

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 واخرون- 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- اساس الكيمياء التحليلية / مؤيد العبايحي 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 الثالث : الترسيب الكهربائي والقياس الكولومي:

Electro deposition & Coulometric Method

وتدعى أيضا الطرائق الكهرووزنية والكولومترية , وهي إحدى طرائق الكيمياء التحليلية وتتضمن تقدير المادة المجهولة إما بوزن المادة المترسبة على سطح القطب (وهي الطرائق الكهرووزنية) أو قياس كمية الكهرباء (عدد الكولومات) اللازمة لإكمال تفاعل التحليل الكيميائي كقياس لتركيز المادة (وهي الطرائق الكولومترية) وهنا تمر تيارات كبيرة بحيث يستقطب كلا القطبين وعند زيادة الجهد المسلط يزداد التيار المار وعند وصول الجهد إلى المقدار الذي يكون فيه التيار كافيا لترسيب العنصر على الكاثود وتحرر الأوكسجين على الانود. والمتغيرات في هذه الطرائق هي الفولتية والتيار والزمن . تتميز هذه الطرائق بما يلي :

1- الانتقائية والحساسية والدقة والضبط.

2- عدم حاجتها إلى معايرة مسبقة مع المحاليل القياسية.

أما محددات هذه الطرائق :

- 1- صعوبة العمل وزمن تحليل أكبر مقارنة بالطرائق الجهدية والبولاروغرافية.
- 2- الطريقة تستخدم لتقدير الكميات الصغيرة فقط وهي أقل كفاءة في التركيز العالي , والسبب أن كمية التيار الكهربائي الذي يمكن قياسه بدقة هو 0.1 mA ملي أمبير , وأقصى زمن يمكن قياسه هو 0.1 ثانية عند العمل في تركيز قليل , أما في التركيز العالي , يتطلب مرور كمية كبيرة من الكهرباء في الجهاز , أي تيار أكبر لتقليل زمن التحليل وهذا يؤثر على كفاءة التيار المطلوبة وهي % 100 % 100 efficiency (current) لأنها تعمل على تسخين الجهاز ولا يصرف التيار المار % 100 على العملية الكيماوية لترسيب أو تحرر المادة , فضلا عن احتمال حصول حالة غير اعتيادية يتفاعل فيها قطب واحد , وإن أكبر تيار يمكن استعماله بأمان هو 5-10 ملي أمبير (mA) .

Electrodeposition

الترسيب الكهربائي:

أو الطرائق الكهرووزنية Electro-gravimetric ويتم في هذه الطريقة أكسدة أو اختزال المادة , وترسيب المادة أو ناتج تفاعلها بشكل نقي من المحلول على سطح القطب السالب نتيجة التفاعل الكهربائي , ويتم وزن المادة المترسبة على سطح القطب الموزون سابقا , وهذا هو التقدير الكهرووزني , (طلاء كهربائي لفلز على قطب).

يمكن استخدام الطرائق الكهرووزنية لتقدير العديد من الفلزات مثل النحاس , الكاديوم , النيكل , الكوبلت , الفضة , البزموت , الزنك وذلك بترسيبها في أوساط مختلفة على سطح القطب السالب كما ويمكن ترسيب الرصاص على شكل PbO_2 على سطح الانود .

عند تمرير تيار كهربائي يحصل تحلل كهربائي ويتم الترسيب على الكاثود , ويجب التأكد من التصاق الراسب وعدم سقوطه والعوامل التي تساهم في تكوين راسب فلزي ذي نوعية جيدة هي :

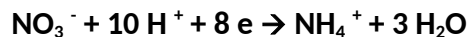
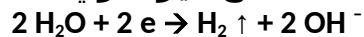
- 1- الرج الجيد هو من العوامل المهمة لمنع عملية الاستنفاد الموقعي حول القطب.
- 2- ويجب أن لا تكون كثافة التيار عالية جدا ولنفس الأسباب
- 3- إضافة بعض الغرويات مثل الجلوتين للحصول على راسب ثابت وبلورات صغيرة.
- 4- اختيار درجة حرارة مناسبة.
- 5- إضافة مزيلات للاستقطاب depolarizer.

