

الفصل العاشر

الطرق الجهدية

يتبين من تقسيم الخلايا الكهربية إلى خلية جلفانية وخلية إلكترولية وبناء على هذا الأساس نقسم طرق التحليل الكهروكيميائي إلى نوعين هما:

1-10 الطرق الثابتة (Static):

وتتميز هذه باعتماد مبدأ الخلية الجلفانية، وأن التفاعلات الكيميائية على كل من المصعد والمهبط تؤدي إلى سريان التيار داخل الخلية. وعليه فباستطاعتنا قياس جهد القطب الذي يتغير تبعاً لتركيز المادة المراد تحليلها، ويسمى هذا القطب الدليل، ولكي يتم قياس جهد هذا القطب لا بد من استخدام قطب آخر يتميز بجهد ثابت، لا يتغير في أثناء سير التفاعل، ويسمى القطب المرجع. ومن متابعة جهد قطب الدليل نستطيع تعيين تركيز المادة المراد تحليلها، ومن الأمثلة على طرق التحليل الكهروكيميائية الثابتة، الطرق الجهدية.

2-10 الطرق المتحركة (Dynamic):

وهذه تعتمد في تطبيقها على مبدأ الخلية الإلكترونية، ولا بد من وجود مصدر خارجي للتيار الكهربائي، ونتيجة للطاقة الداخلة للخلية من هذا المصدر يحصل تفاعل كهروكيميائي على القطب العامل (working electrode). ونتيجة لتغيير الجهد المستخدم من المصدر باستمرار على سطح القطب العامل، مع بقاء جهد قطب المرجع ثابتاً، فقد يصل جهد القطب العامل إلى قيمة يحدث عندها تفاعل كهروكيميائي، وهذا التفاعل إما أن يكون أكسدة أو اختزالاً حسب قيمة الجهد المستخدم ونوع القطب العامل، ونتيجة لهذا التفاعل تتم أكسدة أو اختزال المادة على سطح القطب العامل. وباستخدام التيار الناتج يمكن معرفة تركيز المادة

المراد تحليلها، كما سنرى - بإذن الله - في الفصل الثالث عشر. وتُعدُّ طريقة الفولتاميتري أحد أهم الطرق الكهروكيميائية المتحركة.

3-10 الطرق الجهدية (Potentiometry):

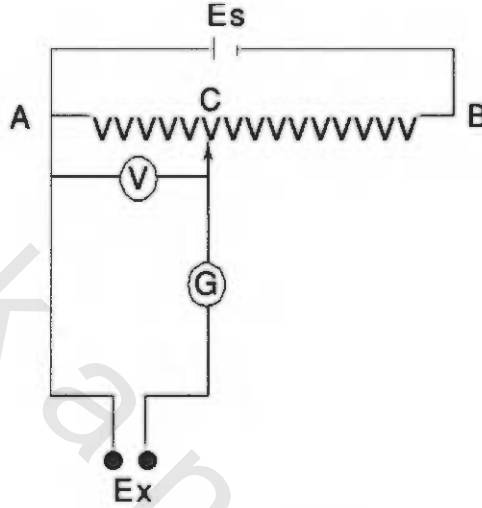
تُعدُّ الطرق الجهدية من أكثر الطرق استخداماً في عمليات التحليل الكيميائي، وذلك لبساطتها وقلة تكاليفها. وتُعدُّ في العديد من الاستخدامات دقيقة لحد ما خصوصاً في التحليل الروتيني لعينات عديدة. وتعتمد هذه الطرق على قياس جهد قطب الدليل بالنسبة إلى جهد القطب المرجع (Reference electrode). وعادة يتغير جهد قطب الدليل مع تغير تركيز الأيونات الموجودة في المحلول، والشكل (1-10) يبين مكونات طريقة الجهد:

تعتمد الطرق الجهدية على مبدأ الخلية الجلفانية، حيث تتكون الخلية المستخدمة في هذه الطرق من قطبين أحدهما قطب دليل يتغير جهده بتغير تركيز الأيون المراد تحليله، وقطب مرجع له جهد ثابت. يتم غمر القطبين في محلول إلكتروليتي، ويتم قياس جهد القطب الدليل بالنسبة إلى جهد القطب المرجع باستخدام مقياس الجهد (potentiometer).

4-10 مقياس الجهد (Potentiometer) ومقياس درجة الحموضة (pH-meter):

يستخدم مقياس الجهد للقياس في دوائر كهربائية منخفضة المقاومة، في حين يستخدم مقياس pH للقياس الجهد في حالة ما تكون المقاومة عالية جداً كما هي في القطب الزجاجي المستخدم لقياس pH. لقياس جهد في خلية ما يتم وصل هذه الخلية بجلفانوميتر، ويوصل هذا الجلفانوميتر بخلية قياسية (Es) معروفة الجهد (Standard cell). وتتصل الخلية القياسية بالمقاومة AB وباستخدام موصل متحرك C يمكن التحكم في جهد الخلية. وعند قياس جهد خلية العينة Ex يتم تغيير وضع الموصل المتحرك C حتى يصبح جهد الخلية القياسية مساوياً لجهد خلية العينة Ex. وهذا يظهر عندما لا يكون هناك أي تيار في الجلفانوميتر. وعلى هذا الأساس

يمكن قراءة جهد خلية العينة من الجلفانوميتر. وتمثل هذه القيمة الفرق بين جهد القطب الدليل والقطب المرجع في خلية العينة. وحيث إن جهد قطب المرجع ثابت فإن التغيير في جهد القطب الدليل يدل على التغيير في تركيز الأيون المراد تحليلية، وذلك حسب معادلة نيرنست (Nernst equation). وهذا هو المبدأ الذي تقوم عليه الطرق الجهدية.



