طرق التحليل الالكتروليتية

Electrolytic Analytical Methods

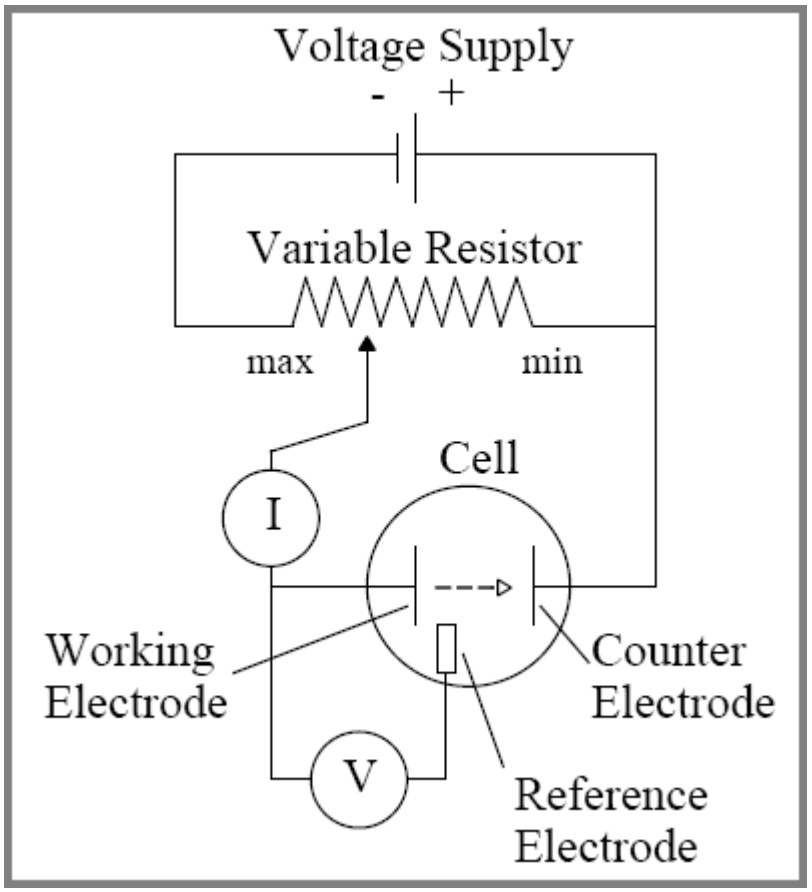
Lecture 11

الفولتاميتري

Voltammetry

أ. مقارنة بين الفواتاميترى والطرق الكهروكيميائية الاخرى

1- *الفولتاميتري:* هو طريقة كهروكيميائية والتى فيها يتم جمع معلومات عن المادة المراد تحليلها analyte عن طريق قياس التيار كدالة فى الجهد المطبق



-يتم إستخدام كمية قليلة من المادة المراد تحليلها

الاجهزة: ثلاثة أقطاب فى محلول يحتوى على المادة المراد تحليلها

القطب تحت الاختبار Working electrode :
ميكروإلكترود والذى جهده يتغير مع الزمن

القطب المرجعي Reference electrode : يكون
جهده ثابت مثل (Ag/AgCl electrode or calomel)

القطب المساعد : مثل Hg أو Pt والذى يكمل الدائرة والذى يسمح بتوصيل الالكترونات الى القطب تحت الاختبار

المحلول الداعم Supporting Electrolyte كمية كبيرة من إلكتروليت لايتفاعل عند الاقطاب لتوصيل التيار فى المحلول

1.مصدر الطاقة: يتم تطبيق الجهد بواسطة جهاز بوتنشيوستات على القطب تحت الاختبار working electrode

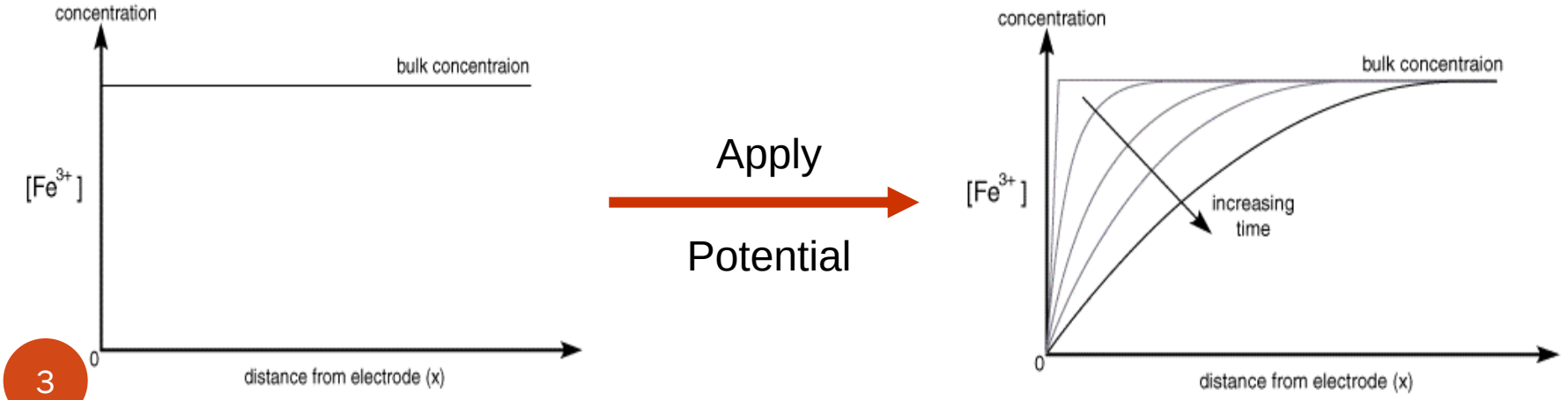
-هذا الجهد المطبق يؤدى الى وجود تراكيز معينة من المواد المؤكسدة والمختزلة عند سطح القطب طبقا لمعادلة نيرنست

