

# التحليل الكيميائي الآلي

طرائق التحليل الكهربائي

Electrochemical Methods

الفصل الاول: مقدمة طرائق التحليل الكهربائي- الطرائق الجهدية

الفصل الثاني : الفولتامترية, البولاروغرافي والتسحيحات الامبيرية

الفصل الثالث : الترسيب الكهربائي والقياس الكولومي

الفصل الرابع : قياسات التوصيل الكهربائي

المصادر:

- 1- التحليل الكيميائي الآلي / فاضل جاسم وآخرون- جامعة بغداد- كلية العلوم - 1984.
- 2- التحليل الكيميائي الآلي / عبد المحسن الحيدري - جامعة بغداد - كلية التربية ابن الهيثم- 1993 .
- 3- طرق التحليل الآلي / فتحي احمد عبيد - جامعة الموصل - كلية العلوم- 1988.
- 4- اسس الكيمياء التحليلية / مؤيد العبادي وثابت سعيد الغبشة- جامعة الموصل - كلية العلوم .
- 5- الكيمياء الكهربائية / عمر عبدالله الهزازي.
- 6- **Fundamental of Analytical Chemistry, by Skoog, 1985**
- 7- **Handbook of Instrumental Techniques for Analytical Chemistry, Frank A. Settle, Prentice Hall Inc. 1997**
- 8- **Modern Analytical Chemistry, David Harry, Mc Graq Hill Company, 2000**

أعداد : أ.م.د. سلام عباس حسن

2015 -2014

الفصل الأول : مقدمة طرائق التحليل الكهربائي والطرائق الجهدية

الكيمياء الكهربائية: هي فرع من الكيمياء الذي يدرس التحولات الكيميائية الناتجة عن مرور التيار الكهربائي أو إنتاج التيار الكهربائي عن طريق التحولات الكيميائية, اي الطرائق التي تتم على أسطح المعادن الموصلة وشبه الموصلة للكهربائية والالكتروليات وتضع تفسيراً لتنقية المعادن, التآكل, تفاعلات الايونات مع بعضها أو مع المذيب. وللعمليات الكهروكيميائية أهمية كبيرة في الكيمياء وفي الحياة اليومية .

الوحدات الكهربائية والعلاقة بينها:

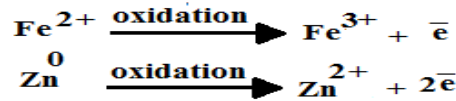
يمكن تطبيق قانون اوم **Ohms Law** على المحاليل الموصلة (الالكتروليات) والذي ينص: شدة التيار **I** تتناسب طردياً مع الجهد **E** وعكسياً مع المقاومة **R** :

$$i = \frac{E}{R}$$

ويعبر عن: **I** = التيار ( أمبير ), **E** = الجهد أو الفولتية ( فولت ) , **R** = المقاومة ( اوم )  
وتقسم المواد من حيث توصيلها إلى :

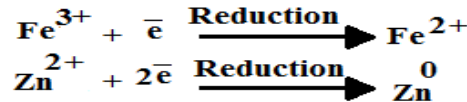
- 1- الموصلات: وهي المواد التي تسمح بمرور التيار الكهربائي دون ان تتحلل به وهي العناصر, مثل المعادن والكربون.
  - 2- المواد العازلة: وهي المواد التي لا تسمح بمرور التيار الكهربائي وهي مركبات تحتوي على أوأصر تساهمية مثل المركبات العضوية كالسليكات.
  - 3- أشباه الموصلات: وهي تلك المواد المتوسطة بين الموصلات والمواد العازلة.
  - 4- الالكتروليات: وهي مواد توصل التيار الكهربائي ولكنها تتحلل به, وتتأين عند ذوبانها في الماء.
- ومن أهم ما تعنى به الكيمياء الكهربائية هي تفاعلات الأكسدة و الاختزال:
- تعريف الأكسدة:

وهي العملية التي يحدث فيها فقد الالكترونات وهي التفاعل الذي تصبح فيه حالة الأكسدة لذرة أو جزي أو ايون أكثر ايجابية, مثلاً:



تعريف الأختزال:

وهي العملية التي يحدث فيها اكتساب الالكترونات وهي التفاعل الذي تصبح فيه حالة الأكسدة لذرة أو جزي أو ايون أقل ايجابية, مثلاً:



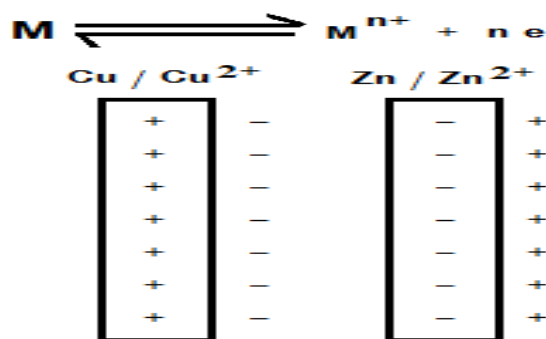
القطب ( أو نصف الخلية ) : Electrode (Half cell)

عند وضع لوح فلز في محلول مائي يحتوي على ايونات ذلك الفلز, يدعى قطب أو نصف خلية وعندما يكون التركيز 1 مولاري ودرجة الحرارة 25 م° يكون القطب قياسياً ومثاله قطب الزنك  $\text{Zn}^0, \text{Zn}^{2+}$  أو قطب النحاس  $\text{Cu}^0, \text{Cu}^{2+}$  .

كيف ينشأ جهد القطب:

من المعروف ان التيار الكهربائي لا ينتقل من نقطة الى اخرى الا اذا كان هناك فرق جهد بين نقطتين, لذلك لابد من وجود فرق جهد بين قطبي اي خلية وهذا الفرق هو جهد الخلية ولانه يختلف من خلية لآخرى , استنتج نيرنست ان لكل قطب جهد معين يعرف بجهد القطب . عند وضع فلز ما في محلول يحتوي ايوناته , يميل الفلز الى الذوبان في المحلول اي بعض ذرات سطح الفلز تتحول إلى أيونات موجبة (أي تتأكسد ) بإعطائها الكترونات التكافؤ وتتجه إلى المحلول , وفي نفس الوقت تميل أيونات الفلز الموجودة في المحلول الى الترسيب على سطح الفلز اي تكتسب الكترونات من الفلز وتتحول إلى ذرات ( أي تختزل ) , ويستمر هذا

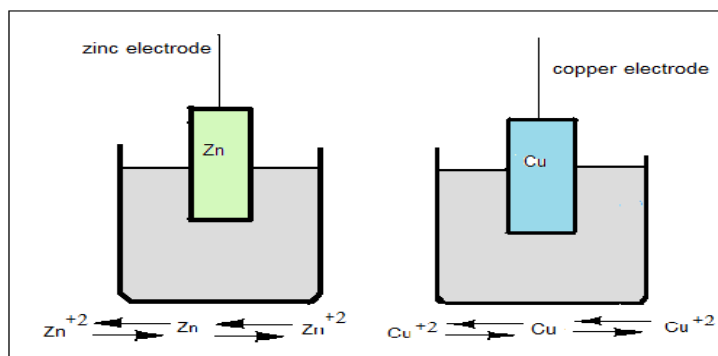
لحين الوصول إلى حالة التوازن, اي يتساوى عدد الايونات التي تترك سطح الفلز في الثانية مع عدد الايونات التي تترسب عليه, ويتمثل الاتزان كما يلي:



