طرق التحليل الالكتروليتية

Electrolytic Analytical Methods

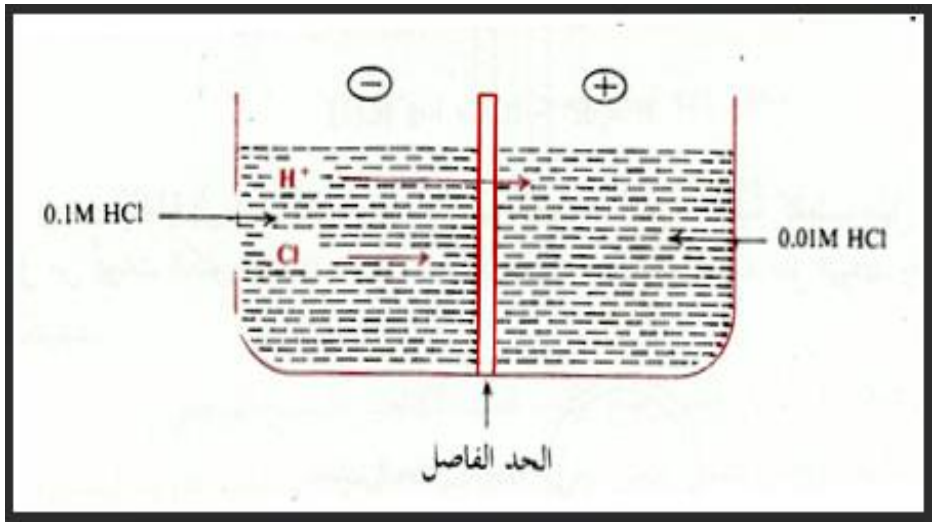
Liquid Junction Potential جهد الاتصال

- لكى نكون أدق فى حساباتنا فإن جهد الخلية يكتب

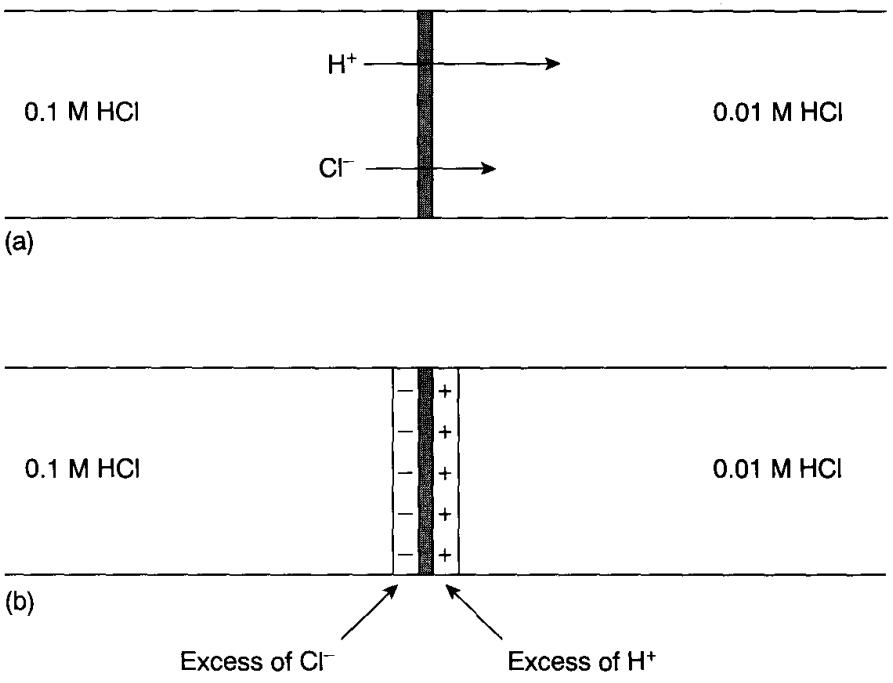
$$E_{cell} = E_c - E_a + E_j$$

حيث E_j هو جهد إتصال السائل والمحلول

جهد الاتصال قد يكون موجب أو سالب وهو ينشأ عن إتصال محلول نصف الخلية التى بها القطب تحت الاختبار WE والقطب المرجعى