ما هي مزيلات الاستقطاب في التحليل الكهرووزني :

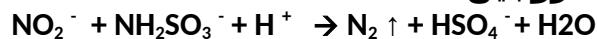
هي مواد تدخل في تفاعلات الأقطاب أسرع من التفاعلات غير المرغوب فيها وبهذا تمنع حصولها ويكون الراسب أفضل.

ما هو مزيل الاستقطاب الكاثودي Cathodic depolarizer الشائع ولماذا يضاف في التحليل الكهروويزني ؟

مزيل الاستقطاب الكاثودي الشائع هو ايون النترات NO_3^- , مثلا تحرر غاز الهيدروجين على سطح القطب السالب (الكاثود) يجعل الراسب أسفنجي رديء لهذا يضاف ايون النترات لان اختزاله على سطح الكاثود أسهل من تحرر الهيدروجين فضلا عن إعطائه ناتج غير غازي :



وجود ايون النتريت NO_2^- يؤدي إلى تكوين راسب رديء ولهذا يضاف حامض السلفاميك sulfamic acid الذي يتفاعل مع ايون النتريت محررا النتروجين :



ما هو مزيل الاستقطاب الانودي Anodic depolarizer الشائع ولماذا يضاف في التحليل الكهروويزني ؟

عند استعمال الكتروليتات تحتوي الكلوريد يتحرر على سطح القطب الموجب (الانود) غاز الكلورين Cl_2 والذي يسبب في : تأكسد البلاتين المستعمل كقطب انود .. ومهاجمة الفلز المترسب على الكاثود , إعادة تأكسد الفلز المترسب .. وترسب البلاتين على القطب السالب ولهذا يضاف مزيل استقطاب انودي Anodic depolarizer مثل كلوريد هيدروكسيل الأمين Hydroxylamine chloride أو الهيدرازين Hydrazine والذي يتأكسد بسهولة محررا غاز النتروجين الذي لا يؤثر على الراسب .



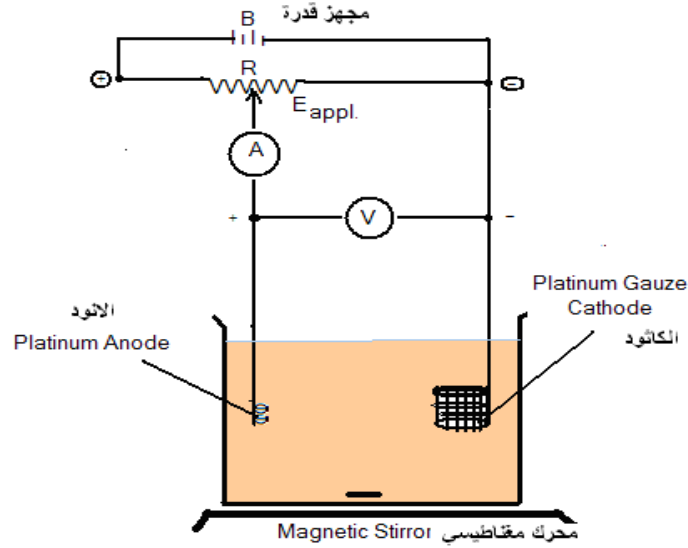
وتستعمل الكبريتات, النترات و البركلورات ولا يفضل استعمال الكلوريدات كالكتروليتات .

يحتوي جهاز التحلل والترسيب الكهربائي على أقطاب مصنوعة من البلاتين وذلك للميزات الآتية :

- 1- لها مقاومة عالية لمعظم التأثيرات الكيميائية .
 - 2- يمكن تسخينها إلى درجات حرارة عالية لإزالة و للتخلص من المواد العضوية و الدهنية والغازية التي تشوه المواد المترسبة.
- قطب الكاثود يكون بشكل مشبك اسطواني Gauze أو بشكل حلزوني يمكن تدويره لتحريك المحلول لان التحريك الميكانيكي أساسي ومهم. وعند وجود أكثر من ايون قابل للاختزال عند الكاثود , الايون الذي يختزل أولا هو الذي له أعلى جهد اختزال , مثلا محلول يحتوي نترات الفضة و نترات النحاسيك حيث يختزل أولا نترات الفضة إلى الفضة $E^0 = +0.799 \text{ Volt}$ ثم يختزل ايون النحاسيك إلى النحاس $E^0 = +0.337 \text{ Volt}$.

