طرق التحليل الالكتروليتية

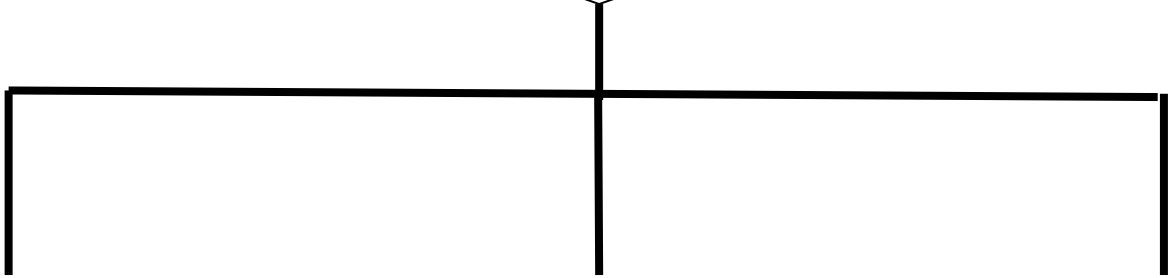
Electrolytic Analytical Methods

Lecture 9

التحليل الوزنى الكهربى

Electrogravimetic Analysis

طرق التحليل الوزنى الكهربى

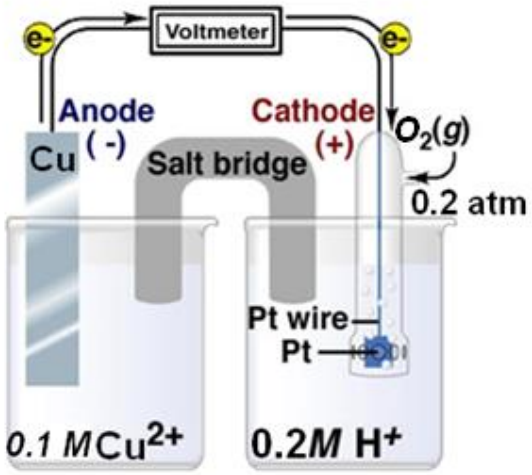


بإستخدام جهد ثابت

بإستخدام تيار ثابت

بتثبيت جهد الكاثود

- يستخدم لفصل وتقدير العديد من الفلزات من المحاليل المائية عن طريق ترسيبها على سطح الكاثود
- ينقسم إلى :
1. بإستخدام تيار ثابت أثناء عملية الترسيب
2. بإستخدام جهد ثابت أثناء عملية الترسيب
3. بتثبيت جهد الكاثود
- عند ترسيب النحاس من كبريتات النحاس



$$Cu^o / Cu^{2+}(0.1M) // H^+(0.2M / O_2(0.2atm) / Pt$$

$$O_2 + 4H^+ + 4e^- \Leftrightarrow 2H_2O \qquad E^o = 1.23V \qquad (Pt\ Electrode)$$

$$Cu^{2+} + 2e^- \Leftrightarrow Cu^o \qquad E^o = 0.34V \qquad (Cu\ Electrode)$$

- وعندما تعمل هذه الخلية كخلية جلفانية فإنه من الواضح من قيم الجهود القياسية أن النحاس سوف يذوب فى المحلول طبقا للتفاعل التلقائى التالى (تفاعل الخلية)

$$2Cu^o + O_2 + 4H^+ \Leftrightarrow 2Cu^{2+} + 2H_2O$$

- وعندما نسمح للتيار بالمرور فى هذه الخلية فإن التراكيز سوف تتغير طالما إستمر تفاعل القطب وبذلك تقترب قيمة الجهد من الصفر كلما إقتربت التراكيز إلى حالة الاتزان.

