



التعليق

مذكرة الطالب – (طرق التحليل الكهربائية والجهودية)

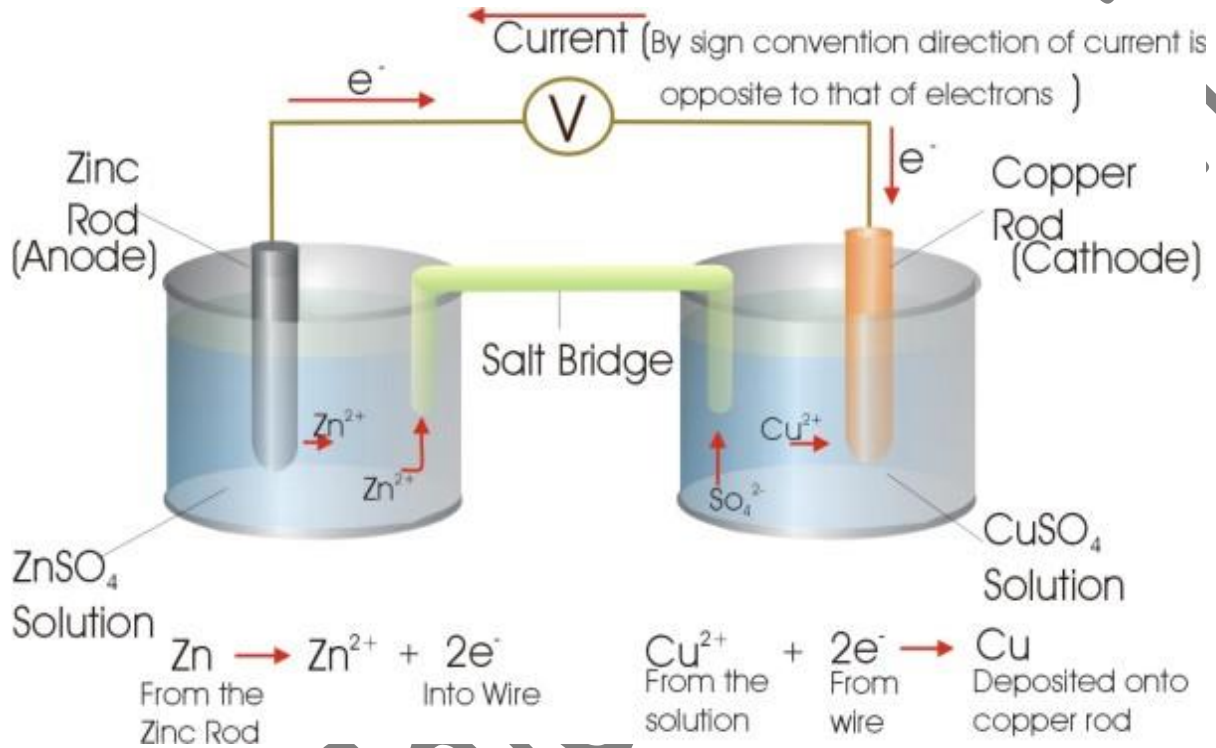
سُبْحَانَكَ اللَّهُمَّ رَبَّ السَّمَاوَاتِ السَّبْعِ وَرَبُّ الْعَرْشِ الْكَرِيمِ

طرق التحليل الكهربائي Electro Analysis

مقدمة :

إذا شكل محلول جزءاً من خلية كهر وكيميائية ، فإن جهد الخلية والتيار المار خلالها ومقاومته تعتمد على التركيب الكيميائي ل.....، ولذا يمكن معرفة بعض المعلومات الكمية والكيفية للمحلول عن طريق قياس أو أكثر تحت ظروف محكمة.

