الكيمياء الكهروتحليلية رقم ١

المقدمة:

تعتمد الطرائق التحليلية الكهربائية على الخواص الكهربائية للمحاليل والمحاليل نوعان :

محلول الكتروليتي = موصل للكهربائية و محلول لا الكتروليتي (غير موصل .)

الخلية الكهربائية : زوج من الأقطاب موضوع في محلول الكتروليتي (أنود وكاثود).

- خلية كلفانية : تنتج قوة دافعة كهربائية لصورة مستمرة نتيجة تفاعل كيميائي (يمر تيار كهربائي). (أنودها سالب)
- خلية الكتروليتية : تسلط قوة دافعة كهربائية خارجية لحث تفاعل كيميائي . (أنودها موجب) .

كل خلية الكتروليتية تتضمن في داخلها خلية كلفانية .

تأثيرات أي خلية تعتمد على :

مكونات المحلول (تركيب المحلول) . مادة صنع القطب . المسافة بين الأقطاب . وجود رج وتحريك . درجة الجرارة ومواصفات الدائرة الخارجية .

_ طرائق التحليل الكهربائي :

١- القياسات الجهدية : Potentiometry .

قياس جهد الأقطاب الغير المستقطبة في ظروف يكون بها التيار يساوي صفر وهي تطبيقات لمعادلة نيرنست Nernst ترسم العلاقة بين الجهد والفعالية .

٢- قياسات فولتية وبولاروكرافية : Voltametry &Polarography .

تتضمن تسليط جهد على قطب صغير مستقطب ثم بزيادة الجهد يقاس التيار وترسم العلاقة بين التيار والجهد .

٣- قياسات جهديه زمنية :Chrono Potenhometry .

تتضمن أمرار تيار ثابت معروف القيمة في المحلول ويقاس الجهد مع الزمن ويحتفظ الجهد بقيمة ثابتة لبعض الوقت تتناسب مع التركيز .تغير التيار مع الزمن بثبوت الجهد .

٤- القياسات التوصيلية : Conductometry .

تتضمن قياس التوصيلية بين قطبين خاملين متشابهين .

٥- الكولومتري : Coulomemetry .

دراسة العلاقة بين الكهربائية المارة في المحلول ومقدار التغير الكيميائي ، تطبيقات قوانين فاراداي .

تمثيل الخلية

$$Hg \;;\; Hg_2Cl_2 \;,KCl \;||$$

جسر ملحي سائل سائل صلب

نصف الخلية والقطب :

عند غمر فلز في محلول أيوناته ينشأ فرق جهد بين الفلز والمحلول بسبب ميل ذرات الفلز للنزول الى المحلول بشكل أيونات موجبة مخلفة الكتروناتها على سطح الفلز فيكتسب شحنة سالبة .

أنواع الأقطاب : موجبة وسالبة من ناحية الشحنة ومن ناحية العمل تقسم الى :

اقطاب مساعدة : تسمح بمرور التيار ولاتؤثر على التفاعل .

أقطاب دليل : لإكمال الدائرة الكهربائية ، جهدها ثابت عند تغير التيار ولا تتحسس أيونات المحلول .

قطب الكالوميل NCE,SCE و قطب الهيدروجين القياسي SHE

قطب فضة \ كلوريد الفضة Ag\Agcl و $g\backslash Hg_2SO_4$

أقطاب عاملة : أقطاب معدنية **و** أقطاب انتقائية

الأقطاب العاملة

- أقطاب معدنية
  - خاملة (الذهب Au، البلاتين Pt) لا تتفاعل ولا تتحسس
  - فعالة يقع التفاعل على سطوحها (الأنواع ١و٢و٣و٤)
- أقطاب انتقائية (ISE)
  - زجاجية
  - غير زجاجية

