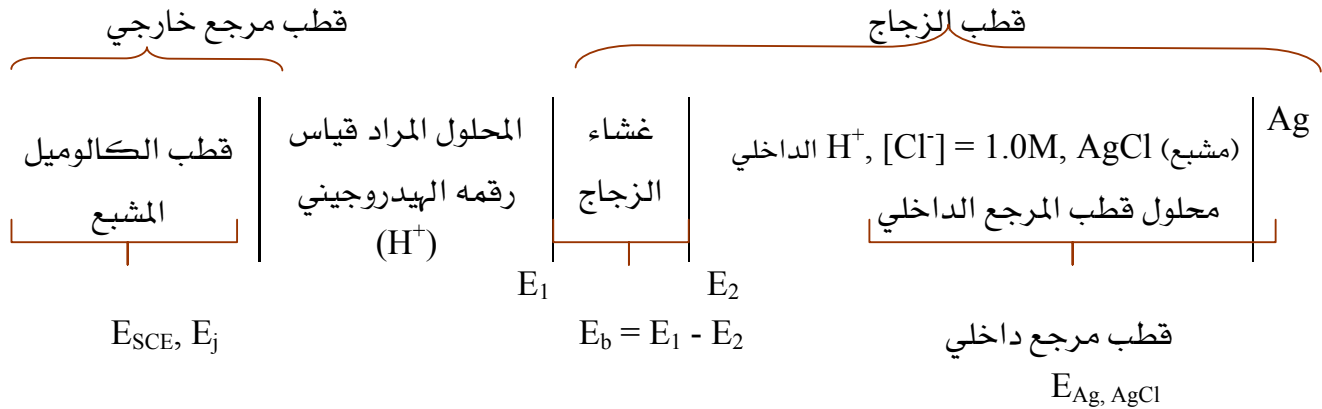
هنالك العديد من الأقطاب الزجاجية التي تستجيب لأيونات مختلفة منها البوتاسيوم و الصوديوم و الهيدروجين و هذا الأخير يعرف بقطب الزجاج الهيدروجيني pH glass electrode. بتغيير مكونات الزجاج يمكن تغيير انتقائية القطب تجاه أيون معين، فمثلاً قطب الهيدروجين الذي يستخدم لقياس الرقم الهيدروجيني يتكون من حوالي ٢٢٪ أكسيد الصوديوم Na_2O و ٦٪ أكسيد الكالسيوم CaO و ٧٢٪ أكسيد السليكون SiO_2 .

طريقة عمل قطب الزجاج:

عند وضع أي غشاء بين محلولين مختلفين في التركيز فإنه ينشأ جهد عبر هذا الغشاء. ففي حالة قطب الزجاج عند تثبيت تركيز أيون الهيدروجين في الطرف الداخلي بواسطة محلول منظم فإن الجهد الذي ينشأ يعتمد على تركيز أيون الهيدروجين في المحلول الخارجي (المحلول المراد قياس رقمه الهيدروجيني). الشكلين رقم (١٠) و (١١) يوضحان قطب الزجاج كجزء من خلية متكاملة.



شكل رقم (١٠): قطب الزجاج كجزء من جهاز قياس الرقم الهيدروجيني.



الشكل رقم (١١): قطب الزجاج.

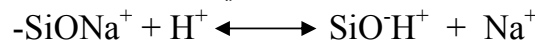
و نلاحظ الآتي:

- ١- وجود قطب الكالوميل المشبع و المستخدم كقطب مرجع خارجي (جهده ثابت) لتكملة الدائرة.
- ٢- وجود قطب الفضة/كلوريد الفضة داخل قطب الزجاج و المستخدم كقطب مرجع داخلي و ذلك لتوصيل قطب الزجاج كهربائياً.

أنواع الجهد في قطب الزجاج:

يجب ملاحظة الآتي قبل مناقشة أنواع الجهد:

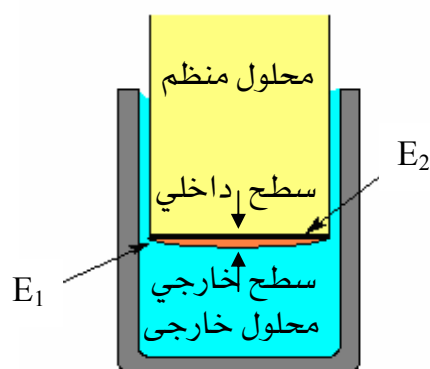
- ١ - الأيونات الأحادية مثل Na⁺ و K⁺ هي المسئولة عن التوصيل الكهربائي داخل البنية التشابكية للزجاج.
- ٢ - لكي يعمل قطب الزجاج كقطب لقياس الرقم الهيدروجيني يجب أن يميّه (بالتنقيح في الماء) سطح الغشاء الزجاجي و يحدث أثناء التنقيح التبادل التالي:



في الشكل رقم (١١) أعلاه نلاحظ أربعة أنواع من الجهد:

- إثنين منهما لقطبي الفضة/كلوريد الفضة (E_{Ag, AgCl}) و الكالوميل المشبع (E_{SCE}) و يعتبر جهديهما ذات قيمة ثابتة.
- الجهد الثالث و الذي يسمى جهد إتصال السائل Liquid Junction Potential (E_j) و يكون عبر القنطرة الملحية و الذي يفصل ما بين محلول قطب المرجع الخارجي (الكالوميل) و المحلول المراد تقديره، و هذا الجهد يجب أن يكون ثابتاً و ذات قيمة بسيطة جداً.
- الجهد الرابع و المهم هو جهد الحدود boundary potential (E_b) و الذي يتغير حسب تركيز أيون الهيدروجين في المحلول.

و كما ذكر من قبل فإن سطح الزجاج الخارجي الملاصق للمحلول المراد قياس رقمه الهيدروجيني و سطح الزجاج الداخلي الملاصق للمحلول المنظم يتحولان إلى حمض SiOH^+ نتيجة التثقيب. لذا عند ملاصقة قطب الزجاج الخارجي للمحلول المراد قياس رقمه الهيدروجيني ينشأ جهد E_1 على الغشاء هذا الجهد يعتمد على تركيز H^+ في المحلول و تركيز H^+ على سطح الغشاء الخارجي حيث نجد أن هذه الأيونات تنتشر في الاتجاه الذي يكون فيه تركيز H^+ أقل و بذلك ينشأ جهد على قطب الزجاج و الذي يتغير حسب نوع المحلول. ينشأ أيضاً جهد آخر على الجانب الداخلي للغشاء E_2 و الذي يكون ثابتاً لوجود المحلول المنظم و يمكن توضيح أعلاه أيضاً كما في الشكل رقم (١٢).



شكل رقم (١٢): رسم توضيحي لنشأة جهد الحدود.

بناءً على ذلك فإن جهد الخلية E_{cell} يعتمد فقط على E_1 و الذي يحدث على السطح الخارجي الملاصق لمحلول العينة.

$$E_{\text{cell}} = E_b = E_1 - E_2 = K - \frac{2.303RT}{nF} \log [\text{H}^+]$$

$$E_{\text{cell}} = K + \frac{2.303RT}{nF} \text{pH}_{(\text{مجهول})}$$

$$\text{pH}_{(\text{مجهول})} = \frac{K - E_{\text{cell}}}{2.303RT/nF}$$

من هذه العلاقة يتضح أن قطب الزجاج يعطي استجابة و قدرها $\frac{2.303RT}{nF}$ ، (0.0592 V) لكل

1.0 رقم هيدروجيني 1.0 pH .

الثابت K عبارة عن جهد قطبي المرجع (قطب الكالومييل + قطب الفضة كلوريد الفضة الداخلي) و جهد الغشاء الداخلي لوجود H^+ (E_2) و الذي يعرف بجهد اللاتماثل asymmetry potential. جهد اللاتماثل جهد بسيط ينشأ عبر الغشاء و يكون موجوداً حتى ولو كان المحلول على جانبي الغشاء متماثل.

هذا النوع من الجهد مرتبط بتركيب الغشاء الزجاجي و التأثير الكيميائي و الميكانيكي على سطح الغشاء الخارجي و درجة تميه الغشاء.

جهد اللاتماثل يتغير ببطء مع الزمن و خاصة عند تخزين القطب لفترة طويلة مما يؤدي إلى جفاف الغشاء و بالتالي يؤثر على قراءات الرقم الهيدروجيني المطلقة.

لذا لا بد من معايرة قطب الزجاج بصورة دورية باستخدام محاليل منظمه $pH = 7$ و $pH = 9$ أو $pH = 7$ و $pH = 4$ و يجب أن يترك القطب دائماً داخل كمية من الماء المقطر و ذلك للحفاظ على درجة التمييه.

هنالك بعض العوامل التي تؤثر على أداء قطب الزجاج تجاه أيون الهيدروجين و تسمى هذه بالأخطاء القاعدية و الحامضية.

الخطأ القاعدي:

في المحاليل القاعدية يستجيب قطب الزجاج لتركيز كل من أيون الهيدروجين و أيونات فلزات المجموعة الأولى مثل Na^+ ، K^+ ، و يؤدي هذا إلى أخطاء سلبية (أي أن الـ pH المقاس أقل من القيمة الحقيقية) و هذه دلالة على أن القطب يستجيب لأيونات الصوديوم و الهيدروجين معاً. في pH أقل من 9.0 يكون الخطأ بسيطاً و يمكن تجاهله و لكن عند أرقام هيدروجينية أعلى من 9.0 أي عندما يكون تركيز الهيدروجين منخفضاً نجد أن القطب يستجيب لأيونات الصوديوم. يمكن تفادي هذا الخطأ بتصحيح قراءات الـ pH بمعرفة تركيز أيونات الصوديوم أو بزيادة نسبة أكسيد الليثيوم Li_2O في تركيبة الزجاج بدلاً من أكسيد الصوديوم Na_2O .

الخطأ الحمضي:

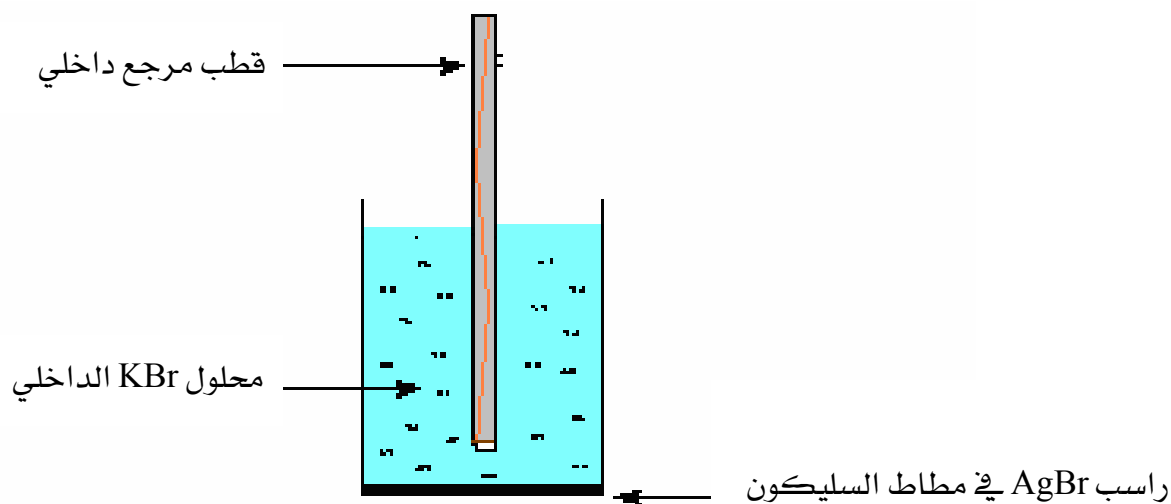
و هذا يعرف بخطأ النشاط المائي و يكون ملحوظاً في المحاليل عالية الحمضية و هذا الخطأ أيضاً يمكن ملاحظته بوجود تراكيز عالية من الأملاح أو بعض المذيبات العضوية مثل الميثانول.

الأقطاب الترسيبية: Precipitate Electrodes

هذا النوع من الأقطاب يستجيب للأيونات السالبة، مثل I^- , Cl^- , Br^- , S^{2-} مقارنةً بالأقطاب الزجاجية التي تستجيب للأيونات الموجبة.

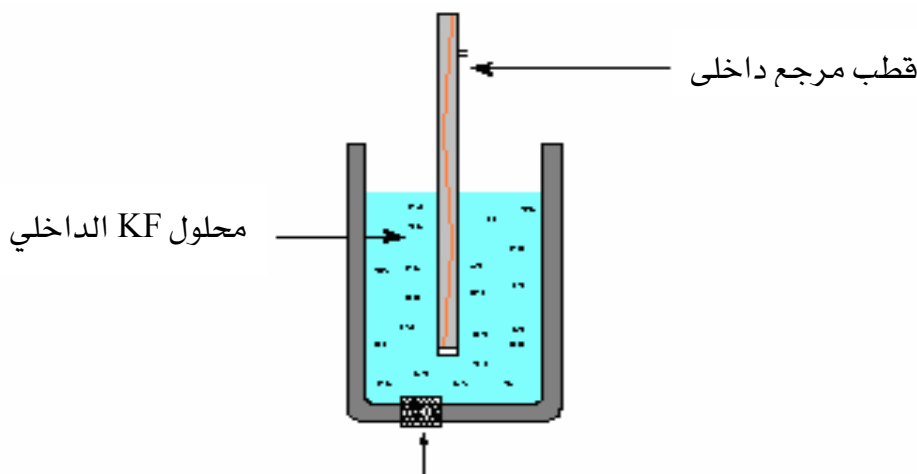
يستبدل غشاء الزجاج في هذه الحالة بأغشية رواسب الفضة الهاليدية. في حالة الكبريت يستخدم راسب من Ag_2S . في هذا النوع من الأقطاب نجد أن أيونات الفضة تكون حرة الحركة للتوصيل الكهربائي خلال المادة الصلبة. كما و يجب الإشارة إلى أن مبدأ العمل للأقطاب الترسيبية مشابه تماماً لأقطاب الزجاجية.

فمثلاً قطب البروميدي Br^- يستخدم راسب $AgBr$ محمول داخل دعامة خاملة مثل المطاط، علماً بأن المحلول الداخلي يمكن أن يكون من مادة بروميد البوتاسيوم كما في الشكل رقم (١٣)



شكل رقم (١٣): قطب البروميدي الانتقائي.

في حالة قطب الفلوريد الانتقائي شكل رقم (١٤) تستخدم بلورة واحدة مفردة من فلوريد اللانثانيوم LaF_3 بدلاً من الراسب. تعمل البلورة على التوصيل الأيوني و يكون فيها أيون الفلوريد حر الحركة. لزيادة التوصيل الكهربائي تطلّى البلورة بكمية قليلة من عنصر الايوروبيوم (II).



بلورة مفردة من LaF_3 تمثل الغشاء

شكل رقم (١٤): قطب الفلوريد الانتقائي.

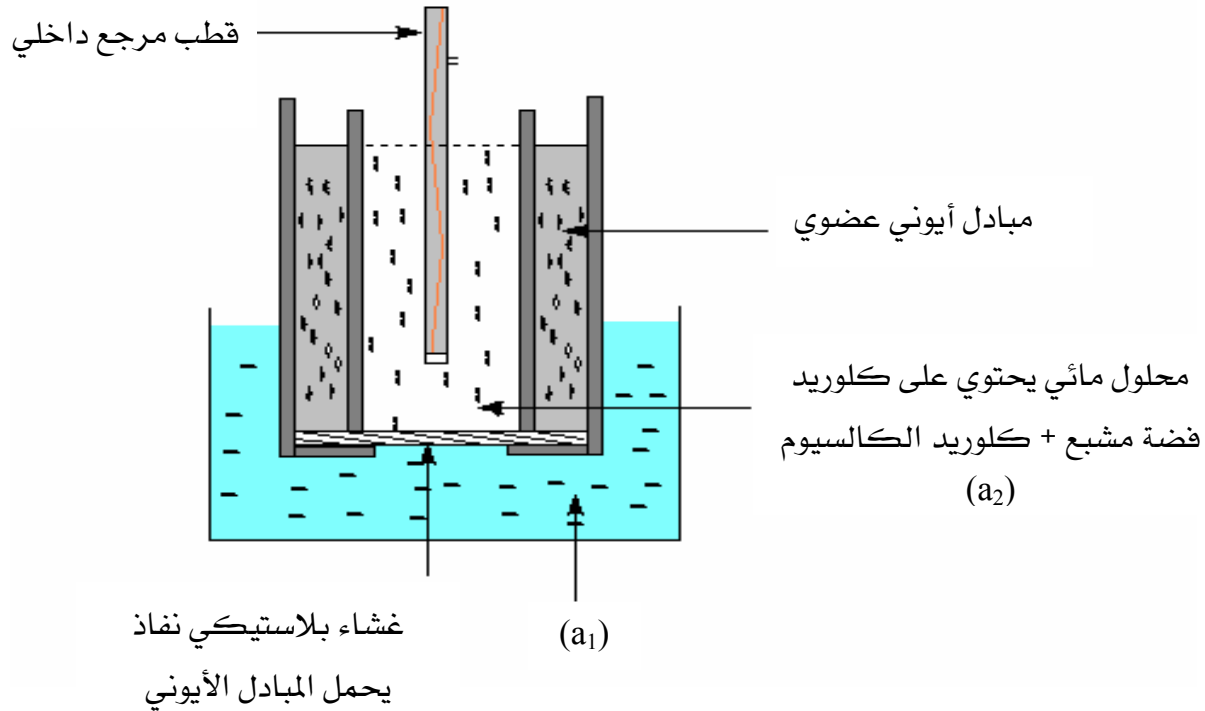
بعض الأيونات مثل OH^- و أيون الهاليدات و Fe^{3+} تُكوّن مركبات معقدة مع F^- مما يؤثر على نتائج التحليل، لذا يضاف محلول منظم من خلات الصوديوم لتقليل أثر تداخل OH^- و يضاف محلول سترات الصوديوم ليكون معقدات مع أيونات الفلزات (حجب) التي تتداخل مع F^- . علماً بأن الرقم الهيدروجيني المناسب لعمل هذا القطب هو $pH = 5$.