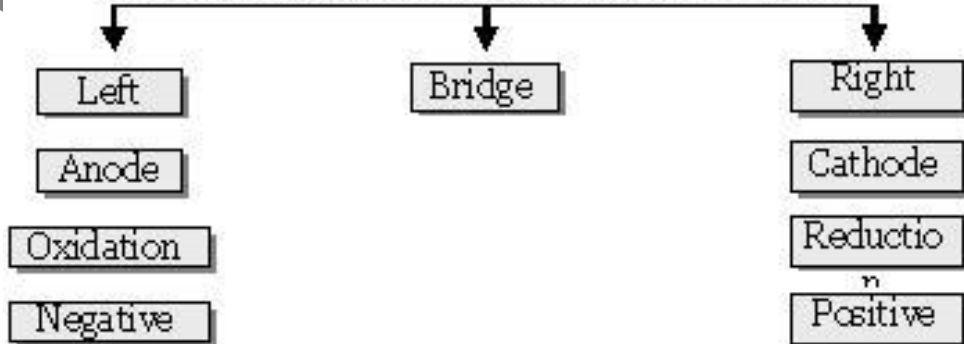
الخلية الكهروكيميائية :



التركيب :

تتألف من قطبين كل منهما مغموس في محلول وينتج عن توصيلهما مع بعضهما بموصل خارجي مرور تيار كهربائي نتيجة لتفاعل الأكسدة عند وتفاعل الاختزال عند، تعتمد القوة الدافعة الكهربائية للخلية على ميل الأيونات عند لفقد الإلكترونات وميل الأيونات عند لكسب هذه الإلكترونات؛ ولابد من وصل القطبين بقنطرة ملحقة تسمح بانتقال الأيونات بين نصفي الخلية لعمل توازن بين حالتي الأكسدة والاختزال دون انتقال المواد.

negative and positive in the alphabetical order as,

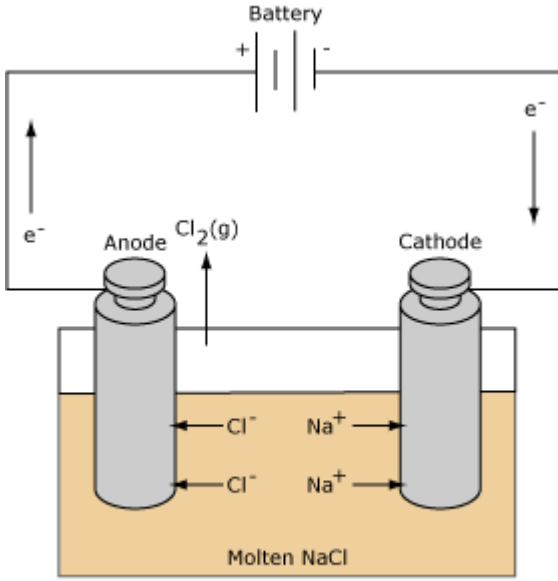


تفاعل القطب لا يحدث منفرداً ولذا لابد من وصله بقطب آخر [لماذا؟:.....].

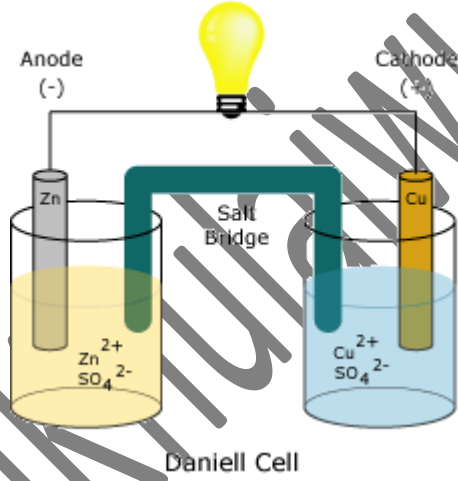
هناك العديد من أنواع الخلايا الكهروكيميائية؛ ولكن يمكننا باختصار أن نقسمها إلى قسمين رئيسين:

(١) الخلايا الجلفانية :

(٢) الخلايا الإلكتروليتية :



Electrolytic Cell



Daniell Cell

[كيف يمكن تحويل الخلية الجلفانية إلى إلكتروليتية؟:.....]