- إذا أردنا أن نحول هذه الخلية الى خلية إلكتروليتية فإنه يلزمنا جهد أكبر من الجهد المحسوب من قيم الجهود القياسية وذلك لجعل التفاعل السابق يحدث فى الاتجاه الغير تلقائى

$$2Cu^{2+} + 2H_2O \Leftrightarrow 2Cu^{o} + O_2 + 4H^{+}$$

- الجهد المطلوب لتشغيل هذه الخلية يحسب كلاتى:

$$E_{Pt} = 1.23 - \frac{0.059}{4}\log\frac{1}{P_{O_2}.[H^{+}]^4}$$

$$E_{Pt} = 1.23 - \frac{0.059}{4}\log\frac{1}{0.2[0.2]^4} = 1.18V$$

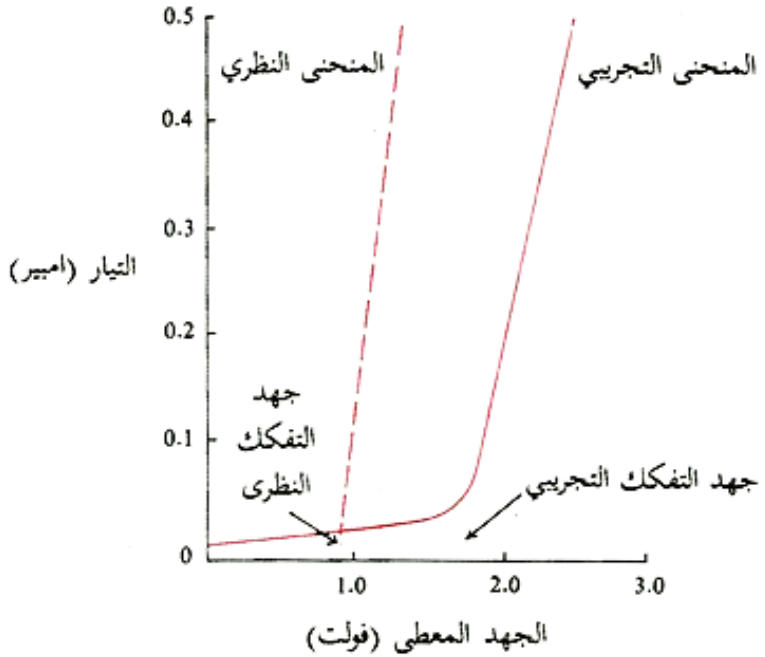
$$E_{Cu} = 0.34 - \frac{0.059}{2}\log\frac{1}{[Cu^{2+}]}$$

$$E_{Cu} = 0.34 - \frac{0.059}{2}\log\frac{1}{[0.1]} = 0.31$$

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

$$E_{cell} = -[(1.18 - 0.31) + iR + \eta_{ac} + \eta_{cp}]$$

الجهد الازم لتشغيل الخلية يسمى الجهد العكسى E_r أو E_{back}
كما يسمى هذا الجهد بالنسبة للفلز المتحلل كهربيا بجهد التفكك وهو الجهد الذى يبدأ عنده أكسدة أو إختزال الفلز



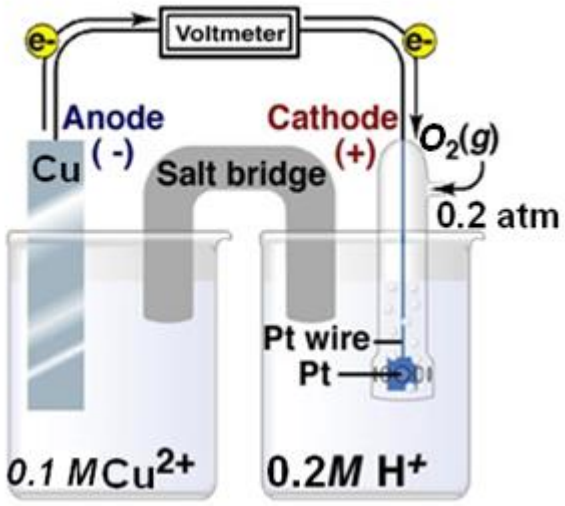
لايمر تيار كهربى إلا إذا كان الجهد المعطى للخلية يساوى جهد التفكك