-يحدث التفاعل الكهروكيميائى عند سطح القطب تحت الاختبار

$$pP + qQ + ne^- \Leftrightarrow rR + sS$$

$$E_{electrode} = E^0 - \frac{0.0592}{n} \log \frac{(a_R)^r (a_S)^s \ldots}{(a_P)^p (a_Q)^q \ldots}$$

$$Fe^{3+}(s) + e^-(m) \xrightarrow{k_{red}} Fe^{2+}(s)$$

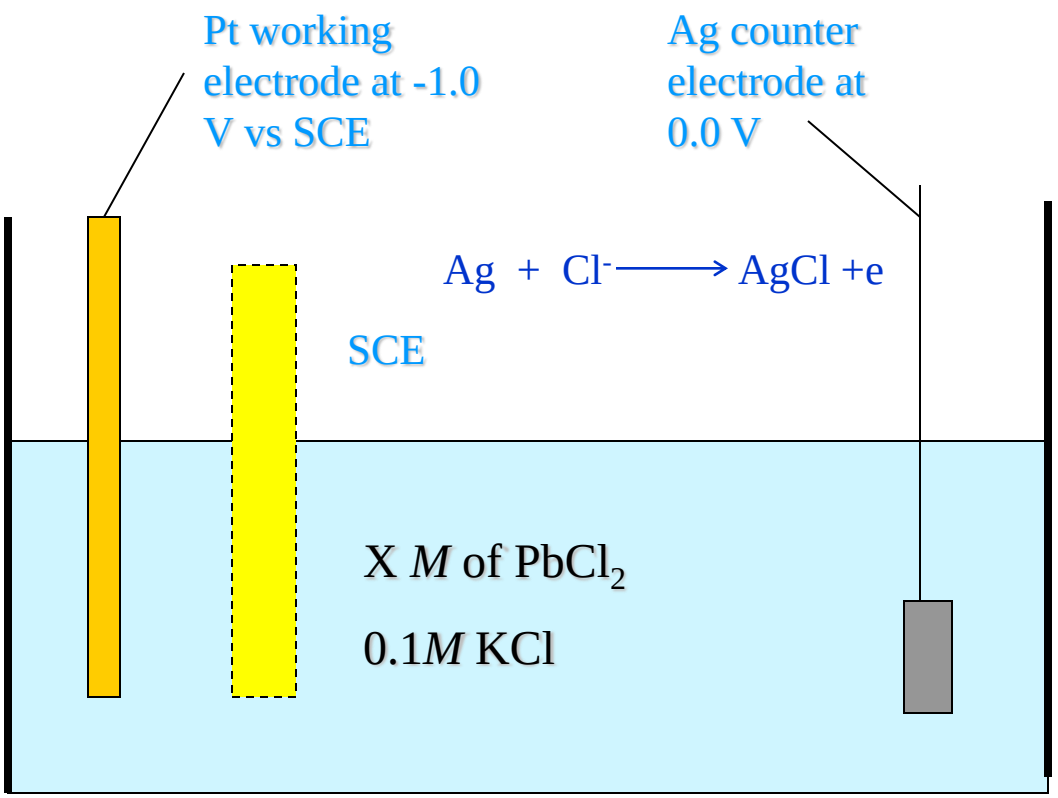


Voltammetric analysis التحليل الفولتاميترى

- تكمن إنتقائية التحليل الى الجهد المطبق على القطب تحت الاختبار working electrode
- الجسيمات النشطة كهروكيميائيا يتم نقلها الى سطح القطب حيث يحدث تفاعل نصف خلية
- عند القطب المساعد counter electrode يحدث تفاعل نصف خلية أخر ليكمل الدائرة الكهربية وإنتقال الالكترونات
- التيار المار خلال الخلية الكهروكيميائية يعكس فاعلية (أو تركيز) الجسيمات النشطة كهروكيميائيا

