

الطرائق الكهركيميائية

Electrochemical methods

Dr. Jehad M Diab

jehaddiab61@gmail.com

الطرائق الكهركيميائية: Electrochemical methods

وتسمى الكيمياء التحليلية الكهربية electroanalytical chemistry أو طرائق الأكسد والإرجاع.

تفاعلات الأكسدة والإرجاع: Redox reactions:

الأكسدة هي عملية فقدان للإلكترونات والإرجاع عملية اكتساب للإلكترونات. وهاتان العمليتان مرتبطتان فلا يوجد أكسدة بدون إرجاع والإلكترون ينتقل من جسم مانح إلى آخر مستقبل وانتقال الإلكترونات ينتج عنه تيار كهربائي بالإتجاه المعاكس للإلكترونات. إن ازدياد تركيز المادة التي تبادل الكثرونات يسبب زيادة عدد الإلكترونات وبالتالي زيادة شدة التيار الناشئة عن التفاعل.

طرائق التحليل الكهربائي:

تشمل الطرق **التحليلية الكهربائية** على قياس إما **التيار الكهربائي** المار بين زوج من الأقطاب الكهربائية منغمسين في المحلول قيد الدراسة (طرق **voltammetric** وطرق **amperometric**) أو قياس فرق الكمون بين زوج من الأقطاب الكهربائية منغمسين في المحلول المجهول. (الطرق الكمونية **potentiometric methods**). في كلتا الحالتين، العامل المقاس (**شدة التيار** أو **فرق الكمون**) يتناسب مع **تركيز المادة** المراد تحليلها.

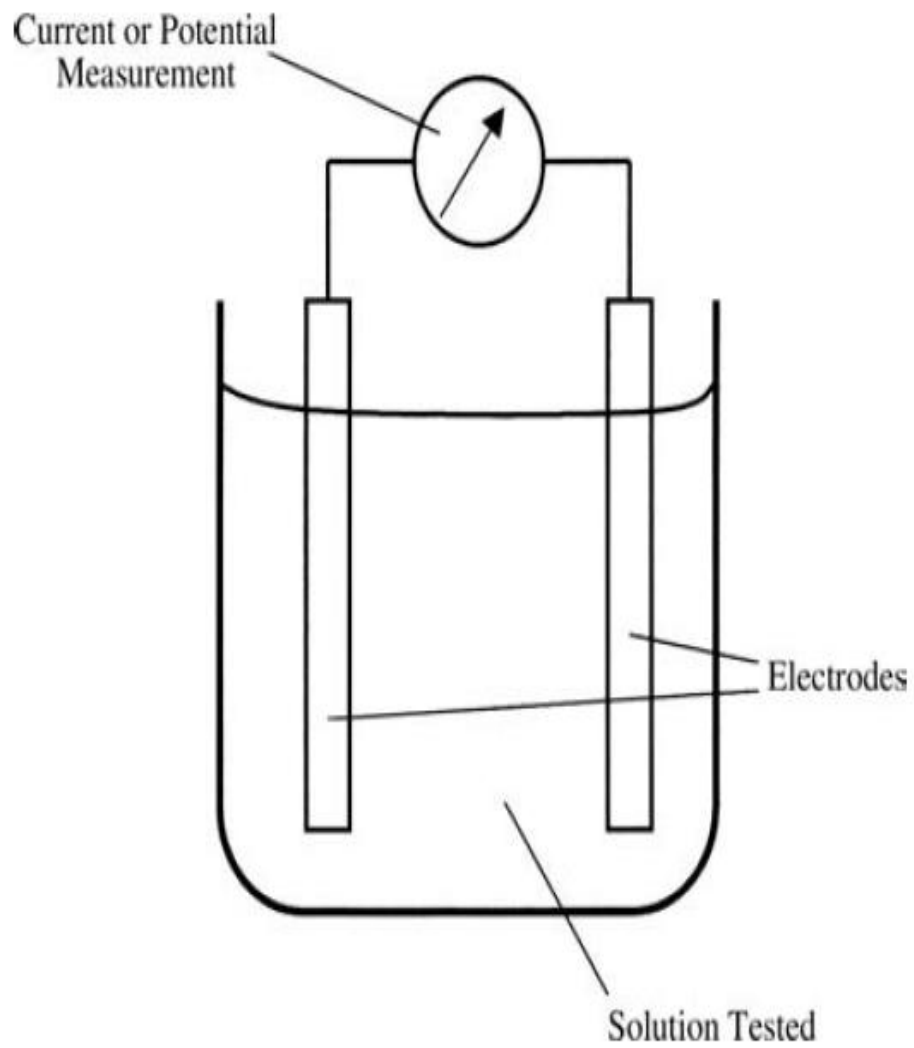


FIGURE 14.1 A representation of the general basis of electroanalytical methods.

التقنيات التحليلية الكهربائية هي امتداد لكيمياء الأكسدة والارجاع التقليدية، تحدث عمليات الأكسدة والارجاع على سطح أو داخل القطبين، الأكسدة على احد الالكترودات والارجاع على القطب الآخر. تستهلك الإلكترونات بعملية الارجاع على احد الاقطاب وتفقد بعملية الاكسدة على القطب الآخر. ويطلق على القطب الذي تحدث عنده الأكسدة بالأنود. ويطلق على القطب الذي يحدث عنده الارجاع بالكاثود. يسمى النظام الكامل، الأنود متصلا مع الكاثود عن طريق ناقل خارجي بالخلية الكهركيميائية **electrochemical cell** و تسمى تفاعلات الاكسدة والارجاع الفردية بأنصاف التفاعلات **half-reactions**. تسمى الالكترودات مع انصاف تفاعلاتها بانصاف الخلايا **half-cells**. تكون أنصاف الخلايا غالبا في حجرات منفصلة من الزجاج او البلاستيك لمنع التلوث. يجب أن يكون هناك اتصال بين انصاف الخلايا لتسهيل الانتشار الايوني **ionic diffusion**. ويدعى هذا الاتصال **بالجسر الملحي** ويكون على شكل حرف U مقلوب يحوي محلول كهروليت او عبارة عن قرص مسامي.

الخلية الغلفانية galvanic cell هي واحدة من خلالها يمر التيار الكهربائي (مع تقدم تفاعل الاكسدة والارجاع) تلقائياً بسبب الميل القوي للمكونات المتفاعلة لتعطي او تأخذ **الالكترونات.الخلية الكهروليتية electrolytic cell** هي خلية لا يمر خلالها التيار الكهربائي تلقائياً ، لكن يستخدم مصدر خارجي للتيار الكهربائي ،مثلاً عن طريق بطارية ،في الدارة لدفع التفاعل في اتجاه معين.

الطرق الكمونية potentiometric methods تشمل خلايا غلفانية والطرق الامبيرية والفولطية amperometric and **voltammetric methods** تشمل خلايا كهروليتية.

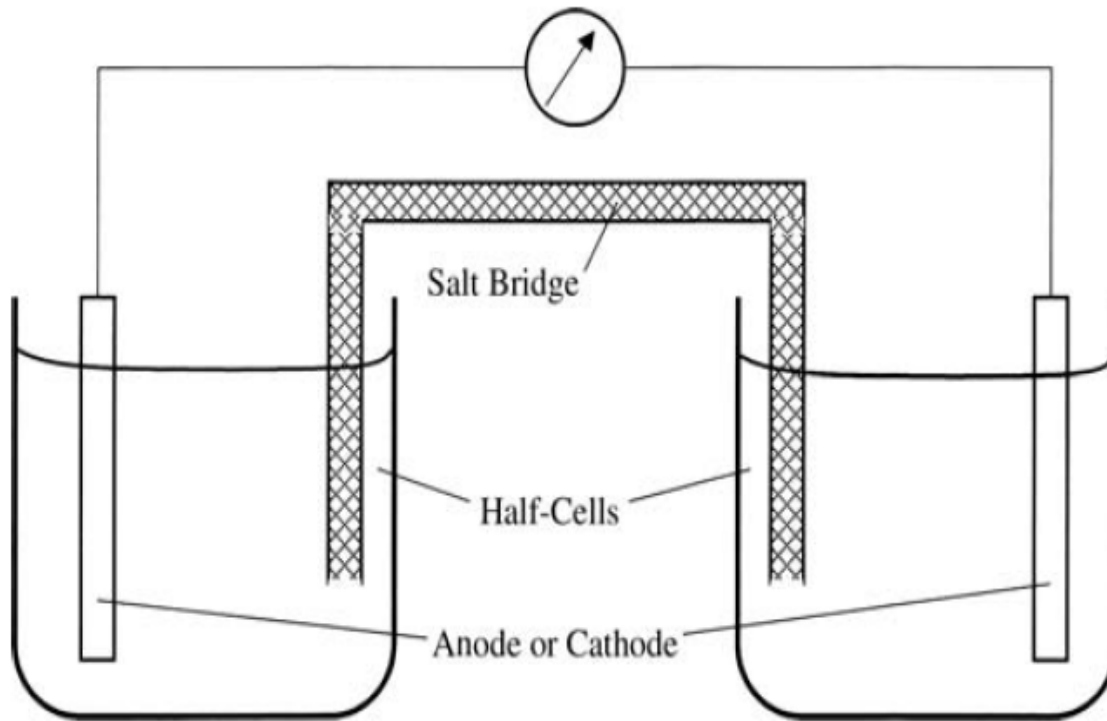


FIGURE 14.2 A representation of an electrochemical cell as described in the text. One electrode is the anode, the other the cathode, and electrons generated by the oxidation process at the anode flow through the external circuit to the cathode, where reduction takes place. This flow of electrons constitutes electrical current in the external circuit.

Types of electrochemical cells:

- a. Galvanic cells
- b. electrolytic cells

Electrolytic cells:

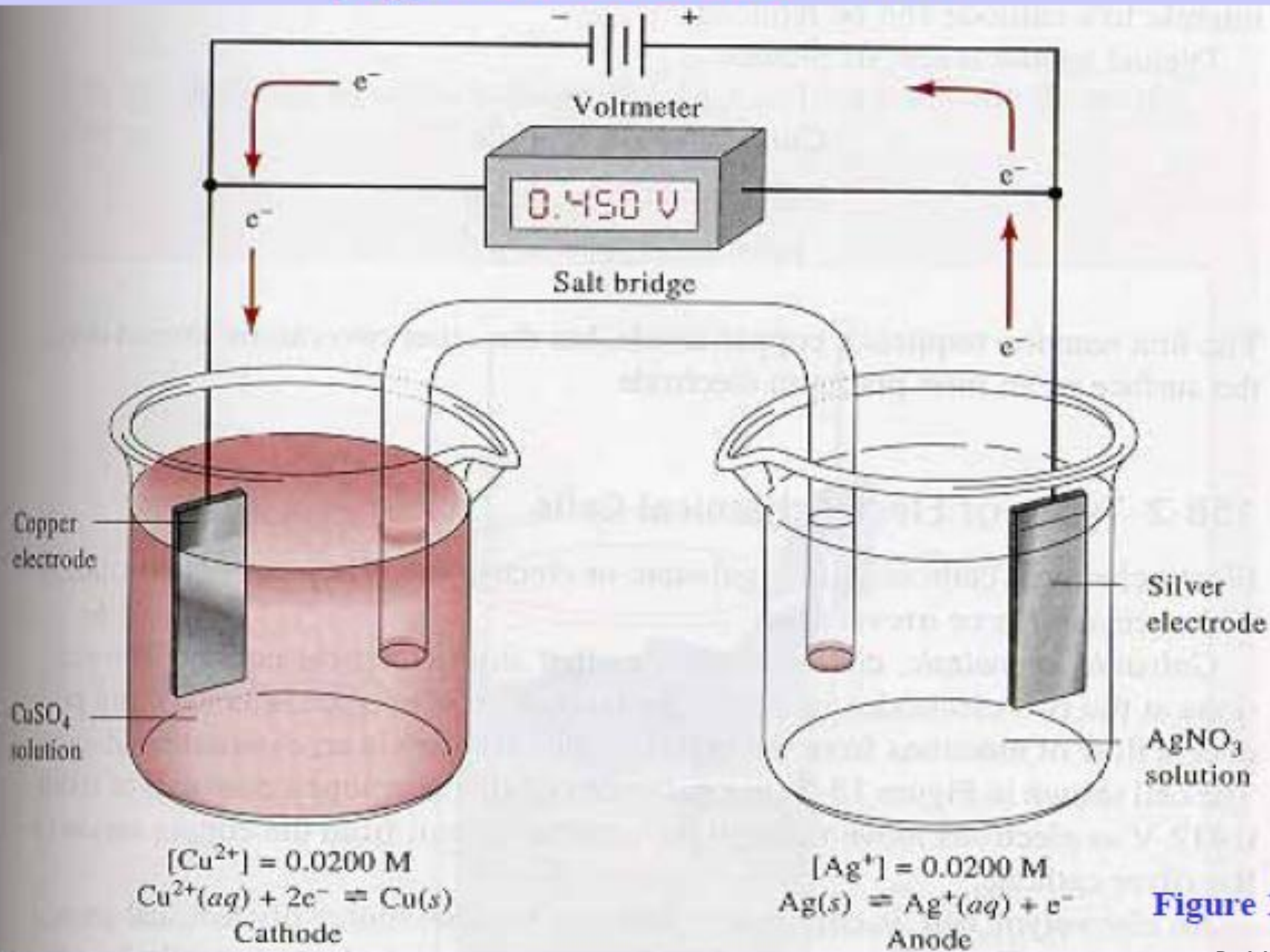


Figure 14 - b

الطرائق الكهروكيميائية Electrochemical methods

ليكن لدينا التفاعل التالي:



نصف تفاعل الأوكسدة: $\text{Sn}^{2+} \Rightarrow \text{Sn}^{4+} + 2e^-$

نصف تفاعل الإرجاع: $2\text{Fe}^{3+} + 2e^- \Rightarrow 2\text{Fe}^{2+}$

إن مضاعفة كمية الحديد والقصدير يؤدي مضاعفة عدد الإلكترونات وبالتالي مضاعفة شدة التيار الكهربائي (التناسب طردي بين عدد الإلكترونات وشدة التيار المتشكلة وبين كمية المادة أو تركيزها).