شكل (1-10) مقياس الجهد

5-10 كيف يتكون جهد قطب الدليل:

في حالة القطب المعدني كقطب الفضة مثلاً وعند غمره في المحلول المحتوي على أيونات الفضة، تتكون على سطح القطب طبقة مزدوجة (Double layer)، يسمى الجزء الملاصق منها للقطب الطبقة المضغوطة (Compact layer). وهذه قليلة السمك، ويتم عبرها انتقال الإلكترونات من أيونات المحلول إلى سطح القطب أو بالعكس. وتلي الطبقة المضغوطة طبقة أكثر سمكاً وتسمى طبقة الانتشار، حيث تترتب فيها الأيونات حسب تأثرها بالشحنة التي على القطب. وفي حالة قطب الفضة

وفي وجود أيونات الفضة فإن هذه الأيونات تترتب في طبقة الانتشار هذه، وتتسأ حالة اتزان بين الأيونات في طبقة الانتشار وبين سطح القطب.



ويتميز هذا الاتزان بوجود جهد على القطب الفاعل، ويسمى هذا الجهد الجهد القياسي E° .

6-10 تطبيقات الطرق الجهدية:

تستخدم الطرق الجهدية في مراقبة التلوث مثل تعيين السيانيد، الكلوريد، النترات، وفي الزراعة لتعيين أيون النترات، وأيون الأمونيوم، وفي الصناعات الغذائية في تعيين أيون النترات، وأيون النايترت NO_2^- وتعيين أيون الفلوريد في مياه الشرب، وأيون البوتاسيوم في الفواكه. وتعيين الكالسيوم في منتجات الألبان، بالإضافة إلى تطبيقات أخرى عديدة. وتستخدم الطرق الجهدية بدلاً عن طرق المعايرة الحجمية حينما تكون المحاليل غروية وبها بعض التعكير، حيث يصعب تحديد تغير لون الدليل وذلك لمعرفة نقطة التعادل بدقة. وتتميز الطرق الجهدية بأنها تستخدم في بعض الحالات في تعيين أكثر من مادة في وقت واحد مثل معايرة أيوني الكلوريد والأيوديد بنترات الفضة في الوقت نفسه.

7-10 أنواع الأقطاب:

تستخدم الأقطاب في كل من الخلية الجلفانية والخلية الإلكترونية، ويمكن تقسيم هذه الأقطاب إلى نوعين رئيسيين هما الأقطاب المرجعية والأقطاب الدليلة.

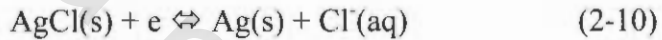
1-7-10 الأقطاب المرجعية:

تتميز هذه الأقطاب بأن لها جهداً ثابتاً لا يتغير في أثناء التفاعل الذي يحدث في الخلية. ويعود ثبات جهد القطب المرجع إلى أن جهده يعتمد على أيون ثابت التركيز، فطالما كان تركيز هذا الأيون ثابتاً فسيبقى جهد هذا القطب أيضاً ثابتاً حسب

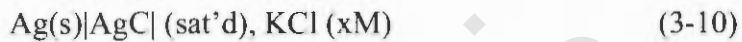
معادلة نيرنست. وهناك ميزة أخرى يجب توفرها في القطب المرجع، ألا وهي سهولة تحضيره وصيانته. ومن أهم الأقطاب المستخدمة كمرجع هو قطب الهيدروجين، وقد تم اعتبار جهد هذا القطب صفراً، ومن ثم تم قياس جميع جهد الأقطاب الأخرى باستخدام هذا القطب المرجع. ولكن نظراً لعدم سهولة استعماله في التجارب العملية في المختبرات لذا تم استبداله بقطبين مرجعيين شهيرين هما:

1. قطب فضة/ كلوريد الفضة Ag/AgCl:

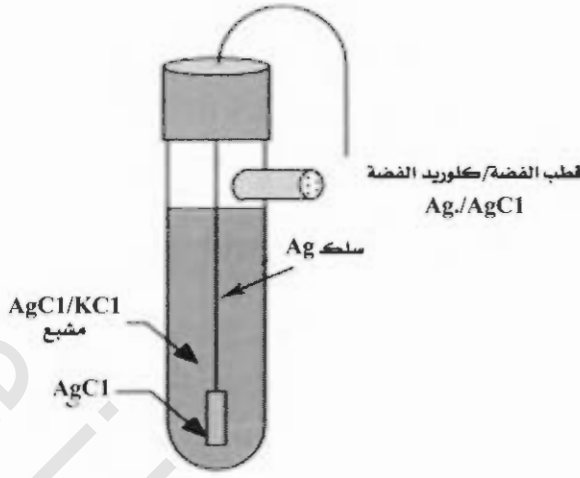
وهذا القطب هو عبارة عن سلك رفيع من الفضة يوضع كمصعد في خلية إلكترولية بها محلول يحتوي على أيون الكلوريد، وفي أثناء التفاعل تتكون طبقة من كلوريد الفضة تغطي سطح السلك. ومن ثم نحصل على قطب Ag/AgCl. والشكل التالي يبين تركيب هذا القطب، وهو عبارة عن سلك من الفضة مطلي بمادة كلوريد الفضة ومغمور في محلول كلوريد البوتاسيوم المشبع بكلوريد الفضة، وله غشاء منفذ للأيونات. ويعتمد هذا القطب في تفاعله على المعادلة التالية:



وحسب معادلة نيرنست فإن هذا القطب يعتمد على تركيز أيون الكلوريد، وعند تحضيره باستخدام محلول مشبع من كلوريد البوتاسيوم فإن جهد القطب هو +0.197V عند درجة حرارة الغرفة. وإذا كان تركيز أيون الكلوريد 3.5 مولار فإن جهد القطب يكون +0.205V ويمكن كتابة نصف الخلية لهذا القطب كالتالي:



حيث x عبارة عن تركيز كلوريد البوتاسيوم.



