

طرق التحليل الكهروكيميائي

(٥,١) التقدير البولاروغرافي لمخلوط من الرصاص والكاديوم

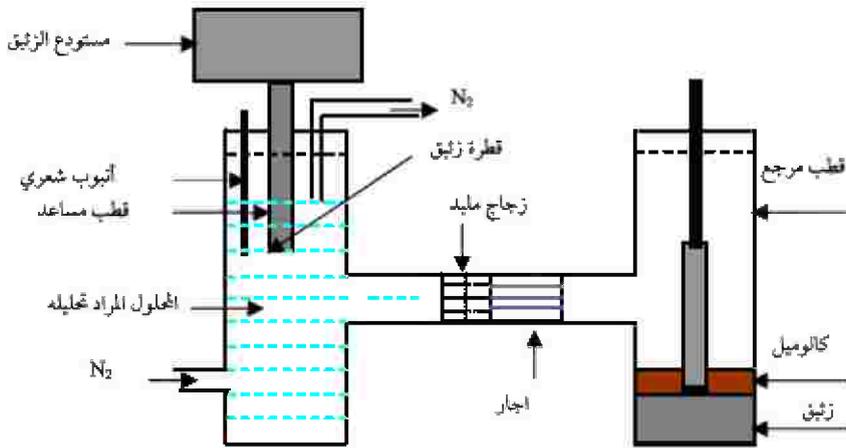
تهييد نظري

تعتمد الطرق الفولتامترية على دراسة التيار بدلالة الجهد المطبق على خلية إلكتروليتيّة ذات نوعية خاصة electrolytic cell و يعطى رسم هذه المعلومات منحني التيار - الجهد current- voltage curve ويطلق عليه اسم البولاروغرام polarogram. عملية التحليل الكهربائي الجارية في خلية تحتوي على قطب يتمتع بمساحة سطح كبيرة وقطب آخر (قطب العمل) يتمتع بمساحة صغيرة جداً وغالباً ما يكون قطباً مايكرونيًا. تعتمد هذه التقنيات على دراسة تغير الجهد على التيار المار عبر الخلية .

يتألف القطب الميكروني عاده من معدن خامل ناقل للتيار مثل الذهب والبلاتين والكربون وأحياناً قطب الزئبق القطار (DME) Dropping Mercury Electrode ففي حالة استخدام القطب الأخير تسمى الطريقة بالبولاروغرافية . ويعتمد التقدير البولاروغرافي لمخلوط الرصاص والكاديوم على الاختلاف في جهد نصف الخلية $E_{1/2}$ لاختزالهما على قطب الزئبق المتساقط (DME) في وجود كلوريد البوتاسيوم كإتروليت مساعد إذ يبلغ جهد نصف الموجه لاختزال أيونات الرصاص حوالي

$-0.4V$ بالنسبة لقطب الكالوميل المشبع في حين يبلغ نصف جهد الموجه لاختزال أيون الكادميوم حوالي $-0.6V$ بالنسبة لقطب الكالوميل المشبع وبالتالي فإن الفرق بينهما حوالي $-0.2V$ يسمح بتقدير كل منهما في وجود الآخر حيث نحصل على موجتين بولاروغرافيتين متتاليتين تمثل الأولى منهما اختزال أيونات الرصاص والثانية (الأكثر سلبية) تمثل اختزال أيونات الكادميوم.

ويعمل الشكل رقم (٥، ١) رسم تخطيطي لخلية بولاروغرافية .



الشكل رقم (٥، ١). رسم تخطيطي لخلية بولاروغرافية .

المواد المطلوبة

- ١- محلول قياسي من الكادميوم يحتوي على $1g/l$ من أيون الكادميوم .
- ٢- محلول قياسي من الرصاص يحتوي على $1g/l$ من أيون الرصاص .
- ٣- كلوريد البوتاسيوم $2M$.
- ٤- محلول جلاتيني 2% .
- ٥- محاليل قياسية تحتوي على $0.1, 0.05, 0.025, 0.01g/l$ من أيونات الكادميوم وذلك بنقل $10, 5, 2.5, 1ml$ من محلول الكادميوم المركز ($1g/l$) إلى دوارق قياسية سعة

100ml ثم يضاف إلى كل منهم (50ml) من كلوريد الكالسيوم (2M) و(2.5ml) من محلول الجلوتين (2%) ثم تكمل إلى 100ml بالماء المقطر.

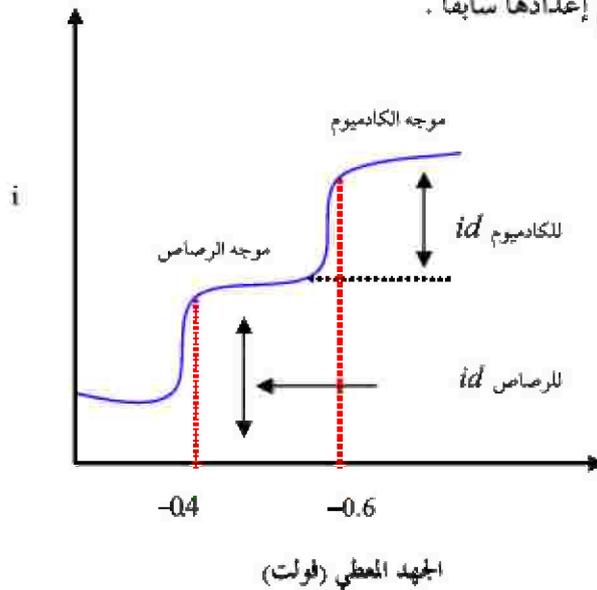
٦- محاليل قياسية تحتوي على 0.1, 0.05, 0.025, 0.01g / l من أيونات الرصاص تحضر بنفس الطريقة المشار إليها سابقا

