جامعة السعيد

دار السعيد للطباعة والنشر SPPH

الكيمياء الكهربائية - النسخة الثانية

كتاب مترجم للمؤلف فيليب هـ. ريجير Philip H. Rieger

ADVANCED ELECTROCHEMISTRY

ترجمة: نيازي عبد المولى سلام العريقي

ترجمة: أمين محمد محمد نعمان البريهي

Prof. Dr. Niyazi A. S. Al-Areqi &_ Ameen M. M. Noaman Albirihi

الطبعة العربية الأولى - 2026م

دار السعيد للطباعة والنشر – جامعة السعيد، تعز – اليمن

Al-Saeed University

Taiz - Yemen

كلمة دار السعيد للطباعة والنشر

بسم الله الرحمن الرحيم

الحمد لله الذي علّم بالقلم، علّم الإنسان ما لم يعلم، والصلاة والسلام على سيدنا محمد وعلى آله وصحبه أجمعين.

في إطار رسالتها العلمية والثقافية الهادفة إلى دعم المعرفة ونشر الإنتاج الفكري الرصين، يسعد **دار السعيد للطباعة والنشر بجامعة السعيد** أن تقدم للقراء والباحثين والمتخصصين في العلوم الكيميائية الترجمة العربية للكتاب المرجعي المتميز **"الكيمياء الكهربائية، الطبعة الثانية Electrochemistry, Second Edition"** للمؤلف العالمي **الأستاذ الدكتور فيليب هـ .ريجر(Philip H. Rieger)** ، والتي قام بإعدادها وترجمتها كل من **الأستاذ الدكتور نيازي عبد المولى سلام العريقي والكيميائي أمين نعمان البريهي**.

تأتي أهمية هذا الإصدار من المكانة العلمية المرموقة التي يحتلها هذا الكتاب في مجال الكيمياء الكهربائية، حيث يُعد من المراجع الأكاديمية المتقدمة التي تجمع بين الأسس النظرية العميقة والتطبيقات العملية الحديثة، وتغطي طيفاً واسعاً من الموضوعات التي تمثل جوهر العلوم الكهروكيميائية المعاصرة. كما يواكب التطورات المتسارعة التي يشهدها هذا التخصص، والذي أصبح أحد المحاور الرئيسة في مجالات الطاقة المتجددة، وتقنيات البطاريات وخلايا الوقود، وعلوم المواد المتقدمة، والتحليل الكيميائي، والهندسة الصناعية، وتقنيات حماية البيئة.

وتؤمن دار السعيد للطباعة والنشر بأن الترجمة العلمية المتخصصة تمثل جسراً حضارياً ومعرفياً بين الإنتاج العلمي العالمي والقارئ العربي، وتسهم في تمكين الباحثين وطلبة الدراسات العليا وأعضاء هيئة التدريس من الوصول إلى أحدث المعارف العلمية بلغتهم الأم، بما يعزز قدراتهم البحثية ويرتقي بمستوى التعليم الجامعي والبحث العلمي في الوطن العربي.

لقد حرصت الدار على تبني هذا المشروع العلمي النوعي إيماناً منها بالحاجة المتزايدة إلى المراجع العربية الحديثة في التخصصات العلمية الدقيقة، ولا سيما في مجال الكيمياء الكهربائية الذي يشهد نمواً متسارعاً من حيث التطبيقات الصناعية والتكنولوجية والبحثية. ويمثل هذا الكتاب إضافة حقيقية للمكتبة العربية المتخصصة، لما يتضمنه من معالجة علمية متقدمة لموضوعات الديناميكا الحرارية الكهروكيميائية، وانتقال الشحنة والكتلة، وحركية انتقال الإلكترون، والتقنيات الكهروتحليلية الحديثة، والتحليل الكهربائي الصناعي، والتخليق الكهروكيميائي، ودراسة التآكل وطرق الحماية منه.

وإننا في دار السعيد للطباعة والنشر نفخر بأن يكون هذا العمل العلمي ضمن إصداراتنا الأكاديمية، وأن نقدمه لطلبة الكيمياء والكيمياء الصناعية والهندسة الكيميائية وعلوم المواد والباحثين في مجالات الطاقة

والتقنيات الكهروكيميائية، آملين أن يسهم في إثراء المعرفة العلمية، ودعم مسيرة البحث والتطوير، وإعداد جيل من المتخصصين القادرين على مواكبة التطورات العالمية في هذا المجال الحيوي.

وختاماً، نتوجه بجزيل الشكر والتقدير إلى مترجمي هذا العمل على ما بذلاه من جهد علمي كبير في نقل هذا المرجع إلى اللغة العربية، كما نعبر عن اعتزازنا بالتعاون المثمر مع العلماء والباحثين الذين يسهمون في تحقيق رسالة الدار في نشر المعرفة المتخصصة وخدمة المجتمع العلمي العربي.

نسأل الله أن يجعل هذا العمل نافعاً للعلم وأهله، وأن يسهم في بناء قاعدة معرفية عربية راسخة في مجالات العلوم والتقنية.

دار السعيد للطباعة والنشر

جامعة السعيد

الجمهورية اليمنية

الطبعة العربية الأولى – 2026م

كلمة المترجمين

بسم الله الرحمن الرحيم

الحمد لله رب العالمين، والصلاة والسلام على سيدنا محمد وعلى آله وصحبه أجمعين.

يسرنا أن نقدم للقراء والباحثين والمهتمين بعلوم الكيمياء هذا الكتاب المتخصص **"الكيمياء الكهربائية (Electrochemistry, 2nd Edition)** للمؤلف المتميز **الأستاذ الدكتور فيليب هـ. ريجر (Philip H. Rieger)**، والذي يُعد من المراجع العلمية الرصينة في مجال الكيمياء الكهربائية الحديثة، لما يتميز به من عرض عميق ومتكامل للأسس النظرية والتطبيقات العملية والبحثية التي تشكل جوهر هذا التخصص الحيوي.

لقد شهدت الكيمياء الكهربائية خلال العقود الأخيرة تطوراً متسارعاً جعلها أحد الركائز الأساسية في العديد من المجالات العلمية والتقنية، بدءاً من فهم التفاعلات الكيميائية وانتقال الإلكترون، مروراً بتطوير البطاريات وخلايا الوقود والمستشعرات الكيميائية والبيولوجية، ووصولاً إلى تطبيقاتها الصناعية الواسعة في الطلاء الكهربائي واستخلاص المعادن ومكافحة التآكل والتقنيات البيئية والطبية الحديثة. ومن هنا تبرز أهمية توفير مراجع علمية متقدمة باللغة العربية تسهم في دعم مسيرة التعليم والبحث العلمي في جامعاتنا ومؤسساتنا الأكاديمية.

يتميز هذا الكتاب بشموليته العلمية وتنظيمه المنهجي؛ إذ يتناول في فصوله السبعة موضوعات الكيمياء الكهربائية ابتداءً من الديناميكا الحرارية للخلايا الكهروكيميائية وقياس الجهود الكهربائية، مروراً ببنية الطبقة الكهربائية المزدوجة وخواص المحاليل الإلكترونية والنقل الأيوني والتوصيلية والانتشار، ثم ينتقل إلى التقنيات الكهروتحليلية الحديثة مثل الفولتمترية والبولاروجرافية والأقطاب الدقيقة والقطب القرصي الدوار، كما يعالج حركية انتقال الإلكترون والآليات الكهروكيميائية المقترنة بالتفاعلات الكيميائية المختلفة، وصولاً إلى التطبيقات الصناعية والعملية للكيمياء الكهربائية، بما في ذلك التحليل الكهربائي الصناعي، والتخليق الكهروكيميائي، وعمليات الطلاء والتآكل وطرق الوقاية منه.

وقد حرصنا أثناء الترجمة على تحقيق عدة أهداف أساسية، أهمها:

- المحافظة على الدقة العلمية للمحتوى الأصلي.
- استخدام المصطلحات العربية المتخصصة المتداولة في الأدبيات الكيميائية الحديثة.
- توحيد المصطلحات الفنية والرموز العلمية قدر الإمكان.

- تقديم النص بأسلوب علمي واضح يخدم الطالب والباحث والأكاديمي.
- الإبقاء على المصطلح الإنجليزي إلى جانب المصطلح العربي في المواضع التي تستدعي ذلك لتسهيل الرجوع إلى المراجع الأجنبية.

ولم تكن ترجمة هذا العمل مجرد نقل لغوي للنص الأصلي، بل كانت محاولة جادة لتقريب المفاهيم الكهروكيميائية المتقدمة إلى القارئ العربي وتوفير مصدر أكاديمي حديث يمكن الاعتماد عليه في تدريس مقررات الكيمياء الكهربائية في مرحلتي البكالوريوس والدراسات العليا، إضافة إلى دعمه للباحثين العاملين في مجالات الكيمياء، وعلوم المواد، والهندسة الكيميائية، والطاقة المتجددة، والتقنيات الكهروكيميائية المختلفة.

ويسرنا أن تصدر هذه الترجمة في **نسختها العربية الأولى لعام 2026م** عن **دار السعيد للطباعة والنشر – جامعة السعيد**، في إطار جهود الجامعة الرامية إلى دعم حركة التأليف والترجمة والنشر العلمي، وإثراء المكتبة العربية بالمراجع العلمية التخصصية ذات الجودة الأكاديمية العالية.

وفي الختام، نتقدم بخالص الشكر والتقدير للمؤلف الأستاذ الدكتور **Philip H. Rieger** على جهده العلمي المتميز في إعداد هذا المرجع القيّم، كما نشكر إدارة **جامعة السعيد** و**دار السعيد للطباعة والنشر** على دعمها المتواصل لمشروعات الترجمة والنشر العلمي. ونأمل أن يسهم هذا الكتاب في خدمة طلبة العلم والباحثين وأعضاء هيئة التدريس، وأن يكون إضافة نافعة للمكتبة العربية في مجال الكيمياء الكهربائية.

والله نسأل أن يجعل هذا العمل خالصاً لوجهه الكريم، وأن ينفع به كل طالب علم وباحث ومهتم.

المترجمان

أ.د/ نيازي عبد المولى سلام العريقي
أستاذ الكيمياء وعلم المواد
جامعة السعيد – الجمهورية اليمنية

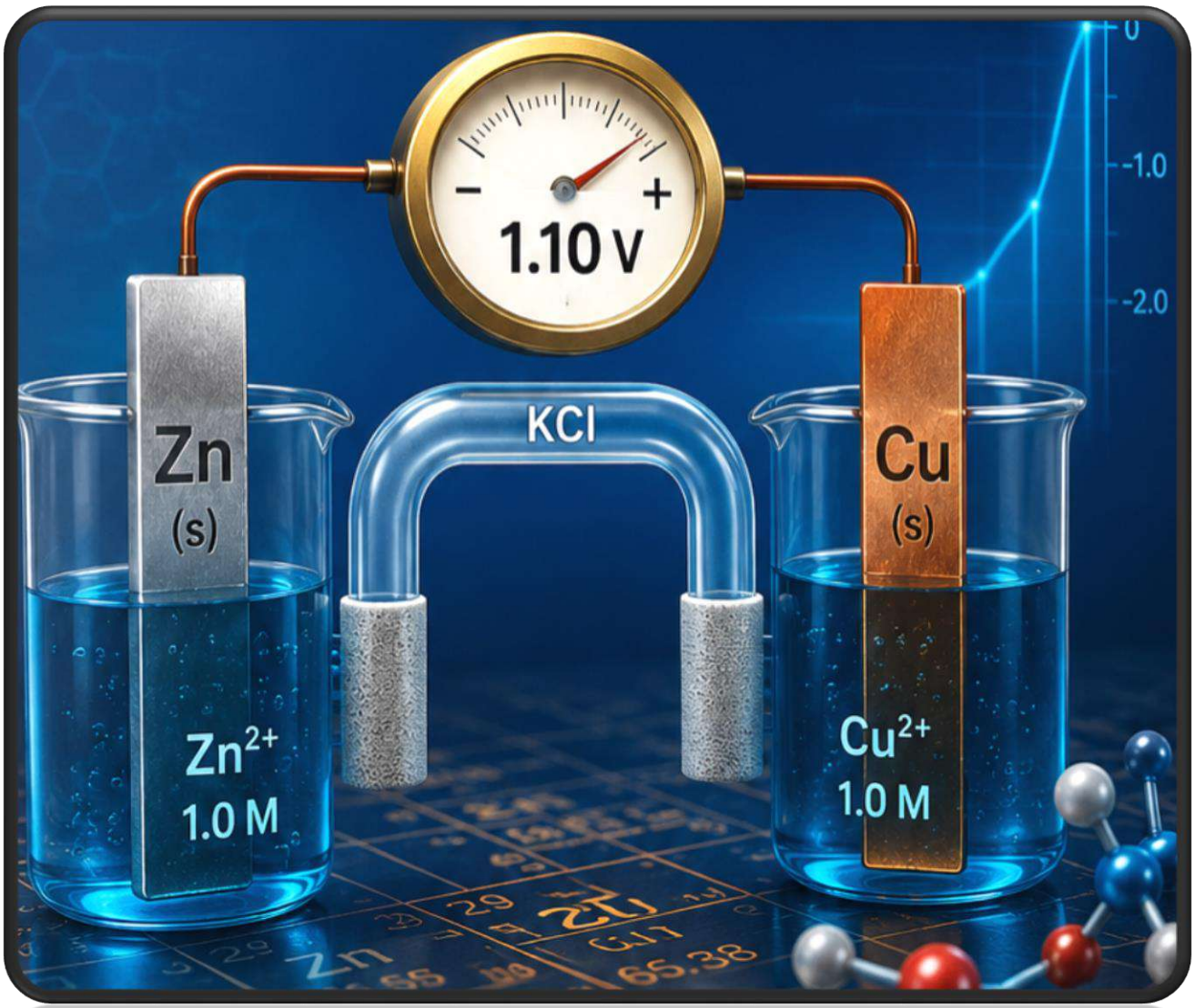
الكيميائي/ أمين نعمان البريهي
رئيس الملتقى الكيميائي الدولي
وزارة التربية والتعليم – الجمهورية اليمنية

دار السعيد للطباعة والنشر
2026م

الفصل الأول (1) CHAPTER

جهود الأقطاب

ELECTRODE POTENTIALS



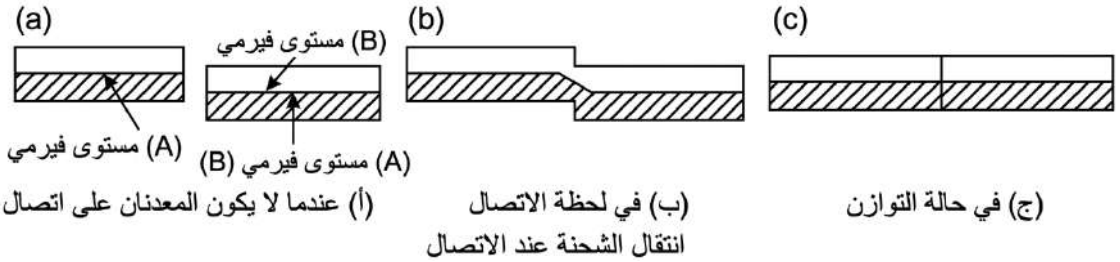
1.1 المقدمة INTRODUCTION 1
أصل الكيمياء الكهربائية Origins of Electrochemistry 2
1.2 الديناميكا الحرارية للخلية الكهروكيميائية ELECTROCHEMICAL CELL THERMODYNAMICS 4
الشغل كهربائي Electrical Work 4
اتفاقيات الخلايا الكهروكيميائية Electrochemical Cell Conventions 6
الفعالية ومعاملات الفعالية Activities and Activity Coefficients 7
معادلة نيرنست Nemst Equation 8
جهود أنصاف الخلية Half-Cell Potentials 9
1.3 بعض استخدامات الجهود القياسية SOME USES OF STANDARD POTENTIALS 12
الجهود وقيم الطاقة الحرة وثوابت الإتزان Potentials, Free Energies, and Equilibrium Constants 12
الجهود الرسمية Formal Potentials 16
مخططات لاتيمر Latimer Diagrams 18
الطاقة الحرة - مخططات حالة الأكسدة Free Energy - Oxidation State Diagrams 19
حالة القياسية الكيميائي حيوي The Biochemical Standard State 21
مخططات الجهد والرقم الهيدروجيني Potential- pH Diagrams 26
مخططات منطقة الهيمنة Predominance Area Diagrams 27
1.4 قياس جهود الخلية MEASUREMENT OF CELL POTENTIALS 28
مقاييس الجهد Potentiometers 30
أجهزة قياس الكهرباء Electrometers 31
1.5 أقطاب مرجعية ومؤشرة REFERENCE AND INDICATOR ELECTRODES 32
الأقطاب مرجعية Reference Electrodes 32
الأقطاب المؤشرة Indicator Electrodes 33
1.6 الأقطاب الإنتقائية للأيونات ION-SELECTIVE ELECTRODES 35
أقطاب الأغشية الزجاجية Glass Membrane Electrodes 36
أقطاب غشائية صلبة أخرى Other Solid Membrane Electrodes 38
1.7 التحليل الكيميائي باستخدام قياس الجهد CHEMICAL ANALYSIS BY POTENTIOMETRY 38
الطرق المباشرة Direct Methods 39
طرق المعايرة Titration Methods 41
مسائل 44
مراجع الفصل الأول REFERENCES 47

1.1 المقدمة INTRODUCTION

أصل جهود القطب الكهربائي Origins of Electrode Potential

عند غمر قطعة معدنية في محلول إلكتروليتي، ينشأ فرق جهد كهربائي بين المعدن والمحلول . هذه الظاهرة ليست مقتصرة على المعدن والإلكتروليت ؛ فعادةً ما ينشأ جهد كهربائي عبر السطح الفاصل عند تلامس طورين موصلين مختلفين . لفهم هذا التأثير ، لننظر أولاً إلى الحالة ذات الصلة لمعدنين مختلفين عند تلامسهما .

عندما تتكثف الذرات الفردية لتكوين مادة صلبة، تتسع مستويات الطاقة المدارية الذرية المختلفة وتندمج ، وتشكل عمومًا نطاقات من مستويات الطاقة المسموح بها. يُطلق على نطاق المستويات المقابلة للمدارات الجزيئية الرابطة في جزيء صغير نطاق التكافؤ وعادةً ما يكون ممتلئًا تمامًا. يُطلق على نطاق المستويات المقابلة للمدارات الجزيئية غير الرابطة نطاق التوصيل conduction band . يكون هذا النطاق ممتلئًا جزئيًا في المعدن وهو مسؤول عن التوصيل الكهربائي . كما هو موضح في الشكل 1.1، تملأ الإلكترونات نطاق التوصيل حتى تصل إلى طاقة تسمى مستوى فيرمي . تعتمد طاقة مستوى فيرمي ، بالنسبة إلىالصفر المحدد بالتأين ، على الطاقات المدارية الذرية للمعدن وعلى عدد الإلكترونات التي تشغل النطاق وبالتالي تختلف من معدن لآخر . عندما يتلامس معدنان مختلفان ، تتدفق الإلكترونات من المعدن مع مستوى فيرمي الأعلى ينتقل إلى المعدن مع مستوى فيرمي الأدنى . ينتج عن هذا الانتقال الإلكتروني فصلٌ للشحنة وفرق جهد كهربائي عبر حدود الطور . ويؤدي فرق الجهد الكهربائي إلى رفع طاقة نطاق التوصيل للمعدن الثاني وخفض طاقة نطاق التوصيل للأول حتى تتساوى مستويات فيني في الطاقة ؛ وعند تساويها ، يتوقف أي انتقال إلكتروني آخر . بمعنى آخر ، تُعوّض الطاقة المنخفضة جوهريًا للإلكترونات في نطاق التوصيل للمعدن الثاني تمامًا بالشغل الكهربائي اللازم لنقل إلكترون من المعدن الأول إلى الثاني مقابل فرق الجهد الكهربائي .



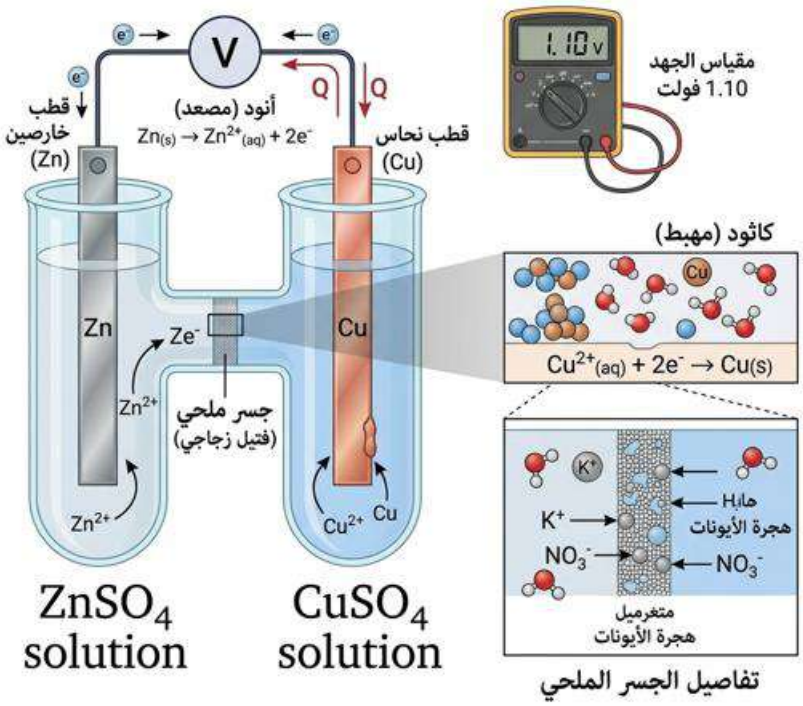
الشكل 1.1: نطاقات التوصيل لمعدنين مختلفين (a أ) عندما لا يكون المعدنان على اتصال؛ (ب) في لحظة الاتصال ؛ و (ج) في حالة التوازن.

تحدث عملية مشابهة جدًا عند وضع معدن ، مثل قطعة من النحاس، في محلول كبريتات النحاس. قد تترسب بعض أيونات النحاس على المعدن ، متقبلة إلكترونات من نطاق التوصيل المعدني ، تاركة المعدن بشحنة موجبة صغيرة والمحلول بشحنة سالبة صغيرة . أما في المعادن الأكثر نشاطًا ، فقد يكون الوضع معكوسًا : تغادر بعض الذرات سطح

المعدن كأيونات ، مانحة المعدن شحنة سالبة صغيرة والمحلول شحنة موجبة صغيرة . يعتمد اتجاه نقل الشحنة على المعدن ، ولكن بشكل عام ، يحدث فصل للشحنات ، وينشأ فرق جهد كهربائي بين المعدن والمحلول .

عند تلامس محلولين إلكتروليتيين مختلفين ، يحدث فصل في الشحنات عند حدود الطور بسبب اختلاف معدلات انتشار الأيونات . يُناقش فرق الجهد الكهربائي الناتج ، والذي يُسمى جهد الوصلة السائلة liquid junction potential ، في الفقرة 3.4.

لننظر إلى الخلية الكهروكيميائية الموضحة في الشكل 1.2. تُغمر قطعة من معدن الزنك في محلول $ZnSO_4$، وتُغمر قطعة من معدن النحاس في محلول $CuSO_4$. يتلامس المحلولين عبر قرص زجاجي مصقول (لمنع الاختلاط)، وتُوصل قطعتا المعدن بجهاز قياس الجهد الكهربائي (فولتميتر) بأسلاك نحاسية. يُشير الفولتميتر إلى تولد جهد كهربائي، ولكن ما مصدره؟ هناك أربعة مصادر للجهد الكهربائي: (1) وصلة النحاس والزنك حيث يُوصل سلك الفولتميتر بقطب الزنك؛ (2) واجهة الزنك والمحلول؛ (3) الوصلة بين المحلولين؛ و(4) واجهة المحلول والنحاس. الجهد المُقاس هو مجموع جهود الطور البيني الأربعة. في المناقشة التالية، سنتجاهل الجهود التي تنشأ من الوصلات بين معدنين مختلفين أو محلولين مختلفين. هذا لا يعني أن هذه الوصلات تُحدث جهودًا مهملة؛ ومع ذلك، فإن اهتمامنا ينصب بشكل أساسي على واجهة المعدن والمحلول، حيث تُسهم جهود الوصلات الصلبة أو السائلة إسهامًا إضافيًا ثابتًا إلى حد ما في الجهد المقاس للخلية. في العمل الدقيق، من الضروري أن نأخذ في الاعتبار بشكل واضح جهود الوصلات الصلبة والسائلة.



شكل 1.2: خلية دانييل

أصل الكيمياء الكهربائية Origins of Electrochemistry

الخلية الكهروكيميائية التي نتحدث عنها اخترعها جون ف. دانييل عام 1836 وكانت واحدة من بين العديد من الخلايا المماثلة التي طُوّرت لتوفير الطاقة الكهربائية قبل ظهور المولدات الكهربائية.

بشكل عام ، عند تلامس طورين موصلين ، ينشأ فرق جهد كهربائي بين الطورين . ويُعد استغلال هذه الظاهرة أحد مجالات الكيمياء الكهربائية . وتسمى هذه الخلايا بالخلايا الجلفانية، تذكيراً بلويجي جالفاني، الذي اكتشف بالصدفة في عام 1791أن الكهرباء الساكنة يمكن أن تسبب تشنجاً في ساق الضفدع؛ ثم وجد أن المولد الساكن غير ضروري لإحداث هذا التأثير، وأن معدنين مختلفين (ومحلول إلكتروليت) يمكن أن يؤديا أيضاً إلى نفس أنواع تقلصات العضلات. اعتقد جالفاني أن ساق الضفدع جزء لا يتجزأ من التجربة ، ولكن في سلسلة من التجارب خلال تسعينيات القرن الثامن عشر، أظهر أليساندرو فولتا أن توليد الكهرباء لا علاقة له بالضفدع . بلغ عمل فولتا ذروته في بناء بطارية (البطارية الفولتية) من صفائح متناوبة من الفضة والزنك مفصولة بقطعة قماش منقوعة في محلول ملحي ، وهو الاختراع الذي وصفه في رسالة إلى السير جوزيف بانكس ، رئيس الجمعية الملكية في لندن ، في ربيع عام 1800. نشر بنكس الرسالة في مجلة المعاملات الفلسفية للجمعية في ذلك الصيف، ولكن قبل أشهر من النشر، كانت الرسالة معروفة جيدًا بين الأدباء العلميين في لندن.

كان ويليام نيكلسون والسير أنتوني كارلايل من بين من علموا باكتشاف فولتا قبل نشره، إذ بنوا كومة فولتية ولاحظوا أن فقاعات غازية تتصاعد من قطرة ماء استخدموها لتحسين التوصيل الكهربائي للأسلاك. وسرعان ما أثبتا أن الغازين هما الهيدروجين والأكسجين، وأن الماء يتحلل بالتحليل الكهربائي. وقد أحدثت تجربة نيكلسون-كارلايل، التي نُشرت في مجلة نيكلسون بعد أسابيع قليلة فقط من رسالة فولتا، ضجة كبيرة في الأوساط العلمية في جميع أنحاء أوروبا. فقد وفرت بطارية فولتا لأول مرة مصدر جهد كهربائي قادر على توفير تيار كهربائي كبير، وقد أدى هذا التقدم التقني، الذي حفزه اكتشاف التحليل الكهربائي للماء، في العقد التالي إلى البدايات الحقيقية لدراسة الكهرباء والمغناطيسية، من قبل الفيزيائيين والكيميائيين على حد سواء. كان السير همفري ديفي في طليعة الكيميائيين، حيث استخدم البطارية الفولتية كمصدر للكهرباء لعزل الصوديوم والبوتاسيوم المعدنيين عام 1807، والمغنيسيوم والكالسيوم والسترونشيوم والباريوم عام 1808، والليثيوم عام 1818. وفي العقود التالية، واصل مساعد ديفي، مايكل فاراداي، وضع أسس علم الكيمياء الكهربائية.

كان لويلي جالفاني Luilli Galvani (1737-1798) عالم فسيولوجيا في جامعة بولونيا. ابتداءً من عام 1780 تقريبًا، اهتم جالفاني بـ"كهرباء الحيوانات" وأجرى تجارب متنوعة باحثًا عن التأثيرات الكهربائية في الأنظمة الحية. كان أليساندرو جوزيبي أنطونيو أناستاسيو فولتا Alessandro Giuseppe Antonio Anastasio Volta (1745-1827) أستاذًا للفيزياء في جامعة بافيا. عمل فولتا على مسائل في الكهرباء الساكنة، والأرصاد الجوية، والهوائيات قبل أن يلفت اكتشاف جالفاني انتباهه.
بدأ ويليام نيكلسون William Nicholson(1753-1815) مسيرته المهنية موظفًا حكوميًا في شركة الهند الشرقية، ثم بائعًا في شركة ويدجوود للفخار في هولندا، وروائيًا طموحًا، ومعلمًا للرياضيات، وكاتبًا ومترجمًا لكتب الفيزياء، ومهندسًا مدنيًا، ووكيل براءات اختراع، ومخترعًا للأجهزة العلمية. أسس مجلة الفلسفة الطبيعية والكيمياء والفنون عام 1797، والتي ظل يصدرها شهريًا حتى عام ١٨١٣. كان السير أنتوني كارلايل Sir Anthony Carlisle(1768-1840) جراحًا بارزًا، مارس الفيزياء والكيمياء إلى جانب عمله.
كان السير همفري ديفي Sir Humphry Davy (1778 -1829) أستاذًا للكيمياء في المعهد الملكي. كان ديفي تجريبيًا، ولم يقبل أبدًا نظرية دالتون الذرية، وقضى معظم حياته المهنية يبحث عن عيوب في نظريات لافوازييه،

ولكنه في هذه العملية حقق اكتشافات بالغة الأهمية في الكيمياء. بدأ مايكل فاراداي Michael Faraday (1791-1867) مسيرته المهنية مساعدًا لديفي في المعهد الملكي، ولكنه سرعان ما اكتسب شهرةً مستقلةً بفضل اكتشافاته المهمة في الكيمياء العضوية، والكهرباء، والمغناطيسية، والكيمياء الكهربائية. على الرغم من أن عمله في الكيمياء الكهربائية كان ظاهريًا امتدادًا لتجارب ديفي في التحليل الكهربائي، إلا أن فاراداي كان في الواقع يطرح أسئلةً أكثر جوهرية. فاراداي مسؤول (مع عالم الكلاسيكيات ويليام ويويل) عن العديد من المصطلحات التي لا تزال مستخدمة في الكيمياء الكهربائية، مثل القطب الكهربائي، والمهبط، والأنود، والتحليل الكهربائي، والأنيون، والكاتيون. كان جون ف. دانييل John F. Daniell (1790-1845) أستاذًا للكيمياء في كلية كينجز بلندن. كان دانييل مخترعًا غزير الإنتاج للأجهزة العلمية، ولكنه اشتهر بالخلية الكهروكيميائية التي تحمل اسمه.

1.2 الديناميكا الحرارية للخلية الكهروكيميائية ELECTROCHEMICAL CELL THERMODYNAMICS

بما أن السمة الأبرز للخلية الجلفانية هي قدرتها على تحويل الطاقة الكيميائية إلى طاقة كهربائية، فإننا نبدأ دراستنا بدراسة الدور الديناميكي الحراري للشغل الكهربائي. في الفقرة 1.3، نناقش تطبيقات البيانات المستمدة من الخلايا الكهروكيميائية. ننتقل إلى بعض التفاصيل التجريبية في الفقرات 1.4-1.6، ونختتم هذا الفصل بمقدمات عن قياس الجهد التحليلي في الفقرة 1.7، وعن البطاريات وخلايا الوقود في الفقرة 1.8.

يمكن أيضًا تمرير تيار كهربائي عبر خلية من مصدر خارجي لإجراء تحول كيميائي ، كما في تجارب نيكوليون وكارلايل ودافي ؛ وتُسمى هذه الخلايا خلايا التحليل الكهربائي. نعود إلى طريقة العمل هذه، بدءًا من الفصل الرابع .

الشغل كهربائي *Electrical Work*

يمكن صياغة القانون الأول للديناميكا الحرارية على النحو التالي:

$$\Delta U = q + w \qquad (1.1)$$

حيث AU هو التغير في الطاقة الداخلية للنظام ، و q هي الحرارة التي يمتصها النظام ، و w هو الشغل المبذول على النظام . في الديناميكا الحرارية الأولية ، نتعامل عادةً مع الشغل الميكانيكي فقط ، على سبيل المثال، الشغل المبذول عند ضغط الغاز تحت تأثير الضغط ($dw=-PdV$) أو تمدد مساحة السطح تحت تأثير التوتر السطحي ($dw=\gamma dA$). ومع ذلك، هناك أنواع أخرى من الشغل ممكنة ، وهنا نحن مهتمون بشكل خاص بالشغل الكهربائي ، وهو العمل المبذول عند تحريك شحنة كهربائية عبر فرق الجهد الكهربائي.

لنفترض أن نظامًا يخضع لعملية عكسية عند درجة حرارة وضغط ثابتين ، حيث يتم بذل كل من الشغل الميكانيكي (P-V) والشغل الكهربائي، $w = P\Delta V + w_{elec}$ بما أن $q = T\Delta S$ لعملية عكسية عند درجة حرارة ثابتة ، تصبح المعادلة (1.1)،

$$\Delta U_{T,P} = T\Delta S + P\Delta V + w_{elec} \qquad (1.2)$$

وعند ضغط ثابت يصبح التغير في انثالبي النظام كالتالي:

$$\Delta H_P = \Delta U_P + P\Delta V \qquad (1.3)$$

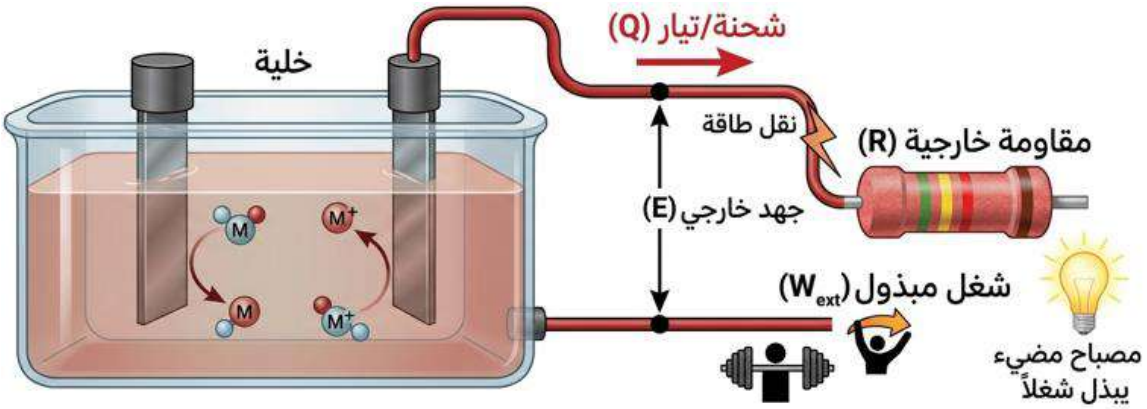
وعند درجة حرارة ثابتة يصبح التغير في الطاقة الحرة لجيبس كالتالي:

$$\Delta G_T = \Delta H_T - T\Delta S \qquad (1.4)$$

وبربط المعادلات (1.2)، و (1.3)، و(1.4) نحصل على،

$$\Delta G_{T,P} = w_{elec} \qquad (1.5)$$

الآن دعونا نرى كيف يرتبط العمل الكهربائي بالمعلمات القابلة للقياس تجريبياً والتي تميز النظام الكهروكيميائي .



شكل 1.3 الخلية الكهروكيميائية تبذل شغل على مقاومة خارجية.

لنفترض أن لدينا خلية كهروكيميائية (النظام الديناميكي الحراري) بها طرفان يوجد عبرهما فرق جهد كهربائي ، E ويتم توصيل الطرفين بواسطة أسلاك بحمل خارجي (المحيط)،ممثلة بمقاومة R. عند تحريك شحنة Q عبر فرق جهد، E يكون الشغل المبذول على المحيط هو EQ . الشحنة المارة في الدائرة هي حاصل ضرب عدد حاملات الشحنة في شحنة كل حامل . إذا افترضنا أن حاملات الشحنة هي إلكترونات ،

$$Q = (Number\ of\ electrons) \times \left(\frac{charge}{electron}\right) = N_e$$

أو

$$Q = (Number\ of\ moles\ electrons) \times \left(\frac{charge}{mole}\right) = nF$$

حيث F هو ثابت فاراداي، أي شحنة مول واحد من الإلكترونات، 96,484.6 كولومب ،(C)و n هو عدد مولات الإلكترونات المنقولة. وبالتالي، فإن الشغل الذي يبذله النظام على المقاومة (زيادة طاقة المقاومة) هو ببساطة nFE. ومع ذلك ، وفقًا لاتفاقية الإشارة في المعادلة (1.1)، يكون الشغل المبذول على النظام موجبًا، وبالتالي يكون الشغل الكهربائي سالبًا إذا نقل النظام الطاقة إلى الوسط المحيط.

$$w_{elec} = -nFE \qquad (1.6)$$

عند استبدال المعادلة (1.6) في المعادلة (1.5)، نحصل على التغير في طاقة جيبس الحرة للنظام،

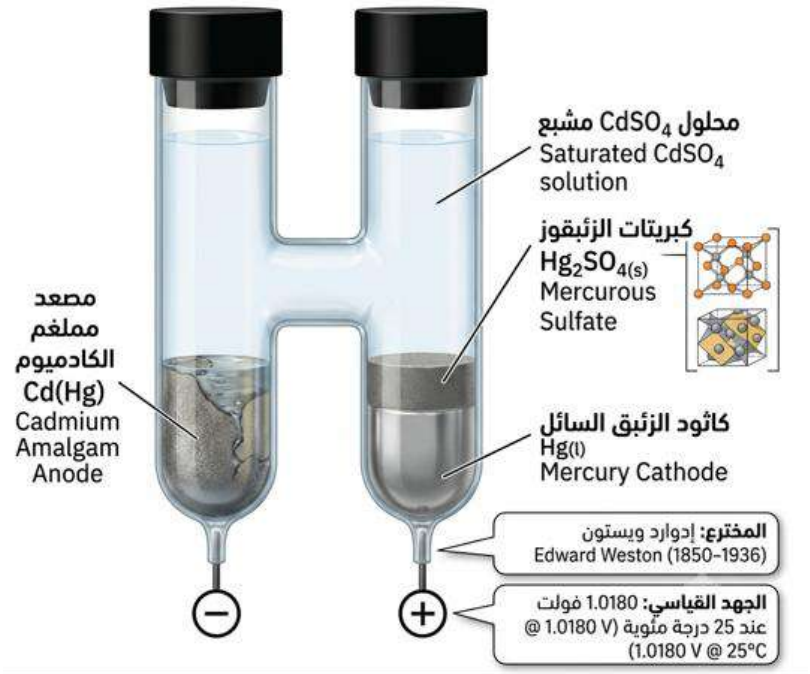
$$\Delta G_{T,P} = -nFE \qquad (1.7)$$

إذا قُيست E بالفولت، و F بالكولوم لكل مول ($C\ mol^{-1}$) وn هو عدد مولات الإلكترونات لكل مول من التفاعل (mol^{-1}) ، فإن وحدة $\Delta G_{T,P}$ ستكون جول / مول ($J\ mol^{-1}$)، لأن 1 J = 1 VC. تُبرهن هذه النتيجة اللافتة للنظر على الفور على فائدة القياسات الكهروكيميائية : لدينا طريقة مباشرة لتحديد التغيرات في طاقة جيبس الحرة دون اللجوء إلى قياس ثوابت الإتزان أو التغيرات في المحتوى الحراري (الإنثالبي) والإنتروبي.

اتفاقيات الخلايا الكهروكيميائية Electrochemical Cell Conventions

وفقًا للقانون الثاني للديناميكا الحرارية، تُنتج عملية تلقائية عند درجة حرارة وضغط ثابتين انخفاضًا في طاقة جيبس الحرة. وبالتالي، يُتوقع جهد موجب عندما يكون تفاعل الخلية تلقائيًا. هناك مجال للغموض هنا، لأن إشارة الجهد تعتمد عمليًا على كيفية ربط الفولتميتر. ومع ذلك، نتذكر اتفاقية إشارة ΔG للتفاعل الكيميائي: إذا كان التفاعل الكيميائي تلقائيًا، أي أنه يتقدم من اليسار إلى اليمين كما هو مكتوب، فإننا نقول إن ΔG سالبة. نحتاج إلى اتفاقية لإشارة E تتوافق مع اتفاقية ΔG.

شكل 1.4 خلية ويستون Weston cell.



تم تطوير خلية ويستون في عام 1893 من قبل إدوارد ويستون Edward Weston (1850-1936)، وهو مخترع وصانع أجهزة قياس كهربائية دقيقة. نظرًا لأن جهد خلية ويستون، 1.0180 فولت عند 25 درجة مئوية، قابلة للتكرار بشكل كبير، فقد تم استخدامها منذ فترة طويلة كمصدر جهد قياسي .

لتطوير الاتفاقيات المطلوبة، دعونا نأخذ خلية ويستون Weston cell الموضحة في الشكل 1.4 كمثال محدد. من المعتاد، عند مناقشة الخلايا الكهروكيميائية، استخدام ترميز مختصر لتمثيل الخلية بدلاً من رسم صورة للجهاز التجريبي. يستخدم التمثيل المختصر خطوطًا عمودية لتمثيل حدود الطور، ويبدأ من اليسار إلى اليمين، مع توضيح تركيب كل طور في النظام. وبالتالي، يمكن تمثيل خلية ويستون على النحو التالي:

$$Cd(12.5\%\ amalgam)|CdSO_4(s)|CdSO_4(aq,satd)|Hg_2SO_4(s)|Hg(l)$$

نتفق الآن بالاتفاقية على أنه إذا كان القطب الأيمن موجبًا بالنسبة للقطب الأيسر ، فسنقول إن جهد الخلية موجب.

انظر الآن إلى العمليات الكيميائية التي تجري عند القطبين.

وفقًا لاتفاقية القراءة من اليسار إلى اليمين، نقول إنه عند القطب الأيسر، تكون العملية هي

$$Cd(Hg) \rightarrow Cd^{2+}(aq) + 2\ e^- \qquad (1.8)$$

وعند القطب الأيمن،

$$Hg_2SO_4(s) + 2\ e^- \rightarrow 2\ Hg(l) + SO_4^{2-}(aq) \qquad (1.9)$$

وبالتالي فإن التفاعل الكلي للخلية هو مجموع هذين التفاعلين لنصف الخلية:

$$Cd(Hg) + Hg_2SO_4(s) \rightarrow Cd^{2+}(aq) + SO_4^{2-}(aq) + 2\ Hg(l) \qquad (1.10)$$

وفقًا للاتفاقية ، يكون التغير في الطاقة الحرة لتفاعل الخلية سلبيًا إذا استمر التفاعل تلقائيًا إلى اليمين ، ووفقًا للمعادلة ، (1.7) يجب أن تكون إمكانات الخلية موجبة ، أي يجب أن يكون القطب الأيمن (Hg) موجبًا بالنسبة للقطب الأيسر(Cd).

لنرَ إن كان هذا متسقًا . إذا كان قطب الزئبق موجبًا، فينبغي أن يتدفق التيار الاصطلاحي (الموجب) في الدائرة الخارجية من الموجب إلى السالب (من الزئبق إلى الكادميوم)، ويتدفق تيار الإلكترونات (السالب) في الاتجاه المعاكس. وبالتالي، تدخل الإلكترونات الخلية عند قطب الزئبق ، محولةً Hg_2SO_4 إلى Hg وSO_4^{2-} [كما في المعادلة (1.9)] وتغادر الخلية عند قطب الكادميوم ، محولةً Cd إلى Cd^{2+} [كما في المعادلة (1.8)] ؛ وهذا يتوافق بالفعل مع تفاعل الخلية الكلي الذي يبدأ من اليسار إلى اليمين كما في المعادلة (1.10).

يمكن تلخيص اتفاقية الخلية كما يلي: في الخلية الكهروكيميائية ، كما هو مكتوب ، فإن وجود قطب كهربائي موجب ، بالنسبة للقطب الكهربائي الأيسر، يعادل تيارًا سالبًا لتفاعل الخلية المقابل. يتدفق التيار الموجب الاصطلاحي من اليمين إلى اليسار في الدائرة الخارجية ، ومن اليسار إلى اليمين في الخلية . يتدفق تيار الإلكترونات السالبة من اليسار إلى اليمين في الدائرة الخارجية ، ومن اليمين إلى اليسار في الخلية . يُسمى القطب الأيسر (السالب) الأنود anode، وعملية القطب هي أكسدة (إزالة الإلكترونات)؛ ويُسمى القطب الأيمن (الموجب) الكاثود cathode، وعملية القطب هي اختزال (إضافة الإلكترونات).

الفعالية ومعاملات الفعالية Activities and Activity Coefficients

خذ في الاعتبار التفاعل الكيميائي العام،

$$\alpha A + \beta B \leftrightarrow \gamma C + \delta D \qquad (1.11)$$

وفقًا للديناميكا الحرارية الكيميائية ، فإن تغير طاقة جيبس الحرة عندما يتجه التفاعل إلى اليمين هو

$$\Delta G = \Delta G^o + RTln\frac{(a_C)^\gamma (a_D)^\delta}{(a_A)^\alpha (a_B)^\beta} \qquad (1.12)$$

حيث R هو ثابت الغاز، و Tهي درجة الحرارة المطلقة، وعلى سبيل المثال، a_c هو فعالية المادة C. في حالة الإتزان، $\Delta G = 0$، و المعادلة (1.12) تُختزل إلى العلاقة المألوفة،

$$\Delta G^o = -RTlnK_{eq} \qquad (1.13)$$

حيث

$$K_{eq} = \frac{(a_C)^\gamma (a_D)^\delta}{(a_A)^\alpha (a_B)^\beta} \qquad (1.14)$$

في اشتقاق المعادلة (1.12)، أُدخلت الفعالية لمراعاة الحالات غير القياسية لمواد. وبالتالي، بالنسبة لغاز مثالي بضغط جزئي قياسي P^o=1 bar، يكون النشاط a؛ $a = P/P^o$ وبالنسبة لمكون من محلول مثالي بتركيز قياسي C_o =1 mol L^{-1} ، تكون الفعالية تساوي C/C_o. تكون المواد الصلبة أو السائلة النقية في حالات قياسية ، لذا فإن فعاليتها تساوي واحدًا . عادةً ما يُفترض أن المذيب في المحلول المثالي هو السائل النقي ذو الفعالية الواحد.

للحفاظ على صيغة المعادلات (1.12) و(1.13) و (1.14) للمحاليل غير المثالية أو مخاليط الغازات غير المثالية ، أُدخلت ما يُسمى **بمعاملات الفعالية activity coefficient** التي تُفسر الانحراف عن المثالية . وبالتالي ، بالنسبة لمذاب في محلول حقيقي ، نكتب،

$$a = \gamma \frac{C}{C^o} \qquad (1.15)$$

حيث γ هو معامل الفعالية عديم الوحدة ، وC هو التركيز ، و C^o هو تركيز الحالة القياسية 1M . بما أن $C^o = 1M$ ، فإن الفعالية تساوي عدديًا γC ، وعادةً ما نستبعد C^o من التعبيرات . مع ذلك، يجب أن نتذكر أن الفعالية، سواءً تم تقريبها بالتركيزات المولية أو بالضغوط الجزئية أو تصحيحها لعدم المثالية ، تكون عديمة الوحدة. وبالتالي، فإن ثوابت الإتزان وقيم اللوغارتمات كما في المعادلة (1.12) عديمة الوحدة.

معادلة نيرنست Nemst Equation

إذا اعتبرنا المعادلة (1.11) بمثابة التفاعل الكلي للخلية الكهروكيميائية ، فيمكن دمج المعادلتين (1.7) و (1.12) لإعطاء

$$-nFE = \Delta G^o + RTln\frac{(a_C)^\gamma (a_D)^\delta}{(a_A)^\alpha (a_B)^\beta} \qquad (1.16)$$

وبإدخال الجهد القياسي بتعريفه كالتالي:

$$E^o = -\frac{\Delta G^o}{nF} \quad or \quad \Delta G^o = -nFE^o \qquad (1.17)$$

وإعادة ترتيب المعادلة (1.16) قليلاً، سيكون لدينا المعادلة التي استنتجها أولاً نيرنست عام 1889:

$$E = E^o - \frac{RT}{nF} ln\frac{(a_C)^\gamma (a_D)^\delta}{(a_A)^\alpha (a_B)^\beta} \qquad (1.18)$$

تربط معادلة نيرنست الجهد الناتج من الخلية الكهروكيميائية بفعاليات المواد الكيميائية في تفاعل الخلية والجهد القياسي للخلية E^o.

كان هيرمان فالتر نيرنست Hermann Walther Nernst (1864-1941) مساعدًا لأوستوالد في جامعة لايبزيغ، ثم أستاذًا للكيمياء الفيزيائية في جامعتي غوتنغن وبرلين. قدّم نيرنست مساهماتٍ قيّمة في الديناميكا الحرارية (حيث اكتشف القانون الثالث) وفي الكيمياء الفيزيائية للمحاليل.

عند استخدام معادلة نمست أو معادلاتها السابقة (1.7) و (1.17) يجب تذكر أهمية المعامل n. عادةً ما نستخدم llG كوحدة طاقة لكل مول في المعادلة الكيميائية المكتوبة . يشير المعامل n إلى عدد مولات الإلكترونات المنقولة عبر الدائرة الخارجية للتفاعل ، مع اعتبار المعاملات المتكافئة عدد مولات المتفاعلات والنواتج . لتحديد n، يجب تحليل تفاعل الخلية إلى العمليات الجارية عند الأقطاب الكهربائية (تفاعلات نصف الخلية) كما هو موضح في خلية ويستون.

إذا استُخدمت معادلة نيمست لخلية تعمل عند درجة حرارة 25°C، فمن المناسب أحيانًا إدخال قيم درجة الحرارة وثابتي فاراداي والغاز، ثم تحويلها إلى لوغاريتمات شائعة (الأساس 10) تكون معادلة نيمست هي:

$$E = E^o - \frac{0.0592}{n} ln \frac{(a_C)^\gamma (a_D)^\delta}{(a_A)^\alpha (a_B)^\beta} \qquad (1.19)$$

لنطبق الآن معادلة نيرنست على خلية ويستون. بتحديد النوع المناسب للاستبدال في المعادلة (1.18)، نحصل على (حيث n = 2 مول من الإلكترونات لكل مول من الكادميوم).

$$E = E^o - \frac{RT}{2F} ln \frac{(a_{Cd^{2+}}) \ (a_{SO_4^{2-}}) \ (a_{Hg})}{(a_{Cd}) \ (a_{Hg_2SO_4})} \qquad (1.20)$$

الزئبق و Hg_2SO_4 مادتان نقيتان، وبالتالي لهما فعالية تساوي الواحد. يُشبع المحلول بـ $CdSO_4$، بحيث تبقى فعالية أيوني SO_4^{2-} و Cd^{2+} ثابتة إذا ظلت درجة الحرارة ثابتة . وأخيرًا، يبقى فعالية الكادميوم ثابتًا بشرط ثبات تركيز الكادميوم في الملغم (محلول الزئبق). إذا سُحب تيار كافٍ من الخلية، يُمكن أكسدة كمية كافية من الكادميوم لتغيير هذا التركيز بشكل ملحوظ، ولكن إذا سُحبت تيارات صغيرة فقط ، يُلاحظ أن الجهد الكهربائي غير حساس نسبيًا للتغيرات مثل تبخر المذيب . جهد خلية ويستون ، 1.0180فولت عند 25°C، قابل للتكرار بسهولة وله معامل درجة حرارة صغير نسبيًا . وقد استُخدمت الخلية على نطاق واسع كمصدر جهد كهربائي قياسي .

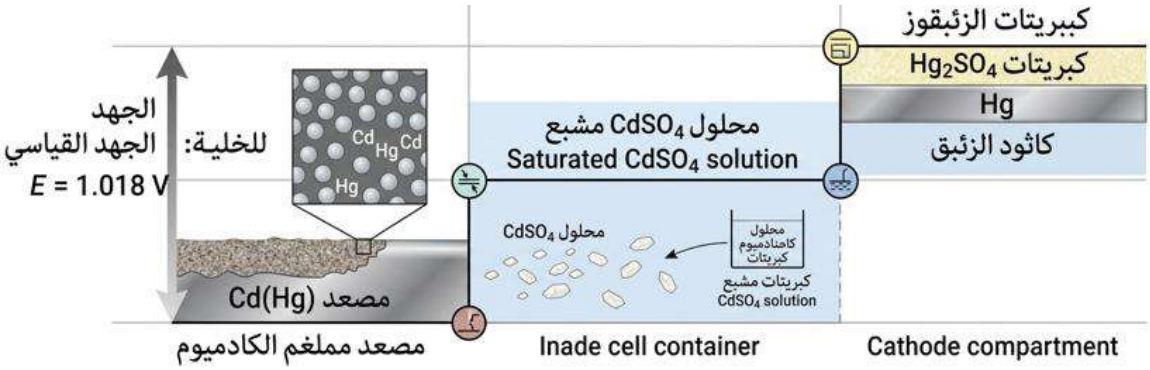
جهود أنصاف الخلية Half-Cell Potentials

كما رأينا سابقًا ، يُمكن النظر إلى عمل الخلية من حيث التفاعلات التي تحدث عند القطبين بشكل منفصل . في الواقع، يجب معرفة تفاعلات أنصاف الخلايا لتحديد n، أي عدد مولات الإلكترونات المنقولة لكل مول من التفاعل. هناك مزايا في مناقشة خصائص أنصاف الخلايا الفردية، إذ (1) يتضمن كل نصف خلية تفاعلاً منفصلاً ، ونرغب في فهمه بشكل منفصل، و (2) عند تصنيف النتائج وتبويبها ، سيوفر ذلك الكثير من الوقت والمساحة إذا استطعنا دراسة كل نصف خلية على حدة ، بدلاً من التعامل مع جميع الخلايا التي يمكن بناؤها باستخدام كل تركيبة ممكنة من أنصاف الخلايا المتاحة .

لنتأمل خلية ويستون مرة أخرى ، ونفكر في الجهد الذي سيرصده الإلكترون أثناء مروره عبر الخلية . يكون الجهد ثابتًا داخل الطور المعدني للأقطاب الكهربائية وفي كتلة محلول الإلكتروليت ، ويتغير من قيمة ثابتة إلى أخرى عبر بضعة أقطار جزيئية عند حدود الطور . عندئذٍ ، يجب أن يبدو شكل الجهد مشابهًا للرسم الموضح في الشكل 1.5.

تُعطينا معادلة نيرنست لخلية ويستون، المعادلة (1.20)، جهد الخلية كدالة للجهد القياسي ولفعالية جميع المواد المشاركة في تفاعل الخلية . نود تقسيم المعادلة (0.20) إلى جزأين يُمثلان فروق جهد القطب الكهربائي والمحلول

الموضحة في الشكل 1.5. ومن المعتاد عند الإشارة إلى ما يُسمى بجهود نصف الخلية أن نتحدث عن جهد المحلول بالنسبة للقطب الكهربائي.



شكل 1.5 المنحنى الافتراضي للجهد الكهربائي لخلية ويستون.

هذا يعادل الإشارة دائمًا إلى عملية القطب الكهربائي على أنها اختزال. عندما تكون عملية القطب الكهربائي، في تفاعل الخلية الفعلي، عملية أكسدة ، فإن المساهمة في جهد الخلية ستكون سالبة لجهد الاختزال المقابل . وبالتالي ، في حالة خلية ويستون ، يمكننا كتابة جهد الخلية كالتالي:

$$E = E_{Cd^{2+}/Cd} + E_{Hg_2SO_4/Hg} \qquad (1.21)$$

من خلال تقسيم جهد الخلية القياسي إلى مكونين بنفس الطريقة ، يمكن كتابة جهد نصف الخلية المحدد بواسطة المعادلة (1.21) في شكل معادلة نيرنست بحيث يعطي التعويض في المعادلة (1.21) المعادلة (1.20) هكذا.

$$E_{Cd^{2+}/Cd} = E^{o}{}_{Cd^{2+}/Cd} - \frac{RT}{2F} ln \frac{(a_{Cd})}{(a_{Cd^{2+}})} \qquad (1.22)$$

$$E_{Hg_2SO_4/Hg} = E^{o}{}_{Hg_2SO_4/Hg} - \frac{RT}{2F} ln \frac{(a_{SO_4^{2-}})(a_{Hg})}{(a_{Hg_2SO_4})} \qquad (1.23)$$

للأسف، لا توجد طريقة لقياس فرق الجهد مباشرة بين القطب والمحلول ، بالتالي لا يمكن تعريف جهد القطب الواحد تعريفًا دقيقًا. ومع ذلك، بما أن الكمية غير قابلة للقياس، يُمكننا تحديد جهد قياسي عشوائي لنصف خلية، والذي سيُستخدم كمرجع قياسي. في الواقع، يُحدد هذا جهدًا يساوي صفرًا يُمكن قياس جميع جهود أنصاف الخلايا الأخرى عليه.

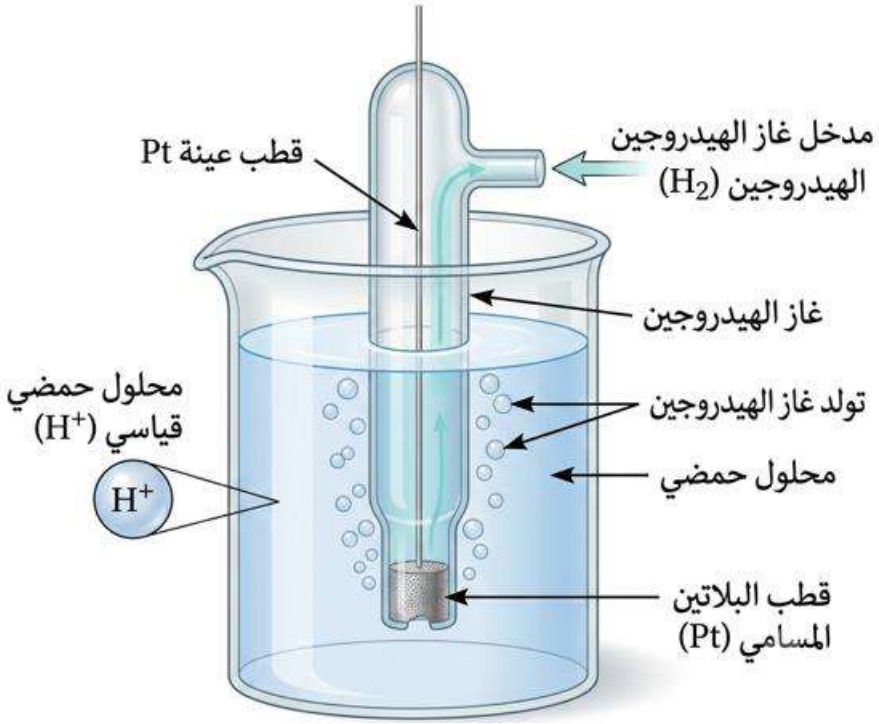
باتفاقٍ عام بين الكيميائيين، اختير قطب الهيدروجين كنصف خلية مرجعي قياسي للكيمياء الكهربائية للمحاليل المائية. يتكون قطب الهيدروجين، الموضح في الشكل 1.6، من قطب بلاتيني مطلي بطبقة رقيقة من البلاتين (أسود البلاتين)، يُمرر فوقها فقاعات من غاز الهيدروجين. تفاعل نصف الخلية هو

$$2\ H^+(aq) + 2\ e^- \rightarrow H_2(g)$$

يتم تعيين الجهد القياسي لقبب الهيدروجين على أنه 0.000 فولت. وبالتالي فإن جهد الخلية

$$Pt|H_2(g,a=1)|H^+(a=1),\ Zn^{2+}(a=1)|Zn$$

يساوي الجهد القياسي لنصف خلية #. وبقياس جهود مثل هذه الخلايا التي يكون قطب الهيدروجين أحد أقطابها، قام الكيميائيون ببناء جداول شاملة لجهود نصف الخلية. وكما في الملحق جدول A4 الذي يضم مجموعة مختارة من هذه البيانات، مأخوذة من التجميع الأخير الذي أجراه بارد وبارسونز وجوردان (H13).



شكل 1.6 قطب الهيدروجين.

1.3 بعض استخدامات الجهود القياسية SOME USES OF STANDARD POTENTIALS

باستخدام بيانات الجدول الجهود القياسية (A4) أو مجموعات أوسع من جهود نصف الخلية ، يُمكننا التنبؤ بجهود عدد كبير من الخلايا الكهروكيميائية. وبما أن الجهد القياسي للخلية يرتبط بتغير طاقة جيبس الحرة القياسية لتفاعل الخلية بالمعادلة (1.17)، يُمكننا أيضًا استخدام بيانات جهد الخلية القياسي لحساب ΔG^o، أو التنبؤ باتجاه التلقائية، أو حساب ثابت الإتزان . في هذا القسم ، سنتناول عدة أمثلة على هذه الحسابات.

تشتمل العديد من تفاعلات نصف الخلية في المحاليل المائية على OH^- و ، H^+ وأحماض ضعيفة ، أو قواعد ضعيفة ، بحيث تكون إمكانية نصف الخلية دالة على الرقم الهيدروجيني . مع أن هذا الاعتماد يمكن التنبؤ به باستخدام معادلة نرنست ، إلا أنه غالبًا ما يكون من الصعب مراعاة تأثيرات الرقم الهيدروجيني (pH) بشكل صريح، وقد طُوّرت تقنيات متنوعة لتبسيط التطبيقات النوعية لبيانات جهد نصف الخلية . يُعدّ فهم هذه الأساليب بالغ الأهمية في التطبيقات الكيميائية الحيوية . وقد طُوّرت العديد من العروض التوضيحية لبيانات جهد نصف الخلية في محاولة لتسهيل الحصول على تنبؤات نوعية لعفوية تفاعلات الأكسدة والاختزال.

الجهود وقيم الطاقة الحرة وثوابت الإتزان Potentials, Free Energies, and Equilibrium Constants

بناء خلية افتراضية من نصفي خليتين أمرٌ بسيطٌ نظريًا. (غالبًا ما يُمثل بناء خلية عاملة حقيقية مشاكلَ لا يمكن التغلب عليها). لنفترض وجود نصفي خليتين:

$$A + n\ e^- \rightarrow B \qquad E^o_{AlB}$$

$$C + m\ e^- \rightarrow D \qquad E^o_{C/D}$$

يتم دمج تفاعلات نصف الخلية لإعطاء تفاعل الخلية،

$$mA+nD \rightarrow m\mathrm{B}+n\mathrm{C}$$

جدول A4: جهود الاختزال القياسية لبعض أنصاف الخلايا الكهروكيميائية عند درجة حرارة 25 °C وتركيز 1 M.

Increasing Strength of Oxidizing Agents

Oxidizing Agents		Reducing Agents	E^0 (Volts)
$F_2(g) + 2e^-$	→	$2F^-(aq)$	+2.87
$PbO_2(s) + SO_4^{2-}(aq) + 4H^+(aq) + 2e^-$	→	$PbSO_4(s) + 2H_2O(\ell)$	+1.69
$MnO_4^-(aq) + 8H^+(aq) + 5e^-$	→	$Mn^{2+}(aq) + 4H_2O(\ell)$	+1.51
$Au^{3+}(aq) + 3e^-$	→	$Au(s)$	+1.50
$ClO_4^-(aq) + 8H^+(aq) + 8e^-$	→	$Cl^-(aq) + 4H_2O(\ell)$	+1.39
$Cl_2(g) + 2e^-$	→	$2Cl^-(aq)$	+1.36
$Cr_2O_7^{2-}(aq) + 14H^+(aq) + 6e^-$	→	$2Cr^{3+}(aq) + 7H_2O(\ell)$	+1.33
$2HNO_2(aq) + 4H^+(aq) + 4e^-$	→	$N_2O(g) + 3H_2O(\ell)$	+1.30
$O_2(g) + 4H^+(aq) + 4e^-$	→	$2H_2O(\ell)$	+1.23
$MnO_2(s) + 4H^+(aq) + 2e^-$	→	$Mn^{2+}(aq) + 2H_2O(\ell)$	+1.22
$Br_2(aq) + 2e^-$	→	$2Br^-(aq)$	+1.07
$Hg^{2+}(aq) + 2e^-$	→	$Hg(\ell)$	+0.85
$ClO^-(aq) + H_2O(\ell) + 2e^-$	→	$Cl^-(aq) + 2OH^-(aq)$	+0.84
$Ag^+(aq) + e^-$	→	$Ag(s)$	+0.80
$NO_3^-(aq) + 2H^+(aq) + e^-$	→	$NO_2(g) + H_2O(\ell)$	+0.80
$Fe^{3+}(aq) + e^-$	→	$Fe^{2+}(aq)$	+0.77
$O_2(g) + 2H^+(aq) + 2e^-$	→	$H_2O_2(\ell)$	+0.70
$I_2(s) + 2e^-$	→	$2I^-(aq)$	+0.54
$O_2(g) + 2H_2O(\ell) + 4e^-$	→	$4OH^-(aq)$	+0.40
$Cu^{2+}(aq) + 2e^-$	→	$Cu(s)$	+0.34
$SO_4^{2-}(aq) + 4H^+(aq) + 2e^-$	→	$H_2SO_3(aq) + H_2O(\ell)$	+0.17
$Sn^{4+}(aq) + 2e^-$	→	$Sn^{2+}(aq)$	+0.15
$S(s) + 2H^+(aq) + 2e^-$	→	$H_2S(aq)$	+0.14
$AgBr(s) + e^-$	→	$Ag(s) + Br^-(aq)$	+0.07
$2H^+(aq) + 2e^-$	→	$H_{2(g)}$	0.00
$Pb^{2+}(aq) + 2e^-$	→	$Pb(s)$	-0.13
$Sn^{2+}(aq) + 2e^-$	→	$Sn(s)$	-0.14
$AgI(s) + e^-$	→	$Ag(s) + I^-(aq)$	-0.15
$Ni^{2+}(aq) + 2e^-$	→	$Ni(s)$	-0.26
$Co^{2+}(aq) + 2e^-$	→	$Co(s)$	-0.28
$PbSO_4(s) + 2e^-$	→	$Pb(s) + SO_4^{2-}(aq)$	-0.36
$Se(s) + 2H^+(aq) + 2e^-$	→	$H_2Se(aq)$	-0.40
$Cd^{2+}(aq) + 2e^-$	→	$Cd(s)$	-0.40
$Cr^{3+}(aq) + e^-$	→	$Cr^{2+}(aq)$	-0.41
$Fe^{2+}(aq) + 2e^-$	→	$Fe(s)$	-0.45
$NO_2^-(aq) + H_2O(\ell) + e^-$	→	$NO(g) + 2OH^-(aq)$	-0.46
$Ag_2S(s) + 2e^-$	→	$2Ag(s) + S^{2-}(aq)$	-0.69
$Zn^{2+}(aq) + 2e^-$	→	$Zn(s)$	-0.76
$2H_2O(\ell) + 2e^-$	→	$H_2(g) + 2OH^-(aq)$	-0.83
$Cr^{2+}(aq) + 2e^-$	→	$Cr(s)$	-0.91
$Se(s) + 2e^-$	→	$Se^{2-}(aq)$	-0.92
$SO_4^{2-}(aq) + H_2O(\ell) + 2e^-$	→	$SO_3^{2-}(aq) + 2OH^-(aq)$	-0.93
$Al^{3+}(aq) + 3e^-$	→	$Al(s)$	-1.66
$Mg^{2+}(aq) + 2e^-$	→	$Mg(s)$	-2.37
$Na^+(aq) + e^-$	→	$Na(s)$	-2.71
$Ca^{2+}(aq) + 2e^-$	→	$Ca(s)$	-2.87
$Ba^{2+}(aq) + 2e^-$	→	$Ba(s)$	-2.91
$Li^+(aq) + e^-$	→	$Li(s)$	-3.04

Increasing Strength of Reducing Agents

حيث ضربنا المعادلة الأولى في m ، والثانية في n ، وطرحناهما . لنرى أن جهد الخلية يساوي

$$E^o_{\text{cell}} = E^o_{AlB} - E^o_{C/D} \qquad (24)$$

نحتاج إلى بضعة أسطر من الإثبات. عند جمع أو طرح معادلات كيميائية ، فإننا نضيف أو نطرح بالمثل تغيرات في دوال الحالة الديناميكية الحرارية، مثل S، H، U أو G. وبالتالي في هذه الحالة،

$$\Delta G^o_{\text{cell}} = m\Delta G^o_{\text{A/B}} - n\Delta G^o_{\text{C/D}}$$

$$\Delta G^o_{\text{cell}} = m\,(-nFE^o_{\text{A/B}}) - n\,(-mFE^o_{\text{C/D}})$$

$$\Delta G^o_{\text{cell}} = -mnF(E^o_{\text{A/B}} - E^o_{\text{C/D}}) = -(mn)FE^o_{\text{cell}}$$

حيث mn هو عدد الإلكترونات المنقولة لكل مول من التفاعل كما هو مكتوب. لماذا يُمكن دمج جهود نصف الخلية مباشرةً دون مراعاة المُعاملات التكافؤية ، بينما يجب ضبط جهد ΔG بدقة قبل الدمج ؟ هناك فرق جوهري بين E^o و ΔG^o : G خاصية شاملة للنظام ، لذا عند تغيير عدد المولات التي نناقشها، يجب ضبط G، أما E، فهي مُتغير مكثف - فهي مُستقلة عن حجم النظام - مُرتبطة بـ ΔG بالكمية الشاملة nF.

مثال 1.1: احسب E^o وΔG^o.للخلية التالية:

$$\text{Pt(s)|I}^-\text{(aq،I}_2\text{(aq)||Fe}^{2+}\text{(aq)،Fe}^{3+}\text{(aq)|Pt(s)}$$

(يشير الخط الرأسي المزدوج إلى القنطرة الملحية المستخدم لفصل المحلولين).

وبالرجوع إلى الجدول 4A (جدول الجهود القياسية)، نجد البيانات التالية :

$$\text{Fe}^{3+} + \text{e}^- \rightarrow \text{Fe}^{2+} \qquad E^o_{Fe^{3+}/Fe^{2+}} = 0.771\ V$$

$$\text{I}_2 + 2\ \text{e}^- \rightarrow 2\ \text{I}^- \qquad E^o_{I_2/I^-} = 0.536\ V$$

للحصول على جهد الخلية الكلي، نضرب المعادلة الأولى في 2 ونطرح الثانية:

$$2\ \text{Fe}^{3+} + \text{I}_2 \rightarrow 2\ \text{Fe}^{2+} + 2\ \text{I}^-$$

$$E^o_{Cell} = E^o_{Fe^{3+}/Fe^{2+}} - E^o_{I_2/I^-} = 0.235\ V$$

$$\Delta G^o = -nFE^o_{Cell} = -(2)(96500)(0.235) = -45.3\ kJ\ mol^{-1}$$

وبالتالي فإن أكسدة أيون اليوديد بواسطة أيون الحديديك تتم تلقائيًا في ظل الظروف القياسية. نفس الطاقة الحرة القياسية يجب أن ينطبق التغيير على التفاعل تحت تأثير غير كهربائي الظروف الكيميائية. وبالتالي، يمكننا استخدام تغير في الطاقة الحرة القياسية المحسوبة من جهد الخلية لحساب ثابت الإتزان لتفاعل Fe^{3+} مع I^- لإنتاج Fe^{2+} و I_2.

$$\text{In } K = -\Delta G^o/RT = \frac{-(-45300\ J\ mol^{-1})}{(8.314\ J\ mol^{-1}K^{-1})(298\ K)} = 8.6 \times 10^7 = \frac{[Fe^{2+}]^2[I_2]}{[Fe^{3+}]^2[I^-]^2}$$

لأن قيمة K كبيرة، فقد يكون من الصعب تحديدها مباشرةً بقياس جميع تركيزات المكونات، لكننا تمكنا من حسابها بسهولة نسبية من البيانات الكهروكيميائية. في الواقع ، فإن معظم ثوابت الإتزان الكبيرة جدًا أو الصغيرة جدًا التي نصادفها في كيمياء المحاليل المائية، تعود أصولها إلى قياسات جهد الخلية الكهروكيميائية.

مثال 1.2: مع الأخذ في الاعتبار جهود نصفي الخلية:

$$Ag^+(aq) + e^- \rightarrow Ag(s) \qquad E^o = 0.7991\ V$$

$$AgBr(s) + e^- \rightarrow Ag(s) + Br^- \qquad E^o = 0.0711\ V$$

احسب ثابت حاصل الاذابة لبروميد الفضة.

بطرح تفاعل نصف الخلية الأول من الثاني يعطي تفاعل الإتزان لذوبان AgBr،

$$AgBr(s) \leftrightarrow Ag^+(aq) + Br^-(aq)$$

والجهد القياسي لهذه الخلية الافتراضية مع هذا التفاعل هي

$$E^o_{Cell} = E^o_{AgBr/Ag} - E^o_{Ag^+/Ag} = -0.7280\ V$$

$$\Delta G^o = -nFE^o_{Cell} = -(1)(96500)(-0.7280) = 70.24\ kJ\ mol^{-1}$$

$$lnK = -\frac{\Delta G^o}{RT} = -\frac{70240\ J\ mol^{-1}}{(8.314\ J\ mol^{-1}K^{-1})(298\ K)}$$

$$K = 4.95 \times 10^{13} = a_{Ag^+}a_{Br^-}$$

عندما تُطرح جهود نصف الخلايا ببساطة لحساب جهد خلية، توجد حسابات مشابهة، حيث تؤدي هذه الطريقة إلى نتيجة خاطئة . لننظر إلى عمليات نصف الخلية.

$$A + n\ e^- \rightarrow B \qquad E^o_{A/B}$$

$$B + m\ e^- \rightarrow C \qquad E^o_{B/C}$$

$$A + (n+m)\ e^- \rightarrow C \qquad E^o_{A/C}$$

من الواضح أن التفاعل الأخير هو مجموع التفاعلين الأولين، ولكن $E^o_{A/C}$ ليس مجموع $E^o_{A/B}$ و $E^o_{C/D}$. يجب أن يكون صحيحًا أن

$$\Delta G^o_{A/C} = \Delta G^o_{A/B} + \Delta G^o_{B/C}$$

عند التحويل إلى الإمكانات القياسية ، لدينا

$$-(m+n)FE^{o}_{A/C} = -nFE^{o}_{A/B} - mFE^{o}_{B/C}$$

$$E^{o}_{A/C} = \frac{nE^{o}_{A/B}+mE^{o}_{B/C}}{n+m} \qquad (1.23)$$

لذلك، عند جمع جهود نصف الخلية لإنتاج نصف خلية جديدة، لا تكون الجهود مضافة. أفضل نصيحة للحسابات التي تتضمن جهود نصف الخلية هي: في حال الشك، حوّل إلى طاقات حرة قبل إجراء الحساب. بما أن النتيجة المرجوة غالبًا ما تكون تغيرًا في الطاقة الحرة أو ثابت توازن، فإن هذه الاستراتيجية عادةً لا تتطلب المزيد من الحسابات ، وهي أقل عرضة للأخطاء.

مثال 1.3: احسب جهد نصف الخلية القياسي لاختزال Fe^{3+} إلى Fe(s)، بمعلومية $E^{o}_{Fe^{3+}/Fe^{2+}}$ و $E^{o}_{Fe^{2+}/Fe}$.

جهود نصف الخلية من الجدول A4 هي:

$Fe^{3+} + e^- \rightarrow Fe^{2+}$ $\qquad E^{o}_{Fe^{3+}/Fe^{2+}} = 0.771$ V

$Fe^{2+} + 2\ e^- \rightarrow Fe(s)$ $\qquad E^{o}_{Fe^{2+}/Fe} = -0.77$ V

يتم دمج جهود نصف الخلية هذه باستخدام المعادلة (1.23) للحصول على جهد نصف الخلية للاختزال ثلاثي الإلكترونات لـ Fe^{3+}:

$$Fe^{3+} + 3\ e^- \rightarrow Fe(s)$$

$$E^{o}_{Fe^{3+}/Fe} = \frac{E^{o}_{Fe^{3+}/Fe^{2+}} + 2E^{o}_{Fe^{2+}/Fe}}{3} = \frac{0.771 + (2 \times -0.44)}{3} = 0.04\ V$$

الجهود الرسمية Formal Potentials

تشير الجهود القياسية إلى الحالات القياسية، والتي تُمثل، بالنسبة لأنواع المحاليل ، المحاليل المثالية الافتراضية بتركيز 1 مولار. يمكن افتراض أن المحاليل المخففة جدًا مثالية، وتكون الحسابات باستخدام الجهود القياسية دقيقةً نسبيًا دون تصحيحات لمعاملات الفعالية. بالنسبة لتركيزات الإلكتروليتات التي تقل عن 0.01 مولار تقريبًا، يمكن حساب معاملات الفعالية بدقة معقولة باستخدام نظرية ديباي-هوكل (الفقرة (2.6)، ولكن بالنسبة للمحاليل الأكثر تركيزًا، يلزم استخدام معاملات الفعالية التجريبية.

إحدى طرق حل مشكلة معاملات الفعالية هي ما يُسمى بالجهود الرسمية. يُعرَّف جهد نصف الخلية الرسمي بأنه جهد نصف الخلية عندما يكون حاصل تركيز معادلة نيمست مساويًا للواحد. لنأخذ زوج Fe(III)/Fe(II). تُعطي معادلة نيرنست:

$$E = E^{o}{}_{Fe^{3+}/Fe^{2+}} - \frac{RT}{F} ln \frac{(a_{Fe^{2+}})}{(a_{Fe^{3+}})}$$

بما أن $a=\gamma C$

$$E = E^{o}{}_{Fe^{3+}/Fe^{2+}} - \frac{RT}{F} ln \frac{\gamma_{Fe^{2+}}}{\gamma_{Fe^{3+}}} - \frac{RT}{F} ln \frac{[Fe^{2+}]}{[Fe^{3+}]}$$

وبالتالي، عندما تكون تركيزات $[Fe^{3+}]$ و $[Fe^{2+}]$ متساوية، يكون الحد الأخير على الجانب الأيمن صفرًا ويكون جهد نصف الخلية الرسمي هو

$$E = E^{o}{}_{Fe^{3+}/Fe^{2+}} - \frac{RT}{F} ln \frac{\gamma_{Fe^{2+}}}{\gamma_{Fe^{3+}}}$$

كما سنرى في الفقرة 2.6، تعتمد معاملات الفعالية بشكل أساسي على التركيز الكلي للإلكتروليت (القوة الأيونية) للمحلول ، لذا في المحلول الذي تُحدد فيه القوة الأيونية غالبًا بتركيز عالٍ من إلكتروليت خامل ، تكون معاملات الفعالية شبه ثابتة. يمكن بعد ذلك استخدام التركيزات المولارية، مع الجهود الرسمية المناسبة للوسط ، في الحسابات باستخدام معادلة نيرنست . يوضح الجدول A6 عينة تمثيلية للجهود الرسمية لمحاليل $HClO_4$ بتركيز 1 مولار، و HCl بتركيز 1 مولار، و H_2SO_4 بتركيز 1 مولار. الجهد الرسمية لزوج Fe(III)lFe(II) في $HClO_4$ بتركيز 1 مولار هو $E^{o'}$=0.732 V، وهو مختلف بشكل كبير عن الجهود القياسية البالغة 0.771 V ، مما يشير إلى أن نسبة معامل الفعالية تبلغ حوالي 0.22 في هذا الوسط.

جدول A6: بعض جهود الاختزال القياسية الرسمية.

TABLE OF FORMAL POTENTIALS (E°′/V)			
Couple	**1 M $HClO_4$**	**1 M HCl**	**1 M H_2SO_4**
Ag(I)/Ag(0)	0.792	0.228	0.77
As(V)/As(III)	0.577	0.577	
Ce(IV)/Ce(III)	1.70	1.28	1.44
Fe(III)/Fe(II)	0.732	0.700	0.68
Ag(I)/Ag(0)	0.792	0.228	0.77
As(V)/As(III)	0.577	0.577	
Ce(IV)/Ce(III)	1.70	1.28	1.44
Fe(III)/Fe(II)	0.732	0.700	0.68
H(I)/H(0)	−0.005	−0.005	
Hg(II)/Hg(I)	0.907		
Hg(I)/Hg(0)	0.776	0.274	0.674
Mn(IV)/Mn(II)	1.24		
Pb(II)/Pb(0)	−0.14		−0.29
Sn(IV)/Sn(II)		0.14	
Sn(II)/Sn(0)	−0.16		

في وسط ذي أنيونات منسقة ، مثل حمض الهيدروكلوريك المائي ، يُشكّل كُلٌ من Fe(III) و Fe(II)مجموعة متنوعة من المعقدات. لحساب جهد نصف الخلية من الجهد القياسي ، يجب معرفة معاملات النشاط وثوابت التكوين لجميع المعقدات الموجودة . الجهد الرسمي لثنائي Fe(III)lFe(II) في حمض الهيدروكلوريك بتركيز مول واحد ، $E^{o'}$=0.700 V ، وبالتالي يختلف عن الجهد القياسي بسبب تأثيرات معامل الفعالية وتكوين معقد الكلورو. مع ذلك، ما

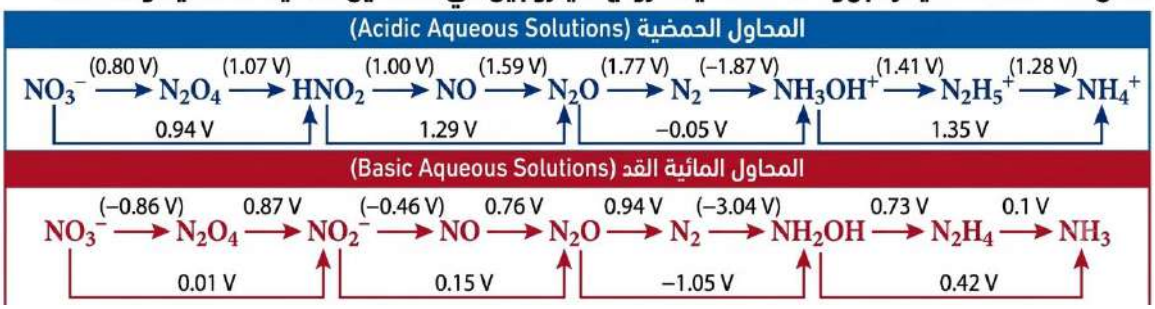
دام الوسط ثابتًا، تبقى الأهمية النسبية لمعقدات المختلفة ثابتة، ويمكن استخدام الجهد الرسمي كمعامل تجريبي لحساب نسبة التركيز الكلي لـ Fe(III)lFe(II).

مخططات لاتيمر Latimer Diagrams

عندما نهتم بكيمياء الأكسدة والاختزال لعنصر ما، قد يصعب استيعاب جدول بيانات جهد نصف الخلية، كما هو موضح في الجدول A4، للوهلة الأولى. فالمعلومات الواردة فيه كثيرة، وهو غير منظم بما يكفي لإعطاء فهم نوعي لنظام الأكسدة والاختزال. على سبيل المثال، يوجد النيتروجين في مركبات تتراوح حالات أكسدة النيتروجين فيها بين-3 (NH_3) و +5 (NO_3^-). وتُمثل جميع حالات الأكسدة الوسيطة إحدى طرق التعامل مع أنظمة معقدة كهذه هي استخدام مخطط مبسط قدمه لاتيمر، (HI) وعادةً ما يُشار إليه باسمه. يوضح الشكل 1.7 مثالاً على مخطط لاتيمر لنظام النيتروجين المائي. في مخطط لاتيمر، تم حذف أي أيونات H^+ أو OH^- أو H_2O مطلوبة لموازنة تفاعل نصف الخلية للتوضيح. وبالتالي، إذا أردنا استخدام جهد نصف الخلية للثنائي، NO_3^-/N_2O_4على سبيل المثال، فيجب علينا أولاً موازنة المعادلة.

$$NO_3^- + 2\ H^+ + e^- \rightarrow \tfrac{1}{2}\ N_2O_4 + H_2O \qquad E^o = 0.80\ V$$

شكل 1.7 مخطط لاتيمر لجهود نصف الخلية لأزواج النيتروجين في المحاليل المائية الحمضية والقاعدة



شكل 1.7 مخطط لاتيمر يوضح جهد نصف الخلية لمختلف أزواج النيتروجين المؤكسدة والاختزال في المحاليل المائية الحمضية والقاعدية . حُذفت أيونات الهيدروجين أو الهيدروكسيد أو الماء اللازمة لموازنة تفاعلات نصف الخلية للتوضيح.

ويندل م. لاتيمر Wendell M. Latimer (1893-1955) كان أحد طلاب ن. ج. لويس، ثم أستاذًا للكيمياء الفيزيائية في جامعة كاليفورنيا (بيركلي). تركزت مساهمات لاتيمر بشكل رئيسي على تطبيقات الديناميكا الحرارية في الكيمياء.

يتضمن الشكل 1.7 أيضًا مخطط لاتيمر لجزيئات النيتروجين في محلول مائي قاعدي. يوضح مخطط لاتيمر أن اختزال أيون النترات بإلكترون واحد يُنتج N_2O_4، ولكن فرق جهد نصف الخلية يبلغ 1.66 V. ويتضح السبب عند كتابة تفاعل نصف الخلية. الفرق بين تفاعلات نصف الخلية هو

$$2H_2O \rightarrow 2H^+ + 2OH^-$$

طاقة جيبس الحرة والتي هي $-2RTInK_w$ ، 160 kJ mol^{-1} أو 1.66 eVإلكترون فولت.

$$NO_3^- + H_2O + e^- \rightarrow \frac{1}{2} N_2O_4 + 2OH^- \qquad E^o = -0.86\ V$$

مثال 1.4: احسب جهد نصف الخلية لاختزال NO_3^- إلى NO_2^- في المحلول القاعدي مع الأخذ في الاعتبار جهد الاختزال في المحلول الحمضي، 0.94 V، وثوابت التأين لحمض النيتروز والماء، $pK_a = 3.3$ ، و$pK_w=14$ ، على التوالي.

وبالتالي فإن التغير القياسي في الطاقة الحرة لنصف الخلية المطلوبة هو

$$NO_3^- + 3\ H^+ + 2\ e^- \rightarrow HNO_2 + H_2O \qquad \Delta G^o = -2FE^o_{NO_3^-/HNO_2}$$

$$HNO_2 \rightarrow H^+ + NO_2^- \qquad \Delta G^o = 2.303\ RTpK_a$$

$$2H2O \rightarrow 2\ H^+ + 2OH^- \qquad \Delta G^o = 2 \times 2.303\ RTpK_w$$

$$\Delta G^o = -2FE^o_{NO_3^-/HNO_2} + 2.303\ RTpK_a + 2 \times 2.303\ RTpK_w$$

$$\Delta G^o = -2FE^o_{NO_3^-/HNO_2} + 2.303\ RT(pK_a + 2pK_w)$$

$$\Delta G^o = -2(96500)(0.94) + 2.303\ (8.314)(298)(3.3 + 14) = -2700\ J\ mol^{-1}$$

$$E^o = \frac{-\Delta G^o}{nF} = \frac{-(-2700\ J\ mol^{-1})}{2(96500)} = 0.01\ eV$$

الطاقة الحرة - مخططات حالة الأكسدة Free Energy - Oxidation State Diagrams

بينما تُجمّع مخططات لاتيمر قدرًا كبيرًا من المعلومات في مساحة صغيرة نسبيًا، إلا أنها تُعبّر عنها بالجهود الكامنة،

والتي، كما رأينا، ليست مجرد مضافة في العمليات المتسلسلة . يُمكن تبسيط الأمر إذا حُوّلت الجهود الكامنة إلى تغيرات في الطاقة الحرة بالنسبة إلى نقطة مرجعية مشتركة. إذا استخدمنا حالة الأكسدة الصفرية (العنصر نفسه) كنقطة مرجعية ، يُمكن تحويل جهود نصف الخلية إلى نوع من طاقة التكوين الحرة حيث يتكون المركب الأساسي من العنصر في أكثر صوره استقرارًا عند درجة حرارة 25°C، ومن الإلكترونات، وأيونات الهيدروجين (H^+) أو الهيدروكسيد ،(OH^-) والماء، أو أنواع أخرى من المحاليل. وبالتالي، يُمكننا تكوين HN_2O_2من $N_2(g)$ بعملية نصف الخلية التالية:

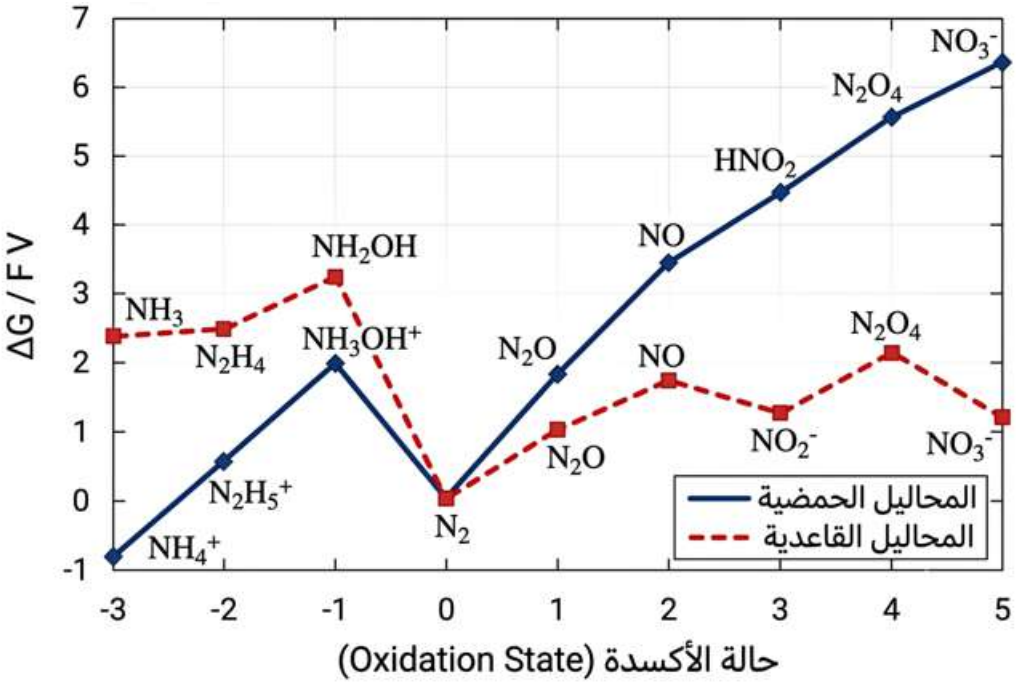
$$\frac{1}{2} N_2(g) + 2\ H_2O \rightarrow HNO_2 + 3\ H^+ + 3\ e^-$$

يمكن الحصول على تغير الطاقة الحرة لهذه العملية من بيانات جهد نصف الخلية، كتلك الموضحة في الشكل 1.7. بما أن عمليات اختزال HNO_2 إلى NO و NO إلى N_2O و N_2O إلى N_2 جميعها تتضمن إلكترونًا واحدًا لكل ذرة نيتروجين، فيمكن جمع الجهود مباشرةً للحصول على تغير الطاقة الحرة الكلي (السالب) لعملية الاختزال بثلاثة إلكترونات ؛ تغيير الإشارة يعطي ΔG^o للأكسدة :

$$\Delta G^o = F(1.77 + 1.59 + 1.00) = 4.36F$$

يعبر عن ΔG^o بـ kJ mol^{-1} ولكن للغرض الحالي من الأسهل التفكير في $\Delta G^o/F$ وهو ما يعادل وضع ΔG^o بوحدات الإلكترون فولت (1 eV = 96.485 kJ mol^{-1}).

يمكن إجراء حسابات مماثلة للطاقات الحرة لحالات أكسدة النيتروجين الأخرى باستخدام بيانات الشكل 1.7. هذه الطاقات الحرة مُمثلة بأرقام أكسدة النيتروجين في الشكل 1.8. قدّم فروست Frost (1) مخططات الطاقة الحرة مقابل حالات الأكسدة ، وغالبًا ما تُسمى مخططات فروست . وقد شاع استخدامها في بريطانيا العظمى على يد إبسوورث Ebsworth (2) ويُشار إليها أحيانًا بمخططات إبسوورث .



شكل 1.8 مخطط الطاقة الحرة وحالة الأكسدة لحالات أكسدة النيتروجين في المحاليل الحمضية (الخط الصلب) والقاعدية (الخط المتقطع).

كان آرثر أتووتر فروست Arthur Atwater Frost (مواليد 1909) أستاذًا للكيمياء في جامعة نورث وسترن. اشتهر بأعماله في مجال الحركية الكيميائية وميكانيكا الكم الجزيئية.

يحتوي مخطط حالة الأكسدة للطاقة الحرة على جميع معلومات مخطط لاتيمر، ولكن بشكل أسهل فهمًا لأغراض نوعية . ميل قطعة مستقيمة تربط أي نقطتين $\Delta G^o/\Delta n$، هو ببساطة احتمالية نصف خلية الاختزال التي تربط النوعين. وهكذا، يمكننا أن نرى نوعيًا، على سبيل المثال، أن قيمة E^o موجبة لاختزال NO_3^- إلى NH_4^+ في المحلول الحمضي، ولكنها سالبة لاختزال NO_3^- إلى NH_3 في المحلول القاعدي.

يُتوقع أن تكون الأنواع المقابلة للقيم الدنيا، مثل، $N_2(g)$و NH_4^+ (محلول حمضي)، وNO_2^- وNO_3^- (محلول قاعدي)، مستقرة ترموديناميكيًا لأن المسارات (على الأقل من الأنواع القريبة) تنحدر طاقيًا إلى هذه النقاط. على العكس من ذلك، يُتوقع أن تكون النقاط التي تقع عند القيم القصوى غير مستقرة لأن عدم التناسب بين حالات الأكسدة الأعلى والأدنى

سيخفض الطاقة الحرة للنظام . على سبيل المثال، يكون عدم التناسب بين N_2O_4 وNO_2^- و NO_3^-طاردًا للطاقة بدرجة كبيرة في المحلول القاعدي. نقطة N2O4في المحلول الحمضي ليست نقطة عظمى، ولكنها تقع فوق الخط الواصل بين HNO_2 و NO_3^- وبالتالي يكون عدم التناسب تلقائيًا في المحلول الحمضي أيضًا.

حالة القياسية الكيميائي حيوي The Biochemical Standard State

تلعب تفاعلات الأكسدة والاختزال أدوارًا مهمة في الكيمياء الحيوية، وغالبًا ما تُستخدم بيانات جهد نصف الخلية في الحسابات الديناميكية الحرارية . تشير جهود الاختزال القياسية المُدرجة في كتب الكيمياء أو المُستخدمة في مخططات لاتيمر أو مخططات حالة الأكسدة للطاقة الحرة، بطبيعة الحال، إلى الحالات القياسية 1 مولار، وبالتالي إلى الرقم الهيدروجيني 0 أو الرقم الهيدروجيني 14، وذلك حسب اختيارنا لموازنة تفاعلات نصف الخلية باستخدام أيونات الهيدروجين (H^+) أو الهيدروكسيل (OH^-). ولأن الحياة نادرًا ما تحدث في محاليل حمضية أو قاعدية قوية، فإن أيًا من هذين الخيارين غير مُناسب للأغراض الكيميائية الحيوية، وعادةً ما يُعيد الكيميائيون تعريف الحالات القياسية لـ "H^+"و "OH^-"على أنها الرقم الهيدروجيني 7، أي أن $[H^+]^o = [OH^-]^o = 10^{-7}$ M.

عادةً ما يتم التمييز بين تغيرات الطاقة الحرة القياسية الكيميائية الحيوية ، والجهود القياسية ، وثوابت االإتزان، والكميات القياسية الكيميائية المقابلة لها بكتابة،$\Delta G'$ أو E' أو K' بدلا عن ΔG^o أو ،E^o أو K . ويوضح الجدول A.5 مجموعة من الجهود القياسية الكيميائية الحيوية لبعض تفاعلات نصف الخلية ذات الأهمية البيولوجية.

مع تحديد الحالات القياسية لـ H^+ و OH^- على أنها 10^{-7} M، يجب أن نكون حذرين في إدراك أن فعالية هذه الأنواع لم تعد مساوية تقريبًا لتركيزاتها المولية. يتم تعريف فعالية المذاب i(بإهمال عدم المثالية) على أنه

$$a_i = C_i/C_i^o$$

عندما C_i^o =1،فان $a_i = C_i$ ولكن عندما $C_i = 10^{-7}$ M،فان $a_i = 10^7\ C_i$

خذ بعين الاعتبار معادلة نيرنست لقطب الهيدروجين:

$$E = E^o - \frac{RT}{F} ln \frac{(a_{H_2})^2}{a_{H^+}}$$

جدول A5: جهود الاختزال الكيميائي حيوي عند ظروف قياسية (25°C, pH 7).

Half-Cell Reaction	E'/V
Reduction of a carboxyl group to an aldehyde:	
1,3-diphosphoglycerate + 2 e^- → 3-phosphoglyceraldehyde + HPO_4^{2-}	–0.286
acetyl-CoA + 2 H^+ + 2 e^- → acetaldehyde + coenzyme A	–0.412
oxalate + 3 H^+ + 2 e^- → glyoxalate	–0.462
gluconate + 3 H^+ + 2 e^- → glucose	–0.47
acetate + 3 H^+ + 2 e^- → acetaldehyde	–0.598
Reduction of a carbonyl group to an alcohol:	
dehydroascorbic acid + H^+ + 2 e^- → ascorbate	0.077
glyoxylate + 2 H^+ + 2 e^- → glycolate	–0.090
hydroxypyruvate + 2 H^+ + 2 e^- → glycerate	–0.158
oxaloacetate + 2 H^+ + 2 e^- → malate	–0.166
pyruvate + 2 H^+ + 2 e^- → lactate	–0.190
acetaldehyde + 2 H^+ + 2 e^- → ethanol	–0.197
acetoacetate + 2 H^+ 2 e^- → β-hydroxybutyrate	–0.349
Carboxylation:	
pyruvate + CO_2(g) + H^+ + 2 e^- → malate	–0.330
α-ketoglutarate + CO_2(g) + H^+ + 2 e^- → iso-citrate	–0.363
succinate + CO_2(g) + 2 H^+ + 2 e^- → α-ketoglutarate + H_2O	–0.673
acetate + CO_2(g) + 2 H^+ + 2 e^- → pyruvate + H_2O	–0.699
Reduction of a carbonyl group with formation of an amino group:	
oxaloacetate + NH_4^+ + 2 H^+ + 2 e^- → aspartate + H_2O	–0.107
pyruvate + NH_4^+ + 2 H^+ + 2 e^- → alanine + H_2O	–0.132
α-ketoglutarate + NH_4^+ + 2 H^+ + 2 e^- → glutamate + H_2O	–0.133
Reduction of a carbon-carbon double bond:	
crotonyl-CoA + 2 H^+ + 2 e^- → butyryl-CoA	0.187
fumarate + 2 H^+ + 2 e^- → succinate	0.031
Reduction of disulfide:	
cystine + 2 H^+ + 2 e^- → 2 cysteine	–0.340
glutathione dimer + 2 H^+ + 2 e^- → 2 glutathione	–0.340
Other reductions of biochemical interest:	
O_2(g) + 4 H^+ + 4 e^- → 2 H_2O	0.816
cytochrome c (Fe^{3+}) + e^- → cytochrome c (Fe^{2+})	0.25
FAD^+ + H^+ + 2 e^- → FADH	–0.20
NAD^+ + H^+ + 2 e^- → NADH	–0.320
2 H^+ + 2 e^- → H_2(g)	–0.414

ومع وجود $H_2(g)$عند الفعالية الوحدة ، يمكن كتابة هذا التعبير

$$E = E^o + \frac{RT}{F} ln a_{H^+}$$

باستخدام الحالة القياسية الكيميائية و $E^o = 0.00\ V$ ، لدينا

$$E = \frac{RT}{F} \ln[H^+]$$

مع الحالة القياسية الكيميائية الحيوية ، يكون التعبير المقابل هو

$$E = E' + \frac{RT}{F} ln(10^7 [H^+]) \qquad (1.24)$$

بالنسبة لـ [+ H]المتساوية ، يجب أن تعطي المعادلتان نفس الإمكانات ؛ طرح معادلة واحدة من الأخرى يعطي،

$$E' = \frac{RT}{F} \ln 10^7$$

E' = -0.414 V عند درجة حرارة 25°C. وبالمثل، لمعادلة نصف الخلية،

$$A + m\ H^+ + n\ e^- \rightarrow B$$

يرتبطان E^o وE' بالعلاقة التالية:

$$E' = E^o - \frac{mRT}{nF} \ln 10^7$$

عند درجة حرارة 25°C.

$$E' = E^o - 0.414 \frac{m}{n}$$

يمكن استخلاص علاقات مماثلة بين $\Delta G'$ و ΔG^o وبين 'K و K (انظر المسائل). لتفاعل الإتزان،

$$A + m\ H^+ \leftrightarrow B$$

نجد أن

$$K' = 10^{-7m} K \qquad (1.25)$$

$$\Delta G' = \Delta G^o - mRT \ln 10^7 \qquad (1.26)$$

عند درجة حرارة 25°C.

$$\Delta G'(kJ\ mol^{-1}) = \Delta G^o + 40.0\ m$$

يعد التحويل ذهابًا وإيابًا بين الحالات القياسية الكيميائية والكيميائية الحيوية أمرًا بسيطًا طالما أن التفاعلات تنطوي على H^+ أو OH^- في أدوار محددة بوضوح وبيانات pK_a الضرورية متاحة.

مثال 1.5: بالنظر إلى الجهود القياسية الكيميائية الحيوية لتحويل أيون الأسيتات وغاز ثاني أكسيد الكربون إلى أيون بيروفات:

$$CH_3CO_2^-(aq) + CO_2(g) + 2\ H^+(aq) + 2\ e^- \rightarrow CH_3COCO_2^-(aq) + H_2O(l);\quad E' = -0.699\ V$$

احسب الجهد الكيميائي القياسي للعملية المماثلة التي تتضمن الأحماض المتعادلة. قيمة pK_a لحمضَي الأسيتيك والبيروفيك هي 4.76 و 2.49، على التوالي.

التغير في الطاقة الحرة القياسية الكيميائية الحيوية لتفاعل نصف الخلية هو

$$\Delta G' = -nFE' = 134.9\ kJ\ mol^{-1}$$

وبالتحويل إلى الحالة القياسية الكيميائية باستخدام المعادلة (1.26)، لدينا

$$CH_3CO_2^-(aq) + CO_2(g) + 2\ H^+(aq) + 2\ e^- \rightarrow CH_3COCO_2^-(aq) + H_2O(l) \quad (1)$$

مع $\Delta G^o = +55\ kJ\ mol^{-1}$. خطوات تأين الحمض هي

$$CH_3COOH \rightarrow CH3CO_2^- + H^+ \quad (2)$$

$$CH3COCOOH \rightarrow CH3COCO_2^- + H^+ \quad (3)$$

مع $\Delta G^o = -2.303\ RTpK_a = 27.2\ kJ\ mol^{-1}$، و $\Delta G^o = -2.303\ RTpK_a = 14.2\ kJ\ mol^{-1}$ على، التوالي.

بإضافة المعادلتين (1) و (2) وطرح المعادلة (3)، نحصل على،

$$CH_3CO_2^-(aq) + CO_2(g) + 2\ H^+(aq) + 2\ e^- \rightarrow CH_3COCO_2^-(aq) + H_2O(l)$$

$$\Delta G^o = 55.0 + 27.2\text{-}14.2 = 68.0\ kJ\ mol^{-1},\quad E^o = -0.352\ V$$

للأسف، ليس من الواضح دائمًا عدد أيونات الهيدروجين (H^+) أو الهيدروكسيل (OH^-) المشاركة في تفاعل نصف الخلية. تكمن المشكلة في أن العديد من الأنواع الجزيئية ذات الأهمية الكيميائية الحيوية هي بوليمرات إلكتروليتية ذات وظائف حمضية ضعيفة، مع قيمة pK_a قريبة من 7.على سبيل المثال، قيمة pK_a لـ $H_2PO_4^-$ هي 7.21، بينما عند الرقم الهيدروجيني 7، تكون قيمة $[HPO_4^{2-}]/[H2PO_4^-] = 0.62$.عند مشاركة الفوسفات في تفاعل نصف الخلية، غالبًا ما يرتبط (بيكون استر) ليعطي نوعًا ذا قيمة pKa مشابهة، ولكنها ليست مطابقة لقيمة $H_2PO_4^-$. وبالتالي، فإن العدد الدقيق للبروتونات المشاركة في عملية القطب الكهربائي هو دالة معقدة للرقم الهيدروجيني، تتضمن عدة قيم pK_a، والتي قد تكون غير معروفة جيدًا.

يتم تبسيط المشكلة إلى حد ما من خلال تحديد الحالة القياسية للفوسفات غير العضوي كخليط متوازن بدرجة حموضة pH 7 من $H_2PO_4^-$ و HPO_4^{2-} بتركيز إجمالي قدره 1 مولار. تعطى إسترات الفوسفات والأحماض الضعيفة الأخرى

حالات قياسية متشابهة. تعطي الحسابات القائمة على الجهد القياسي الكيميائي الحيوي نتائج واضحة عند الرقم الهيدروجيني 7، ولكن نظرًا لأن عدد البروتونات المشاركة في تفاعل نصف الخلية غامض ويعتمد على الرقم الهيدروجيني، فمن الصعب ، إن لم يكن من المستحيل ، تصحيح الجهد إلى رقم هيدروجيني آخر.

مثال 1.6: احسب التغير في الطاقة الحرة القياسية الكيميائية الحيوية وثابت الإتزان لتفاعل 3-فوسفوجليسيرالديهيد مع ثنائي نوكليوتيد النيكوتيناميد الأدينين (NAD^+) والفوسفات غير العضوي لإعطاء 1،3- ثنائي فوسفوغليسرات.

قدّر التغير في الطاقة الحرة القياسية الكيميائية وثابت الإتزان.

جهود أنصاف الخليا من الجدول A.5 هي

$$RCO_2PO_3^{2-} + 2\ H^+ + 2\ e^- \rightarrow RCHO + HPO_4^{2-} \qquad E' = -0.286\ V$$
$$NAD^+ + H^+ + 2\ e^- \rightarrow NADH \qquad E' = -0.320\ V$$

حيث $R = CHOHCH2OP0_3^{2-}$ ، ويُفهم أن جميع الأنواع المشاركة في التفاعلات عبارة عن مخاليط متوازنة بدرجة حموضة pH 7 . وتفاعل الخلية هو

$$RCHO + HPO_4^{2-} + NAD^+ \rightarrow RCO_2PO_3^{2-} + 2\ H^+ + NADH$$

وجهد الخلية القياسي عند درجة الحموضة pH 7 هو

$$E' = (-0.320) - (-0.286) = -0.034\ V$$

وتغير الطاقة الحرة وثابت الإتزان عند pH 7 هما

$$\Delta G' = -nFE'$$

$$\Delta G' = +6560\ J\ mol^{-1}\ (6.56\ kJ\ mol^{-1})$$

$$K' = \exp(-\Delta G'/RT) = 0.071$$

يتضمن تفاعل الخلية أربع مجموعات مختلفة من قيم pKa للفوسفات. إذا كانت متشابهة ، فسيتم إلغاء التصحيحات تقريبًا؛ لذا نستخدم المعادلتين (1.25) و (1.26) للحصول على تقديرات لـ ΔG^o و K

$$K = 7.1 \times 10^{-9}$$
$$\Delta G^o = 46.6\ kJ\ mol^{-1}$$

تُظهر هذه النتيجة أحد أسباب استخدام حالة قياسية خاصة لأيون الهيدروجين (H^+) والهيدروكسيد (OH^-) في الكيمياء الحيوية. يبدو أن تفاعل NAD^+ مع 3-فوسفوغليسرالدهيد مُبطّن للطاقة بشكل لا يُصدق في ظل الظروف القياسية الكيميائية . وبالتالي، فإن قيم ΔG^o و K مضللة، حيث أن ثابت الإتزان عند الرقم الهيدروجيني 7 ليس صغيرًا جدًا من الناتج المتوقع ، خاصة إذا كان تركيز الفوسفات مرتفعًا مقارنة بالأنواع الأخرى .

مخططات الجهد والرقم الهيدروجيني Potential- pH Diagrams

يمكن للكيميائيين المهتمين بالتفاعلات عند رقم هيدروجيني 0 أو 14 أو الكيميائيين الحيويين الراغبين في البقاء عند رقم هيدروجيني 7 أو بالقرب منها أن يستخدموا جداول جهود نصف الخلية، أو مخططات لاتيمر، أو مخططات الطاقة الحرة مقابل حالة الأكسدة . بالنسبة للأنظمة ذات قيم pH مختلفة، تُعطينا معادلة نيرنست طريقةً لتصحيح الجهد أو الطاقات الحرة. لننظر مجددًا فيعملية نصف الخلية العامة.

$$A + m\,H^+ + n\,e^- \rightarrow B$$

والتي لها جهد،

$$E = E^o - \frac{RT}{nF}\ln\frac{a_B}{a_A(a_{H^+})^m}$$

عندما تكون فعالية Aو B متساوية، يكون لدينا،

$$E = E^o - 2.303\frac{mRT}{nF}\text{pH}$$

وبالتالي، يُتوقع أن يكون تغير جهد نصف الخلية خطيًا مع الرقم الهيدروجيني (pH) بميل مقداره -9.2 *(m/n)* mV لكل وحدة pH عند 25°C. تتميز عمليات الأقطاب الكهربائية التي تتضمن حمضًا ضعيفًا أو قاعدة ضعيفة بتغيرات في الجهد مقابل الرقم الهيدروجيني تُظهر تغيرًا في الميل عند $pH = pK_a$. على سبيل المثال، اختزال N (V) إلى N(lll) في محلول حمضي هو

$$NO_3^- + 3\,H^+ + 2\,e^- \rightarrow HNO_2 + H_2O$$

بحيث يكون ميل الجهد مقابل الرقم الهيدروجيني -89 mV pH^{-1} . في المحلول المتعادل أو القاعدي، تكون العملية

$$NO_3^- + 2\,H^+ + 2\,e^- \rightarrow NO_2^- + H_2O$$

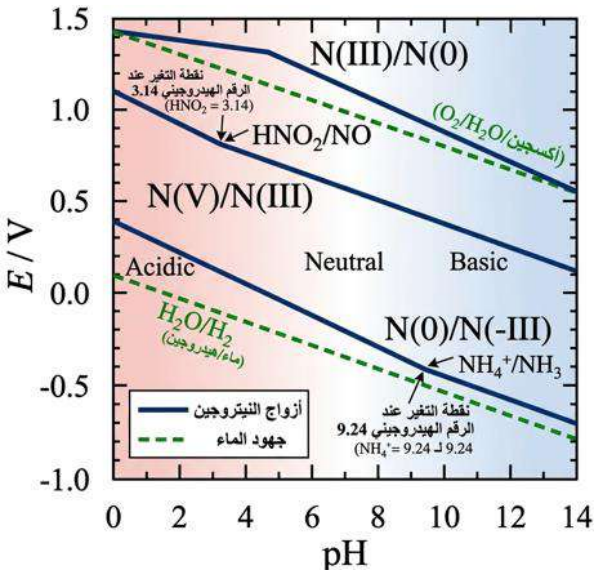
أو

$$NO_3^- + H_2O + 2\,e^- \rightarrow NO_2^- + 2OH^-$$

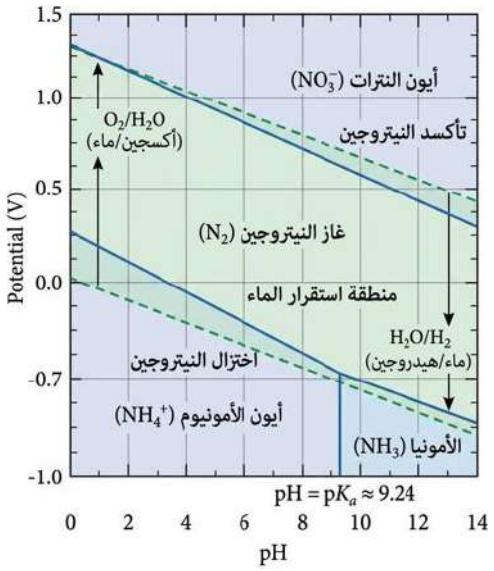
بحيث يكون $dE/dpH = -59\ mV\ pH^{-1}$. ويُرسم جهد نصف الخلية N(V)/N(Ill) مقابل الـ pH كما في الشكل . 1.9 والذي يُظهر أيضا جهد نصف الخلية لأزواج N (III)/N(O) ، و N(0)/N(-III) بالإضافة إلى أزواج O_2/H_2O و H_2O/H_2.

تكمن أهمية أزواج O_2/H_2O و H_2O/H_2 في أنها تُحدد حدود الاستقرار الديناميكي للمحلول المائي. أي زوج ذي جهد نصف خلية أكبر من جهد زوج O_2/H_2O يكون قادرًا مبدئيًا على أكسدة الماء. وبالمثل، أي زوج ذي جهد أقل من (أكثر سلبية من) جهد زوج H_2O/H_2 يكون قادرًا مبدئيًا على اختزال الماء. في الواقع ، هناك العديد من أنواع تبدو مستقرة تمامًا في المحاليل المائية ، وهي جزء من أزواج ذات جهد نصف خلوي أكبر من جهد زوج O_2/H_2O أو أقل من جهد

زوج H_2O/H_2 . ومع ذلك، فإن هذا يعكس البطء الجوهري في تفاعلات O_2/H_2O وH_2O/H_2 وليس خللاً في الديناميكا الحرارية. لا تحدث هذه التفاعلات بسبب وجود حاجز تنشيط كبير جدًا ، وليس بسبب عدم وجود قوة دافعة كلية.



شكل 1.9 مخطط جهد-الرقم الهيدروجيني (pH) يُظهر التباين في جهد نصف الخلية مع الرقم الهيدروجيني للأزواج N(III)/N(0)، وN(V)/N(III)، وN(III)/N(-III). لاحظ التغيرات في ميل الخطين الأولين عند الرقم الهيدروجيني 3.14 (pKa لـ HNO_2) والخط الثالث عند الرقم الهيدروجيني 9.24 (pKa لـ NH_4^+). كما يُظهر (بخطوط متقطعة) جهدي الأزواج O_2/H_2O وH_2O/H_2.



شكل 1.10 مخطط منطقة الهيمنة (مخطط بوربايه) للنيتروجين في المحلول المائي. المناطق الموسومة تُمثل مناطق الاستقرار الديناميكي الحراري للأنواع المشار إليها. الماء مستقر بين الخطوط المتقطعة التي تُظهر أزواج O_2/H_2O وH_2O/H_2.