$Pb^{2+} + 2e^- \longrightarrow Pb \quad E^O = -0.13$ V vs. NHE

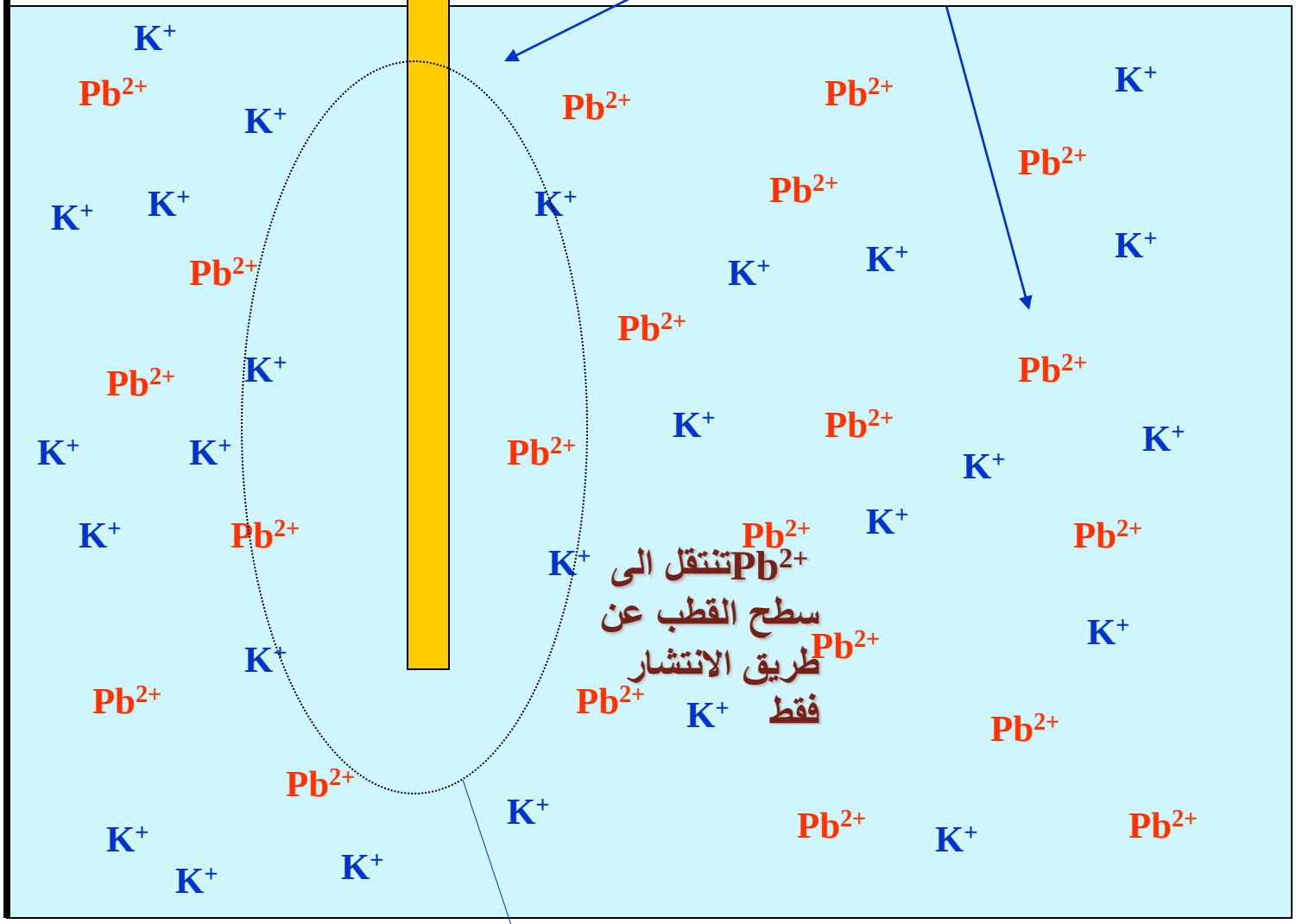
$K^+ + e^- \longrightarrow K \quad E^O = -2.93$ V vs. NHE



$Pb^{2+} + 2e^- \longrightarrow Pb$

-1.0 V vs SCE

تدرج فى التركيز ينشأ بين منطقة القطب و مركز المحلول



طبقات من K^+ تتكون حول القطب وتمنع هجرة Pb^{+2} عن طريق قوة التجاذب الكولومية بين القطب وأيونات Pb^{+2}

عند سطح القطب *At Electrodes Surface*

$$M_{ox} + e^- \rightarrow M_{red}$$

$$E_{appl} = E^o - \frac{0.0592}{n} \log \frac{[M_{red}]_s}{[M_{ox}]_s}$$

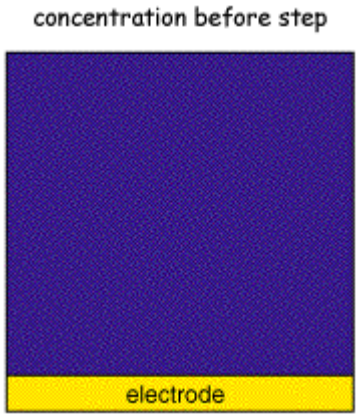
الجهد المطبق

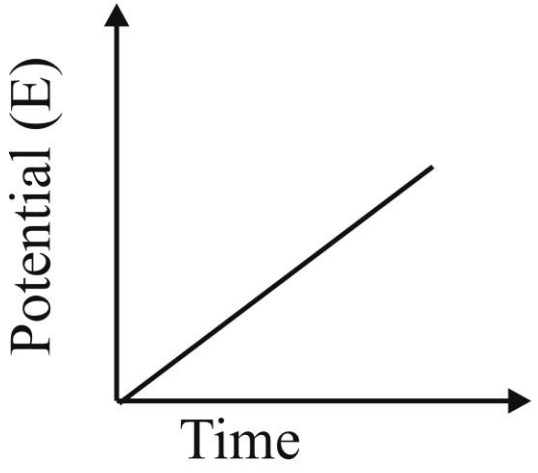
عند سطح القطب

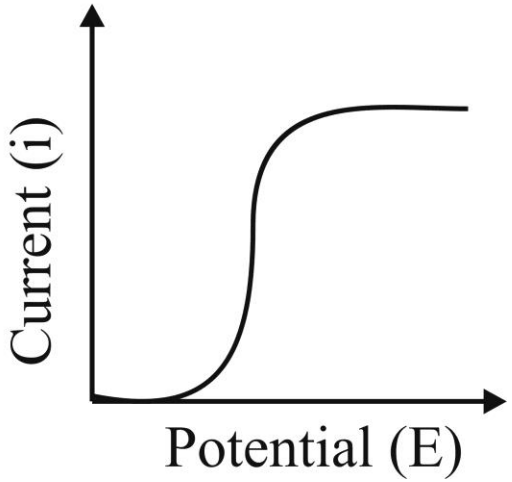
If $E_{appl} = E^o$

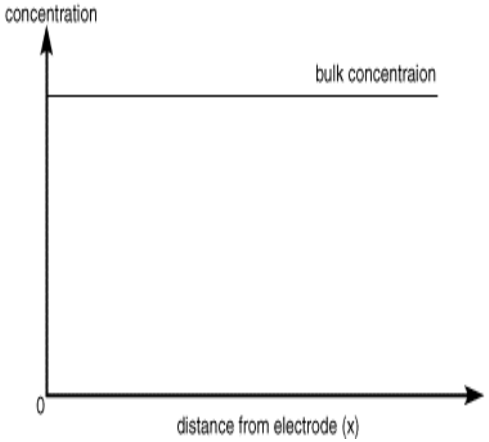
$$0 = \frac{0.0592}{n} \log \frac{[M_{red}]_s}{[M_{ox}]_s}$$