خطوات العمل

- ١- تابع خطوات تشغيل الجهاز المرفقة .
- ٢- سجل الموجات البولاروغرافية لكل محلول من المحاليل القياسية المخففة التي تحتوي على أيونات الرصاص والكاديوم التي تم تحضيرها سابقاً .
- ٣- املا الخلية البولاروغرافية بالمحلول وإمرار النيتروجين خلاله لمدة عشر دقائق ثم اترك جوا من النيتروجين خلال القياس .
- ٤- ثبت جهد قطب الزئبق المتساقط عند $-0.2V$ مقابل قطب الكالوميل المشيع واضبط قلم المسجل عند بداية الورقة ثم زد جهد قطب الزئبق المتساقط في الاتجاه السليبي حتى تحصل على البولاروغراف كاملا .
- ٥- كرر الخطوة السابقة بالنسبة لكل محلول من المحاليل السابقة المخففة التي تحتوي على الرصاص والكاديوم .
- ٦- احسب تيار الانتشار لكل محلول من البولارجرام الناتج وذلك بطرح قيمة التيار المتبقي من التيار المحدد .
- ٧- ارسم منحنى التعيير القياسي لكل من الكاديوم والرصاص وذلك برسم العلاقة بين تركيز كلا منهما وتيار الانتشار .
- ٨- انقل (10ml) من محلول العينة الذي يحتوي على مخلوط الكاديوم والرصاص إلى دورق قياسي سعة (100ml) وأضف إليه (50ml) من محلول كلوريد الكالسيوم (2M) و(2.5ml) من محلول الجلوتين (2%) ثم أكمل إلى (100ml) بالماء المقطر .

٩- سجل الموجة البوالاروغرافية لمحلول العينة واحسب تيار الانتشار لكل من الكاديوم والرصاص كما بالشكل رقم (٥, ٢) وذلك بطرح قيمة التيار المتبقي من التيار المحدد لموجة الرصاص وذلك للحصول على تيار الانتشار للرصاص (i_d) ويطرح قيمة التيار المحدد للرصاص من التيار المحدد للكاديوم وذلك للحصول على قيمة تيار الانتشار للكاديوم (i_d).

١٠- استنتج تركيز الرصاص والكاديوم في العينة من خلال منحنيات التعيير القياسية التي تم إعدادها سابقاً .



الشكل رقم (٥, ٢). تيار الانتشار للكاديوم والرصاص .

مثال:

وجد في تجربة بولاروغرافية أن ثابت تيار الانتشار (I) للرصاص يساوي 0.825 عندما كانت سرعة انسياب الزئبق 32.5 mg/sec وزمن سقوط القطرة 4.3 sec وتحت نفس الشروط وجد أن تيار الانتشار (i_d) لمحلول مجهول التركيز من الرصاص يساوي $4.3 \mu\text{A}$. احسب تركيز الرصاص في العينة باستخدام الطريقة المطلقة.

الحل :

نستخدم علاقة ثابت تيار الانتشار المستتقة من معادلة الكوفيتش وهذه العلاقة

هي :

$$I = \frac{I_d}{Cm^{2/3}t^{1/6}}$$

أي أن :

$$C = \frac{i_d}{Im^{2/3}t^{1/6}}$$

نستطيع أن نحسب تركيز الرصاص في العينة بالتعويض في العلاقة السابقة ، أي أن :

$$C = \frac{4.3}{8.25 \left(32.5^{2/3} \right) \times (4.3)^{1/6}} = \frac{4.3}{8.25 (10.193) \times 1.274} = 4.013 \times 10^{-2} \text{ m mol / L}$$

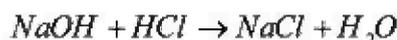
(٥,٢) المعايرات التوصيلية

تهيئة نظري

يجب تتبع التغير في التوصيلية للمحلول أثناء إضافة المحلول المعايير من السحاحة و برسم العلاقة بين التوصيلية والحجم المضاف ومن ذلك يمكن تعيين حجم المعايير المكافئ وإيجاد تركيز المجهول من الحسابات المعروفة في التحليل الحجمي :

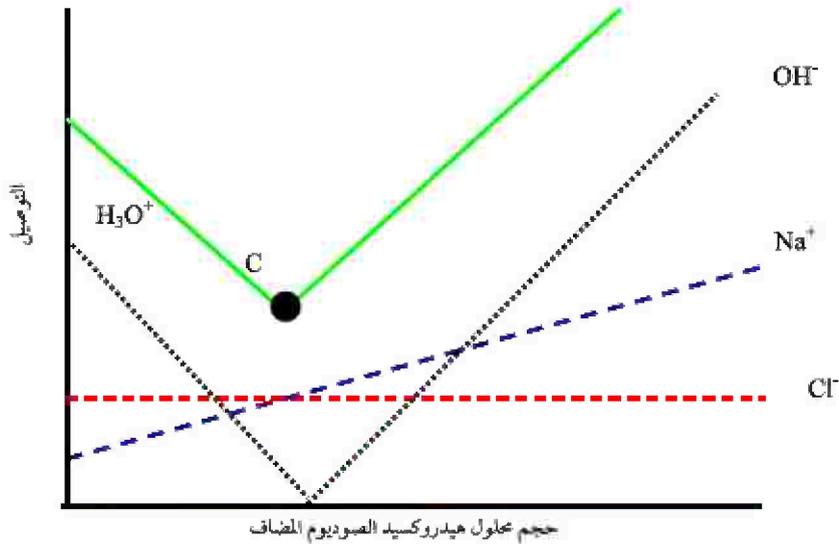
$$N_1 \times V_1 = N_2 \times V_2$$

مثلا حمض قوي مع قاعدة قوية :



يوضع محلول HCl في كأس يحتوي على أيونات Cl^- و H^+ في الماء باستمرار إضافة محلول $NaOH$ من السحاحة يقلل تركيز H^+ ؛ لأنه يتفاعل مع OH^- وفي نفس الوقت

يزداد تركيز Na بينما يظل تركيز Cl^- ثابتا ويمكن توضيح منحنى المعايرة بالشكل رقم (٥,٣):



الشكل رقم (٥,٣). منحنى المعايرة التوصيلية لحمض الهيدروكلوريك بواسطة هيدروكسيد الصوديوم.