أقطاب السوائل liquid electrodes:

ينشأ جهد أقطاب السوائل عبر سطح تلامس بين السائل المحتوي على الأيون المراد تحليله (محلول خارجي) و مبادل أيوني سائل لا يمتزج بالماء (محلول داخلي) مرتبط انتقائياً مع الأيون المراد تحليله. هذا النوع من الأقطاب يناسب أيونات ثنائية التكافؤ مثل الكالسيوم و الماغنسيوم (Ca^{2+} , Mg^{2+}) و بعضاً من الأيونات فمثلاً قطب الكالسيوم الانتقائي (شكل رقم (١٥)) يتكون من:

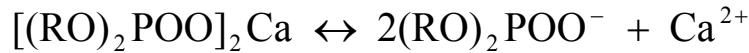
- غشاء رقيق مرتبط انتقائياً مع أيونات الكالسيوم.
- محلول داخلي يحتوي على تركيز ثابت من كلوريد الكالسيوم.
- قطب مرجع داخلي من سلك الفضة مغطى بكلوريد الفضة.

المادة المنشطة للغشاء الرقيق يتكون من مبادل أيوني سائل لا يمتزج بالماء يتكون من ثنائي الكيل فوسفات الكالسيوم $[(RO)_2POO]_2Ca$ و الذي يكون جزءاً من قرص نفاذ غير آلف للماء hydrophobic. هذا القرص يمثل الغشاء الرقيق الذي يفصل المحلول الداخلي عن المحلول الخارجي الذي يحتوي على الأيون المراد تحليله.



شكل رقم (١٥): قطب الكالسيوم الانتقائي.

يمكن تمثيل ثابت الاتزان على السطح الداخلي والخارجي للغشاء حسب العلاقة التالية:



ينشأ الجهد عبر الغشاء عند اختلاف الاتزان أعلاه على أحد السطحين. لذا نجد أن هذا الجهد

ينشأ عن إختلاف النشاط الأيوني للكالسيوم بين المحلول الداخلي والمحلول الخارجي.

$$E_b = E_1 - E_2 = \frac{0.0592}{2} \log \frac{a_1}{a_2}$$

حيث أن:

E_b يمثل جهد الحدود.

a_2 يمثل النشاط الأيوني للمحلول الداخلي.

a_1 يمثل النشاط الأيوني للمحلول الخارجي.

E_2 يمثل الجهد الغشاء الداخلي وهو ثابت لوجود المحلول الداخلي.

E_1 يمثل الجهد على الغشاء الخارجي متغير حسب الأيون المراد تحليله.

وبما أن النشاط الأيوني للكالسيوم الداخلي (a_2) يعتبر ثابتاً، نجد أن الجهد الناشئ يعتمد فقط على

النشاط الأيوني للكالسيوم الخارجي (a_1) لذا عند غمس قطب الكالسيوم في محلول الكالسيوم

المجهول التركيز ينشأ جهد على الغشاء نتيجة انتشار أيونات الكالسيوم حسب اختلاف التركيز بين تركيز الكالسيوم على الغشاء و تركيز الكالسيوم في المحلول المجهول و يصبح جهد الخلية حسب المعادلة التالية:

$$E_{\text{Cell}} = K + \frac{0.0592}{2} \log a_1 = K - \frac{0.0592}{2} P^{\text{Ca}}$$

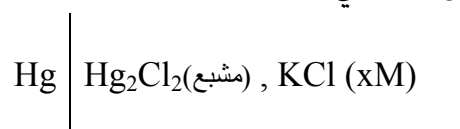
هنالك أمثلة عديدة لأقطاب السوائل منها قطب يستجيب لأيونات الكالسيوم و الماغنسيوم معاً و قطب النترات NO_3^- الانتقائي.

الأقطاب المرجعية:

قطب المرجع المثالي يكون جهده ثابتاً و لا يتأثر بتركيز المادة المراد تحليلها. لكي يعمل قطب الزجاج لقياس الرقم الهيدروجيني للمحاليل مثلاً لأبد من وجود قطب مرجع خارجي لتكملة الدائرة الكهربائية في الخلية. يعتبر قطب الهيدروجين من أهم أنواع الأقطاب المرجعية و لكن لصعوبة تجهيزه يستخدم حالياً أقطاب مرجعية أخرى مثل قطب الكالوميل المشبع و قطب الفضة/كلوريد الفضة.

١. قطب الكالوميل المشبع (SCE) Saturated Calomel Electrode

يمكن تمثيل قطب الكالوميل كآتي:



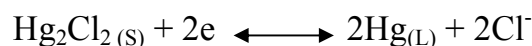
حيث أن:

Hg_2Cl_2 يمثل الكالوميل.

xM يمثل التركيز المولاري لكلوريد البوتاسيوم.

و هنالك ثلاثة تراكيز شائعة الاستخدام منها 0.1 ، 1.0 و المشبع حوالي 4.6 مولار.

يعتبر قطب الكالوميل المشبع الأكثر استخداماً و ذلك لسهولة تحضيره و يمكن تمثيل نصف الخلية كآتي:



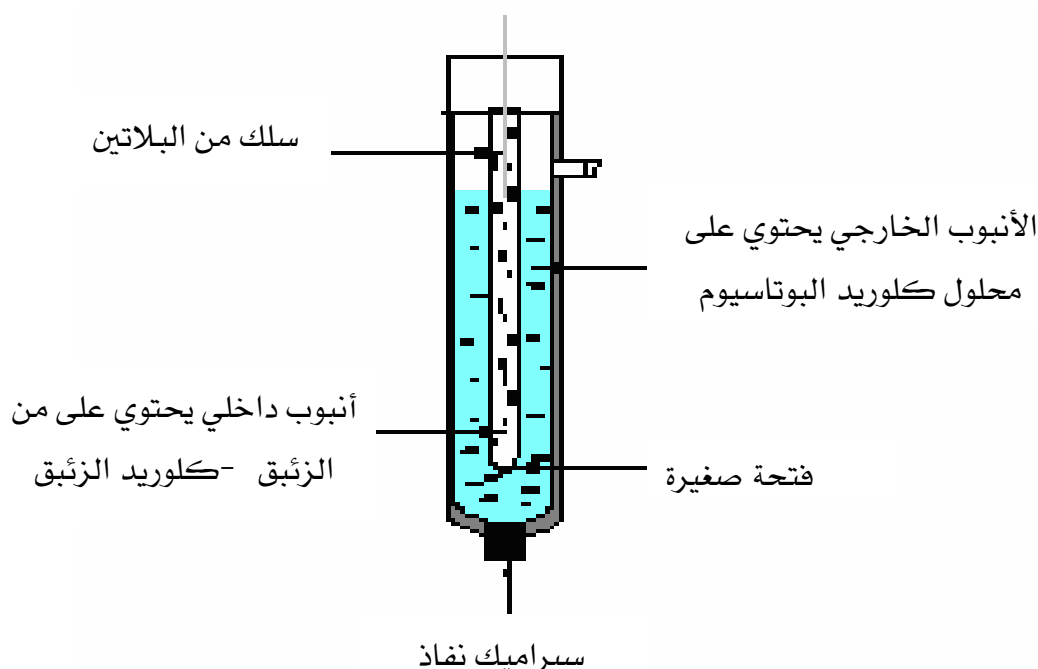
و من معادلة نيرنست نجد أن :

$$E = E^\circ - \frac{0.0592}{2} \log [\text{Cl}^-]^2$$

جهد نصف الخلية أعلاه يعتمد على تركيز Cl^- و عندما يكون تركيز الكلوريد مشبعاً يكون جهد القطب 0.242 فولت.

و يتكون قطب الكالوميل المشبع شكل رقم (١٦) من:

- أنبوب داخلي يحتوي على عجينة من الزئبق/كلوريد الزئبق في محلول مشبع من كلوريد البوتاسيوم، يتم توصيله كهربائياً باستخدام سلك من البلاتين. تتصل الأنبوبة الداخلية عن طريق فتحة صغيرة بالأنبوبة الخارجية و التي تحتوي على محلول مشبع من كلوريد البوتاسيوم.
- يتصل قطب الكالوميل بمحلول العينة من خلال قطعة من السيراميك النفاذ.

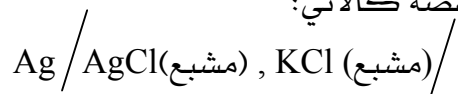


شكل رقم (١٦): قطب الكالوميل المشبع.

٢. قطب الفضة/كلوريد الفضة Silver/Silver Chloride Electrode :

يتكون هذا القطب من قطب فضة مغموس في محلول مشبع من كلوريد البوتاسيوم و كلوريد

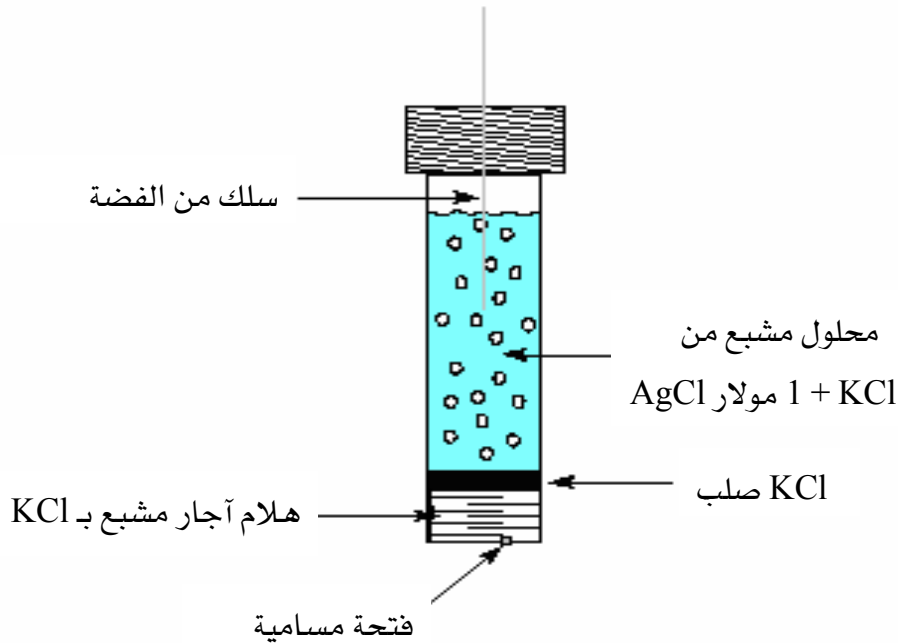
الفضة و يمكن تمثيل قطب الفضة كالآتي:



كما و يمكن تمثيل نصف الخلية كالآتي:



جهد هذا القطب يساوي 0.199 فولت في درجة حرارة 25°م. الشكل (١٧) يوضح التركيب العام للقطب:



الشكل رقم (١٧): التركيب العام لقطب الفضة/كلوريد الفضة.

تطبيقات الطرق الجهدية:

تستخدم الطرق الجهدية في قياس الرقم الهيدروجيني و تقدير تركيز المواد.

أ - قياس الرقم الهيدروجيني pH :

لقياس الرقم الهيدروجيني للمحاليل المختلفة مثل المياه و مستخلصات التربة ، يستخدم قطب الزجاج المتراكب (قطب زجاج + قطب مرجع) و تتم قراءة قيم الرقم الهيدروجيني من الجهاز مباشرةً. كما و يمكن استخدام العلاقة التالية لمعرفة قيمة الرقم الهيدروجيني:

$$\text{pH} = \frac{E_{\text{cell}} - E_{\text{SCE}}}{0.0592}$$

$$= \frac{E_{\text{cell}} - 0.242}{0.0592}$$

مثال:

أحسب الرقم الهيدروجيني لمحلول جهده 0.5 فولت؟.

الحل:

$$\text{pH} = \frac{0.5 - 0.242}{0.0592} = 4.4$$

ب - تقدير تركيز المواد:

يتم تقدير التركيز بالطرق الجهدية المباشرة أو بالطرق الجهدية الغير مباشرة (المعايير الجهدية).

١. الطرق الجهدية المباشرة:

تعتبر من الطرق السريعة و المناسبة لتقدير العديد من الكاتيونات Ca^{2+} مثلاً و الأنيونات Cl^- مثلاً. تجدر الإشارة إلى أن لكل أيون قطب خاص به. في هذه الطرق يتم غمس قطبي الدليل (قطب الأيون المراد تحليله) و المرجع في المحلول المراد تقديره و يتم قياس الجهد عن طريق توصيل هذين القطبين بجهاز مقياس الجهد ion selective meter ويمكن التعبير عن هذه الطرق بالمعادلات التالية:

$$E_{cell} = E_{ind} - E_{ref} + E_j \dots \dots \dots (1)$$

علماً بأن:

$$E_{cell} = \text{جهد الخلية.}$$

$$E_{ind} = \text{جهد قطب الدليل (الأيون المراد تحليله).}$$

$$E_{ref} = \text{جهد قطب المرجع (جهد ثابت).}$$

$$E_j = \text{جهد اتصال السائل.}$$

فمثلاً للكاتيون (X^{n+}) في درجة حرارة 25° م يمكن ايجاد استجابته من معادلة نيرنست:

$$E_{ind} = L - \frac{0.0592}{n} pX = L + \frac{0.0592}{n} \log a_X \dots \dots \dots (2)$$

علماً بأن:

$$L = \text{جهد قطب الدليل القياسي (ثابت).}$$

$$p^x = \text{سالب لوغاريتم تركيز الكاتيون.}$$

$$a_x = \text{التركيز الفعال.}$$

بدمج المعادلتين (1) و (2) و إعادة ترتيبهما:

$$pX = - \log a_x = - \frac{E_{cell} - (E_j + E_{ref} + L)}{0.0592/n} \dots \dots \dots (3)$$

و بدمج الثوابت التي بين القوسين في ثابت جديد K نحصل على:

$$pX = - \log a_x = - \frac{E_{cell} - K}{0.0592/n} \dots \dots \dots (4)$$

أما للأنيونات (A^{n-}):

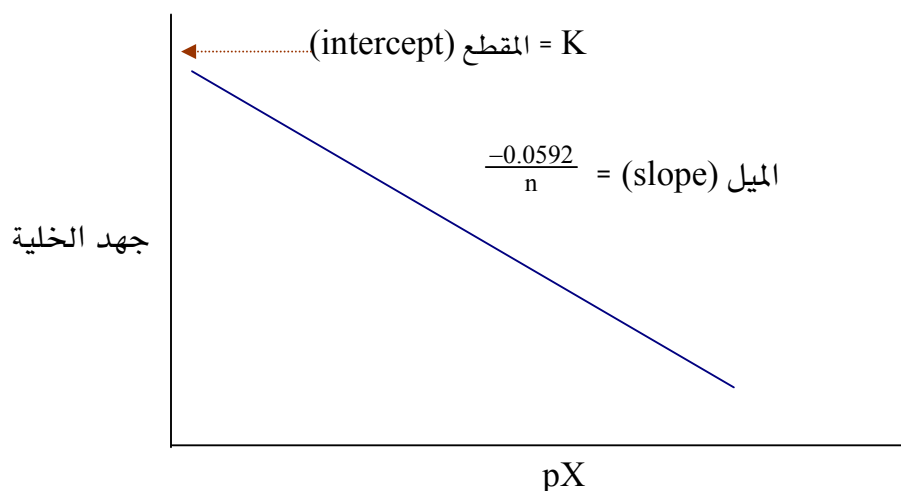
$$p A^{n-} = \frac{E_{cell} - K}{0.0592/n} \dots \dots \dots (5)$$

و عليه نجد أن كل الطرق الجهدية المباشرة تعتمد على المعادلتين (4) و (5) و بحلها في جهد

الخلية E_{cell} نحصل على:

$$E_{cell} (\text{cations}) = \frac{K - 0.0592}{n} p^x \dots \dots \dots (6)$$

المنحنى الناتج للمعادلة رقم (6) يمكن تمثيله كما في الشكل رقم (١٨):

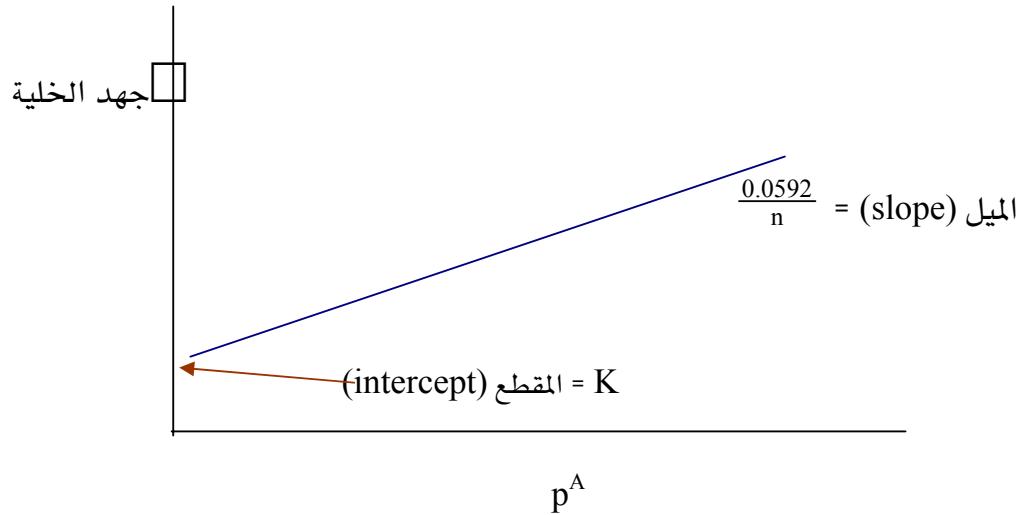


شكل رقم (١٨): منحنى الكاتيونات.