$$[M_{ox}]_s = [M_{red}]_s$$



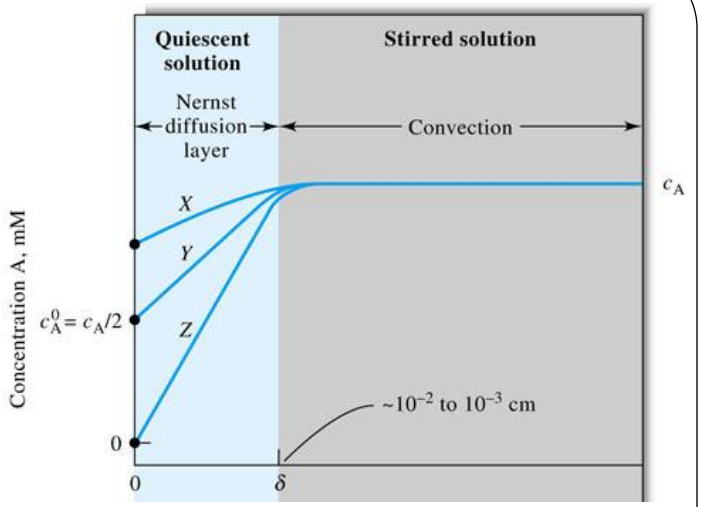






الجهد المطبق

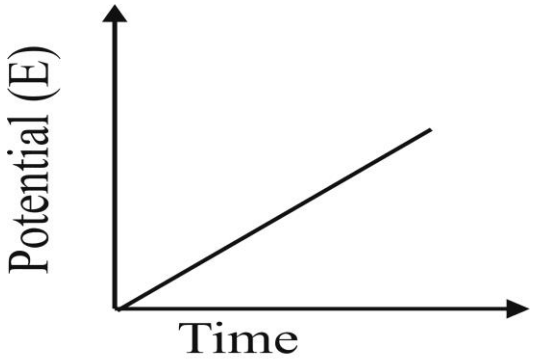
$E << E^o$

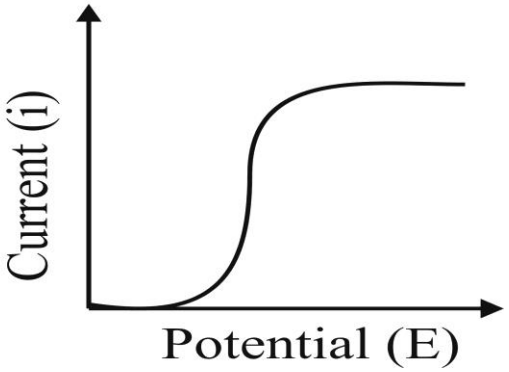


If $E_{appl} << E^o$:

$$E_{appl} = E^0 - \frac{0.0592}{n} \log \frac{[M_{red}]_s}{[M_{ox}]_s}$$

$$[M_{red}]_s >> [M_{ox}]_s$$





2. التيار الناشىء عند سطح القطب بهذه العملية يتناسب طرديا مع التركيز عند السطح والذى يساوى التركيز فى مركز المحلول

لقطب ذو سطح مستوى فإن التيار يكون:

التيار المقاس $(i) = nFAD_A\left(\frac{\delta_{CA}}{\delta_X}\right)$

where:

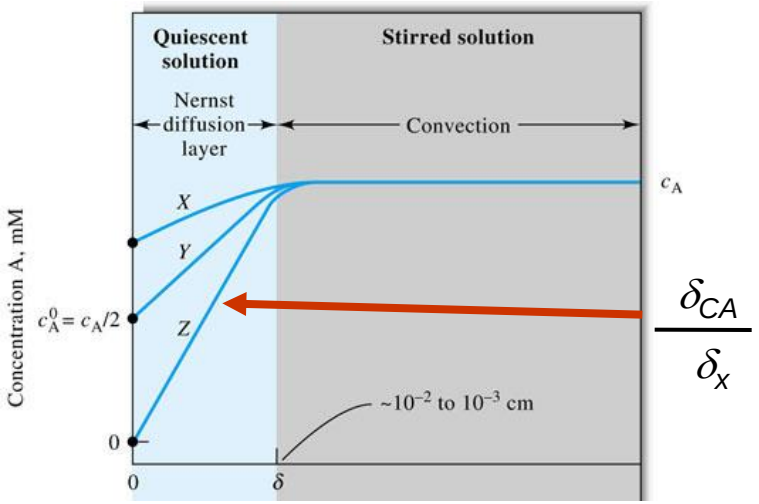
n = number of electrons in ½ cell reaction

F = Faraday's constant

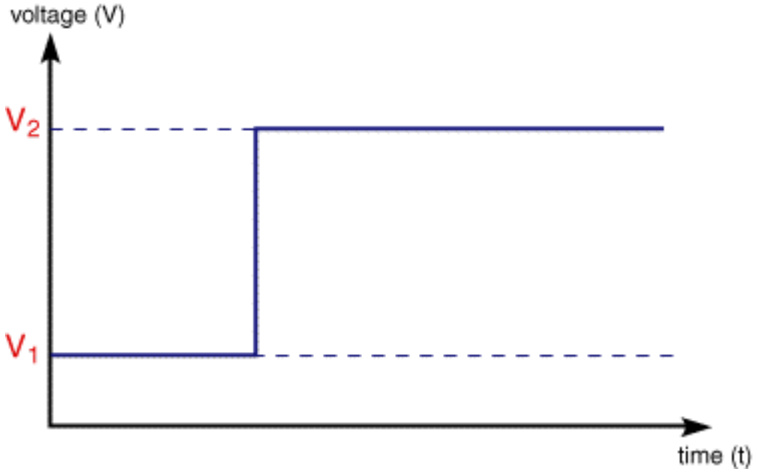
A = electrode area (cm^2)