نجد من البداية وحتى النقطة C يقل توصيل H^+ ويزداد توصيل Na^+ أما توصيل Cl^- يظل ثابتا طوال المعايرة. وعند النقطة C والتي تمثل التكافؤ تحتفي أيونات H^+ من المحلول نتيجة تحويلها إلى H_2O بعد هذه النقطة يزداد التوصيل لزيادة تركيز أيونات OH^- و Na^+ . نستنتج من ذلك أنه يمكننا أن نقيس التوصيل عند ثلاث نقاط قبل نقطة التكافؤ وثلاث بعدها ونحصل بذلك على مستقيمين وتمديدهما نجد أنهما يلتقيان عند نقطة التكافؤ C .

ولكن يجب أن نعلم أنه لا يمكن أن نقيس توصيل الأيونات على انفراد والذي يقاس عمليا هو التوصيل الإجمالي للمحلول وفي الرسم رسمت للتوضيح فقط أما الذي نحصل عليه عمليا هو المنحنى الأعلى كما هو موضح بالرسم السابق.

(١, ٢, ٥) تعيين مولارية حمض الهيدروكلوريك بجهاز التوصيلية

المواد المطلوبة

١- حمض الهيدروكلوريك (مجهول)

٢- هيدروكسيد الصوديوم (0.2M)

خطوات العمل

١- ضع (100ml) من حمض الهيدروكلوريك في كأس سعة (400ml) ثم ضع قطعة مغناطيسية ثم شغل جهاز المحرك المغناطيسي.

٢- ضع خلية التوصيل الموصلة بجهاز التوصيلية داخل المحلول (يجب ألا يلامس القطعة المغناطيسية خلية التوصيل).

٣- سجل التوصيلية قبل إضافة المحلول القياسي ثم أضف المحلول على دفعات حجم كل دفعة (0.5 ml) مع التحريك المستمر سجل التوصيلية بعد كل إضافة.

٤- استمر في الإضافة حتى ارتفاع قراءة التوصيلية بعد الانخفاض الذي كان مستمرا قبل نقطة التعادل.

الحسابات

١- سجل قيم التوصيلية لكل حجم مضاف من هيدروكسيد الصوديوم .

٢- ارسم العلاقة بين التوصيلية وحجم المحلول القياسي المضاف.

٣- حدد نقطة التكافؤ عن طريق تمديد المستقيمين الناتجين

٤- احسب مولارية حمض الهيدروكلوريك (HCl) بالطرق الحسابية المألوفة .

(٥, ٢, ٢) تحليل الأسبرين بالمعايير التوصيلية

تمهيد نظري

أستايل سالسليك والذي يعرف تجاريا بالأسبرين حمض ضعيف . كمية أستايل سالسليك الموجودة في عينة الأسبرين يمكن تقديرها بمعايرته بهيدروكسيد الصوديوم . وهذه التجربة رغم بساطتها إلا أنها دقيقة جدا في تقدير حمض أستايل سالسليك التجاري.

المواد الكيميائية

- ١- هيدروكسيد الصوديوم (0.1M).
- ٢- إيثانول .
- ٣- عينة أسبرين تجاري .

الأدوات المستخدمة

- ١- جهاز التوصيلية وخلية توصيل .
- ٢- كأس أسطوانى سعة (250ml) .
- ٣- دورق حجمي سعة (250ml) .

طريقة العمل

- ١- زن حبة أسبرين وانقلها إلى دورق حجمي سعة(250ml) .
- ٢- أضف حوالي (15ml) من الماء المقطر ورج حتى الذوبان الجزئي.
- ٣- أضف (30ml) من الإيثانول ورج مرة أخرى حتى ذوبان الحبة بالكامل.
- ٤- أكمل بالماء المقطر حتى العلامة ورج الدورق بشكل متواصل.
- ٥- انقل (100ml) من عينة الأسبرين المذاب إلى كأس سعة (250ml) .
- ٦- ضع قطعة مغناطيسية وشغل المحرك المغناطيسي.

٧- ضع خلية التوصيل داخل المحلول وسجل التوصيلية قبل إضافة هيدروكسيد الصوديوم من السحاحة.

٨- أضف (0.5 ml) من هيدروكسيد الصوديوم وسجل التوصيلية.

٩- استمر في الإضافة حتى يصل الحجم الكلي المضاف من هيدروكسيد الصوديوم حوالي (10 ml).

الحسابات

١- سجل قيم التوصيلية .

٢- ارسم منحنى العلاقة بين التوصيلية والحجم .

٣- أوجد حجم هيدروكسيد الصوديوم عند نقطة التعادل من المنحنى.

٤- احسب مولارية حمض أستايل سالسيلك بالطرق الحسابية المألوفة .

٥- احسب تركيز أستايل سالسيلك بالجرام (وزنه الجزيئي = 188) ثم احسب

النسبة المئوية .

(٣، ٢، ٥) تعيين قطب الزجاج وتعيين الرقم الهيدروجيني لمحاليل مختلفة

تهييد نظري

استحدث العالم سورنسون ما يعرف بالرقم الهيدروجيني (pH) والذي

يساوي

$$pH = -\log[H^+]$$

هذا المصطلح يستخدم للاستدلال على الأوساط الحمضية والقاعدية للمحاليل المائية .

