

الباب الثالث والعشرون

البولاروجرافيا

النظرية : تعتبر البولاروجرافيا طريقة مهمة فى التحليل الكيمياءى ومقدمه من هيروفسكى (Heyrovesky) 1923.

وهذه الطريقة يرخص للتحليل الكيفى والكمى للمحلول المحتوى لمواد يمكن أن تختزل أو تتأكسد عند سطح الزئبق المستقطب. الأجهزة تبين التسجيل أوتوماتيكياً (ذاتياً) منحى الجهد - التيار. فى العمل، البولاروجرافيا ربما بسهولة يوطد مع مساعد يدوى للبولاروجرافيا كما هو مبين فى الشكل.

حيث الكاثود وهو قطب تنقيط زئبقى، والأنود ربما يعتبر قطب الكالوميل. المحلول المعين يكون عادة محلول كلوريد بوتاسيوم بوسيلة مقياس الجهد متغير للجهد يمكن تطبيقه بين الكاثود والأنود عديم الاستقطابية.

أميتر صغير يجهز لتسجيل التيار. والجهد المطبق يبين إذا الجهد للقطب التنقيط الزئبقى نسبياً للقطب الأنود والكالوميل الغير مستقطب.

يبين منحى تيار - الجهد الذى تم الحصول عليه فى 0.1 مولار كلوريد البوتاسيوم لوحدة وفى وجود 10^{-3} جرام أيون / لتر لكل من الزنك والتيتانيوم كما فى الشكل.

كما هو واضح معدل تغير التيار مع الجهد المطبق يعتبر قيمة عظمية عند جهد الترسيب للكاثيون.

ويصل التيار بعد قيمة نهاية ثابتة، i_L ، نهاية التيار التى تتناسب لتركيز المادة المختزلة. الارتفاع السريع للتيار مع الجهد يعطى موجة البولاروجرافيا. والجهد عند نقطة التعادل للموجه عبارة عن $\frac{1}{2}$ الموجه للجهد $(E_0)_{1/2}$. هذا الجهد ربما يشير بصفة ثابتة للمادة ومستقلة عن التركيز فى الأكسدة والإختزال الإنعكسية.

فمثلاً نصف موجة الجهد لكل من النحاس والزنك هى: - 0.03، - 1.06 على التوالي مشيراً إلى القطب القياسى (الكالوميل). ويستخدم التحليل الكروماتوجرافى للتحليل الكيفى، وكافية لإيجاد نصف

موجة الجهد فقط، والقياسات الكمية، كما أدخل الكوفيك (Ilkovic) هذه المعادلة:

$$i_L = 607 Z C D^{1/2} m^{3/2} t^{1/6}$$

حيث i_L - نهاية التيار بالأمبير، C - التركيز للمادة بالمليمول لكل لتر D - معامل الانتشار سم² كل ثانية، m - معدل المرور للأنبوبة، كتلة الزئبق المارة بالمليجرام لكل ثانية، t - الزمن الزيادة لواحد قطرة زئبق لكل ثانية، Z - عدد الإلكترونات الداخلة فى عملية الكيمياء الكهربية. كل الرموز الأخرى الموجودة فى المعادلة تعتبر ثوابت، i_c - تتناسب مع التركيز C . الأكسجين طبيعياً يختزل عند قطب الزئبق، وهذا يشارك مع صفات تيار - الجهد. بإذابة الأكسوجين يجب أن يزول قبل أن تجرى القياسات. صعوبة أخرى تواجه فى القياسات التحليلية فى الجهاز ألا وهى وجود أو ظهور أقصى بولاروجرافية على منحنى تيار - الجهد. هذه القيمة يمكن أن تزال بسرعة وذلك بعد إضافة كمية صغيرة من مادة نشطة سطحياً ممتصة مثل الجيلاتين. الزيلين أو الميثيل الأحمر. هذه المواد تعرف بالطاقة الفائقة العظمى.