مثال: لدينا خلية كهروكيميائية مكونة من بطارية (مصدر مستمر للتيار

الكهربائي) + الكترودين موضوعين في محلول من كلوريد النحاس

CuCl_2 إن إمرار التيار الكهربائي (وصل الدارة) يسبب:

-أوكسدة: هجرة أيونات الكلوريد Cl^- السالبة إلى القطب الموجب حيث يتأكسد

الكلوريد إلى الكلور الغازي Cl_2 : $2\text{Cl}^- \rightarrow \text{Cl}_2 + 2e^-$

إرجاع: تهاجر أيونات النحاس الموجبة إلى القطب السالب حيث يكتسب أيون النحاس الكهرونيين ويترسب **على القطب السالب**: $Cu^{2+} + 2e^{-} \Rightarrow Cu$
لايختلف هذا التفاعل عن التفاعل في المثال الأول وإنما اختلف المسبب ففي التفاعل الأول: **السبب كيميائي** والثاني **السبب كهركيميائي**.

كمونات الإلكترود

Electrode potentials, e

A measure of how willing a species is to gain or lose electrons.

قياس لميل المادة على ان تكسب او تفقد الكترونات

Standard potentials, e^0 (المعيارية) الكمونات القياسية

Potential of a cell acting as a cathode or anode compared to the standard hydrogen electrode.

كمون الالكترود بالمقارنة الكترود الهيدروجين القياسي

Values also require other standard

conditions. (when the activities of all reactants and products are unity.)

Electrode potentials

الكتروود الهيدروجين القياسي

Hydrogen electrode (SHE)

(Reference electrode, has constant pot.)

The ultimate reference electrode.

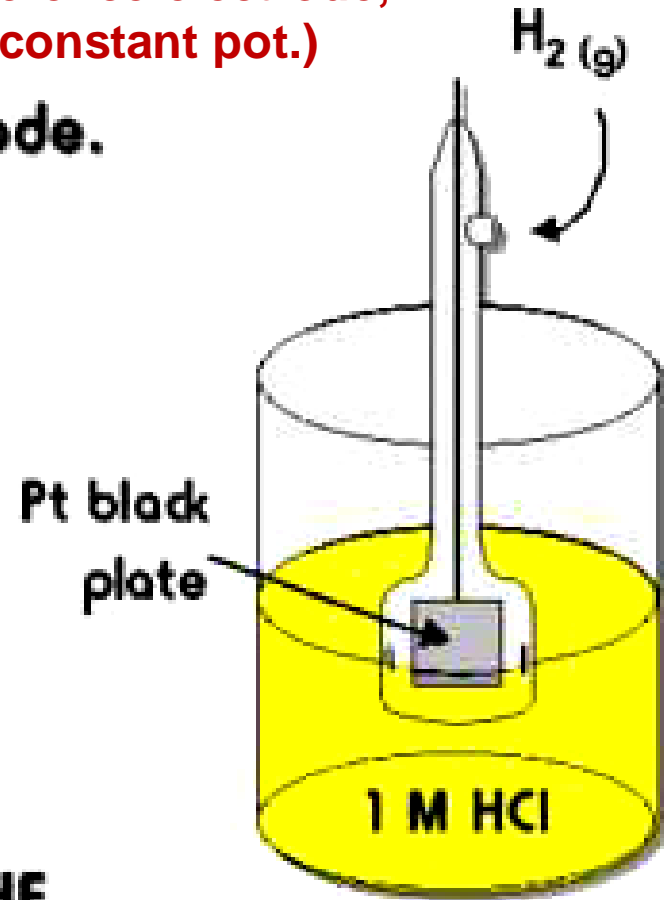
H₂ is constantly bubbled into a 1 M HCl solution



$$E^\circ = 0.000000 \text{ V}$$

All other standard potentials are then reported relative to SHE

كل الكمونات القياسية الاخرى قيست نسبة لالكتروود الهيدروجين القياسي



1 M

1atm

فائدة e^0 :

- تحديد هوية المادة
- تحديد اتجاه التفاعل (الجملة ذات e^0 الأكبر تؤكسد الجملة ذات e^0 الأقل)
- ترتيب المواد حسب تزايد قوتها المؤكسدة أو المرجعة

Standard reduction potentials

comparative (relative) to SHE

Half reaction	E°, V
$F_2 + 2H^+ + 2e^- = 2 HF$	3.06
$Ce^{4+} + e^- = Ce^{3+}$ (in 1N HCl)	1.28
$O_2 + 4H^+ + 4e^- = 2 H_2O$	1.229
$Ag^+ + e^- = Ag$	0.800
$2H^+ + 2e^- = H_2$	0.000
$Fe^{2+} + 2e^- = Fe$	-0.440
$Zn^{2+} + 2e^- = Zn$	-0.763
$Al^{3+} + 3e^- = Al$	-1.66
$Li^+ + e^- = Li$	-3.04

Oxidizing power increases 

 Reducing power increases

Concentration dependence of potential E

اعتماد الكمون E على التركيز

تعتمد E^0 على الشروط القياسية او المعيارية. تختلف قيم ال E اذا اختلف تراكيز العوامل المؤكسدة والمرجعة عن الشروط المعيارية. يمكن ان يقاس فرق الكمون بين الكترودين (الكترود مشير والكترود شاهد او مرجعي) باستخدام **مقياس الكمون potentiometer**. يغمس الالكترود المشير في محلول المادة قيد الدراسة في نصف الخلية الاولى، مع وصل نصف الخلية هذه بنصف خلية ثانية بجسر ملحي. تحتوي نصف الخلية الثانية على الكترود مرجعي(له تركيب محدد وكمون ثابت).

يحسب كمون الالكترود نظرياً من علاقة نرنست **Nernst**.

$$e = e^0 + \frac{0.059}{n} \log \frac{[ox]}{[Red]}$$

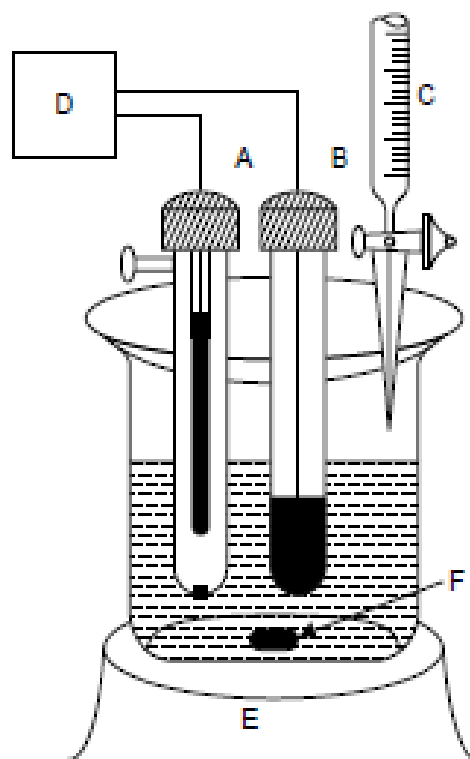


Figure 16.2 : A Potentiometric Titration Assembly.

The various components shown in Figure 16.2, are as follows :

A = Saturated Calomel Electrode (SCE),

B = Indicator Electrode,

C = Burette to discharge titrant in the reacting vessel,

D = pH Meter with a mV scale,

E = Magnetic stirrer with variable speed, and

F = Magnetic Guide.

قياس الكمون: Potentiometry

هي طريق تحليل يتم من خلالها تقدير تركيز الايون او المادة بوضع الكترود (مجس) **sensor** مناسب في محلولها.

□ يقاس كمون الالكترود المشير **indicator** بالنسبة لإلكترود مرجعي **reference** له كمون ثابت.

□ يعين تركيز الايون من علاق نرنست:

$$E_{25^{\circ}\text{C}} = E^{\circ} - 0.059/n \log 1/[M^{n+}]$$

□ كمون الخلية (**emf**) هو فرق الكمون بين الإلكترودين (الكاثود والآنود).

□ بما ان كمون الالكترود المرجعي ثابت يعزى التغير كمون في الخلية **e.m.f.** الى تغير كمون الالكترود المشير والذي بدوره يرجع الى تغير تركيز الايون او المادة قيد المعايرة.

كمون التفكك أو الحرج critical or decomposition potential

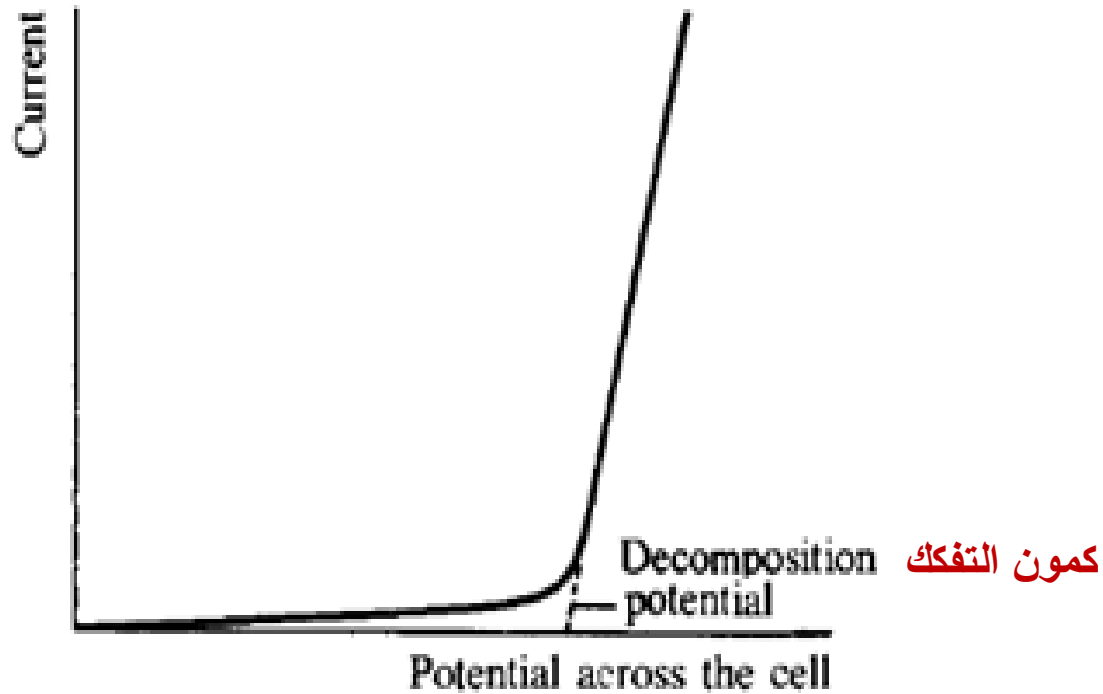
نأخذ محول يحوي ملح MX يتشرد : $MX \rightarrow M^+ + X^-$

نضع في المحلول قطبين موصولين إلى بطارية. بتطبيق فرق كمون بين القطبين تهاجر الأيونات نحو الإلكترود المخالف لها بالإشارة ، وبجوار القطب يجري تبادل الإلكترونات بين الأيون والقطب وبعدها التبادل الإلكتروني يتحقق التفاعل الكهركيميائي. إن القيم الصغرى للكمون المطبق لاتؤدي إلى تفاعل كهركيميائي ، إن زيادة الكمون المطبق يجعلنا نصل إلى قيمة للكمون ينشأ بعدها التيار الناتج عن التفاعل ، هذه القيمة هي كمون التفكك ويرمز له e_d . عند هذه القيمة أو أعلى منها تحدث عمليتي : الهجرة يهاجر الأيون إلى القطب المخالف له بالإشارة و التفاعل الكهركيميائي.

