

الباب الثامن :

التحليل الكيميائي بالطرق الكهربائية

Chemical Analysis by Electrical Methods

الخلايا الجلفانية والخلايا الالكترولية

الخلية الجلفانية

جهد القطب

تغير جهد القطب بتغير درجة التركيز (معادلة نرنست)

حساب جهد الخلية الجلفانية

الخلية الالكترونية

الجهد اللازم للتحليل الكهربائي

فرق الجهد

التفاعلات التي تحدث عند الأقطاب

الترسيب بالكهرباء

متطلبات الزمن والتيار

أمثلة لتقدير الفلزات بالترسيب الكهربائي

فصل العناصر بالترسيب الكهربائي

فصل الفلزات بالمهبط الزئبقي

طرق التحليل الكولومترية

أنواع الطرق الكولومترية

1- الطرق المباشرة

- 2- الطرق غير المباشرة
 تطبيقات ومزايا الطرق الكولومترية
 مزايا الطرق الكولومترية
 الطرق البولاروجرافية
 مقارنة بين الترسيب الكهربائي والبولاروجرافيا
 تفسير الموجة البولاروجرافية
 جهد نصف الموجة
 معادلة الكوفيتشن
 بعض التفاصيل العملية
 مدى استخدام الطرق البولاروجرافية
 المعايير الأميرومترية
 الطرق التي تعتمد على قياس فرق الجهد
- 1- قطب الكالوميل
 2- قطب الهيدروجين القياسي
 3- قطب الزجاج
 نظرية قطب الزجاج
 الطريقة العملية لقياس الجهد الكهربائي
 مقياس الأس الهيدروجيني
 المعايير الجهدية
 الأقطاب ذات الغشاء السائل
 بعض تطبيقات الأقطاب المتخصصة
 الجهود الفورمالية
 الأسئلة

الباب الثامن :

التحليل الكيميائي بالطرق الكهربائية Chemical Analysis by Electrical Methods

هناك علاقة وثيقة بين الكهرباء والمادة ويختص فرع الكيمياء الكهربائية بهذه العلاقة، ويمكن الاستفادة من العلاقة بين الطاقة الكهربائية والتفاعلات الكيميائية في التحليلية من نواح متعددة . كما يمكن استخدام الطرق الكهربائية في فصل العناصر بعضها عن البعض وكذلك في تقديرها كميًا وسيتناول هذا الفصل تلك الطرق بالتفصيل . وحيث أن معظم هذه الطرق يتضمن استخدام خلية كهربائية جلفانية أو خلية كهربائية كتروليتية فمن الضروري أن نميز بين هذين النوعين من الخلايا الكهربائية .

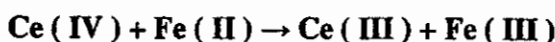
الخلايا الجلفانية والخلايا الكتروليتية :

الخلية الجلفانية هي خلية كهربائية يتولد فيها تيار كهربائي نتيجة لتفاعلات كيميائية تحدث عند قطبي الخلية الأنود والكاثود أما الخلية الكتروليتية فتحدث فيها التفاعلات الكيميائية عند القطبين نتيجة لمرور تيار كهربائي في الخلية ويمكن أن يقال بوجه عام أن التفاعلات التي تحدث عند أقطاب هذه الخلايا هي تفاعلات تأكسد واختزال تتضمن فقد أو اكتساب الإلكترونات على الترتيب .

الخلية الجلفانية :

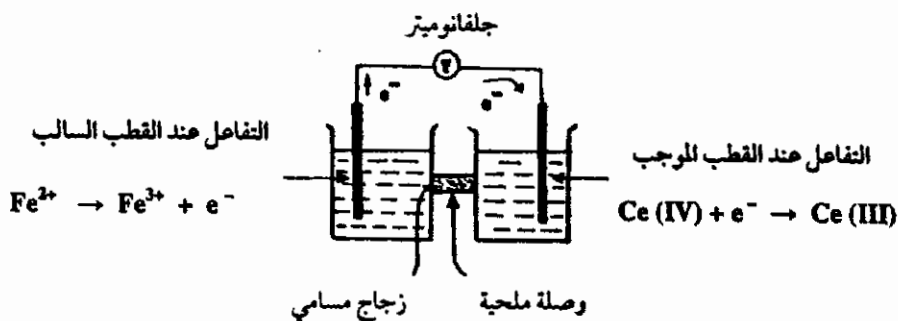
سبق أن ذكرنا أن عمليات التأكسد والاختزال تتضمن انتقال الإلكترونات وعلى ذلك فإن هذه التفاعلات ترتبط بمرور التيار الكهربائي ، ويمكن توضيح ذلك بالتجربة الآتية :

من المعلوم أن محاليل أيون السيريوم الرباعي برتقالية اللون بينها محاليل السيريوم الثلاثي عديمة اللون ويلاحظ أنه إذا أضيف محلول السيريوم الرباعي إلى محلول حامضي يحتوي على أيونات الحديد الثنائي فإن اللون البرتقالي لمحلول السيريوم يزول مما يدل على أن الحديد الثنائي اختزل إلى السيريوم الثلاثي وإذا أضيفت قطرات من محلول ثايوسيانات الصوديوم إلى المخلوطة السابق يلاحظ كون اللون الأحمر دليلاً على وجود أيون الحديد الثلاثي أي أن السيريوم الرباعي اختزل إلى السيريوم الثلاثي وتأكسد الحديد الثنائي إلى الحديد الثلاثي ويمثل التفاعل بالمعادلة :



فإذا وضعنا محلولاً حامضياً للحديد الثنائي في كأس ومحلول السيريوم الرباعي في كأس آخر ووضع سلك بلاتين في كل كأس ووصل السلطان كما هو موضح بالشكل التالي ثم وصل المحلولان عن طريق وصلة تحتوي على محلول ملحي بحيث يكون طرفاها من زجاج مسامي يسمح بمرور الأيونات يلاحظ مرور تيار كهربائي تدل عليه قراءة الجلفانومتر المتصل بطرفي سلكي البلاتين .

ويلاحظ أثناء التجربة أن اللون البرتقالي لمحلول السيريوم الرباعي يخف تدريجياً، كما أن إضافة محلول ثيوسيانات الصوديوم في الكأس الأيسر يبين أن الحديد الثنائي يتأكسد إلى الحديد الثلاثي .

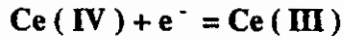


ويمكن تلخيص ما يحدث في الآتي :

1- يتأكسد الحديد الثنائي على سطح البلاتين في الكأس الأيسر



2- وتمر الالكترونات في السلك الخارجي إلى البلاتين في الكأس الأيمن حيث تختزل أيونات السيريوم الرباعي إلى السيريوم الثلاثي



وتكون النتيجة النهائية هي انتقال الالكترونات خلال السلك من اليسار إلى اليمين كما يتضح من انحراف الجفانومتر. ولكي يمر التيار في المحلول لابد أن تنتقل الأيونات الموجبة (الكاتيونات) خلال الوصلة الملحية إلى محلول السيريوم أو تنتقل أيونات سالبة (أنيونات) خلال الوصلة الملحية إلى محلول الحديد .

والواقع أن كلا الكاتيونات والأيونات تحمل التيار الكهربائي خلال المحلول وتعتمد كمية الأنيونات العابرة خلال الوصلة الملحية بالنسبة إلى كمية الكاتيونات العابرة على مدى سهولة حركة كل منهما فأيون الهيدروجين صغير الحجم سريع الحركة يحمل من التيار قدرًا كبيرًا إذا قورن بما ينقله أيون الكلوريد كبير الحجم بطى الحركة .

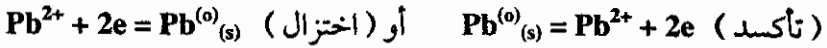
ويطلق على الجزء من التيار الذي يحمله الأنيون بعدد النقل (Transport Number) للأنيون ويرمز له بالرمز (t_a) كما يرمز له للجزء الذي يحمله الكاتيون بالرمز (t_c) وإذا تساوت شحنة الكاتيون بشحنة الأنيون فإن مجموع الجزئين هو الواحد الصحيح أي $(t_a + t_c = 1)$.

يتضح من التجربة السابقة أن تفاعلات التأكسد والاختزال عند قطبي الخلية أدت إلى توليد تيار كهربائي أي أن الطاقة الكيميائية يمكن أن تحول إلى طاقة كهربائية ويكون فرق الجهد الناتج مناسبًا لطاقة تفاعل التأكسد والاختزال وحيث أنه يمكن أن يقاس فرق الجهد بسهولة ودقة فإنه يمكن بالتالي قياس طاقة تفاعل التأكسد والاختزال .

جهد القطب :

يمكن أن يعرف القطب بإحدى الحالات الآتية :

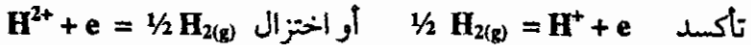
1- ساق من فلز موصل مغمور في محلول يحتوي على أحد أيوناته مثل ساق من الرصاص مغمور في محلول من نترات الرصاص ويرمز له بالرمز $Pb^0_{(s)} / Pb^{2+}$ وبدل الرمز (o) على أن الفلز في حالته العنصرية وتكافؤه مساو للصفر ويرمز الحرف (s) إلى كلمة (solid) أي الحالة الصلبة أما الخط المائل فيمثل الحد الفاصل بين الفلز الصلب والمحلول المحتوي على أيونات ويكون التفاعل الحادث عند هذا القطب هو تفاعل تأكسد واختزال هكذا .



2- ساق من فلز خامل كالذهب أو البلاتين مغمور في محلول يحتوي على أيونات في حالتين على الأقل من حالات التكافؤ : Fe^{3+} و $Pt^{(o)}_{(s)} / Fe^{2+}$

وقد يكون التفاعل الحادث على سطح البلاتين تفاعل تأكسد حيث تتحول أيونات الحديد الثنائي إلى أيونات الحديد الثلاثي وقد يكون تفاعل اختزال حيث يحدث العكس .

3- أقطاب تتضمن أحد الغازات كالهيدروجين يدفع في المحلول ويمتز على سطح صفيحة من البلاتين الأسود مغمورة في محلول مائي يحتوي على أيونات الهيدروجين . ويمثل التفاعل الحادث كالآتي :

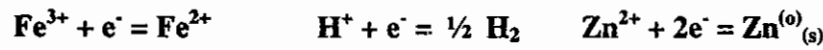


ويرمز الحرف (g) إلى كلمة (gas) أي غاز . ويعرف مثل هذا القطب بقطب الهيدروجين . وتختلف المواد فيما بينها في قدرتها على اكتساب الالكترونات لتختزل أو قدرتها على فقد الالكترونات لتؤكسد، وتقاس القدرات بما يسمى جهد القطب، ولا يمكن قياس هذا الجهد لقطب منفرد ولكن يمكن قياس فرق الجهد لقطبين مختلفين فإذا اتخذنا جهد أحد القطبين كجهد مرجع (Reference) فيمكن أن يقاس جهد القطب الآخر بالنسبة لجهد القطب المرجع .

ويستخدم غالبًا قطب الهيدروجين كقطب مرجع وقد اصطلح على أن جهده مساو للصفر وبذلك يكون فرق الجهد الناشئ من قطب الهيدروجين وقطب آخر هو جهد القطب هذا. وتوجد أقطاب أخرى تتخذ مرجعًا في قياسات مختلفة إلا أن جهدها يقاس أيضًا بالنسبة لجهد قطب الهيدروجين، ومن بين هذه الأقطاب قطب الكالوميل وقطب الفضة وغيرها .

وعند كتابة التفاعل عند القطب يجب إتباع بعض القواعد التالية :

1- تكتب تفاعلات التأكسد - اختزال بشكل تفاعل اختزال فمثلاً :



ويمثل كل من المعادلات السابقة نصف التفاعل فقط أما التفاعل الكامل فيتضمن تأكسد واختزال ويمكن استنتاجه بطرح أحد نصفي التفاعل من الآخر كما سيتضح فيما بعد .

2- تكون إشارة الجهد موجبة إذا كانت الصورة المؤكسدة من نصف التفاعل تفوق أيون الهيدروجين كعامل مؤكسد وتكون سالبة إذا كانت الصورة المؤكسدة تقل عن أيون الهيدروجين في قدرتها على الأكسدة .

3- جهد القطب القياس، E^0 هو جهد القطب عندما تكون كل مادة تتضمنه في نصف التفاعل في حالتها القياسية، والحالة القياسية لأيون ما في حالة المحلول هي عندما تكون نشاطيته مساوية للوحدة ($a = 1$)، إلا أنه يمكن أن تعتبر النشاطية مساوية للتركيز المولاري، خصوصًا في المحلول المخفف وعلى ذلك فالحالة القياسية أيون ما هي عندما تكون درجة تركيزه المولاري مساوية للوحدة أي IM . ويعتبر الفلز في صورته العنصرية في حالة قياسه أما الحالة القياسية للغاز فهي عندما يكون ضغطه مساويًا لضغط جوي واحد .

وبين الجدول الآتي بعض جهود القطب القياسية وكلما كان الجهد موجبًا كلما زادت القوة المؤكسدة للصورة المؤكسدة في نصف التفاعل وكلما كان سالبًا كلما زادت القوة السالبة للصورة المختزلة في نصف التفاعل وعلى ذلك يمكن استنتاج القاعدة التالية: يمكن أن تتفاعل الصورة المؤكسدة من نصف تفاعل ما مع الصورة المختزلة من نصف تفاعل آخر أسفل الأول في جدول الأقطاب .

كما أن الصورة المؤكسدة من نصف تفاعل ما لا يمكن أن تتفاعل مع الصورة المختزلة لنصف تفاعل آخر يقع فوق الأول في الجدول المذكور فمثلاً يمكن للأيون Γ_3 أي يود مذاباً في يوديد البوتاسيوم أن يؤكسد H_2S إلى S ولكنه لا يؤكسد Fe^{2+} إلى Fe^{3+} . كما أن Fe^{3+} يمكن أن يؤكسد (U(IV)) إلى UO_2 ولكنه لا يؤكسد VO^{2+} إلى VO_2^+ .

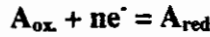
جهود التأكسد القياس لبعض الأقطاب في 25°م

الجهد القياسي E° (فولت)	تفاعل التأكسد عند القطب (كأنود)	القطب كأنود من اليسار إلى اليمين
3.045	$Li = Li^+ + e$	Li ; Li^+
0.763	$\frac{1}{2} Zn = \frac{1}{2} Zn^{2+} + e$	Zn ; Zn^{2+}
0.403	$\frac{1}{2} Cd = \frac{1}{2} Cd^{2+} + e$	Cd ; Cd^{2+}
0.151	$Ag + \Gamma = AgI + e$	Ag ; $AgI_{(s)}$; I
0.000	$\frac{1}{2} H_2 = H^+ + e$	pt , H_2 , H^+
- 0.095	$Ag + Br^- = AgBr + e$	Ag , $AgBr_{(s)}$; Br
- 0.153	$Cu^+ = Cu^{2+} + e$	pt ; Cu^+ , Cu^{2+}
- 0.771	$Fe^{2+} = Fe^{3+} + e$	Pt ; Fe^{2+} , Fe^{3+}
- 0.779	$Ag = Ag^+ + e$	Ag ; Ag^+
- 0.920	$\frac{1}{2} Hg_2^{2+} = Hg^{2+} + e$	pt ; Hg_2^{2+} , Hg^{2+}
- 0.3595	$Cl^- = \frac{1}{2} Cl_2 + e$	pt ; $Cl_{2(g)}$, Cl^-

تغير جهد القطب بتغير درجة التركيز (معادلة نرنست) :

يتغير جهد القطب عن القيمة القياسية إذا لم توجد المواد على الصورة القياسية فيتغير بتغير درجة تركيز الأيونات ويمكن تعيين قيمة الجهد تحت هذه الظروف بقياس القوة الدافعة الكهربائية لخلية تحتوي على قطب مرجع كقطب الهيدروجين يتصل عن طريق

وصلة ملحية بالقطب المراد قياس جهده ويعرف بالقطب الدليل، كما يمكن حساب هذا الجهد من معادلة نرنست، فإذا مثل نصف التفاعل بالمعادلة :



فإن معادلة نرنست تكون :

$$E = E^{\circ} + 2.303 \frac{RT}{nF} \log \frac{[A_{ox}]}{[A_{red}]}$$

حيث : E هي الجهد المراد قياسه ، E° جهد القطب القياسي ، R الثابت العام للغازات ، T درجة الحرارة المطلقة ، n عدد الالكترونات المتضمنة في نصف التفاعل ، F هو الفارادي ويساوي 96487 كولومب ، $[A_{ox}]$ التركيز المولاري للصورة المؤكسدة ، $[A_{red}]$ هو التركيز المولاري للصورة المختزلة .