أما جهد الخلية E_{cell} للأنيونات:

$$E_{cell} (\text{anions}) = \frac{K + 0.0592}{n} p^A \dots \dots \dots (7)$$

المنحنى الناتج للمعادلة (7) يمكن تمثيله كما في الشكل رقم (١٩):



شكل رقم (١٩): منحنى الأيونات.

▪ يتم إيجاد التركيز بالطرق الجهدية المباشرة بطريقتين:

أ - طريقة منحنى التدرج القياسي Standard Calibration Method :

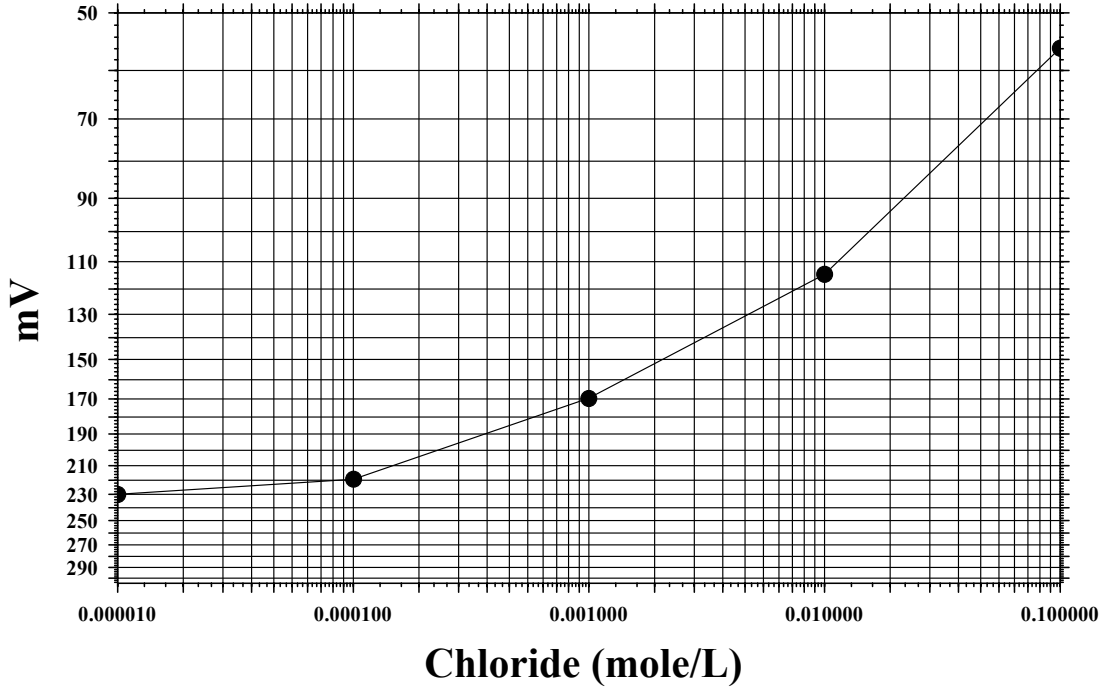
يقياس الجهد (باستخدام قطب انتقائي خاص للأيون المراد تحليله) للمحاليل القياسية و المجهول ثم يُرسم العلاقة بين الجهد و لوغاريتم التركيز (في ورق رسم بياني خاص) ومن المنحنى يتم إيجاد تركيز المجهول.

مثال:

في تجربة لتحليل الكلوريد Cl^- تم الحصول على قراءات الجهد التالية:

تركيز محاليل Cl^- القياسية بالمولارية	الجهد بالملي فولت mV
10^{-5}	230
10^{-4}	219.3
10^{-3}	169.6
10^{-2}	114.5
10^{-1}	55.9
المجهول (مياه البلدية)	168

من المنحنى الناتج شكل رقم (٢٠) أحسب تركيز Cl^- بال p.p.m (جزء في المليون)؟.



شكل رقم (٢٠): منحنى الجهد مقابل لوغاريتم تركيز الكلوريد.

الحل:

تركيز المجهول من المنحنى بالمولارية = 1.2×10^{-3} جزء في المليون و لتحويله إلى المولارية نتبع الآتي:

التركيز بالجرام لكل لتر = المولارية \times الوزن الذري لـ Cl^-

$$35.5 \times (1.2 \times 10^{-3}) =$$

$$= 0.0426 \text{ جرام في اللتر (g/L)}$$

و من ثم نحول التركيز بالجرام إلى ملي جرام (ملجم):

$$0.0426 \times 1000 = \text{التركيز بالملجم}$$

$$= 42.6 \text{ ملي جرام في اللتر (mg/L)}$$

و بما أن الجزء في المليون p.p.m = الملي جرام في اللتر mg/L

∴ تركيز Cl^- بالـ p.p.m = 42.6 جزء في المليون p.p.m

▪ طريقة الإضافة القياسية Standard Addition Method :

عند إختلاف خلفية (matrix) المحاليل القياسية عن المجهول نجد أن طريقة الإضافة القياسية هي الطريقة المفضلة حيث يقاس جهد المجهول أولاً ثم يضاف محلول قياسي من المادة نفسها على المجهول و يقاس الجهد مرة أخرى وباستخدام المعادلة التالية نحصل على تركيز المجهول:

$$\text{Antilog } 10^{-\frac{\Delta E}{\alpha}} = \frac{C_u \cdot 101}{100 C_u + C_s}$$

علماً بأن:

C_u = تركيز المجهول concentration of unknown

C_s = تركيز القياسي concentration of standard

ملاحظات هامة حول الطرق الجهدية المباشرة:

- يجب معايرة القطب الانتقائي بمحاليل قياسية للتأكد من صلاحية القطب قبل بدء التحليل. ففي حالة قطب Cl^- الانتقائي مثلاً يغمس قطب الدليل و المرجع في محلول تركيز 10^{-3} مولار و يسجل الجهد ثم يغمس في محلول 10^{-2} مولار (عشرة أضعاف التركيز الأول) و يسجل الجهد مرة أخرى. الفرق في الجهد يجب أن يكون في حدود 59.1 ± 2 ملي فولت mV و هذا هو الحال دائماً للأقطاب الانتقائية أحادية التكافؤ (ويسمى الفرق في الجهد بميل القطب)، في حالة الأقطاب ثنائية التكافؤ يكون الفرق في الجهد 29 ± 2 mV .
- الطرق الجهدية تعتمد على معادلة نيرنست و بما أن معادلة نيرنست تعتمد على التركيز الفعّال يجب إضافة محلول منظم القوة الأيونية للمحاليل القياسية و المجهول و ذلك لتفادي الخطأ الذي قد ينجم عن استخدام التركيز المولاري بدلاً من التركيز الفعّال حتى تصبح القوة الأيونية للمحاليل متقاربة و بذلك يصبح التركيز المولاري مساوياً للتركيز الفعّال.
- هنالك عيب رئيسي للطرق الجهدية المباشرة إذا ما قورن بالطرق الجهدية الغير مباشرة حيث أننا نحتاج لقياس القيمة المطلقة للجهد في الطرق الجهدية المباشرة و التي قد تتأثر بدورها بجهد إتصال السائل و القوة الأيونية و الثابت K علماً بأن هذه الثوابت لا تؤثر في الطرق الجهدية الغير مباشرة (المعايرات) و ذلك بسبب قياس الفرق في الجهد أثناء المعايرة بدلاً من القيمة المطلقة للجهد.

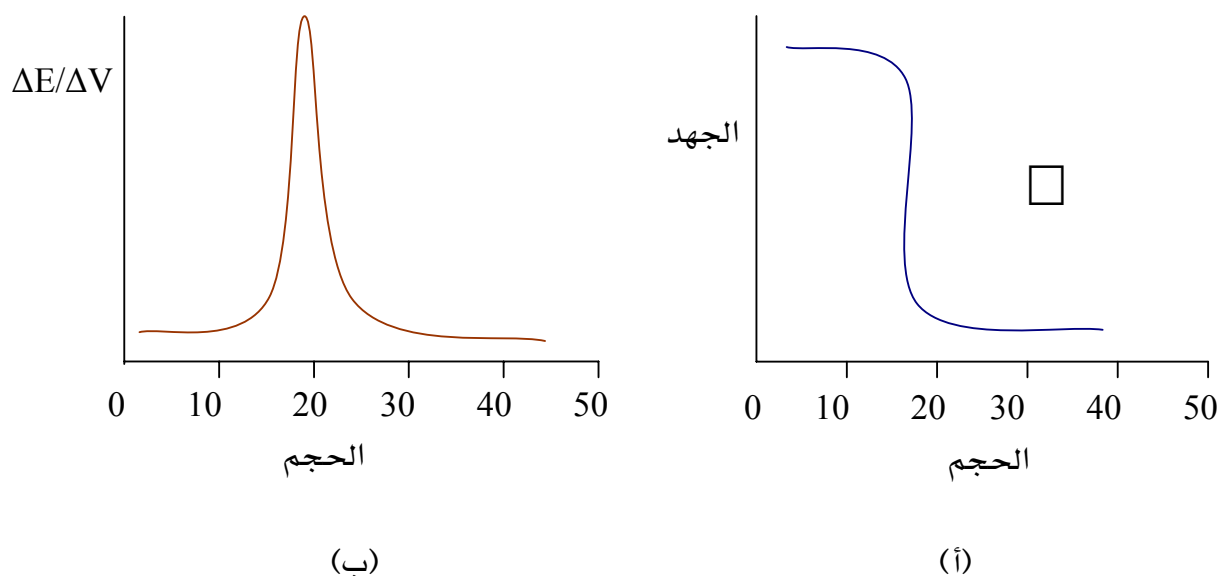
١. الطرق الجهدية الغير مباشرة (المعايير الجهدية):

تستخدم في المعايير التقليدية الأدلة الكيميائية مثل الميثيل البرتقالي لتحديد نقطة التكافؤ. أما في المعايير الجهدية فيستخدم قطب دليل (قطب الزجاج مثلاً) يستجيب لتركيز أحد الأيونات الداخلة في معايير التفاعل و قطب مرجع يوصلان بجهاز قياس الجهد (جهاز الأيون ميتر). في المعايير الجهدية يُسجل الجهد بعد كل إضافة من المحلول المعايير و تتوفر في المختبرات حالياً أجهزة معايرة أتوماتيكية بدلاً من الطرق اليدوية. من مزايا هذه الطرق صلاحيتها للمحاليل الملونة و غير الملونة و المحاليل المخففة جداً. لتحديد نقطة التكافؤ يتم رسم العلاقة بين:

▪ الجهد مقابل الحجم المضاف E versus V (المنحنى البسيط).

▪ $\Delta E/\Delta V$ مقابل الحجم المضاف (منحنى اشتقاق أول).

الشكل التالي رقم (٢١) يوضح المنحنيات المذكورة أعلاه.



شكل رقم (٢١): (أ) المنحنى البسيط و (ب) منحنى الاشتقاق الأول.

ملاحظات على المعايير الجهدية:

١. في معايير الأحماض و القواعد يستخدم قطب الزجاج لمتابعة أيون الهيدروجين مع قطب مرجع مناسب.
٢. في معايير الترسيب يستخدم قطب الفضة كقطب دليل مع قطب مرجع مناسب.
٣. في معايير المركبات المعقدة يستخدم قطب الكالسيوم مثلاً لتحديد تركيز العسرة الكلية في المياه.
٤. في المعايير التي تتضمن الأكسدة و الاختزال يمكن استخدام قطب البلاتين كقطب دليل.

الامتحان الذاتي رقم (١)

أجب على الأسئلة التالية ثم تأكد من صحة إجابتك بالنظر للحل النموذجي.

١. أحسب الرقم الهيدروجيني لمحلول جهده 0.6 V .
٢. لماذا تستخدم القنطرة الملحية و ماذا ينشأ عبرها؟
٣. ماذا نعنى بجهد اللاتماثل و ما هي العوامل التي تؤثر عليه و كيف يمكن تفادي ذلك؟
٤. عرف الخطأ الحمضي في الأقطاب الزجاجية؟
٥. ما هو الاختلاف الأساسي بين الأقطاب الزجاجية و الأقطاب الترسيبية؟
٦. أذكر اسم الأيون المسئول عن التوصيل الكهربائي داخل الراسب المكون للأقطاب الترسيبية؟
٧. مم يتكون قطب الكالوميل المشبع؟
٨. مم يتكون الغشاء الرقيق المستخدم في أقطاب السوائل؟
٩. أذكر تطبيقات الطرق الجهدية؟
١٠. أكتب باختصار عن كيفية إيجاد التركيز بالطرق الجهدية المباشرة؟

الامتحان الذاتي رقم (٢)

أجب على الأسئلة التالية ثم تأكد من صحة إجابتك بالنظر للحل النموذجي.

أكمل ما يلي:

١. القطب الانتقائي يعتمد جهده على.....
٢. قطب المرجع الخارجي يستخدم ل..... ومن أمثله قطب.....
٣. الأقطاب الزجاجية تستجيب لأيونات مختلفة منها.....،.....،.....
٤. هي المسئولة عن التوصيل الكهربائي داخل البنية التشابكية للزجاج في الأقطاب الزجاجية.
٥. أثناء تنقيع قطب الزجاج يحدث التفاعل التالي:
٦. استجابة قطب الزجاج الخاص بالهيدروجين لأيونات أخرى مثل الصوديوم و البوتاسيوم يسمى بالخطأ.....
٧. الاقطاب الترسيبية تستجيب لأيونات سالبة مثل.....،.....،.....
٨. في حالة قطب الكبريت الانتقائي يستخدم راسب من.....
٩. يعتبر قطب..... مثال لأقطاب الحالة الصلبة.
١٠. قطب الكالسيوم الانتقائي يعتبر نوع من أنواع الأقطاب.....
١١. في الطرق الجهدية المباشرة يرسم منحنى العلاقة بين.....

و.....

الامتحان الذاتي رقم (٣)

أجب على الأسئلة التالية ثم تأكد من صحة إجابتك بالنظر للحل النموذجي.

علل للآتي:

١. تنقيع قطب الزجاج في الماء.
٢. جهد الغشاء الداخلي E_2 يكون ثابتاً بالرغم من ملامسته لأيونات الهيدروجين.
٣. إضافة محلول منظم من خلاص الصوديوم عند تقدير الفلوريد بقطب الفلوريد الانتقائي.
٤. إضافة محلول سترات الصوديوم عند تقدير الفلوريد بقطب الفلوريد الانتقائي.
٥. إضافة محلول منظم القوة الأيونية للمحاليل القياسية و المجهول في الطرق الجهدية المباشرة.
٦. صلاحية الطرق الجهدية الغير مباشرة للمحاليل الملونة و المحاليل الغير ملونة.

إجابة الامتحان الذاتي رقم (١)

١. لحساب الرقم الهيدروجيني نستعين بالمعادلة التالية:

$$pH = \frac{E_{cell} - E_{SCE}}{0.0592}$$

$$pH = \frac{0.6 - 0.242}{0.0592} = 6.07$$

٢. القنطرة الملحية يمنع اختلاط المادة المراد تحليلها مع محلول قطب المرجع و ينشأ عبرها جهد ثابت و بسيط يسمى جهد اتصال السائل.

٣. هذا الجهد ينشأ نتيجة عدم تماثل جانبي الغشاء الداخلي و الخارجي و درجة التميؤ و قيمته تتغير مع الزمن و خاصةً إذا ترك القطب ليحفظ و يمكن تفادي هذا بتعيين قطب الزجاج بمحاليل قياسية.

٤. الخطأ الحمضي هو الخطأ الذي يحدث نتيجة النشاط المائي و يكون ملحوظاً في المحاليل عالية الحمضية و بوجود تراكيز عالية من الأملاح أو بعض المذيبات العضوية مثل الميثانول.

٥. الإختلاف الأساسي في نوعية الغشاء الحساس حيث يكون في حالة الأقطاب الزجاجية من الزجاج و راسباً من الأيون المراد تحليله في حالة الأقطاب الترسيبية.

٦. أيون الفضة.

٧. قطب الكالوميل المشبع يتكون من عجين من الزئبق/كلوريد الزئبق في محلول مشبع من كلوريد البوتاسيوم.

٨. يتكون من مبادل أيوني سائل لا يمتزج مع الماء.

٩.

▪ تقدير تركيز الهيدروجين.

▪ تقدير تركيز المواد.

١٠. في الطرق الجهدية المباشرة يتم تقدير العنصر باستخدام القطب الخاص بطريقتين:

- طريقة منحى التدرج القياسي و يقاس هنا جهد المحاليل القياسية و المجهول ثم يتم رسم العلاقة بين الجهد و لوغاريتم التركيز.
- طريقة الإضافة القياسية و يقاس هنا جهد المجهول ثم يضاف إليه محلول قياسي من نفس المادة و يقاس الجهد مرة أخرى و يتم إيجاد تركيز المجهول بالمعادلة الخاصة بذلك.