إذا فرضنا أن إذا فرضنا أن محلول قطب المرجع هو 0.1 M ومحلول القطب تحت الاختبار هو 1.0 M ويفصل بينهما غشاء شبه منفذ (حاجز مسامى)



سوف نجد أن أيونات Cl^-, H^+ سوف تنتقل من المحلول المركز الى المحلول المركز ولكن نتيجة أن سرعة إنتشار أيونات الهيدروجين سوف تكون أكبر من سرعة إنتشار أيونات الكلوريد فإن محلول قطب المرجع سوف يأخذ الشحنة الموجبة ومحلول القطب تحن الاختبار سوف يأخذ الشحنة السالبة وينشأ فرق جهد بين المحلولين عبر الغشاء يسمى جهد الاتصال E_j يساوى 40 mV

يمكن تقليل جهد الاتصال بإستخدام قنطرة ملحية تتكون من محلول مشبع بملح ذو أيونات متساوية فى سرعة إنتشارها مثل KCl

الطرق الجهدية المباشرة

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

حيث E_j هو جهد إتصال السائل والمحلول

E_c هو جهد القطب المرجعى

E_a هو جهد قطب الدليل

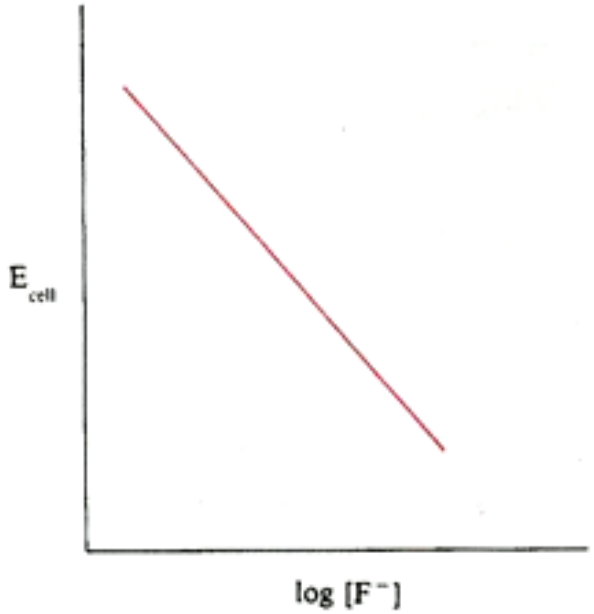
$$E_{ind} = \mathrm{E}^{o}_{ind} + \frac{0.059}{n} \log \frac{[Ox]^b}{[\mathrm{Re}\, d]^a}$$

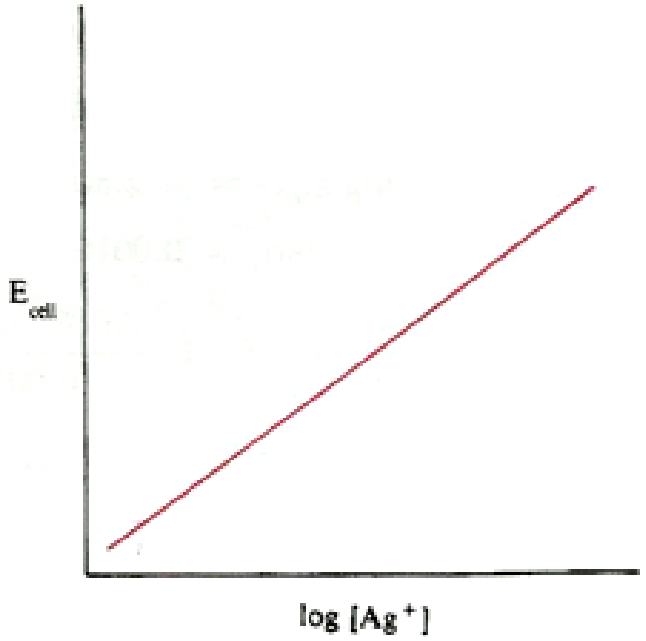
$$E_{cell} = \mathrm{K} + \frac{0.059}{n} \log \frac{[Ox]^b}{[\mathrm{Re}\, d]^a}$$