في الخلية الإلكتروليتية المصعد أكثر من المهبط، والعكس في الجلفانية.

جهد القطب :

يعبر عن ميل تفاعل القطب لكسب أو فقد إلكترونات (القوة الكهربائية الدافعة).



$$E = E^0 - \frac{RT}{nF} \ln \frac{[\text{Red}]^b}{[\text{Ox}]^a}$$

ورياضيا:

وعند ٢٥ °م وباستخدام الثوابت يصبح القانون :

$$E = E^0 - \frac{0.059}{n} \log \frac{[\text{Red}]^b}{[\text{Ox}]^a}$$

R: ثابت الغازات 8.314472 J/(mol.K)

E⁰: الجهد القياسي لتفاعل القطب

E: جهد القطب

F: ثابت فارادي 96 485.3383(83) coulomb/mole

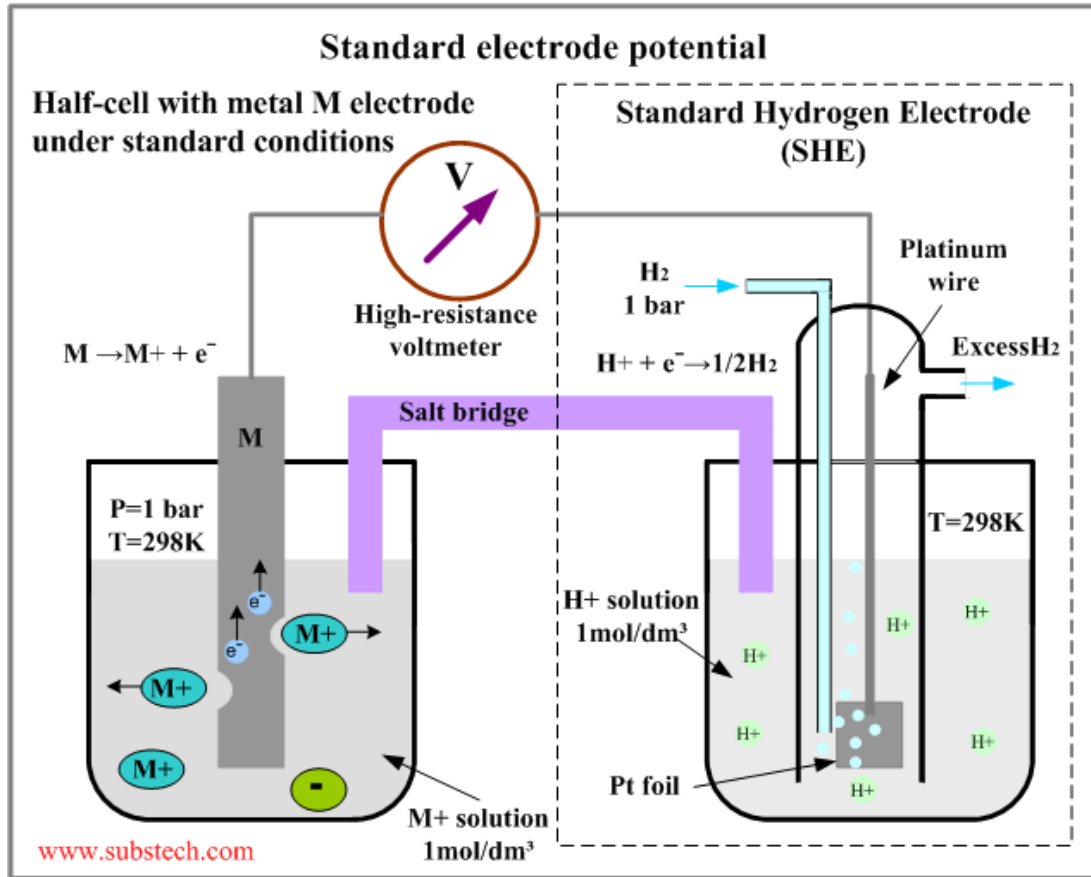
T: درجة الحرارة بالكلفن

[Ox]: التركيز المولاري للشكل المؤكسد لتفاعل القطب.

