

طرق التحليل الكتروليتية

Electrolytic Analytical Methods

Lecture 10

الكولوميتري

Coulometric Analysis

الكولوميتري

```
graph TD; A[الكولوميتري] --> B[الكولوميتري ذات الجهد الثابت]; A --> C[الكولوميتري ذات التيار الثابت];
```

الكولوميتري ذات الجهد الثابت
(المعايير الكولوميتريّة)

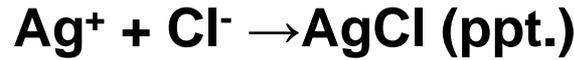
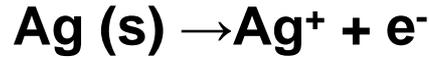
الكولوميتري ذات التيار الثابت

charge = current (i) x time in coulombs

• هي طريقة تحليلية فيها يتم إدخال طاقة خارجية الى النظام

(2) مثال: المعايرة الكولوميتريية لأيونات الكلوريد:

نستخدم قطب فضة لانتاج أيونات فضة (بطريقة إنتاج الايونات لحظيا التي سيرد شرحها)



- يقاس تركيز أيونات الفضة في المحلول باستخدام قطب آخر
- نحصل على دائرة كهربية كاملة ويمر تيار وذلك عند وجود أيونات فضة حرة في المحلول
- تكون ايونات الفضة حرة في المحلول عند تمام إستهلاك أيونات الكلوريد
- عن طريق قياس التيار والزمن اللازم لاكتمال التفاعل يتم حساب تركيز الكلوريد

3) تقاس كمية الكهرباء المارة بوحدة الكولوم **Coloumb** أو الفرادى الكولوم هو كمية الكهرباء المارة نتيجة مرور تيار كهربى مقداره **1.0 أمبير لمدة 1 ثانية** إذا كان التيار ثابتاً نستخدم المعادلة التالية:

$$Q(\text{coloumb}) = i(A).t(s)$$

الفرادى هو كمية الكهربائية اللازمة لتحرير أو ترسيب أو أكسدة **1.0 مكافىء** من المادة عند القطب

where:

Q = charge required (coulombs = amp · sec)

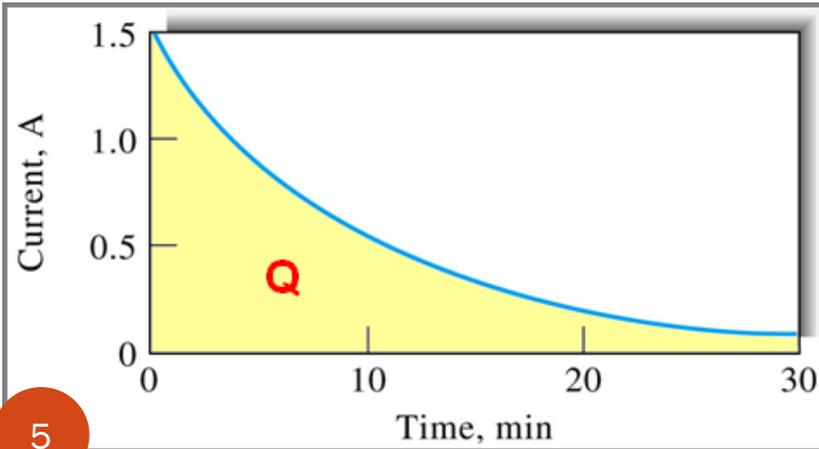
I = current (amp.)

t = time of current (sec)

$$1.0 (\text{Fraday}) = 96500 \text{ Coloumb}$$

$$1.0 F = 96500 C$$

إذا كان التيار متغيراً فيمكن حساب كمية الكهربائية وذلك برسم العلاقة بين تغير التيار مع الجهد حيث تكون كمية الكهربائية تساوى المساحة تحت المنحنى



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

هناك نوعين من الطرق الكولوميتريّة:

1. الكولوميتري ذات التيار الثابت

amperostatic coulometry (coulometric titration)

1. الكولوميتري ذات الجهد الثابت **potentiostatic coulometry**

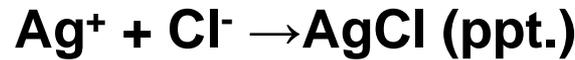
المتطلب من كلا الطريقتين هو الوصول بكفاءة التيار **Current Efficiency (CE%)** الى 100%
عن طريق جعل كل الالكترونات تشارك في التفاعل الكهروكيميائي الاساسى (المطلوب) ولا تدخل في تفاعلات جانبية أو موازية أخرى