شكل (2-10) قطب مرجع فضة/ كلوريد الفضة $Ag/AgCl$

2. قطب الكالوميل المشبع:

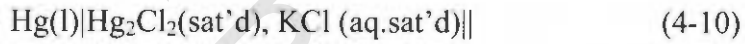
يُعدُّ هذا القطب المرجع الأكثر استعمالاً، وبين الشكل (2-10) تركيب هذا القطب، حيث يتكون من أنبوبة داخلية معبأة بعجينة من الزئبق ومادة الكالوميل Hg_2Cl_2 في وجود محلول مشبع من كلوريد الكالسيوم. والأنبوبة الداخلية موضوعة بداخل أنبوبة خارجية مملوءة بمحلول مشبع من كلوريد البوتاسيوم KCl . وتتصل الأنبوتان عن طريق فتحة بأسفل الأنبوبة الداخلية كما في الشكل (2-10).



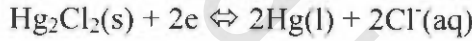
الكالوميل

شكل (3-10) قطب الكالوميل

ويمكن كتابة خلية هذا القطب مختصرة كما يلي:



ويعتمد هذا القطب على التفاعل التالي:



$$E = E^\circ_{\text{Hg}_2\text{Cl}_2 | \text{Hg}} - \frac{0.05916}{2} \log[\text{Cl}^-]^2 \quad (5-10)$$

وكما نرى من هذه المعادلة أن جهد هذا القطب يعتمد على تركيز أيون الكلوريد. وباستخدام تركيز ثابت لأيون الكلوريد يمكننا الحصول على قطب مرجع ذي جهد ثابت، وهذا هو مبدأ عمل الأقطاب المرجعية. وبما أن محلول الكلوريد يكون مشبعاً فإن جهد قطب الكالوميل سيكون ثابتاً له قيمة محددة هي 0.244 فولت. وستتغير هذه القيمة في حال استخدام محلول كلوريد ذي تركيز مختلف.

2-7-10 الأقطاب الدليّة:

تتقسم الأقطاب الدليّة المستخدمة في الطرق الجهدية إلى نوعين رئيسيين هما الأقطاب المعدنية والأقطاب الغشائية:

1-2-7-10 الأقطاب المعدنية Metallic Electrodes:

تستخدم بعض المعادن لتصنيع أقطاب دليّة، ومن بين أهم الأقطاب الدليّة أقطاب الفضة، الكادميوم، الزنك، النحاس، الزئبق، والرصاص. وهناك كثير من المعادن لا تعطي تفاعل أكسدة واختزالاً عكسياً، لذلك لا تصلح لعمل أقطاب دليّة مثل الحديد، النيكل، الكوبلت والكروم. ويمكن تقسيم الأقطاب المعدنية إلى أربعة أنواع:

أ. أقطاب النوع الأول (First Kind):

لو أخذنا قطباً من الفضة واستخدمناه لمعرفة تركيز أيون الفضة في محلول ما، فإن قطب الفضة في هذه الحالة يُعدُّ من الأنواع الأولى، إذ إن هذا القطب يستجيب لأيونات الفضة، وفي التفاعل التالي:



يكون جهد القطب

$$E = E^{\circ} - \frac{0.0591}{1} \log \frac{1}{[\text{Ag}^+]} \quad (7-10)$$

ب. أقطاب معدنية من النوع الثاني (Second type):

يمكن استخدام قطب معدني مثل قطب الفضة لمعرفة تركيز أيون الكلوريد مثلاً، حيث إن هذا الأيون يكون راسباً إذا ما تفاعل مع أيون الفضة فإن قطب الفضة، في هذه الحالة يُعدُّ قطباً معدنياً من النوع الثاني.

ج . أقطاب معدنية من النوع الثالث (Third Type):

وهذا النوع من الأقطاب يستخدم عادة في معايرات المعقدات مثل معايرة أيون الكالسيوم Ca^{2+} بمحلول EDTA، والقطب من النوع الثالث عادة يحضر بغمر سلك البلاتين أو الذهب في الزئبق النقي لمدة 30 ثانية، حيث يتكون مملغم البلاتين أو الذهب على سطح القطب.

د. أقطاب الأكسدة والاختزال المعدنية:

في معايرات الأكسدة والاختزال تستخدم أقطاب البلاتين أو الذهب كأقطاب دليلة، ويجب تنظيف هذه الأقطاب بالماء الملكي من حين لآخر ثم غسلها جيداً بالماء المقطر.

2-2-7-10 الأقطاب الغشائية (Membrane Electrodes):

تعتمد هذه الأقطاب على استخدام غشاء زجاجي خاص له تركيب كيميائي معين. وبناء على هذا التركيب الكيميائي يُعدُّ القطب منتقياً إما لأيون معين أو جزيء معين. وبناء عليه يمكن تقسيم الأقطاب الغشائية إلى نوعين: الأقطاب الغشائية المستجيبة للأيونات، مثل القطب الزجاجي (Glass Electrode) المستجيب لأيونات الهيدروجين. ويستخدم هذا القطب في قياس درجة حموضة المحاليل ومعرفة درجة حموضة منظمات الرقم الهيدروجيني الـ pH. أما النوع الثاني فيسمى الأقطاب الغشائية التي تستجيب للجزيئات مثل قطب غاز ثاني أكسيد الكربون.