[Red]: التركيز المولاري للشكل المختزل لتفاعل القطب.

هو جهد القطب عند الظروف القياسية (عندما يساوي تركيز كل من المواد المشتركة في تفاعل القطب الوحدة؛ أي أن $\log \frac{[Red]^b}{[Ox]^a} = 0$ مما يعني أن $[E=E^0]$).

لا يمكن قياس جهد قطب بمفرده ، إذ أنه لا بد من وصله بقطب آخر؛ وقد تم الاتفاق على أن الجهد القياسي لقطب الهيدروجين يساوي صفراً عند الظروف القياسية (1atm, 25°C , [H] = 1.23M) ؛ وبذا يمكن قياس الجهود القياسية للأقطاب.



طريقة كتابة تفاعل القطب :

تم اتفاق IUPAC على كتابة تفاعل القطب على هيئة اختزال ($M^+ + e^- \leftrightarrow M^0$) ؛ ولذا فالعناصر الأقوى اختزالاً من الهيدروجين يعطى جهداً

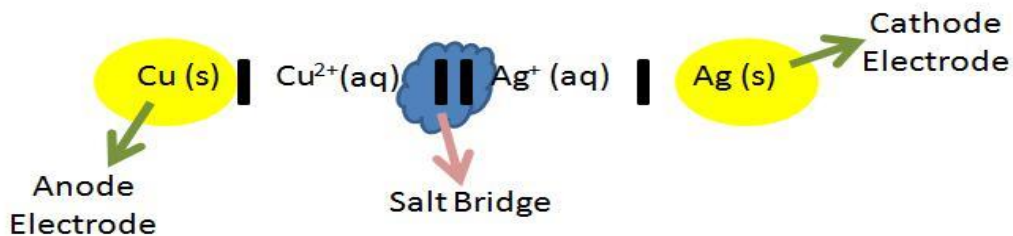
إشارة (مثل) ؛ بينما العناصر الأضعف يعطى جهداً إشارة (مثل.....) .

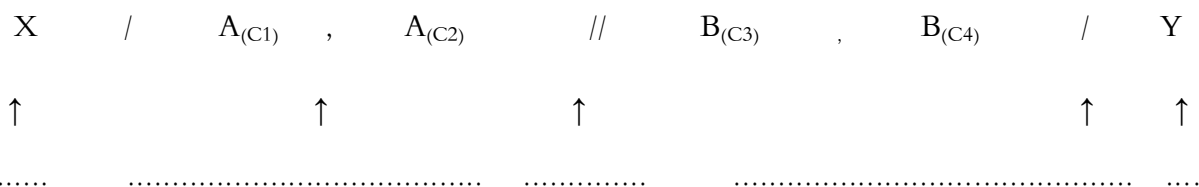
قيمة وإشارة الجهد القياسي للقطب تعبر عن مدى تفاعل القطب بالنسبة للهيدروجين ... فمثلاً عند توصيل Zn بهيدروجين نجد أن

الإلكترونات تسير من (.....) إلى (.....) ، ولذا يكون قطب الزنك بالنسبة للهيدروجين ؛ وهذا يعني أن التفاعل ($Zn^{2+} + 2e^- \leftrightarrow Zn$) ليس تلقائياً،

لأن Zn يميل لفقد الإلكترونات وليس اكتسابها (والعكس لـ Cu).

رمز وتفاعل الخلية :





جهد الخلية:

$$E_{\text{cell}} = E_c - E_a$$

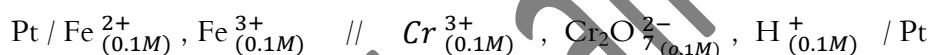
حيث (E_c : جهد ؛ E_a : جهد).