التجربة : فحص الصفة البولاروجرافية لأيونات الزنك والنحاس :

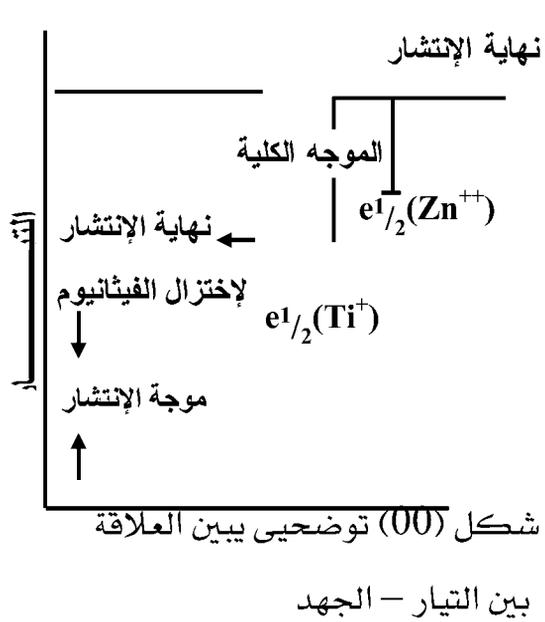
الطريقة : تحضر 500 مل محلول 3-10 جرام أيون / لتر كل واحد على حدة فى 0.1 عيارى من كلوريد البوتاسيوم (أو يكون عند الخلط كل واحد 0.1 عيارى) كمحلول اليكترولىتى للتعين. هذا المحلول المستخدم لثبات صفة تيار - الجهد.

فى جميع خطوات التجربة، المحلول يجب أولاً يزال الأكسوجين وذلك بواسطة مرور غاز النيتروجين على الأقل لمدة 5 دقائق.

- صل الخلية كما هى فى الشكل.
- فى الحجم الملائم للمخلوط البسيط لأقصى موجه وتيار.

- أعد التجربة بإضافة 0.01% جيلاتين. لاحظ تأثير المثبط على شكل الموجات وزوال التيار العالى. إشتق قيمة أو قيم أنصاف موجة الجهد بالإحتفاظ بالقطب المرجعى المشبع.
 - خفف المخلوط الأساسى 1.3 ، 1.5 ، 1.8 مرة بماء مقطر ثم أعد التجربة لكل تخفيف فى وجود الجيلاتين. ثم قارن العلاقة بين التركيز والتيار.
 - أعد الخطوة (1) مع بلورة كامثور تضاف إلى المخلوط. لاحظ تأثير الإضافة على $1/2$ موجة الجهد ونهاية التيار.
 - إشتق القيم النظرية للتيار النهائى بإستخدام معادلة الكوفيك وقارنها مع التجارب الأولى.
- D - لكل من الكالسيوم ، الزنك = 0.72×10^{-3} سم² / ثانية

جهاز بولاروجراف



تجربة : جهد التحلل :

النظرية : جهد التحلل لمحلول ينص على "أدنى كمية جهد ضرورية ومطلوبة لتؤدى إلى التحليل المستمر للمحلول".

بالنسبة للمحاليل المخففة جداً للأحماض والقواعد مثل حمض النترريك، الكبريتيك وهيدروكسيد الصوديوم، وهيدوكسيد البوتاسيوم. تحلل الجهد عند قطب خامل بلاتيني، تقريباً مماثلة، وكمية تحلل الجهدى 1.7 فولت.

هذا يوضح أن التفاعلات الكيميائية للمواد الرئيسية إثنين. بصرف النظر عن الميكانيكية. هما فقد الشحنة للهيدروجين عند الكاثود والأكسوجين عند الأنود.

نظرياً هذا الجهد يجب فقط أكبر منها بأقل كمية ممكنة (متناهية الصغر) عن جهد الخلية الإنعكاسى للأكسوجين - الأيدروجين، وتقرأ 1.23 فولت.

قبل عملية التحليل الحرة ما تبدأ، كمية من التيار متخلفة وملاحظة كما فى الشكل، هذه القيمة تساعد لبناء سطحين عند سطح التلامس بين القطب والمحلول كما هى المطلوبة لتحرر التحليل. والدائرة المطلوبة لتعيين تحلل فرق الجهد فى الشكل.

الطريقة : نحضر 50 مل تقريباً من حمض الكبريتيك 1 مول 0.1 عيارى توضع فى كأس ثم إغمس قطبين من البلاتين الخامل 0.5 سم².

- مساحة لكل قطب. يوضع الكأس على جهاز مقلب مغناطيسى مع الدوران الخفيف مع تيار هيدروجين غازى نقى لتجنب تداخل بواسطة الأكسوجين المذاب.