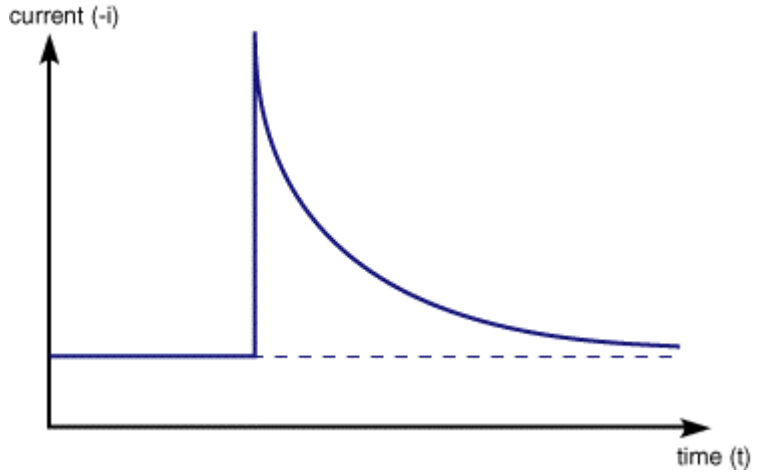
D = diffusion coefficient (cm^2/s) of A (oxidant)

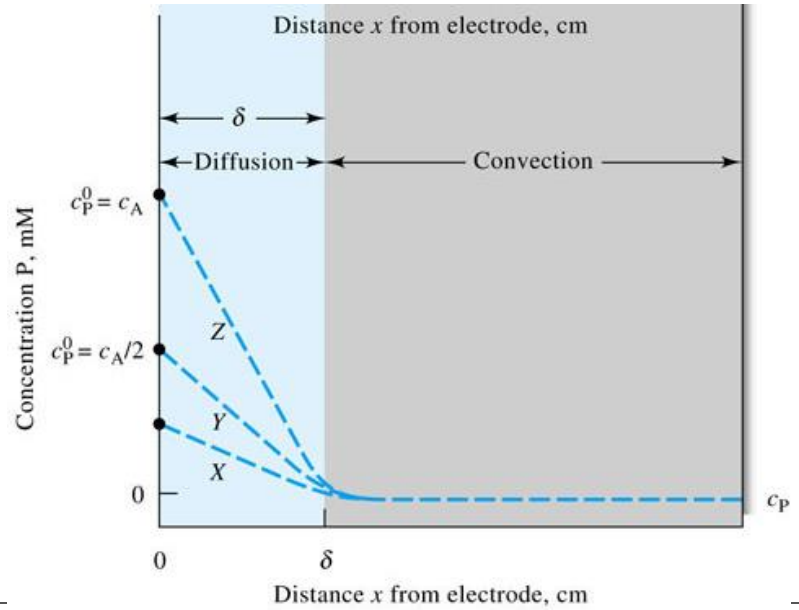
$\frac{\delta_{CA}}{\delta_X}$ ***= slope of curve between $C_{Mox,bulk}$ and $C_{Mox,s}$***



مع زيادة الزمن فإنه يحدث دفع للنطاقات أكثر وأكثر مما يؤدى الى نقص التيار حتى يصل الى نقطة معينة عندها يبدأ نقل الايونات بالتقليب ولاتصبح عملية الانتشار هى الخطوة المحددة لمعدل سير التفاعل أى أن وسيلة عملية النقل تتغير







سمك طبقة الانتشار (δ)

$$i = \frac{nFAD_{ox}}{\delta}(C_{ox,\,bulk} - C_{ox,s})$$

-أكبر ميل (أعلى قيمة للتيار) تحدث إذا:

$E_{appl} << E^o$, $(c_{ox,s} = 0)$

then $$i = \frac{nFAD_{ox}}{\delta}(C_{ox,\,bulk} - 0)$$

where: $$k = \frac{nFAD_{ox}}{\delta}$$

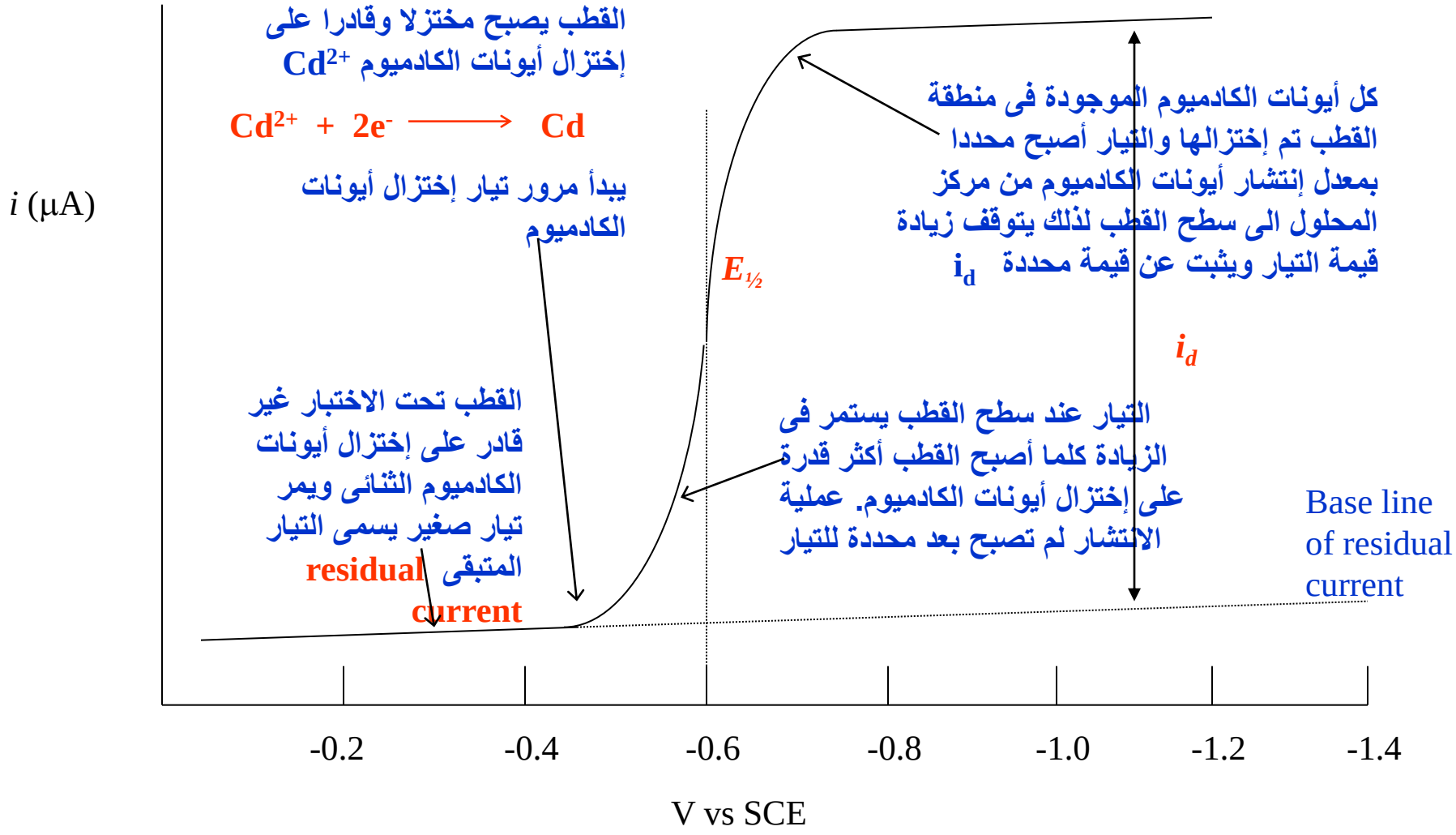
so: $$i = kC_{ox,\,bulk}$$

لذلك فإن التيار يتناسب طرديا مع تركيز الايونات النشطة كهروكيميائيا فى مركز المحلول

كذلك عند تقليب المحلول فإن δ تقل و i يزيد

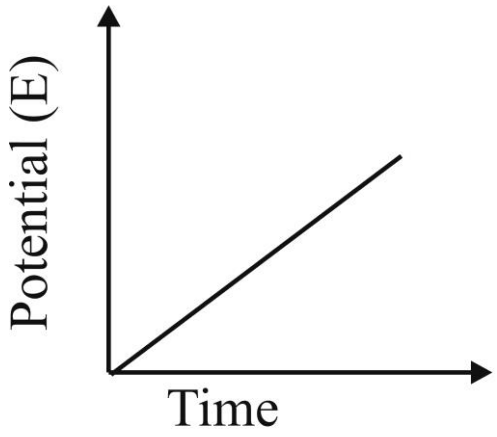
دائما يتم مسح الجهد المطبق على القطب تحت الاختبار بمعدل مسح ثابت خلال مدى معين محدد مسبقا

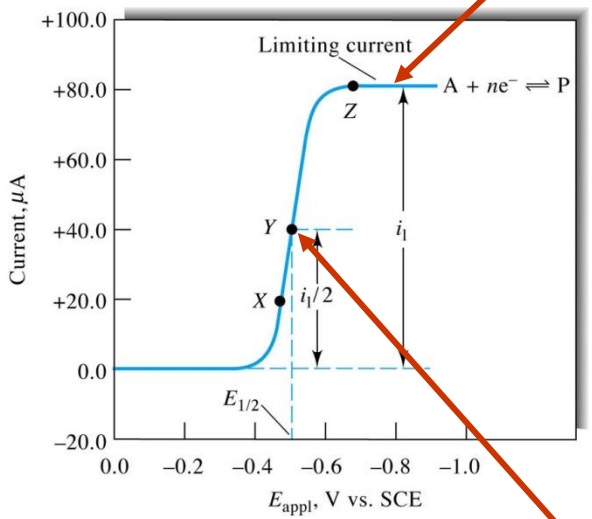
$0.001\ M\ Cd^{2+}$ فى $0.1\ M\ KNO_3$ محلول داعم

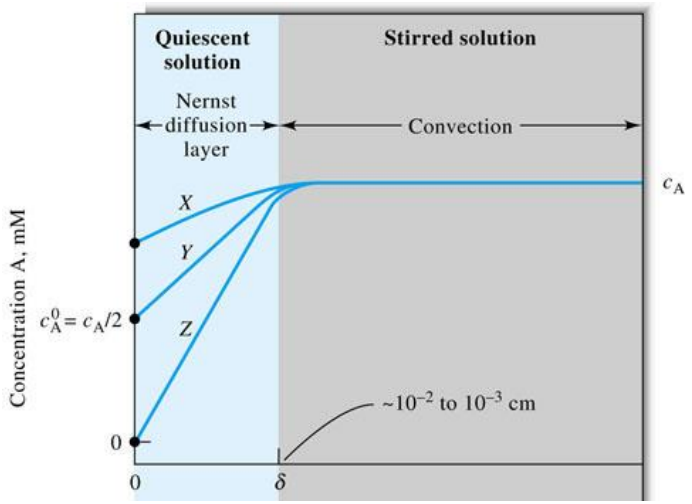


3. بمعرفة جهد نصف الموجة يمكن معرفة نوع الايون الموجود فى المحلول ومن معرفة قيمة التيار المحدد يمكن معرفة تركيز الايونات فى المحلول