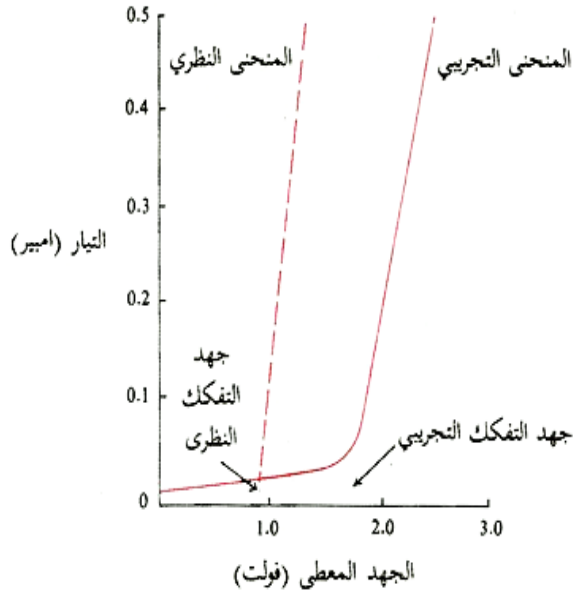
عندما يزيد الجهد المعطى للخلية فإن قيمة التيار تعتمد على مقاومة الخلية

من الشكل نلاحظ أن المنحنى التجريبى منزاح الى اليمين بالنسبة للمنحنى المحسوب نظريا وذلك راجع الى فوق الجهد العالى للاكسجين عند المصعد

يلاحظ وجود تيار بسيط متدرج قبل الوصول الى جهد التفكك يعود الى إختزال بعض الشوائب الموجودة فى المحلول

التحلل الكهربى بإستخدام جهد ثابت Constant Applied Potential Electrolysis





فى هذه الطريقة يتم تطبيق جهد ثابت كاف لتمام الترسيب فى خلية النحاس السابقة إذا كانت مقاومتها 0.5 أوم ومر بها تيار 1.0 A فإن :

$$IR = 1.0x0.5 = 0.5V$$

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

$$E_{cell} = -[(1.18 - 0.31) + 0.5 + 0.85]$$

$$E_{cell} = -2.22V \qquad \Rightarrow (1)$$

عند تطبيق جهد يساوى 2.22 V- يبدأ تفاعل الخلية ويقل تركيز النحاس فى المحلول وسيزداد تركيز أيون الهيدروجين وهذا سيؤدى الى تقليل جهد قطب النحاس وزيادة جهد البلاتين طبقا للمعادلتين:

$$E_{Pt} = 1.23 - \frac{0.059}{4}\log\frac{1}{P_{O_2}.[H^+]^4}$$

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

فمثلا عندما يصبح تركيز أيونات النحاس 10^{-6} M فإن جهد كاثود النحاس يصبح:

$$E_{Cu} = 0.34 - \frac{0.059}{2}\log\frac{1}{[10^{-6}]} = 0.16V$$

فمثلا عندما يصبح تركيز أيونات الهيدروجين 0.4 M فإن جهد أنود البلاتين يصبح:

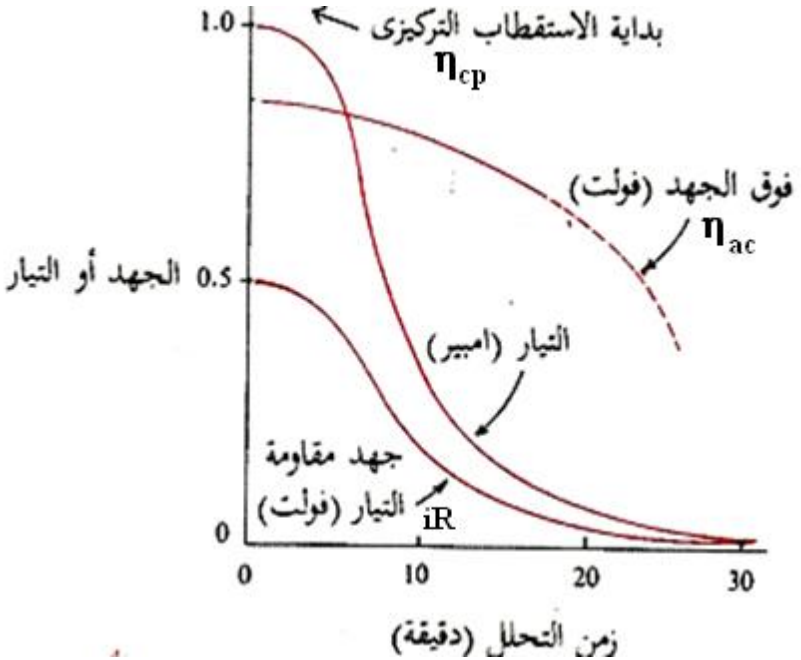
$$E_{Pt} = 1.23 - \frac{0.059}{4}\log\frac{1}{P_{O_2}.[0.4]^4} = 1.22$$