تختلف ذرات الفلزات في قابليتها أو ميلها لإعطاء الالكترونات و التحول إلى أيونات ( أي قابليتها على التأكسد ) فإذا كان ميل ذرات الفلز للتأين يفوق ميل الايونات للتحول إلى ذرات (اي يكون لها جهد تأكسد عالي او جهد اختزال قليل) كما في حالة الخارصين في محلول كبريتات الخارصين, نجد ان بعض من ذرات الفلز تتأين وتنقل عنه وتتجه إلى المحلول, وبذلك يكتسب الفلز شحنة سالبة بسبب تراكم بعض الالكترونات عليه ويكتسب المحلول شحنة موجبة نتيجة انتشار بعض الايونات فيه ونتيجة لاختلاف الشحنة بين الفلز والمحلول ينشأ فرق جهد ( فرق جهد بين الفلز و بين محلول أيوناته) ويكون القطب هو القطب السالب للخلية, اما اذا كان ميل ايونات الفلز للتحول إلى ذرات يفوق ميل الذرات للتحول إلى ايونات (اي لها جهد تأكسد قليل , او جهد اختزال عالي) كما في حالة قطب النحاس في محلول كبريتات النحاس , نجد ان بعض ايونات النحاس في المحلول تترسب على سطحه فيكتسب شحنة موجبة بينما يكتسب المحلول شحنة سالبة ويكون القطب الموجب للخلية.

وتختلف قيم جهد الأقطاب وبصورة عامة كلما زادت فعالية الفلز الكيميائية , يكون ذو جهد قطب أكبر وتعتمد قيمته على :

- 1- نوع الفلز
- 2 - تركيز أيونات الفلز
- 3- درجة حرارة المحلول.



بصورة عامة يوجد نوعان من الأقطاب:

**Inert Electrode:** الأقطاب الحاملة:

وهي أقطاب توصل التيار الكهربائي دون الدخول في تفاعل كيميائي مع مكونات المحلول , مثل قطب البلاتين **Pt** وأحيانا قطب الذهب **Au** أو قطب الفضة **Ag** وقد يستعمل قطب الكربون .

**Active Electrode :** الأقطاب الفعالة :

وهي أقطاب مصنوعة من احد العناصر الحرة في حالة توازن مع أيوناته في المحلول مثل اقطاب **Cd , Cu, Pb** وغيرها ويعتمد جهد القطب على تركيز الايونات, ومن الأقطاب الشائعة قطب الزنبق **Hg** , قطب الفضة **Ag** وقطب الهيدروجين **H**. العناصر شديدة الفعالية لا يمكن استعمالها كأقطاب وذلك لصعوبة منع التأثيرات الكيميائية عليها كما تكون عرضة للتفاعل مع الالكترونوليت مثل الصوديوم **Na** , البوتاسيوم **K** . أما العناصر الصلدة مثل الحديد **Fe** , الكروم **Cr** , الكوبالت **Co** , النيكل **Ni** و التنكستن **W** لا تستعمل كأقطاب لان سطوحها غير متجانسة وتكون أكاسيد تغطي سطوحها فضلا عن صعوبة الحصول عليها بصورة نقية , إضافة إلى صعوبة السيطرة على تركيز الالكترونوليتات بصورة دقيقة.

يمكن تقسيم الأقطاب وفقا لمكوناتها إلى أربعة أنواع رئيسية هي :

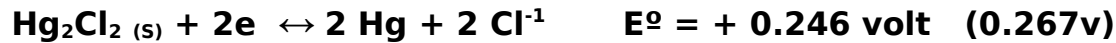
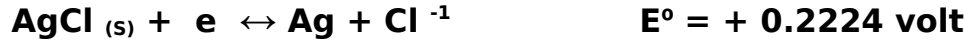
1- النوع الأول: عنصر في حالة توازن مع أيوناته:

ويكون الايون هو المادة المؤكسدة(التي تختزل) و الفلز الحر هو المادة المختزلة(التي تتأكسد) .



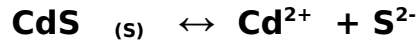
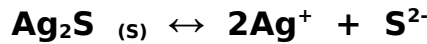
2- النوع الثاني: عنصر في حالة توازن مع محلول مشبع من ملح العنصر قليل(شحيح) الذوبان .

ومثاله قطب الفضة / كلوريد الفضة وقطب الزنبق مع كلوريد الزنبقوز والذي يعرف بقطب الكالوميل المشبع SCE .



3- النوع الثالث: عنصر في حالة توازن مع ملحين قليلة الذوبان والايون السالب فيها مشترك.

يمثل هذا القطب الأقطاب الانتقائية الأيونية **Ion-Selective Electrodes** ومثاله قطب الفضة **Ag/ Ag<sub>2</sub>S, CdS** :



ويمكن استخدام القطب أعلاه لقياس أيون الكاديوم شرط أن تكون قابلية ذوبان الملح الثاني **CdS** أكبر من قابلية ذوبان الملح الأول **Ag<sub>2</sub>S** .



4- النوع الرابع: صنغان لعنصر واحد بتكافؤين مختلفين في حالة توازن مع قطب حامل(البلاتين أو الذهب)

( أقطاب التأكسد والاختزال )

يكون عمل القطب البلاتين **Pt** الخامل هو نقل الالكترونات فقط من والى الايونات الموجودة في المحلول, ومثاله

قطب البلاتين **Pt, Fe<sup>3+</sup>, Fe<sup>2+</sup> // +Pt, Ce<sup>3+</sup>, Ce<sup>4+</sup> //** و



ويمكن تصنيف الاقطاب حسب عملها و موقعها في الخلية الى :

أقطاب الدليل ( العمل ) : Indicator Electrodes ( Working )

وهي مفتاح الخلية في القياسات الجهدية وهي التي تستجيب لتركيز الايونات في المحلول من خلال التغير الذي يحصل في جهدها مقارنة مع قطب المرجع القياسي.

الأقطاب المرجعية (القياسية): References Electrodes

كل نظام فلز في محلول ايوناته يمكن أن يكون قطب مرجع , ولكن توجد أنظمة قليلة تتصف بمواصفات نصف الخلية المرجع . الأقطاب المرجعية (القياسية) أقطاب معلومة الجهد وتستعمل لغرض قياس جهد الخلية النصفية(قطب العمل) لأي تفاعل بمقارنته مع جهد خلية نصفية(قطب المرجع) بعد قياس الجهد الناتج (فرق الجهد) من الخلية.

$$E_{\text{Cell}} = E_{\text{R}} - E_{\text{L}} \quad \text{or}$$

$$E_{\text{Cell}} = E_{\text{cathode}} - E_{\text{anode}}$$

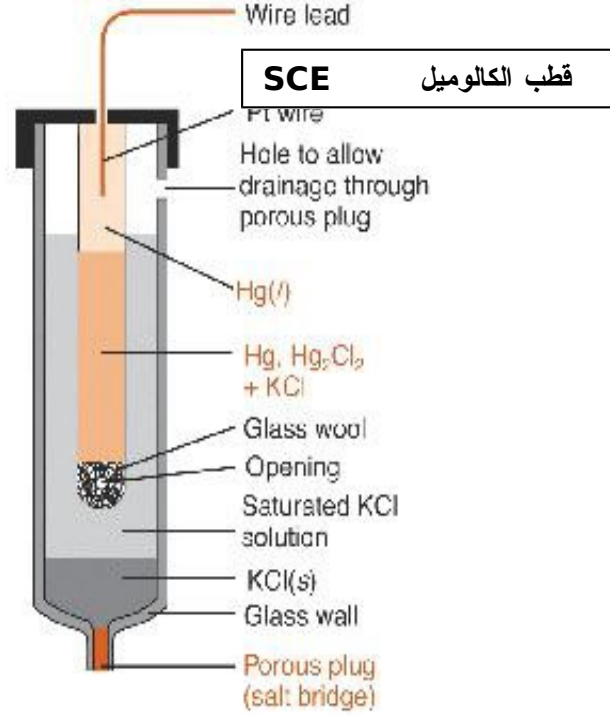
من الأقطاب المرجعية :

### Saturated Calomel Electrode

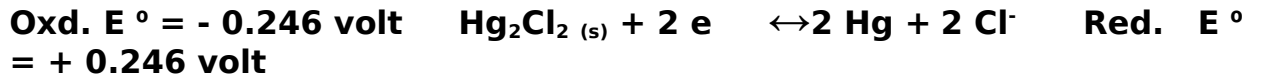
1- قطب الكالوميل المشبع: (SCE)

هو عبارة عن محلول مشبع من الكالوميل (كلوريد الزئبقوز  $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$ ) و كلوريد البوتاسيم  $\text{KCl}$  ويوضع هذا لمحلول فوق طبقة من الزئبق التي تكون بمثابة القطب.

