

الكيمياء الكهروتحليلية رقم ١

المقدمة:

تعتمد الطرائق التحليلية الكهربية على الخواص الكهربية للمحاليل والمحاليل نوعان :

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

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

● خلية كلفانية : تنتج قوة دافعة كهربية بصورة مستمرة نتيجة تفاعل كيميائي (يمر تيار كهربائي). (أنودها سالب)

● خلية الكتروليتية : تسلط قوة دافعة كهربية خارجية لحدث 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 الحرارة 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 وبولاروغرافية : 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 .

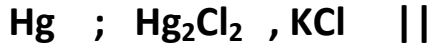
٤- القياسات التوصيلية : Conductometry .

تتضمن قياس التوصيلية بين قطبين خاملين متشابهين .

٥- الكولومتري : Coulometry .

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

تمثيل الخلية



جسر ملحي سائل سائل صلب

نصف الخلية والقطب :

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

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

أقطاب مساعدة : تسمح بمرور التيار ولا تؤثر 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 Hg_2SO_4

أقطاب عاملة : أقطاب معدنية و أقطاب انتقائية

خاملة (الذهب Au، البلاتين Pt) لا تتفاعل ولا تتحسس

فعالة يقع التفاعل على سطوحها (الأنواع ١ و٢ و٣ و٤)

أقطاب معدنية

الأقطاب العاملة

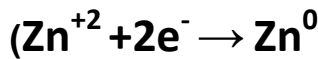
زجاجية

غير زجاجية

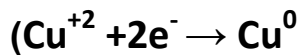
أقطاب انتقائية (ISE)

الأقطاب المعدنية

النوع الأول : فلز في حالة توازن مع أيوناته



$$E^0 = -0.763 \text{ V}$$



$$E^0 = +0.337 \text{ V}$$

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

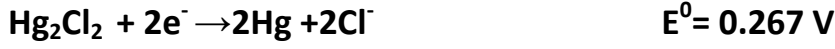


النوع الثاني : فلز في حالة توازن مع محلول مشبع بملح قليل الذوبان

قطب الفضة \كلوريد الفضة:



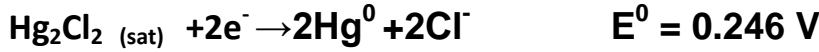
قطب الزئبق \ كلوريد الزئبق :



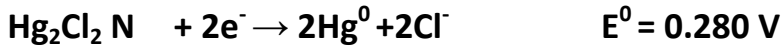
تستخدم كأقطاب مرجعية . يضاف محلول ملح يحتوي على أيون سالب نفس الأيون السالب لمادة القطب
 Hg_2Cl_2 , AgCl , KCl

خواصها : سهولة التركيب والصنع . ثبات قيمة الجهد . انخفاض معامل الحرارة . والاستتساخية

قطب الكالوميل المشبع SCE



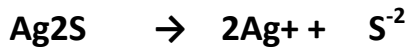
قطب الكالوميل الاعتيادي NCE



قطب الفضة \ كلوريد الفضة $\text{Ag}|\text{AgCl}$



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

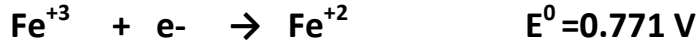
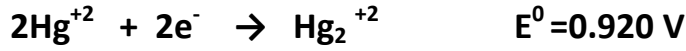
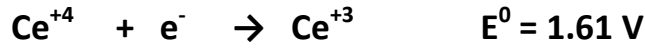


S^{-2} ايون الكبريتيد مشترك و ذوبانية $\text{CdS} > \text{Ag}_2\text{S}$

تمثل سلسلة الاقطاب الانتقائية Ion Selective Electrode (ISE)

النوع الرابع : صنفان ذائبان في حالتى تأكسد مختلفة بتماس مع قطب حامل (Pt) .

عمل القطب هو نقل الالكترونات من والى الايونات في المحلول



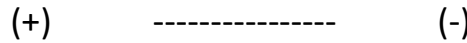
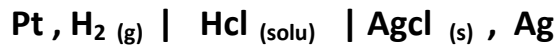
العناصر الفعالة لا تستعمل كأقطاب :

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



ارسم مخطط الخلية

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

2- خلايا فيها التقاء سائل Cell with liquid junction



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

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

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 E_j : 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 بـ (KNO_3 او NH_4Cl) .

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

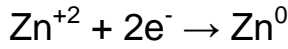
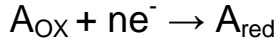
عند تسليط جهد على القطب .- سحب كمية من التيار . تغير تركيز الايون (استقطاب تركيزي).

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 .



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 .

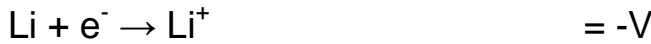
قيم جهود الاختزال لأنصاف الخلايا التي تلي الهيدروجين لها اشارة موجبة وتكون اسهل اختزالاً منه ولا تستطيع ان تحل محل الهيدروجين في مركباته وتوجد في الطبيعة بالحالة العنصرية .

الجهود (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 .



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



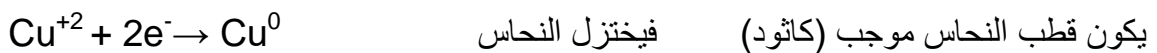
F2 أقوى العوامل المؤكسدة و ايون Li⁺ اضعف العوامل المؤكسدة

أقوى العوامل المختزلة هي تلك الواقعة على يسار السهمين وفي أعلى السلسلة .

Li = أقوى العوامل المختزلة . و ايون F⁻ = أضعف العوامل المختزلة .

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

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



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

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

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

القطب على اليمين – أختزال

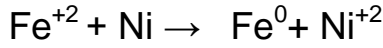
القطب على اليسار – تأكسد

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

جهد الخلية = جهد أختزال الكاثود – جهد أختزال الأنود

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

سؤال ١١ هل يمكن حدوث التفاعل الاتي تلقائياً أم لا ؟



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

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

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

$$E = E^0(Fe^{+2}/Fe) - E^0(Ni^{+2}/Ni)$$

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

$$= -0.44 + 0.25$$

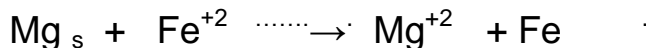
$$= -0.19$$

بما ان الجهد سالب فالنفاعل لا يحدث تلقائياً .

ترتيب أنصاف الخلايا في السلسلة الكهروكيميائية يتفق مع نشاطها الكيميائي

١- الفلزات

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



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

$E^0(\text{Fe})$ هي أقل من $E^0(\text{Mg})$

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

٢ - 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 اعتباره جهده = صفر .