$$; K = \mathrm{E}^{o}_{ind} + E_{\mathrm{Re}\, f} + E_j$$

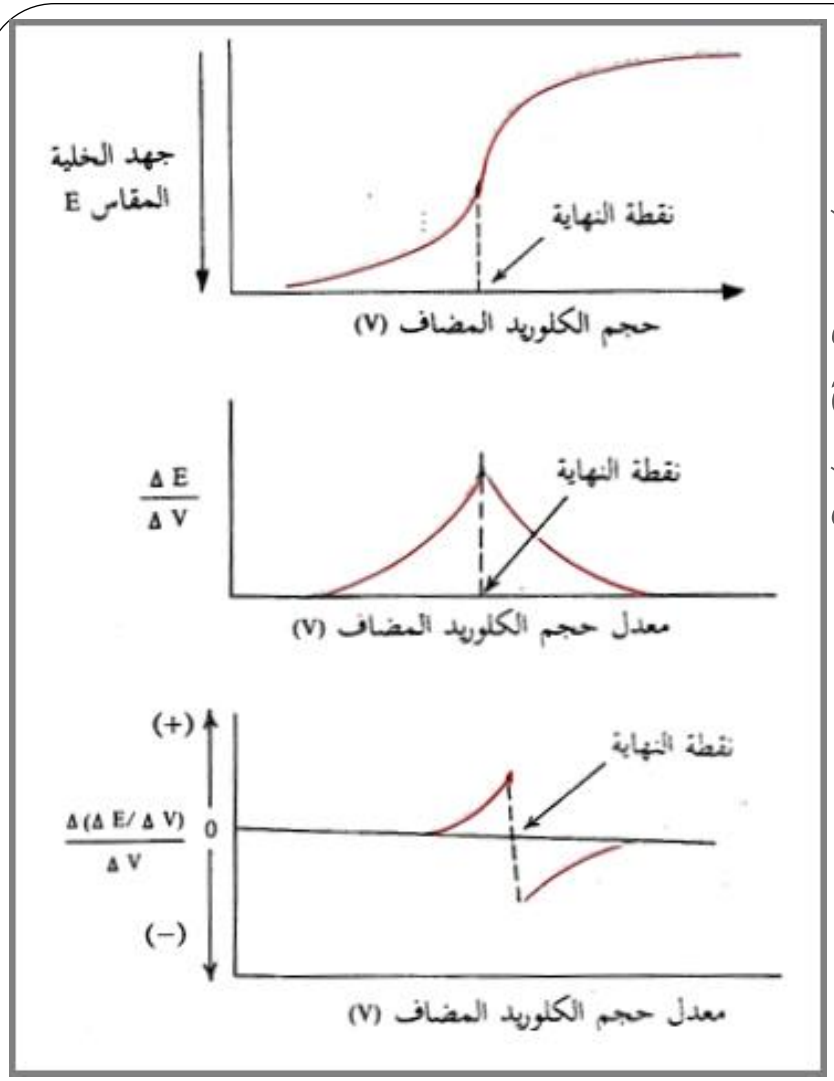
يتم رسم منحنى المعايرة Calibration Curve عن طريق قياس E_{cell} لعدد من المحاليل القياسية للايون المراد تقديره

من معرفة E_{cell} للمحلول المجهول التركيز X يمكن من منحنى المعايرة تقدير تركيزه





المعايرات الجهدية



يمكن باستخدام الطرق الجهدية تقدير الأحماض القوية أو الضعيفة الأحادية والعديدة القاعدية وذلك بمعايرتها بقاعدة قوية، كما يمكن تعيين ثوابت التفكك للأحماض الضعيفة (pK_a) ويستخدم في هذه المعايرات قطب الزجاج glass electrode كقطب عامل الذي يستجيب إلى التغير في تركيز أيون الهيدروجين في المحلول أما القطب المرجع المستخدم في الخلية فهو عادة قطب الكالوميل