شروط حدوث التفاعل الكهركيميائي :

- إن التفاعل يتم حول القطب (السالب والموجب) فقط بطبقة سماكتها 100 ميكرون وبالتالي لابد من وصول الأيونات إلى جوار القطب.
- الوصول إلى قيمة كمون التفكك e_d .

يوجد بعض الشوارد التي تكون غير قادرة على تبادل الإلكترونات عند القطب وتوصف أنها غير فعالة كهربائياً ولا تسبب تفاعلاً كهركيميائياً.



Observed current-voltage relation for electrolysis

علاقة تركيز المحلول بشدة التيار المتشكلة:

يحصل التفاعل الكهركيميائي بسرعة بجوار القطب في طبقة سمكها 100μ وعلى هذا يكون التركيز بجوار القطب تقريباً يساوي الصفر (الأيون يصل ويحصل عليه التفاعل بسرعة)، ويكون التركيز بجوار القطب مختلفاً عن التركيز داخل المحلول. أن هذا الاختلاف في التركيز يسبب حدوث عملية تعويض في التركيز بجوار القطب من داخل المحلول بالانتشار **diffusion** وإن عملية التعويض تتناسب مع تركيز المحلول. وكلما كان التعويض أسرع كانت سرعة التفاعل الكهركيميائي أكبر، وبالتالي كلما ازداد تركيز المحلول ازدادت سرعة التفاعل وازدادت بالنتيجة شدة التيار الناتجة.

عبر **Fick** عن هذا التناسب الخطي بالعلاقة : $i_d = k_d C$ حيث i_d شدة تيار الانتشار الناشئ عن التفاعل. K_d ثابتة الانتشار وتعلق بطبيعة المادة. C تركيز المادة ضمن المحلول.

العلاقة بين الكمون المطبق وشدة التيار الناتجة عن التفاعل :

• إن عملية الأكسدة والإرجاع لمادة فعالة كهربائيا (قابلة للأكسدة والإرجاع) تحدث عند المصعد anode الموجب والمهبط cathode السالب على التوالي. تبدأ شدة التيار بالزيادة عندما يصبح الكمون المطبق سالبا او موجبا بمقدار ما يكفي لتحليل المادة كهربائيا، نلاحظ الوصول الى حد أعلى لشدة التيار تسمى عتبة الشدة (قيمة حدية (limiting value) وتحدد بتركيز المحلول حسب علاقة Fick: $i_d = kc$ (شدة تيار الانتشار، k ثابتة الانتشار، c تركيز المادة) ، أي ازدياد في الكمون لا يزيد شدة التيار وتصبح الخلية مستقطبة . عندئذ تكون شدة تيار الانتشار i_d تتناسب طردا مع تركيز المادة الفعالة كهربائيا في المحلول (تركيز المادة بجوار القطب لايساوي تركيز المادة في المحلول).

يدعى الالكترود الذي يعتمد كمونه على شدة التيار الالكترود القابل للإستقطاب polarizable.

كمنون نصف الموجة half wave potential

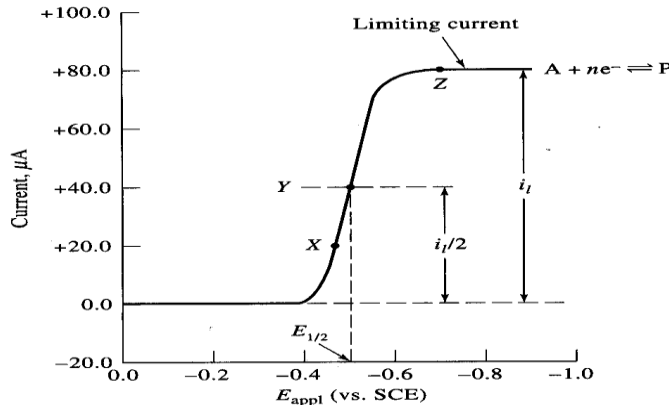
نسمي الكمنون المقابل لمسقط نصف الموجة على محور الكمنون ب كمنون نصف الموجة $E_{1/2}$ وهي ذاتها الكمنون الحرج. وهي ذاتها الكمنون القياسي وبالتالي بقياسها نستطيع تحديد هوية المادة ومن خلال تحديد ارتفاع الموجة نستطيع تحدد التركيز..

تتميز المواد الفعالة كهربائيا electro active species بقيم كمنونات انصاف موجاتها $e_{1/2}$ وهي ثوابت تتعلق بكمنونات الالكتروود القياسية وتعطى بالعلاقة التالية:

$$E_{1/2} = e^0 + 0.059/n \log k_{ox}/k_{red}$$

ثابتي الانتشار k_{red} و k_{ox} لنفس المادة متساويان وبالتالي $k_{ox}/k_{red}=1$

$$E_{1/2} = e^0 \text{ اي}$$



فائدة كمون نصف الموجة: $E_{1/2}$

إذا أردنا إجراء تفاعل كهركيميائي فإننا نقوم بأخذ قيمة الكمون القياسي أو كمون نصف الموجة أو كمون التفكك ونطبقها على الوسط مباشرة (بدلاً من تجريب قيم الكمون المختلفة لمعرفة القيمة التي تسبب حدوث التفاعل).
قيم $e_{1/2}$ مستقلة عن تركيز المحلول، لكن تعتمد على تركيب الكهرليت الداعم (غير فعال كهربائياً) **supporting electrolyte** الذي يؤثر على e^0 إذا تشكلت معقدات. يتراوح الكمون المطبق بين - 1.9 فولت إلى + 0.2 فولت باستخدام الكترود الكالومل SCE المرجعي.

القياسات الفولطية: voltammerty

تتضمن الطرق الكهروكيميائية electrolytic or electrolysis بعضها من أكثر التقنيات الآلية دقة وحساسية. تعتمد هذه الطرق على أكسدة العينة قيد التحليل أو إرجاعها لدى الكترود (قطب) ملائم ثم الربط بين كمية الكهرباء (مقدار التيار الكهربائي) وبين كمية عينة التحليل وقد يكون التحليل الكهربائي تاما، كما في الطرق الوزنية الكهربائية أو الطرق الكولونية coulometric or electrogravimetric methods methods وتناسب هذه الطرق عادة العينات ذات المقادير الكبيرة (كميات من مرتبة الملي مول من المادة أو أقل في بعض الحالات). وقد يكون جزء العينة قيد التحليل محدود جدا (من مرتبة الميكرومول)، كما في تقنية التيار (i) - فرق كمون (e). وبما أن الكمون الذي تتأكسد عنده عينة مجهولة أو ترجع يعتمد على نوعية المادة، يمكن تحقيق الإنتقائية في طرق التحليل الكهروكيميائية بالاختيار المناسب لكمون التحليل. تتمتع هذه الطرق بالتنوع ولا حاجة للفصل المسبق في أكثر الأحيان، لذلك تتصف السرعة.

تستخدم تقنية القياسات الفولطية **voltammerty** في التحليل الكهربائي الميكروي الكترودا ميكرويا (من البلاتين مثلاً). ويتم هنا مسح scanning الكمون حيث يعطي محلول ممدد من العينة المجهولة تيارا حديا عند كمون معين في مجال الميكرو أمبير أو اقل يكون متناسبا مع تركيز المادة المجهولة. اما القياسات الامبيرية **Amperometry** فهي تطبيق للقياسات الفولطية **عند كمون محدد** بهدف **تتبع تغير تركيز المادة قيد التحليل عند معايرتها بتتبع تغير شدة التيار**. أهم الإلكترودات في القياسات الفولطية هو الإلكترود العامل **working electrode** ويتكون من العديد من المواد مثل:

الزئبق، الفضة، البلاتين، الذهب، الكربون، النيكل، البالاديوم

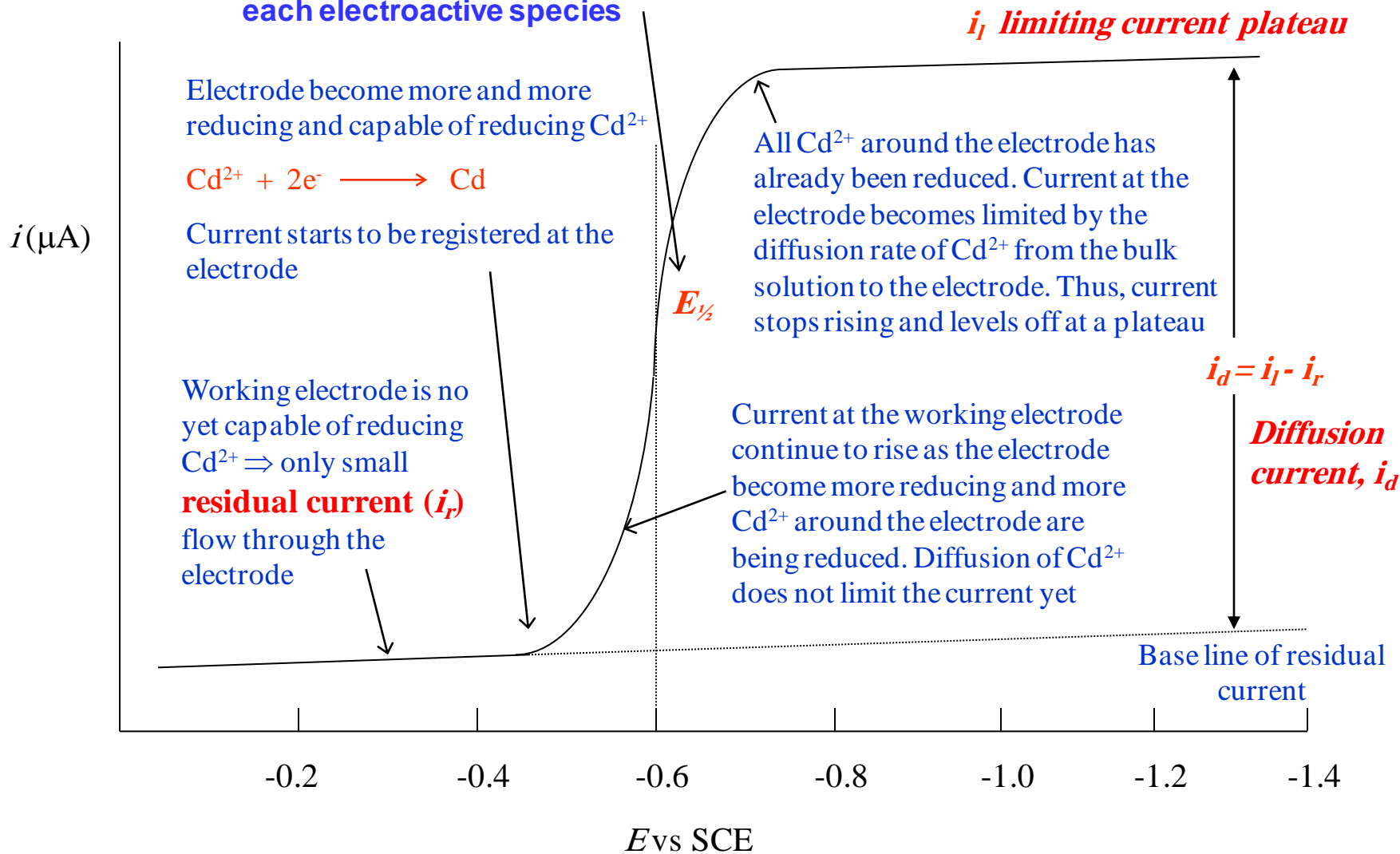
البولاروغرافي Polarography

- ✓ عندما تتم القياسات الفولطية باستخدام الكترود الزئبق بالتنقيط DME ،تسمى التقنية البولاروغرافي ويسمى جهاز القياس بالبولاروغراف .
- ✓ الكترود الزئبق العامل ينقط قطرة واحدة من اسفل الانبوب الشعري.
- ✓ بعد قياس شدة التيار وفرق الكمون تزال القطرة ميكانيكياً.
- ✓ ثم تعلق قطرة جديدة من الزئبق ويتم قياس شدة التيار وفرق الكمون

مبدأ العمل: تطبيق قيم متدرجة من فرق الكمون على الوسط حتى حصول التفاعل الكهركيميائي وعند حصوله نكون عند $E_{1/2}$ (يمكن معرفة هوية المادة من $E_{1/2}$ وبمعرفة قيمة الشدة الحدية للتيار i نستطيع معرفة تركيز المادة من خلال علاقة Fick. يجب أن تنطبق شروط التحليل الكهربائي الدقيق على البولاروغراف.