إجابة الامتحان الذاتي رقم (٢)

أكمل ما يلي:

١. القطب الانتقائي يعتمد جهده على تركيز أيون معين
٢. قطب المرجع الخارجي يستخدم لتكملة الدائرة الكهربائية ومن أمثله قطب الكالوميل المشبع
٣. الأقطاب الزجاجية تستجيب لأيونات مختلفة منها الهيدروجين ، البوتاسيوم ، الصوديوم .
٤. أيونات مثل Na^+ و K^+ هي المسئولة عن التوصيل الكهربائي داخل البنية التشابكية للزجاج في الأقطاب الزجاجية.
٥. أثناء تنقيع قطب الزجاج يحدث التفاعل التالي:

$$SiONa^+ + H^+ \longleftrightarrow SiOH^+ + Na^+$$
٦. استجابة قطب الزجاج الخاص بالهيدروجين لأيونات أخرى مثل الصوديوم و البوتاسيوم يسمى بالخطأ القاعدي .
٧. الأقطاب الترسيبية تستجيب لأيونات سالبة مثل I^- ، Br^- ، S^{2-} .
٨. في حالة قطب الكبريت الانتقائي يستخدم راسب من Ag_2S .
٩. يعتبر قطب الفلوريد مثال لأقطاب الحالة الصلبة.
١٠. قطب الكالسيوم الانتقائي يعتبر نوع من أنواع الأقطاب السائلة .
١١. في الطرق الجهدية المباشرة يرسم منحنى العلاقة بين الجهد و لوغاريتم التركيز.

إجابة الامتحان الذاتي رقم (٣)

١. التنقيح يعمل على تمييه الغشاء الزجاجي و يتحول نتيجة ذلك إلى SiOH^+ ، و يحدث انتشار H^+ من المحلول إلى سطح القطب و ينشأ نتيجة ذلك جهد معين.
٢. و ذلك لوجود المحلول المنظم.
٣. و ذلك لتقليل أثر تداخل أيون الهيدروكسيل.
٤. لتكوين مركبات معقدة مع أيون الفلزات (حجب) حتى لا تتداخل في قياسات أيون الفلوريد.
٥. و ذلك لتفادي الخطأ الذي قد ينجم عن استخدام التركيز المولاري بدلاً من التركيز الفعال حتى تصبح القوة الأيونية للمحاليل متساوية و بذلك يصبح التركيز المولاري مساوياً للتركيز الفعال.
٦. الطرق الجهدية المباشرة تصلح للمحاليل الملونة و الغير ملونة و ذلك لأن الدليل المستخدم هنا هو خاصية قياس الجهد أثناء المعايرة بدلاً من الأدلة الكيميائية التي لا تصلح إلا للمحاليل الغير ملونة.



المملكة العربية السعودية
المؤسسة العامة للتعليم الفني والتدريب المهني
الإدارة العامة لتصميم وتطوير المناهج

طرق التحليل الكهروكيميائي

الطرق الالكتروليتية

الطرق الالكتروليتية

١

الجدارة:

معرفة الأسس النظرية و التطبيقات المختلفة للطرق الإلكتروليتية.

الأهداف:

عندما تكمل هذه الوحدة يكون لك القدرة على:

١. معرفة التقنيات المختلفة لطرق التحليل الإلكتروليتي.
٢. التمييز بين تقنية التحليل الوزني الكهربائي و الكولوميتري و التوصيليه و الفولتاميتري.
٣. تحديد التقنية المناسبة لتحليل عينة ما في المختبر.
٤. استيعاب أهمية الفولتاميتري للتحليل النوعي و الكمي.
٥. إجراء الحسابات الخاصة بالتحليل الكولوميتري المباشر و الغير مباشر.

مستوى الأداء المطلوب:

أن يصل المتدرب إلى إتقان هذه الجدارة بنسبة ٩٥٪.

الوقت المتوقع:

١٤ ساعة.

الوسائل المساعدة:

١. سبورة.
٢. أقلام متعددة الألوان.
٣. عارض ضوئي.
٤. عارض بيانات.

المتطلبات:

اجتياز جميع الوحدات السابقة.

الفصل الأول

التحليل الوزني الكهربائي

Electrogravimetry

في التحليل الوزني الكهربائي العنصر المراد تحليله يتم طلاؤه كميًا على قطب بلاتين موزون مسبقاً، و من الزيادة الناتجة على وزن هذا القطب يمكن حساب تركيز المادة. التحليل الوزني الكهربائي يعتمد على الخلية الإلكتروليتية و التي بدورها تعتمد على مصدر خارجي لكي تعمل. التفاعلات التي تصاحب الخلية الإلكتروليتية تكون غير تلقائية عكس ما يحدث في الخلية الجلفانية.

المبدأ:

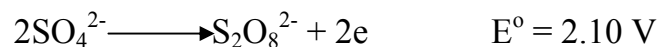
يُطبق جهد من مصدر خارجي على المادة المراد تحليلها عبر قطبين من البلاتين مصعد و مهبط، و يتم تقدير تركيز المادة بترسيبه على مهبط البلاتين الموزون مسبقاً، ثم يجفف و يوزن بعد إتمام عملية الترسيب، وعليه نجد أن الفرق بين الوزنين يمثل كمية المادة. يعتبر تقدير النحاس من أحد أهم تطبيقات التحليل الوزني الكهربائي. فمثلاً في محلول يحتوي على أيونات النحاس و حمض الكبريت نلاحظ التفاعلات النصفية التالية على المهبط و المصعد. التفاعلات على المهبط:



التفاعلات على المصعد:



و بما أن الجهد القياسي لأكسدة الكبريتات يساوي 2.10 V و الذي يعتبر أكثر إيجابية من المذيب (الماء) لذا يعتبر الكبريتات غير نشط كهربائياً في المحاليل المائية.



إذا أخذنا التراكيز التالية، النحاس 0.01 مولار، حمض الكبريت 0.05 مولار ($\text{H}^{+} = 0.1$) في درجة حرارة 25° م، فيمكن حساب الجهد لكل نصف خلية من معادلة نيرنست كالآتي:

$$E_{\text{Cu}^{2+}, \text{Cu}} = 0.337 - \frac{0.0592}{2} \log \frac{1}{10^2} = +0.278 \text{ V} \dots\dots\dots(1)$$

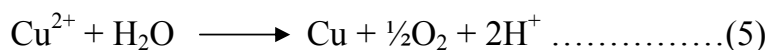
$$E_{\text{H}^{+}, \text{H}_2} = 0.000 - 0.0592 \log \frac{1}{10^1} = -0.059 \text{ V} \dots\dots\dots(2)$$

$$E_{\text{O}_2, \text{H}_2\text{O}} = 1.229 - \frac{0.0592}{2} \log \frac{1}{(10^{-1})^2} = +1.170 \text{ V} \dots\dots\dots(3)$$

و بما أن جهد النحاس أكثر إيجابيةً من جهد الهيدروجين نجد أن النحاس يُختزل بسهولة و يترسب على سطح المهبط و يكون تفاعل المهبط كالآتي:



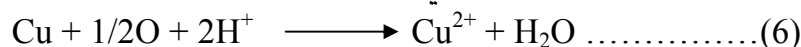
∴ التفاعل الكلي للخلية يصبح كالآتي:



أما الجهد اللازم تطبيقه على الخلية من المصدر الخارجي فيعتمد على عوامل كثيرة منها القوة الدافعة الكهربائية back emf و فوق الجهد و الاستقطاب التركيبي و الجهد الأومي ohmic potential (جهد مقاومة التيار iR drop).

القوة الدافعة الكهربائية العكسية Back e.m.f :

التفاعل في المعادلة رقم (5) سوف يتجه تلقائياً في الاتجاه المعاكس في حالة الخلية الجلفانية و ذلك في حالة إيصال القطبين مباشرةً دون مصدر خارجي.



ولكي تكون الخلية إلكتروليتية لابد من توصيل الخلية الجلفانية بمصدر خارجي بجهد مساوي و معاكس لجهد الخلية الجلفانية وذلك للحفاظ على التفاعل في المعادلة رقم (6) في الاتجاه المعاكس أي كما في المعادلة رقم (5). الجهد اللازم لذلك يسمى back e.m.f و يكون في هذه الحالة:

$$E_{\text{back}} = E_c - E_a = 1.170 - 0.278 = 0.892 \text{ V}$$

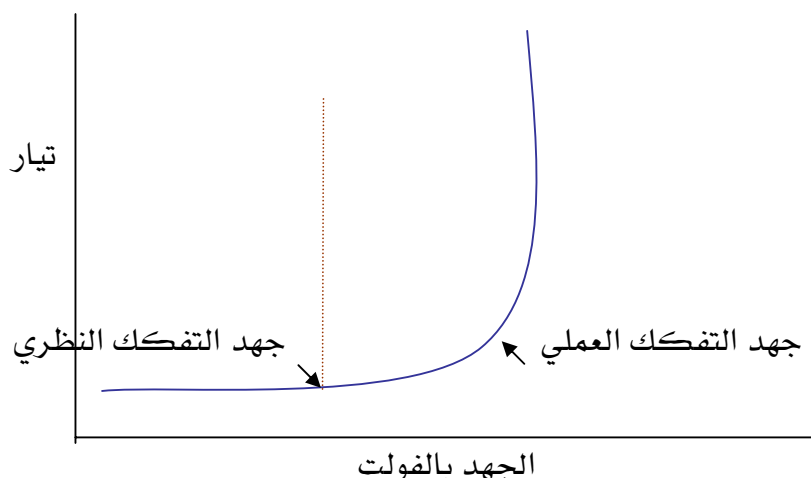
و عليه لابد من توصيل الخلية الجلفانية بجهد و قدره 0.892 V من البطارية (مصدر خارجي) و ذلك بتوصيل القطب السالب للبطارية بقطب المهبط البلاتيني.

فوق الجهد overvoltage :

عند تصاعد الغاز كأحد نواتج التحلل الكهربائي نحتاج إلى جهد معين بالإضافة إلى الجهد المحسوب نظرياً من معادلة نيرنست ($E_{\text{back}} = E_c - E_a$). هذا الجهد الإضافي يسمى فوق الجهد و يكون الجهد المطلوب للحفاظ على الخلية الإلكتروليتية أي التفاعل في الاتجاه المعاكس (غير تلقائي) يساوي:

$$E = E_{\text{back}} + E_{0V}$$

في الشكل رقم (٢٢) الخط المتقطع يبين العلاقة النظرية بين التيار و الجهد بينما المنحنى المستمر العلاقة الفعلية بينهما.



الشكل رقم (٢٢): العلاقة النظرية و الفعلية بين التيار و الجهد.

السبب في إزاحة المنحنى إلى اليمين هو وجود فوق جهد الأكسجين. يعتمد فوق الجهد على الغاز المتصاعد و خصائص القطب و كثافة التيار. يقل قيمة فوق الجهد بخفض كثافة التيار و ذلك بزيادة سطح القطب و نقصان التيار. كما و يقل قيمة فوق الجهد أيضاً بزيادة درجة الحرارة.

الاستقطاب التركيزي Concentration Polarization C.P:

مع استمرار التحليل الكهربائي يحدث نقصان للأيونات أو الجزيئات عند سطح التلامس بين المحلول و القطب نتيجة الاختزال أو الأكسدة. لغرض الحفاظ على تيار ثابت حسب معادلة نيرنست لا بد من تعويض هذا النقص بحركة الأيونات مثلاً من وسط المحلول إلى سطح التلامس بين المحلول و القطب. فمثلاً إذا كانت شدة التيار المار في الخلية يساوي 0.01 أمبير فإنه لا بد من انتقال 3×10^{16} من أيونات الكادميوم إلى المهبط في الثانية الواحدة لكي نحافظ على هذا التيار. أما جهد المصعد فيظل ثابتاً و ذلك لوجود كميات كبيرة من الماء.

نستنتج مما سبق أن الاستقطاب التركيزي ينتج عن عجز في انتقال الأيونات من وسط المحلول إلى سطح القطب بالسرعة التي يتطلبها التيار المار في الخلية. و تنتقل هذه الأيونات عن طريق الانتشار و قوى التجاذب و التنافر و القوى الميكانيكية. في حالة حدوث الاستقطاب التركيزي نحتاج إلى جهد إضافي آخر و يكون الجهد الفعلي للخلية في هذه الحالة:

$$E_{\text{cell}} = E_{\text{back}} + E_{0V} + E_{\text{cp}}$$

الجهد الأومي (Ohmic Potential) (جهد مقاومة التيار IR Drop):

في الخلية الإلكتروليتية تحدث مقاومة مرور الشحنة. حاصل ضرب المقاومة بوحدة الأوم (Ω) و التيار بوحدة الأمبير، يسمى الجهد الأومي (جهد مقاومة التيار) للخلية. عندما يتساوى الجهد المطبق E_{app} بجهد الخلية ($E_{app} = E_{cell}$) يكون قيمة التيار صفراً، و لكن بزيادة الجهد المطبق تدريجياً يمر بتيار صغير جداً في الخلية و يحدث هنالك نقص في الجهد بمعدل ($- IR$) فولت. و يمكن التقليل من ($- IR$) فولت بإضافة تركيز عالي من مادة إلكتروليتية خاملة و ذلك للتقليل من مقاومة المحلول. و عليه يكون الجهد الكلي المطلوب لتمام عمليات التفاعل و ترسيب المادة المراد تحليلها كما يلي:

$$E_{cell} = E_{back} + E_{ov} + E_{cp} + E_{iR}$$

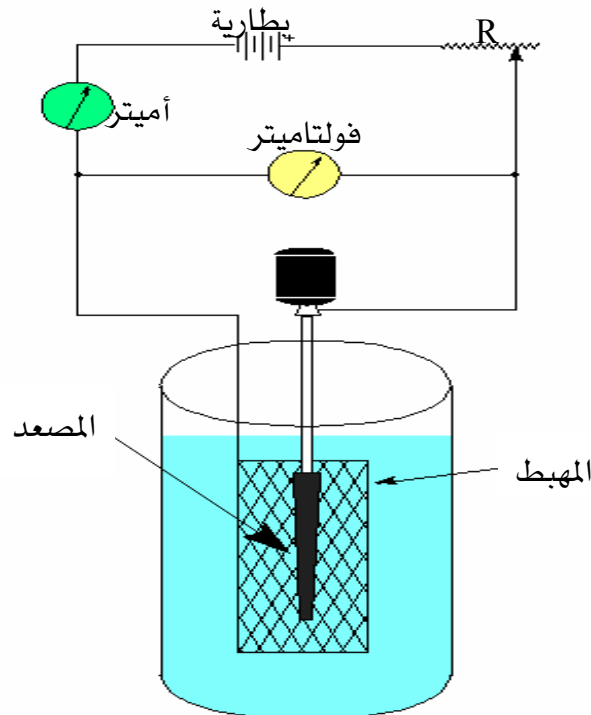
و تعتبر المعادلة أعلاه أساس التحليل الكهربائي في الخلية الإلكتروليتية.

طرق التحليل الوزني الكهربائي:

يمكن إجراء التحليل الوزني الكهربائي بطرق التحليل الكهربائي عند جهد ثابت و التحليل الكهربائي عند تيار ثابت و التحليل الكهربائي بتثبيت جهد المهبط و سوف نناقش في هذا المقرر التحليل الكهربائي عند جهد ثابت.

التحليل الوزني الكهربائي عند جهد ثابت للخلية:

الشكل رقم (٢٣) يوضح الجهاز المستخدم للتحليل الوزني الكهربائي عند جهد ثابت.



الشكل رقم (٢٣): جهاز الترسيب الكهربائي.

حيث يتكون الجهاز من:

أ - بطارية خارجية (6 إلى 12 فولت).

ب - قطب مهبط و مصعد مصنوع من مادة البلاتين.

ت - مقاومة متغيرة بالإضافة إلى أميتر و فولتميتر.

تطبيقات التحليل الوزني الكهربائي عند جهد ثابت:

من مساوئ هذه الطريقة محدودية تطبيقاتها بحيث يمكن فقط فصل و تقدير العناصر السهلة الاختزال مثل النحاس من العناصر الصعبة الاختزال. فمثلاً لتقدير النحاس و بافتراض أن الجهد الأومي مقداره 0.5 فولت و فوق الجهد للأوكسجين 0.85 فولت يكون الجهد اللازم لترسيب النحاس عملياً:

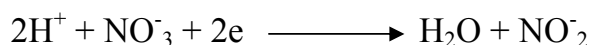
$$E_{\text{cell}} = E_c - E_a - E_{\text{ov}} - IR$$

$$= 0.31 - 1.23 - 0.85 - 0.5 = -2.3 \text{ V}$$

لذا عند تثبيت جهد الخلية عند -2.3V باستخدام المقاومة المتغيرة تترسب أيونات النحاس بصورة كاملة عند هذا الجهد ، لكن أثناء الترسيب يحدث نقصان في التيار و في الجهد الأومي IR و ذلك بسبب الاستقطاب التركيزي في المهبط و الذي يحد من معدل تحرك أيونات النحاس إلى سطح المهبط و يصبح التيار محدداً ، لذا لابد من تعويض النقص في قيمة IR في المعادلة التالية:

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

علماً بأن جهد المصعد يظل ثابتاً لوجود كميات كبيرة من الماء. تغير جهد المهبط للأسباب المذكوره أعلاه (أكثر سالبية) يؤدي إلى حدوث تفاعلات جانبية ، فمثلاً وجود الرصاص Pb^{2+} في المحلول سوف يبدأ في الترسيب قبل اكتمال ترسيب النحاس مما يسبب تداخلاً في فصل و تحليل النحاس. في الجانب الآخر يبدأ الهيدروجين في التصاعد مما يؤدي إلى تكون الرواسب الإسفنجية ، لذا يضاف أيون النترات (أسهل اختزالاً من الهيدروجين) لمنع تصاعد الهيدروجين حسب المعادلة التالية:



بالرغم من أن طرق التحليل الوزني الكهربائي عند جهد ثابت بها عيوب كثيرة و التي من أبرزها إزاحة جهد المهبط إلى قيم أكثر سالبيةً و بالتالي تداخل أيونات أخرى في الترسيب أثناء التحليل إلا أن هنالك أيونات أخرى يمكن تحليلها بهذه الطريقة منها الفضة في وسط السيانييد القاعدية و النيكل في وسط محلول الأمونيا و الرصاص (يتم ترسيبه في شكل PbO_2 على المصعد) في وسط حمض النيتريك المركز.

