

الفصل العاشر

قياسات القوة الدافعة الكهربائية

(1) جهد القطب القياسى :

جهد القطب القياسى أو العادى للمعدن هو جهد المعدن عندما ينغمر فى محلول يحتوى على أيونات (كاتيونات أو أنيونات) عند فعالية قدرها الوحدة. وتساوى عددياً القوة الدافعة الكهربائية (e.m.f.) الناتجة عندما يرتبط نظام القطب مع قطب الهيدروجين (العارى) والذي يعتبر جهده يساوى صفراً.

وتبعاً لقانون نرنست يكون الإزدواج Ag/Ag^+ (قطب الفضة المغمور فى محلول من أيونات الفضة فعاليتها تساوى a)، جهد القطب e للإزدواج يرتبط بجهد القطب القياسى e_0 بالعلاقة التالية:

$$e = e_0 + \frac{RT}{ZF} \ln a_{Ag^+}$$

حيث R هى الثابت العام للغازات مقدراً بال جول.

T هى درجة حرارة المطلقة التى أجريت عندها التجربة

Z هى تكافؤ أيون الفضة، F هى الفاراداي بالكولوم

حيث إن الفعالية تساوى حاصل ضرب التركيز C (فى) معامل الفعالية γ أى أن

$a = C \cdot \gamma$. ويمكن كتابة المعادلة السابقة على الصورة التالية :

$$e = e_0 + \frac{RT}{F} \ln C + \frac{RT}{F} \ln \gamma$$

$$e - \frac{RT}{F} \ln C = e_0 + \frac{RT}{F} \ln \gamma$$

بفرض أن الجزء الأيسر من العلاقة السابقة يرمز له بالرمز y (عند

$$\therefore y = e_0 + 0.059 \log \gamma \quad (25^\circ C)$$

تبعاً لنظرية الإلكترونات القوية يمكن حساب قيمة $\log \gamma$ من العلاقة التالية :

$$\log \gamma = -0.5 z^2 \sqrt{U}$$

حيث إن U هى القوى الأيونية للمحلول وتعطى بالعلاقة التالية :

$$U = \frac{1}{2} \sum m z^2$$

حيث إن m هي المولارية. أما z فهي تكافؤ الصنف الأيوني. ويمكن وضع العلاقة السابقة في الصورة التالية :

$$y = e_0 - 0.059 \times 0.5 z^2 \sqrt{U}$$

برسم العلاقة بين y ، $\sqrt{U}$ ، نحصل على خط مستقيم ميله يساوى :

$$- 0.059 \times 0.5 z^2 \quad \text{والجزء المقطوع عند } U=0 \text{ تعطى قيمة } e_0.$$

ولتقدير الجهد (e) لقطب ما بالنسبة لقطب قياسي (على سبيل المثال قطب الهيدروجين القياسي) يمكن للقطب أن يزدوج مع قطب مرجع ذو جهد معروف بالنسبة لنفس القياس. يمكن قياس القوة الدافعة الكهربائية ($e.m.f$) بطريقة الإتزان بوخبدورف كما هو موضح في الرسم التالى شكل (34).

شكل (34)

جهاز لقياس القوة الدافعة الكهربائية لخلية بطريقة الاتزان

كمراجع قياس للقوة الدافعة الكهربى ($e.m.f$) تستخدم خلية ويستون كادميوم ($E_s = 1.0183 \text{ volt}$) عند 25°C . يتوازن الخلية القياسية والخلية الأخرى ذات القوة الدافعة الكهربائية المجهولة منفصلين مع مصدر للتيار وهى عبارة عن مركم حامضى جهده (2 volt) تتضح نقطة التوازن وذلك من ملاحظة إعطاء الجلفانوميتر تياراً قدره صفراً (G). إذا كانت الأطوال المقابلة للجهد على السلك هى L_x ، L_s

$$\text{على التوالى يمكن حساب } E_x \text{ من العلاقة } \frac{E_x}{E_s} = \frac{L_x}{L_s}.$$

يمكن حساب جهد القطب e وذلك من العلاقة:

$$E_x = e_+ - e_-$$

حيث e_+ هي جهد القطب المتصل بالطرف الموجب، e_- هي جهد للقطب المتصل بالطرف السالب.

التجربة : تعيين جهد القطب القياسى للفضة

الطريقة :

(1) حضر 250 ml من محلول نترات الفضة عياريتها 0.2N وبالتخفيف المناسب حضر 100 ml من محاليل عيارتها على التوالي : 0.01N ، 0.02 ، 0.05 ، 0.1.

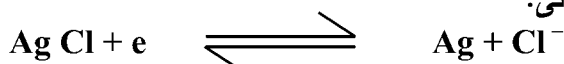
(2) من خلال قنطرة ملحية لمحلول نترات البوتاسيوم المشبع يتم ازدواج قطب الفضة في كل من المحاليل السابقة مع قطب الكالوميل المشبع والمرجع حيث جهده هو ($e_h = 0.242 \text{ volt}$) عند 25°C تقاس القوة الدافعة الكهربائية (e.m.f) ومنها نحسب قيمة e .

(3) نحسب قيمة $y = e - 0.059 \log C$ لكل محلول. إحسب قيمة $\sqrt{U}$ المقابلة .

(4) إرسم العلاقة بين y ، $\sqrt{U}$ ثم إحسب قيمة الجهد القياسى e_0 .

(2) أقطاب من النوع الثانى :

قطب معدن الفضة الملامس لمحلول من أيونات الفضة والمستخدم فى التجارب السابقة يمثل قطباً من النوع الأول أما القطب من النوع الثانى فيشتمل على معدن ملامس لمحلول مشبع لأحد أملاحه الشحيحة الذوبان والمثال على هذا النوع قطب الكالوميل وقطب الفضة - كلوريد الفضة. ويكون التفاعل فى قطب الفضة - كلوريد الفضة هو كالتالى:



وتبعاً لمعادلة نرنست Nersnt equation يعطى جهد القطب بالعلاقة التالية :

$$e_{\text{Ag/AgCl}} = e_0 + \frac{RT}{F} \ln \frac{a_{\text{AgCl}}}{a_{\text{Ag}} a_{\text{Cl}^-}}$$

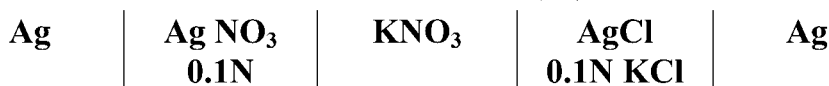
وحيث إن فعالية المعدن وكلوريد الفضة الصلبة هي الوحدة تختصر المعادلة السابقة إلى :

$$e_{Ag/AgCl} = e_0 - 0.59 \log a_{Cl^-}$$

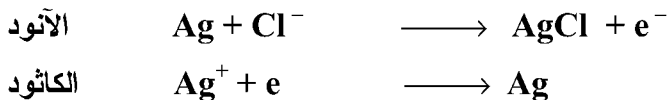
$$e_{Ag/AgCl} = 0.222 \text{ volt at } 25^\circ\text{C}$$

يختلف جهد القطب باختلاف فعالية أيونات الكلوريد في المحلول وكتطبيق يمكن الحصول على حاصل الذوبانية K_s لكلوريد الفضة من قياسات القوة الدافعة الكهربائية e.m.f للخلية المتضمنة Ag/Ag^+ كالتردد من النوع الأول، قطب $Ag/AgCl$ كأحد أقطاب النوع الثاني شكل (35).
يمكن توضيح الخلية كما هو واضح في الشكل (35).

شكل (35) خلية لقياس القوة الدافعة الكهربائية



يمكن كتابة تفاعلات الأقطاب كما يلي :



لذا يكون التفاعل الكلى للخلية هو:



وتكون القوة الدافعة الكهربائية e.m.f للخلية هي:

$$E = E_0 - \frac{RT}{F} \ln \frac{a_{\text{AgCl}}}{a_{\text{Ag}^+} \cdot a_{\text{Cl}^-}}$$

حيث إن $a_{\text{AgCl}} = 1$ ، يمكن كتابة المعادلة كالتالى :

$$E = E_0 + \frac{RT}{F} \ln a_{\text{Ag}^+} \cdot a_{\text{Cl}^-}$$

a_{Ag^+} هي فعالية أيونات الفضة فى محلول نترات الفضة، a_{Cl^-} هي فعالية أيونات الكلوريد فى محلول 0.1N من كلوريد البوتاسيوم، E_0 هي القوة الدافعة الكهربائية القياسية للخلية، يمكن التعبير عن E_0 كما يلى :

$$E_0 = e_{0 \text{ Ag/Ag}^+} - e_{0 \text{ Ag/AgCl}} = 0.799 - 0.222 = 0.577 \text{ volt}$$

حيث إن كلوريد البوتاسيوم مشبع بكلوريد الفضة وعليه:

$$a_{\text{Ag}^+} \cdot a_{\text{Cl}^-} = K_s$$

بالتعويض فى المعادلة السابقة نحصل على :

$$E = E_0 + \frac{RT}{F} \ln \frac{(a_{\text{Ag}^+})_{\text{AgNO}_3}}{(a_{\text{Ag}^+})_{\text{KCl}}} \cdot K_s$$

$$= 0.5777 + 0.059 \log \frac{(a_{\text{Ag}^+})_{\text{AgNO}_3}}{(a_{\text{Ag}^+})_{\text{KCl}}} + 0.059 \log K_s$$

الخلية السابقة يمكن إعتبارها خلية تركيز بدون نقل حيث أيون الفضة فعاليتيه

هى $(a_{\text{Ag}^+})_{\text{AgNO}_3}$ ، $(a_{\text{Ag}^+})_{\text{KCl}}$. وعليه تكون قيمة القوة الدافعة الكهربائية e.m.f

$$E = 0.059 \log \frac{(a_{\text{Ag}^+})_{\text{AgNO}_3}}{(a_{\text{Ag}^+})_{\text{KCl}}}$$

بالتعويض فى المعادلة السابقة نحصل على
 $-0.577 = 0.059 \log K_s$

$$K_s = 1.5 \times 10^{-10}$$

التجربة: تعيين حاصل الإذابة لكوريد الفضة

الطريقة :

(1) حضر 100 ml من محلول نترات الفضة عياريته بالضبط 0.1N وكذا محلول 0.1N من كلوريد البوتاسيوم.

(2) ركب الخلية كما هو واضح فى الشكل السابق مستخدماً سيلكين من الفضة كأقطاب وينتج كلوريد الفضة بإضافة نقطتين من محلول نترات الفضة إلى غرفة كلوريد البوتاسيوم.

(3) تقاس القوة الدافعة الكهربائية للخلية كما سبق شرحه.

الحسابات :

(1) بمعرفة فعالية محلول 0.1N من نترات الفضة وهى 0.075. إحسب الفعالية لأيون Ag^+ فى محلول مثل الذى هو أماننا مستخدماً العلاقة السابقة

$$E = 0.059 \log \frac{(a_{Ag^+})_{AgNO_3}}{(a_{Ag^+})_{KCl}}$$

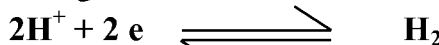
(2) على فرض أن كلوريد البوتاسيوم يتفكك تفككاً كاملاً إحسب K_s كما يلى :

$$K_s = (a_{Ag^+})_{KCl} \times 0.1$$

قارن القيمة التى حصلنا عليها بالنتيجة التى يحصل عليها بطريقة نظرية.

3- قطب الهيدروجين الدليل :

لتقدير الرقم الهيدروجين بالطريقة الكهربائية يستخدم قطب الهيدروجين، القطب الزجاج، قطب الكوبنهدرون وكذا قطب (المعدن - أكسيد المعدن) بهذه الأقطاب فإن الجهد الذى نحصل عليه دالة لفاعلية أيون الهيدروجين للمحلول الذى يوجد فيه القطب. ولقطب الهيدروجين يمكن تمثيل التفاعل الآتى :



وتبعاً لمعادلة نرنست يعطى جهد القطب e_h بالعلاقة التالية :

$$e_h = e_o + \frac{RT}{2F} \ln \frac{(a_{H^+})^2}{PH_2}$$

e_o هو الجهد القياس أى الجهد عندما يكون فعالية الهيدروجين a_{H^+} ، الضغط الجزئى للهيدروجين P_{H_2} الإثنان مساويات للوحدة وعندها يكون الجهد مساوياً للصفر. وعند ضغط جوى قدره 1 جو لغازا لهيدروجين يكون الإختلاف فى الجهد بإختلاف الرقم الهيدروجينى كالآتى :

$$e_h = 0.059 \log a_{H^+} = - 0.059 PH \text{ at } 25^\circ C$$

ولإختبار قطب الهيدروجين سيسمح لغاز الهيدروجين المنقى لتشبييع شريحة بلاتين مبلتنة مغمورة فى المحلول المختبر. والشكل البسيط لهذا القطب يوضحه الرسم التالى تبعاً لهلدبراند.

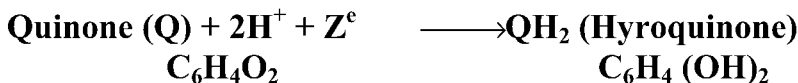
شكل (36) قطب الهيدروجين

واستخدام القطب الزجاجى لقياس الأس الهيدروجينى يعتمد على الحقيقة القائلة بأن الغشاء الزجاجى الرقيق جداً الذى يفصل بين محلولين رقمهما الهيدروجينى مختلف يتولد عنه جهد وهذا الجهد يكون دالة لفعالية أيون الهيدروجين ولهذا القطب يكون ترتيب الخلية كالتالى :

قطب كالوميل	محلول معروف	محلول مجهول	قطب كالوميل
	رقمه الهيدروجينى	رقمه الهيدروجينى	

غشاء زجاجى

يملاً إنتقاخ زجاجى مقاومته منخفضة بمحلول منظم معروف ويغمس فيه قطب قياسى على سبيل المثال قطب الكالوميل. ويغمر الألكترود على هذه الصورة فى المحلول المجهول الرقم الهيدروجينى له ويغمر فى نفس المحلول قطب قياسى آخر. وتكون القوة الدافعة الكهربائية دالة خطية للتغير فى الرقم الهيدروجينى للمحلول الداخلى والخارجى. وقبل الإستخدام ينصح بمعايرة القطب الزجاجى بمحلول منظم يكون رقمه الهيدروجينى معلوم ولا ينصح بإستخدام هذا القطب للقياس فى المحاليل القلوية. لقطب الكوينهدرون يقدر الإختلاف فى الجهد بالرقم الهيدروجينى بالإتزان الإنعكاسى بين الكينون (Q) وصورته المختزلة الهيدروكينون (QH₂) فى وجود أيونات الهيدروجين. ويركب القطب بغمس قطعة من شريحة من البلاتين أو الذهب فى المحلول المراد قياسه وذلك بعد تشبعه بالكوينهدرون (مركب مكون من نسبة متساوية من الكينون والهيدروكينون). ويتميز الكوينهدرون بأنه شحيح الذوبان فى المحاليل المائية. قليل من المليجرامات من المادة كافية للتشبع. ويمكن تمثيل التفاعل للقطب كالتالى:



باستخدام معادلة نرنست يعطى جهد القطب بالمعادلة التالية :

$$e_Q = e_o + \frac{RT}{2F} \ln \frac{a_Q (a_{\text{H}^+})^2}{a_{\text{QH}_2}}$$

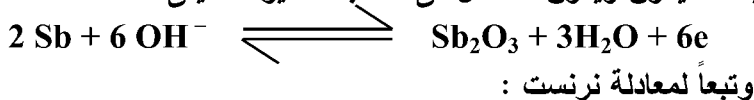
يتفكك الكوينهدرون فى المحاليل المائية معطياً مخلوطاً بنسبة متساوية فى الكميات من الكينون والهيدروكينون. وتكون النسبة a_Q/a_{QH_2} هى الوحدة وتختصر المعادلة الأخيرة إلى :

$$e_q = e_o - 0.059 \text{ pH}$$

$$= 0.6994 - 0.059 \text{ pH at } 25^\circ\text{C}$$

يستخدم قطب الكوينهدرون فى المحاليل الحمضية والمتعادلة فقط فى المحاليل القلوية يتفكك الهيدروكينون كأنه حمض وتكون النسبة a_Q/a_{QH_2} لا تساوى الوحدة. والمعدن الملامس لمحلول مشبع لأحد أكاسيده الشحيحة الذوبان أو أحد

هيدروكسيدات الشحيحة الذوبان يكون ما يسمى بقطب المعدن - أكسيد المعدن.
والأمثلة على ذلك هو الزئبق - أكسيد الزئبق، الفضة - أكسيد الفضة، الأنتيمون -
أكسيد الأنتيمون ويكون التفاعل في القطب الأخير كما يلي :



$$e_{\text{Sb} / \text{Sb}_2\text{O}_3} = e_o - \frac{RT}{6F} \ln (a_{\text{OH}^-})^6$$

$$= e \log a_{\text{OH}^-}$$

يعتبر فعالية كل من Sb ، Sb_2O_3 ، H_2O هي الوحدة وحيث أنه في المحاليل المائية يكون حاصل ضرب $a_{\text{H}^+} \times a_{\text{OH}^-}$ ثابتاً ويساوى الحاصل الأيوني للماء k_w فإنه يكون:

$$a_{\text{OH}^-} = k_w / a_{\text{H}^+}$$

وبالتعويض في المعادلة السابقة نحصل على :

$$E_{\text{sb/sb}_2\text{O}_3} = e_o - 0.059 \log k_w + 0.059 \log a_{\text{H}^+}$$

$$= e'_o - 0.059 \text{ pH at } 25^\circ\text{C}.$$

تختلف جهد القطب خطياً مع الرقم الهيدروجيني pH.

التجربة: تقدير الأس الهيدروجيني لمحلول بإستخدام أقطاب الهيدروجين

والكويتهيدرون

المواد المستعملة: أنظر الشكل

الطريقة :

(1) حضر 250 ml من كل من محلول حمض HCl عياريته 0.1N، ثنائى

فثالات البوتاسيوم 0.1M حضر مخلوطين من المحلول المنظم كالتالى:

(I) 50 ml ثنائى فثالات 0.1M + 32.9ml من 0.1N حمض HCl

(II) 50 ml ثنائى فثالات 0.1M + 6.0 ml من 0.1N HCl يخفف كل

خليط إلى 100 ml بالماء المقطر.

(2) للقياسات باستخدام قطب الهيدروجين يتم تركيب الخلية كما هو موضح في الشكل (37). غاز الهيدروجين المستخدم للقطب يأتي من جهاز كب وينقى بجعله يمر بالترتيب في بترجالول قلوى، 1% برمنجنات البوتاسيوم، ثم 2% كبريتات النحاس. يترك الغاز ليمر في المحلول الذى يراد إختباره لمدة تتراوح من 10 min إلى 15 min للتخلص من الأكسوجين المذاب.

(3) تقاس القوة الدافعة الكهربائية (E) e.m.f. للخلية لكل من المخاليط المنظمة بإتباع الخطوات سالفة الذكر. يستخدم قطب الكالوميل المشبع كمرجع قياسى.

(4) للقياس باستخدام قطب الكوينهدرون. تستخدم الخلية المرسومة في الشكل (38). بعد إضافة الكوينهدرون يبقى المحلول لمدة تصل إلى 10 min وذلك حتى تمام الإتزان. تقاس القوة الدافعة الكهربائية e.m.f لكل مخلوط منظم.

الحسابات :

$$(1) \text{ من العلاقة العامة: } E = e_+ - e_-$$

إحسب جهد الهيدروجين e_h ، جهد الكوينهدرون e_Q لكل مخلوط منظم.

$$(2) \text{ لحساب الرقم الهيدروجينى pH فى المعادلات } e_h = -0.059 \text{ pH}$$

$$e_Q = 0.6994 - 0.059 \text{ pH}$$

ملاحظة: قيمة المقطع $2.303 RT/F = 0.059$ عند 25°C ويمكن تحويله

تبعاً لدرجة الحرارة التى يتم عندها القياس.

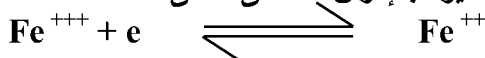
شكل (37): قياسات القوة الدافعة الكهربائية باستخدام قطب الهيدروجين

شكل (38): قياسات القوة الدافعة الكهربائية باستخدام قطب بلاتين

(4) المعايرة بمقياس الجهد :

لإجراء المعايرة باستخدام فرق الجهد تعتمد الطريقة على تتبع الاختلاف أو التغير في الجهد لقطب الدليل الذي يعمل تبعاً للنظام المتبع. ففي معايرة الحمض بالقاعدة يكون التغير في فعالية أيون الهيدروجين أثناء عملية المعايرة هو الأساس الصحيح. ويكون قطب الهيدروجين في هذه الحالة هو القطب المناسب. في نظام الأكسدة/الاختزال (المعايرة) يكون الحد الفاصل هو التغير في النسبة oxidant/reductant. العامل المؤكسد / العامل المختزل. ويستخدم معدن خاص مثل البلاتين كقطب دليل مناسب في المعايرات بالترسيب.

وكمثال لتقدير الفضة على هيئة كلوريد فضة يكون الدليل المناسب هو قطب معدن الفضة. تتميز المعايرات بمقياس الجهد عن المعايرات العادية التي تستخدم أدلة كيميائية لكشف نقطة النهاية أنه يمكن استخدامها في المحاليل الملونة أو العكرة. ويمكن أيضاً إجراء القياس عند تركيزات منخفضة حتى $10^{-3}M$ وكمثال على معايرات الأكسدة - الاختزال هي تلك التفاعلات التي يتأكسد فيها الحديدوز ببرمنجنات البوتاسيوم في وسط حمضي - جهد الأكسدة - الاختزال. والحادث عند قطب خامل يمكن تقديره بالإنتران العكسي التالي :



وتطبيقاً لمعادلة نرنست تؤدي إلى العلاقة التالية:

$$e_{\text{Redox}} = e_o + \frac{RT}{zF} \ln \frac{a_{\text{oxidant}}}{a_{\text{reductant}}}$$

$$e_{\text{Redox}} = e_o + 0.059 \log \frac{a_{\text{Fe III}}}{a_{\text{Fe II}}}$$

حيث Z عدد الإلكترونات الداخلة في التفاعل وهي $= 1$ ، a تشير إلى الفعالية. الجهد هنا هو دالة لوغاريتمية للنسبة $\text{Fe}_{\text{III}}/\text{Fe}_{\text{II}}$. عند إضافة البرمنجنات بالتدريج تزيد النسبة السابقة وبالتالي فإن الجهد يصير أكثر موجبية. تصل سرعة التغير إلى الحد الأقصى عند نقطة النهاية وعندها يتم أكسدة كل الحديدوز. من هذه النقطة فصاعداً يمكن تغيير الجهد بنظام $\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{++}$ والتي تمتلك قيم مختلفة للمقطع e_o . عندما يزدوج القطب مع قطب قياس مرجعي على سبيل المثال قطب كالوميل مشبع. فإن القوة الدافعة الكهربائية الملاحظة أثناء عملية المعايرة تتبع نفس المسار. يرسم العلاقة بين القوة الدافعة الكهربائية (أو ببساطة طول السلك L على القنطرة) مع حجم المعايير نحصل على منحنى شبيه بذلك المبين في شكل (39). بفحص هذا المنحنى يمكن تحديد نقطة النهاية. يمكن تحديد نقطة النهاية بطريقة أكثر دقة وذلك برسم سرعة تغير القوة الدافعة الكهربائية مع متوسط حجم المعايير كما هو موضح في الشكل (40). تحدد قمة المنحنى التفاضلي نقطة النهاية.

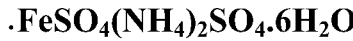
التجربة : تقدير قوة محلول الحديدوز

شكل (39): العلاقة بين القوة الدافعة الكهربائية وحجم المعايير

شكل (40): معدل تغير القوة الدافعة الكهربائية مع متوسط حجم المعايير

الطريقة:

(1) حضر 100 ml من محلول N/10 من برمنجنات البوتاسيوم وعابرها مع حمض الأكساليك لضبط عياريتها يمكن استخدام محلول N/10 من:



(2) ركب الخلية كما هو موضح في الشكل (41) تستخدم قطب الكالوميل المشبع كقطب قياسى مرجعى.

(3) انقل 25 ml من محلول الحديدوز إلى كأس يحتوى على 25 ml ماء مقطر. أضف 1 ml من حمض الكبريتيك المركز تم سحنه إلى حوالي 80°C .

(4) إغمس قطب البلاتين الدليل ثم وصل الدائرة لقياس emf بالطريقة المعتادة. ثم حدد بالدقة المناسبة نقطة الإتزان على سلك القنطرة.

(5) صب البرمنجنات من السحاحة مبتدئاً بأحجام 2ml، 3ml، 5ml ثم بعد ذلك نقطة قرب نقطة النهاية. عين التغيرات في emf الحادثة. إستمر في إضافة البرمنجنات حتى يصير المحلول لونه أحمر.

الحسابات :

(1) بمعرفة طول التعديل على سلك القنطرة L، حجم البرمنجنات المستخدمة بالحجم V. إرسم العلاقة بين L، V حتى نحصل على منحنى معايرة عادى.

(2) إحسب النسبة $\Delta L/\Delta V$ ثم إرسم القيم الناتجة مع الحجم V للحصول على منحنى المعايرة التفاضلى.

(3) قارن نقطة النهاية من المنحنين. ثم إحسب قوة محلول الحديدوز.

شكل (41): قياس التغير في القوة الدافعة الكهربية مع متوسط المعايرة

(5) فولطية الإنحلال :

تعرف فولطية الإنحلال لمحلول ما بأنها أقل فولت مستخدم يكون لازماً ليسبب تحللاً كهربياً مستمراً للمحلول لمعظم المحاليل المخففة بالماء للأحماض والقواعد مثل: HNO_3 , H_2SO_4 , KOH , NaOH فولطية الإنحلال بإستخدام أقطاب البلاتين الخاملة تكون في الغالب واحدة وتصل إلى 1.7 volt فولت ويمكن تفسير ذلك إعتماًداً على الحقيقة القائلة بأنه في كل هذه المحاليل يحدث التفاعلات الكهروكيميائيان الأساسيان بغض النظر عن خط سير التفاعل هي معادلة أيونات الهيدروجين عند الكاثود وأيونات الأكسوجين عند الأنود.

ونظرياً لا بد لهذه الفولطية أن تكون أكبر بكمية طفيفة عن تلك التي لخلية إنعكاسية للأكسوجين والهيدروجين وهي 1.2V ويمكن تحديد الفرق بمدى فوق الفولطية اللازمة لتفاعلات الأقطاب الغير إنعكاسية اللازمة للسريان عند مدى معين. قبل بداية التحلل الكهربى يلاحظ قدر قليل من التيار يسمى التيار المتبقى شكل (42) وهذا يساعد على بناء الطبقة المزدوجة عند السطح الفاصل بين القطب والمحلول كما هو مطلوب للتحلل الكهربى الحر.

توجد عوامل خارجية مثل ترسيب الشوائب أو الإختزال الكاثودى للأكسوجين الذائب التى قد تسبب بعض التداخلات. في غياب هذه العوامل يكون التيار المتبقى صغير جداً. والدائرة الكهربائية المستخدمة لفقد فولتية الإحلل واضحة في الشكل (43).

التجربة : تقدير فولتية الإحلل لمحلول حمض كبريتيك عيارى بين قطبين من البلاتين.

المواد المستخدمة والأجهزة : أنظر الشكل (43)

الطريقة :

(1) حضر 50 ml من حمض الكبريتيك عياريته 1N . يوضع في كأس ثم يغمس فيه قطبان عبارة عن شريحتين من البلاتين مساحة كل منهما 0.5cm^2 . والمحلول مستمر التقليب بتيار من غاز الهيدروجين النقى لتلافى التدخل من الأكسجين الذائب.

(2) وصل القطبان مع بطارية 4 volt كمصدر خارجى خلال مقسم جهد (مقاومة منزلقة R). ثم ضع فولتمتر (V) وميللى أميتر (A).

(3) التلامس الإنزلاقى ل (R) يوضع أولاً قريب من النهاية (a) حتى يتم استخدام e.m.f صغيرة سجل التيار والجهد والفولت.

(4) يتحرك التلامس على خطوات إتجاه النهاية (b) ثم سجل التيار والفولت عند كل خطوة. إستمر في ذلك حتى يرى تدفق الغازات عند الأقطاب.

الحسابات :

(1) إرسم منحنى التيار - الفولتية وذلك برسم التيارات المشاهدة ضد الفولط المستخدم.

(2) مد الجزء المنحدر من المنحنى على إستقامته حتى تيار = صفر وبذلك تتحدد فولتية الإحلل.



شكل (42) فولطية الإتحال

شكل (43) تقدير فولطية الإتحال

❖❖❖ ❖❖❖ ❖❖❖