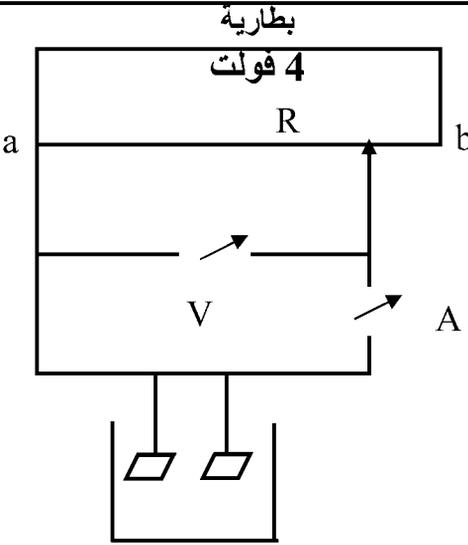
- وصل الخلية 4 فولت بالأقطاب مع مقاومة متحركة (R) فى وجود فولتامتر (مقياس للجهد)، ميليمتر (مقياس للتيار) (V) (A) على التوالى.

- المقاومة توصل أولاً بقرب النهاية a ولهذا فإن القوة الدافعة الكهربائية (emf) المطبقة. إحسب التيار والجهد.

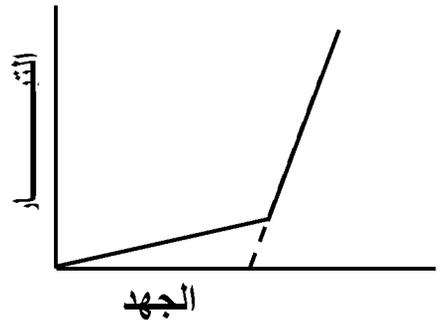
- حرك إلى خطوات أخرى وحتى (b) وسجل عند كل خطوة قيمة التيار والجهد. إستمر حتى خروج الغاز من على سطح الأقطاب المرئى.

الحساب :

- ضع القراءات على الرسم التيار مقابل الجهد
- إجعل الخط (المنحنى) الرأسى بداية التحلل ومد المستقيم ليتقابل خط الجهد. ثم إقرأ القيمة وهى التى تقابل قيمة التحلل.



شكل (يبين الأجهزة المستخدمة فى التحليل الجهدى)



شكل يبين منطقة الجهد اللازمة للتحلل الحر

مثال :

الخلية الإتصالية عويرت بواسطة ملئها بمحلول 0.02 عيارى من كلوريد البوتاسيوم للإتصال النوعى 0.002768 مقلوب الأوم وقياس المقاومة عند 25°C والتى وجدت 457.3 أوم. والخلية بعد ذلك ملئت بمحلول من كلوريد الكالسيوم 0.555 جرام لكل لتر. والمقاومة المقاسة 1050 أوم. إحسب الآتى:

1- ثابت الخلية

2- الإتصالية النوعية للمحلول

3- مكافئ الإتصالية للمحلول.

$$\frac{1}{457.3} = \frac{1}{R} \text{ a - الإتصالية لمحلول كلوريد البوتاسيوم الملاحظة}$$

(مقلوب الأوم)

$$1.266 = 0.002768 \times 457.3 = \text{ثابت الخلية}$$

$$\frac{1}{1050} = \frac{1}{R} \text{ b - الإتصالية لمحلول كلوريد الكالسيوم}$$

(مقلوب الأوم)

$$\times 1.266 = K \text{ الإتصالية النوعية لمحلول كلوريد الكالسيوم}$$

$$10^{-3} \times 1.206 = \frac{1}{110.994}$$

مقلوب الأوم

$$55.5 = \frac{110.994}{2} = \text{C- الوزن المكافئ لكلوريد الكالسيوم}$$

$$0.555$$

$$\text{عيارية المحلول} = \frac{0.555}{55.5} = 0.01 \text{ عيارى}$$

$$\frac{1000}{0.01} \times 10^{-3} \times 1.206 = \frac{1000}{N} = K \text{ مكافئ الإتصالية للمحلول}$$

$$120.6 = \text{مقلوب الأوم}$$

مثال :

عينة من الماء العسر المعروف يحتوى على كبريتات الكالسيوم وبيكربونات الكالسيوم المعدة للتحليل، عند 18°C الإتصالية النوعية للماء هي 0.001 مقلوب الأوم. سخن الماء للغليان بدون فقد فى الوزن، بعد ذلك برد حتى 18°C . بينما الإتصالية النوعية وجدت 0.000176

مقلوب الأوم. بفرض أن لكل ملح Λ/Λ^∞ كانت 0.85، وعند التسخين للغليان الكالسيوم بيكربونات حولت إلى كربونات الكالسيوم غير ذائب CaCO_3 . إحسب تركيز كل من كبريتات الكالسيوم (الدائمة)، وبيكربونات الكالسيوم (غير دائم)، عبر النتائج بالجرام لكل لتر. مكافئ الإتصالية الأيونية النهائية هي: للكالسيوم $\text{II} = 51$ ، الكبريتات (II) $\text{II} = 68$ ، البيكربونات (I)، 35 مقلوب الأوم.

$$\text{الإتصالية النوعية لكبريتات الكالسيوم} = 0.00076$$

$$\text{الإتصالية النوعية لبيكربونات الكالسيوم} = 0.001 - 0.00076 = 0.00024 =$$

ومكافئ الإتصالية عند التخفيف النهائي :

$$\text{بالنسبة لكبريتات الكالسيوم} = 68 + 51 = 119 \text{ مقلوب الأوم}$$

$$\text{بالنسبة لبيكربونات الكالسيوم} = 35 + 35 + 51 = 121 \text{ مقلوب الأوم}$$

بفرض أن درجة التفكك لكل ملح هي (α)

$$0.85 = \frac{\Lambda_r}{\Lambda^\infty} = \text{إذا}$$

$$\text{وبالتالي: بالنسبة لكبريتات الكالسيوم} \Lambda_r = 119 \times 0.85 =$$

$$101.15 \text{ فولت أوم}$$

$$\text{وبالنسبة لبيكربونات الكالسيوم} \Lambda_r = 120 \times 0.85 =$$

$$102.85 \text{ فولت أوم}$$

$$\text{ومن العلاقة} \Lambda_r = K \times \frac{1000}{N}$$

وعيارية كل من المركبات الكالسيوم (كبريتات والبيكربونات)

يمكن حسابها كما يلي :

$$0.00076 \times 1000$$

$$\text{عيارية كبريتات الكالسيوم} = \frac{10^{-3} \times 6.623}{0.85 \times 119} =$$

$$0.85 \times 119$$

$$0.00024 \times 1000$$

$$10^{-3} \times 2.34 = \frac{\quad}{0.85 \times 121} = \text{عيارية بيكرينات الكالسيوم}$$

$$136.12$$

$$68.07 = \frac{\quad}{2} = \text{الوزن المكافئ لكبريتات الكالسيوم}$$

$$162.12$$

$$81.06 = \frac{\quad}{2} = \text{الوزن المكافئ لبيكرينات الكالسيوم}$$

تركيز كبريتات الكالسيوم = 0.450 جرام / لتر

تركيز بيكرينات الكالسيوم = 0.1897 جرام / لتر

مثال :

محلول منظم يحتوى 0.01 مول حمض لاكتيك
($K_a = 2.512 \times 10^{-4}$) و 0.05 مول محلول لاكتات صوديوم
لكل لتر.

احسب :

a- الرقم الأيدروجيني للمحلول المنظم ، التغير فى الرقم
الأيدروجيني عندما خمسة مللى لتر من نصف عيارى محلول
هيدروكلوريد أضيف إلى واحد لتر لهذا المحلول.

بالنسبة لمخلوط منظم للحمض الضعيف والملح له ، الرقم الأيدروجيني
يمكن حسابه من هذه العلاقة :

$$PH = p K_a + \log \frac{\text{salt}}{\text{acid}}$$

$$3.6 = pK_a ، 10^{-4} \times 2.512 = K_a \text{ حيث}$$

$$pH = 3.60 + \log \frac{0.05}{0.01} = 4.30$$

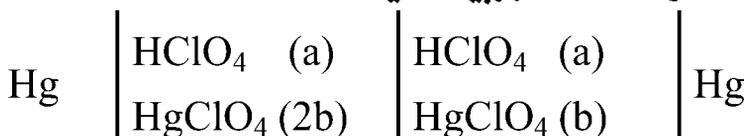
b - خمسة مللى لتر 0.5 عيارى من حمض الهيدروكلوريك عندما يضاف إلى واحد لتر من المحلول المنظم سيخفف حوالى 200 مرة، وهذا يعنى أن حمض الهيدروكلوريك 0.0025 مولار. هذه الكمية تحول 0.0025 مول لخلات الصوديوم إلى حمض اللاكتيك. هذه العلاقة إذاً تعطى:

$$\text{pH} = 3.60 + \log \frac{0.0500 - 0.0025}{0.010 - 0.0025} = 4.18$$

∴ التغير فى الرقم الأيدروجينى

$$\text{pH} = 4.30 - 4.18 = 0.12 \text{ pH unit}$$

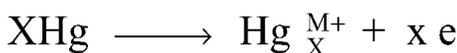
مثال : القوة الدافعة الكهربية للخلية :



تم قياسها عند قيم مختلفة (a ، b). القيم التى حصلنا عليها كما يلى:

القوة الدافعة الكهربية		10^4 (b) مول/لتر		10^4 (a) مول/لتر
8.9		27.50		8.17
8.9		5.5		8.17
8.9		5.5		2.36
8.9		1.062		0.59

بين كيف يمكن حساب من هذه النتائج الذرية أيون الزئبقوز فى المحلول المائى. لو أن الذرية للأيون هى (X)، العملية تحدث عندما يمر واحد فارادى للتيار خلال الخلية من اليمين لليساار من الخلية ؟



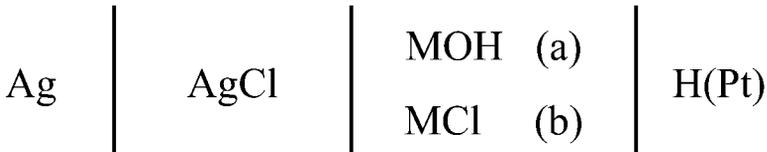
وعند الناحية اليمين القطب يعمل على أنه أنود، الإنعكاسية تأخذ مكان عند القطب اليسار (القطب الكاثود). بناءً إلى وجود زيادة من

HClO_4 على كلا الناحيتين للخلية، محلول جهد الإتصال يمكن إهماله، نفرض أن فوق كلورات الزئبقوز تتأين كاملاً، والتحليلية ستتأثر بالوقف بواسطة الزيادة بوجود بيركلورات الحمض، القوة الدافعة الكهربائية لتركيز الخلية بدون إنتقال تبين بواسطة :

$$E = \frac{2.303 RT}{XF} \text{Log} \frac{2b}{O} = \frac{0.059}{X} \log 2$$

والتي تعطى $(X) = (2)$. أيون الزئبقوز إذا ثنائى الذرية فى المحلول المائى.

مثال : القوة الدافعة الكهربائية للخلية :



حيث M^- تبين المعدن القلوى، المقاسة لكل من $\text{KCl} + \text{KOH}$ وكذلك بالنسبة $\text{LiOH} + \text{LiCl}$. والنتائج التى حصلنا عليها أسفل، باستخدام $(a) = 0.01$ مول/1000 جرام ماء، $(b) =$ أيضا يعبر بالمول/1000 جرام ماء.

(b)	- KCl -	EmV	(b)	- LiCl -	E ₁ mV
0.01		1050.7	0.01		1050.2
0.02		1032.9	0.02		1032.1
0.03		1022.6	0.04		1013.8
0.04		1015.2	0.05		1007.9
0.05		1009.6	0.09		992.2
0.07		1000.9			

باستخدام الأرقام السابقة. عين ثابت التآين $K\omega$ للماء.

فرق الجهد القياسى لنصف الخلية $\text{Cl}^-/\text{AgCl}/\text{Ag}$ عند 25°C هو:
 $e_0 = 222.5 \text{ V}$

القوة الدافعة الكهربية للخلية لقيم مختلفة (a ، b) يمكن التعبير عنها فى المعادلة الآتية:

$$E = e_0 - \frac{RT}{F} \ln a_{\text{Cl}^-} - \frac{RT}{F} \ln a_{\text{H}^+}$$

حيث (a) - تبين النشاطية . إذاً :

$$A_{\text{H}^+} = \frac{K_{\omega}}{a_{\text{OH}^-}}$$

لهذا :

$$E = e_0 - \frac{RT}{F} \ln (b) \gamma_{\text{Cl}^-} - \frac{RT}{F} \ln \frac{K_{\omega}}{a_{\gamma_{\text{OH}^-}}}$$

$$= e_0 - \frac{RT}{F} \ln K_{\omega} + \frac{RT}{F} \ln \frac{(a)}{(b)} + \frac{RT}{F} \ln \frac{\gamma_{\text{OH}^-}}{\gamma_{\text{Cl}^-}}$$

من المتوقع أن معامل النشاطية يتغير تقريباً خطياً مع (a + b).
 إذاً بحساب قيم المعادلة :

$$E' = E + \frac{RT}{F} \ln \frac{(b)}{(a)}$$

وبرسم E' مقابل (a + b) ، واحد يعين بواسطة المد إلى $(a + b) = 0$ والقيمة :

$$e_0 = \frac{RT}{F} \ln K_{\omega}$$

باستخدام القيم السابقة الجدولية ، نرى أن :

$$e_0 = \frac{RT}{F} \ln K_{\omega} = 1050.6 \text{ mv}$$

$$e_0 = 222.5 \text{ mv} \quad : \hat{\Delta}_1$$

$$\text{Log } K_w = - 13.998$$

$$K_w = 1 \times 10^{-14} \text{ at } 25^\circ\text{C}.$$

*** **