خواص الرواسب والعوامل التي تؤثر على تكوين الرواسب:

المعدن المترسب كهربائياً يجب أن يكون ناعماً و كثيفاً و ملاصقاً بقوة لسطح المهبط حتى يمكن غسله و تجفيفه ووزنه بدون فقد للراسب أو تفاعله مع الهواء الجوي. أما الرواسب الإسفنجية فتكون أقل التصاقاً و نقاوة. من العوامل التي تؤثر على الخواص الفيزيائية للرواسب هي:

(١) تصاعد الغاز غير مرغوب فيه حيث يؤدي لتكوين الرواسب الإسفنجية و يمكن منع

تصاعد غاز الهيدروجين على المهبط أثناء ترسيب المادة بإضافة النترات (أسهل اختزالاً من الهيدروجين).

(٢) درجة الحرارة:

ارتفاع درجة الحرارة يقلل من ظاهرة الاستقطاب التركيزي نتيجة لنقص اللزوجة و سرعة حركة الأيونات من وسط المحلول إلى سطح القطب. إلا أن درجة الحرارة المناسبة يجب تحديدها عملياً لأن زيادة درجة الحرارة تزيد من تصاعد غاز الهيدروجين.

(٣) التحريك:

يؤدي التحريك إلى زيادة حركة الأيونات تجاه القطب مما يؤدي إلى نقصان الاستقطاب التركيزي.

(٤) كثافة التيار:

الراسب المناسب يمكن الحصول عليه عندما يكون كثافة التيار أقل من 0.1 أمبير/سم².

(٥) تكوين المركبات المعقدة:

معظم الفلزات تكون ناعمة و ملاصقة بقوة عندما يتم ترسيبها من محاليل يكون فيها أيون الفلز في شكل مترابكات complexes مثل مترابك الفضة مع السيانيد CN⁻.

(٦) الرقم الهيدروجيني:

الفلزات التي تترسب بسهولة مثل النحاس يتم ترسيبها في الوسط الحمضي. أما

العناصر التي لا تختزل بسهولة مثل النيكل فيجب ترسيبها في الوسط القاعدي حتى لا يتداخل الهيدروجين.

ملاحظات عامة حول التحليل الوزني الكهربائي:

- (١) التحليل الوزني الكهربائي يعتمد على الوزن لذا يستخدم فقط في تحليل التراكيز العالية.
- (٢) تستخدم شبكتين من البلاتين كمصعد و مهبط نظراً لسهولة غسله و تنظيفه لكون البلاتين خاملاً.
- (٣) ترسب مادة الرصاص على هيئة PbO_2 على سطح المصعد عكس الفلزات الأخرى.
- (٤) عند الانتهاء من التحليل يجب إبعاد المحلول عن المهبط قبل قفل الدائرة الكهربائية حتى لا تتحول الخلية إلى جلفانية و يحدث ذوبان للنحاس (فقد جزء من الراسب).

تطبيقات التحليل الوزني الكهربائي:

يجب ملاحظة أن تطبيقات التحليل الوزني الكهربائي صناعياً أهم من تطبيقاته التحليلية.

- (١) العناصر التي تختزل بسهولة مثل النحاس يتم فصلها و ترسيبها بسهولة بواسطة التحليل الكهربائي عند جهد ثابت.
- (٢) كما و يمكن فصل و تحليل خليط من النحاس و النيكل بالتحكم في الرقم الهيدروجيني. حيث يتم ترسيب النحاس في الوسط الحمضي و النيكل في الوسط القاعدي.
- (٣) العناصر التي جهد تفككها متقارب يتم فصلها و تحليلها بالتحكم في جهد المهبط فمثلاً خليط يحتوي على النحاس و البزموت و الرصاص و القصدير، يتم ترسيب الثلاث عناصر الأولى من محلول الطرطرات المتعادل حيث يترسب النحاس في جهد و قدره $V -0.2$ و يُرسب البزموت عند جهده و قدره $V -0.4$ فولت و الرصاص في جهد و قدره $V -0.6$ فولت و عند إضافة حمض إلى متراكب القصدير مع الطرطرات الثابت يتفكك و يتم ترسيبه عند جهد و قدره $V -0.65$ فولت.
- (٤) يتم تنقية بعض من المعادن بواسطة التحليل الكهربائي فمثلاً النحاس الغير نقي يكون مصعداً في الخلية فيذوب تدريجياً في وسط حمض الكبريت، ثم يعاد ترسيبه على المهبط و لكن بشرط عدم ذوبانية الشوائب في حمض الكبريت.

الفصل الثاني

الطرق الكولوميتريّة

Coloumetric Methods

مقدمة:

الطرق الكولوميتريّة تقوم بقياس كمية الشحنة الكهربائية (إلكترونات) اللازمة لتحويل المادة المراد تحليلها كميّاً إلى حالة تأكسدية مختلفة. طرق التحليل الكولوميتريّة و التحليل الوزني الكهربائي يشتركان في ميزة أن ثابت التناسب بين الكمية المقاسة و وزن المادة المراد تحليلها مشتقة من ثوابت فيزيائية معلومة بدقة عالية و بالتالي لا نحتاج إلى تعيير هذه الأجهزة. طرق التحليل الكولوميتريّة أسرع من التحليل الوزني الكهربائي و لا يحتاج وزن ناتج المادة المحللة كهربائياً كمادة صلبة. تمتاز هذه الطرق على طرق التحليل الوزني و الحجمي بالدقة و بإمكانية جعلها طرق آلية automated.

المبدأ:

تعتمد هذه الطرق على قانون فراداي Faraday حيث ينص على أن واحد فراداي F من الكهرباء و الذي يساوي 96485 كولومب يلزم لأكسدة أو إختزال وزن مكافئ جرامي واحد من أي مادة. و يعرف الكولومب بأنه كمية الكهرباء الناتجة عن إمرار تيار قيمته واحد أمبير لمدة ثانية. و عندما يكون التيار ثابتاً نجد:

$$Q = I \times t$$

حيث أن:

Q = كمية الكهرباء بالكولومب.

I = شدة التيار بالأمبير.

t = الزمن بالثواني.

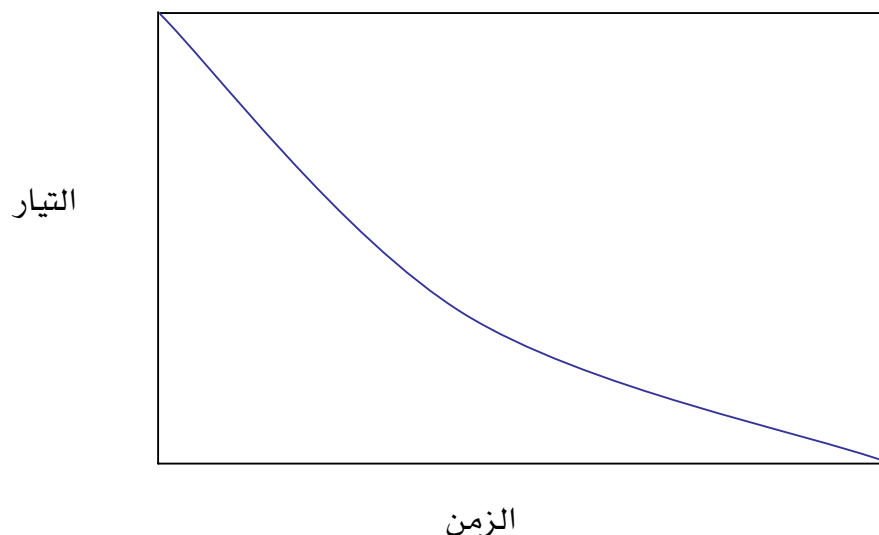
في حالة تغير التيار يتم حساب كمية الكهرباء Q من العلاقة:

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

و يوجد نوعان من طرق التحليل الكولوميتري:

الطرق المباشرة:

في هذه الطرق المادة المراد تقديرها تتم اختزالها أو أكسدتها مباشرةً على أحد الأقطاب. أحد الأمثلة على ذلك تقدير النحاس بتثبيت الجهد المطبق، علماً بأن تفاعل الأقطاب يشابه لما يحدث للنحاس في طرق التحليل الوزني الكهربائي. ويلاحظ أن التيار يبدأ في النقصان مع الزمن و يصبح اختزال النحاس تاماً عندما يقترب التيار من الصفر و عليه يتم حساب كمية الكهرباء المستخدمة في التفاعل من المساحة المحصورة تحت منحنى التيار الزمن شكل رقم (٢٤)



الشكل رقم (٢٤): منحنى التيار الزمن لحساب كمية الكهرباء المستخدمة في التفاعل.

و بما أن هذه الطريقة (جهد ثابت) تستغرق وقتاً طويلاً لذا يفضل طريقة تثبيت التيار بدلاً من تثبيت الجهد فهي أكثر سهولة و دقةً و المطلوب هنا مصدر ثابت للتيار و ساعة إيقاف كهربائية لقياس الزمن و وسيلة لتحديد نقطة التكافؤ، و من ثم يتم تقدير تركيز المادة.

يمكن الاستفادة من قوانين فراداي لحساب كمية المادة المحللة كهربائياً من العلاقة التالية:

$$W = \frac{Q \times F \cdot wt (g / mol)}{96487 (coul / mol e) \times n (mol e / mol analyte)}$$

حيث أن:

W = وزن المادة المحللة كهربائياً بالجرام.

$F \cdot wt$ = الوزن الجزيئي للمادة.

N = عدد الإلكترونات المنتقلة في التفاعل.

$Q = (i \times t)$ = ثابت فراداي.

مثال:

تم استخدام تيار ثابت و قدره 0.9 أمبير لترسيب النحاس على المهبط و الأكسجين على المصعد في خلية تحليل كهربائي. احسب عدد الجرامات لكل من النحاس و الأوكسجين المتكون في زمن و قدره 16 دقيقة.5.

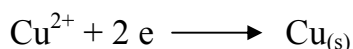
الحل:

أولاً نحسب كمية الكهرباء بالكولومب:

$$0.9 \text{ A} \times 16 \text{ min} \times 60 \text{ s/min} = 864 \text{ C}$$

ثانياً نحسب تركيز Cu و O₂ بالجرام:

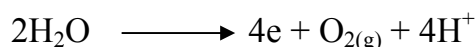
(١) تركيز Cu



$$\text{Weight of Cu} = \frac{864 \text{ coul} \times 63.54 \text{ g/mol}}{96487 \text{ (coul/mol e)} \times 2 \text{ (mol e/mol analyte)}}$$

$$= 0.28 \text{ g.}$$

(٢) تركيز O₂



$$\text{weight of O}_2 = \frac{864 \text{ coul} \times 32.00 \text{ g/mol}}{96487 \text{ (coul/mol e)} \times 4 \text{ (mol e/mol analyte)}}$$

$$= 0.07 \text{ g.}$$

تطبيقات الطرق الكولوميتريه المباشرة:

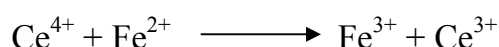
تستخدم هذه الطريقة لتحليل حوالي 55 عنصراً في المركبات الغير العضوية و بعضاً من المركبات العضوية مثل حمض البكريك باستخدام مهبط الزئبق.

الطرق الغير المباشرة (المعايرات الكولوميتريه):

تعتمد هذه الطرق على توليد generation المادة القياسية بسرعة ثابتة بطريقة التحليل المهبطي أو المصعدي للمادة و التي تكون موجودة في المحلول بتركيز عالي و عند تكونها تتفاعل مباشرة مع المادة المراد تحليلها و عن طريق معرفة كمية الكهرباء المستهلكة في توليد المادة القياسية يتم حساب كمية المادة القياسية المتفاعلة و التي بدورها تفاعلت مع المادة المراد معايرتها و من ثم نستطيع حساب كمية المادة من قوانين فراداي.

$$\text{weight titrated} = \frac{\text{amperes (coul/sec)} \times \text{seconds} \times \text{F.wt (g/mol)}}{96487 (\text{coul / mol e}) \times n (\text{mol e / mol analyte})}$$

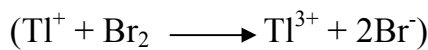
هنالك أمثلة كثيرة للمعايير الكولوميترية، على سبيل المثال تقدير تركيز الهاليدات بتوليد أيونات الفضة. هنالك مثال آخر حيث يمكن تقدير الحديدوز Fe^{2+} بواسطة السيريوم حيث يضاف كمية فائضة من السيريوم الثلاثي Ce^{3+} إلى محلول الحديدوز الحمضي فيتأكسد إلى Ce^{4+} على المصعد ثم يتفاعل هذا حال تكونه مع Fe^{2+}



الملاحظ في هذه الطرق بالمقارنة بطرق المعاير الأخرى عدم الحاجة إلى سحاحة أو محاليل قياسية حيث يقاس كمية الكهرباء بدلاً من حجم السيريوم وتستخدم المعادلة أعلاها لحساب تركيز المادة.

مثال:

تمت معايرة الثاليوم Tl^+ مع البروم المولد كولوميتريا:



فإذا كان التيار المطلوب لذلك 10 ملي أمبير في زمن و قدره 100 ثانية أحسب تركيز الثاليوم بالجرام.

الحل:

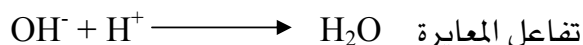
$$\text{Weight of Tl} = \frac{0.01\text{A} \times 100\text{s (A.S=coul)} \times 204.4\text{g/mol (Tl)}}{96487 (\text{coul/mol e}) \times 2(\text{mol e/mol Tl})} = 1.05 \times 10^{-3} \text{g}$$

تطبيقات الطرق الغير مباشرة (معايير كولوميترية):

يمكن تطبيق المعاير الكولوميترية لجميع طرق معاير التحليل الحجمي و من هذه:

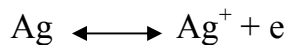
▪ معاير الأحماض و القواعد:

هنا يتم توليد أيون الهيدروكسيد على سطح مهبط البلاتين لمعايرة الأحماض.



▪ معايرات الترسيب:

يتم توليد أيونات الفضة على مصعد الفضة:

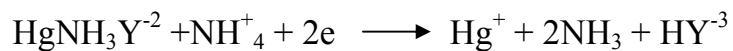


و من ثم يستخدم أيونات Ag^+ الناتجة لمعايرات I^- , Br^- , Cl^- .

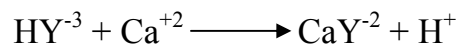
▪ معايرات التعقيد (المركبات المعقدة):

يتم توليد الإدتا E.D.T.A (HY^{-3}) باختزال معقد إدتا أمين الزئبقي على مهبط الزئبق:

تفاعل التوليد



تفاعل المعايرة مع Ca^{+2} مثلاً



الفصل الثالث

الفولتاميتري والبولاروجرافي

Voltammetry and Polarography

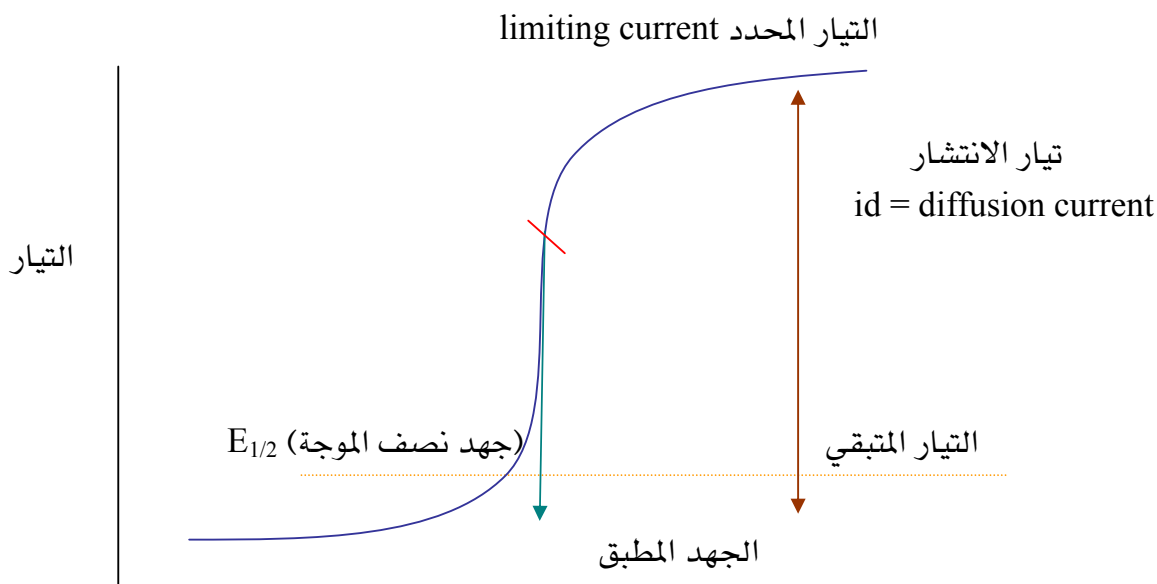
مقدمة:

في الطرق الفولتاميتريية يقاس التيار (تيار الانتشار) كدالة الجهد المطبق من بطارية خارجية على قطب صغير جداً microelectrode من الفضة أو البلاتين أو الكربون و عندما يكون القطب من الزئبق تسمى الطريقة بالبولاروجرافي.