يتكون القطب الغشائي من نوع معين من الزجاج يوجد بداخله محلول معلوم التركيز من الأيون المراد تعيينه، وقطب مرجع داخلي غالباً ما يكون قطب Ag/AgCl. ودور هذا القطب المرجع هو فقط توصيل القطب الغشائي بالدائرة. ويكون جهد القطب المرجع الداخلي ثابتاً. ويعتمد على تركيز أيون الكلوريد في المحلول الداخلي. وعند غمر القطب الغشائي في المحلول الخارجي المحتوي على الأيون المراد تحليله يتمياً السطح الخارجي للغشاء، وعملية التمييز هذه تساعد على تبادل الأيونات الموجودة على الغشاء الخارجي مع أيونات المادة الموجودة في المحلول

الخارجي. تحدث عملية التميؤ هذه أيضاً على السطح الداخلي للغشاء، ويتم تبادل الأيونات الداخلية مع بعض الأيونات الموجودة على السطح الداخلي للغشاء. ونتيجة لعملية تبادل الأيونات على كلا السطحين تتكون طبقة من الأيونات عالية التركيز على السطح الخارجي، تقابلها طبقة من الأيونات الأقل تركيزاً على السطح الداخلي للغشاء. ونتيجة لاختلاف تركيز الأيونات على كل من السطح الخارجي والداخلي للغشاء ينتج جهد (Potential) تعتمد قيمته على الفرق بين تركيز الأيونات الموجودة على كلا السطحين. ولقياس هذا الجهد لا بد من وجود قطب مرجع نستطيع بواسطته قياس جهد القطب الدليل، ومن ثم معرفة تركيز المادة المراد تحليلها.

انتقائية الأغشية:

إن معظم الأغشية المستخدمة لن تكون انتقائيتها لأيون واحد فقط، بل قد ينتقي الغشاء الأيون المراد تحليله مع أيون آخر، وهذا بسبب عملية التداخل في أثناء قياس جهد الخلية. فلو كان الغشاء ينتقي أيون A (المادة المراد تحليلها) وكذلك الأيون I (الأيون المتداخل)، فإن جهد القطب في هذه الحالة يكون كالتالي:

$$E_{cell} = K + \frac{0.0592}{Z_A} \log \left([A] + K_{A,I} [I]^{\frac{Z_A}{Z_I}} \right) \quad (8-10)$$

حيث Z_A ، Z_I هما شحنتا المادة المراد تحليلها والمادة المتداخلة على التوالي.

ويسمى $K_{A,I}$ معامل الانتقائية

$$K_{A,I} = \frac{[A]_E}{[I]_E^{\frac{Z_A}{Z_I}}} \quad (9-10)$$

حيث $[A]_E$ ، $[I]_E$ هما تركيزا المادة المراد تحليلها والمادة المتداخلة اللذين يعطيان جهدين متساويين للخلية. وعندما تكون $K_{A,I} = 1$ فهذا يعني أن الغشاء يستجيب

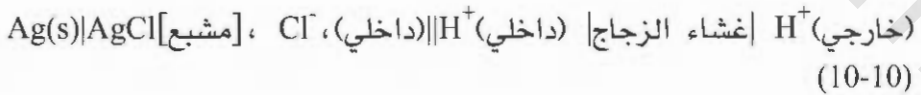
للأيونين بشكل متساوٍ، وعندما تكون قيمة $K_{A,1}$ أقل من 1 فهذا يعني أن انتقائية القطب للمادة المراد تحليلها عالية.

ويمكن تقسيم الأقطاب الغشائية إلى ما يلي:

1. أقطاب الزجاج الغشائية:

يُعدُّ قطب الزجاج الغشائي مثلاً على هذا النوع من الأقطاب. ويستخدم هذا القطب على نطاق واسع في تقدير درجة الحموضة pH، ويتكون هذا القطب من غشاء زجاجي مصنوع من السيلكا SiO_2 بنسبة 70%، والنسبة المتبقية تتكون من خليط من أكسيد الكالسيوم CaO ، وأكسيد الباريوم BaO ، وأكسيد الليثيوم Li_2O ، وأكسيد الصوديوم Na_2O . وفي حالة كون القطب خاصاً بالصوديوم فإن الغشاء يتكون من السيلكا SiO_2 70% والباقي عبارة عن خليط من أكسيد الألومنيوم Al_2O_3 وأكسيد الصوديوم Na_2O ، وكما هو واضح فإن تغيير تركيب الغشاء يجعله منتخباً لنوع معين من الأيونات.

وبين الشكل (10-3) تركيب قطب الهيدروجين الزجاجي، ويتكون هذا القطب من غشاء زجاجي متصل بأنبوبة من الزجاج العادي العالي المقاومة يسمح بغمر الغشاء في المحلول المراد قياسه، ويدخل الغشاء محلول منظم لدرجة الحموضة pH-buffer، حيث يكون تركيز أيون الهيدروجين $[\text{H}^+]$ ثابتاً ومعروف القيمة، ويحتوي هذا المحلول على محلول كلوريد الفضة AgCl المشبع ومغمور بهذا المحلول القطب المرجع $\text{Ag}|\text{AgCl}$. وعند غمر هذا القطب في المحلول المراد قياس تركيز أيون الهيدروجين فيه لا بد من استعمال قطب مرجع آخر مثل قطب الكالوميل أو قطب $\text{Ag}|\text{AgCl}$. وعند غمر القطب الزجاجي في محلول يحتوي على أيونات الهيدروجين يمكن كتابة نصف الخلية لهذا القطب كما يلي:



ويكون جهد هذا القطب كما يلي:

$$E = E_{A_gCl/A_g}^{\circ} - \frac{0.0592}{1} \log [Cl^-] + \frac{0.0592}{1} \log \frac{[H^+]_{\text{خارجي}}}{[H^+]_{\text{داخلي}}}$$