إذا أخذنا في الاعتبار ثابت تأين الماء (K_w) نجد أن:

$$K_w = [H^+][OH^-] = 1 \times 10^{-14}$$

وبأخذ لوغارتم الطرفين للمعادلة السابقة نجد

$$\log K_w = \log[H^+] + \log[OH^-] = 14$$

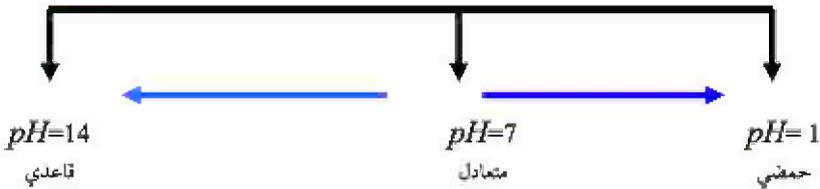
وبالضرب في سالب نحصل على

$$-\log K_w = (-\log [H^+]) + (-\log [OH^-]) = 14$$

وبما أن $(-\log)$ تعني (p) نجد أن

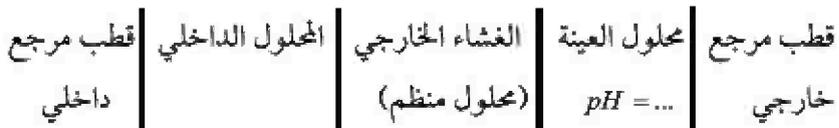
$$pK_w = pH + pOH = 14$$

$$pH = pOH = 7 \quad \text{إذا للماء النقي}$$



نجد أن قياس ومعرفة الرقم الهيدروجيني ذا أهمية كبرى في كل أوجه الحياة . فمثلا نجد نقل الأوكسجين بواسطة الدم يتم في $pH = 7.4$ فإذا تغير الـ pH بمقدار (0.1) فإن الدم لا يستطيع حمل الأوكسجين لأجزاء الجسم . وكذلك صلاحية المياه لشرب والتربة والزراعة.

يستخدم قطب زجاج خاص لقياس الرقم الهيدروجيني يسمى بالقطب الدليل يمثل جزء من خلية كهروكيميائية ويوصل بقطب آخر يسمى القطب المرجع لتكملة الدائرة الكهربائية ويستخدم حاليا قطب متراكب Combined Electrode ويمكن تمثيل الخلية الكاملة كالآتي :



بما أن جهد قطب المرجع الخارجي والداخلي ثابت فإن جهد الخلية (E_{cell}) يعبر عن جهد الغشاء الخارجي المغموس في محلول العينة .

$$E_{cell} = K - 2.303 \frac{RT}{nF} \log [H^+]$$

$$E_{cell} = K - 2.303 \frac{RT}{nF} pH$$

وبالأخذ في الاعتبار قيم T, F, R نجد أن كل (59.1 mV) يعادل وحدة رقم هيدروجيني كما يجب أن ننبه إلى أن أجهزة الرقم الهيدروجيني تقيس الجهد والرقم الهيدروجيني معا والثابت K هو عبارة عن جهد قطبي المرجع الخارجي والداخلي وجهد اتصال السائل وجهد اللاتماثل الذي ينشأ نتيجة لعدم تماثل جانبي الغشاء الداخلي والخارجي في التركيب ودرجة التميؤ وهو يتغير مع الزمن خاصة إذا ترك القطب يجف لذا لا بد من معايرة قطب الزجاج باستعمال محاليل منظمة معلومة الرقم الهيدروجيني $pH=7$ أو $pH=4$.

خطوات العمل

- ١- عاير الجهاز حسب الخطوات المرفقة مع الجهاز .
- ٢- قس الرقم الهيدروجيني للمحاليل المعطاة وسجل استنتاجاتك عنها .

احتياطات هامة

- ١- يجب تخزين القطب دائما في الماء المقطر أو محلول منظم أو يغطى بغشاء خاص في المقدمة يحتوي على كلوريد البوتاسيوم $3M$ وإذا ترك ليجف يجب أن ينقع في كلوريد البوتاسيوم لمدة ١٢ ساعة .
- ٢- يجب تغيير محلول كلوريد البوتاسيوم كل ٦ أشهر .
- ٣- غطي فتحة قطب المرجع بغطاء مطاط .
- ٤- عند فشل القطب في القراءة يجب تغييره .
- ٥- يجب نظافة الأقطاب الزجاجية بالمناديل الورقية الناعمة .

(٥, ٢, ٤) تعيين قطب التوصيلية وقياس التوصيلية لمحاليل مختلفة

تمهيد نظري

ينص قانون أوم على أن شدة التيار (I) المقاسة بالإمبير والمار خلال موصل يتناسب طرديا مع الجهد الكهربائي المطبق (E) المقاس بالفولت ، ويتناسب عكسيا مع المقاومة (R) المقاسة بالأوم (ohm) حسب العلاقة :

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

حيث يعرف مقلوب المقاومة $\left(\frac{1}{R}\right)$ بالتوصيل (G) ويقاس بوحدة (ohm^{-1}) وحاليا

تستخدم وحدة (S) Siemens .

تعطي مقاومة محللول متجانس ذو الأبعاد : طول (L) ومساحة مقطع (a) من

العلاقة :

$$R = \frac{P L}{a}$$

حيث تمثل (P) المقاومة النوعية resistivity وهذه تعتبر خاصية مميزة للمادة ومن العلاقة السابقة نجد أن المقاومة النوعية (P) تساوي :

$$P = \frac{R a}{L}$$

وحدة (P) هي $ohm\ cm$

ومقلوب المقاومة النوعية هي التي تعرف الآن بالتوصيلية (K) .

$$K = \frac{1}{P} = \frac{L}{R a}$$

وتقاس التوصيلية (K) حاليا بوحدة Sm^{-1} أو بوحدة (Scm^{-1}) .

ونجد أن قياس التوصيلية ذو أهمية كبيرة في تصنيف المياه وخاصة مياه الري

فمثلا إذا كانت التوصيلية أقل من $700\ \mu Scm^{-1}$ تعتبر هذه المياه من الدرجة الأولى .