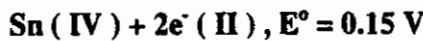
ويمكن أن تكتب المعادلة بصورة مبسطة بعد وضع قيم R ، F ، والتعويض عن T بقيمتها عند درجة الحرارة 25°م يتكون (298 = 25 + 273) ، تكون :

$$E = E^{\circ} + \frac{RT}{nF} \log \frac{[A_{ox}]}{[A_{red}]}$$

وعلى ذلك فإن جهد القطب يعتمد على النسبة بين درجة تركيز الصورة المؤكسدة A_{ox} والصورة المختزلة ، A_{red} في نصف التفاعل .

مثال (1) :

احسب جهد قطب البلاتين المغمور في محلول يحتوي على القصدير الرباعي بدرجة تركيز 0.1 مولاري وعلى القصدير الثنائي بدرجة تركيز 0.01 مولاري مع العلم بأن :



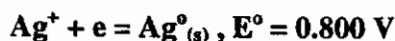
الحل :

$$\begin{aligned} E &= 0.15 + \frac{0.059}{2} \log \frac{[Sn^{IV}]}{[Sn^{II}]} \\ &= 0.15 + 0.03 \log \frac{10^{-1}}{10^{-2}} = 0.15 + 0.03 (+1) = 0.18 \text{ volt.} \end{aligned}$$

مثال (2):

محلول يحتوي على أيونات الفضة Ag^+ ومغمور فيه قطب هيدروجين قياسي وقطب الفضة وقد وجد أن جهد الأخير هو 0.692 فولت، احسب التركيز المولاري لأيون الفضة في المحلول .

الحل:

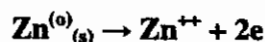


$$E = 0.800 + 0.059 \log [Ag^+] \quad \therefore + 0.692 = 0.800 + 0.059 \log [Ag^+]$$

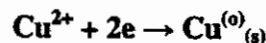
$$\log [Ag^+] = \frac{-0.118}{0.059} = -1.83 \quad \therefore [Ag^+] = 1.47 \times 10^{-2} \text{ M}$$

حساب جهد الخلية الجلفانية :

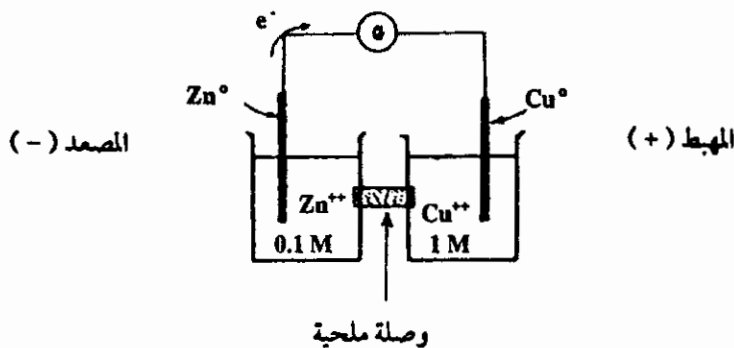
لنفرض أن الخلية الجلفانية تحتوي على قطب من الزنك مغمور في محلول يحتوي على أيونات الزنك تركيزها 0.1 مولاري وقطب من النحاس مغمور في محلول يحتوي على أيونات النحاسيك بتركيز 1 M ويتصل محلولاً الزنك والنحاس بوصلة ملحية كما بالشكل التالي حيث التفاعل عند الأنود أكسدة الزنك الفلزّي إلى أيونات الزنك، والتفاعل عند المهبط اختزال أيونات النحاس إلى فلز النحاس .



التفاعل عند المصعد



التفاعل عند المهبط

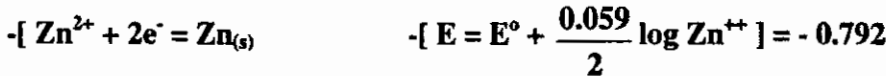
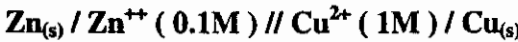


يمكن حساب جهد الخلية والتفاعل الكلي فيها كما يلي :

1- يكتب نصف التفاعل - كتفاعل اختزال القطب ذي الجهد الموجب الأكبر ويكتب أمامه جهد القطب بالفولت وقد يكون هذا الجهد القياس، E° إذا كانت درجة تركيز المحلول 1 مولاري، أما إذا اختلفت درجة التركيز عن 1 مولاري فيحسب جهد القطب من معادلة نرنست كما سبق شرحه .

2- يكتب نصف التفاعل - كتفاعل اختزال أيضًا - للقطب ذي الجهد الأقل ويكتب أمامه جهد القطب بالفولت .

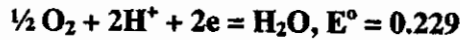
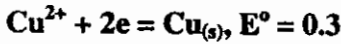
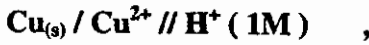
3- نطرح نصف التفاعل الثاني من الأول وكذلك جهد الثاني من الأول فينتج التفاعل الكلي وجهد الخلية. ويمكن أن نمثل الخلية كالآتي :



الخلية الالكترونية :

في هذه الخلية تحدث التفاعلات الكيميائية نتيجة لوجود فرق جهد كهربائي يفرض على الخلية ويعمل فرق الجهد هذا على معارضة مرور التيار الناشئ من خلية جلفانية تتضمنها الخلية الالكترونية، وعلى ذلك فإن التفاعلات التي تحدث عند الأقطاب والتفاعل الكلي في الخلية هي عكس التفاعل التلقائي الذي يحدث في الخلية الجلفانية. ويكون فرق الجهد اللازم لعملية التحليل الكهربائي أكبر بقليل من جهد الخلية الجلفانية المعاكس

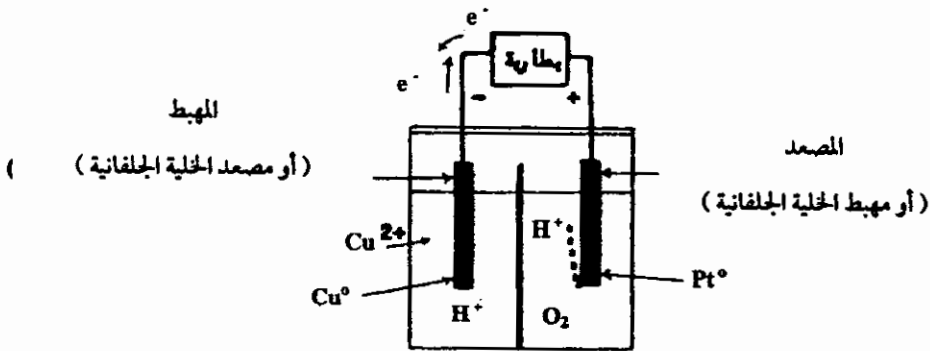
وعلى سبيل المثال يمكن أن نأخذ في الاعتبار الخلية الآتية :



← اتجاه التفاعل

→ اتجاه التفاعل

يلاحظ أن أي خلية كهروكيميائية تتضمن أيضًا خلية جلفانية وتحدث التفاعلات في الخلية الجلفانية كما هو موضح باتجاه السهم إذا أن الإلكترونات تؤخذ بالقطب السالب وتمر في السلك الخارجي إلى القطب الآخر (الموجب) كما هو موضح بالشكل التالي :



تفاعل المهبط



→ اتجاه التفاعل

تفاعل المصعد

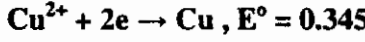


← اتجاه التفاعل

يلاحظ في الخلية الكهروكيميائية السابقة أن النحاس ما زال هو القطب السالب والبلاتين هو القطب الموجب، إلا أن الجهد المفروض على الخلية يحتم مرور الإلكترونات من القطب السالب إلى القطب الموجب في الاتجاه المضاد أي تمر الإلكترونات e^- من القطب السالب خلال المحلول إلى القطب الموجب، مما يؤدي إلى انعكاس التفاعلات عند القطبين إذا قورنت بتفاعلات الخلية الجلفانية، ويكون التفاعل الكلي في الخلية الكهروكيميائية هو مجموع التفاعلين الحاصلين عند القطبين أي :



أما جهد الخلية جلفانية كانت أم الكتروليتية فهو الفرق بين جهدي القطبين مع ملاحظة أنه عند إيجاد القطب من الجداول يجب أن نأخذ جهد الاختزال المثل لنصف التفاعل الاختزالي مثلاً :



فالتفاعل المين هو تفاعل اختزال والجهد 0.345 فولت هو جهد القطب الاختزالي ويلاحظ أن التفاعل العكس تفاعل أكسدة والجهد في هذه الحالة هو جهد القطب التأكسدي وهو نفس القيمة إلا أنه يتخذ إشارة مضادة أي -0.345 وفي المثال الذي نحن بصدده يكون جهد الخلية $1.229 - 0.0345 = 0.884$ فولت .

والحد الأدنى للجهد اللازم لتشغيل الخلية الالكتروليتية هو أساساً جهد الخلية الجلفانية المتضمنة في الخلية الالكتروليتية ويجب وضع قوة دافعة كهربائية خارجية لمواجهة الجهد التلقائي للخلية الجلفانية، ومن الناحية العملية تحتاج الخلية الالكتروليتية إلى قوة دافعة كهربائية أكبر من هذا الحد الأدنى وذلك بسبب مقاومة الخلية وظاهرة فرق الجهد . ويلاحظ أنه في كلتا الحالتين الجلفانية والالكتروليتية يكون المهبط هو القطب الذي يحدث عنده تفاعل الاختزال أما المصعد فهو القطب الذي يحدث عنده التفاعل الأكسدة. كما يلاحظ أن المصعد هو القطب السالب في الخلية الجلفانية وهو القطب الموجب في الخلية الالكتروليتية .

الجهد اللازم للتحليل الكهربائي :

في الخلية الالكتروليتية كالتى تستخدم في عمليات ترسيب العناصر عن أحد القطبين تستهلك كمية كبيرة من الطاقة الكهروكيميائية لترسيب فلز من محلوله، ويتغير الجهد اللازم لتشغيل الخلية باستمرار عملية الترسيب وتغير تركيب المحلول .

يضاف إلى ذلك أن الجهد المستخدم يجب أن يزيد على جهد الخلية الجلفانية بكمية تعرف بفوق الجهد وتتغير أيضاً قيمة فوق الجهد هذا أثناء عملية التحليل الكهربائية وذلك بعوامل مختلفة والجهد اللازم لتشغيل الخلية الالكتروليتية عند قيمة معينة للتيار يمكن أن يمثل بالمعادلة :

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

فإذا رمزنا للجهد اللازم استخدامه بالرمز (E_{app}) وللجهد الرجعي بالرمز (E_{back})

$$E_{app} = E_{back} + iR \quad \text{فإن } i \text{ للتيار بالرمز } i \text{ فإن :}$$

وتوجد معظم المقاومة في الحيز من الخلية الموجود بين القطبين . وتتضمن الجهد الرجعي

كمتان أحدهما الجهد الانعكاسي (E_{rev}) الناتج من الخلية الجلفانية المتضمنة في الخلية
الالكتروليتية والأخرى فوق الجهد أي أن :

$$E_{back} = E_{rev} + \text{Overvoltage}$$

ويمكن حساب الجهد الانعكاسي باستخدام معادلة نيرنست السابق ذكرها .

فرق الجهد :

يقال أن قطبًا ما قد استقطب إذا جعل جهده مخالفًا للجهد الانعكاسي المحسوب من
معادلة نرنست ويكون مقدار الاستقطاب ممثلًا لقيمة فوق الجهد لهذا القطب . فإذا رمز
لفرق الجهد بالرمز " أيتا " η فإن :

$$\eta = E - E_{rev}$$

ويوجد نوعان لفوق الجهد يعرف أحدهما بفوق الجهد التركيزي ويعرف الآخر
بفوق الجهد التنشيطي . ويحدث فوق الجهد التركيزي عندما تكون سرعة الاختزال (أو
التأكسد) عند القطب كبيرة إلى حد أن تتغير درجة تركيز الأيون المختزل (أو المؤكسد) عند
سطح القطب عن درجة تركيزه في المحلول ككل .

مثال (3) :

وجد أن تركيز أيونات النحاس Cu^{2+} عند القطب الذي يترسب عليه النحاس تساوي
 10^{-4} جزيئي وأن درجة التركيز في المحلول 10^{-2} جزيئي، احسب فوق الجهد التركيزي .

الحل :

لحسابه وفقًا لمعادلة نرنست يجب أن يكون جهد قطب النحاس كالآتي :

$$E_{rev} = 0.345 + \frac{0.059}{2} \log 10^{-2} = 0.286 \text{ volt.}$$

ويكون الجهد نتيجة لفوق الجهد التركيزي كالآتي :

$$E = 0.345 + \frac{0.059}{2} \log 10^{-4} = 0.227 \text{ volt.}$$

ويكون فرق الجهد التركيزي هو الفرق بين هذين الجهدين أي أن :

$$\eta = E - E_{rev} = 0.225 - 0.285 = 5 \text{ } 0.060 \text{ volt.}$$

هذا ويمكن تقليل فرق الجهد التركيزي بتحريك المحلول باستخدام مقلب كهربائي وتشغيل الخلية عندما تكون كثافة التيار قليلة نسبياً، أي تساوي شدة التيار بالأمبير مقسومة على مساحة سطح القطب بالاستمترات المربعة. أما فوق الجهد التنشيطي فهو الجهد الإضافي اللازم لدفع التيار في الخلية ضد الجهد الانعكاسي للخلية الجلفانية يفرض أنه لا يوجد فرق جهد تركيزي .

وتراوح قيمة فرق الجهد التنشيطي من جزء ضئيل جداً من الفولت لترسيب فلز على سطح قطب بلاتين لامع إلى بضعة أعشار الفولت لانطلاق بعض الغازات عند قطب ما وتعتمد قيمة فوق الجهد التنشيطي لقطب ما على ظروف سطح القطب وشدة التيار المار أي تقل قيمة فرق الجهد كلما قلت شدة التيار ، وعلى عوامل أخرى. ويبين الجدول الآتي فرق الجهد للأوكسجين والهيدروجين عند ظروف مختلفة .

فرق الجهد التنشيطي للهيدروجين والأوكسجين

الأوكسجين		الهيدروجين		كثافة التيار
بلاطين لامع	بلاطين مبتلن	بلاطين لامع	بلاطين مبتلن (أسود)	أمبير / سم ²
0.72	0.40	0.024	0.015	0.001
0.85	10.52	0.068	0.030	0.01
1.28	0.64	0.29	0.041	0.1
1.49	0.79	0.68	0.048	1.00

ويمكن أن يوجد فوق الجهد عند كل من القطبين ويؤدي إلى جهد أكثر إيجابية للتأكسد عند المصعد وجهد أكثر سالبة للاختزال عند المهبط وعلى ذلك يكون فرق الجهد عند المصعد، η_a موجب وفرق الجهد عند المهبط η_c سالب (يرمز الحرف a إلى Anode أي المصعد ويرمز الحرف c إلى Cathode أي المهبط). وعلى ذلك يكون فرق الجهد اللازم للتحليل الكهربائي:

$$E = (E_a + \eta_a) - (E_c + \eta_c) + iR$$

حيث ترمز E_a و E_c إلى جهد المهبط وجهد المصعد على التوالي المحسوبة من معادلة نرنست واستخدام قيمة جهد القطب القياسي المستخرج من جداول خاصة ويكون الجهد اللازم لمقاومة مرور التيار في المحلول (iR) قليلاً نسبياً ويبلغ حوالي نصف فولت.

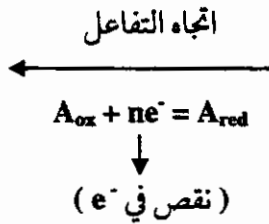
التفاعلات التي تحدث عند الأقطاب :

إن التفاعلات التي تحدث عند الأقطاب في الخلايا الكتروليتية هي التفاعلات التي تتطلب أقل قيمة من القوة الدافعة الكهربائية وعلى ذلك فإذا كان من المحتمل حدوث أكثر من تفاعل عند القطب فإن تفاعل التأكسد الذي يتطلب أقل جهد موجب مضافاً إليه فرق الجهد وهو التفاعل الذي يحدث عند المصعد. كما أن تفاعل الاختزال الذي يتطلب أقل جهد سالب (بالنسبة إلى المصعد) هو الذي يحدث عند المهبط، وكثيراً ما يلعب فرق الجهد دوراً هاماً في تحديد التفاعل الذي سيحدث عند قطب ما.

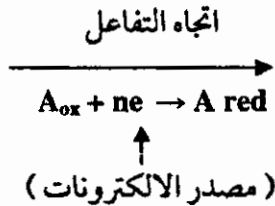
ولتوضيح هذه النقاط نأخذ في الاعتبار التحليل الكهربائي لمحلول يحتوي على أيونات الزنك Zn^{2+} في محلول جزيئي من حامض الهيدروكلوريك باستخدام قطبين من البلاتين اللامع. حيث نجد أن تفاعلات التأكسد المحتمل حدوثها (عند المصعد) هي تأكسد أيون الكلوريد إلى كلور أو تأكسد الماء إلى أوكسجين.