$\text{Hg} / \text{Hg}_2 \text{Cl}_2,$



تفاعل قطب الكالوميل هو :



وبتطبيق معادلة نيرنست :

$$E_{\text{Electrode}} = E_{\text{Electrode}}^\circ - \frac{RT}{nF} \text{Lin} \frac{[\text{Oxd}]}{[\text{Red}]}$$

$$E_{\text{Electrode}} = E_{\text{Electrode}}^\circ - \frac{0.0591}{2} \text{Log} \frac{[\text{Hg}]^2 [\text{Cl}^-]^2}{[\text{Hg}_2 \text{Cl}_2]}$$

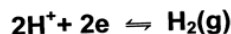
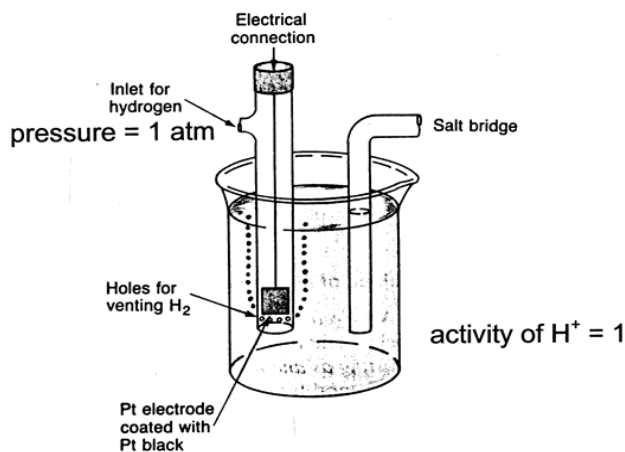
ولأننا نعني بالتراكيز , وبما أن  $[\text{Hg}]$  و  $[\text{Hg}_2\text{Cl}_2]$  هي عناصر صلبة, لذلك تكون الحدود  $[\text{Hg}]^2$  و  $[\text{Hg}_2\text{Cl}_2]$  = 1 وتصبح المعادلة السابقة:

$$E_{\text{Electrode}} = E_{\text{Electrode}}^\circ - \frac{0.0591}{2} \text{Log} [\text{Cl}^-]^2$$

نستنتج من المعادلة أن جهد القطب الكالوميل يتغير مع تغير تركيز الكلورايد  $\text{Cl}^-$  ويكون جهد القطب لمحلول مشبع من كلوريد البوتاسيوم  $\text{KCl}$  هو  $+0.246$  فولت وعند تركيز  $1\text{F}$  يكون الجهد  $+0.28$  فولت وعند تركيز  $0.1\text{F}$  يكون جهد القطب مساويا إلى  $+0.33$  فولت.

## 2- قطب الهيدروجين القياسي SHE : Standard Hydrogen Electrode

هو قطب مرجع يكون جهده مساويا إلى صفر فولت في جميع درجات الحرارة , وهو قطب غير ملائم عمليا للقياس والسبب: لانه يتطلب المحافظة على الضغط والتركيز, صعوبة تحضيره, حساسية القطب للشوائب ويتغير الجهد مع مرور الزمن. يتألف القطب من صفيحة (قطعة أو لوح) من البلاتين مغطى بطبقة من البلاتين الأسود الأسفنجي المحبب (لزيادة المساحة السطحية للقطب والتي تعطي تفاعل سريع وعكوس) مغمور في محلول حامضي تركيزه  $1$  مولاري, ويمرر على سطح لوح البلاتين غاز الهيدروجين بضغط  $1$  جو (الشكل أدناه):



### Standard hydrogen electrode

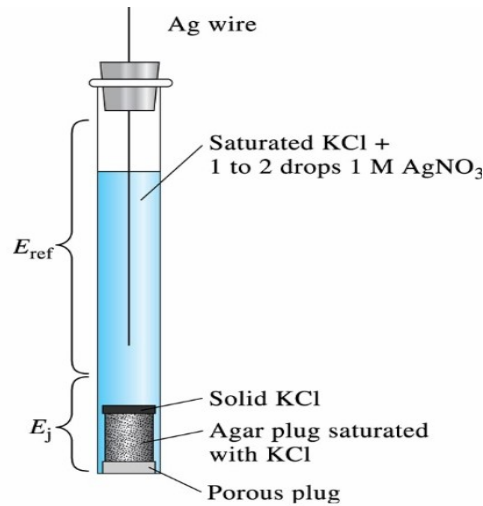


والتفاعل النصف القطب الهيدروجين هو :



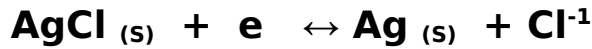
## 3- قطب الفضة - كلوريد الفضة : Silver- Silver Chloride Electrode

وهو قطب يشابه قطب الكالوميل وهو أقل استعمالا منه, ويتألف من سلك فضة مغمور في محلول كلوريد البوتاسيوم المشبع بكلوريد الفضة (قطرة أو قطرتان من  $1$  مولاري  $\text{AgNO}_3$ ), ويكون جهد القطب مساويا إلى  $E^\circ = +0.222$  فولت .



**Ag / AgCl , KCl ( sat.) //**

والتفاعل النصفى للقطب هو :



:

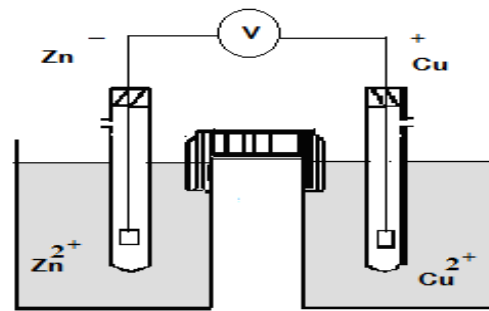
الخلية الكلفانية Galvanic Cell

هي الخلية التي يتولد فيها تيار كهربائي نتيجة حدوث تفاعل كيميائي عند قطبي الخلية , الانود و الكاثود , وهي خلايا تلقائية وتكون قيمة جهد الخلية موجبة.

الخلية الإلكتروليتية Electrolytic Cell :

هي خلية يتم فيها تسليط تيار كهربائي لحدوث تفاعل كيميائي عند القطبين لا يتم تلقائيا وهي خلايا غير تلقائية لا تعمل إلا بوجود جهد من مصدر خارجي , وتسمى العملية التحلل الكهربائي **electrolysis** وتكون قيمة جهد الخلية سالبة.

خلية دانيال يمكن ان تكون جلفانية (فولتية) ويمكن ان تكون خلية تحليل كهربائي (الكتروليتية) اذا اوصل القطبين بمصدر خارجي للتيار جهده اعلى من جهد خلية دانيال الكلفانية.