الأقطاب المعدنية

النوع الأول : فلز في حالة توازن مع أيوناته

$$(Zn^{+2} + 2e^- \rightarrow Zn^0 \qquad E^0 = -0.763\ V$$

$$(Cu^{+2} + 2e^- \rightarrow Cu^0 \qquad E^0 = +0.337\ V$$

المحلول الالكتروليتي لنصف الخلية هو المحلول الملحي للفلز مع الأيون السالب لأحد الأحماض القوية (كبريتات ، نترات ،كلورات)

$$Aox + ne \rightarrow Ared$$

النوع الثاني :فلز في حالة توازن مع محلول مشبع بملح قليل البذوبان

قطب الفضة \كلوريد الفضة:

$AgCl + e^- \rightarrow Ag^0 + Cl^-$ $E^0 = 0.222\ V$

قطب الزئبق \ كلوريد الزئبق :

$Hg_2Cl_2 + 2e^- \rightarrow 2Hg + 2Cl^-$ $E^0 = 0.267\ V$

تستخدم كأقطاب مرجعية . يضاف محلول ملح يحتوي على أيون سالب نفس الأيون السالب لمادة القطب Hg_2Cl_2 , AgCl , KCl

خواصها : سهلة التركيب والصنع . ثبات قيمة الجهد .أنخفاض معامل الحرارة .والاستنساخية

قطب الكالوميل المشبع SCE

$Hg_2Cl_{2\ (sat)} + 2e^- \rightarrow 2Hg^0 + 2Cl^-$ $E^0 = 0.246\ V$

قطب الكالوميل الاعتيادي NCE

$Hg_2Cl_2\ N + 2e^- \rightarrow 2Hg^0 + 2Cl^-$ $E^0 = 0.280\ V$

قطب الفضة \ كلوريد الفضة Ag|AgCl

$AgCl + e^- \rightarrow Ag^0 + Cl^-$ $E^0 = 0.237\ V$

النوع الثالث : فلز في حالة توازن مع ملحي قليلي الذوبان الأيون السالب لهما مشترك وذوبانية احدهما أكبر من الاخر .

$CdS_s \rightarrow Cd^{+2} + S^{-2}$

$Ag2S \rightarrow 2Ag+ + S^{-2}$

S^{-2} ايون الكبريتيد مشترك و ذوبانية $CdS > Ag_2S$

تمثل سلسلة الاقطاب الانتقائية Ion Selective Electrode (ISE)

النوع الرابع : صنفان ذائبان في حالتي تأكسد مختلفة بتماس مع قطب خامل (Pt) .

عمل القطب هو نقل الالكترونات من والى الايونات في المحلول

$Ce^{+4} + e^{-} \rightarrow Ce^{+3}$ $\quad E^0 = 1.61\ V$

$2Hg^{+2} + 2e^{-} \rightarrow Hg_2^{+2}$ $\quad E^0 = 0.920\ V$

$Fe^{+3} + e- \rightarrow Fe^{+2}$ $\quad E^0 = 0.771\ V$

العناصر الفعالة لا تستعمل كأقطاب :

1- لصعوبة منع التفاعل على سطوحها .

2- لكون سطوحها غير متماثلة .

انواع الخلايا : تتكون الخلية عادة من قطب مرجع وقطب دليل ومحلول

1- خلايا بدون التقاء المحاليل Cell without liquid junction

$$Pt , H_{2\ (g)} \mid Hcl_{(solu)} \mid Agcl_{(s)} , Ag$$

(+) ---------- (-)

ارسم مخطط الخلية

تمثل الخلايا الكلفانية وتستعمل للقياسات الدقيقة ويكون جهد الخلية هو مجموع جهود نصفي الخلية

2- خلايا فيها التقاء سائل Cell with liquid junction

$$Pt \mid H_{2\ (g)} , Hcl_{(solu)} \ \| \ Kcl_{(sat)} \mid Hg_2Cl_{2\ (s)} \mid Hg$$

(||) = تمثل التقاء السائل بين محلولين مختلفين عن طريق جسر ملحي لمنع امتزاج المحلولين مع بعضهما ، من مساوئها نشوء جهد اضافي يسمى جهد التقاء السائل .