ولكي يحدث أي من هذين التفاعلين لابد أن نجعل جهد المصعد أكثر إيجابية من جهد الاختزال لنصف التفاعل . حيث أنه من المعلوم أن القطب إذا وجد مع كميات معينة من الصورة المؤكسدة A_{ox} والصورة المختزلة A_{red} يتخذ جهدًا ثابتًا عند الوصول إلى حالة الاتزان، فلو فرض عليه جهد أكثر إيجابية (أي نقص في الالكترونات) فإن حالة الاتزان تنحرف إلى اليسار :



وبالتالي إذا فرض على القطب المذكور جهد أكثر سالبة (مصدر الكترونات) انحرف التفاعل إلى جهة اليمين .



ولنعد الآن إلى مثالنا فنجد أن أكسدة الماء إلى الأوكسجين يتطلب جهدًا أقل إيجابية من الجهد اللازم لأكسدة أيون الكلوريد إلى الكلور .



إلا أن فرق الجهد اللازم لتصاعد الأوكسجين على سطح البلاتين لا يقل عن 0.4 أو 0.5 فولت بيتنا نجد أن فرق الجهد لتأكسد الكلوريد إلى كلور قليل جدًا وعلى ذلك فإن تفاعل التأكسد المفضل هو تأكسد الكلوريد إلى الكلور . $2Cl^- \rightarrow Cl_2 + 2e^-$ أما تفاعلات

الاختزال المحتملة عند المهبط فهي :



ومن الواضح أن اختزال أيونات الهيدروجين تتطلب جهدًا أقل ساليه من الجهد اللازم لاختزال أيونات الزنك، وحتى لو أخذنا في الاعتبار فرق الجهد اللازم لتصاعد الهيدروجين (0.3 أو 0.4 فولت مأخوذاً بقيم ساليه) فإن اختزال أيونات الهيدروجين لا زالت تمثل التفاعل الذي يتطلب أقل جهد سالب وعلى ذلك فيحدث التفاعل :



أما إذا كان المحلول قلويًا فيمكن أن يرسب الزنك على المهبط إذا أنه في هذه الحالة تكون درجة تركيز أيونات الهيدروجين ضئيلة جدًا فيحدث تصاعد الهيدروجين عند جهد أكثر ساليه كما يتضح فيما يلي :



وعندما يكون الأس الهيدروجيني (pH) = 10 تكون درجة تركيز أيونات الهيدروجين 10^{-10} ويكون الجهد - محسوبًا من معادلة نرنست - كالآتي :

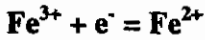
$$E = 0.00 + 0.059 \log 10^{-10} = -0.59 \text{ V}$$

ويصبح هذا الجهد أيضًا أكثر ساليه نتيجة لفرق الجهد وقد يصل إلى -1.0 فولت وعلى ذلك فإن الزنك يرسب تحت هذه الظروف ولا يتصاعد الهيدروجين إلا إذا استخدم جهد أكثر ساليه من -1.0 فولت .

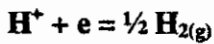
وعند فصل المواد بالتحليل الكهربائي يكون اختزال أيون الفلز إلى الفلز وترسيبه على المهبط هو التفاعل الأساسي .



ومن تفاعلات المهبط الشائعة اختزال أيون فلز إلى أيون آخر في حالة تأكسد أقل من الأول
 كاختزال الحديد الثلاثي إلى الحديد الثنائي أو اختزال النحاس الثنائي إلى النحاس الأولي .



كما يحدث أيضًا عند المهبط اختزال أيونات الهيدروجين إلى غاز الهيدروجين .



وانفصال الهيدروجين عند المهبط يشكل صعوبة كبيرة في فصل العناصر بالترسيب الكهربي، ففي المحلول الحامضي لا يمكن أن تختزل إلا عدد ضئيل من الفلزات التي تتطلب جهدًا موجبًا بفرق الجهد اللازم لانفصال الهيدروجين عند مهبط بلاتين فيمكن مثلاً أن يفصل النحاس بالترسيب الكهربي في وسط حامضي ويمثل هذا الترسيب طريقة تحليلية هامة للنحاس . ويتضمن التفاعل عند المصعد عادة تصاعد غاز الأوكسجين :



ونظرًا لأن فرق الجهد اللازم لانفصال الأوكسجين على قطب بلاتين يكون كبيرًا نسبيًا فلا بد أن يرتفع جهد المصعد إلى قيمة أكبر من 1.23 ببضعة أعشار من الفولت .

وفي المحاليل القلوية يكون الجهد اللازم لتصاعد الأوكسجين عند المصعد أقل إيجابية .
 فمثلاً إذا كان (pH) الأس الهيدروجيني 7 يمكن حساب الجهد كالآتي :

$$E = 1.229 + \frac{0.059}{2} \log [\text{H}^+]^2 = 1.229 + 0.059 \log 10^{-7}$$

$$= 1.229 - 0.413 = 0.81$$

ولابد أن يكون الجهد المستخدم فعلاً أكبر من 0.81 فولت وذلك بسبب ظاهرة فرق

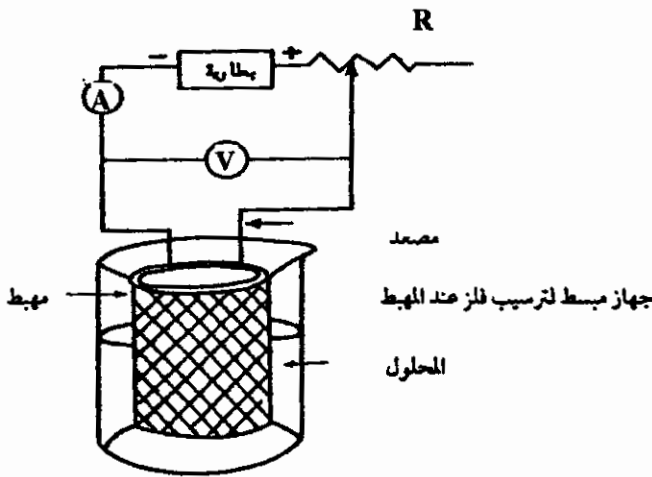
الجهد .

الترسيب بالكهرباء :

يستخدم لذلك الجهاز المين بالشكل التالي حيث يمر تيار مستمر من البطارية ويقاس فرق الجهد للخلية بالفولتميتر (V) ويسجل التيار بالأميتر (A) ، ويمكن ضبط جهد الخلية باستخدام المقاومة المتغيرة (R). ويتكون من اسطوانتين من مشبك البلاتين ويحرك المحلول بمقلب كهربائي أو مقلب مغناطيسي. (و يترسب الفلز على المهبط ويكون قد وزن من قبل وعندما تتم عملية الترسيب يجفف المهبط ويعاد وزنه وتحسب كمية الفلز المترسب من الزيادة في وزن المهبط) .

متطلبات الزمن والتيار :

تتضح العلاقة بين شدة التيار الكهربائي والزمن بالثانية المتضمن في عمليات الترسيب بالكهرباء مما يأتي :



من المعلوم - بحسب قوانين فارادي - أن الفارادي الواحد من الكهرباء (96487 كولومب) يلزم لترسيب مكافئ جرامي واحد من الفلز ويكون عدد وحدات الفارادي مساويًا لكمية الكهرباء بالكولومب مقسومة على الفارادي (96487 كولومب) وتمثل عدد وحدات الفارادي أيضًا عدد الأوزان المكافئة الجرامية المترسبة .

$$\frac{\text{عدد الكولومات}}{96500} = \frac{\text{شدة التيار بالأمبير} \times \text{الزمن بالثانية}}{96500} = \text{الأوزان المكافئة الجرامية}$$

ومن المعلوم أيضًا أن عدد الأوزان المكافئة هو عدد الجرامات مقسومًا على الوزن المكافئ .

$$\frac{\text{عدد الجرامات (وزن المادة بالجرام)}}{\text{الوزن المكافئ}} = \text{الأوزان المكافئة الجرامية}$$

$$\frac{\text{وزن الصيغة (الوزن الجزيئي)}}{\text{عدد الالكترونات المتضمنة في التفاعل (N)}} = \text{وحيث أن الوزن المكافئ}$$

$$\frac{\text{عدد الجرامات} \times N}{\text{وزن الصيغة}} = \text{الأوزان المكافئة الجرامية}$$

ومن المعادلتين 1 , 2 يمكن استنتاج أن .

$$\frac{96500 \times \text{عدد الجرامات} \times N}{\text{شدة التيار بالأمبير} \times \text{وزن الصيغة}} = \text{الزمن بالثانية}$$

وبذلك يمكن حساب الزمن اللازم لترسيب وزن معين من فلز ما .

أمثلة لتقدير الفلزات بالترسيب الكهربائي :

لا يوجد إلا عدد قليل من الفلزات يمكن تقديرها بالترسيب الكهربائي من وسط حامضي وهي الفلزات التي لها جهد قياس اختزالي موجب إذ إنها ترسب عادة قبل تصاعد الهيدروجين وتوجد صعوبة في تقدير أو فصل بعض الفلزات بالترسيب الكهربائي إذ يكون الفلز غير متماسك على القطب فلا يمكن وزنه بدقة ولهذا السبب ترسب الفضة من محلول أمونيومي قلوي أو محلول قلوي يحتوي على سيانيد البوتاسيوم، وقد يكون النحاس هو الفلز الوحيد الذي يترسب من وسط حامضي وغالبًا يحتوي المحلول على حامض النتريك أو

الكبريتيك وفي الحالة الأخيرة يضاف ملح نترات يعمل كمزيل للاستقطاب .

يلاحظ في المراحل الأخيرة من ترسيب النحاس من وسط حامضي، يتخذ المهبط جهداً يسمح بتصاعد الهيدروجين كفاعل جانبي وفي وجود النترات يتكون حامض النتروز ونواتج أخرى بدلاً من تصاعد الهيدروجين الذي قد تؤثر على خواص الفلز المترسب. ويمكن تقدير الزنك بالترسيب من محلول أمونياكي أو محلول يحتوي على هيدروكسيد الصوديوم .

أما الرصاص فيعتبر عنصر فريد إذ إنه يترسب على هيئة PbO_2 عند المصعد، وغالباً ما يحتوي الأوكسيد المترسب على كمية من الأوكسجين تفوق القيمة المثلثة في الصيغة الكيميائية المذكورة ويجب أن يؤخذ ذلك في الاعتبار عند حساب وزن الفلز باستخدام هذه الصيغة. وترسيب الرصاص على هيئة ثاني أوكسيد الرصاص يعتبر طريقة جيدة للفصل .

فصل العناصر بالترسيب الكهربائي :

إن فصل العناصر بالترسيب الكهربائي يتطلب أن تكون قيمة جهد المهبط بحيث تسمح بأن يكون الترسيب ترسيباً كميًا، أي أنه يجب أن يكون جهد المهبط اللازم للترسيب الكمي أكثر سالبة من الجهد اللازم عند المراحل الأولى من التحليل الكهربائي .

هذا بصرف النظر عن فرق الجهد الذي يجب أيضاً أن يؤخذ في الاعتبار ويتطلب أن يكون جهد المهبط أكثر ساليه، فمثلاً يكون الجهد الأدنى اللازم لبدء ترسيب النحاس من محلول يحتوي على أيونات النحاس، Cu^{2+} بتركيز 0.1 جزئي - محسوباً من معادلة نرنست - كالآتي:

$$E = 0.35 + \frac{0.059}{2} \log 10^{-1} = 0.35 - 0.03 = 0.32 \text{ Volt}$$

وحيث أن المقصود بالترسيب الكمي هو الترسيب الذي لا يبقى من أيونات النحاس إلا جزءاً في كل ألف جزء منه فإن التركيز النهائي لأيونات النحاس لا يجب أن يزيد على 10^{-4} جزئي ويكون جهد المهبط عند هذا التركيز كالآتي :

$$E = 0.35 + \frac{0.059}{2} \log 10^{-4} = 0.23 \text{ Volt.}$$

وإذا أخذنا في الاعتبار فرق الجهد عند المهبط والجهد اللازم لأمرار التيار ضد مقاومة المحلول فإن جهد المهبط يجب أن يكون أكثر ساليه من 0.23 فولت .

ويمكن فصل النحاس من أي فلز آخر بشرط ألا يبدأ هذا الفلز في الترسيب عند الجهد الذي يكون فيه ترسيب النحاس قد اكتمل فمثلاً إذا كان ترسيب النحاس يكتمل عند جهد 0.2 فولت فلا يجب أن يبدأ ترسيب الفلز الآخر عند هذا الجهد بل عند كهده ساليه منه .

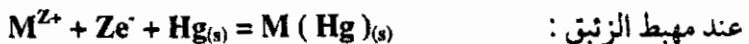
وتطبق نفس الأسس لفصل فلزات أخرى بالترسيب الكهربيائي إلا إنه من الصعب جداً التحكم في جهد المهبط طوال مدة الترسيب لأنه كلما تغيرت درجة تركيز المحلول تتغير مقاومته وتتغير أيضاً شدة التيار المار وقيمة فرق الجهد ونظراً لهذه الصعوبات فإن الترسيب الكهربيائي بالطرق العادية يعتبر طريقة فصل جيدة فقط عندما توجد فروق كبيرة في قيم الجهد اللازم لترسيب الفلزات المراد فصلها .

ويمكن إنجاز عمليات فصل أخرى بالترسيب الكهربيائي وذلك بأن يظل جهد المهبط ثابتاً عند قيمة معينة فيوضع في الخلية قطب إضافي مرجع (Reference) ويوصل المهبط والقطب المرجع بمقياس للجهد وبذلك يمكن تعيين قيمة جهد المهبط وهذه الطريقة أكثر دقة من حساب جهد المهبط من قيمة فرق الجهد بين المهبط والمصعد .

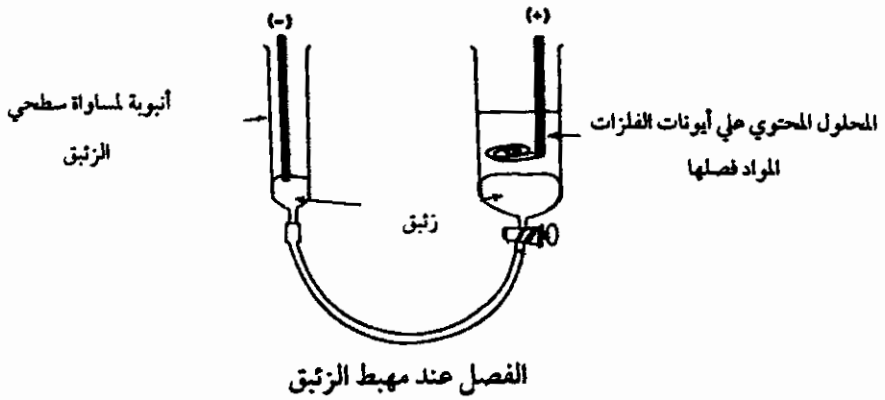
هذا ويجب - من وقت لآخر - ضبط جهد المهبط عند القيمة الثابتة وذلك لمقابلة التغيرات التي تطرأ على مقاومة المحلول وقيمة فرق الجهد أثناء التحليل الكهربيائي وعلى ذلك فإن طريقة الترسيب الكهربيائي عند جهد ثابت للمهبط تعتبر طريقة صعبة ما لم يتضمن الجهاز طريقة لضبط جهد المهبط تلقائياً .

فصل الفلزات بالمهبط الزئبقي :

إن عمليات التحليل الكهربيائي باستخدام مهبط الزئبق تستحق عناية خاصة ونظراً لصعوبة تجفيف الزئبق ووزنه فإن هذه الطريقة لا تستخدم إلا لفصل الفلزات ولا تستخدم لتقديرها كميًا. وهي طريقة مفيدة جداً للتخلص من كثير من أيونات العناصر التي تختزل



وعلى هذا الأساس يمكن فصل أيونات العناصر التي تختزل عند هذا المهبط من الأيونات التي تختزل إلى الفلز عنده ومن مميزات هذه الطريقة أن الكثير من الفلزات يمكن أن تكون ملغمة مع الزئبق وبذلك تختزل عند جهد أقل سالبه كما أن فرق الجهد للهيدروجين فرق الزئبق كبير نسبيًا مما يسهل إجراء عملية الفصل في المحلول الحامضي دون تصاعد الهيدروجين ويبين الشكل التالي الفصل عند مهبط الزئبق :



ولنفرض مثلاً أن المحلل الكيميائي يرغب في إزالة كمية كبيرة من الفلز (قد تصل إلى الجرام) بكل سرعة ممكنة ويحتاج ذلك إلى كمية كبيرة من الزئبق مع التحريك بمقلب ميكانيكي أو مقلب مغناطيسي وعند استخدام مهبط الزئبق لا تحاول اختزال أيونات فلزات معينة وإنما يفرض على الخلية جهد معين بحيث تختزل جميع الأيونات القابلة للاختزال في أقصر وقت ممكن. وفيما يلي بيان بالفلزات التي يمكن أن تفصل كميًا من محاليل تحتوي على حامض الكبريتيك ، 0.15 جزيئي .