خلية كلفانية

عند قطب الخارصين تنتج الإلكترونات بسبب اكسدة (ذوبان) معدن الخارصين الى ايونات خارصين , وهذا القطب هو الذي يدفع الإلكترونات الى الدائرة الخارجية ولذلك يسمى مصعدا (انود) ويوصف انه سالب لتولد الإلكترونات عنده, وتنتقل عبر السلك المعدني الموصل الخارجي الى القطب الاخر في الخلية (قطب النحاس) والذي يسمى مهبطا (كاثود) ويوصف انه قطب موجب, وعند وصول الإلكترونات الى هذا القطب تقوم باختزال ايونات النحاس , وتكتمل الدائرة الكهربائية بانتقال الإلكترونات بين القطبين. تتولد كمية وافرة من ايونات الخارصين عند الانود مما يزيد من ايجابية المحلول بينما تستهلك كمية كافية من ايونات النحاس مما يزيد من سلبية المحلول عند الكاثود, ان الزيادة في ايجابية و سلبية المحاليل يخالف مبدأ ان المحاليل متعادلة كهربائيا (اي عدد الايونات الموجبة يساوي عدد ايوناته السالبة) ولهذا الخلية المصممة بجسر ملحي تهاجر الايونات الى نصف الخلية لتحافظ على التعادل

الكهربائي , مثلا ايونات  $\text{Cl}^-$  تغادر الى منطقة الانود الاكثر ايجابية لتعادل المحلول , وايونات  $\text{K}^+$  تغادر الى منطقة الكاثود الاكثر سالبية تعادل المحلول .

في حالة ترميز الخلايا يكون :

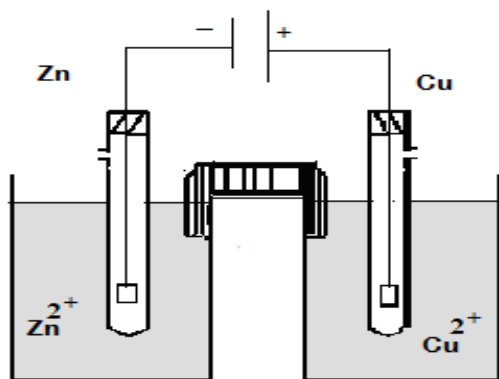
قطب الكاثود يكون في جهة اليمين ويمكن ان يستبدل الرمز  $\text{E}^\circ$  Cathode بالرمز  $\text{E}^\circ$  R وتعني اليمين, وقطب الانود يكون في جهة اليسار و يمكن ان يستبدل الرمز  $\text{E}^\circ$  Anode بالرمز  $\text{E}^\circ$  L , ورتبت العناصر في جدول السلسلة الكهروكيميائية على اساس تفاعلات الاختزال , ويكون القطب الذي له جهد اختزال أعلى هو الكاثود والقطب الذي له جهد اختزال اصغر هو الانود.



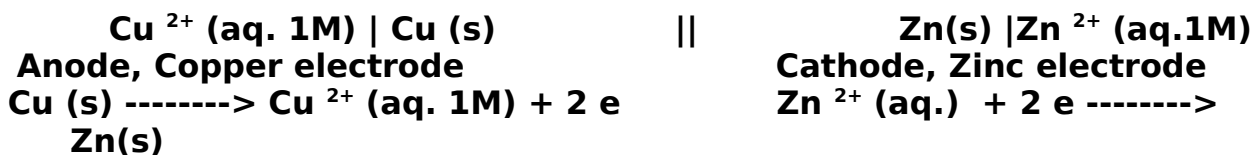
$$\begin{aligned} \text{E}^\circ_{\text{Cell}} &= \text{E}^\circ_{\text{Cathode}} - \text{E}^\circ_{\text{Anode}} \\ &= + 0.337 - (- 0.7628) = + 1.1 \text{ volt} \end{aligned}$$

بما ان جهد الخلية موجب , التفاعل الكلي للخلية يكون تلقائي

عند تزويد الخلية بمصدر خارجي للتيار ذي جهد اعلى قليلا من 1.1 فولت, البطارية تجبر الالكترونات لتدخل احد الاقطاب والذي يصبح سالبا , وتزيل الالكترونات من القطب الاخر والذي يصبح موجبا.



خلية الكتروليتية



$$\begin{aligned} \text{E}^\circ_{\text{Cell}} &= \text{E}^\circ_{\text{Cathode}} - \text{E}^\circ_{\text{Anode}} \\ &= - 0.7628 - (+ 0.337) = - 1.1 \text{ volt} \end{aligned}$$

بما ان جهد الخلية سالب , التفاعل الكلي للخلية يكون غير تلقائي ولكي يحدث يجب تزويد الخلية بمصدر خارجي للتيار ذي جهد اعلى قليلا من 1.1 فولت. وهذه الخلية هي خلية الكتروليتية , اي خلية تحليل كهربائي وليست كلفانية .

### الخلايا العكوس و الخلايا غير العكوس : Reversible & Irreversible Cells

ان الخلايا أو الأقطاب التي يسبب تغيير اتجاه التيار المار فيها إلى عكس التفاعل الكيميائي تدعى الخلايا العكوس **Reversible Cells** والخلايا التي يسبب انعكاس التيار فيها إلى حدوث تفاعلات مختلفة على أحد القطبين أو كلاهما تدعى

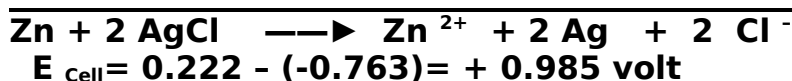
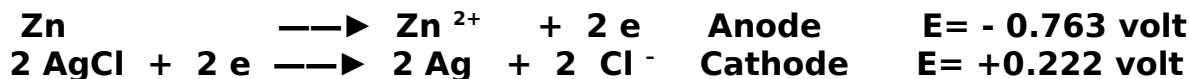


خلايا غير عكوس **Irreversible Cells** . إذا كانت نواتج التفاعل لا تتفاعل مع بعضها أو تتفاعل لتكوين مواد جديدة غير المواد المتفاعلة , يعتبر تفاعل الخلية غير عكوس من الناحية الكيميائية.

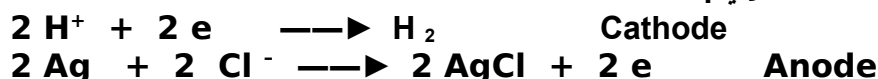
لدينا خلية بدون التقاء السائل ويكون الوسط هو محلول **HCl** لنصفي الخلية وكما يلي :



التفاعلات التلقائية التي تحصل هي:



الآن لو ربطت بمصدر تيار خارجي ستحدث التفاعلات الآتية:



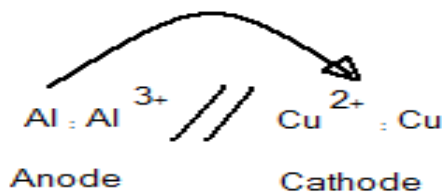
يلاحظ إن قطب الفضة - كلوريد الفضة هو قطب عكوس في حين أن قطب الزنك - حامض الهيدروكلوريك **HCl** هو قطب غير عكوس لأنه يتحرر الهيدروجين بدلاً من تحرير أو أكسدة الزنك .

تفاعل الخلية : **Cell Reaction**

عند مرور تيار مستمر في الخلية يحدث تفاعل أكسدة - اختزال داخل الخلية , حيث يحصل تأكسد على قطب الأنود الموجب مع انتقال الإلكترونات إلى القطب , ويحصل اختزال على قطب الكاثود السالب مع انتقال الإلكترونات من القطب إلى الصنف المؤكسد وعمل الدائرة الكهربائية هو نقل الإلكترونات **e** من قطب الأنود إلى قطب الكاثود.