مخططات منطقة الهيمنة Predominance Area Diagrams

نرى في الشكل 1.9 أن حمض النيتروز وأيون النتريت قادران مبدئيًا على أكسدة الماء، وبالتالي فهما غير مستقرين ترموديناميكيًا في المحلول المائي. على الرغم من أن هذا عدم الاستقرار لا يتج بسبب بطء التفاعلات، إلا أنه يثير السؤال التالي: ما هو الشكل الأكثر استقرارًا ترموديناميكيًا للنيتروجين عند قيمة pH وجهد قطب كهربائي معينين؟ بالرجوع إلى مخطط الطاقة الحرة مقابل حالة الأكسدة ، الشكل 1.8، نرى أنه في كل من المحاليل الحمضية والقاعدية، تقع نقاط (N (-I و (N (-II فوق الخط الواصل بين N(0) و N (-III) وبالتالي ، فإن هذه الأنواع غير مستقرة من حيث عدم التناسب. وبالمثل، تقع نقاط N(IV)، وN(III)، و N(II) ، و N(l) جميعها فوق خط N (V) - N(0) ، مما يجعل هذه الأنواع غير مستقرة أيضًا. لذا، فإن وجود أي من هذه الأنواع في المحلول المائي يعكس استقرارا حركيا وليس استقرارا ترموديناميكيا. في الواقع، فقط ،NO_3^- وNH_3 وNH_4^+ و N_2 مستقرة ترموديناميكيًا في المحلول المائي . علاوةً على ذلك، ووفقًا للديناميكا الحرارية، فإن -NOg غير مستقر في وجود NH_4^+ أو NH_3. إحدى طرق التعبير عن النتائج المتعلقة بالاستقرار الديناميكي الحراري هي من خلال مخطط منطقة الهيمنة Predominance Area، الذي وضعه بوربايه Pourbaix (H5 ،3)، ولذلك يُطلق عليه عادةً مخطط بوربايه.

مارسيل بوربايه Marcel Pourbaix (-1904) كان أستاذًا في الجامعة الحرة في بروكسل ومديرًا للمركز البلجيكي لدراسة التآكل.

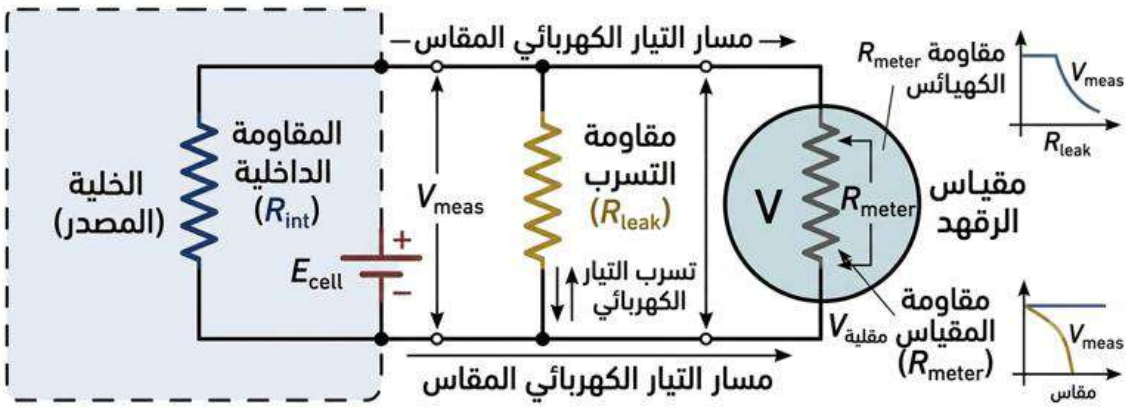
مخطط بوربايه هو مخطط للجهد مقابل الرقم الهيدروجيني، مشابه للمخطط الموضح في الشكل1.9، حيث يتم تحديد مناطق الاستقرار الديناميكي الحراري. تمثل الخطوط الفاصلة بين المناطق الجهد والرقم الهيدروجيني (pH)اللذين يكون عندهما نوعان في حالة الاتزان عند الفعالية الوحدة. تتضمن مخططات بوربايه أيضًا منطقة استقرار الماء. يظهر مخطط بوربايه للنيتروجين في الشكل 1.10. نرى أنه في معظم منطقة الجهود مقابل الرقم الهيدروجيني لاستقرار الماء، يكون الشكل الأكثر استقرارًا للنيتروجين هو $N_2(g)$. عند الجهد والرقم الهيدروجيني المنخفضين، يكون NH_4^+ أكثر استقرارًا، وعند الجهد والرقم الهيدروجيني المنخفضين والمرتفعين، يكون NH_3 أكثر استقرارًا. أيون النترات يكون مستقرًا في منطقة ضيقة عالية الجهد فوق الرقم الهيدروجيني 2. أما عند الرقم الهيدروجيني 2، فإن NO_3^- قادر مبدئيًا على أكسدة الماء، على الرغم من أن التفاعل بطيء جدًا لدرجة أننا لا نقلق عادةً بشأن تحلل محاليل حمض النيتريك.

مخططات بوربايه للأنظمة المستقرة حركيًا، مثل حالات أكسدة النيتروجين، ليست مفيدة بشكل خاص. فمعظم الكيمياء المثيرة للاهتمام تتضمن أنواعًا غير مستقرة ترموديناميكيًا، وبالتالي لا تظهر في المخطط. أما بالنسبة لأنظمة الأكسدة والاختزال الأكثر تقلبًا، حيث يكون الاستقرار الترموديناميكي أكثر أهمية، فيمكن أن يكون مخطط بوربايه مفيدًا جدًا في تصور إمكانيات الكيمياء المائية؛ وسنرى مثالاً على ذلك في الفصل السابع.

1.4 قياس جهود الخلية MEASUREMENT OF CELL POTENTIALS

للحصول على جهد خلوي ذي دلالة ترموديناميكية، يجب قياس الجهد في ظل ظروف عكسية. في الديناميكا الحرارية، العملية العكسية هي عملية يمكن عكس اتجاهها بتغيير ضئيل للغاية في الظروف المحيطة . على سبيل المثال ، اتجاه مادة كيميائية عكسية قد يتغير التفاعل بزيادة ضئيلة في تركيز أحد المتفاعلات أو النواتج. وبالمثل ، تكون الخلية الكهروكيميائية قابلة للعكس إذا أمكن عكس اتجاه تدفق التيار في الدائرة الخارجية بتغيير ضئيل في أحد تركيزاتها. وبدلاً من ذلك ، يمكننا أن نفكر من حيث التعريف العملي لقابلية الخلية الكهروكيميائية للعكس: تُعتبر الخلية الكهروكيميائية قابلة للعكس إذا كان من الممكن تمرير كمية صغيرة من التيار في أي اتجاه دون التأثير بشكل ملحوظ على الإمكانات المقاسة.

كلمتا "صغير" و "ملحوظ" غامضتان؛ ويعتمد معناهما على سياق التجربة. فالخلية التي تبدو قابلة للانعكاس عند قياسها بجهاز ذي مقاومة داخلة كبيرة high input resistance (وبالتالي تيار صغير) قد تبدو غير قابلة للانعكاس تمامًا عند قياسها بجهاز فولتميتر ذي مقاومة داخلة منخفضة . هناك عدد من أسباب السلوك غير القابل للانعكاس في الخلايا الكهروكيميائية، والتي سيتم مناقشتها بمزيد من التفصيل في الفصل الخامس. عادةً ما ينتج السلوك غير القابل للانعكاس عن عملية قطب كهربائي ذات حركية تفاعل بطيئة، أو في عملية نقل الإلكترون نفسها، أو في تفاعل كيميائي مقترن، أو في توصيل المواد المتفاعلة إلى القطبالكهربائي، أو في إزالة النواتج منه. ومع ذلك، لأغراض مناقشة قياسات جهد الخلية، يمكننا اعتبار الخلية الكهروكيميائية ذات مقاومة داخلية تحد من التيار الذي يمكن توصيله. وبالمعنى الدقيق للكلمة، في أي نموذج معقول، ستكون المقاومة غير أومية، أي أن التيار لن يكون خطيًا في الجهد. ومع ذلك، يمكننا استخدام نموذج أومي بسيط لإظهار إحدى عواقب عدم القابلية للانعكاس.



شكل 1.11 الدائرة التي توضح: الخلية وتأثيرات مقاومة الخلية ومقاومة التسرب على قياسات الجهد.

لنفترض وجود خلية كهروكيميائية ذات مقاومة داخلية R_{Int} متصلة بجهاز قياس جهد ذي مقاومة داخلة R_{meter} كما هو موضح في الشكل 1.11. إذا تمكنا من سحب تيار يساوي صفرًا ، فسيكون الجهد عبر أطراف الخلية هو جهد الخلية الحقيقي E_{cell} أما عمليًا ، فنسحب تيارًا

$$i = \frac{E_{cell}}{R_{Int} + R_{meter}}$$

وقياس الجهد فعليا

$$E = iR_{meter}$$

بدمج هذه التعبيرات نحصل على

$$E = \frac{E_{cell}R_{meter}}{R_{Int} + R_{meter}}$$

لكي يكون الجهد المقاس تقريبًا جيدًا لجهد الخلية ، يجب أن يكون لدينا $R_{meter} >> R_{int}$. وبالتالي، يعتمد إدراكنا لقابلية الخلية للانعكاس على جهاز القياس.

بالنسبة للخلايا ذات المقاومة الداخلية العالية، ($>106\ \Omega$) قد تنشأ مشكلة عملية أخرى حتى مع توفر فولتميتر بمقاومة دخول عالية. في الدوائر ذات المقاومة العالية جدًا، يصبح تسرب التيار بين أطراف المقياس بالغ الأهمية. يمكن للغبار، أو الأغشية الزيتية، أو حتى بصمة على عازل أن تُوفر مسار تيار بمقاومة تتراوح بين 10^7و $10^9\Omega$. ينتج عن هذه المقاومة المتوازية مع المقياس (كما هو موضح في الشكل 1.11) المقاومة الفعالة للمقياس والتي تساوي قيمة دمج التوازي لمقاومة المقياس الحقيقية ومقاومة التسرب R_{leak}.

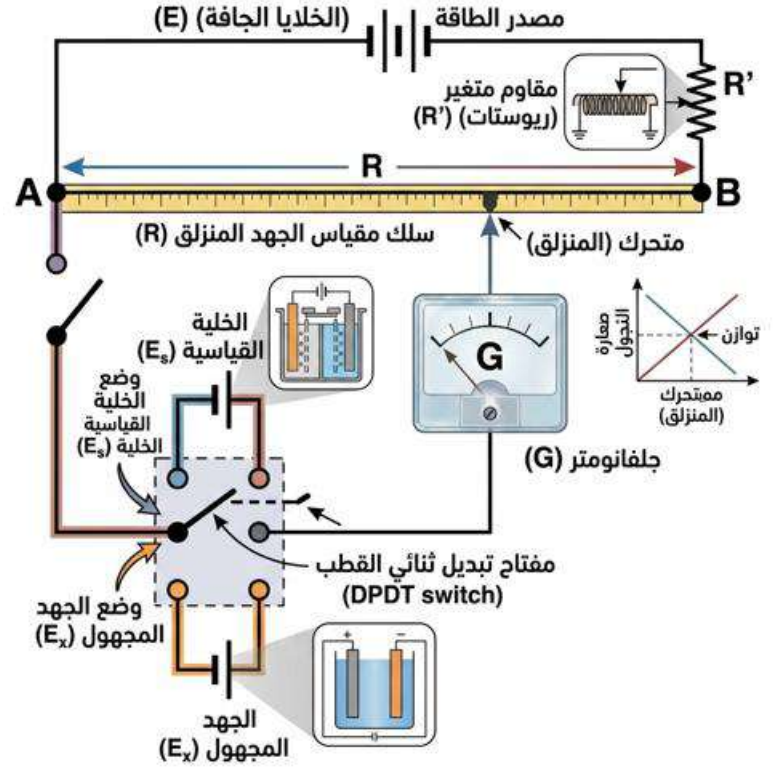
$$\frac{1}{R_{eff}} = \frac{1}{R_{meter}} + \frac{1}{R_{leak}}$$

والتي قد تكون أقل بعدة أوامر من حيث الحجم من مقاومة العداد الحقيقية وحتى قابلة للمقارنة مع المقاومة الداخلية للخلية.

تُواجه أي خلية ذات مقاومة داخلية عالية، مشكلة مقاومة التسرب وبالتالي تميل إلى عدم الانعكاس. وعلى وجه الخصوص، يتميز القطب الزجاجي المستخدم عادةً في قياسات الرقم الهيدروجيني بمقاومة عالية جدًا، وهو عرضة لمثل هذه المشاكل. لذا، فإن اتباع أسلوب تجريبي دقيق، مع الاهتمام بنظافة الأسلاك والملامسات، أمرٌ أساسي لضمان الدقة.

مقاييس الجهد Potentiometers

تعتمد الطريقة التقليدية لقياس الجهد على مقياس جهد كاشف للصفر. يتضمن مقياس الجهد، الموضح في الشكل1.12، سلك انزلاقي بمقاومة خطية R مُعاير بالفولت، متصل عبره بطارية E؛ يمكن ضبط التيار المار عبر سلك الانزلاق باستخدام مقاومة متغيرة R'. مع توصيل مصدر جهد معروف E_s (عادةً خلية معيارية ويستون) بالدائرة ، يُضبط سلك الانزلاق عند جهد الخلية المعيارية، ويُضبط المقاوم المتغير لإعطاء قراءة تيار صفري على الجلفانومتر G . عندئذٍ ، يكون انخفاض الجهد بين A وطرف سلك الانزلاق مساويًا لـ E_s ، وإذا كانت مقاومة سلك الانزلاق خطية ، يُمكن تحديد الجهد بين A وأي نقطة أخرى على سلك الانزلاق. يُوصل المفتاح بعد ذلك إلى الخلية المجهولة E_x ، ويُضبط سلك الانزلاق على صفر الجلفانومتر. يمكن بعد ذلك قراءة الجهد المجهول من معايرة سلك الانزلاق.



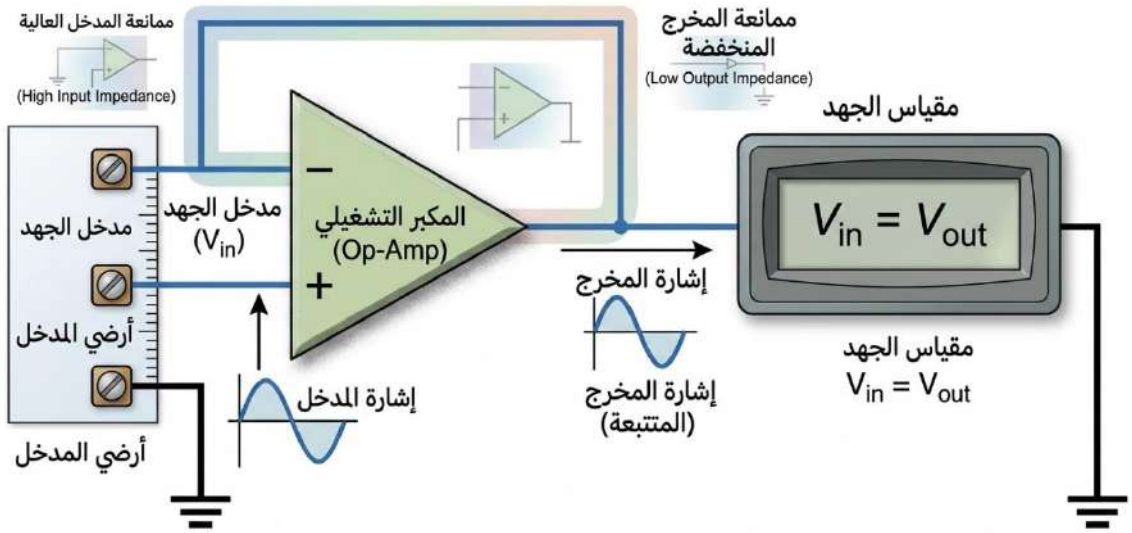
شكل 1.12 الدائرة الكهربائية لمقياس الجهد.

عادةً ما تكون دقة جهد الخلية العكسي المقاسة بمقياس الجهد الكهربي ± 0.1 mV، ويمكن أن تكون أفضل بكثير من ذلك. الجهاز غير مكلف نسبيًا، لكن الطريقة بطيئة ومعقدة وتتطلب بعض المهارة الفنية. علاوة على ذلك، على الرغم

من أن الجهد يُقرأ مبدئيًا في ظروف تيار صفري، إلا أنه يجب سحب بعض التيار لمعرفة قيمة الصفر. يكون التيار صغيرًا، عادةً ما يكون في حدود 10^{-8}أمبير باستخدام جلفانومتر حساس، ولكنه قد يكون كبيرًا بما يكفي لإحداث أخطاء جسيمة في خلية ذات مقاومة داخلية عالية.

أجهزة قياس الكهرباء Electrometers

مع تطور دوائر الصمامات المفرغة في ثلاثينيات القرن العشرين، أصبحت مكبرات التيار المستمر ذات معاوقات دخول عالية جدًا متاحة . تُعرف هذه الأجهزة، المعروفة باسم أجهزة قياس الجهد الكهربائي، بأنها مناسبة بشكل خاص لقياس جهد الخلايا ذات المقاومة الداخلية العالية. لقد تم استخدام عدد من التصميمات المختلفة لدوائر القياس الكهربائي، ولكن التصميم الأكثر شيوعًا بشكل خاص في الأجهزة الكهروكيميائية هو ما يسمى بمتتبع الجهد الموضح في الشكل 1.13.



شكل 1.13 متتبع الجهد المكبر التشغيلي. Op-Amp Voltage Follower

يستخدم متتبع الجهد مضخمًا تشغيليًا operational amplifier، كما هو موضح بالمثلث في الشكل. يتناسب جهد خرج المضخم التشغيلي طرديًا مع الفرق بين جهدي الدخل ذوي الكسب العالي جدًا($< 10^4$). في متتبع الجهد، يُوصل الخرج بالمدخل السالب (العاكس) . لنفترض أن جهد الخرج أكبر قليلاً من جهد الدخل الموجب. سيزداد الفرق بين المدخلين، مما يؤدي إلى انخفاض جهد الخرج. وعلى العكس، إذا كان جهد الخرج منخفضًا، فسيرتفع. يكون الخرج مستقرًا، بالطبع، عندما يكون الخرج والمدخل متساويين تمامًا. بما أن معاوقة الدخل عندما تكون قيمة الجهد عالية ،($< 10^{10}$ Ω) يُسحب تيار صغير جدًا من الخلية. ونظرًا لانخفاض معاوقة الخرج (حوالي 10 Ω) يُمكن تشغيل جهاز قياس الجهد، مثل جهاز قياس الجهد أو الفولتميتر الرقمي، مع انخفاض طفيف في الجهد عبر معاوقة خرج مُتابع الجهد. عادةً ما تكون دقة عدادات القراءة المباشرة محدودة بحدود 0.1 % من المقياس الكامل (±1 mV لقراءة كاملة قدرها 1 فولت)، ولكن يُمكن تحسين الدقة بشكل كبير باستخدام مقياس كهربائي مع دائرة مقاومة متغيرة .

1.5 أقطاب مرجعية ومؤشرة REFERENCE AND INDICATOR ELECTRODES

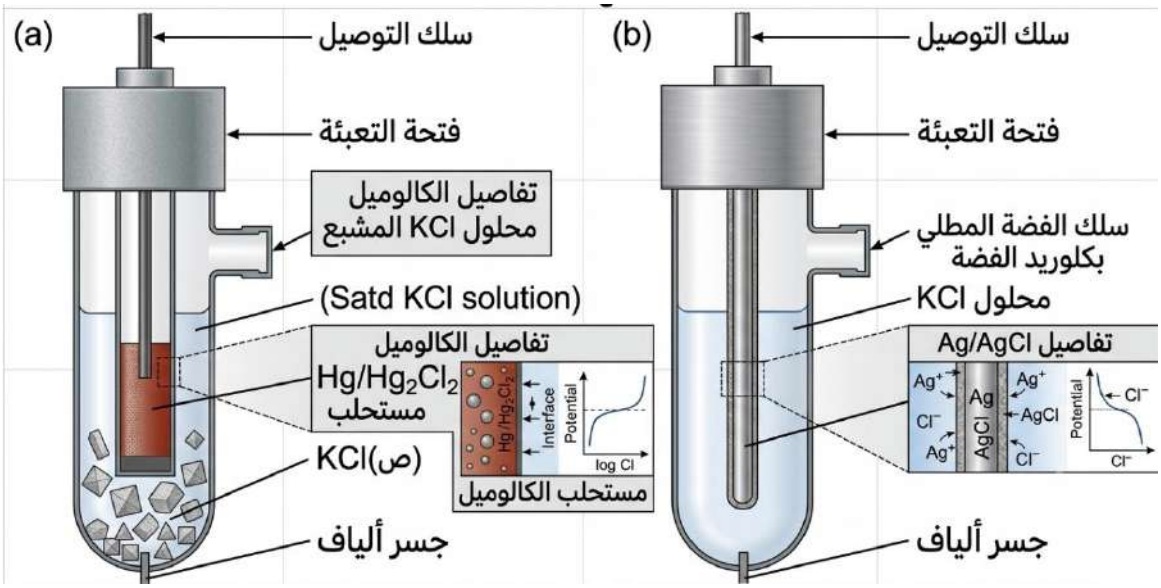
تُعطى جهود نصف الخلية القياسية لجميع أزواج الأكسدة والاختزال المائية بالنسبة لقطب الهيدروجين، وهو القطب المرجعي الأساسي. مع ذلك، للأسف، يُعدّ قطب الهيدروجين صعب الاستخدام وغير مريح، إذ يتطلب غاز الهيدروجين وقطب بلاتين مُجهّز خصيصًا. سطح البلاتين سهل التلف، وتتنافس عمليات الأقطاب الأخرى مع اقتران H^+ / H_2 في تحديد جهد القطب. لهذه الأسباب، تُستخدم أقطاب أخرى بشكل أكثر شيوعًا كمراجع ثانوية (F1).

الأقطاب مرجعية Reference Electrodes

يجب أن يكون القطب المرجعي العملي سهل التحضير والصيانة، وغير مكلف نسبيًا، ومستقرًا بمرور الوقت، وقابلاً للاستخدام في ظروف متنوعة. يُعدّ قطبا الكالوميل وكلوريد الفضة شائعين بشكل خاص، حيث يُلبيان هذه المتطلبات بكفاءة عالية. (كالوميل هو اسم قديم لكلوريد الزئبق، Hg_2C1_2).

يظهر **قطب الكالوميل calomel** في الشكل 1.14 ويتم تمثيله بالاختصار على النحو التالي:

$$Cl^-(aq)|Hg_2C1_2(s)|Hg(l)$$



الشكل 1.14 أقطاب مرجعية: (a) قطب الكالوميل المشبع، و (b) قطب الفضة - كلوريد الفضة.

تفاعل نصف الخلية هو

$$Hg_2Cl_2(s) + 2\ e^- \rightarrow 2\ Cl^-(aq) + 2\ Hg(l) \qquad E^o = +0.2682\ V$$

يشير الجهد القياسي، بالطبع ، إلى فعالية الوحدة لجميع الأنواع، بما في ذلك أيون الكلوريد. من الناحية العملية ، غالبًا ما يكون من المناسب استخدام محلول KCl المشبع كإلكتروليت مع وجود عدد قليل من بلورات KCl الصلبة في القطب للحفاظ على التشبع. وبهذه الطريقة، يظل تركيز أيون الكلوريد ثابتًا من يوم لآخر وليس من الضروري تحضير محلول

بتركيز معروف تمامًا. جهد قطب الكالوميل المشبع (و الذي يختصر بـ SCE) والمزود بقنطرة ملحية من KCI المشبع هو 0.244 V عند 25°C . ونظرًا لأن ذوبان KCl يعتمد على درجة الحرارة، فهناك تباين كبير في الجهد مع درجة الحرارة،$^{-1}$ 0.67 mV K-. عندما تكون هذه مشكلة. يمكن استخدام 0.1 M KClكإلكتروليت؛ وبالتالي فإن الجهد ومعامل درجة الحرارة هما 0.336 V و $^{-1}$ 08 mV K- ، على التوالي.

قطب الفضة- كلوريد الفضة silver-silver chloride electrode موضح أيضا في الشكل 1.14. ويعبر عنه بالصورة التالية:

$$Cl\text{-}(aq)|AgC1(s)|Ag(s)$$

ويؤدي إلى تفاعل نصف الخلية،

$$AgCl(s) + e^- \rightarrow Ag(s) + Cl^-(aq) \qquad E^o = + 0.2223\ V$$

يُستخدم قطب Ag/AgClعادةً مع محلول كلوريد البوتاسيوم بتركيز 3.5 مولار، وله جهد نصف خلية رسمي قدره 0.205 V ومعامل درجة حرارة $^{-1}$ 0.67 mV K-. يشبه قطب Ag/AgClعمليًا قطب الكالوميل، ولكنه أكثر متانة؛ إذ يلتصق كلوريد الفضة جيدًا بالفضة المعدني، ولا يوجد زئبق سائل أو معجون Hg_2Cl_2 للتعامل معه. قطب Ag/AgCl سهل التصغير، مما يجعله مناسبًا للتطبيقات البيولوجية. وبما أن التوصيلية الأيونية للبوتاسيوم (K^+) والكلورايد (Cl^-) متقاربة، فإن جهد الوصلة السائلة يُقلل إلى أدنى حد باستخدام كلوريد البوتاسيوم (KCl) كإلكتروليت في القنطرة الملحية (انظر القسم3.4) عادةً ما يُملأ كلٌ من أقطاب الكالوميل و Ag /AgCl بمحلول كلوريد البوتاسيوم، ولكن في بعض الأحيان تُستخدم إلكتروليتات أخرى. يُناقش هذا الأمر بمزيد من التفصيل في القسم .4.2.

الأقطاب المؤشرة Indicator Electrodes

إذا كان أحد أقطاب خلية كهروكيميائية قطبًا مرجعيًا، يُسمى القطب الآخر قطبًا عاملاً أو مؤشرًا *working* or *indicator* electrode. يشير هذا الاسم الأخير إلى أن هذا القطب يستجيب لنصف تفاعل قطبي محدد (أي يشير إليه) . في هذه المرحلة، من المناسب التساؤل عن العامل الذي يحدد جهد القطب. لنفترض وجود محلول يحتوي على $FeSO_4$ و H_2SO_4 ملامسًا لقطب سلك حديدي. إذا أنشأنا خلية بإضافة قطب مرجعي، فهناك ثلاث عمليات قطبية على الأقل قد تحدث عند السلك الحديدي :

$$Fe^{2+} + 2\ e^- \rightarrow Fe(s)\ E^o = -\ 0.44\ V$$

$$SO_4^{2-} + 4\ H^+ + 2\ e^- \rightarrow SO_2(aq) + 2\ H_2O\ E^o = 0.16\ V$$

$$H^+ + e^- \rightarrow \tfrac{1}{2}\ H_2(g)\ E^o = 0.00\ V$$

ما هو الجهد الفعلي لقطب السلك الحديدي ؟ نلاحظ أولاً أنه للحصول على جهد عكسي محدود عند قطب كهربائي، يجب أن تكون جميع الأنواع المشاركة موجودة بتركيز محدود بحيث يمكن سحب تيار ملحوظ في أي اتجاه. وبالتالي، وبما أننا حددنا النظام بدون ثاني أكسيد الكبريت أو الهيدروجين الغازي، فإن تفاعل القطب الأول فقط هو المؤهل ، وقد نخمن

أن الجهد يجب أن يُحدد بواسطة زوج Fe^{2+}/Fe. هذه هي الإجابة الصحيحة ولكن للسبب الخطأ. لنفترض أننا سكبنا بعض غاز الهيدروجين على قطب السلك الحديدي أو أضفنا القليل من كبريتيت الصوديوم ، فماذا بعد ذلك؟ هناك طريقة أخرى للنظر إلى هذا النظام: وفقًا لجهود نصف الخلية، يجب أن يتأكسد السلك الحديدي تلقائيًا إما بواسطة H^+ (ΔG^o =-85 kJ mol^{-1}) أو بواسطة SO_4^{2-} (ΔG^o=-116 kJ mol^{-1}) . ولا يحدث أي من التفاعلين بأي مدى ملحوظ لأن التفاعلات بطيئة للغاية. كما أن هذه التفاعلات المتجانسة بطيئة جدًا، فإن الاختزال الكهروكيميائي لـ SO_4^{2-} أو H^+. عند قطب حديدي يكون بطيئًا. إذا كان تفاعل أحد القطبين أسرع بكثير من التفاعلات الأخرى المحتملة، فإن التفاعل السريع وحده هو الذي سيساهم في الجهد -وستبدو عمليات القطب الأبطأ غير قابلة للعكس في ظل الظروف التي تسمح بقياس الجهد بفضل العملية الأسرع . وهكذا في المثال ، فإننا نؤثر على إمكانية قطب السلك الحديدي التي سيتم تحديدها من خلال اقتران Fe^{2+}/Fe مع

$$E = E^o - \frac{RT}{2F}\ln\frac{1}{a_{Fe^{2+}}}$$

أوعند 25 درجة مئوية،

$$E = -0.440 - 0.0296pFe^{2+}$$

وبعبارة أخرى ، يعمل قطب السلك الحديدي في هذه الحالة كمؤشر لفعالية Fe^{2+}.

على الرغم من صعوبة التنبؤ بمعدلات عمليات الأقطاب الكهربائية دون معلومات إضافية، إلا أن هناك بعض التعميمات المفيدة . أولاً، عادةً ما تكون عمليات الأقطاب الكهربائية التي تتضمن غازات بطيئة جدًا ما لم يكن هناك سطح يُحفّز التفاعل. وهكذا، يُحفّز سطح مُكوّن من بلاتين مُقسّم ناعمًا (أسود البلاتين) اختزال أيون الهيدروجين (H^+) إلى أيون الهيدروجين ،(H_2)، لكن هذه العملية بطيئة على معظم الأسطح الأخرى. ثانياً، كقاعدة عامة، فإن عمليات نقل الإلكترون البسيطة التي لا تنطوي على كسر الرابطة الكيميائية، على سبيل المثال، $Fe^{3+} + e^- \rightarrow Fe^{2+}$ عادة ما تكون سريعة مقارنة بالتفاعلات التي تنطوي على إعادة تنظيم كبيرة للبنية الجزيئية، على سبيل المثال، اختزال الكبريتات إلى كبريتيت.

ماذا نتوقع إذًا وُجدت مكونات زوجين عكسيين في الخلية ؟ لنفترض، على سبيل المثال، محلولاً يحتوي على Fe^{3+} و Fe^{2+} و I_3^- و I^- . كلا التفاعلين في نصف الخلية،

$$Fe^{3+} + e^- \rightarrow Fe^{2+} \qquad E^o = 0.771\ V$$

$$I_3^- + 2\ e^- \rightarrow 3\ I^- \qquad E^o = 0.0.536\ V$$

يستمر تفاعل نصف الخلية إلى اليسار حتى يصبح لنصفي الخلية نفس الإمكانية . بمعنى آخر ، هناك قيد على فعاليات الأنواع الأربعة .

$$E = E^o_{Fe^{3+}/Fe^{2+}} - \frac{RT}{F}\ln\frac{a_{Fe^{2+}}}{a_{Fe^{3+}}}$$

$$E = E^{o}_{I_3^-/I^-} - \frac{RT}{2F}\ln\frac{(a_{I^-})^3}{a_{I_3^-}}$$

وهكذا، يتجه تفاعل نصف الخلية Fe^{3+}/Fe^{2+} نحو اليمين، ويتجه تفاعل نصف الخلية I_3^-/I^- نحو اليسار حتى يتساوى نصفا الخلية في الجهود. بمعنى آخر، هناك قيد على فعاليات الأنواع الأربعة.

$$E^{o}_{Fe^{3+}/Fe^{2+}} - E^{o}_{\frac{I_3^-}{I^-}} = \frac{RT}{2F}\ln\frac{a_{I_3^-}\,(a_{Fe^{2+}})^2}{(a_{I^-})^3\,(a_{Fe^{3+}})^2}$$

إن مغزى اللوغاريتم هي مجرد تعبير عن ثابت الإتزان للتفاعل المتجانس،

$$2\ Fe^{3+} + 3\ I^- \leftrightarrow 2\ Fe^{2+} + I_3^-$$

وفي الواقع، في معظم الحالات، يحدث التوازن من خلال تفاعل متجانس. غالبًا ما يعني هذا استهلاك أحد مكونات الخليط (انخفاض تركيزه إلى تركيز منخفض جدًا). ومن ثم، يكون من الأنسب حساب جهد القطب المؤشر من أنشطة الباقين، لكن يبقى الزوج الآخر في حالة توازن، ويمكن حساب تركيز المكون الثانوي. كل هذا، بالطبع، هو بالضبط ما يحدث في المعايرة الجهدية، وسنعود إلى حسابات من هذا النوع في 7.11.

1.6 الأقطاب الإنتقائية للأيونات ION-SELECTIVE ELECTRODES

يعتمد جهد قطب Ag/AgClعلى $[Cl^-]$ ولذلك يُمكن اعتبار قطب Ag/AgCl قطبًا كاشفًا أو مؤشرًا، وجهدُه هو مقياس لـ $\ln[Cl^-]$أو pCl. يُمكننا بسهولة إنشاء خلية كهروكيميائية للاستفادة من هذه الخاصية. لنفترض أن لدينا قطبين من Ag/AgCl، أحدهما قطب مرجعي قياسي بمحلول KCl عند فعالية الوحدة، والآخر مُلامس لمحلول اختبار ذي فعالية غير معروفة لـ Cl^- يُمكن تمثيل الخلية تخطيطيًا بواسطة

$$Ag|AgCl(s)|KCl(aq,ao)||CI"(aq)|AgCl(s)|Ag$$

عند القطب الأيسر، يكون تفاعل نصف الخلية .

$$Ag(s) + Cl^-(aq,a^o) \rightarrow AgCl(s) + e^-$$

وعلى القطب الأيمن ، تتم العملية،

$$AgCl(s) + e^- \rightarrow Ag(s) + Cl^-(aq)$$

بحيث يكون تفاعل الخلية الكلي،

$$Cl^-(aq,a^o) \rightarrow Cl^-(aq)$$

بمعنى آخر، أن "تفاعل" الخلية هو ببساطة تخفيف لكلوريد البوتاسيوم. تُعطى قدرة أو جهد الخلية بمعادلة نيرنست:

$$E = E^o - \frac{RT}{F} \ln \frac{a}{a^o}$$

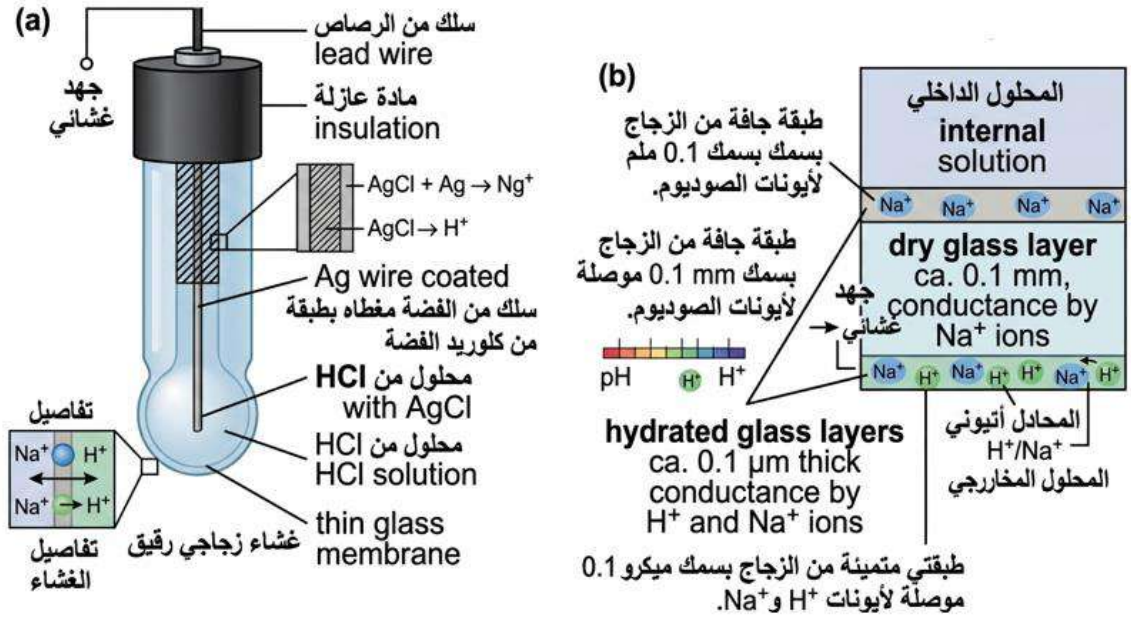
وبما أن $E^o = 0$ و$a^o = 1$، فإن جهد الخلية عند 25 درجة مئوية هو

$$E = +0.0592 pCl$$

يُعد هذا الترتيب فعالاً كتقنية لتحديد فعالية Cl^- غير المعروفة. مع ذلك، فإن قطب Ag/AgCl ليس انتقائيًا بشكل تخصصي. فهو يستجيب، على سبيل المثال، لأي أنيون يُشكل ملح فضة غير قابل للذوبان (مثل Br^- أو SCN^-).

أقطاب الأغشية الزجاجية Glass Membrane Electrodes

سيكون من الرائع أن يكون لدينا قطب كهربائي مؤشر يستجيب لأيون واحد فقط. يمكن تحقيق ذلك إذا كان لدينا غشاء نافذ لنوع واحد فقط . لم يُكتشف غشاء ذو انتقائية مثالية حتى الآن ، ولكن هناك العديد من الأجهزة التي تُضاهيها ! هناك عدة طرق لتصميم الغشاء، ولن نناقشها جميعًا. أقدم قطب غشائي هو القطب الزجاجي، الذي استُخدم لقياس الرقم الهيدروجيني منذ عام 1919، ولكن لم يُفهم جيدًا إلا مؤخرًا نسبيًا . يتكون القطب، الموضح في الشكل ، 1.15 من أنبوب زجاجي، نهايته غشاء زجاجي بسمك حوالي 0.1 مم (وبالتالي هش للغاية !) . يوجد داخل الأنبوب قطب AgCI / Ag ومحلول 1مولار من حمض الهيدروكلوريك يُستخدم القطب الزجاجي بغمسه في محلول اختبار وإكمال الخلية الكهروكيميائية بقطب مرجعي.



الشكل 1.15 (a) قطب كهربائي زجاجي حساس للرقم الهيدروجيني؛ (b) منظر تخطيطي للغشاء الزجاجي.

الزجاج المستخدم في الغشاء عبارة عن خليط من سيليكات الصوديوم والكالسيوم Na_2SiO_3 و$CaSiO_3$ وثاني أكسيد السيليكون SiO_2. تميل ذرات السيليكون إلى أن تكون رباعية الإحداثيات (الأوجه)، بحيث يكون الزجاج عبارة عن بوليمر متشابك على نطاق واسع من وحدات SiO_4 مع أيونات Na^+ و Ca^{2+} المرتبطة كهربائيًا. الزجاج موصل ضعيف، حيث تحمل أيونات Na^+ الشحنة بشكل أساسي. (أيونات Ca^{2+} أقل حركة بكثير من Na^+ وتساهم قليلاً في التوصيل) . الزجاج أيضًا استرطابي تمامًا ويمتص كمية كبيرة من الماء في طبقة سطحية ربما يصل عمقها إلى 0.1 µm في الطبقات المائية (واحدة على كل جانب من الغشاء) يوجد توازن بين H^+ وNa^+ المرتبطين كهربائيًا بالمواقع الأنيونية في الزجاج وفي المحلول .

$$H^+(aq) + Na+(gl) \leftrightarrow H+(gl) + Na+(aq) \qquad (1.27)$$

إذا كان تركيز $H^+(aq)$ منخفضًا، ينزاح هذا التوازن إلى اليسار؛ إذ تميل أيونات الصوديوم (Na^+) من داخل الزجاج إلى الانتقال إلى المنطقة المائية للحفاظ على الحياد الكهربائي . تخترق أيونات الهيدروجين الموجودة على الجانب الآخر من الزجاج الزجاج بعمق أكبر لتحل محل أيونات الصوديوم (Na^+) التي هاجرت. يُنتج هذا المزيج من هجرات الأيونات تيارًا كهربائيًا كافيًا لقياس الجهد باستخدام فولتميتر عالي المقاومة. ولأن أيونات الهيدروجين أصغر حجمًا بطبيعتها وأسرع حركة من أيونات الصوديوم (Na^+)، فإن معظم التيار في المنطقة المائية يحمله أيونات الهيدروجين (H^+)، ويتصرف قطب الزجاج كما لو كان نافذًا لأيونات الهيدروجين، وبالتالي يعمل كقطب مؤشر حساس للرقم الهيدروجيني (pH).

في محلول يحتوي على [H^+] منخفض و [Na^+] مرتفع، على سبيل المثال، محاليل NaOH، قد يكون تركيز Na^+ في الطبقة المائية من الزجاج أكبر بكثير من تركيز H^+، ثم تحمل أيونات Na^+ قيمة جزء كبير من التيار؛ الجهد المتطور عبر الغشاء حينها أصغر مما كان متوقعًا. لهذا السبب، لا تُعطي أقطاب الزجاج استجابة خطية للرقم الهيدروجيني عند درجة حموضة عالية جدًا، خاصة عندما يكون تركيز أيونات الفلزات القلوية مرتفعًا. تستجيب أقطاب الزجاج بانتقائية شبه مثالية لأيونات الهيدروجين في نطاق الرقم الهيدروجيني من 0 إلى 11. فوق الرقم الهيدروجيني 11، تُصبح الاستجابة للأيونات القلوية مهمة في بعض أنواع الزجاج، وتصبح هذه الأقطاب غير صالحة للاستخدام فوق الرقم الهيدروجيني 12.

سنرى في القسم 3.4 كيف أن االجهد عبر الغشاء الزجاجي E_m يمكن كتابته بالصورة التالية:

$$E_m = constant \quad + \frac{RT}{F} \ln\left(a_H + k_{H,Na} a_{Na}\right) \qquad (1.28)$$

حيث a_H و a_{Na} هما فعاليتا $H^+(aq)$ و $Na^+(aq)$ و$k_{H,Na}$ يُسمى **معامل الانتقائية الجهدية *potentiometric selectivity coefficient***. يعتمد معامل الانتقائية على ثابت الإتزان لتفاعل المعادلة (1.27) وعلى الحركة النسبية لأيونات H^+ و Na^+ في الزجاج المائي. تعتمد هذه الخصائص على تركيب الزجاج وبنيته، ويمكن التحكم فيها إلى حد ما. لذلك، تستخدم بعض أقطاب الزجاج المتوفرة حاليًا حيث يحل الليثيوم والباريوم محل الصوديوم والكالسيوم ، مما يُنتج غشاءً أقل حساسية لأيونات الصوديوم، مما يسمح بقياسات تصل إلى الرقم الهيدروجيني 14. مع ذلك ، قد يلزم إجراء تصحيحات لأيونات الصوديوم (Na^+) عند تجاوز الرقم الهيدروجيني 12.

نظراً لأهمية ترطيب سطح الزجاج ، يجب معالجة أقطاب الزجاج قبل الاستخدام بنقعها في الماء أو محلول منظم مائي. يجف سطح. الزجاج عند تعرضه لفترات طويلة لمذيبات غير مائية أو لمحاليل مائية ذات قوة أيونية عالية. مع ذلك، يمكن استخدام أقطاب الزجاج (مثلاً لمتابعة معايرة الحمض والقاعدة) في الكحولات أو المذيبات القطبية اللابروتونية مثل الأسيتونتريل أو ثنائي ميثيل سلفوكسيد ، شريطة أن يكون التعرض قصيراً نسبياً .

الزجاج الذي يحتوي على حوالي % 20 من Al_2O_3 أكثر حساسية لأيونات الفلزات القلوية، ويمكن استخدامه لإنتاج أقطاب كهربائية انتقائية نوعًا ما لأيونات محددة. وبالتالي، فإن Na_2O - Al_2O_3 يمكن تصنيع زجاج SiO_2 انتقائي لأيونات الصوديوم (مثل $k_{Na,K}$ = 0.001). على الرغم من أن هذه الأقطاب الكهربائية تحتفظ بحساسيتها لأيونات الهيدروجين ،($k_{Na,H}$ = 100) إلا أنها مفيدة في المحاليل المتعادلة أو القلوية التي تتراوح بين 0 و pNa 6.

أقطاب غشائية صلبة أخرى Other Solid Membrane Electrodes

شهدت السنوات الأخيرة تقدمًا سريعًا في تصميم الأقطاب الكهربائية الانتقائية للأيونات، والتي تستخدم ملحًا غير عضوي غير قابل للذوبان كغشاء. على سبيل المثال، تتصرف بلورة فلوريد اللانثانوم، المُشَّوبة بقليل من EuF_2 لتوفير فراغات في المواقع الأنيونية، كغشاء نافذ لأيونات F^- التداخل المهم الوحيد هو من أيونات OH^- يكاد يكون حجم أيونات F^- و OH^- متماثلاً تمامًا، لكن الأنيونات الأخرى كبيرة جدًا بحيث لا تتسع في مواقع F^- في البلورة. تُنتج بلورة، LaF_3 مع محلول من KF وKCl وقطب Ag/AgCl، قطبًا كهربائيًا انتقائيًا لأيونات الفلوريد قابلاً للاستخدام في نطاق pF من 0 إلى 6.

تستخدم أقطاب الأغشية الصلبة الأخرى حبيبات مضغوطة من أملاح غير قابلة للذوبان مثل Ag_2S. في هذه الحالة، تكون أيونات Ag^+ متحركة إلى حد ما في المادة الصلبة، لذا يمكن استخدام غشاء Ag_2S في أيونات Ag^+. قطب انتقائي. من حيث المبدأ ، يمكن للمعادن الأخرى التي تُشكّل كبريتيدات غير قابلة للذوبان أن تحل محل أيون Ag^+ على سطح الغشاء، ولكن عمليًا، يُعدّ Hg^{2+} فقط تداخلاً خطيرًا . بما أن Ag^+ يمكنه التحرك في أي اتجاه عبر الغشاء، إما بعيدًا عن مصدر Ag^+ أو باتجاه حوض - مصدر S^{2-} يمكن استخدام قطب غشاء Ag_2S إما لقياس pAg أو pS في النطاق من 0 إلى 7 . تتوفر أقطاب غشائية صلبة أخرى تجارياً لـ Br^- و Cl^- و I^- و SCN^- و CN^- و NH_4^+ و Cu^{2+} و Cd^{2+} و Pb^{2+}.

1.7 التحليل الكيميائي باستخدام قياس الجهد CHEMICAL ANALYSIS BY POTENTIOMETRY

هناك عدد من الطرق التحليلية القائمة على قياسات جهد الخلية الكهروكيميائية . لتسهيل الأمر، يمكن تقسيمها إلى مجموعتين : تلك التي تحدد التركيز (أو الفعالية) مباشرةً من الجهد المقاس للخلية الكهروكيميائية؛ وتلك التي يُستخدم فيها جهد الخلية لتحديد نقطة التكافؤ في المعايرة. يتمتع كلا النوعين ببعض المزايا المهمة التي ستتضح عند مناقشتهما.

الطرق المباشرة Direct Methods

يُعد قياس الرقم الهيدروجيني (pH) باستخدام قطب كهربائي زجاجي أكثر تقنيات التحليل الكهربائي شيوعًا ، وهو أيضًا سمة مميزة للتقديرات المباشرة باستخدام جهد الخلية. ويكون ترتيب الأقطاب الكهربائية النموذجي لقياس الرقم الهيدروجيني كما يلي:

$$Ag(s)|AgCl(s)|KCl(1\ M)||H^+(aq)|glass|HCl(1\ M)|AgCl(s)|Ag(s)$$

أي محلول يُغمر فيه قطب مرجعي من الفضة/كلوريد الفضة وقطب زجاجي. تفاعلات نصف الخلية،

$$Ag(s) + Cl^-(l\ M) \rightarrow AgCl(s) + e^-$$

$$AgCl(s) + e- \rightarrow Ag(s) + Cl^-(1\ M)$$

لا يؤدي إلى أي تغيير صافٍ بحيث يكون تفاعل الخلية الكلي هو النقل الاسمي لـ + H من محلول الاختبار إلى محلول 1 M داخل الغشاء الزجاجي.

$$H^+(aq) \rightarrow H^+(aq, 1\ M)$$

التغيير في الطاقة الحرة لهذه العملية هو

$$\Delta G = RT\ln\frac{1}{a_{H^+}}$$

بحيث يكون جهد الخلية،

$$E = \frac{RT}{F}\ln a_{H^+}$$

أو عند 25 درجة مئوية،

$$E = 0.0592\ pH$$

وبالتالي ، يتناسب جهد الخلية طرديًا مع pH محلول الاختبار عمليًا، قد لا يكون هذا صحيحًا تمامًا نظرًا لوجود جهد تقاطع سائل عند الجسر الملحي الذي يربط القطب المرجعي بمحلول الاختبار، وجهد داخلي صغير للقطب الزجاجي . لذلك، تُستخدم محاليل عازلة ذات pH معروف لمعايرة جهاز قياس ، pHبحيث يُحدد pHنسبةً إلى قيمة قياسية وليس مطلقة.

(1) المنحنى المعياري Calibration curve: يمكن قياس جهد خلية معينة باستخدام محاليل قياسية، ورسم منحنى جهد مقابل تركيز. يمكن بعد ذلك قراءة تركيز المجهول من منحنى المعايرة مع الأخذ في الاعتبار جهد المجهول .عند

استخدام هذه الطريقة ، من المهم أن يكون للمحلول المجهول نفس القوة الأيونية للمحاليل القياسية ، بحيث تبقى معاملات الفعالية ثابتة. كما ينبغي أن تكون تركيزات الأنواع الأخرى، مثل عوامل تكوين المركبات، متطابقة.

(2) طريقة الإضافة القياسية Standard addition method: بقياس جهد محلول مجهول أولاً ، ثم إضافة كمية معلومة من المادة المكتشفة ، تُعاير الاستجابة التزايدية للفولتميتر المقياس . ومن مزايا هذه الطريقة تحديد التركيز دون عناء منحنى المعايرة، والأهم من ذلك، الحصول على المعايرة على نفس المحلول وفي نفس ظروف القياس، مما يُجنّب بعض الأخطاء المنهجية. من ناحية أخرى، إذا لم يكن منحنى المعايرة خطيًا، فإن طريقة الإضافة المعروفة ستُنتج خطأً كبيرًا لا يمكن تصحيحه. كقاعدة عامة، تُفضّل طريقة المنحنى المعياري عند إجراء العديد من التحليلات. أما عند إجراء عدد قليل فقط من التحليلات، فعادةً ما تكون طريقة الجمع المعروفة أسرع. في كلتا الحالتين، ينبغي دراسة هذه الطريقة بعناية لاكتشاف الأخطاء المنهجية.

مثال1.7: حُلّل 100 مل من محلول يحتوي على تركيز غير معروف من الفلورايد باستخدام قطب كهربائي انتقائي لأيونات الفلورايد وقطب كهربائي مرجعي Ag /AgCl. كان جهد الخلية 97 mV-عند 25 درجة مئوية. وبعد إضافة 10مل من محلول قياسي 2.00×10^{-3} M F^-، كان الجهد 70 mV- . ما هو التركيز الأصلي للفلورايد؟

بإستخدام معادلة نيرنسب للعملية،

$$E = E^o - \frac{RT}{F}\ln\frac{1}{a_{F^-}} - E_{ref}$$

حيث E_{ref} يمثل جهد القطب المرجعي (Ag /AgCl)، ويمكن كتابة معادلة نيرنست بالصورة المختزلة التالية:

$$E = E^o - 0.0592\mathrm{p}F - E_{ref}$$

وللحلية قبل أضافة المحلول القياسي،

$$E_{F_o} = E^o - 0.0592\mathrm{p}F_o - E_{ref} \qquad (1)$$

وبعد إضافة المحلول القياسي،

$$E_{F_1} = E^o - 0.0592\mathrm{p}F_1 - E_{ref} \qquad (2)$$

وبطرح المعادلة (1) من المعادلة (2)

$$E_{F_1} - E_{F_o} = -0.0592\mathrm{p}F_1 - 0.0592\mathrm{p}F_o$$

$$E_{F_1} - E_{F_o} = -0.0592(\mathrm{p}F_o - \mathrm{p}F_1) \qquad (3)$$

$$(-0.097\ \mathrm{V} + 0.070\ V) = -0.0592(\mathrm{p}F_o + \mathrm{p}F_1)$$

$$0.027\,V = 0.0592(\mathrm{p}F_o - \mathrm{p}F_1)$$

$$\mathrm{p}F_o - \mathrm{p}F_1 = \frac{0.027\,V}{0.0592} = 0.456$$

$$-\log a_{F_o} + \log a_{F_1} = 0.456$$

$$\frac{a_{F_1}}{a_{F_o}} = antilog\ 0.456 = 10^{0.456} = 2.86$$

وبفرض استبدال التراكيز المولارية بدلا عن الفعالية،

$$\frac{[F]_1}{[F]_o} = 2.86$$

أو

$$[F]_1 = 2.86\,[F]_o \qquad (4)$$

وبما أن الفرق في التركيزين يعطي تركيز المحلول القياسي في المحلول الكلي،

$$[F]_1 - [F]_o = 2.00 \times 10^{-3}\mathrm{M}\ \text{(التخفيف معامل)}$$

$$[F]_1 - [F]_o = 2.00 \times 10^{-3}\mathrm{M}\left(\frac{10\ \mathrm{mL}}{110\ mL}\right) = 1.81 \times 10^{-4}\mathrm{M} \qquad (5)$$

بتعويض المعادلة (4) في المعادلة (5)، وحل العلاقة من اجل ايجاد قيمة$[F]_o$

$$[F]_o = \frac{1.81\times10^{-4}\mathrm{M}}{(2.86-1)} = 9.7 \times 10^{-5}\mathrm{M}$$

لاحظ أنه في المثال أعلاه، حُدد تركيز أيونات الفلوريد بدقة متوقعة. هذه الدقة سمة مميزة للطرق المباشرة. أما بالنسبة لتركيزات الأنواع الكيميائية التي تزيد عن 10^{-4}مولار، فعادةً ما توجد طرق (مثل طرق المعايرة الموضحة أدناه) تتمتع بدقة أكبر بكثير. ولكن بالنسبة للتركيزات المنخفضة للغاية ، قد يكون القياس الكهروكيميائي المباشر هو الطريقة الأكثر دقة وغالبًا ما يكون الطريقة الوحيدة المتاحة.

طرق المعايرة Titration Methods

يمكن تكييف طرق قياس الجهد للكشف عن نقطة نهاية المعايرة. إذا تم الكشف عن المادة المُعايرة أو المادة المُعايرة عند قطب كهربائي كاشف، يُظهر رسم بياني لجهد الخلية مقابل حجم المادة المُعايرة زيادةً أو نقصانًا حادًا في الجهد عند نقطة النهاية . تُعد منحنيات معايرة الرقم الهيدروجيني للأحماض والقواعد أمثلةً شائعةً على هذه الطريقة.

يمكن استخدام أقطاب كهربائية أخرى انتقائية للأيونات لتحديد منحنيات المعايرة . على سبيل المثال، يمكن تحديد الثيولات العضوية بالمعايرة بمحلول قياسي من نترات الفضة ، حيث يُراقب تركيز أيونات الفضة باستخدام قطب كهربائي انتقائي للأيونات. تفاعل المعايرة هو

$$Ag^+(aq) + RSH(aq) \rightarrow H^+(aq) + AgSR(s)$$

تكون حاصل الاذابة النموذجية لثيولات الفضة أقل من 10^{-16}؛ وبالتالي فإن تركيز أيونات الفضة قبل نقطة النهاية منخفض للغاية ويرتفع بسرعة عند تجاوز نقطة النهاية ، بحيث يتم الحصول على انقطاع حاد في الجهد .

في كثير من الحالات ، يمكن استخدام أقطاب مؤشرة غير الانتقائية لمراقبة المعايرة واكتشاف نقطة النهاية .

مثال 1.8: احسب منحنى المعايرة لمعايرة 25 مل من $FeSO_4$ 0.01 M في H_2SO_4 1 M مع $Ce(SO_4)_2$ 0.01 M باستخدام قطب مؤشر البلاتين وقطب مرجعي مشبع بالكالوميل.

يشكل كل من المحلول المعاير والعينة أزواجًا عكسية عند قطب البلاتين مع إمكانات رسمية:

$$Fe^{3+} + e^- \rightarrow Fe^{2+} \qquad E^{o'}=0.68 \text{ V}$$

$$Ce^{4+} + e^- \rightarrow Ce^{3+} \qquad E^{o'}=1.44 \text{ V}$$

تفاعل المعايرة هو

$$Fe^{2+} + Ce^{4+} \rightarrow Fe^{3+} + Ce^{3+}$$

نقوم أولاً بحساب ثابت الإتزان للتفاعل. فكر في الخلية الافتراضية (وليس الخلية التي يتم قياسها بالتجربة) ، حيث يكون نصفا الخليتين هما Fe^{3+}/Fe^{2+} و Ce^{4+}/Ce^{3+} الجهد الخلوي الرسمي هو 0.76 V= 0.68 - 1.44 . وبالتالي ، لدينا $\Delta G^o = -FE^o = 73 \text{ kJ mol}^{-1}$ سيكتمل التفاعل $K = \exp(\Delta G^o/RT) = 7.0 \times 10^{12}$ وهو ما يتوافق مع ثابت الإتزان إذا كان المعدل سريعًا بدرجة كافية.

حتى نقطة النهاية، سيتم تحديد جهد قطب البلاتين بواسطة اقتران Fe^{3+}/Fe^{2+} وجهد الخلية هو

$$E = E^o_{Fe^{3+}/Fe^{2+}} - \frac{RT}{F} ln \frac{[Fe^{2+}]}{[Fe^{3+}]} - E_{SCE}$$

$$E = 0.68 - 0.0592 log \frac{[Fe^{2+}]}{[Fe^{3+}]} - 0.244$$

خذ بعين الاعتبار عندما يتم إضافة 10مل من المحلول المسحح . بما أننا أضفنا

$$(0.010 \text{ L})\ (0.010 \text{ mol L}^{-1}) = 10^{-4} \text{ mol } Ce^{4+}$$

فيجب أن يتبقى 1×10^{-4} mol Fe^{3+} و 1.5×10^{-4} mol Fe^{2+} وتكون نسبة التركيز، $[Fe^{2+}]/[Fe^{3+}] = 1/1.5$
وجهد الخلية E=0.45 V

عند نقطة التكافؤ، $[Ce^{3+}] = 0.005$ M $= [Fe^{3+}]$ ويعطي تعبير ثابت الاتزان $[Ce^{4+}] = [Fe^{2+}] = 1.9 \times 10^{-9}$ M. نسبة تركيز Fe^{2+}/Fe^{3+} هي 3.8×10^{-7} وجهد الخلية هو E =0.82 V

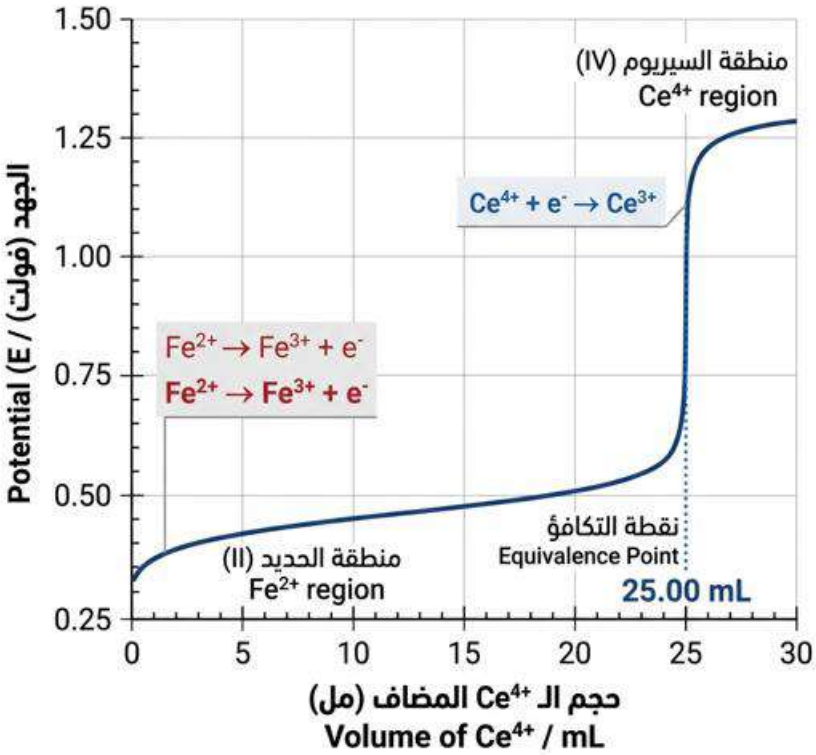
بعد نقطة النهاية، أُكسد كل Fe^{2+} تقريبًا؛ وأُنتج 2.5×10^{-4} مول من Ce^{3+} من تفاعل المعايرة، وأُضيف فائض من Ce^{4+}. يُعطى جهد الخلية بواسطة :

$$E = E^{o}_{Ce^{4+}/Ce^{3+}} - \frac{RT}{F} ln \frac{[Ce^{3+}]}{[Ce^{4+}]} - E_{SCE}$$

$$E = 1.44 - 0.0592 log \frac{[Fe^{2+}]}{[Fe^{3+}]} - 0.244$$

عند إضافة 30 مل من المحلول المُسحح، سيتبقى 0.5×10^{-4} مول من Ce^{4+} فائض. نسبة تركيز Ce^{4+}/Ce^{3+} هي 2.5/0.5، وجهد الخلية E =1.15 V .

وبإجراء العديد من هذه الحسابات ، يمكننا رسم منحنى المعايرة الموضح في الشكل 1.16.



شكل 1.16 منحنى المعايرة لمعايرة 25 مل من $FeSO_4$ 0.01 M في H_2SO_4 1 M مع $Ce(SO_4)_2$ 0.01 M

مسائل

1.1 تتكون الخلية الكهروكيميائية عن طريق وضع أقطاب كهربائية من البلاتين في أكواب منفصلة، متصلة عبر جسر ملحي. تحتوي إحدى الأكواب على محلول من $FeSO_4$ و$Fe_2(SO_4)_3$ وH_2SO_4 (جميعها 0.01 مول)؛ وتحتوي الكأس الأخرى على $KMnO_4$ و$MnSO_4$ وH_2SO_4 (جميعها 0.01 مول).

(أ) باستخدام التدوين القياسي، اكتب تمثيلًا للخلية.

(ب) اكتب تفاعلات أنصاف الخلايا.

(ج) اكتب تفاعل الخلية.

(د) احسب الجهد القياسي للخلية.

(هـ) احسب الجهد الفعلي للخلية (تجاهل معاملات النشاط، ولكن خذ في الاعتبار التأين الثاني لـ H_2SO_4، pK_{a2} = 1.99.

(و) احسب التغير القياسي في الطاقة الحرة لتفاعل الخلية وثابت التوازن المقابل.

1.2 احسب جهد كل خلية من الخلايا (تجاهل تصحيحات معامل النشاط، ولكن لاحظ أن أحد أنصاف الخلايا هو قطب مرجعي قياسي):

(أ) $Zn(s)|ZnSO_4(0.01\ M)||KCl\ (satd)|Hg_2Cl_2(s)|Hg$

(ب) $Pt|FeCl_3(0.01M),\ FeCl_2(0.002M)||\ KC1\ (3.5M)|\ AgCl(s)|Ag$

(ج) $Pt|CrCl_3(0.1\ M),\ K_2Cr_2O_7\ (0.001\ M),\ HCl\ (0.001\ M)||\ KCI(3.5M)\ |AgCl(s)|Ag$

1.3 استخدم بيانات الجدول 4A لإنشاء مخطط حالة الطاقة الحرة للأكسدة للمنغنيز في محلول حمضي. إذا كانت ثوابت حاصل الذوبان لـ $Mn(OH)_2$ و$Mn(OH)_3$ هي، على التوالي 2×10^{-13} ،و4×10^{-43} ، فأنشئ مخطط حالة الطاقة الحرة للأكسدة للمنغنيز في محلول قاعدي

1.4 إذا كان الجهد القياسي لنصف الخلية $Pb(s)|PbSO_4(s)|SO_4^{2-}(aq)$ هو -0.356 V ، فقدر ثابت حاصل الذوبان لـ $PbSO_4$. ستحتاج إلى مزيد من البيانات؛ انظر الجدول 4A.

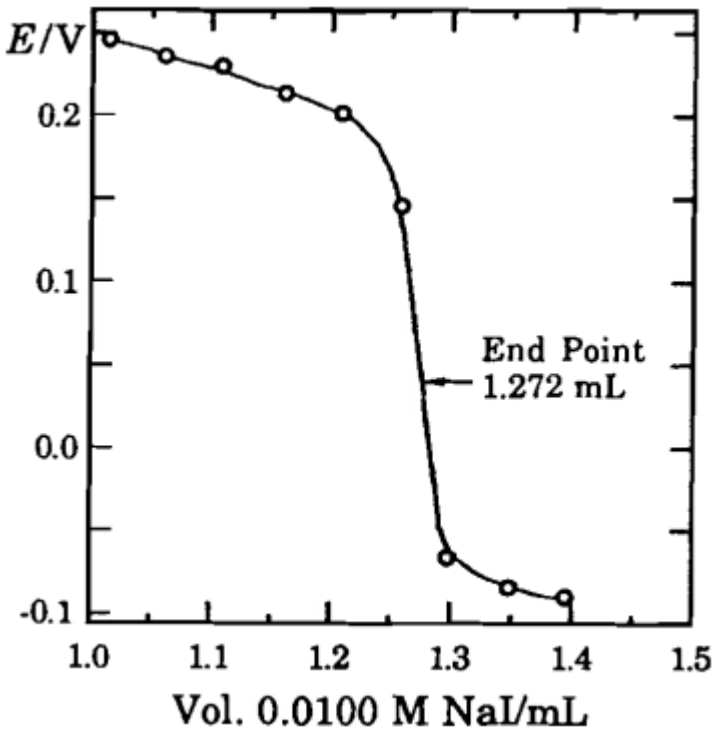
1.5 إذا كان الجهد القياسي لاختزال $Sb_2O_5(s)$ إلى SbO^+ في محلول حمضي هو +0.60 V، وكان الجهد القياسي لاختزال Sb_2O_5 إلى $Sb_2O_3(s)$ في محلول قاعدي هو -0.13 V، فما هو ثابت حاصل الذوبان، $K_{sp} = [SbO^+][OH^-]$؟ ما هو الرقم الهيدروجيني لمحلول مشبع من Sb_2O_3 عند درجة حرارة 298 K ؟

1.6 ابتكر اشتقاقات عامة للمعادلات (1.24) و(1.25) و(1.26).

1.7 يُغمر قطب كهربائي من الفضة في 100 مل من 0.1 M من كلوريد البوتاسيوم، ويُعاير المحلول بمحلول 0.2 M من أكسيد الفضة. يُحدد الجهد الكهربائي باستخدام قطب كهربائي قياسي من الفضة/كلوريد الفضة (مع إلكتروليت KCI بتركيز 3.5 M). احسب جهد الخلية عند إضافة 1، 10، 30، 45، 50، 55، و70 مل من محلول الفضة. ثابت حاصل

ذوبان كلوريد الفضة هو 2.3×10^{-10} ، أهمل معاملات الفعالية. ارسم الجهد الكهربائي المحسوب مقابل حجم المحلول المعاير

1.8 وجد أوفرمان (Anal. Chem. 1971,43,616) أنه يمكن استخدام قطب كهربائي انتقائي لليوديد في تحديد Hg^{2+} عن طريق المعايرة بمحلول NaI قياسي. عندما عاير 50 مل من محلول Hg^{2+} غير المعروف مع 0.0100 M من NaI، حصل على منحنى المعايرة الموضح في الشكل 1.18. ما هو تركيز أيونات الزئبق في المحلول الأصلي بافتراض أن تفاعل المعايرة أنتج HgI_2 غير قابل للذوبان؟ نجح إجراء المعايرة هذا مع تركيزات Hg^{2+} حتى حوالي 5×10^{-6} ، ولكن عند التركيزات المنخفضة، تم العثور على نقاط نهاية تتوافق مع نسب اليوديد إلى الزئبق التي تزيد عن 2:1. لماذا؟



شكل 1.17 معايرة Hg^{2+} مع NaI مع جهد محسوب بواسطة قطب كهربائي حساس لليوديد. أعيد طبعه بإذن من R. F. Overman، Anal. Chem. 1971,43,616، حقوق الطبع والنشر 1971 للجمعية الكيميائية الأمريكية.

1.9 الخلية

$$Cd|Cd^{2+}(0.00972\ M)||Cd^{2+}(0.00972\ M)\ ،CN^{-}(0.094\ M)|Cd$$

تمتلك جهدًا مقداره 0.4127 V- عند 25 درجة مئوية. إذا كان التفاعل المهم الوحيد بين Cd^{2+} و CN^{-} هو تكوين $Cd(CN)_4^{2-}$، فما هو ثابت الإتزان لتكوين أيون المركب؟

1.10 يُستخدم قطب الكينهيدرون أحيانًا لقياس الرقم الهيدروجيني. الكينهيدرون عبارة عن خليط سهل التحضير، قليل الذوبان، ومتساوي المولات من البنزوكوينون والهيدروكينون. يكون اختزال الكينون قابلاً للعكس على البلاتين:

$$C_6H_4O_2 + 2H^+ + 2e^- \leftrightarrow C_6H_4(OH)_2 \qquad E^o = +0.700\ V$$

عمليًا، يتم تشبع محلول غير معروف بالكوينهيدرون ويتم قياس الجهد بالنسبة لقطب كالوميل مشبع.

(أ) بين أن جهد قطب الكينهيدرون يعطي الرقم الهيدروجيني مباشرة. (ب) افترض أنه تم قياس جهد خلية قدره 0.160+V فولت باستخدام SCE، ما هو الرقم الهيدروجيني للمحلول؟ (ج) لا يمكن استخدام قطب الكينهيدرون فوق الرقم الهيدروجيني 9. لماذا؟

1.11 يعمل دماغ الإنسان البالغ بقوة تبلغ حوالي25 W. تُستخدم معظم الطاقة لتشغيل "مضخات الصوديوم" في أغشية الخلايا العصبية، والتي تحافظ على التركيز الأيوني الداخلي عند حوالي $0.015\ M\ Na^+$، بينما يبلغ التركيز الخارجي حوالي $0.15\ M\ Na^+$. بافتراض أن كل الطاقة تُستخدم لمثل هذه المضخات وأن كفاءتها الإجمالية تبلغ 50%، احسب إجمالي تدفق Na^+ خارج خلايا الدماغ في الثانية. بافتراض أن الدماغ يحتوي على 10^8 خلية وأن كل نبضة عصبية تؤدي إلى امتصاص 10^{-11} M من أيونات الصوديوم، قدّر معدل إطلاق خلايا الدماغ.

1.12 في دورة كريبس لحمض الستريك، يعمل ثنائي نوكليوتيد النيكوتيناميد الأدينين (NAD^+) كمستقبل للإلكترون في ثلاث خطوات منفصلة: (1) في تحويل حمض الإيزوسيتريك إلى حمض ألفا كيتوغلوتاريك؛ (2) في تحويل حمض ألفا كيتوغلوتاريك إلى حمض السكسينيك؛ و(3) في تحويل حمض الماليك إلى حمض أوكسالوأسيتيك. من البيانات الواردة في الجدول A6، احسب (أ) جهد الخلية لكل من هذه العمليات؛ (ب) تغيرات الطاقة الحرة القياسية؛ و(ج) ثوابت التوازن (جميعها عند 25 درجة مئوية، ودرجة حموضة 7 pH).

L13 من البيانات الواردة في الجدول A4، احسب

(أ) ΔG^o لأكسدة البروم بواسطة H_2O_2. (ب) ΔG^o لأكسدة H_2O_2 بواسطة Br_2. (ج) ΔG^o لعدم تناسب H_2O_2 مع H_2O وO_2. (د) مع العلم أن محاليل بيروكسيد الهيدروجين مستقرة لفترات طويلة من الزمن، ما الذي تستنتجه؟ (هـ) بافتراض أن التفاعلات الموضحة في الجزأين (أ) و(ب) أعلاه سريعة نسبيًا، توقع تأثير كمية ضئيلة من KBr على محلول بيروكسيد الهيدروجين.

1.14 من البيانات الواردة في الجدول A4، احسب الطاقة الحرة القياسية لعدم التناسب للتفاعلات التالية:

$$2\ Cu^+ \rightarrow Cu^{2+} + Cu$$

$$3\ Fe^{2+} \rightarrow 2\ Fe^{3+} + Fe$$

$$5\ MnO_4^{2-} + 8H^+ \rightarrow 4\ MnO_4^- + Mn^{2+} + 4\ H_2O$$

هل يمكنك التعميم من هذه النتائج للحصول على معيار لاستقرار نوع ما تجاه عدم التناسب بناءً على جهود نصف الخلية؟

1.15 كان جهد قطب كهربائي زجاجي 0.0595 V مقابل SCE عند غمر الأقطاب الكهربائية في محلول منظم درجة حموضته 7 pH، و 0.2598 V عند غمرها في محلول ذي درجة حموضة غير معروفة.

(أ) احسب درجة حموضة المحلول المجهول.

(ب) إذا كان جهد الوصلة المحتمل يُدخل عدم يقين قدره ± 0.0005 V عند مقارنة جهدي المحاليل المعروفة والمجهولة، فما هو عدم اليقين في الرقم الهيدروجيني للمحلول المجهول؟

1.16 طور قطب كهربائي انتقائي لأيونات الصوديوم يعطي جهدًا قدره 0.2631 V عند غمره في 25.00 مل من محلول غير معروف. بعد إضافة 5.00 مل من محلول قياسي من الصوديوم بتركيز 0.0100 M ، انخفض الجهد إلى 0.1921 V.

(أ) احسب تركيز أيونات الصوديوم في المحلول غير المعروف.

(ب) إذا كان عدم اليقين في قياسات الجهد ±0.0005 V، فما هو عدم اليقين في تركيز الصوديوم للمحلول المجهول؟

1.17 جهد قطب كهربائي زجاجي عند تلامسه مع محلول تركيز $[Na^+]$ = 0.10 M هو -0.450 V عند درجة حموضة pH 8.00، و-0.568 V عند درجة حموضة 10.00، و -0.690 V عند درجة حموضة 13.00.

(أ) احسب معامل الانتقائية الجهدية، $k_{H,Na}$

(ب) عند أي درجة حموضة للمحلول يكون الرقم الهيدروجيني الظاهري (المحسوب بافتراض أن الرقم الهيدروجيني خطي في الجهد بدون تصحيح) منخفضًا جدًا بمقدار 0.05 وحدة رقم هيدروجيني؟

1.18 خلية الفضة والزنك.

$$Zn(s)|ZnO(s)|KOH(aq, 40\%), K_2ZnO_2(aq)|Ag_2O(s)|Ag(s)$$

لها تطبيق محدود في بطاريات التخزين.

(أ) اكتب تفاعلات نصف الخلية والتفاعل الكلي للخلية.

(ب) إذا كان جهد الخلية 1.70 V ، فما هي أقصى كثافة طاقة ممكنة؟

مراجع الفصل الأول REFERENCES

(Reference numbers preceded by a letter, e.g. (AI), refer to a book listed in the Bibliography.)

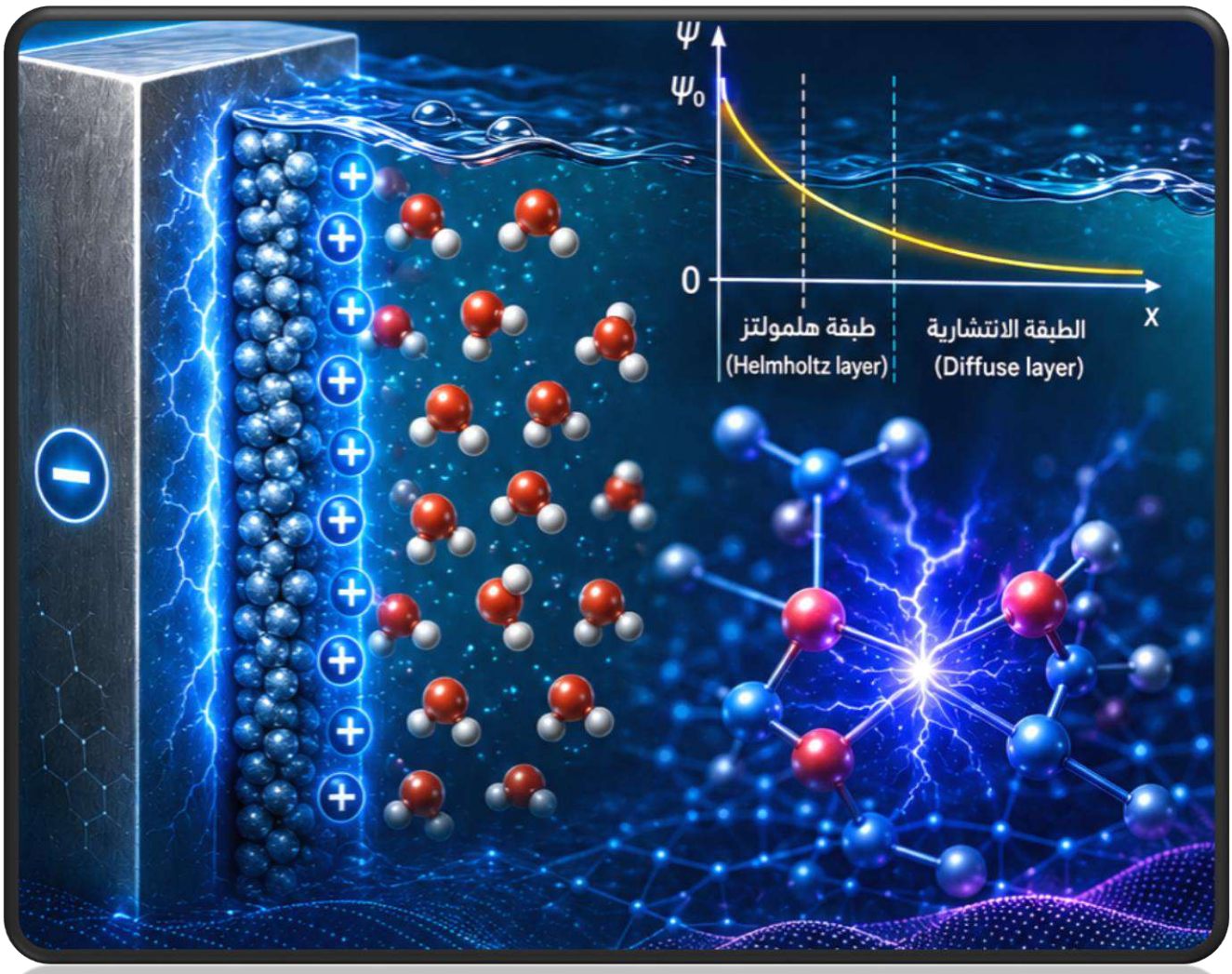
1. A. A. Frost, *J. Am. Chem. Soc.* 1951, 73, 2680.
2. E. A. V. Ebsworth, *Educ. Chem.* 1964, 1, 123.
3. P. Delahay, M. Pourbaix, and P. van Rysselberghe, *J. Chem. Educ.* 1950, 27, 683.
4. F. Haber and Z. Klemenciewicz, *Z. phys. Chem.* 1919, 67, 385.
5. R. W. Murray, *Electroanalytical Chemistry* 1984, 13, 191.
6. J. Janata, *Anal. Chem.* 1992, 64, 196R.
7. N. H. Furman, in *Treatise on Analytical Chemistry*, I. M. Kolthoff and P. J. Elving, eds., New York: Wiley, 1963, Part I, Vol. 4, p. 2269.
8. S. Wawzonek, in *Physical Methods of Chemistry*, Part IIA (Techniques of Chemistry, Vol. I), A. Weissberger and B. W. Rossiter, eds., New York: Wiley, 1971, p. 1.
9. R. P. Buck, in *Physical Methods of Chemistry*, Part IIA (Techniques of Chemistry, Vol. I), A. Weissberger and B. W. Rossiter, eds., New York: Wiley, 1971, p. 61.
10. D. P. Gregory, *Modern Aspects of Electrochemistry* 1975, 10, 239.

11. K. V. Dordesch, *Modern Aspects of Electrochemistry* 1975, 10, 339.
12. J. McBreen and E. J. Cairns, *Adv. Electrochem. Electrochem. Engin.* 1978, 11, 273.
13. W. Ostwald, *Z. Elektrochem.* 1894, 1, 129.
14. W. R. Grove, *Phil. Mag.* 1839, 14, 127.
15. M. Eisenberg, *Adv. Electrochem. Electrochem. Engin.* 1962, 2, 235.
16. E. J. Cairns, *Adv. Electrochem. Electrochem. Engin.* 1971, 8, 337.
17. J. Burbank, A. C. Simon, and E. Willihnganz, *Adv. Electrochem. Electrochem. Engin.* 1970, 8, 157.
18. P. C. Milner and U. B. Thomas, *Adv. Electrochem. Electrochem. Engin.* 1967, 5, 1.

الفصل الثاني (2) CHAPTER

الواجهة الكهربائية

ELECTRIFIED INTERFACE



المقدمة 51
2.1 الطبقة الكهربائية المزدوجة ELECTRIC DOUBLE LAYER 51
نظرية جوي-تشابمان Gouy-Chapman Theory 53
حلول معادلة بواسون-بولتزمان Solutions of the Poisson-Boltzmann Equation 54
سمك الغلاف الأيوني Thickness of the Ion Atmosphere 57
العلاقة بين الجهد السطحي وكثافة الشحنة السطحية Relation of Surface Potential to Surface Charge Density 58
2.2 بعض خصائص الغرويات SOME PROPERTIES OF COLLOIDS 59
استقرار المواد الغروية STABILITY OF COLLOIDS 59
الرقم الهيدروجيني السطحي Surface pH 62
2.3 الظواهر الكهروحركية ELECTROKINETIC PHENOMENA 63
الظواهر Phenomena 64
جهد زيتا Zeta Potential 65
حساب المعاملات Calculation of the Coefficients 66
جهد زيتا عند الحدود الفاصلة بين الزجاج والماء Zeta Potentials at Glass-Water Interfaces 69
التأثير اللزوجة الكهربائية Electroviscous Effect 71
جهد الترسيب Sedimentation Potential 71
2.4 الرحلان الكهربائي والظواهر ذات الصلة ELECTROPHORESIS AND RELATED PHENOMENA 72
التأثير اللزوجة الكهربائية Electroviscous Effect 72
الرحلان الكهربائي Electrophoresis 73
الرحلان الكهربائي العملي Practical Electrophoresis 75
2.5 تأثيرات الطبقة المزدوجة للقطب الكهربي ELECTRODE DOUBLE-LAYER EFFECTS 76
الشعرية الكهربائية Electrocapillarity 76
السعة ثنائية الطبقة Double-Layer Capacitance 79
2.6 نظرية ديباي-هوكل DEBYE-HÜCKEL THEORY 81
حساب معامل الفعالية الأيوني Calculation of Ionic Activity Coefficient 81
متوسط معاملات النشاط الأيوني Mean Ionic Activity Coefficients 83
التحديد التجريبي لمعاملات الفعالية Experimental Determination of Activity Coefficients 86
التحويل إلى مقاييس تركيز أخرى Conversion to Other Concentration Scales 90
فعالية المذيب Solvent Activity 91
ما وراء نظرية ديباي-هوكل Beyond Debye-Huckel Theory 92
مسائل 96
مراجع الفصل الثاني REFERENCES 98

المقدمة

في الفصل الأخير، ركزنا على جهد التوازن الذي تُطوره خلية كهروكيميائية. اعتمدنا على الديناميكا الحرارية ولم نُعر اهتمامًا للتفاصيل الجزيئية. سننظر الآن عن كثب في الواجهة بين قطب كهربائي ومحلول إلكتروليت. يكتسب أي سطح تقريبًا ملامس لمحلول إلكتروليت شحنة، وبالتالي جهدًا كهربائيًا مختلفًا عن جهد المحلول السائب. هناك أربع طرق يمكن أن يكتسب بها السطح شحنة: (1) فرض فرق جهد من مصدر جهد خارجي؛ (2) امتزاز الأيونات على سطح صلب أو على سطح جسيم غرواني؛ (3) نقل الإلكترون بين موصل معدني والمحلول؛ و(4) بالنسبة للميسيلات والجزيئات الحيوية الكبيرة والأغشية، تأين المجموعات الوظيفية مثل الكربوكسيلات أو الفوسفات أو المجموعات الأمينية. تُعد تأثيرات الشحنة السطحية مهمة بشكل خاص في الأنظمة البيولوجية. تكون نسبة السطح إلى الحجم في الخلية البيولوجية كبيرة، وتحدث معظم التفاعلات الكيميائية الحيوية عند سطح إنزيم ثابت أو بالقرب منه

نبدأ في الفقرة 2.1 بتطوير نموذج رياضي لواجهة مشحونة. ونستطرد قليلاً في الفقرتين 2.2 و2.4 إلى مناقشة تأثيرات الأسطح المشحونة على التوازن والسلوك الديناميكي لأنظمة الواجهة. وبالعودة إلى الأقطاب الكهربائية في الفقرة 2.5، ننظر في ظاهرتي الشعرية الكهربائية وسعة الطبقة المزدوجة. يمكن توسيع الأفكار التي طُوّرت في مناقشتنا للأسطح المشحونة لتشمل تفاعل الأيونات الصغيرة في المحلول، ونختتم هذا الفصل بمناقشة نظرية ديباي-هوكل لمعاملات النشاط الأيوني.

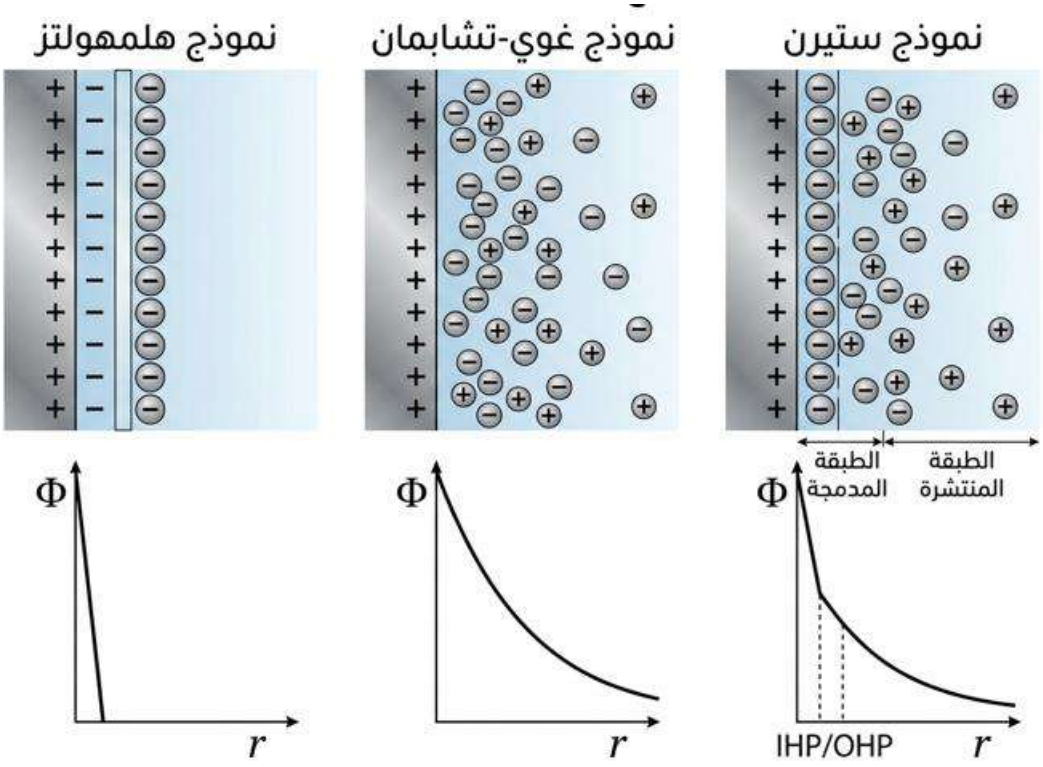
2.1 الطبقة الكهربائية المزدوجة ELECTRIC DOUBLE LAYER

من المتوقع أن يجذب السطح المشحون الملامس لمحلول إلكتروليت أيونات ذات شحنة معاكسة ويتنافر مع أيونات ذات شحنة متشابهة، مما يؤدي إلى تكوين جو أيوني في المنطقة المجاورة مباشرة للسطح. تتشكل طبقتان متوازيتان من الشحنة: الشحنة على السطح نفسه وطبقة الأيونات ذات الشحنة المعاكسة بالقرب من السطح. هذا البنية يُطلق عليها الطبقة الكهربائية المزدوجة. لمراجعة نظرية الطبقة المزدوجة ، انظر غراهام ،(1)بارسونز ،(2)موهيلنر ،(3)أو ريفز .(4)

تناول هلمهولتز Helmholtz مسألة سطح مشحون ملامس لمحلول إلكتروليتي عام .1871 (5) وافترض أن طبقة من الأيونات المضادة ستُثبّت على السطح بفعل التجاذب الكهروستاتيكي، بحيث تُعادل شحنة السطح تمامًا . في نموذج هلمهولتز، ينخفض الجهد الكهربائي من قيمته السطحية ،Φ_o، إلى الصفر في المحلول الكلي على امتداد سمك طبقة الأيونات المضادة . ويظهر هذا السلوك تخطيطيًا في الشكل 2.1.

لاحقًا، أشار جوي Gouy (6) وتشابمان Chapman (7) إلى أن الأيونات تخضع لحركة حرارية منتظمة ، وبالتالي لا تتجمد على السطح. واقترحا أن الأيونات التي تُعادل الشحنة السطحية تنتشر في المحلول، مُشكلةً ما يُسمى بطبقة

مزدوجة منتشرة . ووفقًا لنموذج جوي -تشابمان، ينخفض الجهد الكهربائي ببطء إلى قيمة المحلول الكلي، كما هو موضح في الشكل 2.1.



شكل 2.1 نماذج الطبقة المزدوجة الكهربائية.

في عام 1924،لاحظ ستيم Stem (8) أن نموذجي هلمهولتز وجوي -تشابمان لا يُفسران خصائص الطبقة المزدوجة بشكل كافٍ ، واقترح أن الحقيقة تكمن في الجمع بين النموذجين . وبالتالي، تكون بعض الأيونات مُثبّتة بالفعل على السطح (طبقة هلمهولتز) ، ولكن عادةً لا تكون كافية لمعادلة الشحنة تمامًا ؛ أما باقي الشحنة فيتم معادلةه بواسطة طبقة مُشتتة (طبقة جوي) تمتد إلى المحلول . يظهر هذا النموذج في الشكل 2.1.

تم تدريب هيرمان لودفيج فرديناند فون هيلمهولتز Hermann Ludwig Ferdinand von Helmholtz (1821-1894) كطبيب، وشغل مناصب في علم وظائف الأعضاء والتشريح في جامعتي كونيغسبرغ وهايدلبرغ . أدى اهتمامه بالفيزياء إلى تعيينه أستاذًا للفيزياء في جامعة برلين. قدّم هلمهولتز مساهمات رائدة في الديناميكا الحرارية، والصوتيات الفسيولوجية والبصريات ، والديناميكا المائية، والديناميكا الكهربائية، ونظرية المعرفة. تجدر الإشارة إلى أن نظرية أرينيوس لمحاليل الإلكتروليت طُرحت عام 1887؛وفي عام 1879، كان يُعتقد أن الأيونات لا تظهر إلا في ظروف خاصة جدًا ؛ وكانت طبقة هلمهولتز حالةً خاصةً من هذا القبيل. كان لويس جورج جوي Louis-Georges Gou (1854-1926) أستاذًا للفيزياء في جامعة ليون. وكانت مساهمته في نظرية الطبقة الكهربائية المزدوجة امتدادًا لاهتمامه بالحركة البراونية. ديفيد ل تشابمان David L. Chapman (1869-1958) كان زميلاً في كلية جيسوس بجامعة أكسفورد. ركز معظم عمله العلمي على حركية تفاعلات الطور الغازي. كان أوتو ستيرن Otto Stern (1888-1969) أستاذًا للفيزياء في جامعات فرانكفورت

وريستوك وهامبورغ ، وانتقل إلى معهد كارنيجي للتكنولوجيا عام 1933.يُذكر ستيرن في المقام الأول باعتباره والد أبحاث الحزم الجزيئية .

نظرية جوي-تشابمان Gouy-Chapman Theory

الهدف المباشر للوصف النظري للواجهة الكهربائية هو اشتقاق معادلة تعطي الجهد الكهربائي Φ كدالة للمسافة من السطح .

ترتبط الإمكانات الكهربائية عند أي نقطة في المحلول بكثافة الشحنة الصافية عند تلك النقطة بعلاقة أساسية مستمدة من الكهرباء الساكنة والمعروفة باسم معادلة بواسون Poisson's equation:

$$\nabla^2\Phi = -\frac{\rho}{\varepsilon\varepsilon_o} \qquad (2.1)$$

في المعادلة (2.1) ، ε هو ثابت العزل الكهربائي للوسط و ε_oهو ثابت يُسمى نفاذية الفراغ ($\varepsilon_o = 8.854 \times 10^{-12} C\, J^{-1} m^{-1}$) . العملية ∇^2، تجرى بالإحداثيات الديكارتية،

$$\nabla^2 = \frac{\partial}{\partial x} + \frac{\partial}{\partial y} + \frac{\partial}{\partial z}$$

ترتبط كثافة الشحنة الفراغية ρ بتركيزات وشحنات الأيونات في المحلول ويمكن التعبير عنها على النحو التالي:

$$\rho = \sum_i z_i F C_i \qquad (2.2)$$

حيث ρ لها وحدات C m^2 ، و z_i هي الشحنة على الأيون i؛ وC_i تركيز الأيون i معبرا عنه بـ mol m^{-3}،و F ثابت فاراداي .

يمكن دمج المعادلتين (2.1) و (2.2) للحصول على علاقة بين التركيز الأيوني والجهد الكهربائي. ومع ذلك، بما أن أياً من هاتين الكميتين غير معروف، فنحن بحاجة إلى علاقة أخرى لتحقيق هدفنا الأولي. وللحصول على العلاقة اللازمة، نسترجع قانون توزيع بولتزمان .

$$\frac{N_1}{N_0} = exp\left(\frac{E_1 - E_0}{kT}\right)$$

الذي يُعطي نسبة التوازن بين عدد الجسيمات N_l ذات الطاقة E_1 وعدد الجسيمات N_0 ذات الطاقة E_0. في المعادلة، k هو ثابت بولتزمان (ثابت الغازات مقسومًا على عدد أفوجادرو ($k = R/N_A$) و T هي درجة الحرارة المطلقة . تُطبق معادلة بولتزمان هنا لحساب التركيزات النسبية للأيونات عند مواضع ذات طاقة كامنة كهروستاتيكية مختلفة. تُعطى طاقة الكمون الكهروستاتيكية لأيون بشحنة، $z_i e$ يقع عند نقطة يكون فيها الجهد الكهربائي ، Φ بواسطة :

$$E_i = z_i e \Phi$$

نظرًا لأن الصفر في الجهد الكهربائي هو أمر تعسفي، فسنختار الجهد الكهربائي للمحلول السائب (بعيدًا عن السطح) على أنه صفر؛ وبالتالي فإن الطاقة الكامنة الكهروستاتيكية للأيونات في المحلول السائب هي أيضًا صفر. يمكن بعد ذلك كتابة معادلة بولتزمان على النحو التالي:

$$\frac{N_i}{N_i^o} = exp\left(\frac{z_i e\Phi}{kT}\right)$$

حيث N_i هو عدد الأيونات من النوع i(لكل وحدة حجم) عند نقطة الجهد في المحلول ، Φ و N_i^o هو عدد هذه الأيونات لكل وحدة حجم في المحلول السائب . بتحويل N إلى وحدات التركيز المولي، مع ملاحظة أن، $e/k= F/R$ يمكننا إعادة كتابة معادلة بولتزمان على النحو التالي :

$$\frac{C_i}{C_i^o} = exp\left(\frac{z_i F\Phi}{RT}\right) \qquad (2.3)$$

لاحظ أن المعادلة (2.3) تتنبأ بأن الجهد الإيجابي (بسبب شحنة سطحية موجبة) من شأنه أن يؤدي إلى تركيزات أقل من الأيونات الموجبة ($z > 0$) بالقرب من السطح مقارنة بالمحلول السائب وتركيزات أعلى من الأيونات السالبة بالقرب من السطح .

بدمج المعادلتين (2.2) و (2.3) سيكون لدينا

$$\rho = \sum_i z_i F C_i^o \; exp\left(\frac{z_i F\Phi}{RT}\right) \qquad (2.4)$$

وأخيرًا ، استبدال المعادلة (2.4) في المعادلة (2.1) يعطي معادلة بواسون-بولتزمان:

$$\nabla^2\Phi = -\frac{F}{\varepsilon\varepsilon_o}\sum_i z_i C_i^o \; exp\left(\frac{z_i F\Phi}{RT}\right) \qquad (2.5)$$

حل هذه المعادلة التفاضلية هو الجهد كدالة للموضع في الحل. وللمضي قدمًا، يجب تحديد هندسة المسألة واختيار طريقة الحل. تكامل المعادلة (2.5) ليس بالأمر الهيّن لأي اختيار هندسي نظرًا لمجموع الحدود الأسية. هناك طريقتان يمكن استخدامهما في التعامل مع الجمع: (1) حل عام، ولكنه تقريبي، يُحصل عليه بتوسيع الحدود الأسية في متسلسلة قوى، و(2) حل دقيق، ولكنه محدود، يُحصل عليه بافتراض محدد حول طبيعة الإلكتروليت بحيث يمكن استبعاد الجمع.

حلول معادلة بواسون-بولتزمان Solutions of the Poisson-Boltzmann Equation

يمكن اتباع التقريب الأسي من خلال سلسلة القوى

$$\exp(-u) = 1 - u + \frac{1}{2}u^2 + \cdots$$

وبالتالي، بالنسبة لـ $z_i\Phi << RT/F$، يمكن كتابة المعادلة (2.5)،

$$\nabla^2\Phi = -\frac{F}{\varepsilon\varepsilon_o}\sum_i z_i C_i^o \left[1 - \frac{z_i F\Phi}{RT} + \left(\frac{z_i F\Phi}{RT}\right)^2 + \cdots\right]$$

يختفي الحد الأول في المجموع لأن المحلول الكلي متعادل كهربائيًا. مع الاحتفاظ بالحد الثاني فقط، يصبح لدينا

$$\nabla^2\Phi = -\frac{F^2\Phi}{\varepsilon\varepsilon_o RT}\sum_i z_i^2 C_i^o \qquad (2.6)$$

المقياس المناسب لتأثير الإلكتروليتات في مشاكل مثل هذه هو القوة الأيونية، والتي يتم تحديدها بواسطة

$$I = \sum_i z_i^2 C_i^o \qquad (2.7)$$

وبالتالي يمكن كتابة المعادلة (2.6) على النحو التالي:

$$\nabla^2\Phi = -\frac{F^2 I\Phi}{\varepsilon\varepsilon_o RT}$$

أو جمع كل الثوابت معًا لتحديد معامل جديد،

$$x_A = \sqrt{\frac{\varepsilon\varepsilon_o RT}{F^2 I}} \qquad (2.8)$$

ويمكن تمثيل معادلة بواسون بولتزمان الخطية بعد التعويض عن المعادلة (2.8) بهذه الصورة،

$$\nabla^2\Phi = -\frac{\Phi}{x_A^2} \qquad (2.9)$$

لنفترض أننا نتعامل مع سطح في المستوى y-z؛ فمن المعقول أن نفترض أن الإمكانات Φ هي دالة فقط للمسافة من السطح x، بحيث تصبح المعادلة (2.9)

$$\frac{\mathrm{d}^2\Phi}{dx^2} = -\frac{\Phi}{x_A^2}$$

المعادلات التفاضلية من هذا الشكل لها الحل العام

$$\Phi(x) = Aexp\left(-\frac{x}{x_A}\right) + Bexp\left(\frac{x}{x_A}\right)$$

حيث A و B ثابتان للتكامل يُحدَّدان من الشروط الحدية. بما أن في مسألتنا $\Phi \to 0$، $x \to 0$ ، نرى أن B يجب أن يساوي صفرًا. الثابت الآخر A هو الجهد عند السطح ($x = 0$) بشرط أن تكون النظرية كافية حتى السطح. ومع ذلك، يجب أن تكون مسافة أقرب اقتراب من السطح مساوية على الأقل لنصف قطر الأيونات. إذا كانت هناك أيونات على هذه المسافة الأقرب، فإن موقعها في الفضاء يكون ثابتًا إلى حد ما وسيفشل افتراض الحركة الحرارية العشوائية على مسافات قصيرة جدًا. إذا كانت هذه الطبقة الأولى من الأيونات هي في الأساس طبقة هيلمهولتز ثابتة، فإننا نتوقع أن ينخفض الجهد بشكل خطي تقريبًا من جهد السطح Φ_s إلى القيمة Φ_a عند السطح الخارجي لطبقة هيلمهولتز. نفترض إذن أن المعادلة (2.9) تنطبق على المنطقة الخارجية أو المنتشرة (طبقة جويGouy layer). إذا كان a هو سمك طبقة هيلمهولتز الثابتة، فسيتم إعطاء الجهد بواسطة

$$\Phi(x) = \Phi_s\left(1 - \frac{x}{a}\right) + \Phi_a\left(\frac{x}{a}\right) \quad ; \quad x < a \qquad (2.10a)$$

$$\Phi(x) = \Phi_a exp\left(\frac{a - x}{x_A}\right) \quad ; \quad x > a \qquad (2.10a)$$

تعتمد صحة المعادلة (2.10b)على صحة المعادلة (2.9) وافتراض أن $z\Phi << RT/F$. بما أن RT/F=25.7 mV عند 25درجة مئوية، فمن الواضح أن Φ_a يجب أن يكون أقل من حوالي 0.026/z V .

إذا نظرنا إلى سطح كرة (مثل جزيء كبير) بدلاً من سطح مستوٍ وافترضنا أن الجهد يعتمد على المسافة الدائرية r من مركز الكرة ولكن ليس على الزوايا υ أو φ فإن الحل للمعادلة (2.9) هو

$$\Phi(r) = \Phi_a\left(\frac{a}{r}\right) exp\left(\frac{a - r}{x_A}\right) \qquad (2.11)$$

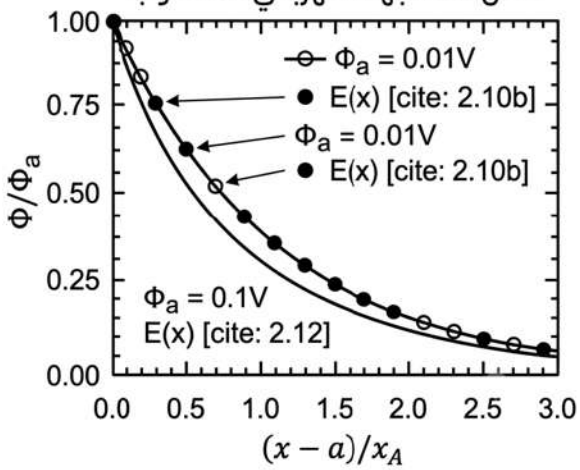
حيث Φ_a هو الجهد عند السطح الخارجي لطبقة هلمهولتز($r = a$). لاحظ أن هذه النتيجة تختلف عن المعادلة (2.10b) بعامل (a/r) .إذا قمنا بتقييد انتباهنا على إلكتروليت متماثل مثل، NaCl أو $MgSO_4$. فيمكن دمج المعادلة (2.5) بدون تقريبات للحصول على (انظر المسائل)،

$$\frac{\left[\exp\left(\frac{zF\Phi(x)}{2RT}\right) - 1\right]\left[\exp\left(\frac{zF\Phi_a}{2RT}\right) + 1\right]}{\left[\exp\left(\frac{zF\Phi(x)}{2RT}\right) + 1\right]\left[\exp\left(\frac{zF\Phi_a}{2RT}\right) - 1\right]} = exp\left(\frac{a - x}{x_A}\right) \qquad (2.12)$$

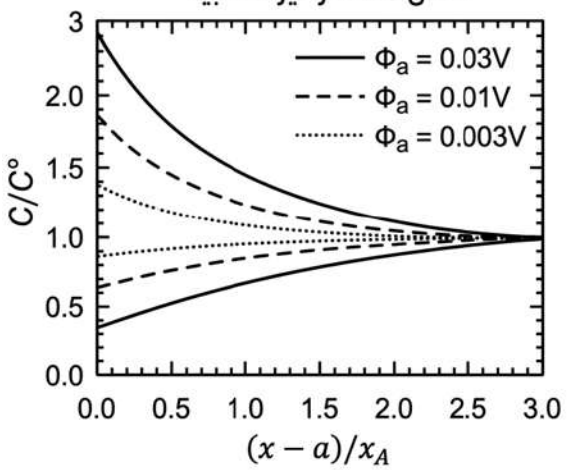
تُختزل المعادلة (2.12) إلى المعادلة (2.10b)في الحد حيث $RT >> zF\Phi_a$.

الآن وقد حصلنا على حلول معادلة بواسون -بولتزمان، فلنتفحص بعض النتائج . أولاً، لننظر إلى شكل الحلول .الممثلة بالمعادلة (2.12). في الشكل 2.2، تم رسم $\Phi(x)/\Phi_a$ مقابل $(x\text{-}a)/x_A$ عند Φ_a = 0.01V و Φ_a = 0.1V ، بافتراض أن z = 1 و T = 298 K .المنحنى عند Φ_a = 0.01V لا يختلف عن التبعية الأسية البسيطة المتوقعة بالحل التقريبي ، المعادلة (2.10b). في الواقع، حتى عند Φ_a = 0.1V ، فإن الانحرافات عن الحل التقريبي ليست كبيرة كما توقعنا .

شكل 2.2 الجهد الكهربائي المحسوب



شكل 2.3 التراكيز النسبية



شكل 2.2 الجهد الكهربائي المحسوب من المعادلة (2.12) كدالة في المسافة المبتعدة عن السطح عند Φ_a = 0.01V و Φ_a = 0.1V. النقاط الظاهرة على المنحنى عند Φ_a = 0.01V تم حسابها من المعادلة (2.10b).

شكل 2.3 التراكيز (نسبة لتركيز المحلول الكلي) كدالة في المسافة المبتعدة عن السطح عند الكتروليت 1:1 و Φ_a = 0.003V (خط منقط) و Φ_a = 0.01V (خط متقطع) وΦ_a = 0.03V (خط مستمر).

تم رسم نسب التركيز $C_+(x)/C^o$ و$C_-(x)/C^o$ كدالة في $(x-a)/x_A$ لعدة قيم لـ Φ_a في الشكل 2.3، بافتراض وجود إلكتروليت 1:1مثل (NaCl) و عند درجة حرارة 298 K. لاحظ أن التراكيز مختلفة تمامًا عن قيم التراكيز الكلية عند القيم الكبيرة لـ Φ_a على مسافات صغيرة .

سمك الغلاف الأيوني Thickness of the Ion Atmosphere

لننظر الآن إلى المعامل ، x_A المُعرّف بالمعادلة (2.8). تُعطى قيم x_A في الجدول 2.1 لعدة تركيزات من الإلكتروليتات من أنواع مختلفة ، محسوبة بافتراض درجة حرارة 25 °C وثابت العزل الكهربائي للماء (ε=78.54). بناءً على الرسوم البيانية في الشكلين 2.2 ،و 2.3 يُمكن اعتبار x_A مقياسًا لسمك الغلاف الأيوني عند السطح المشحون وكما هو موضح في الجدول 2.1. يعتمد هذا السمك بشكل كبير على تركيز الإلكتروليت ونوع شحنته، ويتراوح بين مئات أقطار جزيئات الماء في المحاليل المخففة ومسافة تُقارب قطر جزيء ماء واحد في المحاليل المركزة من الأيونات عالية الشحنة .

الجدول 2.1: سمك الغلاف الأيوني.

	x_A/nm				
C/mM	1:1	1:2	1:3	2:2	2:3
0.1	30.4	24.8	21.5	15.2	7.8
1.0	9.6	7.8	6.8	4.8	2.5
10.0	3.0	2.5	2.15	1.52	0.78
100.0	0.96	0.78	0.68	0.48	0.25

العلاقة بين الجهد السطحي وكثافة الشحنة السطحية Relation of Surface Potential to Surface Charge Density

ننتقل الآن إلى العلاقة بين الجهد Φ_a والشحنة الصافية على السطح. إذا كان النظام ككل متعادلاً كهربائيًا، فيجب أن تكون الشحنة السطحية الصافية (أي الشحنة على السطح بعد تعديلها لشحنة طبقة هيلمهولتز) متوازنة تمامًا مع الشحنة الفراغية في غلاف جوي. إذا كانت σ هي كثافة الشحنة السطحية الصافية (بالكوبالت / متر مربع) ، فعندئذٍ، بالنسبة لسطح مستوٍ،

$$\sigma = -\int_a^{\infty} \rho dx$$

باستبدال ρ من المعادلة (2.1)، يمكننا إجراء التكامل :

$$\sigma = \varepsilon\varepsilon_o \int_a^{\infty} \frac{\mathrm{d}^2\Phi}{dx^2} dx = \varepsilon\varepsilon_o \left[\frac{d\Phi}{dx}\right]_a^{\infty}$$

نظرًا لأن المشتق يختفي عند الحد الأعلى، فسيكون لدينا

$$\sigma = -\varepsilon\varepsilon_o \left(\frac{d\Phi}{dx}\right)_{x=a}$$

اشتقاق المعادلة (2.l0b) وتقييم $\mathrm{d}\Phi/\mathrm{d}x$ عند $x = a$ يعطي

$$\sigma = \frac{\varepsilon\varepsilon_o \Phi_a}{x_A} \qquad (2.13)$$

تنتج تعبيرات أكثر تعقيدًا إذا استخدمنا المعادلة (2.12) لتقييم $\mathrm{d}\Phi/\mathrm{d}x$ (انظر المسائل)، ولكنها تنخفض إلى المعادلة (2.13) في الحد الذي يكون عنده $zF\Phi_a << RT$.

مثال 2.1: احسب الجهد عند سطح مشحون على اتصال بمحلول KCI بتركيز ($10\ \mathrm{mol\ m^{-3}}$) 0. 0.01 M ، إذا كانت المسافة بين الشحنتين،$e+$، حوالي 5 nm بحيث تكون المساحة المتوسطة لكل شحنة $25\ \mathrm{nm}^2$.

يمكننا إعادة ترتيب المعادلة (2.13)، بوضع σ بوحدات الشحنات الإلكترونية لكل نانومتر مربع و x_A بوحدات النانومتر. إذا أخذنا ε=78.5، فسوف يكون لدينا

$$x_A = \sqrt{\frac{\varepsilon\varepsilon_o RT}{F^2 I}}$$

$$I = \sum_i z_i^2 C_i^o = [(+1)^2(10\ \text{mol m}^{-3}) + (-1)^2(10\ \text{mol m}^{-3})]$$

$$= 20\ \text{mol m}^{-3}\left(\frac{1\ m^3}{10^{27} nm^3}\right) = 20\ \times 10^{-27}\ mol\ nm^{-3}$$

$$\varepsilon_o = 8.854\ \times 10^{-12}\ C^2\ J^{-1} m^{-1}\left(\frac{1\ m}{10^9 nm}\right) = 8.854 \times 10^{-21}\ C\ J^{-1} nm^{-1}$$

$$\sigma = \frac{\Phi_a}{0.230\ x_A}$$

$$\sigma = \frac{Charge}{Area} = \frac{1\ C}{25\ nm^2} = 0.04\ e\ nm^{-2}, x_A = 3\ nm$$

$$\Phi_a = 0.230\ \sigma x_A = 0.230\ (0.04\ nm^2)(3\ nm) = 0.028\ V$$

2.2 بعض خصائص الغرويات SOME PROPERTIES OF COLLOIDS

تحتوي الجسيمات في المعلقات الغروانية (مثل الذهب أو أكسيد الحديديك) بشكل عام على أسطح مشحونة كهربائيًا بسبب امتصاص الأيونات. تمتلك الغرويات الجزيئية الكبيرة، مثل البروتينات، أسطحًا مشحونة ناتجة عن مجموعات وظيفية متأينة . لذلك ، عادةً ما تحتوي الجسيمات الغروانية على أغلفة أيونية . في هذا القسم، سندرس بعض خصائص هذه الجسيمات التي يمكن فهمها من خلال تفاعلاتها الكهربائية مع المحلول السائل.

استقرار المواد الغروية Stability of Colloids

نتساءل أولاً عن سبب ثبات الجسيمات الكبيرة ، كالبروتينات، في المحلول . تخضع الذرات أو الجزيئات الصغيرة لما يُسمى بقوى لندن ، التي تُولّد طاقة كامنة فان دير فالس للتفاعل. قوى لندن قصيرة المدى؛ تتغير طاقة فان دير فالس بمقدار 6للتفاعلات بين الذرات ، ولكن مع الانفصال بين النوى عند ،rيكون الوضع أكثر تعقيدًا في الجزيئات. حيث يجب الأخذ في الاعتبار قوى جذب فان دير فال لكل ذرة في الجزيئ مع كل ذرة في جزيئ اخر. تنشأ بعض التكاملات المعقدة ، ولن نخوض في تفاصيل الحسابات. وناتج الجسيمات الكروية بنصف قطر r هو (10)

$$U_a(R) = \frac{A}{12}\left[\frac{8a^2(R+a)}{R(R+2a)^2} + 2ln\frac{R(R+4a)}{(R+2a)^2}\right] \qquad (2.14)$$

حيث R هي المسافة بين سطحي الجسيم. المعامل A تجريبي في جوهره، وعادةً ما يكون في حدود 10^{-19}إلى 10^{-20} جول. يؤدي التجاذب المتعدد للذرات العديدة في الجزيء الكبير إلى انخفاض طاقة فان دير فالس مع المسافة بشكل

أبطأ بكثير مما كان متوقعًا مع قوى تجاذب طويلة المدى نسبيًا ، من المتوقع أن تترابط الجسيمات غير المشحونة وتترسب في النهاية من المحلول.

ما الذي يفصل بينهما إذًا ؟ يتحكم تغير الطاقة الحرة، ، $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$ في سلوك الإتزان. نتوقع أن تكون ΔS للتخثر سالبة، ولكن بالنسبة لعدد صغير نسبيًا من الجسيمات الكبيرة، يجب أن يكون حد الإنتروبيا مهملاً ، ويجب أن نبحث عن تفسير في حد المحتوى الحراري . يبدأ التنافر قصير المدى عند تداخل سُحب الإلكترونات ، ولكن بحلول الوقت الذي يصبح فيه هذا التفاعل مهمًا، يكون تجاذب فان دير فال قد تسبب في تخثر الجسيمات بالفعل.

إذا كان الجسيمان مشحونين كهربائيًا ، فإن التنافر الكهروستاتيكي سيساهم مساهمة إيجابية في طاقة الوضع للتفاعل ، والتي تزداد بشكل كبير مع اقتراب الجسيمين من بعضهما البعض . مع ذلك ، لاحظ أنه وفقًا للمعادلة ، (2.11) فإن معامل المسافة x_A يحدد مدى الجهد ، وبالتالي مدى التنافر الكهروستاتيكي . إذا كانت x_A صغيرة جدًا ، تكون الطبقة المنتشرة شديدة الكثافة ، وتكون شحنة الجسيم محمية لمسافات قصيرة جدًا. بمعنى أخر عندما تكون القوة الأيونية مرتفعة، تقترب الجسيمات كثيرا قبل أن يصبح التنافر الهكروستاتيكي ذو تأثير، وعند هذه اللحظة تكون قوى جذب فان دير فال كبيرة جدا.

لذلك نتوقع أنه عندما تزداد القوة الأيونية، فإن سمك الطبقة المزدوجة سوف ينخفض وسوف يترسب الغروي . وهذا التأثير الملحي يلاحظ عمليا.