قطب الانود يحصل عنده عدد ممكن التفاعلات منها :

- 1- ذوبان فلز الانود في المحلول ولهذا تستخدم أقطاب من البلاتين .
- 2- حصول تأكسد إلى حالة أعلى , مثلا من Fe^{2+} إلى Fe^{3+} وهذه لا تؤثر لان الأساس هو تثبيت الالكتروليت بحيث يتحرر غاز عند الانود.
- 3- تحرر غاز الأوكسجين, النتروجين والكلور والذي يفضل تجنب تحرره ولهذا الالكتروليتات المفضلة لترسيب الفلزات في عمليات التحلل الكهربائي هي محاليل النترات, الكبريتات, أو البركلورات ولا تفضل محاليل حامض الهيدروكلوريك لأنها تحرر غاز الكلور.



مخطط جهاز الترسيب الكهربائي

Coulometry

الكولوميتري:

وتتضمن التحويل الكامل للعنصر المحلل إلى ناتج من خلال التفاعل الكهروكيميائي وقياس كمية الكهربائية اللازمة Q لانجاز تفاعل التحليل الكهربائي , ولهذا الطريقة تختلف وتتضاد مع الطرائق الكهربائية الأخرى حيث تستهلك المادة المحللة كليا وهذا يرتبط بمقدار الكهربائية اللازمة. تعتمد هذه الطريقة على تطبيق قوانين فاراداي الآتية :

1- تتناسب كمية المادة المترسبة أو المتحررة عند أي قطب في عملية التحلل الكهربائي تناسباً طردياً مع كمية الكهربائية المارة في المحلول الذي يحتوي أيوناتها.

2- تتناسب كمية المواد التي تترسب أو تتحرر تناسباً طردياً مع أوزانها المكافئة عند إمرار نفس كمية الكهربائية في محاليل أيونات هذه المواد , أي يترسب وزن مكافئ من المادة عند إمرار 1 فاراداي أي يترسب 108/1 غم فضة و 63.5/2 غم نحاس و 27/3 غم المنيوم . (1 فاراداي يساوي 96500 كولوم والكولوم هو وحدة قياس كمية الكهربائية نتيجة مرور تيار مقداره 1 أمبير لمدة ثانية واحدة).

$$Q = i t$$

والتعبير الرياضي لقانوني فاراداي هو :

$$W = \frac{QM}{nF} \quad \text{or} \quad W = \frac{itM}{nF} \quad \text{or} \quad Q = \frac{nFW}{M}$$

حيث: W = وزن المادة (غم) التي وزنها الجزيئي M (غم/مول) والتي تتأكسد أو تختزل عند مرور كمية الكهربائية Q ,

Q = كمية الكهربائية الناتجة عن مرور تيار ثابت شدته 1 أمبير لمدة ثانية واحدة , F = فاراداي (96500 كولوم , وهو كمية الكهربائية اللازمة لإنتاج مكافئ غرامي واحد من العنصر من تغير كيميائي على القطب ولا تعتمد على طبيعة العنصر), n = عدد مكافئات الشحنة اللازمة لكل مول في التفاعل (مكافئ / مول) حيث يمكن تقدير أي مادة كيميائية عندما تكون كفاءة التيار 100% أي خالية من التفاعلات الجانبية .