**E<sub>cell</sub>**: جهد الخلية

هو الفرق بين جهد اختزال أو تأكسد قطبي الخلية وهو الذي يسبب انتقال الإلكترونات من القطب ذو الجهد التأكسد العالي إلى القطب ذو الجهد الواطي, أي انتقال الإلكترونات من الأنود إلى الكاثود , ويكتب الأنود إلى اليسار دائماً.



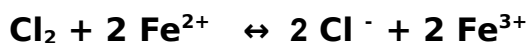
ولحساب جهد الخلية تستخدم جهود الاختزال للعناصر والمرتبة في جدول السلسلة الكهروكيميائية.

$$E^{\circ}_{\text{Cell}} = E^{\circ}_{\text{Cathode}} - E^{\circ}_{\text{Anode}}$$

$$E^{\circ}_{\text{Cell}} = E^{\circ}_{\text{Cathode}} \text{ (Reduction potential)} - E^{\circ}_{\text{Anode}} \text{ (Reduction potential)}$$

$$\text{Or } E^{\circ}_{\text{Cell}} = E^{\circ}_{\text{Cathode}} \text{ (Reduction potential)} + E^{\circ}_{\text{Anode}} \text{ (Oxidation potential)}$$

مثلاً أكسدة أيون الحديدوز  $\text{Fe}^{2+}$  بفعل غاز الكلور إلى أيون الحديد  $\text{Fe}^{3+}$  :



$$E^{\circ}_{\text{Cell}} = E^{\circ}_{\text{Cathode}} - E^{\circ}_{\text{Anode}}$$

$$E^{\circ} = (+1.359 - 0.77) = + 0.598 \text{ volt}$$

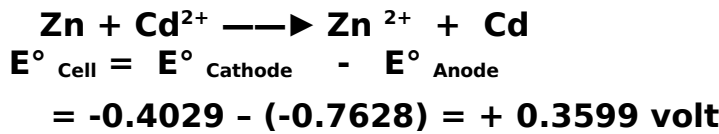
الإشارة الموجبة لجهد القطب تعني إن المادة مؤكسدة , والرقم يعني القابلية على الأكسدة , والأكثر قيمة موجبة يكون هو المؤكسد الأقوى , وكل أيون له تكافؤ أعلى يكون مادة مؤكسدة أقوى., اما الإشارة الموجبة لجهد الخلية تعني إن التفاعل تلقائي والسالبة تعني ان التفاعل لاتلقائي.

مثال: لديك جهود الاختزال القياسية الآتية:  $E^{\circ}_{Zn} = -0.7628 \text{ volt}$ ,  $E^{\circ}_{Cd} = -0.4029 \text{ volt}$

ا- اي القطبين هو الكاثود وايهما الانود؟ ب- اكتب تفاعل الاكسدة والاختزال والتفاعل الكلي للخلية المؤلفة من القطبين؟

ج- احسب الجهد القياسي للخلية؟

الجواب: ان **Cd** له جهد اختزال اكبر لهذا يكون هو الكاثود ويكون الزنك هو الانود, اي يحصل اختزال على قطب الكادميوم واكسدة على قطب الزنك.



التفاعل تلقائي لان قيمة الجهد موجبة.

### The Complete Cells

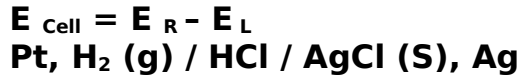
الخلايا الكاملة :

هنالك نوعان من الخلايا:

### Cell Without Liquid Junction

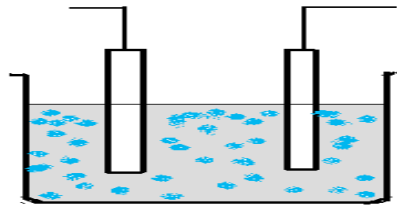
1- خلية بدون التقاء السائل :

تتكون من محلول واحد وهي تمثل خلية كلفانية ( اي تحول الطاقة الكيميائية الى طاقة كهربائية) تستعمل هذه الخلايا للقياسات الدقيقة ويكون جهد الخلية الكهربائية مساويا إلى جهد نصف الخلية.



وتشير الخطوط الفاصلة ( / ) إلى التقاء القطب مع المحلول.

خلية بدون التقاء السائل



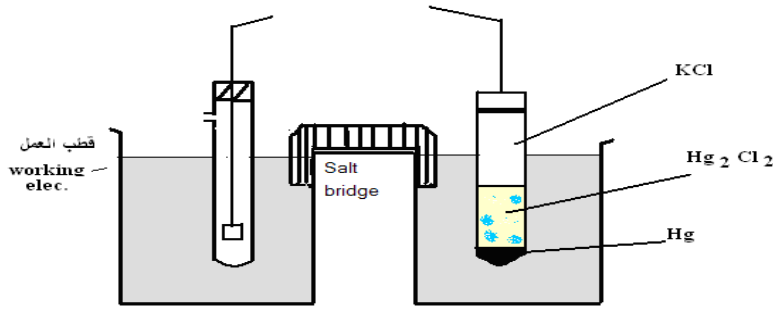
### 2- خلية فيها التقاء السوائل: Cell with Liquid Junction

ويكون فيها التقاء السوائل بين محلولين مختلفين بواسطة جسر ملحي **salt bridge** ( // ) والغرض منه هو منع امتزاج المحلولين مع بعضهما. من مساوي هذه الخلايا هو ظهور جهد نتيجة التقاء السائل يدعى جهد التقاء السائل ناتج عن عدم تساوي نفاذية أو انتقالية الايونات من جهة إلى جهة أخرى ويكون جهد الخلية مساويا إلى جهد نصف الخلية زاندا جهد التقاء السائل :

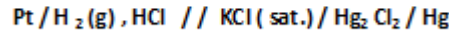
$$E_{Cell} = (E_R - E_L) + E_J$$

$E_J$  = هو جهد التقاء السائل **Liquid Junction potential** ويكون موجب أو سالب, ويمكن تقليل هذا الجهد عن طريق

اختيار ملح يكون لايوناته انتقالية متساوية مع بعضها مثل ملح كلوريد البوتاسيوم **KCl** .



الجسر الملحي

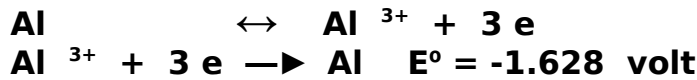


### ملتقى السوائل : Liquid Junction

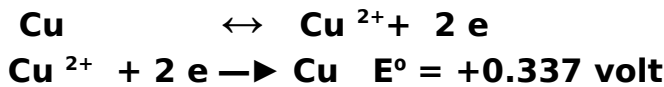
إن إكمال الدائرة الكهربائية في الخلية يتطلب وجود اتصال يسمح بهجرة الأيونات السالبة و الموجبة بين محلولي نصف الخلية وفي نفس الوقت يمنع التفاعل المباشر بين مكونات محلولي نصف الخلية والذي يقلل من كفاءة الخلية. إن الجسر الملحي هو أهم أنواع ملتقيات السوائل ويحضر من محلول كلوريتي (KCl مثلا) مذاب في هلام الاكار الساخنة Agar gel ثم يصب المحلول في أنبوب زجاجي على شكل حرف U يصبح بعد تبريده جسرا ملحيا يوفر اتصال كهربائي ثابت ويمتاز بقوة فيزيائية جيدة وأن استخدام أي جسر ملحي ينشأ عنه فرق جهد بين محلولي القطبين ( عن طريق حركة الأيونات من وإلى الجسر الذي يحتوي أيونات  $\text{K}^+$ ,  $\text{Cl}^-$  ) عند مكان اتصال الجسر الملحي مع المحلول يسمى جهد التقاء السائل في أي من نصفي الخلية, وتكون قيمته قليلة جدا عند استخدام KCl بسبب تساوي سرعة انتشار و نفاذية أيونات  $\text{K}^+$  و  $\text{Cl}^-$  تقريبا.