بما أن القطب صغير جداً نجد في الطرق الفولتاميتريية و البولاروجرافية أن التيار الذي يسري نتيجة الجهد المطبق يكون صغير جداً و محدداً في زمنه و بالتالي لا يحدث تغير ملحوظ في تركيب المادة المراد تحليلها، أي أن المادة لا تُستهلك أثناء التحليل لذا يمكن إجراء التجربة لأكثر من مرة لنفس العينة. في المقابل نجد أن المادة المراد تحليلها تتحول تماماً إلى مادة أخرى أثناء التحليل (تُستهلك) كما في حالة الطرق الكولوميتريية.

المبدأ:

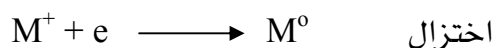
- يستخدم قطب دليل صغير جداً micro indicator electrode قد يكون من البلاتين أو من الكربون أو عبارة عن قطرة زئبق مع قطب مرجع (قطب الفضة/كلوريد الفضة أو قطب كالوميل المشبع).
- عند غمس هذين القطبين (دليل + مرجع) في محلول العينة و عند زيادة جهد قطب الدليل تدريجياً scanning و ذلك بتطبيق جهد خارجي على خلية التحليل، نجد أنه عندما يصل الجهد إلى جهد التفكك decomposition potential للأيون المراد تحليله فإنه ينشأ تيار يسمى تيار الانتشار نتيجة التأكسد و الاختزال للمادة المراد تحليلها.
- تسمى هذه الطريقة بالفولتاميتري و لكن عند استخدام قطرة الزئبق (معلق أو متساقط) فإن الطريقة تسمى بولاروجرافي polarography.
- المنحنى الناتج بين الجهد المطبق مقابل تيار الانتشار الناتج يسمى فولتاموجرام أو بولاروجرام.



الشكل رقم (٢٥): الفولتاموجرام (بولاروجرام).

كيف ينشأ تيار الانتشار:

- نفترض أن قطب الدليل يمثل مهبط فعندما يصل الجهد إلى جهد التفكك لأيون المراد تحليله M^+ فإن التفاعل التالي يحدث عند هذا القطب:



- التيار الذي ينشأ يعتمد على معدل الانتشار لـ M^+ من وسط المحلول إلى سطح القطب و الذي يعتمد بدوره على الفرق في التركيز بين $[M^+]_e$ و $[M^+]_b$

$$\text{diffusion current} \quad id \propto [M^+]_b - [M^+]_e \quad \therefore$$

حيث أن :

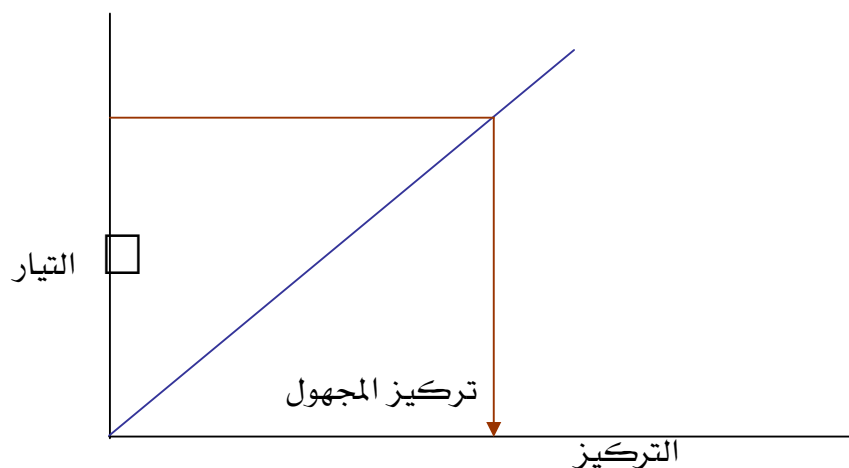
e = يمثل سطح القطب electrode.

b = وسط المحلول bulk.

- باستمرار التفاعل يقل تركيز $[M^+]_e$ و يزداد معدل الانتشار إلى أن تصل إلى مرحلة يكون فيها $[M^+]_e = 0$ صفر و في هذه المرحلة نجد أن معدل الانتشار يصبح ثابتاً:

$$id = K [M^+]_b$$

- لاحظ أن سطح القطب صغير جداً لذا نجد أن الكمية المفقودة من العينة تكون ضئيلة جداً.
- كما نجد أن تيار الانتشار يتناسب طردياً مع التركيز و برسم العلاقة بين التيار والتركيز يتم تحديد تركيز المجهول .: تحليل كمي.



الشكل رقم (٢٦): إيجاد تركيز مجهول من المنحنى الناتج عن قياس تيار الانتشار.

الإلكتروليت المساند Supporting Electrolyte :

تركيز المادة المراد تحليلها يجب أن يعتمد فقط على تيار الانتشار إلا أن المادة يمكن أن تنتقل من وسط المحلول إلى سطح القطب بالإضافة إلى الانتشار بعدة طرق، لذا لابد من تلافي هذه الطرق حتى نضمن أن الأيون ينتقل فقط بواسطة تيار الانتشار ومن هذه الطرق:

- التحريك الميكانيكي و الحراري و يمكن تلافي هذا بعدم تحريك المحلول و تثبيت درجة الحرارة.
- قوى الجذب و التنافر نجد هنا أن الأيونات الموجبة و السالبة تتجه للأقطاب (المهبط و المصعد) تحت تأثير قوى التجاذب و التنافر و هذا سوف يؤثر أيضاً على تيار الانتشار. هذه الظاهرة و التي تسمى بتيار الارتحال migrating current يمكن تلافيه بإضافة ما يسمى بالإلكتروليت المساند مثل نترات البوتاسيوم (محلول عالي التركيز) و الذي يعتبر غير نشط كهربائياً في مدى الجهد المطبق. أيونات كلوريد البوتاسيوم و الموجودة بكثرة في المحلول يحدث له تجاذب و تنافر لذا نجد أن أيونات المادة المراد تحليلها تنتقل لسطح القطب بواسطة الانتشار فقط.

جهد نصف الموجة $E_{1/2}$:

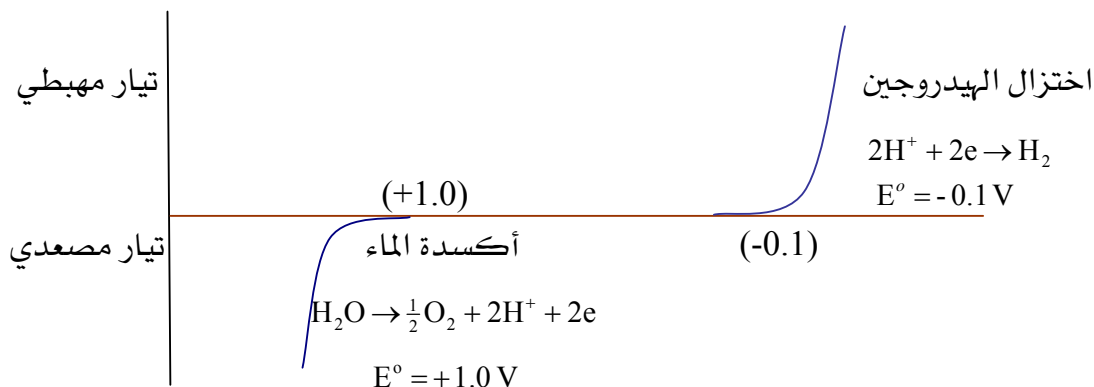
يُعرف جهد نصف الموجة بأنه:

- الجهد الذي يقابل نصف تيار الانتشار و يرمز له بالرمز $E_{1/2}$.
- قيمة $E_{1/2}$ لا تتأثر بتغير تركيز المادة أو بتغير حجم قطرات الزئبق.
- قيمة $E_{1/2}$ مهم في تمييز نوع الأيونات المتفاعلة لأن لكل أيون جهد نصف موجة خاص به. ∴ تحليل نوعي.

مدى جهد قطب الدليل:

ماذا نعني بالمدى؟ للإجابة على هذا السؤال نتابع الامثلة التالية.

(١) قطب البلاتين:

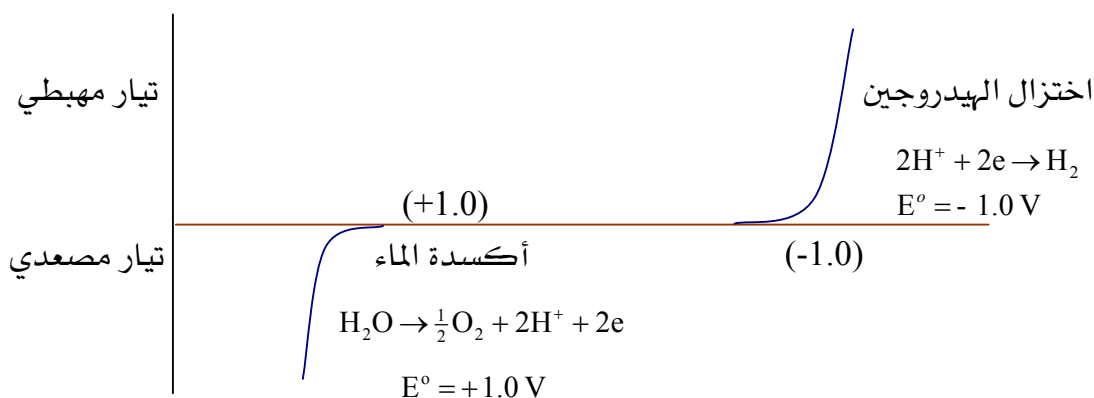


شكل رقم (٢٧): مدى قطب البلاتين

و نلاحظ:

- ١ - أن الأيونات التي تتأكسد عند جهد أعلى إيجابيةً من + 1.0 لا يمكن تحليلها بواسطة قطب البلاتين بسبب تداخل الماء.
- ٢ - الأيونات التي تختزل عند جهد أكثر سالبيةً - 0.1 لا يمكن تحليلها بواسطة قطب البلاتين بسبب تداخل الهيدروجين.

(٢) قطب الكربون:

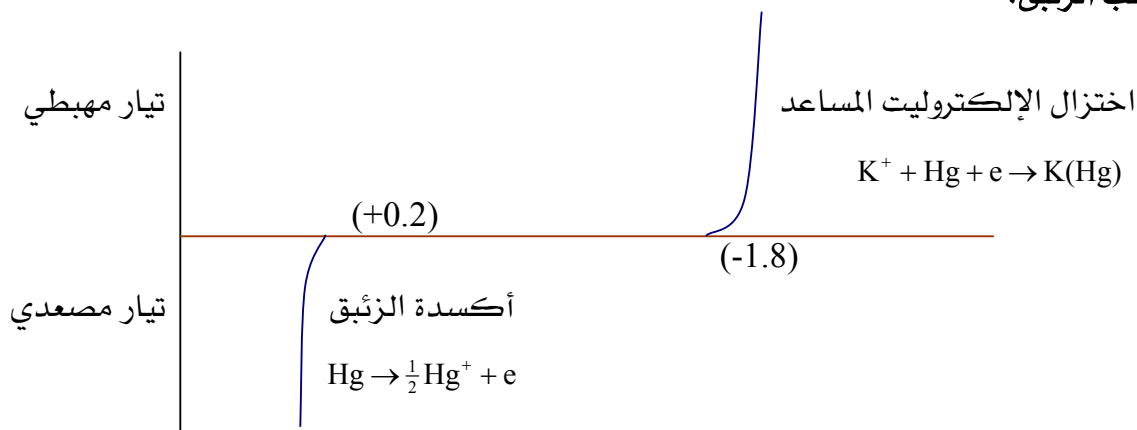


شكل رقم (٢٨): مدى قطب الكربون

بالإضافة للملاحظات المذكورة في قطب البلاتين نلاحظ الآتي:

- الأوكسجين يختزل عند (- 0.1) لذلك عند استخدام جهد أعلى سالبيةً (- 0.1) لابد من إزالة الأوكسجين بواسطة غاز خامل مثل الهليوم، لكي لا يتداخل الأوكسجين.

(٣) قطب الزئبق:



شكل رقم (٢٩): مدى قطب الزئبق

و يجب هنا أيضاً طرد الأكسجين.

- و هنا نلاحظ أن الهيدروجين يختزل عند جهد أكثر سالبةً من -1.8 و لكن قبل الوصول لذلك نجد أن الإلكتروليت المساعد يتداخل.
- و نلاحظ أن الحد الايجابي أقل بكثير من قطبي البلاتين و الكربون و ذلك لأن الزئبق يتأكسد عند + 0.2 فولت.

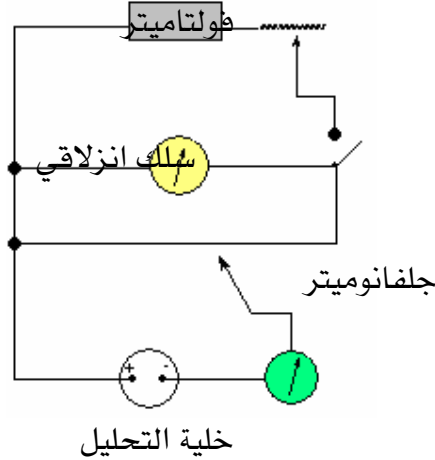
البولاروجرافي:

البولاروجرافي طريقة فولتامترية إلا أن القطب العامل working electrode يكون عبارة عن قطب من الزئبق و هذا إما أن يكون معلقاً أي قطرة زئبق معلقة (H.M.E) Hanging Mercury Electrode أو عبارة عن زئبق متساقط (D.M.E) Dropping Mercury Electrode . هنالك الكثير من الأيونات و المعادن التي تختزل عند جهود سالبية عالية لذلك فإن قطب البلاتين أو الكربون لا يصلحان لتحليل مثل هذه العناصر و السبب في ذلك تداخل موجة الهيدروجين (راجع مدى الأقطاب) لذا يُفضل استخدام قطب الزئبق.

في الجانب الآخر نجد أن الحد الإيجابي لقطب الزئبق (+ 0.2V) محدد بأكسدة مادة الزئبق لذا يفضل استخدام البلاتين أو الكربون للمواد التي تختزل في جهود أكثر إيجابية.

الشكل رقم (٣٠) يوضح الدائرة الكهربائية الأساسية المستخدمة في الطرق البولاروجرافية:

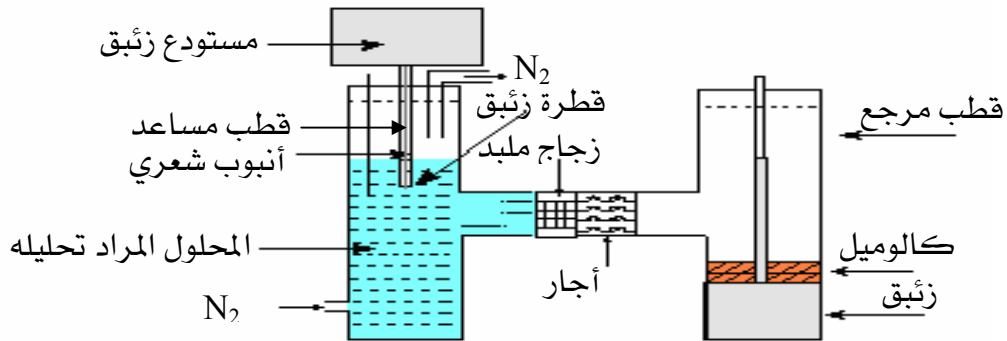
بطارية



الشكل رقم (٣٠): مكونات الدائرة الأساسية في جهاز البولاروجراف.

حيث يتم تغيير الجهد المطبق على الخلية بواسطة ضبط المقاومة R و السلك المنزلق slide wire و يقاس تيار الانتشار بواسطة الجلفانوميتر.

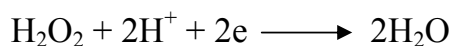
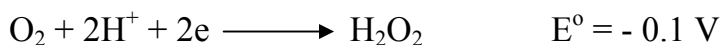
الشكل (٣١) يوضح الخلية البولاروجرافية.



الشكل رقم (٣١): مكونات الخلية البولاروجرافية.

نلاحظ أن الخلية تتكون من قطب زئبق و قطب مساعد و قطب مرجع. قطب الزئبق يتم تكوينه عن طريق الجاذبية من مستودع الزئبق حيث تتكون قطرة زئبق معلق أو متساقط من خلال الأنبوب الشعري.

