

# التحليل الكيميائي الآلي

طرائق التحليل الكهربائي

Electrochemical Methods

الفصل الاول: مقدمة طرائق التحليل الكهربائي- الطرائق الجهدية

الفصل الثاني: الفولتاممري, 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- اسس الكيمياء التحليلية / مؤيد العبادي وثابت سعيد الغبشة- جامعة الموصل - كلية العلوم .
- 5- الكيمياء الكهربائية / عمر عبدالله الهزاي.
- 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 الرابع : قياسات التوصيل الكهربائي: Conductimetry

هي مقياس لقابلية المحلول على إيصال التيار الكهربائي عند وضع قطبين (متضادة أو متعاكسة الشحنة) موصولة في مجال كهربائي , سوف يمر تيار كهربائي بين القطبين نتيجة حركة الأيونات نحو القطب المعاكس لشحنتها حيث تحمل الإلكترونات خلال المحلول بوساطة الأيونات الموجبة والسالبة وتنتقل الأيونات الموجبة نحو الكاثود لتكتسب الإلكترونات بينما تنتقل الأيونات السالبة نحو الأنود لتعطيه للإلكترونات وبهذا ينتج عنها مرور تيار من الإلكترونات خلال المحلول , أي أن قياسات التوصيل الكهربائي ليست انتقائية ولهذا تكون تطبيقاتها محدودة .

يتأثر التوصيل الكهربائي بالعوامل الآتية :

1- شحنة الأيون: وتكون علاقة طردية ( مثلا  $Fe^{2+}$  أقل توصيلا من  $Fe^{3+}$  ).

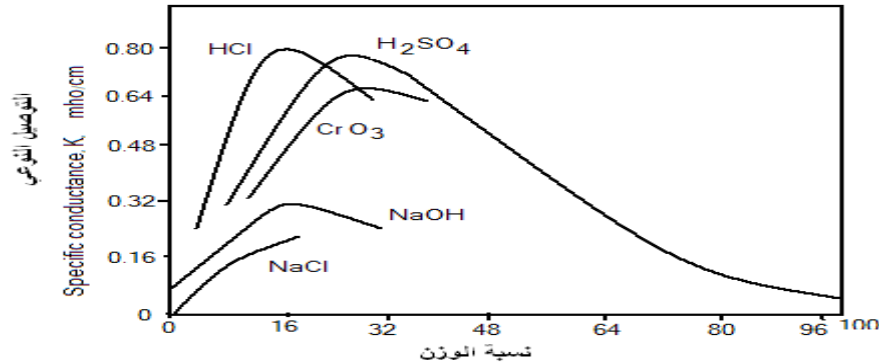
2- سرعة حركة الأيون: وتعتمد على:

أ- درجة الحرارة : تزداد سرعة حركة الأيونات بزيادة درجة حرارة المحلول وبالتالي زيادة التوصيل الكهربائي , والذي يزداد بمقدار 2 % عند زيادة درجة الحرارة درجة مئوية واحدة .

ب- اللزوجة : يقل التوصيل الكهربائي عند زيادة لزوجة المحلول بسبب بطء سرعة حركة الأيونات .

ج- التركيز : التوصيل الكهربائي هو مساهمة جميع الأيونات في المحلول ويتناسب التوصيل الكهربائي طرديا مع التركيز إلى حد معين ثم يثبت أو يقل عند زيادة التركيز بسبب التجاذب الأيوني البيني **inter-ionic attraction** والذي يعيق حركة الأيونات في المحلول .

د- حجم الأيون : عندما يكون حجم الأيونات كبيرا تكون سرعة حركة الأيونات أبطأ ويقل التوصيل.



الشكل : منحنى التوصيل - التركيز لبعض الألكتروليتات

### قانون اوم والوحدات :

تخضع المحاليل الموصلة الى قانون اوم **Ohms Law** والذي ينص على ان التيار **i** الذي يمر بين قطبين مغمورين في محلول كتروليتي عند جهد ثابت **E** يتناسب عكسيا مع مقاومة **R** المحلول الألكتروليتي .