ويمكن كتابة العلاقة بشكل يتضمن التركيز المولاري والحجم V (لتر):

$$Q = nFVC \quad C = \frac{Q}{nFV}$$

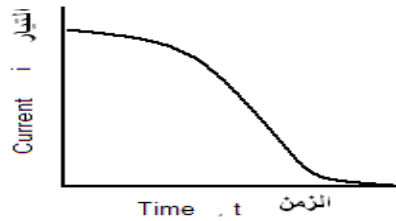
طرائق القياس الكولومتري:

يوجد أسلوبان أو طريقتان في الكولومتري :

Constant – Potential Coulometry

1- الكولومتري عند جهد ثابت :

ويدعى كولومتري تنظيم الجهد Potentiostatic ويكون تفاعل التحلل الكهربائي على سطح القطب العامل عند جهد ثابت مقابل القطب المرجع ويحصل تأكسد و اختزال الفلز ، ويتناقص التيار أسيا من قيمة عالية في البداية إلى الصفر عند نضوب الفلز من المحلول أي التيار يمر بفترة زمنية عند جهد معين ثابت ويستهلك هذا التيار (لأنه يتناقص مع الزمن) لترسيب الفلز على القطب إلى أن يصبح التيار صفر. حيث ينتهي القياس وتتوقف التجربة عند تحليل 99% من المادة .



ويتم قياس كمية الكهرباء أو عدد الكولومات Q اللازمة للتقدير الكمي آليا أو بالتكامل العددي لمنحني التيار-الزمن للتيار.

$$Q = \int_0^t i dt$$

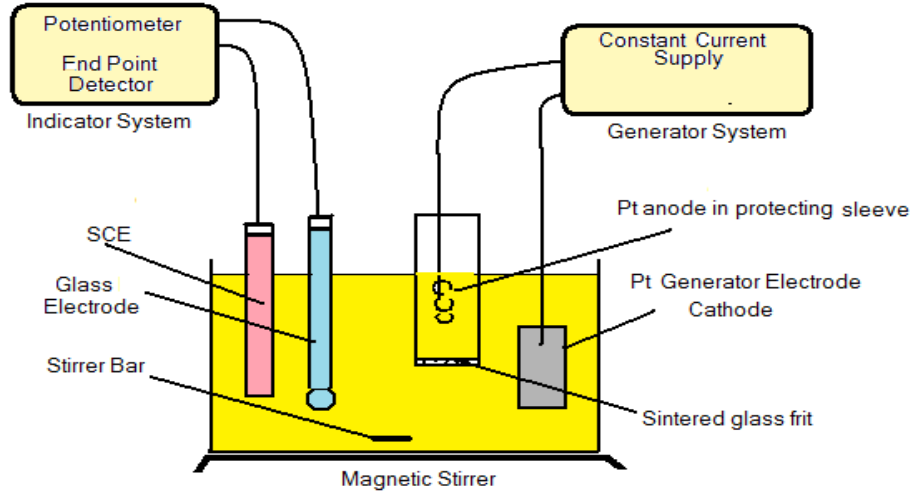
يمكن استعمال الكولومتري تحت جهد ثابت لتحليل عدد كبير من المواد مثل ترسيب النحاس وتقديره بدون أن يوزن القطب أما الفلزات الصعبة الاختزال والتي يتطلب استعمال قطب الزئبق ، فيمكن تقديرها بسهولة بهذه الطريقة .

Constant- Current Coulometry

2- الكولومتري عند تيار ثابت :

ويدعى كولومتري تنظيم تيار Amperostatic ، يمرر تيار ثابت معلوم لفترة زمنية t معينة ثم تحسب عدد الكولومات ومنها يحسب ما يتحرر أو يترسب على الأقطاب ، ويسبب عدم إمكانية تفاعل المادة المحللة بكفاءة تيار 100 % عند استعمال تيار عالي نسبيا يتم استعمال مادة بفر Redox أو مادة وسيطة mediators بتركيز عالي وهذه تعاني أكسدة واختزال على سطح القطب الدليل (ويسمى أيضا القطب المولد Generating electrode) لإنتاج كاشف يقوم بأكسدة أو اختزال المادة المجهولة للتأكد من استعمال جميع التيار بشكل مباشر أو غير مباشر معطيا كفاءة تيار 100 % أي يتم تحويل البفر إلى ناتج يتفاعل كيميا مع المادة المحللة بعبارة أخرى توليد الكاشف كهربائيا بمعدل ثابت لهذا يسمى أحيانا التسحيح الكولومتري عند تيار ثابت حيث يستخدم تيار ثابت لحين إكمال التفاعل وتحسب كمية الكهرباء اللازمة للتقدير الكمي من مقدار التيار وزمن التحليل اللازم للوصول إلى نقطة النهاية .