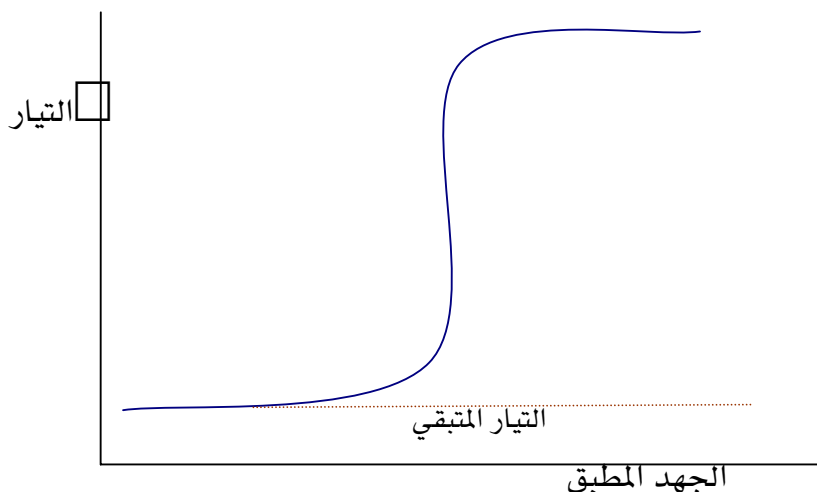
و يجب طرد الاوكسجين قبل بدء التحليل بواسطة غاز النيتروجين ذات نقاوة عالية لمدة 10 - 15 دقيقة و ذلك بسبب أن الاكسجين يحد من مدى جهد قطب الزئبق حيث يتم اختزاله إلى H_2O_2 في جهد -0.1 فولت.



التيار المتبقي:

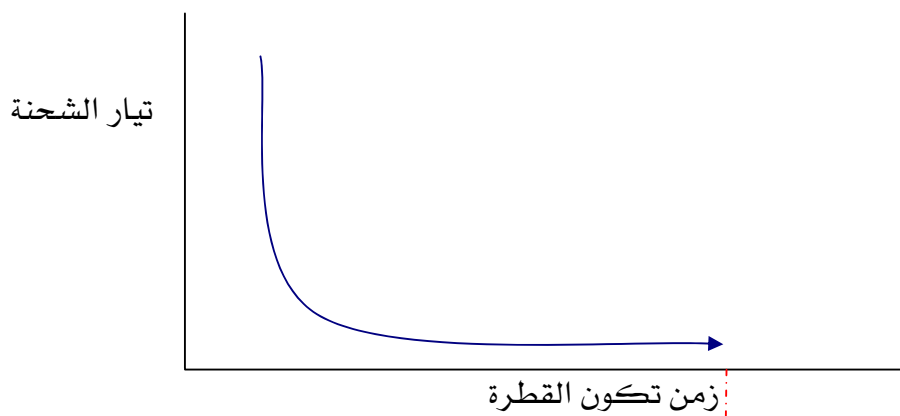
و هو التيار الناتج في حالة عدم وجود المادة المراد تحليلها شكل رقم (٣٢) و مصدر هذا التيار قد يكون نتيجة :

١. وجود بعض الشوائب في المحلول التي تختزل على القطب.
٢. اختزال كميات ضئيلة من الأكسجين المذاب.
٣. أو من نتيجة اختزال بعض أيونات الفلزات الثقيلة التي قد تكون موجوده كشوائب مع الإلكتروليت المساعد.
٤. و هناك مصدر آخر لهذا التيار و الذي يدعى بتيار الشحن "التيار اللازم لشحن سطح قطرة الزئبق". لاحظ أن تيار الشحن ينشأ أيضاً عند استخدام الأقطاب الصلبة مثل الكربون و البلاطين لكنه صغير نسبياً، و السبب في ذلك تلاشى هذا التيار مع الزمن.



شكل رقم (٣٢): منحني يوضح التيار المتبقي.

أما عند استخدام قطرة الزئبق المتساقط D.M.E فإن سطح قطرة الزئبق يحتاج إلى شحن مع تكوين كل قطره كما في الشكل رقم (٣٣).



شكل رقم (٣٣): منحنى يوضح زمن تكون القطرة وتلاشى تيار الشحن مع الزمن.

هذه العملية تتكرر مع تكون كل قطره جديدة و هذه هي أحد عيوب البولاروجرافي.

أهم مزايا و عيوب البولاروجرافي عند استخدام قطرة الزئبق المتساقط:

المزايا:

١. سطح القطب يتجدد بشكل مستمر مما يلغي تأثير التلوث.
٢. قيمة فوق الجهد الكبيرة لتساعد الهيدروجين على سطح الزئبق تجعله مناسباً لإختزال الأيونات التي جهد اختزالها أكثر سالبيةً من قطب الهيدروجين.

العيوب:

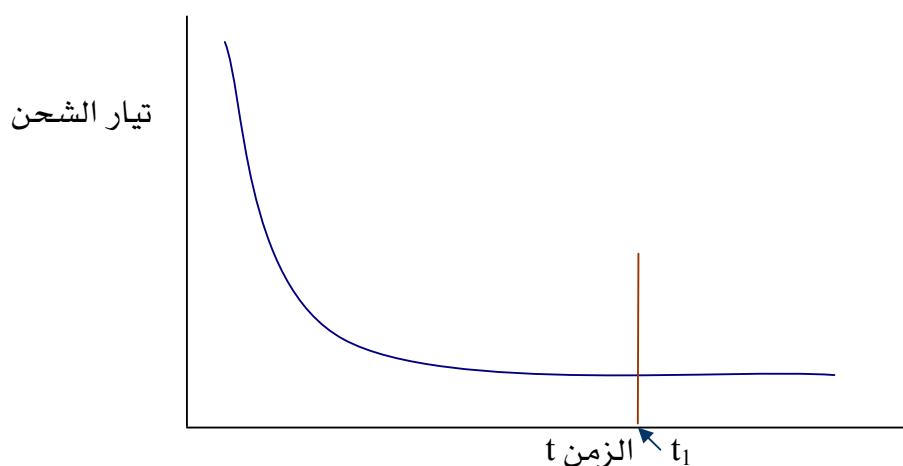
١. وجود تيار الشحن و الذي يؤدي إلى تكوين التيار المتبقي.
٢. تطبيقات D.M.E كقطب مصعد محده بأكسدة الزئبق و التي تحدث عند $+ 0.2 V$.
٣. العوامل المؤكسدة القوية لا يمكن استعمالها لأنها تتفاعل مع مادة الزئبق.

تطورات الفولتاميتري و البولاروجرافي:

مع بداية العام 1960م كانت الطرق البولاروجرافية التقليدية باستخدام جهد مباشر d.c هي الأكثر استخداماً في المختبرات، و بظهور الطرق الطيفية الحديثة قلّ الاعتماد على هذه الطرق. كما كانت هذه الطرق تعاني من البطء و نقصان في الحساسية بسبب وجود تيار الشحن (أحد اسباب التيار المتبقي). لذلك أدخلت تعديلات كثيرة عليها في الآونة الأخيرة منها التخلص من تيار الشحن و بالتالي زيادة في الحساسية و من هذه التطورات:

١. البولاروجرافية النبضي Pulse Polarography :

في البولاروجرافية النبضي يمكن التخلص من تيار الشحن وذلك بتطبيق جهد مباشر متضمن جهد متردد ، ثم يتم قياس التيار المتردد و بهذا يتم التخلص من تيار الشحن المباشر. و تعطى النبضة الجهدية إلى قطب الزئبق قبل سقوطها بقليل و بالطبع في هذه اللحظة يكون تيار الشحن أقل ما يمكن كما في الشكل رقم (٣٤).



شكل رقم (٣٤): منحني يوضح زمن تطبيق النبضة الجهدية على قطرة الزئبق

حيث نلاحظ تطبيق النبضة في الزمن t_1, t_2, t_3 لكل قطرة لهذا فإن التيار المقاس في هذه اللحظة عبارة عن تيار انتشار و لا يحتوي على تيار شحن.

٢. الفولتاميتري النزعي:

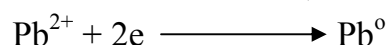
هذه الطريقة تنافس تقنية الامتصاص الذري حيث نستطيع تحليل العناصر في مستوى التراكيز المنخفضة trace analysis. فمثلاً لتحليل أيونات الرصاص يضاف إليه الكتروليت مساند (0.1 مولار KNO_3) ثم

يتم التحليل على خطوتين:

في الخطوة الأولى:

- يتم تثبيت جهد القطب العامل على جهد سالب عالي (مثلاً $-0.1 V$) بالنسبة لقطب المرجع.
- ثم يتم قلب المحلول فتنتقل أيونات Pb^{2+} إلى سطح القطب العامل حيث تختزل بواسطة

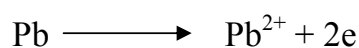
الجهد المطبق السالب و تترسب على القطب.



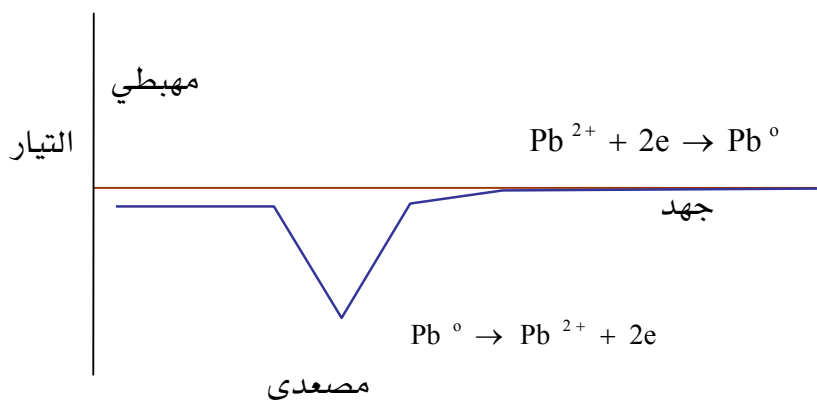
هذه الخطوة الغرض منها تركيز الرصاص بواسطة الترسيب، و يجب أن تتم بتقليب ثابت و بزمن معين.

الخطوة الثانية:

- يتم توقيف التقليب و يترك المحلول ليستقر.
- يتم عكس الجهد المطبق في الاتجاه الموجب (يصبح القطب في هذه الحالة مصعداً) و عندما يصبح الجهد موجباً بشكل كافٍ، يتأكسد الرصاص المترسب (الامتز) محدثاً تيار صغيراً بين القطب العامل و المساعد. هذه الخطوة تسمى خطوة النزع (ذوبان).



الشكل رقم (٣٥) يوضح تقنية الفولتاميتري النزعي:

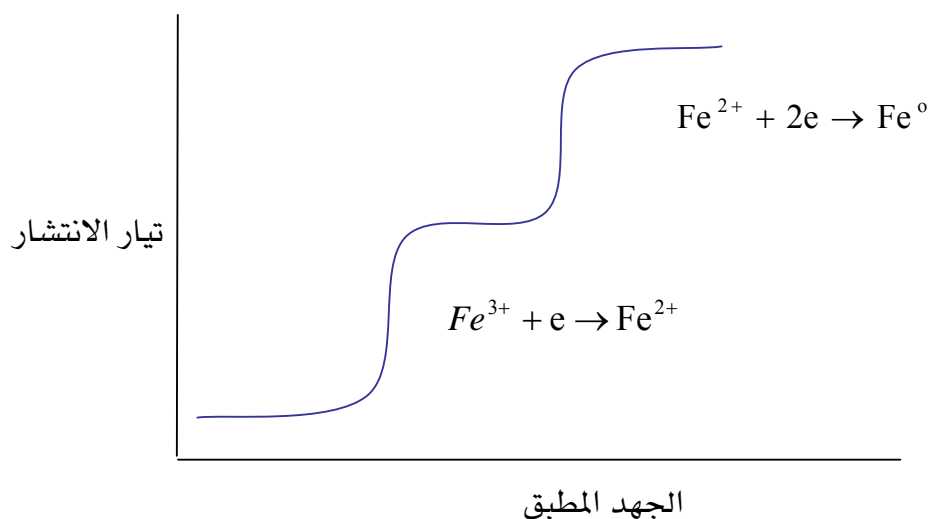


شكل رقم (٣٥): منحني يوضح الفولتاميتري النزعي.

التطبيقات التحليلية للطرق البولاروجرافية:

- يعتبر التحليل البولاروجرافي من الطرق المناسبة لتقدير أيونات الفلزات و المركبات العضوية في مجال التحليل الكمي. كما أن قيمة جهد نصف الموجة $E_{1/2}$ يعتبر الأساس في التحليل النوعي. و سوف نعرض فيما يلي بعض التطبيقات الهامة لهذه الطرق:
- يمكن تقدير أيونات العناصر الانتقالية بطريقة مباشرة سواء كانت منفردة أو في خليط بشرط أن يكون الفرق في جهد نصف الموجة لعنصر أو آخر لا يقل عن 0.2 V و ذلك حتى نتمكن من

- تميز الموجات و لا يحدث تداخل بينهما. أما إذا كان $E_{1/2}$ أقل من 0.2 V فإنه يحدث تداخل بينهما و في هذه الحالة يجب فصل أحد الأيونات أو تكوين مترابك مع أحدهما.
- . عند استخدام المحاليل المائية لعناصر المجموعة الأولى (Na, K, Li, Cs) فإن جهد التفكك لا يمكن الوصول إليه قبل تصاعد الهيدروجين. و يمكن تقدير هذه العناصر باستخدام محلول مساند من رباعي إيثيل كلوريد الأمونيوم الذي يثبط اختزال أيونات الهيدروجين و بالتالي تفسح المجال لأيونات عناصر المجموعة أن تختزل و تظهر موجاتها.
- . بالإضافة لتقدير الأيونات الموجبة فإنه من الممكن تقدير بعض الأيونات السالبة مثل الكرومات و اليودات و الموليبيدات.
- . من التطبيقات الهامة التعيين المباشر للأوكسجين في المحاليل المائية و العضوية.
- . يمكن تقدير المركبات العضوية.
- . دراسة الحالة التأكسدية للمعادن مثل وجود Fe^{3+} و Fe^{2+} في محلول واحد.



شكل رقم (٣٦): شكل يوضح منحى الفولتاموجرام لـ Fe^{3+} و Fe^{2+} .

الفصل الرابع

التوصيلية والمعايير التوصيلية

مقدمة:

ينص قانون أوم على أن شدة التيار (I) المقاس بالأمبير و المار خلال موصل يتناسب طردياً مع الجهد الكهربائي المطبق (E) المقاس بالفولت، و يتناسب عكسياً مع المقاومة (R) المقاس بالأوم (ohm) حسب العلاقة:

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

حيث يعرف مقلوب المقاومة (I/R) بالتوصيل (G) و يقاس بوحدة ohm^{-1} ، و حالياً تستخدم وحدة سيمنس S, siemens.

و تعطى مقاومة محللول متجانس ذو الأبعاد: طول (L) و مساحة مقطع (a) من العلاقة:

$$R = P \times \frac{L}{a}$$

حيث تمثل P المقاومة النوعية resistivity و هذه تعتبر خاصية مميزة للمادة و من العلاقة أعلاه نجد أن المقاومة النوعية P تساوي:

$$P = R \times \frac{a}{L}$$

وحدة P هي ohm cm.

و مقلوب المقاومة النوعية هي التي تعرف الآن بالتوصيلية K:

$$K = \frac{1}{P} = \frac{L}{Ra}$$

تقاس التوصيلية K حالياً بوحدة Sm^{-1} أو بوحدة Scm^{-1} .

تجدر الإشارة إلى أن قياس التوصيلية يعتبر ذا أهمية قصوى في تصنيف المياه و بالذات في مياه الري فمثلاً إذا كانت التوصيلية أقل من $700 \mu \text{S cm}^{-1}$ تعتبر هذه المياه من الدرجة الأولى، من 700 إلى 3000 تُعد مياه من الدرجة الثانية بينما أكثر من 3000 تعتبر من الدرجة الثالثة.

بالإضافة لقياس التوصيلية يستخدم جهاز التوصيلية أيضاً في قياس:

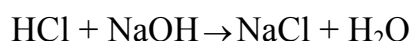
(i) الأملاح الكلية الذائبة T.D.S. Total Dissolved Solids.

(ii) المقاومة النوعية.

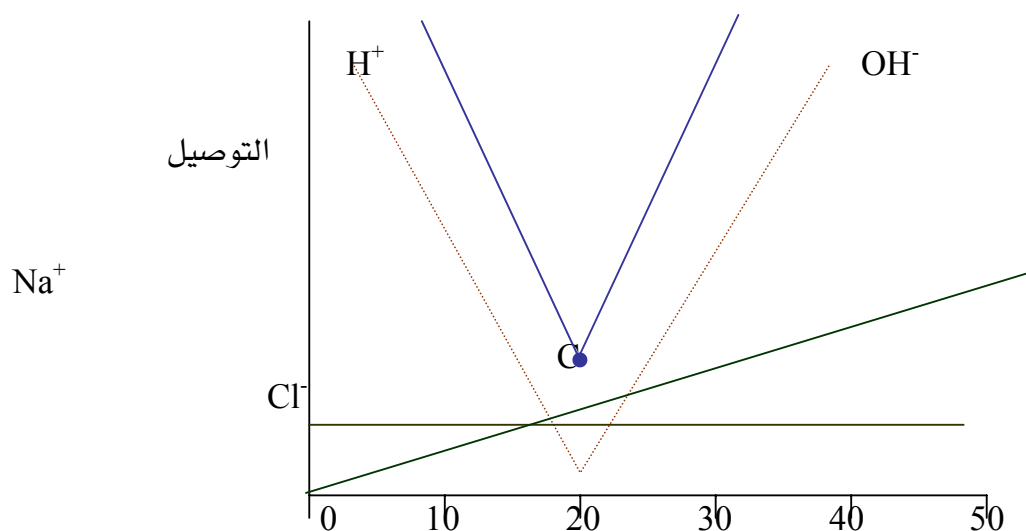
(iii) درجة الحرارة.