في محلول قطب الألمنيوم يكون لدينا أيونات  $\text{Al}^{3+}$  ناتجة عن تأكسد الألمنيوم, هذه الأيونات تتعادل أو تتحد مع أيونات  $\text{Cl}^-$  التي تترك الجسر الملحي وتدخل إلى محلول قطب الألمنيوم, وهذا التعادل أو الاتحاد يساعد على استمرار التفاعل الطردي (تأكسد الألمنيوم) في التفاعل المتوازن المتعكس.



إن تدفق أيونات  $\text{Cl}^-$  من الجسر الملحي يترك زيادة من أيونات  $\text{K}^+$  فيه وهي أيضا تترك الجسر الملحي من النهاية الأخرى حيث تدخل محلول قطب النحاس وتتعدل أو تتحد مع الزيادة من أيونات  $\text{SO}_4^{2-}$  الباقية في المحلول بعد اختزال أيونات  $\text{Cu}^{2+}$  وترسبها عند قطب النحاس بشكل ذرات نحاس Cu وهذا الاتحاد أو التعادل يساعد على استمرار التفاعل العكسي (اختزال أيون النحاسيك) في التفاعل المتوازن المتعكس:



ونتيجة ذلك يكون قطب الألمنيوم غنيا بالالكترونات دائما لحصول عملية تأكسد ذرات الألمنيوم Al ويكون قطب النحاس فقير بالالكترونات لحصول عملية اختزال أيون النحاسيك  $\text{Cu}^{2+}$ , أي أن الجسر الملحي يحدث فرق جهد بين القطبين فتنتقل الالكترونات من القطب ذو الجهد العالي (الانود) إلى القطب ذو الجهد الواطئ (الكاثود) فيسري تيار كهربائي مستمر. ويمكن إيصال أنصاف الخلايا بفصلها بواسطة الغشاء المسامي porous membrane.

### Polarization

### الاستقطاب:

القطب غير المستقطب هو قطب لا تتغير قيمة جهد التوازن المحسوب من معادلة نيرنست حتى لو مررت تيار بكمية عالية, أما القطب المستقطب ويكون سهل الاستقطاب بحيث أن جهد القطب يتغير بصورة كبيرة عن قيمة جهد التوازن حتى لو مررت كمية صغيرة من التيار, أي عند تسليط تيار خارجي على القطب وحصل تغير ملحوظ في قيمة الجهد المحسوب من معادلة نيرنست يقال إن القطب مستقطب.

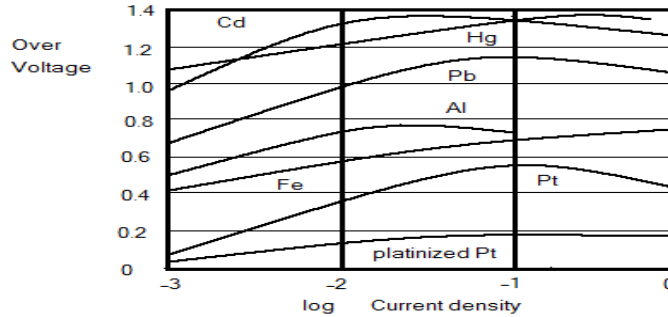
## فوق الفولتية:

## Over Voltage

إذا مرر تيار كهربائي أو جهد خارجي أعلى من الجهد المحسوب من معادلة نير نست في خلية ما فأنها تتصرف بشكل عكوس والفرق بين الجهد الحقيقي المحسوب من معادلة نير نست وجهد التوازن يعرف بفوق الفولتية , أي انه القوة الإضافية اللازمة لجعل التفاعل يأخذ مجراه. وتعتمد قيمة فوق الفولتية على :

1- كثافة التيار 2- درجة الحرارة 3- طبيعة المادة

من فوائد فوق الفولتية الذي له أهمية كبيرة هو فوق الفولتية لايون الهيدروجين  $H^+$  (أو الماء) لكي يختزل إلى غاز الهيدروجين حيث يحصل هذا التفاعل في غياب فوق الفولتية, أي فولتية تساوي صفر , ومن فوائد فوق الفولتية , إن بعض ايونات الفلزات كالحديد و الزنك يمكن اختزالها إلى الفلز الحر على قطب الزنبيق السالب , رغم إن جهدها القياسي أكثر سالبية من الهيدروجين و السبب هو فوق الفولتية العالية جدا للهيدروجين على سطح الزنبيق بحيث يمنع تحرره بينما لا يمكن اختزال هذه الفلزات من محاليل مائية على قطب البلاتين Pt لان جهد الهيدروجين عليه قليل لذا يتحرر الهيدروجين قبل اختزال الحديد أو الزنك .



الشكل: قيمة فوق الفولتية للهيدروجين على سطوح عدد من الأقطاب السالبة

## The Nernst Equation

معادلة نير نست:

وجد عمليا إن درجة الحرارة, تركيز الايونات في المحلول وعدد الالكترونات المنتقلة تؤثر في قيمة جهد نصف الخلية , وتم التعبير عن العلاقة بين جهد نصف الخلية وهذه المتغيرات بصيغة رياضية عرفت بمعادلة نير نست : وهي معادلة ثرموديناميكية تربط بين فعالية أو تركيز الايونات في المحلول وبين جهد الخلية الناتج كمقياس لتركيز الايون :

$$E_{\text{Electrode}} = E_{\text{Electrode}}^{\circ} - \frac{RT}{nF} \text{Lin} \left[ \frac{\text{Oxd.}}{\text{Red.}} \right]$$

$$E_{\text{Cell}} = E_{\text{Cell}}^{\circ} - \frac{RT}{nF} \text{Lin} \left[ \frac{\text{Oxd.}}{\text{Red.}} \right]$$

أو تكتب بدلالة الأصناف المؤكسدة ( $M^{\circ}$ ) و المختزلة ( $M^{+}$ ) :

$$E_{\text{Cell}} = E_{\text{Cell}}^{\circ} - \frac{RT}{nF} \text{Lin} \left[ \frac{M^{\circ}}{M^{+}} \right]$$

$$E_{\text{Cell}}^{\circ} = E_{\text{Cathode}}^{\circ} - E_{\text{Anode}}^{\circ}$$

$E$  = جهد نصف الخلية , فولت ,  $E^{\circ}$  = جهد نصف الخلية القياسي, فولت

$R$  = ثابت الغاز , 8.314 جول/درجة مطلقه ,  $T$  = درجة الحرارة المطلقة  $K^{\circ}$

$F$  = عدد الفارادي , 96500 كولوم ,  $n$  = عدد الالكترونات المنتقلة خلال التفاعل (عدد تأكسد العنصر )

$[\text{Oxd}]$  ,  $[\text{Red}]$  = التركيز المولاري للأصناف المؤكسدة  $\text{Oxd}$  ( أي التي تختزل  $M^{\circ}$  ) والأصناف المختزلة  $\text{Red}$  (أي التي تتأكسد  $M^{+}$  ) على التوالي , أي [الأصناف الناتجة] و [الأصناف المتفاعلة] .