(11 - 10)

وبفصل نسبة تراكيز أيون الهيدروجين بداخل القطب وفي المحلول الخارجي

$$E = E_{A_gCl/A_g}^{\circ} - 0.0592 \log [Cl^-] + \log \frac{1}{[H^+]_{\text{داخلي}}} - 0.0592 \log [H^+]_{\text{خارجي}}$$

(12 - 10)

وحيث إن تركيز أيون الهيدروجين وتركيز أيون الكلوريد وجهد القطب الداخلي كلها ثابتة يمكن دمجها في الرمز Q:

$$E = Q + 0.0592 \log [H^+]_{\text{خارجي}} \quad (13-10)$$



شكل (4-10) قطب الهيدروجين الزجاجي

ونرمز لهذه الخلية بالتالي:

قطب المرجع || $[H^+]_{\text{خارجي}}$ | $[H^+]_{\text{داخلي}}$ || المرجع الداخلي

$$E = E_{ref} + E_{ij} \text{ غشاء} + E \text{ (خارجي)} - E_{ref} \text{ (داخلي)} E_{cell}$$

وبما أن جهد القنطرة وجهود الأقطاب المرجعية كلها ثابتة فإن التغير في جهد الخلية سيحصل فقط بسبب التغير في جهد الغشاء (Membrane Potential).

وباستخدام معادلة نيرنست نستطيع إيجاد جهد الغشاء:

$$E_{memb} = E_{asym} - \frac{RT}{ZF} \ln \frac{[H^+] \text{ داخلي}}{[H^+] \text{ خارجي}} \quad (14-10)$$

وفي الحالة النموذجية يكون جهد الغشاء صفراً إذا ما تساوى تركيز أيونات الهيدروجين في كل من المحلول الداخلي والمحلول الخارجي. وكذلك إذا كان السطح الداخلي للغشاء مطابقاً تماماً للسطح الخارجي، غير أن السطحين في العادة يكونان مختلفين، لذا فإن E_{asym} تعبر عن الجهد الناتج على الغشاء حتى لو تساوت التراكيز في كلا المحلولين، لهذا يجب أخذ هذا في الحسبان عند حساب الجهد الكلي للخلية. وإذا ما جمعنا كل الثوابت وحولنا اللوغاريتم الطبيعي إلى عشري في المعادلة السابقة فإن جهد الخلية:

$$E_{cell} = K + \frac{0.0592}{Z} \log [H^+]_{outside} \quad (15-10)$$

وإذا أردنا حساب درجة الحموضة $[H^+]$ pH = - log [H⁺]

$$pH = \frac{K - E_{cell}}{0.0592/Z} \quad (16-10)$$

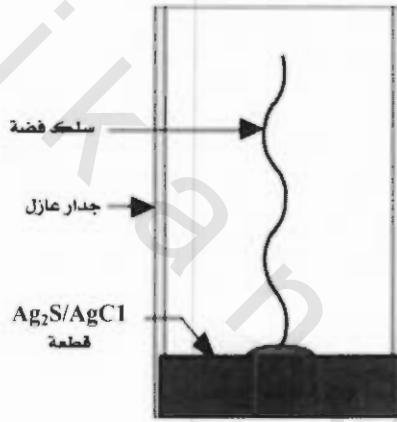
حيث K تعبر عن كل الثوابت. Z عدد الأكسدة للأيون المراد قياسه.

وبالنسبة للقطب الزجاجي فيجب دائماً تخزينه في الماء حتى لا تجف الطبقة المتميئة على سطح القطب، وإذا ما جفت هذه الطبقة فلا بد من تنشيط القطب بغمره في الماء لعدة ساعات، وإذا ما أردت استخدام القطب الزجاجي للقياس في محاليل درجة حموضتها أعلى من pH = 9 فاغمره في محلول منظم لدرجة حموضة تكون عالية.

2. الأقطاب الصلبة:

يختلف هذا النوع من الأقطاب عن الأقطاب الزجاجية في أن الغشاء الزجاجي يستبدل ببلورة صلبة أو براسب يكون الأيون السالب فيه هو الأيون الذي يراد تعيينه. فمثلاً إذا أردنا عمل قطب مختار لأيون الأيوديد I^- فيكون الراسب من أيوديد الفضة AgI يوضع على طبقة داعمة من المطاط السيليكوني (Silicon rubber) والمحلول الداخلي يكون من محلول أيوديد البوتاسيوم KI .

قطب اختياري صلب



شكل (10-5) يبين القطب الصلب

3. الأقطاب الغازية:

تستخدم الأقطاب الغازية لقياس تركيز بعض أنواع الغازات الذائبة في السوائل، أو التي توجد في الحالة الغازية. ويتكون القطب الغازي من غشاء منفذ للغاز المراد تحليله، حيث يمر الغاز ليتفاعل مع محلول داخلي، وينتج عن هذا التفاعل أيون B . ويكون في المحلول الداخلي قطب انتقائي لأيون B ، ويعتمد جهد هذا القطب على تركيز هذا الأيون. فلو أخذنا على سبيل المثال قطب غاز ثاني أكسيد الكربون،

فإن القطب الداخلي هو قطب الزجاج المنتقي لأيون الهيدروجين، والمحلل الداخلي هو محلل بيكربونات الصوديوم. وأما المحلول الذي بداخل قطب الزجاج من الداخل فهو محلل منظم، له درجة حموضة $pH=7$ ، ومشبع بمحلل كلوريد الفضة، أي أن تركيز أيون الهيدروجين ثابت ويساوي 1×10^{-7} مولار. عند وضع القطب الغازي في محلل يحتوي على غاز ثاني أكسيد الكربون CO_2 ، فإن جزيئات هذا الغاز ستمر من خلال مسامات غشاء القطب إلى المحلول الداخلي فيتفاعل غاز CO_2 مع المحلول الداخلي كما يلي:



وثابت الاتزان لهذا التفاعل هو K

$$K = \frac{[H_3O^+]}{[CO_2(aq)]} \quad (18-10)$$

$$K' = \frac{K}{[HCO_3^-]} = \frac{[H_3O^+]}{[CO_2(aq)]}$$

$$[H_3O^+] = K'[CO_2(aq)] \quad (19-10)$$

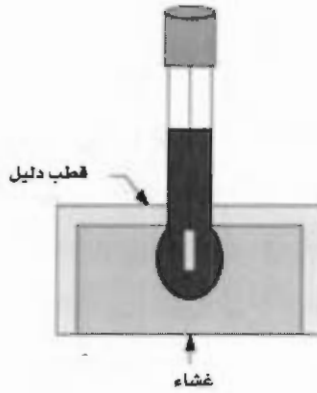
ولكون أيون الهيدرونيوم يؤثر في جهد قطب الزجاج الداخلي فسيصبح جهد هذا القطب:

$$E = Q + 0.0592 \log (K'[CO_2(aq)]) \quad (20-10)$$

حيث Q هي الثوابت التي مرت في حالة قطب الزجاج، ودمج K' مع Q فإن معادلة جهد قطب الغاز تصبح:

$$E = Q' + 0.0592 \log [CO_2(aq)] \quad (21-10)$$

قطب كاشف الغاز



شكل (10-6) قطب مختار لغاز ثاني أكسيد الكربون

10-8 الطرق الجهدية - الأجهزة والتطبيقات:

تُعدُّ الطرق الجهدية من أقدم الطرق المتبعة في التحليل الكهروكيميائي، وتتميز هذه الطرق بسهولة إجرائها، وقلة تكاليف الأجهزة المستخدمة. كما أن الأقطاب المستخدمة لها عدة مميزات، أهمها أن هذه الأقطاب لا تتأثر بلون المحلول ولا بكونه متعكراً، كما أن هذه الأقطاب لا تؤثر كيميائياً في المواد المراد تحليلها. وباختيار أنواع معينة يمكن تحليل العديد من الأيونات والمواد بسهولة. والطرق الجهدية تنقسم إلى قسمين هما:

10-8-1 طرق قياس الجهد المباشرة:

لسهولة هذه الطريقة فإنها تستخدم على نطاق واسع للمراقبة المستمرة لتراكيز العديد من المنتجات الصناعية أو الطبيعية. يعتمد هذا النوع من الطرق الجهدية على مقارنة جهد قطب الدليل بعد غمره في محلول العينة، بجهد هذا القطب عند غمره في محلول قياسي للمادة المراد تحليلها. فعند غمر القطب الدليل والقطب المرجع في محلول قياسي A، فإن فرق الجهد بين قطب الدليل والقطب المرجع يعبر عنه بالعلاقة التالية:

$$\Delta E_{meas} = Q + \frac{0.0592}{Z_A} \log[A] - E_{ref} + E_j \quad (22-10)$$

حيث Q ثابت تم تعريفه سابقاً، Z_A تعبر عن شحنة الأيون المراد تحليله E_{ref} هي جهد القطب المرجع، E_j عبارة عن الجهد الناتج من القنطرة الملحية وباستبدال $\log[A]$ بـ pA حيث:

$$pA = -\log[A]$$

$$pA = \frac{(Q + E_j - E_{ref}) - \Delta E_{meas}}{0.0592/Z_A} = \frac{K - \Delta E_{meas}}{0.0592/Z_A} \quad (23-10)$$

وحيث إن

$$K = Q + E_j - E_{ref}$$

فند غمر القطبين في المحلول القياسي المعروف التركيز وتعيين فرق الجهد ΔE_{meas} يمكن تعيين الثابت K. وعند غمر القطبين في محلول العينة وقياس فرق الجهد وبالتعويض عن K بالقيمة المعينة أعلاه يمكن تعيين تركيز أيون المادة المراد تحليلها.

مثال: عينة من الموز أريد معرفة تركيز البوتاسيوم فيها. أخذ منها 20.0 جرام وأضيف إليها 200 مل ماء، وتم رجها لعدة دقائق ثم تم ترشيحها ووضع الراشح في دورق زجاجي سعة 250 مل، ثم أخذ جزء من هذه العينة ووضع في خلية القياس المحتوية على قطب اختياري لأيون البوتاسيوم والقطب المرجع، وكان الجهد الناتج 0.090 فولت. ثم تم وضع الأقطاب في محلول قياسي مع البوتاسيوم تركيزه 4.35×10^{-2} مولار فأعطى جهداً مقداره 0.120 فولت. احسب نسبة أيون البوتاسيوم في عينة الموز.