Current – Voltage Relationship (*i*-*E* curve) in Polarography

Half-wave potential characteristic for each electroactive species

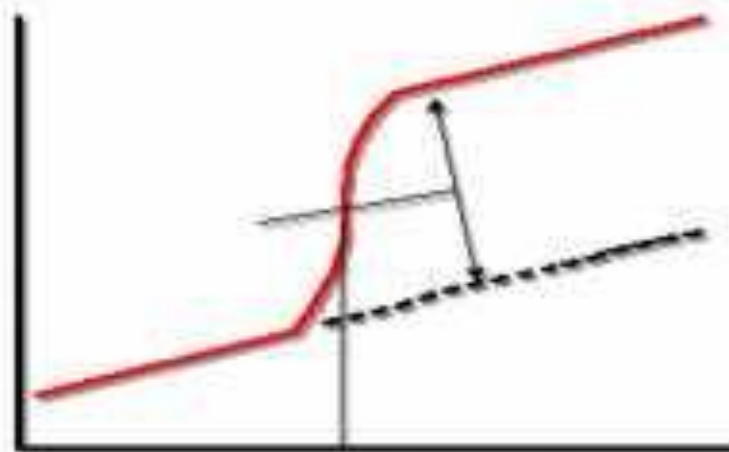


Polarographic data

Halfwave potential

The $E_{1/2}$ value is the inflection point of the curve.

It can be found by taking the derivative of the curve or by determining the E at one half of the i_d .



أجزاء جهاز البولاروغراف polarograph

-مولد تيار كهربائي (بطارية)

- مجموعة مقاومات تساعد في التحكم بقيمة الكمون

-فولت متر لمعرفة الكمون

- خلية كهركمائية :

❖ محلول ناقل للتيار الكهربائي يحوي شوارد غير فعالة كهربائياً بتركيز

عالي

❖ قطبين أو ثلاثة. الكترود الزئبق النقطي العامل، الكترود الكالومل

المرجعي، الكترود البلاتنيوم المساعد

- مقياس ميلي أمبير يقيس التيار الكلي المتشكل في الوسط i_T .

$i_T = i_m + i_d$ ، i_m يرمز الى تيار الهجرة الناشئ في الوسط

i_d يرمز إلى تيار الانتشار الناشئ عن التفاعل الكهركمائي وهو المطلوب

قياسه .

polarograph

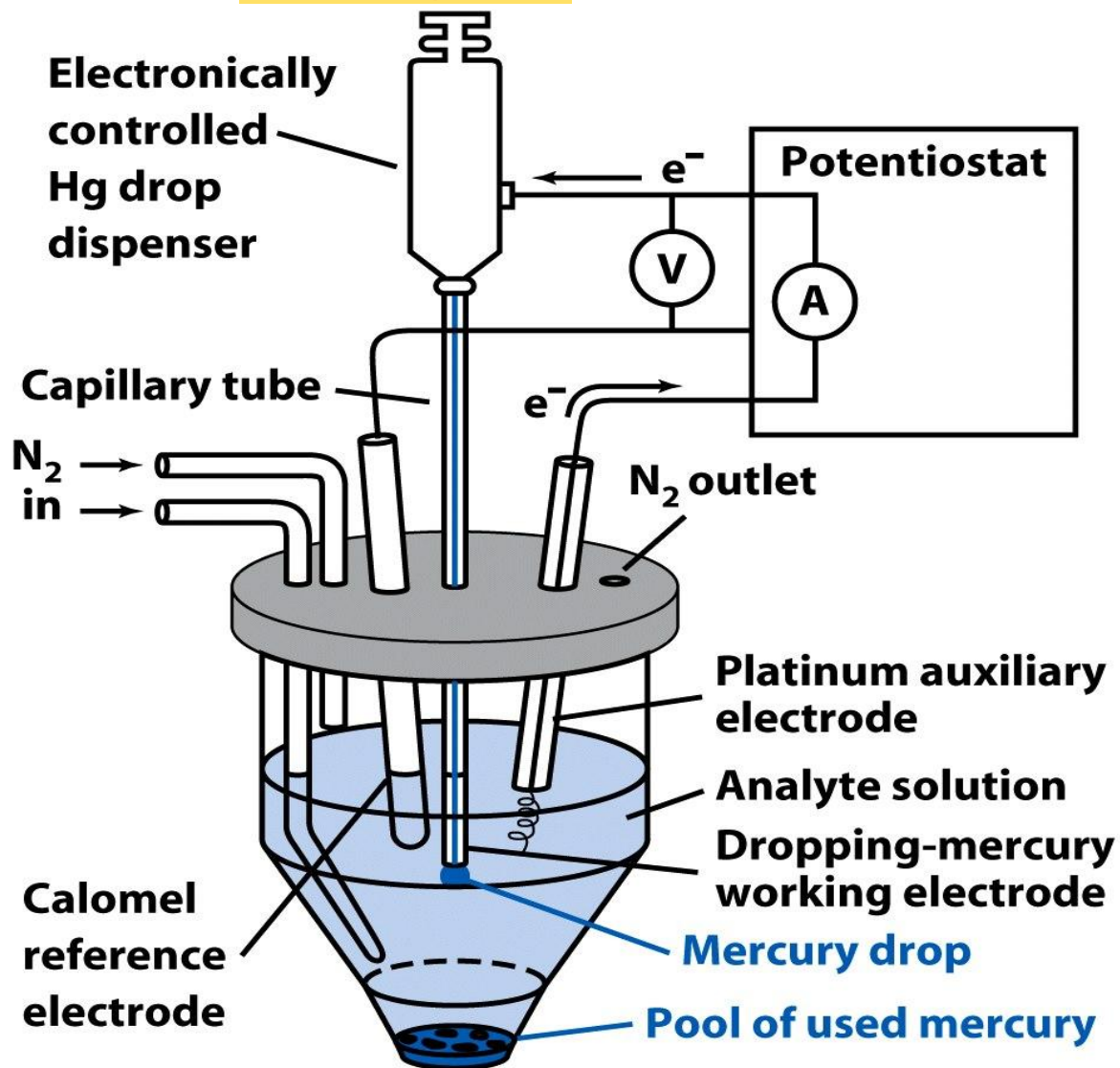
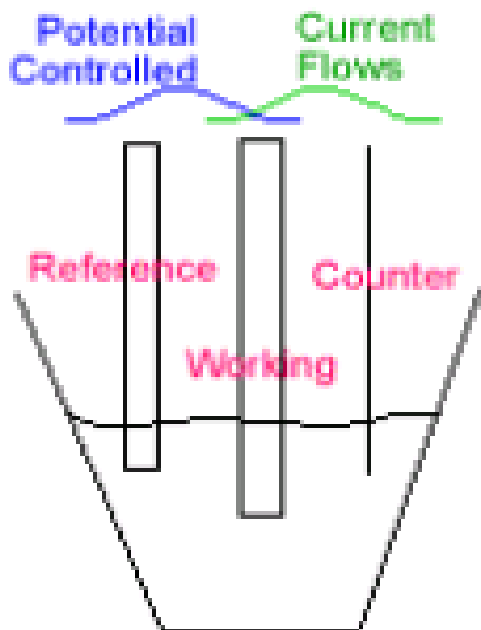


Figure 17-14
Quantitative Chemical Analysis, Seventh Edition
© 2007 W. H. Freeman and Company

Voltammetry

About Voltammetry



- لحدوث **تفاعل كهركيميائي** لابد من أن تكون المادة المراد معايرتها فعالة كهربائياً (قابلة للأكسدة أو الإرجاع). لكن بوجود الأيونات غير الفعالة كهربائياً بالوسط (شوائب) فإنها تقوم بالهجرة مما يسبب نشوء تيار هجرة يشوش عملية قياس تيار الانتشار i_d ولذلك نقوم بإلغاء تيار الهجرة من خلال إضافة ملح بتركيز عالي (أعلى ب 200-300 مرة) من المادة المراد معايرتها) وتعطي أيونات غير فعالة كهربائياً مثل ملح كبريتات الأمونيوم والذي يعطي نوعين من الأيونات الكبريتات والأمونيوم مما يسبب نشوء تيار هجرة متساويين محصلتهما تساوي الصفر ويفوقان تيار الهجرة الناشئ عن المادة المراد معايرتها ب 200-300 مرة (يهمل تيار الهجرة الناشئ عن المادة المراد معايرتها لصغره) ويكون بالتالي التيار المقاس في الوسط هو I_d فقط. كما يستفاد أيضاً من هذا الملح بتشكيل وقاء يحقق درجة ال pH المفضلة للتفاعل الكهركيميائي. بإمرار التيار الكهربائي في الجهاز يحصل التفاعل الكهركيميائي فتترسب المادة على القطب، إذا كانت المادة المترسبة معدنية تختلف طبيعة وناقلية القطب وإذا كانت المادة المترسبة عضوية يفقد القطب ناقليته.

وبعد لحظات من حدوث التفاعل يتوقف التفاعل ولا بد من تبديل المسرى. وبالتالي لابد من ايجاد طريقة يتجدد فيها القطب بشكل تلقائي وهذا ما يحصل في قطب الزئبق.

مسرى الزئبق: خزان يشبه قمع الفصل يحوي على معدن الزئبق السائل الناقل للتيار الكهربائي ومزود بصنبور تتقطر منه قطرات الزئبق، وبتتالي القطرات يتجدد القطب الزئبقي، قطرات الزئبق هي التي تكون بتماس مع المحلول وعندما تسقط القطرة إلى أسفل الوعاء يحل محلها قطيرة أخرى وهكذا يتجدد المسرى باستمرار وبشكل آلي يتم التخلص من الزئبق.

ان مايجري في البولاروغراف هو تفاعل أكسدة وارجاع إذا كان المحلول بتماس الهواء بما فيه من O_2 او كان المحلول يحوي على O_2 منحل يحدث التداخل من O_2 ولإلغاء تأثيره بالوسط نزود الخلية بفتحتين مع صنبور نمرر من الفتحة الأولى غاز النيتروجين لطرد O_2 من الفتحة الثانية ثم نغلق الفتحتين ونجري التفاعل.

يستخدم البولاروغراف للتحليل الكمي والكيفي لكل مادة فعالة كهربائياً. إذا كانت المادة غير فعالة كهربائياً تحول الى مادة فعالة كهربائياً بإدخال جذر ما او تحويلها الى معقد معدني فعال كهربائياً.

ان وجود 3 امواج يعني وجود 3 مكونات وكل مكون يدخل التفاعل بكمون نصف الموجة الخاص به. وبالتالي يمكن بالبولاروغراف معايرة مزيج مركبات دون عملية فصل مسبقة.