وعند إدخال قيم  $F$  عند درجة حرارة  $25^{\circ}C$  و تحويل اللوغاريتم الطبيعي  $\text{Lin}$  إلى اللوغاريتم للأساس  $\text{Log } 10$  تصبح معادلة نير نست :

$$E_{\text{Electrode}} = E_{\text{Electrode}}^{\circ} - \frac{0.0591}{n} \text{Log} \frac{[\text{Oxd.}]}{[\text{Red.}]}$$

$$E_{\text{Cell}} = E_{\text{Cell}}^{\circ} - \frac{0.0591}{n} \text{Log} \frac{[\text{Oxd.}]}{[\text{Red.}]}$$

أو تكتب بدلالة الأصناف المؤكسدة ( $M^{\circ}$ ) و المختزلة ( $M^{+}$ ):

$$E_{\text{Cell}} = E_{\text{Cell}}^{\circ} - \frac{0.0591}{n} \text{Log} \frac{[M^{\circ}]}{[M^{+}]}$$

إن الجهد المتولد يتناسب طرديا مع فعالية الأصناف بصورة أدق من التركيز المولاري وتكون العلاقة بين الفعالية  $a_M$  والتركيز المولاري  $M$  هي:

$$a_M = f_M [M]$$

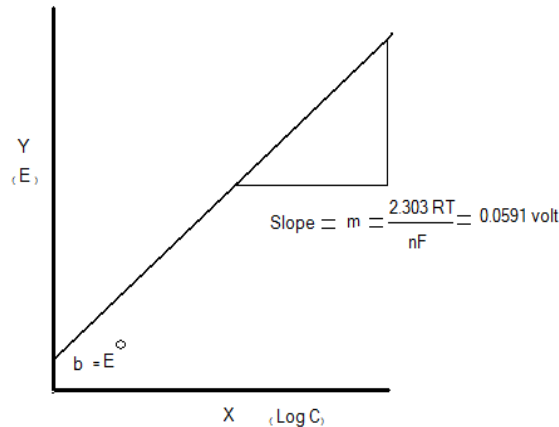
$f_M$  = معامل الفعالية activity coefficient .

يكون استخدام الفعالية بدلا من التركيز المولاري أدق في معادلة نيرنست لان الفعالية تتغير مع الشدة (لقوة) الأيونية للمحلول والتي تعتمد على التجاذب والتنافر بين جميع الايونات في المحلول وليس فقط ايونات الأصناف المتفاعلة لوحدها, ويمكن استخدام التركيز في حالة المحاليل المخففة جدا حيث تكون الشدة الأيونية أقل ما يمكن , ويصبح معامل الفعالية مساويا إلى 1 و تصبح قيمة الفعالية عدديا مساوية للتركيز.

ويمكن تمثيل معادلة نيرنست بالرسم وكما يلي:

$$Y = b \pm m X$$

$$E = E^{\circ} - \frac{2.303 RT}{nF} \text{Log} [C]$$



حيث أن  $b = E^{\circ}$  هو الجهد القياسي  $E^{\circ}$ , وقد لا يمر في نقطة الأصل وهذا يعتمد على قطب المرجع المستعمل ,

$m$  = الميل أو الاتحدار =  $0.0591$  فولت أو  $59 \text{ mV}$  لكل قطب (للايون  $+1$  ويقسم على 2 للايون  $+2$ ) وهو مقياس صلاحية القطب حيث تجرى معايرة القطب لإيجاد هذه القيمة.

س: أحسب جهد قطب البلاتين المغمور في محلول يحتوي على ايونات القصدير الرباعي بتركيز  $0.1 \text{ M}$  وعلى القصدير الثنائي بتركيز  $0.01 \text{ M}$  وان قيمة  $E^{\circ}$  لاختزال  $\text{Sn}^{4+}$  إلى  $\text{Sn}^{2+}$  تساوي  $+0.15$  فولت ؟



$$E^{\circ}_{\text{Electrode}} = +0.15 \text{ volt}$$

$$E_{\text{Electrode}} = E^{\circ}_{\text{Electrode}} - \frac{0.0591}{n} \text{Log} \frac{[\text{Sn}^{2+}]}{[\text{Sn}^{4+}]}$$

$$E_{\text{Electrode}} = 0.15 - \frac{0.0591}{2} \text{Log} \frac{[0.01]}{[0.1]}$$

$$\text{Log} \frac{[0.01]}{[0.1]} = \text{Log} \frac{1}{10} = -1$$

$$E_{\text{Electrode}} = 0.15 + \frac{0.0591}{2}$$

$$E_{\text{Electrode}} = \mathbf{0.18 \text{ volt}}$$

س: ما مقدار جهد نصف الخلية المتكونة من غمر قطب الكاديوم في محلول الكاديوم الثنائي  $\text{Cd}^{2+}$  بتركيز 0.01 M وان قيمة  $E^{\circ}$  لاختزال  $\text{Cd}^{2+}$  إلى Cd تساوي -0.403 فولت؟



$$E^{\circ} = -0.403 \text{ volt}$$

$$E_{\text{Electrode}} = E^{\circ}_{\text{Electrode}} - \frac{0.0591}{n} \text{Log} \frac{[\text{Cd}]}{[\text{Cd}^{2+}]}$$

$$E_{\text{Electrode}} = -0.403 - \frac{0.0591}{2} \text{Log} \frac{[1]}{[0.01]}$$

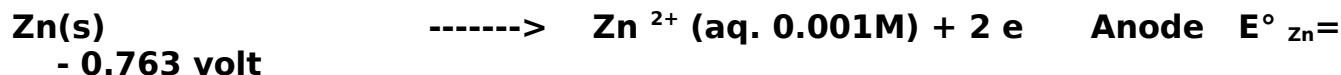
$$\text{Log} \frac{[1]}{[0.01]} = \text{Log} 100 = 2$$

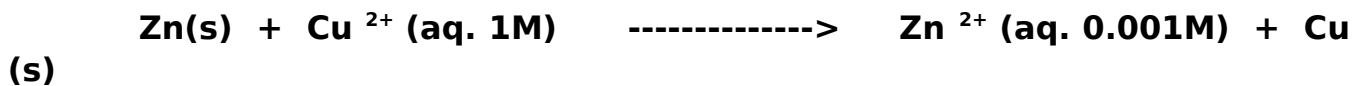
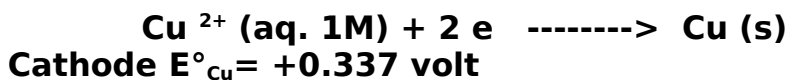
$$E_{\text{Electrode}} = -0.403 - 0.0591$$

$$E_{\text{Electrode}} = \mathbf{-0.462 \text{ volt}}$$

س: احسب جهد الخلية المكونة من خلية مماثلة لخلية دانيال ولكن عند تركيز 0.001 مولاري  $\text{Zn}^{2+}$  وان تركيز ايونات النحاس يساوي 1 مولاري ودرجة الحرارة 25 م، علما ان جهود الاختزال القياسية للاقطاب:

$$E^{\circ}_{\text{Cu}} = +0.337 \text{ volt}, E^{\circ}_{\text{Zn}} = -0.763 \text{ volt}$$





$$E^\circ_{\text{Cell}} = E^\circ_{\text{Cathode}} - E^\circ_{\text{Anode}}$$

$$= 0.337 - (-0.763) = +1.1 \text{ volt}$$

$$E_{\text{Cell}} = E^\circ_{\text{Cell}} - \frac{0.0591}{n} \text{Log} \frac{[\text{Zn}^{2+}]}{[\text{Cu}^{2+}]}$$