$$Q = it \quad W = \frac{QM}{nF}$$



الشكل : جهاز التحليل الكولومري عند تيار ثابت

يتكون جهاز التحليل الكولومري من :

منظومة توليد الكاشف : Generating system

القطب المولد للالكترونات يعطي ايونات لأغراض التسحيح مع المادة المجهولة مثلا يعطي ايونات Ag^+ في المحلول ويتم السيطرة على تركيز هذا الايون عن طريق إمرار التيار لفترة زمنية معلومة والتي تكافئ عدد المكافئات الغرامية المتحررة من الفضة .

Indicator system

منظومة الكشف :

ويتكون من قطبين مثل القطب الزجاجي وقطب المرجع SCE وتستخدم للاستدلال على نقطة نهاية التسحيح.

Operational system

منظومة العمل (التشغيل) :

تسجل تركيز المحلول المجهول من خلال رسم المنحني البياني الكولومي بين التيار المار في الخلية والزمن .

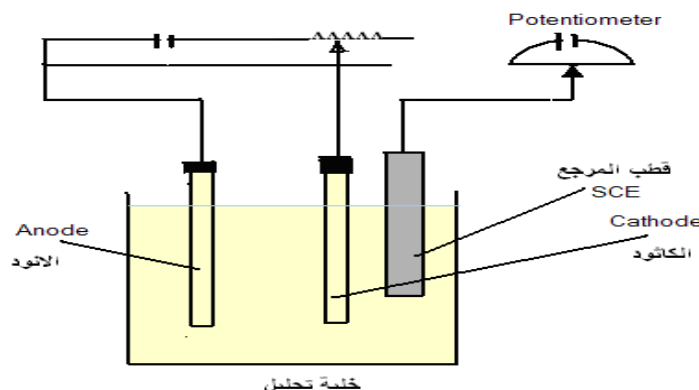
القطب المولد (قطب الكاثود) يعطي ايونات لأغراض التسحيح مع المادة المجهولة في المحلول مثلا Ag^+ تتم السيطرة على تركيزه عن طريق إمرار تيار لفترة زمنية معلومة والتي تكافئ عدد الكولومات الغرامية للفضة المتحررة .

أما الانود (القطب المساعد) يعزل فيزيائيا عن محلول المواد المحللة وذلك لمنع إعادة تأكسد أو اختزال المواد التي تمت أكسبتها واختزالها كولومتريا ويتم إحاطة القطب المساعد بأنبوب زجاج له نهاية زجاجية مثقبة sintered glass frit يتصل القطب المولد و الانود بمصدر تيار ثابت constant-current supply وهذه متصلة مع مؤقت , أما الأقطاب الكاشفة indicator electrodes فهي القطب الزجاجي وقطب الكالوميل المشبع SCE كقطب مرجع .

التحليل الكهربائي عند جهد مسيطر للقطب العامل : Controlled-Potential Electrolysis

احد العوامل لإنجاح التحليل بتنظيم الجهد هو اختيار جهد القطب العامل مقابل قطب المرجع وإبقائه ثابتا خلال القياس, اذا كان جهد اختزال الايونات الفلزية بعيدة عن بعضها يمكن ترسيب اولها وبعده يترسب الايون الاخر, مثلا فصل ايون الزنك Zn^{2+} (-0.763 فولت) عن النحاس Cu^{2+} (0.34 فولت) حيث يترسب النحاس اولا وبعد تحرر جميع الاوكسجين يترسب الزنك, ولغرض الحصول على فصل تام للفلزات التي لها جهود أختزال قياسية قريبة من بعضها, يتم إدخال جهاز أو أداة مثل قطب الكالوميل SCE لغرض قياس جهد القطب لوحده