ثابت الاتزان:

$$\log k_{eq} = \frac{n (E_c^o - E_a^o)}{0.059}$$

(حيث n: عدد الإلكترونات المنتقلة في تفاعل الخلية وليس تفاعل القطب).

س١: اكتب تفاعل الخلية التالية واحسب جهدها:



ج١:

Anode:



$$E^o = 0.771v$$

Cathode:



$$E^o = 1.33v$$

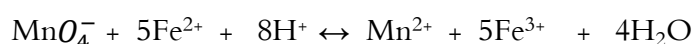


$$E_a = E_{Fe}^o - 0.059 \log \frac{[Fe^{2+}]}{[Fe^{3+}]} = \dots$$

$$E_c = E_{Cr}^o - \frac{0.059}{6} \log \frac{[Cr^{3+}]^2}{[Cr_2O_7^{2-}][H^+]^{14}} = \dots$$

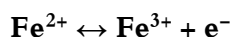
$$E_{\text{cell}} = E_c - E_a = \dots = +0.43v$$

س٢: احسب ثابت الاتزان للتفاعل التالي:



ج٢:

Anode:



$$E^o = 0.771v$$

Cathode:



$$E^o = 1.51v$$

$$\log k_{eq} = \frac{5(1.51-0.771)}{0.059} = 62.7 \Rightarrow k_{eq} = 5 \times 10^{62}$$

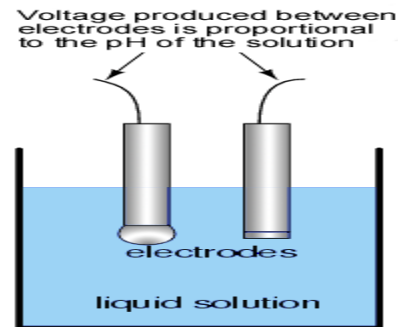
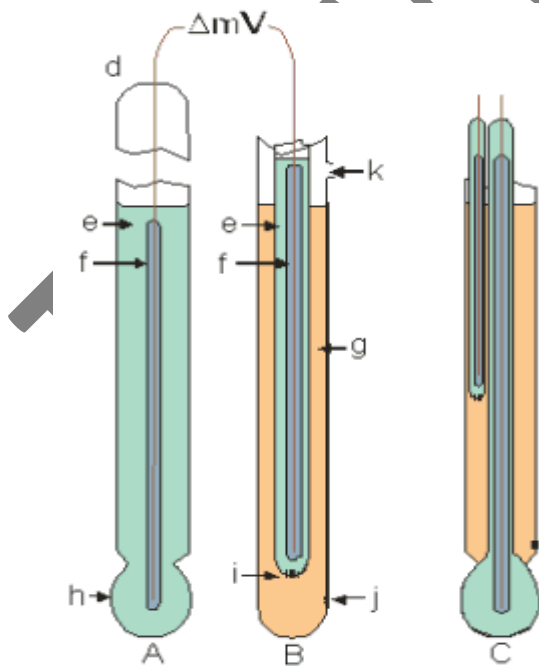
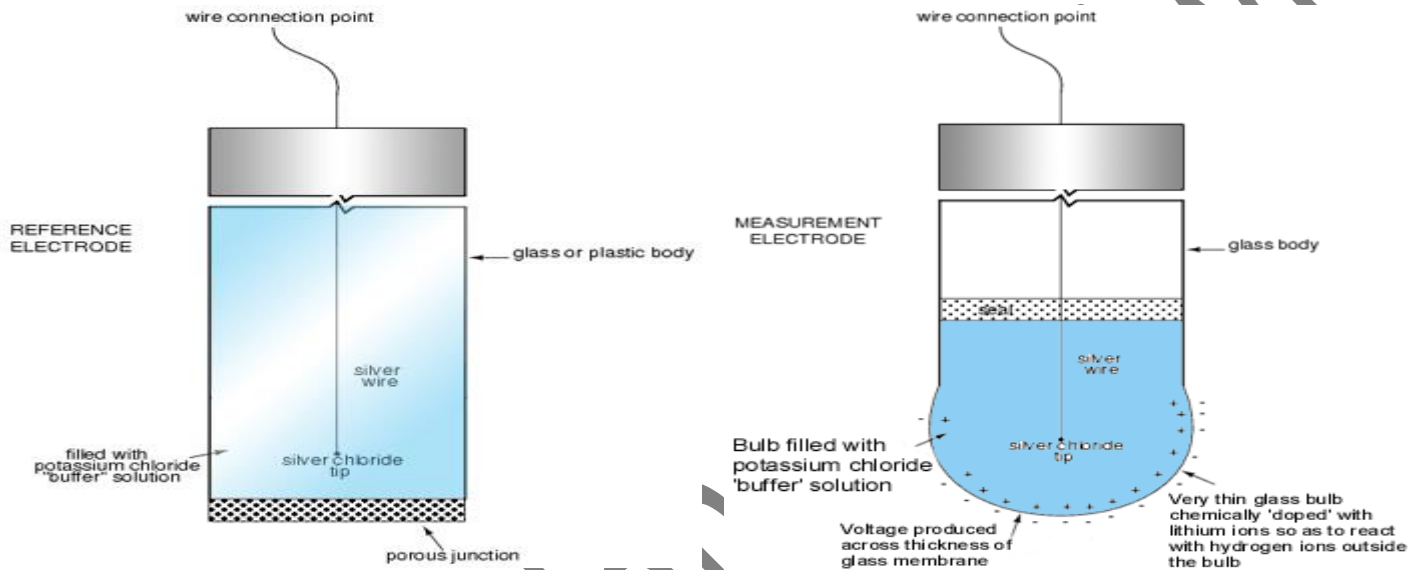
Potentiometry Titrations المعايرة البهدية