أما إذا كان من $700 - 3000\ \mu Scm^{-1}$ فتعد المياه من الدرجة الثانية بينما أكثر من

$3000 \mu S cm^{-1}$ تعتبر من الدرجة الثالثة. وبالإضافة إلى قياس التوصيلية يستخدم جهاز التوصيلية أيضا في :

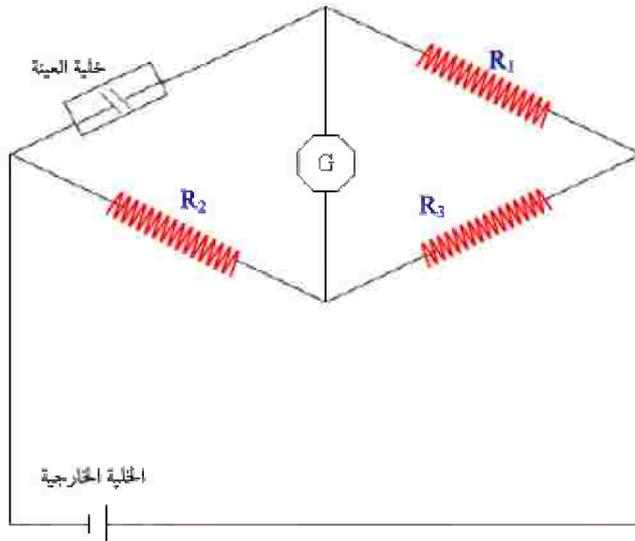
١- قياس الأملاح الكلية الذائبة (T. D. S) Total Dissolved Solid.

٢- المقاومة النوعية .

٣- درجة الحرارة .

قياس التوصيلية

املاً خلية العينة التي تحتوي على قطبين من البلاطين وعابرها باستخدام محلول قياسي من كلوريد البوتاسيوم (0.01M) (0.01M) والتي لها توصيلية معلومة في درجات حرارة مختلفة وهي تمثل جزء من قنطرة هويستون كما هو موضح الشكل رقم (٥, ٤) :



الشكل رقم (٤, ٥). قنطرة هويستون

تثبت المقاومة (R_1) عند قيمة معينة أما المقاومتين (R_2, R_3) فيمكن التحكم بهما وتغييرهما للحصول على نقطة التوازن والتي يشير عندها الجلفانومتر عند الصفر دالاً على عدم مرور تيار كهربائي وعند هذه النقطة نجد أن :

$$\frac{X_{(sample)}}{R_1} = \frac{R_3}{R_2}$$

حيث (X_{sample}) هي مقاومة محلول العينة. وبما أن مقاومة معلومة لذا يمكن قياس مقاومة محلول العينة التي تمثل التوصيلية وتستخدم الآن أجهزة إلكترونية بدلاً عن نظام توازن الجلفانومتر.

خطوات العمل

- ١- معاير الجهاز المستخدم حسب الخطوات المرفقة معه .
- ٢- قس التوصيلية للمحاليل المعطاة .

النتائج

سجل التوصيلية الأملاح الكلية الذائبة (T. D. S) من الجهاز وباستخدام التحويل المباشر من التوصيلية إلى (T. D. S) من المعادلة :

$$T.D.S = \text{التوصيلية بالميكروسيمنس} \times 0.6$$

(٥, ٢, ٥) المعايرة الجهدية لحمض الفسفوريك باستخدام قطب الزجاج

تمهيد نظري

يمكن إيجاد نقطة التكافؤ بين حمض الفسفوريك وهيدروكسيد الصوديوم باستخدام قطب الزجاج كدليل وقطب الكالوميل كقطب مرجع.

المواد اللازمة

- ١- حمض فسفوريك (H_3PO_4) (0.2M).
- ٢- هيدروكسيد صوديوم ($NaOH$) (0.5M).
- ٣- محلول منظم $pH=7$.

(٥,٣) التحليل الكهربائي (الوزني)

Electrogravimetry

تمهيد نظري

يعتمد هذا النوع من التحليل على ترسيب فلز على سطح حامل من مهبط البلاطين النقي لإمكانية حرقة للتخلص من الشوائب العالقة بها المعروف وزنه ثم يوزن الكاثود بعد تمام ترسيب الفلز عليه .

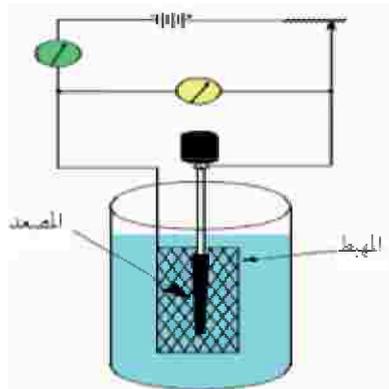
يعتبر التحليل الوزني الكهربائي من الطرق التي تعتمد على الخلية الإلكتروليتية وأن تفاعلاتها غير تلقائية ، وللحصول على ترسيب جيد وذو كفاءة عالية اتبع الآتي :

(أ) التقليب المستمر طوال التجربة لتقليل زمن الترسيب.

(ب) استخدام شدة تيار صغيرة

(ج) استخدم موانع الاستقطاب المناسبة (Depolarizers) مثل حمض النيتريك والهيدرازين.

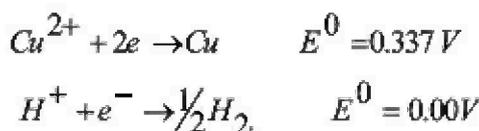
يتم تقدير الفلز بترسيبه على سطح المهبط الموزون مسبقاً ثم يجفف ويوزن بعد إتمام عملية الترسيب ويمثل الفرق بين الوزنين تركيز المادة المراد تحليلها. ويمثل الشكل رقم (٥,٥). رسم توضيحي لجهاز التحليل الوزني الكهربائي.



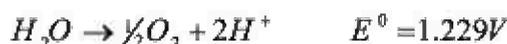
الشكل رقم (٥,٥). رسم يوضح جهاز التحليل الوزني الكهربائي.

يعتبر تقدير النحاس من أهم التطبيقات في هذا المجال فنجد التفاعلات الممكنة في حالة النحاس ومحلول حمض الكبريتيك هي :

على المهبط :



على المصعد :



وبما أن قيمة الجهد القياسي (E^0) لأكسدة الكبريتات ($2\text{SO}_4^{2-} \rightarrow \text{S}_2\text{O}_8^{2-} + 2e^-$) يساوي ($2.10V$) والذي يعتبر أكثر إيجابية من المذيب (الماء) لذلك تعتبر الكبريتات غير نشطة كهربيا في المحاليل المائية .