تقدرعيارية نترات الفضة باستخدام محلول قياسي من كلوريد الصوديوم بطريقة المعايرة الجهدية من خلال التغير المفاجئ في قيمة فرق ΔE الجهد المقاس مقابل حجم المحلول القياسي المضاف في المنحنى الذي يمثل العلاقة بين فرق الجهد وكذلك المشتقة الأولى على محور Y والحجم المضاف من المحلول القياسي على المحور X

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

فى الطرق الجهدية السابقة لاحظنا أنه:

- لايمر تيار كهربى فى الخلية أثناء التحليل
- الخلية المستخدمة هى خلية جلفانية
- وإفترضنا أن التفاعل الحادث هو تفاعل عكسى وسريع

$$Ox^{n+} + ne^{-} \Leftrightarrow \mathrm{Re}\,d$$

- أهملنا جهد الاتصال E_j

إلا أنه توجد عدة طرق تحليل كهربى أخرى يكون فيها:

- ❖مرور تيار كهربى
- ❖الخلية خلية إلكتروليتية
- ❖فروق كبيرة ومحسوسة بين القيم التجريبية والقيم المحسوبة نظريا للجهد

من هذه الطرق:

طرق التحليل الالكتروليتية

الكولوميترى

التحليل الوزنى الكهربائى

الفولتاميترى والبولاروجرافى

المعايرات التيارية

المعايرات التوصيلية

طرق التحليل الالكتروليتية

الجهد الاومى *iR* Drop

عند مرور تيار فى خلية سواء كانت جلفانية أو إلكتروليتية فإن جهدها سوف يتأثرنتيجة محاولة التغلب على مقاومة الخلية لمرور التيار الكهربى

مقدار التأثر يسمى الجهد الاومى ***iR* Drop**

حيث ***R*** مقاومة الخلية و***i*** التيار المار بها

فى الخلية التالية

$$Cd^{o}\left|Cd^{2+}(1.0M)\right\|Cu^{2+}(1.0M)\left|Cu^{o}\right.$$

مقومتها 4Ω

عند إستخدامها كخلية جلفانية

$$Cd^{o}+Cu^{2+}\Leftrightarrow\left|Cd^{2+}+Cu^{o}\right.$$

فإن جهد الخلية هو:

$$E_{cell}=E_{c}-E_{a}=0.74\ \mathrm{V}$$

هذا الجهد المحسوب نظريا يصبح صحيحا عند عدم مرور تيار فى الخلية

عند مرور تيار فى الخلية:

يقل الجهد بمقدار *iR*

عند مرور تيار 0.02 A فإن مقدار النقص هو:

$$iR = 0.02 \times 4 = 0.08 \text{ V}$$

جهد الخلية:

$$E_{cell} = (E_{c-}E_a) - iR = 0.74 - 0.08 = 0.66 \text{ V}$$

عند تشغيل الخلية كخلية إلكتروليتية:

$$Cd^{2+} + Cu^o \Leftrightarrow Cd^o + Cu^{2+}$$

يجب تزويد الخلية (من بطارية خارجية) بجهد أكبر من 0.74 V لكى يحدث التفاعل

عند مرور تيار 0.02 A

$$E_{cell} = (E_{c-}E_a) - iR = -0.74 - 0.08 = -0.82 \text{ V}$$

$$E_{cell} = -[(E_{c-}E_a) + iR] = -[0.74 + 0.08] = -0.82 \text{ V}$$

الخلاصة:

الجهد الاومى يزيد قيمة الجهد الازم لتشغيل الخلية الالكتروليتية ويقلل جهد الخلية الجلفانية كما فى الشكل التالى:

الاستقطاب Polarization

هى حيود جهد القطب أو الخلية عن قيمة الجهد المحسوبة نظريا

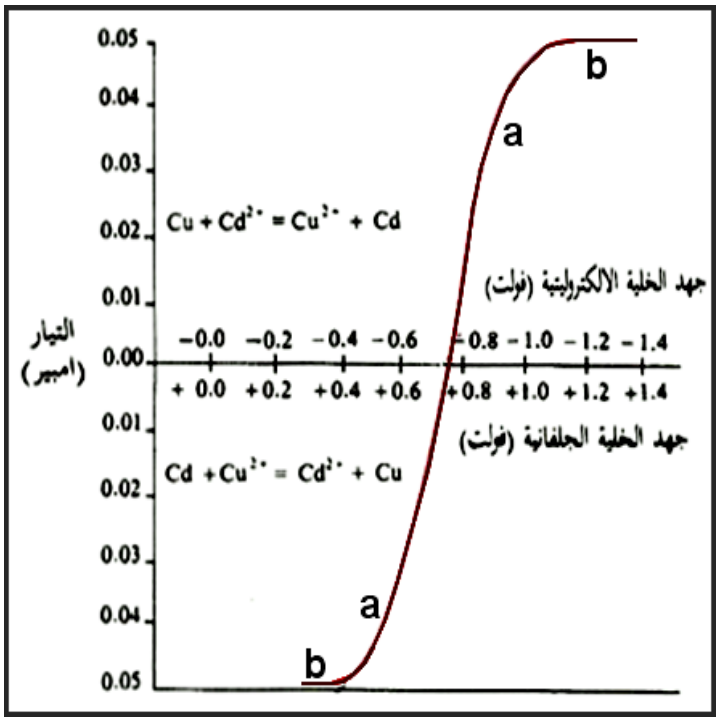
يلاحظ حيود عن العلاقة الخطية بين الجهد والتيار عندما تكون شدة التيار عالية *(المنطقة a)* وهذا يعنى أن :

❖الخلية الالكتروليتية تتطلب جهدا أكبر من المحسوب من المعادلة:

$$E_{cell} = -[(E_{c-}E_a) - iR]$$

❖الخلية الجلفانية المستقطبة سيكون جهدها أصغر من المحسوب من المعادلة:

$$E_{cell} = [(E_{c-}E_a) - iR]$$



❖عند ظروف إستقطاب عالية نجد أن التيار لايعتمد على الجهد (المنطقة b) حيث أن زيادة الجهد لايتبعها زيادة فى التيار

يعزى الاستقطاب الى:

a. حجم وشكل وتركيب القطب
b. تركيب المحلول
c. الحالة الفيزيائية للمواد المتفاعلة والناتجة
d . درجة الحرارة
e . شدة التيار الكهربى

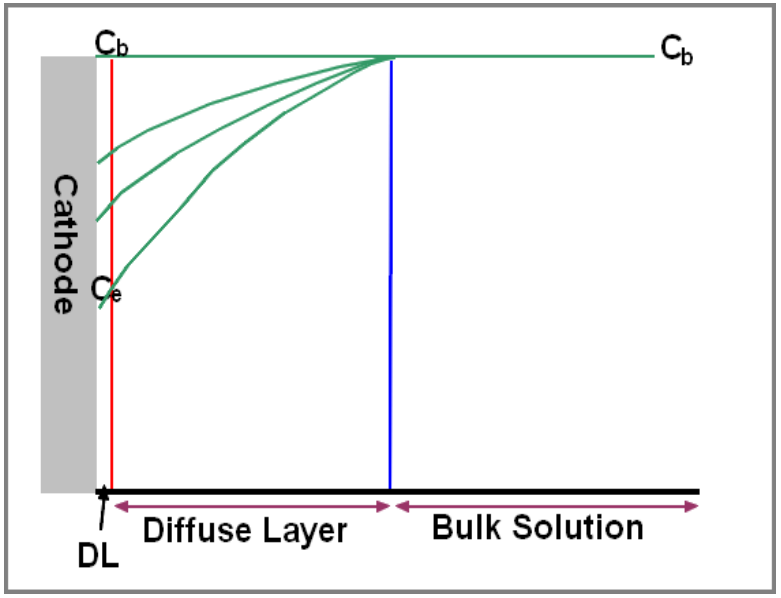
ينقسم الاستقطاب الى نوعين:

1. إستقطاب تركيزى Concentration Polarization
2. فوق الجهد Over Potential

1. الإستقطاب تركيزى Concentration Polarization, η_{cp}

لنعتبر ترسيب الفضة على قطب فضة من محلول نترات الفضة

$$Ag^+ + e^- \Leftrightarrow Ag$$



إذا كان تركيز الايونات فى المحلول عند فتح الدائرة هو C_b فإن جهد القطب هو:

$$E = E^o + \frac{RT}{zF}\ln\frac{Ox}{\mathrm{Re}\,d}$$

$$E = E^o + \frac{RT}{zF}\ln Ag^+$$

$$E_{rev} = E^o + \frac{RT}{zF}\ln C_b \rightarrow (1)$$

حيث E_{rev} هو الجهد العكسى للقطب

- إذا كان تفاعل القطب سريعا وعكسيا $Ag^+ + e^- \Leftrightarrow Ag$
- وإذا كان معدل نقل أيونات الفضة من مركز المحلول Bulk Solution الى سطح القطب عملية بطيئة فإن تركيز أيونات الفضة عند سطح القطب سوف ينخفض من C_b الى C_e حيث $C_e<C_b$
- فى هذه الحالة كيناتيكا التفاعل هى كيناتيكا الانتشار والتفاعل محكوم بالانتشار diffusion Controlled

فى هذه الحالة فإن جهد القطب يصبح E_{irr} (الجهد الغير عكسى)

$$E_{irr} = E^o + \frac{RT}{zF} \ln C_e \rightarrow (2)$$

للحفاظ على معدل الترسيب ثابتا ولنحافظ على مرور التيار ثابتا يجب إدخال فوق جهد η يسمى فوق الجهد التركيزى

$$\eta = E_{irr} - E_{rev}$$

$$\eta = (E^o + \frac{RT}{zF} \ln C_e) - (E^o + \frac{RT}{zF} \ln C_b)$$

$$\eta = \frac{RT}{zF} \ln C_e - \frac{RT}{zF} \ln C_b$$

$$\eta = \frac{RT}{zF} \ln \frac{C_e}{C_b}$$

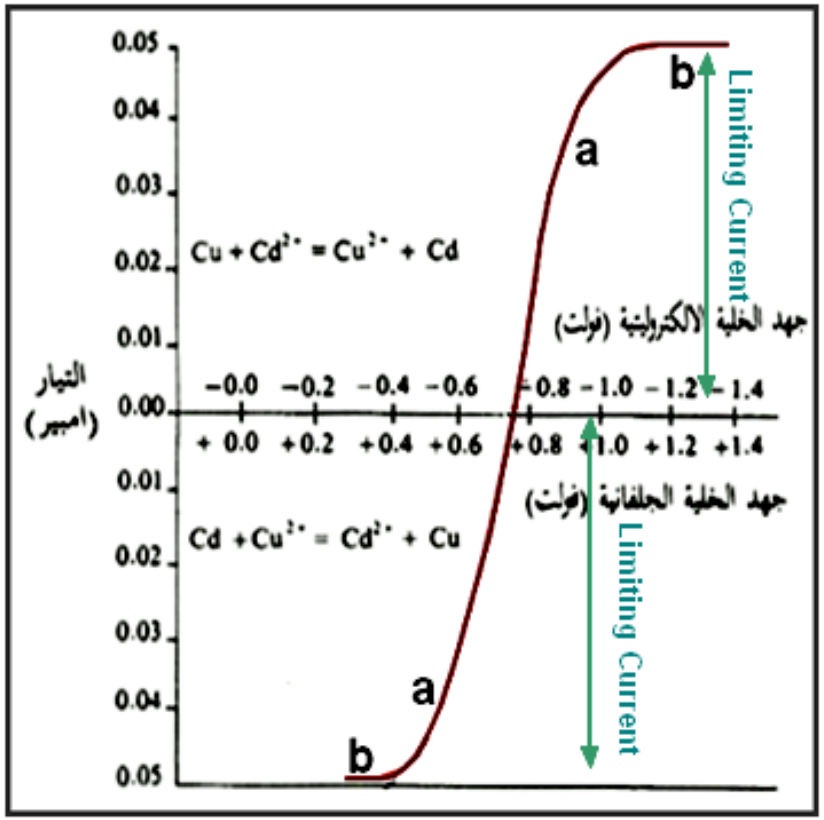
مما سبق نستنتج أن الاستقطاب التركيزى ينتج عن عجز فى إنتقال اللايونات من مركز المحلول الى سطح القطب بالسرعة التى يتطلبها التيار