Ag , As , Au , Bi , Cd , Co , Cr , Cu , Fe , Ga , Ge , In , Ir , Mo , Ni , Os , Pb ,
Pd , Po , Re , Rh , Se , Te , Pt , Zn ,

وفيما يلي بيان بالفلزات التي تختزل اختزالًا جزئيًا : Mn , Ru , Sb أما بقية الفلزات فتبقى في المحلول دون اختزال .

طرق التحليل الكولومترية : Coulometry :

تعتمد هذه الطرق على قياس كمية الكهرباء (مقدرة بالكولوم) اللازمة لتفاعل كمي من التفاعلات الكيموكهربية، وتحسب كمية المادة المتفاعلة من قانون فارداي للتحليل الكهربائي، وتتطلب هذه الطرق معرفة مدى كفاءة التيار أي أنه لابد من وجود علاقة معلومة بين عدد الكولومات وعدد المكافئات الجرامية للمواد التي تؤكسد أو تختزل، ونظرًا لأن المقاس في هذه الطرق هو عدد الكولومات المستخدمة فإن هذه الطرق تعرف بطرق التحليل الكولومترية .

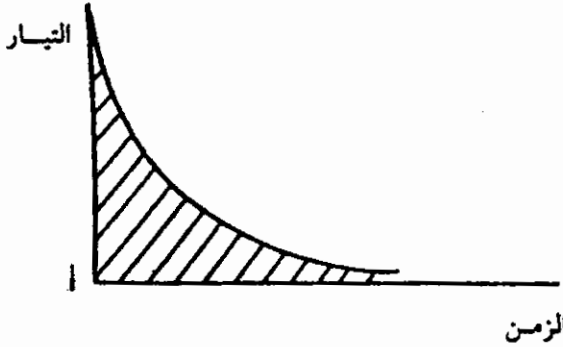
والطرق الكولومترية أكثر استخدامًا وانتشارًا من طرق الترسيب الكهربائي إذ أنها تتضمن أيضًا التفاعلات التي ينتج عنها غاز ما كما تتضمن التفاعلات التي يكون فيها كل من المادة المتفاعلة والمادة الناتجة من الأنواع الذائبة، هذا ويمكن بهذه الطرق أن تقدر بدقة كميات من المواد تبلغ من الضالة جدًا بحيث لا يمكن أن توزن أو تعابى بالطرق العادية .

أنواع الطرق الكولومترية :**(I) الطرق المباشرة :**

في هذه الطرق تؤكسد أو تختزل المادة المراد تقديرها مباشرة عند أحد الأقطاب وعلى سبيل المثال نذكر تقدير النحاس بالطريقة الكولومترية عند جهد ثابت والتفاعلات التي تحدث عند القطبين هي نفسها التي سبق ذكرها في طرق الترسيب الكهربائي ويلاحظ أثناء الترسيب نقص التيار الكهربائي تدريجيًا باستمرار ترسب النحاس وتقل درجة تركيز أيونات النحاس في المحلول .

وتعتمد سرعة التفاعل عند المهبط على عوامل مختلفة منها سرعة ورود أيونات النحاس إلى المهبط تختزل على سطحه وتعتمد هذه السرعة على درجة تركيز أيونات النحاس في المحلول وتقل سرعة التفاعل كلما قلت درجة تركيز أيونات النحاس وعلى ذلك فتقل شدة التيار بمرور الزمن ويتم ترسيب النحاس عندما تصل شدة التيار إلى كمية ضئيلة جدًا

ويمكن حساب كمية الكهرباء المستخدمة في الترسيب من المساحة تحت المنحني الذي يبين تغير شدة التيار مع الزمن كما موضح فيما يلي :



هذا وقد لوحظ أن الطرق الكولومترية عند جهد ثابت تتطلب وقتاً طويلاً ولذلك نستخدم طرق كولومترية عند تيار ثابت وتتميز بالدقة والسهولة. فيمرر تيار ثابت وتستخدم ساعة إيقاف لقياس الزمن عند انتهاء التفاعل ويعرف ذلك بإحدى الطرق المستخدمة لدورتين نقطة التكافؤ ومن ذلك يمكن حساب عدد الكولومات المستخدمة لتفاعل ما وبالتالي مقدار المادة التي تفاعلت .

فيمكن مثلاً تقدير كمية مادة معينة على شكل رقائق رقيقة أو مرسبة على قطب ما بإذابتها الكتروليتياً (عكس الترسيب الكهربائي) ويمكن معرفة نقطة التكافؤ في التفاعل من نقطة انعكاس في منحني الجهد - الزمن .

ولا تستخدم الطرق الكولومترية المباشرة إلا في بعض الحالات ذلك لأن بعض التفاعلات الجانبية قد تحدث قبل إتمام التفاعل المطلوب وعلى ذلك تقل كفاءة التيار عن 100% .

ولنأخذ مثلاً تقدير أيون الحديد الثنائي بطريقة التأكسد الكولومتری المباشر فكلما قلت درجة تركيز الحديد الثنائي في المحلول تقل أيضاً شدة التيار فإذا ثبتنا شدة التيار لا بد أن يزيد الجهد إلى حد يسمح لحدوث تفاعل جانبي آخر (وهو أكسدة الماء إلى الأوكسجين) قبل أن تتأكسد كل أيونات الحديد الثنائي .

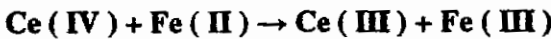
(2) الطرق غير المباشرة :

تشكل هذه الطرق أكبر عدد من التطبيقات التحليلية للطرق الكولومترية وفي هذه الطرق تنتج كمية صغيرة من المادة المعايير (Titrant) بالتحليل الكهربائي وبسرعة منتظمة من الصورة المختزلة أو المؤكسدة لهذه المادة والموجودة بتركيز عالي نسبياً وكلما تولدت المادة المسححة تفاعلت مع المادة المراد تقديرها وتعرف نهاية التفاعل باستخدام إحدى الطرق المستخدمة لمعرفة نقطة التكافؤ .

ومن مزايا هذه الطريقة غير المباشرة أنه يمكن التغلب على الصعوبة التي تصادفنا في الطرق المباشرة ذلك أنه يمكن أن يظل الجهد ثابتاً أثناء التفاعل برغم نقص درجة تركيز المادة التي تتولد منها المادة المسححة .

والسبب في ذلك أننا نستخدم تركيزاً عالياً منها ولا يستهلك منه إلا قدر ضئيل يكفي الكميات الضئيلة من المادة المراد تقديرها وبذلك يظل الجهد ثابتاً تقريباً وتمنع التفاعلات الجانبية وتظل كفاءة التيار قريبة من 100% . ويسمى القطب الذي يحدث عنده التفاعل بالقطب العامل أو القطب المولد وقد يكون هذا القطب مهبطاً أو مصعداً حسب ظروف التجربة .

وسنأخذ على سبيل المثال تقدير أيون الحديدوز بأيون السيريوم الرباعي عند تيار ثابت . يضاف أولاً قدر زائد من السيريوم الثلاثي للمحلول الحامضي لأيونات الحديدوز ويؤكسد السيريوم الثلاثي إلا السيريوم الرباعي عند القطب المولد وسرعان ما يؤكسد أيونات الحديد الثنائي .

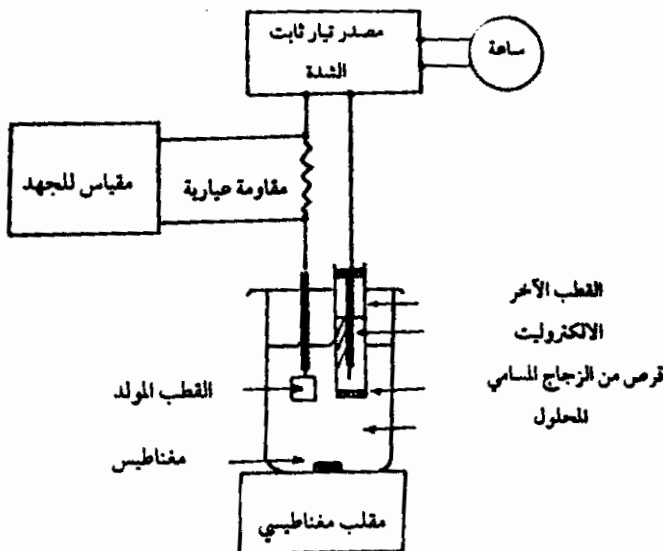


وحيث أنه يوجد قدر زائد من أيونات السيريوم الثلاثي لتأكسد عند المصعد فإن الجهد يبقى ثابتاً تقريباً ولا يرتفع إلى الحد الذي يؤكسد فيه أيون السيريوم الرباعي الماء إلى الأوكسجين (بالرغم من أن هذا التفاعل الجانبي يكون بطيئاً للغاية حتى يمكن إهماله عند التراكيز العالية إلا أنه قد يؤدي إلا خطأ ملحوظ عند التركيزات المنخفضة في الطرق الكولومترية) . هذا ويمكن التعرف على نقطة التكافؤ باستخدام إحدى الدلائل التي تغير لونها أو بالطرق الجهدية .

هذا وقد تتأكسد بعض أيونات الحديدوز مباشرة عند المصعد في المراحل الأولى من التحليل الكهربائي وقبل أن يسود تفاعل تأكسد السيريوم الثلاثي إلى السيريوم الرباعي إلا أن هذا لا يسبب أي خطأ وذلك لأن القياس الكولوميتري يعطي تمامًا عدد مكافئات الحديد الثنائي بصرف النظر عن طبيعة التفاعل .

وكثيرًا ما تسمى الطرق الكولومترية غير المباشرة بالمعايرات الكولومترية فيمكن أن تنظر إلى الطريقة التي وصفت على أنها معايرة محلول يحتوي على أيونات الحديد الثنائي بأيونات السيريوم الرباعي والفرق بين هذه المعايرة والمعايرة التقليدية أننا لا نحتاج إلا سحاحة أو إلى محلول قياسي من السيريوم في الطرق الكولومترية وما يقاس هنا هو عدد الكولومات التي يتطلبها إتمام التفاعل وهو القيمة المقاسة وذلك بدلاً من حجم المحلول القياسي المستخدم في الطرق التقليدية وتتشابه الطريقتان في التعرف على نقطة التكافؤ فقد تكون طرق لونية أو طرق كهربائية سيأتي ذكرها فيما بعد .

ويبين الشكل الآتي مخططاً بسيطاً لجهاز كولوميتري يعمل بتيار ثابت الشدة ويمكن أن تستخدم بطارية (45 فولت) متصلة بتيار مستمر يؤخذ من مصدر التيار المتغير عن طريق محول ثابت الجهد .



ويمكن قياس شدة التيار المار في الخلية بواسطة ميلي أميتر إلا أنه لا يعين شدة التيار بالدقة ولذلك تقاس شدة التيار بدقة عالية بقياس الجهد على طرفي مقاومة عيارية (100 أوم) بواسطة مقياس جهد خاص. فإذا كان فرق الجهد هو E والمقاومة R فإن شدة التيار i تحسب من قانون أوم.

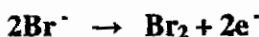
$$i = E / R$$

ويقاس الزمن بواسطة ساعة إيقاف كهربائية دقيقة ولا بد من تشغيل الساعة وبدء التحليل الكهربائي في وقت واحد.

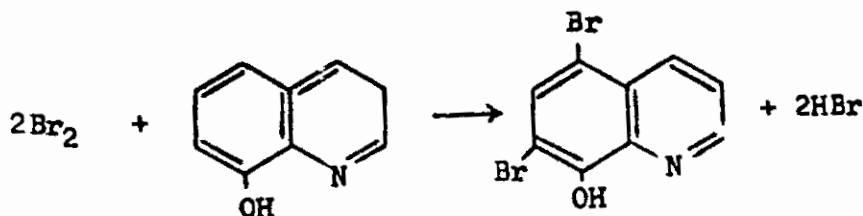
ويتكون القطب المولد من صفيحة بلاتينية لامعة، أما القطب الآخر فقد يتخذ صوراً مختلفة وقد يكون سلك بلاتين ملتحم بساق زجاجية توجد داخل إناء زجاجي آخر قاعدته قرص من الزجاج المسامي وبداخله محلول الكتروليتي مناسب. ويقلب المحلول في الخلية وبواسطة مقلب مغناطيسي.

تطبيقات ومزايا الطرق الكولومترية :

ذكرنا من قبل طريقة معايرة الحديد الثنائي بالسيريوم الرباعي المولد كهربائياً ويمكن تقدير عوامل اختزال أخرى أي خلاص الحديد الثنائي بطرق مشابهة. ويمكن استخدام البروم الناتج من أكسدة أيون البروميد عند قطب بلاتين في المعايرات الكولومترية للعديد من المواد.



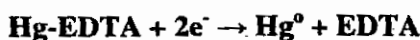
ويعتمد تقدير الزرنيخ الثلاثي والأنتيمون الثلاثي واليورانيوم الرباعي والهيدرازين وغيرها على الأكسدة بواسطة البروم أكسدة تامة. وفي بعض الأحيان يتفاعل البروم مع بعض المواد العضوية كالفينولات تفاعلاً استبدالياً حيث تستبدل ذرات الهيدروجين بذرات البروم ويمكن التمثيل لذلك بمعايرة الأوكسين (8- هيدروكسي كوينولين) كما يلي :



هذا وقد أمكن أيضًا توليد الكلور واليود بطرق كهربائية واستخدامها في تقدير العديد من المواد. وحيث أن الأيون المتولد والذي يستخدم لمعايرة المادة تحت الاختبار يستهلك بمجرد تولده فيمكن أن تجري المعايرات الكولومترية مع مواد على درجة ملحوظة من عدم الاستقرار بحيث لا يمكن استخدامها في المعايرات التقليدية .

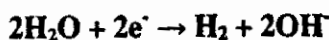
فمثلاً أمكن استخدام أيون الفضة الثنائي المحضر بأكسدة الأيون الأحادي في المعايرة الكولومترية لأيون السيريوم الثلاثي والفناديوم الرباعي وفلزات أخرى، كما أمكن معايرة عوامل مؤكسدة بأيون النحاس الأحادي أي المتراب المَعقد الكلوريدي للنحاس الأولى، CuCl^{3-4} وكذلك بأيون التيتانيوم الثلاثي وكلاهما من الأيونات غير المستقرة تحت الظروف العادية .

ويمكن تقدير الكثير من أيونات الفلزات بالمعايرة الكولومترية وذلك بالاختزال المهبطي لمتراب الزئبق الثنائي مع EDTA أي: $\text{Hg}(\text{II})\text{EDTA}$.



ويستخدم EDTA المتحرر في معايرة أيون الفلز الموجود في العينة المراد تحليلها . ويمكن كذلك إجراء معايرات كولومترية في تقدير الأحماض والقلويات ومن الأمثلة الهامة معايرة كميات صغيرة من حامض ما بأيون الهيدروكسيل المولد كهربائياً ومن مزايا هذه الطريقة أن كمية صغيرة من القلوي تحضر وتقاس بدقة كما إنها تكون خالية من الكربونات وهو أيون كثيراً ما يلوث المحاليل القلوية المستخدمة في المعايرات العادية .

وفي هذه الطرق يضاف مزيد من بروميد الصوديوم أو البوتاسيوم إلى محلول العينة. ويتضمن التفاعل عند المهبط اختزال الماء إلى أيون الهيدروكسيل :



بينما يتأكسد أيون البروميد إلى البروم عند المصعد . $2\text{Br}^- \rightarrow \text{Br}_2 + 2e^-$

هذا وقد أمكن أيضًا معايرة كميات صغيرة من الحامض (1-10 ميليغرام) معايرة كولومترية في محاليل غير مائية بواسطة هيدروكسيد الأمونيوم رباعي البيوتيل المتولد كهربائيًا .

مزايا الطرق الكولومترية :

ويمكن تلخيص مزايا الطرق الكولومترية في الآتي :

- 1- يمكن أن تستخدم لتقدير كميات ضئيلة للمواد وذلك لإمكانية قياس كل من شدة التيار والزمن بدقة متناهية .
- 2- لا تستدعي استخدام محاليل قياسية إذا علمت درجة كفاءة التيار ويصبح الكولومب هو المعيار الأول وعندما تكون شدة التيار ثابتة فإن قياس الزمن يساعد في حساب عدد الكولومات بسهولة .
- 3- يمكن استخدام مواد كواشف غير مستقرة كأيون Ti^{3+} أو Ag^{2+} إذ إنها تستهلك في التفاعل بمجرد تولدها .
- 4- يمكن أن تطبق الطرق الأوتوماتيكي على التسحيح الكولومطري ويستفاد من ذلك في تسحيح المواد المشعة .

الطرق البولاروجرافية :

البولاروجرافيا هي إحدى الطرق التحليلية وفيها تختزل وفي أحوال قليلة تؤكسد كميات ضئيلة من المادة كهربائيًا عند قطب الزئبق المتقطر أي النازل بشكل قطرات والذي سيوصف فيما بعد ، وفي هذه الطريقة يقاس تغير التيار المار بالخلية أثناء التحليل الكهربائي بتغير الجهد المفروض عليها .