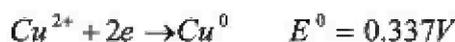
أخذنا التراكيز التالية من النحاس ($0.01M$) وحمض الكبريتيك ($0.05M$) والهيدروجين يساوي ($0.1M$) في درجة حرارة ($25^\circ C$) يمكن حساب الجهد لكل نصف خلية من معادلة نيرنست :

$$\text{Cu} = 0.337 - \frac{0.0592}{2} \log \frac{1}{10^{-2}} = +0.278V \quad E_{\text{Cu}^{2+}}$$

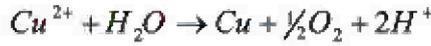
$$\text{H}_2 = 0.000 - 0.0592 \log \frac{1}{10^{-1}} = -0.059V \quad E_{\text{H}^+}$$

$$\text{H}_2\text{O} = 1.229 - \frac{0.0592}{2} \log \frac{1}{(10^{-1})^2} = 1.170V \quad E_{\text{O}_2}$$

وبما أن جهد النحاس أكثر إيجابية من جهد الهيدروجين نجد أن النحاس يثزل بسهولة ويطرسب على سطح المهبط ويكون تفاعل المهبط كالآتي :



وعلية يكون التفاعل الكلي كالآتي :



الجهد اللازم تطبيقه على الخلية من المصدر الخارجي يعتمد على عوامل كثيرة منها فرق الجهد والاستقطاب التركيزي والجهد الأومي .

(١، ٣، ٥) تقدير النحاس بجهاز التحليل الوزني الكهربائي

المواد المطلوبة

- ١- محلول كبريتات النحاس مجهول التركيز.
- ٢- حمض الكبريتيك (3M).
- ٣- حمض النيتريك المركز .
- ٤- أسيتون .
- ٥- يوريا .
- ٦- حمض نيتريك مخفف .

خطوات العمل

- ١- نظف قطبي البلاتين بمحلول مخفف ودافئ من حمض النيتريك والماء المقطر والأسيتون وجفف في فرن لمدة خمس دقائق ثم برد القطبين وأوزن قطب المهبط.
- ٢- انقل (25ml) من كبريتات النحاس إلى كأس سعة (250ml) ثم أضف (0.5 ml) من محلول حمض الكبريتيك (3M) و(2 ml) من حمض النيتريك المركز ثم أضف (2g) من اليوريا .
- ٣- أضف ماء مقطر للكأس مع ملاحظة أن الجزء الأعلى من القطب حوالي (1cm) لا يغطي بالماء .
- ٤- وصل قطب المهبط بالنهاية السالبة والمصعد بالنهاية الموجبة للجهاز وتأكد من أن قطب المصعد الصغير يكون في وسط قطب المهبط الكبير دون أن يلامسه .

٥- شغل المحرك المغناطيسي واضبط الجهاز المعطى بحيث تحصل على تيار في حدود 2 أمبير حيث يترسب النحاس على المهبط ويتصاعد غاز الأوكسجين عند المعدل واجعل التيار ثابتا وذلك بزيادة الجهد المعطى واستمر في التحليل لمدة 45 دقيقة.

٦- بعد التأكد من تمام ترسيب النحاس أطفئ المحرك ثم ارفع الأقطاب خارج المحلول قبل إطفاء الجهاز ثم اغسل بالماء المقطر؛ لأن أي حمض يبقى على الراسب يؤدي إلى ذوبانه.

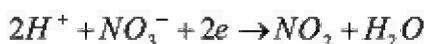
٧- انزع المهبط من الجهاز واغسله بالأسيتون ثم جففه في الفرن عند درجة حرارة $(110^{\circ}C)$ لمدة ثلاث دقائق ثم برد وسجل وزن المهبط مع ملاحظة أن أي زيادة في زمن التجفيف تؤدي إلى أكسدة النحاس .

٨- احسب تركيز النحاس بالجزء من المليون (ppm) parts per million

ملاحظات:

١- عنصر النحاس ($E^{\circ} = +0.34V$) يتم تحليله في وسط حمضي؛ لأن جهده القياسي أكثر إيجابية من جهد الهيدروجين القياسي لذا يضاف حمض الكبريتيك.

٢- يضاف حمض النيتريك لمنع تصاعد غاز الهيدروجين.



٣- تضاف اليوريا للتخلص من أيونات (NO_{2}^{-}) الناتجة من التفاعل السابق.

ويمكن تمثيل تفاعل اليوريا كما يلي :



حيث إن أيونات (NO_{2}^{-}) تمنع ترسيب النحاس .

يجب ملاحظة أن العناصر التي جهدها القياسي أقل إيجابية من الهيدروجين

يتم ترسيبها في الوسط القاعدي ومثال لذلك الخارصين ($E^{\circ} = -0.763$).

(٥,٣,٢) تقدير النحاس والخاصين في سبيكة النحاس باستخدام التحليل الوزني

الكهربيائي

تمهيد نظري

من التطبيقات الهامة للتحليل الوزني الكهربيائي فصل النحاس
($E^0 = 0.34V$) عن الخاصين ($E^0 = -0.763V$) وتقديرهما في السبائك . يترسب
النحاس في الوسط الحمضي بينما لا يترسب الخاصين وبعد فصل وترسيب النحاس
يتم ترسيب الخاصين في الوسط القاعدي.

لاحظ أن الخاصين لا يترسب في الوسط الحمضي ؛ لأن أيونات (NO_2^-) و
(H^+) الموجودة في الوسط الحمضي أسهل اختزالا من الخاصين .

المواد المطلوبة

- ١- حمض النيتريك المركز .
- ٢- حمض الكبريتيك المركز .
- ٣- هيدروكسيد الصوديوم ($2M$) .
- ٤- أسيتون .