Glass Electrode قطب الزجاج

المبدأ:

عند وضع غشاء زجاجي رقيق بين محلولين يحتويان على أيونات H^+ بتركيزين مختلفين ، ينشأ جهد عن الغشاء الزجاجي وبالتالي يتكون لدينا قطب يعتمد جهده على تركيز H^+ على جانبي الغشاء، وعند تثبيت تركيز $[H^+]$ على أحد الجانبين فإن الجهد يعتمد على $[H^+]$ في الجانب الآخر .

التركيب:



A - pH sensor

B - reference half-cell

C - combination Ph electrode (A + B)

d - seal

e - internal filling solution

f - internal reference electrode

g - external filling solution

h - pH-sensitive glass membrane

i - internal liquid junction j - external liquid junction k - fill hole

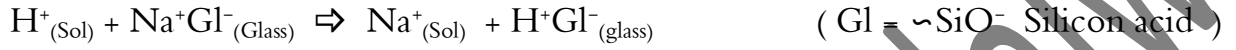
يتكون قطب الزجاج من غشاء زجاجي يوجد على جانبه الداخلي محلول يسمى "المحلول الداخلي" وفيه $[H^+]$ ثابت ؛ ويحتوي المحلول الداخلي أيضاً على أيون قطب المرجع الداخلي [مأهمية أيون قطب المرجع؟.....] ؛ ويوجد على الجانب الآخر (الخارجي) للغشاء المحلول الخارجي (مجهول pH) ؛ ويتم قياس جهد قطب الزجاج بالنسبة إلى قطب مرجع خارجي غالباً ما يكون قطب الكالوميل المشبع الذي يُغمس في المحلول الخارجي.