الكولوميتري ذات التيار الثابت

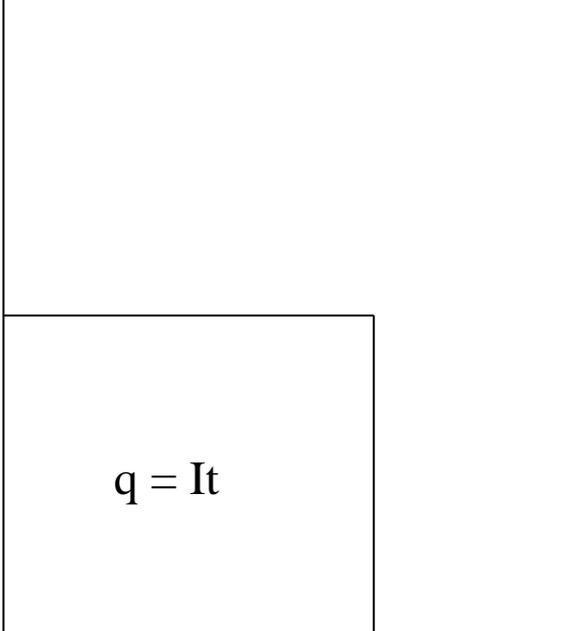
Amperostatic Coulometry (Coulometric Titration)

تعتمد على معايرة المادة مجهولة التركيز في المحلول باستخدام الكولوميتري عند تيار ثابت لإنتاج كمية معروفة من المادة القياسية كهروكيميائيا والتي سوف تتفاعل مع المادة المجهولة. قيمة الجهد تحدد بمكونات وتفاعلات الخلية

عند نقطة النهاية يتواجد كمية من أيونات المادة القياسية حرة في المحلول والتي يتم إكتشافها بقطب إنتقنى معين
مثال:



I


$$q = It$$

Time

في معايرات الترسيب للكلوريد للوصول الى نقطة النهاية يتم

إستخدام قطب من أقطاب النوع الثانى 2nd electrode لاكتشاف

وجود زيادة من المحلول القياسى (AgNO_3) بعد نقطة النهاية

تطبيقاتها:

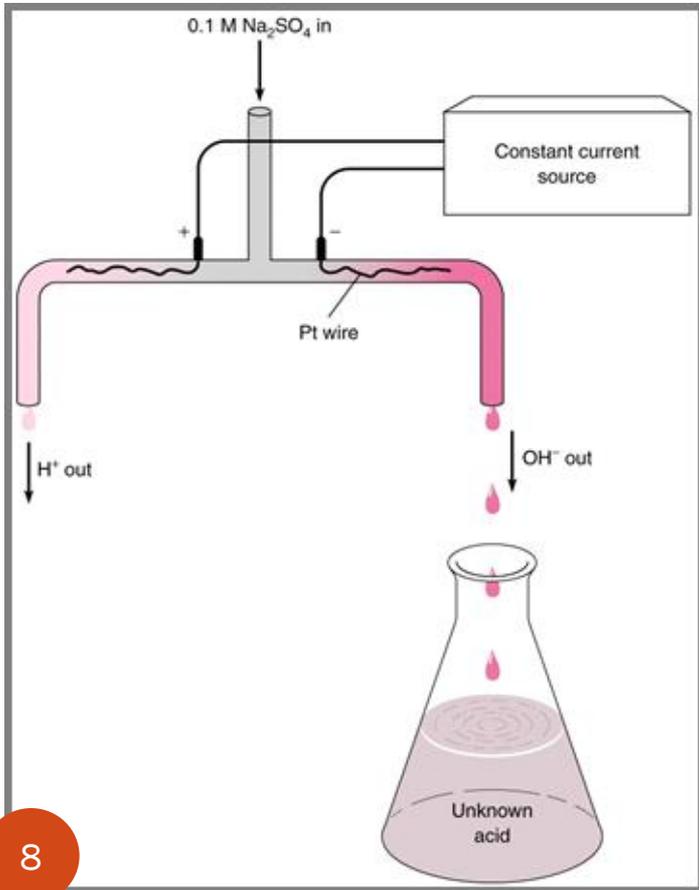
(أ) يمكن أن تستخدم في معايرات التعادل **Neutralization Titrations**

• معايرات الاحماض

تفاعل إنتاج المادة القياسية (أيونات الهيدروكسيد) $2\text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- \rightarrow 2\text{OH}^- + \text{H}_2$