التيار المحدد مرتبط بتركيز الاونات فى المحلول







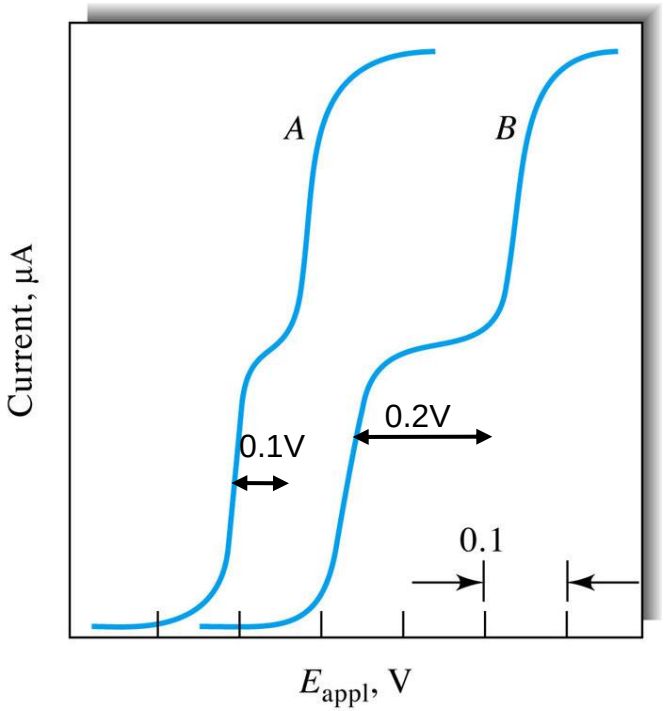
$E_{½}$ at ½ i

جهد نصف الموجة $E_{1/2}$

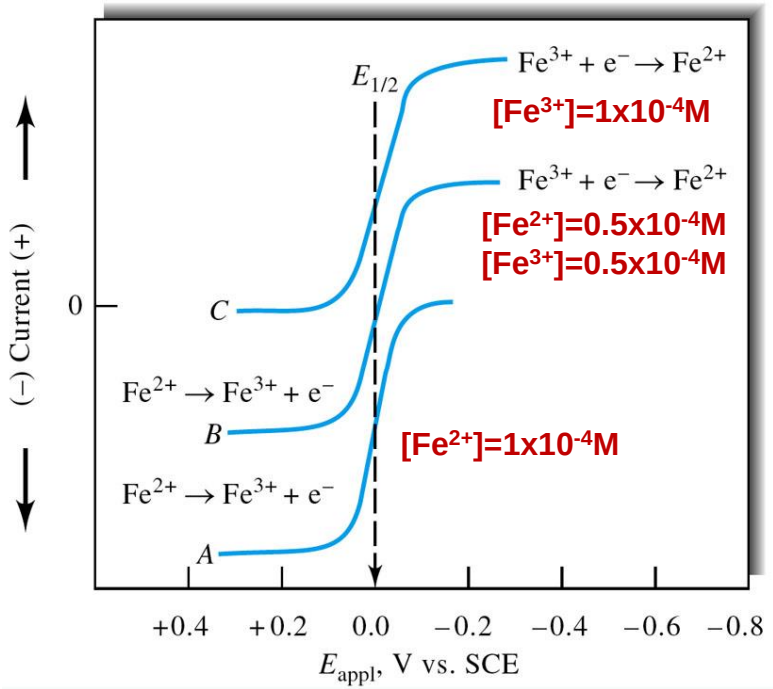
$$E_{1/2} = -0.5 = E^0 - E_{ref}$$

$$E^0 = -0.5 + SCE \quad \text{for } M^{n+} + me^- \rightarrow M^{(n-m)+}$$

4. الفولتاموجرام لمخلوط من المواد أو الايونات النشطة كهروكيميائيا

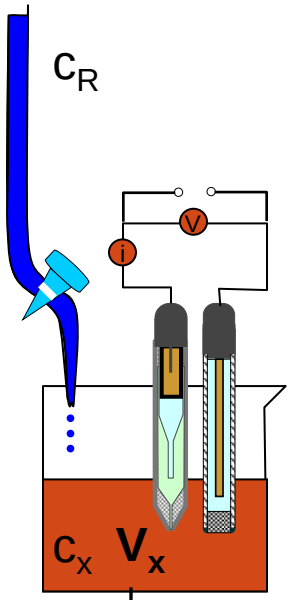


يمكن تقدير إثنين أو أكثر من الايونات وصفيا إذا كان الفرق بين جهود أنصاف موجات إختزالهم كافيا



إختلاف تراكيز عدة محاليل لنفس الايون يؤدى إلى لإختلاف قيم التيار المحدد ولايؤدى إلى إختلاف جهد الموجة لاختزال هذا الايون