إن حساب التنافر الكهروستاتيكي بين جسيمين، لكل منهما غلاف أيوني، أمرٌ بالغ الصعوبة. ولا تزال جميع الصعوبات المتعلقة بنظرية جوي -تشابمان قائمة، ويضيف السؤال عمّا يحدث عندما يبدأ الغلافان الأيونيان بالتداخل تعقيدًا إضافيًا مهمًا (9) .وقدُبذلت عدة محاولات، وسنذكر نتيجة واحدة فقط . إذا افترضنا أن قيمة x_A، وأن كثافة الشحنة السطحية للجسيمات ثابتة، وأن جهد السطح يتكيف مع الغلاف الأيوني مع اقتراب الجسيمات، فإن مساهمة التنافر في طاقة الوضع هي (11)

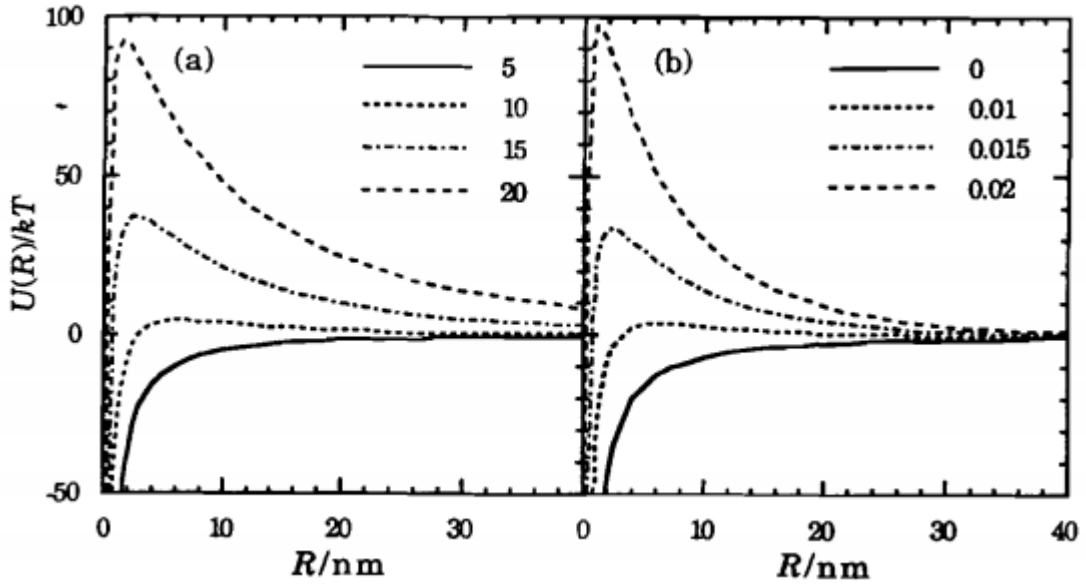
$$U_r(r) = -\frac{2\pi a^3}{(1 + \mathrm{a}/x_A)}\frac{\sigma}{\varepsilon\varepsilon_o} ln\left[1 - exp\left(\frac{-R}{x_A}\right)\right] \qquad (2.15)$$

الطاقة الجهد الكلية هي مجموع مساهمات الجذب والتنافر الموضحة في المعادلتين (2.14) و(2.15) على التوالي.

ولفهم طبيعة هذه المعادلات، تُرسم الطاقة الكامنة الكلية كدالة للمسافة بين الجسيمات في المعادلة 2.4، حيث افترضنا جسيمات بنصف قطر 50 nm ، و$A = 5 \times 10^{-20}$ J ، و$\varepsilon = 78.5$. تُعطى الطاقة بوحدات kT (T = 298 K). وبما أن kT مقياس لكمية الطاقة الحرارية المتاحة، فإن هذا المقياس يسمح بتقدير تقريبي لأهمية وجود حاجز للتخثر.

يشير الشكل 2.4a إلى أن الجسيمات ذات كثافة الشحنة السطحية 0.01 e/nm^{-2} يجب أن تتخثر بسرعة عندما يكون تركيز الإلكتروليت مرتفعًا بما يكفي بحيث يبلغ سمك الغلاف الأيوني 5 nm فقط. عندما يكون السُمك 10 nm، يكون هناك حاجز صغير أمام التخثر (حوالي $3.5\ kT$)، ومن المتوقع أن يحدث التخثر بسرعة كبيرة ($e^{-3.5} = 0.03$). عندما يكون سُمك الغلاف للأيونات 15 nm، تكون قوة الحاجز حوالي $36\ kT$، ومن المفترض أن يكون التخثر أبطأ بكثير

($e^{-35} = 2 \times 10^{-16}$)، وعندما يكون سُمك غلاف الأيونات 20 nm، يكون الحاجز أكبر. يوضح الشكل 2.4b أن التخثر حساس جدًا لكثافة الشحنة السطحية، حيث لا يوجد حاجز على الإطلاق عند $\sigma = 0$، وحاجز صغير عند 0.01 e nm^{-2}، وحواجز عند 33 kT و96 kT عند $\sigma = 0.015$, 0.02 e nm^{-2}، على التوالي. وفقًا للمعادلات (2.8) و(2.14) و(2.15)، تعتمد الطاقة الجهد أيضًا على درجة حرارة الوسط وثابت العزل الكهربائي، بالإضافة إلى حجم الجسيم. نتوقع أن يحدث التمليح عند قوة أيونية منخفضة عند انخفاض ثابت العزل الكهربائي أو درجة الحرارة. بما أن الشحنة السطحية للبروتين، على سبيل المثال، تعتمد على عدد مجموعات الكربوكسيل أو الأمين الحرة الموجودة، وبالتالي على الرقم الهيدروجيني للوسط، فإن ذوبانية البروتين تعتمد بشكل كبير على الرقم الهيدروجيني، حيث تمر بأدنى حد عند الرقم الهيدروجيني المتساوي الكهربية. ونظرًا لأن ذوبانية البروتين دوال معقدة للقوة الأيونية، ودرجة الحرارة، وثابت العزل الكهربائي، ودرجة الحموضة، فليس من المستغرب إمكانية فصل مخاليط البروتين في كثير من الأحيان باستخدام تقنيات الترسيب الانتقائي.



الشكل2.4 الطاقة الجهد للتفاعل (بوحدات kT) كدالة للفصل بين جسيمين كرويين نصف قطرهما 50 nm ؛ (a) x_A=10 nm, σ=0.001, 0.015, 0.020 e nm^{-2}(b) ؛σ =0.01e nm^{-2}, $_{xA}$=5,10,15, 20 nm.

عندما يحدث التمليح Salting out عند تركيزات إلكتروليتية 0.1M أو أقل، يكون التأثير مستقلاً إلى حد كبير عن طبيعة الإلكتروليت ويعتمد بشكل أساسي على القوة الأيونية. تبقى العديد من البروتينات في المحلول في ظل هذه الظروف ، ولكنها تترسب إذا استُخدمت تركيزات ملحية أعلى بكثير .تُحمى البروتينات من التخثر جزئيًا بواسطة غلاف إنحلالي من جزيئات الماء . عند استخدام تركيزات عالية من الملح ، ينخفض نشاط الماء بشكل ملحوظ بسبب إنحلال الملح المضاف . وبالتالي ،يجفف سطح البروتين ويُسهّل التخثر . في ظل هذه الظروف ، يعتمد تأثير التمليح بشكل كبير على طبيعة الملح المضاف ، لأن بعض الأملاح تحتجز كمية أكبر من الماء من غيرها . يشير كيميائيو البروتينات والبوليمرات أحيانًا إلى **سلسلة الليوتروبيك lyotropic series** من الكاتيونات والأنيونات، والتيُ تظهر تأثيرات تمليح متناقصة.

$$Mg^{2+} > Ca^{2+} > Sr^{2+} > Ba^{2+} > Li^{+} > Na^{+} > K^{+} > NH_4^{+}$$

$$SO_4^{2-} > Cl^- > NO_3^- > 1^- > SCN^-$$

الأملاح ذات الذوبان المنخفض مثل $CaSO_4$ لها استخدام قليل في عملية التمليح، بطبيعة الحال؛ المواد المترسبة الأكثر استخدامًا هي الأملاح القابلة للذوبان للغاية مع مكون مرتفع في السلسلة الليوتروبية، مثل كبريتات الأمونيوم أو كلوريد المغنيسيوم.

الرقم الهيدروجيني السطحي Surface pH

لقد رأينا أن الأيونات إما تتركز في الطبقة المزدوجة أو تُستبعد منها، وذلك حسب الشحنات النسبية. وينطبق هذا الاستنتاج أيضًا على أيونات الهيدروجين والهيدروكسيد، حيث يختلف الرقم الهيدروجيني (pH) عند سطح الجسيم المشحون عن الرقم الهيدروجيني في كل المحلول. ووفقًا للمعادلة (2.3)، يُعطى تركيز أيونات الهيدروجين (H^+) عند السطح بالمعادلة:

$$[H^+]_{surface} = [H^+]^o exp\left(\frac{-F\Phi_a}{RT}\right) \qquad (2.16)$$

أو التحويل إلى الرقم الهيدروجيني وضبط درجة الحرارة عند T = 298 K.

$$pH_{surface} = pH^o + 16.9\Phi_a \qquad (2.17)$$

وبالتالي، فإن جهد السطح Φ_a = 59 mV سيؤدي إلى زيادة في الرقم الهيدروجيني للسطح بمقدار وحدة واحدة.

عندما يكون الرقم الهيدروجيني أقل من نقطة التساوي الكهربائي Isoelectric point للبروتين، يكون السطح مشحونًا بشحنة موجبة (بسبب مجموعات $-NH_3^+$)، ويجب أن يكون الرقم الهيدروجيني للسطح أعلى من الرقم الهيدروجيني للمحلول الكلي؛ فوق الرقم الهيدروجيني المتساوي الكهربي، يكون السطح مشحونًا سالبًا (بسبب مجموعات $-CO_2^-$)، ويجب أن يكون الرقم الهيدروجيني السطحي أقل من الرقم الهيدروجيني العام. وبالتالي، يميل الرقم الهيدروجيني السطحي للبروتين، إلى حد ما، إلى أن يكون مُخزّنًا ذاتيًا باتجاه الرقم الهيدروجيني المتساوي الكهربي. في حين أن الأيونات أحادية الشحنة مثل H^+ أو OH^- يمكن أن تكون أكثر (أو أقل) تركيزًا بشكل ملحوظ بالقرب من سطح مشحون مقارنةً بالمحلول العام، فإن هذه التأثيرات تكون أكثر وضوحًا بالنسبة للأيونات متعددة الشحنات. وهكذا، تشير المعادلة (2.3) إلى أن جهد السطح Φ_a = 59 mV سيؤدي إلى تكبير تركيز قدره 100 لـ Mg^{2+} و1000 لـ Al^{3+}. على الرغم من أنه يجب علينا توخي الحذر بشأن التنبؤات الكمية من نظرية جوي- تشابمان، إلا أن التأثير النوعي حقيقي وله عواقب مهمة، على سبيل المثال، في عمل أيونات المعادن كعوامل مساعدة في التفاعلات الإنزيمية.

مثال 2.2: تحتوي ميسيل كبريتات الدوديسيل على حوالي 100 أيون من كبريتات الدوديسيل، ونصف قطرها حوالي 2 nm. احسب كثافة الشحنة السطحية، والجهد السطحي Φ_a ، والفرق بين الرقم الهيدروجيني للسطح والرقم الهيدروجيني للمحلول الكلي. افترض أن القوة الأيونية 100 mM.

كثافة الشحنة السطحية تعطى بالعلاقة التالية:

$$\sigma = -\frac{\sum_i e_i n_i}{4\pi a^2} = -\frac{(1.6 \times 10^{-19} C)(100)}{4\pi\,(2\ \times 10^{-9} m)^2} = -0.32\ C\ m^2$$

الجهد السطحي المشتق من معادلو بواسون- بولتزمان الخطية (أنظر المسائل) هو

$$\Phi_a = \frac{\sigma}{\varepsilon\varepsilon_o}\frac{a}{1 + a/x_A}$$

$$x_A = \sqrt{\frac{\varepsilon\varepsilon_o RT}{F^2 I}} = \sqrt{\frac{78.5 \times 8.854 \times 10^{-21}\ C^2\, J^{-1} nm^{-1} (8.314\ J\, mol^{-1} K^{-1})(298\ K)}{(96500\ C\, mol^{-1})^2 (100\ \times 10^{-27} mol\, nm^{-3})}}$$

$$= 0.96\ nm$$

حيث a=2 nm و x_A=0.96 nm،

$$\frac{a}{1 + a/x_A} = \frac{2\ nm}{1 + \frac{2\ nm}{0.96 nm}} = 0.65\ nm$$

$$\Phi_a = \frac{-0.32\ C\ m^2}{(78.5)(8.854 \times 10^{-12}\ C^2\, J^{-1} m^{-1})}(0.65 \times 10^{-9} m) = -0.30\ V$$

وهو أمرٌ كبيرٌ جدًا بحيث لا يبرر استخدام معادلة بواسون-بولتزمان الخطية. وبتجاهل هذه المشكلة، تتنبأ المعادلة (2.17)

$$pH_{surface} = pH^o + 16.9\Phi_a$$

$$pH_{surface} - pH^o = 16.9\Phi_a = 16.9(-0.30) = -5.1$$

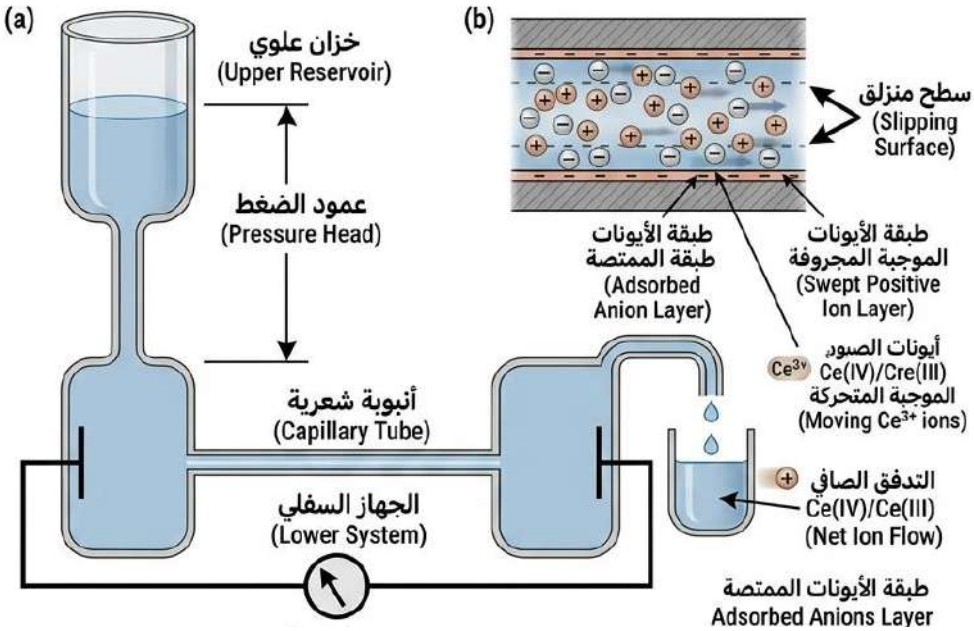
مع أن هذه النتيجة تُعدّ بلا شك تقديرًا مبالغًا فيه، إلا أنها تتفق نوعيًا بشكلٍ معقول مع النتيجة التجريبية التالية. عند إضافة حمض اللوريك إلى محلول من ميسيلات كبريتات الدوديسيل ، تُدرج جزيئات حمض الكربوكسيل طويل السلسلة في الميسيلات. تُعطي معايرة الرقم الهيدروجيني لحمض الكربوكسيل قيمة pKa ظاهرية (الرقم الهيدروجيني لنصف نقطة التعادل) تُقارب 7 في ظل هذه الظروف. وبما أن قيمة pKa لحمض اللوريك تُقارب 4.8، فإن الرقم الهيدروجيني السطحي أقل، على ما يبدو، بحوالي 2.2 وحدة pH من الرقم الهيدروجيني للمحلول الشامل.

2.3 الظواهر الكهروحركية ELECTROKINETIC PHENOMENA

أربعة تأثيرات غريبة نوعًا ما تُعرف بالظواهر الكهروحركية، يسهل فهمها نسبيًا من خلال نظريتنا للطبقة المزدوجة المنتشرة. تنشأ هذه التأثيرات من حركة محلول إلكتروليتي عبر سطح مشحون .

الظواهر Phenomena

لنفترض أن محلولاً إلكتروليتياً يتدفق عبر أنبوب شعري كما هو موضح في الشكل 2.5. نظراً لوجود شحنة سطحية على جدران الأنبوب الشعري نتيجة لامتصاص الأيونات، ستتكون شحنة فراغية منتشرة في المحلول المجاور للجدران. أثناء تدفق المحلول عبر الأنبوب الشعري، ينجرف معه جزء من الشحنة الفراغية، وإذاً وضعت أقطاب كهربائية على طرفي الأنبوب الشعري، ُيمكن قياس تيار بينهما، ُيسمى تيار التدفق streaming current.



الشكل 2.5 (a) جهاز قياس تيار التدفق أو جهد التدفق. (b) الأيونات تتحرك في الأنبوبة الشعرية؛ مع الأنيونات الممتصة، يتم اجتياح شحنة الحيز الموجبة بواسطة تدفق المحلول.

من ناحية أخرى، إذا استبدلنا الأمبيرمتر بفولتميتر، فلن يتدفق أي تيار تقريبًا، وستتراكم الأيونات المارة عبر الأنبوب الشعري عند أحد طرفيه، مما يُنتج فرق جهد كهربائي عبر الأنبوب الشعري، يُسمى جهد التدفق. إذا بدأت التجربة بمحلول متجانس، فإن جهد التدفق يزداد مع الوقت حتى يصبح كبيرًا بما يكفي لإلغاء الهجرة الكهربائية للأيونات عكس التيار تمامًا.

يمكن التعبير عن التأثيرين، تيار التدفق وجهد التدفق، معًا بمعادلة ظاهرية واحدة:

$$i = \alpha_1 \Delta P + \alpha_2 \Delta \Phi \qquad (2.18)$$

وهكذا، عندما يُسمح للتيار i بالتدفق دون معاوقة في الدائرة الخارجية، $\Delta \Phi = 0$، ويكون التيار متناسبًا مع فرق الضغط ΔP الذي يُولّد تدفق السائل. ومع ذلك، عندما يكون التيار صفرًا (على سبيل المثال، بسبب المعاوقة الخارجية العالية أو بطء حركية القطب)، يُلاحظ فرق جهد $\Delta \Phi$ متناسب ولكنه معاكس لفرق الضغط.

ويمكن ملاحظة تأثير مماثل إذا فُرض فرق جهد بين القطبين بدلًا من تطبيق فرق ضغط. في المحلول الكلي، تتحرك الأيونات الموجبة نحو القطب السالب والأيونات السالبة نحو القطب الموجب. يكون السحب على المحلول السائب

ضئيلًا، حيث تكون شحنته الصافية صفرًا. أما بالقرب من السطح، فتتأثر الشحنة الفراغية بالمجال، مما يميل إلى سحب المحلول معها. إذا تحرك الغلاف الأسطواني للمحلول بالقرب من جدران الشعيرات الدموية، فإن السحب اللزج سيسحب المحلول الموجود في مركز الأنبوبة الشعرية أيضًا. يُطلق على تأثير تدفق السائل تحت تأثير فرق الجهد الكهربائي اسم التناضح الكهربائي أو الأسموزية الكهربية أو الكهروسموزية electroosmosis.

إذا أجرينا تجربة تناضح كهربائي وسمحنا للتدفق بالاستمرار بحيث يتراكم فرق ضغط، فسيتباطأ التدفق في النهاية ويتوقف لأن الضغط يقاوم ويلغي في النهاية تأثير المجال. تشبه علاقة ظاهرة الحالة المستقرة هذه، المسماة الضغط الكهروسموزي، بالتناضح الكهربائي علاقة الجهد المتدفق بالتيار المتدفق. يمكن التعبير عن التناضح الكهربائي والضغط الكهروسموزي بالمعادلة الظاهرية

$$j = \alpha_3 \Delta P + \alpha_4 \Delta \Phi \qquad (2.19)$$

حيث j هو تدفق السائل عبر الأنابيب الشعرية ($m^3\ s^{-1}$). وبالتالي، في غياب فرق الضغط، يتناسب التدفق طرديًا مع فرق الجهد الكهربائي $\Delta\Phi$. عندما يصل التدفق إلى الصفر، يكون فرق الضغط متناسبًا ولكنه معاكس لفرق الجهد الكهربائي.

جهد زيتا Zeta Potential

تنشأ التأثيرات الكهروحركية من حركة الطبقة المنتشرة من الأيونات في المحلول بالنسبة للسطح الصلب. قد نفترض أن طبقة هلمهولتز ثابتة وأن طبقة جوي تتحرك مع المحلول، لكن هذا تبسيط مبالغ فيه. يشبه السلوك وجود سطح منزلق يقع في الجزء المنتشر من الغلاف الجوي للأيونات. يُرمز للجهد عند السطح المنزلق بالرمز ζ (زيتا) ، ويُسمى الجهد الكهروحركي (أو ببساطة جهد زيتا).

في المعالجة الكمية للتأثيرات الكهروحركية، يعتمد الشكل المناسب لمُشغِّل ∇^2 في معادلة بواسون على هندسة المسألة . لذلك ، لتماثل الأنبوب الشعري، يجب استخدام الإحداثيات الأسطوانية (r, v, z). إذا افترضنا أن Φ يعتمد فقط على المسافة من جدار الأنبوب الشعري، فيمكننا إهمال الحدود في $d\Phi/dv$ و $d\Phi/dz$ ويمكن كتابة المعادلة (2.1) على النحو التالي :

$$\rho(r) = -\frac{\varepsilon\varepsilon_o}{r}\frac{d}{dr}\left(r\frac{d\Phi}{dr}\right) \qquad (2.20)$$

إذا افترضنا أن a، نصف قطر الشعيرة، أكبر بكثير من سمك الطبقة المنتشرة x_A، فلن نحتاج إلى إعادة اشتقاق معادلة للجهد الكهربي، ولكن يمكننا استخدام النتيجة التي تم الحصول عليها لسطح مستوٍ،

$$\Phi(r) = \zeta exp(r - a/x_A) \qquad (2.21)$$

حيث يُقاس الإحداثي r من مركز الشعيرة. افترضنا أن a/x_A كبيرة بما يكفي ليكون الجهد في مركز الشعيرة قريبًا من الصفر.

حساب المعاملات Calculation of the Coefficients

يمكن حساب المعاملات في المعادلتين (2.18) و(2.19) بسهولة نسبية باستخدام نموذج جوي-تشابمان. معامل α_1 هو فرق الجهد لكل وحدة ضغط عندما يكون فرق الجهد صفرًا. بما أن التيار ينتج عن شحنة فراغية كاسحة ذات كثافة شحنة $\rho(r)$ مع المحلول المتدفق، والذي يتحرك بسرعة $v(r)$، فيجب أن يُعطى بالتكامل.

$$i = \int_0^a v(r)\rho(r)\, 2\pi r\, dr \qquad (2.22)$$

باستبدال $\Phi(r)$ من المعادلة (2.21) في المعادلة (2.20) والتفاضل، نحصل على كثافة الشحنة.

$$\rho(r) = -\frac{\varepsilon\varepsilon_o\zeta}{r x_A}\left(1 + \frac{r}{x_A}\right)\exp\left(\frac{r-a}{x_A}\right) \qquad (2.23)$$

عندما يتدفق سائل ذو لزوجة η عبر أنبوب أسطواني نصف قطره a، تُعطى السرعة كدالة لـ r - وفقًا لمعادلة بوازوي Poiseuille's equation،

$$v(r) = \Delta P\frac{a^2 - r^2}{4\eta L} \qquad (2.24)$$

حيث ΔP هو فرق الضغط على طول الأنبوب L. بتعويض المعادلتين (2.23) و(2.24) في المعادلة (2.22) والتكامل، نحصل على

$$i = -\frac{\pi\varepsilon\varepsilon_o\zeta\Delta P}{2\eta L}\left[2a^2 - 2x_A^2\left(\frac{a}{x_A} - 1\right) + (a^2 - 4x_A^2)\exp\left(-\frac{a}{x_A}\right)\right]$$

ولكن بما أن $a >> x_A$، فإن الحدين الأخيرين مهملان، و

$$\alpha_1 = \frac{i}{\Delta P} = -\frac{\pi\varepsilon\varepsilon_o\zeta}{\eta L} \qquad (2.25)$$

معامل α_2 هو التيار لكل وحدة فرق جهد عند عدم وجود فرق ضغط عبر الأنبوب الشعري. في هذه الظروف، يرتبط التيار وفرق الجهد ببساطة بقانون أوم، $i=\Delta\Phi/R$. المقاومة R لأسطوانة نصف قطرها a وطولها L ومقاومتها ρ هي $R = \rho L/\pi a_2$، بحيث يكون التيار

$$i = \pi a^2\Delta\Phi/\rho L$$

والمعامل

$$\alpha_2 = \frac{i}{\Delta\Phi} = \frac{\pi a^2}{\rho L} \qquad (2.26)$$

حسابات مماثلة تعطي (انظر المسائل)،

$$\alpha_3 = \frac{\pi a^4}{8\rho L} \qquad (2.27)$$

$$\alpha_4 = \alpha_1 \qquad (2.28)$$

تبيّن أن هذه النتيجة الأخيرة أعم مما توقعناه من حسابنا البسيط. في الواقع، يمكن معالجة التأثيرات الكهروحركية بأساليب الديناميكا الحرارية غير المتوازنة، مع الحصول على نتيجة عامة تمامًا وهي أن $\alpha_1 = \alpha_4$ بغض النظر عن حجم أو شكل الثقوب التي يتدفق المحلول من خلالها.

لنعد إلى صياغة التأثيرات الكهروحركية الأربعة من حيث المعادلات الظاهرية.

$$i = \alpha_1 \Delta P + \alpha_2 \Delta \Phi \qquad (2.18)$$

$$j = \alpha_3 \Delta P + \alpha_4 \Delta \Phi \qquad (2.19)$$

جهد التدفق هو فرق الجهد لكل وحدة فرق ضغط عند تيار صفري، وبالتالي يمكن التعبير عنه كميًا على النحو التالي:

$$Streaming\ Potential = \left(\frac{\Delta \Phi}{\Delta P}\right)_{i=0} = -\frac{\alpha_1}{\alpha_2} = \frac{\varepsilon \varepsilon_o \zeta \rho}{\eta} \qquad (2.29)$$

حيث ζ هو جهد زيتا، وρ هي المقاومة النوعية، وη هي لزوجة المحلول. تيار التدفق هو التيار الكهربائي لكل وحدة تدفق عند فرق جهد صفري:

$$Streaming\ current = \left(\frac{i}{j}\right)_{\Delta \Phi = 0} = \frac{\alpha_1}{\alpha_3} = -\frac{8\varepsilon \varepsilon_o \zeta}{a^2} \qquad (2.30)$$

الضغط الكهروسموزي هو فرق الضغط لكل وحدة تدفق عند فرق جهد صفري، ويمكن التعبير عنه بالصيغة التالية:

$$Electroosmotic\ pressure = \left(\frac{\Delta P}{\Delta \Phi}\right)_{j=0} = -\frac{\alpha_4}{\alpha_3} = \frac{8\varepsilon \varepsilon_o \zeta}{a^2} \qquad (2.31)$$

التدفق الكهروسموزي هو التدفق لكل وحدة تيار عند فرق ضغط صفري:

$$Electroosmotic\ flow = \left(\frac{j}{i}\right)_{\Delta P = 0} = \frac{\alpha_4}{\alpha_2} = -\frac{8\varepsilon \varepsilon_o \zeta \sigma}{\eta} \qquad (2.32)$$

بمقارنة هذه النتائج، نرى أنه تم التوصل إلى استنتاجات أكثر أهمية: جهد التدفق، معادلة (2.29)، هو سالب التدفق الكهروسموزي، معادلة (2.32)؛ تيار التدفق، معادلة (2.30)، هو سالب الضغط الكهروسموزي، معادلة (2.31). تُشتق هذه المعادلات أيضًا من الديناميكا الحرارية غير المتوازنة، وبالتالي فهي عامة تمامًا، ومستقلة عن طبيعة الثقوب التي يتدفق السائل من خلالها.

لاحظ أنه من المتوقع أن يكون جهد التدفق والتدفق الكهروسموزي مستقلين تمامًا عن أبعاد الأنبوب الشعري. في الواقع، يمكن إثبات أن النتائج التي حصلنا عليها للأنبوب الشعري الأسطواني لا تعتمد فقط على أبعاد الثقوب التي يتدفق السائل من خلالها، بل تعتمد أيضًا على شكلها، بشرط أن يكون (1) التدفق صفائحيًا (أي غير مضطرب)، و(2) أن يكون نصف قطر انحناء المسام التي يتدفق السائل من خلالها أكبر بكثير من سمك الطبقة المزدوجة.

من ناحية أخرى، يعتمد الضغط الكهروسموزي والتيار المتدفق على نصف قطر الأنبوب الشعري، وبشكل عام، على متوسط حجم المسام عندما يكون التدفق عبر سدادة مسامية أو غشاء.

مثال 2.3: احسب جهد التدفق المتوقع عندما يتدفق محلول ذو قيمة ρ=1Ω.m، و78.5 = ε، و$\eta=10^{-3}$ Pa.s عبر أنبوب شعري ذي جهد زيتا ζ=-100 mV وتحت تأثير فرق ضغط 1 bar (10^5 Pa).

بالتعويض في المعادلة (2.29) نحصل على:

$$S.P. = \left(\frac{\Delta\Phi}{\Delta P}\right)_{i=0} = -\frac{\alpha_1}{\alpha_2} = \frac{\varepsilon\varepsilon_o\zeta\rho}{\eta}$$

$$S.P. = \frac{\varepsilon\varepsilon_o\zeta\rho}{\eta} = \frac{(78.5)(8.854 \times 10^{-12}\ C^2\ J^{-1}m^{-1})(-0.100\ V)(1\ \Omega.m)}{10^{-3}\ Pa.s}$$

$$S.P. = \left(\frac{\Delta\Phi}{\Delta P}\right)_{i=0} = -7.0 \times 10^{-8}\ V\ Pa^{-1}$$

$$\Delta\Phi = S.P. \times \Delta P = (-7.0 \times 10^{-8}\ V\ Pa^{-1})(10^5 Pa) = -7.0 \times 10^{-3}\ V = -7.0\ mV$$

مثال 2.4: احسب تيار التدفق المتوقع عند تدفق محلول 78.5 = ε، عبر حزمة من الأنابيب الشعرية نصف قطرها 0.1 mm وجهد زيتا 100 mV-، بتدفق كلي قدره $0.1\ cm^3\ s^{-1}$.

بالتعويض في المعادلة (2.30) نحصل على:

$$S.C. = \left(\frac{i}{j}\right)_{\Delta\Phi=0} = \frac{\alpha_1}{\alpha_3} = -\frac{8\varepsilon\varepsilon_o\zeta}{a^2}$$

$$S.C. = -\frac{8\varepsilon\varepsilon_o\zeta}{a^2} = -\frac{8(87.5)(8.854 \times 10^{-12}\ C^2\ J^{-1}m^{-1})(-0.100\ V)}{(10^{-4})^2}$$

$$S.C. = 5.6 \times 10^{-2}\ C\ m^{-3}$$

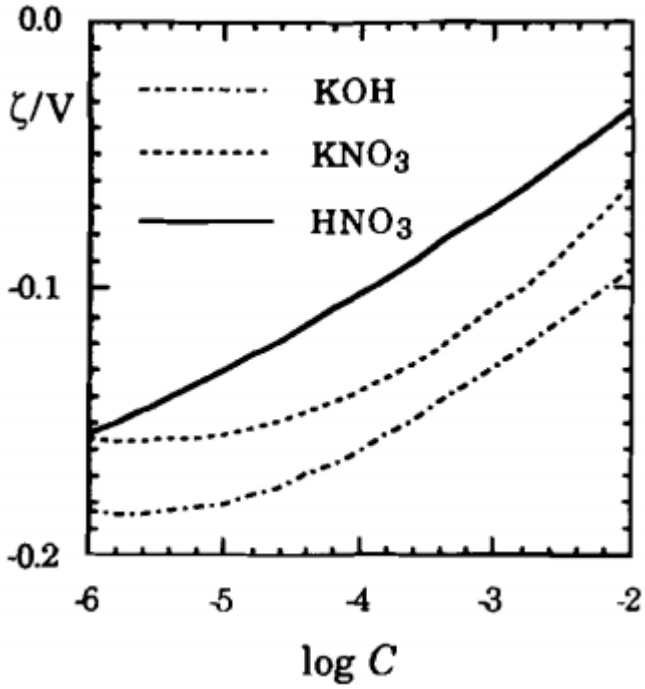
$$j = 0.1\ cm^3\ s^{-1}\left(\frac{1\ m^3}{10^6\ cm^3}\right) = 1 \times 10^{-7} m^3\ s^{-1}$$

$$S.C. = \left(\frac{i}{j}\right)_{\Delta\Phi=0} = 5.6 \times 10^{-2}\ C\ m^{-3}$$

$$i = S.C. \times j = (5.6 \times 10^{-2}\ C\ m^{-3})(1 \times 10^{-7} m^3\ s^{-1})$$
$$= (5.6 \times 10^{-2}\ C\ s^{-1} = 5.6 \times 10^{-9}\ A = 5.6\ nA$$

جهد زيتا عند الحدود الفاصلة بين الزجاج والماء Zeta Potentials at Glass-Water Interfaces

يبدو أن الأسطح البينية بين الزجاج والماء تكتسب طبقة مزدوجة من خلال الامتزاز الانتقائي، عادةً لأيونات الهيدروكسيل. لذلك، يكون جهد السطح عادةً سالبًا ويكون عادةً في حدود 150 mV- في المحاليل المخففة. يعتمد جهد زيتا بشدة على تركيز الإلكتروليت، مع النتائج النموذجية الموضحة في الشكل 2.6.



الشكل 2.6 جهد زيتا عند سطح بين محلول زجاجي مائي كدالة لتركيز الإلكتروليت لـ (أ) KOH، (ب) KNO_3، و(ج) HNO_3، المحدد عن طريق قياس التدفق الكهروسموزي عبر أنبوب شعري. تمثل الخطوط الشعرية منحنيات سلسة مرسومة من خلال نقاط البيانات بدلاً من ملاءمة البيانات لمعادلة نظرية.

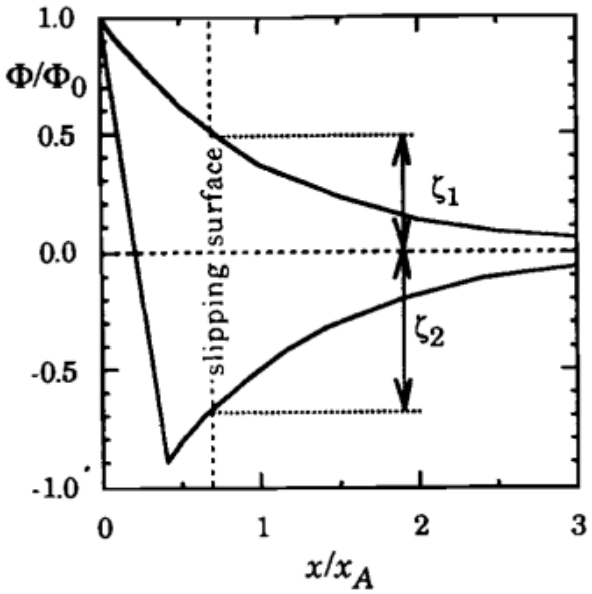
إن اعتماد ζ على تركيز الإلكتروليت هو مزيج معقد من ثلاثة تأثيرات على الأقل. تخبرنا المعادلة (2.13) أن جهد السطح يتناسب طرديًا مع كثافة الشحنة السطحية σ. كما أنه يتناسب طرديًا مع x_A وبالتالي يتناسب طرديًا مع $1/\sqrt{C}$. بالإضافة إلى ذلك، إذا كان المستوى المنزلق يقع على مسافة x في الطبقة المنتشرة، فإن ζ يكون أقل من جهد السطح بعامل يعتمد على التركيز $exp(-x/x_A)$:

$$\zeta = \Phi_a exp\left(-\frac{x}{x_A}\right) = \frac{\sigma\, x_A}{\varepsilon\varepsilon_o}\, exp\left(-\frac{x}{x_A}\right)$$

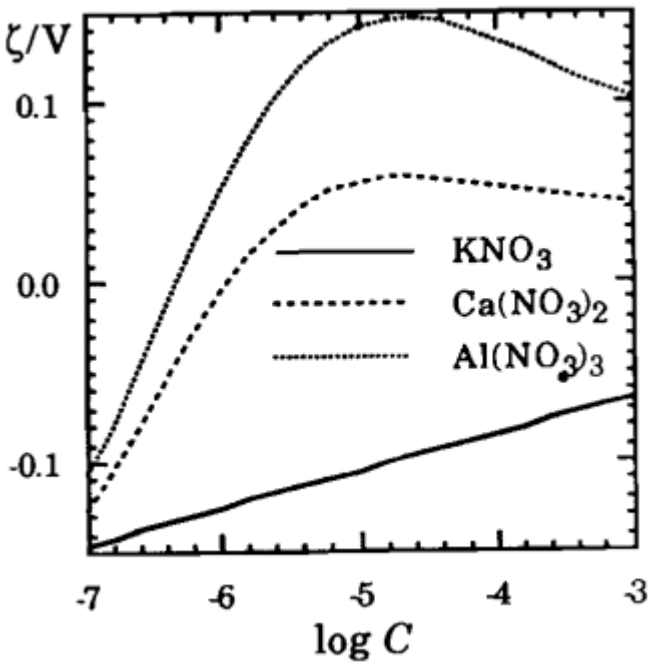
وبالتالي، نتوقع أن تعتمد ζ على تركيز الإلكتروليت وفقًا لـ

$$\zeta = \frac{\alpha\sigma}{\sqrt{C}}\, exp\left(-\beta\sqrt{C}\right) \qquad (2.33)$$

حيث α وβ ثابتان. إذا كانت σ مستقلة عن تركيز الإلكتروليت، فيجب أن تكون دالة تناقصية رتيبة لـ C. يكون الوضع أكثر تعقيدًا إلى حد ما إذا تأثرت كثافة الشحنة السطحية بالتغيرات في تركيز الإلكتروليت. في الشكل 2.6، نرى أن جهد زيتا أكبر لمحاليل KOH منه بالنسبة للإلكتروليتات الأخرى، ويفترض أن σ أكثر سلبية لهذه المحاليل (يتم امتصاص أيونات الهيدروكسيد بشكل تفضيلي). في الواقع، يوجد حد أدنى في منحنيات ζ مقابل log(C) لمحاليل KOH مما يعكس توازنًا بين زيادة σ مع زيادة التركيز وتناقص x_A. يدعم هذا التفسير سلوك HNO_3، حيث ينخفض جهد زيتا بسرعة أكبر مع زيادة التركيز، ربما بسبب معادلة الشحنة السطحية. في بعض الأحيان، يتم امتصاص أيونات موجبة أكثر على السطح السالب مما هو مطلوب لمعادلة الشحنة السطحية، مما يؤدي في الواقع إلى عكس إشارة جهد زيتا. يظهر أصل السلوك في الشكل 2.7، وتظهر بعض البيانات النموذجية في الشكل 2.8.



شكل 2.7 انعكاس جهد زيتا عن طريق امتزاز الأيونات. يُظهر المنحنى العلوي السلوك الطبيعي مع الانخفاض الأسّي عبر الغلاف الجوي للأيونات. يُظهر المنحنى السفلي السلوك المتوقع عند امتزاز الأيونات ذات الشحنة المعاكسة على السطح، مما يُشكل "طبقة ثلاثية" ويعكس إشارة جهد زيتا.



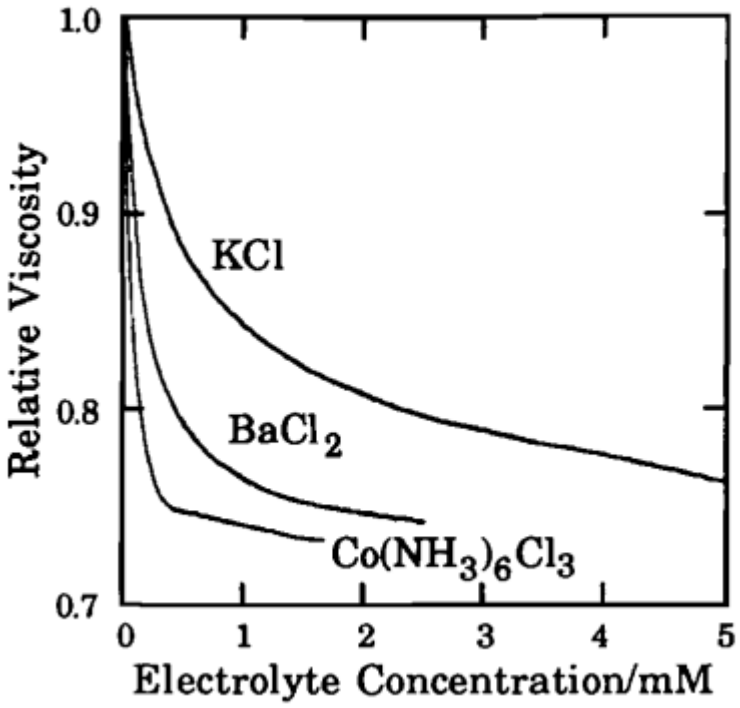
شكل 2.8 جهد زيتا عند الحد البيني للزجاج مقابل تركيز محلول مائي من (أ) KNO_3، (ب) $Ca(NO_3)_2$، و(ج) $Al(NO_3)_3$، المُحدد بواسطة التدفق الكهروسماتي عبر أنبوب شعري زجاجي.

التأثير اللزوجة الكهربائية Electroviscous Effect

لزوجة المحلول الغرواني حساسة للغاية للقوة الأيونية للوسط. على سبيل المثال، تنخفض اللزوجة النسبية لمحلول من النشا القابل للذوبان، الموضحة في الشكل 2.9، بشكل كبير مع زيادة تركيز الإلكتروليت (15). للتأثير سببان: (1) تكون قيمة x_A كبيرة عند انخفاض القوة الأيونية؛ حيث يزيد الغلاف الأيوني السميك من الحجم الهيدروديناميكي الفعال للمادة الغروية، وبالتالي يزيد من السحب اللزج عندما يتحرك الجزيء في المحلول. (2) يؤدي التنافر الكهروستاتيكي للمجموعات الوظيفية المشحونة إلى تكوين ممتد لجزيء النشا. عندما تكون القوة الأيونية أعلى، يتم حماية التنافر بين المجموعات بواسطة الغلاف الأيوني ويتم اعتماد تكوين أكثر إحكاما. مرة أخرى، يتم تقليل الحجم الهيدروديناميكي الفعال وتكون لزوجة المحلول أقل. يمكن معالجة التأثير الأول نظريًا ولكنه عادةً ما يكون أصغر بكثير من التأثير الثاني.

جهد الترسيب Sedimentation Potential

عندما تتحرك الجسيمات الغروانية عبر محلول إلكتروليت تحت تأثير الجاذبية (كما هو الحال، على سبيل المثال، في جهاز الطرد المركزي الفائق)، فقد تترك الجسيمات بعضًا من غلافها الجوي الأيوني، خاصةً إذا كانت الطبقة المنتشرة سميكة جدًا (قوة أيونية منخفضة). وبالتالي، قد يصاحب الترسيب فصل الشحنة، مما يؤدي إلى تطور تدرج في الجهد الكهربائي على طول أنبوب الترسيب. وبالتالي، فإن الظاهرة مماثلة لجهد التدفق الذي نوقش أعلاه. يُعد جهد الترسيب بشكل عام تعقيدًا غير مرغوب فيه في تجربة الطرد المركزي الفائق. لتقليل حجم التأثير، عادةً ما يتم إجراء الطرد المركزي الفائق في وسائط ذات قوة أيونية عالية بحيث تكون الطبقة المنتشرة مضغوطة نسبيًا ويتم تقليل فصل الشحنة إلى الحد الأدنى.



شكل 2.9 اللزوجة النسبية لمحاليل النشا كدالة لتركيز الملح لإلكتروليتات 1:1، 1:2، و1:3.

2.4 الرحلان الكهربائي والظواهر ذات الصلة ELECTROPHORESIS AND RELATED PHENOMENA

تتضمن الظواهر الكهروحركية أطوارًا صلبة ثابتة، وتنشأ التأثيرات بسبب حركة محلول الإلكتروليت عبر الواجهة المكهربة. تنشأ العديد من الظواهر ذات الصلة عندما تكون الواجهة أيضًا حرة الحركة.

التأثير اللزوجة الكهربائية Electroviscous Effect

لزوجة المحلول الغرواني حساسة للغاية للقوة الأيونية للوسط. على سبيل المثال، تنخفض اللزوجة النسبية لمحلول من النشا القابل للذوبان، الموضحة في الشكل 2.9، بشكل كبير مع زيادة تركيز الإلكتروليت. للتأثير سببان: (1) تكون قيمة x_A كبيرة عند انخفاض القوة الأيونية؛ حيث يزيد الغلاف الأيوني السميك من الحجم الهيدروديناميكي الفعال للمادة الغروية، وبالتالي يزيد من السحب اللزج عندما يتحرك الجزيء في المحلول. (2) يؤدي التنافر الكهروستاتيكي للمجموعات الوظيفية المشحونة إلى تكوين ممتد لجزيء النشا. عندما تكون القوة الأيونية أعلى، يتم حماية التنافر بين المجموعات بواسطة الغلاف الأيوني ويتم اعتماد تكوين أكثر إحكاما. مرة أخرى، يتم تقليل الحجم الهيدروديناميكي الفعال وتكون لزوجة المحلول أقل. يمكن معالجة التأثير الأول نظريًا ولكنه عادةً ما يكون أصغر بكثير من التأثير الثاني.

عندما تتحرك الجسيمات الغروانية عبر محلول إلكتروليت تحت تأثير الجاذبية (كما هو الحال، على سبيل المثال، في جهاز الطرد المركزي الفائق)، فقد تترك الجسيمات بعضًا من غلافها الجوي الأيوني، خاصةً إذا كانت الطبقة المنتشرة سميكة جدًا (قوة أيونية منخفضة). وبالتالي، قد يصاحب الترسيب فصل الشحنة، مما يؤدي إلى تطور تدرج

في الجهد الكهربائي على طول أنبوب الترسيب. وبالتالي، فإن الظاهرة مماثلة لجهد التدفق الذي نوقش أعلاه. يُعد جهد الترسيب بشكل عام تعقيدًا غير مرغوب فيه في تجربة الطرد المركزي الفائق. لتقليل حجم التأثير، عادةً ما يتم إجراء الطرد المركزي الفائق في وسائط ذات قوة أيونية عالية بحيث تكون الطبقة المنتشرة مضغوطة نسبيًا ويتم تقليل فصل الشحنة إلى الحد الأدنى.

الرحلان الكهربائي Electrophoresis

إذا تم تطبيق مجال كهربائي (أو فرق جهد) عبر محلول يحتوي على جسيمات مشحونة، فإن الجسيمات تتسارع، وتصل بسرعة إلى سرعة نهائية حيث تتوازن القوة الكهربائية تمامًا مع قوة التثبيط الاحتكاكية أثناء تحرك الجسيمات عبر المحلول. تتميز ظاهرة الرحلان الكهربائي بناقلية الرحلان الكهربي electrophoretic mobility ، $\boldsymbol{u}$، والتي تُعرف بأنها السرعة لكل وحدة شدة مجال كهربائي:

$$\boldsymbol{u} = |\boldsymbol{v}| / |\boldsymbol{E}| \qquad (2.34)$$

إذا تم التعبير عن u بوحدة $m\ s^{1}$ و $\boldsymbol{E}$ بوحدة Vm^{-1}، فيجب أن تحتوي u على وحدات $m^2V^{-1}s^{-1}$. تتراوح قابلية الحركة النموذجية للأيونات الصغيرة العادية في المحلول المائي في حدود $5 \times 10^{-8}\ m^2V^{-1}s^{-1}$؛ وعادةً ما تكون قابلية الحركة للبروتينات في النطاق $(0.1\text{-}1) \times 10^{-8}\ m^2V^{-1}s^{-1}$. على الرغم من أنه يمكن فهم ظاهرة الرحلان الكهربائي نوعيًا على أنها حركة الجسيمات المشحونة في مجال كهربائي، إلا أن تفاصيل الحركة تعتمد على طبيعة الغلاف الجوي الأيوني المحيط بالجسيمات.

لننظر أولًا في حركة جسيم كروي صغير نصف قطره a عبر وسط لزوجته η. وفقًا لقانون ستوكس *Stokes' law*، فإن القوة اللزوجة التي تعارض الحركة هي

$$F_{visc} = -6\pi\eta a v \qquad (2.35)$$

حيث v هي سرعة الجسيم. من ناحية أخرى، فإن القوة الكهربائية التي تدفع الجسيم عبر المحلول هي

$$\boldsymbol{F_{elec}} = \boldsymbol{QE}$$

حيث $\boldsymbol{Q}$ هي الشحنة على الجسيم و $\boldsymbol{E}$ هي شدة المجال الكهربائي. إذا كانت كثافة الشحنة السطحية σ، فإن الشحنة الكلية على الجسيم هي $\boldsymbol{Q = 4\pi a^2 \sigma}$. بالنسبة لجسيم كروي يتحرك عبر محلول، فإن كثافة الشحنة الفعالة مرتبطة بجهد زيتا،

$$\sigma = \frac{\varepsilon\varepsilon_o\zeta}{a}\left(1 + \frac{a}{x_A}\right)$$

بجمع هذه التعبيرات، نحصل على القوة الكهربائية المؤثرة على الجسيم:

$$\boldsymbol{F_{elec}} = 4\pi a\varepsilon\varepsilon_o\zeta\boldsymbol{E}\left(1 + \frac{a}{x_A}\right)$$

عندما يصل الجسيم إلى السرعة النهائية، يكون التسارع صفرًا، ووفقًا لقانون نيوتن الثاني، يجب أن تكون محصلة القوى صفرًا. وبالتالي، لدينا

$$4\pi a\varepsilon\varepsilon_o\zeta \boldsymbol{E}\left(1+\frac{a}{x_A}\right)-6\pi a\eta v=0$$

وبالتالي، تكون ناقلية الارتحال الكهربي هي

$$\boldsymbol{u}=\frac{|\boldsymbol{v}|}{|\boldsymbol{E}|}=\frac{2\pi\varepsilon\varepsilon_o\zeta}{3\eta} \qquad (2.36)$$

حيث افترضنا أن x_A >> a. وبالتالي، تمثل المعادلة (2.36) نتيجة محدودة للجسيمات الكروية الصغيرة. عندما تقترب a/x_A من الواحد، يجب أن تزداد الحركة؛ ومع ذلك، فإن التباين أكثر تعقيدًا مما قد نتوقعه من هذه المعادلة.

يمكننا الحصول على تقدير للحركة الكهربية للجسيمات الكبيرة قيم a/x_A من خلال التحليل التالي. افترض أن الجسيم كبير جدًا مقارنة بحجم غلافه الجوي الأيوني. ثم نعتبر السطح مستويًا تقريبًا ونأخذ في الاعتبار الحركة النسبية للمحلول بعد السطح. الحساب، الذي يشبه إلى حد كبير حساب معامل الحركة الكهربية a^4، يعطي

$$\boldsymbol{u}=\frac{\varepsilon\varepsilon_o\zeta}{\eta} \qquad (2.37)$$

والتي يجب أن تكون القيمة المحددة لجسيم كبير جدًا.

الجسيمات المشحونة ذات الحجم المتوسط تشوه الخطوط الكهربائية و يتطلب الأمر قوة ونهجًا أكثر تطورًا. أظهرت حسابات أكثر دقة أن الحركة الكهربية هي (كما قد نتوقع) دالة لحجم الجسيمات وشكلها واتجاهها. ومع ذلك، وُجد أن الناقلية الكهربية تتناسب بشكل عام مع ثابت العزل الكهربائي وجهد زيتا، وتتناسب عكسيًا مع اللزوجة. تُكتب الحركة الكهربية أحيانًا على النحو التالي:

$$\boldsymbol{u}=\frac{f\varepsilon\varepsilon_o\zeta}{\eta} \qquad (2.38)$$

حيث f كمية بدون وحدة تعتمد على العوامل الهندسية. بالنسبة للجسيمات الكروية، تتغير f بسلاسة من 2/3 لـ $a <$ x_A إلى 1 لـ $a > 100\ x_A$.

مثال 2.5: قدر قيمة الناقلية الكهربية (ناقلية الرحلان الكهربائي) لجسيم نصف قطره 3 nm وجهد زيتا 20 mV في محلول مع $\varepsilon = 78.5$، و$\eta = 10^{-3}$ Pa.s، وقوة أيونية 1 mM.

I= 1 mM=0.001 mol L^{-1} (1000 L/m^3)= 1 mol m^{-3}

$$x_A = \sqrt{\frac{\varepsilon\varepsilon_o RT}{F^2 I}} = \sqrt{\frac{78.5 \times 8.854 \times 10^{-12}\ C^2\,J^{-1}m^{-1}(8.314\,J\,mol^{-1}K^{-1})(298\,K)}{(96500\,C\,mol^{-1})^2(1mol\,nm^{-3})}}$$

$$= 9.6\ \times 10^{-9}m = \ 9.6\,nm$$

بما أن $a < x_A$،

$$f=2/3$$

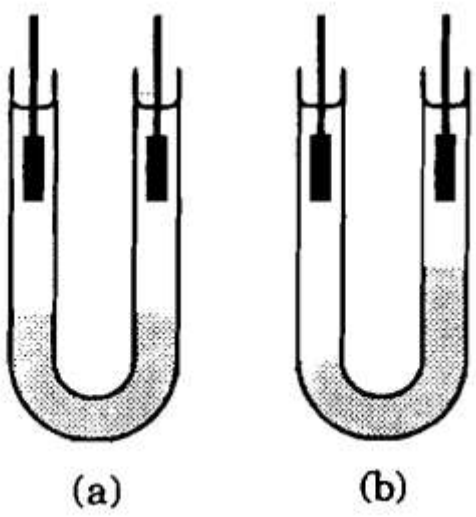
وبالتعويض في المعادلة (2.38)،

$$\boldsymbol{u} = \frac{(2/3)(78.5)(8.854 \times 10^{-12}\ C^2\,J^{-1}m^{-1})(0.020\,V)}{10^{-3}Pa.s} = 9.3\ \times 10^{-9}\,m^2s^{-1}V^{-1}$$

الرحلان الكهربائي العملي Practical Electrophoresis

على الرغم من أن المعادلة (2.38) لا تتضمن صراحةً سُمك الطبقة المنتشرة، x_A، فإن جهد زيتا يعتمد على x_A (أو C) كما هو موضح في المعادلة (2.33)، ويعتمد العامل الهندسي f على a/x_A. وبالتالي، من المتوقع أن تنخفض الحركة الكهربية مع زيادة القوة الأيونية لمحلول الإلكتروليت. كما أن الحركة تتناسب، بالطبع، مع كثافة الشحنة السطحية على الجسيم الغرواني المتحرك، ومن المتوقع أن تعتمد الحركة الكهربية، بالنسبة للبروتين، على الرقم الهيدروجيني، حتى عند قوة أيونية ثابتة؛ في الواقع، من المتوقع أن تصل الحركة الكهربية إلى الصفر عند الرقم الهيدروجيني المتساوي الكهربية. ونظرًا لاعتماد الحركة الكهربية على القوة الأيونية والرقم الهيدروجيني، تتوفر آلية للتحكم في حركية البروتين تُستخدم في تقنيات الفصل العملية.

في نقاشنا حتى الآن، افترضنا ضمنيًا أن تجارب الرحلان الكهربائي تُجرى على معلق من الجسيمات الغروانية في محلول سائل، وبالفعل، كانت التجارب المبكرة كذلك وهكذا، في التجارب الكلاسيكية التي أُجريت في ثلاثينيات القرن العشرين، وجد تيسيليوس أنه يمكن قياس قابلية الحركة الكهربية لجزيئات البروتين في المحلول باستخدام طريقة الحدود المتحركة. كان جهاز تيسيليوس Tiselius' apparatus في الأساس أنبوبًا على شكل حرف U، موضحًا بشكل مبسط للغاية في الشكل 2.10. صُمم الأنبوب بحيث يوضع محلول المادة الغروانية في قاعه، وتُوضع طبقة من المذيب (المحتوي على إلكتروليت) فوقه على كلا الجانبين. ثم وُضعت أقطاب كهربائية في طرفي الأنبوب على شكل حرف U، وطُبق جهد كهربائي عالي. عندما هاجرت جزيئات البروتين في المحلول، ظل الحد الفاصل بين منطقتي المحلول سليمًا، ولوحظ أنه يتحرك بسرعة ترتبط بسهولة بالحركة الكهربية للبروتين. لتقليل اختلاط المحاليل بالحمل الحراري وعدم وضوح الحدود، كان من الضروري تنظيم درجة حرارة أنبوب حرف U بعناية فائقة، وبما أن معدل تغير كثافة الماء مع درجة الحرارة يكون أصغر ما يمكن بالقرب من الحد الأقصى للكثافة (4 درجات مئوية)، فقد تم الحصول على أفضل النتائج عندما تم تنظيم درجة حرارة النظام عند حوالي 2-3 درجات مئوية. عمليًا، لوحظت الحدود عن طريق قياس معامل الانكسار. يمكن فصل المخاليط المعقدة إلى حد ما عن طريق تقنيات الرحلان الكهربائي لتيسيليوس.



الشكل 2.10 طريقة الحدود المتحركة لقياس قابلية الحركة الكهربية. (a) الحالة الأولية مع وجود محلول بروتيني في طبقات أسفل أنبوب حرف U. (b) بعد مرور التيار، تحركت الحدود بين محلول الغرواني ومحلول الإلكتروليت.

حدث تقدم كبير في فائدة الرحلان الكهربائي مع دمج الهجرة الكهربية مع كروماتوغرافيا الورق. باستخدام دعامة صلبة من ورق الترشيح، يمكن التخلص من معظم المشاكل المرتبطة بالخلط الحراري في المحلول، كما يمكن تقليل عدم وضوح حدود المناطق بسبب الانتشار. ويمكن الحصول على مزيد من التحسين إذا تم استخدام دعامة صلبة أكثر تجانسًا مثل هلام النشا أو السليلوز بدلًا من الورق.

تتجاوز تقنيات الرحلان الكهربائي المتعددة المتاحة الآن، بما في ذلك مجموعة من الإجراءات للكشف عن جزيئات البروتين، المساحة المتاحة هنا. ستكون هناك حاجة إلى عدة فصول طويلة نوعًا ما لإنصاف الموضوع، ويُرجى من القارئ الرجوع إلى نص أكثر تخصصًا لمزيد من التفاصيل.

كان آرني دبليو. كي. تيسيليوس Arne W. K. Tiselius (1902-1971) أستاذًا في جامعة أوبسالا، وله اهتمامات بحثية في الكيمياء الفيزيائية الحيوية. حصل على جائزة نوبل في الكيمياء عام 1948 عن عمله في مجال الرحلان الكهربائي.

2.5 تأثيرات الطبقة المزدوجة للقطب الكهربي ELECTRODE DOUBLE-LAYER EFFECTS

على عكس جزيء البروتين حيث يكون جهد السطح والغلاف الجوي الأيوني استجابة لدرجة حموضة المحلول وقوته الأيونية، يمكن التحكم في جهد القطب الكهربي، وبالتالي طبيعة الطبقة المزدوجة، بواسطة دوائر خارجية. يسمح هذا التحكم بإجراء دراسات تجريبية كمية لتأثيرات الطبقة المزدوجة. في هذا القسم، سنناقش تأثيرين لهما عواقب مهمة في التجارب الكهروكيميائية التي سيتم وصفها في الفصول اللاحقة.

الشعرية الكهربائية Electrocapillarity

يتبين أن التوتر السطحي عند الحدود البينية بين القطب الكهربائي والمحلول هو دالة لفرق الجهد بين القطب الكهربائي والمحلول. عندما يكون القطب الكهربائي مادة أكثر صلابة، يصعب تمييز تأثيرات التوتر السطحي، ولكن عندما يكون القطب الكهربائي غير صلب، مثل قطرة الزئبق، تكون التأثيرات أكثر وضوحًا. في قطب الزئبق المتساقط، يُسمح للزئبق بالتدفق عبر أنبوب شعري دقيق الثقب مغمور في محلول الإلكتروليت. تتشكل قطرة زئبق في نهاية الأنبوب الشعري

وتنمو في الحجم حتى تصبح ثقيلة جدًا بحيث لا يمكن دعمها بواسطة التوتر السطحي. وبالتالي، تنعكس التغيرات في التوتر السطحي في التغيرات في الحد الأقصى لحجم قطرة الزئبق، أو إذا كان التدفق عبر الأنبوب الشعري ثابتًا، في عمر قطرة الزئبق

لنفترض وجود قطرة زئبق متصلة بأنبوب شعري مملوء بالزئبق ومعلقة في محلول إلكتروليت. إذا تم توفير قطب كهربائي ثانٍ، فيمكننا تغيير فرق الجهد بين الزئبق والمحلول، وبالتالي إحداث شحنة موجبة أو سالبة على قطرة الزئبق عن طريق تمرير تيار صغير عبر الدائرة الخارجية. وبالمثل، يمكننا تغيير حجم القطرة عن طريق السماح للزئبق بالتدفق عبر الأنبوب الشعري. يتضمن تمدد القطرة زيادة في مساحة السطح، وبالتالي يتم بذل شغل ضد التوتر السطحي، $dw=\gamma dA$. وبالمثل، يتم بذل شغل كهربائي عندما تكون القطرة مشحونة، $dw=\Phi dQ$. وبالتالي، عند درجة حرارة وضغط وتركيب ثابتين، يكون التغير في طاقة جيبس الحرة

$$dG = \gamma dA + \Phi dQ$$

يمكن تكامل هذه المعادلة

$$G = \gamma A + \Phi Q$$

وإعادة تفاضلها

$$dG = ydA + Ad\gamma + \Phi dQ + Qd\Phi$$

طرح التعبيرين لـ dG يعطي شكلاً من أشكال معادلة جيبس-دوهيم،

$$Ad\gamma + Qd\Phi = 0$$

بإدخال كثافة الشحنة السطحية، $\sigma = Q/A$، لدينا

$$\left(\frac{\partial \gamma}{\partial \Phi}\right)_{T,P} = -\sigma$$

والتعويض عن σ من المعادلة (2.13) يعطي

$$\left(\frac{\partial \gamma}{\partial \Phi}\right)_{T,P} = -\frac{\varepsilon \varepsilon_o \Phi}{x_A} \qquad (2.39)$$

تكامل المعادلة (2.39) يعطي

$$\gamma = \gamma_0 - \frac{\varepsilon \varepsilon_o \Phi^2}{2x_A} \qquad (2.40)$$

يجب أن يكون رسم التوتر السطحي مقابل جهد الخلية قطع مكافئًا مع أقصى حد عندما يكون فرق جهد القطب-المحلول صفرًا

إذا تدفق الزئبق عبر الأنبوب الشعري بمعدل ثابت **u** (كتلة لكل وحدة زمنية)، فإن كتلة القطرة بعد الزمن t تكون $m = ut$. قوة الجاذبية (الوزن)، المصححة لطفو المحلول، هي

$$\boldsymbol{F}=utg(1-d/d_{Hg})$$

حيث d وd_{Hg} هما كثافة المحلول والزئبق، على التوالي، وg هو عجلة الجاذبية الأرضية. قوة التوتر السطحي التي تربط القطرة بالأنبوب الشعري هي

$$\boldsymbol{F} = 2\pi r_c\gamma$$

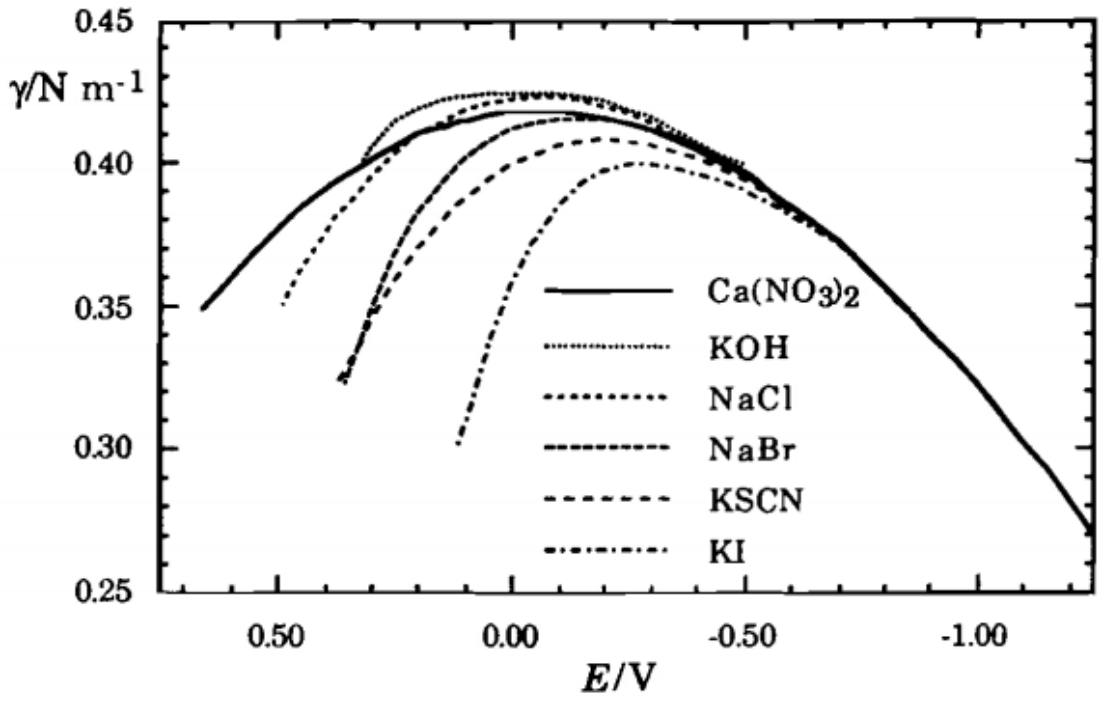
حيث r_c هو نصف قطر تجويف الأنبوب الشعري. تكون هاتان القوتان في حالة توازن في اللحظة التي تسبق سقوط القطرة من الأنبوب الشعري ($t= t_d$). وبالتالي، إذا تم قياس t_d وu وd وr_c، فيمكن حساب التوتر السطحي

$$\gamma = \frac{ut_d g(1-d/d_{Hg})}{2\pi r_C} \qquad (2.41)$$

تظهر بعض البيانات النموذجية من عمل غراهام Grahame في الشكل 2.11 لعدة محاليل إلكتروليتية مائية ذات قوة أيونية متساوية. تُظهر منحنيات الشكل 2.11 السلوك النوعي الذي تنبأ به المعادلة (2.41). ومع ذلك، تتنبأ النظرية البسيطة بمنحنيات متطابقة لجميع الإلكتروليتات ذات القوة الأيونية المتساوية. تتطابق منحنيات الشكل 2.11 عند الجهود السالبة ولكنها تُظهر سلوكًا مختلفًا نوعًا ما بالقرب من الصفر أو عند الجهود الموجبة. عندما تكون قطرة الزئبق مشحونة إيجابيًا، من المتوقع أن تتركز الأنيونات بالقرب من سطح القطب، ويشير السلوك المختلف إلى تفاعلات محددة للأنيونات المختلفة مع السطح. يبدو أن القواعد "اللينة" مثل I^- وSCN^- تتفاعل بقوة أكبر من القواعد "الصلبة" مثل OH^- وCl^- وNO_3^-. نظرًا لأنه يمكن اعتبار الزئبق حمضًا لينًا، فمن المرجح أن يتضمن التفاعل درجة معينة من تكوين الروابط الكيميائية، ونقول إن الأنيونات تُمتص كيميائيًا على سطح الزئبق. عندما يصبح الجهد سالبًا بدرجة كافية، يتم امتصاص الأنيونات وجميع تندمج المنحنيات معًا، مما يشير إلى أن الكاتيونات (على الأقل Na^+ وK^+ وCa^{2+}) لا تتفاعل بشكل خاص مع سطح الزئبق، حتى عندما يكون مشحونًا سالبًا للغاية.

من الشائع ملاحظة أن زمن سقوط قطب كهربائي زئبقي ساقط يعتمد على الجهد، والذي يختلف عادةً بعامل تور 2 أو أكثر على النطاق الذي يمكن الوصول إليه تجريبيًا. يُلاحظ أحيانًا سلوك أكثر تعقيدًا عند امتزاز المواد الخافضة للتوتر السطحي على سطح القطب. نظرًا لأن الامتزاز غالبًا ما يعتمد على الجهد، تُلاحظ أحيانًا تغيرات سريعة جدًا في التوتر السطحي (وبالتالي زمن السقوط) مع الجهد.

ديفيد سي. غراهام David C. Grahame (1912-1958) أستاذًا للكيمياء في كلية أمهرست. ويُذكر بدراساته الدقيقة والشاملة للغاية للطبقة الكهربائية المزدوجة.



شكل 2.11 التوتر السطحي للزئبق عند ملامسته لمحاليل إلكتروليتية مائية مختلفة. يتم ضبط مقياس الجهد بحيث يحدث جهد صفري عند الحد الأقصى للكهرباء الشعرية و إلكتروليت غير نشط شعريًا.

السعة ثنائية الطبقة Double-Layer Capacitance

عندما ينخفض الجهد المطبق على قطب كهربائي مغمور في محلول إلكتروليت من الصفر، تصبح الشحنة السطحية سالبة ويجب أن تزداد الشحنة الفراغية الصافية للطبقة المزدوجة للحفاظ على الحياد الكهربائي الكلي. وبالمثل، يجب أن تؤدي زيادة جهد القطب الكهربائي إلى شحنة فراغية سالبة صافية. من وجهة نظر الدائرة الكهربائية الخارجية، تتصرف الطبقة المزدوجة كمكثف، حيث تعمل على تخزين الشحنة الكهربائية

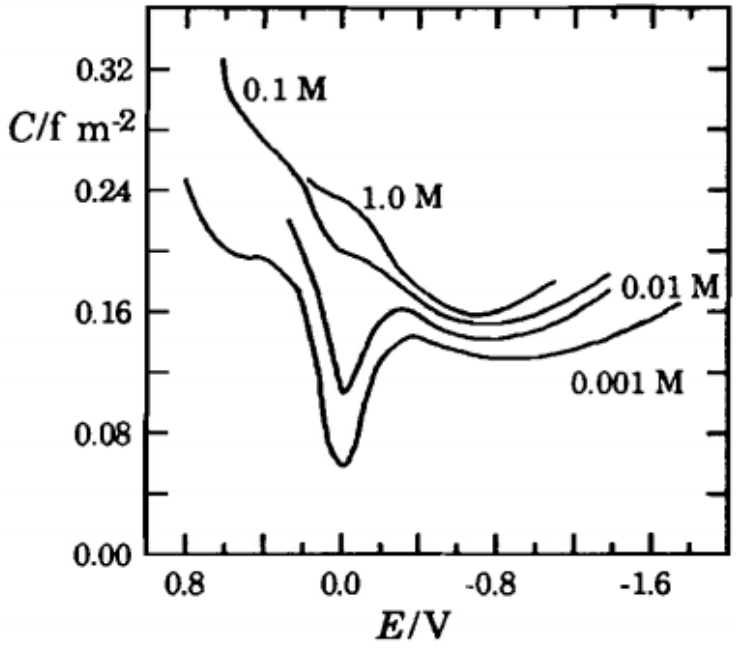
تُعرَّف السعة بأنها نسبة الشحنة المخزنة إلى الجهد المطبق، أو، بشكل أكثر ملاءمة في هذه الحالة، كمشتق (السعة التفاضليةdifferential capacitance).

$$C = \frac{dQ}{d\Phi} \qquad (2.42)$$

إذا اعتبرنا أن C هي السعة لكل وحدة مساحة (السعة)، فيمكننا استبدال Q بكثافة الشحنة السطحية σ . لنأخذ أولاً سعة طبقة جوي، C_G. بتفاضل المعادلة (2.13)، نحصل على

$$C_G = \frac{\varepsilon\varepsilon_o}{x_A} \qquad (2.43)$$

يوضح حساب أكثر دقة (انظر المسائل) أن C_G هي دالة لـ a وأن المعادلة (2.43) تمثل الحد الأدنى للسعة. تتم ملاحظة الحدود الدنيا تجريبياً وتوفر طريقة لتحديد جهد الشحنة الصفرية للقطب الكهربائي. يظهر الشكل 2.12 منحنيات السعة مقابل الجهد لبعض محاليل فلوريد الصوديوم المائية.



شكل 2.12 سعة قطب كهربائي على شكل قطرة زئبقية عند ملامسة محاليل NaF المائية، [NaF] = 0.001, 0.01, 0.1, 1.0 M ، كدالة للجهد المقاس باستخدام قطب كالوميل عادي (1M KCI). يتوافق جهد السعة الدنيا مع الحد الأقصى للتوتر الكهربي الشعري (أي الحد الأقصى للتوتر بين الحدود الفاصلة، (انظر الشكل 2.11).

مثال 2.6: احسب سعة طبقة جوي لمحلول إلكتروليت 1:1 بتركيزات 0.001 M و0.01 و0.1. سماكة الطبقة المزدوجة لهذه التركيزات هي (الجدول 2.1) 9.6 nm، 3.0، و0.96. بافتراض أن ثابت العزل الكهربائي للماء النقي (ε = 78.5)، فإن التعويض في المعادلة (2.43) يعطي

عند التركيز 0.1 M (x_A=0.96 nm):

$$C_G = \frac{\varepsilon\varepsilon_o}{x_A} = \frac{(78.5)(8.854 \times 10^{-12}\ C^2\,J^{-1}m^{-1})}{0.96\ \times 10^{-9}\,m} = 0.72\ F\,m^2$$

وبالمثل،

عند التركيز 0.01 M (x_A=3.0 nm): $C_G = 0.23\ F\,m^2$

وعند التركيز 0.001 M (x_A=9.6 nm): $C_G = 0.072\ F\,m^2$

يمر منحنى محلول NaF بتركيز 0.001 M في الشكل 2.12 بحد أدنى يبلغ حوالي 0.06 Fm^{-2} ، وهو ما يتفق تمامًا مع القيمة المحسوبة في المثال 2.6 بالنظر إلى بساطة النظرية. ومع ذلك، فإن الحد الأدنى لسعة محلول NaF بتركيز M 0.01 هو حوالي 0.1 Fm^{-2}، وبالنسبة لمحلول NaF بتركيز 0.1 M ، فإن السعة المرصودة عند الحد الأقصى للشعيرات الكهربائية هي 0.2 Fm^{-2} فقط، وهي أقل بكثير من القيم المحسوبة، 0.23 و0.72 Fm^{-2}. علاوة على ذلك، يختفي الحد الأدنى للسعة عند Φ =0 تقريبًا بالنسبة للمحاليل المركزة. ليس من الصعب إيجاد سبب هذه التناقضات

الظاهرة: لقد أهملنا تأثير الأيونات المثبتة وثنائيات أقطاب المذيب على السطح الذي يشكل طبقة هلمهولتز. وهذه تساهم أيضًا في السعة من وجهة نظر الدائرة الخارجية، تتصرف هاتان المساهمتان - C_H لطبقة هيلمهولتز وC_G لطبقة جوي - كسعات متصلة على التوالي. وبالتالي، تُعطى السعة الكلية المرصودة بواسطة:

$$1/C = 1/C_H + 1/C_G$$

أو

$$C = \frac{C_H C_G}{C_H + C_G} \qquad (2.44)$$

بالنسبة للمحاليل المخففة، تكون سعة الطبقة المنتشرة C_G صغيرة مقارنة بمساهمة طبقة هيلمهولتز الثابتة تقريبًا، بحيث تكون $C \approx C_G$. عندما تصبح الطبقة المنتشرة أكثر تماسكًا وتصبح سعتها كبيرة مقارنة بطبقة هيلمهولتز، يجب أن تهيمن المساهمة الأخيرة. في الواقع، وُجد أنه عند الجهد الصفري، تزداد سعة الطبقة المزدوجة في البداية مع التركيز ثم تستقر. في حالة محاليل NaF الملامسة للزئبق، يبدو أن مساهمة هيلمهولتز في سعة الطبقة المزدوجة عند $\Phi = 0$ تساوي تقريبًا $0.29\ \mathrm{F\ m^{-2}}$.

2.6 نظرية ديباي-هوكل DEBYE-HÜCKEL THEORY

في عام 1923، وجد ديباي Debye وهوكل Hückel طريقة لحساب معاملات النشاط الأيوني لمحاليل الإلكتروليت المخففة. الفكرة الأساسية للنظرية هي أنه، كما هو الحال في الأسطح المشحونة التي درسناها، تمتلك الأيونات الفردية غلافًا جويًا من الأيونات ذات الشحنة المعاكسة. من خلال حساب الطاقة الحرة الكهروستاتيكية لتفاعل أيون مع غلافه الجوي، يمكن الحصول على تقدير لمعامل النشاط. تبدأ نظرية ديباي-هوكل بوصف جوي-تشابمان للغلاف الجوي للأيونات المشتق من معادلة بواسون-بولتزمان الخطية.

كان بيتر جيه دبليو ديباي Peter J. W. Debye (1884-1966) أحد أبرز الكيميائيين الفيزيائيين في هذا القرن. شغل مناصب في جامعات زيورخ وأوتريخت وغوتنغن ولايبزيغ وبرلين، واستقر أخيرًا في جامعة كورنيل خلال الحرب العالمية الثانية. وقد قُدِّمت مساهماته في نظرية الإلكتروليت بشكل كبير خلال فترة عمله في المعهد التقني الفدرالي العالي في زيورخ في عشرينيات القرن العشرين. إريك هوكل Huckel Erich (1896-1980) أحد طلاب ديباي؛ واستمر تعاونهما خلال معظم عشرينيات القرن العشرين، حيث أصبح هوكل رائدًا في كيمياء الكم.

حساب معامل الفعالية الأيوني *Calculation of Ionic Activity Coefficient*

نبدأ بتحديد الجزء الديناميكي الحراري من الحُجة. يُعطى الجهد الكيميائي لنوع i بالمعادلة

$$\mu_i = \mu_i^\circ + RT \ln a_i \qquad (2.45)$$

حيث μ_i هو الجهد الكيميائي لـ i في حالته القياسية، وa_i هو الفعاليةه. إذا كانت الحالة القياسية هي محلول مثالي 1 M، ففي المحلول المثالي، تكون الفعالية مطابقًة للتركيز المولاري. بافتراض أن الجهد الكيميائي للحالة القياسية لا يتأثر باعتبارات عدم المثالية، فإن الجهد الكيميائي في المحلول المثالي الافتراضي يكون

$$\mu_i(\text{Ideal}) = \mu_i^\circ + RT\ln C_i$$

إذا افترضنا الآن أن الانحراف عن المثالية يرجع بالكامل إلى التفاعلات الكهروستاتيكية للأيون مع محيطه، فإن المساهمة الكهربائية في الجهد الكيميائي هي

$$\mu_i(\text{elec}) = \mu_i - \mu_i(\text{ideal})$$

$$\mu_i(\text{elec}) = RT\ln a_i - RT\ln C_i$$

وبما أن نسبة الفعالية إلى التركيز هي معامل الفعالية، فلدينا

$$\gamma_i = a_i/C_i$$

(2.46)

وبالتالي التعويض عن قيمة C_i من المعادلة (2.46) في المعادلة الاخيرة نحصل على العلاقة التالية:

$$\mu_i(\text{elec}) = RT\ln \gamma_i \qquad (2.47)$$

وبالتالي، إذا استطعنا حساب المساهمة الكهروستاتيكية في الجهد الكيميائي لأيون، فسيكون لدينا معامل الفعالية.

لنفترض أن أيونًا مشحونًا محاطًا بغلافه الأيوني z_ie، ونفترض أن الجهد الكهربائي على سطح الأيون هو Φ. نحن الآن، نأخذ في الاعتبار العملية الافتراضية من غلاف الأيون. لحظ حتى قيمة شحنته الفعلية، والتي تساهم في هذه الحالة في الجهد الكيميائي. الان ضع في اعتبارك العملية الافتراضية لشحن أيون غير مشحون في البداية بشكل عكسي حتى يصل إلى شحنته الفعلية z_ie. الشغل المنجز في عملية الشحن هذه هو التغير في طاقة جيبس الحرة، والتي في هذه الحالة هي المساهمة الكهربائية في الجهد الكيميائي:

$$\mu_i(elec) = \int_0^{z_ie} \Phi dQ \qquad (2.47)$$

حيث Φ هي المساهمة في الجهد من الغلاف الجوي للأيون. لاحظ أن هذا الجهد الكيميائي يحتوي على وحدات طاقة لكل أيون؛ سنحولها إلى أساس مولي لاحقًا.

بالنسبة لجسيم كروي نصف قطره a، يرتبط جهد السطح Φ_a بكثافة الشحنة السطحية σ بواسطة (انظر المسائل)

$$\Phi_a = \frac{\sigma a}{\varepsilon\varepsilon_0(1 + a/x_A)}$$

حيث ε هو ثابت العزل الكهربائي للوسط وx_A هو سُمك الغلاف الأيوني (يُسمى طول ديباي Debye length في هذا السياق). إذا كانت Q هي الشحنة الكلية على الأيون، فإن كثافة الشحنة السطحية تكون

$$\sigma = \frac{Q}{4\pi a^2}$$

عندئذٍ يكون لدينا

$$\Phi_a = \frac{Q}{4\pi\varepsilon\varepsilon_0}\frac{1}{a(1+a/x_A)} \qquad (2.49)$$

لإجراء الحساب الديناميكي الحراري، نحتاج إلى الجهد عند موقع الأيون بسبب الغلاف الأيون. تحتوي المعادلة (2.49) على مساهمات من كل من الغلاف الأيوني والأيون المركزي أو أيون الاختبار. ومع ذلك، يمكن حساب المساهمة الأخيرة بسهولة:

$$\Phi_{central}(a) = \frac{Q}{4\pi\varepsilon\varepsilon_0 a}$$

بطرح هذا من المعادلة (2.49)، نحصل على مساهمة الغلاف الأيوني

$$\Phi_{atm}(a) = -\frac{Q}{4\pi\varepsilon\varepsilon_0}\frac{1}{a+x_A}$$

بتعويض هذا التعبير في المعادلة (2.48) والتكامل،

$$\mu_i(elec) = -\frac{1}{4\pi\varepsilon\varepsilon_0}\frac{1}{a+x_A}\int_0^{z_i e} QdQ$$

$$\mu_i(elec) = -\frac{z_i^2 e^2}{8\pi\varepsilon\varepsilon_0}\frac{1}{a+x_A}$$

أخيرًا، نعوض بهذا التعبير في المعادلة (2.47)، ونحل قيمة $\ln\gamma_i$. وعند القيام بذلك، نضرب أيضًا في عدد أفوجادرو للتحويل إلى أساس مولي المعادلة الناتجة هي

$$ln\gamma_i = -\frac{z_i^2 e^2}{8\pi\varepsilon\varepsilon_0 kT}\frac{1}{a+x_A} \qquad (2.50)$$

متوسط معاملات النشاط الأيوني Mean Ionic Activity Coefficients

لسوء الحظ، لا توجد طريقة للحصول على فعالية أيون مفرد أو معاملات فعالية من القياسات التجريبية. لذلك، يجب أن نتوقف للحظة لاستنتاج العلاقة بين معاملات فعالية الأيون المفرد المحسوبة باستخدام نظرية ديباي-هوكل ومعاملات النشاط القابلة للقياس فعليًا.

لنفترض وجود إلكتروليت، والذي عند إذابة مول واحد، يعطي ν_1 مول من الكاتيونات وν_2 مول من الأنيونات. نُعرّف متوسط الجهد الكيميائي للإلكتروليت بأنه

$$\mu_{\pm} = \frac{v_1\mu_1 + v_2\mu_2}{v_1 + v_2} \qquad (2.51)$$

حيث ترتبط $\mu_{\pm}$ بمتوسط النشاط $a_{\pm}$ بواسطة

$$\mu_{\pm} = \mu_{\pm}^{o} + RTlna_{\pm} \qquad (2.52)$$

باستبدال المعادلات التناظرية للجهود الكيميائية للأيون المفرد، المعادلة (2.45)، في المعادلة (2.51) نحصل على

$$\mu_{\pm} = \frac{1}{v}(\mu_1^o v_1 + \mu_2^o v_2) + RTln\left(a_1^{v_1/v}\, a_2^{v_2/v}\right) \qquad (2.53)$$

حيث $v = v_1 + v_2$. بمقارنة المعادلتين (2.52) و(2.53)، نرى أن متوسط الفعالية الأيونية مرتبط بفعالية الأيون المفرد بواسطة

$$a_{\pm} = a_1^{v_1/v}\, a_2^{v_2/v} \qquad (2.54)$$

بما أن $a_{\pm} = C_{\pm}\gamma_{\pm}$ و $a_1 = C_1\gamma_1$ ، فإن المعادلة (2.54) تعني العلاقات التالية:

$$a_{\pm}^{v} = a_1^{v_1}\, a_2^{v_2} \qquad (2.55a)$$

$$C_{\pm}^{v} = C_1^{v_1}\, C_2^{v_2} \qquad (2.55b)$$

$$\gamma_{\pm}^{v} = \gamma_1^{v_1}\, \gamma_2^{v_2} \qquad (2.55c)$$

ولكن، بما أن $C_1 = v_1C$ و$C_2 = v_2C$، فإن $C_{\pm}$ ليس تركيز الإلكتروليت المولي العادي C، ولكنه

$$C_{\pm} = C(a_1^{v_1}\, a_2^{v_2})^{1/v} \qquad (2.56)$$

مثال 2.7: حدد العلاقة بين متوسط التركيز الأيوني $C_{\pm}$ والتركيز المولي العادي C للإلكتروليتات الثنائية ذات الشحنات الأيونية من 1 إلى 4.

بالنسبة للإلكتروليت المتماثل (1:1، 2:2، إلخ)، $v_1 = v_2 = 1$، $v = 2$. وبالتالي

$$C_{\pm} = C(v_1^{v_1}\, v_2^{v_2})^{1/v} = C(1 \times 1)^{\frac{1}{2}} = C\sqrt{1 \times 1} = C$$

أي أن $C_{\pm} = C$

بالنسبة للإلكتروليت 1:2، $v_- = 1$، $v_+ = 2$، $v = 3$

$$C_{\pm} = C(a_+^{v_+}\, a_-^{v_-})^{1/v} = C(2 \times 1)^{\frac{1}{3}} = C\sqrt[3]{1 \times 2} = 1.587C$$

وتتولد الحسابات المماثلة وفقًا للجدول التالي:

Electrolyte	$C_{\pm}/C$	Electrolyte	$C_{\pm}/C$
1:1	1.000	2:3	2.551
1:2	1.587	2:4	3.175
1:3	2.280	3:3	1.000
1:4	3.031	3:4	3.536
2:2	1.000	4:4	1.000

يمكننا الآن ربط متوسط معامل الفعالية الأيوني $\gamma_{\pm}$ بمعاملات الفعاليات الأيونية المحسوبة γ_{+} و γ_{-}. بأخذ لوغاريتم المعادلة (2.55c) نحصل على

$$vln(\gamma_{\pm}) = v_1 ln(\gamma_1) + v_2 ln(\gamma_2)$$

وباستبدال المعادلة (2.50) في هذا التعبير، نحصل على:

$$ln\gamma_{\pm} = -\frac{e^2}{8\pi\varepsilon\varepsilon_0 kT}\frac{1}{a + x_A}\frac{v_1 z_1^2 + v_2 z_2^2}{v_1 + v_2}$$

ولكن، بما أن $|v_1 z_1| = |v_2 z_2|$، فإن الحد الثالث على اليمين يُختزل إلى $|z_1 z_2|$، ويتبقى لدينا

$$ln\gamma_{\pm} = -\frac{e^2|z_1 z_2|}{8\pi\varepsilon\varepsilon_0 kT}\frac{1}{a + x_A}$$

بتذكر أن x_A يتناسب عكسيًا مع الجذر التربيعي للقوة الأيونية، المعادلة (2.8)، يمكننا إعادة كتابة هذا التعبير من حيث القوة الأيونية:

$$log\gamma_{\pm} = -\frac{A|z_1 z_2|\sqrt{I}}{1 + Ba\sqrt{I}} \qquad (2.57)$$

في المعادلة (2.57)، A وB ثابتان، I هي القوة الأيونية بوحدات التركيز mol L^{-1}، وقد حولناها إلى لوغاريتمات شائعة. بإدخال قيم الثوابت وبافتراض درجة حرارة 25 درجة مئوية وثابت العزل الكهربائي للماء (78.54)، يمكننا كتابة

$$log\gamma_{\pm} = -\frac{0.5092|z_1 z_2|\sqrt{I}}{1 + 3.29a\sqrt{I}} \qquad (2.58)$$

في المعادلة (2.58)، القوة الأيونية و$|z_1 z_2|$ معروفة لأي محلول إلكتروليت معين. ادخال المعامل a (بالنانومتر) في النظرية كنصف قطر أيوني. ومع ذلك، عند الانتقال من معاملات الفعالية لأيون واحد إلى متوسط معاملات الفعالية الأيونية، فقد معناه البسيط، ويجب اعتباره معاملًا قابلًا للتعديل ليناسب معاملات النشاط النظري للتجربة عند قوة أيونية منخفضة، يمكن إهمال الحد الثاني في مقام المعادلة (2.58) مقارنةً بالواحد، ويكون لدينا الشكل المحدود لنظرية ديباي-هوكل:

$$log\gamma_{\pm} = -0.5092|z_1 z_2|\sqrt{I} \qquad (2.59)$$

لا تحتوي المعادلة (2.59) على أي معلمات قابلة للتعديل، وبالتالي فهي تنبؤ مطلق لمعاملات الفعالية.

التحديد التجريبي لمعاملات الفعالية Experimental Determination of Activity Coefficients

تُحدد الكميات الديناميكية الحرارية مثل المحتوى الحراري أو الطاقات الحرة للتكوين، وجهود نصف الخلية، وثوابت تفكك الحمض والقاعدة، وثوابت حاصل الذوبانية، وثوابت التكوين المعقد، وما إلى ذلك، بشكل عام كدوال للتركيز، وتُستقرى إلى تخفيف لانهائي. نظرًا لأن معاملات الفعالية تقترب من الواحد عند التخفيف اللانهائي، فإن هذه الكميات المجدولة تشير إلى حلول مثالية. بمجرد معرفة تغير الطاقة الحرة لعملية حل مثالي، يمكن أن تُعطي المقارنة مع قيم ΔG^o المحددة للتركيزات المحدودة معاملات الفعالية.

يمكن تحديد فعالية المذيب أو المذاب المتطاير من قياسات ضغط البخار، ويتم حساب معاملات الفعالية من انحراف الضغط المقاس عن السلوك المثالي - قانون راؤول أو قانون هنري. يمكن أيضًا تحديد معاملات فعالية المذاب من بيانات نقطة التجمد أو الضغط الاسموزي. يجب الرجوع إلى نص في الكيمياء الفيزيائية لمزيد من التفاصيل حول هذه الطرق.

في قياس جهد الخلية، يُعطى الجهد بواسطة معادلة نيرنست، المعادلة (1.18). مع

$$a = C_i\gamma_i$$

يمكن كتابة معادلة نيرنست على هيئة

$$E + \frac{RT}{nF} lnF(C_i) = E + \frac{RT}{nF} lnF(\gamma_i)$$

إذا كانت التركيزات C_i وجهد الخلية E معروفة، فيمكن رسم الجانب الأيسر من هذه المعادلة، عادةً مقابل الجذر التربيعي للقوة الأيونية. يعطي الاستقراء إلى $I = 0$ جهد الخلية القياسي E^o، وبمعرفة هذه الكمية، يمكن تحديد معاملات الفعالية.

مثال 2.8: ضع في اعتبارك الخلية

$$Pt|H_2(g)|HCl(aq)|AgCl(s)|Ag$$

مع تفاعل الخلية

$$2AgCl(s) + H_2(g) \rightarrow 2Ag(s) + 2H^+(aq) + 2Cl^-(aq)$$

يُعطى الجهد بواسطة

$$E = E^o - \frac{RT}{2F} ln\frac{[H^+]^2[Cl^-]^2}{P_{H_2}} - \frac{RT}{2F} ln\gamma_{H^+}^2\gamma_{Cl^-}^2$$

حيث افترضنا السلوك المثالي لـ H_2g). بما أن

$$\gamma_{\pm}^2 = \gamma_{H+}\ \gamma_{Cl-}$$

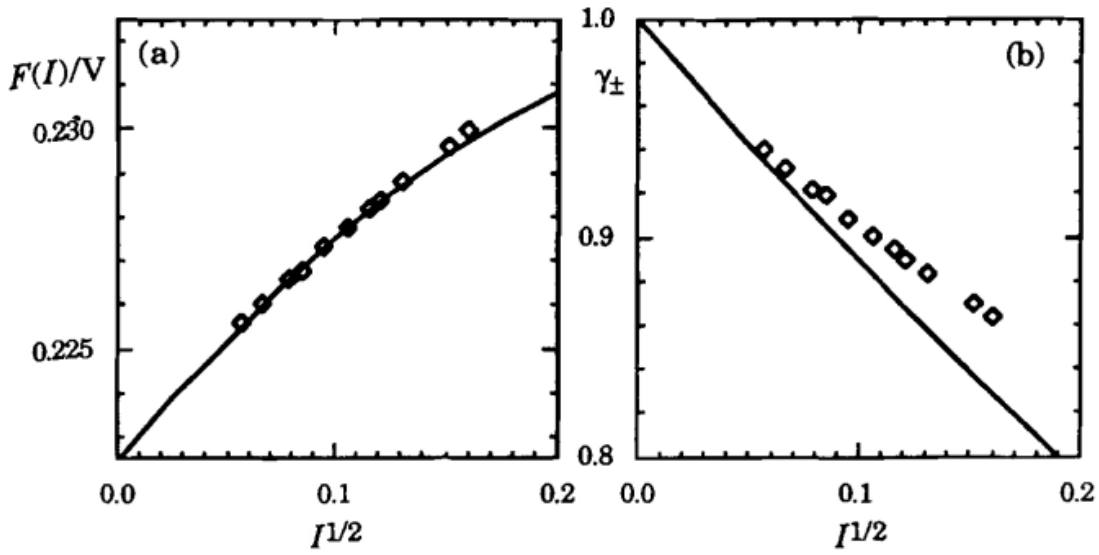
يمكن إعادة ترتيب معادلة نيرنست إلى

$$F(I) = E + \frac{RT}{2F} ln \frac{[H^+]^2[Cl^-]^2}{P_{H_2}} = E^o - \frac{2RT}{F} ln\gamma_{\pm}$$

يُرسم الجانب الأيسر من هذا التعبير، $F(I)$ مقابل $\sqrt{I}$، في الشكل 2.13a. امتداد الخط المستقيم إلى $I=0$ ينتج E° = 0.2224 V. طرح E^o من كل قيمة لـ $F(I)$ وإعادة الترتيب يعطي

$$\gamma_{\pm} = exp \frac{F[E^o - F(I)]}{2RT}$$

تُرسم قيم $\gamma_{\pm}$ في الشكل 2.13b مع القيم المحسوبة من المعادلة (2.59).



شكل 2.13 (a) جهد الخلية المصحح $F(I)$ لخلية المثال 2.8 كدالة للجذر التربيعي للقوة الأيونية. يتوافق الخط المتصل مع مطابقة البيانات بأقل مربعات للقطع المكافئ. (b) متوسط معاملات الفعالية، $\gamma_{\pm}$ ، المحسوبة من جهود الخلية. يتوافق الخط المتصل مع معاملات الفعالية المحسوبة باستخدام المعادلة (2.59).

يمكن أيضًا تحديد معاملات الفعالية من قياسات ذوبان ملح قليل الذوبان كدالة للقوة الأيونية. ضع في اعتبارك توازن الذوبان لملح M_mA_n

$$M_mA_n\,(s) \leftrightarrow m\,M^{\,n+} + n\,A^{m-}$$

تعبير ثابت اتزان الذوبان هو

$$K_{sp} = a_M{}^m\, a_A{}^n = a_{\pm}{}^{\nu}$$

أو

$$K_{sp} = (C_{\pm}\gamma_{\pm})^{\nu}$$

حيث $\nu = m+n$. إذا تم قياس الذوبانية عند عدة قوى أيونية، مع تعديلها باستخدام إلكتروليت لا يحتوي على أيون مشترك مع الملح قليل الذوبان، فيمكن تحديد K_{sp} عن طريق تمديد الخط إلى قوة أيونية صفرية، وبمعرفة K_{sp}، يمكن حساب متوسط معاملات الفعالية الأيوني $\gamma_{\pm}$ لكل محلول.

تظهر بعض البيانات في الشكل 2.14 للإلكتروليت 1:1،

$$[Co(NH_3)_4(C_2O_4)]\ [Co(NH_3)_2(NO_2)_2(C_2O_4)]$$

للإلكتروليت 1:2،

$$[Co(NH_3)_4(C_2O_4)]_2\ (S_2O_6)$$

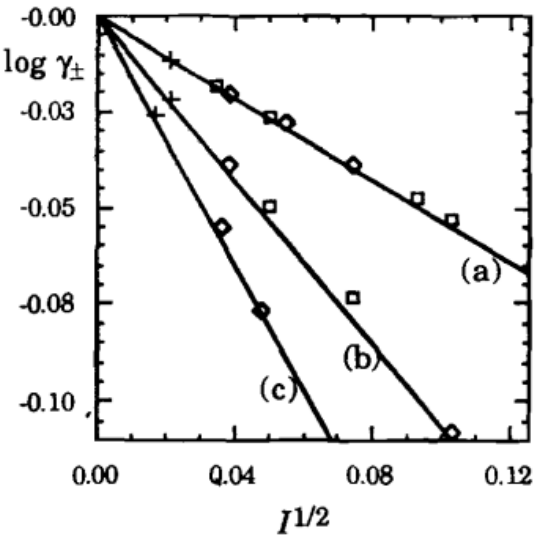
والإلكتروليت 3:1،

$$[Co(NH_3)_6]\ [Co(NH_3)_2(NO_2)_2(C_2O_4)]_3$$

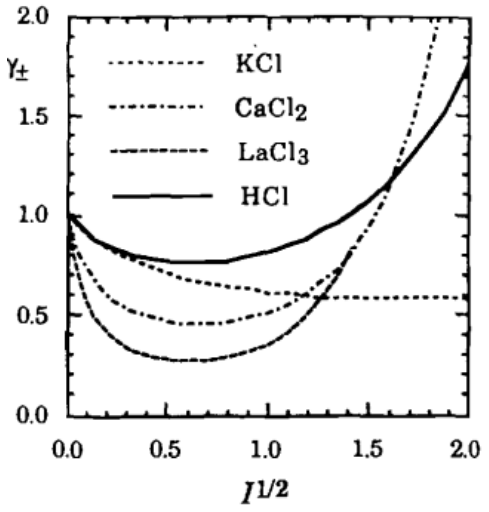
بالنسبة للبيانات المعروضة، والتي تمتد حتى قوى أيونية تبلغ حوالي 0.01 M، يُرى أن الاتفاق مع النظرية جيد جدًا، وربما يكون ضمن الخطأ التجريبي.

عند قوى أيونية أعلى، تبدأ المنحنيات بالانحناء. في معظم الحالات، تُستخدم منحنيات معاملات الفعالية. تمر القوة الأيونية بقيمها الدنيا، وتزداد معاملات الفعالية مع التركيز عند قوة أيونية عالية. يوضح الشكل 2.15 أمثلة على هذا السلوك لكل من HCl وKCl و$CaCl_2$ و$LaCl_2$. حتى بالنسبة للإلكتروليتات 1:1، يختلف السلوك في المحاليل المركزة اختلافًا كبيرًا.

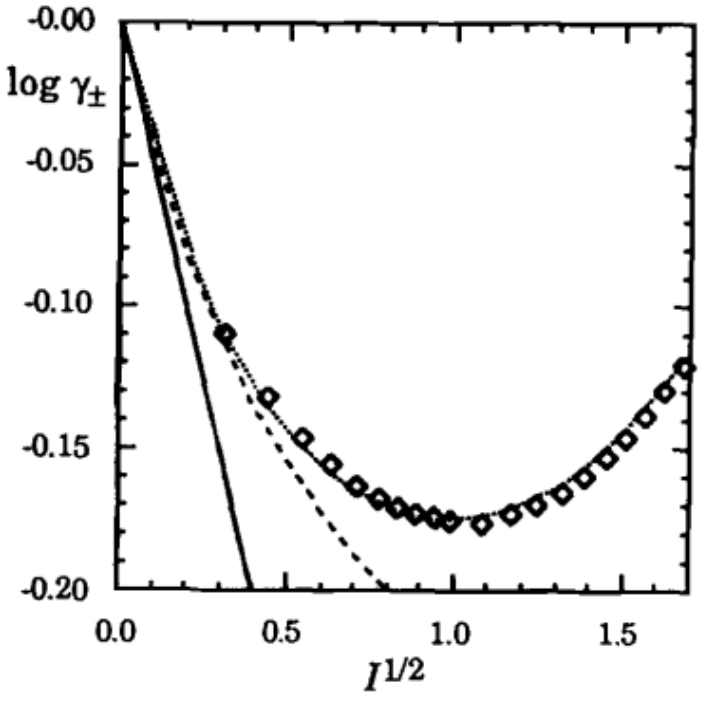
يُساعد إدراج المُعامل في مقام المعادلة (2.58) النظرية على مطابقة النتائج التجريبية مع قوى أيونية أعلى قليلاً، ولكنه لا يُنتج حدًا أدنى في منحنى معامل الفعالية الأيوني. تُقارن بعض البيانات التجريبية لمحاليل كلوريد الصوديوم بالتنبؤات النظرية من المُعادلتين (2.58) و(2.59) في الشكل 2.16. عند مُلاءمة هذه البيانات، حُسب المُعامل a على أنه 0.397 nm. مع إدراج المُعامل القابل للتعديل، تُلائم مُعاملات فعالية نظرية ديباي-هوكل البيانات التجريبية حتى قوة أيونية تبلغ حوالي 0.04 M. بعد ذلك، لم يعد المُعامل الواحد قادرًا على مُلاءمة البيانات بمفرده، ويلزم إجراء المزيد من التطوير.



شكل 2.14 معاملات الفعالية المحسوبة من ذوبانيات الإلكتروليتات (a) 1:1، (b) 1:2، و(c) 1:3 عند 15 °C في الماء النقي (×) وفي محاليل ذات قوة أيونية معدلة باستخدام كلوريد الصوديوم (◊) وثنائي نترات البوتاسيوم (□). تتوافق الخطوط المستقيمة مع المعادلة (2.59).



شكل 2.15 متوسط معاملات الفعالية الأيوني لعدة إلكتروليتات عند 25 °C.



شكل 2.16 متوسط معاملات الفعالية الأيوني لمحاليل كلوريد الصوديوم. النقاط هي بيانات تجريبية. حُسب الخط المتصل من المعادلة (2.59)، والخط المتقطع من المعادلة (2.58)، والخط المنقط من المعادلة (2.70). حُسبت قيمة المعامل (a) في المعادلتين (2.58) و(2.70) لتكون 0.397 nm، وقيمة (n_S) في المعادلة (2.70) كانت 3.5.

التحويل إلى مقاييس تركيز أخرى Conversion to Other Concentration Scales

قد يكون من المُربك مقارنة مُعاملات الفعالية المُناسبة لمقياس التركيز المولي مع القيم المُعتمدة في الدراسات العلمية للتركيزات المولالية أو الكسور المولية. لتسهيل عملية التحويل، نُقدم هنا المعادلات اللازمة. وقد قدّم روبنسون وستوكس تفاصيل الاشتقاقات.

تُعرَّف التركيزات المولالية (m) بأنها عدد مولات المادة المذابة لكل كيلوغرام من المذيب. ويتم التحويل إلى التركيزات المولارية (C) كما يلي:

$$C = \frac{md}{1 + mM_B/1000} \qquad (2.60)$$

$$m = \frac{C}{d - CM_B/1000} \qquad (2.61)$$

حيث M_B هو الوزن الجزيئي للمذاب وd هي كثافة المحلول.

إذا تأين إلكتروليت مولاليته m إلى كاتيونات ν_1 وأنيونات ν_2، فإن الكسور المولية X_i هي

$$X_i = \frac{\nu_i m}{\nu m + 1000/M_A} \qquad (2.62a)$$

حيث $\nu = \nu_1 + \nu_2$ وM_A هو الوزن الجزيئي للمذيب. من حيث التركيزات المولارية، تُعطى الكسور المولية بالمعادلة:

$$X_i = \frac{\nu_i C}{\nu C + 1000d/M_A + CM_B/M_A} \qquad (2.62b)$$

إذا تم استخدام مقياس التركيز المولالي، فسيتم تعريف متوسط الفعالية الأيوني بالمعادلة (2.51) كالتالي:

$$a_{\pm} = m_{\pm}\gamma_{\pm}^{m}$$

حيث يرتبط متوسط معامل الفعالية الأيوني $\gamma_{\pm}^{m}$ بمعامل الفعالية لمقياس التركيز المولالي بواسطة

$$\gamma_{\pm}^{m} = \frac{C}{md_o}\gamma_{\pm} \qquad (2.63)$$

حيث d_o هي كثافة المذيب. إذا تم استخدام مقياس الكسر المولي، فإن معاملات الفعالية المقابلة هي

$$\gamma_{\pm}^{X} = \frac{d + 0.001C(\nu M_A - M_B)}{d_o}\gamma_{\pm} \qquad (2.64)$$

فعالية المذيب Solvent Activity

عادةً ما تُعتبر الحالة القياسية للمذيب في محلول إلكتروليت هي المذيب النقي عند ضغط كلي 1 بار ودرجة حرارة 25 درجة مئوية. في المعالجات البسيطة لتوازن المحلول، يُفترض عادةً أن فعالية المذيب يساوي 1، ولكن يلزم أحيانًا الحصول على قيمة أكثر دقة. إذا كان المحلول مثاليًا، فسيكون فعالية المذيب مساويًا للكسر المولي، ولكن في المحاليل التي يكون فيها الكسر المولي للمذيب أقل بكثير من الواحد، عادةً ما تكون اللامثالية مهمة بما يكفي بحيث يكون الكسر المولي تقديرًا ضعيفًا للفعالية.

إن أبسط طريقة لتحديد فعالية المذيب هي قياس الضغط الجزئي لبخار المذيب. نُعرّف فعالية المذيب في المحلول من حيث الجهد الكيميائي

$$\mu_A = \mu_A^\circ + RT\ln a \qquad (2.65)$$

حيث μ_A هو الجهد الكيميائي للمذيب النقي. عندما يكون المذيب النقي في حالة توازن مع بخاره،

$$\mu_A^\circ = \mu_A(vapor) = \mu_A^\circ(vapor) + RT\ln P^o_A$$

حيث P^o_A هو الضغط الجزئي عند الاتزان. عندما يكون المحلول في حالة اتزان مع البخار، يكون لدينا

$$\mu_A = \mu_A^\circ(vapor) + RT\ln P_A$$

طرح هذه التعبيرات يعطي

$$\mu_A - \mu_A^o = RT\,ln\frac{P_A}{P_A^o} \qquad (2.66)$$

بحيث $a = P_A/P_A^o$

في حين أن طريقة ضغط البخار واضحة من الناحية النظرية، إلا أنها عادةً ما تكون غير مريحة تجريبيًا. هناك نهج آخر لفعاليات المذيبات من خلال معاملات فعالية المادة المذابة. خذ بعين الاعتبار المعادلة الأساسية لطاقة جيبس الحرة:

$$dG = PdV - TdS + \sum \mu_i\, dn_i$$

بالتكامل وإعادة التفاضل، لدينا

$$G = PV - TS + \sum \mu_i\, n_i$$

$$dG = PdV + VdP - TdS - SdT + \sum (\mu_i\, dn_i + n_i\, d\mu_i)$$

بطرح التعبيرين لـ dG، نحصل على معادلة جيبس-دوهيم Gibbs-Duhem. equation

$$0 = V\,dP - SdT + \sum n_i\, d\mu_i$$

والتي تختزل عند درجة حرارة وضغط ثابتين إلى

$$\sum n_i\, d\mu_i = 0$$

إذا كان لدينا مكونان فقط، المذيب (A) والمذاب (B)، فعندئذٍ

$$n_A\, d\mu_A + n_B\, d\mu_B = 0$$

$$n_A\, d\mu_A = - n_B\, d\mu_B$$

المعادلة (2.65) تعطي μ_A ويمكن كتابة تعبير مشابه لـ μ_B. التفاضل والتعويض في معادلة جيبس-دوهيم يعطي

$$n_A RT\, d \ln a_A = - n_B RT\, d \ln a_B$$

ولكن بما أن

$$a_B = \gamma_{\pm} C$$

و

$$n_B = CV$$

لدينا

$$d \ln a_A = -\frac{CV}{n_A}\, d \ln(\gamma_{\pm} C)$$

والتي يمكن تكاملها لإعطاء

$$\ln a_A = -\frac{1}{n_A}\int_0^{\gamma_{\pm} C} CV\, d \ln(\gamma_{\pm} C) \qquad (2.67)$$

حيث افترضنا عددًا ثابتًا من مولات المذيب. مع وجود بيانات كافية لمعامل فعالية المذاب، يمكن دمج المعادلة (2.67) عدديًا للحصول على فعالية المذيب.

ما وراء نظرية ديباي-هوكل Beyond Debye-Huckel Theory

تتضمن نظرية ديباي-هوكل حساب الطاقة الحرة المرتبطة بتكوين غلاف أيوني حول أيونات في محلول إلكتروليت. هناك تفاصيل للنظرية تترك الكثير مما هو مرغوب فيه، ولكن ربما يكون أكبر قيد هو الافتراض الضمني بأن تكوين الغلاف الأيوني يفسر بالكامل انحرافات معاملات الفعالية عن الواحد الصحيح. من الواضح أن الافتراض يجب أن يكون جيدًا عند التخفيف العالي لأن شكل القانون المحدد لنظرية ديباي-هوكل مثالي بشكل أساسي. ومع ذلك، فإننا نعلم أنه عند التركيزات الأعلى، تبدأ معاملات الفعالية في الزيادة مرة أخرى.

يمكننا الحصول على فهم نوعي لسلوك معاملات فعالية الإلكتروليت عند تركيزات عالية (بل واستنباط نظرية شبه كمية) من الاعتبارات التالية. عندما يذوب الملح في الماء، تُذاب الأيونات مع وجود العديد من جزيئات الماء المرتبطة بها بإحكام. يجب أن نعتبر جزيئات الماء الموجودة في غلاف الإذابة للأيونات جزءًا من الأنواع الأيونية بدلاً من كونها مذيبًا "حرًا"؛ وبالتالي ينخفض تركيز جزيئات المذيب "الحرة". يكون هذا التأثير ضئيلًا جدًا في المحاليل المخففة ولكنه

مهم جدًا عند تركيزات الإلكتروليت العالية. على سبيل المثال، في محاليل كلوريد الصوديوم، يبدو من أدلة تجريبية أخرى أن حوالي سبع جزيئات ماء تشارك في إذابة الأيونين. وهكذا، في محلول كلوريد الصوديوم بتركيز 0.01 M، يُزال حوالي 0.07 M من الماء لكل لتر من المذيب الحر. ومع ذلك، نظرًا لأن تركيز الماء يبلغ حوالي 55.5 مول، فإن هذا التأثير مهمل تمامًا من ناحية أخرى، في كلوريد الصوديوم 1M، يتم تثبيت 7 مولات لكل لتر من الماء، مما يترك 48.5 مول من الماء الحر، وهو تغيير أكثر أهمية.

لنفترض أن لدينا محلول إلكتروليت يحتوي على n_A مولات من المذيب لكل مول من المذاب. يتأين المذاب ليعطي ν_1 مول من الكاتيونات ذات الجهد الكيميائي μ_1 وν_2 مول من الأنيونات ذات الجهد الكيميائي μ_2. يبدو أن إجمالي الطاقة الحرة للمحلول هو

$$G = n_A\mu_A + \nu_1\mu_1 + \nu_2\mu_2$$

إذا أخذنا في الاعتبار n_S مول من المذيب الذي تم تثبيته بواسطة الأيونات، فيمكننا أيضًا التعبير عن إجمالي الطاقة الحرة بواسطة

$$G = (n_A - n_S)\mu_A + \nu_1\mu_1' + \nu_2\mu_2'$$

حيث μ_1' و μ_2' هما الجهدان الكيميائيان لأيونات المذاب المصححة للمذيب المرتبط. يجب أن يكون كلا التعبيرين لـ G صحيحين، بحيث تعطي مساواتهما

$$n_S\mu_A + \nu_1(\mu_1 - \mu_1') + \nu_2(\mu_2 - \mu_1') = 0 \qquad (2.68)$$

من المناسب التغيير (مؤقتًا) إلى الكسور المولية كمقاييس للأنشطة ذات معاملات الفعالية γ_1^X وγ_2^X. تكون الجهود الكيميائية عندئذٍ

$$\mu_A = \mu_A^\circ + RT \ln a_A$$

$$\mu_1 = \mu_1^\circ + RT \ln X_1 + RT \ln \gamma_1^X$$

$$\mu 1' = \mu_1^{\circ\prime} + RT \ln X_1' + RT \ln \gamma_1^{X'}$$

مع معادلات مماثلة لـ μ_2 و$\mu 2'$. استبدال هذه التعبيرات في المعادلة (2.68) ينتج عنه

$$\frac{n_S\mu_A + \nu_1(\mu_1^o - \mu_1^{o\prime}) + \nu_2(\mu_2^o - \mu_2^{o\prime})}{RT} = -n_S \ln a_A - \nu_1 ln \frac{X_1\gamma_1^X}{X_1'\gamma_1^{X\prime}} - \nu_2 ln \frac{X_2\gamma_2^X}{X_2'\gamma_2^{X\prime}} \qquad (2.69)$$

الكسور المولية هي

$$X_1 = \nu_1/n_A + \nu$$

$$X_i' = \nu_1/n_A - n_S + \nu$$

حيث $\nu=\nu_1+\nu_2$ ،وبالتالي لدينا

$$\frac{X_1}{X_1'} = \frac{n_S - n_A + v}{n_A + v} = \frac{X_2}{X_2'}$$

عندما يكون تركيز المذاب صغيرًا جدًا، تكون قيمة n_A كبيرة جدًا (افترضنا مولًا واحدًا من المذاب). وبالتالي، مع اقتراب تركيز المذاب من الصفر، $X_1/X_1' \to 1$، $a_A \to 1$، تقترب جميع معاملات الفعالية من 1، وتتحول جميع حدود اللوغاريتم على الجانب الأيمن من المعادلة (2.69) إلى صفر؛ وبالتالي، يجب أن يكون مجموع حدود الحالة القياسية على الجانب الأيسر من المعادلة صفرًا، بغض النظر عن تركيز المذاب. بإعادة كتابة المعادلة (2.69) مع تضمين المعلومات الجديدة، واستخدام المعادلة (2.55c) لتحويل حدود معامل الفعالية إلى متوسط معاملات فعالية أيونية ، نحصل على

$$n_S \ln a_A + v \, ln \frac{n_S - n_A + v}{n_A + v} + v \, ln\gamma_{\pm}^{X} = v \, ln\gamma_{\pm}^{X'}$$

نعود الآن إلى مقياس التركيز المولي. أولًا، نستبدل n_A، وهو عدد مولات المذيب لكل مول من المذاب، بـ

$$n_A = \frac{1000 \, d}{C \, M_A} - \frac{M_B}{M_A}$$

حيث M_A وM_B هما الوزن الجزيئي للمذيب والمذاب، على التوالي، وd هي كثافة المحلول، وC هو التركيز المولاري. باستبدال المعادلة (2.64) لـ $ln\gamma_{\pm}^{X}$ وأخذ نتيجة ديباي-هوكل، المعادلة (2.57)، لـ $ln\gamma_{\pm}^{X'}$، نحصل (بعد بعض العمليات الجبرية)

$$log\gamma_{\pm} = -\frac{A|z_1 z_2|\sqrt{I}}{1 + Ba\sqrt{I}} - \frac{n_S}{v}\log a_A - log\frac{d - 0.001C[M_B - M_A(v - n_S)]}{d_o} \qquad (2.57)$$

العاملان A و B معطاة في المعادلة (2.58) وفعالية المذيب قابل للقياس، على الأقل من حيث المبدأ. وبالتالي، فإن a وn_S هما العاملان الوحيدتان القابلان للتعديل.