ويمكن تمثيل الخلية بالشكل التالي :

قطب مرجع خارجي / محلول خارجي (مجهول pH) / الغشاء الزجاجي / المحلول الداخلي (محلول منظم) / قطب مرجع داخلي

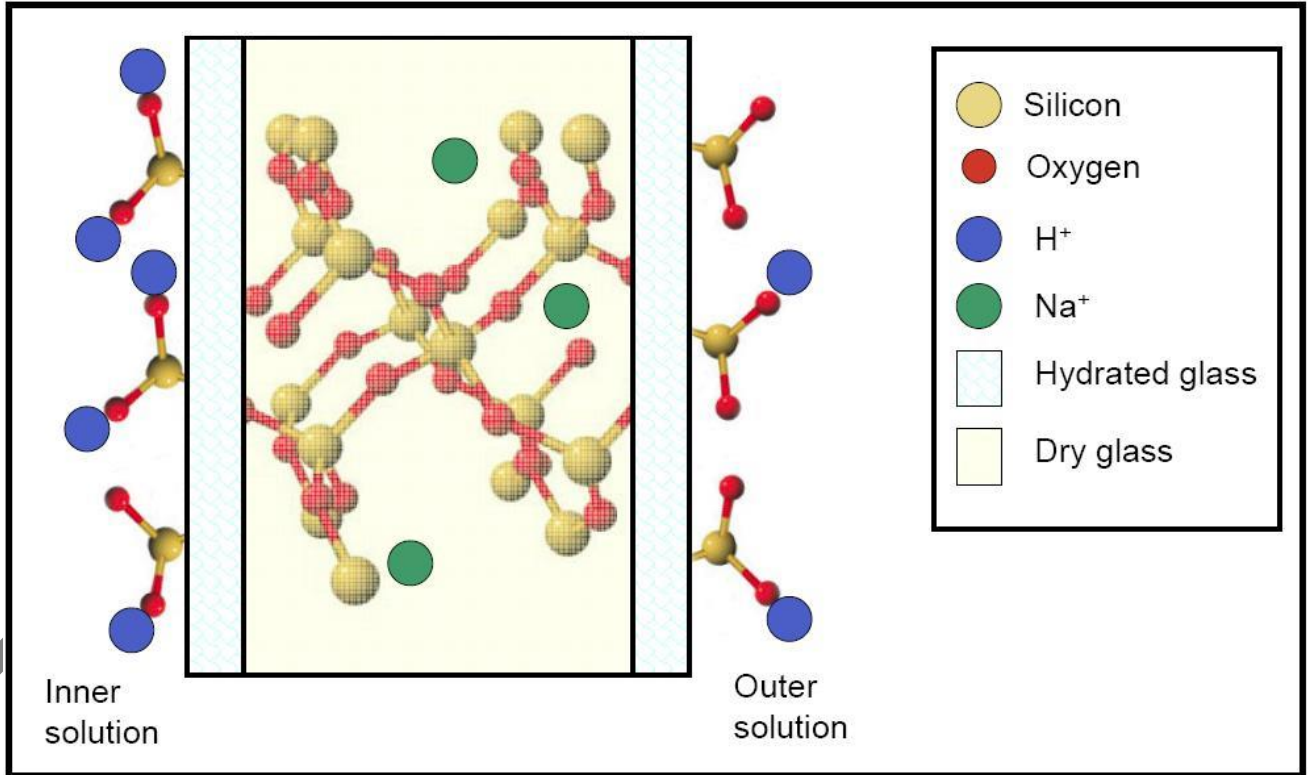
نظرية جهد قطب الزجاج:

يتكون الزجاج من مرتبط كيميائياً مع ، يقع الغشاء الزجاجي في الماء ، فيتميه سطحه الخارجي ، ويحدث أثناء التقيع التبادل التالي :



الزجاج المستخدم لا يميل إلى التبادل مع أيونات H^+ فقط ، ولذا تحل H^+ التي في المحلول محل Na^+ التي على سطح الغشاء الزجاجي ؛ ويصبح السطح الخارجي للغشاء محتوياً على تركيز عالٍ من H^+ ؛ ويقل هذا التركيز كلما اتجهنا إلى داخل الغشاء ، إلى أن نصل إلى الطبقة الجافة والتي تحتوي على Na^+ فقط ؛ والعكس بالنسبة لـ Na^+ :