الأدوات المطلوبة

- ١- قطبين من البلاتين .
- ٢- كأس سعة ($250ml$) .
- ٣- تيرمو متر .
- ٤- مجفف .
- ٥- ورق حجمي سعة ($500ml$) .

خطوات العمل

- ١- زن (1g) من السبيكة وذوبه في (10ml) من حمض النيتريك في خزانة الأبخرة .
 - ٢- سخن المحلول حتى قرب الجفاف ثم برد لدرجة حرارة الغرفة .
 - ٣- أضف بحدز (0.5ml) من حمض النيتريك المركز .
 - ٤- سخن الكأس حتى اختفاء اللون المصفر من الغاز المتصاعد .
 - ٥- برد الكأس ثم أضف (0.5ml) من حمض الكبريتيك المركز ثم سخن حتى ظهور لون حمض الكبريتيك الأبيض ثم برد إلى درجة حرارة الغرفة مرة أخرى .
 - ٦- املا دورق قياسي سعة (500ml) بالماء (حوالي 200ml) ثم انقل إليه وجمدز محلول السبيكة .
 - ٧- اغسل الكأس عدة مرات للتأكد من نقل كل المادة المذابة للدورق القياسي ثم أكمل بالماء المقطر حتى العلامة .
- أولاً: فصل النحاس:**
- ١- نظف قطبي البلاتين بمحلول مخفف ودافئ من حمض النيتريك ثم بواسطة الأسيتون وجفف في الفرن لمدة خمس دقائق ثم برد القطبين داخل مجفف وزن قطب المهبط فقط .
 - ٢- انقل (50ml) من محلول السبيكة إلى كأس سعة (250ml) ثم أضف (1g) من اليوريا .
 - ٣- صل قطبي البلاتين بجهاز التوصيل الكهربائي . وتأكد من عدم تلامس القطبين .

- ٤- شغل المحرك المغناطيسي واضبط الجهد بحيث تحصل على تيار في حدود (2-3A) وفي حالة عدم وصول التيار إلى هذه القيمة يضاف كمية قليلة من حمض الكبريتيك.
- ٥- استمر في التحليل مع الحفاظ على قيمة التيار السابق لمدة (45-60min) أو حتى اختفاء اللون الأزرق لأيونات النحاس.
- ٦- بعد تمام الترسيب أطفئ المحرك ثم ارفع الأقطاب خارج المحلول قبل إطفاء الجهاز ثم اغسل أي حمض يبقى على الراسب .
- ٧- انزع المهبط ثم اغسله بالأسيتون وجففه في فرن درجة حرارته ($110^{\circ}C$). لمدة ثلاثة دقائق ثم برد في مجفف و زن المهبط مرة أخرى. (يستخدم المهبط المرسيه عليه النحاس لتجربة الخارصين).

ثانياً: فصل الخارصين:

- ١- عالج المحلول الخالي من النحاس في التجربة السابقة بمحلول هيدروكسيد الصوديوم (2M) حتى يتم ذوبان هيدروكسيد الخارصين المتكون مرة أخرى.
- ٢- صل القطب المترسب عليه النحاس مرة أخرى بالجهاز ثم ابدا التحليل الكهربائي مرة أخرى لمدة ساعة في درجة حرارة ($60^{\circ}C$) والجهد المطبق في حدود (4.0V).
- ٣- بعد تمام الترسيب أطفئ المحرك ثم ارفع الأقطاب خارج المحلول قبل إطفاء الجهاز .
- ٤- انزع المهبط ثم اغسله بالأسيتون ثم جففه تحت ضغط منخفض داخل مجفف ؛ وذلك لتفادي تكون أكسيد الخارصين من الهواء.
- ٥- سجل وزن الراسب قبل وبعد عملية ترسيب الخارصين.

الحسابات

١- من وزن مادتي النحاس والزنك احسب كمية كل منهما في (50ml) ثم في (500ml) (الحجم الكلي للمحلول)

٢- احسب النسبة المئوية لكل منهما من العلاقة :

وزن الراسب في \leftarrow $(50ml) \times$

وزن الراسب في \leftarrow $(500ml) \times$

$$\text{النسبة المئوية} = \text{وزن الراسب} \times \frac{500}{50} \times \frac{1}{W_{\text{of alloy}}} \times 100$$

أمثلة محلولة

مسألة (١)

يتفاعل كل من V, Ti مع H_2O_2 في وجود وسط حامضي وهو $HClO_4$ ليكون مركبين معقدين ملونين فإذا أخذ 5g من كل عنصر وتم تحضير محلول قياسي لكل عنصر وتم قياس طيف الامتصاص عند $\lambda_{max} = 410nm$ و $\lambda_{max} = 460nm$ وإذا أذيب 1.0g من سبيكة تحتوي على V, Ti وتم قياس الامتصاص عند $\lambda_{max} = 410nm$ و $\lambda_{max} = 460nm$ وكان طول مسار الوعاء $\ell = 1.0cm$ وتم الحصول على النتائج:

	A_{410nm}	A_{460nm}
Ti	0.769	0.513
V	0.185	0.250
السبيكة	0.715	0.657

فاحسب النسبة المئوية لكل من:

Ti و V %

الحل:

$$A = \epsilon \cdot c \cdot \ell$$

حيث إن:

$$\lambda_{max} = 410nm$$

$$Ti : 0.760 = a \times 5 \times 1, \quad a = 0.152$$

$$V : 0.185 = a \times 5 \times 1, \quad a = 0.037$$

عند $\lambda_{\max} = 460nm$

$$Ti : 0.513 = a \times 5 \times 1, \quad a = 0.103$$

$$V : 0.250 = a \times 5 \times 1, \quad a = 0.050$$

بالنسبة للسبيكة

$$(410nm) \quad A = a c_{Ti} \ell + a c_V \ell \quad \dots\dots\dots (1)$$

$$(460nm) \quad A = a c_{Ti} \ell + a c_V \ell \quad \dots\dots\dots (2)$$

بالتعويض في المعادلتين

$$0.715 = 0.152 \times c_{Ti} \times 1 + 0.037 \times c_V \times 1 \quad \dots\dots\dots (3)$$

$$0.657 = 0.103 \times c_{Ti} \times 1 + 0.050 \times c_V \times 1 \quad \dots\dots\dots (4)$$