تعطي المعادلة (2.70) توافقًا جيدًا جدًا لمعاملات الفعالية للمحاليل المركزة. تظهر بعض النتائج النموذجية في الشكل 2.16 لمحاليل كلوريد الصوديوم. ترد في الجدول 2.2 أفضل قيم ملائمة للمعاملين a وn_S للعديد من الإلكتروليتات. قيم n_S، على الرغم من أنها لا تتعارض بشكل كبير مع أرقام الإذابة التي تم الحصول عليها من مناهج تجريبية أخرى، تكون صغيرة إلى حد ما بشكل عام، وبالتأكيد لا ينبغي اعتبارها تقديرات موثوقة لدرجة الإذابة.

الجدول 2.2: القيم التجريبية لـ n_S و a.

Electrolyte	n_S	a/**nm**
HCI	8.0	0.447
HBr	8.6	0.518
NaCI	3.5	0.397
NaBr	4.2	0.424
KCI	1.9	0.363
MgCl2	13.7	0.502
MgBr2	17.0	0.546

مسائل

2.1 اشتق المعادلة (2.11). تلميح: استخدم ∇^2 في الإحداثيات القطبية الكروية وقم بالتعويض $\Phi(r)=u(r)/r$.

2.2 اشتق المعادلة (2.12). تلميح: مع $u = zF\Phi/RT$، أظهر أنه يمكن كتابة المعادلة (2.5) على النحو التالي:

$$\nabla^2 u = x_A^{-2}\sinh(u)$$

ثم يتم تكامل هذه الصيغة للحصول على $du/dx = -(2/x_A)\ sinh(u/2)$. ينتج عن تكامل ثانٍ، متبوعًا بإعادة الترتيب، المعادلة (2.12).

2.3 استخدم الحل الدقيق لمعادلة بواسون-بولتزمان لإلكتروليت متماثل لإظهار أن كثافة الشحنة السطحية، المعادلة (2.13)، هي الحد الأول لمتسلسلة قوى:

$$\sigma = \frac{\varepsilon\varepsilon_o\Phi_a}{x_A}\left[1 + \frac{1}{6}\left(\frac{zF\Phi_a}{2RT}\right)^2 + \cdots\right]$$

2.4 استخدم المعادلة (2.11) لاستنتاج تعبير لكثافة الشحنة السطحية σ عند سطح كروي كدالة لجهد السطح Φ_a، ونصف قطر الكرة a، وسمك الغلاف الأيوني x_A.

2.5 استنتج المعادلة (2.27) لمعامل الحركية الكهربائية α_3 عن طريق تكامل معادلة بوازوي.

2.6 اشتق المعادلة (2.28) لمعامل الكهروحركية α_4 عن طريق مساواة القوى الكهربائية وقوى اللزوجة على حجم أسطواني نصف قطره r، ثم التكامل للحصول على $\boldsymbol{v}(r)$، ثم التكامل مرة أخرى لتحديد التدفق. تلميح: القوة الكهربائية المؤثرة على عنصر الحجم dV هي $d\boldsymbol{F} = \boldsymbol{E}\rho(r)dV$، حيث $\boldsymbol{E}$ هي شدة المجال، و$\boldsymbol{E} = -\Delta\Phi/L$، و$\rho(r)$ هي كثافة الشحنة الفراغية. تكامل $d\Phi$ للحصول على القوة المؤثرة على الحجم الأسطواني. استخدم قانون نيوتن للتدفق اللزج لحساب قوة اللزوجة.

2.7 استخدم نتيجة المسألة 2.3 لإظهار أن المعادلة (2.43) هي في الواقع الحد الأدنى على منحنى Φ_a مقابل C.

2.8 لنفترض وجود خلية كهروكيميائية ذات قطب كهربائي مستوٍ مساحته 1 سم² وسعة طبقتين $C_d = 0.20\ F/m^2$ على اتصال بمحلول إلكتروليت. يتم وضع قطب كهربائي مرجعي في المحلول عند نقطة تكون فيها مقاومة المحلول بين القطبين $R = 1000\ \Omega$. افترض أن جهد واجهة القطب الكهربائي-المحلول هو في البداية 0 فولت، وأنه عند الوقت $t = 0$، تكون الخلية مستقطبة بحيث يكون القطب الكهربائي عند +0.1V بالنسبة للمحلول الكلي. بإهمال نقل الشحنة عند القطب الكهربائي وتغير C_d مع الجهد، احسب:

(أ) الشحنة المخزنة بواسطة الطبقة المزدوجة عند $t = \infty$

(ب) تيار الشحن الأولي i_o

(ج) الوقت اللازم لانخفاض تيار الشحن إلى $0.01\ i_o$.

تلميح: يمكن كتابة الجهد عبر الخلية على النحو التالي: $E = iR_s + Q/C_d$، حيث $i = dQ/dt$ وC_d هي سعة الطبقة المزدوجة.

2.9 استخدم بتلر وهيوستن قياسات كهروكيميائية للحصول على معاملات الفعالية في محاليل الإلكتروليت المختلطة. باستخدام محاليل تحتوي على تركيزات معروفة من NaCl وNaF، قاموا بقياس جهد الخلايا التالية:

$Ag|AgCl(s)|Na^+(aq), Cl^-(aq), F^-(aq)|Na^+$-Glass selective electrode

$Ag|AgCl(s)|Na^+(aq), Cl^-(aq), F^-(aq)|F^-$ -selective electrode

selective electrode$|Na^+$(aq), Cl-(aq), F(aq)$|F^-$-selective electrode

ما هي تركيبات معاملات الفعالية التي تم الحصول عليها من كل خلية من الخلايا الثلاث؟

2.10 باستخدام المعادلة (2.67) وقانون ديباي-هوكل المحدود، المعادلة (2.59)، اشتق تعبيرًا لفعالية المذيب عند تركيزات منخفضة من الإلكتروليت (بافتراض ثبات الحجم).

2.11 قام هارند وجيري بقياس جهد الخلية

$Pt|H_2(g)|HCl(0.01\ M), BaCl_2|AgCl(s)|Ag(s)$،

عند 25 ^oC كدالة لتركيز $BaCl_2$. يُعطى جهد الخلية بواسطة معادلة نيرنست، المصححة لمعاملات الفعالية:

$$E = E^o - \frac{RT}{F} ln \frac{[H^+][Cl^-]}{P_{H_2}} - \frac{RT}{F} ln\gamma_{\pm}^2$$

وكانت الجهود، المصححة لضغط الحالة القياسية للهيدروجين، كما يلي:

$[BaCI_2]$:	0.0	0.00333	0.00667	0.01333	0.02000	0.03000
E/V :	0.46411	0.45273	0.44529	0.43539	0.42864	0.42135

من خلال إجراء الاسقاط الخطي الذكي، وجد المؤلفون أن $E° = 0.22234$ V. استخدم هذه البيانات لحساب متوسط معامل الفعالية الأيوني لحمض الهيدروكلوريك في محاليل $BaCl_2$ للتركيزات الستة المعطاة. احسب القوى الأيونية لهذه المحاليل واستخدم المعادلتين (2.59) و(2.58) لتقدير معاملات الفعالية [افترض أن a= 0.447 nm في المعادلة (2.58)].

2.12 متوسط معامل الفعالية الأيوني لـ KOH بتركيز m 1.00 هو 0.730. كثافة المحلول هي 1.0435 g cm^{-3}، وكثافة الماء النقي هي0.9971 g cm^{-3}. ما هو التركيز المولاري لـ KOH؟ ما هو متوسط معامل الفعالية الأيوني على المقياس المولاري؟

2.13 عند نقطة نصف التعادل في معايرة حمض الأسيتيك 0.100 M مع هيدروكسيد الصوديوم 0.100 M، تكون تركيزات حمض الأسيتيك وأسيتات الصوديوم، بحكم التعريف، متساوية، ومن المعتاد القول إن الرقم الهيدروجيني يساوي pK_a للحمض. ومع ذلك، إذا أخذنا في الاعتبار معامل فعالية أسيتات الصوديوم، مع تقدير $\gamma_{\pm}$ باستخدام قانون ديباي-هوكل المحدود، المعادل (2.59)، فبأي مقدار يختلف الرقم الهيدروجيني فعليًا عن pK_a عند نقطة نصف التعادل؟

2.14 استخدم قانون ديباي-هوكل المحدود، المعادل (2.59)، لتقدير جهد نصف الخلية Fe^{3+}/Fe^{2+}عندما يكون $[Fe(NO_3)_2] = [Fe(NO_3)_3] = [HNO_3] = 0.002$ M.

REFERENCES مراجع الفصل الثاني

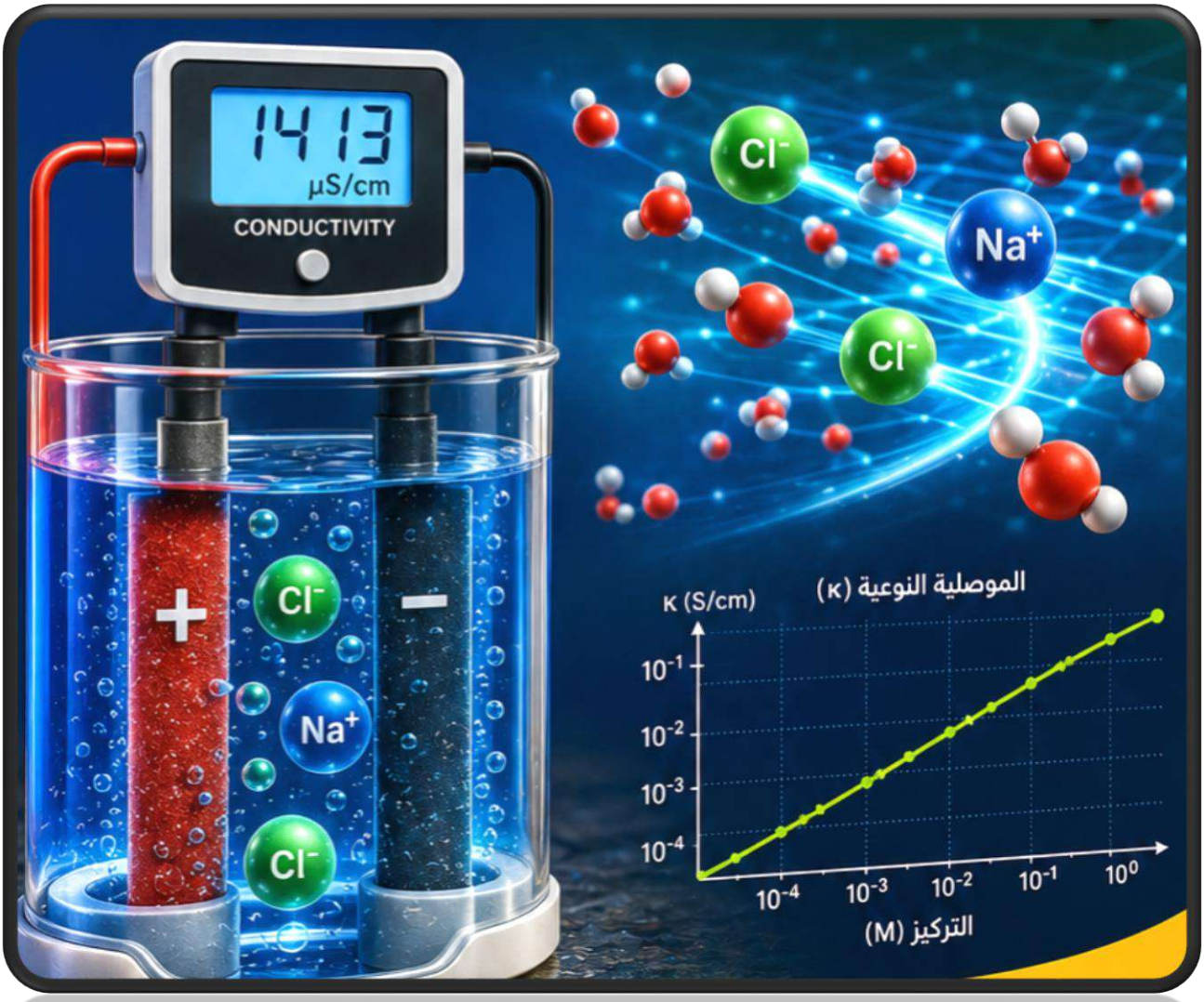
(Reference numbers preceded by a letter, e.g. (B2), refer to a book listed in the Bibliography.)

1. D. C. Grahame, *Chem. Rev.* 1947, 41, 441.
2. R. Parsons, *Modern Aspects of Electrochemistry* 1954, 1, 103.
3. D. M. Mohilner, *Electroanalytical Chemistry* 1966, 1, 241.
4. R. M. Reeves, *Modern Aspects of Electrochemistry* 1974, 9, 239.
5. H. von Helmholtz, *Wied. Ann.* 1879, 7, 337.
6. L.-G. Gouy, *Compt. Rend.* 1909, 149, 654; *J. Phys.* 1910, 9, 457.
7. D. L. Chapman, *Phil. Mag.* 1913, 25, 475.
8. O. Stern, *Z. Elektrochem.* 1924, 30, 508.
9. D. J. Shaw, *Introduction to Colloid and Surface Chemistry*, 3rd ed., London: Butterworths, 1980.
10. H. C. Hamaker, *Physica*, 1937, 4, 1058.
11. R. Hogg, T. W. Healy, and D. W. Furstenau, *Trans. Faraday Soc.* 1966, 62, 1638; G. R. Wiese and T. W. Healy, *ibid.*, 1970, 66, 490.
12. S. S. Dukhin and B. V. Deryagin, in *Surface and Colloid Science*, Vol. 7, E. Matijevic, ed., New York: Wiley-Interscience, 1974.
13. L. Onsager, *Phys. Rev.* 1931, 37, 405; 38, 2265.
14. A. J. Rutgers and M. de Smet, *Trans. Faraday Soc.* 1945, 41, 758.
15. H. G. Bungenberg de Jong, *Rec. trav. chim.* 1924, 43, 189.
16. A. Tiselius, *Kolloid-Z.* 1938, 85, 129.
17. M. Bier, ed., *Electrophoresis*, New York: Academic Press, 1959.
18. L. P. Cawley, *Electrophoresis and Immunoelectrophoresis*, Boston: Little, Brown, 1969.
19. D. J. Shaw, *Electrophoresis*, New York: Academic Press, 1969.
20. R. S. Perkins and T. N. Anderson, *Modern Aspects of Electrochemistry* 1969, 5, 203.
21. P. Debye and E. Hückel, *Phys. Z.* 1923, 24, 185.
22. H. S. Harned and R. W. Ehlers, *J. Am. Chem. Soc.* 1932, 54, 1350.
23. J. N. Brønsted and V. K. LaMer, *J. Am. Chem. Soc.* 1924, 46, 555.

الفصل الثالث (3) CHAPTER

التوصل الإلكتروليتي

ELECTROLYTIC CONDUCTANCE



المقدمة 101
3.1 التوصيلية CONDUCTIVITY 101
الدائرة المكافئة للخلية الكهروكيميائية Electrochemical Cell Equivalent Circuit 102
قياس مقاومة المحلول Measurement of Solution Resistance 103
التوصيلية المولارية Molar Conductivity 104
التوصيلية الأيونية Ionic Conductivities 106
أرقام الانتقال Transference Numbers 107
الناقلية الأيونية Ionic Mobilities 110
معاملات الاحتكاك Frictional Coefficients 111
أنصاف أقطار قانون ستوكس Stokes' Law Radii 112
المعالجة النظرية للتوصيلية Theoretical Treatment of Conductivity 113
تأثيرات التردد وقوة المجال الكهربائي Effects of Frequency and Electric Field Strength
..... 115
جهد الاهتزاز فوق الصوتي Ultrasonic Vibration Potential 115
3.2 تطبيقات التوصيلية CONDUCTANCE APPLICATIONS 115
قياس ثوابت التفكك Measurement of Dissociation Constants 116
تحديد نوع شحنة الإلكتروليت Determination of Electrolyte Charge Type 117
المعايرات التوصيلية Conductometric Titrations 117
3.3 الانتشار DIFFUSION 118
قوانين فيك للانتشار Fick's Laws of Diffusion 119
علاقة الانتشار والناقلية Relation of Diffusion and Mobility 123
3.4 جهود الأغشية والوصلة السائلة MEMBRANE AND LIQUID JUNCTION POTENTIALS 126
جهود الوصلة السائلة Liquid Junction Potentials 126
اتزان غشاء دونان Donnan Membrane Equilibria 132
أغشية انتقائية للأيونات Ion-Selective Membranes 134
مسائل 137
مراجع الفصل الثالث REFERENCES 140

المقدمة

في هذا الفصل، نبدأ بدراسة التجارب التي يمر فيها التيار عبر خلية كهروكيميائية. سنركز أولاً على قياس توصيلية محلول الإلكتروليت في ظل ظروف يمكن فيها تجاهل واجهة القطب الكهربائي والمحلول. سيؤدي تفسير بيانات التوصيلية إلى دراسة مساهمات الأيونات الفردية في توصيلية المحلول وفي التوصيلية كخاصية نقل مرتبطة بالانتشار. وأخيرًا، سننظر في جهد الوصلة الغشائية والسائلة الذي ينشأ بسبب الاختلافات في معدلات النقل الأيوني.

3.1 التوصيلية CONDUCTIVITY

تُعرَّف مقاومة أي جهاز يحمل تيارًا، سواء كان قطعة سلك أو محلول إلكتروليت، بموجب قانون أوم على أنها نسبة الجهد عبر الجهاز إلى التيار المتدفق عبره، $R = \Delta\Phi/i$. اعتدنا على التفكير في المقاومة على أنها ثابتة، ربما تعتمد على درجة الحرارة، ولكنها مستقلة عن الجهد المطبق وتدفق التيار؛ يُشار إلى هذه المقاومة باسم أومية. على الرغم من أن بعض المقاومات التي نواجهها في الكيمياء الكهربائية غير أومية وتعتمد على الجهد، إلا أنه عادةً ما يكون تقريبًا جيدًا اعتبار مقاومة محلول الإلكتروليت أومية. المقاومة هي خاصية واسعة للنظام لأنها تعتمد على حجم (وشكل) الجهاز الذي يحمل التيار. بالنسبة لجهاز ذي مساحة مقطع عرضي منتظمة A وطول L، يمكننا تعريف كمية مكثفة تسمى المقاومة النوعية، ρ:

$$\rho = RA/L$$

عند مناقشة محاليل الإلكتروليت، من الأنسب التحدث عن التوصيلية، وهي مقلوب المقاومة، والتوصيلية، κ، وهي مقلوب المقاومة:

$$\kappa = L/RA \qquad (3.1)$$

وحدة المقاومة هي أوم (Ω)، لذا فإن وحدات المقاومة هي Ω.m. وحدة التوصيل هي سيمنز (S)، 1 سيمنز = $1\ \Omega^{-1}$، لذا فإن وحدات التوصيلية هي $S\ m^{-1}$.

مثال 3.1: احسب توصيلية محلول إلكتروليت إذا كانت الخلية تحتوي على أقطاب كهربائية متوازية مساحة كل منها 1 سم² ومسافة كل منها 1 سم، وكانت المقاومة ١٠٠٠ أوم.

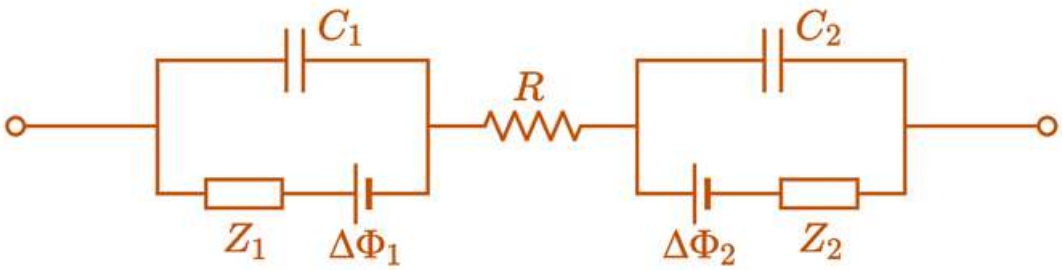
بتعويض الأرقام في المعادلة (3.1)، نحصل على

$$\kappa = L/RA = 0.01\ m/(1000\ \Omega)(0.0001\ m^2) = 0.1\ \Omega^{-1}m = 0.1\ S\ m^{-1}$$

قبل الشروع في تحليل بيانات التوصيلية، يجب أن نولي بعض الاهتمام لقياس توصيلية (أو مقاومة) محلول الإلكتروليت. هذه مشكلة غير تافهة، ويجب أن نسأل أولاً كيف يمكن قياس مقاومة المحلول على الإطلاق دون المساس بمقاومة وسعة الحدود الفاصلة بين القطب الكهربائي والمحلول الموجودة كلما وضعنا أقطابًا كهربائية في المحلول. وبالتالي، فإننا نفكر أولاً في الدائرة الكهربائية المكافئة للخلية الكهروكيميائية.

الدائرة المكافئة للخلية الكهروكيميائية Electrochemical Cell Equivalent Circuit

هناك نظرية في تحليل الدوائر الكهربائية تنص على أنه يمكن تمثيل أي جهاز ثنائي الطرف (على الأقل تقريبًا) بمزيج من مصادر الجهد والمقاومات والسعات والمحاثات. رأينا في الفصل الأول أن كل واجهة قطب كهربائي-محلول هي مصدر جهد، وفي الفصل الثاني، أن الطبقة المزدوجة للقطب الكهربائي تتصرف مثل السعة يمكن أيضًا اعتبار الجد الفاصل بين القطب الكهربائي والمحلول ذات معاوقة تمثل المعدل المحدود لنقل الكتلة ونقل الإلكترون على سطح القطب الكهربائي. إذا أضفنا إلى هذه المقاومة المتسلسلة الناتجة عن المحلول نفسه، فيمكننا رسم دائرة مكافئة للخلية الكهروكيميائية الموضحة في الشكل 3.1؛ $\Delta\Phi_1$ و$\Delta\Phi_2$ هما فرقي الجهد للقطب والمحلول، والفرق بينهما هو جهد خلية عند الإتزان، E، C_1 وC_2 هما سعات الطبقة المزدوجة عند القطبين الكهربائيين، Z_{F1} وZ_{F2} هما معاوقتا الفارادية، وR هي مقاومة المحلول. هدفنا هو قياس R دون تداخل من معاملات الدائرة المكافئة الأخرى.



شكل 3.1 الدائرة المكافئة للخلية الكهروكيميائية.

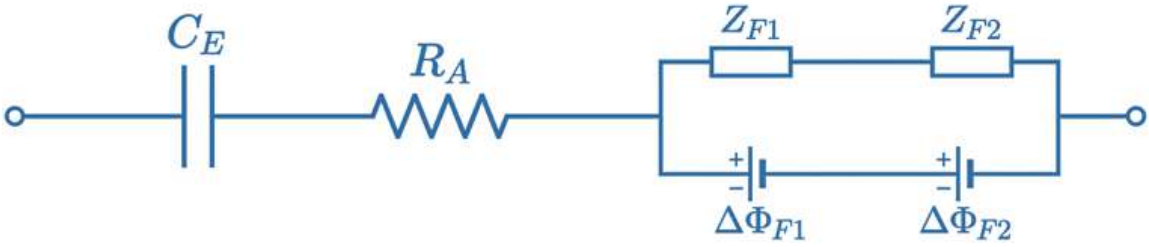
إذا أردنا ببساطة توصيل مقياس التيار الكهربائي بالخلية وقياس التيار المستمر، i، فقد نستخدم قانون أوم لإيجاد مقاومة الخلية

$$R_{cell} = (\Delta\Phi_1 - \Delta\Phi_2)/i$$

لكننا نرى من الشكل 3.1 أن المقاومة التي تم الحصول عليها بهذه الطريقة تتضمن مساهمة من معاوقات الفاراداي. حتى لو تمكنا من فصل مقاومة الخلية إلى مكوناتها، فهناك مشاكل أخرى. يتبين أن المكون المقاوم لمعاوقة الفاراداي غير أومي، أي أنه ليس ثابتًا ولكنه يعتمد على الجهد؛ علاوة على ذلك، عند سحب تيار محدود، لا يكون لجهد الخلية قيمة توازنه. على أي حال، من الأنسب استخدام أقطاب كهربائية متطابقة ومحلول متجانس بحيث يكون $\Delta\Phi_1 = \Delta\Phi_2$ ويكون جهد الخلية الصافي صفرًا. يمكننا تمرير التيار باستخدام مصدر جهد خارجي، ولكن بعد ذلك سيغير التحليل الكهربائي تركيب المحلول وستظل هناك مشاكل في معاوقات الفاراداي.

يكمن حل هذه المشاكل في استخدام التيار المتردد في قياس المقاومة إذا طبقنا جهد تيار متردد عبر الخلية وقمنا بقياس مكون التيار المتردد فقط، فسيتم الحصول على تبسيط كبير. ونظرًا لأننا نهتم فقط بالتيار المتردد الذي يتدفق نتيجة لجهد جيبي مطبق، فيمكن تجاهل مصادر الجهد المستمر، $\Delta\Phi_1$ و$\Delta\Phi_2$. وعلاوة على ذلك، فإن معاوقة المكثف تجاه تدفق

التيار الجيبي هي $1/\omega C$، حيث ω هو التردد الزاوي ($2\pi\times$ التردد بالهرتز). إذا كانت سعة الطبقة المزدوجة للقطب الكهربائي في حدود 10 µF وتردد إشارة التيار المتردد هو 1000 Hz، فإن معاوقة المكثف هي $1/(2\pi)(1000\ s^{-1})(10^{-5}\ F) = 16\ \Omega$[1]. تعتمد مقاومات فاراداي على التيار المستمر. الجهد عبر الخلية، وغالبًا ما يكون أكبر بكثير من معاوقة السعة ثنائية الطبقة. بالرجوع إلى الدائرة المكافئة في الشكل 3.1، نرى أن مسار التيار المتردد يمر بشكل أساسي عبر السعة ثنائية الطبقة. وبالتالي، ولتقريب جيد، يمكن اختزال الدائرة المكافئة للخلية إلى مكثف ومقاوم متصلين على التوالي، كما هو موضح في الشكل 3.2. سعة الدائرة المكافئة C هي المكافئة على التوالي. من السعات ثنائية الطبقة، $C_1C_2/(C_1+C_2)$، ويُستخدم ثلاثي؛ والخيار شبه العالمي هو البلاتين. مقاومة الدائرة المكافئة لطبقة دقيقة R هي تقريبًا نفس مقاومة المحلول.

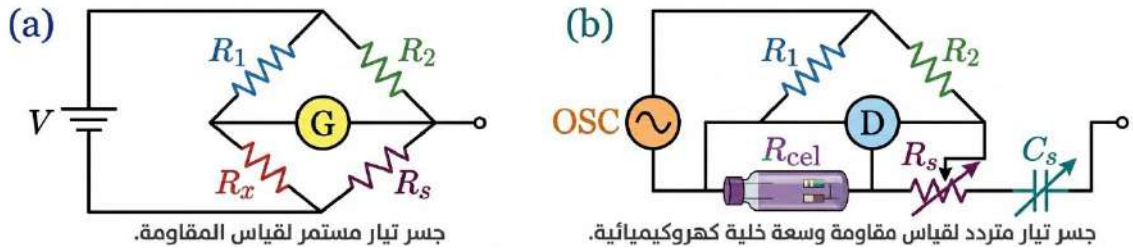


شكل 3.2 الدائرة المكافئة للأقطاب الكهربائية الكبيرة والتيار المتردد.

قياس مقاومة المحلول Measurement of Solution Resistance

تتضمن الطريقة التقليدية لقياس مقاومة غير معروفة R_x استخدام جسر ويتستون Wheatstone bridge (كما هو موضح في الشكل 3.3a). يتم موازنة الجسر عن طريق ضبط المقاومة المتغيرة R_s إلى الصفر بدقة وملاحظة ذلك خلال الجلفانومتر G. ثم يُظهر تحليل الدائرة أن المقاومة المجهولة R_x، تُعطى بواسطة

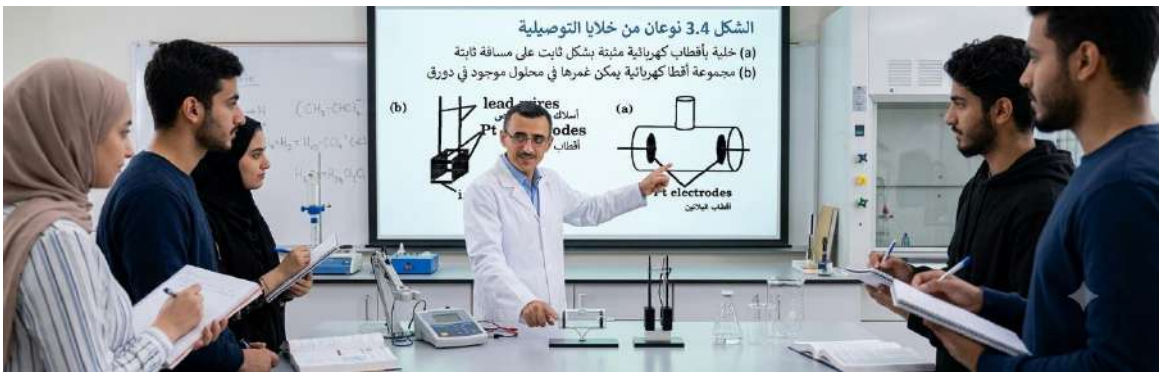
$$R_x=R_s(R_1/R_2)$$

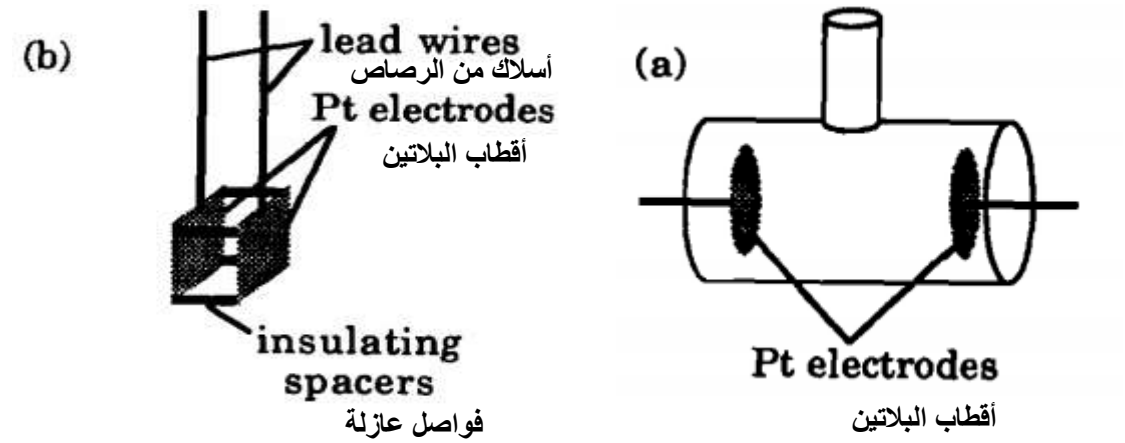


الشكل 3.3 دوائر جسر ويتستون. (a) جسر تيار مستمر لقياس المقاومة. (b) جسر تيار متردد لقياس مقاومة وسعة خلية كهروكيميائية.

يجب تعديل جسر ويتستون للتيار المستمر إلى حد ما لقياس مقاومات المحلول كما هو موضح في الشكل 3.3b. يتم استبدال البطارية بمذبذب تردد صوتي (يعمل عادةً بتردد حوالي 1000 Hz)، ويتم استبدال الجلفانومتر بكاشف تيار متردد، ربما يكون راسم ذبذبات أو ببساطة مجموعة من سماعات الأذن. يتم تزويد الجسر بمكثف قابل للتعديل C_s بحيث يمكن موازنة كل من الجزأين السعوي والمقاوم للممانعة.

من مناقشتنا حتى الآن، يجب أن يكون واضحًا أن تصميم خلية التوصيل ذو أهمية كبيرة. من الضروري استخدام أقطاب كهربائية كبيرة نسبيًا حتى تكون سعة الطبقة المزدوجة كبيرة قدر الإمكان. نظرًا لأن كيمياء عملية القطب الكهربائي لا تتداخل مع قياس التوصيل، فإن خلية كهربائية خاملة عادةً ما يتم ترسيب البلاتين المتبلور (أسود البلاتين) على الأقطاب الكهربائية بحيث تكون مساحة السطح الفعالة أكبر بكثير من المساحة الهندسية الأصلية، وتزداد سعة الطبقة المزدوجة استجابةً لذلك. يجب تثبيت الأقطاب الكهربائية بشكل ثابت بحيث تكون المسافة بينهما ثابتة. بالرجوع إلى المعادلة (3.1)، نرى أن التوصيلية لا تعتمد فقط على المقاومة المقاسة، ولكن أيضًا على المسافة بين الأقطاب الكهربائية ومنطقة القطب. نظرًا لأن العوامل الهندسية لا يمكن قياسها بسهولة، فمن المعتاد قياس خلية التوصيلية عن طريق قياس المقاومة أولاً عند ملئها بمحلول ذي توصيلية معروفة. بهذه الطريقة، يتم الحصول عمليا على ثابت الخلية (L/A)، وكذلك قياس ابعاد الخلية بدقة. الشكل 3.4 يظهر تصميمين لخلايا التوصيلية الشائعة.





الشكل 3.4 نوعان من خلايا التوصيلية (a) خلية بأقطاب كهربائية مثبتة بشكل ثابت على مسافة ثابتة؛ (b) مجموعة أقطاب كهربائية يمكن غمرها في محلول موجود في دورق.

التوصيلية المولارية Molar Conductivity

شغل تطوير تقنيات قياس توصيلية المحاليل النصف الأخير من القرن التاسع عشر (مع المزيد من التوضيحات مع تطور الأجهزة الإلكترونية)، ولكن أولى الملاحظات على هذه الظاهرة قام بها إيرمان في عام 1801. في تجاربه على التحليل الكهربائي للماء (الذي اكتشفه نيكلسون وفلسل في عام 1800)، وجد إيرمان أن التيار يزداد مع زيادة تركيز

الملح. وقد أكد الباحثون اللاحقون هذه الملاحظة، وأصبح من المعتاد تعريف كمية أخرى تسمى التوصيلية المولارية لاستبعاد عامل الاعتماد على التركيز تقريبًا. تُعرف التوصيلية المولية بواسطة

$$\Lambda = \kappa/C \qquad (3.2)$$

حيث C هو التركيز بالمول/م^3 $mol\ m^{-3}$، ($1mol\ m^{-3}= 10^{-3}\ mol\ L^{-1}=1\ mM$). وحدات A هي $S\ m^2\ mol^{-1}$.

مثال 3.2: وُجد أن محلول كلوريد البوتاسيوم بتركيز 0.100 M، والمعروف أن توصيليته هي $1.2896\ S\ m^{-1}$، له مقاومة 89.3 Ω عند وضعه في خلية توصيلية. كم هي قيمة L/A؟ محلول كلوريد الصوديوم بتركيز 0.200 M، تم قياسه في نفس الخلية، أعطى R_x = 56.6 Ω. ما توصيلية المحلول؟ وما هي التوصيلية المولارية؟

وفقًا للمعادلة (3.1)،

$$L/A = \kappa R = (1.2896\ Sm^{-1})(89.3\ \Omega) = 115.2\ m^{-1}$$

بحيث يكون بالنسبة لمحلول كلوريد الصوديوم،

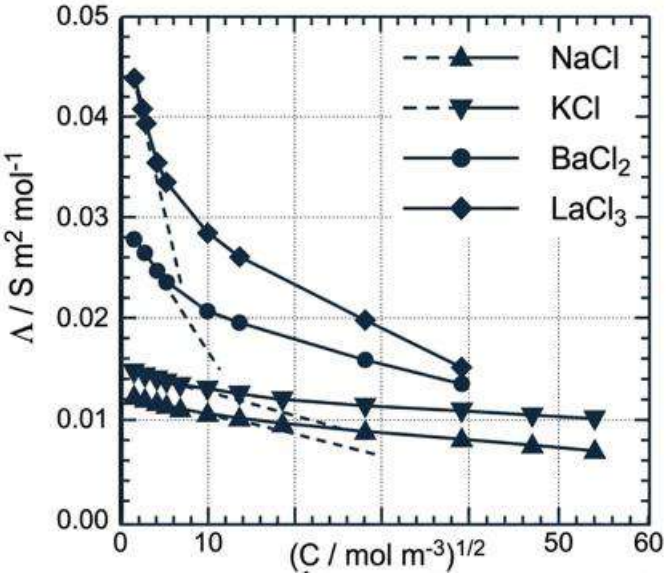
$$\kappa = (L/A)/R = (115.2\ m^{-1})/(56.6\ \Omega) = 2.035\ S\ m^{-1}$$

$$\Lambda = \kappa/C = (2.035\ S\ m^{-1})/(200\ mol\ m^{-3}) = 0.0102\ Sm^2\ mol^{-1}$$

تم رسم التوصيلية المولارية لعدة أملاح كدوال للتركيز في الشكل 3.5. تعتمد التوصيلية المولارية على التركيز؛ ويختلف مقدار الاعتماد من ملح لآخر، ولكن في كل حالة يكون الاختلاف أكبر عند التركيزات المنخفضة. جرب كولراوش Kohlrausch ، الذي جمع معظم بيانات التوصيلية المبكرة، معادلات تجريبية مختلفة لتناسب هذا الاعتماد على التركيز. وأخيرًا، في عام 1900، أثبت أن السلوك الحدي للإلكتروليتات القوية (أي تامة التأين) هو

$$\Lambda = \Lambda^o - s\sqrt{C} \qquad (3.3)$$

حيث Λ^o هي التوصيلية المولارية الممتدة إلى تخفيف لانهائي، ويعتمد الميل s على الإلكتروليت والمذيب.



شكل 3.5 التوصيلية المولية لعدة أملاح عند 298 كلغ مقابل الجذر التربيعي للتركيز. تمثل الخطوط المتقطعة الاستقراء الخطي للتخفيف اللانهائي باستخدام المعادلة (3.3).

بول إيرمان Paul Erman (1851-1764) أستاذًا للفيزياء في جامعة برلين. دراساته حول الظواهر الكهربائية، على الرغم من محدوديتها بسبب الأدوات البدائية المتاحة في ذلك الوقت، أنذرت بالكثير من تطور فيزياء الكهرباء والمغناطيسية في القرن التاسع عشر. كان فريدريش فيلهلم كولراوش Friedrich Wilhelm Kohlrausch (1910-1840) كان أستاذًا للفيزياء في غوتنغن وزيورخ ودارمشتات وفورتسبورغ وستراسبورغ وبرلين. طور طرق التيار المتردد لقياس توصيلية المحاليل، وقضى حياته المهنية في الدراسات التجريبية والنظرية للتوصيلية.

التوصيلية الأيونية Ionic Conductivities

إذا كان سلوك الإلكتروليتات، عند التخفيف اللانهائي، مثاليًا بالفعل (أي يمكننا إهمال التفاعلات بين الأيونات)، وإذا كانت الإلكتروليتات مُجَوَّنة تمامًا، فيجب أن تكون التوصيلية المولية للإلكتروليت هي مجموع الموصلات المولية للأيونات الفردية. إذا أنتج مول واحد من الملح ν_+ مول من الكاتيونات ذات التوصيلية المولية Λ_+^o، و-ν مول من الأنيونات ذات التوصيلية المولية Λ_-^o ، فإن

$$\Lambda^o = \nu_+\Lambda_+^o + \nu_-\Lambda_-^o \qquad (3.4)$$

لا يمكن قياس التوصيلية المولية لأيون فردي بشكل مباشر، ولكن إذا كانت المعادلة (3.4) صحيحة، فإن طرح الموصلات المولية لـ NaCl وKCl، على سبيل المثال، يجب أن يعطيا الفرق بين التوصيلية المولارية لأيونات الصوديوم والبوتاسيوم.

$$\Lambda°(KCl) - \Lambda°(NaCl) = (149.8\text{-}125.4) \times 10^{-4}\ S\ m^2\ mol^{-1}$$

$$\Lambda°(K^+) - \Lambda°(Na^+) = 23.2 \times 10^{-4}\ S\ m^2\ mol^{-1}$$

بمقارنة KI وNaI، يكون الفرق 23.8×10^{-4}، وبالنسبة لـ $KBrO_3$ و$NaBrO_3$، يكون الفرق 23.3×10^{-4}. على الرغم من وجود القليل من التشتت، إلا أن التوافق جيد جدًا.

أرقام الانتقال Transference Numbers

عندما يمر التيار عبر محلول إلكتروليت، فإنه يُحمل جزئيًا بواسطة الكاتيونات التي تتحرك نحو الكاثود، وجزئيًا بواسطة الأنيونات التي تتحرك نحو الأنود. تُسمى كسور التيار الكلي التي تحملها الأيونات الموجبة والسالبة أرقام الانتقال.

$$t_+ = \Lambda_+/\Lambda \qquad (3.5a)$$

$$t_- = \Lambda_-/\Lambda \qquad (3.5b)$$

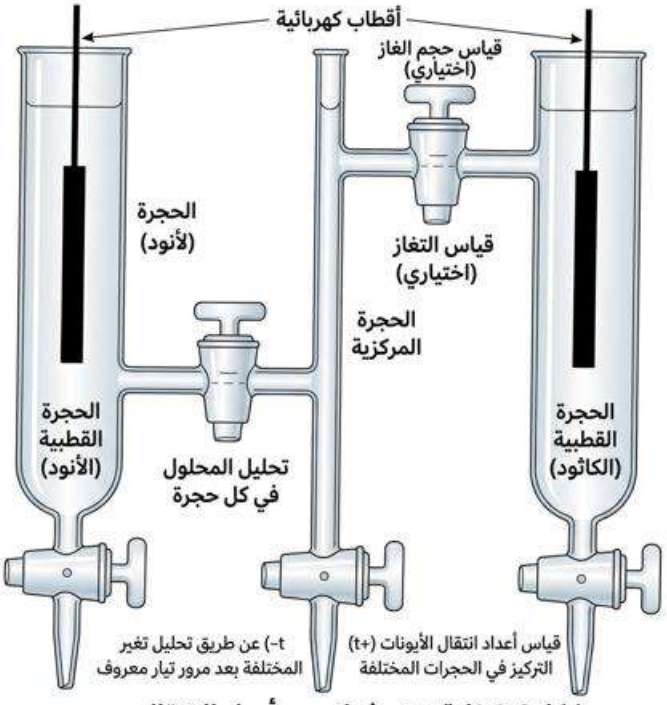
حيث، بما أن

$$\Lambda = \nu_+ \Lambda_+ + \nu_- \Lambda_-$$

يجب أن يكون مجموع أرقام الانتقال 1:

$$t_+ + t_- = 1$$

هناك العديد من الطرق التجريبية لتحديد أرقام الانتقال، وأكثرها وضوحًا هي الطريقة الكلاسيكية التي قدمها هيتورف Hittorf عام 1853. في تجربة هيتورف، يُمرر التيار عبر خلية مثل تلك الموضحة في الشكل 3.6. في الحجرتين الطرفيتين، توضع أقطاب كهربائية تُظهر سلوكًا غير معقد في المحاليل التجريبية.



شكل 3.6 خلية هيتورف لتحديد أعداد الانتقال

على سبيل المثال، إذا أردنا قياس أرقام الانتقال في محلول من نترات الفضة، فسنستخدم أقطابًا كهربائية من الفضة عند الكاثود، تُطلى أيونات الفضة عند تدفق التيار؛ وعند الأنود، تدخل أيونات الفضة إلى المحلول. افترض الآن أن فاراداي واحد من الشحنة قد مر عبر الخلية. يحمل التيار في المحلول الكلي أيونات Ag^+ وNO_3^- ذات الكسور t_+ وt_-، على

التوالي. وبالتالي، يجب أن يكون t_+ عدد مولات Ag^+ قد انتقل من حجرة الأنود إلى الحجرة المركزية، والعدد نفسه من الحجرة المركزية إلى حجرة الكاثود. في هذه الأثناء، يجب أن ينتقل عدد مولات NO_3^- من حجرة الكاثود إلى الحجرة المركزية ومن الحجرة المركزية إلى حجرة الأنود. وبالتالي، تفقد حجرة الأنود t_- عدد مولات Ag^+ عن طريق النقل، لكنها تكتسب مولًا واحدًا من Ag^+ عن طريق إذابة الأنود، بزيادة صافية قدرها t_+ -1 مول. هناك بالطبع زيادة مقابلة قدرها t_+ -1 مول من NO_3^-. تشهد حجرة الكاثود انخفاضات مقابلة في كل من Ag^+ وNO_3^-.

كان يوهان دبليو. هيتورف Johann W. Hittorf (1824-1914) أستاذًا في جامعة مونستر. اشتهر بقياساته لأعداد الانتقال؛ وقد لعب عمله دورًا مهمًا في صياغة نظرية الإلكتروليت من قبل أرينيوس في ثمانينيات القرن التاسع عشر.

إذا تم تحليل المحاليل في كل من الحجيرات الثلاث بعد تمرير شحنة معروفة عبر محلول متجانس في البداية، فيمكن حساب عدد مولات Ag^+ المكتسبة في حجرة الأنود وعدد مولات Ag^+ المفقودة في حجرة الكاثود. يُعطي القسمة على عدد فاراداي للشحنة المارة أعداد الانتقال. يجب تصميم الخلية لتقليل اختلاط الحمل الحراري، ويجب أن تكون التجربة قصيرة نسبيًا لتقليل اختلاط الانتشار. يجب ألا يُظهر تحليل محلول الحجرة المركزية أي تغيير في التركيزات، وبالتالي يوفر فحصًا لتأثير الحمل الحراري والانتشار.

كما تم استخدام طريقة الحدود المتحركة، المشابهة لتلك التي استخدمها تيسيليوس Tiselius لقياس الناقلية الكهربية للبروتينات، لقياس أرقام الانتقال.

مع توفر أرقام التحويل، يمكن استخدام المعادلات (3.5) لفصل الموصلات المولية إلى مساهمات الأيونات الموجبة والسالبة. إذا كانت أرقام التحويل معروفة على نطاق من التركيز، فيمكن اخذ امتدادها الخطي إلى تخفيف لانهائي للحصول على التوصيليات الأيونية للتخفيف اللانهائي، Λ^o_+ Λ^o_- .

يرد في الجدول A8 مجموعة مختارة من الموصلات الأيونية المولية عند التخفيف اللانهائي. ويمكن استخدام هذه البيانات لحساب الموصلات المولية لمجموعة واسعة من الإلكتروليتات عند التخفيف اللانهائي.

جدول A8 : قيم التوصيلية الأيونية لبعض الأيونات.

Ion	Λ°	Ion	Λ°	Ion	Λ°
H^+	349.8	Pb^{2+}	139.0	IO_3^-	40.5
Li^+	38.7	Mn^{2+}	107.	IO_4^-	54.6
Na^+	50.1	Fe^{2+}	107.	MnO_4^-	62.8
K^+	73.5	Co^{2+}	110.	HCO_3^-	44.5
Cs^+	77.3	Ni^{2+}	108.	$H_2PO_4^-$	36.
NH_4^+	73.6	Al^{3+}	189.	HCO_2^-	54.6
$(CH_3)_4N^+$	44.9	Cr^{3+}	201.	$CH_3CO_2^-$	40.9
$(C_2H_5)_4N^+$	32.7	Fe^{3+}	204.	$C_2H_5CO_2^-$	35.8
$(C_3H_7)_4N^+$	23.4	OH^-	199.2	$C_6H_5CO_2^-$	32.4
Ag^+	61.9	F^-	55.4	CO_3^{2-}	138.6
Mg^{2+}	106.1	Cl^-	76.3	SO_4^{2-}	160.0
Ca^{2+}	119.0	Br^-	78.1	$S_2O_3^{2-}$	174.8
Sr^{2+}	118.9	I^-	76.8	CrO_4^{2-}	170.
Ba^{2+}	127.3	CN^-	78.	HPO_4^{2-}	114.
Cu^{2+}	107.2	NO_2^-	72.	$C_2O_4^{2-}$	148.3
Zn^{2+}	105.6	NO_3^-	71.5	$P_3O_9^{3-}$	250.8
Cd^{2+}	108.0	ClO_3^-	64.6	$Fe(CN)_6^{3-}$	302.7
Hg^{2+}	127.2	ClO_4^-	67.4	$Fe(CN)_6^{4-}$	442.

مثال 3.3: احسب الموصلات المولية لمحاليل كلوريد البوتاسيوم، وحمض الهيدروكلوريك، وكلوريد الباريوم عند التخفيف اللانهائي.

$$\Lambda°(KCl) = \Lambda°(K^+) + \Lambda°(Cl^-)$$

$$\Lambda° = (73.5 + 76.3) \times 10^{-4} = 149.8\times10^{-4}\ S\ m^2\ mol^{-1}$$

$$\Lambda°(HCl) = \Lambda°(H^+) + \Lambda°(Cl^-)$$

$$\Lambda° = (349.8 + 76.3) \times 10^{-4} = 426.1\times10^{-4}\ S\ m^2\ mol^{-1}$$

$$\Lambda°(BaCl_2) = \Lambda°(Ba^{2+}) + 2\ \Lambda°(Cl^-)$$

$$\Lambda° = (127 + 2\times76) \times 10^{-4} = 279 \times 10^{-4}\ S\ m^2\ mol^{-1}$$

باستخدام جدول التوصيلية الأيونية المولارية A8، يمكننا أيضًا حساب أرقام الانتقال.

مثال 3.4: احسب أرقام انتقال التخفيف اللانهائية في محاليل KCl وHCl و$BaCl_2$.

بالنسبة لـ KCl،

$$t_+^o = \Lambda^\circ(K^+)/\Lambda^\circ(KCl) = 73.5/149.8 = 0.491$$

$$t_-^o = 1 - t_+^o = 0.509$$

بالنسبة لـ HCl،

$$t_+^o = \Lambda^\circ(H^+)/\Lambda^\circ(HCl) = 349.8/426.1 = 0.821$$

$$t_-^o = 1 - t_+^o = 0.179$$

وبالنسبة لـ $BaCl_2$،

$$t_+^o = \Lambda^\circ(Ba^{2+})/\Lambda^\circ(BaCl_2) = 127.7/280.3 = 0.456$$

$$t_-^o = 1 - t_+^o = 0.554$$

الناقلية الأيونية Ionic Mobilities

من المفيد أحيانًا التفكير في نقل الأيون من حيث حركته. (لقد واجهنا الحركة الكهربائية في مناقشتنا لرحلان الكهربائي في 2.4) تُعرَّف حركة الأيون بأنها السرعة لكل وحدة شدة مجال كهربائي،

$$u_i = \frac{|v_i|}{|E|} \qquad (3.6)$$

لمعرفة كيفية ارتباط الحركة بالتوصيلية الأيونية المولية، نبدأ بقانون أوم، المكتوب على هيئة $i = \Delta\Phi/R$. إذا كان فرق الجهد عبر خلية موصلة بطول L هو $\Delta\Phi$، فإن شدة المجال تكون $E = -\Delta\Phi/L$. مع إعادة ترتيب المعادلة (3.1) إلى $R = L/A\kappa$ ، يكون لدينا

$$i = -\kappa A E \qquad (3.7)$$

الآن، ضع في اعتبارك مترًا مكعبًا واحدًا من المحلول يحتوي على مولات C_i من الأيونات التي تحمل شحنة z_iF C mol^{-1} ويتحرك بسرعة متوسطة v_i. إن المساهمة في كثافة التيار عبر نهاية المتر المكعب هي حاصل ضرب هذه العوامل الثلاثة:

$$(i/A)_i = Cz_iFv_i \qquad (3.8)$$

بدمج المعادلتين (3.7) و(3.8)، نحصل على

$$v_i = \frac{\kappa_i E}{C_i z_i F}$$

أو مع المعادلة (3.6)،

$$u_i = \frac{\kappa_i}{C_i |z_i| F}$$

أخيرًا، مع تعريف التوصيلية المولارية، المعادلة (3.2)، نحصل على

$$u_i = \frac{\Lambda_i}{|z_i|F} \qquad (3.9)$$

وبالتالي، يمكن الحصول على الناقلية الأيونية عند التخفيف اللانهائي من التوصيلية الأيونية المولية مثل تلك الواردة في الجدول A8.

مثال 3.5: احسب الناقلية الأيونية أيونات الصوديوم والباريوم عند التخفيف اللانهائي.

الناقلية الأيونية لأيون الصوديوم ($z = 1$) هي

$$u°(Na^+) = \Lambda°(Na^+)/F = 5.2 \times 10^{-8}\ m^2\ V^{-1}s^{-1}$$

الناقلية الأيونية لأيون الباريوم ($z = 2$) هي

$$u°(Ba^{2+}) = \Lambda°(Ba^{2+})/2F = 6.6 \times 10^{-8}\ m^2\ V^{-1}s^{-1}$$

معاملات الاحتكاك Frictional Coefficients

عندما يتحرك أيون عبر محلول، فإنه يتعرض لقوة سحب لزجة تتناسب مع سرعة الأيون،

$$F_i = - f_i v_i$$

حيث يُطلق على ثابت التناسب f اسم معامل الاحتكاك، وفي ظل ظروف الحالة المستقرة، يتحرك الأيون بسرعة ثابتة بحيث تلغي قوة السحب اللزج تمامًا القوة الدافعة الكهربائية، $z_i eE$، وتكون القوة المحصلة صفرًا:

$$F_i = z_i eE - f_i v_i = 0$$

$$u_i = \frac{|v_i|\Lambda_i}{|E|F} = \frac{|z_i\,|e}{f_i} \qquad (3.10)$$

أو، باستخدام المعادلة (3.9)،

$$\Lambda_i = \frac{z_i^2 Fe}{f_i} \qquad (3.11)$$

وبالتالي، يمكن وصف حركة أيون عبر المحلول بشكل متكافئ من حيث التوصيلية الأيونية المولارية، أو الناقلية الأيونية، أو معاملات الاحتكاك.

أنصاف أقطار قانون ستوكس Stokes' Law Radii

هناك طريقة أخرى للتفكير في معدل حركة الأيونات عبر المحلول، وهي تخيل الأيون على أنه كرة صلبة ذات نصف قطر هيدروديناميكي فعال r_i ومعامل احتكاك معطى بواسطة قانون ستوكس:

$$f_i = 6\pi\eta r_i \qquad (3.12)$$

باستبدال المعادلة (3.12) في المعادلة (3.10)، نحل نصف قطر قانون ستوكس

$$r_i = \frac{|z_i|F}{6\pi\eta N_A u_i} \qquad (3.13)$$

حيث استبدلنا e بـ F/N_A.

مثال 3.6: احسب أنصاف أقطار قانون ستوكس لأيونات الصوديوم (Na^+) والباريوم (Ba^{2+}). لزوجة الماء عند 25 ^oC هي 0.890×10^{-3} kg m^{-1} s^{-1} ؛ بإدخال قيم الناقلية من المثال 3.5، فإن المعادلة (3.13) تعطي

$$r(Na^+) = 1.84 \times 10^{-10} \text{ m (184 μm)}$$

$$r(Ba^{2+}) = 2.89 \times 10^{-10} \text{ m (289 μm)}$$

الجدول 3.1 أنصاف أقطار قانون ستوكس وأنصاف الأقطار البلورية لبعض الأيونات.

Ion	r_s/pm	r_c/pm	Ion	r_s/pm	r_c/pm
Li^+	238	90	OH^-	47	119
Na^+	184	116	F^-	168	119
K^+	125	152	Cl^-	121	167
Mg^{2+}	348	00	Br^-	118	182
Ca^{2+}	310	114	I^-	120	206
Ba^{2+}	289	149	ClO_4^-	136	226
Al^{3+}	439	68	SO_4^{2-}	231	244

الأيونات سريعة الحركة، بالطبع، لها أنصاف أقطار قانون ستوكس أصغر، والأيونات ذات السرعة الأقل لها أنصاف أقطار أكبر. في حين أن قانون ستوكس ليس صحيحًا حقًا للأيونات السالبة في المذيبات العادية، فإن أنصاف أقطار قانون ستوكس تعطي قياسًا تقريبيًا للحجم الفعال للأنواع الأيونية أثناء تحركها عبر المحلول تمت مقارنة بعض أنصاف أقطار قانون ستوكس، المحسوبة كما في المثال 3.6، مع أنصاف أقطار الأيونات من بيانات البنية البلورية في الجدول 3.1. ويمكن الحصول على العديد من الأفكار من فحص هذه البيانات. في المقام الأول، من الصعب تصور أن يكون نصف القطر الهيدروديناميكي أصغر من نصف قطر البلورة لنفس الأيون. تشير مقارنة أنصاف أقطار I^-، على سبيل المثال، إلى أن أنصاف أقطار قانون ستوكس ربما تكون أقل تقديرًا بشكل منهجي، ربما بحوالي عامل 2. ومع ذلك، داخل سلسلة مرتبطة من الأيونات، مثل كاتيونات الفلزات القلوية، تكون الاتجاهات مثيرة للاهتمام. تزداد أنصاف أقطار

البلورات، كما هو متوقع، في السلسلة $Li^+ < K^+$، لكن أنصاف أقطار قانون ستوكس تسير في الاتجاه المعاكس. يجب أن يعني هذا أن أيون Li^+ الصغير عالي الاستقطاب يرتبط بإحكام بالعديد من جزيئات المذيب التي يجب أن تتحرك مع الأيون كوحدة. يُرى نفس التأثير عند مقارنة كاتيونات القلوية الأرضية Mg^{2+}+ وCa^{2+}+ وBa^{2+}.

جميع أيونات الهاليد الثلاثة، Cl^- وBr^- وI^-، لها نفس نصف قطر قانون ستوكس تقريبًا على الرغم من زيادة نصف قطر البلورة؛ وهذا يتوافق مرة أخرى مع الأيونات الأكبر والأقل استقطابًا التي ترتبط جزيئات مذيب أقل أو تربطها بشكل أقل إحكامًا بحيث يتحرك عدد أقل منها كوحدة. مقارنة

نرى تأثيرًا أكثر دراماتيكية للأيونات متساوية الإلكترونات Na^+ وMg^{2+} وAl^{3+}، والذي له نفس التفسير النوعي. وبتوسيع المقارنة مع F^-، وهو متساوي الإلكترونات مع Na^+ وله نفس نصف قطر البلورة تقريبًا، نرى أن غلاف الإذابة أكبر على ما يبدو بالنسبة لـ Na^+ منه بالنسبة لـ F^-، مما يتوافق مع فكرة أن الكاتيونات أكثر تحديدًا في الإذابة (تكوين روابط تساهمية إحداثية) من الأنيونات (اتجاه ثنائيات أقطاب الماء و/أو الرابطة الهيدروجينية).

من بيانات البنية البلورية، يُتوقع أن يكون حجم OH^- وF^- متماثلًا تقريبًا، لكن نصف قطر قانون ستوكس لـ OH^- هو 47 بيكومتر، وهو أقل بكثير من نصف قطر أي أنيون آخر. وُجد تباين مماثل بالنسبة لـ H^+، الذي يبلغ نصف قطر قانون ستوكس له 26 بيكومتر. تشير الأدلة الهيكلية إلى أن $H^+(aq)$ يُمثل بشكل أفضل بواسطة H_3O^+، والذي يُتوقع أن يكون له نصف قطر قانون ستوكس مماثل لـ Li^+ أو Na^+، لنقل حوالي 200 pm. يمكن فهم التوصيلية العالية بشكل غير طبيعي لـ H^+ وOH^- في الماء إذا تذكرنا أن هذه الأيونات المرتبطة بالماء هي جزء من شبكة واسعة النطاق مرتبطة بالهيدروجين تتضمن جزيئات ماء المذيب. وبالتالي، يمكن أن يؤدي تحول صغير في الروابط الهيدروجينية إلى نقل الشحنة من مركز أكسجين إلى آخر، ويمكن للعديد من هذه التحولات أن تُحرك الشحنة أسرع بكثير من انتقال أي من النوى. وبالتالي، تكون التوصيلية أعلى بكثير مما كان متوقعًا من حجم أيونات H_3O^+ أو OH^-.

المعالجة النظرية للتوصيلية Theoretical Treatment of Conductivity

جذب اكتشاف كولراوش أن التوصيلية المولية تتغير مع الجذر التربيعي للتركيز، المعادلة (3.3)، انتباه العديد من المنظرين، وأبرزهم أونساغر Onsager ، الذي اشتق قانونًا يحد من التوصيلية بدءًا من معالجة ديباي-هوكل للغلاف الأيوني. يمكن كتابة نتيجة أونساغر على النحو التالي:

$$\Lambda = \Lambda^o - \frac{|z_1 z_2| F^2 \Lambda^o}{12\pi\varepsilon\varepsilon_o x_A RTN_A}\frac{q}{1+q} - \frac{(z_1| + |z_2)F^2}{6\pi\eta N_A x_A} \qquad (3.14)$$

حيث x_A هو سمك الغلاف الجوي للأيونات، وη هي لزوجة المذيب، وz_1 وz_2 هما شحنتا الأيون الموجبة والسالبة، و21224

$$q = \frac{z_1 z_2}{(z_1 - z_2)(z_2 t_1 - z_1 t_2)}$$

حيث t_1 وt_2 هما رقما الانتقال. عندما يكون $z_1 = -z_2$ (إلكتروليت 1:1 أو 2:2)، فإن $q = 1/2$ ويكون مستقلاً عن أرقام الانتقال. للمعاملات الأخرى في المعادلة (3.14) دلالتها المعتادة. كلا حدي التصحيح في المعادلة (3.14) يتناسبان مع

$1/x_A$، والذي بدوره يتناسب مع الجذر التربيعي للقوة الأيونية، المعادلة (2.8)، بحيث تتطابق المعادلة (3.14) مع اعتماد $C\sqrt{C}$ الذي وجده كولراوش.

> درّس لارس أونساجر Lan Onsager (1903-1976) في جامعة براون في أوائل الثلاثينيات، ثم انتقل لاحقًا إلى جامعة ييل. اشتهر بعمله في الديناميكا الحرارية غير المتوازنة، والتي حصل عنها على جائزة نوبل عام 1968، لكنه قدم مساهمات مهمة في العديد من مجالات الكيمياء النظرية الأخرى.

ينشأ الحد الأول في قانون أونساجر المحدود مما يسمى بتأثير استرخاء الغلاف الأيوني ion atmosphere relaxation effect. عندما ينجذب أيون بواسطة مجال كهربائي، فإنه يتعرض أيضًا لقوة معاكسة يمارسها غلافه الجوي الأيوني، مما يميل إلى كبح الأيون وبالتالي يقلل من مساهمته في توصيل المحلول. يزداد التأثير مع كثافة الأيونات في الغلاف الجوي، أي يتناسب عكسيًا مع x_A. ينتج مصطلح التصحيح الثاني عن التأثير الكهربي. عندما يتحرك الأيون المعني عبر المحلول، فإنه يميل إلى أخذ غلافه الجوي الأيوني معه، مما ينتج عنه قوة سحب لزجة تعاكس الحركة، وبالتالي الاعتماد على اللزوجة.

مثل نظرية ديباي-هوكل التي اشتُقت منها، فإن المعادلة (3.14) هي قانون حدّي صالح فقط عند تركيزات منخفضة جدًا، عادةً أقل من 0.001 M.

مثال 3.7: احسب ميل القانون الحدود لمخطط التوصيلية المولارية لـ KCl ($\Lambda° = 149.8 \times 10^{-4}$ S m² mol^{-1}) مقابل C بافتراض أن ثابت العزل الكهربائي ولزوجة الماء النقي (ε= 78.54، $\eta = 0.890 \times 10^{-3}$ kg m^{-1} s^{-1})، وقارن مع ميل خط KCl في الشكل 3.5

بإدخال قيم الثوابت الفيزيائية وقيمة T= 298 K في المعادلة (3.14)، نحصل على:

$$A = \Lambda° - (6.97 \times 10^{-11})\ \Lambda°/x_A - (1.84 \times 10^{-12})/x_A$$

باستبدال الثوابت في المعادلة (2.8) نحصل على

$$x_A^{-1} = (1.04 \times 10^{8})\ \sqrt{C}$$

حيث C بالمول/م3 (mol m^{-3}). باستبدال x_A و$\Lambda°$ ، نحصل على

$$\Lambda = \Lambda° - (3.0 \times 10^{-4})\ \sqrt{C}$$

وهو ما يتفق بشكل مرضٍ مع النتيجة التجريبية:

$$\Lambda = \Lambda° - (2.7 \times 10^{-4})\ \sqrt{C}$$

تأثيرات التردد وقوة المجال الكهربائي Effects of Frequency and Electric Field Strength

وفقًا لوصف أونسيجر للحركة الأيونية في محلول إلكتروليت، فإن حركة الأيون مقيدة بجاذبية غلافه الجوي. لا يتشكل الغلاف الجوي الأيوني بشكل فوري لأنه يتطلب ترتيب العديد من الأيونات في أو بالقرب من أدنى تكوين للطاقة الكامنة. الوقت اللازم لتكوين غلاف أيوني هو في حدود $10^{-7}/C$ seconds. وبالتالي، في محلول تركيزه 1 mM، تخضع الحركة الأيونية لوقت استرخاء الغلاف الجوي الأيوني في حدود 10^{-7} /C seconds. إذا كان جهد التيار المتردد المطبق عبر خلية التوصيل في نطاق الترددات الراديوية، أعلى من 10 ميجاهرتز (MHz) مثلاً، فإن الأيونات تتحرك أسرع مما يمكن إعادة ترتيب غلافها. في ظل هذه الظروف، تفلت الحركة الأيونية من التأثير المثبط للغلاف الجوي الأيوني وتزداد التوصيلية المقاسة. تنبأ ديباي وفالكنهاجن بهذا التأثير، ولاحظه ساك لأول مرة، ويُعرف باسم تأثير ديباي-فالكنهاجن أو تأثير ساكDebye-Falkenhagen effect or the Sack .effect

يُلاحظ تأثير ذو صلة عندما يكون جهد التيار المتردد عبر خلية التوصيل كبيرًا جدًا وتكون المسافة بين الأقطاب صغيرة. مع وجود مجال كهربائي متذبذب من رتبة 10^6 V/m، يتم تسريع أيون إلى سرعة عالية بما يكفي ليتمكن من الهروب بفعالية من غلافه الأيوني. أي أن القوة الكهربائية المؤثرة على الأيون تتجاوز بكثير قوة تثبيط الغلاف الجوي الأيوني. قد يترك الأيون خلفه بعض جزيئات المذيب المنسقة أيضًا، بحيث يكون نصف قطر قانون ستوكس الفعال الخاص به أصغر. لهذين السببين، تزداد التوصيلية عند شدات المجال الكهربائي الكبيرة. لوحظ هذا التأثير لأول مرة بواسطة وين في عام 1922 ويُسمى تأثير وين *Wien effect*.

يمكن فهم كل من تأثير ديباي-فالكنهاجن وتأثير وين كميًا من خلال امتدادات نظرية أونساجر للحركة الأيونية.

جهد الاهتزاز فوق الصوتي Ultrasonic Vibration Potential

عندما تنتقل موجة صوتية عالية التردد عبر محلول إلكتروليت، تُجبر جزيئات المذيب على الحركة التذبذبية. تميل الأيونات في المحلول إلى الحركة مع المذيب ولكنها قد تتأخر قليلاً. إذا كان التأخر في حركة الكاتيون مختلفًا عن التأخر في حركة الأنيون (بسبب معاملات الاحتكاك المختلفة)، فسينشأ فرق جهد صغير عند تردد الموجة فوق الصوتية. إذا تم وضع زوج من الأقطاب الكهربائية في المحلول بمسافة نصف طول موجة الموجة الصوتية، فيمكن اكتشاف هذا الجهد. تنبأ ديباي بهذا التأثير في عام 1933 ولكن لم يُلاحظ تجريبيًا إلا بعد الحرب العالمية الثانية. اقترح ديباي في الأصل هذه التجربة كطريقة لتقدير الكتل الفعالة للأيونات المذابة. أظهر العمل التجريبي اللاحق أن الأحجام المولية الجزئية الأيونية هي التي يمكن تحديدها بالفعل، وكان هناك حجم كبير من العمل الموجه لتحقيق هذه الغاية قام زانا Zana وييغر Yeager مؤخرًا بمراجعة العمل على إمكانات الاهتزاز فوق الصوتية.

3.2 تطبيقات التوصيلية CONDUCTANCE APPLICATIONS

لقد منحنا قياس التوصيلية وتفسيرها رؤى نوعية مهمة حول خصائص محاليل الإلكتروليت، ووفر وسيلة يمكن من خلالها اختبار النظريات الكمية للمحاليل. أصبحت العديد من الطرق التجريبية الآن ذات أهمية تاريخية في المقام الأول، على الأقل بالنسبة للمحاليل المائية، ولكن لا تزال بعض التطبيقات مفيدة في ترسانتنا من التقنيات لاستخراج المعلومات من الطبيعة.

قياس ثوابت التفكك Measurement of Dissociation Constants

في تطوير فهمنا لمحاليل الإلكتروليت في أواخر القرن التاسع عشر وأوائل القرن العشرين، قدمت قياسات التوصيلية الكثير من الأدلة التجريبية على الأملاح المؤينة في المحاليل. لعبت قياسات التوصيلية دورًا مهمًا بشكل خاص في تصنيف الأحماض والقواعد والأملاح إلى إلكتروليتات قوية (أي أملاح متأينة تمامًا مثل كلوريد الصوديوم أو أحماض قوية مثل حمض الهيدروكلوريك) وإلكتروليتات ضعيفة (أي أحماض ضعيفة مثل حمض الأسيتيك). وبالتالي، تُظهر الإلكتروليتات القوية اعتمادًا خطيًا لـ Λ على $\sqrt{C}$ والذي رأيناه في الفقرة 3.1. من ناحية أخرى، عادةً ما يكون للإلكتروليتات الضعيفة موصليات مولية صغيرة جدًا عند تركيزات معتدلة تزداد بسرعة مع انخفاض التركيز.

في تفسير اعتماد Λ على التركيز، افترض أرهينيوس Arrhenius أنه بالنسبة لإلكتروليت متفكك جزئيًا عند تركيز منخفض، فإن جزء الإلكتروليت المتفكك هو ببساطة نسبة التوصيلية المولية إلى التوصيلية المولية المقدرة بالتخفيف اللانهائي:

$$\alpha = \Lambda/\Lambda^o \qquad (3.15)$$

ضع في اعتبارك إذن تفكك حمض الأسيتيك،

$$HOAC + H_2O \leftrightarrow H_3O^+ + OAc^-$$

مع ثابت التوازن المقابل،

$$K_a = [H_3O^+]\,[OAc^-]/[HOAC]$$

يمكن كتابة تركيزات الأنواع الفردية من حيث درجة التفكك، α، والتركيز الكلي لحمض الأسيتيك C

$$[H_3O^+] = [OAc^-] = \alpha C$$

$$[HOAc] = (1- \alpha)C$$

بتعويض هذه القيم في معادلة ثابت التوازن، نحصل على

$$K_a = \frac{\alpha^2 C}{1 - \alpha}$$

حيث يجب أن تحتوي C على وحدات مول/لتر إذا كانت K_a تشير إلى الحالات القياسية المعتادة. باستخدام المعادلة (3.15) لحذف α، نحصل على

$$K_a = \frac{(\Lambda/\Lambda^o)^2 C}{1 - \Lambda/\Lambda^o} \qquad (3.16)$$

يمكن إعادة ترتيب هذه المعادلة، المعروفة بقانون تخفيف أوستوالد Ostwald's dilution law ، إلى

$$C\Lambda = K_a(\Lambda°)^2 1/\Lambda - K_a\,\Lambda°$$

بحيث يعطي رسم $C\Lambda$ مقابل $1/\Lambda$ خطًا مستقيمًا مع ميل ونقطة التقاطع، مما ينتج عنه كل من التوصيلية المولارية للتخفيف اللانهائي وثابت الإتزان (K_a).

تعمل هذه الطريقة بشكل جيد، وقد تم الحصول على العديد من ثوابت توازن الحمض والقاعدة السابقة بهذه الطريقة. تتوفر الآن طرق أسهل للحصول على مثل هذه البيانات، ولكن من المفيد أحيانًا تذكر وجود طريقة التوصيل.

سفانتي أ. أرينيوس SV8nte A. Arrhenius (1859-1927) محاضرًا في المدرسة التقنية العليا في ستوكهولم، ثم مديرًا لقسم الكيمياء الفيزيائية في معهد نوبل. يُعتبر أرينيوس عمومًا أحد مؤسسي تخصص الكيمياء الفيزيائية، ويُذكر بعمله في محاليل الإلكتروليت والحركية الكيميائية.

مثال 3.8: في عام 1894، قام كولراوش Kohlrausch وهايدويلر Heydweiller بقياس توصيلية الماء النقي للغاية، وحصلوا على $\kappa = 6.2 \times 10^{-6}$ S m^{-1}. قدّر ثابت التفكك الذاتي للماء من هذا القياس.

مجموع التوصيلية الأيونية المولارية لـ $H^+(aq)$ و$OH^-(aq)$ عند التخفيف اللانهائي هو

$$\Lambda° = \Lambda°(H^+) + \Lambda°(OH^-) = 0.0549 \text{ S m}^2\text{mol}^{-1}$$

يجب أن تكون التركيزات الأيونية منخفضة بما يكفي بحيث يمكننا استبدال هذه القيمة، مع κ، في المعادلة (3.2)، وحلها للحصول على C.

$$C = \kappa/\Lambda = (6.2 \times 10^{-6} \text{ S m}^{-1})/(0.0549 \text{ S m}^2\text{mol}^{-1}) = 1.13 \times 10^{-4} \text{ mol m}^{-3} = 1.13 \times 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$$

$$[H^+] = [OH^-] = 1.13 \times 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$$

$$K_{eq} = [H^+][OH^-] = 1.3 \times 10^{-14}$$

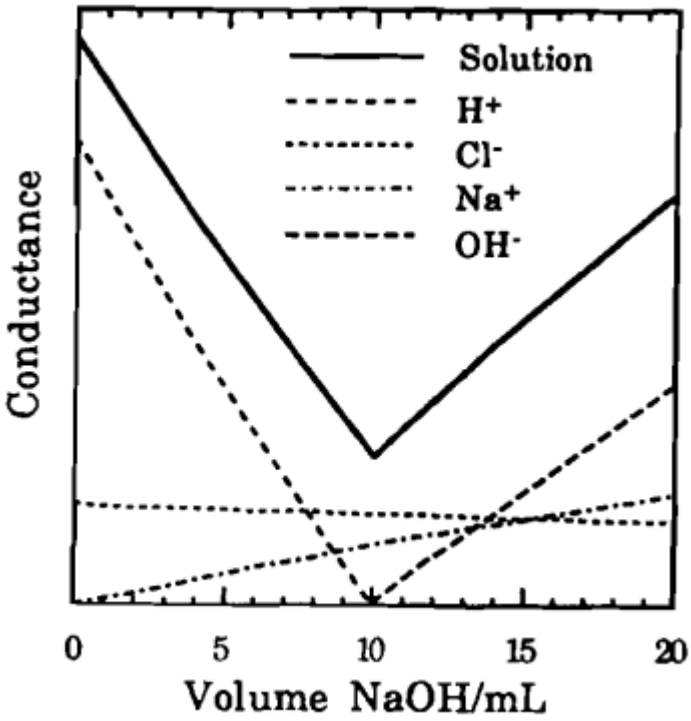
تحديد نوع شحنة الإلكتروليت Determination of Electrolyte Charge Type

عندما يتم اكتشاف مركبات جديدة ويتبين أنها إلكتروليتات، قد يكون تحديد الشحنات التي تحملها الأيونات الموجبة والسالبة جزءًا مهمًا من التوصيف. إذا تم تحديد التوصيلية المولية عند تركيزات مختلفة، وتم رسم مخطط لـ Λ، فإن نقطة التقاطع، $\Lambda°$، تعطي تلميحًا عن نوع الشحنة لأن توصليات أملاح نوع معين تميل إلى الوقوع ضمن حدود معينة. ومع ذلك، فإن المنحدر الحدي يعطي مؤشرًا أفضل، لأنه يعتمد على نوع شحنة الإلكتروليت؛ انظر المعادلة (3.14).

المعايرات التوصيلية Conductometric Titrations

تتمثل إحدى أكثر تقنيات التحليل الكهربائي شيوعًا في متابعة تفاعل المعايرة توصيليًا. على سبيل المثال، معايرة حمض الهيدروكلوريك بهيدروكسيد الصوديوم. في البداية، تكون توصيلية محلول حمض الهيدروكلوريك ناتجة عن أيونات H_3O^+ وأيونات الكلوريد. عند إضافة محلول المعايرة، يتم استبدال أيونات H_3O^+ بأيونات Na^+، وبما أن التوصيلية الأيونية المولية لـ Na^+ أقل بكثير من توصيلية H_3O^+ (انظر الجدول A8)، فإن توصيلية المحلول تنخفض. من ناحية

أخرى، بعد نقطة التكافؤ، تتم إضافة كمية زائدة من NaOH، وبما أن التوصيلية الأيونية المولارية لـ OH^- كبيرة جدًا، فإن توصيلية المحلول ترتفع مرة أخرى. ترجع توصيلية المحلول، بالطبع، إلى جميع الأيونات الموجودة. يظهر هذا المجموع بيانيًا في الشكل 3.7. عمليًا، يتم إجراء معايرة توصيلية عن طريق إضافة أجزاء من محلول المعايرة، وقياس التوصيلية، ورسم التوصيلية المقاسة باستخدام حجم محلول المعايرة المضاف. يمكن عادةً تركيب النقاط على قطعتين مستقيمتين تتقاطعان عند نقطة التكافؤ.



شكل 3.7 المعايرة التوصيلية لـ HCl مع NaOH؛ توضح الخطوط مساهمات H^+ وCl^- وNa^+ وOH^- في توصيلية المحلول.

يمكن توسيع نطاق هذه التقنية لتشمل أي تفاعل معايرة يؤدي إلى تغيير في ميل مخطط التوصيل والتركيز عند نقطة التكافؤ. أي تفاعل أيوني ينتج راسبًا أو غازًا أو أي محلول غير إلكتروليتي آخر مناسب تمامًا للاستخدام في المعايرة الموصلة. على الرغم من أن هذه التقنية عامة جدًا، إلا أن هناك قيودًا عملية: (1) غالبًا ما يكون التغيير في الميل عند نقطة التكافؤ صغيرًا؛ (2) يجب أن تكون تركيزات المُحلل والمحلول المُعاير عادةً أكبر من 0.001 M؛ و(3) يجب أن تكون الإلكتروليتات غير المشاركة غائبة.

3.3 الانتشار DIFFUSION

التوصيلية الأيونية والناقلية الكهربائية هما مقياسان لمعدل نقل الشحنة عبر المحلول تحت تأثير تدرج الجهد الكهربائي. التوصيلية الكهربائية هي إحدى خصائص فيزيائية تُسمى خصائص النقل. تشمل خصائص النقل الأخرى التوصيلية الحرارية (نقل الطاقة الحرارية تحت تأثير تدرج درجة الحرارة)، واللزوجة (نقل العزم تحت تأثير تدرج السرعة)، والانتشار (نقل الكتلة تحت تأثير جهد كيميائي أو تدرج تركيز). نظرًا لأن فهم الانتشار سيكون مهمًا بشكل خاص في

الفصلين 4 و5، ولأن الحركة الكهربائية والانتشار يمكن ربطهما بسهولة، فسوف نستطرد لبضع صفحات لمناقشة الانتشار.

قوانين فيك للانتشار Fick's Laws of Diffusion

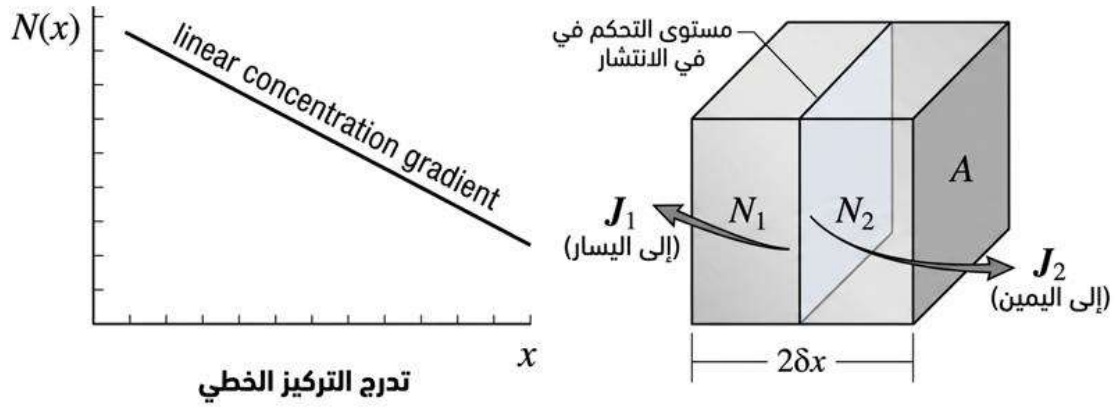
لنأخذ حركة الجزيئات أو الأيونات في محلول سائل. في غياب المجالات الكهربائية أو الجاذبية، تكون الحركة ببساطة حركة حرارية عشوائية حيث تستجيب الجسيمات للصدمات التي تتلقاها من جيرانها لتنطلق في اتجاه أو آخر. على الرغم من أن الميكانيكا الكلاسيكية قد تجعلنا نعتقد أن معادلات نيوتن للحركة تحكم هذه الحركة من حيث المبدأ على الأقل، إلا أنه من الناحية العملية من الأفضل اعتبار الحركة عشوائية تمامًا وغير متوقعة. إذا ركزنا على جزيء فردي، فسنراه يخضع لسلسلة من الإزاحات في اتجاهات عشوائية وبطول عشوائي. ومع ذلك، نحن مهتمون بمتوسط سلوك عدد كبير من الجزيئات. افترض أنه في فترة زمنية δt، يتحرك جسيم مسافة في اتجاه x. متوسط الإزاحة، (δx)، يساوي صفرًا لأن الجزيء من المرجح أن يتحرك في اتجاه x الموجب كما هو الحال في اتجاه x السالب من ناحية أخرى، إذا قمنا بتربيع الإزاحات قبل المتوسط، فإن متوسط مربع الإزاحة (في الوقت δt) $(<\delta x^2>)$ لا يساوي صفرًا. الآن، ضع في اعتبارك قسمًا من الحل حيث يوجد تدرج تركيز خطي في اتجاه x، وركز على قسم صغير من مساحة المقطع العرضي A والطول (على طول المحور x) $2\delta x$. اقسم هذا الحجم إلى نصفين كما هو موضح في الشكل 3.8، وافترض أن متوسط تركيز الجسيمات في الحجم الأيسر هو N_1 وفي الحجم الأيمن N_2 (جسيمات لكل وحدة حجم). وبالتالي، بما أن حجم كل عنصر هو $A\delta x$ ، فإن عدد الجسيمات في الحجمين هو $N_1A\delta x$ و$N_2A\delta x$ ، على التوالي. الآن في الفترة الزمنية δt، في المتوسط، سيتحرك نصف الجسيمات إلى اليمين وسيتحرك النصف الآخر إلى اليسار. وبالتالي، فإن العدد الذي يعبر المستوى الفاصل المركزي من اليسار إلى اليمين سيكون ½ $N_1A\delta x$، والعدد الذي يعبر من اليمين إلى اليسار سيكون ½ $N_2A\delta x$. وبالتالي، فإن العدد الصافي المتحرك عبر الحاجز (من اليسار إلى اليمين) هو $(N_1\text{-}\delta x$ ½$N_2)A$. وعند القسمة على الفترة الزمنية، نحصل على معدل النقل الصافي:

$$Rate = \frac{(N_1 - N_2)A\ \delta x}{2\ \delta t} \qquad (3.17)$$

بتذكير افتراضنا الأصلي بأن تدرج التركيز خطي، يمكننا التعبير عن فرق التركيز، $N_1\text{-}N_2$، من حيث تدرج التركيز،

$$N_1 - N_2 = -\frac{\partial N}{\partial x}\ \delta x$$

بما أن N هي على ما يبدو دالة لكل من x وt، فقد كتبنا التدرج كمشتق جزئي. وباستبدال هذا التعبير في المعادلة (3.17)، نحصل على



شكل 3.8 نموذج للوصف الرياضي للانتشار.

$$Rate = -\frac{A\,(\delta x)^2}{2\,\delta t}\frac{\partial N}{\partial x} \qquad (3.18)$$

المعدل في المعادلة (3.18) هو عدد الجسيمات المارة عبر مستوى مرجعي بمساحة مقطع عرضي A لكل وحدة زمنية. إذا قسمنا المعادلة (3.18) على A وعلى عدد أفوجادرو، فسيكون لدينا التدفق J بالمول لكل وحدة مساحة مقطع عرضي لكل وحدة زمنية

$$J = -D\frac{\partial C}{\partial x} \qquad (3.19)$$

حيث يُعطى معامل الانتشار D بواسطة

$$D = \frac{(\delta x)^2}{2\,\delta t} \qquad (3.20)$$

بوحدات النظام الدولي للوحدات m^2s^{-1}. تم تأسيس هذه العلاقة لأول مرة تجريبيًا بواسطة فيك في عام 1855، وتُعرف باسم **قانون فيك الأول للانتشار**. لاحظ أن المعادلة (3.19) تخبرنا أن التدفق موجب (التدفق الصافي للجسيمات من اليسار إلى اليمين) فقط إذا كان انحدار التركيز سالبا (أي أن هنالك جسيمات قليلة على اليمين). وبالتالي فان هذه المعادلة البسيطة تحمل عناصر ظاهرة الانتشار: تدفق الجسيمات إلى مناطق التراكيز المنخفضة.

أدولف يوجين فيك Adolf Eugen Fick (1829-1901) أستاذًا لعلم وظائف الأعضاء في جامعة فورتسبورغ. وكان عمل فيك في مجال الانتشار جزءًا من جهد واسع النطاق لتطبيق مبادئ الفيزياء على علم وظائف الأعضاء.

مثال 3.9: يُستخدم أحيانًا شكل تكاملي من المعادلة (3.20) لتقدير المسافة التي قد ينتشر بها جسيم في زمن معين:

$$\langle x^2 \rangle = 2\,Dt$$

حيث $\langle x^2 \rangle$ هو متوسط مربع الإزاحة في اتجاه x في الزمن t. قدّر المسافة التي سيقطعها جسيم مع $D = \text{m}^2\ \text{s}^{-1}$ في 10^{-9} 10^{-6} s.

$$\langle x^2 \rangle = 2\,Dt = 2(10^{-9}\ \text{m}^2\ \text{s}^{-1})(\ 10^{-6}\ \text{s}) = 2 \times 10^{-15}\ \text{m}^2$$

وبالتالي، فإن جذر متوسط مربع الإزاحة في اتجاه x في 1 ميكروثانية هو 5.5×10^{-8} m (45 nm). في محلول متساوي الخواص، نتوقع أن $\langle x^2 \rangle = \langle y^2 \rangle = \langle z^2 \rangle$ بحيث $\langle r^2 \rangle = 3\langle x^2 \rangle$ أو

$$\langle x^2 \rangle = 6\,Dt$$

وبالتالي، فإن إجمالي المسافة الجذرية المتوسطة المقطوعة في 1 ميكروثانية هي 135 nm.

اكتشف فيك أيضًا قانونًا تجريبيًا ثانيًا، والذي وُجد لاحقًا أنه يمكن اشتقاقه من القانون الأول. لنفترض أن عنصر حجم متناهٍ في الصغر بمساحة مقطع عرضي واحدة وسمك dx. التدفق إلى عنصر الحجم هذا هو $J(x)$، والتدفق إلى خارج عنصر الحجم هو $J(x + \text{d}x) = J(x) + (\partial J/\partial x)\text{d}x$. الفرق بين التدفق الداخل والخارج هو الزيادة الصافية في عدد مولات الجسيمات في عنصر الحجم لكل وحدة زمنية. بقسمة هذا على حجم العنصر dx، نحصل على المعدل الزمني لتغير التركيز $\partial C/\partial t$.

$$\frac{\partial C}{\partial t} = \frac{J(x) - J(x + dx)}{dx} = -\frac{\partial J}{\partial x}$$

باشتقاق المعادلة (3.19)، نحصل على

$$\frac{\partial J}{\partial x} = -D\frac{\partial^2 C}{\partial x^2}$$

لذلك يتبقى لدينا

$$\frac{\partial C}{\partial t} = -D\frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \qquad (3.21)$$

وهو **قانون فيك الثاني**. هذه النتيجة، بالطبع، هي معادلة تفاضلية جزئية من الدرجة الثانية، والتي قد لا تبدو طريقة بسيطة بشكل خاص للتعبير عما نعرفه عن الانتشار. ومع ذلك، اتضح أنه يمكن حل المعادلة بسهولة نسبية لمجموعة واسعة من الظروف الحدودية.

قبل أن نستمر، من المفيد كتابة حل المعادلة (3.21) لحالة مثيرة للاهتمام بشكل خاص. لنفترض أننا أوصلنا حلين إلى نقطة تلامس عند الزمن $t = 0$. في أحد الحلول، يكون تركيز الأنواع المنتشرة هو C_o، وفي الحل الآخر، يكون التركيز صفرًا؛ السطح البيني الابتدائي يكون عند $x = 0$. نفترض أنه بالنسبة لـ $t > 0$، فإن $C \to 0$ حيث $x \to \infty$ و$C \to C_o$ كما $x \to -\infty$. مع هذه الشروط الابتدائية والحدودية، يكون حل المعادلة (3.21) هو

$$C(x,t) = \frac{1}{2}C_o\left[1 - erf\left(\frac{x}{2\sqrt{Dt}}\right)\right] \qquad (3.22)$$

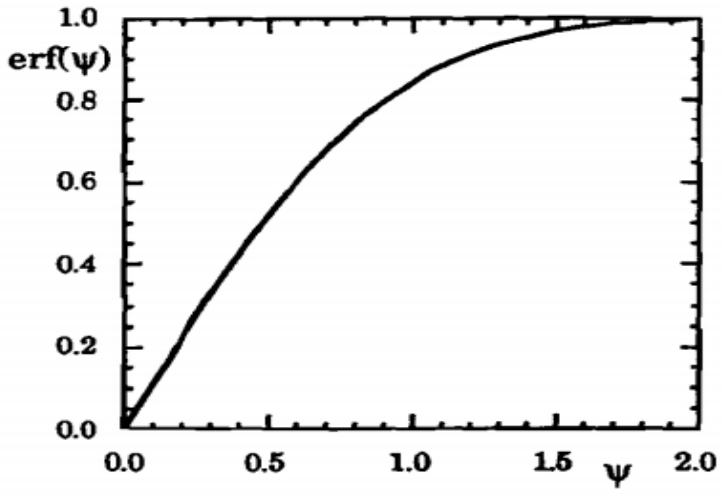
تُسمى الدالة erf(Ψ) دالة الخطأ وتُعرف بالتكامل

$$erf(\Psi) = \frac{2}{\sqrt{\pi}}\int_0^{\Psi} e^{-u^2}du \qquad (3.23)$$

دالة الخطأ هي دالة متسامية مثل اللوغاريتم أو الدالة الأسية، وتوجد في العديد من الجداول الرياضية. كما هو موضح في الشكل 3.9، تتجه دالة الخطأ إلى الصفر مع اقتراب معاملها من الصفر وتقترب من الواحد مع زيادة معاملها. دالة الخطأ هي دالة فردية للمعامل، أي erf(-Ψ) = -erf(Ψ). مشتق دالة الخطأ هو دالة أسية:

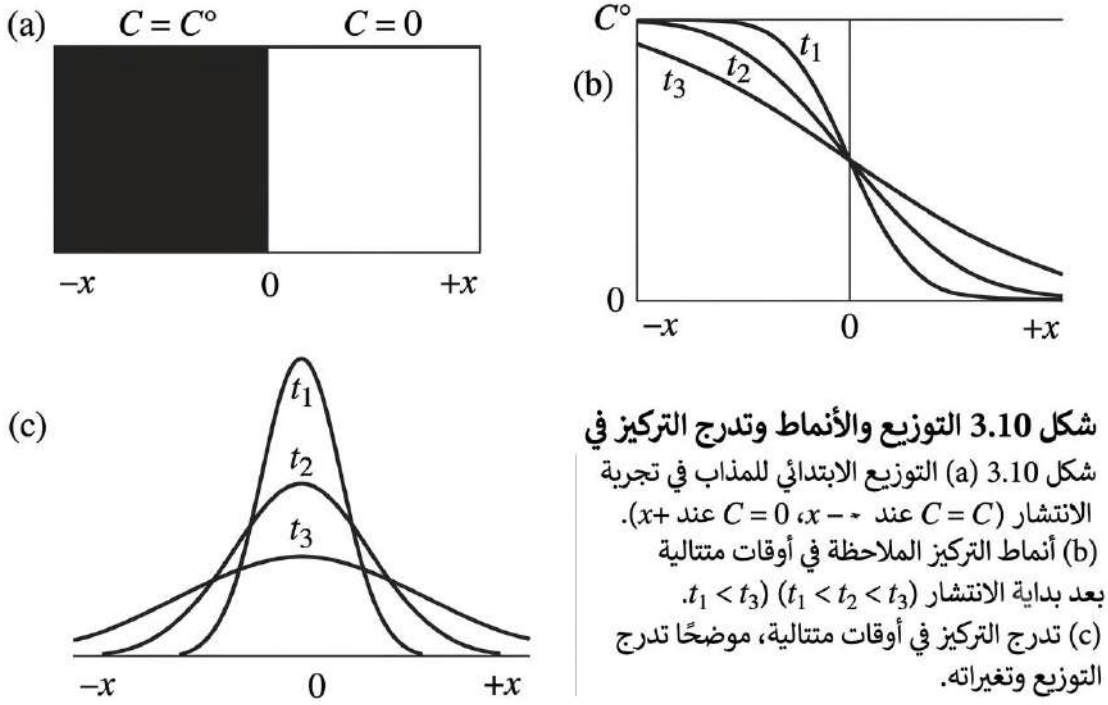
$$\frac{d}{dx}erf[\Psi(x)] = \frac{2}{\sqrt{\pi}}\exp(-\Psi^2)\frac{d\Psi}{dx} \qquad (3.24)$$

يظهر نمط التركيز، المعطى بواسطة المعادلة (3.22)، وتدرج التركيز، المحسوب باستخدام المعادلة (3.24)، لأوقات مختلفة في الشكل 3.10. النتائج كما نتوقع بديهيًا: تدرج التركيز، الذي يكون في البداية ارتفاعًا حادًا عند $x = 0$، يتسع ويتناقص ارتفاعه مع مرور الوقت، أي مع انتشار المادة المذابة في المحلول الأيمن. بما أن تدفق المادة المذابة يتناسب طرديًا مع تدرج التركيز خلال المعادلة (3.19)، فإن الشكل 3.10c يعادل رسمًا بيانيًا للتدفق مقابل المسافة في أوقات متتالية.



شكل 3.9 دالة الخطأ.

مثال 3.10: بافتراض أن $D = 10^{-9}$ m^2 s^{-1} و $C_o = 0.1$ mol m^{-3} ، احسب تدرج التركيز والتدفق عند موضع الحد الأصلي بعد 1 و10 و100 ثانية من تشكل الحد.



شكل 3.10 التوزيع والأنماط وتدرج التركيز في
شكل 3.10 (a) التوزيع الابتدائي للمذاب في تجربة الانتشار ($C = C$ عند $x -$، $C = 0$ عند $+x$). (b) أنماط التركيز الملاحظة في أوقات متتالية بعد بداية الانتشار ($t_1 < t_2 < t_3$) ($t_1 < t_3$). (c) تدرج التركيز في أوقات متتالية، موضحًا تدرج التوزيع وتغيراته.

بتفاضل المعادلة (3.22)، باستخدام المعادلة (3.24)، نحصل على

$$C(x,t) = \frac{C_o}{2\sqrt{\pi Dt}} exp\left(\frac{x^2}{4Dt}\right)$$

عند $x = 0$، يُختزل الحد الأسي إلى 1. باستبدال الأرقام، نحصل على

$$C(0,t) = 8.92 \times 10^5, \qquad 2.82 \times 10^5, \qquad 8.92 \times 10^5 \ \ mol\, m^{-4}$$

في 1، 10، و100 ثانية. باستبدال تدرج التركيز في المعادلة (3.19)، نحصل على التدفق(J): 892، 282، 89.2 mmol m^{-2} s^{-1}

علاقة الانتشار والناقلية Relation of Diffusion and Mobility

لقد رأينا أنه يمكن اعتبار الانتشار الحركة الصافية للجسيمات في المحلول بسبب تدرج التركيز. هناك طريقة أخرى أكثر عمومية لتوضيح ذلك وهي القول إن الجسيمات ستتحرك في المحلول بسرعة تتناسب مع تدرج الجهد الكيميائي. يمكن التعبير عن ذلك رياضيًا على النحو التالي:

$$v_i = -\frac{1}{f_i N_A}\frac{\partial \mu_i}{\partial x} \qquad (3.25)$$

حيث v_i هو متوسط سرعة الجسيمات من النوع i، وf_i هو معامل الاحتكاك، وN_A هو عدد أفوجادرو. افترض أن الجسيمات هي أيونات بحيث لا يعتمد الجهد الكيميائي على فعاليتها فحسب، بل يعتمد أيضًا على الجهد الكهربائي. وبالتالي لدينا

$$\mu_i = \mu_i^\circ + RT \ln a_i + z_i F\Phi \qquad (3.26)$$

باشتقاق المعادلة (3.26) والتعويض في (3.25)، نحصل على معادلة نيرنست-بلانك Nernst- Planck equation،

$$v_i = -\frac{1}{f_i}\left[kT\ ln\frac{a_i}{dx} + z_i e\frac{d\Phi}{dx}\right] \qquad (3.27)$$

نفكر الآن في حالتين حديتين. أولًا، نفترض أن الفعالية منتظمة، لكن الجهد الكهربائي غير منتظم. تصبح المعادلة (3.27) بعد ذلك

$$\boldsymbol{v}_i = +\frac{z_i e}{f_i}\ \boldsymbol{E}$$

حيث تذكرنا أن التدرج السالب للجهد الكهربائي هو شدة المجال الكهربائي، $\boldsymbol{E} = -\mathrm{d}\Phi/\mathrm{d}x$. بقسمة على $\boldsymbol{E}$، نحصل على الناقلية:

$$u_i = \frac{|\boldsymbol{v_i}|}{|\boldsymbol{E}|}\frac{|z_i|e}{f_i} \qquad (3.28)$$

وهي مطابقة للمعادلة (3.10).

بالنسبة للحالة الحدية الثانية، نفترض أن الجهد الكهربائي ثابت بحيث تحتوي المعادلة (3.27) على الحد الأول فقط على الجانب الأيمن. إذا كان تركيز النوع i هو C_i ومتوسط السرعة هو v_i، فإن التدفق J_i هو $C_i v_i$ أو

$$J_i = -\frac{C_i kT}{f_i}\ dln\frac{a_i}{dx}$$

مع ملاحظة أنه يمكن كتابة الفعالية $a_1 = C_i\gamma_i$، يكون لدينا

$$J_i = -\frac{kT}{f_i}\left[C_i\ d\ ln\frac{C_i}{dx} + C_i\ d\ ln\frac{\gamma_i}{dx}\right] \qquad (3.29)$$

وإذا افترضنا أن معامل الفعالية مستقل عن x، إما لأن المحلول مخفف ومثالي تقريبًا أو بسبب وجود فائض متجانس من بعض الإلكتروليتات الأخرى التي تحدد في الغالب معامل الفعالية، فيمكن إسقاط الحد الثاني وتصبح المعادلة

$$J_i = -\frac{kT}{f_i}\ \frac{dC_i}{dx}$$

وهو قانون فيك الأول، مع

$$D_i = kT/f_i \qquad (3.30)$$

بما أن معامل الاحتكاك يحدث في كلتا المعادلتين (3.28) و(3.30)، يمكننا حذفه للحصول على علاقة بين معامل الانتشار والناقلية الكهربائية،

$$D_i = \frac{kT}{|z_i|e} u_i = \frac{RT}{|z_i|F} u_i \qquad (3.31)$$

تسمى المعادلة (3.31) أحيانًا بعلاقة أينشتاين Einstein relation. يعطي الجمع بين المعادلتين (3.9) و(3.31) العلاقة بين معامل الانتشار والتوصيل الأيوني، معادلة نيرنست-أينشتاين Nernst-Einstein equation،

$$D_i = \frac{kT}{z_i{}^2 e^2} \Lambda_i \qquad (3.32)$$

مثال 3.11: احسب معاملات انتشار أيونات Na^+ وBa^{2+} عند 25 °C في محاليل مخففة.

عند 25 °C، تكون قيمة العامل RT/F = 0.0257 V. وبالتالي، باستخدام قيم الناقلية الأيونية u_i المحسوبة في المثال 3.6، لدينا

$$D_i = \frac{RT}{|z_i|F} u_i = \frac{0.0257\ V}{|z_i|} u_i$$

$$D°(Na^+) = (0.0257\ V)(5.2 \times 10^{-8}\ m^2\ V^{-1}\ s^{-1})$$

$$D°(Na^+) = 1.34 \times 10^{-9}\ m^2\ s^{-1}$$

$$D°(Ba^{2+}) = (0.0257\ V)(6.6 \times 10^{-8}\ m^2\ V^{-1}\ s^{-1})/2$$

$$D°(Ba^{2+}) = 0.85 \times 10^{-9}\ m^2\ s^{-1}$$

لدينا الآن ثلاثة مقاييس متكافئة بشكل أساسي لخصائص نقل أيون في محلول: التوصيلية الأيونية المولية Λ، والناقليةة الأيونية u، ومعامل الانتشار D. تتم مقارنة الكميات الثلاث لـ Na^+ وMg^{2+} وAl^{3+} في الجدول 3.2 لاحظ أنه بينما تزداد Λ^o مع الشحنة الأيونية، فإن u^o تكاد تكون مستقلة عن الشحنة، وتنخفض D^o مع الشحنة. هذا انعكاس لتأثيرين؛ مع زيادة الشحنة، يزداد حجم غلاف المذيب؛ يتمتع كل من هذه الأيونات بتنسيق أساسي لستة جزيئات ماء، ولكن مع زيادة الشحنة، تتجه جزيئات الماء في الغلاف الخارجي أيضًا حول الأيون. وبالتالي، فإن تجمعًا كبيرًا مثل Al^{3+} بغلافه المذيب يتحرك عبر المحلول بشكل أبطأ من Na^+ بغلافه المذيب الأصغر. وبالتالي، فإن اعتماد D^o على الشحنة الأيونية معقول نوعيًا. عندما ننظر إلى سرعة الجسيمات في مجال ما، نتوقع أن يُعارض التأثير المبطئ لغلاف المذيب قوة كهربائية أكبر على الأيونات ذات الشحنة الأعلى. وبالتالي، يتلاشى التأثيران تقريبًا في الناقلية الأيونية. من ناحية أخرى، لا تقيس التوصيلية سرعة الأيونات في المجال فحسب، بل تقيس أيضًا كمية الشحنة المحمولة، وبالتالي تزداد مع زيادة الشحنة.

جدول 3.2 مقارنة التوصيلية الأيونية، والناقلية الأيونية، ومعاملات الانتشار.

Ion	$\Lambda^\circ/S\ m^2mol^{-1}$	$u^o/m^2V^{-1}s^{-1}$	D^o/m^2s^{-1}
Na^+	50×10^{-4}	5.2×10^{-8}	13.4×10^{-10}
Mg^{2+}	106×10^{-4}	5.5×10^{-8}	7.1×10^{-10}
Al^{3+}	189×10^{-4}	6.5×10^{-8}	5.6×10^{-10}

3.4 جهود الأغشية والوصلة السائلة MEMBRANE AND LIQUID JUNCTION POTENTIALS

كما أشرنا في الفصل الأول، يوجد بشكل عام فرق جهد عبر الحدود بين أي طورين مختلفين. في هذا القسم، سننظر في ثلاث حالات للجهود الناشئة عبر حدود الأطوار.

جهود الوصلة السائلة Liquid Junction Potentials

لنأخذ وصلة سائلة أو خدود سائلة تفصل بين محلولين إلكتروليتين. قد يكون المحلولين على شكل طبقات بعناية أو قد يتم فصلهما بواسطة قرص زجاجي مُجمد أو ألياف أسبستوس. النظام ككل ليس في حالة اتزان، وسيحدث الخلط في النهاية. يتمثل دور الزجاج المُجمد أو ألياف الأسبستوس ببساطة في إبطاء معدل الخلط الانتشاري. إذا كان معدل الخلط بطيئًا بدرجة كافية، فيمكننا اعتبار المحلولين ثابتين بشكل أساسي في التركيب، ويمكننا التعامل مع نموذج الحالة المستقرة للحد الفاصل بين الطورين.

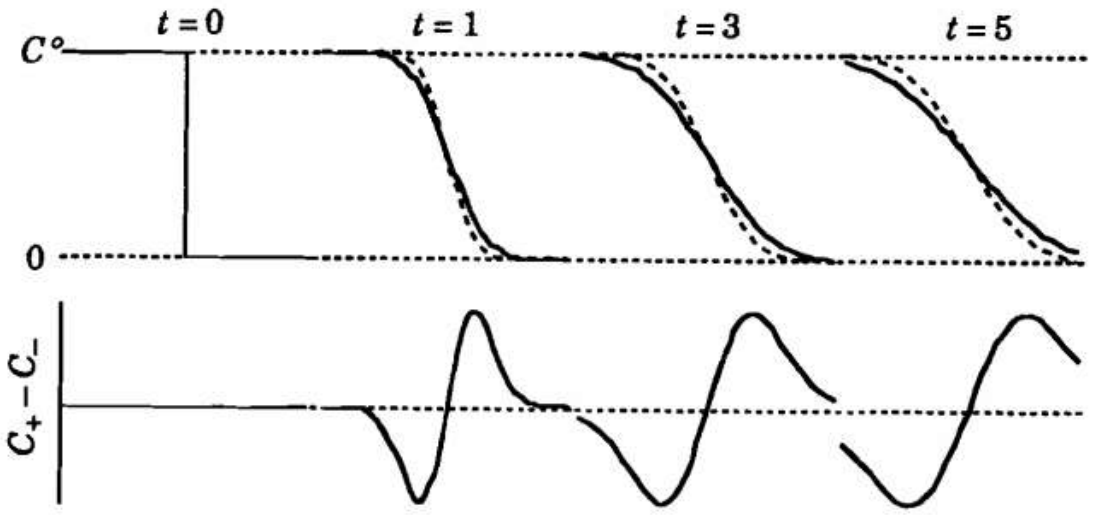
الآن، فكّر فيما يحدث عندما تتشكل وصلة سائلة بين الطورين α وβ ويُسمح للانتشار بالمضي قدمًا. افترض للحظة وجود إلكتروليت واحد بتركيزات C_α وC_β. نظرًا لأن معاملات انتشار الأنيونات والكاتيونات بشكل عام غير متساوية، فمن المتوقع أن ينتشر أحد النوعين بسرعة أكبر من الآخر. على سبيل المثال، إذا انتشرت الكاتيونات من الطور α إلى الطور β بسرعة أكبر من الأنيونات، فسينتج عن ذلك فصل شحنة ومعه فرق جهد كهربائي سيعيق في النهاية استمرار انتشار النوعين بمعدلات غير متساوية. تكون حالة الحالة المستقرة إذن هي انتشار النوعين بنفس المعدل، ولكن مع تقدم الأيونات الموجبة قليلاً عن الأيونات السالبة؛ انظر الشكل 3.11.

لننظر الآن في الحالة الأكثر عمومية لوصلة سائلة بين محلولين إلكتروليتيين بتركيبات وتركيزات مختلفة. افترض أن الوصلة السائلة قد وصلت إلى حالة مستقرة، وفكر في شحنة δQ تتحرك بشكل عكسي عبر مسافة dx في منطقة حدود الطور. ستكون هناك مساهمات في δQ من الكاتيونات التي تتحرك في الاتجاه $+dx$ ومن الأنيونات التي تتحرك في الاتجاه $-dx$:

$$\delta Q = F \sum_i z_i \, \delta n_i$$

حيث z_i هي الشحنة على الأيون i وδn_i هو عدد مولات i التي تتحرك من x إلى $x + dx$. إذا كان i كاتيونًا، فإن z_i و δn_iستكونان موجبتين، ولكن إذا كان i أنيونًا، فستكون كلتا الكميتين سالبتين. عندئذٍ، سيكون جزء الشحنة التي يحملها الأيون i (رقم النقل، t_i)

$$t_i = \frac{F z_i \, \delta n_i}{\delta Q}$$



الشكل 3.11 انتشار محلول إلكتروليت 1:1 في أنبوب. (a) أنبوب. أنماط التركيز في عدة أوقات؛ تمثل الخطوط المتصلة الكاتيونات وتمثل الخطوط المتقطعة الأنيونات. (b) اختلافات التركيز المقابلة، $C_+ - C_-$

δn_i يمكن كتابتها

$$\delta n_i = \frac{t_i}{F z_i} \delta Q$$

عند الانتقال من x إلى $x + \mathrm{d}x$، يتحرك الأيون i عبر فرق جهد كيميائي، يُعطى بالمعادلة (3.26):

$$\mathrm{d}\mu_i = RT\, \mathrm{d} \ln a_i + F z_i\, \mathrm{d}\Phi$$

حيث $\mathrm{d}\Phi$ هو فرق الجهد الكهربائي عبر المسافة $\mathrm{d}x$. يكون التغير الكلي في الطاقة الحرة إذن

$$\delta G = \sum_i d\,\mu_i\, \delta n_i$$

أو

$$\delta G = \left[\frac{RT}{F} \sum_i \frac{t_i}{z_i} d \ln a_i + \sum_i t_i\, d\Phi \right] \delta Q \qquad (3.33)$$

ومع ذلك، بما أننا افترضنا أن نقل الشحنة عبر حدود الطور قابل للعكس، فيجب أن تكون قيمة δG صفرًا؛ ويجب أن يكون التعبير بين قوسين صفرًا، بغض النظر عن δQ. علاوة على ذلك، وفقًا للتعريف

$$\sum_i t_i = 1$$

حتى نتمكن من إعادة ترتيب التعبير بين قوسين في المعادلة (3.33) للحصول على

$$d\Phi = -\frac{RT}{F}\sum_i \frac{t_i}{z_i} d\ln a_i$$

ثم نقوم بالتكامل عبر حدود الطور للحصول على

$$\Delta\Phi = -\frac{RT}{F}\sum_i \int_\alpha^\beta \frac{t_i}{z_i} d\ln a_i \qquad (3.34)$$

المعادلة (3.34) هي تعبير عام لجهد الوصلة السائل، لكن التكامل غير قابل للحل بشكل عام. للمتابعة، يجب علينا بناء بعض الافتراضات التبسيطية في النموذج.

عندما يكون هناك إلكتروليت واحد فقط ويختلف المرحلتان فقط في التركيز، فمن المنطقي افتراض أن أرقام التحويل ثابتة. عند استبعاد هذه العوامل، تكون تكاملات المعادلة (3.34) سهلة، ونحصل على إلكتروليت 1:1 ($z_2 = 1$، $z_1 = 1$)

$$\Delta\Phi = -\frac{RT}{F}\left[t_1 ln\frac{a_1^\beta}{a_1^\alpha} - t_2 ln\frac{a_2^\beta}{a_2^\alpha}\right]$$

إذا فرضنا أيضا أن $a_1^\beta = a_2^\beta = a^\beta, a_1^\alpha = a_2^\alpha = a^\alpha$

$$\Delta\Phi = \frac{RT}{F}(t_1 - t_2) ln\frac{a^\alpha}{a^\beta} \qquad (3.35)$$

وبالتالي، نتوقع أنه عندما يكون محلولان، يختلفان فقط في تركيز إلكتروليت 1:1، على اتصال، فإن جهد الوصلة السائل يتناسب طرديًا مع الفرق في أرقام التحويل للأيونات الموجبة والسالبة ومع لوغاريتم نسبة الفعالية.

مثال 3.12: احسب جهود الوصلات السائلة لتلامس محاليل كلوريد البوتاسيوم KCl بتركيز 0.1 M و 0.01M ، ولملامسة محاليل HCl بتركيز 0.1 M و0.01 M، مع إهمال فروق معامل الفعالية، وبافتراض أن أرقام الانتقال مستقلة عن التركيز.