دون الجهود الأخرى مثلا النيكل Ni^{2+} (-0.25 فولت) والكادميوم Cd^{2+} (-0.40 فولت) في معدن معين يمكن إذابته وتحويله إلى محلول يحلل كهربائيا لترسيب النيكل أولا على الكاثود , ولكن عند نقصان تركيز أيونات النيكل مع مرور زمن التحليل يجعله يتطلب فولتية أعلى لإكمال ترسيب النيكل وهذه الزيادة في الفولتية قد تكون كافية لترسيب الكادميوم أيضا مما يؤدي إلى خطأ محقق فإذا استخدمت طريقة التحلل الكهربائي تحت جهد مسيطر للقطب العامل , يمكن بمساعدة قطب المرجع SCE من التحقق من الجهد وعند وصول الجهد إلى القيمة الحرجة يحجب الجهد المسطو الزائد أليا .



يوضع قطب المرجع SCE في خلية التحلل الكهربائي ويكون قريبا إلى أدنى حد من الكاثود ويقاس الجهدين الكاثود وقطب SCE بواسطة مقياس الفولتية Potentiometer وبهذا يثبت الجهد الصحيح بالضبط على الكاثود لكي يترسب عليه الفلز دون تداخل الفلزات الأخرى حيث يمكن ترسيب النيكل Ni^{2+} أولا على الكاثود بوجود أيون الكادميوم Cd^{2+} .

التسخيح الكولومتری : Coulometric Titration

يمتاز التسخيح الكولومي عن التسخيح الحجمي الاعتيادي بما يلي :

- 1- لا يحتاج إلى سحاحة أو تحضير و وزن المحاليل القياسية خاصة الكواشف غير الثابتة مختبريا والتي تكون غير ملائمة للتحليل الحجمي الاعتيادي.
 - 2- تقاس كمية الكهربائية بدلا من حجم المحلول القياسي.
 - 3- إمكانية تحليل عينات صغيرة جدا أصغر بمقدار 10 - 100 مرة مقارنة مع التسخيح الحجمي.
 - 4- يمكن تعيين نقطة التكافؤ بوسائل متعددة منها الدلائل اللونية والقياسات الجهدية و التوصيلية.
 - 5- تحليل تركيز ضئيل جدا بحدود 0.1 - 0.001 ملي مكافئ مقارنة مع 1 - 10 ملي مكافئ في التحليل الحجمي الاعتيادي .
 - 6- النتائج ذات دقة أعلى كثيرا مقارنة بالتسخيح الحجمي الاعتيادي فضلا عن عدم الحاجة لوجود خطوة المعايرة المسبقة
- يكون التسخيح الكولومتری بإحدى الطريقتين :

1- التسخيح المباشر : Direct Titration

يتم أكسدة و اختزال المادة المراد تقديرها مباشرة عند احد الأقطاب أي إن تفاعل القطب فقط مع المواد المراد قياسها مثل ترسيب الفلزات كالححاس عند جهد ثابت وتقاس كمية

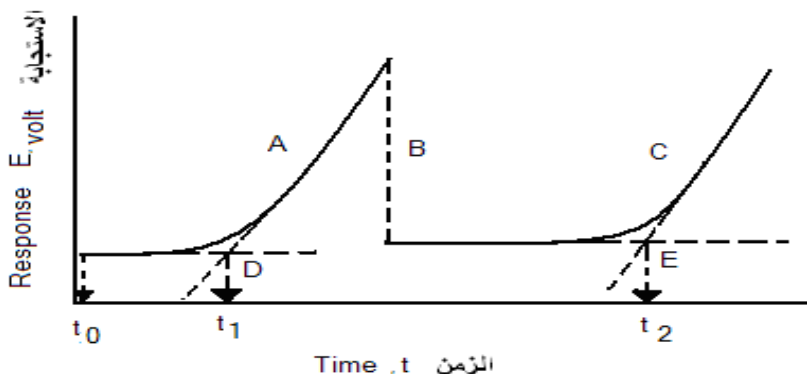
الكهربائية بدلا من الوزن. توجد تحفظات على هذا الأسلوب منها يجب أن تكون كفاءة التيار 100 % حيث يمكن تثبيت ذلك باستعمال الجهدالمسيطر .