ويرسم منحني العلاقة بين الجهد والتيار أو تسجل هذه العلاقة بيانيًا بطريقة أوتوماتيكية ، ويتضمن هذا المنحني جزء متبسط مواز تقريبًا للمحور الأفقي وفي هذه المنطقة تتناسب شدة التيار مع درجة تركيز المادة المختزلة أو المؤكسدة التي توجد في المحلول . ويمكن معرفة درجة تركيز المادة من منحنى تقنين مناسب بين العلاقة بين شدة التيار عن المنطقة المنبسطة من المنحني ودرجات تركيز معلومة للمادة المراد تحليلها .

وبالرغم من أن الطريقة البولاروجرافية قد تتعرض لخطأ نسبي كبير نوعاً (+1% أو أكثر) إلا أنها طريقة مفيدة لتحليل تركيزات ضئيلة من المواد تتراوح بين 10^{-5} و 10^{-2} جزئياً، ويمكن أن تستخدم الطريقة لتقدير أيونات غير عضوية قد تختزل إلى الفلز أو قد تختزل إلى أيون آخر ذو تكافؤ أقل كما يمكن أن تستخدم لتقدير العديد من المركبات العضوية. وحيث أن لكل مادة جهد معين تختزل عنده ويختلف عن جهد مادة أخرى فإنه يمكن أن تستخدم الطريقة لتقدير مادة معينة في وجود مواد أخرى.

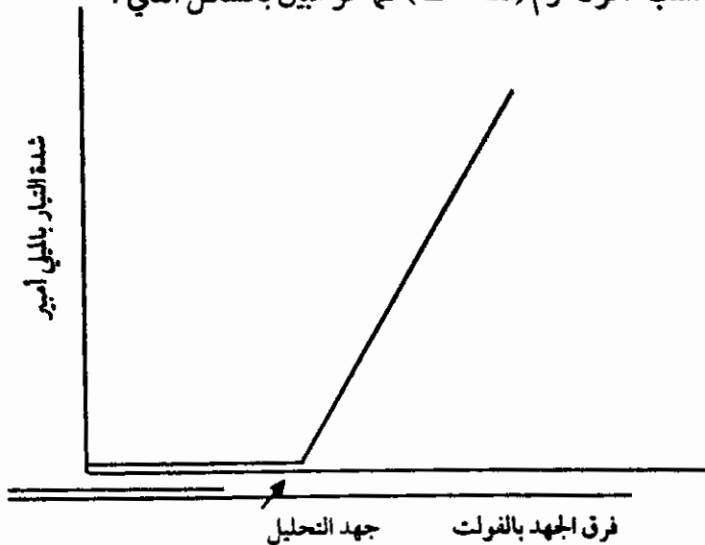
مقارنة بين الترسيب الكهربائي والبولاروجرافيا :

تهدف طرق التحليل الكهرووزنية إلى ترسيب كمية كبيرة نسبياً من الفلز على القطب بحيث يمكن تعين الزيادة في وزن هذا القطب وفي هذه الطرق تستخدم أقطاب كبيرة وتيار كهربائي في حدود بضعة ميلي أمبيرات. وقد سبق أن أوضحنا العلاقة الآتية للخلية

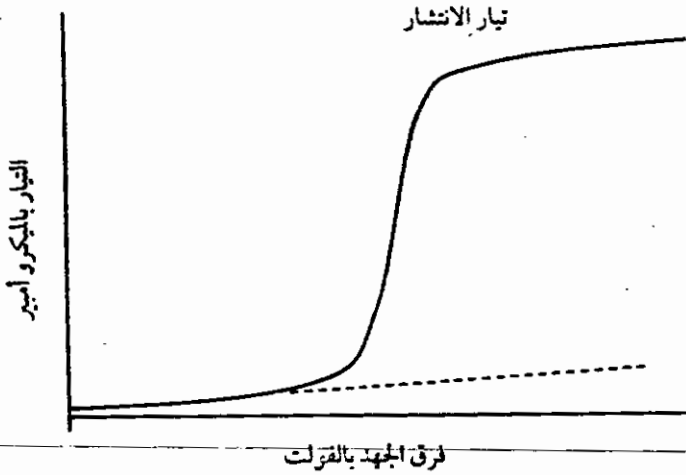
$$E_{app} = E_{back} + iR$$

الالكتروليتية :

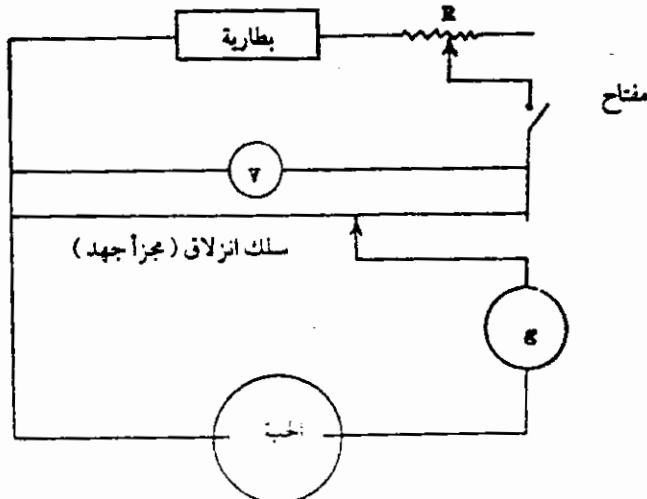
أي أن الجهد المستخدم في هذه الخلية هو الجهد الرجعي ويساوي الفرق بين جهدي القطبين المستخدمين مضافاً إليه فرق الجهد وكذلك الجهد اللازم ضد مقاومة المحلول (iR). وبحسب جهد القطب من معادلة نرنست إذا كان قطباً انعكاسياً ويعرف الجهد اللازم لبدء التحليل الكهربائي بجهد التحلل وكلما زاد الجهد عن جهد التحلل زادت شدة التيار المار بالخلية حسب قانون أوم ($E = iR$) كما هو مبين بالشكل التالي :



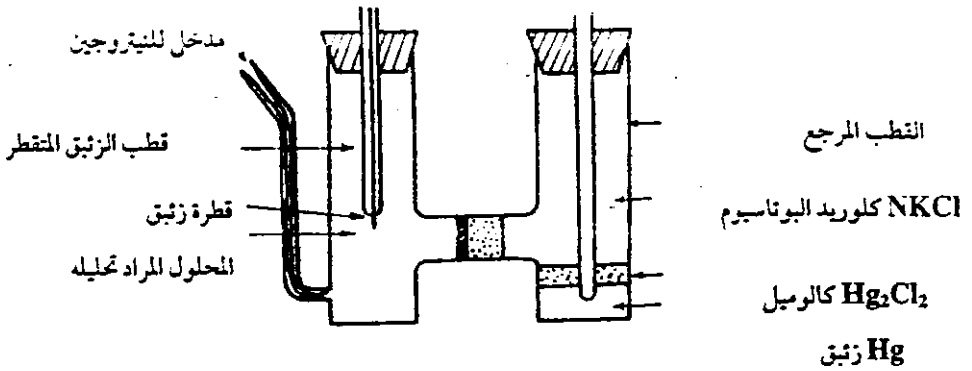
أما في البولاجرافيا فإن التيار المار في الخلية أقل بكثير من التيار المستخدم في عمليات الترسيب الكهربائي ويبلغ بضعة ميكروامبيرات (أمبير = 10^6 ميكرو أمبير) كما أنه لا يتخزل من المادة إلا جزء ضئيل من المادة الأصلية التي تختزل عند القطب وإذا رسمت العلاقة بين الجهد وشدة التيار فإننا نحصل على منحنى كاليمين بالشكل التالي (ويعرف أحيانا بالبولارجرام).



ويبين الشكل الآتي الدائرة الكهربائية المستخدمة ويمكن تغير الجهد المفروض على الخلية البولاجرافية بتغير المقاومة (R) وتحريك الزاقي على سلك الانزلاق الذي يعمل كمجزء للجهد. أما التيار المار في الخلية فيقاس بالميكروامبير باستخدام الجلفانومتر (G).



تم تعيين الشحنة التي حلتها بولاروجرافية نموذجية



ويحتوي القطب المرجع وهو غالبًا قطب الكالوميل ، على كمية كبيرة من الصورة المؤكسدة والصورة المختزلة حتى لا يتغير جهده أثناء التحلل الكهربائي ويمكن أن يقال جهد هذا القطب يقاوم أية تغيرات كما يقاوم المحلول المنظم التغيرات في الأس الهيدروجيني .

أما القطب الآخر وهو القطب التحليلي فهو غالبًا قطب الزئبق المتقطر ويتكون من أنبوبة شعرية دقيقة مملوءة بفلز الزئبق، والأنبوبة مفتوحة من أسفلها بحيث ينساب منها الزئبق على هيئة قطرات رقيقة ويمكن التحكم في سرعة انسياب الزئبق بضبط سطح الزئبق في المستودع الذي يغير الضغط على الأنبوبة الشعرية .

هذا ويمكن أيضًا استخدام قطب من البلاتين أو فلز آخر إلا أن فرق جهد الهيدروجين من الزئبق يسمح باستخدام جهود أكثر ساليبه من التي تستخدم مع فلز آخر. ومن مزايا قطب الزئبق المتقطر إنه يعرض سطحًا متجددًا باستمرار .

ولابد أن يكون القطب التحليلي صغيرًا جدًا حتى لا يستمر التحلل الكهربائي إلا بقدر ضئيل بحيث تظل درجة تركيز المحلول المراد تحليله ثابتة تقريبًا أثناء إجراء التحليل وهناك سبب آخر لصغر القطب التحليلي وهو أنه سهل الاستقطاب بحيث يمكن أن يتخذ أي جهد مضروب في حدود لترتين .

تفسير الموجة البولاروجرافية :

عند عمل البولاروجرام يزداد الجهد المفروض تدريجياً بحيث يصبح جهد القطب التحليلي أكثر سالبه ففي أول الأمر عندما يكون جهد القطب التحليلي موجباً بدرجة لا تسمح بحدوث التحليل الكهربائي لا يمر تيار كهربائي محسوس في الخلية إلا أنه في الواقع يمر تيار ضئيل يعرف بالتيار المتبقي وعندما يصل جهد القطب التحليلي إلى الحد الذي يسمح بحدوث التحليل الكهربائي وحدث تفاعل عند هذا القطب غالباً اختزال ، يبدأ التيار الكهربائي في المرور خلال الخلية .

وحيث أن مساحة القطب التحليلي ضئيلة جداً فإن حدوث التفاعل الكهروكيميائي يؤدي إلى سرعة تناقص الأيونات الواردة إلى هذا القطب تناقصاً سريعاً بعكس ما يحدث إذا كان القطب التحليلي كبيراً حيث يتواجد عدد أكبر من الأيونات قرب سطحه فلا تتناقص بالسرعة الكافية ولكي يستمر التفاعل الكهروكيميائي لابد أن ترد الأيونات التي ستختزل من وسط المحلول إلى سطح القطب .

ولنفرض أن السرعة التي تتفاعل بها الأيونات عند سطح القطب هي V_1 وإن السرعة التي ترد بها هذه الأيونات من وسط المحلول إلى سطح القطب هي V_2 فإذا كانت $V_1 < V_2$ فإن درجة تركيز الأيونات عند سطح القطب تظل ثابتة ولا يتغير جهد هذا القطب .

أما إذا كانت $V_2 < V_1$ فإن درجة تركيز الأيونات المتفاعلة بالقرب من سطح القطب تصبح أقل من درجة تركيزها في وسط محلول مما يؤدي إلى الاستقطاب التركيزي ويصبح جهد القطب أكثر سالبه .

وتوجد ثلاث طرق تصل بواسطتها الأيونات من وسط المحلول إلى قرب سطح القطب وهي (أ) تيارات الحمل الحرارية أو تحريك المحلول (ب) تيار الانتشار (ج) الهجرة الكهروكيميائية للأيونات (وهي التي تحمل التيار الكهربائي) وتصمم الخلية البولاروجرافية بحيث تنتقل الأيونات بطريقة الانتشار وللتغلب على تيارات الحمل التي قد تسبب نقل الأيونات توضع الخلية في حمام مائي ذو درجة حرارة ثابتة .

ويمنع استخدام أي محرك لتحريك المحلول وللتغلب على هجرة الأيونات يضاف إلى المحلول الكتروليت مساعد بحيث لا تختزل أيونات عند القطب التحليلي وتكون درجة تركيزه مائة مرة تقريباً مثل درجة تركيز المحلول الأصلي وبذلك يحمل التيار أساساً بأيونات هذا الكتروليت ولا يحمل منه إلا كسر ضئيل بواسطة الأيونات التي تختزل عند القطب أي الأيونات المراد تحليلها وبذلك لا ينتقل التيار إلا عن طريق انتشار الأيونات ولذا يعرف هذا التيار بتيار الانتشار .

وتتناسب سرعة انتشار مادة ما مع مدرج التركيز الذي يتم الانتشار خلاله (يقصد بمدرج التركيز الوسط ذو درجات التركيز المتدرجة) ويمكن التعبير عن ذلك كالاتي :
تركيز الانتشار $\alpha [A] - [A']$

حيث نرسم $[A]$ إلى درجة تركيز الأيونات في وسط المحلول و $[A']$ درجة تركيز الأيونات بالقرب من القطب وحيث أن سرعة التفاعل عند القطب تعتمد على سرعة الانتشار وأن شدة التيار المار في الخلية يتناسب مع سرعة التفاعل فإن :
شدة التيار $K = [A] - [A']$ حيث K مقدار ثابت .

وكلما زاد الجهد المفروض على الخلية عن القوة الدافعة الكهربية العكسية كلما زادت شدة التيار وكلما تزايد مدرج التركيز في المحلول، ويزيادة الجهد المفروض إلى قيم أكبر (بحيث يصبح جهد القطب التحليلي أكثر سالبية) فإن درجة تركيز الأيونات بالقرب من سطح القطب $[A']$ تقرب من الصفر وتتوسط مدرج تركيزي ثابت، وعلى ذلك يمكن تبسيط المعادلة السابقة كالاتي : تيار الانتشار $(i_a) =$ مقدار ثابت $[A]$

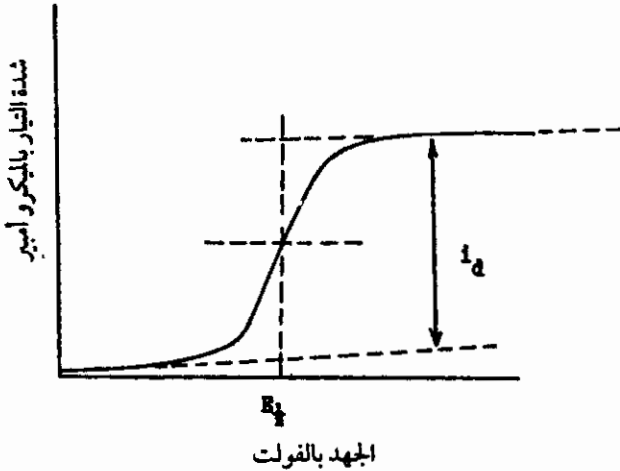
وعلى ذلك يصبح التيار المار هو تيار النهاية وتعتمد قيمته على الخصائص الانتشارية للأيونات وعلى درجة تركيز هذه الأيونات في وسط المحلول. ويعين تيار النهاية هذا المسطح الظاهر في المنحني السابق البولاروجرام Polarogram .

وفي التحليل الكمي بطريقة البولاروجراف ليس من الضروري دائماً أن يرسم المخطط من البداية إذ يمكن أن نختار قيمة للجهد تناظر الجزء المسطح من البولاروجرام، ولإيجاد

درجة تركيز محلول ما لا بد من رسم منحنى يبين العلاقة بين درجات تركيز معلومة والتيار الانتشار لكل منها .

جهد نصف الموجة :

في البولاروجرافيا تتميز كل مادة من المواد التي تتفاعل عند القطب التحليلي بما يعرف بجهد نصف الموجة ويعرف هذا الجهد بالجهد الذي يكون عنده التيار المار بالخلية نصف تيار الانتشار (i_d) . كما يتضح من الشكل الآتي حيث $E_{1/2}$ هي جهد نصف الموجة و i_d تيار الانتشار .



ويلاحظ من الشكل السابق أن التيار المتبقي يطرح بحيث لا يتضمن في قيمة تيار الانتشار .

وترتبط قيمة جهد نصف الموجة - في النظم الانعكاسية - بالجهد القياسي للملغم، E^0 ويختلف جهد نصف الموجة، $E_{1/2}$ عن الجهد القياسي E^0 ويعتمد ذلك على الاختلاف بين معاملي الانتشار للصفين المؤكسد والمختزل وبين الجدول الآتي بعض جهود نصف الموجة .