بحساب أرقام الانتقال من التوصيلية الأيونية (المثال 3.5)، لدينا، بالنسبة إلى KCl، $t_1 = 0.491$ و$t_2 = 0.509$، بحيث يعطي التعويض في المعادلة (3.35) ($RT/F = 25.7$ mV)

$$\Delta\Phi = \frac{RT}{F}(t_1 - t_2) ln\frac{a^\alpha}{a^\beta}$$

$$\Delta\Phi = (25.7\ mV)(0.491 - 0.509) ln\frac{0.01}{0.1} = 1.1\ mV$$

بالنسبة إلى HCl، $t_1 = 0.821$ و$t_2 = 0.179$، بحيث يكون

$$\Delta\Phi = (25.7\ mV)(0.821 - 0.179)ln\frac{0.01}{0.1} = -38.0\ mV$$

للتعامل مع الحالة الأكثر إثارة للاهتمام بشكل عام حيث توجد مخاليط من عدة إلكتروليتات، يجب علينا إجراء تقريب للسماح بتقييم أرقام التحويل. أحد الأساليب لحل هذه المشكلة، الذي اقترحه هندرسون Henderson في عام 1907 (16)، هو افتراض تدرج تركيز خطي لكل نوع أيوني. وبالتالي، إذا حددنا معامل مسافة بلا أبعاد x، مقياسًا بحيث تتراوح x من 0 في الطور α إلى 1 في الطور β، فيمكن كتابة تركيز الأيون i

$$C_i = C_i^{\beta}x + C_i^{\alpha}(1\text{-}x)$$

سنفترض أيضًا أن معاملات الفعالية ثابتة في منطقة حدود الطور، بحيث يمكننا كتابة:

$$\frac{\partial \ln a_i}{\partial x} = \frac{\partial \ln C_i}{\partial x}$$

وبالتالي، لدينا

$$\mathrm{d}\ln a_i = \frac{\partial \ln a_i}{\partial x}dx = \frac{1}{C_i}\frac{\partial \ln C_i}{\partial x}dx$$

أو بما أن $\partial C_i/\partial x = C_i^{\beta} - C_i^{\alpha}$

$$\mathrm{d}\ln a_i = \frac{C_i^{\beta} - C_i^{\alpha}}{C_i}dx$$

يمكن كتابة رقم انتقال الأيون i من بدلالة التركيز والناقلية:

$$t_i = \frac{|z_i|C_i u_i}{\sum_j |z_j|C_j u_j}$$

حيث نفترض أن الناقلية مستقلة عن التركيز وبالتالي عن x. باستبدال تعبيرات t_i و $\mathrm{d\,In}(a)$ في المعادلة (3.34)، نحصل على

$$\Delta\Phi = -\frac{RT}{F}\sum_i \frac{|z_i|u_i}{z_i}(C_i^{\beta} - C_i^{\alpha})\int_0^1 \frac{dx}{a + bx}$$

حيث

$$a = \sum_j |z_j|u_j {C_j}^{\alpha}$$

$$b = \sum_j |z_j| u_j (C_j^{\beta} - C_j^{\alpha})$$

يتم تقييم التكامل بسهولة كالتالي:

$$\int_0^1 \frac{dx}{a+bx} = \frac{\ln(a+bx)}{b}\Big|_0^1 = \frac{1}{b} ln \frac{a+b}{a}$$

وبالتالي

$$\Delta\Phi = -\frac{RT}{F} \frac{\sum_i \frac{|z_i| u_i}{z_i} \left(C_i^{\beta} - C_i^{\alpha}\right)}{\sum_i |z_i| u_i \left(C_i^{\beta} - C_i^{\alpha}\right)} ln \left[\frac{\sum_i u_i |z_i| {C_i}^{\alpha}}{\sum_i u_i |z_i| {C_i}^{\beta}}\right] \qquad (3.36)$$

المعادلة (3.36)، والتي تُسمى أحيانًا **معادلة هندرسون Henderson equation**، هي نتيجة عامة (وإن كانت تقريبية إلى حد ما) لجهود الوصلات السائلة. عند وجود إلكتروليت واحد فقط بنسبة 1:1، تُختزل المعادلة (3.36) إلى المعادلة (3.35). يمكن إعداد موقف بسيط نسبيًا آخر تجريبيًا. افترض وجود كاتيون واحد فقط وأن له نفس التركيز في كلا المرحلتين (على سبيل المثال، كلوريد الصوديوم في أحد المحلولين، وبروم الصوديوم في الآخر). يُختزل الحد قبل اللوغاريتم في المعادلة (3.36) إلى RT/F. بدلاً من ذلك، إذا كان هناك أنيون مشترك واحد موجود، يُختزل الحد قبل اللوغاريتمي إلى RT/F-. وبالتالي، لدينا

$$\Delta\Phi = \pm \frac{RT}{F} ln \left[\frac{\sum_i u_i |z_i| {C_i}^{\alpha}}{\sum_i u_i |z_i| {C_i}^{\beta}}\right] \qquad (3.37)$$

مثال 3.13: احسب جهد الوصلات السائلة لتلامس محلولي 0.1 M HCl و 0.1 M KCl .

يمكن استخدام المعادلة (3.37) في هذه الحالة لأن لدينا أنيونًا مشتركًا؛ ونظرًا لأن التركيزات جميعها 0.1 M ، فلدينا

$$\Delta\Phi = -\frac{RT}{F} ln \left[\frac{u(H^+) + u(Cl^-)}{u(K^+) + u(Cl^-)}\right]$$

باستخدام قيم الناقلية الأيونية المحسوبة كما في المثال 3.6 (وبافتراض أن هذه الكميات مستقلة عن التركيز)، لدينا

$$\Delta\Phi = -(25.7\ mV) ln \left[\frac{36.3 + 7.9}{7.7 + 7.9}\right] = -26.8\ mV$$

مثال 3.14: احسب جهد الوصلة بين السائل لمحاليل 0.1 M HCl و 0.1 M KCl المتلامسة عبر القنطرة الملحية مشبعة بكلوريد البوتاسيوم KCl (بتركيز 4.2 M).

في هذه الحالة، يجب أن نتعامل بشكل منفصل مع وصلتين سائلتين، واحدة بين محلول حمض HCl والقنطرة الملحية، والأخرى بين القنطرة الملحية ومحلول KCl. في الحالة الأولى، يجب أن نستخدم المعادلة (3.36)، لكن المعادلة (3.35) ستتعامل مع الوصلة الثانية.

بدءًا من الحالة الأبسط، يمكننا استخدام طريقة المثال 3.12 للحصول على ما يلي لوصلة القنطرة الملحية/كلوريد البوتاسيوم:

بحساب أرقام الانتقال من التوصيلية الأيونية (المثال 3.5)، لدينا، بالنسبة إلى KCl، $t_1 = 0.491$ و$t_2 = 0.509$، بحيث يعطي التعويض في المعادلة (3.35) ($RT/F = 25.7$ mV)

$$\Delta\Phi = \frac{RT}{F}(t_1 - t_2) ln \frac{a^\alpha}{a^\beta}$$

$$\Delta\Phi = (25.7\ mV)(0.491 - 0.509) ln \frac{4.2}{0.1} = -1.7\ mV$$

بإدخال الناقلية الأيونية (المحسوبة كما هو مذكور أعلاه من قيم التوصيلية عند التخفيف اللانهائية) والتركيزات في المعادلة (3.36)، نحصل على ما يلي لوصلة حمض الهيدروكلوريك/ القنطرة الملحية:

$$\Delta\Phi = -\frac{RT}{F} \frac{\sum_i \frac{|z_i| u_i}{z_i} \left(C_i^\beta - C_i^\alpha\right)}{\sum_i |z_i| u_i \left(C_i^\beta - C_i^\alpha\right)} ln \left[\frac{\sum_i u_i |z_i| {C_i}^\alpha}{\sum_i u_i |z_i| {C_i}^\beta}\right]$$

$$\Delta\Phi = -(25.7\ mV) \frac{[u(H^+) + u(Cl^-)](C_{KCl}^\beta - C_{HCl}^\alpha)}{[u(K^+) + u(Cl^-)](C_{KCl}^\beta - C_{HCl}^\alpha)} ln \left[\frac{[u(H^+) + u(Cl^-)] C_{HCl}^\alpha}{[u(H^+) + u(Cl^-)] C_{KCl}^\beta}\right]$$

$$\Phi = -(25.7\ mV) \frac{[36.3 + 7.9](4.2 - 0.1)}{[7.7 + 7.9](4.2 - 0.1)} ln \left[\frac{[36.3 + 7.9](0.1)}{[7.7 + 7.9](4.2)}\right]$$

$$\Phi = +4.2\ mV$$

وبالتالي جهد الوصلة السائلة الكلي،

$$\Phi = +4.2\ mV - \ 1.7\ mV = +2.9\ mV$$

بمقارنة نتائج المثالين 3.13 و3.14، نرى أن استخدام قنطرة ملحية مشبعة بكلوريد البوتاسيوم يُتوقع أن يقلل من جهد الوصلة لمحاليل KCl و HCl بتركيز 0.1 M بما يقرب من 10 أضعاف. يكمن السر، بالطبع، في أن أيونات البوتاسيوم والكلوريد، التي تتمتع ناقلية متساوية تقريبًا، تحمل معظم التيار عند وصلات القنطرة الملحية /المحلول. ومع ذلك، فإن النتيجة قابلة للتطبيق بشكل عام، وتفسر جزئيًا شعبية كلوريد البوتاسيوم كإلكتروليت، خاصةً عندما تكون وصلات السوائل أمرًا لا مفر منه.

اتزان غشاء دونان Donnan Membrane Equilibria

في نظام يحتوي على غشاء شبه منفذ، قد يتطور جهد بيني يشبه سطحيًا جهد الوصلة السائلة. افترض أن محلين، أحدهما يحتوي على إلكتروليت عادي مع أيونات صغيرة والآخر يحتوي على محلول من جزيئات كبيرة مشحونة وأيونات صغيرة مضادة، مفصولين بغشاء يسمح بالمرور الحر لجزيئات المذيب والأيونات الصغيرة ولكنه غير منفذ للجزيئات الكبيرة. عند الإتزان، ستكون الجهود الكيميائية للأيونات الصغيرة والمذيب[1] متساوية في المرحلتين. ومع ذلك، نظرًا لأن حالة التعادل الكهربائي تتطلب أن تكون التركيزات الأيونية غير متساوية في المحلولين، يجب أن ينشأ فرق في الجهد الكهربائي عبر الغشاء. على عكس جهد الوصلة السائلة، لا يعتمد الجهد في هذه الحالة على الحركة النسبية للأيونات ويكون النظام في حالة توازن حقيقية. درس دونان الجهود عبر الأغشية شبه النفاذة لأول مرة في عام 1911، وعادةً ما يُشار إلى هذه الظاهرة باسمه.

فريدريك ج. دونان Frederick G. Donnan (1870-1956) هو أستاذًا للكيمياء الفيزيائية في جامعة ليفربول، ثم في كلية لندن الجامعية. كان دونان طالبًا لدى أوستوالد ولعب دورًا مهمًا في تقديم الأفكار الجديدة آنذاك للكيمياء الفيزيائية في بريطانيا. يُعرف بعمله في مجال توازن الأغشية.

لنفترض وجود إلكتروليت 1:1 في حالة اتزان عبر الغشاء؛ يتطلب التوازن أن تكون الجهود الكيميائية الأيونية متساوية:

$$\mu_i^{\alpha} = \mu_i^{\beta}$$

أو، بما أن μ_i هي نفسها للطورين α وβ، فإن

$$RT \ln a_1^{\alpha} = RT \ln a_1^{\beta} \pm F\Delta\Phi$$

حيث تنطبق الإشارة العلوية على الكاتيونات، والإشارة السفلية على الأنيونات و$\Delta\Phi = \Phi_{\beta} - \Phi_{\alpha}$. إذا جمعنا معادلات الكاتيون ($i = 1$) والأنيون ($i = 2$)، نحصل على

$$RT \ln a_1^{\alpha} a_2^{\alpha} = RT \ln a_1^{\beta} a_2^{\beta}$$

أو

$$a_1^{\alpha} a_2^{\alpha} = a_1^{\beta} a_2^{\beta}$$

والذي يمكن اعتباره شرط اتزان غشاء دونان. إذا كانت معاملات الفعالية في الطورين α وβ متساوية، فيمكننا أيضًا كتابة

$$C_1^{\alpha} C_2^{\alpha} = C_1^{\beta} C_2^{\beta} \qquad (3.38)$$

يتطلب التعادل الكهربائي للطور α

$$C_1^{\alpha} = C_2^{\alpha}$$

إذا كان الطور β يحتوي أيضًا على جزيء كبير M بتركيز C_M وشحنة z_M، فإن شرط التعادل الإلكتروني يكون

$$C_1^{\beta} + z_M C_M = C_2^{\beta}$$

بشكل عام، ستكون هناك أيضًا علاقات حفظ تحكم العدد الإجمالي لمولات الأنيونات والكاتيونات. يمكن استخدام هذه العلاقات، إلى جانب تعبير اتزان دونان، المعادلة (3.38)، لحساب التركيزات الفردية. نظرًا لأن فعالية الأيون تختلف في المرحلتين، ينشأ فرق جهد:

$$\Delta\Phi = \frac{RT}{F} ln \frac{a_1^{\alpha}}{a_1^{\beta}} = -\frac{RT}{F} ln \frac{a_2^{\alpha}}{a_2^{\beta}} \qquad (3.39)$$

المثال 3.15: احسب جهد غشاء دونان لنظام يحتوي مبدئيًا على 100 مل من 0.10 M KCl (الطور α) و100 مل من جزيئات كبيرة تركيزها 10^{-3} M لها $z_M = 100$ مع أيونات كلوريد مضادة Cl^- تركيزها 0.10 M (الطور β).

يتطلب التعادل الكهربائي:

$$C_1^{\alpha} = C_2^{\alpha}$$

$$C_2^{\beta} + 0.10 = C_1^{\beta}$$

ويتطلب حفظ أيونات البوتاسيوم:

$$C_1^{\alpha} + C_1^{\beta} = 0.10$$

يعطي التعويض في المعادلة (3.38) المعادلة التربيعية

$$C_1^{\beta} (0.1 + C_1^{\beta}) = (0.1 - C_1^{\beta})^2$$

وحلها هو:

$$C_1^{\beta} = 0.033 \text{ M}$$

وهكذا،

$$C_1^{\alpha} = C_2^{\alpha} = 0.067 \text{ M}$$

$$C_2^{\beta} = 0.133 \text{ M}$$

وبالتعويض في المعادلة (3.39)، نحصل على قيمة جهد غشاء دونان

$$\Delta\Phi = \frac{RT}{F} ln \frac{a_1^{\alpha}}{a_1^{\beta}} = 25.7\ mV\ ln \frac{C_1^{\alpha}}{C_1^{\beta}} = 25.7\ mV\ ln \frac{0.067}{0.033} = 17.8\ mV$$

أغشية انتقائية للأيونات Ion-Selective Membranes

الآن وقد أصبح لدينا نظريات شبه كمية لجهد الوصلة السائلة وجهد غشاء دونان، يمكننا الانتقال إلى تشغيل غشاء انتقائي للأيونات مثل الغشاء الزجاجي لقطب زجاجي حساس لأيون الهيدروجين (H^+) والذي تمت مناقشته نوعيًا في القسم 1.5. نفترض أن الجزء الداخلي من الغشاء نافذ فقط لأيونات الصوديوم (Na^+)، لكن الأسطح الداخلية والخارجية للغشاء رطبة ويمكن أن تحتوي على كاتيونات أخرى، وخاصة أيونات الهيدروجين (H^+). يمكننا تقسيم النظام إلى خمس مناطق نتخيلها كمراحل منفصلة:

α: محلول الإلكتروليت الخارجي

β: السطح الخارجي للغشاء

γ: الجزء الداخلي للغشاء

α': السطح الداخلي للغشاء

β': محلول الإلكتروليت الداخلي.

يكون لجهد الغشاء الكلي أربع مساهمات:

$$\Delta\Phi = \Delta\Phi_{\alpha\beta} + \Delta\Phi_{\beta\gamma} + \Delta\Phi_{\gamma\beta'} + \Delta\Phi_{\beta'\alpha'} \qquad (3.40)$$

سنفترض أن أسطح الغشاء في حالة اتزان مع محاليل الإلكتروليت المجاورة بحيث يمكن استخدام الحجج المستخدمة في مناقشة توازنات غشاء دونان للسطوح البينية α-β و $\alpha'\beta'$.

إذا كان H^+ في حالة اتزان عبر السطح البيني α-β ، فيجب أن تكون الجهود الكيميائية لـ H^+ متساوية للمرحلتين:

$$\mu_{H^o}(\alpha) + RT\ln a_H^{\alpha} + F\Phi_{\alpha} = \mu_{H^o}(\beta) + RT\ln a_H^{\beta} + F\Phi_{\beta} \qquad (3.41)$$

أو

$$\Delta\Phi_{\alpha\beta} = \Phi_{\alpha} - \Phi_{\beta} = \frac{\mu_{H^o}(\alpha) - \mu_{H^o}(\beta)}{F} + RT\ln\frac{a_H^{\alpha}}{a_H^{\beta}}$$

وبالمثل بالنسبة للحدد الفاصل $\alpha'\beta'$،

$$\Delta\Phi_{\alpha'\beta'} = \Phi_{\alpha'} - \Phi_{\beta'} = \frac{\mu_{H^o}(\alpha') - \mu_{H^o}(\beta')}{F} + RT\ln\frac{a_H^{\alpha'}}{a_H^{\beta'}}$$

بما أن الطورين α و α' كلاهما محاليل مائية، والطوران β و β' زجاج متميئ (مُرطب).

$$\mu_{H^o}(\alpha) = \mu_{H^o}(\alpha')$$

$$\mu_{H^o}(\beta) - \mu_{H^o}(\beta')$$

وبالتالي، تُلغى حدود الحالة القياسية عند إضافة $\Delta\Phi_{\alpha\beta}$ و$\Delta\Phi_{\alpha'\beta'}$ للحصول على مساهمات الحدود الفاصلة بين المحلول والغشاء في جهد الغشائي:

$$\Delta\Phi_{\alpha\beta} + \Delta\Phi_{\alpha'\beta'} = \frac{RT}{F}\ln\frac{a_H^{\alpha}a_H^{\beta'}}{a_H^{\beta}a_H^{\alpha'}} \qquad (3.42)$$

من ناحية أخرى، تكون أيونات الصوديوم أيضًا في حالة اتزان بين مناطق الغشاء الخارجي والمحاليل. وبالتالي، بالنسبة للسطح البيني α-β ،

$$\mu_{Na^o}(\alpha) + RT\ln a_{Na}^{\alpha} + F\Phi_{\alpha} = \mu_{Na^o}(\beta) + RT\ln a_{Na}^{\beta} + F\Phi_{\beta} \qquad (3.43)$$

بطرح المعادلة (3.43) من المعادلة (3.41) وإعادة الترتيب، نحصل على

$$\mu_{H^o}(\alpha) + \mu_{Na^o}(\beta) - \mu_{H^o}(\beta) - \mu_{Na^o}(\alpha) = \frac{RT}{F}\ln\frac{a_H^{\beta}a_{Na}^{\alpha}}{a_H^{\beta}a_{Na}^{\alpha}}$$

ولكن هذا مجرد تغير قياسي في الطاقة الحرة للإتزان.

$$Na^+(\alpha) + H^+(\beta) \leftrightarrow Na^+(\beta) + H^+(\alpha)$$

بحيث تكون ما يحتويه حد اللوغاريتم مجرد تعبير لثابت الاتزان

$$K = \frac{a_H^{\beta}a_{Na}^{\alpha}}{a_H^{\beta}a_{Na}^{\alpha}} \qquad (3.44)$$

من خلال حجة مماثلة، يمكننا إثبات أن أيونات H^+ وNa^+ عند السطح البيني $\alpha'\beta'$ تخضع لنفس ثابت الاتزان.

$$K = \frac{a_H^{\beta'}a_{Na}^{\alpha'}}{a_H^{\beta'}a_{Na}^{\alpha'}} \qquad (3.45)$$

ننتقل الآن إلى السطوح البينية بين الأسطح وداخل الغشاء. ينتج الجهد عبر السطح البيني β-γ (أو $\beta'\gamma'$) عن الاختلاف في ناقلية أيونات H^+ وNa^+، ويجب أن يُعطى بواسطة معادلة هندرسون، المعادلة (3.36). بما أنه يُفترض أن ناقلية الأنيونات داخل الغشاء تساوي صفرًا، فإن الحد السابق للوغاريتم يُبسط، ويتبقى لدينا

$$\Delta\Phi_{\beta\gamma} = \frac{RT}{F}\ln\left[\frac{u_H\, a_H^{\beta} + u_{Na}\, a_{Na}^{\beta}}{u_{Na}\, a_{Na}^{\gamma}}\right]$$

حيث افترضنا أن فعالية أيونات H^+ في الجزء الداخلي من الغشاء يساوي صفرًا وأن ناقلية أيونات Na^+ هي نفسها في الجزء الداخلي كما هي على سطح الغشاء. وبالمثل،

$$\Delta\Phi_{\beta\prime\gamma} = \frac{RT}{F}\ln\left[\frac{u_{Na}\, a_{Na}^{\gamma}}{u_H\, a_H^{\beta\prime} + u_{Na}\, a_{Na}^{\beta\prime}}\right]$$

وبالتالي، فإن المساهمة في جهد الغشاء من الناقلية التفاضلية لأيونات H^+ وNa^+ داخل الغشاء هي

$$\Delta\Phi_{\beta\gamma} + \Delta\Phi_{\beta\prime\gamma} = \frac{RT}{F}\ln\left[\frac{a_H^{\beta} + (u_{Na}/u_H)\, a_{Na}^{\beta}}{a_H^{\beta\prime} + (u_{Na}/u_H)\, a_{Na}^{\beta\prime}}\right]$$

بإضافة فرق الجهد هذا إلى المساهمات من الحدود الفاصلة بين المحلول والغشاء، المعادلة (3.42)، نحصل على جهد الغشاء الكلي،

$$\Delta\Phi_{membrane} = \frac{RT}{F}\ln\left[\frac{a_H^{\alpha} + (u_{Na}/u_H)K\, a_{Na}^{\alpha}}{a_H^{\alpha\prime} + (u_{Na}/u_H)K\, a_{Na}^{\alpha\prime}}\right] \qquad (3.46)$$

حيث استخدمنا المعادلتين (3.44) و(3.45) لاستبعاد فعالياتة أيونات H^+ وNa^+ في طوري β و'β. يمكننا تعريف معامل يسمى معامل الانتقائية الجهدية potentiometric selectivity coefficient،

$$k_{\mathrm{H.Na}} = K(u_{Na}/u_H) \qquad (3.47)$$

وهي دالة لخصائص الغشاء، وثابت توازن دونان، والناقلية النسبية لـ Na^+ وH^+. إذا كان محلول الإلكتروليت الداخلي (الطور 'α) ثابتًا في التركيب، فإن مقام حد اللوغاريتم في المعادلة (3.46) يساهم مساهمة إضافية ثابتة في جهد الغشاء. بإضافة $k_{\mathrm{H,Na}}$ لتبسيط التعبير بشكل أكبر، تصبح المعادلة (3.46)

$$\Delta\Phi_{membrane} = constant + \frac{RT}{F}\ln\left[\, a_H^{\alpha} + k_{H,Na}\, a_{Na}^{\alpha}\right] \qquad (3.48)$$

إذا كان معامل الانتقائية الجهدية صفرًا، فسيستجيب الغشاء حصريًا لفعالية أيون الهيدروجين (H^+)؛ وبالتالي، فإن معامل الانتقائية هو مقياس لتداخل أيون الصوديوم (Na^+) في تشغيل القطب الزجاجي. على الرغم من استخلاص المعادلة (3.48) للحالة المحددة لغشاء زجاجي، فإن نماذج أنظمة غشائية أخرى تؤدي إلى نفس النتيجة العامة، والتي يمكن التعبير عنها بواسطة

$$\Delta\Phi_{membrane} = constant + \frac{RT}{F}\ln\left[a_i + \sum_j k_{ij}\, a_j\right] \qquad (3.49)$$

حيث أن النوع i هو النوع الرئيسي المنتشر محل الاهتمام وk_{ij} هو معامل الانتقائية لـ j بالنسبة إلى i.

مسائل

3.1 (أ) خلية توصيل مملوءة بمحلول 0.1 M KCl لها مقاومة 24.96 Ω عند 25 °C. احسب ثابت الخلية (L/A) مع العلم أن توصيلية كلوريد البوتاسيوم بتركيز 0.1 M معروفة بأنها 1.1639 S. m^{-1} عند هذه الدرجة من الحرارة.

(ب) عندما امتلأت الخلية بحمض الخليك 0.01 M ، كانت المقاومة 1982 Ω. احسب التوصيلية المولارية لحمض الخليك عند هذا التركيز.

(ج) باستخدام التوصيلية الأيونية المولية لـ H^+ و$CH_3CO_2^-$ من الجدول A7، احسب Λ° لحمض الخليك.

(د) احسب درجة التفكك α لحمض الخليك بتركيز 0.01 M مولار وقدر ثابت اتزان التفكك الحمضي.

3.2 التوصيلية المولارية لـ $AgNO_3$، المقاسة عند 25 °C لتركيزات مختلفة، هي كما يلي:

C/mM :	0.0276	0.0724	0.1071	0.3539	0.7538
$100\ \Lambda/S\ m^2mol^{-1}$:	1.329	1.326	1.325	1.316	1.308

استخدم هذه البيانات لتحديد Λ^o لـ $AgNO_3$.

3.3 احسب ميل قانون أونساجر المحدود لـ $AgNO_3$ وقارنه مع ميل الرسم البياني الذي تم الحصول عليه في المسألة

3.4 احسب ميل قانون أونساجر المحدود لـ $BaCl_2$.

3.5 ما هي كسر التيار الكلي الذي يحمله أيون البوتاسيوم في محلول يحتوي على 0.10 M من كلوريد البوتاسيوم و0.05 M من حمض الهيدروكلوريك؟

3.6 توصيلية محلول يودات الفضة المشبع عند درجة حرارة 18 °C هي 13.0×10^{-4} S m^{-1}. عندما استُخدم ماء بتوصيلية كهربية 1.1×10^{-4} S m^{-1} لتحضير المحلول. مجموع التوصلات الأيونية المولارية هو $\Lambda^\circ(Ag^+) + \Lambda^\circ(IO_3^-) = 87.3 \times 10^{-4}$ S m^2 mol^{-1} عند درجة حرارة 18 °C. ما هي ذائبية يودات الفضة عند درجة الحرارة هذه؟ يمكنك افتراض أن الأنواع التي تؤدي إلى توصيلية الماء لا تتداخل مع إذابة يودات الفضة وأن مساهمات التوصيلية قيم مضافة.

3.7 وُجد أن توصيلية محلول Cl_2 بتركيز 0.0384 M هي 0.385 S m^{-1} عند 0 °C. إذا كانت التوصيلية المولارية لـ HCl هي 0.0250 S m^2 mol^{-1} عند 0 °C، فاحسب ثابت الاتزان لعدم تناسب Cl_2،

$$Cl_2(aq) + H_2O \leftrightarrow H^+(aq) + Cl^-(aq) + HOCl\ (aq)$$

تأين HOCl مهملاً في ظل هذه الظروف.

3.8 احسب أنصاف أقطار قانون ستوكس، والناقلية الأيونية، ومعاملات الاحتكاك، ومعاملات الانتشار لـ $Fe(CN)_6^{3-}$ و$Fe(CN)_6^{4-}$

3.9 يحتوي ملح البوتاسيوم لأنيون غير مُعَرَّف، A^{n-}، على 12.50 % بوتاسيوم بالوزن. أعطت قياسات التوصيلية لبعض المحاليل ذات التركيب المتغير البيانات التالية (محاليل مائية عند 25 °C):

$Clg\ L^{-1}$:	0.0250	0.0500	0.01000	0.200	0.500
$\kappa/S\ m^{-1}$:	1.09	2.17	4.31	8.53	10.94

(أ) احسب "الوزن المكافئ" (MW/n) واستخدم هذه القيمة لتحويل التركيزات إلى مكافئات لكل متر مكعب (nC/mol m^{-3}) والموصلات إلى "موصلات مكافئة" (Λ/n) بوحدات $S\ m^2equiv^{-1}$،

(ب) الرسم البياني Λ/n مقابل $\sqrt{nC}$، حدد نقطة التقاطع والميل. كيف يختلف هذا الميل عن ميل الرسم البياني Λ مقابل $\sqrt{C}$؟

(ج) إذا كانت التوصيلية الأيونية المولارية لـ K^+، $73.5 \times 10^{-4}\ S\ m^2\ mol^{-1}$، فحدد أرقام النقل، t_+، وt_-.

(د) افترض أن الملح عبارة عن إلكتروليت 1:1 ($n = 1$). هل يتوافق الميل الذي تم الحصول عليه في الجزء (ب) مع النظرية؟ افترض أنه إلكتروليت 2:1؟ هل الملاءمة أفضل؟ إلكتروليت 3:1 أم 4:1؟

3.10 تأكد من أن المعادلة (3.22) هي حل لقانون فيك الثاني، المعادلة (3.21).

3.11. بين أن معامل الانتشار لجسيم كروي نصف قطره r في وسط لزوجته η هو $D = kT/6\pi\eta r$.

3.12 يمكن لعملية حسابية بسيطة أن تُظهر أن تطور الجهاز العصبي المركزي كان ضروريًا لتطور الكائنات الحية الكبيرة. افترض أن سمكة بدائية تسبح في بحر بدائي عند درجة حرارة 25 °C اعتمدت على انتشار الجزيئات الحاملة للمعلومات للتحكم في حركة الجسم. تخيل أن قطر الجزيء الحامل للمعلومات كان 10 nm وأن الانتشار كان من خلال وسط مائي أساسًا، $\eta = 0.89 \times 10^{-3}\ kg\ m^{-1}\ s^{-1}$. قدّر معامل الانتشار (انظر المسألة 3.11). الآن افترض أن حيوانًا مفترسًا عض ذيل السمكة. كم من الوقت سيستغرق وصول المعلومات إلى رأس السمكة إذا كان طول السمكة 10 cm ؟

3.13 ينتشر مذاب عبر أنبوب أسطواني طويل قطره 2.00 mm بحيث يعبر 0.025 nmol خلال كل ثانية مستوى يكون فيه تدرج التركيز $5.0\ M\ m^{-1}$. احسب معامل الانتشار.

3.14 تم التحليل الكهربائي لمحلول من كبريتات النحاس $CuSO_4$ في جهاز هيتورف باستخدام أقطاب نحاسية. كانت عمليات الأقطاب الكهربائية:

الأنود: $Cu(s) \rightarrow Cu^{2+} + 2\ e^-$

الكاثود: $Cu^{2+} + 2\ e^- \rightarrow Cu(s)$

كان التركيز الأولي 0.1473 M. بعد مرور 1.372×10^{-3} فاراداي، احتوت حجرة الكاثود على 30 مل من 0.1183 M من كبريتات النحاس. احسب رقم انتقال Cu^{2+} في محلول $CuSO_4$

3.15 ارسم منحنيات المعايرة التوصيلية للأنظمة التالية. تجاهل المساهمة في التوصيلية من الإلكتروليتات الضعيفة أو الرواسب غير القابلة للذوبان. (أ) معايرة 0.01 M من الأمونيا بحمض الهيدروكلوريك 1M. (ب) معايرة 0.01 M

من الأمونيا بحمض الخليك 1M. (ج) معايرة 0.01 M من نترات الفضة بحمض الهيدروكلوريك 1M. (د) معايرة 0.01 M من نترات الفضة بكلوريد البوتاسيوم 1M .

3.16 تمت معايرة 150 mL من محلول مشبع من $Ba(OH)_2$ بمحلول من 1.00 M H_2SO_4، وتم قياس مقاومة المحلول باستخدام خلية من نوع الغمس. وتم الحصول على البيانات التالية:

Vol/mL	R/Ω	Vol/mL	R/Ω
0.00	53	6.00	1080
1.00	63	6.30	2500
2.00	84	6.50	1200
3.00	100	7.00	350
4.00	140	7.50	210
5.00	250	8.00	150
5.50	400	8.50	110
5.75	560	9.00	90

إذا كان ثابت الخلية هو $L/A= 104\ m^{-1}$، فاحسب التوصيلية κ لكل نقطة وارسم κ مقابل حجم الحمض المسحح. حدد نقطة التكافؤ واحسب تركيز $Ba(OH)_2$ في المحلول المشبع. بمعرفة تركيز $Ba(OH)_2$ وتوصيلية المحلول الأولي، حدد التوصيلية المولارية لـ $Ba(OH)_2$.

3.17 أثبت أن شرط اتزان غشاء دونان للإلكتروليت بشحنة كاتيونات z_1 وشحنة أنيونات z_2 هو

$$\left(\frac{C_1^{\alpha}}{C_1^{\beta}}\right)^{|z_i|} = \left(\frac{C_2^{\alpha}}{C_2^{\beta}}\right)^{z_i}$$

3.18 يُوضع محلول تركيزه 0.01 M من إلكتروليت غرواني NaX على أحد جانبي غشاء منفذ لـ Na^+، ولكن ليس لـ X^-. احسب توزيع الأيونات عند الاتزان إذا وُضع على الجانب الآخر من الغشاء محلول تركيزه 0.025 M من Na_2SO_4. افترض أن أحجام المرحلتين متساوية. احسب فرق الجهد الكهربائي عبر الغشاء عند 298 K.

مراجع الفصل الثالث REFERENCES

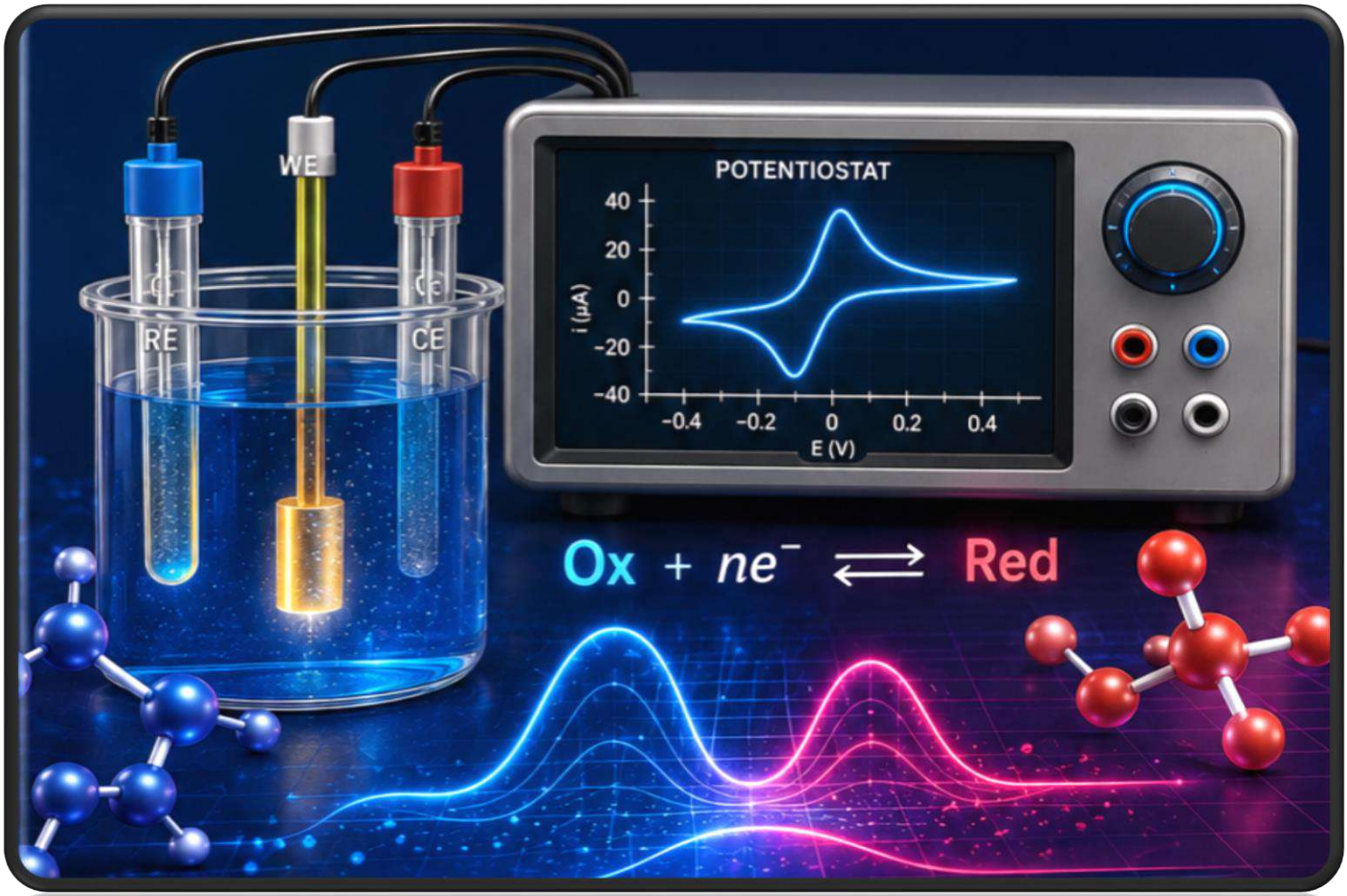
(Reference numbers preceded by a letter, e.g. (C3), refer to a book listed in the Bibliography.)

1. T. Shedlovsky and L. Shedlovsky, in *Physical Methods of Chemistry*, Part IIA (Techniques of Chemistry, Vol. I), A. Weissberger and B. W. Rossiter, eds., New York: Wiley, 1971, p. 163.
2. F. J. Holler and C. G. Enke, in *Laboratory Techniques in Electroanalytical Chemistry*, P. T. Kissinger and W. R. Heineman, eds., New York: Marcel Dekker, 1984, p. 235.
3. P. Erman, *Ann. Phys.* 1801, 8, 197; 1802, 10, 1.
4. F. Kohlrausch, *Wiss. Abh. Phys. Tech. Reichsanstalt* 1900, 3, 155.
5. M. Spiro, in *Physical Methods of Chemistry*, Part IIA (Techniques of Chemistry, Vol. I), A. Weissberger and B. W. Rossiter, eds., New York: Wiley, 1971, p. 205.
6. J. W. Hittorf, *Ann. Phys. Chem.* 1853, 89, 177.
7. R. D. Shannon, *Acta Crystallogr.* 1976, A32, 751.
8. L. Onsager, *Phys. Z.* 1927, 28, 277; L. Onsager and R. M. Fuoss, *J. Phys. Chem.* 1932, 36, 2689.
9. P. Debye and H. Falkenhagen, *Phys. Z.* 1928, 29, 121, 401; *Z. Elektrochem.* 1928, 23, 562.
10. H. Sack, *Physik. Z.* 1928, 29, 627.
11. M. Wien, *Ann. Phys.* 1927, 388, 327; 1928, 390, 795; 1929, 393, 400.
12. P. Debye, *J. Chem. Phys.* 1933, 1, 13.
13. R. Zana and E. B. Yeager, *Modern Aspects of Electrochemistry* 1982, 14, 1.
14. F. Kohlrausch and A. Heydweiller, *Ann. Phys.* 1894, 53, 209.
15. J. W. Loveland, in *Treatise on Analytical Chemistry*, I. M. Kolthoff and P. J. Elving, eds., Part I, Vol. 4, New York: Interscience, 1963, p. 2569.
16. P. Henderson, *Z. phys. Chem.* 1907, 59, 118.
17. F. G. Donnan, *Z. Elektrochem.* 1911, 17, 572; F. G. Donnan and E. A. Guggenheim, *Z. phys. Chem.* 1932, 162, 346.

CHAPTER (4) الفصل الرابع

الفولتميتري

VOLTAMMETRY OF REVERSIBLE SYSTEMS



فولتميتري (قياس الجهد) الأنظمة الانعكاسية

المقدمة 144
4.1 التيار المحدود بالانتشار DIFFUSION-LIMITED CURRENT 145
حل معادلة الانتشار Solution of the Diffusion Equation 146
منحنيات التيار والجهد Current-Potential Curves 147
سمك طبقة الانتشار Diffusion Layer Thickness 152
ثوابت معدل نقل الكتلة Mass-Transport Rate Constants 152
المنحنى العام للتيار والجهد General Current-Potential Curve 154
الانتشار إلى قطب كروي Diffusion to a Spherical Electrode 156
4.2 التقنيات التجريبية EXPERIMENTAL TECHNIQUES 158
قياس الجهد والتحكم فيه Measurement and Control of Potential 158
التحكم في التيار Control of Current 160
اختيار المذيب Choice of Solvent 161
الإلكتروليتات الداعمة Supporting Electrolytes 162
الأقطاب المرجعية Reference Electrodes 163
الأقطاب المؤشرة Indicator Electrodes 164
4.3 دراسة استقصائية للطرق التحليلية الكهربائية A SURVEY OF ELECTROANALYTICAL METHODS 166
تجارب الزمن الثابت Constant Time Experiments 166
المعايرات الجهدية Potentiometric Titrations 168
البولاروجرافي والفولتامتري في الحالة المستقرة Polarography and Steady-State Voltammetry 168
المعايرات الأمبيرومترية Amperometric Titrations 169
تجارب التركيب الثابت Constant Composition Experiments 170
الكرونوأمبيروميتري (قياس التيار الزمني) Chronoamperometry 171
الكورونوبوتشينومتري (قياس الجهد الزمني) Chronopotentiometry 173
4.4 الفولتميتري الدائري CYCLIC VOLTAMMETRY 174
فولتميتري الجهد الخطي المسحي Linear Potential Sweep Voltammetry 175
الفولتمتري الدوري Cyclic Voltammetry 177
تأثيرات الامتزاز في القياسات الفولتمترية الدورية Adsorption Effects in Cyclic Voltammetry 180
الفولتميتر الدوري المشتق Derivative Cyclic Voltammetry 182
أشباه المشتقات وأشباه التكاملات Semi-derivatives and Semi-integrals 183
4.5 البولاروجرافي (الاستقطاب) POLAROGRAPHY 185
قطب الزئبق المتساقط (المتقطر) Dropping Mercury Electrode 185
تأثيرات الامتزاز على قطرة الزئبق Effects of Adsorption on the Mercury Drop 189
القمم البولاروغرافية (Polarographic Maxima): 190

4.6 التعديلات في البولاروغرافيا (POLAROGRAPHIC VARIATIONS) 192
البولاروغرافيا النبضية التفاضلية (Differential Pulse Polarography) 196
البولاروغرافيا بالموجة المربعة (Square Wave Polarography) 198
القياس الآلي والمعالجة الإلكترونية 198
القطب الزئبقي الثابت (Static Mercury Drop Electrode - S.M.D.E) 199
4.7 القطب القرصي الدوّار (THE ROTATING-DISK ELECTRODE) 200
القطب القرصي الدوّار (R.D.E) 200
*الهيدروديناميكا في القطب القرصي الدوّار (Hydrodynamics of the Rotating Disk)*** 200
المعادلات الهيدروديناميكية 201
انتقال الكتلة إلى القطب القرصي الدوّار (Mass Transport to the Rotating Disk) 203
سماكة طبقة الانتشار (Diffusion Layer Thickness) 205
منحنيات التيار–الجهد عند القطب القرصي الدوّار 208
ملامح التركيز (Concentration Profiles) 208
القطب القرصي الحلقي الدوّار The Rotating Ring-Disk Electrode 209
4.8الأقطاب الدقيقة MICROELECTRODES 210
انتشار المادة إلى القطب المجهري القرصي(Diffusion to a Microdisk Electrode) 212
التطور الزمني لطبقة الانتشار 213
العلاقة المعدّلة لمعادلة كوترِل (Modified Cottrell Equation) 213
ثابت معدل النقل الكتلي (Mass-Transport Rate Constant) 215
الحاجة إلى أجهزة قياس تيار أكثر حساسية 216
الخصائص المميزة للفولطاموجرامات المجهرية 218
الأقطاب المجهرية في الفولطاميتري الدوري 220
التيار السعوي في الفولطاميتري مقابل الكرونوأمبيرومترية 221
4.9 التطبيقات (APPLICATIONS) 221
التطبيقات التحليلية Analytical Applications 232
المسائل 236
المراجع REFERENCES 240

فولتميتري (قياس الجهد) الأنظمة الانعكاسية

المقدمة

في الفصل الأول، درسنا الخلايا التي تُحوّل فيها الطاقة الكيميائية إلى طاقة كهربائية. بدءًا من هذا الفصل، ينتقل تركيزنا إلى خلايا التحليل الكهربائي، حيث تُستخدم الكهرباء لإحداث تغيير كيميائي.

في خلية التحليل الكهربائي، يحدث الاختزال عند الكاثود والأكسدة عند الأنود تمامًا كما هو الحال في الخلية الجلفانية. ومع ذلك، يكون الكاثود والأنود سالب وموجب على التوالي، في خلية التحليل الكهربائي، وهو ما يبدو عكس الاصطلاح المُتبع في الخلايا الجلفانية فكر في خلية دانييل (التي تمت مناقشتها في القسم 1.1)

$$Zn|Zn^{2+}(aq)||Cu^{2+}(aq)|Cu$$

عند تشغيلها كخلية جلفانية، فإن تفاعل الخلية

$$Zn+Cu^{2+} \rightarrow Cu + Zn^{2+}$$

يتوافق مع أكسدة Zn واختزال Cu^{2+}. يكون قطب Zn بعد ذلك هو الأنود وقطب Cu هو الكاثود. عندما نقيس جهد الخلية، نجد أن قطب Zn سالب وقطب Cu موجب. عندما يتم توصيل مصدر جهد خارجي ويتم عكس اتجاه تدفق التيار، فإن الأقطاب النسبية للأقطاب لا تتغير - لا يزال Cu موجبًا وZn سالبًا. ومع ذلك، فإن العملية التي تجري عند قطب Zn هي الآن اختزال، بحيث يكون هذا القطب هو الكاثود؛ يتأكسد Cu، بحيث يكون قطب Cu هو الأنود. بالمعنى الدقيق للكلمة، تشير تسميات الأنود والكاثود إلى اتجاه تدفق التيار. لتجنب الالتباس، سنركز انتباهنا عادةً على مؤشر واحد أو قطب كهربائي عامل، وسنصف دوره بالقول إن التيار أنودي أو كاثودي، أي أن عملية القطب عند قطب المؤشر هي أكسدة أو اختزال. نعتمد اتفاقية الإشارة التالية للتيار عند قطب المؤشر: التيار الكاثوديcurrent cathodic موجب، والتيار الأنودي anodic current سالب.

عندما يتدفق التيار عبر خلية كهروكيميائية، فقد يكون محدودًا بأي من الخطوات الثلاث:

(1) توصيلية المحلول الكلي؛

(2) نقل المواد المتفاعلة إلى القطب أو النواتج بعيدًا عن القطب؛ أو

(3) معدل نقل الإلكترون و/أو التفاعلات الكيميائية المقترنة بخطوة نقل الإلكترون.

يمكن العثور على أمثلة حيث تكون أي من هذه الخطوات محددة للمعدل. في الفصل الثالث، كنا مهتمين بالخلايا المصممة بحيث تكون الخطوة (1) محددة للمعدل. في هذا الفصل، ندرس الحالات التي تكون فيها خطوة نقل الكتلة أبطأ؛ سنفترض أن توصيلية المحلول عالية وأن نقل الإلكترون سريع وانعكاسية وليس معقدًا بسبب التفاعلات الكيميائية المصاحبة. سننظر في الحالات التي يكون فيها التيار محدودًا بمعدلات التفاعلات الكيميائية المقترنة أو نقل الإلكترون في الفصلين الخامس والسادس. سنهتم هنا بالعمليات التي تكون فيها الشحنة الكلية المارة صغيرة، بحيث لا يتغير تكوين المحلول الكلي بشكل أساسي عن طريق التحليل الكهربائي. في الفصل السابع، سننظر في التجارب التي تتغير فيها التركيزات الكلية أثناء التحليل الكهربائي.

نبدأ بدراسة المشكلة العامة للتيار المتحكم به بالانتشار. في الفقرة 4.2، نتطرق إلى بعض المسائل العملية مثل الأجهزة واختيار المذيبات. في الفقرتين 4.3 و4.4، نستعرض مجموعة من طرق التحليل الكهربائي التي تعتمد على التحكم بالانتشار. في الفقرتين 4.5 و4.6، نناقش الاستقطاب، وهو تاريخيًا أحد أهم طرق التحليل الكهربائي، وبعض الاختلافات العديدة في طريقة الاستقطاب. في الفقرتين 4.7 و4.8، ندرس خصائص أقطاب القرص الدوار والأقطاب الكهربائية الدقيقة، وأخيرًا في الفقرة 4.9، سننظر في بعض تطبيقات الطرق المختلفة.

4.1 التيار المحدود بالانتشار DIFFUSION-LIMITED CURRENT

هناك عدة آليات لنقل الأيونات أو الجزيئات إلى سطح القطب الكهربائي:

(1) الانتشار (النقل عبر تدرج الجهد الكيميائي)؛

(2) الهجرة الكهربائية (النقل عبر تدرج الجهد الكهربائي)؛

(3) الحمل الحراري (النقل عبر الحركة الميكانيكية للمحلول).

قد يحدث الحمل الحراري إما من خلال الجاذبية العاملة على تدرج الكثافة (الحمل الحراري الطبيعي) أو من خلال تحريك المحلول أو حركة القطب (الحمل الحراري القسري).

في هذا القسم، سنفترض أن الانتشار هو عملية النقل المهمة الوحيدة، وسنقتصر اهتمامنا على التجارب التي تُتخذ فيها الاحتياطات للقضاء على عمليات النقل الأخرى أو تقليلها الآليات. وبالتالي، يجب عدم تحريك المحلول، ويجب أن تكون الخلية خالية من الاهتزاز. بالإضافة إلى ذلك، سنشترط أن تكون نسبة مساحة القطب إلى حجم المحلول صغيرة، وأن تكون التجارب قصيرة المدة بحيث يتم إجراء تحليل كهربائي قليل نسبيًا. سيقلل هذا الاحتياط من التغيرات الموضعية في التركيز أو التسخين الموضعي الذي قد يؤدي إلى تدرجات في الكثافة واختلاط الحمل الحراري. يجب أن يحتوي المحلول على كمية كبيرة من إلكتروليت خامل (يُسمى إلكتروليت داعم supporting electrolyte) لضمان أن تكون الطبقة المزدوجة مضغوطة للغاية، وأن يكون الجهد الكهربائي ثابتًا تقريبًا في جميع أنحاء المحلول، مما يقلل من آثار الهجرة الكهربائية.

حل معادلة الانتشار Solution of the Diffusion Equation

هدفنا هو معادلة تُعطي التيار كدالة لجهد القطب الكهربائي لقطب مستوٍ كبير نسبيًا؛ وسيكون التيار أيضًا دالة للزمن، وتركيزات الأنواع النشطة كهربائيًا، ومعاملات انتشار هذه الأنواع، ومساحة القطب الكهربائي، وعدد الإلكترونات المنقولة لكل جزيء مؤكسد أو مختزل. نفترض أن عملية القطب تتضمن نوعًا مؤكسدًا O ونوعًا مختزلًا R، وكلاهما في محلول، وأن العملية تتكون ببساطة من نقل n إلكترون:

$$O + n\,e^- \leftrightarrow R$$

يمكن شحن النوعين O و/أو R، لكننا سنحذف الشحنات من أجل الوضوح. سنحتاج إلى إيجاد تركيزات O وR، $C_O(x,t)$ و$C_R(x,t)$، كدوال للزمن والمسافة من القطب. نُعرّف المسألة بالمواصفات التالية:

(1) القطب الكهربائي مستوٍ بمساحة سطح A وكبير بما يكفي لإهمال تأثيرات الحافة. يجب مراعاة الانتشار على طول المحور السيني (x) الموجب العمودي على سطح القطب فقط.

(2) يكون المحلول متجانسًا في البداية، أي أن التركيزات الأولية لـ O وR هي $C_O(x,0) = C_O^*$ و$C_R(x,0) = 0$ لـ $x \geq 0$.

(3) خلية التحليل الكهربائي كبيرة بما يكفي بحيث تظل التركيزات الكلية لـ O وR ثابتة خلال وقت التجربة، أي $C_O(x,t) \rightarrow C_O^*$، $C_R(x,t) \rightarrow 0$ حيث $x \rightarrow \infty$.

(4) لكل جزيء O مستهلك، يتكون جزيء R؛ بمعنى آخر، تكون تدفقات O وR على سطح القطب متساوية ومتعاكسة في الإشارة: $J_O(0,t) = J_R(0,t)$.

(5) يكون تفاعل نقل الإلكترون سريعًا جدًا بحيث يكون O وR دائمًا في حالة توازن على سطح القطب مع نسبة التركيز المعطاة بواسطة معادلة نيرنست:

$$\theta = \frac{C_O(0,t)}{C_R(0,t)} = \exp\frac{nF(E - E^o)}{RT} \qquad (4.1)$$

بما أن تركيزات المتفاعلات والناتجة على سطح القطب تتبع معادلة نرنست، فإننا نقول أحيانًا إن النظام الانعكاسي كهروكيميائيًا هو نرنستي nernstian. تخبرنا المواصفة (1) أننا بحاجة إلى مراعاة انتشار O وR على طول المحور x فقط. تخضع مشكلة الانتشار لقانون فيك الثاني، المعادلة (3.21). نظرًا لوجود نوعين من الانتشار، يجب علينا حل معادلتي انتشار:

$$\frac{\partial C_O}{\partial t} = D_O \frac{\partial^2 C_O}{\partial t^2}$$

$$\frac{\partial C_R}{\partial t} = D_O \frac{\partial^2 C_R}{\partial t^2}$$

تمثل المواصفة (2) الشروط الأولية المفروضة على حلول المعادلات التفاضلية، وتمثل المواصفات (3) و(4) و(5) الشروط الحدية.

قد يبدو حل معادلتين تفاضليتين جزئيتين مقترنتين مهمة شاقة، ولكنه في الواقع سهل للغاية باستخدام طريقة تحويلات لابلاس. حلول المعادلات التفاضلية هي تركيزات O و R كدوال لـ x وt:

$$C_O(x,t) = C_O^* \frac{\zeta\theta - \text{erf}(x/2\sqrt{D_O t})}{1+\zeta\theta} \qquad (4.2a)$$

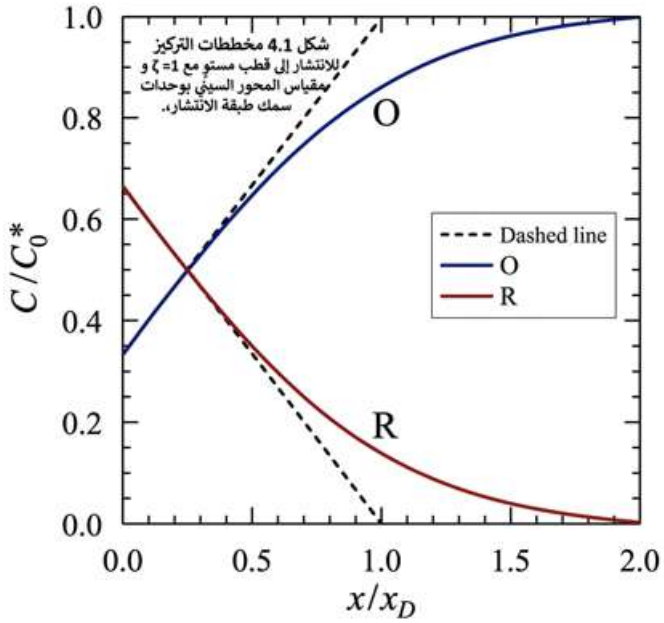
$$C_R(x,t) = C_O^* \frac{\zeta\left[1 - \text{erf}(x/2\sqrt{D_R t})\right]}{1+\zeta\theta} \qquad (4.2b)$$

حيث $\zeta = \sqrt{D_O/D_R}$ و$\text{erf}(\psi)$ هي دالة الخطأ، المعرفة بالمعادلة (3.23) والموضحة في الشكل 3.9. بما أن $\text{erf}(0) = 0$، فإن التركيزات عند سطح القطب ($x = 0$) تُعطى بواسطة

$$C_O(0,t) = C_O^* \frac{\zeta\theta}{1+\zeta\theta} \qquad (4.3a)$$

$$C_R(0,t) = C_O^* \frac{\zeta}{1+\zeta\theta} \qquad (4.3b)$$

لاحظ أن $\theta = C_O(0,t)/C_R(0,t)$، كما هو مطلوب في المعادلة (4.1). تم رسم تركيزات $C_O(x,t)$ و$C_R(x,t)$ في x في الشكل 4.1.



شكل 4.1 مخططات التركيز للانتشار إلى قطب مستوٍ مع $\zeta = 1$ و $\theta = 0.5$. مقياس المحور السيني بوحدات سمك طبقة الانتشار، $x_D = \sqrt{\pi D t}$.

منحنيات التيار والجهد Current-Potential Curves

يتناسب التيار الصافي مع تدفق O عند القطب:

$$i = -nFAJ_O(0,t) \qquad (4.4)$$

يُعطى التدفق بواسطة قانون فيك الأول، المعادلة (3.19)،

$$J_O(x,t) = -D_O \frac{\partial C_O(x,t)}{\partial x}$$

باستخدام المعادلة (3.24) للمفاضلة المعادلة (4.2a)، نحصل على

$$J_O(x,t) = -C_O \frac{\sqrt{D_O/\pi t}}{1+\zeta\theta} exp \frac{-x^2}{4D_O t}$$

عند وضع $x = 0$، يكون لدينا التدفق عند سطح القطب

$$J_O(0,t) = -C_O{}^* \frac{\sqrt{D_O/\pi t}}{1+\zeta\theta} \qquad (4.5)$$

باستبدال المعادلة (4.5) في المعادلة (4.4)، يكون لدينا

$$i = nFAC_O{}^* \frac{\sqrt{D_O/\pi t}}{1+\zeta\theta} \qquad (4.6)$$

لاحظ أن التيار يبدو لانهائيًا عند زمن صفر. هذه نتيجة اصطناعية ناتجة عن الافتراضات غير المتسقة بأن $C_R(0,0)$ = 0 وأن $C_O(0,t)/C_R(0,t)$ محدود. سنستنتج معادلة أكثر دقة لوصف التيار، بما في ذلك المعدل المحدود لنقل الإلكترونات، في الفقرة 6.3. عمليًا، تكون المعادلة (4.6) دقيقة للأنظمة الانعكاسية عندما تكون $t > 0$. نظرًا لأن التيار المحسوب في المعادلة (4.6) يتضمن نقل الإلكترونات ويخضع لقوانين فاراداي للتحليل الكهربائي (الفقرة 7.1)، فإننا نشير أحيانًا إلى تيار فاراداي faradaic current عندما نريد تمييزه عن المساهمات الأخرى في التيار الصافي مثل تيار الشحن السعوي.

عندما يكون جهد القطب كبيرًا وسالبًا، $E << E^o$، تخبرنا المعادلة (4.1) أن θ و$C_O(t,0)$ صغيران جدًا. في هذه الحالة، سيتم تقليل كل جزيء O يصل إلى القطب. إن جعل الجهد أكثر سالبة لا يمكن أن يجعل التيار أكبر لأنه محدود بمعدل انتشار O إلى القطب. عندئذٍ، فإن ضبط $\theta = 0$ في المعادلة (4.6) يعطي تيار الانتشار المحدد:

$$i_D = nFAC_O{}^* \sqrt{D_O/\pi t} \qquad (4.7)$$

تم اشـــــتقاق معادلة (4.7) لأول مرة بواسطة كوتريل في عام 1903 وتُســـــــــــمى عادةً معادلة كوتريل Cottrell equation.

يُعرف فريدريك ج. كوتريل (1877-1948) بأنه مخترع المرسب الكهروستاتيكي لإزالة الجسيمات من غازات المداخن وبصفته مؤسس شركة الأبحاث. وقد قُدّمت مساهماته في الكيمياء الكهربائية خلال دراسته العليا مع أوستوالد في جامعة لايبزيغ.

مثال 4.1: احسب التيار لاختزال إلكترون واحد لمادة ما حيث $C_O^* = 1\ mol\ m^{-3}$ و$D_O = 10^{-9}\ m^2\ s^{-1}$ عند قطب كهربائي حيث $A = 10^{-6}\ m^2$ عند الأزمنة 1 و10 و100 ثانية بعد تطبيق الجهد.

عند t=1 s

إذا استخدمنا وحدات النظام الدولي للوحدات لجميع الكميات على يمين المعادلة (4.7)، فسنحصل على التيار بالأمبير (A). على وجه الخصوص، يجب أن تكون A بالمتر المربع، ويجب أن تكون C_O^* بالمول لكل م³، ويجب أن تكون D_O بالمتر المربع لكل ثانية، وt بالثانية. وبالتالي، فإن المعادلة (4.7) تعطي

عند زمن t=1 s:

$$i_D = nFAC_O^*\sqrt{D_O/\pi t} = (1)(96500\ C\ mol^{-1})(10^{-6}\ m^2)(1\ mol\ m^{-3})\sqrt{\frac{10^{-9}\ m^2 s^{-1}}{(3.14)(1\ s)}}$$

$$= 1.72\ \times 10^{-6} A = 1.72\ \mu A$$

وبصورة عامة تصبح المعادلة بهذه الصورة المختزلة،

$$i_D = \frac{1.72\ \times 10^{-6}}{\sqrt{t}}$$

عند زمن t=10 s: $i_D = 0.54\ \mu A$ و عند t=100 s: $i_D = 0.17\ \mu A$

يتضح اعتماد التيار المحتمل بشكل أوضح إذا استبعدنا الزمن والمعاملات الأخرى للمعادلة (4.6) عن طريق القسمة على i_D

$$i/i_D = \frac{1}{1+\zeta\theta} \qquad (4.8)$$

إعادة الترتيب والاستبدال عن θ وζ للحصول على معادلة تحمل تشابه سطحي مع معادلة نيرنست:

$$E = E^o - \frac{RT}{nF} ln \sqrt{\frac{D_O}{D_R}} + \frac{RT}{nF} ln \frac{i - i_D}{i} \qquad (4.9)$$

الرسم بياني لـ i/i_D مقابل E يظهر في الشكل 4.2. بسبب الشكل، يُشار إلى منحنيات الجهد والتيار مثل هذه بالموجات. الأمثلة الشائعة على هذه المنحنيات هي الموجات الاستقطابية (موجات البولروجرافية polarographic waves) التي

تمت مناقشتها في القسم 4.5، ولكن تظهر منحنيات مماثلة في سياقات تجريبية أخرى. عادةً ما يتم جمع أول حدين على الجانب الأيمن من المعادلة (4.9) معًا لتحديد معامل جديد، يسمى جهد نصف الموجة half-wave potential:

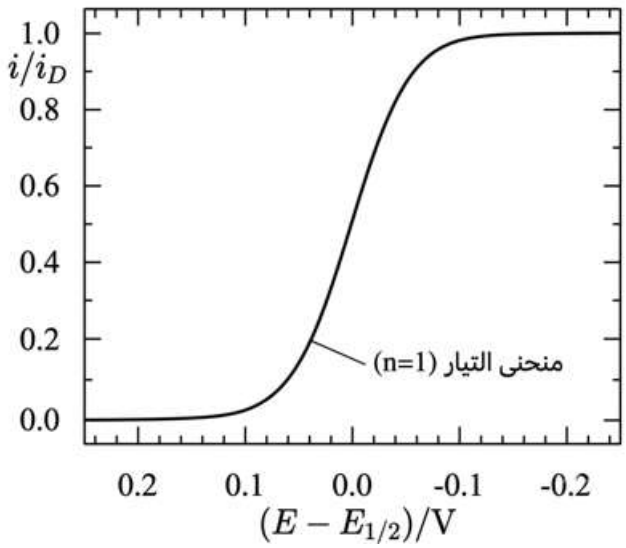
$$E_{1/2} = E^o - \frac{RT}{2nF} ln \frac{D_O}{D_R} \qquad (4.10)$$

يمكن كتابة المعادلة (4.9) على النحو التالي:

$$E = E_{1/2} + \frac{RT}{nF} ln \frac{i - i_D}{i} \qquad (4.11)$$

تم اشتقاق المعادلة (4.11) بواسطة هايروفسكي وإلكوفيتش في عام 1935 وتُسمى معادلة هايروفسكي-إلكوفيتش Heyrovsky- Ilkovic equation.

نظرًا لان الحد الذي يتضمن معاملات الانتشار، فإن جهود نصف الموجة ليست جهودًا قياسية (أو جهودًا رسمية)، حتى بالنسبة للعمليات القابلة للانعكاس كهروكيميائيًا التي سنناقشها. ومع ذلك، حتى إذا اختلفت معاملات الانتشار بعامل 2، فإن $E_{1/2}$ ستختلف عن E^o بأقل من 10 mV (بالنسبة إلى n=1، 25 °C)، ولأغراض عملية عديدة، يمكن استخدام جهود نصف الموجة المقاسة من منحنيات التياروالجهد كتقريبات للجهود القياسية. تمت مناقشة بعض الأمثلة على هذه التطبيقات في الفقرة 4.9.



شكل 4.2 منحنى الجهد والتيار للنقل الإلكتروني الانعكاسي والتيار المحدود بالانتشار (n = 1).

ياروسلاف هيروفسكي Jaroslav Heyrovsky (1890-1967) أستاذًا للكيمياء في جامعة تشارلز في براغ. بدأ اهتمام هيروفسكي بالكيمياء الكهربائية خلال دراسته العليا مع دونان في كلية لندن الجامعية. عند عودته إلى براغ بعد الحرب العالمية الأولى، اخترع علم الاستقطاب وكان مسؤولاً عن العديد من تطويرات وتطورات طريقة الاستقطاب؛ وتقديرًا لهذا العمل، حصل هيروفسكي على جائزة نوبل في الكيمياء عام 1959. كان ديونيز إلكوفيتش

Dionyz nkovil (1907-1980) طالبًا وزميلًا لهيروفسكي في براغ، وأصبح لاحقًا أستاذًا للفيزياء في جامعة كومينسكي في براتيسلافا. اشتهر إلكوفيتش بعمله النظري الرائد في الكيمياء الكهربائية.

مثال 4.2: احسب جهد القطب لـ $i = 1/2\ i_D$ وفرق الجهد المقابل لـ $i = 1/4\ i_D$ و $i = 3/4\ i_D$.

$$E = E_{1/2} + \frac{RT}{nF} ln \frac{i - i_D}{i}$$

عندما يكون $i = 1/2\ i_D$،

$$\frac{i - i_D}{i} = 1$$

بحيث يكون $E = E_{1/2}$، ومن هنا جاء اسم جهد نصف الموجة.

وعندما يكون $i = 1/4\ i_D$ و $i = 3/4\ i_D$،

$$\frac{i - i_D}{i} = \frac{1}{3} \quad \text{و} \quad \frac{i - i_D}{i} = 3$$

وبالتالي

$$E_{1/4} = E_{1/2} + \frac{RT}{nF} \ln 3$$

$$E_{3/4} = E_{1/2} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{1}{3}$$

وبطرح المعادلة الثانية من المعادلة الأولى،

$$E_{1/4} - E_{3/4} = \frac{RT}{nF} \ln 9$$

أو عند 25 °C ،

$$E_{1/4} - E_{3/4} = 56.5/n$$

تم اقتراح هذه الخاصية للموجة الانعكاسية في عام 1937 بواسطة تومس Tomeš كمؤشر سريع على السلوك النيرنستي، وتسمى معيار تومس للانعكاسية Tomeš criterion of reversibility.

سمك طبقة الانتشار Diffusion Layer Thickness

من المناسب أحيانًا التفكير من حيث طبقة بالقرب من سطح القطب حيث يُستنفد المحلول من المادة النشطة كهربائيًا. نُعرّف سُمك هذه الطبقة المُستنفدة، x_D، على أنه المسافة التي يُنتج من خلالها تدرج التركيز الخطي نفس التدفق عند سطح القطب كما هو محسوب من حل دقيق لمعادلة الانتشار. التدفق عبر تدرج التركيز الخطي هو

$$J_O(x,t) = -D_O \frac{\partial C_O(x,t)}{\partial x}$$

$$J_O(0,t) = -D_O \frac{C_O{}^* - C_O(0,t)}{x_D} \qquad (4.12)$$

بالتعويض عن $C_O(0,t)$ من المعادلة (4.3a)، لدينا

$$J_O(0,t) = -C_O{}^* \frac{D_O/x_D}{1 + \zeta\theta}$$

بمقارنة هذه الصيغة مع التدفق الناتج من المحلول الدقيق، المعادلة (4.5)، نحصل على

$$x_D = \sqrt{\pi D_O t} \qquad (4.13)$$

لاحظ أن سمك طبقة الانتشار يزداد مع زيادة $\sqrt{t}$ للانتشار إلى قطب مستوٍ في محلول غير مُحرك. الإحداثي السيني لمخططات التركيز والمسافة في الشكل 4.1 هو بوحدات x_D. لاحظ أن التركيزات خطية بالفعل في x/x_D لمسافة قصيرة من سطح القطب. تتوافق تدرجات التركيز الخطية الافتراضية (الخطوط المتقطعة في الشكل 4.1) مع امتداد هذه المنطقة الخطية إلى $x = x_D$. سنستخدم مفهوم سمك طبقة الانتشار في العديد من المسائل التي نناقشها أدناه. في الواقع، سنفترض بعد ذلك أن تدرجات التركيز مقابل المسافة خطية وأن $C_O(x) = C_O{}^*$ و $C_R(x) = 0$ لـ $x > x_D$.

ثوابت معدل نقل الكتلة Mass-Transport Rate Constants

يمكن اعتبار انتشار المواد على سطح القطب وتسربه من السطح عمليات غير متجانسة من الدرجة الأولى يحكمها ثابت معدل نقل الكتلة

$$O^* \overset{k_{OD}}{\longleftrightarrow} O_0$$

حيث يكون المعدل الصافي لتوصيل لـ O إلى السطح هو

$$Rate = k_{OD}C_O^* - k_{OD}C_O(0)$$

يتكون هذا المعدل من وحدات $\text{mol m}^{-2}\ \text{s}^{-1}$. إذا كانت التركيزات تحتوي على وحدات mol m^{-3}، فيجب أن يتكون ثابت المعدل k_{OD} من وحداتm s^{-1}، وهي وحدة النظام الدولي للوحدات لثابت معدل غير متجانس من الدرجة الأولى. بعبارة أخرى، فإن المعدل الذي نصفه هو مجرد (سالب) تدفق المادة المؤكسدة (O) على السطح،

$$J_O(0) = -k_{OD}[C_O^* - C_O(0)]$$

بمقارنة هذا بالمعادلة (4.12)، نحصل على العلاقة بين ثابت معدل نقل الكتلة وسمك طبقة الانتشار للانتشار المستوي

$$k_{OD} = D_O/x_{DO} \qquad (4.14)$$

من المناسب أحيانًا كتابة تيار الانتشار بدلالة x_{DO} أو k_{DO}؛ باستخدام المعادلتين (4.13) و(4.14)، يصبح

$$i_D = nFAC_O{}^*D_O/x_{DO} \qquad (4.15a)$$

$$i_D = nFAk_{OD}C_O{}^* \qquad (4.15b)$$

مثال 4.3: احسب x_{D} وk_{DO} لـ $D_{\text{O}} = 10^{-9}\ \text{m}^2\text{s}^{-1}$ عند زمن t، 1 و10 و100 ثانية.

بتعويض D_{O} في المعادلة (4.13)، نحصل على

$$t = 1\ s: \qquad x_D = \sqrt{\pi D_O t} = \sqrt{(3.14)(10^{-9}\ m^2 s^{-1})(1\ s)} = 5.6\ \times 10^{-5}\ m$$
$$= 0.056\ mm$$

$$t = 10\ s: \qquad x_D = 0.117\ mm$$

$$t = 100\ s: \qquad x_D = 0.560\ mm$$

بتعويض هذه القيم في المعادلة (4.14)، نجد أن

$$t = 1\ s: \qquad k_{OD} = D_O/x_{DO} = 10^{-9}\ m^2 s^{-1}/5.6\ \times 10^{-5}\ m = \ 17.9\ \times 10^{-6}\ m\ s^{-1}$$
$$= 17.9\ \mu m\ s^{-1}$$

$$t = 10\ s: \qquad k_{OD} = 5.6\ \mu m\ s^{-1}$$

$$t = 100\ s: \qquad k_{OD} = 1.8\ \mu m\ s^{-1}$$

المنحنى العام للتيار والجهد General Current-Potential Curve

عمومية المعادلة (4.11) مقيدة بافتراضنا أن التركيز الكلي لـ R يساوي صفرًا. يمكن حل المشكلة العامة المتعلقة بكل من O وR بسهولة باستخدام تحويلات لابلاس، ولكن لتوضيح استخدام ثوابت معدل نقل الكتلة، سنتبع مسارًا أقل دقة ولكنه مع ذلك يعطي النتيجة الصحيحة عندما يكون جهد القطب موجبًا بما يكفي بحيث يتأكسد كل جزيء R يصل إلى سطح القطب على الفور، يكون التيار محدودًا بالانتشار مرة أخرى، وبالقياس على المعادلة (4.15b)، يجب أن يُعطى بواسطة

$$i_{D_O} = -nFAk_{DR}C_R^* \qquad (4.16)$$

حيث x_{DR} هو سمك طبقة الانتشار لـ R، والإشارة السالبة مطلوبة للحفاظ على اصطلاح الإشارة. بشكل عام، يتناسب التيار مع التدفقات $J_O(0,t)$ أو $J_R(0,t)$،

$$i = -nFAJ_O(0,t) = nFAJ_R(0,t)$$

ويمكن كتابة التدفقات من حيث تدرجات التركيز الخطية الافتراضية:

$$J_O(0,t) = -k_{DO}[C_O^* - C_O(0,t)]$$

$$J_R(0,t) = -k_{DR}[C_R^* - C_R(0,t)]$$

عند حل $C_O(0,t)$ و$C_R(0,t)$، يكون لدينا

$$C_O(0,t) = C_O^* - i/\,nFAk_{DO}$$

$$C_O(0,t) = C_R^* + i/\,nFAk_{DR}$$

بحل C_O^* وC_R^* من المعادلتين (4.15b) و(4.16) والتعويض في تعابير تركيزات السطح، نحصل على

$$C_O(0,t) = \frac{i_{Dc} - i}{nFAk_{DO}}$$

$$C_R(0,t) = \frac{i - i_{Da}}{nFAk_{DR}}$$

إذا تم اتباع معادلة نيرنست على سطح القطب، يكون لدينا

$$E = E^o - \frac{RT}{nF}\ln\frac{C_O(0,t)}{C_R(0,t)}$$

بتعويض تعابير تركيزات السطح نحصل على

$$E = E^o - \frac{RT}{nF}\ln\frac{k_{DO}}{k_{DR}} + \frac{RT}{nF}\ln\frac{i_{Dc} - i}{i - i_{Da}}$$

أو

$$E = E_{1/2} + \frac{RT}{nF}\ln\frac{i_{Dc} - i}{i - i_{Da}} \qquad (4.17)$$

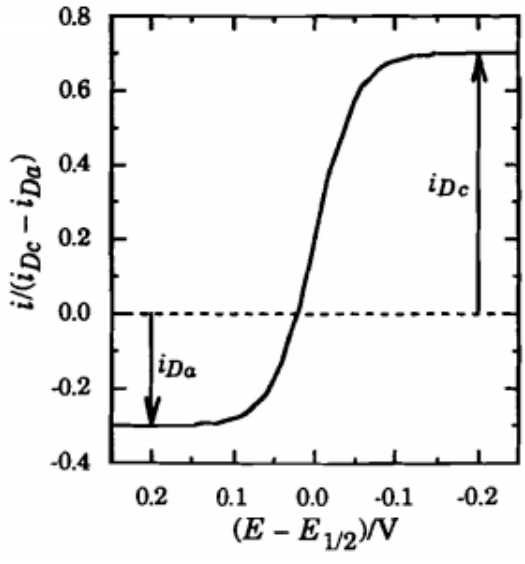
حيث يُعطى $E_{1/2}$ بالمعادلة (4.10). يظهر منحنى التيارـالجهد الممثل بالمعادلة (4.17) في الشكل 4.3. لاحظ أن هذا المنحنى متطابق في الشكل مع المنحنى المشتق من المعادلة (4.11) والموضح في الشكل 4.2. في الواقع، الفرق الوحيد هو إزاحة المنحنى على طول محور التيار.

عندما يحتوي المحلول على نوعين قابلين للاختزال، O_1 وO_2، يمكننا عادةً افتراض أنهما ينتشران بشكل مستقل وأن عمليات نقل الإلكترون لا تتداخل. إذا كانت جهود نصف الموجة مفصولة بأكثر من حوالي n/150 mV، فسيظهر منحنى التيار والجهد المركب موجتين منفصلتين. يوضح الشكل 4.4 بعض المنحنيات الفولتية المركبة المحسوبة لـ $E_{1/2}(2)$-$E_{1/2}(1)$ = 0.1, 0.2, 0.3, 0.4 mV، و$n_1 = n_2 = 1$، و$C^*_{R1} = C^*_{R2} = 0$، و$C^*_{o1} = C^*_{O2}$

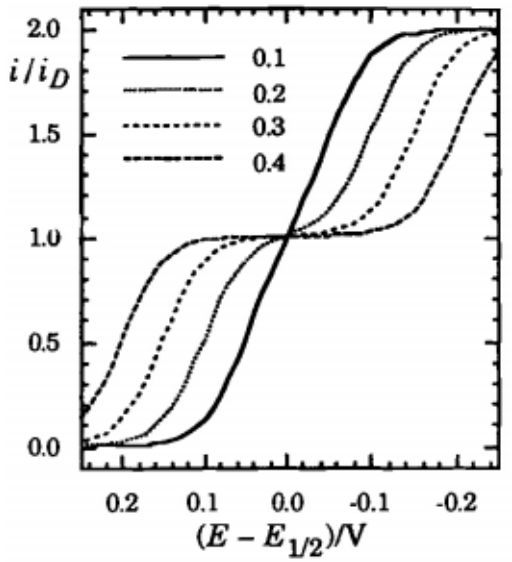
هناك حالة واحدة لا تغطيها النتيجة العامة، المعادلة (4.16). عندما يكون أحد مكونات زوج القطب مادة صلبة تغطي القطب، فإن نشاطه عند سطح القطب سيكون مستقلاً عن الجهد؛ إذا كانت المادة الصلبة نقية، فإن فعاليتها تساوي 1. أوضح مثال على هذا الموقف هو اختزال أيون معدني عند قطب من نفس المعدن، على سبيل المثال، اختزال أيون الزئبق Hg^{2+} عند مهبط الزئبق. في هذه الحالة، يكون نظير المعادلة (4.17) هو

$$E = E^o - \frac{RT}{nF}\ln C_O^* + \frac{RT}{nF}\ln\frac{i_{Dc} - i}{i - i_{Da}} \qquad (4.18)$$

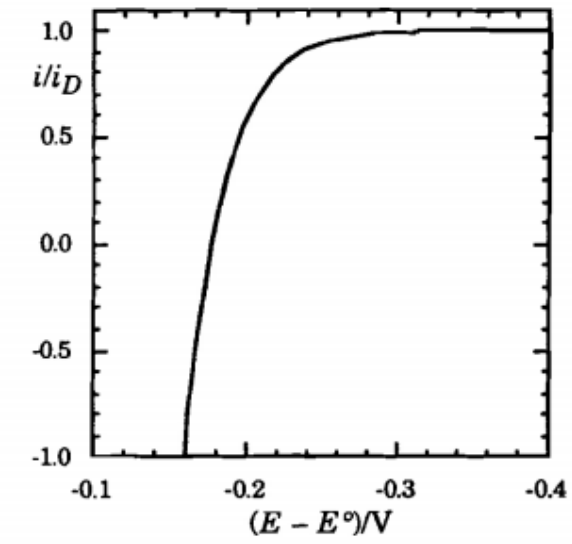
عندما تكون $i = 0$، يختفي الحد الأخير من المعادلة (4.18) ويتم استعادة معادلة نيرنست. بما أن C_o^* في هذه المعادلة هو تقريب للفعالية يجب أن تكون وحداته mol L^{-1} . يظهر منحنى التيارـالجهد الممثل بالمعادلة (4ز18) في الشكل 4.5. لاحظ أن التيار الأنودي يزداد بلا حدود عندما يصبح الجهد موجبًا.



شكل 4.3 منحنى فولتامتري لعملية إلكترون واحد حيث C_O^*/C_R^* = 7/3.



شكل 4.4 منحنيات فولتامتري لنظام ثنائي المكونات. يوضح تأثير فصل الجهد بنصف الموجة (= $\Delta E_{1/2}$ (0.1, 0.2, 0.3, 0.4 V.



شكل 4.5 منحنى التيار والجهد للنقل العكسي للإلكترونات حيث يكون نقل O محدودًا بالانتشار ولكن R عبارة عن مادة صلبة على سطح القطب، n =1، C_O^* = 1 mM.

الانتشار إلى قطب كروي Diffusion to a Spherical Electrode

في نقاشنا حتى الآن، افترضنا أن الانتشار إلى قطب كهربائي مستوٍ كبير بما يكفي لتجاهل "تأثيرات الحافة edge effects". لم نكن محددين جدًا بشأن ماهية هذه التأثيرات أو ما قد تفعله في نتائجنا. سيكون تقريب الانتشار المستوي دقيقًا إذا شغل القطب كامل مساحة نهاية أنبوب طويل، ولكن من الناحية العملية، يكون نصف قطر القطب الكهربائي المستوي صغيرًا عادةً مقارنة بنصف قطر الخلية. بالنسبة للقطب الكهربائي الكبير، يكون معظم الانتشار عموديًا على مستوى القطب، ولكن يوجد أيضًا مكون عمودي على السطح نصف الكروي حول الحافة. عندما نناقش الأقطاب الكهربائية الدقيقة في الفقرة 4.8، سيتعين علينا التعامل مع هذه المشكلة. في غضون ذلك، يمكننا فهم المشكلة من خلال النظر في الانتشار إلى قطب كروي حيث تكون الشكل ثلاثية الأبعاد، ولكن لدينا إحداثي دائري واحد فقط للتعامل معه.

لنفترض قطبًا كهربائيًا كرويًا نصف قطره r_o حيث يكون الجهد سالبًا بما يكفي بحيث يتم تقليل كل جزيء O يصل إلى سطح القطب. في التناظر الكروي، يصبح قانون فيك الثاني

$$\frac{\partial C(r,t)}{\partial t} = D\left(\frac{\partial^2 C(r,t)}{\partial r^2} + \frac{2}{r}\frac{\partial C(r,t)}{\partial r}\right) \qquad (4.19)$$

حيث r هي المسافة من مركز الكرة. بالنظر إلى الشروط الابتدائية والحدودية ($C(r,0) = C^*$، $r > r_o$؛ $C(r_o,t) =$ 0، $t > 0$) وُجد أن حل المعادلة التفاضلية هو

$$C(r,t) = C^*\left[1 - \frac{r_o}{r}\left(1 - \text{erf}\frac{r - r_o}{2\sqrt{Dt}}\right)\right] \qquad (4.20)$$

التعبير المكافئ للانتشار المستوي، المشتق من المعادلة (4.2a) بوضع $\theta = 0$، هو

$$C(r,t) = C^* \,\text{erf}\frac{x}{2\sqrt{Dt}}$$

ونرى أنه بالنسبة لـ $r_o/r=1$، $r-r_o=x$، والتعبيران متطابقان. بمعنى آخر، فإن التركيزات بالقرب من السطح ($r=r_o$) هي نفسها تقريبًا تلك المحسوبة بافتراض الانتشار المستوي. بتفاضل المعادلة (4.20) ووضع $r = r_o$، نحصل على التدفق عند سطح القطب

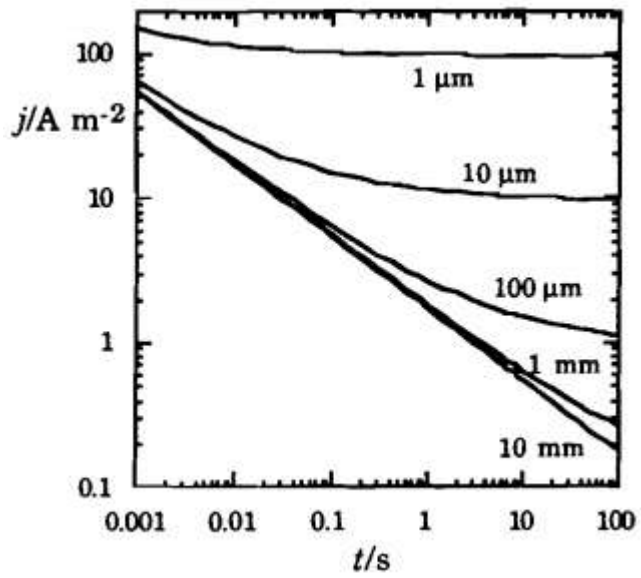
$$J(r_o,t) = -D\left(\frac{\partial C(r,t)}{\partial t}\right)_{r=r_o} = -C^*\left(\sqrt{\frac{D}{\pi t}} + \frac{D}{r_o}\right)$$

بحيث يكون تيار الانتشار المحدود

$$i_D = nFADC^*\left(\frac{1}{\sqrt{D/\pi t}} + \frac{1}{r_o}\right) \qquad (4.21)$$

الحد المعتمد على الزمن مطابق للمعادلة (4.7)، المشتق بافتراض الانتشار المستوي، لذلك نتوقع مرة أخرى أن يتلاشى التيار كـ$t^{-1/2}$. ومع ذلك، بالنسبة للكرة، لدينا أيضًا مصطلح مستقل عن الزمن. وبالتالي، نتوقع أن يتلاشى التيار إلى قيمة حالة مستقرة بدلاً من الصفر. من الواضح أن الأهمية النسبية للمصطلحين تعتمد على نصف قطر القطب. يوضح الشكل 4.6 رسمًا بيانيًا لوغاريتميًا لكثافة تيار الانتشار ($j_D=i_D/A$) مقابل الزمن للأقطاب الكروية ذات نصف القطر المتفاوت من 10 mm إلى 1 µm بالنسبة لأكبر قطب، يكون الرسم البياني خطيًا حتى 100 ثانية (أي أن التيار يتناسب مع نصف الزمن ($t^{-½}$))، وتكون مساهمة الحالة المستقرة مهملة. بالنسبة للقطبين الكهربائيين 1 mm مم و 100 µm، يُلاحظ انحراف عن الخطية بعد حوالي ثانية واحدة و10 مللي ثانية على التوالي، أما بالنسبة للقطب الكهربائي الأصغر، فيُدخل نظام الحالة المستقرة في وقت مبكر جدًا من التجربة. وبالتالي، مع تناقص نصف قطر القطب الكهربائي نحو الصفر (يقترب القطب الكهربائي من نقطة التفريغ)، يصبح التيار المرتبط بالزمن مهملاً مقارنةً بحد الحالة المستقرة.

يبدو أن الانتشار الكروي أكثر كفاءة بكثير من الانتشار المستوي في توصيل المواد النشطة كهربائيًا إلى سطح القطب. على الرغم من أن التفاصيل تعتمد على شكل القطب، إلا أن سمك طبقة الانتشار x_D يزداد دائمًا بمرور الوقت مع تدفق التيار. بالنسبة للقطب المستوي الكبير، تظل مساحة طبقة الانتشار ثابتة، بحيث يتناقص تدفق السطح بمرور الوقت؛ ولكن بالنسبة للقطب الكروي، تزداد مساحة طبقة الانتشار بمقدار $(r_o + x_D)^2$؛ وكما يحدث، فإن تأثير سمك طبقة الانتشار ومساحتها يلغي تمامًا عند حد نصف قطر القطب الصفري. بالنسبة للقطب الكبير أو في الأوقات القصيرة، يكون $x_D << r_o$ ويكون الانتشار مستويًا تقريبًا. ولكن عندما يكون القطب صغيرًا جدًا، يصبح الانتشار الكروي مهمًا في وقت مبكر من التجربة. وبصفتنا سكان كوكب كروي، يمكننا بسهولة تقدير الموقف: على الأرض، أو حتى في طائرة نفاثة على ارتفاع 10000 متر، يكون سطح الأرض قريبًا جدًا من المستوي؛ ولكن من القمر الصناعي، يكون الشكل الدائري أكثر وضوحًا بالنسبة لقطب مستوٍ ذي حجم محدود، يكون الوضع مشابهًا: طالما أن $x_D << r_o$، يهيمن الانتشار المستوي وينخفض التيار إلى ما يقرب من الصفر عند $t^{-1/2}$؛ ومع ذلك، عندما يكون القطب أصغر، تكون مساهمة انتشار الحافة أكثر أهمية وينخفض التيار إلى قيمة غير صفرية في حالة مستقرة.



شكل 4.6 كثافة التيار المحدود بالانتشار عند أقطاب كروية ذات r_o = 1 µm إلى r_o = 10 mm ؛ لاحظ انخفاض مساهمة الحالة المستقرة مع زيادة نصف القطر.

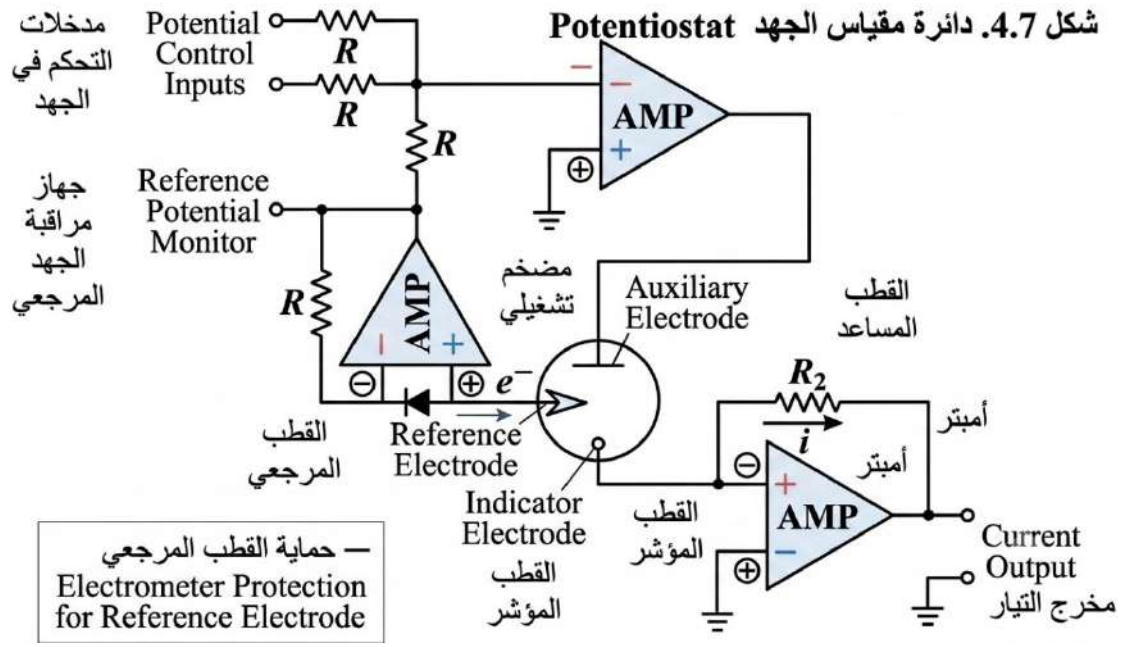
4.2 التقنيات التجريبية EXPERIMENTAL TECHNIQUES

قياس الجهد والتحكم فيه Measurement and Control of Potential

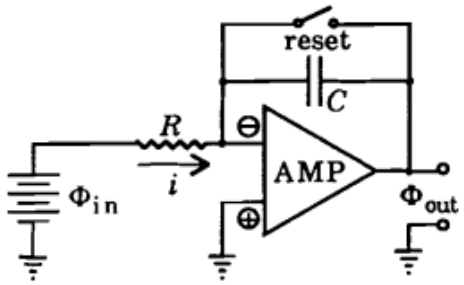
قبل الحرب العالمية الثانية، أُجريت تجارب الفولتميترية باستخدام قطبين كهربائيين، قطب مؤشر، بدلاً من قطب الزئبق المتساقط، وقطب مرجعي، غالبًا ما يكون قطب الكالوميل المشبع. في تجارب البولاروجرافي لهيروفسكي Heyrovsky's polarography experiments (انظر الفقرة 4.5)، تم تطبيق جهد منحدر ذو التيار مستمر عبر الخلية من مقياس جهد يعمل بمحرك تمت معايرته بخلية قياسية. تم تسجيل التيار على أنه انخفاض الجهد عبر مقاومة قياس. سجل هيروفسكي التيار باستخدام جلفانومتر مخمد يعكس شعاع ضوء على قطعة من ورق التصوير الفوتوغرافي مثبتة على أسطوانة تدور بواسطة محرك مقياس الجهد. تم استبدال هذا الجهاز لاحقًا بجهاز تسجيل مخطط شريطي. يعمل نظام القطبين الكهربائيين بشكل جيد إلى حد معقول للاستقطاب المائي حيث تكون مقاومة المحلول منخفضة والتيار صغير. عند استخدام أنظمة غير مائية أو عند توليد التجربة لتيار أكبر، انخفاض iR في المحلول واستقطاب القطب المرجعي أصبح مشكلة خطيرة. بدءًا من خمسينيات القرن العشرين، أُجريت معظم التجارب الكهروكيميائية باستخدام ثلاثة أقطاب كهربائية وأجهزة مبنية حول مقياس جهد potentiostat. أحد التصميمات الشائعة القائمة على مضخم تشغيلي هو موضح في الشكل 4.7. يُستخدم قطب مرجعي حقيقي لقياس الجهد؛ ويُوصل متتبع جهد (انظر الفقرة 1.4) بالقطب المرجعي بحيث لا يُسحب سوى تيار ضئيل جدًا في هذا الجزء من الدائرة. ثم يُستخدم قطب مساعد لتمرير الجزء الأكبر من التيار. يعمل مقياس الجهد على النحو التالي: يُضاف جهد تحكم، مساوٍ ومعاكس للجهد المطلوب للقطب المرجعي، إلى جهد القطب المرجعي الفعلي، ويُطبق المجموع على المدخل السالب (العاكس) لمضخم التشغيل. يكون المدخل الموجب عند الجهد الأرضي (0 V)، وكما سنرى، يكون قطب المؤشر أيضًا عند 0 V. افترض أن قطب المؤشر سيكون عند 1.00 V- بالنسبة للمرجع. بما أن قطب المؤشر عند جهد التأريض، فيجب أن يكون قطب المرجع عند 1.00 V+ وبالتالي، يجب أن يكون جهد التحكم 1.00 V-. إذا كان جهد القطب المرجعي الفعلي هو 0.99 V، فسيكون الجهد عند المدخل العاكس 0.01 V- وسيكون الخرج كبيرًا وموجبًا. ثم يمر تيار كبير عبر الخلية، مما يزيد من جهد المحلول بالنسبة للقطب المرجعي وبالتالي يزيد من جهد القطب المرجعي. مع اقتراب الجهد المرجعي من V

1.00، يقترب مدخل المضخم من الصفر ويصبح الخرج أقل موجبة. في حالة التوازن، سينتج جهد الخرج المطبق على القطب المساعد تيارًا كافيًا لاستقطاب الخلية بحيث يلغي جهد القطب المرجعي جهد التحكم تمامًا.

يتم قياس التيار بواسطة دائرة مكبر تشغيل أخرى متصلة بسلك القطب الكهربائي المؤشر. نظرًا لأن معاوقة دخل مكبر التشغيل عالية، يجب أن يتدفق تيار الخلية عبر المقاومة R_2. ومع ذلك، فإن الكسب العالي للمكبر ينتج جهد خرج بحيث يكون الجهد عند المدخل العاكس 0 V. وبالتالي، يتم تثبيت القطب الكهربائي المؤشر عند الأرض الافتراضية ويكون جهد الخرج، iR_2، متناسبًا مع تيار الخلية.



شكل 4.7 دائرة مقياس الجهد Potentiostat circuit للتحكم في جهد القطب المؤشر في خلية بثلاثة أقطاب. تتم مراقبة تيار الخلية باستخدام دائرة متتبع التيار، ويتم حماية القطب المرجعي من تدفق التيار الزائد بواسطة مقياس كهربائي.



شكل 4.8 دائرة تكامل المكبر التشغيلي توفر إشارة جهد منحدر.

إذا كان من المقرر تثبيت القطب المرجعي عند جهد ثابت، يمكن استخدام البطارية بسيطة لتوفير جهد التحكم. ومع ذلك، تتطلب العديد من التجارب جهدًا يتغير خطيًا مع مرور الوقت. يتم توفير جهد المنحدر الخطي هذا عادةً بواسطة دائرة

مضخم تشغيلي أخرى، والتي تعمل كمُكامل للجهد. تعتمد هذه الدائرة، الموضحة في الشكل 4.8، مرة أخرى على حلقة تغذية مرتدة تُبقي الجهد عند المدخل العاكس عند الأرض الافتراضية. يتدفق التيار من البطارية عبر المقاومة R. نظرًا لأن معاوقة مدخل المضخم عالية، فإن التيار، dQ/dt، يشحن المكثف C. إذا كان جهد الدخل، in، موجبًا، فسيكون الخرج سالبًا ومتناسبًا مع الشحنة على المكثف:

$$\Phi_{out} = - Q/C$$

وبالتالي، إذا كانت $Q = 0$ عند $t = 0$،

$$\Phi_{out} = -\frac{1}{C}\int_0^t i\,dt$$

أو بما أن $i = \Phi_{in}/R$، فإن

$$\Phi_{out} = -\frac{\Phi_{in} t}{RC}$$

وبالتالي، بالنسبة للمدخل الموجب، يكون جهد الخرج منحدرًا سالبًا. على سبيل المثال، إذا كانت R = 10 MΩ، و C = 10 µF، و $\Phi_{in} = 100\ mV$، فإن $\Phi_{in}/RC = 1\ mV\ s^{-1}$. يتم تطبيق خرج مولد منحدر على أحد المدخلات في مقياس الجهد الكهربي مع مصدر جهد ثابت الذي يضبط جهد القطب المرجعي الأولي.

يمكن إضافة جهود تحكم أخرى لبرمجة جهد القطب المرجعي حسب الحاجة. وبالتالي، يُستخدم جهد موجة مثلثية كما في الفولتميتري الدوري (القسم 4.4)، وجهد تيار متردد جيبي في البولاروجرافي ذو التيار المتردد (القسم 6.4)، وأنواع مختلفة من نبضات الجهد البولارحرافي النبضي (القسم 4.6).

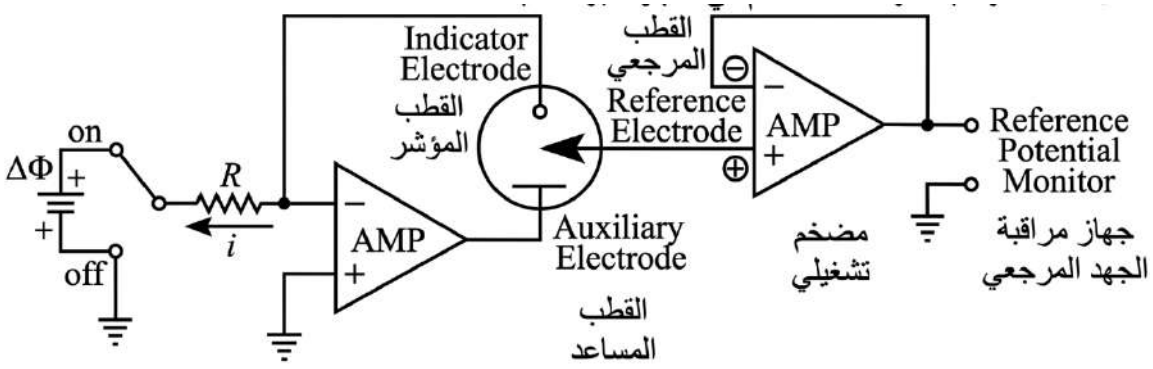
تستخدم الأقطاب الثلاثة لتجنب مشكلة استقطاب القطب المرجعي ويقلل إلى حد ما من انخفاض الأشعة iR المقاسة في المحلول. تتمثل إحدى طرق تقليل انخفاض iR في المحلول بشكل أكبر في وضع تقاطع القطب المرجعي بالقرب من القطب المؤشر قدر الإمكان، غالبًا من خلال استخدام قنطرة ملحية ذو طرف شعري طويل منحني كما هو موضح في الشكل 4.12b (مسبار لوجين Luggin probe). وحتى في هذه الحالة، غالبًا ما يظل انخفاض iR مشكلة، وتحتوي معظم الأجهزة الكهروكيميائية التجارية على دائرة تعوض جزئيًا عن انخفاض iR عن طريق طرح جهد قابل للتعديل كهربائيًا، يتناسب مع التيار، من جهد الخلية المقاس.

التحكم في التيار Control of Current

في بعض التجارب (مثل قياس الجهد الزمني؛ انظر القسم 4.3)، يمر تيار ثابت عبر الخلية، ويتم مراقبة جهد القطب المؤشر باستخدام قطب مرجعي. يظهر في الشكل 4.9 دائرة مضخم تشغيلي تؤدي هذه الوظيفة (دائرة جلفانوستات *galvanostat* circuit). نظرًا لأن معاوقة دخل المضخم التشغيلي عالية، يجب أن يتدفق تيار الخلية عبر المقاومة R. تضمن التغذية الراجعة عبر الخلية أن يكون الجهد عند المدخل العاكس عند الأرض الافتراضية. وبالتالي، فإن انخفاض الجهد عبر المقاومة يساوي جهد البطارية ويكون تيار الخلية

$$i = \Delta\Phi/R$$

مع قطبية البطارية كما هو موضح في الشكل 4.9، يكون قطب المؤشر هو الكاثود؛ وسيؤدي عكس القطبية إلى تغيير اتجاه تدفق التيار. في هذه الدائرة، المصدر النهائي للتيار هو البطارية؛ وتتمثل وظيفة مكبر التشغيل في ضبط جهد القطب المساعد للحفاظ على ثبات التيار. في التجارب التي يتم فيها التحكم في التيار كدالة للزمن، يمكن استبدال البطارية بدائرة برنامج جهد كما هو موضح أعلاه..



شكل 4.9 دائرة جلفانوستات للتحكم في التيار عبر الخلية.

اختيار المذيب Choice of Solvent

لا يوجد مذيب واحد مثالي لجميع الأعمال الكهروكيميائية. غالبًا ما يتم تحديد الاختيار من خلال قابلية ذوبان المواد المراد دراستها وتفاعليتها. غالبًا ما تنتج عمليات الاختزال أنيونًا قاعديًا قويًا أو أنيون جذري يتم بروتنته بسرعة بواسطة مذيب مثل الماء أو الكحول. غالبًا ما تُعطي الأكسدة كاتيونًا حمضيًا أو جذرًا كاتيونيًا يتفاعل مع مذيب قاعدي أو محب للنواة. إن وجود الماء كشوائب في المذيبات الأخرى يجعل سهولة تنقية المذيب وتجفيفه أمرًا مهمًا. تم سرد العديد من المذيبات الشائعة في الجدول أ.8، إلى جانب بعض المعلمات الأخرى التي تستحق الاهتمام:

مدى السائل. بشكل عام، كلما زاد نطاق السائل، زادت المرونة في التجارب. غالبًا ما يكون من المفيد فحص السلوك الكهروكيميائي عند درجة حرارة منخفضة إذا كانت التفاعلات الكيميائية اللاحقة سريعة في درجة حرارة الغرفة أو عند درجة حرارة أعلى إذا كان نقل الإلكترون بطيئًا

ضغط البخاري. نظرًا لأن الأكسجين يتداخل مع معظم التجارب الكهروكيميائية، فعادةً ما يُشطف الجهاز بالنيتروجين أو الأرجون. قد يكون غاز التطهير مشبعًا مسبقًا بالمذيب، ولكن عندما يكون ضغط البخار مرتفعًا (مثل CH_2Cl_2)، يصعب الحفاظ على تركيبة ثابتة ودرجة حرارة ثابتة بسبب تبخر المذيب.

ثابت العزل الكهربائي. للحصول على محاليل إلكتروليتية موصلة، يجب أن يكون ثابت العزل الكهربائي للمذيب كبيرًا. مع ثابت عزل كهربائي يبلغ 2.2 فقط، يُعد بارا-ديوكسان مذيبًا كهروكيميائيًا ضعيفًا، ويُستخدم عادةً مع إضافة 5-25% من الماء. ثنائي ميثوكسي إيثان، ورباعي هيدروفوران، وثنائي كلورو الميثان مقبولان بشكل طفيف فقط؛ وعادةً ما يمثل انخفاض معدل الأشعة تحت الحمراء في المحلول مشكلة خطيرة في هذه المذيبات

لزوجة المذيب. تُعطي المذيبات منخفضة اللزوجة عمومًا محاليل إلكتروليتية ذات موصلية أعلى. من ناحية أخرى، نظرًا لأن الانتشار أسرع في مثل هذه الحالات، فإن التفاعلات الكيميائية التي يتحكم فيها الانتشار ستكون أسرع أيضًا. وبالتالي، يُوجد أحيانًا أن عملية القطب التي تكون غير قابلة للعكس (بسبب التفاعل الكيميائي السريع التالي) في مذيب غير لزج تصبح قابلة للعكس في وسط أكثر لزوجة.

الإلكتروليتات الداعمة Supporting Electrolytes

تتطلب قياس الجهد والتقنيات الكهروكيميائية ذات الصلة وجود فائض من الإلكتروليت الخامل لجعل المحاليل موصلة وتقليل سمك الطبقة المزدوجة للقطب الكهربي. من حيث المبدأ، فإن أي إلكتروليت قوي سيلبي هذه المتطلبات الأساسية، ولكن هناك اعتبارات أخرى.

في المحاليل المائية، يُعد كل من KCl وHCl خيارين شائعين حيث يمكن التخلص من جهود الوصلة السائلة مع الأقطاب الكهربائية المرجعية SCE أو Ag/AgCl. عادةً ما تكون المحاليل المائية مُعتدلة الرقم الهيدروجيني، وغالبًا ما تعمل مكونات نظام العازل كإلكتروليت داعم.

من الواضح أن الملح لا ينبغي أن يكون قابلاً للأكسدة أو الاختزال بسهولة. يرد نطاق الجهد الذي يمكن الوصول إليه عند أقطاب Pt وHg في الجدول A.9 لعدة تركيبات من الإلكتروليت/المذيبات.

في المذيبات ذات ثابت العازل المنخفض، تكون أملاح رباعي ألكيل الأمونيوم أكثر قابلية للذوبان وأقل سهولة في الاختزال من أملاح الفلزات القلوية. لا تُشكل أيونات الأمونيوم الرباعية أزواجًا أيونية محكمة مع الأنيونات. وبالتالي، تُعد أملاح R_4N^+ الخيار الأكثر شيوعًا، على الرغم من استخدام أملاح رباعي فينيل فوسفونيوم وأملاح الليثيوم أحيانًا في المذيبات العضوية. ومع ذلك، عندما يتم اختزال أيونات رباعي ألكيل الأمونيوم، فإنها تُشكل بوليمرات نشطة على السطح تُغلف الأقطاب الكهربائية، مما يُسبب فوضى في الأنابيب الشعرية لأقطاب الزئبق، ويُسبب عمومًا فوضى في التجارب.

يُعد اختيار الأنيون أقل وضوحًا. فالهاليدات البسيطة، Cl^- وBr^- وI^-، تتأكسد بسهولة نسبيًا، وغالبًا ما تُشكل أزواجًا أيونية محكمة، لذلك يتم تجنبها كثيرًا. الخيارات الأكثر شيوعًا هي ClO_4^- وBF_4^- وPF_6^- وBPh_4^--، ولها شحنة غير متمركزة، لذلك غالبًا ما تكون أملاحها قابلة للذوبان في المذيبات العضوية. عادةً ما لا يكون اقتران الأيونات حادًا، ولا تتأكسد هذه الأنيونات أو تُختزل بسهولة عند الأقطاب.

جدول A9: خواص بعض المذيبات.

Solvent	Liquid Range/°C	Vapor Pressure[b]	Dielectric Constant	Viscosity
water	0	3.2	78.4	0.89
propylene carbonate (PC)	–49 to 242	0.0	64.4	2.5
dimethylsulfoxide (DMSO)	19 to 189	0.1	46.7	2.00
N,N-dimethylformamide (DMF)	–60 to 153	0.5	36.7	0.80
acetonitrile	–44 to 82	11.8	37.5	0.34
nitromethane	–29 to 101	4.9	35.9	0.61
methanol	–98 to 65	16.7	32.7	0.54
hexamethylphosphor-amide (HMPA)	7 to 233	0.01	30.[d]	3.47[d]
ethanol	–114 to 78	8.0	24.6	1.08
acetone	–95 to 56	24.2	20.7	0.30
dichloromethane	–95 to 40	58.1	8.9	0.41
trifluoroacetic acid	–15 to 72	14.4	8.6	0.86
tetrahydrofuran (THF)	–108 to 66	26.3	7.6	0.46
1,2-dimethoxyethane (glyme, DME)	–58 to 93	10.0	7.2	0.46
acetic acid	17 to 118	2.0	6.2[d]	1.13
p-dioxane	12 to 101	4.9	2.2	1.2

الأقطاب المرجعية Reference Electrodes

في المحاليل المائية، تتميز أقطاب الكالوميل وAg/AgCl بتوصيف جيد، وتعطي قراءات جهد قابلة للتكرار مع حد أدنى من الصعوبة التجريبية. لسوء الحظ، لا يوجد قطب كهربائي مرجعي مقبول عالميًا للاستخدام مع المذيبات غير المائية. هناك طريقتان شائعتا الاستخدام.

إحدى المدارس الفكرية هي استخدام قطب مائي مع قنطرة ملحية. الميزة هي أن القطب المرجعي مفهوم جيدًا وقابل للتكرار بشكل عام. هناك بعض العيوب الرئيسية: يتم إدخال جهد وصلة سائلة غير معروف ويصعب تجنب تلوث الماء من خلال قنطرة ملحية تمامًا. نظرًا لأن إلكتروليت القطب الكهربائي يكون عادةً كلوريد البوتاسيوم، فإن التلوث بأيونات البوتاسيوم والكلوريد يمكن أن يؤدي أحيانًا إلى مشاكل. على سبيل المثال، غالبًا ما يؤدي جسر الملح المملوء بكلوريد البوتاسيوم عند ملامسته لمحلول يحتوي على أيونات ClO_4^- إلى ترسيب كلوريد البوتاسيوم، وهو غير قابل للذوبان تمامًا في المذيبات العضوية وغير قابل للذوبان بدرجة كبيرة في الماء. يحدث الترسيب عادةً عند نقطة تلامس المحلول، مما يؤدي غالبًا إلى انسداد الجسر الملحي وعرقلة تدفق التيار. إحدى طرق تجنب هذه المشكلة تحديدًا هي استبدال إلكتروليت القطب بكلوريد الصوديوم NaCl؛ $NaClO_4$ أكثر قابلية للذوبان بكثير.

هناك نهج شائع ثانٍ يتمثل في استخدام زوج Ag^+/Ag كمرجع، وذلك بإذابة ملح فضة مناسب في نفس نظام المذيب/الإلكتروليت الداعم المستخدم في التجربة ووضعه على اتصال بسلك فضي. تتمثل مزايا هذا النهج في تقليل مشاكل الوصلات السائلة ومشاكل التلوث المتبادل بين المذيب والإلكتروليت. أما العيب فهو أن تبخر المذيب من القطب المرجعي أو التغير في سطح الفضة مع مرور الوقت قد يؤدي إلى جهود غير قابلة للتكرار.

مع استخدام العديد من الأقطاب المرجعية المختلفة، غالبًا ما يصعب مقارنة قياسات الجهد من مختبرات مختلفة. أصبح من الممارسات القياسية في الدراسات الكهروكيميائية للأنظمة غير المائية استخدام زوج مرجعي قياسي ذي جهد معروف (أو على الأقل مقبول بشكل عام) يمكن من خلاله التحقق من القطب المرجعي من وقت لآخر؛ ويمكن بعد ذلك الإبلاغ عن الجهود بالنسبة للزوج القياسي أو تصحيحها إلى مقياس مشترك. يتأكسد الفيروسين، $(C_5H_5)_2Fe$، بشكل عكسي إلى أيون الفيروسينيوم، $(C_5H_5)_2Fe^+$، عند 0.08 V+ مقابل Ag^+/Ag في الأسيتونتريل، وهو معيار الجهد الأكثر استخدامًا. أملاح الفيروسين والفيروسينيوم قابلة للذوبان في معظم المذيبات غير المائية؛ بالإضافة إلى ذلك، فإن زوج الفيروسين/الفيروسينيوم غير حساس نسبيًا لتأثيرات الإذابة أو اقتران الأيونات، وبالتالي يوفر تقريبًا لمرجع مطلق.

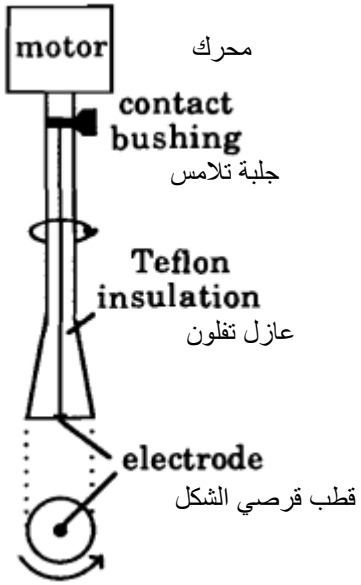
الأقطاب المؤشرة Indicator Electrodes

في القسم 4.1، افترضنا أن قطب المؤشر كان مستويًا وكبيرًا بما يكفي لتجاهل تأثيرات الحافة في حل مشكلة الانتشار. بشرط أن يكون نصف قطر الانحناء كبيرًا مقارنة بسمك طبقة الانتشار، يتم الحصول على نتائج مماثلة نوعيًا للأقطاب الأسطوانية أو الكروية، بل وأي قطب ثابت في محلول غير مُحرك. تشمل التصميمات الشائعة للأقطاب الثابتة جميع الأشكال الهندسية الثلاثة:[1] المستوية (أقطاب قرصية معدنية)، والأسطوانية (الأسلاك)، والكروية (قطرة زئبق معلقة).

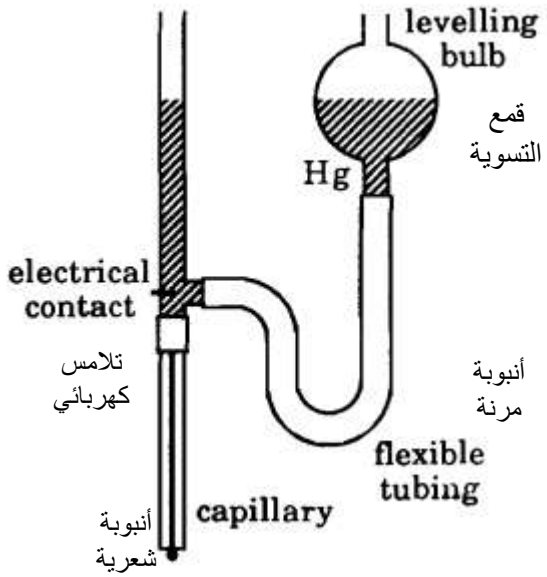
عندما يكون القطب صغيرًا جدًا، تهيمن تأثيرات الحافة، وغالبًا ما يتم الحصول على تيارات الحالة المستقرة. نظرًا لأن سلوك الأقطاب الدقيقة *microelectrodes* مختلف نوعيًا، فسنناقشها بشكل منفصل في القسم 4.8.

يُستخدم قطبان آخران للمؤشر بشكل شائع في العمل التحليلي الكهربائي والميكانيكي. يتكون قطب الزئبق المتساقط mercury dropping electrode (D.M.E.)، الموضح في الشكل 4.10، من أنبوب شعري دقيق التجويف، يتدفق الزئبق من خلاله، مشكلاً قطرة في نهاية الأنبوب الشعري، والتي تنمو حتى يتجاوز وزنها قوة التوتر السطحي التي تربطها بالأنبوب الشعري. اعتمادًا على طول الأنبوب الشعري وقطره، وضغط الزئبق فوق الأنبوب الشعري، والتوتر السطحي بين الزئبق والمحلول، يمكن أن يتراوح عمر قطرة الزئبق من 1 إلى 10 ثوانٍ. تمت مناقشة العوامل التي تحكم وقت القطرة في القسم 2.5. يعتمد التيار المار عبر مقياس التيار الكهربائي المستمر على الوقت، ولكن نظرًا لتحريك المحلول عند سقوط قطرة، فإن كل قطرة جديدة تبدأ التجربة من جديد. إذا تم قياس التيار قبل سقوط القطرة مباشرة، فإن التجارب التي تستخدم مقياس التيار الكهربائي المستمر تكون في الأساس في وقت ثابت. سنناقش تشغيل مقياس التيار الكهربائي المستمر بمزيد من التفصيل في القسم 4.5.

يتكون قطب القرص الدوار rotating-disk electrode (R.D.E.)، الموضح في الشكل 4.11، من قرص مسطح، قطره عادةً 1 – 3 mm، مثبت في نهاية قضيب عازل يدور بسرعة في المحلول. تعمل الحركة الدورانية على تحريك المحلول بحيث يتم تقليل مشكلة الانتشار للانتقال عبر طبقة راكدة على سطح القطب. نظرًا لأن سرعة الدوران ثابتة وتأثير التحريك قابل للتكرار، يتم إجراء تجربة باستخدام قطب القرص الدوار في ظل ظروف حالة مستقرة (أي مستقلة عن الزمن). سنناقش تشغيل قطب القرص الدوار بمزيد من التفصيل في القسم 4.7.