Indirect Titration

2- التسحيح غير المباشر:

وهو الأكثر شيوعا ويتضمن تفاعل القطب لإنتاج أو توليد كمية صغيرة من مادة مؤكسدة أو مختزلة بسرعة منتظمة عند القطب المولد وهذه المواد تتفاعل كيميا مع المادة المراد تقديرها وكلما أضيف الكاشف إلى المحلول تتحرر المادة كهربائيا عند القطب بدلا من السحاحة . ويتم ملاحظة نقطة التكافؤ عن طريق الدلائل اللونية أو والقياسات الجهدية و التوصيلية .

يتم إعداد الجهاز قبل التسحيح Pre-titration وذلك بإضافة كمية صغيرة جدا من المادة المراد تحليلها إلى الخلية ويبدأ التحلل الكهربائي إلى أن تلاحظ نقطة نهاية التفاعل , هذا الأسلوب يزيل الشوائب التي يمكن أن تتفاعل مع الكاشف المتحرر ويمنع حصول أي ضرر على سطح الأقطاب مثل تكوين طبقة أو أكسيد وبعدها تضاف العينة المراد قياسها وتسحح لحين الوصول إلى نقطة نهاية التفاعل مرة أخرى ويكون منحنى التسحيح بالشكل الآتي :



قبل التسحيح يتفاعل جزء المادة الصغير مع الكواشف المتحررة كهربائيا (الزمن t_0 إلى t_1) ثم يليه تجمع الكاشف عند A وبعد إضافة العينة تتفاعل مع الكاشف المتجمع وبعيد المنحني إلى نقطة الصفر عند B ويستمر تفاعل المادة مع الكاشف ثانية إلى النقطة C ويعمل امتداد للمنحني إلى الخلف إلى مستوى الصفر عند D و E ويكون زمن التحلل الكهربائي هو :

$$Time = t_2 - t_1$$

س: مرر تيار مقداره 2 أمبير لمدة 30 دقيقة في محلول نترات الفضة , ما هو وزن الفضة المترسب وان الوزن الذري للفضة يبلغ 108 غرام/مول ؟

$$W = \frac{itM}{nF} \quad W = \frac{2 \text{ amp} \times (30 \times 60 \text{ sec}) \times 108}{1 \times 96500} = 4.03 \text{ gm}$$

س : مرر تيار ثابت مقداره 0.8 أمبير في خلية الكتروليتية لترسيب النحاس على الكاثود وتحرر الأوكسجين على الانود . جد الوزن الناتج في 15.2 دقيقة على افتراض عدم وجود أي تفاعلات أكسدة أو اختزال أخرى وان الوزن الذري للنحاس يبلغ 63 غرام/مول ؟

$$W = \frac{itM}{nF} \quad W = \frac{0.8 \text{ amp} \times (15.2 \times 60 \text{ sec}) \times 63}{2 \times 96500} = 0.238 \text{ gm}$$

س : تطلب ترسيب 0.6 غرام من النحاس من محلول كبريتات النحاس $CuSO_4$ تمرير تيار مقداره 0.8 أمبير لمدة 40 دقيقة . ماهي كفاءة التيار لهذا الترسيب وكم تبلغ عدد الكولومات التي استخدمت فعلا لانجاز هذا الترسيب وماهو وزن النحاس المفترض ان يترسب بكفاءة تيار 100% , وان الوزن الذري للنحاس يبلغ 63.54 ؟

$$W = \frac{QM}{nF} \quad 0.6 = \frac{Q \times 63.54}{2 \times 96500} \quad Q = 1822.47 \text{ coulomb}$$

$$Q_{th.} = it \quad Q_{th.} = 0.8 \text{ amp.} \times (40 \times 60 \text{ sec.}) \quad Q_{th.} = 1920 \text{ coulomb}$$

كفاءة التيار :

$$\text{Current efficiency\%} = \frac{Q}{Q_{th.}} = \frac{1822.47}{1920} = 95\%$$

الحل بطريقة أخرى: من خلال نسبة وتناسب مكافئ النحاس مع عدد الكولومات :