المعايير التوصيلية:

في هذا النوع من المعايير نتابع التغير في التوصيل للمحلول أثناء إضافة المحلول المعايير من السحاحة ثم يرسم العلاقة بين التوصيل والحجم المضاف ومنه يمكن تحديد حجم المعايير المكافئ وإيجاد تركيز المجهول من الحسابات المألوفة للتحليل الحجمي ($m_1v_1 = m_2v_2$). لتأخذ مثلاً معايرة حمض قوي مع قاعدة قوية:



يوضع محلول HCl في الكأس يحتوي على أيونات Cl^- ، H^+ في الماء وباستمرار إضافة NaOH من السحاحة يقل تركيز H^+ لأنه يتفاعل مع OH^- وفي نفس الوقت يزداد تركيز Na بينما يظل تركيز Cl^- ثابتاً ويبين الشكل التالي منحنى المعايرة:



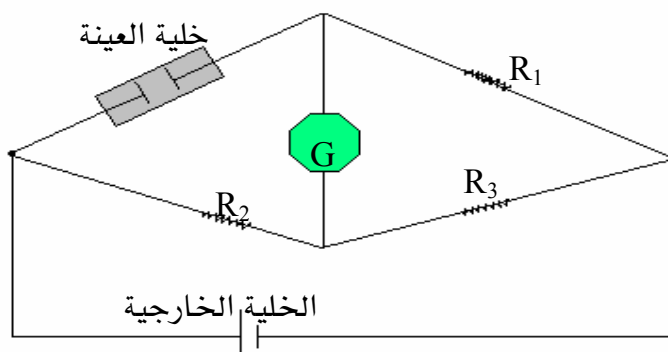
شكل رقم (٣٧): منحنى المعايرة التوصيلية.

حيث أنه من البداية وحتى النقطة C يقل توصيل H^+ ويزداد توصيل Na^+ أما توصيل Cl^- فيظل ثابتاً طوال المعايرة. وعند النقطة C والتي تمثل التكافؤ تختفي أيونات H^+ من المحلول نتيجة تحولها إلى

H_2O بعد هذه النقطة يزداد التوصيل لزيادة تركيز أيونات OH^- و Na^+ . نستنتج من ذلك أنه يمكننا أن نقيس التوصيل عند ثلاث نقاط قبل نقطة التكافؤ وثلاث بعدها ونحصل بذلك على مستقيمين وبتمديدهما نجد أنهما يلتقيان عند نقطة التكافؤ C . تجدر الإشارة إلى أنه لا يمكن قياس توصيل الأيونات كل على انفراد وإنما الذي يقاس عملياً هو التوصيل الإجمالي للمحلول وقد رسمت منحنيات التوصيل للأيونات التوضيح فقط. أما الذي نحصل عليه عملياً فهو المنحنى الأعلى الموضح بالرسم أعلاه.

الخلايا والجهاز المستخدم:

تتكون خلية العينة من قطبين من البلاتين مثبتان داخل أنبوبة زجاجية. وتتم معايرة خلية التوصيل باستخدام محلول معلوم التركيز من كلوريد البوتاسيوم توصيله النوعي معلوم. أما الجهاز فيستخدم فيه قنطرة ويتستون لقياس التوصيل الكهربائي، حيث تمثل الخلية أحد مقاومات القنطرة كما في الشكل (٣٨).



شكل رقم (٣٨): قنطرة ويتستون.

المقاومة R_1 تثبت عند قيمة معينة أما المقاومتين R_2 و R_3 يتم التحكم بهما للحصول على نقطة الخمود و يشير عندها مؤشر الجلفانوميتر إلى الصفر دالاً على عدم مرور تيار كهربائي و عند هذه النقطة نجد أن:

$$\frac{R_2}{R_3} = \frac{\text{مقاومة خلية العينة}}{R_1}$$

و عليه عند هذا الإتزان يمكن التعرف على مقاومة الخلية و بالتالي التوصيلية.

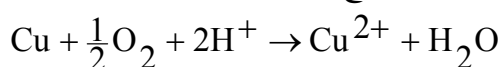
الامتحان الذاتي رقم (١)

أجب على الأسئلة التالية ثم تأكد من صحة إجابتك بالنظر للحل النموذجي.

١. أذكر التقنيات المختلفة لطرق التحليل الإلكتروليتي؟

٢. في أي من هذه التقنيات يكون التحلل الكهربائي مكتملاً؟

٣. التفاعل التالي تفاعل خلية جلفانية وضع كيف يمكن تحويله إلى تفاعل خلية إلكتروليتية؟



٤. ماذا نعني بفوق الجهد E_{ov} ؟

٥. أكتب المعادلة التي تعتبر أساس التحليل الوزني الكهربائي؟

٦. أذكر فقط العوامل التي تؤثر على الخواص الفيزيائية للرواسب؟

٧. وضع كيف تتم معايرات الأحماض في الطرق الكولوميتريّة مع كتابة تفاعل التوليد و تفاعل

المعايرة؟

٨. وضع بإختصار مبدأ الطرق الفولتاميتريّة و البولاروجرافية؟

٩. عرف التيار المتبقي؟

الامتحان الذاتي رقم (٢)

أجب على الأسئلة التالية ثم تأكد من صحة إجابتك بالنظر للحل النموذجي.

ضع علامة (√) للعبارة الصحيحة وعلامة (X) للعبارة الخاطئة :

١. في تقنية الفولتاميتري الخاصة المقاسة هي تيار الانتشار () .
٢. يكون التحلل الكهربى للمادة مكتملاً في التقنية الفولتاميتريية () .
٣. في التحليل الوزني الكهربائي العنصر المراد تحليله يتم طلاؤه كميّاً على مصعد البلاتين الموزون مسبقاً () .
٤. يعتبر الكبريتات غير نشط كهربائياً في المحاليل المائية () .
٥. الإستقطاب التركيبي ينتج عن عجز في انتقال الأيونات من وسط المحلول إلى سطح القطب بالسرعة التي يتطلبها التيار المار في الخلية () .
٦. الطرق الكولوميتريية تقوم بقياس كمية الشحنة الكهربائية (إلكترونات) اللازمة لتحويل المادة المراد تحليلها كميّاً إلى حالة تأكسدية مختلفة () .
٧. الكولمب هي كمية الكهرباء الناتجة عن إمرار تيار قيمته واحد أمبير في الدقيقة الواحدة () .
٨. الخطوة الأولى في طريقة الفولتاميتري النزعي هي نزع (ذوبان) المادة المراد تحليلها () .

الامتحان الذاتي رقم (٣)

أجب على الأسئلة التالية ثم تأكد من صحة إجابتك بالنظر للحل النموذجي.

علل لما يلي:

١. في المعايرات الكولوميترية لا نحتاج إلى سحاحة و محلول قياسي خارجي؟
٢. عند استخدام قطب الكربون في الطرق الفولتاميترية يجب طرد الأوكسجين؟
٣. ارتفاع درجة الحرارة يقلل من ظاهرة الاستقطاب التركيبي؟
٤. التحليل الوزني الكهربائي يستخدم فقط في تحليل التراكيز العالية؟
٥. تيار الشحن للأقطاب الصلبة مثل قطب البلاتين يكون صغير نسبياً؟
٦. تطبيقات قطب الزئبق المتساقط كقطب مصعد محدد؟

إجابة الامتحان الذاتي رقم (١)

١. التقنيات المختلفة هي الفولتاميتري و التحليل الوزني الكهربائي و الكولوميتري و التوصيلية.
٢. يكون التحلل الكهربى للمادة كاملاً في حالة التحليل الوزني الكهربائي و الكولوميتري.
٣. يتم توصيل الخلية الجلفانية بمصدر خارجي بجهد مساوي و معاكس لجهد الخلية الجلفانية و الجهد اللازم لذلك يسمى القوة الدافعة الكهربائية العكسية E_{back} .
٤. عند تصاعد الغاز كأحد نواتج التحلل الكهربائي نحتاج إلى جهد معين بالإضافة إلى الجهد المحسوب نظرياً من معادلة نيرنست ($E_{back} = E_{ca} - E_a$) الجهد الإضافي يسمى بفوق الجهد و يكون الجهد المطلوب للحفاظ على الخلية الإلكترونية كما يلي:

$$E = E_{back} + E_{ov}$$

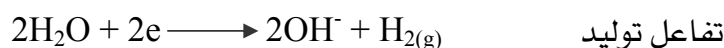
٥. المعادلة هي:

$$E_{cell} = E_{back} + E_{ov} + E_{cp} + E_{iR}$$

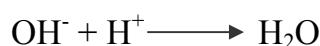
٦. العوامل هي:

- تصاعد الغاز
- درجة الحرارة
- التحريك
- كثافة التيار
- تكوين المركبات المعقدة
- الرقم الهيدروجيني

٧. يتم توليد أيون الهيدروكسيد على سطح مهبط البلاتين لمعايرة الأحماض



تفاعل توليد



تفاعل المعايرة

٨. يستخدم قطبين و هما قطب دليل قد يكون من البلاتين أو من الكربون أو من الزئبق و قطب المرجع قد يكون قطب الكالوميل و يتم التحليل كالآتي:
- يتم غمس كلاً من القطبين (مرجع + دليل) في محلول العينة.
 - يتم تطبيق جهد خارجي على القطبين.
 - عندما يصل الجهد إلى جهد التفكك للأيون المراد تحليله فإنه ينشأ تيار يسمى تيار الإنتشار نتيجة التأكسد أو الاختزال للمادة المراد تحليلها.
٩. هو التيار الناتج في حالة عدم وجود المادة المراد تحليلها.

إجابة الامتحان الذاتي رقم (٢)

١. في تقنية الفولتاميتري الخاصة المقاسة هي تيار الانتشار (√).
٢. يكون التحلل الكهربي للمادة مكتملاً في التقنية الفولتاميتري (X).
٣. في التحليل الوزني الكهربائي العنصر المراد تحليله يتم طلاؤه كميّاً على مصعد البلاتين الموزون مسبقاً (X).
٤. يعتبر الكبريتات غير نشط كهربائياً في المحاليل المائية (√).
٥. الإستقطاب التركيبي ينتج عن عجز في انتقال الأيونات من وسط المحلول إلى سطح القطب بالسرعة التي يتطلبها التيار المار في الخلية (√).
٦. الطرق الكولوميتريّة تقوم بقياس كمية الشحنة الكهربائيّة (إلكترونات) اللازمة لتحويل المادة المراد تحليلها كميّاً إلى حالة تأكسدية مختلفة (√).
٧. الكولمب هي كمية الكهرباء الناتجة عن إمرار تيار قيمته واحد أمبير في الدقيقة الواحدة (X).
٨. الخطوة الأولى في طريقة الفولتاميتري النزعي هي نزع (ذوبان) المادة المراد تحليلها (X).

إجابة الامتحان الذاتي رقم (٣)

١. لأن هذه الطرق تعتمد على توليد المادة القياسية بسرعة ثابتة بطريقة التحليل المهبطي أو المصعدي للمادة و التي تكون موجودة في المحلول بتركيز عالي و عند تكونها تتفاعل مباشرة مع المادة المراد تحليلها في نفس المحلول.
٢. الأوكسجين يختزل عند 0.1 V - و بما أن مدى قطب الكربون يمتد من 1.0 V - إلى 1.0 V + لذا لا بد من طرد الأوكسجين حتى لا يتداخل مع المادة المراد تحليلها.
٣. و ذلك نتيجة لنقص اللزوجة و سرعة حركة الأيونات من وسط المحلول إلى سطح القطب.
٤. لأنه يعتمد على الوزن.
٥. لأن هذا التيار يتلاشى مع الزمن بعكس قطب الزئبق المتساقط و الذي يحتاج إلى تيار شحن مع كل قطرة جديدة.
٦. لأن الزئبق يتأكسد عند 0.2 V + بالمقارنة مع قطب الكربون الذي له حد إيجابي و قدره $+ 1.0\text{ V}$.

المراجع

- 1) Gary D. Chritian, Analytical Chemistry, fifth edition, John Wiley & Sons, Inc, 1986.
- 2) G.W. Ewing, Instrumental methods of Chemical Analysis, Fourth edition, McGraw-Hill, New York, 1975
- 3) A.I. Vogel, Textbook of Quantitative Chemical Analysis, fifth edition, Longman, London 1975
- 4) J.S. Fritz & G.H. Schenk, Quantitative Chemistry, Fourth edition, Allyn Bacon, Boston 1979.
- 5) D.A. Skoog & D.M. West, principles of Instrumental Methods of Analysis, sixth edition, Holf Rinehart & Wiston, New York, 1991.

٦) عبد الغني حمزة. محمد أحمد آشي. عبد الفتاح البسطاوي. عبد العزيز السباعي. توفيق عميرة. الكيمياء التحليلية. بعض الأسس النظرية لطرق التحليل الآلي الطبعة الأولى، جامعة الملك عبد العزيز

١٩٦٨م

٧) إبراهيم الزامل الكيمياء التحليلية - التحليل الآلي الطبعة الثالثة دار الخريجي للنشر. ١٩٩٨م.

المحتويات

١	مقدمة
٢	الوحدة الأولى: مدخل لطرق التحليل الكهروكيميائي
٢	أ - التحليل المباشر
٢	ب - التحليل غير المباشر
٤	الخلية الكهروكيميائية
٦	أنواع الخلايا الكهروكيميائية
٧	القنطرة الملحية
٧	جهد اتصال السائل
٧	التيار في الخلايا الكهروكيميائية
٩	جهد القطب
١٢	الامتحان الذاتي رقم (١)
١٣	الامتحان الذاتي رقم (٢)
١٤	إجابة الامتحان الذاتي (١)
١٦	إجابة لامتحان الذاتي (٢)
١٧	الوحدة الثانية: الطرق الجهدية
١٧	مقدمة
١٩	الأجهزة المستخدمة
٢٠	الأقطاب الانتقالية
٢٠	الأقطاب الزجاجية
٢٤	الأقطاب الترسيبية
٢٥	أقطاب السوائل
٢٧	الاقطاب المرجعية
٢٩	تطبيقات الطرق الجهدية
٣٧	الامتحان الذاتي رقم (١)
٣٨	الامتحان الذاتي رقم (٢)

٣٩	الامتحان الذاتي رقم (٣)
٤٠	إجابة الامتحان الذاتي رقم (١)
٤٢	إجابة الامتحان الذاتي رقم (٢)
٤٣	إجابة الامتحان الذاتي رقم (٣)
٤٤	الوحدة الثالثة: طرق التحليل الإلكتروني
٤٥	الفصل الأول: التحليل الوزني الكهربائي
٤٥	المبدأ
٤٦	القوة الدافعة الكهربائية العكسية
٤٦	فوق الجهد
٤٧	الاستقطاب التركيبي
٤٨	الجهد الأومي
٤٨	طرق التحليل الوزني الكهربائي
٤٨	التحليل الوزني الكهربائي عند جهد ثابت الخلية
٤٩	تطبيقات التحليل الوزني الكهربائي عند جهد ثابت
٥٠	خواص الرواسب والعوامل التي تؤثر على تكوين الرواسب
٥١	ملاحظات عامة حول التحليل الوزني الكهربائي
٥١	تطبيقات التحليل الوزني الكهربائي
٥٢	الفصل الثاني: الطرق الكولومترية
٥٢	مقدمة
٥٢	المبدأ
٥٣	الطرق المباشرة
٥٤	تطبيقات الطرق الكولومترية المباشرة
٥٤	الطرق غير المباشرة
٥٥	تطبيقات الطرق غير المباشرة
٥٧	الفصل الثالث: الفولتاميتري والبولاروجرافيا
٥٧	مقدمة
٥٧	المبدأ

٥٨	كيف ينشأ تيار الانتشار
٥٩	الإلكتروليت المساند
٥٩	جهد نصف الموجة
٦٠	مدى جهد قطب الدليل
٦١	البولارجرافى
٦٣	التيار المتبقي
٦٤	أهم مزايا وعيوب البولاروجرافى عند استخدام قطرة الزئبق المتساقط
٦٤	تطورات الفولتاميتري والبولارجرافى
٦٥	١. البولارجرافى النبضي
٦٥	٢. الفولتاميتري النزعي
٦٦	التطبيقات التحليلية للطرق البولاروجرافية
٦٨	الفصل الرابع: التوصيلة والمعايير التوصيلية
٦٨	مقدمة
٦٩	المعايير التوصيلية
٧٠	الخلايا والجهاز المستخدم
٧١	الامتحان الذاتي رقم (١)
٧٢	الامتحان الذاتي رقم (٢)
٧٣	الامتحان الذاتي رقم (٣)
٧٤	إجابة الامتحان الذاتي رقم (١)
٧٦	إجابة الامتحان الذاتي رقم (٢)
٧٧	إجابة الامتحان الذاتي رقم (٣)
٧٨	المراجع

تقدر المؤسسة العامة للتعليم الفني والتدريب المهني الدعم

المالي المقدم من شركة بي آيه إي سيستمز (العمليات) المحدودة

GOTEVOT appreciates the financial support provided by BAE SYSTEMS

BAE SYSTEMS