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

**i** = التيار ( أمبير ) , **E** = الجهد أو الفولتية ( فولت ) , **R** = المقاومة ( اوم )  
التوصيل الكهربائي هو مقلوب المقاومة :

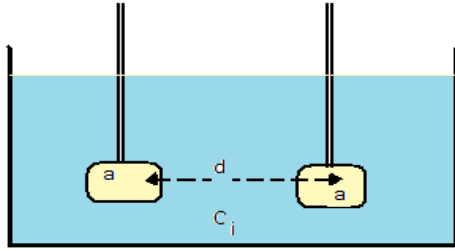
$$L = \frac{1}{R}$$

**L** = التوصيل الكهربائي

$$i = L \cdot E$$

وان وحدات التوصيل هي مقلوب المقاومة ( اوم<sup>-1</sup> , **ohm<sup>-1</sup>** ) او مقلوب الاوم اي ( مو **mho** ) وهو ما يسمى سيمنس **Siemens , S** وهو متفق عليه عالميا .

يتناسب (يعتمد) التوصيل طرديا مع المساحة السطحية للأقطاب (**a** , سم<sup>2</sup>) وعكسيا مع المسافة بين القطبين (**d** , سم)



$$L \propto \frac{1}{i}$$

$$L = K \frac{1}{i}$$

$$K \propto L \frac{a}{d}$$

$$\text{or } K \propto \frac{V/a}{I}$$

حيث (  $\kappa$  ) هو التوصيل النوعي للمحلول **Specific Conductance** ويسمى أيضا التوصيلية **Conductivity** وتكون وحدات التوصيل النوعي هي ( مو / سم , أي سيمنس / سم ) ولأن محاليل قليلة تعطي توصيلية أعلى من واحد 1 سيمنس / سم (  $S/cm$  ) ولهذا تستخدم وحدات اصغر مثل مايكرو مو / سم , أي مايكروسيمنس / سم (  $\mu S/cm$  ) .

إن مقلوب المقدار  $\frac{a}{d}$  يعرف بثابت الخلية ( ثيتا  $\theta$  أو  $K_{cell}$  ) ويقاس بوحدات  $cm^{-1}$  ويكون مقدار ثابت لأي زوج من الأقطاب ( أو خلية التوصيل ) ويقدر نظريا من مساحة القطب والبعد بين القطبين وعمليا من قياس محلول معلوم التوصيل الكهربائي .

$$K \propto L\theta$$

or

$$K \propto \frac{V}{R}$$

إن خلية التوصيل ذات القيمة الصغيرة للثابت  $\theta$  مثلا 0.1 تعني إن القطب له مساحة سطحية كبيرة مع كفاءة قياس عالية ويستخدم لقياس المحاليل ذوات التوصيلية القليلة أو المقاومة العالية أما الخلايا ذوات قيمة كبيرة للثابت يكون العكس تماما حيث تستخدم لقياس المحاليل ذوات التوصيلية العالية أو المقاومة القليلة وتكون مساحة القطب السطحية صغيرة .

يعتمد التوصيل على التركيز , وعند إدخال التركيز يسمى التوصيل المولاري **molar conductivity** أو التوصيل المكافئ ( **Equivalent conductivity** )  $\Lambda$  : وهو توصيل مكافئ غرامي واحد من المذاب الموجود بين قطبين المسافة بينهما 1 سم .

$$\Lambda = \frac{K}{C}$$

وبما أن وحدات التركيز هي ( مول / لتر ) وان وحدات ثابت الخلية أو  $a$  أو  $d$  هو ( سم ) , لهذا يدخل عامل 1000 لتحويل اللتر إلى ( سم<sup>3</sup> ) , وتصبح العلاقة :

$$\Lambda = 1000 \frac{K}{C}$$

وبتعويض عن  $K$  تكون العلاقة كما يلي :

$$\Lambda = \frac{1000 \alpha L \cdot \theta}{t}$$

وتكون وحدات القياس هي : ( سيمنس. سم / مول ,  $S \cdot cm^2 / mole$  ) .

\*\*\* لماذا يزداد التوصيل المكافئ  $\Lambda$  بتناقص التركيز أو بالتخفيف ؟ لأن العلاقة بين التوصيل المكافئ مع التركيز علاقة عكسية , فضلا عن ضعف التأثيرات الأيونية البينية على انتقال الايونات وأنخفاض تأثير الاحتكاك وتأثير حركة الايونات المتعاكسة الشحنة , وتكون أعلى قيمة للتوصيل المكافئ  $\Lambda$  عند التخفيف إلى ما لانهاية ويرمز له  $\Lambda_0$ .

توصيلية المحلول هي حاصل جمع توصيلية كل من الايونات السالبة والموجبة عند التخفيف اللانهائي :

$$\Lambda_0 = \hat{\Lambda}_{o+} + \hat{\Lambda}_{o-}$$

$\hat{\Lambda}_{o+}$  ,  $\hat{\Lambda}_{o-}$  = التوصيل الأيوني المكافئ للايون السالب والموجب ويقاس بوحدات ( سيمنس. سم /<sup>2</sup> مكافئ)  $S.cm^2/equiv$  عند التخفيف إلى ما لانهاية .