جهد الخلية

$$E_{cell} = E_c - E_a$$
$$E_{cell} = 0.16 - 1.22 = -1.06V$$

مقارنة بالجهد المحسوب فى بداية العملية وهو:

$$E_{cell} = E_c - E_a$$
$$E_{cell} = 0.31 - 1.18 = -0.87V$$

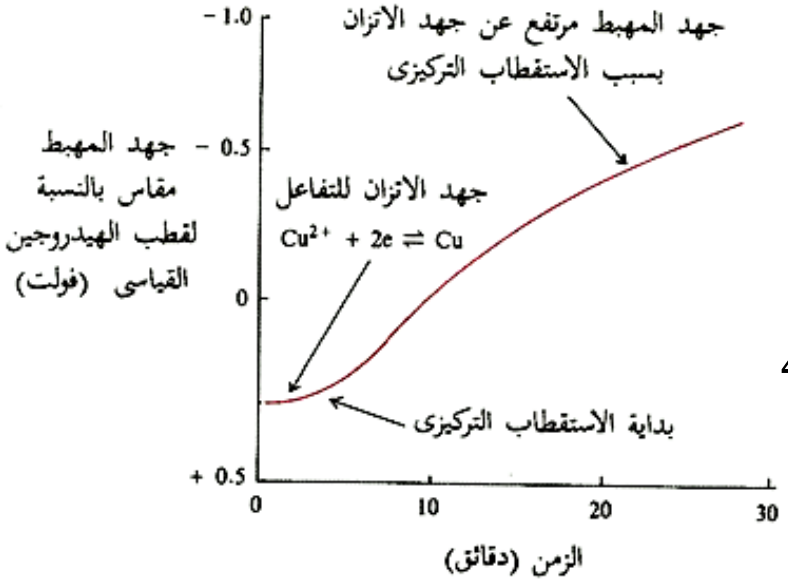


وحيث أن الجهد المعطى للخلية مثبت عند - 2.22 V لذلك يمكننا أن نستنتج من المعادلة (1) أن تغير جهد الانود والكاثود سيؤدى الى نقص كل من η_{ac}, iR

كذلك نلاحظ أنه قبل وصول تركيز النحاس إلى 10^{-6} M فإن الكاثود سيتأثر بالاستقطاب التركيزى مما يؤدى إلى تأثير أكبر على كل من iR, η_{ac}

هذا يعنى أنه عند حدوث الاستقطاب التركيزى للكاثود فإن التيار سوف يقل وبالتالى iR وكذلك η_{ac}

هذه التغيرات واضحة من الشكل حيث أن التيار يقل بسرعة بعد عدة دقائق ويقترب فى النهاية من الصفر عندما يقترب التحلل الكهربى من التمام



إن تغير كل من التيار ,iR η_{ov} أثناء التحلل الكهربى سوف يؤثر على جهد الكاثود

عند بداية التجربة فإن الجهد المطبق هو 2.22 V- وبما أن iR, η_{ov} سوف تقل نتيجة الاستقطاب التركيزى ونظرا لان جهد الانود محكوم بجهد تصاعد غاز الاكسجين

$$4H^+ + O_2 + 4e^- \leftrightarrow \ 2H_2O \qquad E^o = 1.23\ V$$

فإن جهد الكاثود سوف أكثر سالبية (كما فى الشكل)

بما أن النحاس يترسب عند جهد 0.16 V فإن سحب الجهد الى قيم أكثر سالبية يؤدى الى ترسيب أى كاتيونات موجودة فى المحلول (مع النحاس) والتى يقع جهد إختزالها فى المدى من صفر الى 0.5 V-