$$E_{Cell} = (E_{left} - E_{right}) + E_j$$

رسم مخطط الخلية

خلايا فيها التقاء سائل اثنان J_1 , J_2

Ref E | Ref sol | salt bridge | sample || ISE

J_1 J_2

جهد التقاء السائل Ej : جهد ينتج من عدم تساوي نفاذية الايونات بين نصفي الخلية عند نقطة التقاء السائلين ويكون اما موجب او سالب ، لا يمكن التخلص منه ولكن يمكن تقليله بإبقاء تركيز الملح عالياً في جانب واحد من نقطة الالتقاء على ان تكون الانتقالية الايونات الملح متساوية مثل (KCl) . يستعمل عادة جلاتين KCl 3%+ المشبع الا في حالة تداخل Cl^- مع المحلول الذي يحتوي ايون Ag^+ فيستبدل ب(KNO_3 او NH_4Cl) .

الاستقطاب : يستقطب القطب اذا حصل للجهد تغير ملحوظ عن القيمة المحسوبة من معادلة نيرنست ، وذلك في الحالات الاتية

عند تسليط جهد على القطب .- سحب كمية من التيار . تغير تركيز الايون (استقطاب تركيزي).

فوق الفولتية Over voltage : الفرق بين جهد التوازن والجهد المتبقي . وهو القوة الاضافية اللازمة لجعل التفاعل يأخذ مجراه بمعدل معقول وتعتمد قيمته على كثافة التيار والحرارة ومادة التفاعل .

الجهد اللازم للخلية = الجهد الرجعي + الجهد الناتج من مقاومة الخلية

السلسلة الكهروكيميائية

تكتب تفاعلات انصاف الخلايا (الاقطاب) بشكل اختزال .

$A_{OX} + ne^- \rightarrow A_{red}$

$Zn^{+2} + 2e^- \rightarrow Zn^0$

قيم جهود الاختزال التي تسبق الهيدروجين لها اشارة سالبة وتكون اصعب اختزالا منه ولها القدرة على ان تحل محل الهيدروجين في مركباته (الماء والاحماض) ولا توجد في الطبيعة بالحالة العنصرية .

قيم جهود الاختزال لأنصاف الخلايا التي تلي الهيدروجين لها اشارة موجبة وتكون اسهل اختزالاً منه ولا تستطيع ان تحل محل الهيدروجين في مركباته وتوجد في الطبيعة بالحالة العنصرية .

الجهد (فولت)	التفاعل	القطب	أعلى السلسلة جهد سالب ، يحرر H2
=-3.045 V	$Li^+ + e^- \rightarrow Li$	Li^+ , Li	أضعف عامل مؤكسد
=-0.763V	$Zn^{+2} + 2e^- \rightarrow Zn$	Zn^{+2} ,Zn	
=0.000 V	$2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2$	H^+ , H_2	جهد = صفر
=+0.337V	$Cu+2^+ + 2e^- \rightarrow Cu$	Cu+2,Cu	
=+2.87 V	$F_2 + 2e^- \rightarrow 2F^-$	F_2 , F^-	أقوى عامل مؤكسد
			أسفل السلسلة جهد موجب ، لا يحرر H2

القيمة العددية لجهد الاختزال القياسي لأي نصف خلية تساوي القيمة العددية لجهد التأكسد القياسي نفس نصف الخلية ولكن تخالفه بالإشارة .

$Na^+ + e^- \rightarrow Na$ $\quad E^0 = -2.711$ V

$Na \rightarrow Na^+ + e^-$ $\quad E^0 = +2.711$ V

اقوى العوامل المؤكسدة هي تلك الواقعة على يسار السهمين وفي اسفل السلسلة

$Li + e^- \rightarrow Li^+$ $\quad = -V$

$F_2 + 2e^- \rightarrow 2F^-$ $\quad =+V$

F_2 اقوى العوامل المؤكسدة و ايون Li^+ اضعف العوامل المؤكسدة

اقوى العوامل المختزلة هي تلك الواقعة على يسار السهمين وفي أعلى السلسة .