الحل:

$$pK^+ = \frac{K - \Delta E_{meas}}{0.0592/Z_A}$$

$$-\log(4.35 \times 10^{-2}) = \frac{K - 0.12}{0.0592/+1}$$

$$K = 0.201$$

بتعويض قيمة K

$$pK^+ = \frac{0.201 - 0.090}{0.0592/+1} = 1.88$$

تركيز أيون البوتاسيوم = 1.3×10^{-2} مولار

وزن

$$K^+ = 1.3 \times 10^{-2} \text{ mol/L} \times 23.0 \text{ g/mol} (0.25 \text{ L}) = 7.5 \times 10^{-2} \text{ g}$$

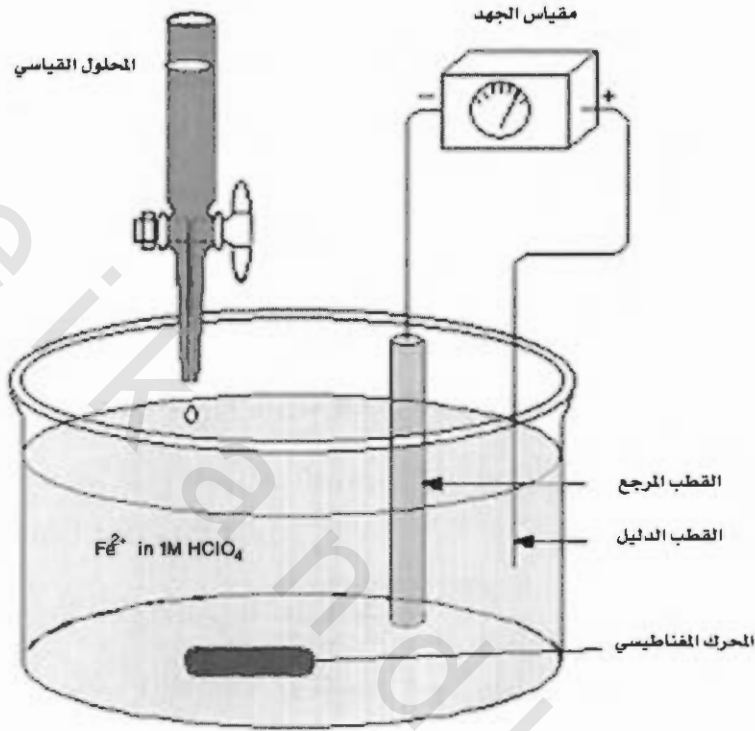
$$0.38\% = 100 \times 7.5 \times 10^{-2} \text{ g} / 20.0 \text{ g} = \text{وزن العينة} / \text{وزن K}$$

المنحنى القياسي: في الطرق الجهدية المباشرة يتم عادة تحضير محاليل قياسية مختلفة التراكيز، ويقرأ الجهد لكل واحد من هذه المحاليل. ثم يتم عمل المنحنى القياسي برسم الجهد كمحور صادي ولوغاريتم تركيز الأيون كمحور سيني ثم يغمز القطبان في محلول العينة المراد تحليلها ويتم تعيين الجهد. ومن المنحنى القياسي يمكن تعيين تركيز الأيون المراد تحليله في العينة بعد قياس فرق الجهد.

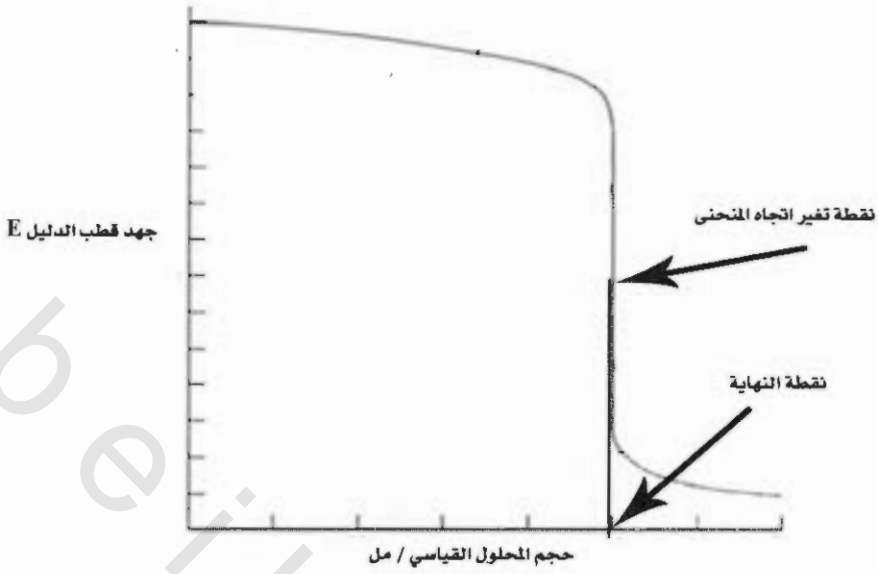
10-8-2 المعايير الجهدية:

تعتمد هذه الطرق على اختيار قطب دليل مناسب للتفاعل الذي سيحدث في الخلية، ويوصل هذا القطب بجهاز مقياس الجهد. ثم يوصل القطب المرجع بالطرف الآخر لجهاز مقياس الجهد. ويستخدم المحرك المغناطيسي لتحريك المحلول بالخلية ويوضع المحلول المعيار في السحاحة. وتبدأ عملية المعايرة بوضع محلول العينة في الخلية وإضافة كل المواد المطلوبة مثل المحلول الإلكتروليتي المساند، ثم تتم إضافة أحجام معينة من السحاحة المحتوية على المحلول المعيار، وبعد كل إضافة يقرأ الجهد. ويجب تقليل الحجم المضاف من السحاحة عندما يصبح التغير في الجهد

كبيراً إذ في هذه الحالة يفضل أن تكون الكمية المضافة على شكل نقط، ثم يتم رسم منحنى المعايرة برسم الجهد E كمحور صادي والحجم المضاف من السحاحة كمحور سيني. ومن هذا المنحنى يتم تعيين نقطة النهاية.