مثل:

$$E^o_{Co^{2+}} = -0.25V, E^o_{Cd^{2+}} = -0.4V$$

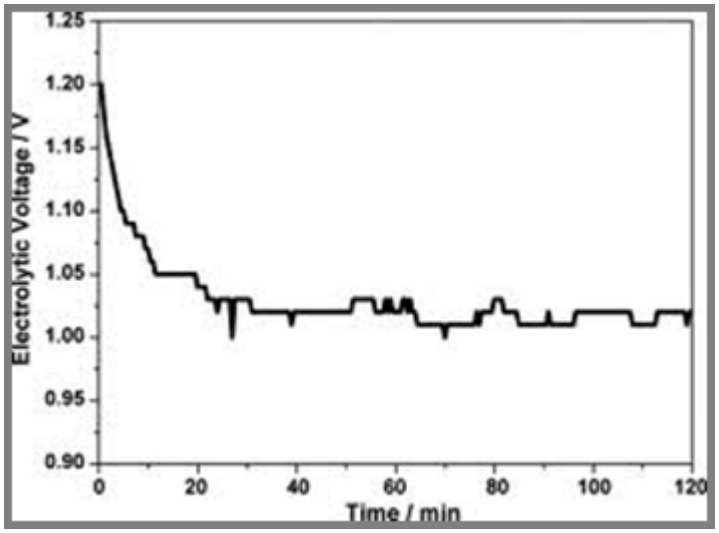
بما أن الجهد العكسى للهيدروجين على قطب النحاس هو 0.5 V- فيتصاعد غاز الهيدروجين

عيوب التحلل الكهربى بإستخدام جهد ثابت

عيب هذه الطريقة: سحب جهد الكاثود نحو قيم أكثر سالبية مما يقلل من إنتقائية الطريقة ويكثر من التداخلات المحتملة

العلاج: تقليل الجهد المستخدم لتقليل القيمة السالبة للجهد التى يسحب اليها جهد الكاثود ولكن هذا يؤدى الى تقليل التيار والذى يزيد من الزمن الازم لترسيب كمية معينة

التحلل الكهربى بإستخدام تيار ثابت Constant Applied Current Electrolysis



فى هذه الطريقة يتم تطبيق تيار ثابت بدلا من الجهد المعطى للخلية وهذا يتطلب زيادة الجهد المعطى تدريجيا مع إستمرار التحلل الكهربى نظرا لان الاستقطاب التركيزى يؤدى الى نقص فى التيار وللتغلب على ذلك فإنه لابد من جعل الجهد المطبق أكثر سالبية وهذا بدوره سوف يجعل الكاثود أكثر سالبية مما يؤدى الى زيادة قوى التجازب بين أيونات النحاسيك والكاثود وبمعنى أخر فإن أيونات النحاس سوف تنتقل الى سطح الكاثود بقيمة أكبر لجعل التيار ثابت

زيادة سالبية الكاثود قد يؤدى الى حدوث عمليات كاثودية أخرى غير مرغوب فيها مثل تصاعد غاز الهيدروجين أو ترسيب عناصر أخرى ذات جهد أكثر سالبية من النحاس وهذا غير مرغوب عند الرغبة فى ترسيب النحاس بمفرده

لذلك لايفضل إستخدام هذه الطريقة وذلك لبلوغ الجهد قيم صعب التحكم بها مما يؤدى لحدوث عمليات كاثودية أخرى تستخدم هذه الطريقة عند ترسيب عناصر ذات جهد أكثر سالبية من جهد تصاعد غاز الهيدروجين أو فى وجود أيونات تختزل أسهل من الهيدروجين مثل أيون النترات فيحدث ترسيب للنحاس مع عدم تصاعد غاز الهيدروجين

التحلل الكهربى بتثبيت جهد الكاثود Constant Cathode Potential Electrolysis

لكى يتم فصل عنصر واحد فصلا تاما بدون أى تداخل من عناصر أخرى فيتم تثبيت جهد الكاثود عند قيمة قريبة من الجهد العكسى لإختزال أيونات المعدن