الالكتروليت المساعد	جهد نصف الموجة $E_{1/2}$	التفاعل
كلوريد البوتاسيوم، 0.1 جزيئي .	0.04 +	$Cu^{2+} \rightarrow Cu$
كلوريد الأمونيوم، 4 جزيئي + حامض الهيدروكلوريك جزيئي .	0.25 -	$Sn^{4+} \rightarrow Sn^{2+}$
محلول آخر .	0.52 -	
كلوريد البوتاسيوم، 0.1 جزيئي .	0.4 -	$Pb^{2+} \rightarrow Pb$
طرطرات الصوديوم، 0.5 جزيئي .	0.5 -	$Pb^{2+} \rightarrow Pb$
كلوريد البوتاسيوم، 0.1 جزيئي .	0.6 -	$Cd^{2+} \rightarrow Cd$
هيدروكسيد الصوديوم، 1 جزيئي .	0.76 -	$Pb^{2+} \rightarrow Pb$
كلوريد البوتاسيوم، 0.1 جزيئي .	1.00 -	$Zn^{2+} \rightarrow Zn$
كلوريد البوتاسيوم، 0.01 جزيئي .	1.1 -	$Ni^{2+} \rightarrow Ni$
طرطرات الصوديوم، 0.5 جزيئي .	1.15 -	$Zn^{2+} \rightarrow Zn$
كلوريد البوتاسيوم، 1 جزيئي .	1.51 -	$Mn^{2+} \rightarrow Mn$
هيدروكسيد الصوديوم، 1 جزيئي .	1.53 -	$Zn^{2+} \rightarrow Zn$

معادلة الكوفيتشن : Ilkovic equation :

سبق أن بينا أن تيار الانتشار، i_d يتناسب مع درجة تركيز المادة المتفاعلة عند القطب التحليلي وكذلك مع سرعة انتشار هذه المادة من وسط المحلول إلى سطح القطب المذكور. ويتأثر كذلك تيار الانتشار بعدد الإلكترونات المتضمنة في التفاعل الكهروكيميائي وعلى كتلة قطرة الزئبق والوقت الذي يمر بين قطرتين متتاليتين، وتعبّر معادلة الكوفيتشن عن هذه

$$i_d = 706n CD^{1/2} m^{2/3} t^{1/6} \quad \text{هكذا :}$$

حيث :

$i_a =$ أقصى قيمة لتيار الانتشار أثناء تواجد قطرة الزئبق .

706 = تمثل مجموعة ثوابت ، $n =$ عدد الالكترونات المتضمنة في التفاعل

$C =$ درجة تركيز المواد المتفاعلة مقدره بالميلي مول / لتر .

$D =$ معامل الانتشار بالسنتيمتر المربع / الثانية .

$m =$ كتلة الزئبق بالميلي جرام / الثانية .

$t =$ الزمن الذي يمر بين سقوط قطرة وأخرى من قطرات الزئبق مقدرًا بالثانية .

ويتضح من معادلة الكوفيتشن ضرورة التحكم في هذه المتغيرات من تجربة لأخرى من تجارب التحليل الكمي فإذا تغير قطر الأنبوبة الشعرية لقطب الزئبق فإن m قد تتغير كما أن ارتفاع عمود الزئبق في هذا القطب يؤدي إلى تغير قيمة t أضف أنه من الضروري أن تبقى درجة الحرارة ثابتة إذ أن D تعتمد على درجة الحرارة .

والمتبع في الطرق البولاروجرافية هو أن تبقى قيم كل من D و m و t ثابتة دون الحاجة إلى قياس كل منها، ويقاس تيار الانتشار بعناية وتعين درجة تركيز المادة المراد تحليلها بين رسم منحني معايرة باستخدام تراكيز معلومة وقياس i_a لكل منها كما سبق ذكره .

بعض التفاصيل العملية :

1. يجدر بنا الآن أن نتعرض لبعض التفاصيل العملية التي لم تناقش بعد قبل البدء في تقدير المادة البولاروجرافيا يجب إزالة الأوكسجين الذائب في المحلول وذلك بإمرار غاز النتروجين في المحلول لمدة خمس عشرة دقيقة قبل أخذ أية قياسات وإزالة الأوكسجين ضروري إذ إنه يسهل اختزاله وتنشأ موجة بولاروجرافية كثيرًا تكون متداخلة مع موجة المادة المراد تحليلها .

2. ولا بد من إضافة الالكتروليت المساعد بتركيز يبلغ مائة مرة على الأقل مثل تركيز المادة المراد تحليلها والهدف من استخدام تركيز أعلى من الالكتروليت هو تقليل التيار الناشئ من هجرة الأيونات المتفاعلة عند القطب التحليلي إلى أقل قيمة ممكنة بحيث يمكن إهمالها وبذلك يكون التيار المقاس هو تيار الانتشار فقط .

3. ومن الضروري ألا يحتوي الالكتروليت المساعد على أية شوائب يمكن أن تختزل عند القطب التحليلي وكثيرًا ما يكون الالكتروليت المساعد منظّمًا عند أس هيدروجيني معين وقد يحتوي أحيانًا على مواد تؤدي إلى تكوين مترابكات (معقدات) .

4. ومن الممكن جهود الموجة (تتغير بالتالي الطريقة البولاروجرافية بحيث تصلح لتقدير مادة دون الأخرى) بالاختبار الصحيح للمادة التي تكون المترابك وكذلك باختيار درجة الحموضة المناسبة في الالكتروليت المساعد.

5. وقد لوحظ أن التيار الخاص بالموجة البولاروجرافية كثيرًا ما يسلك سلوكًا غريبًا فيحتاج إلى نهاية عظمى غير عادية قبل أن يصل إلى الجزء المسطح من البولاروجرام ولتلافي هذا الشذوذ في البولاروجرام يضاف قليل من الجيلاتين أو أحد العوامل من ذوى السطح المنشط وتعرف هذه المواد بمقللات أو مانعات النهاية العظمى .

وتسجل نتائج القياسات أوتوماتيكياً أحياناً فيظهر البولاروجرام كمنحني متعرج إذا استخدم قطب الزئبق المتقطر ذلك لأن شدة التيار تزايد تدريجياً كبر حجم قطرة الزئبق المشابهة من طرف الأنبوبة الشعرية ثم تنخفض شدة التيار فجأة عندما تسقط القطرة من طرف الأنبوبة ثم تعود شدة التيار إلى الزيادة مرة أخرى عند خروج قطرة أخرى وهكذا .

مدى استخدام الطرق البولاروجرافية :

يتحدد مدى فرق الجهد المستخدم في الطرق البولاروجرافية بالجهد الذي يبدأ عنده تأكسد الزئبق وتراوح قيمته من الجهة السالبة بين 0.2-1.9 بالنسبة لقطب الكالوميل فولت تحسب طبيعة الالكتروليت المستخدم ويمكن استخدام جهود أكثر إيجابية إذا استبدل قطب الزئبق بقطب بلاتيني إلا أنه في هذه الحالة لا يمكن استخدام جهود سالبة بدرجة كافية تسمح بتصاعد الهيدروجين على قطب البلاتين .

يلاحظ أن جهد قطب الزئبق كثيرًا ما يعطي قيمته بالنسبة لجهد قطب الكالوميل القياسي ويمكن تحويله إلى جهد مقاسًا بالنسبة لجهد قطب الهيدروجين القياسي بسهولة وذلك بإضافة جهد قطب الكالوميل فمثلاً إذا كان جهد قطب الزئبق -0.500 فولت

بالنسبة لجهد قطب الكالوميل القياسي فإن جهده بالنسبة لقطب الهيدروجين القياسي هو $-0.500 + 0.246 = -0.254$ فولت (حيث 0.246 فولت هي جهد قطب الكالوميل القياسي) .

وبوجه عام يمكن تقدير مادة ما بولاروجرافيا إذا كان جهد نصف الموجة لها واقعا في المدى المذكور من قبل، وبعض المواد تختزل على خطوات فتعطي أكثر من موجة بولاروجرافية. ويمكن التمييز بين مادتين أو أكثر من ارتفاع الموجات المتتالية في البولاروجرام بشرط ألا تكون الموجات قريبة جدًا من بعضها بحيث لا يقل الجهد بينها عن 0.2 .

ومن الجدير بالذكر أن نكرر مرة أخرى أن الطرق البولاروجرافية لا تستخدم إلا لتقدير كميات صغيرة من المواد في المحلول وأن الخطأ النسبي المحتمل فيها تكون في حدود 1% أو أكثر، أما المعايير الأميرومترية والتي ستذكر فيما بعد فإنها تسمح بتقدير كميات أكبر من المواد بدرجة من الدقة تقارن بالمعايير العادية .

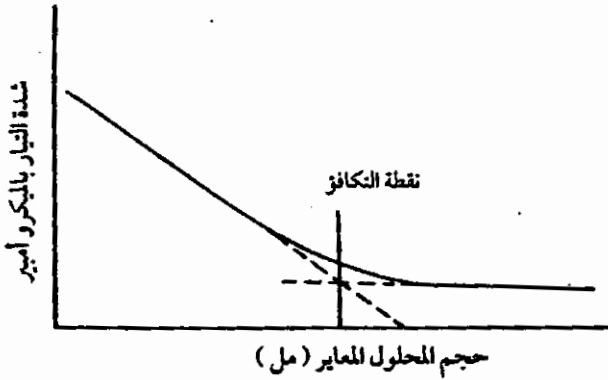
المعايير الأميرومترية : Amperometric Titration :

يمكن أن تستخدم طريقة البولاروجرافيا لتعيين نقطة التكافؤ في المعايير التي تتضمن مادة قابلة لأن تختزل وفي هذه الطرق يفرض جهد على الخلية الالكتروليتيية يكفي لاختزال المادة المراد تحليلها عند القطب التحليلي ويقاس التيار المار في الخلية عند كل إضافة من المحلول المستخدم للمعايرة ويرسم العلاقة بين شدة التيار وحجم المحلول المضاف يمكن تعيين نقطة التكافؤ .

وتعتبر المعايير الأميرومترية لأيون البزموت Bi^{3+} بمحلول الأثيلين ثنائي الأمين رابع خلات الصوديوم، EDTA من أحسن الأمثلة لهذا النوع من التحليل. يعاير البزموت عند رأس هيدروجين يتراوح بين 1 و 2 بمحلول EDTA القياسي .

ولا بد أن يضبط جهد القطب التحليلي عند $(0.16-0.20)$ فولت بالنسبة لجهد قطب الكالوميل حتى لا تختزل إلا أيونات البزموت Bi^{3+} دون المحلول المعايير، EDTA أو المتراكب Bi-EDTA ويلاحظ عند قياس التيار بعد كل إضافة من EDTA إنه يقل تدريجياً كلما قلت أيونات البزموت بارتباطها مع EDTA حتى نقطة التكافؤ وعندئذ يتخذ التيار قيمة

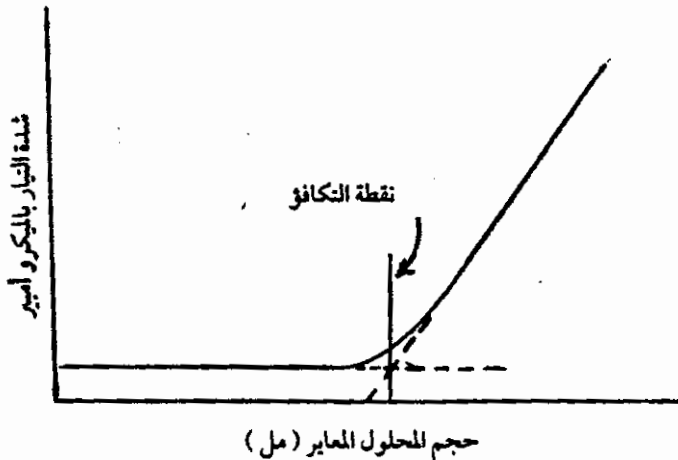
ثابتة وبين الشكل الآتي المنحني الناتج :



معايرة محلول يحتوي علي الزموت Bi^{3+} بمحلول EDTA

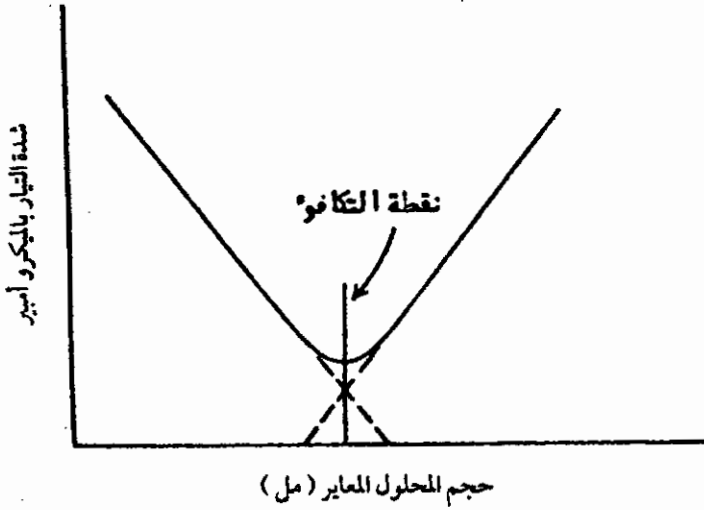
وهناك نوع ثاني من المنحنيات حيث يكون جهد القطب التحليلي مناسباً لاختزال المحلول المعايير بدلاً من المحلول المجهول كما يوجد نوع ثالث حيث يكون جيد القطب التحليلي مناسباً لاختزال كل من المحلول المعايير والمحلل المجهول .

ويمثل الشكل الآتي منحني معايرة المغنيسيوم بمحلول الأوكسين (oxine) عند جهد 1.6 فولت وهو الجهد اللازم لاختزال الأخير وعلى ذلك فإن شدة التيار تبقى ثابتة حتى نقطة التكافؤ وعندما يبدأ التيار في الزيادة بسبب اختزال الكمية الزائدة المضافة من المحلول المعايير وهو الأوكسجين .



معايرة محلول يحتوي علي المغنيسيوم بمحلول الأوكسجين عند جهد -1.6 فولت

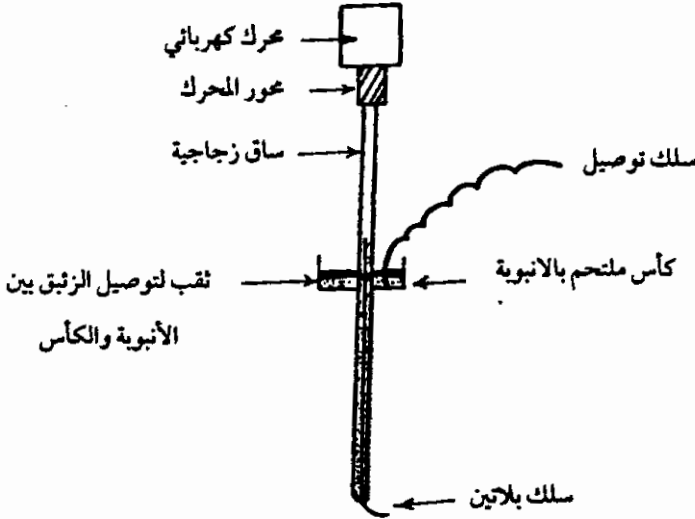
أما معايرة الرصاص بمحلول ثاني كرومات البوتاسيوم عند جهد -0.8 فولت فيصلح لاختزال كل من المحلول المعيار والمحلل المجهول (الرصاص) وهو ما يلاحظ في الشكل التالي إن شدة التيار تتناقص تدريجياً لتناقص أيونات الرصاص حتى نقطة التكافؤ ثم في الازدياد تدريجياً لتزايد كمية ثاني الكرومات في المحلول .



معايرة الرصاص بمحلول ثاني الكرومات عند جهد -0.8 فولت

يلاحظ من الأشكال السابقة أن منحنيات المعايرة تنحني قليلاً بالقرب من نقطة التكافؤ ويمكن تعيين الأخيرة بمد جزئي المنحني المستقيمين فتكون نقطة التكافؤ هي نقطة تقاطعهما وتعتبر هذه الطريقة من مزايا الطريقة الأميرومترية حيث أنها تعين بدقة نقطة التكافؤ تحت ظروف يتعذر معها تعيينها بدقة بالدلائل اللونية أو بالطرق الجهدية .

والجهاز المستخدم لمثل هذا النوع من المعايرات هو في الواقع خلية بولاروجرافية مع الكثير من التبسيط فالجهد المفروض على القطب بلا يتحتم ضبطه بدقة ويمكن أن يزيد أو يقل بمقدار 0.1 فولت كما أنه لا داعي لتثبيت درجة حرارة الخلية تغيراً يذكر هذا ولا بد في هذه الطريقة أيضاً من إمرار غاز النيتروجين في الخلية للتخلص من الأوكسجين الذائب وذلك قبل المعايرة وبعد كل إضافة من المحلول المستخدم في المعايرة .