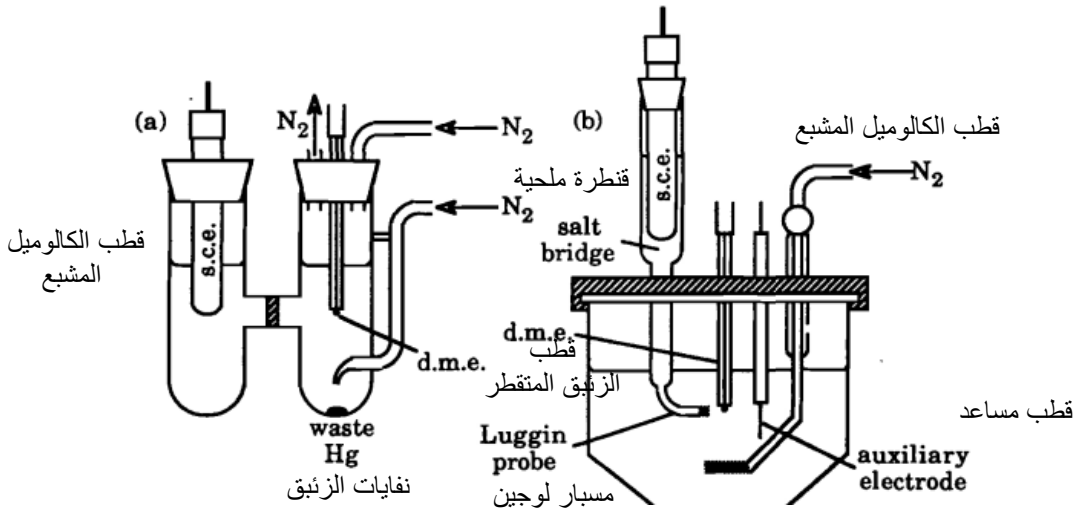
شكل 4.11 قطب القرص الدوار.



شكل 4.10 قطب كهربائي زئبقي متساقط.

تصميم الخلية Cell Design

يعتمد التصميم التفصيلي للخلايا الكهروكيميائية للتجارب الفولتية على التقنية ومتطلبات النظام الكيميائي قيد الدراسة. هنا نصف تصميمين شائعين، كما هو موضح في الشكل 4.12، كأمثلة تمثيلية. ما يسمى بخلية H، كما هو موضح في الشكل 4.12a، هو تصميم شائع للبولاروجرافي المائي. يمنع حجرة منفصلة للقطب المرجعي تلوث محلول الاختبار بواسطة KCl. تم توفير مكان لتطهير محلول الاختبار بغاز النيتروجين (أو الأرجون) قبل التجربة وتغطية المحلول بغاز خامل أثناء التجربة. يتم تثبيت القطب المؤشر (هنا قطب زئبقي متساقط) من خلال سدادة ذات فتحة صغيرة لخروج غاز التطهير.



شكل 4.12 أمثلة على خلايا للتجارب الفولتميترية: (a) خلية H للبولارحرافي ثنائي القطب؛ (ب) خلية ولارحرافي ثلاثي الأقطاب.

يمكن تكييف هذه الخلية بسهولة مع تكوين ثلاثي الأقطاب عن طريق ملامسة بركة نفايات الزئبق بسلك تنجستن واستخدامه كقطب مساعد. ومع ذلك، نظرًا لأن القطبين المرجعي والمؤشر منفصلان على نطاق واسع، يمكن أن يمثل انخفاض iR مشكلة كبيرة مع هذه الخلية.

يظهر تصميم أكثر مرونة إلى حد ما في الشكل 4.12b. هنا، يتم تثبيت جسم خلية زجاجية صغيرة على غطاء بلاستيكي مزود بمنافذ للأقطاب الكهربائية وأنبوب تطهير الغاز. يتم تثبيت القطب المرجعي في أنبوب جسر ملحي ينتهي بمسبار لوجين يقع في أقرب مكان ممكن من القطب المؤشر. عادةً ما يكون القطب المساعد عبارة عن سلك بلاتيني بسيط، وأنبوب التطهير مزود بصنبور ثنائي الاتجاه للسماح للغاز بالتدفق عبر المحلول أو فوقه. طرف أنبوب التطهير مصنوع من زجاج متكلس لتفريق الغاز إلى فقاعات دقيقة. مثل هذه الخلايا مناسبة تمامًا لمعظم تقنيات القياس الفولتمتري، وتعمل بكفاءة، شريطة ألا يكون المذيب شديد التطاير. يمكن تزويد جسم الخلية بغلاف منظم حرارة يسمح بالتدفق للعمل بعيدًا عن درجة حرارة الغرفة، ويمكن تثبيت التجربة بأكملها في صندوق قفازات في حال كان المُحلل حساسًا جدًا للهواء أو الرطوبة. عندما تكون تقلبات المذيبات مشكلة أو عندما تكون العينة حساسة للغاية للهواء أو الرطوبة، يتم تصميم الخلايا غالبًا ليتم ملؤها على خط فراغ بحيث لا يكون غاز التطهير ضروريًا.

4.3 دراسة استقصائية للطرق التحليلية الكهربائية A SURVEY OF ELECTROANALYTICAL METHODS

لأن تيار الانتشار المحدد في تجربة الفولتميتر يتناسب طرديًا مع تركيز المادة النشطة كهربائيًا، فإن هذه التجربة قابلة للتكيف مع التحليل الكيميائي، وقد انشغل الكيميائيون الكهربائيون لسنوات عديدة بتطوير أساليب آلية لقياس تركيزات العناصر القابلة للاختزال أو الأكسدة في المحاليل. هناك العديد من الأساليب المتاحة حاليًا، مما يجعل المبتدئ غالبًا ما يجد صعوبة في فهمها. في الواقع، شكلت وفرة تقنيات التحليل الكهربائي أحيانًا عائقًا أمام استخدامها من قبل الكيميائيين الآخرين. في هذا القسم، سنحاول تقليص غموض أساليب التحليل الكهربائي إلى أبعاد معقولة.

إذا كان نقل الإلكترون نرنستيًا وكان التيار متحكمًا بالانتشار، فإن التيار والجهد يرتبطان، وفقًا للمعادلة (4.17)، بثلاثة معاملات: جهد نصف الموجة $E_{1/2}$، وتياري الانتشار الكاثودي والأنودي i_{Dc} وi_{Da}. وترتبط تيارات الانتشار بتركيزات المحلول السائب للمشاركين في عملية القطب، O وR، وبثوابت معدل نقل الكتلة، k_{DO} وk_{DR}، وفقًا للمعادلتين (4.15b) و(4.16). تعتمد ثوابت معدل نقل الكتلة على نوع القطب الكاشف المستخدم، ولكنها عمومًا دوال للزمن. وبالتالي، فإن لتجربة الكيمياء الكهربائية أربعة متغيرات يمكن تثبيتها أو تغييرها أو قياسها: التيار، والجهد، والزمن، وتركيب المحلول.

تجارب الزمن الثابت Constant Time Experiments

سنتناول أولاً طرق التحليل الكهربائي التي لا يُعدّ فيها الزمن متغيرًا صريحًا، إما لأن التجربة تُجرى في ظروف حالة مستقرة (باستخدام ميكروإلكترود أو قطب القرص الدوار R.D.E)، أو لأن القياسات تُجرى دائمًا في نفس الأوقات في التجارب المتكررة (باستخدام قطب الزئبق المتقطر D.M.E)، أو لأن التيار يساوي صفرًا. في هذه الحالات، تكون قيم k_D ثابتة، ومن المناسب جمع حدود المعادلتين (4.15) و(4.16) معًا وكتابة:

$$i_{Dc} = \delta_O C_O^*$$

$$i_{Da} = -\delta_R C_R^*$$

حيث

$$\delta_O = nFAk_{DO}$$

$$\delta_R = nFAk_{DR}$$

ومن المناسب أيضًا أن نجعل X هو الكسر المولي للمادة النشطة كهربائيًا في الشكل المؤكسد و*C هو التركيز الكلي بحيث

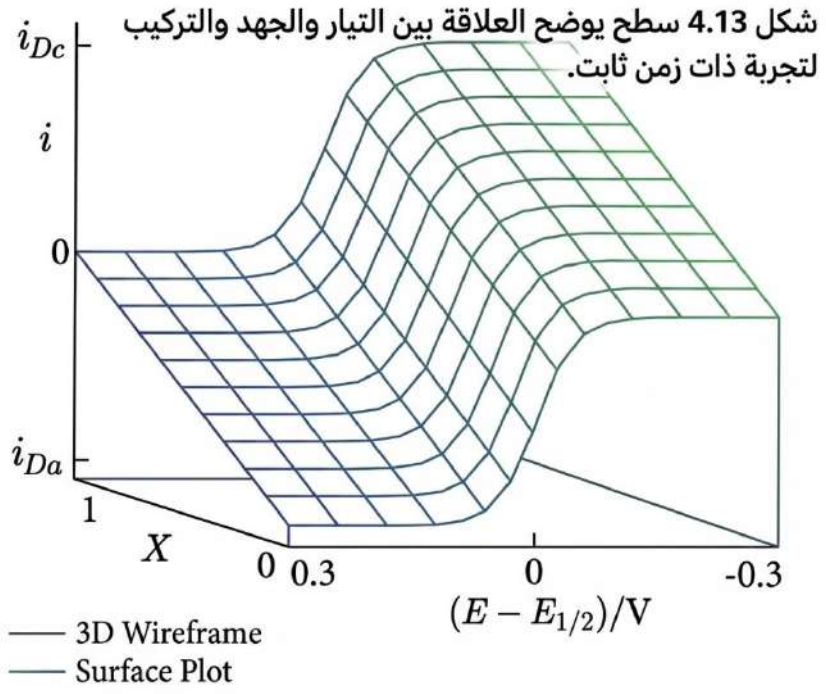
$$C_O^* = XC^*$$

$$C_O^* = (1-X)C^*$$

مع هذه التغييرات في المعاملات، تصبح المعادلة (4.17)

$$E = E_{1/2} + \frac{RT}{nF}\ln\frac{\delta_O XC^* - i}{i - \delta_R(1-X)C^*} \qquad (4.22)$$

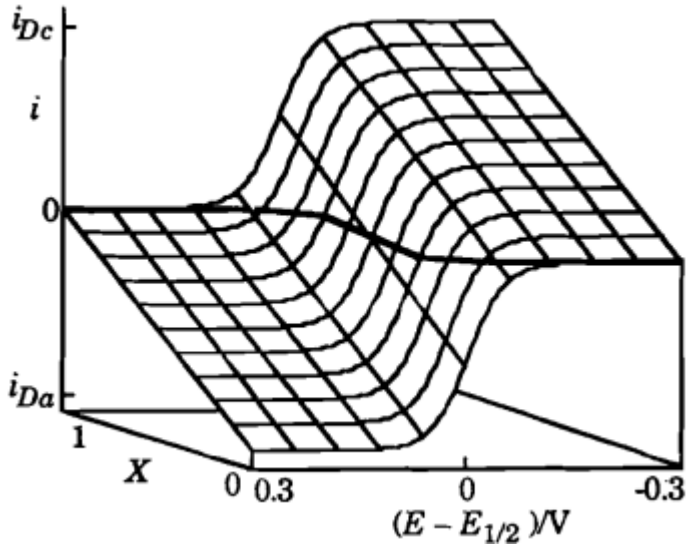
تصف المعادلة (4.22) العلاقات المتبادلة بين ثلاثة متغيرات: الجهد، والتيار، والتركيب. ويمكن تصور هذه العلاقات المتبادلة بسهولة من خلال تخيل سطح في فضاء ثلاثي الأبعاد، كما هو موضح في الشكل 4.13. ويمكننا وصف عدد من تقنيات التحليل الكهربائي بأنها انحرافات على هذا السطح.



شكل 4.13 سطح يوضح العلاقة بين التيار والجهد والتركيب لتجربة ذات زمن ثابت.

المعايرات الجهدية Potentiometric Titrations

عندما يكون التيار مساويًا للصفر، تُختزل المعادلة (4.22) إلى معادلة نيرنست، التي تصف معايرة جهدية (انظر 1.7) حيث يُقاس جهد الخلية كدالة للمحلول المُعاير المُضاف، أي كدالة لتركيب المحلول. يتوافق منحنى المعايرة الجهدية مع مسار التيار الصفري عبر سطح الشكل 4.13 كما هو موضح في الشكل 4.14. بالطبع، في حالة واقعية، يُشكل المحلول المُعاير وشكله المُختزل (بافتراض أن المحلول المُعاير عامل مؤكسد) زوجًا آخر من الأقطاب الكهربائية، وبعد نقطة النهاية، يكون هذا الزوج هو الذي يُحدد جهد الخلية. وبالتالي، لإكمال منحنى المعايرة، سيتعين علينا تطعيم سطح مشابه آخر على الشكل 4.13، بحيث عندما تقترب X من 1، ينتقل الجهد إلى قيمة محدودة بدلاً من اللانهاية كما يوحي السطح المفرد.



الشكل 4.14 مسار $i=0$ على السطح ثلاثي الأبعاد هو منحنى المعايرة الجهدية المألوف.

البولاروجرافي والفولتامتري في الحالة المستقرة Polarography and Steady-State Voltammetry

قياسات التيار باستخدام قطب زئبقي ساقط (D.M.E.) هي في الأساس تجارب ذات زمن ثابت. نظرًا لتمرير تيار ضئيل جدًا، يحدث تحليل كهربائي ضئيل، بحيث يكون تركيب المحلول ثابتًا. وبالتالي، فإن المنحنى عند قيمة ثابتة X على سطح الشكل 4.13 مطابق لمنحنى التيار والجهد في الشكل 4.2. عند استخدام قطب زئبقي ساقط، تسمى التجربة الفولتامتري الاستقطاب "البولاروجرافي Polarography" (أو بولاروجرافي التيار المستمر d.c. polarography لتمييز التقنية عن الاختلافات التي تمت مناقشتها في القسمين 4.6 و6.4) و يُسمى منحنى التياروالجهد بمخطط الاستقطاب "البولارجرام Polarogram". يرتبط التيار على الهضبة المحدودة بالانتشار، بالطبع، بتركيز المحلول الشامل. يُعد البولاروجرافي أحد أقدم تقنيات التحليل الكهربائي، وعلى الرغم من استبداله بطرق أخرى في العديد من التطبيقات التحليلية، إلا أنه لا يزال يُستخدم على نطاق واسع. سنعود إلى مناقشة أكثر تفصيلاً للطريقة في القسم 4.5 وسنقدم بعض الأمثلة على التطبيقات التحليلية في القسم 4.9.

يمكن قياس التيارات عبر قطب دقيق أو قطب قرصي دوار في ظل ظروف الحالة المستقرة. وبالتالي، يشبه مخطط الفولتية في الحالة المستقرة "فولتموجرام الحالة الثابتة Steady- State Voltammogram" البولاروجرام، وهو في الأساس المنحنى عند قيمة ثابتة X على سطح الشكل 4.13، أي منحنى التيار-الجهد الموضح في الشكل 4.2.

المعايرات الأمبيرومترية Amperometric Titrations

تخيل انحرافًا على سطح الشكل 4.13 حيث يُقاس التيار كدالة للتركيب، مع الحفاظ على ثابت الجهد. نتوقع الحصول على خط مستقيم ينتهي عند t عند X = 1. يمكن الحصول على مثل هذا الانحراف إذا تم قياس التيار أثناء معايرة المادة النشطة كهربائيًا. عمليًا، تُجرى هذه المعايرة باستخدام D.M.E. أو قطب كهربائي دقيق أو R.D.E.، بحيث يُقاس التيار مرة أخرى عند زمن ثابت (أي زمن السقوط) أو في ظل ظروف الحالة المستقرة. يمكن ضبط الجهد بحيث يتم اختزال (أو أكسد) إما المُحلل أو المراد تحليلها أو محلول المعايرة عند القطب. إذا تم اختزال المُحلل، فإن منحنى المعايرة يتوافق مع خط مستقيم يتجه إلى الصفر عند نقطة النهاية؛ إذا كان محلول المعايرة قابلًا للاختزال، فسيتم الحصول على تيار متزايد خطيًا، يبدأ من نقطة النهاية.

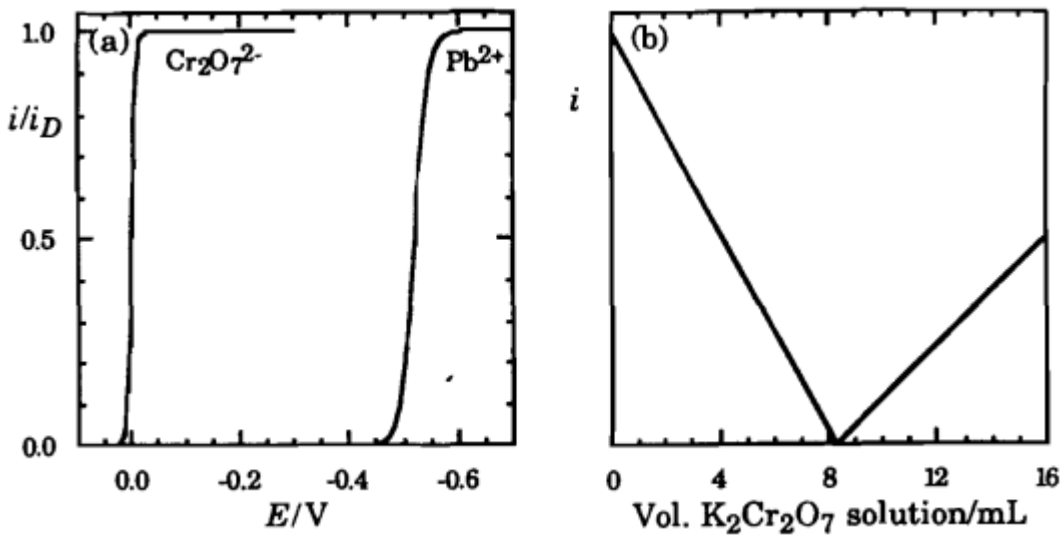
يُطبق الكشف عن نقطة النهاية الأمبيرومتريًا على مجموعة واسعة من تفاعلات المعايرة. لا يلزم أن تتضمن المعايرة تفاعل أكسدة-اختزال، طالما أن المُحلل أو المُعاير نشط كهربائيًا. وهكذا، على سبيل المثال، يمكننا مراقبة تركيز Pb^{2+} في معايرة $Pb(NO_3)_2$ مع Na_2SO_4 لإنتاج $PbSO_4$ غير قابل للذوبان؛ سينخفض التيار إلى الصفر عند نقطة النهاية.

مثال 4.4: بيّن كيف يمكن متابعة معايرة Pb^{2+} مع $Cr_2O_7^{2-}$ أمبيرومتريًا.

تفاعل المعايرة هو

$$2Pb^{2+} + Cr_2O_7^{2-} + H2O \rightarrow 2\ PbCrO_4(s) + 2\ H+$$

تظهر بولاروجرامات Pb^{2+} و$Cr_2O_7^{2-}$ تخطيطيًا في الشكل 4.15a. إذا تابعنا المعايرة مع ضبط الجهد عند 0.7 V-، على هضبة انتشار بولاروجرام Pb^{2+}، فسوف ينخفض التيار خطيًا أثناء المعايرة مع استهلاك Pb^{2+}. عند نقطة النهاية، يجب أن يكون التيار قريبًا من الصفر، ولكن بعد نقطة النهاية، يجب أن يبدأ التيار فيالارتفاع مرة أخرى مع اختزال ثنائي الكرومات الزائد. يظهر منحنى المعايرة الناتج في الشكل 4.15b. الترتيب البديل لنفس المعايرة هو ضبط الجهد عند 0.2 V- بحيث يتم اختزال ثنائي الكرومات ولكن لا يتم اختزال Pb^{2+}. سيُظهر منحنى المعايرة الناتج بعد ذلك تيارًا يقارب الصفر حتى نقطة النهاية مع زيادة التيار بعد ذلك.



شكل 4.15 (a) مخططات الاستقطاب (بولاروجرامات) لـ $Cr_2O_7^{2-}$ وPb^{2+} و(b) منحنى المعايرة الأمبيرومتري لمعايرة 25 مل من محلول Pb^{2+} 0.001 M مع محلول $Cr_2O_7^{2-}$ 0.0015 M عند E = -0.7 V.

تجارب التركيب الثابت Constant Composition Experiments

ندرس الآن التجارب التي تتضمن قطبًا كهربائيًا ثابتًا حيث يكون الزمن متغيرًا صريحًا. نُدخل اعتماد الزمن من خلال كتابة تيارات الانتشار على النحو التالي

$$i_{Dc} = K_c/\sqrt{t}$$

$$i_{Da} = -K_a/\sqrt{t}$$

حيث بالنسبة للقطب المستوي

$$K_c = nFAC_O^*\sqrt{D_O/\pi}$$

$$K_a = nFAC_R^*\sqrt{D_R/\pi}$$

تصبح المعادلة (4.17)

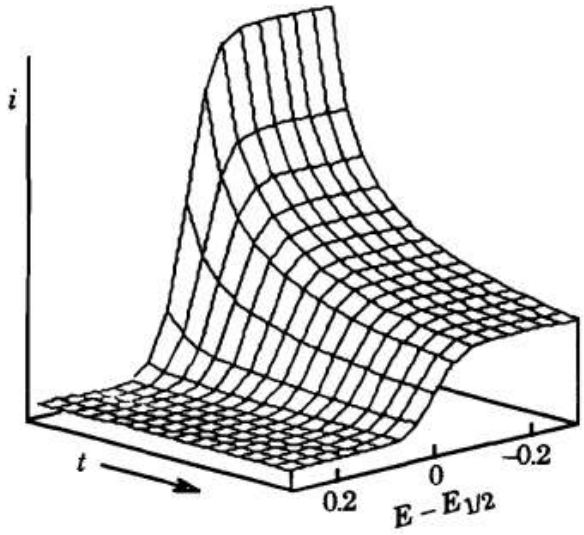
$$E = E_{1/2} + \frac{RT}{nF}\ln\frac{K_c/\sqrt{t} - i}{i - K_a/\sqrt{t}}$$

أو

$$E = E_{1/2} + \frac{RT}{nF}\ln\frac{K_c - i\sqrt{t}}{i\sqrt{t} - K_a} \qquad (4.23)$$

يمكن أيضًا تمثيل العلاقة المتبادلة بين الجهد والتيار والزمن (لتركيب المحلول الثابت) المعطى بالمعادلة (4.23) بواسطة سطح ثلاثي الأبعاد موضح في الشكل 4.16. يمكن فهم عدد من التقنيات الإضافية على أنها انحرافات على هذا السطح.

إحدى التقنيات التي وجدناها على بولاروجرافي السطح i-E-X موجودة هنا كمنحنى التيار والجهد عند زمن ثابت.



شكل 4.16 سطح يوضح العلاقة بين التيار والجهد والزمن لتجربة تركيب ثابت. لاحظ أن السطح يبدأ عند $t > 0$.

الكرونوأمبيروميتري (قياس التيار الزمني) Chronoamperometry

ربما يكون المسار الأكثر وضوحًا الذي يجب اتباعه على السطح هو منحنى الجهد الثابت حيث يتناقص التيار بمقدار $1/\sqrt{t}$. نظرًا لأن التيار يُقاس كدالة للزمن، تُسمى التجربة قياس التيار الزمني (**كرونوأمبيروميتري**). عمليًا، تُجرى التجربة عن طريق زيادة الجهد المطبق على الخلية من قيمة أولية يتدفق فيها تيار مهمل إلى قيمة نهائية تتجاوز بكثير جهد نصف الموجة. ثم يتم تسجيل استجابة التياروالزمن. وفقًا للمعادلة (4.7)، يجب أن يعطي رسم بياني للتيار i مقابل $t^{-1/2}$ خطًا مستقيمًا بميل $nFAC_O^*\sqrt{D_O/\pi}$. وبالتالي، إذا كان التركيز ومساحة القطب معروفين، فإن الطريقة توفر طريقة لقياس معاملات الانتشار.

غالبًا ما نجد أن مثل هذا الرسم البياني ينحرف عن الخطية. هناك سببان. عند تطبيق خطوة الجهد، يجب شحن سعة الطبقة المزدوجة للقطب. أثناء عملية الشحن، يكون التغير في الجهد المطبق هو مجموع الجهد عبر سعة الطبقة المزدوجة وانخفاض الجهد الأومي في المحلول.

$$\Delta\Phi = \frac{Q}{C} + i_c R = \frac{Q}{C} + R\frac{dQ}{dt}$$

يمكن حل المعادلة التفاضلية بسهولة لإعطاء

$$Q = C\Delta\Phi\left[1 - exp\frac{-t}{RC}\right]$$

$$i_c = \frac{dQ}{dt}$$

$$= \frac{\Delta \Phi}{R} exp \frac{-t}{RC} \qquad (4.24)$$

وبالتالي، فإن التيار المقاس هو مجموع تيار الفاراداي، المعطى بالمعادلة (4.7)، وتيار الشحن السعوي، المعطى بالمعادلة (4.24). إذا لم تكن مقاومة المحلول عالية جدًا، فسيكون ثابت الزمن، RC، قصيرًا، وستكون المساهمة السعوية في التيار عابرة قصيرة العمر في بداية التجربة.

في الأوقات الطويلة، قد تنمو طبقة الانتشار إلى حجم مماثل لأبعاد القطب. عندما يحدث هذا، يفشل افتراض الانتشار المستوي ويكون للتيار مكون مستقل عن الزمن. بالنسبة للأقطاب الكهربائية الدقيقة، تفشل المعادلة (4.7) في أوقات قصيرة نوعًا ما؛ سنناقش هذا الموقف بمزيد من التفصيل في القسم 4.8

هناك متغير مثير للاهتمام في هذه التقنية يُسمى قياس التيار الزمني بخطوة الجهد المزدوج " **كرونوأمبيروميتري خطوي الجهد المزدوج Double potential step chronoamperometry**". افترض أنه في الوقت *t* بعد تطبيق خطوة الجهد، يتم إرجاع الجهد إلى القيمة الأولية. أي R يبقى بالقرب من القطب وسيتأكسد مرة أخرى إلى O، ويجب ملاحظة تيار أنودي يتحلل إلى الصفر مع استهلاك جزيئات R في طبقة الانتشار. يُعطى التيار خلال المرحلة الأولى من التجربة بواسطة معادلة كوتريل،

$$i = nFAC_o^* \sqrt{D_O/\pi t} \quad ; t < \tau \qquad (4.25)$$

إذا افترضنا أن نقل الإلكترون نرنستي وأن R مستقر خلال وقت التجربة، فيمكن إثبات أن التيار خلال المرحلة الثانية هو

$$i = nFAC_o^* \sqrt{D_O/\pi} \left(\frac{1}{\sqrt{t-\tau}} - \frac{1}{\sqrt{t}} \right) \qquad (4.26)$$

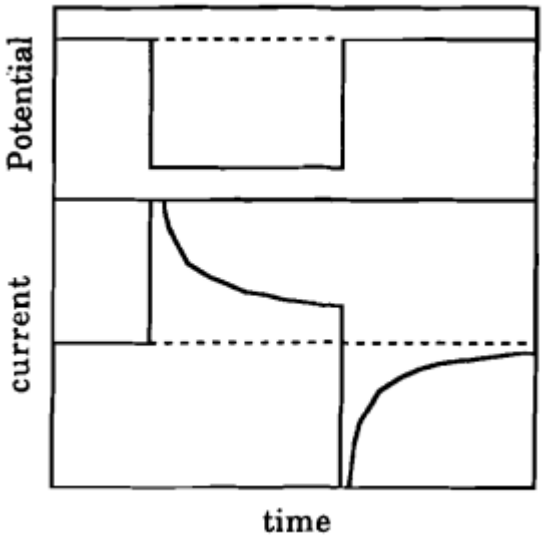
يوضح الشكل 4.17 الجهود والتيارات لمثل هذه التجربة كدوال للزمن. افترض أن التيار يقاس في الوقت t_1 بعد خطوة الجهد الأولى، ومرة أخرى عند الزمن t_2 بعد الخطوة الثانية. ستكون نسبة التيارين

$$\frac{i_2}{i_1} = \sqrt{\frac{i_1}{i_2}} - \sqrt{\frac{i_1}{i_2 - \tau}}$$

أو إذا كانت $t_1 = \tau$ ، $t_2 = 2\tau$،

$$\frac{i_2}{i_1} = \sqrt{\frac{1}{2}} - 1 = -0.293$$

التيار بعد الخطوة الثانية أصغر من التيار بعد الخطوة الأولى لأن بعض R يتسرب إلى المحلول الكلي. يوفر هذا القياس مؤشرًا جيدًا على انتقال إلكتروني عكسي غير معقد. إذا تم استهلاك الناتج R بواسطة تفاعل كيميائي، على سبيل المثال، فسيكون التيار بعد خطوة الجهد الثانية أقل من المتوقع من المعادلة (4.26)، $|i_2/i_1| < 0.293$ (انظر المثال 5.7).



شكل 4.17: الجهد المطبق واستجابة التيار لتجربة الكرونوأمبيروميتري خطوي الجهد المزدوج.

الكورونوبوتشينومتري (قياس الجهد الزمني) Chronopotentiometry

يظهر المنحنى التالي على السطح (شكل 4.16) للتيار الثابت (غير الصفري) في الشكل 4.18. تُسمى هذه التجربة، حيث يُقاس الجهد كدالة للزمن عند تيار ثابت، قياس الجهد الزمني. عمليًا، يُستخدم قطب مستوٍ ويتم تشغيل تيار ثابت عند زمن صفر. تقل جزيئات O بالقرب من القطب بسرعة وتنمو طبقة الانتشار. تنخفض نسبة (O/R) عند سطح القطب ويتأرجح الجهد الكهربائي إلى السالب. في النهاية، لا يمكن للانتشار توفير ما يكفي من O لتوفير التيار المطلوب ويتجه الجهد نحو-∞. يُطلق على الزمن t المطلوب لهذا التأرجح المحتمل زمن الانتقال transition time،

$$\sqrt{\tau} = K_c/i$$

في الواقع الأمر، لا ينتقل الجهد نحو ∞-، نظرًا لوجود شيء آخر في المحلول قابل للاختزال عند جهد أكثر سلبية (مذيب، إلكتروليت داعم، إلخ)، ولكن بشكل عام سيكون هناك جهد حاد عند زمن الانتقال.

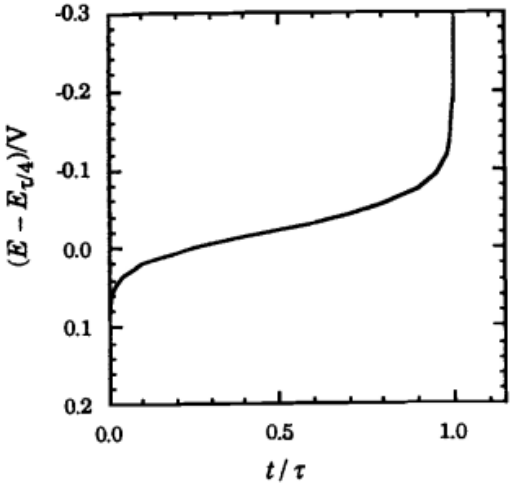
عندما تم حل معادلات الانتشار باستخدام الشروط الحدودية المناسبة للتجربة، وجد أن K_c يختلف بعامل $n/2$ عن قيمته في تجربة ذات جهد ثابت، بحيث يُعطى زمن الانتقال بواسطة

$$\sqrt{\tau} = nFAC_o^*\sqrt{\pi D_O}/2i \qquad (4.27)$$

اشتق ساند هذه الصيغة لأول مرة عام 1900، وتُسمى أحيانًا معادلة ساند Sand equation. يُعطى شكل مخطط الجهد الزمني "الكورونوبوتشينوجرام chronopotentiogram" لعملية نرنستية بواسطة المعادلة (4.23)، والتي يمكن إعادة كتابتها على النحو التالي:

$$E = E_{\tau/4} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{\sqrt{\tau} - \sqrt{t}}{\sqrt{t}} \qquad (4.28)$$

حيث($E_{1/2}$=) $E_{\tau/4}$ هو الجهد عند t = τ/4. بما أن تركيز الأنواع النشطة كهربائيًا يتناسب مع $\sqrt{\tau}$ ، يمكن استخدام قياس الجهد الزمني للتحليل الكيميائي.



شكل 4.18 الكورونوبوتشينومتري (قياس الجهد الزمني) يتبع مسار تيار ثابت على سطح *i-t-E*.

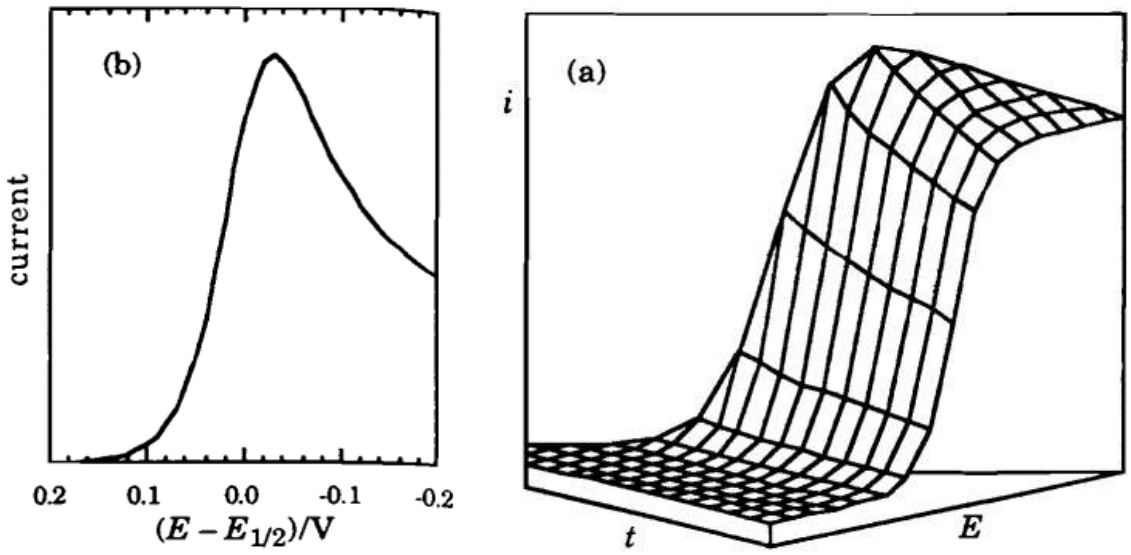
هناك تباين في هذه الطريقة، يُسمى قياس الجهد الزمني لعكس chronopotentiometry *current reversal*، وهو مشابه لقياس التيار الزمني بخطوة الجهد المزدوج. يمر التيار الكاثودي *i* عبر الخلية، مما يؤدي إلى اختزال O إلى R. في الزمن t_1 (أقل من زمن الانتقال الكاثودي)، ينعكس التيار وتتم إعادة أكسدة جزيئات R المتبقية بالقرب من القطب. ثم يرتفع الجهد، مع زيادة نسبة O/R عند سطح القطب. عندما تُستنفد طبقة الانتشار في R، يصبح الجهد موجبًا. إذا كانت R مستقرة في المحلول، فإن زمن الانتقال الأنودي يكون بالضبط $t_1/3$. وهكذا، أثناء التجربة، يتسرب ثلثا جزيئات R عن طريق الانتشار، ويعاد أكسدة الثلث المتبقي عند القطب أثناء مرحلة انعكاس التيار. إذا تم استهلاك R بواسطة تفاعل كيميائي، فسيكون زمن الانتقال الثاني أقصر بالطبع، وفي الحالات المواتية، يمكن تحديد معدل الخطوة الكيميائية (انظر المثال 5.8).

4.4 الفولتميتري الدائري CYCLIC VOLTAMMETRY

يمكن وصف زوج آخر من الطرق الفولتميترية، وهي فولتميتري الجهد الخطي المسحي، وامتداده، الفولتميتري الدائري (الدوري)، بأنه انحراف على سطح الشكل 4.16. تُستخدم هذه الطرق بشكل شائع جدًا وتحتاج إلى أكثر من مقدمة موجزة.

فولتميتري الجهد الخطي المسحي Linear Potential Sweep Voltammetry

إذا تم قياس التيار مع تغير الجهد خطيًا مع مرور الزمن، فسيتم إنتاج منحنى جهد وتيار يتوافق مع انحراف قطري على سطح الشكل 4.16. يُطلق على المنحنى الناتج، الموضح في الشكل 4.19، اسم مخطط الجهد الخطي المسحي " فولتموجرام الجهد الخطي المسحيlinear potential sweep voltammogram " أو مخطط ذروة الاستقطاب "بولاروجرام الذروة peak polarogram". يمكن فهم أصل الذروة بسهولة. لنفترض أن الجهد الكهربي السالب كان مسحًا؛ عندما يتم الوصول إلى جهد الاختزال للنوع O، يرتفع التيار بشكل حاد مع انخفاض O بالقرب من سطح القطب؛ ثم يصبح التيار محدود الانتشار ويبدأ في الانخفاض. عندما يتجاوز الجهد جهد نصف الموجة، ينخفض التيار بمقدار $1/\sqrt{t}$ كما هو الحال في تجربة قياس الكرونوأمبيروميتري.



شكل 4.19 فولتموجرام الجهد الخطي المسحي. (a) المسار على سطح i E-t؛ (b) منحنى جهد التيار.

حل معادلات الانتشار لشرط الحدود المعتمد على الزمن الذي يفرضه مسح الجهد السريع معقد. بالنسبة لعملية عكسية عند قطب مستوٍ، يتم الحصول على المعادلة التكاملية التالية:

$$\frac{nFA\sqrt{\pi D_O}C_o^*}{1+\zeta\theta(t)} = \int_0^t \frac{i(\tau)}{1-t}d\tau \qquad (4.29)$$

حيث

$$\zeta = \sqrt{D_O/D_R}$$

$$\theta(t) = exp\frac{nF(E_i - vt - E^o)}{RT}$$

حيث E_i هو الجهد الابتدائي وv هو معدل مسح الجهد بوحدة $V\ s^{-1}$.

من المعتاد تعريف دالة تيار بلا أبعاد

$$\chi(\sigma t) = \frac{i(\sigma t)}{nFAC_o^*\sqrt{\pi D_O \sigma}}$$

حيث $\sigma = nFv/RT$. من حيث الدالة بلا أبعاد، فإن المعادلة (4.29) هي

$$\frac{1}{1+\zeta\theta(t)} = \int_0^{\sigma t} \frac{\chi(z)}{\sqrt{\sigma t - z}} dz \qquad (4.30)$$

يمكن حساب دالة التيار عن طريق التكامل العددي للمعادلة (4.30)، ويقدم نيكلسون Nicholson وشاين Shain جداول للنتائج . وُجد أن تيار الذروة أو تيار القمة لعملية عكسية عند قطب مستوٍ هو

$$i_p = 0.446\, nFAC_o^* \sqrt{\frac{nFvD_O}{RT}} \qquad (4.31)$$

حيث تكون المعاملات بوحدات النظام الدولي للوحدات. يتم إزاحة ذروة التيار إلى حد ما من $E_{1/2}$،

$$E_p = E_{1/2} - 1.11\, RT/nF \qquad (4.32)$$

بحيث يكون جهد الذروة عند 25 °C يساوي $28.5/n$ mV بعد جهد نصف الموجة. (يأتي جهد نصف الذروة $28.0/n$ mV قبل $E_{1/2}$). بالنسبة للعملية العكسية، يكون شكل المنحنى وجهد الذروة مستقلين عن معدل المسح، لكن تيار الذروة يتناسب مع $\sqrt{v}$.

بما أن تيار الذروة يتناسب طرديًا مع التركيز، يمكن استخدام فولتموجرام الجهد الخطي المسحي لأغراض تحليلية. ومع ذلك، هناك تعقيدات تجريبية تقلل من الدقة. نظرًا لتغير جهد الشحن، قد يكون تيار الشحن السعوي مهمًا جدًا في تجربة مسح الجهد الخطي. الشحنة المخزنة في سعة الطبقة المزدوجة هي

$$Q = C_d A \Delta\Phi$$

حيث C_d هي سعة الطبقة المزدوجة بوحدة f m^{-2}؛ وبالتالي فإن تيار الشحن هو

$$i_c = dQ/dt = C_d A v \qquad (4.33)$$

وقد يكون هذا جزءًا كبيرًا من إجمالي التيار.

مثال 4.5: احسب التيارات الفارادية والسعوية لـ n= 1، C_O^* = 1 mol m^{-3} (1 mM)، $D_o = 10^{-9}$ m^2 s^{-1}، F، C_d = 0.5 m^{-2}، A = 10^{-6} m^2 (1 mm^2)، وT = 298 K لـ v = 0.1 V s^{-1} و10 V s^{-1}.

بتعويض هذه المعاملات في المعادلة (4.31)، نحصل على

عند معدل مسح جهدي $v = 0.1\ V\ s^{-1}$،

$$i_p = 0.446\, nFAC_o^* \sqrt{\frac{nFvD_O}{RT}} = 0.446(1)(96500)(10^{-6})(1)\sqrt{\frac{(1)(96500)(0.1)(10^{-9})}{(8.314)(298)}}$$

$$= 2.7 \times 10^{-6} A = 2.7\ \mu A$$

وبالمثل، عند معدل مسح جهدي $v = 10\ V\ s^{-1}$،

$$i_p = 26.8\ \mu A$$

وبتعويض C_d و A و v في المعادلة (4.33)، نحصل على $i_c = C_d A v$

عند معدل مسح جهدي $v = 0.1\ V\ s^{-1}$،

$$i_c = C_d A v = 0.5\ F\ m^{-2} \times 10^{-6}\ m^2 \times 0.1\ V\ s^{-1} = 0.05 \times 10^{-6}\ A = 0.05\ \mu A$$

وبالمثل، عند معدل مسح جهدي $v = 10\ V\ s^{-1}$،

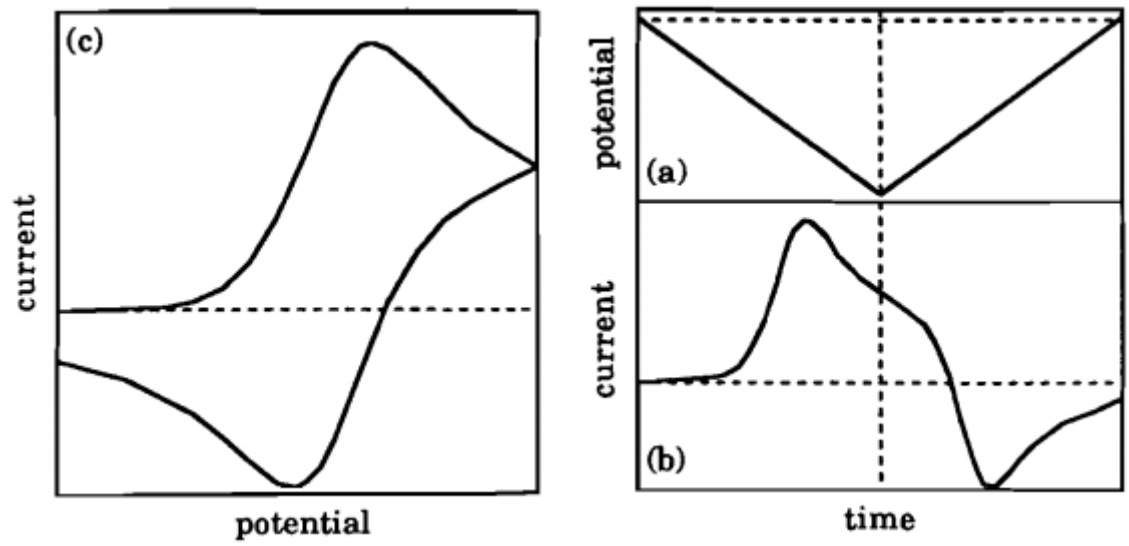
$$i_c = 5.0\ \mu A$$

وبالتالي، عند معدل المسح الأبطأ، يُمثل التيار السعوي حوالي 2% من إجمالي التيار، لكن النسبة ترتفع إلى حوالي 16% عند $10\ V\ s^{-1}$. إذا تم خفض التركيز إلى 0.1 mM ، فإن تيار الذروة ينخفض بعامل 10 لكن التيار السعوي يظل دون تغيير. عندئذٍ يكون إجمالي التيار 16% و65% سعويًا عند $v = 0.1\ V\ s^{-1}$ ، على التوالي. بالنسبة للتركيزات المنخفضة و/أو معدلات المسح العالية، يُمثل التيار السعوي تداخلًا خطيرًا في تجارب مسح الجهد الخطي.

بمقارنة نتائج المثالين 4.1 و4.5، نرى أن تيارات ذروة المسح ذات الجهد الخطي يمكن أن تكون كبيرة جدًا. ولهذا السبب، غالبًا ما يُمثل انخفاض الجهد الأومي في المحلول مشكلة. نظرًا لأن جهد الخلية يتضمن انخفاض iR في المحلول، ويتغير انخفاض iR مع اجتياز الذروة، فإن جهد القطب المؤشر ليس خطيًا في الجهد المطبق. وبالتالي، يصبح جهد الذروة المرصود دالة لمعدل المسح. عمليًا، يمكن عادةً استخراج جهد الذروة القابل للانعكاس من البيانات التجريبية عن طريق قياس جهد الذروة عند عدة معدلات مسح واستقراءها إلى $v = 0$، ولكن يصعب تصحيح تيار الذروة المطلق.

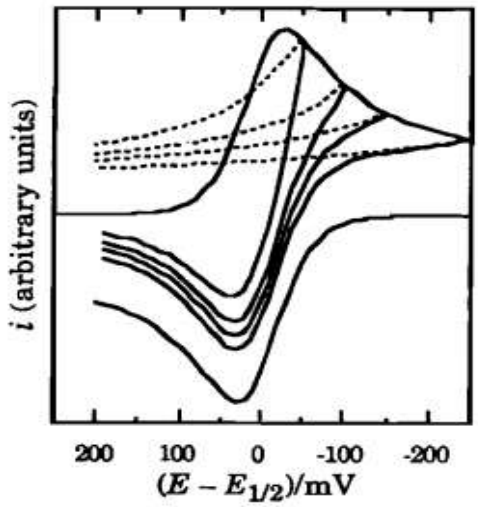
الفولتمتري الدوري Cyclic Voltammetry

إن القياس التناظري للكرونوأمبيرومتري بخطى الجهد المزدوج والبوتنشيومتري العكسي للتيار ممكن في القياسات الفولتمترية ذو الجهد المسحي الخطي. يتم تطبيق جهد موجة مثلثية على الخلية بحيث يتم مسح جهد القطب المؤشر خطيًا عبر الموجة الفولتية ثم يعود مرة أخرى كما هو موضح في الشكل 4.20b. في المسح الأمامي، تكون استجابة التيار هي مجرد فولتموجرام الجهد المسحي الخطي حيث يتم تقليل O إلى R. في المسح العكسي، تتم إعادة أكسدة جزيئات R بالقرب من القطب الكهربائي إلى O وتنتج ذروة أنودية. عادةً ما يتم طي منحنى التيار-الزمن، الموضح في الشكل b 4.20، عند نقطة التبديل (الخط الرأسي المتقطع في الشكل) بحيث يتم رسم التيار فعليًا. يسمى المنحنى الناتج، الموضح في الشكل 4.20c، مخطط الجهد الدوري ذو الموجة المثلثية "الفولتموجرام الدوري مثلثي الموجة triangular-wave cyclic voltammogram".

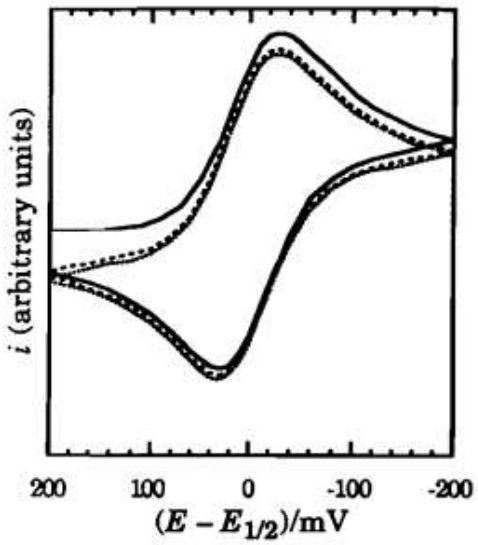


الشكل 4.20 الفولتامتري الدوري: (a) الجهد كدالة للزمن؛ (b) التيار كدالة للزمن؛ (c) التيار كدالة للجهد.

يؤدي التحليل التفصيلي للفولتامتري الدوري أيضًا إلى معادلات تكاملية يجب حلها عدديًا. ومع ذلك، يمكننا الحصول على شعور نوعي بالتجربة دون الحاجة إلى الكثير من الرياضيات. إذا تم إجراء المسح الأولي إلى ما هو أبعد من ذروة الكاثود بحيث تكون طبقة الانتشار سميكة جدًا ويتلاشى التيار الكاثودي إلى ما يقرب من الصفر، فإن تركيز R على سطح القطب يساوي C_O^* (ضمن عامل $\sqrt{D_O/D_R}$). وبالتالي، فإن كمية R المتاحة للأكسدة في المسح العكسي هي نفسها كمية O المتاحة في المسح الأمامي، وذروة التيار لها نفس الشكل والمقدار كما في المسح الأمامي، ولكنها تنعكس عند $E_{1/2}$ وتتغير في الإشارة.



الشكل 4.21 الفولتاموجرام الدوري لعملية عكسية أحادية الإلكترون تُظهر تأثير جهد التبديل. يُظهر المنحنى السفلي الأثر الأنودي المتوقع عندما يكون الجهد سالبًا لفترة كافية لاستقطاب القطب بالكامل. تُظهر المنحنيات المتقطعة (الوقت الحالي) الاستجابة التي كانت ستحدث لو استمر مسح الجهد في الاتجاه السالب.

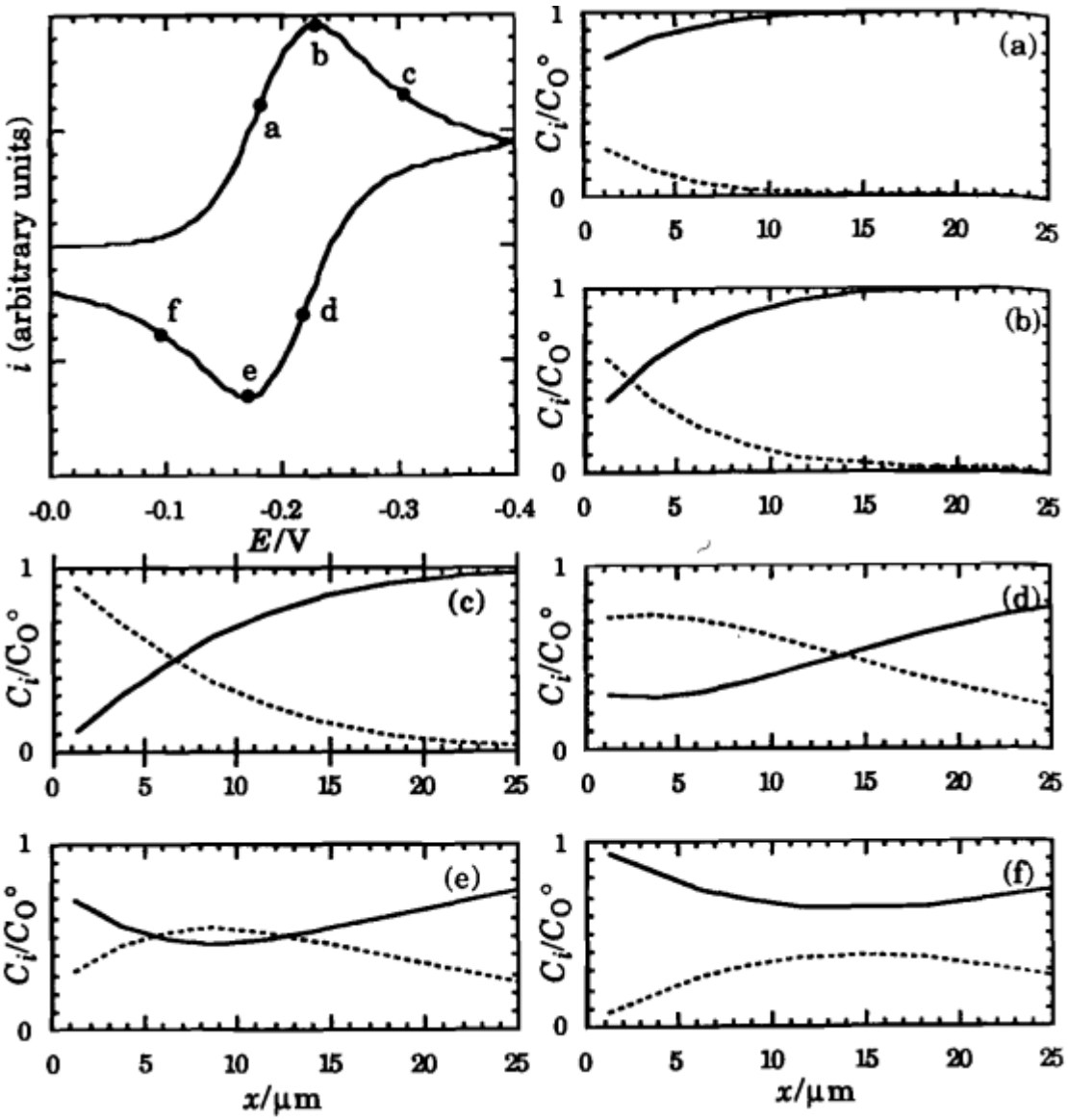


الشكل 4.22 فولتموجرام دوري يُظهر تأثير عمليات المسح المتعددة. تظهر الدورة الأولى كخط متصل، والثانية كخط متقطع، والثالثة كخط منقط.

عندما يكون جهد التبديل أقل سلبية بحيث يظل التيار الكاثودي كبيرًا عند نقطة التبديل، تكون طبقة الانتشار أرق، وينخفض تركيز R إلى الصفر بسرعة أكبر مع المسافة من القطب، وتكون ذروة الأنود الناتجة أصغر. ومع ذلك، اتضح أنه إذا تم قياس تيار ذروة الأنود من خط أساس يساوي التيار الكاثودي الذي كان سيتدفق في وقت ذروة الأنود لو استمر مسح الجهد في الاتجاه السالب (بدلاً من خط أساس التيار الصفري)، فإن نسبة تيار ذروة الأنود إلى تيار ذروة الكاثود تكون 1 بالضبط (لعملية عكسية غير معقدة بسبب التيار السعوي وانخفاض iR). تظهر هذه النتيجة تخطيطيًا في الشكل 4.21 مع مخططات الجهد الدورية المحسوبة باستخدام المعادلة العددية طرق نيكلسون وشاين. بشرط أن تكون العملية انعكاسية وغير معقدة بسبب انخفاض iR للمحلول، فإن $E_{pa} - E_{1/2} = -28.5/n$ mV و $E_{pc} - E_{1/2} = 28.5/n$ mV (عند 25 °C). وبالتالي، $E_{1/2} = (E_{pc} + E_{pa})/2$ و$E_{pa} - E_{pc} = 57.0/n$ mV. غالبًا ما يُستخدم فصل الذروة هذا كمعيار لعملية عكسية.

بما أن اتجاه التيار يختلف بين القمتين، فإن إشارة iR تختلف أيضًا، مما يؤدي إلى زيادة انخفاض الجهد الأومي في المحلول من انفصال القمتين. مرة أخرى، يسمح الاستقراء إلى معدل المسح الصفري بإجراء تصحيحات. بما أن إشارة المسح المحتمل تتغير عند نقطة التبديل، فإن إشارة التيار السعوي تتغير أيضًا. وبالتالي، عادةً ما يُلاحظ انقطاع التيار عند نقطة التبديل.

تتشابه الاستجابة في الدورات الثانية واللاحقة لمخطط الجهد الدوري نوعيًا مع استجابة الدورة الأولى، ولكن مع انخفاض سعة ذروات التيار إلى حد ما. يظهر هذا التأثير في الشكل 4.22. والسبب في هذا الانخفاض هو أن أنماط تركيز O وR لا تعود إلى ظروفها الأولية عند اكتمال الدورة. ويمكن ملاحظة ذلك بسهولة من خلال متابعة أنماط التركيز هذه على مدار الدورة الأولى كما هو موضح في الشكل 4.23 في البداية، $C_O(x) = C_O^*$ و$C_R(x) = 0$. عند عبور الذروة الكاثودية، يُستنفد O عند سطح القطب، وينتشر R المتكون بعيدًا عن القطب (المنحنيات a-c في الشكل 4.23). في المسح العكسي، يتأكسد R إلى O، ولكن تبقى منطقة يكون فيها $C_O < C_O^*$ و$C_R > 0$ (المنحنيات d-f في الشكل 4.23). في الدورات اللاحقة، تكون الاستجابة كما لو أن التركيز الكلي لـ O قد انخفض. في دورات متعددة، يتم الوصول في النهاية إلى حالة مستقرة مع انتشار موجات تركيز مخففة في المحلول.



شكل 4.23 منحنيات التركيز لـ O (خطوط متصلة) وR (خطوط متقطعة) عند نقاط مختلفة على الفولتموجرام الدوري. تم حساب التركيزات باستخدام تقنية محاكاة رقمية لـ $\nu = 1\ \mathrm{V\ s^{1}}$، $D_O = D_R = 5 \times 10^{-10}\ \mathrm{m^2\ s^{-1}}$.

تأثيرات الامتزاز في القياسات الفولتمترية الدورية Adsorption Effects in Cyclic Voltammetry

من الشائع إلى حد ما أن نجد أن أحد أو كلا عنصري زوج القطبين يمتزج على سطح القطب. على الرغم من أنه قد يكون موضوعًا مثيرًا للاهتمام في حد ذاته، إلا أن الامتزاز عادةً ما يكون مضاعفة غير مرغوب فيها. غالبًا ما يمكن تقليل الامتزاز أو التخلص منه عن طريق تغيير المذيب أو مادة القطب. تكون تأثيرات الامتزاز في الفولتميتر الدوري مثيرة إلى حد ما، وعادةً ما يكون من السهل التعرف عليها. نأخذ هنا حالة بسيطة واحدة.

افترض أن كلاً من O وR يتم امتزازهما على سطح القطب بتركيزات سطحية Γ_O وΓ_R (بوحدات$mol\ m^{-2}$) وأن عملية القطب تتكون من الاختزال الكامل لـ O إلى R في المسح الأمامي، وأكسدة R إلى O في المسح العكسي. عندئذٍ، لا يتم التحكم في التيار بالانتشار ولكنه محدود بكمية المادة الممتزة.

إذا كانت عملية نقل الإلكترون انعكاسية، فإن تركيزات السطح مرتبطة بمعادلة نيرنست،

$$\frac{\Gamma_O(t)}{\Gamma_R(t)} = exp\frac{nF(E(t) - E_S^o)}{RT} = \theta(t)$$

حيث E_S^o هو الجهد الشكلي أو الرسمي للزوج الممتص و$E(t) = E_i - vt$. إذا كان التركيز الكلي للسطح ثابتًا، فإن

$$\Gamma_O(t) + \Gamma_R(t) = \Gamma^*$$

تعتمد تركيزات الأسطح الفردية على الزمن (والجهد)،

$$\Gamma_O(t) = \frac{\theta(t)\Gamma^*}{1 + \theta(t)} \qquad \Gamma_R(t) = \frac{1}{1 + \theta(t)}$$

يرتبط معدل تحويل O إلى R بالتيار بواسطة

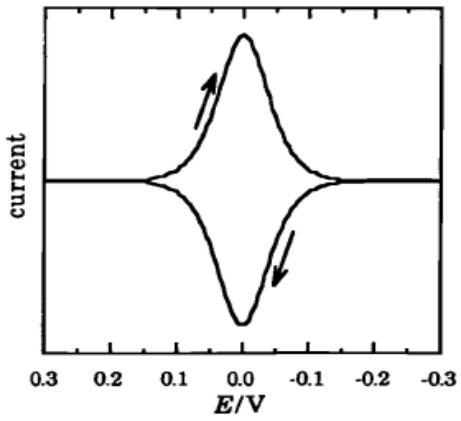
$$\frac{i}{nFA} = -\frac{\partial\Gamma_O(t)}{\partial t} = \frac{\partial\Gamma_R(t)}{\partial t}$$

$$\frac{i}{nFA} = -\frac{\Gamma^*}{(1+\theta)^2}\frac{\partial\theta}{\partial t} = \frac{nF\Gamma^* v}{RT}\frac{\theta}{(1+\theta)^2}$$

وبالتالي، يُعطى التيار بواسطة

$$i = \frac{n^2F^2A\Gamma^* v}{RT}\frac{\theta}{(1+\theta)^2} \qquad (4.34)$$

تتنبأ المعادلة (4.34) بذروة أو قمة تيار عند $E = E_S^o$ (θ =1) بحيث تتناسب ذروة التيار مع عدد مولات O وR الممتزة ($A\Gamma^*$) ومع معدل المسح v. تكون الذروة متماثلة على محور الجهد، كما هو موضح في الشكل 4.24، بعرض عند نصف الارتفاع، ΔE_p، 3.53 RT/nF = (90.6/n mV عند 25 درجة مئوية). عند عكس عملية المسح، تتغير إشارة v وينعكس التيار بحيث تكون إشارة المسح العكسي صورة طبق الأصل من الإشارة التي تم الحصول عليها عند المسح الأمامي.



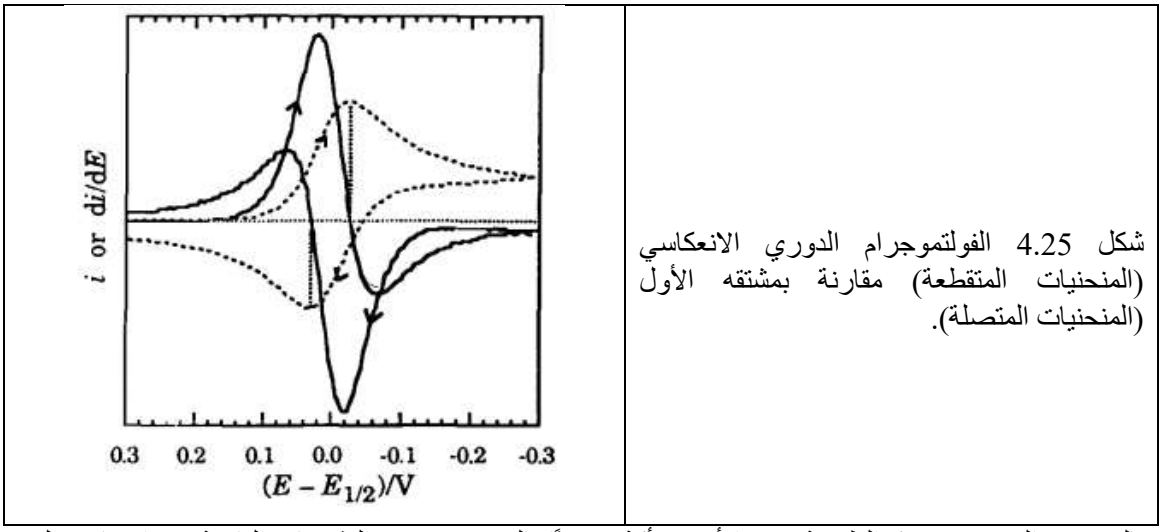
شكل 4.24 مخطط فولتاموجرام دوري محوسب، زوج O/R اجادي الإلكترون انعكاسي، حيث يتم امتزاز كل من O و R على سطح القطب.

في هذه الحالة المتطرفة، يمكن تمييز قمم الامتزاز بسهولة عن القمم العادية التي يتحكم بها الانتشار من خلال الأشكال المتماثلة والاعتماد على معدل المسح. يكون الوضع أكثر تعقيدًا عندما تشارك أنواع المحلول أيضًا في عملية القطب و/أو عندما يتم امتزاز عنصر واحد فقط من الزوج. في هذه الحالات، يمكن رؤية قمم الامتزاز جنبًا إلى جنب مع القمم العادية التي يتحكم بها الانتشار. عندما يتم امتزاز الركيزة O فقط بقوة، تتبع قمة الامتزاز القمة التي يتحكم بها الانتشار (ذروة لاحقة postpeak)؛ عندما يتم امتزاز R، تسبق قمة الامتزاز القمة التي يتحكم بها الانتشار (ذروة مسبقة prepeak). انظر المزيد من المناقشة حول تأثيرات الامتزاز في سياق الاستقطاب في الفقرة 4.5. تم فحص العديد من هذه الحالات بالتفصيل بواسطة وبشال Wopschall و شاين Shain، ويُرجى من القارئ المهتم الرجوع إلى عملهما وإلى مناقشة أكثر اكتمالًا بواسطة بارد Bard وفاولكنير Faulkner.

الفولتميتر الدوري المشتق Derivative Cyclic Voltammetry

تُعد الفولتاموجرامات الدورية مفيدة بشكل خاص في الدراسات النوعية لعمليات الأقطاب الكهربائية (سنرى العديد من الأمثلة على هذه الاستخدامات في الفصل 5)، ولكن هذه التقنية أقل ملاءمة للقياس الكمي للجهود أو التيارات. نظرًا للقمم المستديرة، عادةً ما تكون قياسات جهد الذروة جيدة في أحسن الأحوال إلى 5± mV فقط. نظرًا لمساهمة تيار الشحن السعوي، يصعب قياس مساهمة الفاراداي في تيار الذروة بدقة. يصعب قياس تيار الذروة للتتبع العكسي بشكل خاص بسبب عدم اليقين في موقع خط الأساس (انظر الشكل 4.21).

إحدى طرق التغلب على هذه المشكلات هي تسجيل المشتقة الأولى للتيار بالنسبة إلى الجهد كما هو موضح في الشكل 4.25. نظرًا لأن منحنى المشتقة يعبر خط الأساس عند ذروة التيار، يمكن قراءة جهد الذروة بدقة أكبر بكثير، إلى 0.1 mV± في الحالات المناسبة. تكون مساهمة تيار الشحن السعوي ثابتة تقريبًا على طول المسار، بحيث يكون لها تأثير ضئيل على di/dE. يعود منحنى المشتقة إلى خط الأساس تقريبًا بعد الذروة. وبالتالي، يمكن قياس المساهمة الفارادية في ذروة $(di/dE)_{peak}$، والتي تتناسب طرديًا مع التركيز، بسهولة ودقة. ونظرًا لأن منحنيات المشتقة تعود إلى خط الأساس وتكون أكثر وضوحًا إلى حد ما، فإن دقة القمم المتقاربة أفضل من دقة الفولتميتري الدوري التقليدي.



شكل 4.25 الفولتموجرام الدوري الانعكاسي (المنحنيات المتقطعة) مقارنة بمشتقه الأول (المنحنيات المتصلة).

هناك بعض العيوب في هذه الطريقة: (1) الأجهزة أكثر تعقيدًا بالضرورة؛ (2) التشوهات الناتجة عن انخفاض الجهد الأومي لا تزال موجودة وقد يتم تضخيمها عن طريق التفاضل؛ و(3) يصعب تفسير المنحنيات نوعيًا إلى حد ما. ومع ذلك، بالنسبة للعمل الكمي، فإن عرض المشتق الأول له مزايا كبيرة.

على الرغم من توفر دوائر التفاضلية التناظرية القائمة على المكبرات التشغيلية، إلا أن نسبة الإشارة إلى الضوضاء غالبًا ما تكون ضعيفة.

باركرParker يصف استخدام مضخم مضبوط لتمييز التيار. هناك طريقة أخرى لتمييز التيار في تجربة قياس الفولتمتري الدوري وهي تعديل الجهد المطبق بمكون جيبي صغير والكشف عن مكون التيار المتردد للتيار. تمت مناقشة هذه الطريقة، المسماة الفولتميتري الدوري للتيار المتردد a.c. cyclic voltammetry ، في الفقرة 6.4.

أشباه المشتقات وأشباه التكاملات Semi-derivatives and Semi-integrals

على الرغم من أن مفاضلة الفولتموجرام المسحي الخطي أو الفولتموجرام الدوري يزيد من حدة شكل الإشارة ويوفر وسيلة لقياس جهد الذروة بدقة، إلا أن التفاضل قد ذهب بعيدًا إلى حد ما وأنتج شكل إشارة غير متماثل بطريقة معاكسة لشكل مخطط الجهد الكهربي الدوري. هناك طريقة أخرى لمعالجة الإشارات، تسمى التفاضل الشبهة-semi differentiation، تعطي شكل إشارة أكثر تناسقًا مع قمم مقابلة لنصف الموجة الجهد.

ضع في اعتبارك دالة تعتمد على الزمن، $f(t)$، وتكامل الالتفاف، $m(t)$

$$m(t) = \frac{1}{\sqrt{\pi}} \int_0^t \frac{f(\tau)d\tau}{\sqrt{t-\tau}} \qquad (4.35)$$

الالتفاف لـ $m(t)$ يعادل التكامل البسيط لـ $f(t)$،

$$\frac{1}{\sqrt{\pi}} \int_0^t \frac{m(t)d\tau}{\sqrt{t-\tau}} = \int_0^t f(\tau)d\tau$$

بمعنى آخر، $m(t)$ تقع في منتصف المسافة بين الدالة $f(t)$ وتكاملها. وبناءً على ذلك، تُسمى $m(t)$ شبه تكامل لـ f، وتُكتب رسميًا على النحو التالي

$$m(t) = \frac{d^{-1/2} f(t)}{dt^{-1/2}} \qquad (4.36)$$

تكون شبه المشتقة f هي

$$e(t) = \frac{dm(t)}{dt} = \frac{d^{1/2} f(t)}{dt^{1/2}} \qquad (4.37)$$

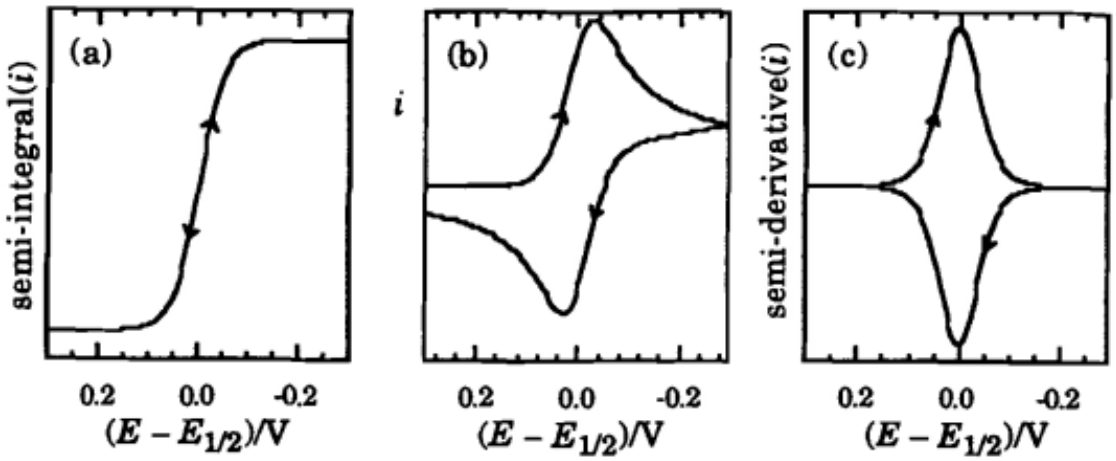
وهكذا، على سبيل المثال، إذا كانت $f(t) = \sin \omega t$،

$$m(t) = \frac{1}{\sqrt{\omega}} \sin(\omega t - \pi/4)$$

$$e(t) = \sqrt{\omega} \sin(\omega t + \pi/4)$$

$$\frac{d^{1/2} e(t)}{dt^{1/2}} = \omega \sin\left(\omega t + \frac{\pi}{2}\right) = \omega \cos \omega t = \frac{df(t)}{dt}$$

لننظر الآن إلى المعادلة (4.29)، وهي المعادلة التكاملية المؤدية إلى التيار في تجربة مسح جهد خطي. إذا كان $i(t)$ هو التيار (المعروف الآن)، فإن شبه تكامله يُعطى بالطرف الأيسر من المعادلة. لكن هذه الدالة، المرسومة لنا، لها نفس شكل الموجة الفولتية المستقرة، المعادلة (4.8). وبالتالي، إذا كانت الموجة المستقرة هي شبه تكامل فولتموجرام خطي مسحي، فإن الأخير هو شبه مشتق للموجة، وشبه مشتق مخطط فولتموجرام خطي مسحي له شكل المشتق الأول لموجة في حالة مستقرة، كما هو موضح في الشكل 4.26



الشكل 4.26 الفولتموجرام الدوري الانعكاسي (b) وشبه تكامله (a) وشبه مشتقه (c).

من الواضح أن للمنحنى شبه المشتق مزايا: فهو أكثر تناسقًا من الفولتموجرام الدوري، وتحدث القمم، التي تكون أكثر حدة، عند $E=E_{1/2}$. كما أنه أقل عرضة للتداخل من تيار الشحن السعوي من ا الفولتموجرام الدوري، على الرغم من أن إزالة تأثيرات تيار الشحن أقل اكتمالًا مما هي عليه في الفولتموجرام الدوري المشتق. تبقى التشوهات الناتجة عن انخفاض الجهد الأومي، وكما هو الحال بالنسبة للفولتموجرام الدوري المشتق، فهي مبالغ فيها قليلاً مقارنة ب الفولتموجرام الدوري البسيط.

قدما غوتو Goto وإيشي Ishii شبة التفاضل للفولتموجرام الدوري، وقام أولدهام Oldham وزملاؤه بتطويره. عمليًا، تتم معالجة خرج التيار للفولتميتري من خلال مرشح نشط يعتمد على دوائر مكبر تشغيلي.

4.5 البولاروجرافي (الاستقطاب) POLAROGRAPHY

قطب الزئبق المتساقط (المتقطر) Dropping Mercury Electrode

بعد فترة وجيزة من الحرب العالمية الأولى، اكتشف هيروفسكي Heyrovsky أنه يمكن استخدام قطب الزئبق المتساقط (D.M.E) لقياس منحنيات الجهد والتيار القابلة للتكرار. ازدهرت هذه التقنية، التي أطلق عليها اسم البولاروجرافي (الاستقطاب)، على يد هيروفسكي وأصبحت مصدرًا للعديد من التطورات اللاحقة في الكيمياء التحليلية الكهربائية.

في قطب الزئبق المتساقط التقليدي كما هو موضح في الشكل 4.10، يتدفق الزئبق عبر الأنبوب الشعري بفعل الجاذبية، ويزداد سقوطه حتى يتجاوز وزنه قوة التوتر السطحي التي تربطه بالأنبوب الشعري. واعتمادًا على طول الأنبوب الشعري وقطره، وارتفاع رأس الزئبق فوق الأنبوب الشعري، والتوتر السطحي بين الزئبق والمحلول (انظر الفقرة 2.5)، يمكن أن تتراوح أعمار القطرات تقريبًا من 1 إلى 10 ثوانٍ باستخدام هذا الترتيب. عادةً ما تكون أقطاب الزئبق المتساقطة الحديثة مزودة بآلية إزاحة القطرات ومؤقت بحيث تكون أوقات السقوط ثابتة وقابلة للتكرار. ومن الابتكارات الأحدث ما يسمى بقطب قطرة الزئبق الساكن، حيث يتم التحكم في معدل تدفق الزئبق بواسطة مضخة؛ وسيتم مناقشة هذا الجهاز في الفقرة 4.6.

عندما تسقط قطرة من الأنبوب الشعري، فإنها تُحرك المحلول بحيث تبدأ كل قطرة جديدة حياتها بالتلامس مع محلول شبه متجانس. في الواقع، تُكرر التجربة مرارًا وتكرارًا. إذا تم قياس التيار عبر أنبوب ذي قطرة في نفس الوقت في أعمار القطرات المتتالية (في وقت سقوط القطرة، على سبيل المثال)، يمكننا التفكير في أن التجربة تُجرى في وقت ثابت. في االبولاروجراف العادي، يتم مسح جهد القطب ببطء مع مرور الوقت بحيث يكون الجهد ثابتًا تقريبًا خلال عمر القطرة الواحدة. وبالتالي، تقيس كل قطرة متتالية التيار عند جهد مختلف قليلاً، ويتم إنشاء منحنى التيار-الجهد، وهو مخطط الاستقطاب (البولاروجرام polarogram). من العيوب الرئيسية لـ .D.M.E أن الزئبق يتأكسد بسهولة أكبر بكثير من مواد القطب مثل البلاتين أو الذهب. الجهد القياسي لاختزال Hg_2^{2+} إلى المعدن هو 0.8V، ولكن حتى مع ليجاند ضعيف مثل Cl^-، فإن الأكسدة تتحول إلى حوالي 0.24 V. وبالتالي، يقتصر الاستقطاب إلى حد كبير على الطرف السالب لمقياس الجهد، وبالتالي تم استخدامه في الغالب لدراسة عمليات الاختزال.

ليس من السهل إيجاد حل دقيق لمشكلة انتشار قطب الزئبق المتساقط. إذا كان القطب مجرد كرة، فيمكننا استخدام النتائج التي حصلنا عليها في الفقرة 4.1 للانتشار الكروي. ومع ذلك، يتمدد القطب في المحلول، وهذا يجعل المشكلة أكثر تعقيدًا بكثير. علاوة على ذلك، فإن قطرة الزئبق ليست في الواقع كرة مثالية، ولكنها مشوهة قليلاً، والأهم من ذلك، أنها محمية

من جانب واحد بواسطة الانابيب الشعرية. أخيرًا، فإن التحريك الذي يحدث عند سقوط القطرة ليس كاملاً، ويجب أن يأخذ النموذج الدقيق في الاعتبار توزيع التركيز غير المنتظم الناتج.

تتمثل إحدى الطرق البسيطة لحل مشكلة الانتشار إلى قطب الزئبق المتساقط في استخدام نتائج مشكلة الانتشار المستوي مع حدي تصحيح مضاعف. يأخذ التصحيح الأول في الاعتبار تغير مساحة القطب، بينما يأخذ التصحيح الثاني في الاعتبار تمدد سطح القطب في المحلول. إذا افترضنا أن القطرة عبارة عن كرة نصف قطرها $r(t)$ وأن الزئبق يتدفق عبر الأنبوب الشعري بمعدل ثابت u (كتلة لكل وحدة زمنية)، فإن كتلة القطرة عند الزمن t بعد سقوط القطرة السابقة تكون $m=ut$ والحجم هو

$$V(t) = 4\pi r^3/3 = ut/d$$

حيث d هي كثافة الزئبق. عندئذٍ تكون مساحة القطرة هي

$$A(t) = 4\pi r^2$$
$$= 4\pi \left(\frac{3ut}{4\pi d}\right)^{2/3} \qquad (4.38)$$

إن تأثير تمدد القطب في المحلول هو تمدد طبقة الانتشار على مساحة أكبر، أي جعل x_D أصغر. تؤدي طبقة الانتشار الأرق إلى تدرج تركيز أكبر، وبالتالي إلى تدفق وتيار أكبر. يكون التأثير الصافي كما لو أن معامل الانتشار قد زاد بعامل 3/7. استبدال المعادلة (4.38) في المعادلة (4.7) واستبدال D_O بـ Do(7/3) يعطي

$$i_D$$
$$= nF\left[4\pi\left(\frac{3ut}{4\pi d}\right)^{2/3}\right] C_O^* \left(\frac{7D_O}{3\pi t}\right)^{1/2}$$

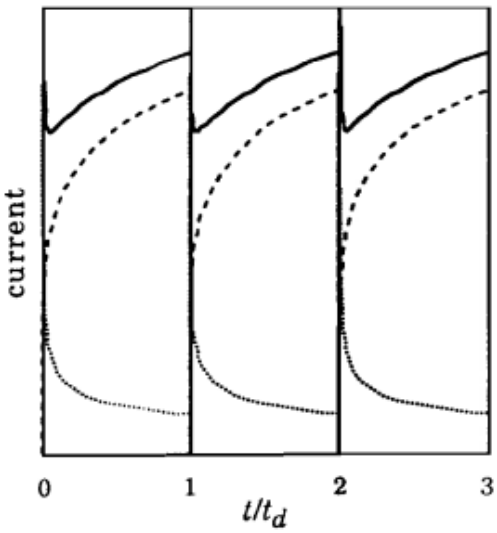
أو، بما في ذلك القيم العددية لـ F وd (13.6×10^3 kg m^{-3})،

$$i_D = 706nD_O{}^{1/2}C_O^* u^{2/3}t^{1/6} \qquad (4.39)$$

سوف تحتوي i_D على وحدات الأمبير (A) عندما تكون D_O بوحدة m²s^{-1}، وC*o بوحدة mol m^{-3} (mM)، وu بوحدة kg s^{-1}، وt في s. تم اشتقاق المعادلة (4.39) لأول مرة من قبل إيلكوفيتش في عام 1934 وعادة ما تسمى معادلة إيلكوفيتش. *Ilhouic equation* اتبع إيلكوفيتش طريقًا أكثر صرامة إلى حد ما مما اتبعناه، لكنه لم يتعامل مع جميع المشكلات التي تمت مناقشتها أعلاه. وقد بذل آخرون محاولات جادة لحل المشكلة بشكل صحيح ولكن تعقيد المعادلات الناتجة لا يتم تعويضه بالكامل من خلال زيادة الدقة. يبقى الشكل الوظيفي الأساسي للمعادلة (4.39) دون تغيير في المعالجات الأكثر اكتمالا، لذلك لن نتابع الأمر أكثر.

بما أن التيار عند .D.M.E يرتبط بذلك في القطب المستوي بنفس عوامل المقياس لمعظم عمليات القطب، والتعبيرات مثل معادلات (4.10)، (4.16)، و (4.17)، والتي تم اشتقاقها للانتشار الخطي إلى قطب مستو ثابت، تنطبق أيضًا على .D.M.E.

إحدى النتائج المهمة لمعادلة إيلكوفيتش هي أنه، كما هو موضح في الشكل 4.27، يزداد التيار بمرور الوقت بدلاً من التناقص كما هو الحال مع القطب الكهربائي المستوي. هذا يعني أن التيار عند السقوط هو الحد الأقصى للتيار خلال فترة السقوط. علاوة على ذلك، فإن المعدل الزمني لتغير التيار، $\mathrm{d}i/\mathrm{d}t$، يتناقص مع زيادة الوقت ويكون عند الحد الأدنى عند السقوط. هذه الاعتبارات تجعل قياس التيار عند السقوط أو قبله سهلاً ودقيقًا نسبيًا.



شكل 4.27 تيار الفارادي (الخطوط المتقطعة)، والتيار السعوي (الخطوط المنقطة)، والتيار الإجمالي (الخطوط الصلبة) من خلال .D.M.E لـ $C^*o=10^{-4}$ M.

الاعتماد الزمني المناسب للتيار الفارادي لـ .D.M.E له ثمن. وبما أن مساحة القطب تتغير مع مرور الوقت، فإن سعة الطبقة المزدوجة، والتي تتناسب مع مساحة القطب، تعتمد أيضًا على الوقت. الشحنة المخزنة في السعة هي

$$Q = CA\Delta\Phi$$

حيث C هي سعة الطبقة المزدوجة (السعة لكل وحدة مساحة). وبما أن Q يعتمد على الوقت، فيجب أن يكون هناك تيار شحن سعوي

$$i_c = \mathrm{d}Q/\mathrm{d}t = C(\mathrm{d}A/\mathrm{d}t)\Delta\Phi$$

تفاضل (4.38)، نحصل على

$$i_c = C\frac{8\pi}{3}\left(\frac{3ut}{4\pi d}\right)^{2/3} t^{1/3}\,\Delta\Phi$$

$$i_c = 0.00566Cu^{2/3}t^{1/3}\,\Delta\Phi \qquad (4.40)$$

على الرغم من أن A يتغير أيضًا بمرور الوقت خلال عمر القطرة، إلا أن معدل المسح عادةً ما يكون أبطأ بكثير مما هو عليه في تجارب الفولتميتري الدوري، لذا فإن هذه المساهمة في تيار الشحن السعوي لا تذكر. يظهر التيار السعوي كدالة للوقت في الشكل 4.27، بالإضافة إلى التيار الإجمالي.

مثال 4.6: قم بحساب التيارات الفارادية والسعوية عند 0.1 و5 ثانية بافتراض أن u = 1 mg s^{-1}، وفرق جهد محلول القطب قدره 1 V، وسعة طبقة مزدوجة قدرها 0.1 F m^{-2}. افترض اختزال إلكترون واحد مع Do =10^{-9} m^2s^{-1} و(Co* =1 mM (1 mol m^{-3}.

الاستبدال في المعادلتين (4.39) و (4.40) يعطي عند t=0.1 s:

$$i_D = 706nD_O{}^{1/2}C_O^*u^{2/3}t^{1/6} = 706\ (10^{-9})^{\frac{1}{2}}(1)(10^{-3}kg\ s^{-1})^{\frac{3}{2}}(0.1\ s)^{\frac{1}{6}} = 1.5 \times 10^{-6}\ A$$
$$= 1.5\ \mu A$$

$$i_c = 0.00566Cu^{2/3}t^{1/3}\ \Delta\Phi = 0.00566(1)(10^{-3}kg\ s^{-1})^{\frac{3}{2}}(0.1\ s)^{\frac{1}{3}} = 0.12 \times 10^{-6}\ A$$
$$= 0.12\ \mu A$$

وبالمثل، عند t=5 s:

$$i_D = (2.23 \times 10^{-6})t^{1/6} = \ 2.9\ \mu A$$

$$i_c = (4.66 \times 10^{-8})t^{1/3} \ = \ 0.03\ \ \mu A$$

بالنسبة للمحاليل المللي مولارية للمواد النشطة كهربيًا، يحدث الحد الأقصى للتيار في نهاية عمر القطرة، ويكون هذا التيار في الغالب فاراديًا. ومع ذلك، عندما يتم تقليل تركيز المادة النشطة كهربيًا، يظل التيار السعوي كما هو وتكون نسبة التيار الفاراداي إلى التيار السعوي أصغر. يبلغ الحد الأدنى العملي للتركيز في الاستقطاب حوالي 10 mM، حيث أنه عند هذا المستوى تكون التيارات الفارادية والتيارات السعوية قابلة للمقارنة من حيث القيمة.

مثال 4.7: افترض أن تيارًا يتم التحكم فيه بالانتشار يتدفق عند قطب زئبقي ساقط (t_d = 5 s ،u 1 mg s^{-1}) لمدة 10 دقائق وأن O يتم اختزاله بواسطة إلكترون واحد إلى R. إذا كانت الخلية تحتوي على 25 مل من O (Do = 1 mM 10^{-9} m^2 s^{-1})، فما هو جزء O الذي تم اختزاله؟

يمكن تحديد الشحنة المارة خلال قطرة واحدة عن طريق تكامل المعادلة (4.39):

$$Q = \int_0^t i_D dt = \frac{6}{7} \times 706nD_O{}^{1/2}C_O^*u^{2/3}t^{7/6}$$

باستبدال المعاملات، لدينا

$$Q = \frac{6}{7} \times 706(1)(10^{-9})^{\frac{1}{2}}(1)(1 \times 10^{-3})^{2/3}(5)^{7/6}$$

$$Q = 1.25 \times 10^{-5}\ \text{C}$$

في 10 دقائق، تسقط 120 قطرة، وبالتالي فإن إجمالي الشحنة المنقولة هو 1.25×10^{-5}كولوم. بالقسمة على ثابت فاراداي، نحصل على 1.56×10^{-8} mol، وهو ما يمثل 0.062 % من إجمالي O الموجود أصلاً. هذه النتيجة نموذجية لتقنيات الفولتاميتري. عادةً ما تكون الكمية الصافية للتحليل الكهربائي صغيرة للغاية.

تأثيرات الامتزاز على قطرة الزئبق Effects of Adsorption on the Mercury Drop

من المزايا المهمة للكهرباء بالزئبق المتساقط (d.m.e) مقارنةً بالأقطاب الصلبة هي أن كل قطرة جديدة من الزئبق تقدّم سطحًا نظيفًا تمامًا للمحلول. وبالتالي، فإن نواتج التحليل الكهربائي أو الخطوات الكيميائية اللاحقة لا تتراكم على سطح القطب إلا بمقدار ما يتكوّن خلال فترة حياة القطرة الواحدة. لذلك، تكون تأثيرات الامتزاز على (d.m.e) أكثر قابليةً للتكرار وأسهل في الدراسة والفهم مقارنة بالأقطاب الصلبة.

لنفترض أن ناتج العملية الكهروكيميائية يُمتزّ على سطح الزئبق بحيث تكون الطبقة الأحادية الأولى (monolayer) ممتزّة بقوة، بينما الطبقات التالية تُمسك بشكل ضعيف أو لا تُمتزّ إطلاقًا. وفي هذه الحالة، تتكوّن العملية الكهروكيميائية من تفاعلين محتملين:

$$\mathbf{O + ne^- \rightleftharpoons R_{ad}}$$

$$\mathbf{O + ne^- \rightleftharpoons R_{soln}}$$

إذا كان الجهد القياسي للتفاعل الثاني (حيث يبقى الناتج في المحلول) هو (E_2°)، وكانت طاقة غيبس الحرة للامتزاز هي (ΔG_{ad}^0)، فإن الجهد القياسي للتفاعل الأول يُعطى بالعلاقة:

$$\mathbf{E_1^\circ = E_2^\circ - \Delta G_{ad}^0/nF} \qquad \mathbf{(4.41)}$$

وبناءً على ذلك، إذا كانت ($\mathbf{\Delta G_{ad}^0 < 0}$)، فمن المتوقع أن يُظهر التفاعلان جهود نصف موجة مختلفة.

إذا كان تركيز المادة (O) في المحلول صغيرًا بحيث لا يتحقق تغطية كاملة للسطح (monolayer) خلال حياة القطرة، فسنلاحظ موجة عند ($\mathbf{E_1^\circ}$) ويُعطى التيار المحدود بمعادلة (4.39).

أما إذا غُطي سطح القطرة بالكامل قبل سقوطها، فسيصبح التيار محدودًا بعدد مواقع الامتزاز المتاحة، وتبقى كمية من (O) غير مختزلة بالقرب من ($\mathbf{E_1^\circ}$)، وتظهر موجة ثانية عند ($\mathbf{E_2^\circ}$). ويُعطى التيار الانتشاري الكلي للموجتين بمعادلة (4.39).

الموجة الثانية هي الموجة «العادية» لعملية غير متأثرة بالامتزاز، بينما تُعرف الموجة الأولى باسم الموجة السابقة للامتزاز (Adsorption Prewave). يحدث ظاهرة مشابهة عندما تكون المادة المتفاعلة (O) نفسها ممتزّة على سطح الزئبق (مع افتراض أن الناتج (R) غير ممتزّ).

فعند التركيزات المنخفضة من (O)، سيكون القطب مغطّى جزئيًا وتحدث العملية التالية:

$$O_{ad} + ne^- \rightleftharpoons R$$

وعندما يكون (Co*) كبيرًا بما يكفي لتحقيق تغطية كاملة للسطح، يمكن أن يحدث انتقال مباشر للإلكترونات:

$$O_{soln} + ne^- \rightleftharpoons R$$

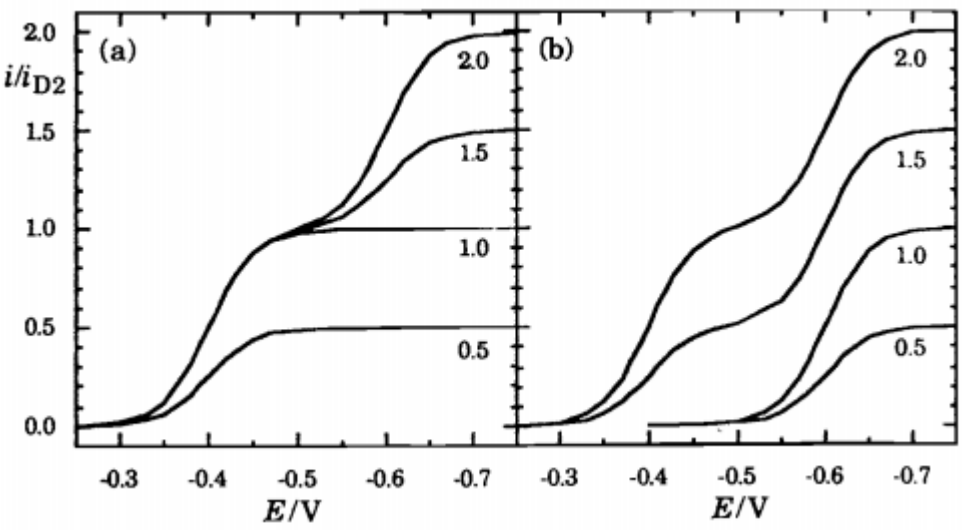
سيكون جهد العملية الأولى أكثر سلبية (إذا كانت $\Delta G_{ad}^0 < 0$)، لكن الموجة الرئيسية ستظهر فقط عند التركيزات الأعلى. وتُسمّى الموجة السالبة الأكثر سلبية الموجة اللاحقة للامتزاز (Adsorption Post-wave). ويُوضّح الشكل (4.28) ظهور كلٍّ من الموجات السابقة واللاحقة للامتزاز.

يمكن التمييز بسهولة بين هذه الموجات الناتجة عن الامتزاز وبين الموجات الناتجة عن عمليات النقل الإلكتروني العادية؛ فبالإضافة إلى ظهور الموجة العادية عند التركيزات الأعلى، تتميّز موجات الامتزاز بعلاقة فريدة مع حجم القطرة، كما أن تغير التيار خلال حياة القطرة يختلف عن السلوك الطبيعي. ولمزيد من التفاصيل، يُوصى بالرجوع إلى المراجع المتخصصة في التحليل بالبولاروغرافيا (polarography).

القمم البولاروغرافية (Polarographic Maxima):

خلال هذا الفصل، افترضنا أن الانتشار (diffusion) هو آلية النقل الوحيدة المسؤولة عن إيصال المادة الكهرو-نشطة إلى القطب.

إلا أن هناك ظروفًا معينة — تُلاحظ غالبًا عند استخدام قطب الزئبق المتساقط (d.m.e) حيث تساهم الحركة الحملية (convection) أيضًا بشكلٍ مهم في النقل الكتلي. وكما سنرى، يكون النقل الكتلي بالحمل مهمًا فقط في نطاق محدود من الجهد، ولأن الحمل يؤدي بالضرورة إلى زيادة التيار، فإن النتيجة تكون ظهور قمة (maximum) في منحنى التيار-الجهد.



شكل (4.28) المنحنيات البولاروغرافية لمختلف تراكيز المادة المتفاعلة (C_O)، حيث: (a) الناتج (R) ممتزّ على سطح الزئبق، (b) المتفاعل (O) ممتزّ. وتمثل المنحنيات النســـــب ($C_O / C_O' = 0.5, 1.0, 1.5, 2.0$)، حيث (C_O') هو التركيز الذي يؤدي إلى تغطية أحادية الطبقة (monolayer coverage) عند لحظة سقوط القطرة.

وقد تم تحديد ثلاثة أنواع من القمم البولاروغرافية:

النوع الأول (Type I Maxima):

هو الأكثر وضوحًا وشيوعًا.

بدلًا من أن يزداد التيار تدريجيًا مع الجهد عبر الموجة، يبدو وكأنه يصبح "غير منتظم"، خاصة في الجزء الصاعد من الموجة، ثم يختفي فجأة عند منطقة التيار المحدود بالانتشار. ورغم مظهره العشوائي، فإن هذا السلوك يكون في الغالب قابلاً للتكرار.

ينشأ هذا النوع من القمم نتيجة اختلافات في التوتر السطحي عبر سطح القطرة، والتي تعكس اختلافات في فرق الجهد بين القطب والمحلول بسبب عدم تجانس كثافة التيار على سطح الزئبق. تكون كثافة التيار أعلى عند أسفل القطرة مقارنةً بـ"عنقها"، حيث يُحجب السطح جزئيًا بواسطة الأنبوب الشعري.

يمكن تقليل قمم النوع الأول عبر:

- زيادة موصلية المحلول (أي بزيادة تركيز الإلكتروليت الداعم)،
- خفض التيار (أي بتقليل تركيز المادة الكهرو-نشطة)،
- أو تثبيت الواجهة القطب-المحلول بإضافة مادة خافضة للتوتر السطحي مثل الجيلاتين أو Triton X-100 (إيثير فينيل الأوكتيل البولي إيثيلين غليكولي).

النوع الثاني (Type II Maxima):

ينتج عن حركة داخل قطرة الزئبق نفسها. إذا تدفق الزئبق من الأنبوب بسرعة كبيرة، فإن الزئبق الجديد يتجه إلى قاع القطرة ثم يصعد على الجوانب، فينمو حجم القطرة طوليًا بدلًا من أن يتوسع شعاعيًا. وهذا الجريان الداخلي للزئبق يؤدي إلى سحب الطبقة السطحية معه، مما يسبب خلطًا بالحمل في المحلول المحيط. وتكون قمم النوع الثاني أقل وضوحًا، إذ إن مساهمة الحمل في النقل الكتلي ضعيفة التغير مع الجهد، وقد تمر هذه الظاهرة دون ملاحظة في كثير من الحالات. وتعتمد قمم النوع الثاني على **معدل تدفق الزئبق** (u)، ويمكن تمييزها عند انحراف سلوك التيار عن **معادلة إلكوفي** (Ilkovićć Equation).

النوع الثالث (Type III Maxima):

تنشأ من الامتزاز غير المتجانس للمواد الخافضة للتوتر السطحي على سطح الزئبق، مما يؤدي إلى تباين في التوتر السطحي وبالتالي إلى تدفق موضعي بالحمل في المنطقة القريبة من القطرة. وتشبه هذه القمم النوع الأول، ويمكن أيضًا تقليلها أو التخلص منها بإضافة مادة خافضة للتوتر السطحي تنافسية.

تُلاحظ القمم البولاروغرافية عادةً في المحاليل المائية أكثر من المذيبات العضوية، ويُعزى ذلك إلى أن سطح الزئبق كاره للماء (hydrophobic)، مما يجعله حساسًا للمواد الخافضة للتوتر السطحي في الأوساط المائية، في حين أن كثيرًا من المذيبات العضوية نفسها تمتز جزئيًا على سطح الزئبق، مما يقلل من حدوث هذه القمم.

4.6 التعديلات في البولاروغرافيا (Polarographic Variations)

منذ ابتكار التحليل البولاروغرافي في عشرينيات القرن الماضي، تم تطوير العديد من التحسينات والأدوات لرفع جودة شكل البولاروغرام وزيادة الحساسية (sensitivity) و/أو القدرة على الفصل (resolution). في هذا القسم، سنناقش خمسًا من هذه التحسينات، بدءًا من أبسطها.

1. البولاروغرافيا المستخلصة بالتيار المستمر (Sampled D.C. Polarography)

أبسط تعديل في البولاروغرافيا يُعرف باسم التحليل البولاروغرافي المستخلص أو "التذوقي" (tast polarography). في هذه الطريقة، يُطبّق على الخلية تدرج جهدي (voltage ramp) كما في البولاروغرافيا التقليدية، لكن بدلاً من قياس التيار بشكل مستمر، يُقاس لفترة قصيرة جدًا في الجزء الأخير من حياة القطرة. يُحوَّل الجهد المتناسب مع التيار المقاس إلى إشارة تُسجل وتُحتفظ بها حتى تُؤخذ العينة التالية من التيار. ويجب أن يكون تساقط القطرات متزامنًا مع توقيت دائرة أخذ العينات، بحيث يتم أخذ القياس في نفس اللحظة النسبية من حياة كل قطرة.

تعمل هذه الطريقة على إلغاء عرض التيار في بداية حياة القطرة (حيث تكون المكونات السعوية كبيرة)،وتركّز فقط على التيار في نهاية حياة القطرة، حيث تسود المكونات الفارادية (faradaic). هذه الاستراتيجية لا تحسّن الحساسية بحد ذاتها، لكنها تحسّن نسبيًا نسبة الإشارة إلى الضوضاء، مما يجعل تحليل البولاروغرام أسهل وأكثر وضوحًا. ويُظهر الشكل (b4.29) مثالًا على بولاروغرام مستخلص بالتيار المستمر.

2. البولاروغرافيا النبضية (Pulse Polarography)

تتمثل إحدى نقاط الضعف في كل من البولاروغرافيا التقليدية والمستخلصة بالتيار المستمر في أنها تسمح بمرور التيار الفارادي خلال فترة من حياة القطرة يكون فيها التيار السعوي كبيرًا جدًا. وقد تم تحقيق تحسّن ملحوظ بفضل تقنية تُعرف باسم البولاروغرافيا النبضية (Pulse Polarography)، التي قدمها Barker عام 1960.

في هذه الطريقة، يُطبّق على الخلية تتابع من النبضات الجهدية (voltage pulses) كما هو موضح في الشكل (4.30). يُزامن زمن تساقط القطرات مع هذه النبضات، التي تزداد في السعة بمعدل مشابه للتدرج الجهدي المستخدم في البولاروغرافيا التقليدية. الاستجابة الكلية للتيار الناتجة عن هذا التتابع تحتوي على مكون سعوي كبير، ولكن يتم قمعه إلى حد كبير من خلال أخذ العينة متأخرًا في عمر النبضة، أي بعد أن يكون التيار السعوي قد تلاشى تقريبًا. ويُحوَّل التيار المقاس إلى جهد يُحتفظ به ويُرسل إلى المسجّل حتى تؤخذ العينة التالية. ويكون شكل البولاروغرام النبضي (الشكل c4.29) مشابهًا جدًا للبولاروغرام المستخلص بالتيار المستمر. وكما رأينا في اشتقاق معادلة إلكوفي (Ilković Equation)، يتغير التيار مع الزمن بسبب:

- تغير مساحة القطب بمرور الوقت، و
- نمو طبقة الانتشار (diffusion layer) تدريجيًا.

في البولاروغرافيا النبضية، لا يتدفق أي تيار تقريبًا حتى أواخر حياة القطرة، لذلك تكون طبقة الانتشار أرق كثيرًا في اللحظة التي يُقاس فيها التيار.

يمكن التعبير عن التيار المقاس بالعلاقة التقريبية:

$$i\infty = t_1^{2/3}\, t_2^{-1/2}$$

حيث: (t_1): عمر القطرة عند لحظة القياس (يحدد مساحة القطب)، (t_2): الزمن بين تطبيق النبضة وقياس التيار (يحدد سُمك طبقة الانتشار).

مثلاً، إذا كانت مدة سقوط القطرة 5 ثوانٍ، وتُطبَّق النبضة خلال آخر 50 مللي ثانية من عمرها، ويُقاس التيار خلال آخر 10 مللي ثانية من النبضة، فإن:

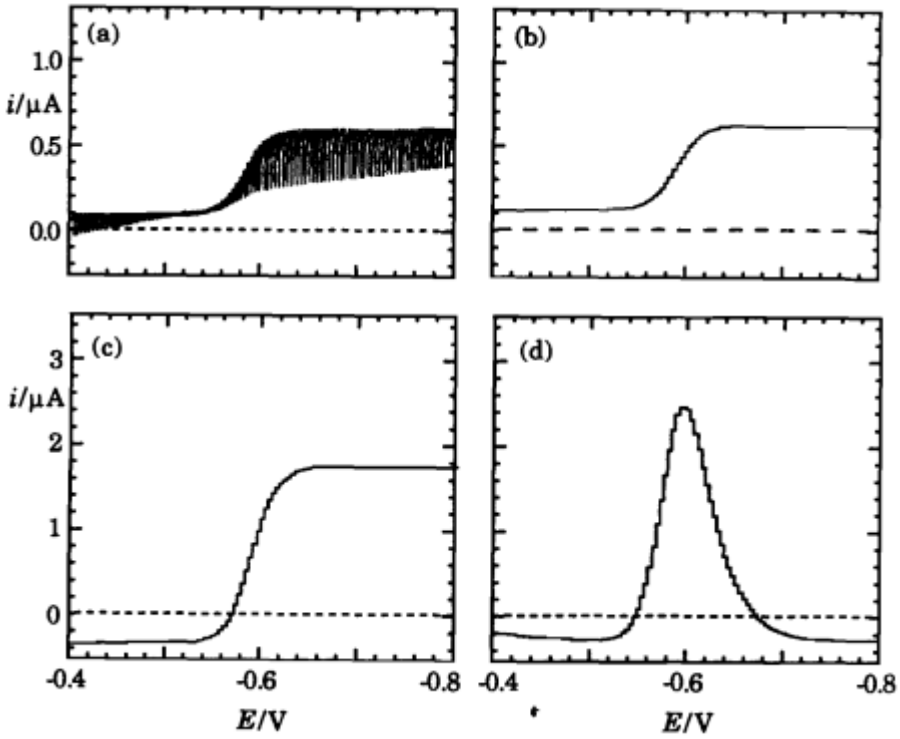
$$t_1^{2/3}\, t_2^{-1/2} = 14.6$$

أما في البولاروغرافيا المستخلصة بالتيار المستمر، حيث (t_1 = 4.99 s = t_2)، فإن:

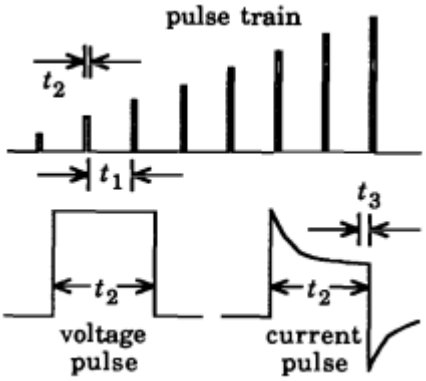
$$t_1^{2/3}\, t_2^{-1/2} = 1.31$$

مما يُظهر بوضوح أن البولاروغرافيا النبضية تعطي تيارًا أعلى بكثير بسبب الانتشار الأسرع في لحظة القياس. وبالتالي، يكون التيار المقاس في البولاروغرافيا النبضية أكبر بنحو عشر مرات من التيار المقاس في البولاروغرافيا المستخلصة بالتيار المستمر (sampled D.C.).

أما المساهمة السعوية (capacitive contribution) في التيار فهي تقريبًا متساوية في كلتا الطريقتين، لذلك تتحسن نسبة الإشارة إلى الضوضاء (signal-to-noise ratio) بمقدار يقارب عشرة أضعاف، وتصبح حدود الكشف (detection limits) أقل تقريبًا بعشر مرات.



الشكل 4.29 : (a) بولاروغرام بالتيار المستمر (D.C.).و (b) بولاروغرام مستخلص بالتيار المستمر (Sampled D.C). و (c) بولاروغرام نبضي (Pulse Polarogram). و (d) بولاروغرام نبضي تفاضلي (Differential Pulse Polarogram), المحلول: ($Cd(NO_3)_2$, {0.1 mM) في (0.10 M) من كلوريد البوتاسيوم المائي (KCl). والجهود مقاسة بالنسبة إلى القطب المرجعي القياسي من نوع S.C.E. وزمن سقوط القطرة: 2 ثانية ومعدل المسح: 2 ملي فولت/ثانية ($2mV{\cdot}s^{-1}$) . وارتفاع النبضة التفاضلية: 10 ملي فولت (10 mV).



الشكل 4.30: تتابع النبضات في البولاروغرافيا النبضية (Pulse Train for Pulse Polarography):

- t_1 = زمن سقوط القطرة (0.5 – 5 ثوانٍ)
- t_2 = عرض النبضة (حوالي 50 مللي ثانية)
- t_3 = زمن أخذ العينة للتيار (حوالي 10 مللي ثانية)

كان جيفري سي. باركر (Geoffrey C. Barker, 1915–) عضوًا في الهيئة العلمية التابعة لمؤسسة أبحاث الطاقة الذرية في هارول (Harwell – إنجلترا).

يُعرف بكونه مخترعًا مبتكرًا في التقنيات الآلية الكهروكيميائية. ويُنسب إليه تطوير عدد من الأساليب التحليلية، منها:

- البولاروغرافيا الموجية المربعة (Square Wave Polarography)(التي أدّت إلى تطوير البولاروغرافيا النبضية التفاضلية)،
- البولاروغرافيا النبضية العادية (Normal Pulse Polarography)،
- الفولطامتري بالتجريد الأنودي (Anodic Stripping Voltammetry), إضافةً إلى العديد من التقنيات الأخرى.

جيفري سي. باركر
Geoffrey C. Barker, 1915

تعطي البولاروغرافيا النبضية منحنيات تيار–جهد مشابهة نوعيًا لتلك الناتجة عن البولاروغرافيا المستخلصة بالتيار المستمر ، وذلك عندما يكون الشكل المختزل من الزوج (reduced species) غائبًا في المحلول الكتلي (كما افترضنا سابقًا).

لكن عندما تكون $C_R^* \neq 0$، أي عند وجود تيار أنودي (anodic current) في الجهد الابتدائي، تصبح الحالة أكثر تعقيدًا. غير أن هذه التعقيدات يمكن استغلالها بشكلٍ مفيد؛ فقد وصف Osteryoung و Kirowa-Eisner تقنية تُعرف باسم البولاروغرافيا النبضية العكسية (Reverse Pulse Polarography)، حيث يكون تتابع النبضات بمثابة صورة مرآوية تقريبًا لما هو موضح في الشكل (4.30)،

أي أن الجهد الساكن (resting potential) يكون على هضبة الانتشار للموجة، وتُطبّق سلسلة من النبضات الموجبة الاتجاه ذات سعة تتناقص خطيًا.

البولاروغرافيا النبضية التفاضلية (Differential Pulse Polarography)

تقنية نبضية أخرى تتميّز بنسبة إشارة إلى ضوضاء عالية (signal-to-noise ratio)، وتستخدم تتابع نبضات (pulse train) كما هو موضّح في الشكل (4.31). في هذه الطريقة، تُضاف نبضات جهد صغيرة السعة إلى تدرّج جهدي أساسي (ramp voltage).

يُقاس التيار مرتين خلال حياة القطرة:

1. مرة قبل تطبيق النبضة مباشرةً،
2. ومرة أخرى في نهاية فترة النبضة.

يُحوَّل كل من هذين التيارين إلى جهـــــــد تماثلي (analog voltage)، ثم تُجرى عملية طرح بينهما، ويُرسل الفرق الناتج إلى المسجّل (recorder) حتى تســـــــقط القطرة التالية. وتُعرف هذه التقنية باســـــــــم البولاروغرافيا النبضية التفاضلية (Differential Pulse Polarography)، وتنتج منحنىً يشبه المشتقة الأولى (first derivative) لموجة البولاروغرافيا بالتيار المستمر (D.C. polarographic wave). وعندما تصبح سعة النبضة $\Delta E < 0$، يُصبح المنحنى مطابقًا تمامًا للمشتقة الأولى، لكن عندها تكون الإشارة أيضًا مساوية للصفر، ولذلك تُستخدم عمليًا نبضات ذات سعات تتراوح بين 5 و50 ملي فولت.

عند رسم التيار التفاضلي مقابل الجهد، يُلاحظ أن جهد القمة (peak potential) ينزاح عن جهد نصف الموجة ($E_{1/2}$) بمقدار ($-\Delta E/2$):

- أي أن النبضة السالبة ($\Delta E < 0$) تُزحزح القمة نحو جهود أكثر إيجابية،
- بينما النبضة الموجبة تُزحزحها نحو جهود أكثر سلبية.

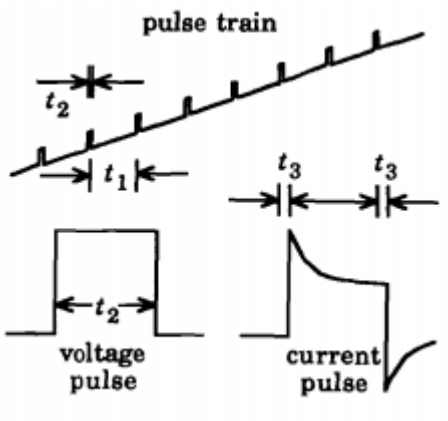
يُعرض مثال نموذجي على ذلك في الشكل (d4.29).

خصائص التيار التفاضلي:

يكون تيار القمة التفاضلي (differential pulse peak current) متناسبًا مع تركيز المادة الكهرو-نشطة في المحلول الكتلي، تمامًا كما هو الحال مع التيار الانتشاري (diffusion current) في البولاروغرافيا بالتيار المستمر.

لكن حدود الكشف (detection limits) في هذه التقنية أقل بكثير تصل إلى نحو 0.1 ميكرو مولار (1μM) أو أقل في الحالات المثالية.

ويُعزى هذا التحسّن إلى الحدّ الكبير من التيار السعوي للشحن (capacitive charging current).

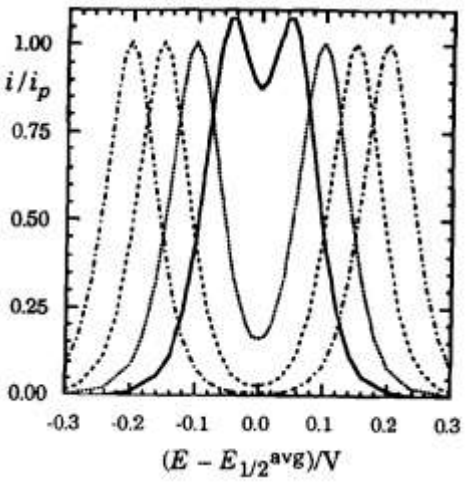


الشكل 4.31: تتابع النبضات، والجهد، ونبضات التيار في البولاروغرافيا النبضية التفاضلية: يُظهر الشكل تتابع نبضات الجهد والزمن (pulse train vs. time). و يوضّح أن التيار يُقاس مرتين: قبل النبضة وفي نهاية عمر النبضة.
والنتيجة النهائية تمثّل الفرق التفاضلي في التيار لكل قطرة.

نظرًا لأن شكل الإشارة الناتجة يشبه المشتقة الأولى، فإن الإشارة تعود إلى خط الأساس بعد كل ذروة، مما يجعل الذروات المتعاقبة للتيار في نظام متعدد المكونات أكثر وضوحًا وتمايزًا مقارنةً بموجات البولاروغرافيا ذات التيار المستمر .(d.c. polarography) يظهر هذا التأثير بوضوح في الشكل 4.32، حيث تم رسم بولاروغرامات نبضية تفاضلية لنظام مكوّن من عنصرين، بحيث تكون:

- تركيزات الأنواع المؤكسدة ($C_{O1}\} = C_{O2}$) :
- تركيزات الأنواع المختزلة ($C_{R1}\} = C_{R2} = 0$) :
- عدد الإلكترونات المنقولة ($n_1 = n_2 = 1$) :
- فروق الجهد نصف الموجي$E_{1/2} = 0.1$:، 0.2، 0.3، و0.4 فولت

وعند المقارنة مع الشكل 4.4، يتضح بما لا يدع مجالًا للشك أن **دقة التحليل في البولاروغرافيا النبضية التفاضلية** تفوق بشكل ملحوظ دقة البولاروغرافيا ذات التيار المستمر، خاصةً عندما تنتج عدة مكونات موجات متقاربة في الجهد.



الشكل 4.32 مخططات بولاروغرام نبضية تفاضلية محسوبة لنظام ثنائي المكونات، يوضح تأثير فصل جهد نصف الموجة، $\Delta E\ 1/2 = 0.1$ (خط متصل)، 0.2 (خط منقط)، 0.3 (خط متقطع)، و0.4 فولت (خط منقط-متقطع).

تُظهر الرسوم أن الفصل بين القمم يزداد تدريجيًا كلما زاد فرق جهد نصف الموجة.