$$M^{n+} + ne^- \leftrightarrow \quad M \qquad E^o,\ V$$

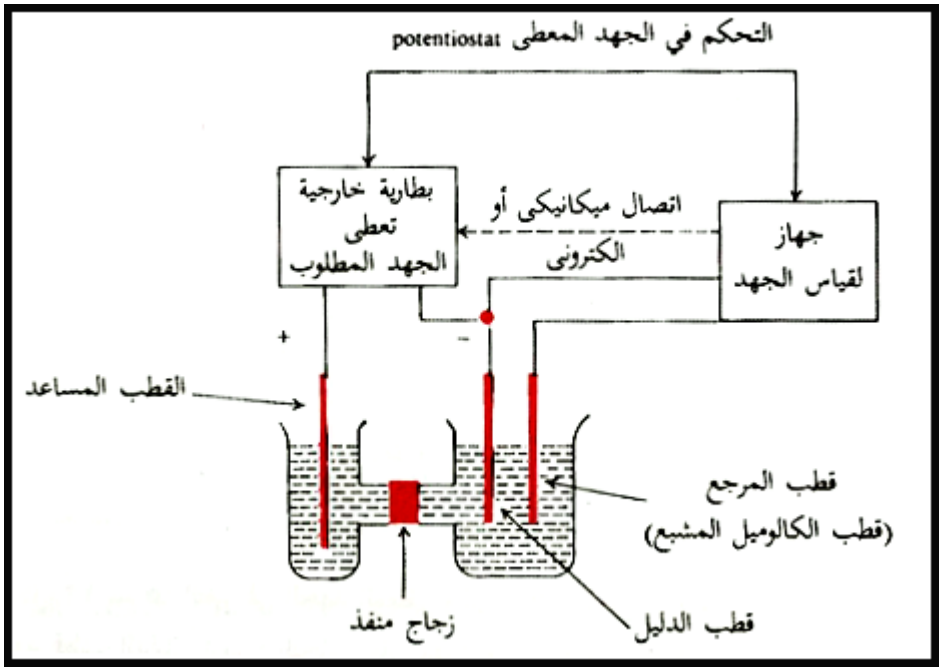
بالنسبة للنحاس فقد لاحظنا أنه يترسب تريسب تام (أى يتغير تركيزه فى المحلول من 0.1 M الى 10^{-6}M) عندما يتغير جهد الكاثود من 0.31 V الى 0.16 V

$$E_{Cu} = 0.34 - \frac{0.059}{2}\log\frac{1}{[0.1]} = 0.31$$

$$E_{Cu} = 0.34 - \frac{0.059}{2}\log\frac{1}{[10^{-6}]} = 0.16V$$

وهذا يعنى أنه يمكن فصل فلز النحاس عن الفلزات الاخرى التى لاتختزل فى هذا المدى (0.15 V) أى ذات جهود عكسية أكثر سالبية من 0.16 V

إذا كان هناك فلزات ذات جهد عكسى أكثر إيجابية من النحاس (0.31 V) فيجب التخلص منها أولا بترسيبها على أقطاب أخرى ثم التخلص منها



يتم تثبيت جهد الكاثود بإستخدام قطب مرجعى المتصل بالكاثود عن طريق بوتنشيوميتر لقياس جهد الكاثود وبطارية لتزويد الخلية بالجهد المطلوب

أثناء التحلل الكهربى يلاحظ تغير جهد الكاثود مع تغير تركيز الايونات فى المحلول ولذلك يتم تغيير الجهد المعطى من البطارية الخارجية

عيب هذه الطريقة هو أنها متعبة للمحلل الكهربى وغير دقيقة

توجد حاليا أجهزة حديثة مثل Potentiostate مثبت جهد محكوم بجهاز كمبيوتر يقوم بالتحكم فى ثبات جهد الكاثود أثناء التجربة

مثال: لديك محلول يحتوى على أيونات Zn^{+2} و Cd^{+2} تركيز كل منهما 0.1 M إحسب جهد الكاثود الازم لفصل هذين الايونين.

الحل: بما أن الجهود القياسية للكاديوم والزنك هى:

$$E^{o}_{Cd} = -0.4V$$

$$E^{o}_{Zn} = -0.76V$$

فيبدأ ترسيب الكادميوم الاول ويعتبر ترسيبه تاما عندما يكون تركيز المتبقى من أيوناته فى المحلول 10^{-6} M ويكون جهد الكاثود عندئذ

$$E = E^{o} - \frac{0.059}{z}\log\frac{[\mathrm{Re}\,d]}{[Ox]}$$

$$E_{Cd} = -0.4 - \frac{0.059}{2}\log\frac{1}{10^{-6}} = -0.58V$$

يبدأ ترسيب الزنك عند وصول الجهد الى:

$$E_{Zn} = -0.76 - \frac{0.059}{2}\log\frac{1}{10^{-1}} = -0.79V$$

لذلك إذا ثبت جهد الكاثود عند قيمة أعلى بين -0.58 V – -0.76 V يتم ترسيب الكادميوم بدون ترسيب الزنك