من المعادلة (٣) نحصل على :

$$\frac{1}{0.037} (0.715 - 0.152 c_{Ti}) = c_V \quad \dots\dots\dots (5)$$

بالتعويض في المعادلة (4)

$$0.657 = 0.103 c_{Ti} + 0.050 \times \frac{1}{0.037} (0.715 - 0.152 c_{Ti})$$

$$c_{Ti} = 3.021 \text{ mg / 100ml}$$

بالتعويض في المعادلة (5)

$$c_V = 6.914 \text{ mg / 100ml}$$

$$\% V = \frac{6.914}{1000} \times 100 = 0.6914$$

$$\% Ti = \frac{3.021}{1000} \times 100 = 0.3021$$

مسألة (٢)

لديك محلول من البرمنجنات مجهول التركيز Cu ويعطي امتصاص $A_u = 0.5$ عند $525nm$ وباستخدام وعاء خلية ذو مسار مجهول واستخدام محلول آخر من البرمنجنات تركيزه $C_s = 1 \times 10^{-4} M$ ليعطي امتصاص $A_s = 0.2$ عند $525nm$ مستخدماً نفس الخلية (الوعاء) السابق . احسب التركيز المولاري للمجهول.

الحل : حيث إن

$$A = \epsilon \cdot c \cdot \ell \dots\dots\dots (1)$$

$$A_u = \epsilon \cdot c_u \cdot \ell \dots\dots\dots (1)$$

$$A_s = \epsilon \cdot c_s \cdot \ell \dots\dots\dots (2)$$

نقسم المعادلة (1) على المعادلة (2) ينتج :

$$\frac{A_u}{A_s} = \frac{\epsilon \cdot c_u \cdot \ell}{\epsilon \cdot c_s \cdot \ell} = \frac{A_u}{A_s} = \frac{C_u}{C_s}$$

$$\frac{0.5}{0.2} = \frac{C_u}{1 \times 10^{-4}} = \therefore C_u = 2.5 \times 10^{-4} M$$

مسألة (٣)

تم تحليل عينة من الأسبرين وزنها 0.1g بجهاز التآلق الجزيئي . فإذا كان تركيز حمض السالسليك يساوي 3.65ppm أوجد النسبة المئوية لحمض أستايل السالسليك في العينة.

الحل :

- ١- تركيز حمض السالسليك بالـ p.p.m = 3.65
- ٢- تركيز حمض السالسليك بالـ mg = 3.65
- ٣- تركيز حمض السالسليك بالـ g = 3.65×10^{-3}

$$2.64 \times 10^{-5} = \frac{3.65 \times 10^{-3}}{138.12} = \frac{\text{الوزن بالـg}}{\text{الوزن الجزيئي}} = \text{عدد مولات السالليك} \quad *$$

∴ عدد مولات السالليك = عدد مولات حمض أستاييل السالليك من المعادلة

$$1- \text{عدد مولات حمض أستاييل السالليك} = 2.64 \times 10^{-5}$$

$$2- \text{وزن أستاييل السالليك بالـg} = \text{عدد المولات} \times \text{الوزن الجزيئي}$$

$$2.64 \times 10^{-5} \times 180.12 = 4.76 \times 10^{-2} \text{g}$$

$$* \text{وزن أستاييل السالليك قبل التخفيف} = 4.76 \times 10^{-2} \times \frac{100}{5} = 0.096 \text{g}$$

$$\therefore \text{النسبة المئوية لأستاييل حمض السالليك} = \frac{\text{الوزن بالـg}}{\text{وزن العينة}} \times 100$$

$$= 100 \times \frac{0.096}{0.1} = 96\%$$

مسألة (٤)

تم تحويل (25ml) من عينة من خام النحاس بجهاز التحليل الوزني الكهربائي. فإذا كان وزن المهبط قبل الترسيب يساوي (16.45g) وبعد تمام عملية الترسيب يساوي (16.5g) احسب تركيز النحاس في هذه العينة بالـppm.

الحل:

$$\text{وزن المهبط} + \text{وزن المصعد} = 16.50 \text{g}$$

$$\text{وزن المهبط} = 16.45 \text{g}$$

$$\text{وزن الراسب} = 0.05 \text{g}$$

بما أن (25ml) من المحلول يحتوي على (0.05g)

$$Xg \text{ من المحلول يحتوي على } (1000ml)$$

$$0.05 \times \frac{1000}{25} = 2.0g = (1000ml) \text{ في الراسب}$$

بما أن تركيز النحاس بالجسم/لتر = $2.0g/l$

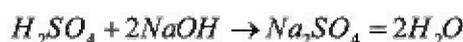
$$2 \times 1000 = 2000ppm \text{ ppm باله}$$

مسألة (٥)

في تجربة لتحديد تركيز حمض الكبريتيك H_2SO_4 بجهاز التوصيلية وجد أن حجم هيدروكسيد الصوديوم $NaOH$ الذي تركيزه $(0.1M)$ عند نقطة التكافؤ $(20ml) =$ فإذا كان حجم $H_2SO_4 = (100ml)$ احسب تركيز حمض الكبريتيك بالمولارية

الحل :

نكتب معادلة التفاعل أولاً :



من معادلة التفاعل نجد أن :

$$\frac{\text{no of mmoles of } H_2SO_4}{\text{no of mmoles of } NaOH} = \frac{2}{1}$$

$$\frac{M_{H_2SO_4} \times V_{H_2SO_4}}{M_{NaOH} \times V_{NaOH}} = \frac{2}{1}$$

$$\frac{M_{H_2SO_4} \times 100}{0.1 \times 20} = \frac{2}{1}$$

$$M_{H_2SO_4} = \frac{2(0.1 \times 20)}{100} = 0.04$$