Modes of Ions Transport وسائط نقل الايونات

تنتقل الايونات من مركز المحلول الى سطح القطب (فى حالة الكاثود) أو العكس (فى حالة الانود) بثلاثة طرق:

1. الانتشار Diffusion:

قانون Fick الاول: يتناسب معدل إنتقال الجسيمات خلال وحدة المساحات من المحلول تناسبا طرديا مع الفرق فى التركيز بين مركز المحلول و سطح القطب وعكسيا مع المسافة



$$\frac{dn}{dt} \propto \frac{C_b - C_e}{\delta}$$

$$\frac{dn}{dt} = D\frac{C_b - C_e}{\delta}$$

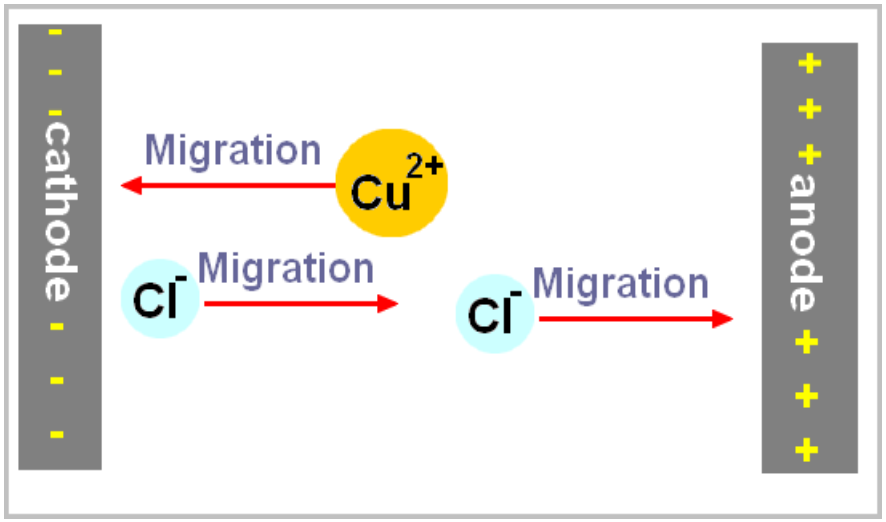
$$;\mathrm{D}:\text{diffusion coefficient}$$

كلما زاد الجهد كلما تقل C_e شيئا فشيئا وتزداد تبعا لذلك سرعة الانتشار حتى تصل $C_e=0$ وعندها تثبت سرعة الانتشار وأى زيادة فى الجهد بعد ذلك لاتؤدى الى زيادة أى من سرعة الانتشار أو التيار ويسمى التيار فى هذه الحالة بالتيار المحدد Limiting Current (المنطقة b)