البولاروغرافيا بالموجة المربعة (Square Wave Polarography)

في تقنية البولاروغرافيا النبضية التفاضلية (Differential Pulse Polarography)، يُضبط الزمن بين النبضات (t_1 في الشكل 4.31) بحيث يساوي زمن سقوط قطرة الزئبق في القطب المتساقط (d.m.e.). وعليه، فإن معدل تكرار النبضات (pulse repetition rate) يكون عادة في حدود 0.1 إلى 1 هرتز. وإذا رُفع معدل التكرار إلى30 هرتز، فإن عدة نبضات يمكن تطبيقها خلال حياة القطرة الواحدة، ويمكن عندها مسح (scan) مدى من الجهد يصل إلى عدة مئات من الميلي فولت خلال فترة سقوط واحدة.

يُستخدم هذا المبدأ في البولاروغرافيا بالموجة المربعة (Square Wave Polarography)، حيث تكون النبضات الموجبة والسالبة المتعاقبة (كما في الشكل 4.31) متساوية في العرض بحيث ($t_2 \approx t_{1/2}$). وبذلك يكون الجهد المطبق على الخلية مسحًا جيهديًا معدلًا بموجة مربعة (square-wave-modulated potential scan). فعلى سبيل المثال، إذا كانت تردد الموجة المربعة 30 هرتز، وكانت كل نبضة متتالية تزيد الجهد المستمر (d.c. potential) بمقدار 5 ملي فولت، فإن معدل المسح (scan rate) يصبح: $150\ mV\ s^{-1}$, وهو معدل يماثل المعدلات المعتادة في التحليل الفولطاميتري الدوري (cyclic voltammetry).

تُتبع في القياس نفس إستراتيجية البولاروغرافيا النبضية التفاضلية:

- يُقاس التيار في نهاية النبضات الموجبة والسالبة المتعاقبة،
- ثم يُطرح أحدهما من الآخر،
- وتُرسم النتيجة كدالة في الجهد المستمر.

ينتج عن ذلك بولاروغرام بالموجة المربعة يشبه جدًا البولاروغرام النبضي التفاضلي في الشكل والمحتوى.

القياس الآلي والمعالجة الإلكترونية

نظرًا لأن تردد النبضات مرتفع، فإن أجهزة التسجيل التقليدية (مثل المسجلات الورقية البطيئة أو مضخمات الجهد العادية) لا تستطيع تتبّع البيانات بهذه السرعة. لذا، تُستخدم في العادة وحدات تحكم دقيقة (Microprocessors) لتوليد شكل الموجة المطلوب؛ في هذه الحالة، يكون المسح المستمر (d.c. scan) في صورة سلمية (staircase) بدلاً من كونه تدرجًا خطيًا (ramp)، وتُسجّل إشارة التيار رقميًا.

يسمح هذا الترتيب بإجراء عدة تجارب متتالية على قطرات متعددة، ثم تُجمع الإشارات الناتجة لتحسين نسبة الإشارة إلى الضوضاء (signal-to-noise ratio).

الحدود والكفاءة

تُعادل حدود الكشف (Detection Limits) في البولاروغرافيا بالموجة المربعة تلك الموجودة في البولاروغرافيا النبضية التفاضلية، أي نحو 0.1 ميكرو مولار (µM) في الحالات المثالية، لكنها تتميز بأن زمن جمع البيانات أقصر بكثير.

ومن مزايا هذه التقنيات النبضية أنها — عند التعامل مع أزواج كهروكيميائية قابلة للانعكاس (reversible couples) تعمل بكفاءة مماثلة سواء استُخدم قطب متساقط (d.m.e.) أو قطب ثابت (stationary electrode).

في البولاروغرافيا النبضية العادية، يقضي القطب معظم وقته عند جهد ابتدائي يكون فيه التيار صغيرًا جدًا، وبالتالي يمر تيار إجمالي ضئيل، مما يسمح بتجدد طبقة الانتشار (diffusion layer) بين النبضات.

أما البولاروغرافيا بالموجة المربعة، فتتعامل مع القطب المتساقط كما لو كان قطبًا ثابتًا، وبذلك يمكن تطبيقها بكفاءة على أقطاب ثابتة حقيقية، مع ضرورة وجود فترة استراحة قصيرة بين عمليات المسح للسماح بتبدد طبقة الانتشار.

القطب الزئبقي الثابت (Static Mercury Drop Electrode - S.M.D.E)

تُعد هذه التقنية تطورًا حديثًا ومهمًا في تصميم الأقطاب الزئبقية المتساقطة. في هذا الجهاز، يُستخدم أنبوب شعري واسع الفتحة ويتحكم مضخّـة بتدفق الزئبق.

يمكن تشغيله في وضعين:

1. إنتاج قطرة معلقة وثابتة (stationary hanging drop)،
2. أو تشغيل المضخة بشكل متقطع (نبضي) لمحاكاة سلوك القطب المتساقط التقليدي (d.m.e.).

يمكن أن تتراوح مدة القطرة (drop time) من0.1 ثانية فقط إلى أي زمن أطول مطلوب. وبسبب اتساع الأنبوب الشعري، تنمو القطرة في حوالي 50 مللي ثانية ثم تبقى ثابتة في الموقع وبمساحة ثابتة بعد ذلك.

عند استخدام القطب الزئبقي الثابت (s.m.d.e.) في البولاروغرافيا المستخلصة بالتيار المستمر (sampled D.C. polarography)، ويُقاس التيار على قطب ثابت، مما يُزيل فعليًا التيار السعوي للشحن (capacitive charging current). كما يمكن قياس التيار بعد فترة قصيرة جدًا من تكوين القطرة، أي قبل أن تُستنزف طبقة الانتشار.

وجد Bond وJones (المرجع 33) أنه عند استخدام s.m.d.e. في البولاروغرافيا المستخلصة بالتيار المستمر، تكون حدود الكشف في حدود 0.1 ميكرو مولار (µM) لأيونات الكادميوم Cd^{+2} والنيكل Ni^{+2}، وهي نتائج مماثلة لما يُحقَّق في البولاروغرافيا النبضية التفاضلية باستخدام القطب الزئبقي المتساقط العادي. ولا تؤدي التقنيات النبضية إلى تحسّن إضافي في الحساسية عند استخدام القطب الزئبقي الثابت.

ملاحظات حول المذيبات العضوية

يمتلك القطب الزئبقي الثابت مزايا كبيرة في المحاليل المائية، لكنه غالبًا غير عملي في المذيبات العضوية. فالمذيبات العضوية تكون عادة أكثر قدرة على ترطيب الزئبق (wetting) من الماء، مما يؤدي إلى تسلل المذيب داخل الأنبوب الشعري الواسع، حاملاً معه المواد المذابة (solutes)، الأمر الذي يُسبّب تلوثًا يصعب التخلص منه.

4.7 القطب القرصي الدوّار (The Rotating-Disk Electrode)

يمتلك القطب الزئبقي المتساقط (D.M.E.) العديد من المزايا المهمة، ولعل من أبرزها أن التيار لا يعتمد على الزمن أثناء تسجيل البولاروغرام (أي استقرار التيار بمرور الوقت). ومع ذلك، توجد بعض القيود، مثل سهولة تأكسد الزئبق نسبيًا. وأحد الأساليب لتجاوز هذا القيد من دون فقدان خاصية ثبات الإشارة مع الزمن، هو صنع القطب من معدن خامل (inert metal) مثل البلاتين، واستخدام هذا القطب لتحريك المحلول بطريقة قابلة للتكرار بحيث تتم التجربة في ظروف حالة مستقرة (steady-state conditions). وتمت تجربة عدة تصاميم للأقطاب لتحقيق هذا الهدف. فعلى سبيل المثال، في القطب البلاتيني الدوّار (rotating platinum electrode)، يُثبَّت سلك بلاتيني رفيع على جانب قضيب زجاجي يُدار بحيث يمسح القطب المحلول أثناء الدوران. وقد أمكن الحصول على منحنيات تيار–جهد مستقرة وقابلة للتكرار (المرجع 34)، إلا أن حل المشكلة الهيدروديناميكية نظريًا في هذه الحالة تبيّن أنه صعب للغاية.

كما جُرّبت تصاميم أخرى مشابهة، مثل الأسلاك المهتزة (vibrating wires)، والحلقات الدوّارة (rotating loops)، وغيرها من الأجهزة التجريبية.

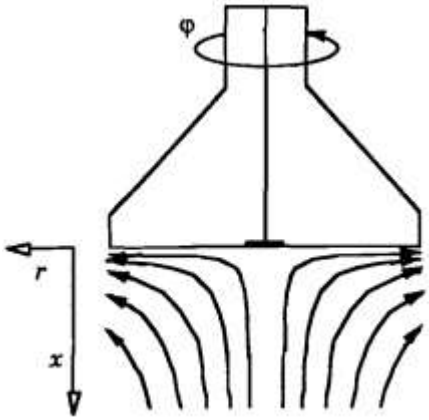
القطب القرصي الدوّار (R.D.E)

في السنوات الأخيرة، تركّز تطوير الأقطاب المتحركة على ما يُعرف بـ القطب القرصي الدوّار (Rotating-Disk Electrode)، والموضح تخطيطيًا في الشكل (4.11). يمكن تصنيع هذا القطب من أي مادة موصلة تقريبًا، لكن المواد الأكثر شيوعًا هي: البلاتين (Pt)، الذهب (Au)، والكربون الزجاجي (Glassy Carbon).

الهيدروديناميكا في القطب القرصي الدوّار (Hydrodynamics of the Rotating Disk)**

عندما يدور القطب، تتحرّك الطبقات المجاورة من المحلول بفعل قوة السحب اللزجة (viscous drag)، ويُطرَد المحلول بعيدًا عن محور الدوران نتيجة القوة الطاردة المركزية (centrifugal force). ويُستبدل هذا المحلول المطرود بتدفق عمودي على سطح القطب قادم من أسفل.

وبذلك يعمل القرص الدوّار كمضخّة صغيرة، تسحب المحلول من الأسفل ثم تدفعه نحو الخارج بعيدًا عن السطح، كما هو موضّح تخطيطيًا في الشكل (4.33).



الشكل 4.33 : رسم تخطيطي يُظهر اتجاهات حركة المحلول حول القطب القرصي الدوّار: يتحرك السائل صعودًا نحو سطح القطب، ثم يندفع خارجه شعاعيًا بعيدًا عن محور الدوران.

المعادلات الهيدروديناميكية

يمكن حلّ المسألة هيدروديناميكيًا للحصول على مكونات سرعة المحلول. وباستخدام الإحداثيات الأسطوانية (r, φ, x)، تُعبَّر مركّبات السرعة كسلاسل قوى في (x) على النحو التالي:

$$v_r = \omega r[a(x/_{xH}) - \frac{1}{2}(x/_{xH})^2 - \frac{1}{3}b(x/_{xH})^3 + \cdots] \qquad (4.42a)$$

$$v_\varphi = \omega r[1 + b(x/_{xH}) - \frac{1}{3}a(x/_{xH})^3 + \cdots] \qquad (4.42b)$$

$$v_r = \sqrt{\omega r}\,[a(x/_{xH})^2 - \tfrac{1}{3}(x/_{xH})^3 - \tfrac{1}{6}b(x/_{xH})^4 + \cdots] \qquad (4.42c)$$

حيث:

- (a = 0.510)
- (b = -0.616)
- (ω): السرعة الزاوية بالـ راديان/ثانية (تساوي (2π) مضروبة في تردد الدوران بالهرتز).
- (xH): سمك الطبقة الهيدروديناميكية (Hydrodynamic Layer Thickness) ويُعطى بالعلاقة:

$$xH = \sqrt{v/\omega}$$

حيث أن ($v=\frac{\eta}{b}$) تمثل **اللزوجة الحركية** (kinematic viscosity) للمحلول، إذ أن:

- وحدات معامل اللزوجة (η)هي: كغ·م$^{-1}$·ث$^{-1}$

- وحدات الكثافة (ρ) هي: كغ·م$^{-3}$

وبالتالي، فإن وحدات (v) تكون: م^{2}·ث$^{-1}$، وهي نفس وحدات **معامل الانتشار** .(diffusion coefficient)أما (XH فهو يُقاس بوحدة **المتر**.

خواص سرعة المحلول

تكون مركّبة السرعة في اتجاه (x) سالبة (أي متجهة نحو القطب)، وتزداد في المقدار مع ازدياد النسبة ($x/_{xH}$)، وتقترب من القيمة الحدّية:

$$v_x(\infty) = -0.884\sqrt{\omega v}$$

وعندما (∞) v_x 0.8 = v_x , x = 3.6xH, يُؤخذ هذا الموضع كقياس لسمك الطبقة الهيدروديناميكية الفعالة. ففي محلول مائي حيث: xH=0.063 mm, . وعند سرعة دوران V=10^{-6} m^{2}s^{-1} نحصل على: ω = 250 rad s^{-1} .

وبذلك يكون سمك الطبقة الهيدروديناميكية الكلي ≈ 0.23 mm تحت هذه الظروف. ويلاحظ أن هذا السمك يتناقص بزيادة سرعة الدوران، إذ لا يتمكن المحلول من مجاراة حركة القطب عند السرعات العالية جدًا.

القيود العملية على سرعة الدوران

استُنبطت معادلات (4.42) بافتراض أن نصف قطر القرص كبير مقارنة بسمك الطبقة الهيدروديناميكية. في القطب العملي النموذجي (انظر الشكل 4.11):

- قطر القرص الفعّال ≈ 2 مم،
- بينما قطر القرص الكامل (مع العازل) ≈ 2 سم.

كقاعدة عامة، يمكن قبول سمك طبقة هيدروديناميكية يصل إلى عُشر نصف قطر القرص تقريبًا (≈ 1 مم). وهذا يفرض حدًا أدنى لسرعة الدوران يقارب 10 راديان/ثانية (أي حوالي 100 دورة في الدقيقة). أما الحد الأعلى فيُحدد بواسطة شرط جريان طبقي (laminar flow)، إذ يؤدي الدوران المفرط إلى اضطراب (turbulence) في المحلول، فتفشل المعادلات السابقة في وصف النظام. وعمليًا، يبدأ الاضطراب عادة عند سرعات أكبر من 1000 راديان/ثانية (≈ 10,000 دورة/دقيقة).

خاصية مهمة في الجريان

من السمات المفاجئة والمفيدة أن مركّبة السرعة في الاتجاه (x) مستقلة عن الإحداثيين (r) و(φ). أي أن سرعة المحلول العمودية على سطح القطب موحّدة على كامل مساحة القرص. أما على السطح نفسه، فالمركّبة الوحيدة غير الصفرية هي (vφ)، وهي تعبّر عن حركة المحلول مع القرص بسرعة زاوية تساوي (ω).

انتقال الكتلة إلى القطب القرصي الدوّار (Mass Transport to the Rotating Disk)

في تجربة تستخدم القطب القرصي الدوّار (R.D.E.)، يُنقل المتفاعل إلى سطح القطب بواسطة آليتين متزامنتين:

1. الانتشار (Diffusion)،
2. الحمل القسري (Forced Convection).

تُستمد معادلة النقل الكتلي من القانون الثاني لفِك (Fick's Second Law) مع إضافة حدّ يمثل تأثير الحمل القسري، فتأخذ الصورة:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = -D\frac{\partial^2 C}{\partial x^2} - v_x \frac{\partial C}{\partial x} \qquad (4.43)$$

وبما أن السرعة (v_x) مستقلة عن الإحداثي (r)، ونحن مهتمون فقط بالنقل نحو القطب (أي على طول المحور (x))، فيمكن اختزال المسألة إلى بعد واحد فقط (one-dimensional equation). ومن المزايا الكبرى لاستخدام القطب القرصي الدوّار

أن التجربة تتم في ظروف حالة مستقرة (steady-state conditions)، أي أن $(\frac{\partial C}{\partial t} = 0)$، فتُبسَّط المعادلة إلى:

$$D\frac{\partial^2 C}{\partial x^2} = v_x \frac{\partial C}{\partial x}$$

تطبيق التقريب والتحليل الرياضي

نستخدم تقريبًا مقبولًا للسرعة:

$$v_x = a - \sqrt{\omega v (x/_{xH})^2}$$

صالح عندما $(x/_{xH} < 0.2)$ مع شرط الحدّ: C → C* as x → ∞

ولتبسيط الحل، نعرّف المتغيّر اللابُعدي:

$$\boldsymbol{u = (a/D)^{1/3}, \omega^{1/2}\, \nu^{-1/6}\, x}$$

فتصبح المعادلة:

$$\frac{\partial^2 C}{\partial u^2} = \mathrm{u}\ \frac{2\partial C}{\partial u}$$

بإعادة تعريف:

$$C' = dC\ /du_1$$

نحصل على:

$$\int_{C_{0'}}^{C\prime} \frac{dC\prime}{C\prime} = -\int_{O}^{u} u^2 du$$

وبالدمج:

$$\mathrm{Ln}(C'/\ CO') = u^3/3$$

أو:

$$\frac{dC}{du} = \left(\frac{dC}{du}\right)_0 \exp\left(-u^3/3\right)$$

نُجري تكاملًا ثانيًا:

$$C'(x) = C'(0) + \left(\frac{dC}{du}\right)_0 \int_0^{u(x)} \exp\left(-u^3/3\right) du \qquad (4.44)$$

اشتقاق التركيز عند السطح

لإيجاد الاشتقاق عند سطح القطب $\left(\left(\frac{dC}{du}\right)_0\right)$، ونمد حدود التكامل إلى ما لا نهاية ونستخدم شرط الحد: $C(x) \rightarrow C^*$, as $x \rightarrow \infty$ فتكون المعادلة:

$$3^{-\frac{1}{3}} \int_0^{u(x)} \exp\left(-\frac{u^3}{3}\right) du = \gamma^{4/3} = 0.893$$

ويُعبَّر التكامل بدلالة دالة غاما (Gamma Function):

$$C^* - C(0) = 3^{-\frac{1}{3}}\, \gamma^{4/3}\, \left(\frac{dC}{du}\right)_0$$

إذن:

$$C^* - C(0) = 1.288\left(D/a\right)^{\frac{1}{3}}\, \omega^{1/2}\, v^{1/6}\, \left(\frac{dC}{du}\right)_0$$

وبالعودة إلى المتغيّر الفيزيائي (x):

$$(\frac{dC}{du})_0 = \frac{C^* - C(0)}{XD}$$

سماكة طبقة الانتشار (Diffusion Layer Thickness)

عند قيم (xD) الصغيرة، يمكن افتراض تدرّج تركيزي خطي:

$$xD = 1.288\ (D/a)^{1/3},\ \omega^{1/2}\ v^{-1/6}$$

أو بإدخال a = 0.510،

$$xD = 1.61\ (D)^{1/3},\ \omega^{1/2}\ v^{-1/6} \qquad (4.45)$$

حيث (D) تمثّل سمك طبقة الانتشار. وتكون نسبة سمك طبقة الانتشار إلى الطبقة الهيدروديناميكية:

$$xD\ /\ xH = 1.61\ (D/v)^{1/3}$$

في محلول مائي نموذجي حيث :

$$(D \approx 10^{-9} m^2 s^{-1},\ v \approx 10^{-6}\ m^2 s^{-1})\ xD/xH \approx 0.16$$

وهذا يتوافق مع الافتراض السابق بأن الشكل الخطي من المعادلة (c4.42) يمكن استخدامه في (4.43). وهذه النتيجة تُبسط كثيرًا الحسابات العملية لتجارب القطب القرصي الدوّار. وكان من الممكن الحصول على نفس النتيجة لو أهملنا مصطلح الحمل القسري في المعادلة (4.43) وحللنا المعادلة البسيطة :

$$D\frac{\partial^2 C}{\partial x^2} = 0$$

سنلجأ إلى هذا التبسيط في الفصلين الخامس والسادس. لننظر الآن في عملية القطب القياسية :

$$O + n\ e^- \rightarrow R$$

يكون تدفّق المادة المتفاعلة (O) عند السطح:

$$J_O(0) = -D_O\ (\frac{dC}{du})_0$$

أي:

$$J_O(0) = -D_O\ \frac{C^* - C(0)}{XD}$$

ومنها يُحسب التيار:

$$i = -nFA\, J_O(0)$$

أي:

$$i = nFA\, (D_O/\, xD)\, [C_O^* - C_O(0)]$$

وعندما يكون الجهد سالبًا بما فيه الكفاية بحيث ($C_O(0) = 0$)، نحصل على التيار المحدود (Limiting Current):

$$i_L = n\, F\, A\, D_O\, C_O^* / xD \qquad (4.46a)$$

وباستخدام ثابت معدل النقل الكتلي (mass transport rate constant):

$$K_D = D_O / X_D$$

ونحصل على:

$$i_L = n\, F\, A\, D\, C_O^* \qquad (4.46b)$$

وبالتعويض من المعادلة (4.45):

$$i_L = 0.62\, ,\, n\, F\, A\, ,C_O^*\, ,\, D_O^{2/3}\} \,,v^{-1/6}\, \omega^{1/2} \qquad (4.47)$$

هذه المعادلة (4.47) تُعرف باسم معادلة ليفيتش (Levich Equation)، وهي تُعبّر عن الاعتماد المميز للتيار المحدود على سرعة دوران القطب ($\omega^{1}\square^{2} \propto$) في القطب القرصي الدوّار.

Benjamin G. Levich (1917-1987)

بنيامين جي. ليفيتش (1917–1987) كان رئيس قسم النظريات في معهد الكيمياء الكهروكيميائية التابع لأكاديمية العلوم السوفيتية، وأستاذًا في جامعة موسكو حتى عام 1972، حين تقدم بطلب للهجرة. سُمح له بمغادرة الاتحاد السوفيتي إلى إسرائيل في عام 1977، لكنه انتقل لاحقًا إلى الولايات المتحدة، حيث أمضى العقد التالي أستاذًا لعلوم ألبرت أينشتاين في كلية مدينة نيويورك. تمحورت إسهاماته العلمية بشكل رئيسي حول تطبيقات الديناميكا المائية في مسائل الكيمياء الفيزيائية.

تم اشتقاق المعادلة (4.47) لأول مرة بواسطة ليفِتش (Levich) عام 1942 (المرجع 35)، وتُعرف عادةً باسم معادلة ليفيتش (Levich Equation). لاحظ أن المعادلتين (4.46) متطابقتان مع المعادلتين (4.15) التي سبق استخدامها في حالة الانتشار المستوي، وهذا يعني أن التشابه الرياضي بين نظام القطب القرصي الدوّار والنظام المستوي (planar diffusion problem) شبه تام.

فكما استخدمنا سابقًا المعادلتين (a4.15) و(4.16) مع معادلة نرنست (Nernst Equation) لاشتقاق معادلة هيروفسكي-إلكوفي (Heyrovsky–Ilković Equation)، يمكن تطبيق المنهج نفسه هنا بالنسبة للقطب القرصي الدوّار.

اشتقاق التيار عند القطب القرصي الدوّار

في عملية اختزال قابلة للانعكاس (reversible reduction process) من الشكل:

$$O + n\,e^- \rightarrow R$$

يُعطى تدفّق الناتج (R) عند السطح بالعلاقة:

$$J_R(0) = k_{DR}\ ,\ C_R(0)$$

ومن ثم يمكن التعبير عن التيار بدلالة تركيز (R) عند السطح:

$$i = n\,F\,A\ ,\ k_{DR}\ ,\ C_R(0)$$

بما أن التيار الكلي يساوي الفرق بين التيار المحدود الكاثودي (الاختزالي) والتيار الفعلي، يمكن كتابة:

$$\frac{i_L - i}{i} = \frac{K_{DO}}{K_{DR}}\,\frac{C_O(0)}{C_R(0)}$$

وباستخدام العلاقات اللوغاريتمية ومعادلة نرنست (كما في المعادلة 1.45)، وافتراض سلوك نرنستي مثالي (Nernstian Behavior)،

نحصل على معادلة هيروفسكي–إلكوفي (Heyrovsky–Ilković Equation) في الصورة التالية:

$$E = E_{1/2} + \frac{RT}{nF}\ln\frac{i_L - i}{i}$$

حيث:

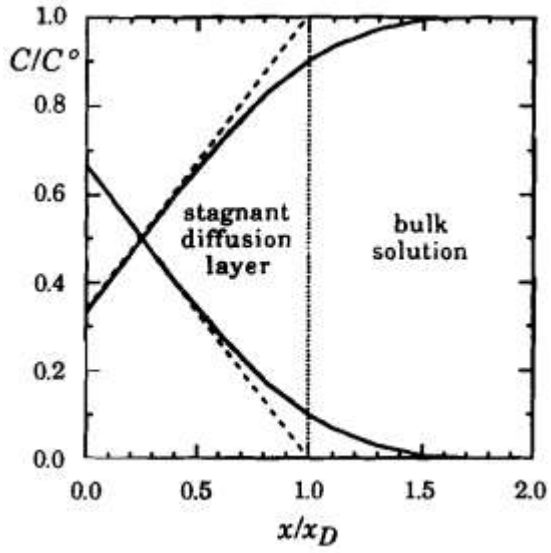
$$E_{1/2} = E^\circ - \frac{2RT}{3nF}\ln\frac{D_O}{D_R} \qquad (4.48)$$

منحنيات التيار–الجهد عند القطب القرصي الدوّار

تتشابه منحنيات التيار–الجهد (Current–Potential Curves) في القطب القرصي الدوّار , مع تلك الخاصة بالقطب المستوي (الشكل 4.2) عند زمن ثابت، لكن جهد نصف الموجة ($E_{1/2}$) قد ينزاح قليلاً بسبب فروق معاملات الانتشار بين (O) و(R).

ملامح التركيز (Concentration Profiles)

يمكن حساب ملفات التركيز (Concentration Profiles) عند القطب القرصي الدوّار من خلال التكامل العددي للمعادلة (4.44)، وتُظهر هذه الحسابات أن تدرّج التركيز قريب جدًا من الخطية في مدى معين من المسافة عن السطح. ويقارن الشكل (4.34) بين ملامح التركيز عند القطب القرصي الدوّار والقطب المستوي الثابت، حيث يتبيّن أن افتراض التدرّج الخطي أدقّ بكثير في حالة القطب القرصي الدوّار، مما يجعل النتائج النظرية المبسطة أكثر موثوقية في هذه الحالة مقارنةً بكلٍّ من القطب الزئبقي المتساقط (D.M.E.) والقطب المستوي الثابت.



الشكل 4.34: منحنيات تركيز الانتشار إلى القطب القرصي الدوّار للشروط: $D_O = D_R$,$E = E^\circ$ - 17.8 mv

ويمكن العثور على مزيد من التفاصيل حول قطب القرص الدوار في مراجعة ريديفورد (36) أو في كتب ألبيري (A6)، وليفيتش (C2)، وبليسكوف وفيلينوفسكي (C7).

مثال 4.8

احسب: سمك طبقة الانتشار، ثابت معدل النقل الكتلي، والتيار المحدود لاختزال أحادي الإلكترون للمادة (O) عند قطب قرصي دوّار، عند القيم التالية:

$$D = 10^{-9} m^2 s^{-1} , v = 10^{-6} m^2 s^{-1}$$

مع زيادة السرعة الزاوية (ω) من 10 إلى 1000 راديان/ثانية.

(1) سمك طبقة الانتشار

باستخدام المعادلة (4.45) نجد أن :

$$xD = (1.61 \times 10^{-4})\ \omega^{-1/2}$$

إذن:

عند تغير (**ω**) من 10 إلى 1000 راديان/ثانية، فإن: (**xD**) تنخفض من 51 ميكرومتر إلى 5.1 ميكرومتر

(2) ثابت معدل النقل الكتلي

حساب ثابت معدل النقل الكتلي (kD) : يزداد ثابت معدل نقل الكتلة، kD، من 20 إلى 200 ميكرومتر/ثانية.

ويكون التيار المحدد لقطب كهربائي Co* = 1 mM ، ومن المعادلة (4.47) يتم حساب التيار المحدود

$$i_L = (3.03 \times 10^{-10} A \cdot m)/xD$$

فتتراوح قيم التيار المحدود مع زيادة سرعة الدوران من 6 الى 60 ميكروميتر .

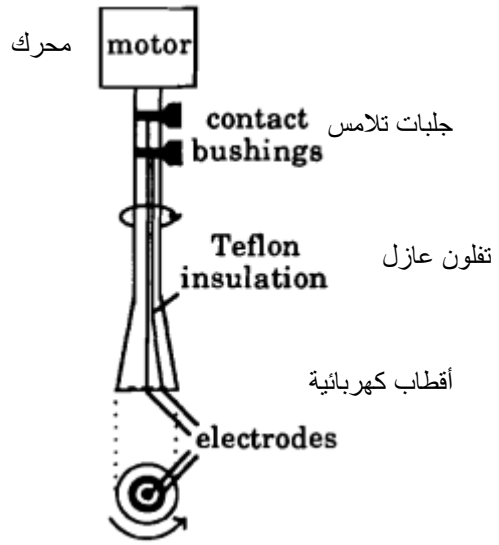
أي أن التيار يزداد بمقدار عشر مرات تقريبًا مع زيادة (ω) من 10 إلى 1000 راديان/ثانية.

القطب القرصي الحلقي الدوّار The Rotating Ring-Disk Electrode

يمكن الاستفادة من الهيدروديناميكا الخاصة بالقطب القرصي الدوّار من خلال إضافة قطب آخر على شكل حلقة تحيط بالقرص، كما هو موضح في الشكل 4.35. فالمحلول الذي يتدفق نحو القطب القرصي المركزي يُقذف إلى الخارج بفعل القوة الطاردة المركزية، ويتدفق بعد ذلك عبر القطب الحلقي المتراكز (انظر الشكل 4.33). وبهذا، يمكن أخذ عينة من المحلول كهروكيميائيًا عند القطب الحلقي بعد فترة وجيزة من خضوعه لعملية نقل إلكتروني.

حل مشكلة الانتشار بالحمل (convective diffusion) معقد، ولن نخوض في تفاصيله. المعامل الأساسي في هذا السياق هو **كفاءة الجمع** (collection efficiency)، أي النسبة المئوية من ناتج القطب القرصي التي يمكن أخذها كعينة عند القطب الحلقي. هذا المعامل يعتمد فقط على **هندسة القطب**، ولا يتأثر بسرعة الدوران أو معاملات الانتشار وغيرها، ويكون عادة في حدود 0.5. وبالتالي، إذا تم اختزال نوع كيميائي عند القرص، فإن حوالي نصف الناتج يمكن أن يُعاد أكسدته عند الحلقة.

إذا كان ناتج القرص يشارك في تفاعل كيميائي، فإن كفاءة الجمع ستكون أقل من القيمة النظرية، وستعتمد حينها على سرعة الدوران، مقتربة من القيمة النظرية عند السرعات الأعلى.



الشكل 4.35: القطب القرصي الحلقي الدوّار

يُظهر التركيب الميكانيكي للقطب، بما في ذلك العوازل من التفلون وتوصيلات التلامس

القطب القرصي الدوّار

تشبه هذه الطريقة من بعض النواحي الفولتمترية الدورية (انظر §4.4) من حيث إمكانية دراسة نواتج تفاعلات نقل الإلكترون، ولكن نظرًا لإمكانية حل معادلات النقل بدقة أكبر (لأنها تجربة في الحالة المستقرة)، ولأن جهد القطب الحلقي يمكن التحكم فيه بشكل مستقل عن القرص، فإن هذه الطريقة توفر **مرونة أكبر**.

العيب الرئيسي في هذه الطريقة هو **الجانب الاقتصادي**:

- أقطاب القرص والحلقة صعبة التصنيع، وبالتالي فهي **باهظة الثمن**.
- يجب التحكم في جهدي قطبين مؤشرين باستخدام ما يُعرف بـ **البيبوتنشيوستات** (bipotentiostat)، وهو جهاز أكثر تعقيدًا بمرتين (وأغلى بأربع مرات) من جهاز البوتنشيوستات العادي.

لمزيد من التفاصيل، يُرجى الرجوع إلى كتاب Albery وHitchman (المرجع F2).

4.8 الأقطاب الدقيقة MICROELECTRODES

منذ أواخر سبعينيات القرن العشرين، بُذلت جهود كبيرة لتطوير **الأقطاب الدقيقة**، وهي أقطاب ذات أبعاد في حدود **0.1 إلى 25 ميكرومتر**. وقد دُفعت هذه الجهود بالحاجة إلى أقطاب صغيرة جدًا للدراسات البيولوجية داخل الجسم الحي، وبسبب مشكلة انخفاض الجهد (iR drop) المتكررة في تجارب الفولتمترية التقليدية، وكذلك الحاجة إلى طرق جديدة قادرة على استكشاف العمليات الكهروكيميائية في فترات زمنية قصيرة جدًا.

وقد تحقق تقدم كبير في هذا المجال، كما تبيّن لاحقًا أن للأقطاب الدقيقة مزايا إضافية لم تكن متوقعة عند ابتكارها، وأصبحت أدوات مهمة في ترسانة الكيميائي الكهروكيميائي.

أشكال الأقطاب الدقيقة

تم تصنيع الأقطاب الدقيقة بعدة أشكال هندسية، منها:

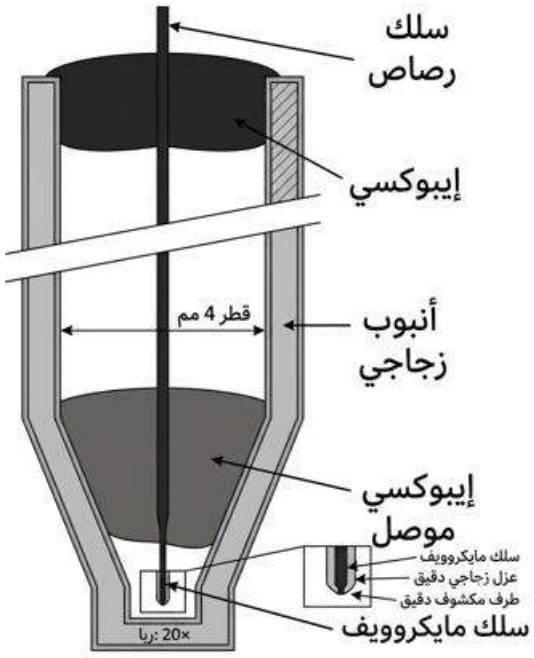
- أقراص دقيقة مغروسة(inlaid microdisks)
- أسطوانات دقيقة(microcylinders)
- أنصاف كرات(hemispheres)
- أشرطة مغروسة ومصفوفات(bands and arrays)

بغض النظر عن الشكل، فإن تصنيع القطب الدقيق عملية **غير بسيطة**، وتتطلب تقنيات **مناولة دقيقة** و/أو بعض أساليب **الطباعة الضوئية الدقيقة** المستخدمة في تصنيع الدوائر المتكاملة.

وصف Wightman وWipf (المرجع 37) بعض هذه الأساليب ووفرا مراجع إضافية. كما قدّم Baer وآخرون (المرجع 38) طرقًا محسّنة لتصنيع أقطاب الأقراص الدقيقة. والشكل الهندسي الأكثر شيوعًا هو **القرص المغروس**، وسنركز عليه في هذا السياق. يُوضح الشكل 4.36 بناء قطب قرصي دقيق نموذجي.

التطبيقات

سنبدأ بمناقشة مشكلة الانتشار في سياق **الكرونوأمبيرومتريا بخطوة جهد** (potential-step chronoamperometry)، ثم نناقش استخدام الأقطاب الدقيقة في **الفولتمترية الدورية**. أما التطبيقات في دراسة **الحركية المتجانسة** و**حركية نقل الإلكترون** فستُناقش في القسمين §5.3 و§6.3. وللمزيد من التفاصيل، يُنصح بمراجعة المراجعات العلمية التي قدمها Wightman وWipf (المرجع 37)، وBond وOldham وZoski (المرجع 39).

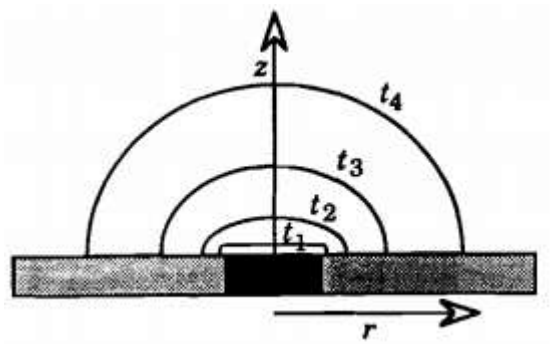


الشكل 4.36: مقطع عرضي لقطب كهربائي دقيق مصنوع من أنبوب زجاجي بقطر 4 مم.

انتشار المادة إلى القطب المجهري القرصي(Diffusion to a Microdisk Electrode)

لقد تناولنا التحليل الفولطاميتري (Voltammetry) في هذا الفصل من خلال فهمنا لحلول معادلة الانتشار (Diffusion Equation)تحت افتراض أن الانتشار يحدث في نظام مستوٍ (Planar Diffusion) أي أننا افترضنا ضمنيًا أن أبعاد القطب كبيرة مقارنةً مع سمك طبقة الانتشار.(Diffusion Layer Thickness) من حيث المبدأ، يمكن أن يفشل هذا الافتراض في حالة الأقطاب الكبيرة عند الأزمنة الطويلة، حين تصبح طبقة الانتشار سميكة جدًا . ,لكن عمليًا، فإن الحمل القسري (Convection) عادةً ما يحدّ من زمن التجربة إلى نحو دقيقة واحدة، وعند هذه النقطة يكون $\delta D \approx 0.5$ mm . انظر المثال 4.3)، لذا فإن هذا الفشل في الافتراض ليس ذا أهمية عملية كبيرة.

أما عندما نستخدم أقطابًا صغيرة جدًا(Microelectrodes) ، فإن افتراض الانتشار المستوي يصبح غير صحيح في أزمنة أقصر بكثير.



الشكل 4.37:رسم تخطيطي يُوضح نمو طبقة الانتشار بمرور الزمن.

في الأزمنة القصيرة، يكون الانتشار عموديًا تقريبًا على سطح القطب، لكن مع مرور الزمن، يبدأ المكوّن الشعاعي (radial component) في أن يصبح مؤثرًا، إلى أن يسود تمامًا في الأزمنة الطويلة، مكوّنًا منطقة انتشار نصف كروية (Hemispherical Diffusion Zone)حول القطب.

صياغة معادلة الانتشار للقطب المجهري

عند تضمين كلٍّ من:

- الإحداثي العمودي (z) على سطح القطب،

والإحداثي الشعاعي (r) المقاس من مركز القطب،

تصبح معادلة الانتشار كما يلي:

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D\left(\frac{\partial^2 C}{\partial r^2} + \frac{1}{r}\frac{\partial c}{\partial r} + \frac{\partial^2 C}{\partial z^2}\right)$$

مع شروط الحد (Boundary Conditions) التالية التي يفرضها شكل القطب:

$$C \rightarrow C^{*} \text{ as } r \rightarrow \infty \; ; \; z \rightarrow \infty$$

وعند السطح:

$$\left(\frac{\partial J}{\partial x}\right)_{z=a} = 0,\ r > ro,\ \left(\frac{\partial J}{\partial x}\right)_{z=a} = \frac{J(r)}{nFD},\ r \leq ro$$

حيث:

- (r0): نصف قطر القطب،
- ((j(r)): كثافة التيار عند بعد (r) من مركز القطب.

هذه المسألة تشبه كثيرًا حالة الانتشار الكروي (Spherical Diffusion) التي تمت مناقشتها في §4.1، لكن المعادلات هنا أكثر تعقيدًا ولا يمكن الحصول على حل تحليلي مغلق (Closed-form Solution). ومع ذلك، يمكن إيجاد حلول تقريبية في صورة معادلات تكاملية (Integral Equations)، كما ورد في أعمال Oldham وZoski (المرجع 40).

التطور الزمني لطبقة الانتشار

بناءً على ما تعلمناه من حالة الانتشار الكروي، يمكننا تكوين تصور نوعي (qualitative model) لطريقة نمو طبقة الانتشار في تجربة الكرونوأمبيرومترية (Potential-Step Chronoamperometry)، كما هو موضح في الشكل (4.37):

في البداية عند الزمن (t_1) ، يكون الانتشار عموديًا على سطح القطب. ومع نمو طبقة الانتشار لتصبح في حجم نصف قطر القطب تقريبًا، يبدأ المكوّن الشعاعي في التأثير (الفترة بين (t_2) و(t_4). وأخيرًا، عندما تتسع طبقة الانتشار كليًا حول القطب، تصبح نصف كروية الشكل (Hemispherical Diffusion). في هذه الحالة، يصبح تدفّق المادة – وبالتالي التيار – ثابتًا بمرور الزمن، أي يتم الوصول إلى نظام الحالة المستقرة (Steady-State Regime)، لأن الانتشار النصف كروي يكفي لتعويض استهلاك المادة عند سطح القطب.

العلاقة المعدّلة لمعادلة كوترِل (Modified Cottrell Equation)

أظهر Soos وLingane (المرجع 41) أن تعديلًا بسيطًا لمعادلة كوترل (المعادلة (4.21)) يعطي تطابقًا جيدًا مع التيارات التجريبية المحدودة بالانتشار، وجاءت الصيغة كما يلي:

$$i_D = n\ F\ A\ D\ C^* \left(\frac{1}{\sqrt{\pi D t}} + \frac{b}{ro} \right) \qquad (4.49)$$

حيث: (r0): نصف قطر القطب، (b): ثابت تجريبي ((b = 1) للقطب الكروي)، (D): معامل الانتشار، (C*): تركيز المادة في المحلول الكتلي.

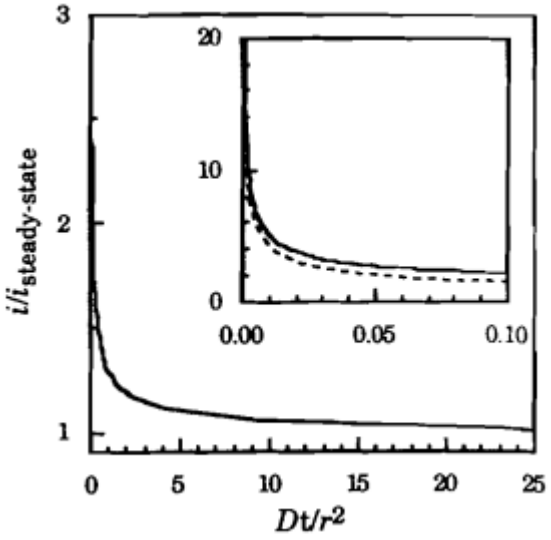
تحليل سلوك التيار مع الزمن

1. عند الأزمنة القصيرة أو الأقطاب الكبيرة : $\frac{1}{\sqrt{\pi D t}}$ يكون الحد التصحيحي (b/r0) مهملًا، ويتناقص التيار مع الزمن وفقًا لعلاقة كوترِل التقليدية: $\sqrt{\pi D t} << ro$ لأن طبقة الانتشار ما زالت رقيقة مقارنة بنصف قطر القطب، وبالتالي يكون الانتشار قريبًا من الخطي (planar diffusion).

2. عند الأزمنة الأطول

يصبح الحد التصحيحي ذا أهمية متزايدة، ويبدأ التيار بالانخفاض بشكل أبطأ، نظرًا لأن المكوّن الشعاعي للانتشار أصبح مهمًا، وبدأت طبقة الانتشار تمتد إلى ما وراء حواف القطب.

3. عند الأزمنة الطويلة جدًا: $\sqrt{\pi Dt} >> ro$, يسود الحد الثاني في المعادلة، فيصبح التيار مستقلًا عن الزمن , أي يتم الوصول إلى تيار الحالة المستقرة (Steady-State Current)، لأن طبقة الانتشار أصبحت نصف كروية بالكامل، والانتشار المستمر قادر على موازنة الاستهلاك عند السطح.



الشكل 4.38: تيار القطب المجهري في تجربة كرونوأمبيرومترية (Chronoamperometric Experiment) محسوب باستخدام المحاكاة الرقمية (Digital Simulation) كدالة للزمن. والرسم البياني المضمَّن (inset) يُظهر سلوك التيار في الأزمنة القصيرة مقارنةً مع الانخفاض المتوقع وفق قانون ($t^{-1/2}$) (الخط المتقطع)، والبيانات مأخوذة من المرجع (42).

تحليل نتائج Heinze

قام هاينتسه (Heinze) [المرجع 42] باستخدام تقنيات المحاكاة الرقمية لاختبار المعادلة (4.49)، ووجد أن الثابت (b)ليس ثابتًا تمامًا، إذ يتغير من (b = 1) عند الأزمنة القصيرة إلى ($b = 4/\pi$) عند الأزمنة الطويلة. وبناءً على ذلك، يكون تيار الانتشار في الحالة المستقرة (Steady-State Diffusion Current) كما يلي:

$$i_D = \frac{4nFAC*D}{\pi ro} = 4nF\ C*D\ ro \qquad (4.50)$$

وهذا التيار أصغر من التيار في الحالة المستقرة المتنبأ به في المعادلة (4.21) للقطب الكروي بمقدار عامل π (باي) تقريبًا. في الشكل (4.38)، رُسمت التيارات المُطبَّعة (Normalized Currents) التي حسبها هاينتسه مقابل القيمة اللابُعدية ($D\ t / r0^2$). ويُلاحظ أن التيار يقترب من قيمة الحالة المستقرة عندما $D\ t / r0^2 > 10$, أما في الرسم المضمَّن (inset)، الذي يُظهر النطاق الزمني القصير $0 < D\ t / r0^2 < 0.1$, وعليه فإن النتائج تُظهر أن التيار المحسوب يتبع تقريبًا قانون كوترِل (Cottrell Law), أي يتناقص مع الزمن كـ ($t^{-1/2}$). فعلى سبيل المثال: إذا كان نصف قطر القطب ($r0 = 1\ mm$)، فإن هذا النطاق الزمني يعادل نحو 100 ثانية (عندما $D = 10^{-9}\ ,\ m^2\ ,\ s^{-1}$)، وهو زمن مماثل لتجربة كرونوأمبيرومترية تقليدية. وبالتالي، يكون التيار في هذه الحالة قريبًا جدًا من الانخفاض الزمني ($t^{-1/2}$). أما إذا كان القطب مجهريًا بنصف قطر ($r0 = 1\ ,\ \mu m$) ، فإن النطاق الزمني نفسه لا يتجاوز 0.1

ملّي ثانية، لذا فإن معظم التجربة (التي قد تستغرق ثانية واحدة أو أكثر) تتم في منطقة الحالة المستقرة (Steady-State Region).

ثابت معدل النقل الكتلي (Mass-Transport Rate Constant)

باستخدام المعادلتين (b4.15) و (4.50)، نحصل على:

$$k_D = 4\ D/\ \pi\ ro \qquad (4.51)$$

يُعد هذا التعبير مفيدًا جدًا في تطبيقات الأقطاب المجهرية التي ستُناقش في الفصلين الخامس والسادس، كما يمنح فهمًا فيزيائيًا واضحًا لطبيعة النقل الكتلي. أما مفهوم سمك طبقة الانتشار ($\boldsymbol{X_D}$) فهو أقل فائدة هنا؛ لأنه يمكن اشتقاق علاقة صورية ($= \pi\ r0\ /\ 4\boldsymbol{X_D}$)، لكنها مضللة فيزيائيًا ويجب رفضها فورًا، إذ إن مفهوم سمك الطبقة يفترض وجود تدرج تركيزي خطي (Linear Gradient)، بينما الانتشار في الأقطاب المجهرية بعيد جدًا عن الخطية.

مثال 4.9

احسب تيارات الانتشار في الحالة المستقرة، وكثافات التيارات، وثوابت معدل نقل الكتلة لاختزال إلكترون واحد بمقدار 1 ملي مولار 0 عند أقطاب كهربائية بنصف قطر 111 متر و1 مم، بافتراض أن $D = 10^{-9}$ متر مربع ثانية. وما المدة التقريبية التي يستغرقها التيار للوصول إلى الحالة المستقرة بعد تطبيق الجهد؟

1-مساحات الأقطاب الكهربائية هي :

$$\pi r0^2 = 3.14 \times 10^{-12} \text{ and } 3.14 \times 10^{-6}\ m^2$$

وبالتعويض في المعادلة (4.50)، نحصل على 0.096 و96 نانو أمبير.

$$i_D = \ = 0.096 \text{ and } 96\ nA$$

كثافات التيار هي:

$$i_D/A = 123 \text{ and } 0.123\ A\ m^{-2}$$

وبالتعويض في المعادلة (4.51)، نحصل على ثوابت معدل نقل الكتلة هي:

$$k_D = 1.27 \times 10^{-3} \text{ and } 1.27 \times 10^{-6}\ m\ s^{-1}$$

الاستنتاجات

التيار الكلي في القطب الكبير أكبر بمقدار 1000 مرة من القطب المجهري، بسبب فرق المساحة. وكثافة التيار وثابت معدل النقل الكتلي أكبر بمقدار 1000 مرة في القطب المجهري، مما يفسر حساسيته العالية وسرعة استجابته.
وبالمقارنة مع المثال 4.8، نجد أن ($\boldsymbol{k_D}$) عند القطب المجهري أكبر بمقدار 10 إلى 100 مرة من قيمته تحت ظروف الانتقال بالحمل القسري (forced convection) في القطب القرصي الدوّار (RDE).

زمن الوصول إلى الحالة المستقرة

يُقدَّر بأن التيار يصل إلى قيمته المستقرة عندما: $t > 10\ r0^2/D$, أي:

$$t_{\text{steady.state}} \approx 0.01 \text{ s and } 10^4 \text{ s}$$

أي أن الوصول للحالة المستقرة في القطب الكبير يتطلب أكثر من ساعتين، وخلال هذه الفترة تكون الاضطرابات بالحمل (convective mixing) قد غيّرت ظروف التجربة، مما يجعل القطب المجهري أفضل بكثير للدراسات الدقيقة والمستقرة.

التيارات الصغيرة جدًا في الأقطاب المجهرية وآثارها العملية

إن التيارات الصغيرة جدًا التي تنتج عند استخدام القطب المجهري (Microelectrode) لها عدد من الانعكاسات التجريبية المهمة:

الحاجة إلى أجهزة قياس تيار أكثر حساسية

بطبيعة الحال، تتطلب هذه التيارات الصغيرة (في حدود النانوأمبير) أجهزة قياس تيار عالية الدقة. كما أن الضوضاء الكهربائية (Electrical Noise) والتقاط الإشارات الطفيلية (Electrical Pick-up) تصبحان مشكلتين رئيسيتين، لذا يجب تغليف الخلايا (Cells) جيدًا من الناحية الكهروستاتيكية.

1. التخلص من الحاجة إلى المضبّط الجهدي (Potentiostat)

من الجوانب الإيجابية لاستخدام الأقطاب المجهرية أن الأسباب التي تستوجب استخدام خلية ثلاثية الأقطاب تتحلل إلى حدٍّ كبير. فالتيارات الصغيرة يمكن أن تتحملها الأقطاب المرجعية (Reference Electrodes) بسهولة دون أن تتعرض لاستقطاب ملحوظ. وبالتالي، فإن معظم تجارب الأقطاب المجهرية في الحالة المستقرة يتم تنفيذها باستخدام تكوين ثنائي الأقطاب (Two-Electrode Configuration)، مما يعني أن استخدام المضبّط الجهدي (Potentiostat) يصبح غير ضروري، وهذا بدوره يقلل من الضوضاء في النظام الكهروكيميائي.

2. انخفاض تأثير الهبوط الأومي (Solution iR Drop)

تُعد مشكلة هبوط الجهد الأومي (iR Drop) أقل حدة بكثير في تجارب الأقطاب المجهرية، لأن التيار أصغر وبالتالي يمكن تحمل مقاومة محلول أعلى. وهذا يسمح باستخدام: تركيزات أقل من الإلكتروليت الداعم (Supporting Electrolyte)، أو مذيبات غير قطبية مثل الهكسان (Hexane).

عندما يتدفق التيار بين قطب صغير جدًا وقطب مقابل كبير وبعيد، فإن المقاومة تكون محكومة بحجم القطب الصغير ويمكن التعبير عنها بالعلاقة : $R = \rho/4ro$, حيث: (R): مقاومة المحلول، , (ρ): المقاومة النوعية للمحلول (Resistivity)، (r0): نصف قطر القطب. ولأن تيار الحالة المستقرة في القطب المجهري يتناسب مع (r0)، فإن الهبوط الأومي (Ri_D) يصبح ثابتًا ومستقلًا عن حجم القطب، ويُعطى بالعلاقة:

$$i_D R = nFC^*D\rho$$

وقد أظهر أولدهام (Oldham, المرجع 44) أن هذه العلاقة لا تعتمد أيضًا على شكل القطب. فعلى سبيل المثال، لعملية أحادية الإلكترون بتركيز:

$$C^* = 1\ mM,\ D = 10^{-9}\ m^2s^{-1},\ \rho = 1\Omega\text{-}m$$

ويكون الهبوط الأومي (ohmic drop) حوالي 0.1 ملي فولت فقط وهي قيمة ضئيلة جدًا من الناحية التجريبية.

3. التيار السعوي (Capacitive Current)

من النتائج المهمة لصغر مساحة القطب أن التيار السعوي للشحن (Capacitive Charging Current) يصبح أصغر بكثير. في تجربة الكرونوأمبيرومترية (Chronoamperometry)، يُعبّر عن التيار السعوي وفقًا للعلاقة:

$$i_C = \frac{\Delta\emptyset}{R} \exp \frac{-t}{RC_d} \qquad (4.54)$$

حيث: ($\Delta\emptyset$): الخطوة الجهدية (Potential Step)، و (C_d): السعة الكهربائية للطبقة المزدوجة (Double-Layer Capacitance)، , و(R): مقاومة المحلول.

وبما أن ($C_d = A$) (تتناسب مع مساحة القطب)، فإن الثابت الزمني (RC_d) يقل بشدة عند تصغير القطب. وبالتالي، يصبح التيار السعوي العابر قصير العمر جدًا للأقطاب الصغيرة، مما يجعل المدى الزمني المتاح للقياس أقصر بكثير وهذا يمكّن من دراسة العمليات السريعة جدًا بدقة أعلى.

4. المزايا التحليلية للأقطاب المجهرية

إن تحقيق تيار الحالة المستقرة، مع تقليل التداخلات الناتجة عن الهبوط الأومي وتيار الشحن السعوي،يجعل من الكرونوأمبيرومترية باستخدام الأقطاب المجهرية تقنية أكثر دقة وأسهل تطبيقًا في التحليل الكهروكيميائي العملي.

القياس الفولطاميتري الدوري عند الأقطاب المجهرية (Cyclic Voltammetry at a Microelectrode)

يبين الشكل (4.39) فولطاموجرامات دورية (Cyclic Voltammograms) لمركب الفيروسين (Ferrocene) باستخدام قطب نصف قطره 6 ميكرومتر، عند معدلات مسح (Scan Rates) تتراوح من 10 ملي فولت/ث إلى 10 فولت/ث.

الخصائص المميزة للفولطاموجرامات المجهرية

1. عند أبطأ معدلات المسح ($10\ mV \cdot s^{-1}$)

يُلاحظ أن المسار العكسي (Reverse Scan) يعيد تتبع المنحنى نفسه للتيار–الجهد (i–E) الخاص بالمسار الأمامي، وأن الفولطاموجرام الدوري يأخذ شكل فولطاموجرام الحالة المستقرة (Steady-State Voltammogram)، أي مشابه لتلك التي تُرى في:

- البولاروغرافيا المستخلصة بالتيار المستمر (Sampled D.C. Polarography)، أو
- الفولطاموجرافيا بالقرص الدوار (Rotating Disk Voltammogram).

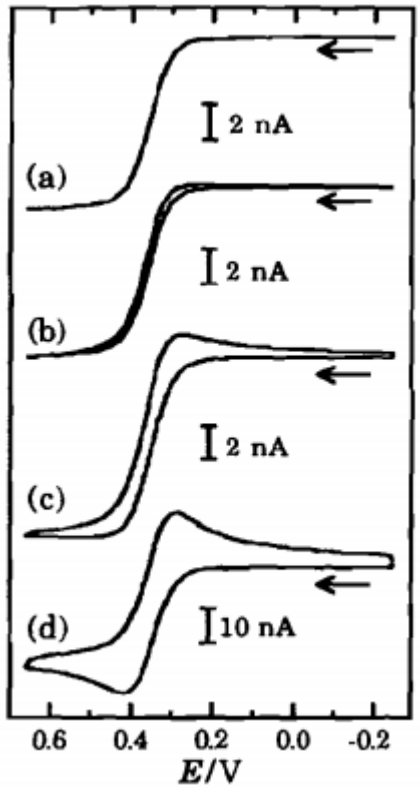
2. مع زيادة معدل المسح

يبدأ المسار العكسي في الابتعاد عن المسار الأمامي، وتظهر قمم أنودية وكاثودية واضحة (Anodic and Cathodic Peaks)، ومع أسرع المسوح ($10V \cdot s^{-1}$)، يصبح شكل المنحنى شبيهًا بتلك المسجلة عند الأقطاب الكبيرة التقليدية (Macroelectrodes).

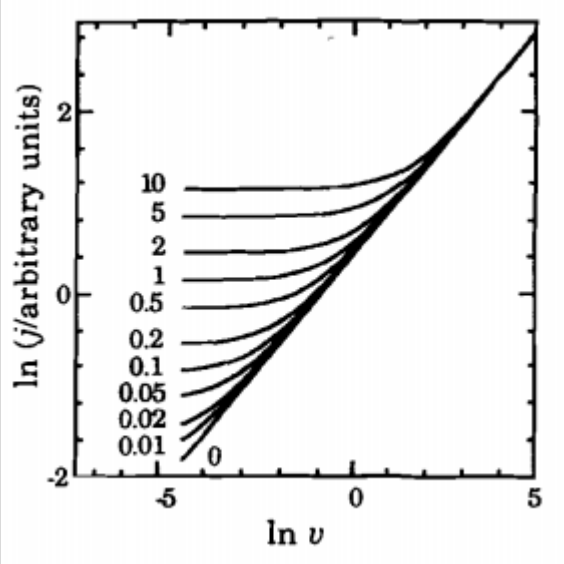
3. اعتماد التيار على معدل المسح

عند المسوح البطيئة يكون التيار مستقلاً تقريبًا عن معدل المسح (أي ثابت القيمة، كما في الحالة المستقرة). بينما عند المسوح السريعة، يبدأ التيار باتباع العلاقة المعروفة ($i = v^{1/2}$) عندما تكون القمم الأنودية والكاثودية محددة جيدًا.

وهذا السلوك يُعد متوقعًا في ضوء نتائج قياسات التيار الزمني. فعند استخدام قطب كهربائي دقيق بقطر يبلغ 6 ميكرومتر، يُتوقع أن يصبح التيار مستقلًا عن الزمن بشكل شبه كامل بعد مرور نحو 0.4 ثانية من تطبيق خطوة الجهد (mu)، وذلك بافتراض أن معامل الانتـــــشار ($D = 10^{-9}\ m^2s^{-1}$ D = 10^{-}). في تجربة يُعتبر فيها زمن 0.4 ثانية طويلًا — مثل الفولتاموغرافيا الدورية عند معدل مسح قدره 10 فولت/ثانية لا يتم الوصول إلى الحالة المستقرة، ويأخذ الفولتاموغرام شكلًا "طبيعيًا"، حيث يزداد التيار تدريجيًا مع الجهد (mu).
أما في حالة كون 0.4 ثانية زمنًا قصيرًا — كما في الفولتاموغرافيا الدورية عند معدل مسح قدره 10 ملي فولت/ثانية — فإن الحالة المستقرة تُتحقق في وقت مبكر من التجربة وتُحافظ عليها طوال فترة القياس. في هذه الظروف، يعتمد التيار فقط على الجهد المطبق، ويكون مستقلًا عن الزمن، وبالتالي عن معدل المسح واتجاهه.
ويُلاحظ غياب التيار الكاثودي في المسح العكسي عند معدلي مسح 0.01 و0.1 فولت/ثانية، مما يشير إلى عدم وجود أيونات فيروسينيوم متبقية بالقرب من سطح القطب القابل للاختزال. ففي ظروف الحالة المستقرة، ينتشر ناتج التفاعل بسرعة وبشكل غير قابل للانعكاس بعيدًا عن القطب. وبناءً عليه، فإن الفولتاموغرامات الدورية في الحالة المستقرة لا تقدم معلومات حول الاستقرار الكيميائي لنواتج الأكسدة أو الاختزال، نظرًا لأن هذه النواتج تُزال بسرعة من منطقة التفاعل ولا تبقى لفترة تسمح بدراستها.



الشكل 4.39: مخططات فولتية دورية تُظهر أكسدة الفيروسين في الأسيتونتريل عند قطب كهربائي دقيق من البلاتين (ro = 6 ميكرومتر) عند v = (أ) 0.01، (ب) 0.1، (ج) 1.0 و(د) 10 فولت/ثانية. *أعيد طبعه بإذن من ج. هاينز وم. ستورزباخ، بير. بنسنج. فيز كيم. 1986، 90، 1043.*



الشكل 4.40 :

الكثافة العظمى للتيار المطبّع (Normalized Peak Current Density) في فولطاموجرام دوري (Cyclic Voltammogram)

كـ دالة لمعدل المسح (\nu) والمعامل (ω r0 = 0 - 10).

تمت إعادة الطباعة بإذن من: J. Heinze and M. Storzbach, Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 1986, 90, 1043

وكما في تجربة الكرونوأمبيرومترية (Chronoamperometry)، فإن الانتقال من النظام المستقر (Steady-State Regime) إلى النظام المعتمد على الزمن (Time-Dependent Regime) يعتمد على مساحة القطب والمقياس الزمني للتجربة.

استخدم هاينتسه (Heinze) وستورزباخ (Storzbach) [المرجع 45] طرق المحاكاة الرقمية (Digital Simulation Methods) لدراسة هذا الانتقال في القياس الفولطاميتري الدوري (Cyclic Voltammetry). يُلخص الشكل 4.40 نتائج عملهما، حيث يُظهر رسمًا بيانيًا

لكثافة التيار العظمى (التيار في الحالة المستقرة أو تيار القمة) في فولطاموجرام ذي مسح جهدي خطي (Linear Potential Scan) كـ دالة لمعدل المسح (V) والمعامل (ω r0).

وكل منحنى في الشكل يُظهر:

- حدّ الحالة المستقرة (Steady-State Limit)، حيث يكون التيار مستقلاً عن معدل المسح، و

- حدّ الانتشار المستوي (Planar-Diffusion Limit)، حيث يزداد التيار وفق العلاقة ($i = v^{1/2}$) (أي أن رسم (ln i) مقابل (ln v) له ميل مقداره 2/1). ومن هذا الترابط، استنتج هاينتسه وستورزباخ أن نظام الحالة المســــــــتقرة يتحقق عندما: $v < RTD/9nFr0^2$. وبالتالي، عند درجة حرارة (K), 298 = T)، ومعامل انتشار ($D = 10^{-9}\ m^2s^{-1}$) وعدد إلكترونات (n = 1)، فإن التيار في الحالة المستقرة يُتوقع عندما يكون معدل المسح: $v < 3\ V\ s^{-1}$ للقطب ذي نصف القطر ($r0 = 1\ ,\ \mu m$).

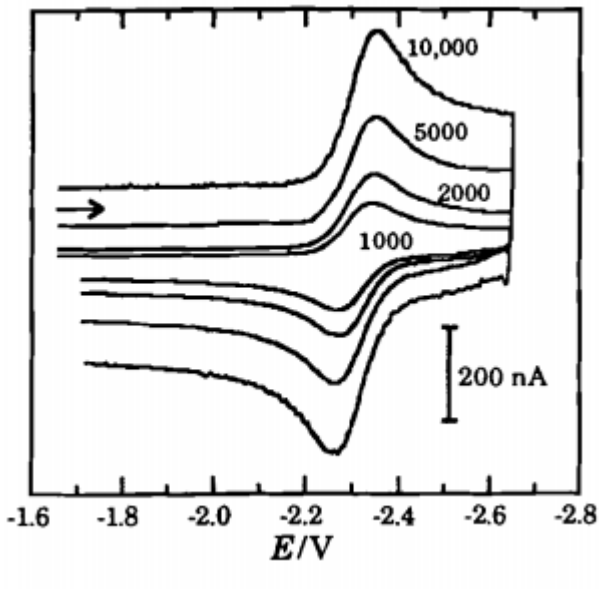
ومن الناحية النظرية، يمكن تحقيق ظروف الحالة المستقرة حتى في الأقطاب الكبيرة (Macroelectrodes)، لكن معدل المسح المطلوب سيكون بطيئًا جدًا، على سبيل المثال: أقل من 3 ميكروفولت/ثانية ($3\mu V \cdot s^{-1}$) أي ما يعادل نحو أربعة أيام لمسح فولطي مقداره 1 فولت عند قطب نصف قطره 1 مم!

الأقطاب المجهرية في الفولطاميتري الدوري

تُظهر الأقطاب المجهرية مزايا تجريبية كبيرة في القياس الفولطاميتري الدوري، لكن التفاصيل تختلف إلى حدٍّ ما عن تجربة الكرونوأمبيرومترية. فعند استخدام أقطاب عادية (كبيرة) ومعدلات مسح مرتفعة، تتعرض الفولطاموجرامات الدورية إلى تشوهات كبيرة بسبب هبوط الجهد الأومي (Ohmic Potential Drop):

المنحنيات الفولتمترية الدورية عند معدلات المسح السريعة باستخدام أقطاب كهربائية بالحجم العادي تتعرض لتشوهات كبيرة بسبب انخفاض الجهد الأومي؛ حيث تنزاح الذروة الكاثودية بمقدار $-i_{pc}R$ وتنزاح الذروة الأنودية بمقدار $+i_{pa}R$، ونظرًا لأن التيار الذروي $p \propto \sqrt{v}$ يتناسب طرديًا مع الجذر التربيعي لمعدل المسح، فإن هذا التشوه يزداد بشكل كبير عند معدلات المسح العالية، مما يفرض حدًا عمليًا أعلى يبلغ حوالي 100 V/s للأقطاب التي بحجم المليمتر.

أما في حالة الأقطاب المجهرية (Microelectrodes)، فإن تيارات القمم (Peak Currents) أصغر بمقدار مرتين إلى ثلاث مراتب أسية، وبالتالي فإن تشويه الهبوط الأومي يكون ضئيلاً جدًا حتى عند معدلات المسح السريعة جدًا. وقد بُين هذا التحسن بوضوح في فولطاموجرامات الأقطاب المجهرية التي سجّلها هاول ووايتمان (Howell & Wightman) [المرجع 46]،والموضحة في الشكل (4.41).



الشكل 4.41:

فولطاموجرامات دورية لمحلول يحوي 2.22 ملي مول من الأنثراسين (Anthracene) في أسيتونتريل (CH_3CN) يحتوي على0.6 مول من رباعي إيثيل بيركلورات الأمونيوم (Et_4NClO_4) عند قطب ذهبي قرصي مجهري (Gold Microdisk Electrode) بنصف قطر ({r = 6.5 vm}). تم تسجيل المنحنيات عند معدلات مسح تتراوح من 1000 إلى 10,000 فولت/ثانية، والجهود مقيسة مقارنةً بقطب الفضة/بيركلورات الفضة ($Ag/AgClO_4$).

أعيدت الطباعة بإذن من:
J. O. Howell and R. M. Wightman, Anal. Chem. 1984, 56, 524.
حقوق النشر © الجمعية الكيميائية الأمريكية (American) Chemical Society 1984.

التيار السعوي في الفولطاميتري مقابل الكرونوأمبيرومترية

إن تداخل التيار السعوي (Capacitive Charging Current) يختلف جذريًا بين الكرونوأمبيرومترية والفولطاميتري الدوري.

في الفولطاميتري الدوري، يؤدي شحن سعة الطبقة المزدوجة (Double-Layer Capacitance) إلى مساهمة ثابتة في التيار تُعطى بواسطة المعادلة (4.33). لكن عند عكس اتجاه المسح الجهدي، يتغير إشارة التيار، وبالتالي تُزاح المنحنيات الموجبة والسالبة الاتجاه بالنسبة لبعضها البعض. يتناسب التيار السعوي (i_C) مع السعة (C_d)، وبالتالي مع مساحة القطب (A).

في نظام الحالة المستقرة،

يكون التيار الفارادي i_F متناسبًا مع ($A^{1/2}$)، ولذلك فإن نسبة التيار السعوي إلى الفارادي ($i_F = A^{1/2} i_C$ /)، أي أن مساهمة التيار السعوي تصبح مهملة تمامًا عند الأقطاب الصغيرة. أما في المسوح السريعة حيث يعتمد التيار على الزمن ويتناسب مع (A)، فإن النسبة i_C / i_F تصبح مستقلة عن المساحة، ويؤدي التيار السعوي مرة أخرى إلى إزاحة بين منحني المسح الأمامي والعكسي، كما هو واضح في الشكل (4.41).

4.9 التطبيقات (APPLICATIONS)

لقد كانت تطبيقات التقنيات الفولطاميتريّة التي نوقشت في هذا الفصل واسعة ومتنوعة للغاية. ولأغراض التوضيح، يمكننا تقسيم هذه التطبيقات تقريبًا إلى ثلاث فئات رئيسية:

1. تطبيقات شبه–ثرموديناميكية (Quasi-thermodynamic applications):

حيث يُستخدم جهد نصف الموجة (Half-wave potential) باعتباره تقديرًا تقريبيًا للجهد القياسي (Standard Potential)، ويتمّ ربطه إما بنتائج نظرية أو ببيانات تجريبية أخرى، أو يُستخدم في حساب كميات ثرموديناميكية مختلفة.

2. تطبيقات تحليلية (Analytical applications):

تاريخيًا، كانت التطبيقات التحليلية هي الأكثر أهمية وقد شكّلت الدافع الرئيسي لتطوير التقنيات الفولطاميتريّة.

3. دراسات ميكانيكية (Mechanistic studies):

حيث تُستخدم البيانات الكهروكيميائية لاستنتاج آلية العملية على القطب (Electrode Process Mechanism) أو التفاعلات الكيميائية التي تحدث بعد الأكسدة أو الاختزال لمادة معينة. في هذا القسم، سنناقش بعض الأمثلة من النوعين الأول والثاني من التطبيقات، أما التطبيقات الميكانيكية (Mechanistic) فستُناقش في الفصلين الخامس والسادس.

الترابط بين الجهد "القياسي" والبنية الإلكترونية (Standard Potential / Electronic Structure (Correlations

يمكن التعبير عن تغيّر طاقة غيبس الحرة (ΔG°) المصاحب لاختزال إلكتروني واحد من النوع:

$$O + e^- \rightarrow R$$

بالعلاقة:

$$\Delta G^\circ = \Delta G^\circ(gas) + \Delta\Delta G^\circ(solv)$$

حيث:

$\Delta G^\circ(gas)$: هو تغير طاقة غيبس الحرة في الطور الغازي لعملية التقاط الإلكترون،

$$O + e^- \rightarrow R(g)$$

و

$$\Delta\Delta G^\circ(solv) = \Delta G_{R^\circ}(solv) - \Delta G_{O^\circ}(solv)$$

هو الفرق في طاقات الإذابة الحرة (Solvation Free Energies) بين النوعين (R) و(O).

العلاقة بين ΔG° والجهد القياسي

ترتبط طاقة غيبس الحرة كالمعتاد بالجهد القياسي للاختزال بالعلاقة:

$$\Delta G^\circ = -F\,(E^\circ + const)$$

حيث تعتمد الثابتة (constant) على صفر مقياس الجهد (Potential Scale Zero) المستخدم. وإذا كانت عملية الالتقاط الإلكتروني في الطور الغازي لا تتضمن تغيرًا في الإنتروبيا، فإن: $\mathbf{\Delta G^\circ(gas) = -A}$, حيث (A) هي أُلفة الإلكترون (Electron Affinity).

جهد نصف الموجة في التجربة البولاروغرافية

يمكن كتابة جهد نصف الموجة المقاس في تجربة بولاروغرافية باستخدام المعادلة (4.10) على الصورة:

$$\mathrm{E}_{1/2} = \frac{A}{F} - \frac{\Delta\Delta G^{\circ}(solv)}{F} - \frac{RT}{2nF} ln \frac{D_O}{D_R} - const \qquad (4.52)$$

إذا تم قياس جهود نصف الموجة لسلسلة من المركبات باستخدام:

- نفس القطب الدالّ (Indicator Electrode)،
- ونفس القطب المرجعي (Reference Electrode)،
- ونفس المذيب والإلكتروليت الداعم (Supporting Electrolyte)،

وكانت المركبات متشابهة بما فيه الكفاية بحيث يمكن افتراض أن: ΔG°(solv) و D_Rو $D_{O,}$ ثابتان تقريبًا، فإنه يمكن توقع أن جهود نصف الموجة ($E_{1/2}$) ستُظهر ارتباطًا جيدًا مع تغيّرات أُلفة الإلكترون (Electron Affinity) للمركبات.

الارتباط مع المدارات الجزيئية (Molecular Orbitals)

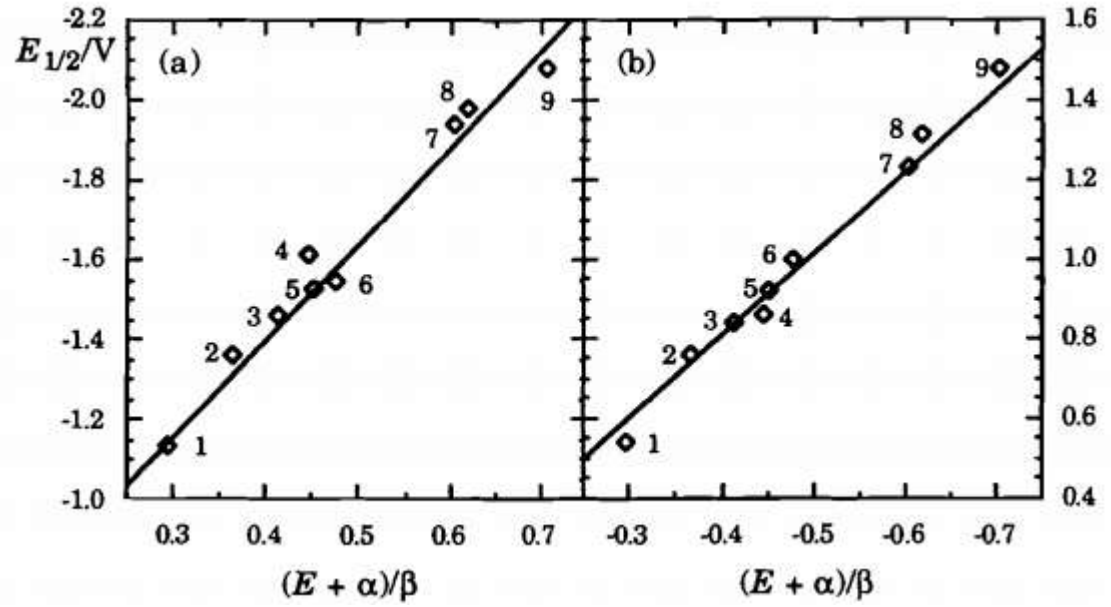
تُتوقع أُلفة الإلكترون (A) أن تكون مرتبطة بطاقة المدار الجزيئي الأدنى غير المشغول (LUMO – Lowest Unoccupied Molecular Orbital). وبالمثل، من المنطقي أن جهد الأكسدة (Oxidation Potential) يرتبط بطاقة المدار الأعلى المشغول (HOMO – Highest Occupied Molecular Orbital).

البدايات التاريخية

كان العمل الأصلي في هذا المجال قد أُجري في خمسينيات القرن الماضي بواسطة العالم الهولندي يان هويتينك (G. Jan Hoijtink) [المرجع 47]، الذي وجد أن هناك ترابطًا ممتازًا بين جهود نصف الموجة للاختزال البولاروغرافي وقيم طاقات المدارات الجزيئية في الهيدروكربونات العطرية.

ملاحظة تاريخية:

كان يان هويتينك (G. Jan Hoijtink, 1925–1978) أستاذًا للكيمياء الفيزيائية في الجامعة الحرة بأمستردام (Free University of Amsterdam)، ثم في جامعة أمستردام وجامعة شيفيلد (Sheffield). ويُعد من الرواد في الكيمياء الكهربية العضوية الميكانيكية، وكان من أوائل العلماء الذين طبّقوا نظرية المدارات الجزيئية (Molecular Orbital Theory) على الكيمياء الكهربية (Electrochemistry) والتحليل الطيفي (Spectroscopy).



الشكل 4.42: علاقة ارتباط بين جهود نصف الموجة وطاقات نظرية المدارات الجزيئية وفقًا لنموذج هوكل (Hückel MO theory) لـ:

(a) الاختزال البولاروغرافي للهيدروكربونات العطرية في محلول 2-ميثوكسي إيثانول (تم قياس الجهود مقابل أنود بركة الزئبق)، و

(b) أكسدة الهيدروكربونات العطرية عند قطب بلاتيني دوّار في محلول الأسيتونتريل (تم قياس الجهود مقابل القطب المرجعي المشبع S.C.E.).

الأرقام تشير إلى المركبات التالية: (1) تيتراسين، (2) 1,2-بنزوبايرين، (3) أنثراسين، (4) بايرين، (5) 1,2-بنزانثراسين، (6) 1,2,5,6-ديبنزانثراسين، (7) فينانثرين،(8) نفتالين، (9) بيفينيل. البيانات مأخوذة من Streitwieser (المرجع 48).

الارتباط بين جهود نصف الموجة وطاقات المدارات الجزيئية (LUMO/HOMO)

وقد وُجد أن هناك ترابطًا مشابهًا بين جهود نصف الموجة لعمليات الأكسدة للهيدروكربونات العطرية، المقاسة باستخدام قطب بلاتيني دوّار، وبين طاقات المدارات الجزيئية الأعلى المشغولة (HOMO energies) المستحصلة من نظرية المدارات الجزيئية لهوكِل (Hückel Molecular Orbital Theory).

تُعرض أمثلة على مثل هذه العلاقات في الشكل (4.42). يُعطى مقياس الطاقة في هذا الشكل بوحدات β، وهو ثابت التكامل الرنيني (Resonance Integral Parameter) في نظرية Hückel، ويُحسب الصفر بالنسبة إلى α، وهو ثابت التكامل الكولومبي (Coulomb Integral Parameter).

استخدام هذا النهج في الكيمياء الكهربية العضوية

لقد استُخدم هذا الأسلوب على نطاق واسع في الكيمياء الكهربية العضوية، ليس فقط مع الهيدروكربونات العطرية، بل أيضًا مع المركبات التي تحتوي على مجموعات وظيفية مختلفة. في البداية، كان الهدف اختبار نتائج حسابات نظرية المدارات الجزيئية (MO Theory Calculations) وفهم الإشارات والأنماط الإلكترونية التي تكشف عنها هذه الحسابات.

لكن بعد إثبات وجود الارتباط (Correlation)، صار بالإمكان استخدام جهود نصف الموجة (Half-wave Potentials) لعمليات الاختزال أو الأكسدة للتنبؤ بخصائص كيميائية أو فيزيائية أخرى، تبيّن لاحقًا أنها ترتبط أيضًا بطاقات المدارات الجزيئية. وقدّم ستراينفايزر (Streitwieser) مراجعة ممتازة لهذا النوع من الدراسات [المرجع 48].

تطبيقات مماثلة على الأنظمة العضوية الفلزية (Organometallic Systems)

في السنوات الأخيرة، استُخدم الأسلوب نفسه مع أنظمة عضوية فلزية. فعلى سبيل المثال، من المعروف أن معقّدات الكربونيل الفلزية تُستقر عبر الارتداد الإلكتروني (π-back donation) من الفلز إلى المدارات π* الفارغة في الليغند CO. وبناءً على ذلك، عندما يُستبدل ثاني أكسيد الكربون (CO) بليغند آخر أقل حموضة π — مثل الفوسفايت (Phosphite) — فإن كثافة الإلكترون على الفلز (Metal Electron Density) يُتوقع أن تزداد، فتصبح الجزيئة أسهل أكسدةً وأصعب اختزالاً.

وبما أن الارتداد π نحو CO يُدخل كثافة إلكترونية في مدار π* للرابطة CO، فإن تردد الاهتزاز الممتد للرابطة CO (νCO) في طيف الأشعة تحت الحمراء (IR Spectrum) يُعتبر عادةً مقياسًا غير مباشر لكثافة الإلكترون على الفلز. وبالتالي، عند وجود معلمين فيزيائيين يُعتقد أنهما يقيسان الخاصية نفسها، يكون من الطبيعي التحقق مما إذا كان بينهما ترابط واضح (Correlation).

مثال 4.10 — دراسة دي مونتوزون و بوبيلا

قام دي مونتوزون (D. de Montauzon) و بوبيلا (R. Poilblanc) [المرجع 49] بدراسة جهود الاختزال لسلسلة من معقّدات النيكل الكربونيلية ذات الصيغة العامة:

$$Ni(CO)_{4}\text{-}n[P(OMe)_{3}]n \ , \ n= 1,2,3$$

في محلول رباعي هيدرو الفوران (THF) باستخدام قطب زئبقي متساقط (D.M.E.) وقطب مرجعي من نوع Ag^{+}/Ag.

في هذه السلسلة:

- يصبح جهد الاختزال أكثر سلبية مع زيادة عدد ليغندات الفوسفايت (n)، كما هو متوقع.
- كما أن تردد اهتزاز رابطة CO (νCO) ينخفض أيضًا مع زيادة n، وهذا أيضًا متوقع.

يُظهر الشكل (a4.43) العلاقة بين جهد الاختزال ($E_{1/2}$) وتردد اهتزاز CO، حيث وُجد ارتباط جيد (ولكن غير خطي تمامًا) بينهما.

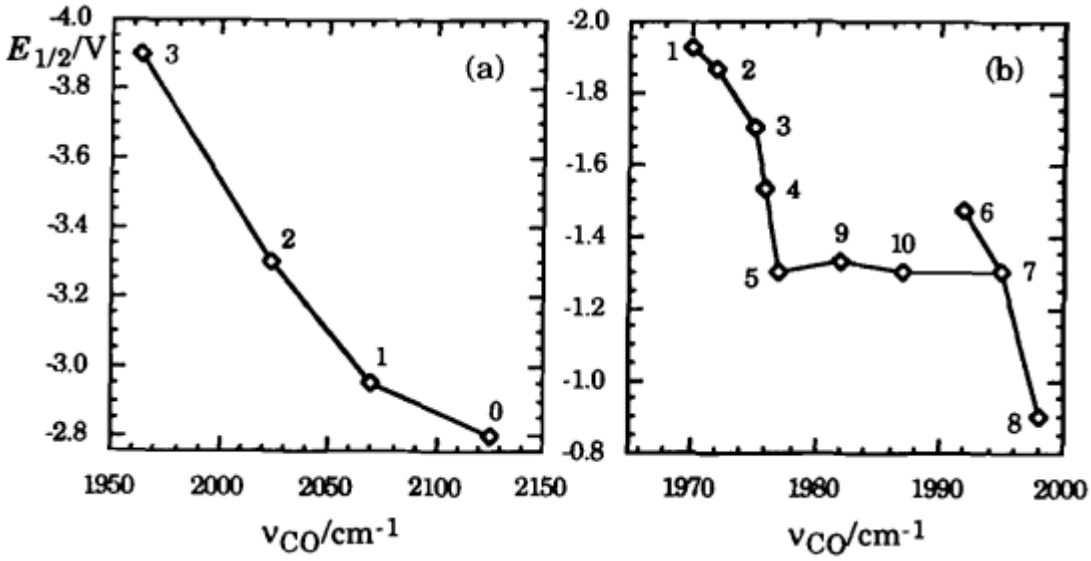
كما درس دي مونتوزون وبوبيلا العلاقة بين $E_{1/2}$ و νCO لمركبات من نوع:$[Co(CO)_{3}L]_{2}$ حيث L هو ليغند فوسفين أو فوسفايت. النتائج معروضة في الشكل (b4.43). عند النظر إلى الفوسفينات فقط أو الفوسفايتات فقط، يُلاحظ وجود ارتباط جيد بين $E_{1/2}$ و νCO، مشابه للعلاقة الموضحة في الشكل (a4.43). **غير أن هناك استثناءات مثيرة للاهتمام:**

- فبالنسبة لليغندين PPh_3 و $P(OMe)_3$، كانت جهود الاختزال $E_{1/2}$ متطابقة تقريبًا، بينما اختلفت ترددات الاهتزاز CO بمقدار 18 سم$^{-1}$.
- كما أن الليغندين $Ph_2P(OMe)$ و $PhP(OMe)_2$، اللذين يحتويان على مزيج من المجموعات الفينيلية والمثوكسية، أظهرا قيمًا متساوية لجهد نصف الموجة $E_{1/2}$، لكن ترددات اهتزاز CO كانت متوسطة بين نظائرهما PPh_3 و $P(OMe)_3$.

تفسير هذا السلوك

يبدو أن سبب هذا الاختلاف هو أن كلًا من PPh_3 و $P(OMe)_3$ هما مانحان قويان للإلكترونات عبر الرابطة σ (Strong σ-Donors))، لكن $P(OMe)_3$ يتمتع أيضًا بخصائص حامضية (π-Acidic) π ملحوظة. وبالتالي، فإن $P(OMe)_3$، الذي يُغذي كثافة إلكترونية كبيرة إلى مدارات القبول المعدنية (Metal Acceptor Orbitals)، يقوم أيضًا بسحب بعض الكثافة الإلكترونية من مدارات التبرع π للفلز (Metal π-Donor Orbitals).

وبما أن تردد اهتزاز CO حساس بشكل خاص لكثافة الإلكترون في المدارات π، فإن انزياح هذا التردد يعكس على الأرجح تغيرات في كثافة الإلكترونات π على الفلز أكثر من عكس التغير في الكثافة الشاملة للشحنة (Overall Charge Density). لذا، يمكن القول إن جهود نصف الموجة (Half-wave Potentials) قد تكون مقياسًا أدق للشحنة الكلية (Gross Charge Density) مقارنة بترددات الاهتزاز CO.



الشكل 4.43 : الارتباط بين جهود نصف الموجة البولاروغرافية ($E_{1/2}$) وترددات اهتزاز رابطة CO لـ:

(أ) سلسلة مركبات $[Co(CO)_3L]_2$, حيث $L = P(OMe)_3$ و $n = 0–3$.

(ب) مركبات $[Co(CO)_3L_2]$، حيث L يمثل:

$-PMe_3$ - PEt_3 - PMe_2Ph - $PMePh_2$ - PPh_3 - $P(OEt)_3$ - $P(OMe)_3$ - $P(OPh)_3$ - Ph_2POMe - $PhP(OMe)_2$

تمت إعادة الطباعة بإذن من: دي مونتوزون و بوبيلا، J. Organomet. Chem. 1976، 104، 99. © 1976 Elsevier Science Publishers.

ثوابت الاستقرار لمعقّدات التناسق(Stability Constants of Coordination Complexes)

إن السلوك الفولطاميتري (Voltammetric Behavior) لمُعقّدات التناسق الفلزية (Metal Coordination Complexes) يتحدد جزئيًا بواسطة الاستقرار الحركي (Kinetic Stability) أو التحلل السهل (Lability) لتلك المعقّدات. ففي الأنواع غير القابلة للاستبدال (Substitution-Inert Species)، مثل معقّدات الكوبالت (III) أو الكروم (III)، عادةً ما يتبع انتقال الإلكترون (Electron Transfer) خطوات كيميائية سريعة لاحقة. أما في الأنظمة الأكثر تحللاً (Labile Systems)، فغالبًا ما يلزم أخذ توازنات كيميائية بين عدة أنواع مختلفة قبل انتقال الإلكترون، ويشارك فقط النوع الأسهل اختزالاً في خطوة انتقال الإلكترون (Electron-Transfer Step). سنناقش الحالة العامة بمزيد من التفصيل في الفقرة §5.3. وإذا كان النظام سريع التحول بما يكفي (Sufficiently Labile) بحيث يمكن افتراض أن خطوات التعقيد (Complexation Steps) تبقى في حالة اتزان دائم (At Equilibrium) حتى على سطح القطب، يمكننا معالجة السلوك المتوقع باستخدام الأساليب التي طوّرناها في هذا الفصل.

اشتقاق العلاقة العامة

لننظر إلى أيون معدني مائي (Aquo Metal Ion) يُعبّر عنه بـ $M(H_2O)m^{n+}$: ويُختزل إلى المعدن الصلب (Metal)وفق التفاعل القابل للانعكاس:

$$M(H_2O)m^{n+} + ne^- \rightleftharpoons M(Hg) + mH_2O$$

ولنفترض أن الأيون الفلزي يُشكّل سلسلة من معقّدات التناسق (Coordination Complexes) مع ليغند غير نشط كهروكيميائيًا (Electroinactive Ligand) يُرمز له بـ L، وفق التفاعل:

$$M(H_2O)m^{n+} + jL \rightleftharpoons M(H_2O)_{m-j}\,Lj^{n+} + jH_2O$$

ويُعطى ثابت التشكيل الكلي (Overall Formation Constant) للمعقّد ذي الرتبة (j) بالعلاقة:

$$\beta j = \frac{[M(H_2O)_{m-j}}{[M(H_2O)_m^{n+}} \frac{L_j^{n+}]}{[L]^j}$$

حيث أن $\beta_0=1$: ولتبسيط التدوين، نرمز إلى الأنواع المختلفة كما يلي:

- $M(H_2O)m^{n+}$) ← تركيز النوع (C0)
- $M(H_2O)_{m-j}Lj^{n+}$) ← تركيز المعقّد (Cj)

نفترض أن هذه التفاعلات سريعة جدًا بحيث إن التراكيز النسبية على سطح القطب هي نفسها كما في المحلول الكتلي (Bulk Solution).

وبما أن الأنواع المختلفة تتحول بسرعة فيما بينها، فإن التيار عند القطب (Electrode Current) يُعزى إلى مجموع التدفقات (Total Flux) لجميع الأنواع عند السطح:

$$i = -nFA \sum_{j=1}^{m} Jj(0)$$

حيث: (Jj(0) هو الفيض (Flux) للنوع j عند سطح القطب.

ربط التيار بالنقل الكتلي (Mass Transport)

إن فيض كل نوع يُحدد بواسطة تدرج التركيز (Concentration Gradient). فإذا كان (k_{Dj}) هو ثابت معدل النقل الكتلي (Mass-Transport Rate Constant) لتوصيل النوع j إلى القطب، عندها يمكن كتابة:

$$J_j(0) = -k_{Dj}\ [C_j^* - C_j(0)]$$

حيث: (C_j^*) هو تركيز النوع j في المحلول الكتلي (Bulk Concentration) , ($C_j(0)$) هو تركيزه عند سطح القطب.

وبذلك يصبح التيار الكلي:

$$\mathrm{i} = -\mathrm{nFA} \sum_{j=1}^{m} k_{Dj}\ [C_j^* - C_j(0)]$$

التيار المحدود بالانتشار (Diffusion-Limited Current)

عندما يكون الجهد سالبًا بما يكفي بحيث يُستكمل اختزال النوع الأسهل اختزالًا بالكامل، فإن جميع التراكيز عند السطح تصبح ($C_j(0)$) ويصبح التيار عندئذ محدودًا بالانتشار:

$$\mathrm{i}_D = -\mathrm{nFA} \sum_{j=1}^{m} k_{Dj} C_j^*$$

العلاقة بين التيار اللحظي والتيار المحدود

بطرح (i) من (i_D)، نحصل على:

$$\mathrm{i}_D - i = -\mathrm{nFA} \sum_{j=1}^{m} k_{Dj}\ C_j(0)$$

ربط التراكيز بالاتزان

إذا كانت خطوات التعقيد سريعة بما فيه الكفاية بحيث تبقى في حالة توازن دائم حتى عند سطح القطب، وإذا كانت تراكيز الليغند الحر (C_L) مرتفعة بما يكفي لتبقى ثابتة خلال كامل المحلول، يمكننا كتابة:

$$C_j(0) = \beta_j C_O(O) C_L^j$$

وبذلك نحصل على العلاقة العامة التالية بين التيار والأنواع المختلفة:

$$\mathrm{i}_D - i = -\mathrm{nFA} C_O(O) \sum_{j=1}^{m} k_{Dj} \beta_j\ C_L^j \qquad (4.53)$$

اختزال معقّد فلزي عند القطب الزئبقي المتساقط (d.m.e.)

إن اختزال (Reduction) أحد معقّدات الفلزات (Metal Complexes) عند القطب الزئبقي المتساقط (Dropping Mercury Electrode – D.M.E.) ينتج ذرات فلزية تذوب في الزئبق وتشكل ملغمًا (Amalgam). تنتشر هذه الذرات إلى داخل قطرة الزئبق بفيض يُعطى بالعلاقة:

$$J_M(0) = K_{DM}\ [C_M^* - C_M(0)]$$

حيث:

- (K_{DM}) هو ثابت معدل الانتشار (Diffusion Rate Constant) للفلز (M) في الملغم
- (C_M^*) هو تركيز الفلز داخل القطرة (في عمق الزئبق)

- $((0)C_M)$ هو تركيزه عند سطح القطب.

ونفترض أن تركيز الفلز داخل الملغم (C_M*) صغير جدًا أو مهمل مقارنةً بالسطح. هذا الفيض مرتبط أيضًا بالتيار عند القطب وفق العلاقة:

$$i = - n F A J_M(0) = n F A k_{DM} C_M(O) \qquad (4.54)$$

تطبيق معادلة نرنست (Nernst Equation)

إذا افترضنا أن عملية انتقال الإلكترون تتم بشكل انعكاسي (Reversible)، فإن نسبة التراكيز بين المؤكسد (O) والمختزل (M) عند السطح تُعطى بمعادلة نرنست:

$$\frac{C_O(0)}{C_M(0)} = \exp\frac{nF(E - E^\circ)}{RT}$$

وباستخدام المعادلتين (4.53) و (4.54) يمكن كتابة هذه النسبة بشكل آخر:

$$\frac{C_O(0)}{C_M(0)} = \frac{i_D - i}{\sum_{j=1}^{m} k_{Dj}\beta_j C_L^j} X \frac{K_{DM}}{i}$$

اشتقاق معادلة هييروفسكي–إلكوفيتش (Heyrovský–Ilković Equation)

بدمج العلاقات السابقة لنسب التراكيز، نحصل على:

$$E = E^\circ + \frac{RT}{nF} \ln\frac{K_{DM}}{\sum_{j=1}^{m} k_{Dj}\beta_j C_L^j} + \frac{RT}{nF} ln \frac{i_D - i}{i} \qquad (4.55)$$

أي بشكل مضغوط اشتقاق لمعادلة هييروفسكي–إلكوفيتش (Heyrovský–Ilković Equation) كما يلي:

$$E_{1/2} = E^\circ + \frac{RT}{nF} \ln\frac{K_{DM}}{K_D} + \frac{RT}{nF} ln \sum \beta_j C_L^j \qquad (4.56)$$

فهذه هي معادلة هييروفسكي–إلكوفيتش (Heyrovský–Ilković Equation)، والمطبقة على حالة معقّد فلزي مع روابط (Ligands). حيث افترضنا أن الأنواع المعقدة لها معاملات انتشار متماثلة تقريبًا بحيث $k_D = K_{Dj}$ بما أن:

$$\frac{K_{DM}}{K_D} = \sqrt{\frac{D_M}{D_O}}$$

والمصطلحين الأولين في المعادلة هما ببساطة جهد نصف الموجة في غياب الليجند، كما في المعادلة (4.10). أما المصطلح الأخير في المعادلة (4.56) فيُعبّر عن الانزياح في جهد نصف الموجة كدالة لتركيز الليجند. عندما تكون خطوات التعقيد (التكوين المعقد) مفصولة بشكل كافٍ بحيث أنه، ضمن نطاق معين من تركيز الليجند الحر، يكون هناك نوعان فقط لهما تركيزات ملحوظة في المحلول الكتلي، فإن أحد المصطلحات ($\beta_j C_L^j$) سيسود في المجموع، ويمكننا حينها تبسيط المعادلة (4.56) إلى:

$$\Delta E_{1/2} = -\frac{RT}{nF} \ln \beta_j C_L^j$$

أو:

$$\Delta E_{1/2} = -\frac{RT}{nF} \ln \beta_j - \frac{jRT}{nF} ln\, C_L \qquad (4.57)$$

وتُعرف هذه المعادلة باسم معادلة لينغان (Lingane Equation)، وقد استُخدمت لأول مرة من قبل لينغان (Lingane) حوالي عام 1940، وتُعد من المعادلات الكلاسيكية في تفسير تأثير تراكيز الليغند على جهد نصف الموجة في التحليل الفولطاميتري.

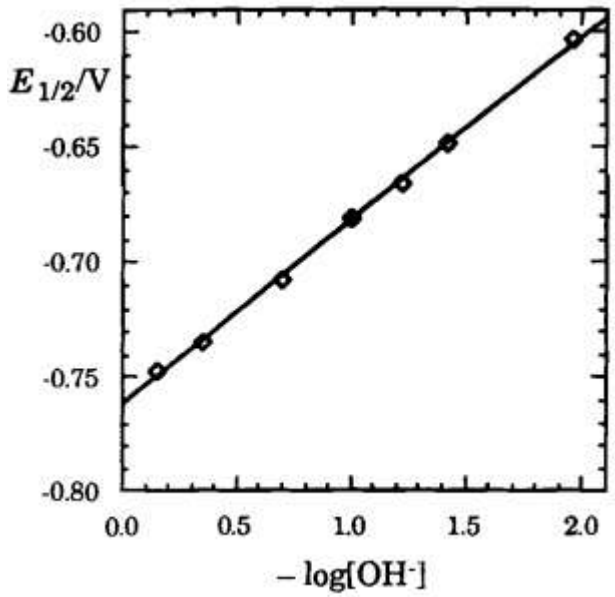
مثال 4.11

استخدم لينغان (Lingane) المعادلة (4.57) لتحليل بيانات جهود أنصاف الموجات ($E_{1/2}$) التي تم الحصول عليها لأيونات الرصاص الثنائي (Pb(II)) في محاليل هيدروكسيد الصوديوم (NaOH) بتركيزات تتراوح بين 01.0 و 1.0 مولاري، وبثبات قوة أيونية مقدارها 1.0 مولاري. يبين الشـــــــكل (4.44) علاقة $E_{1/2}$ مقابل pOH. كانت ميل الخط المســــــــتقيم يساوي 0.0799 ± 0.0015، وهو ما يتوافق مع 0.05 ± 2.70 = j.

فسّر لينغان هذه النتيجة على أنها تشير إلى أن النوع السائد لأيون الرصاص في المحلول القلوي هو:

$$Pb^{2+} + 3OH^- \rightleftharpoons HPbO_2^- + H_2O$$

أي أن التفاعل المتزن أعلاه يسبق عملية انتقال الإلكترون (الاختزال). وقد فُسّر انحراف قيمة j عن القيمة الصحيحة (3) على أنه ناتج عن استخدام تركيزات أيونات OH^- بدلاً من الأنشطة (activities) في الرسم البياني.



الشكل (4.44) : الجهود نصف الموجية البولاروغرافية (بالنسبة إلى قطب S.C.E.) لـ Pb(II) في محاليل KNO_3/NaOH عند درجة حرارة 25°C (البيانات من المرجع 50).

يمكن توصيف عدد قليل فقط من توازنات التعقيد (complexation equilibria) باستخدام منهج لينغان. حتى عندما تكون التفاعلات سريعة بما يكفي لتحقيق الاتزان، غالبًا ما يكون من المستحيل التركيز على خطوة واحدة فقط، لأن عدة تفاعلات اتزانية قد تكون مهمة في الوقت ذاته. في هذه الحالة، يجب استخدام الصيغة الكاملة أي المعادلة (4.56) بدلًا من التبسيط في (4.57).

طريقة الرسم البياني (التحليل الرسومي)

تم تطوير عدة طرق بيانية (graphical methods) لملاءمة بيانات جهد نصف الموجة مع نموذج اتزان معين. إحداها تعتمد على إعادة كتابة المعادلة (4.56) بالشكل:

$$\Delta E_{1/2} = -(RT / nF) \ln \sum_j \beta_j C_L^j$$

ثم تعريف دالة مساعدة ($F_0(C_L)$) على النحو التالي:

$$F_0(C_L) = \sum_j \beta_j C_L^j = \exp \frac{-(nF\,\Delta E_{1/2})}{RT}$$

بما أن $\Delta E_{1/2}$ يتم قياسه تجريبيًا، يمكن حساب $F_0(C_L)$ لكل نقطة من البيانات. بعد ذلك، يتم تفكيك الدالة بالشكل:

$$F_1(C_L) = \frac{F_0(C_L)-1}{C_L} = \beta_1 + \beta_2 C_L + \beta_3 C_L^2 + \cdots$$

إن رسم $F_1(C_L)$ مقابل C_L يعطي منحنىًا له مقطع عند $C_L = 0$ يمثل β_1 (ثابت التكوين الأول). وبالمثل، تُعرف دالة أخرى $F_2(C_L)$:

$$F_2(C_L) = \frac{F_1(C_L)-\beta_1}{C_L} = \beta_2 + \beta_3 C_L + \beta_4 C_L^2 + \cdots$$

وعليه، فإن رسم $F_2(C_L)$ مقابل C_L يسمح باستخراج β_2 من الاستقراء إلى $C_L = 0$.

ملاحظات حول هذه الطريقة

الطرق الرسومية كهذه تكون غير دقيقة بطبيعتها، لكنها تمتاز بأنها تمنح الباحث إحساسًا مباشرًا بالبيانات، مما يجعل من الأقل احتمالًا أن تُفسَّر البيانات أو تُوائم نموذجًا غير صحيح. ومع ذلك، يجب أن يتبع التحليل الرسومي تحليلٌ عددي أكثر دقة مثل الملاءمة بطريقة المربعات الصغرى غير الخطية (nonlinear least-squares refinement) لضمان أفضل تمثيل رياضي للنتائج.

التطبيقات التحليلية Analytical Applications

كانت البولاروغرافيا أول تقنية تحليلية آلية جزئيًا، وأول تقنية قادرة على إجراء تحليل روتيني عند مستويات أقل من المليمول، ولذلك كان لها تأثير هائل على الكيمياء التحليلية، وقد استُخدمت على نطاق واسع منذ ثلاثينيات القرن العشرين. ومع تطور تقنيات تحليلية منافسة تتمتع بحساسية ونوعية أعلى (مثل الامتصاص الذري الطيفي)، بدأت التطبيقات التحليلية للبولاروغرافيا في التراجع خلال ستينيات القرن الماضي. إن البولاروغرافيا التقليدية ذات التيار المستمر (d.c. polarography) تقتصر على تركيزات من المادة المحللة تتراوح بين 10 ميكرومولار إلى 1 مليمول، لكن حدود الكشف تنخفض بشكل كبير باستخدام تقنيات النبض (أو الطرق المتناوبة a.c. التي ستُناقش في القسم §6.4)، والتي تقلل من تأثير تيار الشحن السعوي. وقد أدى تطوير هذه التقنيات إلى نهضة في الفولتمترية التحليلية خلال سبعينيات القرن العشرين.

أصبحت الطرق الكهروكيميائية الآن منافسة، بل ومفضلة أحيانًا، على الطرق الطيفية في العديد من التحليلات. وتشمل التطورات الجارية حاليًا — مثل قطب الزئبق المتساقط الثابت والتقنيات الرقمية التي تستفيد من قوة الحواسيب الصغيرة في التجارب الكهروكيميائية — ما يُبقي الفولتمترية التحليلية قادرة على المنافسة في السنوات القادمة.

تم تطوير طرق بولاروغرافية لمعظم أيونات المعادن الشائعة، بما في ذلك الفلزات القلوية. في الواقع، فإن أول ورقة بحثية لـ Heyrovsky حول البولاروغرافيا تناولت اختزال أيونات الفلزات القلوية. ويُستفاد من الجهد الزائد الكبير للهيدروجين على الزئبق (انظر §6.2) بحيث تظهر موجات محددة جيدًا للفلزات القلوية في المحاليل المائية الضعيفة الحموضة أو القاعدية.

لكن، ولسوء الحظ، فإن Na^+ وk^+ وRb^+ وCs^+ جميعها تُختزل عند جهد متقارب جدًا، مما يجعل البولاروغرافيا غير قادرة على التمييز بينها. (أما الليثيوم، فهو يختلف بدرجة كافية بحيث يمكن تحديده في وجود الفلزات القلوية الأخرى).

رغم أن تيار الانتشار في البولاروغرافيا يتناسب طرديًا مع التركيز، إلا أن ثابت التناسب يشمل معامل الانتشار ومعلمات قطب الزئبق المتساقط (معدل تدفق الزئبق وزمن سقوط القطرة). وغالبًا ما تتضمن الطرق البولاروغرافية المذكورة في الأدبيات التحليلية ما يُعرف بـ "ثابت تيار الانتشار":

$$I_D = i_D / u^{2/3t1/6c}$$

بحيث يمكن، من حيث المبدأ، استخدام الإجراء المبلغ عنه دون معايرة. لكن عمليًا، يجب أن يتضمن العمل الدقيق إعداد منحنى معايرة يتم تحديده تحت نفس ظروف التجربة المستخدمة في التحليل. نظرًا لتكوين المعقدات بين أيونات المعادن واختلاف معاملات النشاط، فإن جهد نصف الموجة وثابت تيار الانتشار غالبًا ما يعتمدان بشكل كبير على الوسط. وقد تم تقديم هذه المعلمات لـ Cu(II)، Pb(II)، Cd(II)، وZn(II) في عدة محاليل إلكتروليتية مائية في الجدول 4.1. فعلى سبيل المثال، يعطي النحاس (II) موجات بولاروغرافية تمتد على حوالي نصف فولت، اعتمادًا على الوسط. وفي وجود تركيزات عالية من أيونات الكلوريد، التي تُثبت Cu(I)، تُلاحظ موجتان تمثلان الاختزال

المتتابع لـ Cu(II). وغالبًا ما يمكن نقل الطرق التحليلية البولاروغرافية إلى تقنيات أكثر حداثة — مثل الفولتمترية في الحالة المستقرة وتقنيات النبض المختلفة — مع تحسين في الحساسية و/أو القدرة على الفصل.

ومن مزايا البولاروغرافيا والطرق الفولتمترية الأخرى أنها تتيح التمييز والتحليل المتزامن لعدة أنواع كيميائية. وتكون القدرة على الفصل ممتازة بشكل خاص عند استخدام تقنية النبض التفاضلي (انظر الشكل 4.32). ونظرًا لأن جهود نصف الموجة تعتمد على الوسط، يتم اختيار المذيب أو نظام المحلول المنظم المائي في التحليل بحيث يُحسن من فصل الموجات المتوقعة. وفي العمل التحليلي الفعلي، غالبًا ما يكون من الضروري فصل المواد المحللة عن خليط معقد، مع ترك الأنواع المتداخلة خلفها. ويُفضل أن تترك خطوة الفصل الأولية هذه المواد المحللة في صورة تُنتج فولتموغرامًا مفصولًا جيدًا. ومن الأساليب العامة لهذه المشكلة: استخلاص أيونات المعادن على شكل معقدات مخلبية قابلة للذوبان في مذيب قطبي غير بروتوني.

الجدول 4.1: بيانات بولاروغرافية لبعض أيونات المعادن

الوسط (Medium)	($E_{1/2}$) (I_D)[a,b]			
	Cu(II)	Pb(II)	Cd(II)	Zn(II)
0.1 M KCl	+0.04 (3.23)	−0.40 (3.80)	−0.60 (3.51)	−1.00 (3.42)
1 M KCl	+0.04, −0.22	−0.44 (3.86)	−0.64	−1.02 (3.39)[c]
1 M HNO_3	−0.01 (3.24)	−0.40 (3.67)	−0.59 (3.06)	—[d]
0.5 M H_2SO_4	0.00 (2.12)[e]	—	−0.59 (2.60)[c]	—[d]
1 M NH_3	−0.24, −0.50	−0.81 (3.68)	−1.33 (3.82)	—
1 M NH_4Cl	—	—	—	(3.75)[c]
1 M NaOH	−0.42 (2.91)	−0.76 (3.39)	—	−1.53 (3.14)
pH 4.5 محلول منظم	−0.09 (2.37)	−0.48 (2.37)	−0.64 (2.34)	−1.23[d]
pH 9.0 محلول منظم	−0.12 (2.24)	−0.50 (2.30)	−0.64 (2.34)	−1.15 (2.30)

ملاحظات:

- **($E_{1/2}$):** جهد نصف الموجة بوحدة الفولت مقابل القطب المرجعي المناسب.
- **(ID):** ثابت تيار الانتشار (الوحدة النسبية)، بين قوسين.
- [a] القيم مقاسة في ظروف تجريبية محددة.
- [b] القيم بين الأقواس تمثل ثوابت تيار الانتشار.
- [c] القيم مأخوذة من مصادر إضافية أو تم تقديرها.
- [d] لا توجد بيانات متاحة.
- [e] موجة غير واضحة أو غير قابلة للقياس بدقة.

المثال 4.12

من نقاط الضعف في البولاروجرافيا النبضية التفاضلية هو أنها تُحصل على قمة واحدة عند تحليل المحاليل التي يتواجد فيها المادة التحليلية في كل من أشكال الأكسدة والاختزال. وبالتالي، على سبيل المثال، فإن محلولًا يحتوي على

أيونات الحديد Fe(II) و(Fe(III كمركبات أكو (أيونات مائية)، أو مركبات أخرى مرتبطة بواسطة انتقال إلكتروني بسيط، يعطي قمة واحدة مع تيار قمة يكون متناسبًا مع مجموع تركيزات Fe(II) و(Fe(III. قام ليون وسوئر (56) باستخلاص الحديد في مركب البروبيلين كاربوناط، حيث ظهر Fe(II) كمركب التريس-4،7-دي فينيل-1،10-فينانثرولين، وFe(III) كمركب التريس-8-كوينولياتو. تعتبر هذه العوامل المعقدة انتقائية جدًا لكل من Fe(II) و Fe(III)، على التوالي. بعد ذلك، تظهر البولاروجرافيا النبضية التفاضلية قمم تقليل منفصلة بشكل جيد لكل من Fe(III) و Fe(II) عند -0.55 و -1.25 فولت على التوالي مقابل قطب S.C.E، مع تيارات قمة خطية مع التركيز في النطاق من 2 إلى 200 مايكرومول، مما يحقق الحساسية العالية لطريقة النبض التفاضلي، وفي الوقت ذاته يُمكن من فصل Fe(II) و Fe(III) إلى قمتين منفصلتين. في وجود روابط تَشكيل مع الزئبق، مثل الهاليدات والسايبوهاليدات (Cl^-، SCN^-، وغيرها)، يُلاحظ موجة بولاروجرافية أنودية تتوافق مع عملية أكسدة الزئبق، وتتمثل في المعادلة التالية:

$$\mathbf{Hg + PX^- \rightarrow HgX_P^{(2-p)} + 2e^-}$$

إذا كانت ثابتة التكوين للمركب الزئبقي كبيرة بما يكفي، فإن الموجة تنزاح إلى جهد أكثر سلبية، وتُفصل عن عملية أكسدة الزئبق العادية. وبما أن العملية تعتمد على انتشار X^- إلى سطح القطب، فإن التيار المقيد يكون متناسبًا مع التركيز الكمي لـ X^- في الوسط. باستخدام تقنيات حساسة مثل البولاروجرافيا بالنبض أو البولاروجرافيا ذات التيار المستمر المأخوذة على قطب زئبق ثابت، توفر هذه الموجة وسيلة جيدة لتحديد مجموعة واسعة من الأنيونات والعوامل المعقدة الأخرى. بالإضافة إلى ذلك، يمكن استخدام شكل الموجة والجهد النصفي للموجة لتحديد نسبة التفاعل (الستويقية) للعملية وتقدير ثابت التكوين للمركب الزئبقي (انظر التمارين).

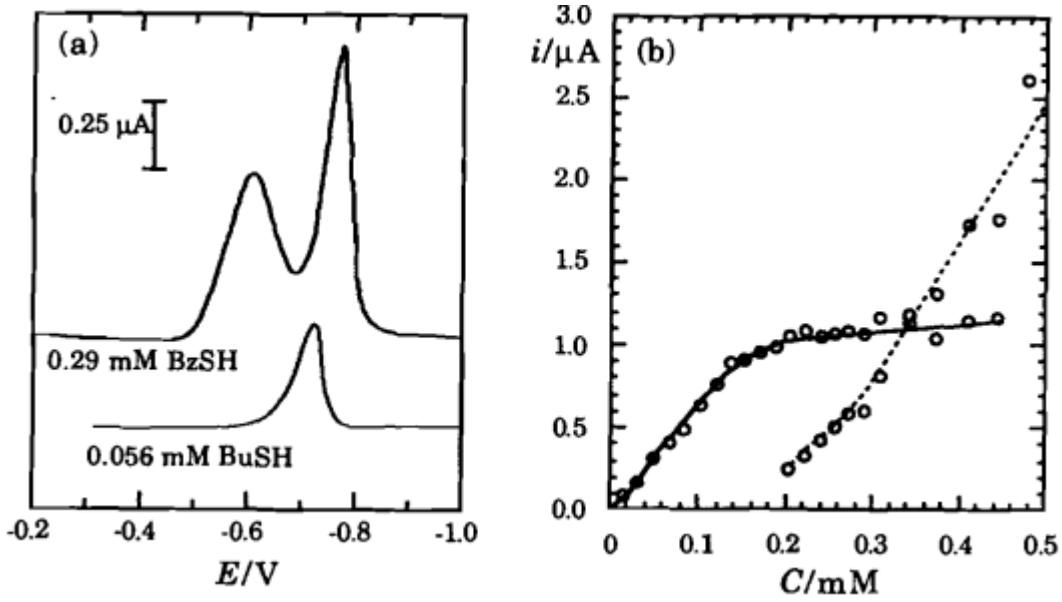
المثال 4.13

أبلغ كيروا-إيزنر وأوستريونج (57) عن طريقة بولاروجرافية لتحديد تراكيز صغيرة من أيون الهيدروكسيد، تستفيد من موجة أكسدة الزئبق. عملية القطب هي:

$$Hg + 2OH^- \rightarrow Hg(OH)_2 + 2e^-$$

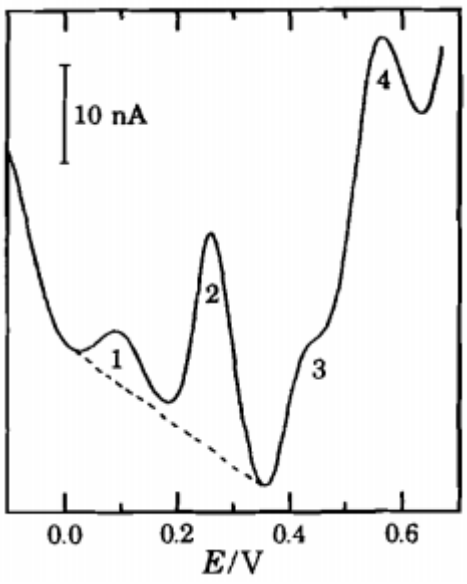
حيث أن $Hg(OH)_2$ هو نوع في المحلول يتكون في تراكيز منخفضة جدًا خلال البولاروجرافيا. الجهد النصفي للموجة يكون خطيًا مع pOH، ويتغير من 0.150 إلى 0.117 فولت مقابل قطب S.C.E، مع زيادة $[OH^-]$ من 10 مايكرومول إلى 0.1 مليمول. باستخدام قطب الزئبق الثابت، توفر التقنية وسيلة تقريبًا فريدة لتحديد أيون الهيدروكسيد في نطاق تراكيز المايكرومول؛ الحد الأدنى للكشف هو 0.3 مايكرومول ويتحقق استجابة خطية حتى 0.4 مليمول. بالطبع، تتداخل أنواع أخرى من المركبات التي تشكل معقدات مع الزئبق، لذلك يجب أن تكون تركيزات Cl^- على الأقل خمس مرات أقل من تركيزات OH^-. يوضح الشكل 4.45 (أ) البولاروجرافيا بالنبض التفاضلي لـ 0.056 مليمول من مركب البوتيل ميركابتان و0.29 مليمول من مركب البنزيل ميركابتان في NaOH بتركيز 0.2 م، لفترات نبضية قدرها 50 مللي فولت، وتغير جهد سالب. (ب) تيارات قمة النبض التفاضلي عند -0.75 فولت (الخط

الصلب) وعند -0.60 فولت (الخط المنقّط) كوظائف للتركيز للبنزيل ميركابتان. أعيدت النشر بإذن من R. L. Birke وM. Mazorra، مجلة التحليل الكيميائي التطبيقية 1980، المجلد 118، الصفحة 257، حقوق النشر 1980، ناشرو إلسفير ساينس.