معايرات القواعد

تفاعل إنتاج المادة القياسية (أيونات الهيدروجين) $\text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{H}^+ + \frac{1}{2} \text{O}_2 + 2\text{e}^-$



عملية إنتاج أيونات الهيدروكسيد كولوميتريا لها العديد من المزايا بدلا من تحضير محلول منها قبل المعايرة حيث:

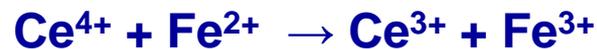
- نظرا لان إنتاجها يتم لحظيا اثناء التجربة فالكمية المنتجة تكون صغيرة
- تلغى المشاكل الناتجة عن تكون الكربونات أثناء حفظ محلول الهيدروكسيد المحضر معمليا وقبل استخدامه للمعايرة

Complexation Titrations (EDTA)

(ب) يمكن أن تستخدم في معايرات المعقدات



(ج) معايرات الاكسدة والاختزال: Redox Titrations



إستخدام طريقة إنتاج المادة القياسية كولوميتريا يسمح بإستخدام العديد من المحاليل التي تحتوى على أيونات غير عادية مثل



الشكل التالى يوضح بعض المتفاعلات وتفاعلات أنصاف الخلايا وكيفية إنتاجها

الكاشف	تفاعل الانتاج	المادة المراد تقديرها
H ⁺	$2\text{H}_2\text{O} \rightarrow 4\text{H}^{+} + \text{O}_2 + 4\text{e}$	bases
OH ⁻	$2\text{H}_2\text{O} + 2\text{e} \rightarrow 2\text{OH}^{-} + \text{H}_2$	acids
Ag ⁺	$\text{Ag} \rightarrow \text{Ag}^{+} + \text{e}$	X ⁻ , CN ⁻ , SCN ⁻ , S ⁻²
Hedta ⁻³	$\text{HgNH}_3\text{edta} + \text{NH}_4^{+} + 2\text{e} \rightarrow \text{Hg} + 2 \text{NH}_3 + \text{Hedta}^{-3}$	Ca ⁺² , Cu ⁺² , Pb ⁺² , Zn ⁺² , etc
Br ₂	$2\text{Br}^{-} \rightarrow \text{Br}_2 + 2\text{e}$	Phenols, anilines, alkene, mercaptans, As ⁺³ , Sb ⁺³ , U ⁺⁴
Fe ⁺²	$\text{Fe}^{+3} + \text{e} \rightarrow \text{Fe}^{+2}$	Ce ⁺⁴ , MnO ₄ ⁻ , Cr ₂ O ₇ ⁻² , VO ₃ ⁻

المقارنة بين المعايير الكولوميتريّة والمعايير الحجمية

(أ) لكلاهما نقطة نهاية محددة وواضحة حيث:

- التيار (إنتاج الإلكترونات) يعمل مثل وظيفة المحلول القياسي
- الزمن يخدم مثل وظيفة الحجم المستهلك

(ب) كمية المادة الذائبة في المحلول المجهول **analyte** تقدر من العاملين

السابقين سواء التيار والزمن أو الحجم وتركيز المحلول المعايير

(ج) التفاعلات يجب أن تكون سريعة وتامة ولاوجود للتفاعلات الجانبية

-

مميزات الكولوميتري

أ. يمكن قياس التيار والزمن بدقة عالية

ب. لا وجود للقلق حيال ثبات المحلول القياسي حيث يحضر لحظيا

ج. تكون أسهل وذات دقة عالية خاصة في حالة الكميات الصغيرة من

المحاليل والمواد حيث أن إستخدام محاليل ذات حجم صغير وذات تركيزات

منخفضة يكون صعب في المعايرة الحجمية

د. من السهل التحكم بها ميكانيكيا وإلكترونيا (أى إستخدام جهاز خاص للمعايرة كما فى الشكل)

مصادر الأخطاء:

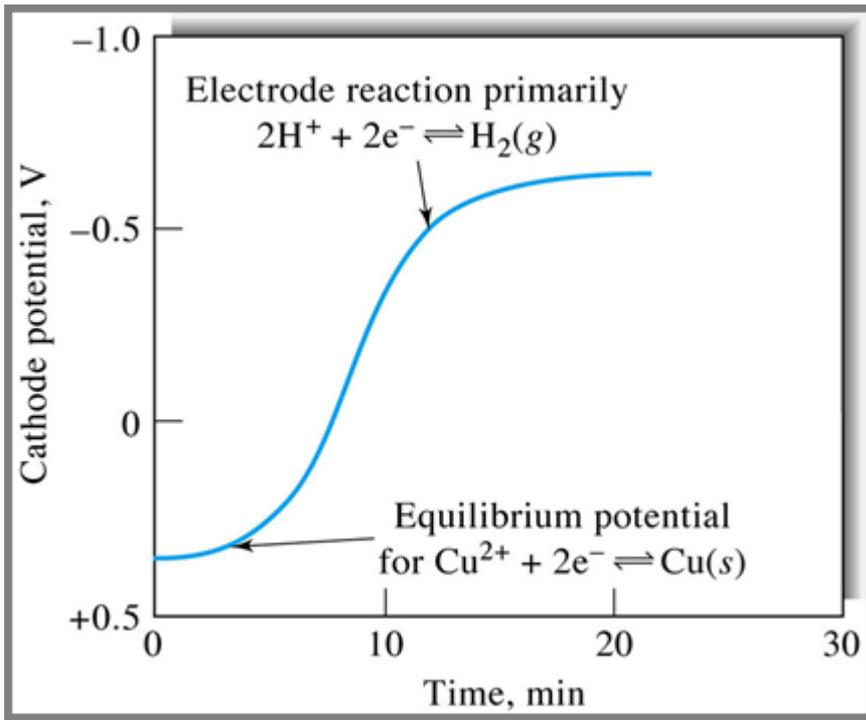
- تغير التيار أثناء التجربة
- البعد عن كفاءة تيار 100%
- الخطىء فى قياس التيار
- الخطىء فى قياس الزمن

تغير الجهد أثناء الطريقة الكولوميتريية ذات التيار الثابت

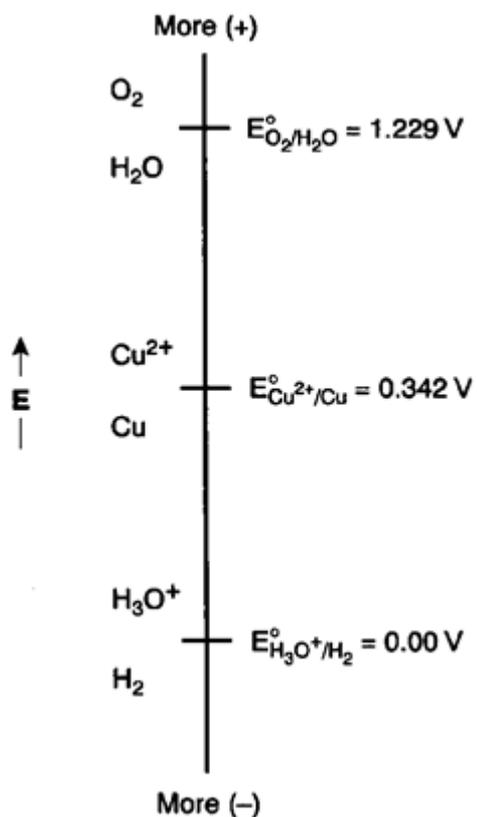
جهد الخلية مع الزمن سوف يتغير تبعا لاستهلاك الايونات فى المحلول



$$E_{cathode} = E_{Cu^{2+}/Cu}^{\circ} - \frac{0.0592}{2} \log \frac{1}{a_{Cu^{2+}}}$$



- جهد الكاثود يعتمد على $a_{Cu^{2+}}$
- عندما $a_{Cu^{2+}}$ يقل (عن طريق الترسيب على سطح الكاثود) فإن جهد الكاثود $E_{cathode}$ سوف يقل (يصبح أكثر سالبية)



• عندما يتم إستهلاك Cu^{2+} فإن التيار يحمل بواسطة تفاعل كهروكيميائي آخر مثل:

✓ إنتاج غاز الهيدروجين إذا كان التفاعل تفاعل أكسدة



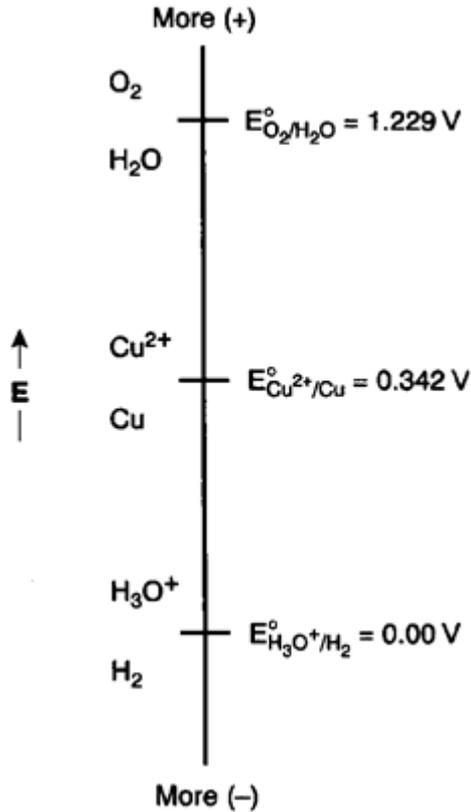
✓ تفكك الماء إذا كان التفاعل تفاعل أكسدة



الكولوميتري ذات الجهد الثابت potentiostatic coulometry

في هذه الطريقة يتم تقدير المحلول المجهول عند جهد ثابت لتحويل الايونات الموجودة في المحلول إلى صورة معينة ويتم تتبع تغير التيار مع الزمن.

$$q = \int_0^t I(t) dt$$



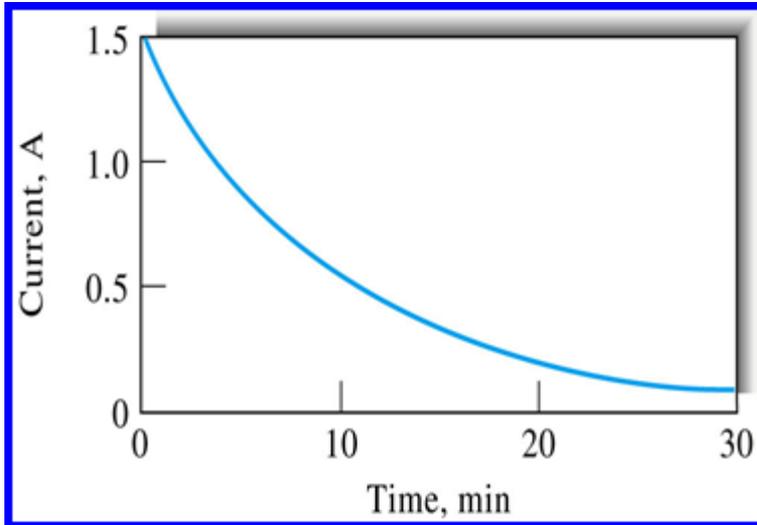
• للوصول الى كفاءة تيار 100% يجب إختيار قيمة للجهد بحيث أن إختزال أيونات الهيدروجين إلى غاز هيدروجين لايساهم بصورة ملحوظة (أو لايساهم إطلاقاً) في الشحنة المارة في القطب

مميزات هذه الطريقة:

- تكون حساسة ونوعية بصورة أكبر عن الكولوميترى تحت تيار ثابت حيث يتم تجنب تداخل التفاعلات المختلفة والتي كانت تحدث فى الطريقة السابقة
- يمكن إستخدامها فى تقدير 55 عنصر بدون تداخل

عيوب هذه الطريقة:

- تاخذ وقتا أكثر من معايرات الكولوميترى تحت تيار ثابت
- التيار يقل مع الزمن
- التحولات تصبح أبطىء مع إستمرار التحلل الكهربى حيث أن الايونات التى تتأكسد أو تختزل تصبح أقل حول القطب ويقل التيار كالاتى مع زيادة زمن التحلل الكهربى:



$$i_t = i_o e^{-kt}$$

$$; k = 25.8 \frac{DA}{V\delta}$$

where:

D = diffusion coefficient

A = electrode surface area

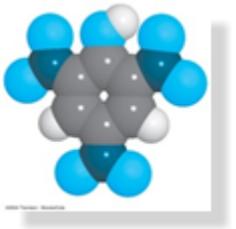
V = volume

δ = thickness of the diffusion layer

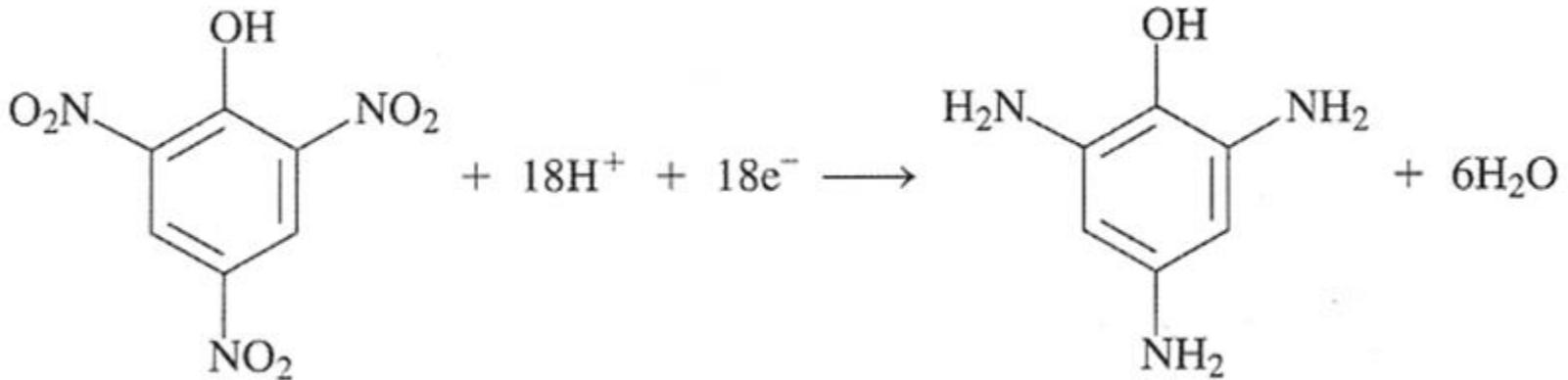
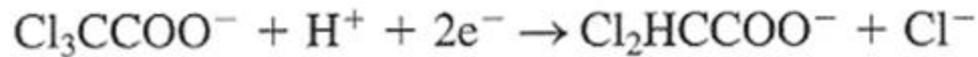
يمكن استخدام هذه الطريقة في تقدير المركبات العضوية

مثال: إختزال المركبات العضوية التالية عند سطح قطب زئبق ذو جهد ثابت

picric acid - . Trichloroacetic acid



Picric acid(2,4,6-trinitrophenol) is an explosive compound, yellow dye, antiseptics.



- نظرا لأن التيار يقل مع الزمن فإن عملية التحليل الكهربى باستخدام الكولوميتري تحت جهد ثابت تصبح مستهلكة للوقت
- لتتمام عملية الترسيب والتي فيها يتم أكسدة أو إختزال %99.99 من المادة مجهولة التركيز فإن التيار عند نهاية التحليل (at t_e) يصبح:

$$i \leq 10^{-4} \cdot i_o$$

$$; i_t = i_o e^{-kt}$$

$$t_e = \frac{1}{k} \ln 10^{-4} = \frac{9.21}{k}$$

- لذلك زيادة k تؤدي الى نقص الزمن الازم لتتمام التحليل الكهربى
- لهذا السبب فإن الكولوميتري تحت جهد ثابت تجرى فى:
 - خلايا ذات حجوم صغيرة
 - استخدام أقطاب ذات مساحة سطح كبيرة
 - تقليب المحلول بمعدل عالى .
- فى العادة فإن التحليل الكهربى بهذه الطريقة يتم فى مدى 30 الى 60 دقيقة على الرغم من وجود بعض الحالات ذات الوقت الاقل أو الاطول من هذا المدى.

مميزات الكولوميتري

- ١ - المعايير الكولوميتريّة أكثر دقة ($\pm 0.1\%$) ومصداقية ($\pm 2\%$) وحساسية (في مستوى النانوجرام).
- ٢ - كثير من المواد القياسية غير ثابتة مثل Cu^+ و Cr^{2+} و Ag^{2+} ولذا يصعب تحضير محاليل لها ولكن يمكن توليدها ومفاعلتها في الحال مع المادة المراد معايرتها.
- ٣ - في المعايير الكولوميتريّة لا يلزم تحضير محاليل قياسية كما لا يلزم التقييس (المعايرة) لهذا فإننا نتلافى الأخطاء الناجمة عن ذلك، إلا أننا يجب أن نتذكر أن أي خطأ في قياس كمية الكهرباء سيؤدي إلى أخطاء كبيرة في المعايرة.
- ٤ - بعض الأجهزة الحديثة تعطي القراءة مباشرة بوحدة الملمكافيه ولذا لا نحتاج إلى عمليات حسابية.
- ٥ - يمكن جعل المعايرة الكولوميتريّة تتم بصورة ذاتية بشكل أسهل من المعايير التقليدية لذا يمكن استخدام المعايير الكولوميتريّة في التحليل المستمر continuous analysis.