تتحرك الايونات بسرعة مختلفة لذلك تختلف في التوصيلية الأيونية المكافئة أي أن  $\hat{\Lambda}_i$  تعتبر مقياس لقابلية نقل الكهربائية ويختلف من ايون لآخر بسبب اختلاف قابلية نقل الكهربائية , مثلا التوصيل الأيوني المكافئ لايون البوتاسيوم  $K^+$  يقارب التوصيل الأيوني المكافئ لايون الكلوريد  $Cl^-$  لذلك يكون نقل الكهربائية خلال محلول  $KCl$  بنفس النسبة تقريبا , أما حامض  $HCl$  تكون نسبة الكهربائية المنقولة عن طريق ايون الهيدروجين  $H^+$  تمثل 80 % من قيمة الكهربائية الكلية .

إن التوصيلية الأيونية المكافئة صفة مميزة للايونات حيث تعطي معلومات كمية تخص مقدار عطائها للقياسات التوصيلية ويمكن الاستفادة من هذه الصفة :

1- في التسحيحات التوصيلية للمحاليل الالكتروليتية.

2- في حسابات القوة الأيونية أو الفعالية الأيونية **ionic activity** للمحاليل.

3- في اختيار الأملاح الملائمة لصناعة الجسور الملحية **salt bridge** حيث تكون التوصيلية الأيونية المكافئة للايون السالب مساوية أو مقاربة إلى التوصيلية الأيونية المكافئة للايون الموجب مثل  $NH_4Cl$  ,  $KNO_3$  ,  $KCl$  بينما لا يفضل ملح  $NaCl$  في صناعة الجسر الملحي لأنه يسبب في ظهور جهد التقاء السائل بسبب عدم تساوي سرعة نفاذ الايونات من جهة إلى أخرى وبالتالي عدم تساوي التوصيلية الأيونية المكافئة للايون الموجب والايون السالب .

\*\* تصنع أقطاب خلية القياس من البلاتين المطلي بطبقة أسفنجية خشنة من البلاتين الأسود للأسباب الآتية :

1- زيادة المساحة السطحية **a** , ولزيادة كفاءة الخلية .

2- إعطاء مقاومة جيدة للخلية .

3- اختزال تأثير الاستقطاب الذي يحصل نتيجة مرور التيار بين القطبين .

\*\* من محددات استخدام طرائق قياس التوصيلية :

1- المحاليل القاعدية القوية والمحاليل ذوات التركيز العالي تهاجم وتلوث الأقطاب .

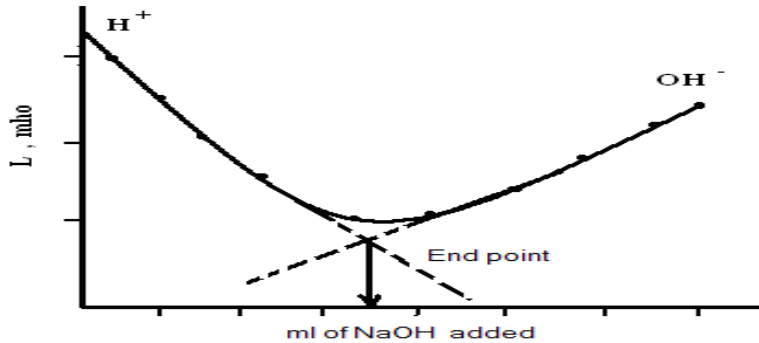
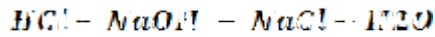
2- يجب إجراء قياسات التوصيلية الواطنة ( مثل الماء عالي النقاوة ) في جو خالي من ثاني اوكسيد الكربون  $CO_2$  لأنه يذوب في الماء ويزيد التوصيلية إلى  $0.8 \mu S / cm$  بدلا من  $0.055 \mu S / cm$  .

3- في المحاليل ذوات الدقائق الأحادية يمكن حساب التركيز من العلاقة بين التوصيلية والتركيز , أما محاليل خليط المواد فلا يمكن حساب تركيز المادة المنفردة أو الايون المنفرد لأنها طريقة غير تخصصية لا يمكن التمييز بين توصيلية الايونات.