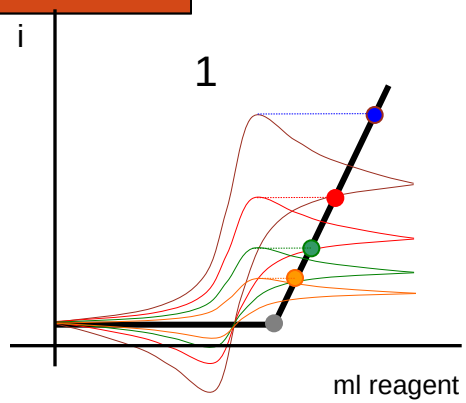
الطريقة الغير المباشرة Indirect Method

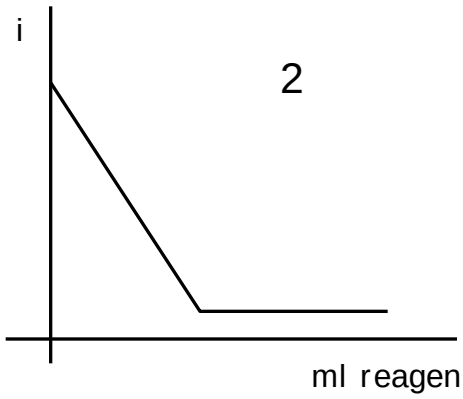


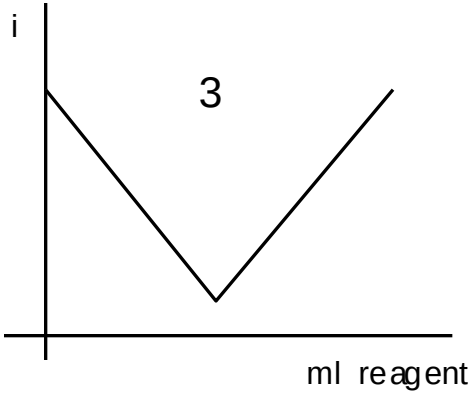
المعايرات الامبيروميترية: يتم تطبيق جهد يساوى جهد القمة peak لاختزال مادة معينة على قطب تحت الاختبار وهو قطب الزئبق المتساقط DME ويقاس التيار كدالة فى المادة القياسية المضافة

$$i_{ss} = 4 \cdot n \cdot F \cdot D \cdot c \cdot r \qquad i_p = 2.68 \cdot 10^5 \cdot n^{3/2} \cdot A \cdot D^{1/2} \cdot c \cdot v^{1/2}$$

r is the radius of the electrode.







1: non-electroactive sample, electroactive reagent (EDTA titrated with Pb^{2+})
2: electroactive sample,non-electroactive reagent (Pb^{2+} titrated with EDTA)
3: electroactive sample, electroactive reagent (Pb^{2+}titrated with $Cr_2O_7^{2-}$)

5. الفولتاميتر النبضى Pulse Voltammetry

أ. بدلا من التغيير لخطى فى الجهد المطبق E_{app} مع الزمن يتم إستخدام تغييرات متدرجة (نبضات) من الجهد المطبق .

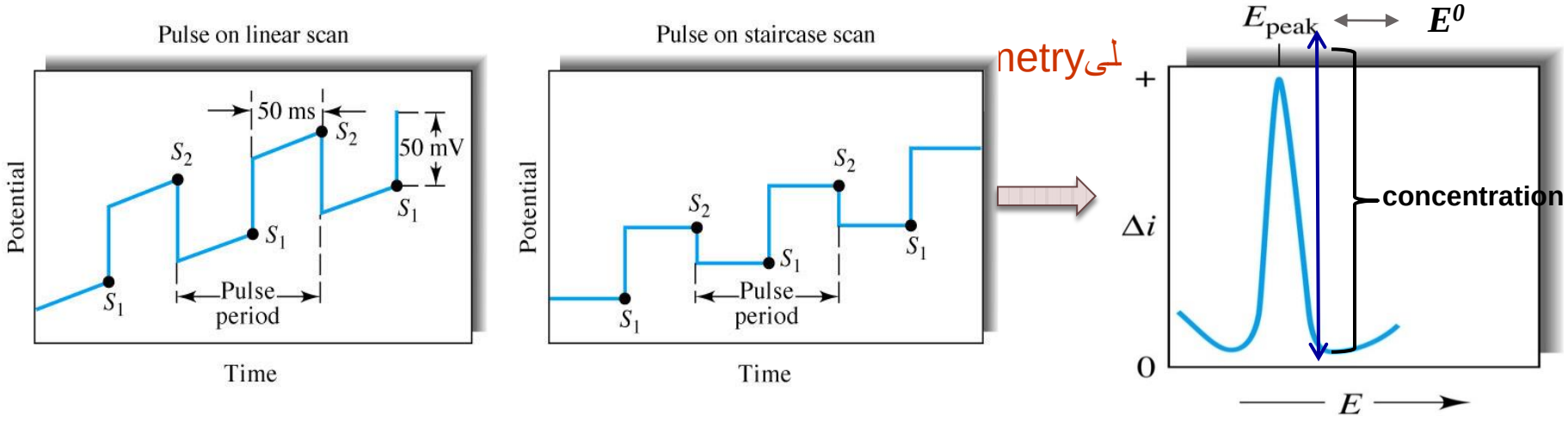
ب. يقاس التيار قبل وبعد النبضة الجهدية

S_1 قبل و S_2 بعد النبضة

-يرسم Δi مع E ($\Delta i = E_{S2} - E_{S1}$)

-إرتفاع القمة Peak يتناسب طرديا مع التركيز

-للتفاعل الانعكاسى فإن جهد القمة peak يساوى الجهد العكسى لنصف التفاعل ½ reaction



د. المميزات:Advantages

- يمكن بإستخدام هذه الطريقة التعرف على قمم peaks الفرق بينها فى الجهد فى حدود 0.04 – 0.05 V فى حين أن يمكن التفريق بين 2 peaks فى الفولتاميترى العادى إذا كان الفرق جهودهما 0.2 V

-تخفض حدود التركيزات المقدرة ب 100-1000 ضعف 10^{-7} to 10^{-8} M