2. قوى التنافر والتجاذب Electrostatic Forces

- فى العادة نجد الايون المنقول يحمل شحنة معاكسة لشحنة القطب وينتج عن ذلك جذب القطب للايون وهو ما يسمى بعملية الهجرة كما فى الشكل
- قوى التجاذب والتنافر تؤثرعلى حركة ونقل الايون
- فى بعض الاحيان نجد أن الايون يحمل شحنة مشابهة لشحنة القطب المنقول إليه بالانتشار مثل

$$IO_3^-, IO_4^-, Cr_2O_7^{2-}$$



- لذلك فإن عامل الانتشار يعمل على نقل الايون من مركز المحلول الى سطح الكاثود فى حين أن قوى التنافر بين الايون والكاثود (المشابه له) فى الشحنة تقلل من معدل نقل الايون

- يمكن تقليل التنافر أو التجاذب بين الايون والقطب المشابه له فى الشحنة وذلك بإضافة محلول داعم Supporting Electrolyte بتركيز عالى بحيث تصبح نسبة أيونات التفاعل الى الايونات الكلية فى المحلول صغير جدا
- المحلول الداعم يجب أن لايتفاعل عند الاقطاب أو مع الاقطاب عند قيم الجهود أو التيارات المستخدمة

3. الوسائل الميكانيكية

- تنقل المواد الى سطح القطب عن طريق التقليب الميكانيكى
- إختلاف درجة الحرارة داخل أجزاء المحلول وعند سطح القطب يؤدى الى حدوث تقليب طبيعى يعمل على نقل الايونات

2. فوق الجهد η_{ac} Over Voltage (Over Potential)

إذا كانت عملية نقل الايونات عملية سريعة أى أن معدل نقل الايونات بالانتشار كبير فلايوجد فى هذه الحالة إستقطاب تركيزى

تحت هذه الظروف قد يكون:

❖ الجهد الازم لتشغيل الخلية الالكتروليتية لاحداث تفاعل عكس التلقائى أكبر من الجهد المحسوب نظريا:

$$E_{irr} > -[(E_c - E_a) + iR]$$

$$\eta_{ac} = E_{irr} - \{-[(E_c - E_a) + iR]\}$$

❖ الجهد الازم لتشغيل الخلية الجلفانية أصغر من الجهد المحسوب نظريا

❖الفرق بين الجهد المطبق عمليا والمحسوب نظريا يسمى بفوق الجهد التنشيطى والذى يستخدم لتسريع وتعجيل أى عملية كهروكيميائية حادثة عن أحد أو كلا القطبين

❖فى هذه الحالة الذى يتحكم فى التيار سرعة التفاعل الكهروكيميائى الحادث عن القطب وليس سرعة نقل الايونات الى أو من سطح القطب

العوامل المؤثرة على فوق الجهد

1. جهد الخلية الجلفانية

$$E_{cell} = -[E_c - E_{acp} - \eta_{ac}]$$

2. جهد الخلية الالكتروليتية

$$E_{cell} = -[E_c - E_a + iR + \eta_{cp} + \eta_{ac}]$$

بصفة عامة الاستقطاب يحدث عندما يختلف جهد القطب E_{irr} عن جهده المحسوب من معادلة نيرنست E_{rev}

$$\eta = E_{Irrev} - E_{\mathrm{Re}v}$$

$$;\eta = \eta_{cp} + \eta_{ac}$$

$$E_{cell} = -[(E_c + \eta_c) - (E_a - \eta_a) + iR]$$

مسألة:

إذا كان تركيز أيونات النحاس بالقرب من الكاثود 10^{-4} M وفى وسط المحلول 10^{-2} M فإحسب جهد الاستقطاب عند الكاثود.

الحل:

جهد قطب النحاس عند فتح الدائرة

$$E_{rev} = E^{o} + \frac{RT}{zF}\ln[Cu^{2+}]$$

$$E_{rev} = 0.345 + \frac{0.059}{2}\log 10^{-2} = 0.286\ V$$

جهد الكاثود عند غلق الدائرة

$$E_{irr} = 0.345 + \frac{0.059}{2}\log 10^{-4} = 0.227\ V$$

إذا جهد الاستقطاب يساوى

$$\eta = E_{irr} - E_{rev} = 0.227 - 0.286 = -0.059\ V$$