## التسحيحات التوصيلية: Conductometric Titrations:

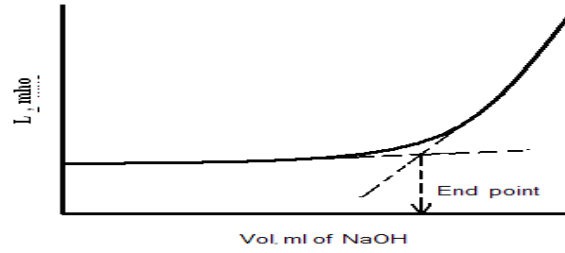
تستخدم طريقة قياس التوصيلية الكهربائية لمتابعة عمليات التسحيح اعتمادا على الفرق في التوصيلية بين المحلول الأصلي ومحاليل الكواشف المضافة ونواتج التفاعل , وتطبق هذه التسحيحات على أنواع المختلفة من تسحيحات الحامض-القاعدة , تكوين المعقدات , الأكسدة والاختزال و التسحيحات الترسيبية والأداة المستعملة هي السحاحة وليس ضروريا معرفة قيمة ثابت الخلية لان القيم نسبية.

عند تسحيح حامض قوي HCl مع محلول قياسي لقاعدة قوية NaOH , يوضع الحامض في الإناء (Beaker - بيكر ) وتغمر فيه خلية القياس ونبدأ القياس في البداية وقبل إضافة القاعدة NaOH تكون التوصيلية عالية بسبب التوصيل الأيوني العالي لايونات  $H^+$  (  $\lambda_{H^+} = 350 \text{ S.cm}^2 / \text{equiv.}$  ) , وخلال عملية التسحيح وبعد إضافة القاعدة تقل التوصيلية إلى اقل مقدار والسبب إن ايون  $H^+$  قد استهلك في المحلول واستبدل بايونات الصوديوم  $Na^+$  والتي لها توصيل ايوني اقل (  $\lambda_{Na^+} = 50 \text{ S.cm}^2 / \text{equiv.}$  ) لهذا يقل التوصيل وفي نقطة التكافؤ يكون التوصيل عند أدنى قيمة ويحتوي المحلول عمليا على ايونات NaCl فقط . وبعد تجاوز نقطة التكافؤ يزداد توصيل المحلول ثانية عند إضافة القاعدة NaOH بسبب ظهور ايونات الهيدروكسيل  $OH^-$  الحرة في المحلول والتي لها توصيل ايوني عالي (  $\lambda_{OH^-} = 198 \text{ S.cm}^2 / \text{equiv.}$  ) أعلى من توصيلية ايونات  $Na^+$  و  $Cl^-$  . ( الشكل أدناه منحني التسحيح التوصيلي لحامض قوي وقاعدة قوية )



عند تسحيح حامض ضعيف جدا مثل حامض البوريك  $H_3BO_3$  مع قاعدة قوية NaOH , التوصيل في البداية ضعيف جدا لان حامض البوريك حامض ضعيف جدا (  $pKa=10$  ) وعند إضافة القاعدة NaOH يتكون محلول منظم Buffer نتيجة ثبات تركيز ايونات الهيدروجين  $H^+$  نسبيا ويعمل هذا المحلول المنظم على استهلاك ايونات  $OH^-$  المضافة ولهذا لا تساهم في التوصيلية . عند إضافة NaOH يستهلك ايون  $OH^-$  مع ايون  $H^+$  للحامض ثم تزداد التوصيلية بزيادة تركيز البورات وايونات الصوديوم , وبعد نقطة التكافؤ تسبب الزيادة في ايونات  $OH^-$  و  $Na^+$  في زيادة التوصيل بسبب الفائض في ايونات  $OH^-$  ذات

التوصيل الأيوني العالي (  $\lambda_{OH^-} = 198 \text{ S.cm}^2 / \text{equiv.}$  ) .



يمثل منحنى التسحيح العلاقة بين حجم الكاشف المضاف وقيم التوصيلية المقاسة وتكون نقطة تقاطع الخطين المستقيمين كامتداد لذراعي المنحني هي نقطة التكافؤ , ويسمى منحنى التسحيح التوصيلي **Conductometric Titration Curve** ويعتمد شكل المنحني على قوة الحامض وقوة القاعدة المضافة أيضا , ويتباين تبعا لذلك .