وفي المعايير الأميرومترية يمكن أن يكون الجهد التحليلي هو قطب الزئبق المتقطر ويمكن أن يكون أيضًا قطب البلاتين الكيروثي الذي يدور في المحلول بواسطة محرك كهربائي . واستخدام هذا القطب يسهل ويسرع عملية انتشار الأيونات فيكون تيار الانتشار الناتج أكبر من التيار الناتج بقطب الزئبق أي أن قطب البلاتين يزيد من حساسية الطريقة فيسمح بتقدير كميات ضئيلة جدًا من المادة المراد تحليلها. وبين الشكل الآتي قطب البلاتين الميكروثي .

الطرق التي تعتمد على قياس فرق الجهد :

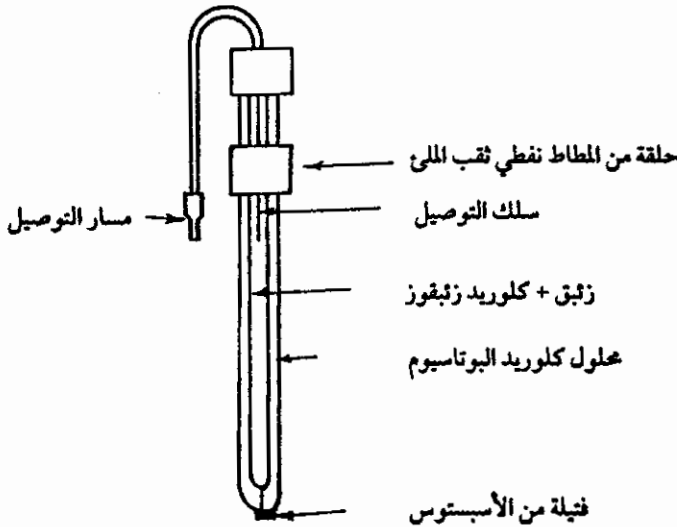
في هذا النوع من التحليل تستخدم خلايا جلفانية يقاس جهدها بمقياس الجهد وتحتوي الخلية على قطبين يعرف أحدهما بالقطب الدليل Indicator Electrode ويعرف الآخر بالقطب المرجع Reference Electrode وهو عادة قطب الكالوميل وله جهد ثابت .

أما القطب الدليل فيعتمد جهده على درجة تركيز (أو نشاطية) أيون معين دون غيره ولذا تعرف بالأقطاب التخصصية Ion-Selective Electrodes وفيما يلي وصف للقطب المرجع وبعض الأقطاب التخصصية واستخداماتها .

(1) قطب الكالوميل :

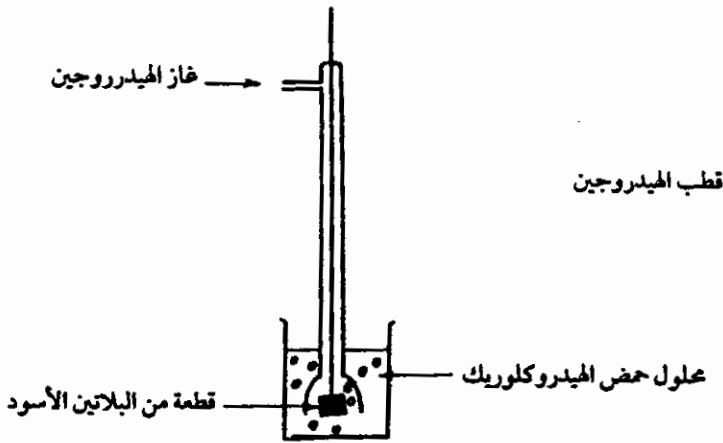
يحتوي هذا القطب على فلز الزئبق وكذلك على عجينة من كلوريد الزئبقوز (الكالوميل) Hg_2Cl_2 وفلز الزئبق وتلامس هذه العجينة محلولاً مائياً من كلوريد البوتاسيوم. ويركب هذا القطب بحيث يعمل محلول كلوريد البوتاسيوم كوصلة ملحية بين القطب والمحلول المغمر فيه القطب . وجهد هذا القطب 0.246 فولت منسوباً إلى جهد قطب الهيدروجين الذي يؤخذ مساوياً للصفر عندما يكون محلول كلوريد البوتاسيوم مشبعاً .

أما إذا كان المحلول 1.0 جزئياً فإن الجهد يكون 0.281 فولت وإذا كان المحلول عشر جزئياً فإن الجهد يصبح 0.333 ويلاحظ أن جهد هذا القطب يتزايد كلما قلت درجة تركيز محلول كلوريد البوتاسيوم. الشكل التالي يوضح نوعاً مستحدثاً من هذه الأقطاب ويتكون من أنبوبة داخلية فيها الزئبق وكلوريد الزئبقوز والسلك الموصل وتحاط بأنبوبة أخرى فيها محلول كلوريد البوتاسيوم الذي يتصل بالمحلول الخارجي بفتيلة من الأسبستوس وتوجد حلقة من المطاط قابلة للحركة وتعطي ثقباً يستخدم للملح القطب .



(2) قطب الهيدروجين القياسي :

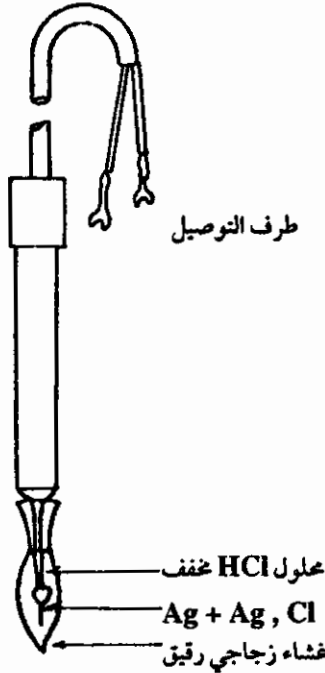
يتكون هذا القطب من محلول حامض (1 جزئي) يمر فيه غاز الهيدروجين تحت ضغط جوي مساوياً إلى جو واحد ولكي يتم التلامس بين الغاز وأيونات الهيدروجين توجد صفيحة من البلاتين الأسود توصل بسلك التوصيل ويؤخذ جهد هذا القطب مساوياً للصفر ويكون هذا القطب قياسياً عندما تكون درجة تركيز أيونات الهيدروجين أو نشاطيتها مساوية إلى واحد جزئي كما بالشكل التالي :



(3) قطب الزجاج : Glass electrode :

ويتطلب هذا القطب نوعاً معيناً من الزجاج ذو تركيب كيميائي معين وخواص فيزيائية مناسبة وقد أتضح حديثاً أنه يمكن بتغيير التركيب الكيميائي للزجاج من صنع أقطاب حساسة لأيونات أخرى خلافاً لأيون الهيدروجين، فمثلاً يمكن بزيادة نسبة الألومينا (Al_2O_3) في الزجاج صنع قطب حساس لأيون الصوديوم كما أنه توجد أقطاب زجاجية يمكن بها قياس درجة تركيز أيون البوتاسيوم أو أيون الفضة. وفي هذه الحالات لا بد من تنظيم درجة حموضة المحلول بحيث لا تزيد درجة تركيز أيون الهيدروجين زيادة ملحوظة .

ولاستخدام هذا القطب لا بد أن يوصل بقطب مرجع وتصنع الآن أقطاب مزدوجة تتضمن قطب الزجاج والقطب المرجع وبين الشكل الآتي أحد هذه الأقطاب .



ويتكون هذا القطب كما بالشكل من قطب مرجع (فضة + كلوريد فضة) مغمور في محلول مخفف من حامض الهيدروكلوريك ويحاط كل ذلك بغشاء زجاجي رقيق من نوع خاص يفصل من محلول الحامض المخفف والمحلول الخارجي المراد قياس درجة تركيز أيون الهيدروجين فيه ويوصف هذا القطب بطريقة مختصرة كالآتي :



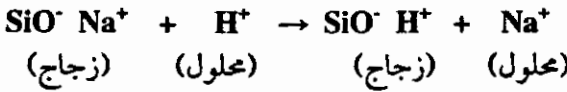
ويرمز الخطان المتوازيان إلى الغشاء الزجاجي . ويلاحظ أن جهد القطب المرجع الداخلي ثابت وينشأ جهد كهربي على جانبي الغشاء الزجاجي باختلاف درجة تركيز أيونات الهيدروجين على جانبيه .

نظرية قطب الزجاج :

يتكون الزجاج الخاص بهذا القطب من سليكات الصوديوم والألمنيوم أي أنه مركب كيميائي من SiO_2 , Na_2O وقليل من Al_2O_3 ويتميز سطحًا الزجاج الداخلي والخارجي بأن

كل منها مهدرت (Hydrated) ويحتوي السطح في هذه الحالة على أيونات الصوديوم والهيدروجين مرتبطة ارتباطاً غير وثيق بأيونات السليكات بحيث يمكن أن تتبادل مع أيونات أخرى من محلول ملامس لها .

وعندما يستخدم قطب الزجاج لأول مرة فإنه يغمر في محلول حامض بعض الوقت وعند ذلك تحل أيونات الهيدروجين محل أيونات الصوديوم في الزجاج ويصبح سطح الزجاج مشبعاً بأيونات الهيدروجين ويصبح بذلك معداً للاستعمال .



وبذلك يمكن اعتبار السطح الخارجي لقطب الزجاج كمبادل أيوني قابليته لامتصاص أيونات الهيدروجين تفوق قابليته لامتصاص أيونات الصوديوم وبذلك يصبح حساساً لأيونات الهيدروجين .

وعندما يغمر القطب في المحلول المراد قياس درجة تركيز أيونات الهيدروجين فيه (أي pH) فإن بعض أيونات الهيدروجين من المحلول تدخل إلى السطح المهدرت حيث تكون درجة تركيز أيونات الهيدروجين فيه أقل من درجة تركيزها في المحلول الخارجي .

ولا تدخل الأيونات السالبة لأنها تتنافر مع أيونات السليكات في الزجاج ولا تدخل أيونات الهيدروجين في الزجاج باستمرار إذ أن طبقة أيونات الهيدروجين التي تكونت على السطح موجبة الشحنة تتنافر مع أيونات الهيدروجين التي تحاول الدخول إلى السطح .

ويلاحظ أيضاً أن سطحي الغشاء الزجاجي مختلفاً الشحنة وذلك لأن المحلول الداخلي يكون أكثر حموضة دائماً من المحلول الخارجي وبذلك يكتسب السطح الداخلي شحنة موجبة تفوق السطح الخارجي ومن هذا الاختلاف في الشحنة ينشأ جهد القطب والذي يعتمد على مقدار هذا الفرق .

ونظراً لأن درجة تركيز أيون الهيدروجين في المحلول الداخلي ثابتة فإن الجهد يعتمد على درجة تركيز أيون الهيدروجين في المحلول الخارجي المراد قياسه ويعبر عن الجهد بالمعادلة الآتية :

$$E = K + 0.059 \log [H^+]$$

حيث K مقدار ثابت، E هي جهد القطب

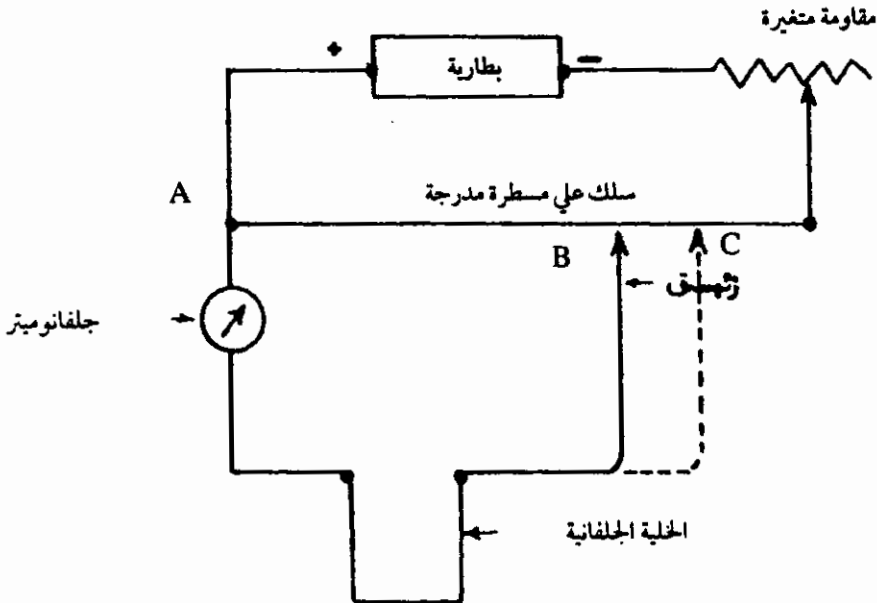
$$E = K - 0.059 \text{ pH}$$

أو

الطريقة العملية لقياس الجهد الكهربائي :

إذا اتصل القطب المرجع بالقطب الدليل تكونت خلية جلفانية ونظرًا لأن جهد القطب المرجع الثابت وأن جهد القطب الدليل يعتمد على تركيب المحلول المراد قياس درجة تركيز أيون معين فيه ، فإن القوة الدافعة الكهربائية للخلية الجلفانية المتكونة تعتمد أيضًا على درجة تركيز الأيون المراد قياس تركيزه في المحلول .

ولا تقاس القوة الدافعة الكهربائية للخلية بالفولتметр، ولكي يحتفظ كل قطب بجهدته فإنه يتحتم أن يقاس فرق الجهد دون أن يسحب من الخلية تيار كهربائي إلا بدرجة ضئيلة ويستخدم لهذا الغرض مقياس الجهد ويمثل الشكل الآتي مخططًا للدائرة الكهربائية المستخدمة .



حيث تعطي البطارية جهدًا يمكن تغييره بالمقاومة المتغيرة ويسلط هذا الجهد على السلك كما تعطي الخلية الجلفانية جهدًا في اتجاه مضاد وبتغيير موضع الزائق على السلك، كما يمكن أن يتساوي جهد الخلية بالجهد المحصور بين نقطتي A ، B وذلك عندما تكون قراءة الجلفانومتر هي الصفر .

ونظرًا لانتظام السلك فإن فرق الجهد بين أي نقطتين عليه يتناسب مع بعدي هاتين النقطتين. وباستبدال الخلية الجلفانية بخلية أخرى قياسية قوتها الدافعة الكهربائية معلومة بالضبط (مثل خلية وستون القياسية 1.0186 فولت) يمكن إيجاد موضع جديد للزائق تكون عنده قراءة الجلفانومتر صفرًا أيضًا . وبذلك يكون

$$\frac{A \ B}{A \ C} = \frac{\text{القوة الدافعة الكهربائية للخلية الجلفانية}}{1.0186}$$

وبذلك يمكن تعيين القوة الدافعة الكهربائية للخلية الجلفانية .

مقياس الأس الهيدروجيني : pH-Meter :

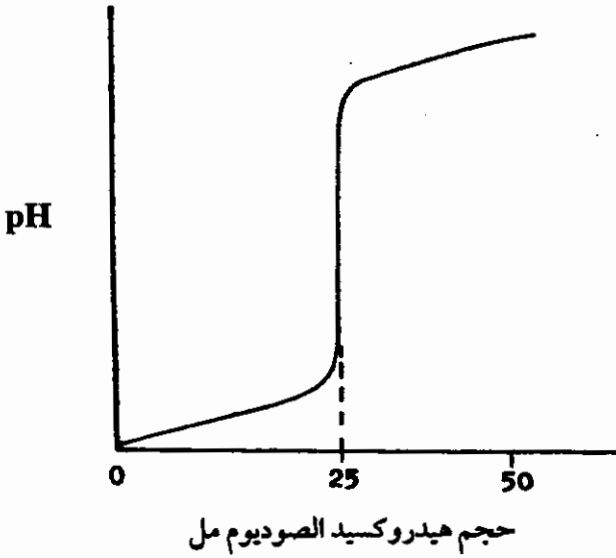
إذا استخدم قطب الزجاج مع قطب الكالوميل كقطب مرجع أو إذا استخدم القطب مزدوج المتكون من قطب الزجاج مع القطب المرجع والذي سبق وصفه فإنه يمكن قياس الأس الهيدروجيني لمحلول ما لقياس القوة الدافعة الكهربائية للخلية الجلفانية . ونظرًا لكبر مقاومة قطب الزجاج (1 - 100 ميجا أوم) فلا يصلح قياس الجهد السابق لهذا الغرض ولذا يستخدم جهاز ذو دائرة الكترونية مصممة خصيصًا لتستوعب مثل هذه المقاومة الكبيرة ويعرف هذا الجهاز بمقياس الـ pH .

المعايرة الجهدية :

في هذا النوع من المعايير لا يستخدم دليل لوني لمعرفة التكافؤ وإنما تعرف هذه النقطة من التغير المفاجئ في الجهد إذا قيس أثناء المعايرة بعد كل إضافة . فإذا أضيف محلول 0.1 عياري من هيدروكسيد الصوديوم إلى 25 مل من محلول 0.1 عياري من حامض

الهيدروكلوريك مثلاً وغمر قطب الزجاج والقطب المرجع في المحلول وقيس الأس الهيدروجيني بمقياس pH بعد كل إضافة من القلوي .