$$E_{\text{Cell}} = 1.1 - \frac{0.0591}{2} \text{Log} \frac{[0.001]}{[1]}$$

$$E_{\text{Cell}} = 1.1 - \frac{0.0591}{2} \text{Log} \frac{[1]}{[1000]}$$

$$\text{Log} \frac{1}{1000} = -3$$

$$= 1.1 - (0.0295 \times 3)$$

$$= 1.19 \text{ volt}$$

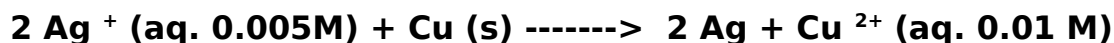
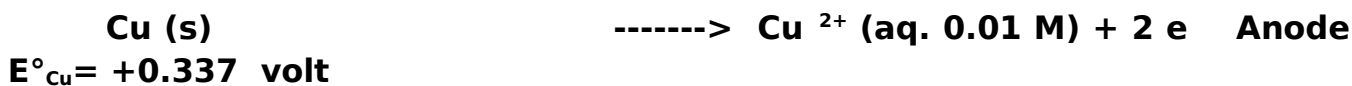
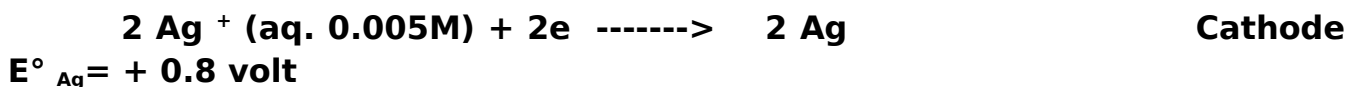
من المثال يلاحظ ان جهد الخلية قد تغير (ازداد) الى 1.19 بدلا من 1.1 لان تركيز الزنك تغير الى 0.001 بدلا من 1 مولاري, اي يمكن ذلك اما بزيادة تركيز المواد المتفاعلة او تقليل تركيز المواد الناتجة او كلاهما.

س: خلية كهروكيميائية تتكون من قطب فضة مغمور في محلول كبريتات الفضة تركيزه 0.005 مولاري وقطب نحاس مغمور في محلول كبريتات النحاس تركيزه 0.01 مولاري, وان جهود الاختزال القياسية للاقطاب :

$$? E^\circ_{\text{Cu}} = +0.337 \text{ volt}, E^\circ_{\text{Ag}} = +0.8 \text{ volt}$$

1- اكتب التفاعلات الحاصلة عند الاقطاب والتفاعل الكلي للخلية.

2- احسب جهد الخلية عند التراكيز المذكورة والطاقة الحرة لكبس؟



$$E^\circ_{\text{Cell}} = E^\circ_{\text{Cathode}} - E^\circ_{\text{Anode}}$$

$$= 0.8 - 0.34$$

$$= 0.46 \text{ volt}$$

$$E_{\text{Cell}} = E_{\text{Cell}}^{\circ} - \frac{0.0591}{n} \text{Log} \frac{[\text{Cu}^{2+}]}{[\text{Ag}^+]^2} \quad E_{\text{Cell}} = 0.46 - \frac{0.0591}{2} \text{Log} \frac{[0.01]}{[(0.005)]^2}$$

$$E_{\text{Cell}} = 0.46 - \frac{0.0591}{2} \text{Log} 400 \quad E_{\text{Cell}} = 0.46 - \frac{0.0591}{2} \times 2.6021$$

$$= 0.46 - 0.0769$$

$$= 0.383 \text{ volt}$$

$$\Delta G = -nFE$$

$$= - (2 \times 96500 \times 0.383) = 73919 \text{ J} = 73.919 \text{ KJ}$$

س: ما مقدار جهد قطب الكادميوم الذي غمر في محلول الكادميوم الثنائي بتركيز 0.015 M وان قيمة  $E^{\circ}$  لاختزال الكادميوم تبلغ - 0.403 فولت ؟



$$E_{\text{Electrode}} = E_{\text{Electrode}}^{\circ} - \frac{0.0591}{n} \text{Log} \frac{[\text{Cd}]}{[\text{Cd}^{2+}]}$$

$$E_{\text{Electrode}} = -0.403 - \frac{0.0591}{2} \text{Log} \frac{[1]}{[0.015]}$$

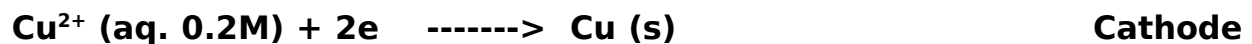
$$E_{\text{Electrode}} = -0.45 \text{ volt}$$

س: التفاعل التالي يمثل خلية كهربائية:



وان جهود الاختزال القياسية للاقطاب :  $E^{\circ}_{\text{Cu}} = +0.337 \text{ volt}$ ,  $E^{\circ}_{\text{Cd}} = -0.43 \text{ volt}$  ؟

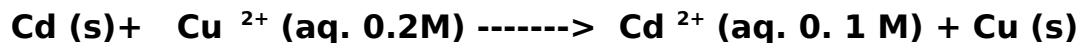
1- احسب الجهد القياسي للخلية ؟ 2- احسب جهد الخلية عند التراكيز  $(\text{Cu}^{2+}) = 1 \text{ M}$  ,  $(\text{Cd}^{2+}) = 0.001 \text{ M}$  ، احسب النسبة بين تركيزي ايون الكادميوم والنحاس عندما يصبح جهد الخلية يساري صفر  $E_{\text{Cell}} = 0.0 \text{ volt}$  ؟



$$E^{\circ}_{\text{Cu}} = +0.34 \text{ volt}$$



$$E^{\circ}_{\text{Cd}} = -0.43 \text{ volt}$$



$$E_{\text{Cell}}^{\circ} = E_{\text{Cathode}}^{\circ} - E_{\text{Anode}}^{\circ}$$



$$= 0.34 - (-0.43) = 0.77 \text{ volt}$$

$$E_{\text{Cell}} = E_{\text{Cell}}^{\circ} - \frac{0.0591}{n} \text{Log} \frac{[\text{Cd}^{2+}]}{[\text{Cu}^{2+}]} \quad E_{\text{Cell}} = 0.77 - \frac{0.0591}{2} \text{Log} \frac{[0.001]}{[1]}$$

$$= 0.77 + 0.088 = 0.828 \text{ volt}$$

$$E_{\text{Cell}} = E_{\text{Cell}}^{\circ} - \frac{0.0591}{n} \text{Log} \frac{[\text{Cd}^{2+}]}{[\text{Cu}^{2+}]} \quad 0 = 0.77 - \frac{0.0591}{2} \text{Log} \frac{[\text{Cd}^{2+}]}{[\text{Cu}^{2+}]}$$

$$0.77 = 0.0295 \text{Log} \frac{[\text{Cd}^{2+}]}{[\text{Cu}^{2+}]} \quad \text{Log} \frac{[\text{Cd}^{2+}]}{[\text{Cu}^{2+}]} = \frac{0.77}{0.0295} = 26.1$$

$$\frac{[\text{Cd}^{2+}]}{[\text{Cu}^{2+}]} = \text{anti Log } 26.1 = 1.26 \times 10^{25}$$

**Ag(s) / Ag<sup>+</sup> (aq 0.1M) || Pb<sup>2+</sup> (aq.**

**س: لديك الخلية الكهربائية التالية:**

**2M) / Pb (s)**

1- اكتب التفاعلات عند الأقطاب والتفاعل الكلي للخلية. 2- احسب الجهد القياسي للخلية علما ان جهود الاختزال القياسية للأقطاب :

3 .  $E_{\text{Cell}} = 1.6\text{v}$  عندما يكون جهد الخلية  $E_{\text{Ag}}^{\circ} = +0.8 \text{ volt}$ ,  $E_{\text{Pb}}^{\circ} = -0.13 \text{ volt}$  - احسب تركيز الرصاص