وتوجد شروط لإجراء هذه التسحيحات ومنها :

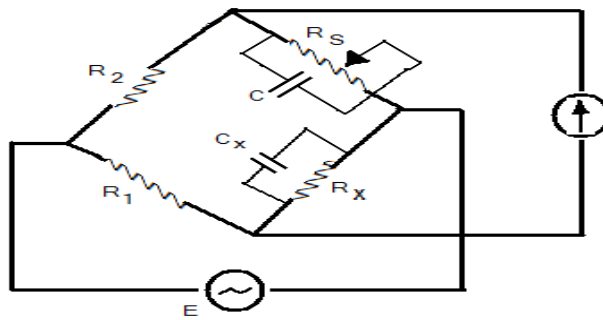
- 1- ثبات درجة الحرارة لان التوصيلية تزداد بنسبة 2 % بزيادة درجة مئوية واحدة .
- 2- لا تكون هناك تفاعلات على سطوح الأقطاب .

3- حصول تغير في الحجم عند إضافة الكاشف ويقل التركيز وتقل التوصيلية ويؤدي إلى ظهور خطوط تسحيح غير مستقيمة وللتخلص منها يستخدم كاشف ذو تركيز عالي أو إجراء تصحيح لقيم التوصيلية , أي تضرب في معامل التخفيف الذي يحسب وفق العلاقة الآتية :

$$\frac{\text{العدد الأولي} - \text{حجم الكاشف المضاف}}{\text{حجم الكاشف}} = \frac{\text{العدد الثاني}}{\text{حجم الأيون}}$$

أجهزة قياس التوصيل الكهربائي :

تعتبر قنطرة ونستون **Wheatstone bridge** الجهاز النموذجي المستخدم لقياس التوصيل الكهربائي وتتم باستعمال التيار المتناوب ( **AC** ) **alternating current** بدلا من التيار المستمر **DC** لأنه يمنع تجمع الغازات على أقطاب خلية التوصيل ويزيل استقطابها فضلا عن تجنب التعقيدات الالكترونية .



الشكل : قنطرة ونستون

**E** = مصدر التيار المتناوب , وله تردد بين 800 - 1000 **H<sub>z</sub>** وجهد 6 - 10 فولت .

**R<sub>x</sub>** = مقاومة خلية التوصيل التي تحتوي محلول الالكتروليت .

**R<sub>s</sub>** = مقاومة متغيرة ذات قيمة معينة مختارة .

**R<sub>1</sub> , R<sub>2</sub>** = مقاومات قياسية ذوات قيم منتظمة وتكون نسبة القيم فيها هي : 0.1 , 1 , 10 , ...

$C_x$  = متسعة خلية التوصيل Capacitance والتي تسبب انحراف طردي في الجهد المتناوب alternating potential  
عبر  $R_x$  وينظم هذا الانحراف باستعمال متسعة هوائية صغيرة متغيرة هي  $C$   
عند القياس تكون العلاقة بين اذرع القنطرة كما يلي :

$$\frac{R_x}{R_1} = \frac{R_2}{R_3}$$

$$R_x = \frac{R_1 R_2}{R_3} \text{ F.s}$$

ويكون التوصيل :

$$L = \frac{R_2}{R_1 R_3}$$

س : خلية توصيلية تم إملانها بمحلول كلوريد البوتاسيوم  $KCl$  وكان التوصيل النوعي  $K$  يساوي  $0.01288 \text{ mho/cm}$  ، احسب :

ا- ثابت الخلية  $\theta$  إذا كان مقدار المقاومة عند درجة حرارة  $25^\circ\text{C}$  تساوي  $48.3 \text{ ohm}$  .

ب- عندما تملأ نفس الخلية بمحلول  $N 0.1$  من محلول كلوريد الكاديوم  $CdCl_2$  تم الحصول على مقاومة  $123.7 \text{ ohm}$  ، ما مقدار التوصيل المكافئ  $\Lambda$  لهذا المحلول ؟

$$K = \frac{\theta}{L}$$

$$0.01288 = \frac{\theta}{48.3}$$

$$\theta = 0.621 \text{ cm}^{-1}$$

$$K = 1000 : \frac{\theta}{L}$$

$$K = \frac{1000 \times L \times \theta}{L}$$

$$K = \frac{1000 \times \theta}{L \times R}$$

$$K = \frac{1000 \times 0.621}{0.01288 \times 123.7} = 50.28 \text{ mho.cm}^2 \text{ mole}$$

س : إذا كان التوصيل النوعي  $K$  لمحلول الكتروليتي تركيزه  $N 0.1$  ، يساوي  $8.3 \text{ S/cm} \times 10^{-3}$  . اوجد قيمة التوصيل المكافئ  $\Lambda$  للالكتروليت في هذا التركيز ؟

$$K = 1000 : \frac{\theta}{L}$$

$$K = 1000 : \frac{8.3 \times 10^{-3}}{0.1}$$

$A = 83.8 \text{ cm}^3/\text{mole}$