Li = أقوى العوامل المختزلة . و أيون F^- = أضعف العوامل المختزلة .

العامل المؤكسد يكتسب الالكترونات يختزل عند الكاثود . والعامل المختزل يفقد الالكترونات ويتأكسد عند الأنود

في خلية يكون بها النحاس والخارصين كلاً في تماس مع أيوناته .

يكون قطب النحاس موجب (كاثود) فيختزل النحاس $Cu^{+2} + 2e^- \rightarrow Cu^0$

يكون قطب الخارصين سالب (أنود) فيتأكسد الخارصين $Zn \rightarrow Zn^{+2} + 2e$

عند الأنود يحدث التأكسد وتنتقل منه الألكترونات عبر السلك الخارجي الى الكاثود ليحصل الأختزال .

تفاعل الخلية الكلي لا يولد أو يستهلك الألكترونات بل ينقلها فقط .

القطب على اليمين – أختزال

القطب على اليسار – تأكسد

جريان الألكترونات من اليسار الى اليمين بالدائرة الخارجية يعطي قيمة جهد موجبة للخلية ويكون التفاعل تلقائي .

جهد الخلية = جهد أختزال الكاثود – جهد أختزال الأنود

$$E_{cell} = E_{cathod} - E_{anode}$$

سؤال ١١ هل يمكن حدوث التفاعل الاتي تلقائياً أم لا ؟

$$Fe^{+2} + Ni \rightarrow Fe^{0} + Ni^{+2}$$

$$E^0(Fe^{+2}\backslash Fe = -0.44\ V) \quad , \quad E^0(Ni^{+2}\backslash Ni = -0.25\ V)$$

عملية التأكسد فقدان e^- وتحدث عند الأنود و Ni فقد 2e أذن هو الأنود . عملية الاختزال اكتساب e^- وتحدث عند الكاثود و Fe^{+2} أكتسب $2e^-$ أذن هو كاثود .

$$E_{cell} = E_{cathod} - E_{anode}$$

$$E = E^0(Fe^{+2}\backslash Fe) - E^0(Ni^{+1}\backslash Ni)$$

$$= -0.44 - (-0.25)$$

$$= -0.44 + 0.25$$

$$= -0.19$$

بما ان الجهد سالب فالتفاعل لا يحدث تلقائياً .

ترتيب أنصاف الخلايا في السلسلة الكهروكيميائية يتفق مع نشاطها الكيميائي

١ـ الفلزات

الفلز الذي له جهد أختزال أقل يحل محل فلز له جهد اختزال أكبر في محلول أو منصهر مركباته .

$$Mg_s + Fe^{+2} \cdots\rightarrow Mg^{+2} + Fe$$

$E^0(Mg^{+2}\backslash Mg) = -2.375$, $E^0(Fe^{+2}\backslash Fe) = -0.44$

$E^0(Mg)$ هي أقل من $E^0(Fe)$

أذن Mg يحل محل Fe^{+2} في المحلول المائي (aq).

٢ ـ اللافلزات

اللافلز الذي له جهد اختزال أعلى يحل محله اللافلز الذي له جهد اختزال أقل في محاليل *مركباته* .

سؤال
يمكن الحصول على النحاس عمليا بالتحليل الكهربائي لمحلول أملاحه ولا يمكن الحصول مع الألمنيوم بنفس الطريقة ؟

سؤال
لماذا يتكون الحديد الثنائي Fe^{+2} ولا يتكون الحديد الثلاثي Fe^{+3} عند تفاعل فلز الحديد مع الأحماض المخففة ؟

لا توجد طريقة لحصول على الجهد المطلق للقطب ، لأن القياس يحتاج الى قطب ثاني لإكمال الخلية ،لذا يجب اختيار قطب يمكن اعتبار جهده = صفر .