Polarographic data

Diffusion current The rate of diffusion to our electrode is concentration dependent based on the Ilkovich equation

$$i_d = 706 n C D^{1/2} m^{2/3} t^{1/6}$$

i_d = current in μA

C = concentration

m = mass of drop

n = # e^- in transfer

D = diffusion coefficient

t = drop time

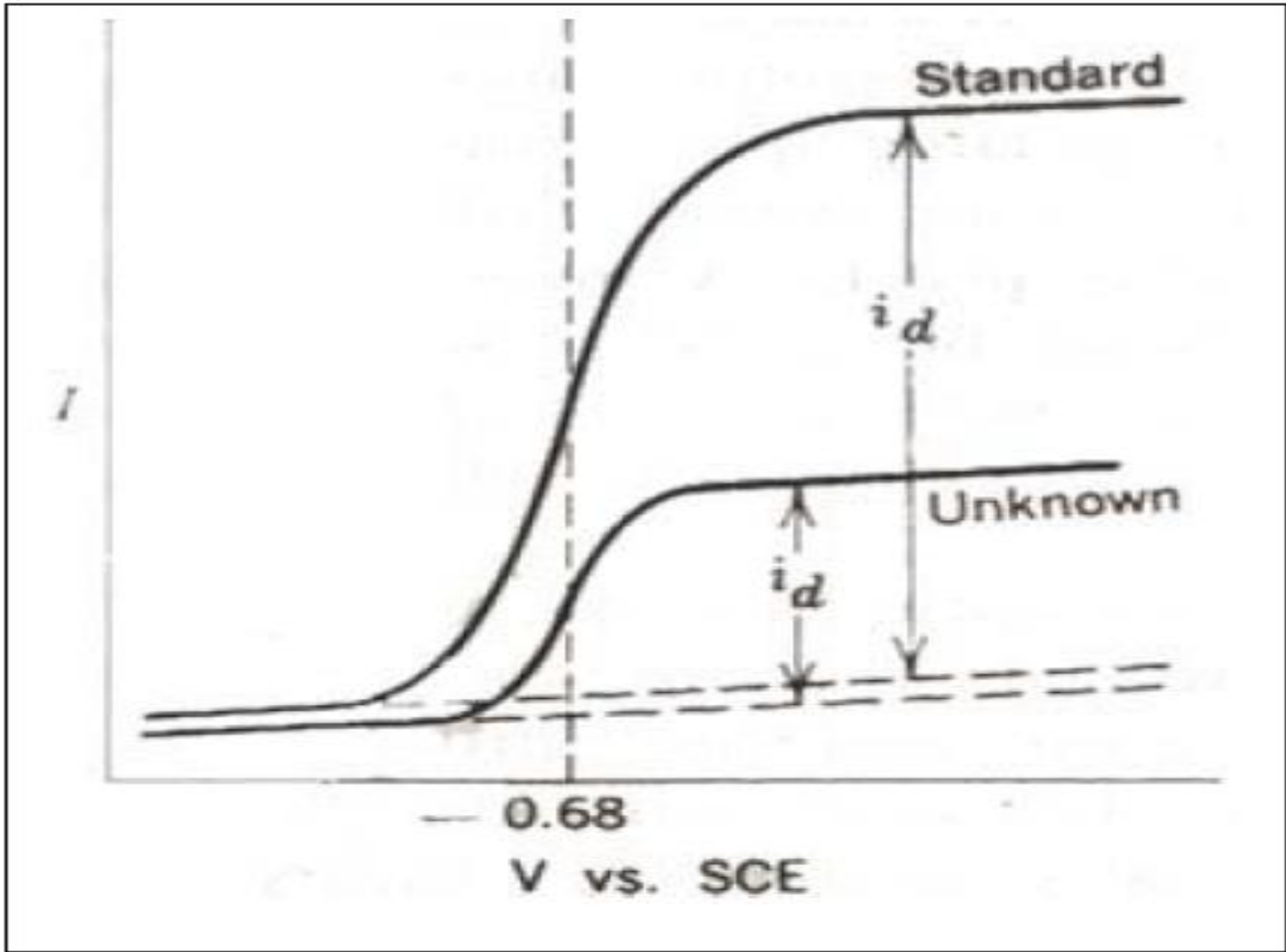
Polarographic data

Diffusion current

If t , m , D and n are constant, then we can simplify things by using a standard.

Then

$$\frac{i_{d \text{ STD}}}{i_{d \text{ UNK}}} = \frac{C_{\text{STD}}}{C_{\text{UNK}}}$$

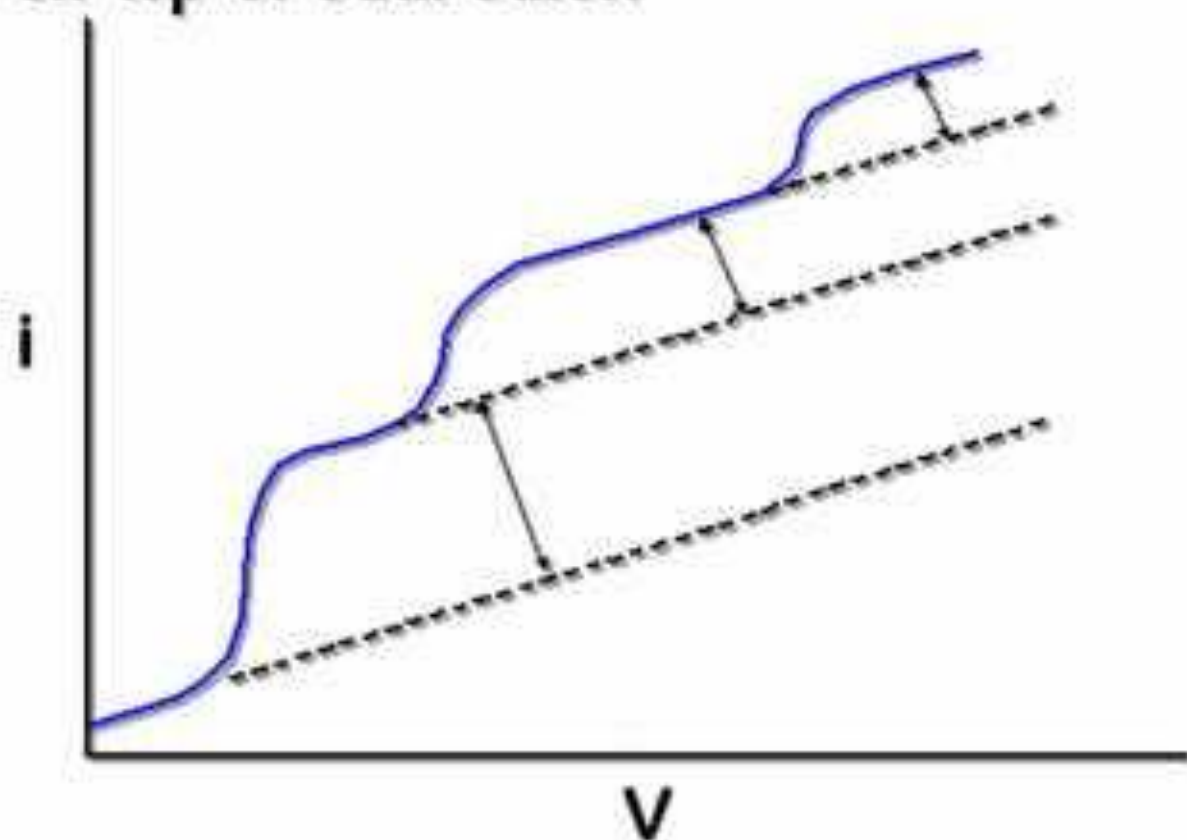


لمعايرة الزنك في البول بالبولاروغراف:، اخذ 10 مل بول ونعالجها ثم
نطبق عليها الطريقة نحدد ارتفاع الموجة وليكن 6 ميكروأمبير، نأخذ
محلو عياري تركيزه 5 مكغ/مل ونطبق عليه الطريقة فيكون الإرتفاع 2
ميكروأمبير .حسب علاقة فيك:

$$id_{std}/id_x = C_{std}/C_x \Rightarrow 2/6 = 5/C_x \Rightarrow C_x = 15 \mu\text{g/ml}$$

Polarographic data

If more than a single species is present, the curves will add on top of each other.



مقياس الكمون: potentiometer:

بمقياس الكمون يتبع الكمون تركيز المادة ويصنف الى ثلاث اصناف:

1. مقياس الكمون الخاص بتفاعلات التعديل.
2. مقياس الكمون الخاص بتفاعلات الترسيب.
3. مقياس الكمون الخاص بتفاعلات الأكسدة والارجاع.
4. مقياس الكمون الخاص بتفاعلات التعقيد (المعقدات)

❖ مقياس الكمون الخاص بتفاعلات التعديل: pH meter:

يقيس الكمون الناتج عن أيونات الهيدروجين بالوسط.

القطب المشير هو قطب الزجاج الحاوي على محلول عياري من أيونات الهيدروجين، القطب المرجعي (الشاهد) هو قطب الكالوميل. وتكون قيم فرق الكمون تابعة لتركيز أيونات الهيدروجين في المحلول وبمعرفة الكمون نعرف ال pH ونستطيع عندها تحديد نقطة نهاية المعايرة. ويسمى الجهاز ال pH meter وهو مقياس كمون يقيس تغيرات تراكيز أيونات الهيدروجين بالوسط بالمقارنة مع تركيز عياري موجود في قطب الزجاج.

14.5.5 Potentiometric Titrations

It is possible to monitor the course of a titration using potentiometric measurements. The pH electrode, for example, is appropriate for monitoring an acid–base titration and determining an end point in lieu of an indicator, as in Experiment 10 in [Chapter 5](#). The procedure has been called a **potentiometric titration** and the experimental setup is shown in Figure 14.11. The end point occurs when the measured pH undergoes a sharp change—when all the acid or base in the titration vessel is reacted. The same



FIGURE 14.11 A setup for a potentiometric titration.

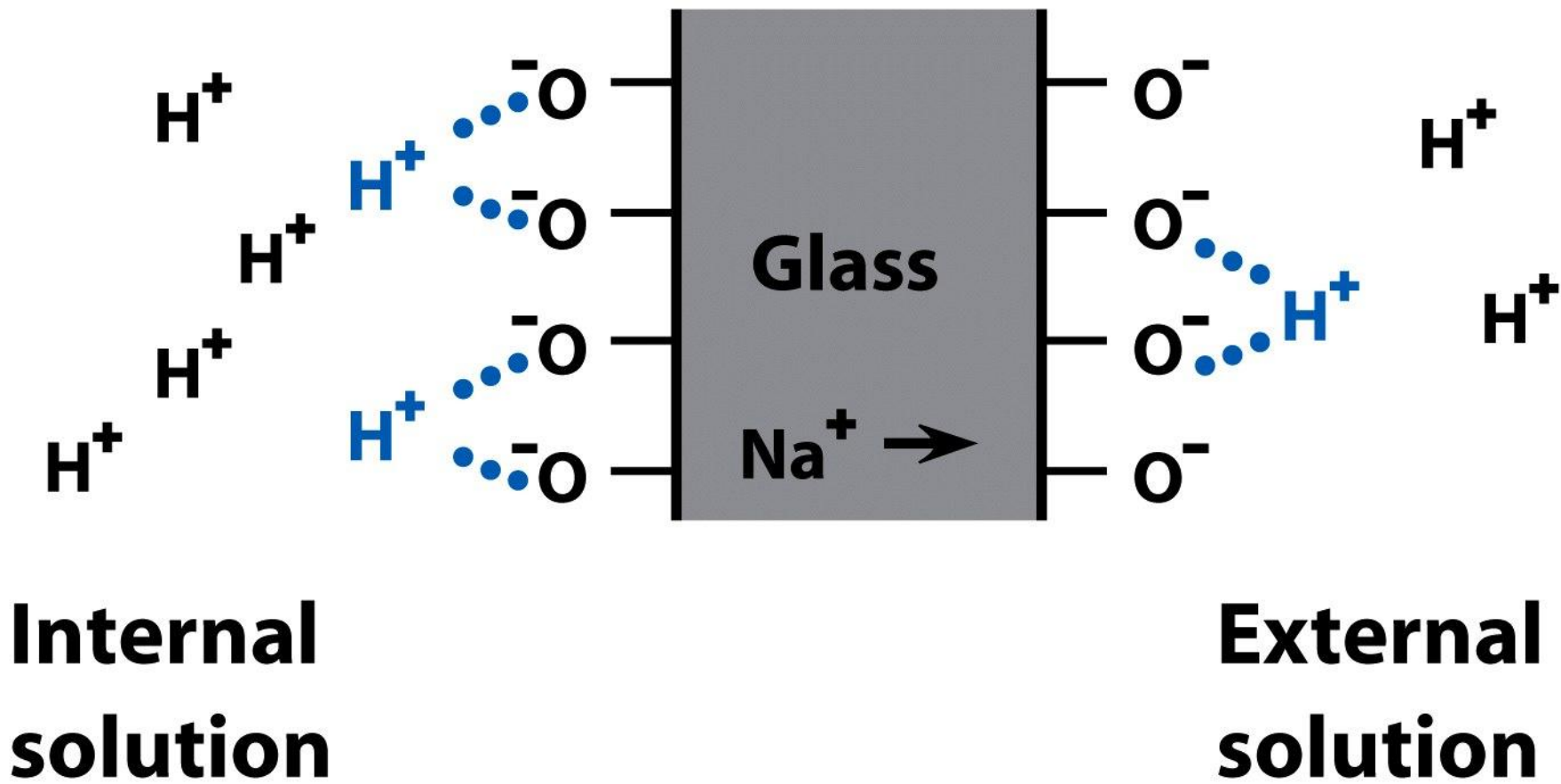
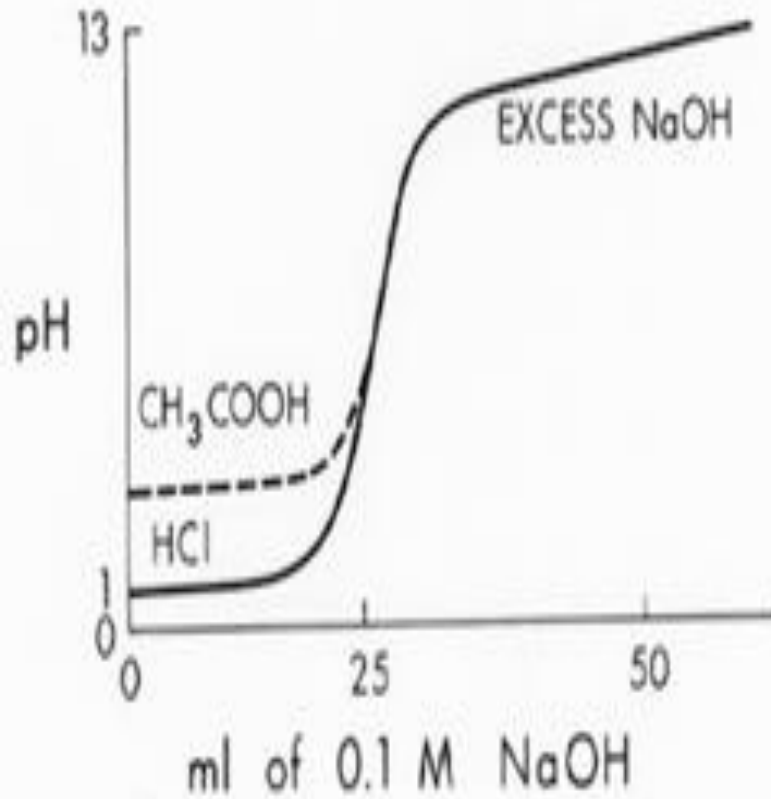


Figure 15-13
Quantitative Chemical Analysis, Seventh Edition
© 2007 W.H. Freeman and Company

آلية الالكتروود هو تبادل ايوني بين Na^+ الموجود في غشاء الالكتروود وبين ال H^+ الموجود في المحلول المجهول مما يؤدي الى تشكل فرق في الكمون خلال الغشاء يقاس بمقياس ال pH.



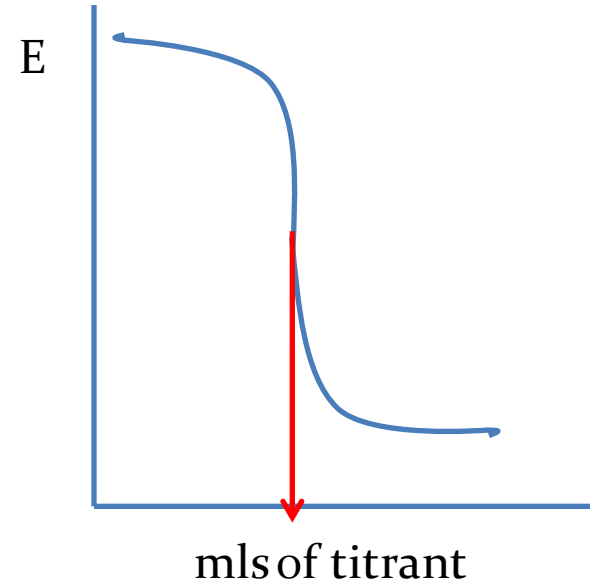
مقياس الكمون الخاص بتفاعلات الترسيب: Precipitometric Reactions:

❖ **الكتروودات من النوع الاول:** لمعايرة كاتيون (ايون المعدن)؛ افضل الكترود يستخدم للكاتيون هو شكله العنصري (المعدني).

مثال 1: لمعايرة Ag^+ بالكلوريد Cl^- ، يستخدم الكترود مشير من معدن الفضة ، يتأثر كموه بشكل مباشر بتركيز العينة قيد المعايرة حسب علاقة نرنست :

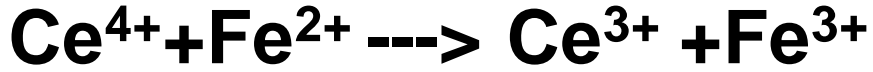
$$E_{25^{\circ}C} = E^{\circ} - 0.059/n \log 1/[Ag^+] \text{ so}$$

$$E \propto [Ag^+]$$



مقياس الكمون الخاص بتفاعلات الأكسدة والإرجاع: القطب المشير هو قطب
البلاتين (خامل) ، القطب الشاهد هو قطب الكالوميل .

- معايرة املاح الحديدي بالسيريوم الرباعي :

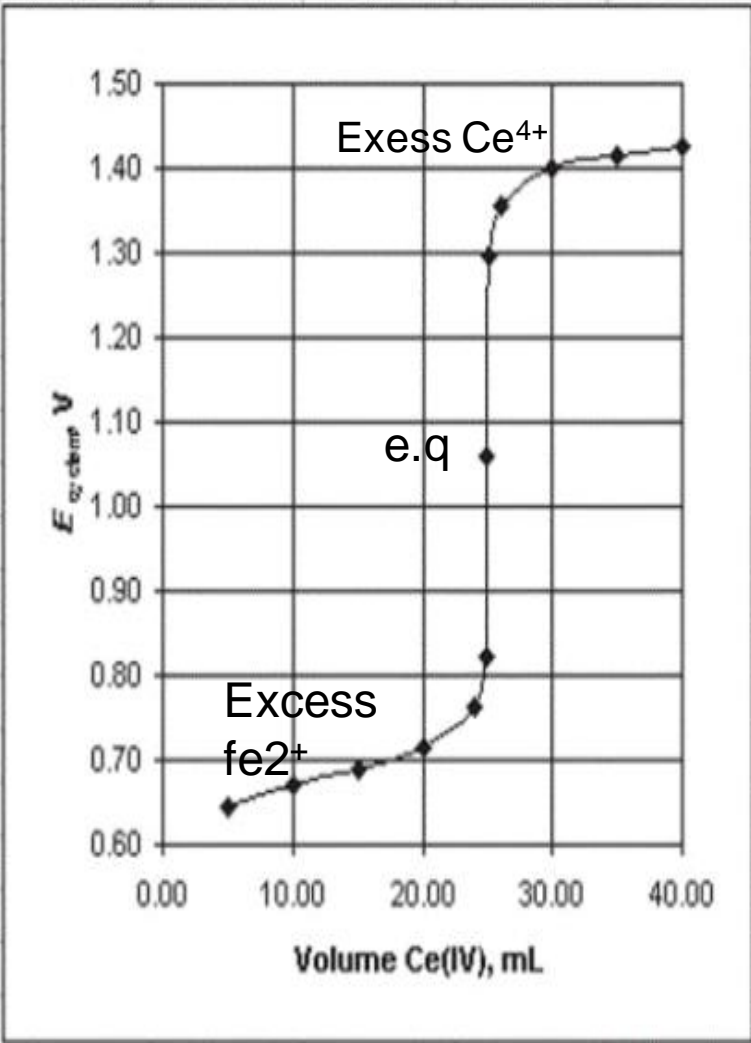


1. قبل اضافة السيريوم يكون الكمون بالوسط تابع لتركيز ايونات الحديدي
بالوسط

2. أثناء اضافة السيريوم الرباعي تتفاعل ايونات السيريوم الرباعي مع
الحديدي معطية الحديد الثلاثي والسيريوم الثلاثي . يحوي الوسط على Ce^{3+}
والمزدوجة $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ وبالتالي يتغير الكمون بالبداية ، مع متابعة الاضافة
تبقى المزدوجة موجودة ولكن تتغير تراكيزها فتحدث تغيرات طفيفة بفرق
الكمون.

3. عند نقطة التوازن ينتهي Fe^{2+} من الوسط فتكون الايونات الموجودة بالوسط هي Fe^{3+} و Ce^{3+} ولا يوجد اي مزدوجة .
4. بعد الانتهاء من المعايرة ،اي اضافة للسيريوم الرباعي تتشكل المزدوجة Ce^{4+}/ce^{3+} ويكون كمونها القياسي $e^0=1.6 v$ في حين يكون الكمون القياسي لمزدوجة الحديد $e^0=0.77 v$ والفرق واضح بين الكمونين لذلك تحدث قفزة كبيرة في قيم فرق الكمون بالوسط ثم ثبات نسبي بعد ذلك. وبالاسقاط من منتصف القفزة على محور السينات نحصل على مصروف المعايرة. (ان اي مادة تتأكسد بالسيريوم الرباعي يمكن معايرتها بهذه الطريقة).

	A	B	C	D	E	F	G	H	I	J	K
1	Spreadsheet for titration of 50.00 mL of 0.0500 M Fe²⁺ with 0.1000 M Ce⁴⁺										
2	Initial Conc. Fe ²⁺ , M	0.0500	$E^{\circ}_{Fe, V}$	0.68							
3	Vol. Fe ²⁺ , mL	50.00	$E^{\circ}_{Ce, V}$	1.44							
4	Conc. Ce ⁴⁺ , M	0.1000									
5											
6	Volume Ce⁴⁺, mL	[Fe³⁺]	[Fe²⁺]	[Ce³⁺]	[Ce⁴⁺]	$E_{system, V}$					
7	5.00	0.009091	0.036364			0.64					
8	10.00	0.016667	0.025000			0.67					
9	15.00	0.023077	0.015385			0.69					
10	20.00	0.028571	0.007143			0.72					
11	24.00	0.032432	0.001351			0.76					
12	24.90	0.033244	0.000134			0.82					
13	25.00					1.06					
14	25.10			0.033289	0.000133	1.30					
15	26.00			0.032895	0.001316	1.36					
16	30.00			0.031250	0.006250	1.40					
17	35.00			0.029412	0.011765	1.42					
18	40.00			0.027778	0.016667	1.43					
19											
20	Spreadsheet Documentation										



❖ مقياس الكمون الخاص بتفاعلات التعقيد (المعقدات)

يمكن استخدام:

▪ الكترودات من النوع الاول: Electrodes of the First type

لمعايرة الكاتيون (ايون المعدن) ؛ حيث افضل الكترود يستخدم للكاتيون هو شكله العنصري. مثال :معايرة Cu^{2+} بال EDTA , الكترود النحاس هو الالكترود المشير , كمون الالكترود يتعلق مباشرة بتركيز المادة المراد معايرتها وذلك حسب علاقة نرنست:

$$E_{25^{\circ}C} = E_{o} - 0.059/n \log 1 / [Cu^{2+}] \text{ so } \underline{E \propto [Cu^{2+}]}$$

مقياس الأمبير Amperometer

المبدأ: قياس شدة التيار الناشئة عن اجراء تفاعل كهركيميائي لمادة فعالة كهربائيا وتتعلق شدة التيار المقاسة بتركيز المادة الفعالة كهربائياً. يجب ان نطبق E اكبر او تساوي $E_{1/2}$ ليحدث التفاعل الكهركيميائي. ولذلك فإننا نثبت الكمون عند قيمة صالحة لإحداث التفاعل.

الجهاز المستخدم نفس جهاز الفولطامتري لدينا مولد كهربائي مزود بمجموعة من المقاومات للتحكم بالحقل الكهربائي ونضيف مقياس ملي امبير Ammeter لمتابعة شدة التيار، نغمس الالكترودين (المسريين) في المحلول المجهول ونضيف المحلول المعايير باستخدام السحاحة buret.

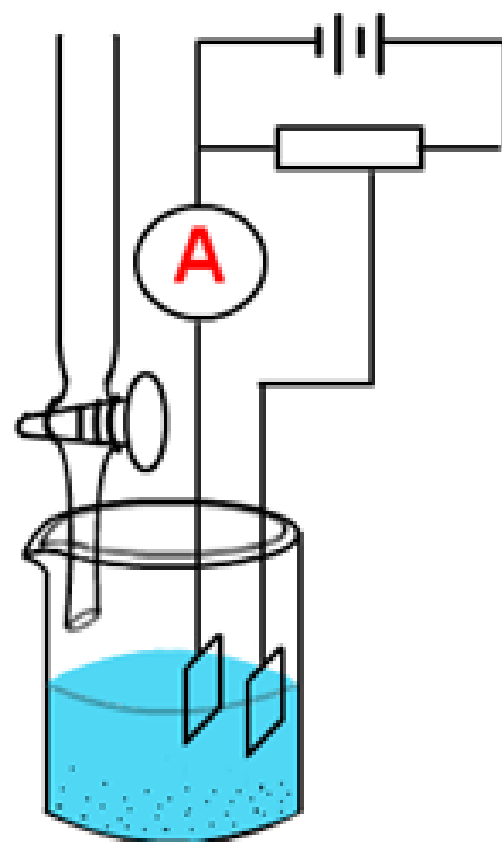
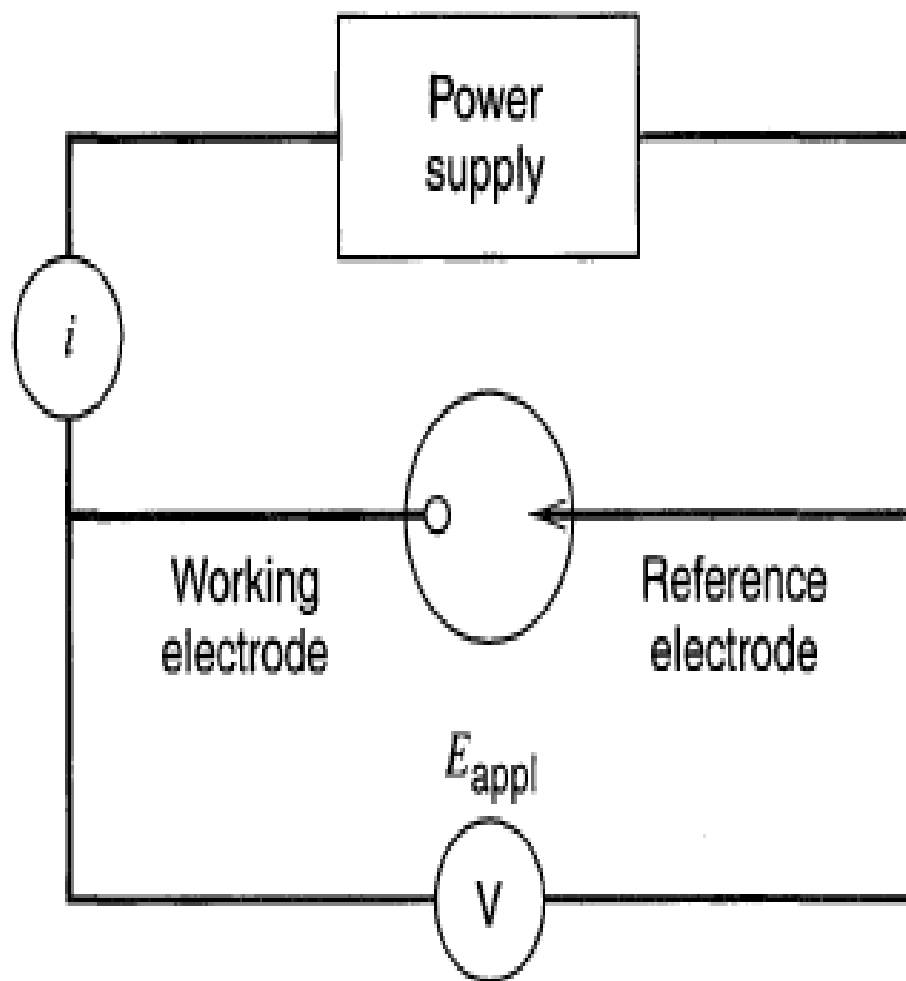


Figure 1.3.9 Two-electrode cell.

1. معايرة مادة فعالة كهربائيا بمادة أخرى غير فعالة كهربائيا:

معايرة املاح الرصاص الفعالة كهربائيا بترسيبها بالكبريتات المعايرة وغير الفعالة كهربائيا.

نطبق في الوسط كمون أكبر أو يساوي الكمون القياسي e^0 لجملة الرصاص .

1. في البداية وقبل اضافة الكبريتات تكون شدة التيار تابعة لتركيز الرصاص

حسب **Fick**. 2. بإضافة الكبريتات يترسب مايقابلها من ايونات الرصاص

وبالتالي يتناقص تركيز الرصاص فتتناقص شدة التيار بالوسط.

3. عند نهاية المعايرة يكون تركيز الرصاص صفر وبالتالي تكون شدة التيار

مساوية للصفر. ان نقطة نهاية المعايرة هي نقطة التقاء المنحني بمحور السينات

2. معايرة مادة غير فعالة كهربائياً بمادة فعالة كهربائياً:

مثال معايرة الكبريتات بمحلول الرصاص العياري. نطبق فرق كمون مساوي للكمون النظامي لجملة الرصاص.

- في البداية تكون الشدة معدومة تقريباً وذلك حتى نهاية التفاعل بسبب عدم وجود الأيون الفعال بالوسط.

- عند نهاية المعايرة تتواجد زيادة من أيون الرصاص بالوسط فتنشأ زيادة في شدة التيار.

3. معايرة مادة فعالة كهربائياً بمادة أخرى فعالة كهربائياً:

معايرة محلول الرصاص بمحلول الكرومات المعايير. نطبق فرق كمون صالح لإحداث التفاعل الكهروكيميائي الخاص بالرصاص وصالح لإحداث التفاعل الكهروكيميائي الخاص بالكرومات. وطالما أن الرصاص أكثر فعالية من الكرومات فهي تدخل أولاً في التفاعل.

- بالبداهة يوجد رصاص فقط وتكون الشدة تابعة له.

- بإضافة كمية من الكرومات يتناقص تركيز الرصاص فتنقص شدة التيار المقيسة حتى تصل إلى الصفر عند نهاية المعايرة.

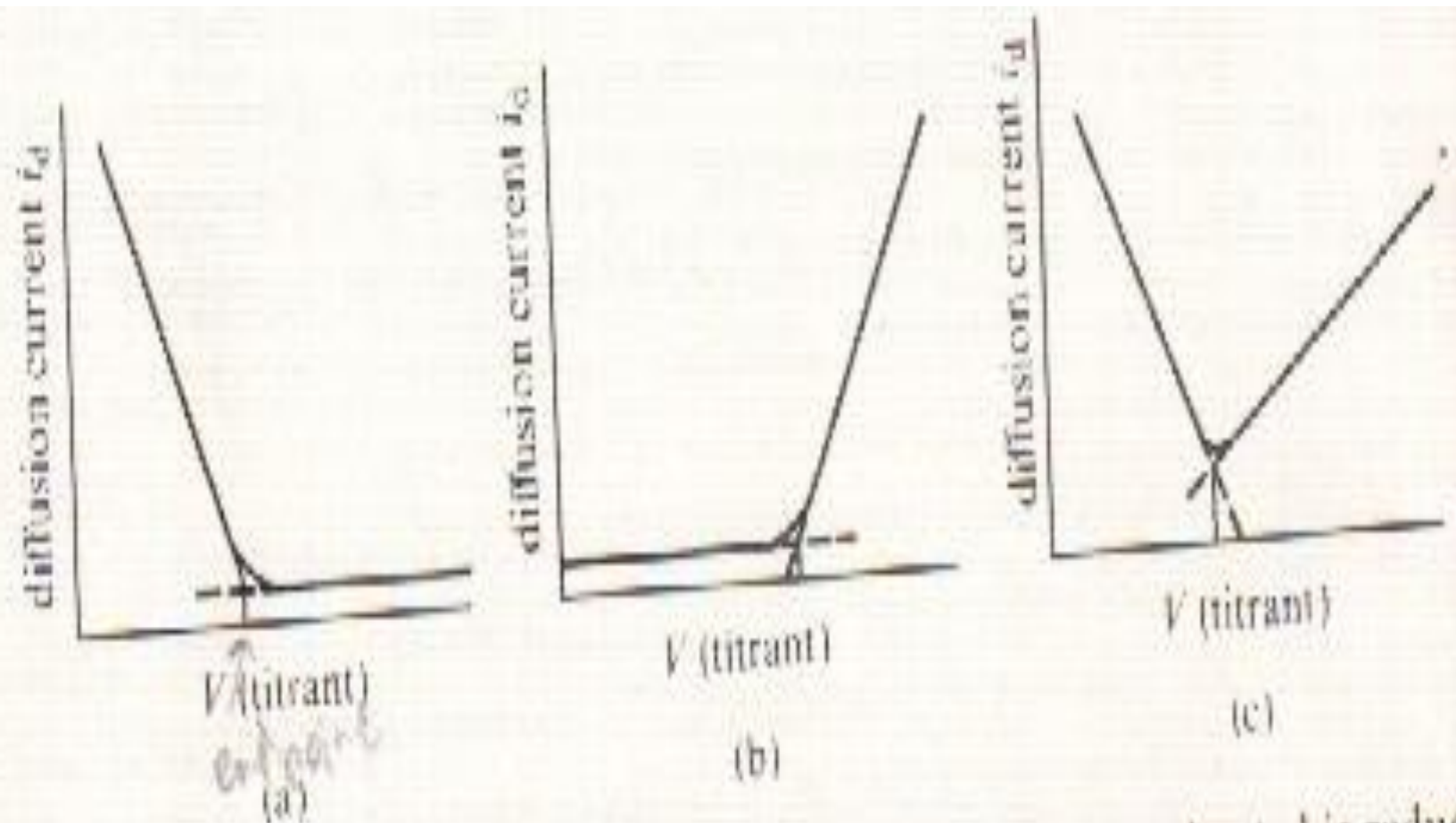
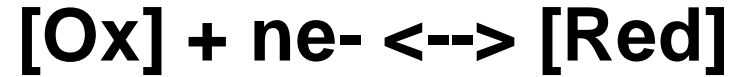


Figure 6.13. Amperometric titration curves. (a) Only substance titrated is reducible, e.g. Pb^{2+} against SO_4^{2-} , Ag^+ against halide. (b) Only titrant is reducible, e.g. SO_4^{2-} against Pb^{2+} , $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ against I_2 . (c) Both reducible, e.g. Pb^{2+} against CrO_4^{2-} , Cu^{2+} against α -benzoin oxime

- عند اضافة كمية زائدة من الكرومات ترتفع شدة التيار من جديد وتكون هنا تابعة للكرومات نفسها. فالمنحني يأخذ شكل V وقيمته هي نقطة نهاية المعايرة.

مقياس الكولون (الكولوم): **coulometer**

هي طرائق يستخدم فيها خلايا كهروكيميائية، يتم فيها بشكل دقيق قياس كمية الشحنة الكهربائية (عدد الإلكترونات) اللازمة لتحويل عينة المادة بشكل كمي الى حالة اكسدة مختلفة **different oxidation state** كما في التفاعل:



لا بد هنا من معرفة شدة التيار والزمن وعدد فاراداي (96500 كولوم) حتى نتمكن من معرفة كمية الكهرباء اللازمة لإنهاء التفاعل.

يقسم مقياس الكولون الى:

1. مقياس الكولون المباشر: **direct coulometry** يتم تقدير المادة المراد معايرتها بالاكسدة او الارجاع مباشرة على الالكترود اما بكمون ثابت أو بشدة ثابتة.

2. مقياس الكولون غير المباشر يتم **indirect coulometry** بتطبيق شدة تيار ثابتة.

- 1. مقياس الكولون المباشر بكمون ثابت:** اي نطبق بالوسط قيمة لفرق الكمون ملائمة لإحداث التفاعل الكهركيميائي وهنا تتغير الشدة مع الزمن بسبب تناقص التركيز حتى انتهاء التفاعل ونسجل الزمن الناتج.
- 2. مقياس الكولون المباشر بشدة ثابتة:** يشترط هنا ان تكون المادة المراد معايرتها موجودة مسبقا على القطب (اي تم ترسيبها على القطب).
نأخذ محلول لأيون معدن **M** لابد هنا من المرور بمرحلتين:
1. نمرر التيار لترسيب المعدن كاملا على القطب السالب **cathode**
 2. نعكس الأقطاب فيعود المعدن المترسب ليتشرد من جديد لانه اصبح موصولا بالقطب الموجب **anode**
- $M - e \rightarrow M^+$ يتشكل نتيجة لذلك مزدوجة بالوسط هي M^+/M تعطي قيمة ثابتة لفرق الكمون تقريبا طالما ان هناك معدن مترسب على القطب. عند نهاية المعايرة يتشرد كامل المعدن المترسب **M** ويصبح القطب بتماس مباشر مع المحلول فيحدث قفزة بالكمون تدل على نهاية المعايرة ونسجل الزمن اللازم.

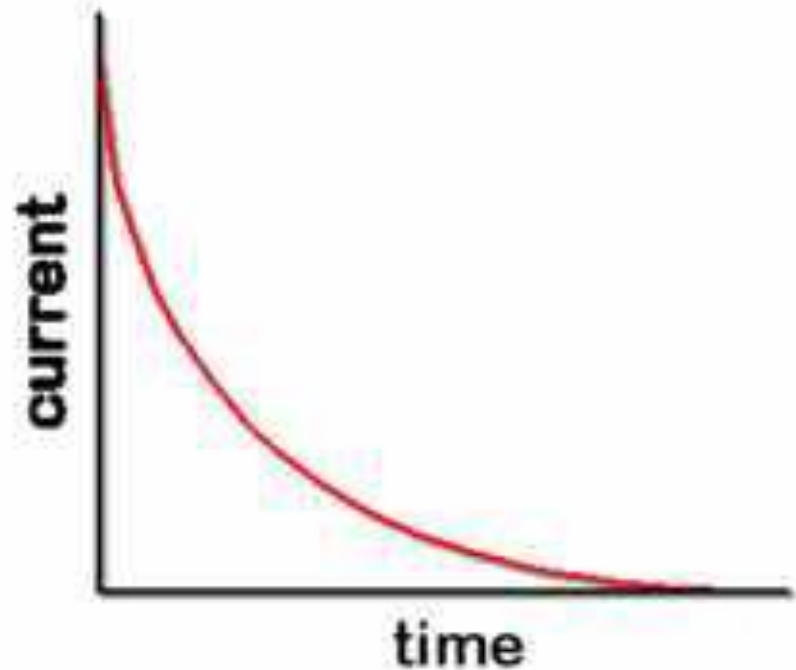
Direct coulometry

مقياس الكولون المباشر

Constant potential **كمون ثابت**

As the reactants are consumed, the current decreases. When the reaction is complete, the current is negligible.

The area under the curve equals the number of coulombs used.

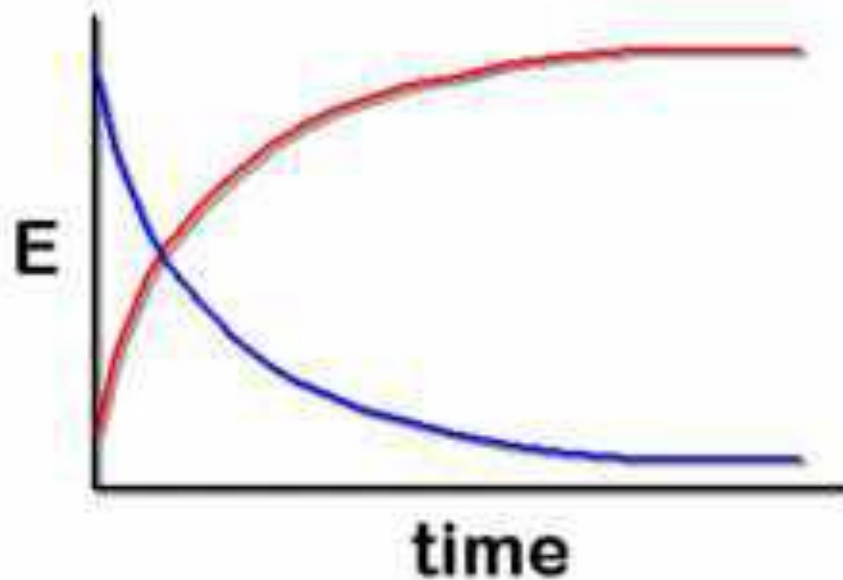


Direct coulometry

Constant current

The current is held constant by 'floating' the potential. The reaction is complete when the potential no longer changes.

Either type of curve is possible based on the reaction involved.



. مقياس الكولون غير المباشر:

Indirect coulometry or coulometric titrations

معايرة الكلوريد بالفضة بالترسب:

لانضيف الفضة الى الوسط من مصدر خارجي وانما نقوم بتشكيل هذه الأيونات في الوسط ،نحتاج الى خلية تحليلية (مولدة لشوارد الفضة) مؤلفة من:

– قطب فضة يمثل القطب الموجب

– قطب pt يمثل القطب السالب.

-مولد تيار كهربائي مستمر.

-نحتاج الى دارة أخرى تقيس الكمون في الوسط مؤلفة من قطب مشير من الفضة وقطب شاهد من الكالوميل. أي لدينا في المحلول اربع اقطاب.

نمرر التيار بشدة ثابتة فيحدث التفاعل التالي: $Ag-e \rightarrow Ag^+$ وبوجود

الكلوريد: $Ag^+ + Cl^- \rightarrow AgCl$. نقوم ببديء التوقيت مع بداية مرور

التيار ونسجل تغيرات فرق الكمون مع الزمن (يتغير فرق الكمون بسبب تغير تراكيز أيونات الكلوريد).

وبعد نهاية المعايرة تصبح Ag^+ الزائدة بتماس مباشر مع قطب الفضة
فتتشكل مزدوجة جديدة لها كمون مختلف فتحدث قفزة في الكمون ونسجل
الزمن اللازم.

نستخدم **القانون التالي** لحساب كمية المادة سواء بالكولومتر المباشر او غير
المباشر:

$$mass = It / 96500 \times Fw / n$$

$$moles\ of\ electrons = It / F, q = It$$

-mass - كمية المادة بالغرام (بالحجم الذي اخذ). -i- شدة التيار بالأمبير. -t- الزمن
بالثانية. -fw/n- المكافئ الغرامي بالغرام.

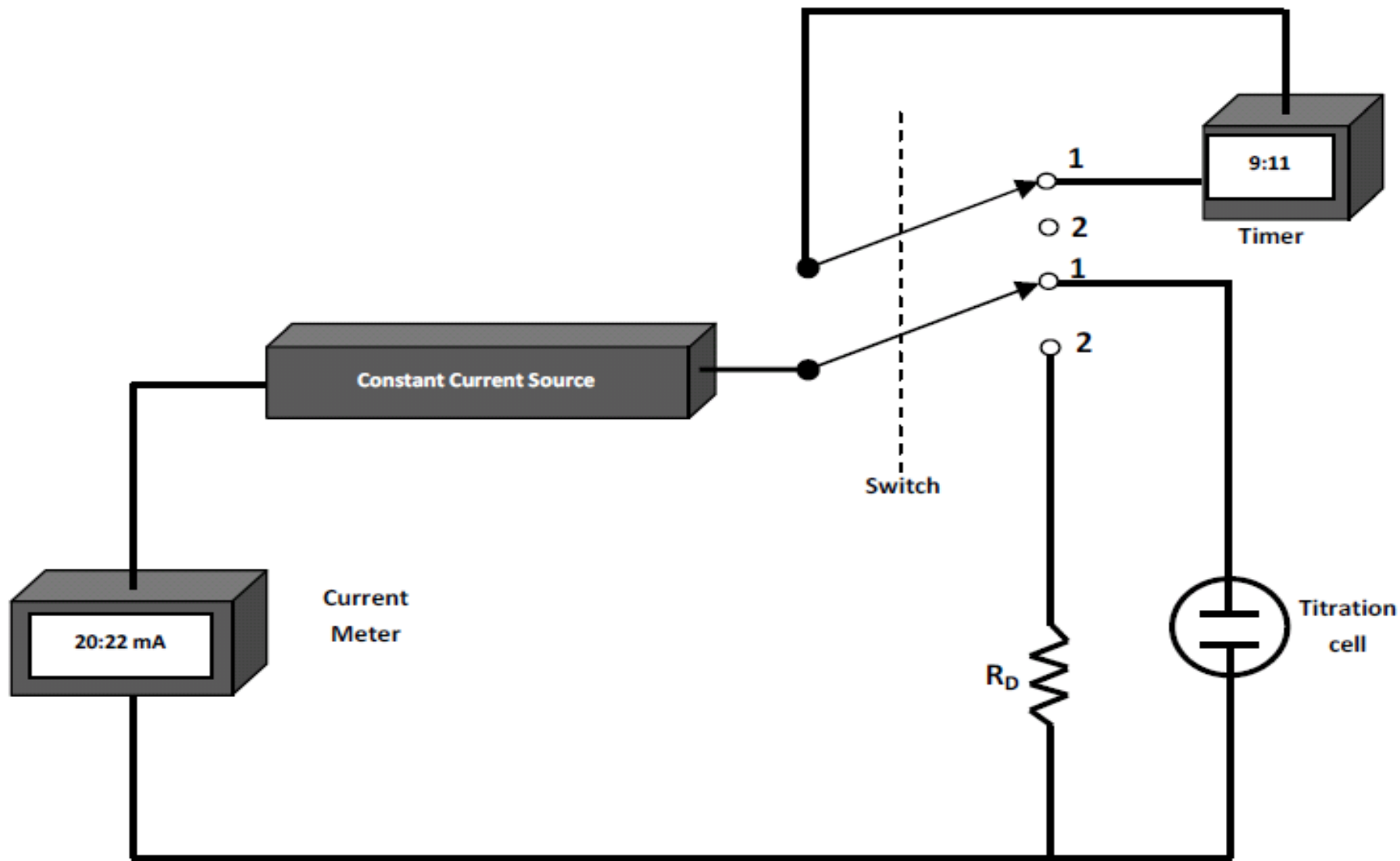


Fig. 2.1 Conceptual diagram of a coulometric titration apparatus.

Q. Calculate the time needed for a constant current of 0.96 A to deposit 0.5 g of Co(II) as elemental cobalt on the surface of a cathode. molar mass of cobalt = 58.93

$$m = \frac{M_r It}{96500 n}$$

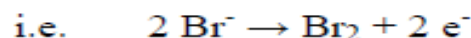
$$0.5 = \frac{58.93 \times 0.96 t}{2 \times 96500}$$

$$t = \frac{0.5 \times 2 \times 96500}{58.93 \times 0.96}$$

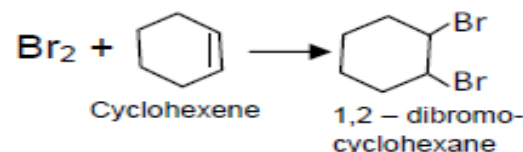
$$= 1705.76 \text{ s}$$

$$= 28.4 \text{ min s}$$

Time needed to deposit 0.5 gm of cobalt = 28.4 mins.



Then;



Example Coulometric Titration

A 2.000-mL volume containing 0.6113 mg of cyclohexene/mL is to be titrated in Figure 17-8. With a constant current of 4.825 mA, how much time is required for complete titration?

Solution The quantity of cyclohexene is

$$\frac{(2.000 \text{ mL})(0.6113 \text{ mg/mL})}{(82.146 \text{ mg/mmol})} = 0.01488 \text{ mmol}$$

In Reactions 17-7 and 17-8, each mole of cyclohexene requires 1 mol of Br_2 , which requires 2 mol of electrons. For 0.01488 mmol of cyclohexene to react, 0.02976 mmol of electrons must flow. From Equation 17-3,

$$\text{Moles of } \text{e}^- = \frac{I \cdot t}{F} \Rightarrow t = \frac{(\text{moles of } \text{e}^-)F}{I}$$

$$t = \frac{(0.02976 \times 10^{-3} \text{ mol})(96485 \text{ C/mol})}{(4.825 \times 10^{-3} \text{ C/s})} = 595.1 \text{ s}$$

It will require just under 10 min to complete the reaction.