وبعد ذلك يتم وضع العلاقة بين حجم القلوي و pH المحلول نحصل على منحنى مبيّن بالشكل التالي حيث يتغير الـ pH تغيراً مفاجئاً بعد إضافة 25 مل من محلول القلوي ويمكن من هذا المنحنى معرفة مدى الـ pH الذي تحدث عنده نقطة التكافؤ وبالتالي يمكن اختيار الدليل المناسب لهذه المعايرة .

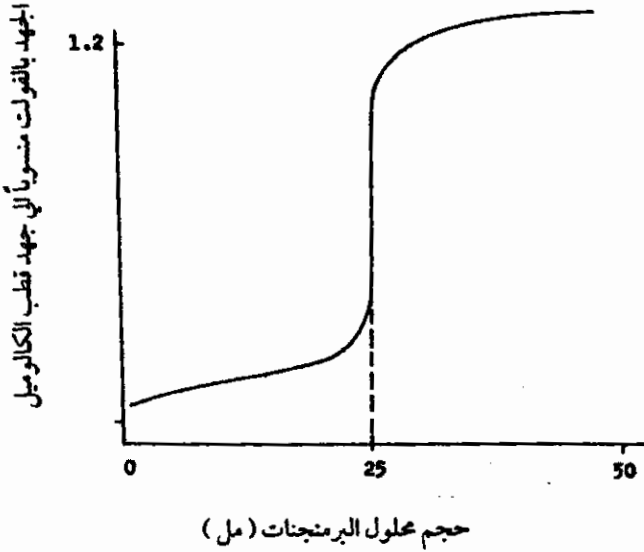


ويستخدم في معايرات التأكسد والاختزال قطب مرجع مثل قطب الكالوميل مع قطب مكون من سلك بلاتين لامع يغمر في المحلول الذي يحتوي على الأيون المؤكسد والمختزل ويتصل بالقطب المرجع بوصلة ملحية .

فإذا أضفنا مثلاً محلول 0.1N من برمنجنات البوتاسيوم تدريجياً إلى 25 من محلول 0.1N من أيونات الحديدوز فإن المحلول يحتوي على بقية أيونات الحديدوز وكذلك أيونات الحديدك التي تكونت بإضافة البرمنجنات ونظراً لأن جهد قطب البلاتين يعتمد على النسبة لكل من أيوني الحديدوز والحديدك كما يتعين من معادلة نرنست :

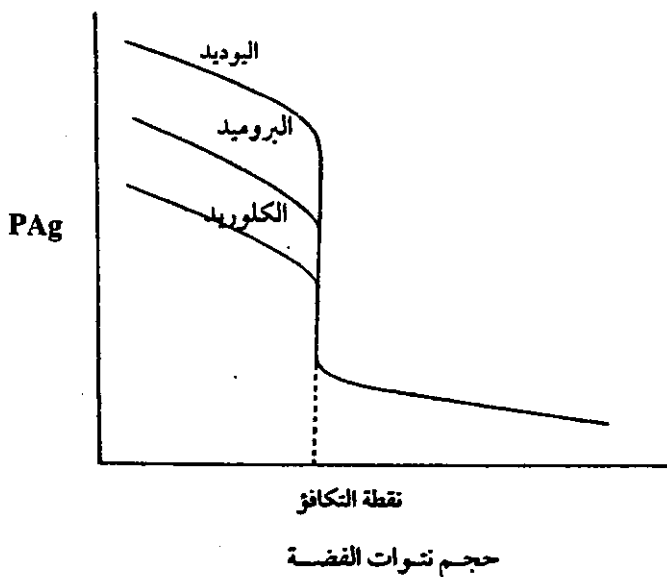
$$E = E_0 + 0.059 \log \frac{Fe^{3+}}{Fe^{2+}}$$

ونلاحظ أن الجهد المقاس باستخدام مقياس الجهد يتغير تدريجيًا أثناء المعايرة ويزيد زيادة مفاجئة عند نقطة التكافؤ ويستفاد من هذا المنحني في الشكل التالي في معرفة الدليل المناسب لمثل هذه المعايرة إذ أن لكل دليل من أدلة التأكسد والاختزال مدى معين من الجهد ويتغير فيه لون الدليل .



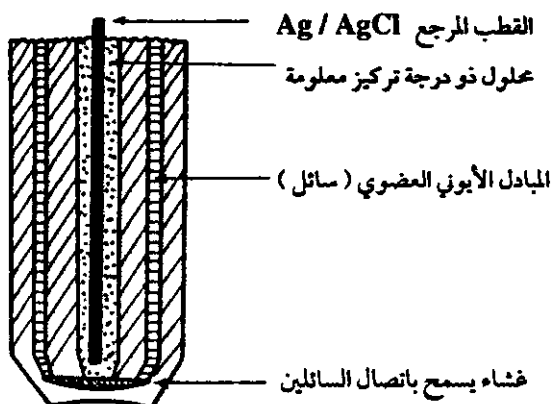
كما يمكن معايرة الهاليدات (الكلوريد والبروميد واليوديد) وكذلك الثايوسيانيت بمحلول نترات الفضة وفي هذا الحالة يمكن استخدام قطب الفضة وهو القطب الدليل وقطب الكالوميل وهو القطب المرجع .

وحيث أن جهد قطب الفضة يعتمد على درجة تركيز أيونات الفضة في المحلول فعند إضافة نترات الفضة إلى المحلول يبقى الجهد ثابتاً تقريباً حتى تقترب من نقطة التكافؤ فيرتفع ارتفاعاً مفاجئاً ، وتعين نقطة التكافؤ من رسم المنحني بين حجم نترات الفضة المضاف وقيمة pAg (أي $-\log [Ag^+]$) والتي يمكن حسابها من قيمة الجهد المقاس . ويبين الشكل الآتي منحنيات المعايرة الجهدية المذكورة .



الأقطاب ذات الغشاء السائل :

تمثل هذه الأقطاب نوعاً من الأقطاب المتخصصة وتصنع غالباً مزدوجة أي تحتوي أيضاً على قطب مرجع بداخلها ويبين الشكل الآتي أحد هذه الأقطاب .



ويتكون من قطب مرجع في الداخل مغمور في محلول ذو تركيز معلوم وبدلاً من الغشاء الزجاجي الرقيق في قطب الزجاج يوجد غشاء رقيق مكون من بوليمر عضوي مشبع بسائل له خواص التبادل الأيوني ومذاب في مذيب عضوي غير قابل للامتزاج بالماء .

ويختار المبادل الأيوني العضوي السائل بحيث يكون له ميل لامتناسص أيون معين أكثر من أي أيون آخر فيصيح مخصصًا لقياس درجة تركيز هذا الأيون وقد تكون هذه الأقطاب متخصصة بالنسبة للكاتيون أو بالنسبة للأنيون مثل قطب النترات أو قطب البيروكلورات .

بعض تطبيقات الأقطاب المتخصصة :

بالرغم من أن استخدام هذه الأقطاب يعتبر من الطرق المستحدثة فإنها تجتد مجالات متعددة يمكن أن تفيد فيها ونذكر منها على سبيل المثال :

- 1- يستخدم قطب الفلوريد المتخصص في تعيين درجة تركيز هذا الأيون في الماء المعالج بفلوريد الصوديوم وفي الهواء والعظام والأنسجة والدم ومعاجين الأسنان والصخور الفوسفاتية وغيرها حيث يوجد هذا الأيون بكميات ضئيلة .
- 2- للكشف عن الأيونات في السوائل التي تندفق باستمرار من المستودعات الصناعية ويمكن باستخدام عدة أقطاب التعرف على التغيرات التي تحدث في درجة تركيز هذه الأيونات من وقت لآخر .
- 3- قياس درجة تركيز الكالسيوم في عينات بيولوجية لا يزيد حجمها عن 0.2 مل .

الجهود الفورمالية : Formal Potentials :

لقد أشرنا إلى أنه من المعتاد أن نعوض بالتركيز المولارية عن نشاطية الالكتروليت الذائب ، وإن هذا الافتراض قد يؤدي أحيانًا إلى خطأ كبير خصوصًا في تلك المحاليل التي تحتوي على تراكيز عالية لأيونات ذوات شحنة عالية .

مثلاً أننا نعبر عن جهد المزدوج التأكسدي الاختزالي سيريك - سيروس Ce^{IV} / Ce^{III} باستعمال معادلة نرنست .

$$E = E^{\circ} - 0.59 \log \frac{[Ce^{3+}]}{[Ce^{4+}]}$$

ويظهر من المعادلة بأن الجهد لا يعتمد على طبيعة وتركيز الالكتروليتات الأخرى في المحلول. وفي الواقع وجد أن قيمة E° تتغير من 1.23 فولت في محلول 1M HCl إلى +1.7

فولت في محلول $1M \text{ HClO}_4$ وتتغير أيضًا بالنسبة كل تركيز من تراكيز الحامض ولقد وجد نفس التأثير مع أنظمة كثيرة أخرى .

كما أن جهد نظام الحديدك - حديدوز هو 0.700 فولت في محلول $1M \text{ HCl}$ و 0.732 فولت في محلول $1M \text{ HClO}_4$ ويوجد سببان لهذا السلوك أولهما أن معاملات النشاطية للأيونات البسيطة أي غير المعقدة ، تتغير بتغير الالكتروليت في المحلول ولذا فإنه يجب علينا أن نكتب المعادلة السابقة كما يلي :

$$E = E^\circ - 0.059 \log \frac{a_{\text{Ce}^{3+}}}{a_{\text{Ce}^{4+}}}$$

$$= E^\circ - 0.059 \log \frac{\gamma_{\text{Ce}^{3+}} [\text{Ce}^{3+}]}{\gamma_{\text{Ce}^{4+}} [\text{Ce}^{4+}]}$$

$$E = E^\circ - 0.059 \log \frac{\gamma_{\text{Ce}^{3+}}}{\gamma_{\text{Ce}^{4+}}} - 0.059 \log \frac{[\text{Ce}^{3+}]}{[\text{Ce}^{4+}]}$$

$$E = E_r^\circ - 0.059 \log \frac{[\text{Ce}^{3+}]}{[\text{Ce}^{4+}]}$$

و E_r° هي عبارة عن E° عند وحدة التراكيز للأيونات غير المعقدة وتسمى بالجهد الفورمالي للمزدوج التأكسدي الاختزالي. ويتغير الجهد الفورمالي بتغير القوة الأيونية للمحلول وذلك لأن الأخير يؤثر على المعاملات النشاطية وهو يتضمن أيضًا أي جهد يعود للوصلة السائلة بين نصفي التفاعل .

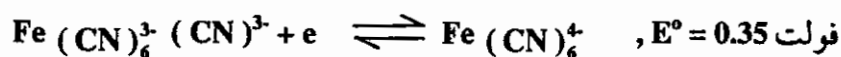
والسبب الثاني لهذا السلوك الجهدي هو حدوث تفاعلات مثل تكوين معقد أو تحلل مائي مما يؤدي إلى التأثير على تراكيز الأيونات وبالتالي إلى التبدل في الجهد. فمن المعلوم أن أيونات السيريك والسيروز تكون معقدات مع الأيونات كما هو موضح في المعادلة .



حيث تمثل X^- الأيونات .

وإن مدى تكوين المعقدات ليس واحدًا عادة إذ أن ثوابت التكوين لمعقدات السيريك والسيروز ليست متساوية. ولذا فإن المحلول المحضر بإذابة عدد متساوي من المولات من كل من أملاح السيريك وأملاح السيروز في حامض الهيدروكلوريك ليس فيه تراكيز متساوية من كل من أيونات السيريك والسيروز البسيطة .

كما أن تراكيز الأيونات البسيطة أيضًا تكون مختلفة عن تلك الحادثة عن إذابة هذه الأملاح في حامض الكبريتيك أو حامض النتريك. والمثال الآخر عن تأثير الوسط على الجهد هو مزدوج فيروسيانيد - فيريسيانيد .



إن جهد النظام المحتوي على تراكيز فورمالية متساوية من كل من الأيونين يتغير بتغير تركيز HCl كما يلي :

الجهد يساوي 0.71 فولت	1M HCl	حيث نجد في
الجهد يساوي 0.56 فولت	0.1M HCl	وفي
الجهد يساوي 0.48 فولت	0.01M HCl	بينما في

إن كلاً من هذين الأيونين يرتبط مع أيونات الهيدروجين ليكونا أحماض ، ولكن أحماض الهيدروفيروسيانيد تكون أضعف من أحماض الهيدروفيريانيك وهكذا فإنه كلما يزداد تركيز الهيدروجين، ينحرف التوازن السابق إلى اليمين ويزداد الجهد . ومن الواضح أنه حتى لو كان الجهد القياسي معروف. فإن استعمال قيمته هذه يكون خطأ بالنسبة لمحلول يحتوي على تراكيز عالية من الالكتروليتات .

ويعرف الجهد الفورمالي بأنه ذلك الجهد الذي يظهره مزدوج تأكسدي - اختزالي ، تركيز كل مادة متفاعلة منه تساوي واحدًا فورماليًا (أو مولاريًا) وتكون تراكيز المكونات الأخرى في المحلول مخصصة فمثلاً القيم المذكورة في أعلاه لمزدوج الفيروسيانيد - فيريسيانيد ومزدوج السيريك - سيروز هي عبارة عن جهودها الفورمالية .

كما أن الجهود الفومالية تعطي نتائج أكثر اتفاقاً مع التجربة، مما تعطيه الجهود القياسية وذلك لأن التسحيحات تجري في محاليل عالية التركيز. وإنه غالباً ما يصعب قياس الجهود القياسية وكثيراً من قيم هذه الجهود الموجودة في الكتب هي في الحقيقة قيم فورمالية .

الأسئلة

- 1- عرف المهبط والمصعد من حيث التفاعل الذي يحدث عند كل منهما . وبين أيهما يعتبر القطب السالب من الخلية الجلفانية ؟ وما هو القطب السالب في الخلية الالكتروليتية ؟
- 2- عرف كل مما يأتي:
- (أ) القوة الدافعة الكهربية الراجعة (ب) الاستقطاب (ج) فرق الجهد .
- 3- اشرح ما المقصود بالاستقطاب التركيبي وكيف يتأثر بتقليب المحلول ؟
- 4- علل الآتي :
- أ- يمكن اختزال الزنك من الوسط الحامضي عند المهبط الزنقي وليس عند مهبط بلاتيني .
- ب- يمكن ترسيب الزنك كميًا عند مهبط بلاتيني من محلول قلوي .
- 5- احسب الزمن اللازم لترسيب 400 ميلي جرام من النحاس بالتحليل الكهربائي لمحلول حامضي من كبريتات النحاس باستخدام تيار 4.00 أمبير . افترض أن كفاءة التيار 50% فقط .
- 6- أذكر مزايا الطرق الكولومترية للتحليل إذا قورنت بطرق الترسيب الكهربائي .
- 7- اشرح السبب في إضافة السيريوم الثلاثي في التحليل الكولومتری للحديد الشائي باستخدام تيار ثابت الشدة .
- 8- اقترح طريقة لتقدير الحديد الثلاثي بالطريقة الكولومترية باستخدام تيار ثابت الشدة . كيف يمكن معرفة نقطة النهاية في هذه الطريقة ؟

- 9- قدرت عينة بها حامض اللكتيك $\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{COOH}$ بواسطة أيون الهيدروكسيل المولد كولومترياً باستخدام تيار ثابت الشدة مقداره 19.3 ميلي أمبير واستغرق ذلك دقيقتان و 21.4 ثانية . احسب عدد ميلليجرامات الحامض في العينة مفترضاً كفاءة 100% للتيار .
- 10- اشرح السبب في وصول التيار إلى نهاية ثابتة في الطرق البولاروجرافية . ثم أذكر بعض العوامل التي تحدد القيمة الفعلية لتيار النهاية .
- 11- اشرح وظائف الالكتروليت المساعد المستخدم في البولاروجرافيا . أذكر بعض الشروط الواجب توافرها في هذا الالكتروليت .
- 12- فارق بين الطرق البولاروجرافيا والمعايرة الأمبرومترية كطرق للتحليل الكمي .
- 13- صف مقياس الجهد العادي وطريقة استخدامه لقياس القوة الدافعة الكهربائية لخلية جلفانية .
- 14- عرف القطب المرجع والقطب الدليل مثل لكل منهما مع اسم القطب في كل حالة .
- 15- اكتب نبذة عن الأقطاب المتخصصة والمجالات التي تستخدم منها .
- 16- صف كيف يتأثر جهد قطب الزجاج بالتغير في درجة تركيز أيونات الهيدروجين من السائل الذي موضع فيه القطب .
- 17- ما فائدة المعايير الجهدية ؟ صف طريقة رسم منحنى المعايرة بهذه الطريقة عند معايرة حامض الهيدروكلوريك بمحلول هيدروكسيد الصوديوم ؟
- 18- قارن بين قطب الزجاج والقطب ذو الغشاء السائل مع الرسم .