الوزن المكافئ = الوزن الذري / التكافؤ

$$31.77 = 2 / 63.54 =$$

عدد الكولومات . كولوم	مكافئ النحاس
96500	63.54 / 2
1920	x

$$x = Wt. = \frac{1920 \times 31.77}{96500} = 0.632 \text{ gm}$$

$$\text{Current efficiency\%} = \frac{W}{W_{th.}} = \frac{0.6}{0.632} = 95\%$$

س : تطلب ترسيب 0.5 غرام من الفضة من محلول نترات الفضة تمرير تيار مقداره 0.5 أمبير لمدة 20 دقيقة . احسب عدد الكولومات التي استخدمت فعلا لانجاز هذا الترسيب وماهو الوزن المفترض ان يترسب لهذا التحلل بكفاءة تيار 100% وماهي كفاءة التيار لهذا الترسيب . مكافئ الفضة 108 ؟

$$W = \frac{QM}{nF} \quad 0.5 = \frac{Q \times 108}{1 \times 96500} \quad Q = 447 \text{ coulomb}$$

$$Q_{th.} = it \quad Q_{th.} = 0.5 \text{ amp.} \times (20 \times 60 \text{ sec.}) \quad Q_{th.} = 600 \text{ coulomb}$$

$$\text{Current efficiency\%} = \frac{Q}{Q_{th.}} = \frac{447}{600} = 74.5\%$$

$$Q = it = 0.5 \times (20 \times 60) = 600 \text{ coulomb}$$

$$W = \frac{600 \times 108}{1 \times 96500} = 0.6715 \text{ g}$$

الحل بطريقة أخرى: من خلال نسبة وتناسب مكافئ الفضة مع عدد الكولومات :

عدد الكولومات . كولوم	مكافئ الفضة
96500	108 / 1
600	x

$$x = Wt = \frac{600 \times 108}{96500} = 0.6715 \text{ gm}$$

كفاءة التيار :

$$\text{Current efficiency}\% = \frac{W}{W_{th.}} = \frac{0.5}{0.6715} = 74.5\%$$

س : محلول لا يونات الحديدك³⁺ Fe³⁺ حجمه 1 لتر ، ما هو التركيز المولاري لا يونات الحديدك في المحلول إذا كانت كمية الكهرباء اللازمة لا اختزال جميع أيونات الحديدك إلى أيونات الحديدوز²⁺ Fe²⁺ تساوي 48500 كولوم؟ (الوزن الذري للحديد يساوي 55.8 غرام/مول)

$$Q = nFVC \quad 48500 = 1 \times 96500 \times 1 \times C$$

$$C = \frac{48500}{96500} = 0.502 \text{ M}$$

الحل بطريقة ثانية:

يحسب الوزن من معرفة الوزن الذري للحديد يساوي 55.8 ثم يحسب التركيز من معرفة الحجم:

$$W = \frac{QM}{nF} = \frac{48500 \times 55.8}{1 \times 96500} = 28.045 \text{ gm}$$

$$C_M = \frac{Wt}{M.Wt} \times \frac{1000}{V}$$

$$= \frac{28.045}{55.8} \times \frac{1000}{1000}$$

$$= 0.502 \text{ M}$$

س : تطلب 18 دقيقة لتيار مقداره 0.5 أمبير لترسيب 0.5 غرام من الفضة من محلول نترات الفضة. احسب عدد الكولومات التي استخدمت فعلا لانجاز هذا الترسيب وما هو الوزن المفترض ان يترسب لهذا التحلل بكفاءة تيار 100% وما هي الكفاءة التيارية لهذا الترسيب (مكافئ الفضة 108)؟

$$Q = i t = 0.5 \times (18 \times 60) = 540 \text{ coulomb}$$

$$W = \frac{540 \times 108}{1 \times 96500} = 0.604 \text{ g}$$

$$\% \text{ current efficiency} = \frac{0.5}{0.604} \times 100 = 82.7 \%$$

$$W = \frac{Q M}{n F} \quad 0.5 = \frac{Q \times 108}{1 \times 96500} \quad Q = 446.76 \text{ coulomb}$$

$$\% \text{ current efficiency} = \frac{446.76}{540} \times 100 = 82.7 \%$$