[محلول خارجي / $Na^+ + H^+ (10^{-4}mm)$ (مميّه) / $Na^+ (10^{-4}mm)$ (جافة) / $H^+ + Na^+ (10^{-4}mm)$ (مميّه) / محلول داخلي]



و نتيجة للتقيع يصبح السطحان الخارجيان للغشاء الزجاجي مكونين أساساً من (.....) ، ولذا فعند غمس قطب الزجاج المنقع في محلول حمضي فإن جهداً (E_{B1}) ينشأ على الغشاء ، هذا الجهد يعتمد على تركيز في المحلول الحمضي ، وتركيزه على سطح الغشاء ؛ وبذا ينشأ جهد قطب الزجاج ؛ ويتم نقل التيار خلال الطبقة الجافة من الغشاء عن طريق أيونات ؛ أما في الطبقتين الخارجيتين للغشاء فيحمل التيار بواسطة أيونات و ؛ وعند الحد الفاصل بين المحلول والغشاء يحدث انتشار لأيونات H^+ من الغشاء إلى المحلول (أو العكس تبعاً لـ.....) ؛ هناك جهد مشابه ينشأ على الجانب الداخلي للغشاء (E_{B2}) ؛ لكن نظراً لأن تركيز المحلول الداخلي ثابت فيمكن اعتبار هذا الجهد ، وبناءً عليه فإن جهد الخلية (E_{cell}) يعتمد فقط على الجهد الناشئ على الجانب الخارجي للغشاء :

$$E_{\text{cell}} = E_{B2} - E_{B1} \Rightarrow E_{B1} = k_1 + 0.059 \log \frac{a_1}{a_2} \quad \& \quad E_{B2} = k_2 + 0.059 \log \frac{a_2}{a_1}$$

حيث a_1 و a_2 هما تركيز H^+ في المحلول الخارجي والداخلي على التوالي؛ a_1^- و a_2^- تركيز H^+ في سطح الغشاء الخارجي و سطح الغشاء الداخلي على التوالي. وعلى اعتبار أن جانبي الغشاء متشابهان، فإن k_1 و k_2 كذلك متشابهان ولذا فإن :

$$E_{\text{cell}} = k_2 + 0.059 \log \frac{a_2}{a_1} - (k_1 + 0.059 \log \frac{a_1}{a_2}) = (k_2 - k_1) + 0.059 \log \frac{a_1 \times a_2}{a_1 \times a_2} = (k_2 - k_1) - 0.059 \log \frac{a_1}{a_2}$$

و a_2 ثابتة تصبح المعادلة:

$$E_{\text{cell}} = K + 0.059 \text{pH}_{\text{uk}}$$

حيث K : ثابت يدخل في قيمته (k_2, k_1, a_2) وجهد قطب المرجع الداخلي والخارجي وجهد اتصال السائل* وجهد عدم التماثل** وغيرها...

ويمكن إيجاد قيمة K باستخدام محلول خارجي معلوم التركيز (pH) حيث:

$$K = E_{\text{cell std}} - 0.059 \text{pH}_{\text{std}}$$

$$\therefore \text{pH}_{\text{uk}} = \text{pH}_{\text{std}} + \frac{(E_{\text{cell uk}} - E_{\text{cell std}})}{0.059}$$

*: [ما جهد اتصال السائل؟] [

** : [ما جهد عدم التماثل، وما أسباب نشوئه؟]

[

حيود قطب الزجاج عن معادلة نيرنست:

(١) الخطأ القاعدي:

(٢) الخطأ الحمضي:

س: خلية مكونة من قطب زجاج وقطب الكالوميل المرجعي ، أنتجت جهدا مقداره (V -0.0412) عندما استخدمت مع محلول منظم له (pH= 6.00) ؛ وعندما

استخدمناها مع محلول مجهول أعطتنا جهدا مقداره (V -0.2004)؛ احسب pH و $[H^+]$ للمحلول المجهول.

pH= , $[H^+]$ =

ج: