

الباب الثالث

الفصل التاسع طرق التحليل الكهروكيميائي



الفصل التاسع

طرق التحليل الكهروكيميائي

1-9 مقدمة:

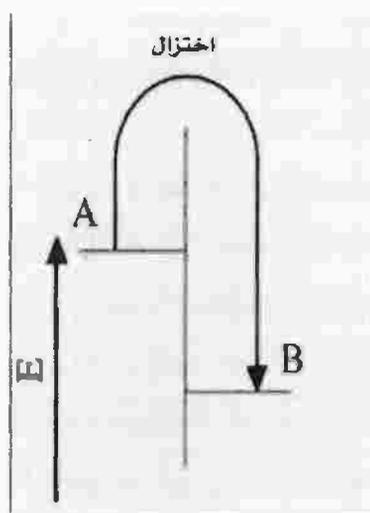
إن الله - سبحانه وتعالى - خلق هذا الكون من العدم. والمادة التي نتعامل معها تتكون من عناصر تتألف من وحدات متشابهة وهي الذرات، وكل ذرة تتكون من عدد محدد من الإلكترونات والبروتونات وبها أيضاً النيوترونات.

يتبين من هذا أن الذرة خلقها الله تعالى من مكونات دقيقة هي البروتونات والنيوترونات وجسيمات أخرى عديدة ما زال العلم يكتشف بعضها.

والإلكترون هو جسيم سالب الشحنة وكتلته أقل بكثير من البروتون الموجب الشحنة. وتكون الذرة متعادلة إذا ما كان عدد الإلكترونات مساوياً لعدد البروتونات. وتتحرك الإلكترونات في مستويات طاقة حول نواة الذرة، وكلما كان الإلكترون قريباً من النواة كانت حالته أكثر ثباتاً، ويسمى هذا بالإلكترون الأكثر موجبية. ويكون هذا الإلكترون أكثر ثباتاً من الإلكترون البعيد عن النواة الذي يتسم بالأكثر سالبية. وعادة يحاول الإلكترون الأكثر سالبية الانتقال إلى الحالة الأكثر ثباتاً بأن يكون قريباً من النواة. وعلى هذا الأساس كلما سحقت الفرصة لهذا الإلكترون ليصبح أكثر موجبية فإنه يقوم بها وذلك عن طريق فقد كمية محددة من الطاقة ومن ثم النزول إلى مستويات منخفضة الطاقة تكون قريبة من نواة الذرة. وهذا هو المبدأ الذي تقوم عليه الخلية الجلفانية. وإذا ما أردنا أن نجعل الإلكترون في ذرة أحد المعادن أكثر سالبية فإننا نقوم بتوصيل قطعة من ذلك المعدن بالقطب الموجب لمصدر كهربائي خارجي، حيث تترك هذه الإلكترونات مستوياتها ذات الطاقة المنخفضة، وتنتقل إلى مستويات عالية الطاقة يمكنها بعدها أن تنتقل إلى ذرات في عناصر أخرى تحتوي على مدارات منخفضة الطاقة وخالية من

الإلكترونات. وهذا هو المبدأ الذي تقوم عليه الخلية الإلكتروليتية. وهذان المبدأان هما أساس طرق التحليل الكهروكيميائي.

تعتمد طرق التحليل الكهروكيميائي على ظاهرة الانتقال الإلكتروني (Electron Transfer)، وتحصل هذه الظاهرة عند اقتراب ذرتين تتميز إحداهما، ولتكن ذرة A بوجود إلكترون أو أكثر في مستوى طاقة عال، بينما يوجد في الذرة الثانية B مستوى طاقة منخفض لا يحتوي على إلكترونات. فإذا ما اقتربت الذرتان من بعضهما فإن الإلكترون الموجود في المدار الأعلى في الذرة A ينتقل إلى المدار الفارغ والمنخفض الطاقة في الذرة B، إذ إن الإلكترونات دائماً تحبذ أن تكون في مستوى الطاقة الأكثر ثباتاً. ويتحقق هذا الوضع بانتقال هذا الإلكترون من مدار عالي الطاقة إلى آخر ذي طاقة أقل، وتسمى هذه العملية الانتقال الإلكتروني.

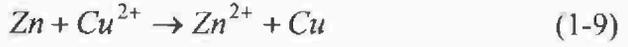


شكل (1-9) عملية الانتقال الإلكتروني في حاتي الأكسدة والاختزال

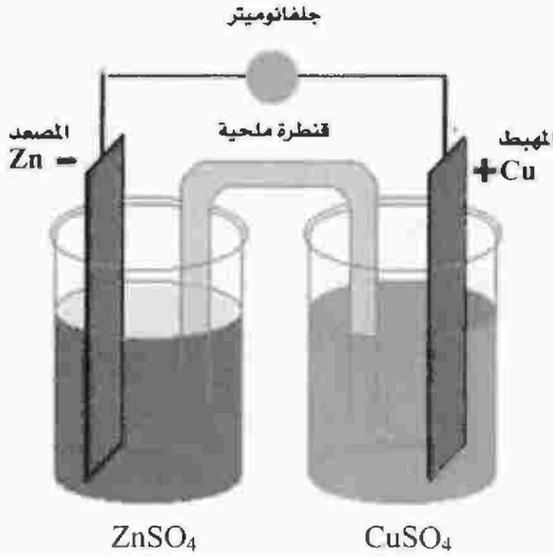
وتعرف ظاهرة الانتقال الإلكتروني بعملية التأكسد والاختزال، فتكون الذرة A في هذه الحالة قد تأكسدت وأصبح عدد الأكسدة لها +1، والذرة B حصلت على إلكترون وصار لها عدد الأكسدة -1. ويقال أيضاً للذرة A أنها عامل مختزل، وللذرة B بأنها عامل مؤكسد.

2-9 الخلايا الكهروكيميائية:

بناء على ما سبق فلو اعتبرنا التفاعل بين الزنك والنحاس



يتضح من هذه المعادلة أن الزنك عامل مختزل، حيث أعطى إلكترونين لأيون النحاس، وكما يظهر من ناتج التفاعل فإن الزنك قد تأكسد والنحاس قد تم اختزاله. فلو أخذنا قضيباً من كل من الزنك والنحاس ووضعنا كلاً منهما في كأس يحتوي على إلكتروليت كما هو موضح في الشكل فسنعصل على خلية جلفانية (Galvanic Cell).



شكل (2-9) خلية جلفانية

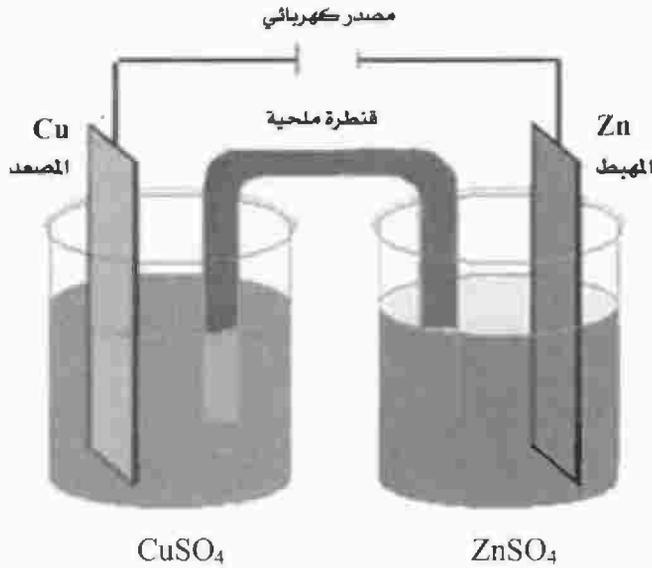
2-9-1 الخلية الجلفانية:

تُعدُّ هذه الخلية مصدراً للطاقة الكهربائية، وتنتج هذه الطاقة من التفاعل الكيميائي، حيث يقوم أحد الأقطاب بإعطاء الإلكترونات والآخر في استقبالها مثال ذلك البطاريات الجافة. ففي الشكل (2-9) يكون الخارصين هو المصعد،

فيتأكسد وتسري منه الإلكترونات إلى المهبط. وتقوم أيونات النحاس المحيطة بالمهبط بالتفاعل مع هذه الإلكترونات، وتتم بذلك عملية الاختزال. لاحظ وجود القنطرة الإلكتروليتية، وهي تقوم بتوصيل التيار داخل المحلول والمحافظة على تعادل الشحنات الموجودة في كل طرف. وعادة تكون الأيونات بالقنطرة متقاربة في سرعة حركتها. فلو كان في القنطرة KCl فإن أيونات K^+ تتجه إلى اليمين حيث تعادل الشحنة السالبة الناتجة من اختزال أيونات Cu^{2+} وكثرة أيونات SO_4^- السالبة. وأيونات Cl^- تتجه لليسار حيث تعادل الشحنة الموجبة المتراكمة من تأكسد ذرات الزنك، وبهذه الطريقة تحافظ القنطرة الملحية على تعادل الشحنات في طرفي الخلية.

9-2-2 الخلية الإلكتروليتية:

في الخلية الجلفانية السابقة نستطيع أن نجعل التفاعل يسير باتجاه عكسي إذا ما وصلنا المهبط بالطرف الموجب لمصدر كهربائي خارجي. والمصعد بالطرف السالب لذلك المصدر، وفي هذه الحالة تسري الإلكترونات من قطب النحاس إلى الجهة الموجبة للمصدر الخارجي، حيث تصل إلى قطب الزنك فيتم اختزال أيون الزنك في المحلول، في حين أن ذرة النحاس تتأكسد وتعطي إلكترونات ومن ثم يكون اتجاه سريان الإلكترونات في الخلية الإلكتروليتية عكس ما هو في الخلية الجلفانية.



شكل (3-9) خلية إلكتروليزية

فالنحاس في هذه الحالة يتأكسد في حين أن قطب الخارصين سيستقبل الإلكترونات التي بدورها ستتفاعل مع أيونات الزنك الموجودة في المحلول بعد أن تقترب من سطح القطب ثم يتم اختزالها كما يلي:



فتلاحظ في حالة الخلية الجلفانية أن قطب النحاس هو الطرف الموجب الذي يستقبل الإلكترونات، أما في الخلية الإلكتروليتية فيصبح قطب النحاس ممثلاً للطرف السالب، وقطب الزنك الذي كان يمثل الطرف السالب في الخلية الجلفانية صار يمثل الطرف الموجب في الخلية الإلكتروليتية.

كما نلاحظ في المثالين السابقين، فلعمل أي خلية كهربية لا بد من وجود قطبين، إذ إن تعيين جهد القطب المنفرد غير ممكن، إذ لا بد من وجود قطب آخر حتى يسري التيار الكهربائي ويكون تفاعل الأكسدة على أحد الأقطاب، وعلى القطب الآخر يكون الاختزال، ولكي نستطيع مقارنة جهد الأقطاب لا بد من

اختيار قطب مرجع قيمة جهده معروفة، حيث يتم تعيين جهد كل قطب عند توصيله بهذا القطب المرجع. وسيتم توضيح هذا في الجزء الآتي إن شاء الله.

9-2-3 رمز الخلية وحساب الجهد:

لحساب جهد أي قطب في الخلية الكهربية تستخدم عادة معادلة نيرنست (Nernst equation). وتبين هذه المعادلة مدى اعتماد جهد القطب على تركيز الأيونات التي تتفاعل على سطحه عند ظروف معينة من التركيز ودرجة الحرارة. في التفاعل التالي:

$$a_{0,X} + ne \leftrightarrow b_{red}$$

$$E = E^{\circ} - \frac{RT}{nF} \ln \frac{[red]^b}{[ox]^a} \quad (3-9)$$

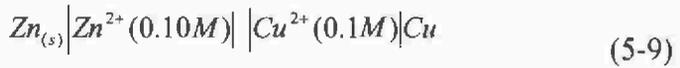
حيث:

جهد القطب	=	E
الجهد القياسي لتفاعل القطب	=	E ^o
ثابت الغازات العام (0.0832)	=	R
درجة الحرارة المطلقة	=	T
ثابت فرادي (96493C)	=	F
التركيز المولاري للمادة المختزلة	=	[red]
التركيز المولاري للمادة المؤكسدة	=	[ox]
عدد الإلكترونات المنتقلة	=	n
المعاملات في المعادلة الموزونة	=	a,b

وبالتعويض عن R و F وتحويل اللوغاريتم الطبيعي ln إلى عشري يمكن كتابة معادلة نيرنست:

$$E = E^{\circ} - \frac{0.059}{n} \log \frac{[red]^b}{[ox]^a} \quad (4-9)$$

ويبين الشكل (2-9) الخلية الجلفانية، وعرفنا أن الأكسدة تحصل على المصعد والاختزال يتم على المهبط، وبدل أن نقوم برسم الخلية الجلفانية نستطيع أن نعبر عنها بالرمز. ويُراعى عند كتابة رمز الخلية وضع المصعد على اليسار ونبدأ بكتابة رمز المعدن الذي يتكون منه المصعد، ثم نضع خطاً واحداً يفصل بين حالة الصلابة ممثلة في القطب، وحالة السيولة ممثلة في المحلول المتكون من إلكتروليت يحتوي كاتيونات العنصر المتكون منه القطب. وبين قوسين يكتب تركيز هذه الأيونات، ثم نضع خطين يمثلان القنطرة الإلكتروليتية التي تفصل بين نصفي الخلية. تلي ذلك كتابة أيونات المهبط وبيان تركيزها ثم خط يفصل بين الحالة السائلة والحالة الصلبة للمهبط. والرمز التالي يبين الخلية الجلفانية السابقة.



ولحساب جهد هذه الخلية $E_{cell} = E_{cathode} - E_{anode}$

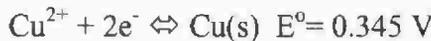
مثال: في التفاعلين الآتيين:

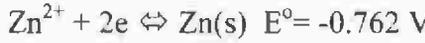


حدد المصعد والمهبط ثم اكتب رمز الخلية واحسب جهد هذه الخلية؟

لمعرفة العامل المؤكسد من العامل المختزل نقارن بين الجهد القياسي لكل من

التفاعلين بعد كتابة كل تفاعل في حالة الاختزال:





يلاحظ أن قابلية أيون النحاس لاكتساب الإلكترونات عالية مقارنة بقابلية أيون الزنك، لذا سيكون أيون النحاس هو العامل المؤكسد وأيون الزنك هو العامل المختزل.

$$E_{\text{Cu}} = E^{\circ} - \frac{0.0592}{2} \log \frac{1}{0.1} = 0.345 - \frac{0.0592}{2} \log \frac{1}{0.1} = 0.315 \text{ V}$$

$$E_{\text{Zn}} = -0.762 - \frac{0.0592}{2} \log \frac{1}{0.1} = -0.7916 \text{ V}$$

$$E_{\text{cell}} = 0.3154 - (-0.7916) = 1.107 \text{ V}$$

3-9 أنواع الأقطاب:

تنقسم طرق التحليل الكهروكيميائية إلى نوعين رئيسيين هما الطرق الثابتة مثل طرق قياس الجهد والطرق الديناميكية مثل الفولتاميتري. وفي كلا النوعين تستخدم الأقطاب المرجعية ذات الجهد الثابت. ويتم قياس جهد الدليل بالنسبة إلى جهد قطب المرجع. ومن أشهر الأقطاب المرجعية قطب الكالوميل، وقطب الفضة مع كلوريد الفضة Ag/AgCl. وفي حالة الطرق الجهدية يستخدم نوعان رئيسان من الأقطاب الدليلة وهما الأقطاب المعدنية والأقطاب الغشائية.

أما في حالة الطرق الديناميكية فيستخدم القطب المرجع، وعادة يكون إما قطب الكالوميل أو قطب Ag/AgCl مع القطب العامل (working electrode) ويكون إما بلاتينا أو ذهباً أو قطب الكربون، هذا بالإضافة إلى قطب ثالث يسمى القطب المساعد، وسيتم - إن شاء الله - بحث هذه الأنواع بالتفصيل عند شرح الطرق الكهروكيميائية.

4-9 أسئلة وتمارين:

1. احسب جهد الخلية التالية:

$$\text{Ag(s)}|\text{HCl(aq),0.100M, AgCl(sat'd)}||\text{FeCl}_2(\text{aq})0.0500\text{M}|\text{Pt}$$
2. بين مفهوم انتقال الإلكترونات.
3. عرف التأكسد، الاختزال، العامل المؤكسد، العامل المختزل.
4. ما دور القنطرة الإلكتروليتية في الخلية الجلفانية.
5. لديك مادتان A وجهدها القياسي $E^{\circ} = 0.34\text{V}$ ومادة B وجهدها القياسي $E^{\circ} = -0.77\text{V}$ إذا كونا خلية جلفانية من هاتين المادتين بحيث كان تركيز أيونات كل مادة في نصف الخلية الخاصة بها 0.02M ، احسب جهد الخلية الجلفانية المتكونة.