شكل (7-10) جهاز المعايرة بالطريقة الجهدية



شكل (8-10) منحنى المعايرة لطريقة قياس الجهد وتحديد نقطة النهاية

ويمكن تقسيم أنواع المعايرات الجهدية إلى نوعين رئيسيين يستخدم كل نوع قطب دليل مناسباً، وهذه الأنواع هي:

1. معايرات الاندماج الأيوني وتشمل ما يلي:

معايرة الأحماض والقواعد، ويستخدم فيها عادة قطب الزجاج أو قطب الأنتيمون، وتسمى أيضاً معايرات pH. ففي هذا النوع من المعايرة يتم تتبع التغير في تركيز أيون الهيدروجين $[H^+]$ ، $pH = -\log[H^+]$. والتغير في درجة الحموضة pH يمكن تتبعه باستخدام قطب الهيدروجين الزجاجي مدمج مع القطب المرجع مثل قطب الكالوميل، حيث يمكن معايرة الأحماض القوية والضعيفة بمحلول قاعدي قياسي في المحاليل المائية، وكذلك يمكن معايرة القواعد بمحاليل أحماض قياسية، حيث يمكن قياس الـ pH بعد كل إضافة من السحاحة. ثم يتم رسم الـ pH كمحور صادي مع الحجم المضاف من السحاحة كمحور سيني ويرسم المنحنى.

ومن النقطة التي يغير فيها المنحنى اتجاهه، وتقع في منتصف الجزء الحاد نستطيع تعيين نقطة النهاية. ومن ثمَّ تعيين تركيز المحلول المراد تحليله.

معايير الترسيب: في هذا النوع من المعايير يستخدم القطب الدليل الذي يستجيب للتغير في تركيز الأيون مثل أيون الكالوريد Cl^- ، Br^- ، I^- ، وكما مر معنا فإن الأقطاب المعدنية من النوع الثاني هي التي تستخدم في مثل هذا النوع من المعايير مثل قطب الفضة الذي يستجيب لتركيز Cl^- ، Br^- ، I^- .

معايرة المعقدات وتشمل هذه معايرة المعقدات والكلابيات وتستخدم أقطاب البلاتين المملغمة كأقطاب دليلية.

2. معايير الأكسدة والاختزال:

ويستخدم في هذا النوع من المعايير أقطاب الذهب أو البلاتين، ويتم فيها استخدام القطب الدليل والقطب المرجع، ويتم قياس جهد قطب الدليل بالنسبة للقطب المرجع بعد كل إضافة من المحلول القياسي الموجود بالسحاحة. ثم يتم رسم الجهد المقاس كمحور صادي والحجم المضاف كمحور سيني. ومن نقطة تغير اتجاه منحنى المعايرة يتم تعيين نقطة النهاية، ومن الحجم عند هذه النقطة يمكن تعيين تركيز المحلول المراد تحليله من العلاقة $V_1C_1 = V_2C_2$.

9-10 مسائل على الطرق الجهدية:

1. ما العلاقة بين جهد القطب الدليل بالنسبة لجهد القطب المرجع وتركيز

المادة تحليلها بالطريقة الجهدية؟

2. اذكر أنواع الأقطاب الدليلة وأعط مثلاً على كل نوع.

3. ما الأشياء المطلوبة لعمل معايرة جهدية؟ وما هو شكل المنحنى الناتج من

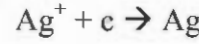
المعايرة الجهدية؟ وكيف يتم تعيين نقطة النهاية من هذا المنحنى؟

4. احسب الجهد عند نقطة النهاية عند معايرة 50.0 مل من 0.100 مولار من أيون الحديد الثنائي Fe^{2+} في وسط 0.500 مولار حمض الكبريتيك بمحلول البرمنجنات ذي التركيز 0.0200 مولار.

$$E^{\circ}_{Fe^{3+}/Fe^{2+}} = 0.771 V, E^{\circ}_{MnO_4^-/Mn^{2+}} = 1.51 V$$

5. بين كيفية تعيين معامل الاختيار (Selectivity Factor) في الأقطاب الغشائية.

6. عينة من الثيوسبانات تمت معايرتها بمحلول الفضة Ag^+ وكان الجهد عند نقطة النهاية = 0.202 فولت مقارنة بقطب الكالوميل ذي الجهد 0.242 فولت، احسب الجهد القياسي للفضة.



إذا كان:

$$1.0 \times 10^{-12} = K_{sp} AgSCN$$

7. إذا تم غمر قطب الزجاج الهيدروجيني وقطب الكالوميل المشبع في محلول منظم للحموضة (buffer) له درجة حموضة $pH=3.56$ وكان الجهد للقطب الزجاج = $-0.111 V$ ، وعند غمر هذين القطبين في محلول مجهول درجة الحموضة، كان جهد القطب الزجاجي -0.041 فولت. احسب درجة حموضة pH للمحلول المجهول.

8. إذا تم غمر القطب الزجاجي والقطب المرجع في محلول منظم درجة حموضته $pH=8.0$ ، وكان الجهد الناتج يساوي 133 مل فولت، فاحسب الجهد الناتج إذا تمت زيادة درجة حموضة المحلول المنظم إلى $pH=9.0$.

9. عينة من الماء حجمها 5.0 مل تم تثبيث درجة حموضتها عند $pH=5.0$ ثم تم غمر قطب دليل الرصاص وقطب مرجع في هذه العينة، وكان الجهد الناتج

هو 0.118- فولت، وبعد إضافة 5.0 مل من محلول قياسي لأيون الرصاص Pb^{2+} ذي التركيز 6.0×10^{-3} مولار. احسب تركيز الرصاص في عينة الماء.

10. تم غمر أيون مختار لنترات في محلول نترات البوتاسيوم ذي التركيز 1.64×10^{-4} مولار، وكان جهد القطب 0.017 فولت، تمت إضافة نترات البوتاسيوم للمحلول ليصبح تركيز أيون النترات 4.76×10^{-2} مولار دون تغيير في الحجم، فأصبح جهد القطب -0.049 فولت. احسب اختيارية القطب لأيون النترات.