الشكل 4.45 (أ) بولاروجرامات النبض التفاضلي لمركب البوتيل ميركابتان بتركيز 0.056 مليمول ومرتكب البنزيل ميركابتان بتركيز 0.29 مليمول في محلول NaOH بتركيز 0.2 م، باستخدام نبضات قدرها 50 مللي فولت وتغير جهد سلبي. (ب) التيارات القمية للنبض التفاضلي للقمم عند الجهد -0.75 فولت (الخط الصلب) وللقمة عند الجهد -0.60 فولت (الخط المنقط) كوظائف للتركيز لمركب البنزيل ميركابتان.

أعيد النشر بإذن من R. L. Birke وM. Mazorra، من مجلة التحليل الكيميائي التطبيقية (Analytical Chimica Acta) لعام 1980، المجلد 118، الصفحة 257، حقوق النشر 1980، ناشرو إلسفير ساينس.



المثال 4.14

تُظهر البولاروجرامات للحلول المائية القاعدية للثيول موجات أنودية تتوافق مع تكوين مركبات الزئبق الثيولية:

$$Hg + 2RS^- \rightarrow Hg(SR)_2 + 2e^-$$

أظهر بيرك ومزورّا (58) أن مجموعة متنوعة من الثيول تعطي تيارات قمة بولاروجرافية خطية مع تركيز الثيول في النطاق من 0.1 إلى 100 مايكرومول. أعلى من 0.1 مليمول، يُلاحظ وجود قمتين (الشكل 4.45 أ)، مع استمرار تقريب التيار الكلي للقمة في منحنى المعايرة (الشكل 4.45 ب). هذا السلوك يذكّر بتأثيرات الامتزاز في البولاروجرافيا ذات التيار المستمر (انظر القسم 4.5)، ويقترح بيرك وزميله أن ترسيبات غير قابلة للذوبان من $Hg(SR)_2$ تتكون على سطح القطب. عند التركيزات المنخفضة، يحدث تغطية أقل من طبقة واحدة، ولكن فوق حوالي 0.1 مليمول، يتكون هيكل متعدد الطبقات على مرحلتين مميزتين. تظهر الطريقة حساسية جيدة عندما يكون الوسط NaOH بتركيز 0.1 م والثيول مشحونة أيونيًا. تنخفض الحساسية بشكل ملحوظ عندما يكون الرقم الهيدروجيني أقل من قيمة pKa للثيول.

المسائل

4.1 أظهر أن المعادلات (4.2) هي بالفعل حلول لمعادلات الانتشار وأنها تحقق شروط الحدود.

4.2 استنتج المعادلة (4.18) بافتراض انتشار O عبر تدرج تركيز خطي بسماكة X_D.

4.3 أظهر أن إدراج نسبة معاملات الفاعلية في المعادلة (4.1) يؤدي إلى إضافة مصطلح آخر في التعبير عن $E_{1/2}$:

$$E_{1/2} = E° - \frac{RT}{2nF} \ln \frac{D_O}{D_R} \frac{RT}{nF} \ln \frac{yO}{yR}$$

4.4 استخدم الجهد القياسي لزوج Fe^{3+}/Fe^{+2}، ومعاملات الانتشار المقدرة من الموصلية الأيونية المولية لـ Fe^{+3} و Fe^{+2}، ومعاملات الفاعلية المقدرة باستخدام قانون Debye-Huckel المحدود، لحساب جهد نصف الموجة لاختزال Fe^{+3} إلى Fe^{+2} في محلول $0.1M\ KClO_4$ عند 25°C.

4.5 يمكن توليد إشارة موجة مثلثية (المطلوبة للتحكم بالجهد في الفولتامترية الدورية) باستخدام مدمج جهد كما هو موضح في الشكل 4.8. ما نوع إشارة الإدخال المطلوبة؟

4.6 تصميم بديل للبوتنسيومتر يوصل القطب المرجعي مباشرة بمدخل التشغيل الموجب للمضخم العملياتي، مما يلغي الحاجة إلى متابع جهد. تُجمع مدخلات التحكم بالجهد وتطبَّق على المدخل السالب. ارسم مخطط الدائرة. كيف سيتغير جهد القطب المؤشر (بالنسبة للمرجعي) عند استخدام منحدر سلبي كإشارة تحكم بالجهد؟

4.7 تحليل أداء دوائر المضخمات العملياتية في القسم 4.2 افترض كسبًا لا نهائيًا وممانعة إدخال لا نهائية. في الدوائر الحقيقية، يكون الكسب وممانعة الإدخال محدودة، عادة بين $(10^4\text{-}10^6)$و$(1\text{-}10^5)\ M\Omega$ على التوالي. ضع في اعتبارك تأثير الكسب المحدود وممانعة الإدخال لكل من الدوائر التالية:

(أ) متابع التيار (دائرة قياس التيار في الشكل 4.7). بافتراض أن $R_2 = 10\ k\Omega$، قدّر الحد الأدنى للكسب المطلوب للمضخم للحفاظ على جهد القطب المؤشر ضمن 0.1 mV من جهد الأرض عندما يكون تيار الخلية 0.1mA.

(b) بوتنسيومتر (الشكل 4.7). بافتراض أن $R = 100\ k\Omega$، وممانعة إدخال المضخم $100\ M\Omega$، وجهد التحكم $1.00\ V$، ويجب أن يكون جهد القطب المساعد - $2.00\ V$، ما هو الكسب المطلوب إذا اختلف جهد القطب المرجعي عن جهد التحكم بما لا يزيد عن $0.1\ mV$؟

(c) مولد منحدر الجهد (الشكل 4.8). بافتراض أن $R = 10\ M\Omega$، $C = 10\ \mu F$، $Vin = 1.0\ V$، ممانعة الإدخال $10\ M\Omega$، وكسب 10^6 ,قدّر عدم خطية المنحدر، أي: بمقدار كم يختلف معدل مسح الجهد عندما يكون جهد الخرج 0 V وعندما يكون -1V؟

(d) جلفانوستات (الشكل 4.9). بافتراض معلمات المضخم العملياتي في الجزء (c)، وجهد تحكم $-1.00\ V$، المقاومة $R = 10\ k\Omega$، وأقصى جهد خرج من المضخم $10\ V$، ما المقاومة القصوى الفعالة للخلية؟ وبمقدار كم يختلف التيار عن القيمة الاسمية؟

4.8 بافتراض أن النوع المختزل R يشكل طبقة أحادية على سطح القطب، ما هو التركيز الحرج الذي تحته يُلاحظ فقط ذروة ما قبل الامتصاص القطبي إذا $td = 4\ s^{-1}$، $\nu = 1.78\ mg \cdot s^{-1}$، $D_0 = 10^{-9}\ m^2 \cdot s^{-1}$، وتحتل كل جزيئة R ممتصة مساحة سطحية قدرها $0.25nm^2$؟

4.9 في البولاروجرام لـ O، الذي يُختزل إلى R، تسبق الموجة الرئيسية للاختزال ذروة ما قبل الامتصاص. على السقف بعد ذروة ما قبل الامتصاص، يكون التيار محدودًا بالمساحة السطحية المتاحة على القطب. بافتراض أن تركيز O كبير، وأن طبقة أحادية فقط من R ممتصة، وأن الجهد عند سِقف ذروة ما قبل الامتصاص، ارسم رسمًا بيانيًا لتغير التيار مع الزمن خلال عمر قطرة واحدة؛ قارن مع الشكل 4.27.

4.10 في تجربة كرونوأمبيرومترية خطوة الجهد، يشمل التيار الملاحظ مساهمة نتيجة شحن سعوية للطبقة المزدوجة. اعتبر تجربة يتم فيها اختزال النوع O بإلكترون واحد عند قطب قرصي بقطر $2mm$، بسعة الطبقة المزدوجة = C_D $0.5\ F \cdot m^{-2}$، متصل بمحلول ذي مقاومة فعالة $R = 1500\ \Omega$. افترض C_O * = 1 mM ، D_O = $10^{-9}\ m^2 \cdot s^{-1}$، وخطوة جهد من $E = E_F + 0.25\ V$ إلى E_F - 0.25 V .

(a) احسب وارسم التيار الفارادي خلال الفترة الزمنية 0– $-20\ ms^{-1}$.

(b) على نفس الرسم، ارسم التيار الناتج عن شحن السعة الكهربية والتيار الكلي.

(c) عمليًا، كيف يمكن تجنب تأثير التيار الناتج عن شحن السعة الكهربية؟

4.11 يمكن تحسين تقنية الكرونوأمبيرومترية لأغراض التحليلية عن طريق تكامل التيار إلكترونيًا وتسجيل منحنيات الشحنة مقابل الزمن. تُسمى التجربة بعد ذلك كرونوكولوميتري.

(a) أظهر أن الاستجابة الكرونوكولومترية لعملية كهربائية عكسية هي:

$$Q = 2\ n\ FAC_O^* \sqrt{(D_O t / \pi}$$

(b) إحدى مزايا الكرونوكولوميتري مقارنة بالكرونوأمبيرومترية هي أن الإشارة المتناسبة مع التركيز تزداد مع الزمن بدل أن تتناقص. ومع ذلك، يظل التيار الناتج عن شحن الطبقة المزدوجة مدمجًا ويُسهم في الإشارة طويلًا بعد أن يصل التيار السعوي إلى الصفر. استخدم بيانات المسألة 4.10 لحساب الشحن الفارادي والسعوي والشحن الكلي، وارسمها مقابل الزمن t و $i \cdot t$.

(c) عمليًا، ليس من الصعب فصل المساهمات الفارادية والسعوية في Q. وصف كيفية القيام بذلك بالإشارة إلى البيانات المرسومة في الجزء (b).

4.12 ما التيار الذي يجب استخدامه للحصول على زمن الانتقال الكرونوپوتنشيومتري 10 ثوان إذا كان تركيز المادة الكهروفعّالة 0.1mM، والقطب قرصي بقطر 1 cm، $D = 5 \times 10^{-10}\ m^2 \cdot s^{-1}$، وعملية القطب هي اختزال بإلكترون واحد؟

4.13 (a) استخدم المعادلات (4.29)، (4.35)، و(4.37) لاستنتاج تعبير للمشتقة الجزئية للتيار كدالة للزمن في تجربة فولتامترية المسح الخطي.

(b) كيف يقارن اعتماد التيار الذروي على معدل المسح في العرض شبه المتكامل وشبه المشتق بالتيار الذروي في فولتامترية المسح الخطي؟

4.14 سلسلة من منحنيات فولتامترية للقطب القرصي الدوار عند سرعات دوران مختلفة أعطت جهود نصف الموجة التالية، كما هو موضح في الصورة المرفقة:

سرعة الدوران(ω) ($rad \cdot s^{-1}$)	**20**	**50**	**100**	**200**	**500**
جهد نصف الموجة($E_{1/2}$) (V)	−0.699	−0.703	−0.707	−0.713	−0.724

يمكن استخدام هذه البيانات لتحليل تأثير سرعة الدوران على جهد نصف الموجة وتقدير خصائص النقل الكتلي والنشاط الكهروكيميائي للمحلول.

(أ) بافتراض أن عملية القطب عكسية وأن التحول في جهد نصف الموجة ناتج عن هبوط الجهد الأومي iR في المحلول، حدّد القيمة "الحقيقية" لـ $E_{1/2}$.

(ب) إذا كان التيار الحدّي عند $\omega = 500\ rad \cdot s^{-1}$ يساوي 42.0μA، ما هي المقاومة الفعّالة للمحلول؟

4.15 تنهار فرضية الانتشار الخطي عندما تصبح أبعاد القطب قابلة للمقارنة مع سماكة طبقة الانتشار. افترض أن تجربة كرونوأمبيرومترية تستمر لثانية واحدة، وأن للمادة الكهروفعّالة معامل انتشار $D_O = 10^{-9}\ m^2 \cdot s^{-1}$. ما هو الحد الأدنى لقطر القطب إذا رغبنا بأن يكون القطر أكبر بخمس عشرة مرة من سماكة طبقة الانتشار القصوى؟ (ملاحظة: في النص الأصلي طُلب "أكثر من عشر مرات" — هنا أعدت الصياغة مع الحفاظ على شرط "أكثر من عشرة أضعاف" كما ورد أصلاً.)

4.16 التيار المحدود بالانتشار عند ميكروقطب لا يتلاشى إلى الصفر بل يصل إلى قيمة ثابتة مستقلة عن الزمن. في تجربة كرونوأمبيرومترية خطوة جهد، ما نصف قطر القطب المطلوب لكي ينخفض التيار إلى ما ضمن 10% من قيمته الحدّية في 0.1 s؟ افترض معامل انتشار $D = 10^{-9}\ m^2 \cdot s^{-1}$.

4.17 منحنى الجهد المستقر لمحلول النوعA

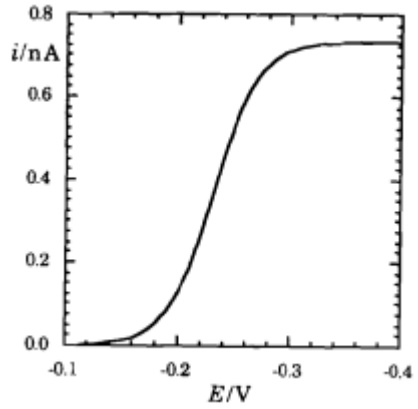
يُظهر الشكل (4.47) منحنى الجهد المستقر لمحلول يحتوي على **1.00 mM من النوع A** عند درجة حرارة **230 K**، باستخدام ميكروقرص كهروكيميائي نصف قطره: [r0 = 5.0 , mu m]

✦ البيانات التجريبية (من الفولتاموجرام):

التيار(nA) (i)	الجهد(V) (E)
0.003	−0.12
0.020	−0.16
0.127	−0.20
0.448	−0.24
0.676	−0.28
0.725	−0.32
0.732	−0.36
0.733	−0.40

✦المطلوب: باستخدام هذه القيم، وبالاعتماد على العلاقات المعروفة لمنحنيات الفولتامترية المستقرة للميكروقرص، احسب:

1. **عدد الإلكترونات (n)** المشاركة في التفاعل.
2. **جهد نصف الموجة.($E_{1/2}$)**
3. **معامل الانتشار (D)** للنوع.A



الشكل 4.47 مخطط فولتية ثابت لـ A عند 230 كلفن باستخدام قطب كهربائي صغير.

4.18 (أ) مقاومية الأسيتون المحتوي على 0.3 M Et4NPF6 تتغير من 0.75 Ω·m عند 298 K إلى 5.8 Ω·m عند 198 K. احسب انخفاض الجهد الأومي عند هاتين الحرجتين لجهدية الفولتامترية المستقرة لمحلول المحلل تركيزه 1.0 mM ($n = 1$, $D = 5 \times 10^{-10}$ m²·s⁻¹) عند ميكروقرص قطب نصف قطره 1 µm.

(ب) احسب انخفاض الجهد الأومي لنفس النظام ونفس القطب ولكن لمسح سريع بمعدل $u = 10^4$ V·s⁻¹.

4.19 تيارات الذروة في فولتامترية الميكروقطب تُعطى بالمعادلة (4.31) للمسوح السريعة وبالمعادلة (4.50) عندما يكون المسح بطيئًا بما يكفي لتتحقق ظروف الحالة المستقرة. استخدم الشكل 4.40 لتقدير أقصى معدل مسح u

المناسب لاستخدام المعادلة (4.31) وأدنى معدل مسح يمكن استخدام المعادلة (4.50) عنده. افترض $n = 1$، $D = 4 \times 10^{-10}\ m^2 \cdot s^{-1}$، $T = 298\ K$، $r_0 = 10\ \mu m$.

4.20 تعطي نظرية مدارات هوكِل الجزيئية طاقات بوحدات معامل p، وهو تكامل الرنين لرابطة C–C. استخدم ترابطات جهود نصف الموجة الموضّحة في الشكل 4.42 للحصول على تقدير لقيمة p بوحدات الإلكترون فولت (eV).

4.21 تسلسل النبضات في البولاروجرافيا النبضية التفاضلية المبين في الشكل 4.31 يعطي منحنيات تيار–جهد مثل تلك في الشكل 4.32. افترض أن تسلسل النبضات أُعيد ترتيبه بحيث تُطبَّق نبضات متصاعدة موجبة فوق منحدر هابط سالب. ارسم تخطيطًا تقريبيًا لمنحنى التيار–الجهد الناتج. كيف يرتبط جهد الذروة بجهد نصف الموجة؟

4.22 ارسم i مقابل E لموجات تأكسد الزئبق في وجود ركيزة منسقة X^- بافتراض أن $p = 2$ و $p = 4$؛ قارن شكل الموجة مع الشكل المتوقع في غياب الركائز (الشكل 4.5) ومع موجة عكسية عادية ذات إلكترونين. ما الفروق؟

4.23 صف ترتيبًا تجريبيًا لعملية معايرة حمض-قاعدية أمبيرومترية لأيون الهيدروكسيد في محلول مائي، مستفيدًا من الموجة الأنودية الموصوفة في المثال 4.13. ما المحلول المعاير المناسب؟ عند أي جهد يجب مراقبة التيار؟ ارسم تخطيطًا تقريبيًا لمنحنى المعايرة.

4.24 ثوابت التيار الانتشاري المعطاة في الجدول 4.1 أصغر بشكل موحّد في بولاروجرامات المحاليل المحضّرة بمخفف التارتارات مما هي عليه في الوسائط الأخرى المدرجة. قدّم تفسيرًا نوعيًا لهذا الظاهرة.

4.25 باستخدام بيانات الشكل 4.44، قدّر ثابت الاتزان للتفاعل

$$Pb^{2+} + 3\ OH^- \rightleftharpoons HPbO_2^{2-} + H_2O.$$

معطى أن جهد نصف الموجة لاسترجاع Pb^{+2} في محلول حمضي هو -0.388 V مقابل S.C.E.

المراجع REFERENCES

(Reference numbers preceded by a letter, e.g., (D4), refer to a book listed in the Bibliography.)

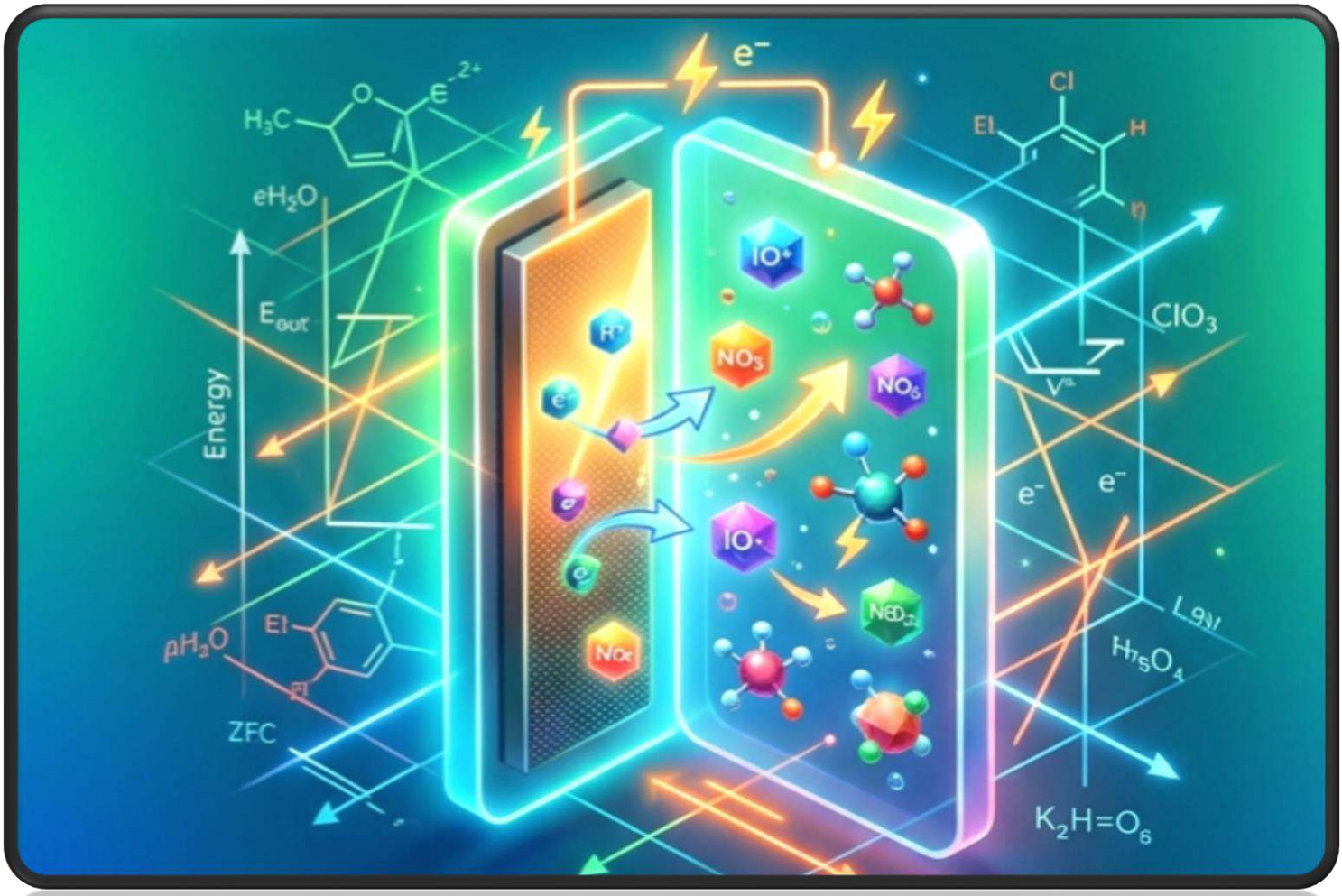
1. F. G. Cottrell, Z. Phys. Chem. 1903, 42, 385.
2. J. Heyrovský and D. Ilkovic, Coll. Czech. Chem. Commun. 1935, 7, 198.
3. J. Tornes, Coll. Czech. Chem. Commun. 1937, 9, 12, 81, 150.
4. D. K. Roe in Laboratory Techniques in Electroanalytical Chemistry, P. T. Kissinger and W. R. Heineman, eds, New York: Marcel Dekker, 1984, p 193.
5. C. K. Mann, Electroanalytical Chemistry* 1969, 3, 57.
6. A. J. Fry and W. E. Britton in Laboratory Techniques in Electroanalytical Chemistry*, P. T. Kissinger and W. R. Heineman, eds, New York: Marcel Dekker, 1984, p 367.
7. G. Gritzer, Inorg. Chim. Acta 1977, 24, 5; G. Gritzer and J. Kuta, Electrochim. Acta 1984, 29, 869.
8. R. N. Adams in Treatise on Analytical Chemistry*, I. M. Kolthoff and P. J. Elving, eds, Part I, Vol. 4, New York: Interscience, 1963, p 2381.
9. Z. Galus in Laboratory Techniques in Electroanalytical Chemistry, P. T. Kissinger and W. R. Heineman, eds, New York: Marcel Dekker, 1984, p 267.
10. G. Dryhurst and D. L. McAllister in Laboratory Techniques in Electroanalytical Chemistry, P. T. Kissinger and W. R. Heineman, eds, New York: Marcel Dekker, 1984, p 289.
11. N. Winograd in Laboratory Techniques in Electroanalytical Chemistry, P. T. Kissinger and W. R. Heineman, eds, New York: Marcel Dekker, 1984, p 321.
12. F. M. Hawkridge in Laboratory Techniques in Electroanalytical Chemistry*, P. T. Kissinger and W. R. Heineman, eds, New York: Marcel Dekker, 1984, p 337.
13. C. N. Reilley, W. D. Cooke, and N. H. Furman, Anal. Chem.* 1951, 23, 1226.
14. J. T. Stock, Amperometric Titrations, New York: Interscience, 1965.

15. W. H. Reinmuth, Anal. Chem. 1960, 32, 1509.
16. P. Delahay in Treatise on Analytical Chemistry, I. M. Kolthoff and P. J. Elving, eds, Part I, Vol. 4, New York: Interscience, 1963, p 2233.
17. D. G. Davis, Electroanalytical Chemistry 1968, I, 157.
18. H. T. S. Sand, Phil. Mag. 1900, 1, 45; Z. Phys. Chem. 1900, 35, 641.
19. R. S. Nicholson and I. Shain, Anal. Chem. 1964, 36, 706.
20. R. H. Wopsehall and I. Shain, Anal. Chem. 1967, 39, 1514.
21. V. D. Parker, Electroanalytical Chemistry* 1986, 14, 1.
22. M. Goto and D. Ishii, J. Electroanal. Chem.* 1975, 61, 361.
23. P. Dalrymple-Alford, M. Goto, and K. B. Oldham, *J. Electroanal. Chem.* 1977, 85, 1.
24. P. Dalrymple-Alford, M. Goto, and K. B. Oldham, *Anal. Chem.* 1977, 49, 1390.
25. L. Meites in *Treatise on Analytical Chemistry*, I. M. Kolthoff and P. J. Elving, eds, Part I, Vol. 4, New York: Interscience, 1963, p 2303.
26. D. Ilkovic, Coll. Czech. Chem. Commun. 1934, 6, 498.
27. R. Brdicka, Z. Elektrochem. 1941, 48, 278, 686; Coll. Czech. Chem. Commun. 1947, 12, 522.
28. H. H. Bauer, Electroanalytical Chemistry* 1975, 8, 170.
29. G. C. Barker and A. W. Gardner, Z. Anal. Chem. 1960, 173, 79.
30. J. R. Morris, Jr. and L. R. Faulkner, Anal. Chem.* 1977, 49, 489.
31. J. Osteryoung and E. Kirowa-Eisner, Anal. Chem. 1980, 52, 62.
32. J. H. Christie, J. A. Turner, and R. A. Osteryoung, Anal. Chem.* 1977, 49, 1899; J. A. Turner, J. H. Christie, M. Vukovic, and R. A. Osteryoung, Anal. Chem. 1977, 49, 1904.
33. A. M. Bond and R. D. Jones, Anal. Chim. Acta* 1980, 121, 1.
34. H. A. Laitinen and I. M. Kolthoff, J. Phys. Chem.* 1941, 45, 1079.
35. V. G. Levich, Acta Physicochim. URSS* 1942, 17, 257.
36. A. C. Riddiford, Adv. Electrochem. Electrochem. Engin.* 1966, 4, 47.
37. R. M. Wightman and D. O. Wipf, Electroanal. Chem. 1989, 15, 267.
38. C. D. Baer, N. J. Stone, and D. A. Sweigart, Anal. Chem. 1988, 60, 188.
39. A. M. Bond, K. B. Oldham, and C. G. Zoski, Anal. Chim. Acta 1989, 216, 177.
40. K. B. Oldham and C. G. Zoski, *J. Electroanal. Chem. 1991, 313, 17.
41. Z. G. Soos and P. J. Lingans, J. Phys. Chem.* 1964, 68, 3821.
42. J. Heinze, J. Electroanal. Chem.1981, 124, 73.
43. J. Newman, J. Electrochem. Soc.* 1966, 113, 501.
44. K. B. Oldham, J. Electroanal. Chem.* 1987, 237, 303.
45. J. Heinze and M. Storzbach, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* 1986, 90, 1043.
46. J. O. Howell and R. M. Wightman, *Anal. Chem.1984, 56, 524.
47. G. J. Hoijtink, Rec. trav. chim.* 1955, 74, 1525; Adv. Electrochem. Electrochem. Engin.* 1970, 7, 221.
48. A. Streitwieser, Molecular Orbital Theory for Organic Chemists, New York: John Wiley, 1961.
49. D. de Montauzon and R. Poilblanc, *J. Organometal. Chem.* 1976, 104, 99.
50. J. J. Lingane, Chem. Rev. 1941, 29, 1.
51. D. R. Crow, Polarography of Metal Complexes*, New York: Academic Press, 1969.
52. J. B. Flato, Anal. Chem. 1972, 44 (11), 75A.
53. A. M. Bond, J. Electroanal. Chem. 1981, 118, 381.
54. J. Heyrovský, Chem. Listy 1922, 16, 256; Phil. Mag. 1923, 45, 303.
55. L. Meites (and co-workers), Anal. Chim. Acta 1956, 14, 390, 482; 1959, 20, 397; 1978, 98, 163.
56. L. E. Leon and D. T. Sawyer, Anal. Chem. 1981, 53, 706.
57. E. Kirowa-Eisner and J. Osteryoung, *Anal. Chem.* 1978, 50, 1062.
58. R. L. Birke and M. Mazorra, Anal. Chim. Acta* 1980, 118, 257.
59. P. Zuman, Talanta* 1965, 12, 1337.
60. M. D. Harris, Electroanalytical Chemistry* 1974, 7, 79.
61. G. J. Patriarche, M. Chateau-Gosselin, J. L. Vandenbalck, and P. Zuman, Electroanalytical Chemistry* 1979, 11, 141.
62. H. Siegerman, Electroanalytical Chemistry 1979, 11, 291.
63. M. A. Brooks in Laboratory Techniques in Electroanalytical Chemistry*, P. T. Kissinger and W. R. Heineman, eds, New York: Marcel Dekker, 1984, p 569.
64. P. Zuman, in Experimental Methods in Biophysical Chemistry, C. Nicolau, ed, New York: John Wiley, 1973.
65. A. L. Underwood and R. W. Burnett, Electroanalytical Chemistry 1973, 6, 1.
66. J. Koryta, M. Brezina, J. Pradec, and J. Pradeeova, Electroanalytical Chemistry* 1979, 11, 85.
67. R. D. O'Neill, R. A. Grunewald, M. Fillenz, and W. J. Albery, Neuroscience* 1982, 7, 1945.

CHAPTER (5) الفصل الخامس

آليات العمليات عند الأقطاب

MECHANISMS OF ELECTRODE PROCESSES



آليات العمليات عند الأقطاب

المقدمة 244
5.1 القوانين الحركية والآليات (Rate Laws and Mechanisms) 244
العمليات متعددة الإلكترونات (Multielectron Processes) 246
المقاييس الزمنية التجريبية (Experimental Time Scales) 247
التفاعلات الكيميائية التي تبدأ بانتقال إلكترون Chemical Reactions Initiated by Electron Transfer 248.
5.2 التحليل الطيفي الكهروكيميائي 255
الرنين المغزلي الإلكتروني 256
التحليل الطيفي بالأشعة تحت الحمراء 261
5.3 الفولتمترية في الحالة المستقرة والبولاروغرافيا 264
الانتشار المشترك لمادتين متفاعلتين 265
قطب القرص الدوّار Rotating Disk Electrode 266
الأقطاب الدقيقة Microelectrodes 268
قطب الزئبق المتساقط Dropping Mercury Electrode 269
التفاعل الكيميائي السابق Preceding Chemical Reaction 270
آلية التفاعل الكيميائي التالي (EC Mechanism) 275
5.4 كرونوأمبيرومتري والكرونوبوتينشوميتري CHRONOAMPEROMETRY AND CHRONOPOTENTIOMETRY 284
التفاعل الكيميائي السابق لانتقال الإلكترون Preceding Chemical Reaction 284
التفاعل الكيميائي اللاحق لانتقال الإلكترون Following Chemical Reaction 284
5.5 الفولتميترية الدورية CYCLIC VOLTAMMETRY 292
التفاعل الكيميائي السابق 292
التفاعل الكيميائي التالي Folwwing Chemical Reaction 293
التفاعلات الحفزية Catalytic Reactions 295
المسائل 302
المراجع References 305

آليات العمليات عند الأقطاب

المقدمة

تُعد دراسة التفاعلات التي تبدأ بعمليات الأكسدة أو الاختزال عند الأقطاب من أكثر تطبيقات التقنيات الفولطامترية (الجهديّة) إثارة للاهتمام. في هذا الفصل، سنبحث في آليات العمليات عند الأقطاب التي تتأثر بتفاعلات كيميائية متجانسة مصاحبة.

- القسم 5.1: مبادئ الحركية الكيميائية وأنواع التفاعلات التي تبدأ بنقل إلكترون.
- القسم 5.2: تقنيات التحليل الطيفي الكهروكيميائي المساعدة للتجارب الفولطامترية.
- الأقسام 5.3–5.5: تطبيقات الطرق الفولطامترية المقدمة في الفصل الرابع على مسائل آلية مختلفة.

نفترض أن عمليات انتقال الإلكترون نفسها تتبع قانون نرشت (Nernstian)، أي أنها تتبع توازن نرشت المثالي. يمكن إدخال اللاعكسية باستخدام الطرق التي سنعرضها في الفصل السادس، ولكن إجراء ذلك في هذا الفصل سيعقد دراستنا دون ضرورة. وللحصول على تفاصيل إضافية حول هذه الموضوعات، يُرجع إلى المراجع التي حررها فري وبريتون (Fry and Britton, C9)، ولوند وبيزر (Lund and Baizer, E7)، وإلى المراجعات التي قدمها دي مونتوزون، بويلبلانك، ليموين، وغروس (1)، وغيغر (2)، وكونيلي وغيغر (3) في مجال الكيمياء الكهروعضوية العضوية (organometallic electrochemistry)، وزومان (4) وهاولي (5) في مجال الكيمياء الكهروعضوية العضوية (organic electrochemistry).

5.1 القوانين الحركية والآليات (Rate Laws and Mechanisms)

في الدراسات الحركية التقليدية، يُعبّر عن معدل التفاعل بواسطة قانون السرعة، وهو معادلة تجريبية تلخص اعتماد المعدل المقاس تجريبيًا على تراكيز المتفاعلات والنواتج والعوامل المساعدة والمثبّطات. على سبيل المثال، قد يُلاحظ أن التفاعل:

$$2A + 2B \rightarrow D$$

يخضع لقانون السرعة التالي:

$$\frac{d[A]}{dt} = k_{ds}[A][B]^2$$

ويخبرنا ذلك أن معدل التفاعل يزداد خطيًا مع تركيز A، ويزداد بمربع تركيز B. نسمي الأسس الظاهرة في تراكيز A وB بالرتب الحركية، أي أن التفاعل من الرتبة الأولى بالنسبة لـ A، ومن الرتبة الثانية بالنسبة لـ B، وبذلك يكون الرتب الكلية للتفاعل هي 3. لاحظ أن وحدات ثابت السرعة (k) تعتمد على الرتبة الكلية. وفي الدراسات الحركية الكهروكيميائية، تُستخلص معلومات المعدل من التيار المقاس (i) (بالأمبير، أي كولوم/ثانية). بقسمة التيار على (nF) (حيث (n) هو عدد الإلكترونات المنقولة و (F) ثابت فارادي)، نحصل على معدل التفاعل بوحدة المول/ثانية. هكذا، وعلى عكس الدراسات التقليدية التي تعتمد على تراكيز المواد وقوانين السرعة المتكاملة، يمكن قياس المعدلات الكهروكيميائية مباشرة من التيار. وعلى الرغم من ذلك، فإن مفهوم قانون السرعة التجريبي، والطرق المستخدمة لتحديد الرتب الحركية، وتفسير البيانات الحركية، متشابهة جدًا بين الحركية التقليدية والكهربائية.

الآلية الكيميائية

تتكون آلية التفاعل من سلسلة من العمليات الأساسية، وهي خطوات تفاعل بسيطة تتضمن أنواعًا محددة بدقة من المتفاعلات والنواتج في كل خطوة. في العملية الأساسية، تكون الرتبة الحركية بالنسبة لنوع كيميائي مساوية للعدد الجزيئي (المعامل الستويكيومتري) لذلك النوع في تلك الخطوة. وبناءً على ذلك، إذا كانت الآلية معروفة، يمكن استنتاج قانون السرعة الذي يحكم تكوين أو اختفاء نوع معين بمجرد النظر. على سبيل المثال، إذا كانت الآلية كالآتي:

$$A + 2B \xrightarrow[\rightarrow]{K_1} C$$

$$A + C \xrightarrow[\rightarrow]{K_2} D$$

فإن قوانين السرعة المتوقعة لكل نوع تكون على النحو التالي:

$$\frac{d[A]}{dt} = K_1 [A][B]^2 - K_2 [A][C] \qquad \frac{d[B]}{dt} = 2K_1 [A][B]^2$$

$$\frac{d[C]}{dt} = K_1 [A][B]^2 - K_2 [A][C] \qquad \frac{d[D]}{dt} = K_2 [A][C]$$

كل عملية من الخطوة الأولى تستهلك جزيئًا واحدًا من A وجزيئين من B، لذلك فإن معدل نقصان [B] هو ضعف معدل نقصان [A]. كما أن مضاعفة تركيز A يُضاعف معدل الخطوة الأولى، بينما مضاعفة [B] تُزيد المعدل بأربع مرات. لاحظ أن المعادلات الستويكيومترية للخطوتين تفرض القيود التالية على التراكيز:

$$[A] + [C] + 2[D] = [A]_0 \qquad [B] + 2[C] + 2[D] = [B]_0$$

وبناءً عليه، هناك علاقة تربط المشتقات الزمنية:

$$\frac{d[A]}{dt} + \frac{d[C]}{dt} + 2\frac{d[D]}{dt} = \frac{d[B]}{dt} + 2\frac{d[C]}{dt} + 2\frac{d[D]}{dt} = 0$$

وبذلك، يوجد فقط معادلتان مستقلتان للمعدل. ترتبط الرتب الحركية التجريبية بمعاملات الستويكيومترية للتفاعل الكلي فقط عندما يتم التفاعل في خطوة أساسية واحدة. ومع ذلك، فإن الرتب الحركية تعطينا فكرة عن تركيب المركب المنشط، وهو أعلى نقطة طاقة على مسار التفاعل.

في المثال السابق، يُخبرنا قانون السرعة التجريبي أن المركب المنشط يحتوي على جزيء واحد من A وجزيئين من B، ويتوافق مع الآلية المكتوبة إذا كانت الخطوة الأولى هي المحددة للسرعة (rate-limiting). لذلك، يُعتقد أن المركب C هو وسيط قصير العمر.

تطبيق تقريب الحالة الثابتة (Steady-State Approximation)

يُعتبر تطبيق تقريب الحالة الثابتة مفيدًا أحيانًا للآليات التي تتضمن وسطاء عابرين. بما أن تركيز المركب الوسيط C لا يزداد إلى مستوى ملحوظ، فإن مشتق تركيزه مع الزمن $d[C]/dt = 0$ يجب أن يكون صغيرًا جدًا. بوضع:

$$d[C]/dt = 0$$

تصبح معادلة سرعة الخطوة الأولى جبرية ومنها نحصل على:

$$k_1 [A][B]^2 - k_2 [A][C] = 0$$

باستبدال هذه القيمة في معادلة تكوين D، نحصل على:

$$\frac{d[D]}{dt} = K_2 [A][C] = K_1 [A][B]^2$$

وهذا يتطابق مع قانون السرعة التجريبي، حيث أن ثابت المعدل الملاحظ ($= k_1 K_{obs}$) .

ومن مزايا الدراسات الحركية الكهروكيميائية باستخدام الفولطامترية في الحالة الثابتة، أنه يمكن اعتبار جميع المشتقات الزمنية مساوية للصفر، أي أن النظام بأكمله في حالة استقرار. ومع ذلك، تبقى التراكيز دوالًا في المسافة عن القطب، مما يجعل المسألة معقدة من الناحية الفيزيائية والرياضية.

العمليات متعددة الإلكترونات (Multielectron Processes)

في العمليات عند الأقطاب، نكتب أحيانًا خطوة من الشكل:

$$O + n\, e^- \rightarrow R$$

ونتعامل معها كما لو كانت عملية أولية (Elementary Process). في الواقع، فإن العمليات عند الأقطاب نادرًا جدًا، إن حدثت أصلًا، ما تتضمن انتقالًا متزامنًا لأكثر من إلكترون واحد. كما أن تفاعلات الارتباط أو التأين الإلكتروني في الطور الغازي تسير دائمًا عبر خطوات منفصلة أحادية الإلكترون. حتى وإن تم شغل نفس المدار الجزيئي أو تفريغه في الخطوتين، فإن التنافر الإلكتروني يؤدي إلى حدوث الخطوتين عند طاقتين مختلفتين تمامًا. أما في تفاعلات انتقال الإلكترون عند واجهة القطب–المحلول، فقد تؤدي تأثيرات الإذابة (solvation effects) إلى تقريب الخطوتين من بعضهما في الطاقة، إلا أن تطابق الخطوتين تمامًا لا يحدث إلا في حالات استثنائية نادرة جدًا.

تُعد العمليات التي تشمل نقل إلكترونين أو أكثر عند القطب مماثلة في طبيعتها لقوانين السرعة الخاصة بتفاعلات الطور الغازي ذات الرتب الكلية العالية (ثلاثية أو أكثر)؛ فهي تقدم دليلًا على أن الآلية تتضمن أكثر من خطوة أولية واحدة. مع ذلك، فإن العملية التي تتضمن خطوتين أحاديتَي الإلكترون يفصل بينهما خطوة كيميائية قد تكون غير قابلة للتمييز تجريبيًا عن عملية نقل إلكترونين متزامنة (concerted two-electron transfer) إذا كانت الخطوة الكيميائية سريعة جدًا. وفي مناقشة آليات العمليات عند الأقطاب، نميل عادة إلى كتابة أبسط آلية ممكنة تتفق مع النتائج التجريبية المتاحة. فإذا كانت العملية تتضمن خطوة كيميائية تصل إلى الإتمام بسرعة كبيرة مقارنة بالزمن المميز للتجربة، فمن المعقول أن تُعامل العملية وكأنها تشمل نقلًا متزامنًا لعدة إلكترونات. ومع ذلك، يجب أن نتذكر أن تجربة ذات زمن مميز أقصر قد لا تتفق مع تلك الآلية المبسطة.

المقاييس الزمنية التجريبية (Experimental Time Scales)

لكل تقنية من تقنيات القياس الكهروكيميائي مقياس زمني مميز (Characteristic Time Scale). وعند تقييم تأثير تفاعل كيميائي مرافق على الاستجابة التجريبية، يجب أن نسأل كيف يقارن الزمن المميز للتفاعل – مثل نصف العمر ($t_{1/2}$) – مع الزمن المميز للتجربة. فإذا كان زمن التفاعل قصيرًا جدًا مقارنة بزمن القياس التجريبي، فإن التجربة "ترى" التفاعل في حالة اتزان. وعلى الطرف الآخر، إذا كان زمن التفاعل طويلًا جدًا مقارنة بزمن التجربة، فقد لا يكون للتفاعل أي تأثير ملحوظ على الاستجابة التجريبية. أما عندما يكون زمن التفاعل في حدود المقياس الزمني للتجربة نفسها، فإن الاستجابة التجريبية ستعتمد بوضوح على سرعة الخطوة الكيميائية، ومن حيث المبدأ، يمكن استخلاص ثابت السرعة الكيميائية من التجربة.

في تقنيات مثل الكرونوأمبيرومترية (chronoamperometry) والكرونوپوتنشيومترية (chronopotentiometry) والبولاروغرافيا المستمرة (d.c. polarography)، حيث يُقاس التيار أو الجهد عند زمن محدد بدقة بعد بدء التجربة، يكون المقياس الزمني مباشرًا نسبيًا. ففي البولاروغرافيا المستمرة، يمتد النطاق الزمني المتاح من 1 إلى 10 ثوانٍ (زمن سقوط القطرات). أما في تجارب الكرونوپوتنشيومترية والكرونوأمبيرومترية، فقد تستمر التجربة حتى 100 ثانية، مع إمكانية قياس التيارات أو الجهود بعد نحو 1 ميلي ثانية من بدء التجربة.

وبذلك، فإن النطاق الزمني لهذه التقنيات يتراوح تقريبًا بين 1 ميلي ثانية و100 ثانية. لكن عمليًا، تظهر مشكلات كبيرة ناتجة عن الاهتزاز أو الانحراف عن الانتشار البحت في التجارب التي تدوم أكثر من حوالي 10 ثوانٍ.

في الفولطامترية في الحالة المستقرة (steady-state voltammetry)، باستخدام قطب ميكروي (microelectrode) أو قطب قرصي دوّار (rotating-disk electrode)، يُحدد المقياس الزمني بواسطة زمن الإقامة (residence time) للنوع المنتشر عند سطح القطب، ويعطى تقريبيًا بالعلاقة:

$$t \approx \frac{(\delta x)^2}{(2D)}$$

حيث: $\delta x = r_0$ في حالة القطب الميكروي، أو X_D ($\propto l\sqrt{\omega}$) في حالة القطب القرصي الدوّار (r.d.e). وبالتالي، فإن المقياس الزمني يعتمد على معامل الانتشار D، وعلى حجم القطب أو سرعة دورانه. تتراوح الأزمنة من 10 إلى 1000 ميلي ثانية في حالة القطب القرصي الدوّار، وحتى من 0.005 إلى 50 ميلي ثانية في حالة الأقطاب الميكروية.

في الفولطامترية الدورية (cyclic voltammetry)، يُعطى المقياس الزمني بواسطة العامل: (RT) / (Fv) حيث v هو معدل المسح الجهدي (scan rate). وبالنسبة للأقطاب ذات الحجم العادي، يكون مدى v تقريبًا من 0.02 إلى 100 فولت ثانية$^{-1}$، وبذلك يكون المدى الزمني التجريبي تقريبًا من 0.2 إلى 1000 ميلي ثانية. أما في حالة الأقطاب الميكروية، فقد تصل معدلات المسح إلى 10^5 فولت ثانية$^{-1}$، مما يجعل المقياس الزمني أقل من ميكروثانية واحدة.

طريقة أخرى لدراسة تأثير تفاعل كيميائي على التجربة الكهروكيميائية هي مقارنة سماكة طبقة الانتشار (x_D) مع المسافة المميزة (characteristic distance) التي ينتشر عبرها المتفاعل أو الناتج قبل أن يصل التفاعل الكيميائي إلى الاتزان. وتسمى هذه المسافة سماكة طبقة التفاعل (Reaction Layer Thickness)، وتُعطى تقريبًا بالعلاقة:

$$x_R = \sqrt{(D / k}$$

حيث:- D هو معامل الانتشار، و k هو ثابت السرعة من الرتبة الأولى (أو شبه الرتبة الأولى) للخطوة الكيميائية.

إذا كانت طبقة التفاعل أسمك بكثير من طبقة الانتشار $(x_D x_R \ll)$، فإن التفاعل يكون بطيئًا جدًا، ويُحتمل أن يكون تأثير سرعته على الاستجابة التجريبية مهملًا. أما عندما تكون $(<< x_D x_R)$، فإن التفاعل يصل إلى الاتزان قريبًا جدًا من سطح القطب، وتكون الاستجابة التجريبية مستقلة عن سرعة التفاعل الكيميائي. ولكن عندما تكون (x_R) و(x_D) متقاربتين في المقدار، فإن الاستجابة التجريبية تعتمد بشدة على سرعة الخطوة الكيميائية.

التفاعلات الكيميائية التي تبدأ بانتقال إلكترون Chemical Reactions Initiated by Electron Transfer

لننظر في جزيء مزدوج الإلكترونات (electron-paired molecule) تكون فيه ذرات العناصر الرئيسة (main group atoms) ملتزمة بقاعدة الثمانية (octet rule)، بينما تلتزم ذرات الفلزات الانتقالية (transition metals) – إن وُجدت – بقاعدة الثمانية عشر إلكترونًا (18-electron rule). الإلكترون الذي يُضاف في عملية اختزال أحادي الإلكترون (one-electron reduction) عادةً ما يشغل مدارًا جزيئيًا مضادًا للارتباط (antibonding molecular orbital)[1].

الأنيون الجذري الناتج (radical anion) قد يكون مستقرًا على المقياس الزمني للتجربة، وفي هذه الحالة تكون العملية عند القطب انعكاسية كيميائيًا (chemically reversible). وإذا كانت خطوة انتقال الإلكترون سريعة، فستكون العملية أيضًا انعكاسية كهروكيميائيًا (electrochemically reversible)، أي نرنستية (Nernstian). إلا أنه كثيرًا ما يحدث أن الأنيون الجذري المتكوّن أوليًا يخضع لتفاعل كيميائي سريع بعد تكوينه.

وهناك ثلاث احتمالات رئيسية للخطوة الكيميائية الأولية التالية لانتقال الإلكترون:

(1) انقسام رابطة كيميائية (Cleavage of a Chemical Bond)

[1] غالبًا ما تحتوي معقدات المعادن الانتقالية على مدارات فارغة غير رابطة بشكل أساسي، والتي يمكنها استيعاب الإلكترون المضاف؛ وقد تحدث تفاعلات مختلفة إلى حد ما بعد ذلك،

قد يؤدي وجود الإلكترون في المدار المضاد للارتباط إلى إضعاف رابطة معينة إلى الحد الذي يصبح فيه حاجز طاقة التنشيط لانقسامها قابلاً للتجاوز بواسطة طاقات حرارية متاحة. وعندها يكون انقسام الرابطة سريعًا جدًا. على سبيل المثال، فإن اختزالًا أحادي الإلكترون لألكيل أو أريل هاليد (alkyl or aryl halide) يتبعه فقد سريع لأيون الهاليد:

$$RX + e^- \overset{\text{fast}}{\rightleftharpoons} R^\circ + X^\circ$$

حيث:

- RX هو الألكيل أو الأريل هاليد، و R° هو الجذر العضوي الناتج (radical)، و X° هو أيون الهاليد المتحرر.

وبالمثل، فإن الجزيئات العضوية الفلزية (organometallic molecules) والمعقدات التناسقية (coordination complexes) غالبًا ما تفقد ليجندًا عند الاختزال، على النحو التالي:

$$ML_n + e^- \rightleftharpoons ML_n \overset{\text{fast}}{\rightarrow} ML_{n+1} + L$$

في كلتا الحالتين، يتكوّن جذر ناقص للإلكترون (electron-deficient radical)، والذي يكاد دائمًا أن يخضع لتفاعل ثانوي.

تشمل التفاعلات اللاحقة الشائعة الاختزال الإضافي، على سبيل المثال:

$$R\bullet + e^- \rightarrow R^-$$

وبوجه عام، يحدث الاختزال الإضافي إذا كانت خطوة انقسام الرابطة سريعة بما يكفي لتكوين الجذر الحر عند سطح القطب مباشرة. أما إذا تكوّن الجذر المتعادل بشكل أبطأ، ولكن لا يزال سريعًا بما فيه الكفاية لحدوث تصادمات بين الجذور، فإننا نتوقع تفاعل الازدواج:

$$2R^\bullet \rightarrow R\text{–}R$$

وإذا تكوّن الجذر بشكل أبطأ وبعيدًا عن سطح القطب، فقد يقوم بانتزاع ذرة هيدروجين من المذيب أو من الإلكتروليت الداعم:

$$R^\bullet + SH \rightarrow RH + S^\bullet$$

أو قد يتفاعل مع نيوكليوفيل:

$$R^\bullet + Nu^- \rightarrow RNu^-$$

ومن المتوقع أن تخضع معظم هذه النواتج الثانوية لتفاعلات إضافية لاحقة. هذا المخطط العام يستوعب العديد من العمليات عند الأقطاب التي تبدو متباينة في ظاهرها. على سبيل المثال، يمكن فهم اختزال ثنائي كوبالت الأوكتاكربونيل (dicobalt octacarbonyl) بآليته المكونة من خطوتين على النحو التالي:

$$Co_2(CO)_8 + e^- \rightarrow Co_2(CO)_8^{-\bullet} \rightarrow Co(CO)_4^- + Co(CO)_4^\bullet$$

ثم يتفكك إلى:

$$Co(CO)_4^- + e^- \rightarrow Co(CO)_4^\bullet$$

وفي الخطوة الثانية:

$$Co(CO)_4^\bullet + e^- \rightarrow Co(CO)_4^-$$

في هذه الحالة، تنكسر رابطة المعدن–المعدن في الخطوة الابتدائية، ويُختزل الجذر الناتج في الخطوة الثانوية.

(2) الهجوم الكهروسالب (Electrophilic Attack)

يُعد الأنيون الجذري (radical anion) عادةً نيوكليوفيلاً قويًا، ولذلك يكون معرضًا جدًا لهجوم كهروسالب (electrophilic attack). ففي المذيبات البروتونية (protic solvents)، غالبًا ما يكون أيون الهيدروجين (H^+) هو الكهروسالب الأكثر توفرًا. وبالتالي، فإن الخطوة الأولى في تفاعل الأنيونات الجذرية غير المشبعة تكون عادة بروتنة (protonation).

على سبيل المثال، يخضع الأنثراسين (Anthracene) لاختزال كامل من إلكترونين لتكوين 9,10-ثنائي هيدروأنثراسين (dihydroanthracene-9,10). وتكون تسلسل الخطوات كما يلي:

a) $C_{14}H_{10} + e^- \rightarrow C_{14}H_{10}^{-\bullet}$

b) $C_{14}H_{10}^{-\bullet} + H^+ \rightarrow C_{14}H_{11}^{\bullet}$

c) $C_{14}H_{11}^{\bullet} + e^- \rightarrow C_{14}H_{11}^-$

d) $C_{14}H_{11}^- + H^+ \rightarrow C_{14}H_{12}$

إن الجذر المتعادل الناتج عن بروتنة أنيون أنثراسين الجذري يُختزل بسهولة أكبر من الأنثراسين نفسه، ولذلك فإن خطوة انتقال الإلكترون الثانية تحدث بسرعة عند جهد الخطوة الأولى. وبطريقة مماثلة، تخضع المركبات النيترو (Ar–NO_2) لاختزال من ستة إلكترونات وستة بروتونات لتكوين الأمينات (amines):

$$Ar–NO_2 + 6H^+ + 6e^- \rightarrow Ar–NH_2 + 2H_2O$$

وبحسب المعدلات النسبية لخطوات البروتنة، قد تكون المركبات الوسيطة مثل نيتروسو (Ar–NO) والهيدروكسي أمينو (Ar–NHOH) قابلة للعزل.

(3) إعادة الترتيب (Rearrangement)

يمكن أن يخضع الأنيون الجذري أحيانًا إلى تغير في البنية يُقلل من طاقة الجزيء الكلية عن طريق توزيع الشحنة الزائدة بشكل أفضل. إذا كان الجذر المعاد ترتيبه مستقرًا على المقياس الزمني للتجربة، فإن إعادة الأكسدة (reoxidation) تعيد تكوين المركب الابتدائي، لكن بشكل بنيوي مختلف (different conformation)، وغالبًا ما يظهر ذلك عند جهد مختلف عن جهد الاختزال. ويُحتمل أن تكون إعادة الترتيب البنيوية عملية أولية شائعة جدًا؛ إلا أنه إذا خضع الجذر المعاد ترتيبه لاحقًا إلى انقسام رابطة أو هجوم كهروسالب، فقد لا يوجد دليل مباشر على خطوة إعادة الترتيب في النتائج التجريبية. ويمكن تطبيق تحليل مماثل على العمليات القُطبية التي تبدأ بخطوة أكسدة (oxidation step). الأيون الجذري الموجب الناتج (electron-deficient cation radical) قد يكون مستقرًا، لكنه غالبًا يتفاعل عن طريق الازدواج (dimerization)، أو انقسام الرابطة (حيث تُضعف الرابطة نتيجة إزالة إلكترون رابط)، أو هجوم نيوكليوفيلي (nucleophilic attack)، أو إعادة ترتيب (rearrangement). انظر Alder (المرجع 6) لمناقشة مثيرة للاهتمام حول تفاعلات الإحلال الكهروسالب والنيوكليوفيلي التي تبدأ بانتقال إلكترون. وسنناقش عدة أمثلة أخرى من هذا النوع في القسم 7.3 في سياق الكهروتخليق العضوي (organic electrosynthesis).

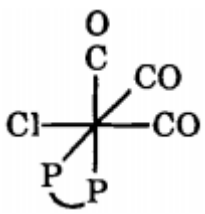
مثال 5.1

قام بوند (Bond)، وكولتون (Colton)، وماكورميك (7) (McCormick) بدراســـــــــــــة الأكســـــــــــدة الكهروكيميائية للمركب $Mn(CO)_3(dppm)Cl$، حيث $dppm = Ph_2P–CH_2–PPh_2$. تم تسجيل المنحنيات الفولتميترية الدورية (Cyclic voltammograms) لهذا المركب على قطب بلاتيني (Pt electrode) في محلول أسيتونتريل (acetonitrile) يحتوي على 0.1 مولار Et_4NClO_4، بسرعة مسح قدرها 500 mV/s، وعند درجة حرارة 22°C و -35°C، كما هو موضح في الشكل 5.1. وعند درجة حرارة الغرفة، تُظهر عملية الأكسدة نقل إلكترون واحد وتكون شبه عكوسية (nearly reversible)، لكن ذروة الاختزال صغيرة، وتقابلها ذروة أكسدة في المسح الأنودي الثاني، مما يشير إلى حدوث بعض التحلل في ناتج Mn(II). أما عند -35°C، فيظهر المنحنى الفولتمبير عكوسية كيميائية كاملة لعملية الأكسدة دون أي أثر للعملية الكهربية الثانوية.

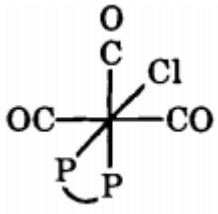
تم إيجاد جهود أنصاف الموجات ($E_1/_2 = (E_{ap} + E_{pc}) / 2$) للعملية الابتدائية والثانوية بقيم +1.44 فولت و +0.98 فولت على التوالي، قياسًا مقابل قطب Ag/AgCl في CH_3CN. كما أُجريت تجارب مشابهة في محاليل الأسيتون.

لكن، على الرغم من ذلك، فإن الأكسدة بالتحليل الكهربائي عند جهد مضبوط (controlled-potential electrolysis) أعطت نتائج مربكة (confusing results) — كما سيُذكر لاحقًا — إلا أن الأكسدة الكيميائية باستخدام $NOPF_6$ في CH_2Cl_2 أعطت مركبًا أحمر اللون تم تحليله على أنه $[Mn(CO)_3(dppm)Cl]PF_6$. فعند إذابة هذا المركب في الأسيتونتريل (acetonitrile)، بدأ اللون الأحمر يتلاشى ببطء إلى اللون الأصفر، وأظهر المحلول أكسدة كيميائية عكسية عند +0.98 فولت، دون أي أثر للأكسدة عند +1.44 فولت.

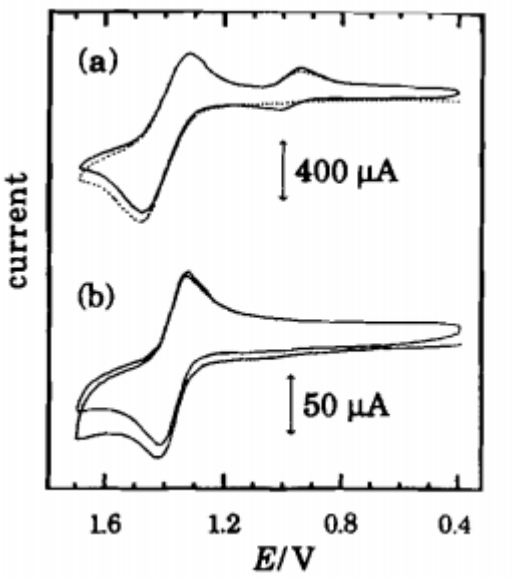
وفي تجربة أخرى، تم أكسدة $Mn(CO)_3(dppm)Cl$ بواسطة $NOPF_6$ في CH_3CN عند -35°C، فنتج محلول ذو لون أخضر داكن. وعند تسخينه إلى درجة حرارة الغرفة، تحوّل اللون سريعًا إلى الأحمر ثم ببطء أكثر إلى الأصفر. ويبدو أن الأنواع الحمراء والخضراء تمثل أشكالًا متماكبة (isomeric forms) من $[Mn(CO)_3(dppm)Cl]^+$ ، ولا يمكن لهذه المعقدات أن تمتلك سوى شكلين متماكبين محتملين، وهما الشكل الوجهي (facial, fac) والشكل المحيطي (meridional, mer).



fac- $Mn(CO)_3(dppm)CI$



mer-$Mn(CO)_3(dppm)Cl$



الشكل 5.1

المنحنيات الفولتميترية الدورية (Cyclic voltammograms) لمركب $Mn(CO)_3(dppm)Cl$ في محلول أسيتونتريل (acetonitrile solution) عند:
(a) درجة حرارة 22°C و(b) درجة حرارة –35°C.
في الشكل (a)، يمثل المنحنى المتقطع (dotted curve) الدورة الأولى، في حين يمثل المنحنى المتصل (solid curve) الدورة الثانية وما بعدها.

أُعيد طبع الشكل بإذن من:
A. M. Bond, R. Colton, and M. J. McCormick

بما أن المادة الابتدائية كانت معروفة بأنها ذات ترتيب وجهي (fac)، فإن الشكل الأخضر لمركب(Mn(II)، والذي يرتبط بمركب Mn(I) الابتدائي من خلال انتقال إلكتروني عكوس، يُفترض أيضًا أنه من النمط fac. ومن ثم يجب أن يكون الشكل الأحمر هو المتماكب mer.

كانت الأطياف تحت الحمراء (IR) للمركب الأحمر من Mn(II) وشكله المختزل متوافقة مع التركيب الفراغي من نوع mer. وتشير النتائج الموصوفة أعلاه إلى أن $^+$fac-$[Mn(CO)_3(dppm)Cl]$ يتحول بسرعة إلى المتماكب mer عند درجة حرارة الغرفة، ولكن ببطء شديد عند–35°C. أما المتماكب $^+$mer-$[Mn(CO)_3(dppm)Cl]$ ، فيتأكسد ببطء بواسطة الأسيتونتريل (CH_3CN) – وليس بواسطة CH_2Cl_2 – عند درجة حرارة الغرفة ليُنتج mer-$Mn(CO)_3(dppm)Cl$. (وهذا التفاعل هو ما جعل تجارب التحليل الكهربائي عند جهد مضبوط تؤدي فقط إلى نتائج مربكة).

يمكن تلخيص النتائج وفق المخطط التالي:

$$fac\text{–}Mn(CO)_3(dppm)Cl \rightleftharpoons fac\text{–}Mn(CO)_3(dppm)Cl^+ \quad (+1.44\ V)$$

$$+ \text{، (سريع)} \uparrow \qquad e^-$$

$$\downarrow$$

$$mer\text{–}Mn(CO)_3(dppm)Cl \rightleftharpoons mer\text{–}Mn(CO)_3(dppm)Cl^+ \quad (+0.98\ V)$$

$$\downarrow \text{ (بطيء)}$$

$$CH_3CN$$

يجب ملاحظة عدة نقاط إضافية مثيرة للاهتمام:

فبينما تكون التحولات بين المتماكبين fac ↔ mer سريعة عند درجة حرارة الغرفة، فإن التحول بين الأشكال المتماكبة لمركبات Mn(I) ذات التهيئة الإلكترونية d^6 بطيء جدًا. وبالنظر إلى الاستقرار الحركي المعروف لمركبات الكوبالت (III) المتكافئة إلكترونيًا، فإن هذا يشير إلى أن أنواع Mn(I) ذات دوران مغزلي منخفض (low spin). إذا اعتبرنا أن قيم $E_{1/2}$ تمثل تقريبًا الجهود القياسية للاختزال (°E)، فإن التغير في طاقة غيبس القياسية للعملية:

$$mer + fac^+ \rightleftharpoons mer^+ + fac$$

يُعطى بالعلاقة:

$$\Delta G° = -0.46\ F = -44\ kJ\ mol^{-1}$$

مما يتوافق مع ثابت توازن مقداره 6×10^7 .

ومن الواضح أن المتماكب mer هو الشكل المستقر حراريًا من نوع Mn(II) ، وبما أنه الشكل الذي يتم الحصول عليه عادةً في التحضيرات العملية، فمن المحتمل أن يكون المتماكب fac هو الشكل المفضل لمركب Mn(I) .

(ويُترك تفسير هذا الاستنتاج من حيث نظرية المدارات الجزيئية كتمرين للقارئ).

تُعطي النتائج الطيفية رؤية إضافية مهمة:

عادةً ما تكون معقدات Mn(II) ذات التهيئة d^5 عالية الدوران (high-spin) عديمة اللون تقريبًا، في حين أن معقدات Mn(II) في هذه الحالة كانت ملونة بشدة (الأحمر من النوع mer^+ والأخضر من النوع fac^+ ، مما يشير إلى أن أنواع Mn(II) هنا أيضًا ذات دوران مغزلي منخفض (low spin).

المخططات الميكانيكية القياسية

في المثال 5.1، أمكن استنتاج الآلية استنادًا إلى ملاحظات نوعية أساسية — مثل غياب الانعكاسية الكيميائية في المنحنى الفولتميترية الدورية، أو تحديد عمليات كهروكيميائية ثانوية. وغالبًا ما يُعتمد على الحجج النوعية فقط في العمل الميكانيكي. لكن، يمكن للكيمياء الكهربائية أن تقدم معلومات كمية حول معدلات التفاعلات، إذا تأثرت التيارات أو الجهود المقاسة بمعدلات الخطوات الكيميائية. وعلى الرغم من أن التفاصيل الكيميائية قد تختلف من نظام لآخر، فقد وجد الكيميائيون الكهربائيون أن معظم العمليات الكهروإلكترودية تقع ضمن عدد صغير من المخططات الميكانيكية القياسية. بشكل عام، تتكون العملية الكهروإلكترودية من سلسلة من خطوات نقل الإلكترون (يرمز إليها بـ E) وخطوات كيميائية (يرمز إليها بـ C). وفي الفقرات 5.3 –5.5 سنناقش تأثيرات المخططات الميكانيكية التالية على التجارب الفولتميترية:

(1) التفاعل السابق (CE):

النوع الكهروفعال O يكون في توازن مع سابقة كهروغير فعالة Y:

$$Y \rightleftharpoons O + e^- \rightleftharpoons R$$

(2) التفاعل اللاحق (EC):

يتحول الناتج الكهروفعال إلى نوع كهروغير فعال Z:

$$O + e^- \rightleftharpoons R \rightarrow Z$$

3) التفاعل التحفيزي (EC'):

وهو حالة خاصة من آلية EC، حيث تكون الخطوة اللاحقة هي أكسدة R إلى O بواسطة نوع كهروغير فعال P:

$$O + e^- \rightleftharpoons R$$

$$R + P \rightarrow O + Q$$

في هذا المخطط، يجب أن يكون اختزال P حراريًا أكثر ملاءمة من اختزال O (أي $E°p/q^r > E°o/r$)، ولكن اختزال P الكهروكيميائي يكون بطيئًا جدًا بحيث لا يُلاحظ تجريبيًا.

(4) التفاعل اللاحق بمنتج كهروفعال (ECE):

ينتج عن خطوة نقل الإلكترون نوع كيميائي كهروفعال بدوره. وهناك احتمالان:

(i) المنتج الناتج عن الخطوة الكيميائية قابل للاختزال (آلية EcE):

$$O_1 + e^- \rightleftharpoons R\ (E°_1)$$

$$R_1 \rightarrow O_2$$

إذا كان الجهد E أقل من كل من $E°_1$ أو $E°_2$ وكانت عملية تحول $R_1 \rightarrow O_2$ سريعة كفاية، فقد يظهر التفاعل كما لو كان نقل إلكترونين متزامنًا. أما إذا كانت $E°_1 > E > E°_2$، فإن العملية عند القطب تماثل آلية EC البسيطة.

(ii) المنتج الناتج عن الخطوة الكيميائية قابل للأكسدة (آلية ECe):

$$O_1 + e^- \rightleftharpoons R\ (E°_1)$$

$$R_1 \rightarrow R_2$$

$$O_2 + e^- \rightleftharpoons R_2 \ (E^\circ_2)$$

عندما يكون E أقل من E°_1 أو E°_2، تماثل هذه الآلية عملية EC بسيطة، أما إذا كانت $E^\circ_1 > E > E^\circ_2$، فإن R_2 يتأكسد إلى O_1. وبالتالي، إذا كان التحول $R_1 \leftrightarrow R_2$ سريعًا بما يكفي، فقد تقترب التيارات المقاسة من الصفر. وفي أي من حالتي ECE، قد يكون لتفاعل التناسب المتجانس (disproportionation) أهمية كبيرة:

$$R_2 + O_1 \rightleftharpoons 2\ O_2 + R_1$$

تشمل هذه الآليات الأربع (أو التركيبات منها) معظم العمليات الكهروإلكترودية المعروفة. وعلى الرغم من أن التقنيات الفولتميترية تمثل الوسيلة الأولى لدراسة العمليات الكهروإلكترودية، فإن التحقيقات الناجحة نادرًا ما تقتصر على الطرق الكهروكيميائية وحدها.

إن الفوز في "اللعبة الميكانيكية" يكون من نصيب العالم القادر على دمج الأدلة المختلفة – الطيفية، والتحضيرية، والبنيوية، والحركية، بالإضافة إلى البيانات الكهروكيميائية – لبناء آلية متماسكة قادرة على تفسير جميع النتائج التجريبية. ويتطلب هذا النوع من التفكير المنطقي التحليلي ذاته المستخدم في تفسير آليات التفاعلات الكيميائية المتجانسة التقليدية.

5.2 التحليل الطيفي الكهروكيميائي

يُطلق مصطلح التحليل الطيفي الكهروكيميائي على تطبيق الطرق الطيفية في دراسة المشكلات الكهروكيميائية. وقد استُخدمت مجموعة واسعة من التقنيات لدراسة أسطح الأقطاب الكهربائية والواجهة بين القطب والمحلول، **بما في ذلك:**

تشتت الأشعة السينية السطحي، امتصاص الأشعة السينية، رامان المحسّن بالسطح، الانبعاث الضوئي، مطيافية موسباور، الانعكاس فوق البنفسجي/المرئي وتحت الأحمر. كما لعب التحليل الطيفي النافذ في مجالي الأشعة فوق البنفسجية/المرئية وتحت الحمراء، ومطيافية الرنين المغزلي الإلكتروني أدوارًا مهمة في تحديد الأنواع الكيميائية في المحلول التي تتكوّن أثناء التحليل الكهربائي. ولا يسمح المجال هنا بمناقشة جميع هذه الأساليب، لذلك سنقتصر على الطرق الخاصة بالكشف عن نواتج الأقطاب الكهربائية وتحديدها، واستخدام هذه المعلومات لاستنتاج الآليات الميكانيكية للتفاعلات.

ولمزيد من التفاصيل حول هذه الأساليب وغيرها، يُنصح بمراجعة المراجع الحديثة المحررة بواسطة Gale وAbruña، بالإضافة إلى المناقشات العامة في كتب Bard and Faulkner و Greef, Peat, Peter, Pletcher, and Robinson.

الرنين المغزلي الإلكتروني

في مطيافية الرنين المغزلي الإلكتروني، والتي تُعرف أيضًا باسم الرنين المغزلي الإلكتروني البارامغناطيسي، يتم رفع انحطاط مستويات طاقة اللف المغزلي للإلكترون بتطبيق مجال مغناطيسي خارجي. ويُستخدم مصدر إشعاع ثابت التردد، عادةً في منطقة الموجات الدقيقة، وتمتص الفوتونات عندما يتم تعديل المجال المغناطيسي بحيث تصبح المسافة بين المستويين مساوية لمقدار $\Delta\nu$، كما هو موضح في الشكل a5.2. وبما أن الأنواع البارامغناطيسية فقط — مثل الجذور الحرة، والأيونات الجذرية، وبعض معقدات الفلزات الانتقالية تحتوي على إلكترونات غير مزدوجة، فإن ملاحظة إشارة ESR في تجربة التحليل الطيفي الكهروكيميائي يمكن اعتبارها دليلًا على تكوّن مثل هذا النوع أثناء العملية عند القطب. راجع الدراسات التي أعدّها Goldberg and McKinney وCompton and Waller وRieger لمزيد من التفاصيل والأمثلة عن هذه الطريقة.

تعمل معظم أجهزة ESR بتطبيق تعديل صغير في شدة المجال المغناطيسي، ويتم الكشف عن امتصاص الفوتونات بطريقة الكشف الحسّاس للطور عند تردد التعديل. لذلك، تُعرض أطياف ESR عادةً على شكل المشتقة الأولى لمنحنى الامتصاص كما هو مبين في الشكل c5.2. تُعد حساسية ESR عالية جدًا، إذ يمكن الكشف عن كميات صغيرة تصل إلى 10^{-12} مول من نوع بارامغناطيسي عندما يتألف الطيف من عدد قليل من الخطوط الحادة. وبسبب تفاعل اللفات النووية، مثل ^{1}H، ^{19}F، ^{31}P، ^{55}Mn، ^{59}Co، وغيرها مع اللف المغزلي للإلكترون، تنقسم مستويات الطاقة إلى مستويات فرعية متعددة. وغالبًا ما تُظهر أطياف ESR أكثر من خط واحد، ويمكن أحيانًا استخدام نمط الانقسام الفائق لتحديد النوع البارامغناطيسي.

على سبيل المثال، في جذر حر يتفاعل فيه الإلكترون غير المزدوج مع نواة نيتروجين N^{14} (اللف النووي $I = 1$)، تنقسم مستويات طاقة الإلكترون إلى ثلاثة مستويات فرعية، تقابل قيم $m_i = +1$ و0 و−1.

وتُسمح الانتقالات التي تُقلب لفّ الإلكترون أو لفّ النواة، ولكن ليس كليهما في آن واحد؛ لذلك توجد ثلاث انتقالات ESR مسموحة وتُلاحظ ثلاثة خطوط في الطيف، كما هو موضح في الشكلين b5.2 وd5.2. تم أول تطبيق كهروكيميائي لمطيافية ESR عام 1958، عندما أثبت Austen وGiven وIngram وPeover أن الجذور الحرة تتكوّن في عملية الاختزال أحادي الإلكترون لكل من الأنثراسين، البنزوفينون، والأنثراكينون في محلول DMF. وتم سحب عينات من خلية التحليل الكهربائي، وتجميدها في النيتروجين السائل، ثم نُقلت إلى جهاز ESR حيث سُجّلت الأطياف عند الحالة المجمدة. ومنذ ذلك الحين، استُخدمت الخلايا الخارجية للتحليل الكهربائي بشكل متكرر، لكن من الأكثر ملاءمة الربط المباشر بين التجربتين. وأبسط طريقة هي تركيب خلية كهروكيميائية فوق أو أسفل أنبوب العينة الخاص بجهاز ESR.

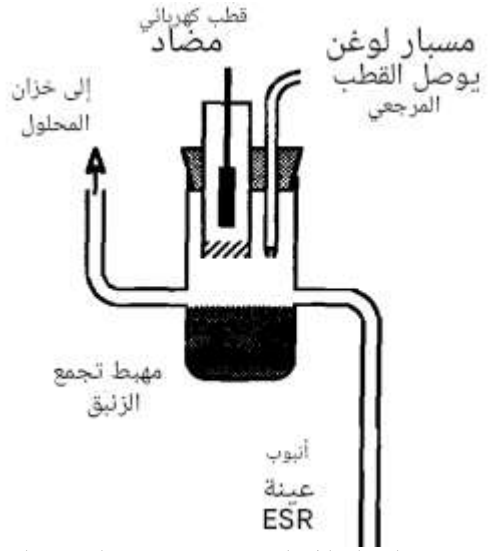
يتم تحليل المحلول كهربائيًا ثم يُسمح له بالتدفق عبر أنبوب العينة بشكل مستمر أو على دفعات. تُظهر تصميمات الخلايا هذه، كما في الشكل 5.3، عمليات الاختزال. وتتميز هذه الطريقة بعدة مزايا، لكن الأنواع الفاعلة في ESR يجب أن تكون أعمارها في حدود دقائق حتى يمكن الكشف عنها. ولذا، يُستخدم غالبًا تصميم خلية تحليل كهربائي يكون فيها القطب العامل داخل أنبوب العينة الخاص بجهاز ESR. يسمح المرور المستمر للتيار بتكوين تركيز ثابت للحالة المستقرة من النواتج البارامغناطيسية، مما يمكن من الكشف عن الجذور الحرة ذات الأعمار القصيرة (عشرات الثواني).

في معظم أجهزة ESR، تُوضع العينة في أنبوب أو خلية طبقية رقيقة داخل تجويف، وهو صندوق ذو جدران موصلة يتم فيه توليد موجة واقفة من الموجات الدقيقة. يقيس الجهاز امتصاص القدرة الميكروية داخل التجويف، حيث تمتص القطبية الجزيئية الموجات الدقيقة لتثير الحركة الدورانية. ولتقليل الامتصاص العازل للطاقة الميكروية، تُوضَع العينة في عقدة المجال الكهربائي للموجة الواقفة ويكون قطرها عادة أقل من 4 مم. هذه الهندسة تفرض قيودًا على تصميم الخلية الكهروكيميائية في تجربة ESR الطيفية.

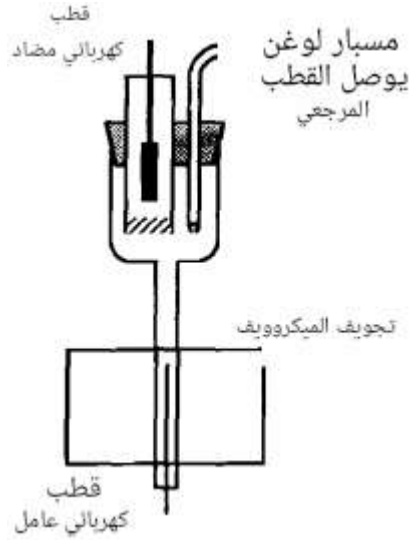
تصميم بسيط، كما في الشكل 5.4، يضع القطب العامل داخل التجويف، بينما تُوضع الأقطاب المرجعية والمساعدة في حجرة أكبر أعلى.

وعلى الرغم من أن هذه الخلايا تعمل في العديد من التطبيقات، إلا أنها تعاني من مشكلات، بسبب انخفاض الجهد الأومي على طول الأنبوب، مما يجعل التيار المار قليلًا (بضع ميكروأمبيرات)، وبالتالي يكون التركيز المستقر للجذور قصيرة العمر منخفضًا. ويمكن التخفيف من هذه المشكلة جزئيًا، باستبدال السلك بقطب من نسيج البلاتين داخل خلية طبقية رقيقة. ومع ذلك، في خلية طويلة وضيقة حيث يكون القطب المرجعي بعيدًا عن القطب العامل، يكون التحكم في جهد القطب العامل ضعيفًا جدًا؛

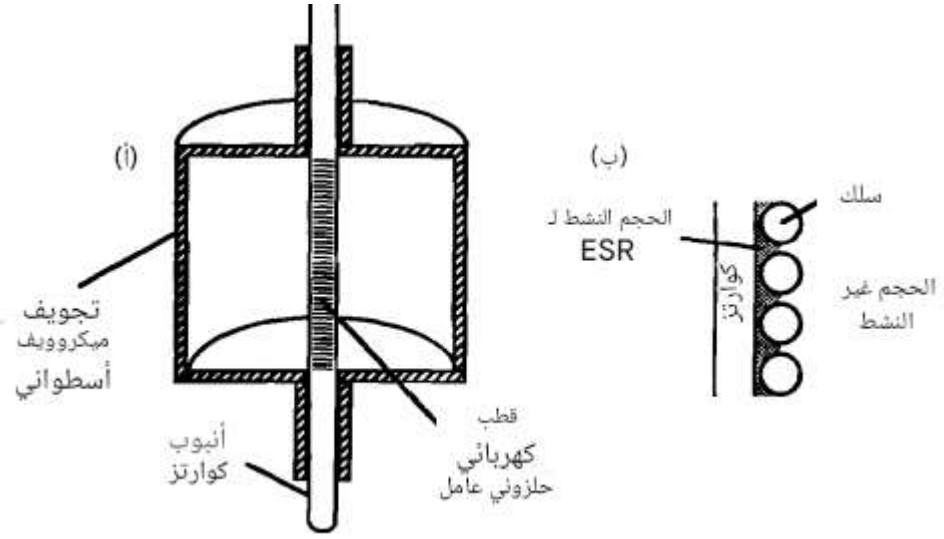
ويتجاهل العديد من الباحثين القطب المرجعي تمامًا. عندما تكون العملية الكهروكيميائية بسيطة، وتحتوي على عملية أكسدة أو اختزال واحدة فقط، يكون التحكم في الجهد غير ضروري. أما في الحالات الأكثر تعقيدًا، فقد تكون العلاقة بين الأنواع المتولدة والعملية عند القطب ضعيفة أو غير واضحة.



شكل 5.3: خلية التحليل الكهربائي الإضافية لتجربة التحليل الكهربائي الطيفي ESR.



الشكل 5.4 خلية التحليل الكهربائي داخل الجدار لتجربة التحليل الكهربائي الطيفي ESR.



الشكل 5.5 خلية طيفية كهروكيميائية لمستقبلات ESR من أليندورفر. (أ) رسم مقطعي يوضح تركيب الخلية في تجويف أسطواني؛ القطبان المرجعي والمضاد (غير موضحين) مثبتان فوق التجويف، مع مسبار لوجين يمتد داخل قطب العمل الحلزوني. (ب) منظر موسع لقطب العمل الحلزوني يوضح الحجم النشط لمستقبلات ESR.

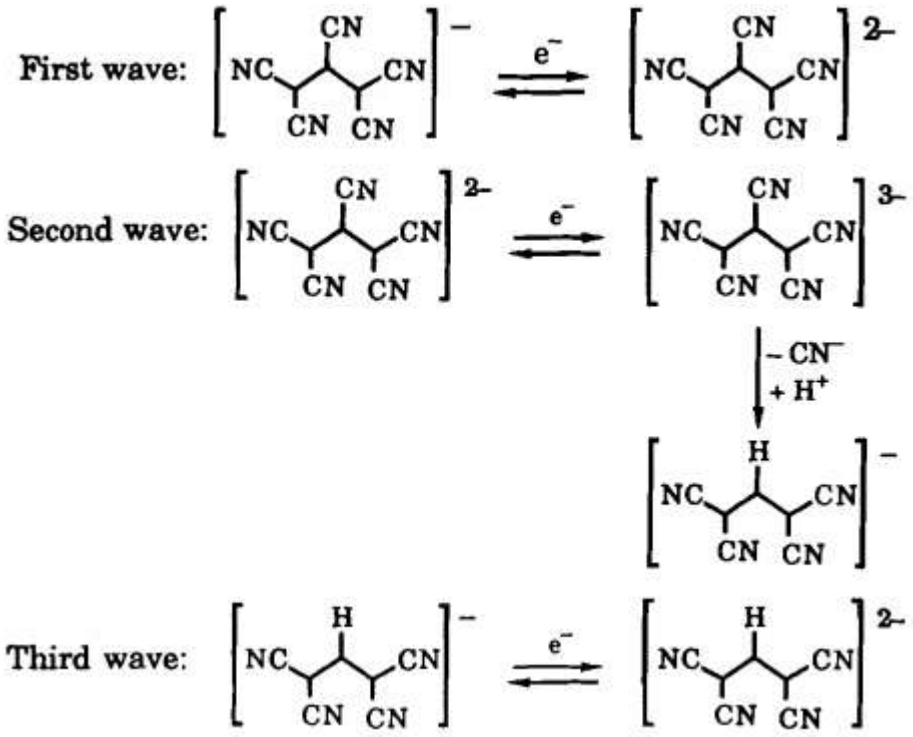
المثال 5.2

قام Rieger، Bernal، Reinmuth، وFraenkel بدراسة الاختزال البولاروغرافي لمركب رباعي ميثيل الأمونيوم 1,1,2,3,3,3-بنتاسيانوبروبينيد في محلول DMF يحتوي على 0.1 M من Pr_3NClO_4. تمت ملاحظة ثلاث موجات أحادية الإلكترون بنصف جهود (half-wave potentials) تساوي: –1.75 V، –2.25 V، و–2.75 V مقابل قطب $Ag/AgClO_4$ (في DMF).

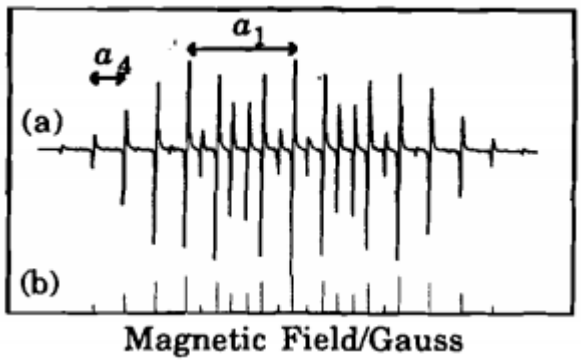
عند إجراء تحليل كهربائي مضبوط الجهد (controlled potential electrolysis) للمحلول الأصفر عند جهد الموجة الأولى، تحوّل لون المحلول إلى أحمر، وأعطى الطيف ESR الموضح في الشكل 5.6.

يمكن وصف هذا الطيف بأنه ثلاثي 1:1:1 مكوّن من نونيتات (nonets) بنسبة 1:4:10:16:19:16:10:4:1، وهو ما يتفق مع الاقتران الفائق (hyperfine coupling) مع نواة نيتروجين واحدة N^{14} (اللف النووي I = 1، وثابت الاقتران $a^N = 2.64$ G) وأيضًا مع أربع نوى نيتروجين متكافئة ($a^N = 0.76$ G).

وبذلك يكون ناتج الاختزال على الأرجح هو الأيون الجذري الثنائي $(NC)_4CC(CN)C(CN)_2)]^{2-\bullet}$ كما هو متوقَّع. وعند استمرار الاختزال عند جهد الموجة الثانية، انخفضت شدة طيف ESR تدريجيًا حتى اختفت تمامًا. لكن الاستمرار عند جهد الموجة الثالثة أدى إلى ظهور طيف ESR جديد، هذه المرة مزدوج 1:1 من نونيتات (nonets). كان الانقسام للنونيت مرة أخرى 0.76 G، مما يشير إلى أن المجموعات النتريلية الطرفية الأربع بقيت كما هي. أما الانقسام المزدوج (doublet splitting) فبلغ 12.87 G، مما يدل على أن ذرة هيدروجين واحدة قد حلّت محل مجموعة النتريل الفريدة. تتفق هذه النتائج مع الآلية التالية:



وهكذا، يفقد أيون التريانيون أيون السيانيد لتوليد أيون كارباني عالي القاعدة، والذي يسحب بروتونًا من المذيب. ثم يُختزل أنيون 1،1،3،3-تيتراسيانوبروبينيد الناتج إلى جذر ثنائي الأيون عند جهد الموجة الاستقطابية الثالثة.



الشكل 5.6 : (a) طيف ESR الناتج عن اختزال 1 مليمول من مركب $Me_4N[(NC)_4CC(CN)C(CN)_2]$ في DMF عند كاثود زئبقي. (b) "طيف العصا" (Stick spectrum) الذي يوضح مواقع المكونات الناتجة عن الانقسام الفائق (hyperfine components).

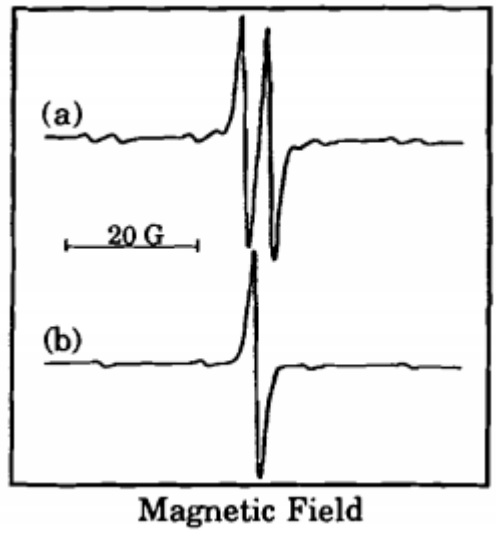
منقول بإذن من P. H. Rieger، I. Bernal، W. H. Reinmuth، وG. K. Fraenkel، Journal of the American Chemical Society، 1963، 85، 683. حقوق النشر © 1963 الجمعية الكيميائية الأمريكية.

المثال 5.3

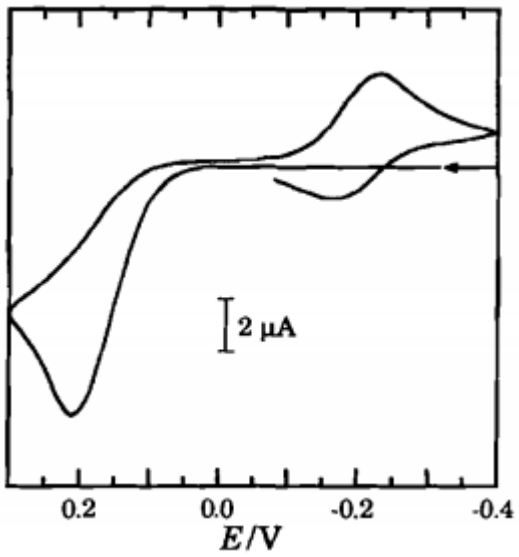
أجرى Connelly وزملاؤه دراسة حديثة للأكسدة باستخدام التحليل الدوري بالجهد (cyclic voltammetry) ومطيافية ESR لمجموعة من معقدات الألكاين (alkyne complexes) من النوع: $ArCr(CO)_5(RC{\equiv}CR')$.

حيث $Ar = \eta^6\text{–}C_6Me_6$، و R، $R' = Ph$، CO_2Et، C_6H_4OMe، أو $R = Ph$، $R' = H$.

في جميع الحالات، لوحظت أكسدة انعكاسية أحادية الإلكترون (reversible one-electron oxidation) عند حوالي –0.24 فولت مقابل s.c.e. في محلول CH_2Cl_2. أظهرت أطياف ESR للنواتج المؤكسدة خصائص مميزة، كما هو مبين في الشكل 5.7.



الشكل 5.7 :أطياف ESR لـ
a) $[ArCr(CO)_5(PhC{\equiv}CH\ ^{\bullet+}]$
b) $[ArCr(CO)_5(Me_3SiC{\equiv}CSiMe_3]^{\bullet+}$
في محلول $CHCl_3$ عند درجة حرارة الغرفة.
منقول بإذن من N. G. Connelly et al., Journal of the Chemical Society, Chemical Communications، 1992، 1293. حقوق النشر © 1992 الجمعية الملكية للكيمياء.



الشكل 5.8 : الفولطاموجرام الدوري لمركب $ArCr(CO)_5C{\equiv}C(SiMe_3)_2$ في محلول CH_2Cl_2 بسرعة مسح $v = 100\ mV\ s^{-1}$.
منقول بإذن من N. G. Connelly et al., Journal of the Chemical Society, Chemical Communications، 1992، 1293. حقوق النشر © 1992 الجمعية الملكية للكيمياء.

المثال 5.3

قام Connelly وزملاؤه (15) مؤخرًا بالإبلاغ عن دراسة فولطامترية دورية/ESR لأكسدة سلسلة من معقّدات الألكاينات من الصيغة$(ArCr(CO)_5(RC_2R'))$ حيث $Ar = \eta^6\text{-}C_6Me_6$، و $R = R' = Ph$، CO_2Et، C_6H_4OMe، وكذلك $R = Ph$، $R' = H$.

في جميع الحالات، لوحظت أكسدة انعكاسية أحادية الإلكترون عند حوالي ~0.24 V مقابل s.c.e. في محلول CH_2Cl_2. أظهرت أطياف ESR للمحاليل المؤكسدة خطًا منفردًا واحدًا مع أقمار صناعية لأربعة نظائر $^{53}Cr\ (I) = 3/2$، بنسبة وفرة 9.5%، وفي بعض الحالات ظهرت أقمار صناعية لنظير C^{13} بقيم شدة متوافقة مع وجود نواة C^{13} في أحد موقعين متكافئين. الاستثناء الوحيد كان كاتيون $PhC{\equiv}CH$ والذي يُظهر، كما في الشكل a5.7، مزدوجًا (doublet) بقيمة 4.2 G ناتج عن الاقتران مع بروتون الألكاين. تم تحضير معقدات Cr(0) بواسطة الإزاحة الضوئية لجزيء CO وفق التفاعل:

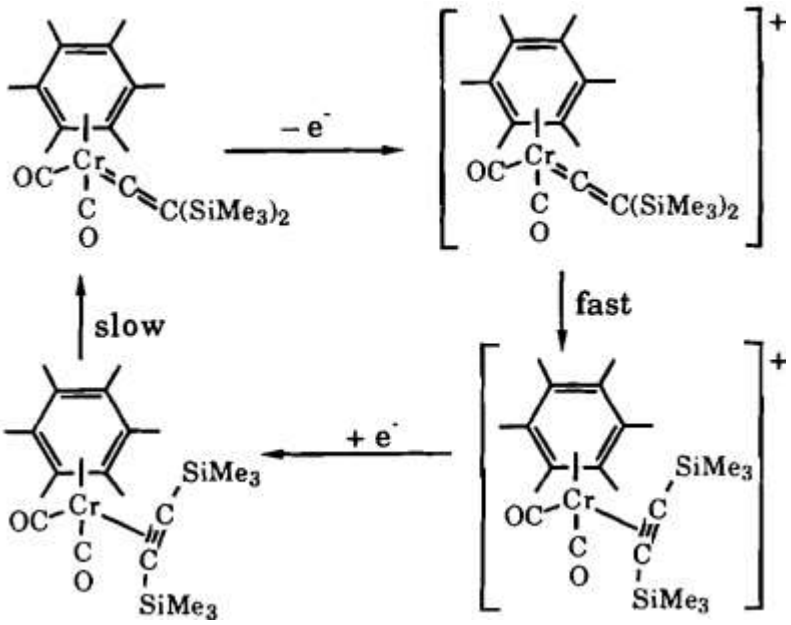
$$ArCr(CO)_6 + RC_2R' \xrightarrow{h\nu} ArCr(CO)_5(RC_2R') + CO$$

لكن محاولة تحضير مشتق $R = R' = Me_3Si$ لم تُعطِ معقّد الألكاين المتوقع، بل نتج عنه معقّد الفينيلدين:

$$ArCr(CO)_5C{=}C(SiMe_3)_2$$

الفولطاموجرام الدوري لهذا المعقّد، الموضح في الشكل 5.8، يُظهر أكسدة كيميائية غير انعكاسية، يتبعها في المسح العكسي زوج انعكاسي كيميائيًا عند الجهد المتوقع تقريبًا لمعقّد الألكاين. طيف ESR للمحلول المؤكسد، كما في الشكل b5.7، مطابق تقريبًا لأطياف الكاتيونات الخاصة بمعقّدات الألكاين الأخرى.

أظهرت التجارب اللاحقة باستخدام عوامل أكسدة واختزال كيميائية أن تحوّل معقّد الألكاين المتعادل إلى معقّد الفينيلدين يحدث فقط على مدى عدة دقائق. وبذلك يمثّل النظام مثالًا على "مخطط مربّع" (square scheme) حيث تمتلك الصيغ المؤكسدة والمختزلة لزوج معين تراكيب مستقرة مختلفة:



التحليل الطيفي بالأشعة تحت الحمراء

تنشأ أطياف الامتصاص في منطقة الأشعة تحت الحمراء، 4000–650 cm^{-1}، من إثارة الأنماط الاهتزازية.

بالنسبة لجزيء ثنائي الذرة، فإن التردد الاهتزازي ν يتعلق بثابت قوة شدّ الرابطة k والكتلة المختزلة($\mu = m_1m_2/(m_1 + m_2$ بالعلاقة:

$$\nu = (1 / 2\pi) \sqrt{(k / \mu)}$$

ويكون الاهتزاز كموميًا، حيث تعطى مستويات الطاقة بالعلاقة:

$$E_v = (\nu + 1/2)\, h\nu$$

حيث h هو ثابت بلانك، و ν هو عدد الكم الاهتزازي (0، 1، 2، ...).

الانتقال المعتاد المسؤول عن الامتصاص في الأشعة تحت الحمراء يأخذ الجزيء من الحالة الأرضية ($\nu = 0$) إلى الحالة المثارة الأولى ($\nu = 1$)، وبالتالي يتضمن فرق طاقة مقداره hν. على الرغم من أن التحليل الاهتزازي التفصيلي للجزيئات متعددة الذرات قد يكون معقدًا جدًا، فإنه يمكن في كثير من الحالات التفكير في اهتزازات روابط معينة باعتبارها المسؤولة عن إشارات الامتصاص بالأشعة تحت الحمراء.

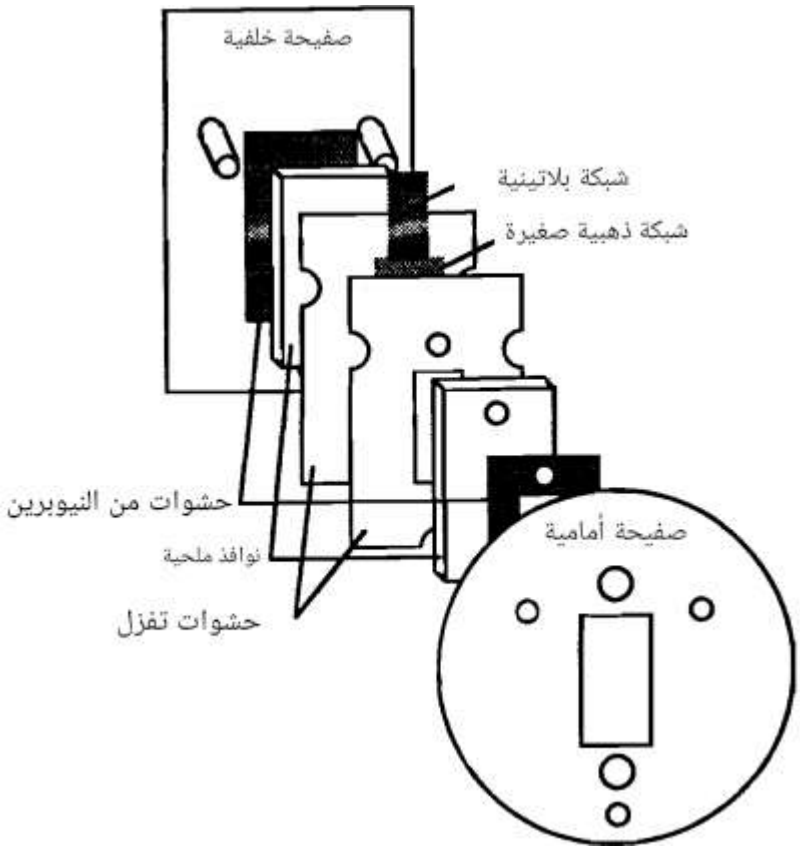
إن الاهتزاز المرتبط بتمدد رابطة قوية بين ذرات خفيفة يحدث عمومًا عند تردد أعلى من اهتزاز رابطة ضعيفة، أو رابطة بين ذرات ثقيلة، أو حركة انحناء. يزداد اختلاط الأنماط الاهتزازية – وفقدان الارتباط بروابط محددة – عندما تكون الأنماط قريبة في التردد. أما الأنماط عالية التردد فتميل إلى الانفصال عن غيرها ولا تختلط بشكل كبير، ولذلك

غالبًا يمكن إسنادها إلى روابط محددة. إن شدة الامتصاص تتناسب مع مربع "عزم ثنائي القطب الانتقالي"، والذي يمكن تصوره كمحصلة لعزمي ثنائي القطب في الحالة الأرضية والحالة المثارة.

الأنماط الاهتزازية التي لا يحدث فيها تغير في عزم ثنائي القطب – مثل نمط التمدد في الجزيئات ثنائية الذرة المتماثلة – يكون عزم ثنائي القطب الانتقالي لها مساويًا للصفر، وبالتالي لا تظهر امتصاصًا في الأشعة تحت الحمراء.

إن اهتزاز رابطة بين ذرتين مختلفتي الكهرسلبية، مثل الكربون والأكسجين، يمتلك عادةً عزمًا انتقاليًا كبيرًا، وبالتالي يعطي امتصاصًا قويًا في الأشعة تحت الحمراء. من هذا العرض الموجز نرى أن الأنماط الاهتزازية الأكثر فائدة في تحديد نواتج العمليات الإلكترودية هي تلك الناتجة عن اهتزاز روابط قوية بين ذرات خفيفة وغير متماثلة.

وهذا يعني عمليًا أن روابط C–O و C–N و C–X و N–O و N–X (حيث X هالوجين) هي أهم "مجسات" بالأشعة تحت الحمراء. إن ترددات اهتزاز هذه الروابط غالبًا ما تكون حساسة للتغيرات التي تحدث في أجزاء أخرى من الجزيء، ولذلك يمكن لتجربة التحليل الطيفي الكهروكيميائي متابعة عدة أنواع من الأنواع الكيميائية عبر مراقبة نفس الكروموفور الاهتزازي.



الشكل 5.9: مشهد موسّع لخلية تحليل إلكتروليتي ذات طبقة رقيقة شفافة بصريًا (OTTLE)؛ من المرجع (17).

لقد تم الإبلاغ عن عدة تصاميم لخلية تحليل إلكتروليتي رقيقة شفافة بصريًا (OTTLE) (المرجع 16)، أحدها مبين في الشكل 5.9 (المرجع 17). في هذا التصميم، المبني على خلية الأشعة تحت الحمراء التقليدية، يكون القطب العامل عبارة عن شبكة ذهبية دقيقة، مُثبّتة بين حشيتين من مادة Tefzel، ويتم الاتصال بها من خلال قطعة من شبكة البلاتين. أما اللوح الأمامي للخلية فيعمل كقطب مقابل، وسلك بلاتيني رفيع، مُثبت في فتحة الملء، يُستخدم كقطب مرجعي زائف.

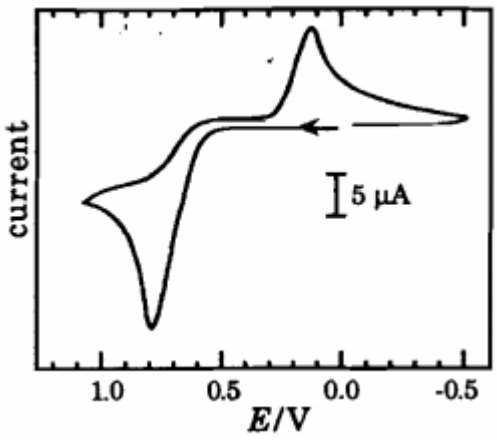
المثال 5.4

أفاد Zhang و Gosser و Rieger و Sweigart (المرجع 18) عن دراسة دمجت بين الفولتمتريا الدورية والتحليل الطيفي بالأشعة تحت الحمراء لأكسدة المعقد $(mesitylene)W(CO)_3$ في محلول CH_3CN. أظهرت الفولتمتريا الدورية، مثل تلك المبينة في الشكل 5.10، أن المعقد يخضع لأكسدة كيميائية غير عكوسة لإنتاج ناتج يُختزل بدوره بشكل غير عكوس. أظهرت تجارب إضافية باستخدام قطب ميكروي من البلاتين أن العملية تبقى غير عكوسة كيميائيًا حتى عند معدل مسح يصل إلى $10^4 V\ s^{-1}$ وعند درجات حرارة منخفضة حتى C°45.

أظهرت مقارنة المنحنيات الفولتمترية مع نظير الكروم، المعروف بخضوعه لأكسدة غير عكوسة من إلكترونين، أن معقد التنجستن يخضع أيضًا لاكتساب إلكترونين. تمت متابعة عملية الأكسدة عبر مراقبة نطاقات اهتزاز CO في الأشعة تحت الحمراء باستخدام خلية OTTLE، كما هو مبين في الشكل 5.11.

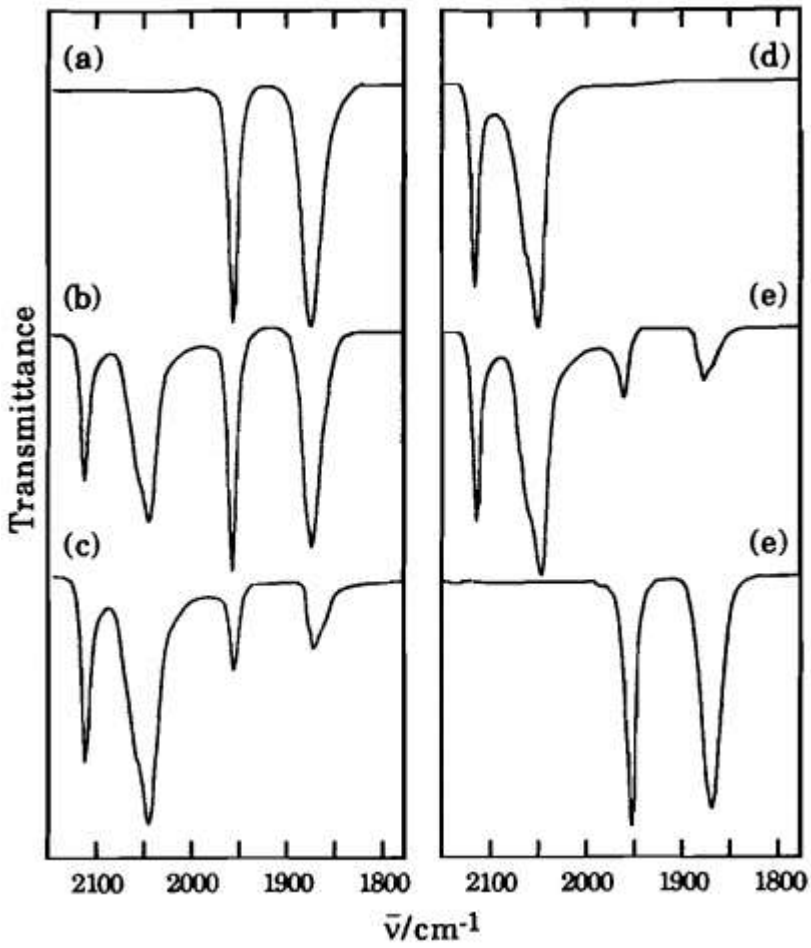
النطاقان عند 1955 و $1870\ cm^{-1}$، واللذان يعودان إلى $(mesitylene)W(CO)_3$، تناقصت شدتهما أثناء الأكسدة، وحلّ محلهما نطاقان جديدان عند 2113 و $2044\ cm^{-1}$. بعد مرور شحنتين فاراديتين لكل مول من المادة المتفاعلة، لم تبقَ سوى هذه النطاقات الأخيرة. بعد ذلك عُكِس جهد الخلية وتم اختزال الناتج؛ فعادت نطاقات المادة الأصلية للظهور بينما تناقصت نطاقات الناتج، وبعد مرور شحنتي اختزال (2 فاراداي)، لم تبقَ سوى نطاقات $(mesitylene)W(CO)_3$.

وتشير هذه العكوسية الكاملة إلى أن لا الليغند mesitylene ولا CO يغادران المعقد خلال عملية الأكسدة. تم الحصول على نتائج مماثلة عند درجة حرارة الغرفة، لكن الناتج تحلل بزمن نصف عمر يبلغ حوالي 10 دقائق ليكوّن $(MeCN)_3W(CO)_3$. تشير هذه النتائج إلى أن ناتج الأكسدة هو معقد الاستبدال بأسيتونتريل، أي $(mesitylene)W(CO)_3(NCMe)]^{2})]^+$.



الشكل 5.10: منحنى فولتمتري دوري لمركب $(mesitylene)W(CO)_3$ بتركيز 1 mM في CH_3CN يحتوي على 0.1 M Bu_4NPF_6 عند C°25، عند قطب بلاتين قرصي، وبمعدل مسح $v = 0.4\ V\ s^{-1}$.

المصدر: Zhang وآخرون، J. Am. Chem. Soc. 1991، 113، 4062.



الشكل 5.11: أطياف IR تم الحصول عليها باستخدام خلية OTTLE تحتوي على $W(CO)_3$(mesitylene) 1mM، و Bu_4NPF_6 0.2M في CH_3CN عند 238K:

(أ) الطيف الابتدائي؛ الأطياف خلال الأكسدة (ب–د) وخلال الاختزال (د–هـ). استغرقت السلسلة كاملة حوالي 10 دقائق.

5.3 الفولتمترية في الحالة المستقرة والبولاروغرافيا

إحدى ميزات الفولتمترية في الحالة المستقرة باستخدام قطب دقيق (microelectrode) أو قطب قرصي دوّار (rotating-disk electrode) هي أن معادلات الانتشار، بعد تعديلها بمعدلات التفاعلات المتجانسة المرافقة، يمكن حلها بصيغة مغلقة.

وبما أنه يمكننا اشتقاق معادلات لمنحنيات التيار–الجهد، فإن الفولتمترية في الحالة المستقرة تشكّل نقطة انطلاق مفيدة لدراسة عمليات القطب المتأثرة بحركيات تفاعلات متجانسة في المحلول. وعلى الرغم من أن النظرية المقابلة للتفاعلات المتجانسة في البولاروغرافيا أقل مباشرة بكثير، فإن النتائج تكون متشابهة نوعيًا، وسيمكننا توسيع الفهم المكتسب من النظرية الأكثر دقة للفولتمترية في الحالة المستقرة ليشمل البولاروغرافيا.

سنبدأ بالمشكلة العامة للانتشار المشترك لمادتين يتم تبادلهما من خلال تفاعل كيميائي متجانس، وسنشتق تعبيرات ستكون مفيدة في مناقشة الفولتمترية في الحالة المستقرة لآليات CE وEC وEC' وECE. الأساليب متشابهة جدًّا في الأقطاب الدقيقة والأقطاب القرصية الدوّارة، وتختلف فقط في تفسير المعاملات.

الانتشار المشترك لمادتين متفاعلتين

بشكل عام، عندما تنتشر المادة X نحو القطب دون تعقيدات ناتجة عن تفاعل متجانس، فإن تدفّقها عند سطح القطب يعطى بالعلاقة:

$$J_x(0) = -K_D\ (C_x^* - C_x^0) \qquad (5.1)$$

حيث:

K_D : ثابت انتقال الكتلة, و C_x^* : تركيز المادة X في المحلول السائب, و C_x^0 : تركيزها عند سطح القطب

وفي هذا النقاش سنفترض أن معاملات الانتشار لجميع الأنواع المتحركة متساوية. هذا الافتراض لغرض تسهيل الرياضيات، إذ يمكن اشتقاق تعبيرات بمعاملات K_D مختلفة، ولكن الحسابات تصبح أعقد بكثير. في كل آليات الحركية، يكون نوعان Y و Z مقترنين بخطوة كيميائية:

$$Y \underset{K_{-1}}{\overset{K_1}{\rightleftharpoons}} Z$$

مع ثابتي معدل: k_1 للتفاعل $Y \rightarrow Z$, و k_{-1} للتفاعل $Z \rightarrow Y$

وتُعدَّل معادلات الانتشار في الحالة المستقرة عندئذ إلى:

$$D\,\nabla^2 C_\gamma - k_1 C_\gamma + k_{-1} C_z = 0 \qquad (5.2a)$$

$$D\,\nabla^2 C_z + k_1 C_\gamma - k_{-1} C_z = 0 \qquad (5.2b)$$

يمكن حل هذه المعادلات عبر إدخال دالتين جديدتين:

C : التركيز الكلي لـ Y و Z

C' : مقدار ابتعاد التفاعل Y–Z عن حالة التوازن

حيث:

$$C = C_\gamma + C_z \qquad (5.3a)$$

$$C' = K\,C_\gamma - Cz \qquad (5.3b)$$

و $K = k_1 / k_{-1}$.

بالتعويض من (5.3) في (5.2) نحصل على معادلات تفاضلية لـ C و C':

$$\nabla^2 C = 0 \qquad (5.4a)$$

$$\nabla^2 C' = C' / xR^2 \qquad (5.4b)$$

حيث xR، وهو سُمك طبقة التفاعل (reaction layer thickness)، يعطى بـ:

$$xR = \sqrt{(D / (k_1 + k_{-1})} \qquad (5.5)$$

وبما أن:

$$C_\gamma(x) = [C(x) + C'(x)] / (1 + K) \qquad (5.6a)$$

$$C_z(x) = [KC(x) - C'(x)] / (1 + K) \qquad (5.6b)$$

فإن تدفّقات Y و Z عند السطح تكون:

$$J_\gamma^0 = - D (dC_\gamma/dx)_{(x=0)} = -D / (1 + K) [(dC/dx)_{(0)} + (dC'/dx)_{(0)}] \qquad (5.7a)$$

$$J_z^0 = - D (dC_z/dx)_{(x=0)} = - D / (1 + K) [K (dC/dx)_{(0)} - (dC'/dx)_{(0)}] \qquad (5.7b)$$

عند هذه النقطة حيث $C_0 = C(0) = C_\gamma(0) + Cz(0)$، و $C^* = C_\gamma^* + C_z$،

و xD هو سُمك طبقة الانتشار، والمُعطى بالعلاقة (4.45) في الفصل السابق.

قطب القرص الدوّار Rotating Disk Electrode

وجدنا في §4.7 أن تدرّج التركيز عند قطب القرص الدوّار يكون خطيًا تقريبًا خلال طبقة الانتشار. وفعلاً، بإهمال مصطلح الحمل القسري في المعادلة (4.43) ووضع: $V^2 = d^2/dx^2$ في معادلات (5.4)، نجد أن التركيز الكلي C يُعطى بالعلاقة:

$$C(x) = C^s + (C^* — C^s) (X/X_D), \; O \leq x \leq X_D$$

$$C(x) = C^*, \; x > X_D$$

حيث:

$$C^s = C(0) = Cy(0) + C_z(0)$$

$$C^* = C_x^* + C_y^*$$

و X_D هو سُمك طبقة الانتشار المعطى بالمعادلة (4.45). ويكون تدرّج التركيز عند سطح القطب:

$$[dC(x)/dx]_{x=0} = \frac{C^* - C^s}{X_D}$$

وخارج طبقة الانتشار، نفترض أن المحلول متجانس بتركيزات مساوية للقيم الابتدائية، وأن تفاعل Y/Z في حالة توازن بحيث:

$$C'(x) = 0 \qquad ،x > X_D$$

إن الحلّ للمعادلة (b5.4) المتوافق مع شرط الحدود هذا هو:

$$C'(x) = C^s \frac{\exp[(X_D - X/_{XR}] - \exp[-(X_D - X/_{XR})]}{\exp(X_{D/X_R}) - \exp(-X_{D/X_R})}, 0 \le X \le X_D$$

إن المشتقة الأولى، محسوبة عند سطح القطب، هي:

$$[dC(x)/dx]_{x=0} = \frac{C^*}{X_{R'}} \qquad (5.9)$$

حيث:

$$X_{R'} = X_R \tanh(X_D / X_R) = X_R \frac{\exp[(X_D - X/_{XR}] - \exp[-(X_D - X/_{XR})]}{\exp(X_{D/X_R}) - \exp(-X_{D/X_R})} \qquad (5.10)$$

و $X_{R'}$ هو سُمك طبقة التفاعل الفعّالة. ولاحظ أن: $X_{R'} \to X_R$ عندما :

$$X_D / X_R \to \infty$$

وكذلك:

$$X_{R'} \to X_D \text{ as } X_D / X_R \to \infty$$

وباستخدام المعادلة (4.45) من أجل X_D ، يمكننا أيضًا كتابة:

$$X_D / X_R = 1.61 (\nu / D)^{1/6} \sqrt{((k_1 + k_{-1}) / \omega}$$

عند تعويض المعادلتين (5.8) و(5.9) في (5.7)، نحصل على تدفّقات السطح:

$$Jy^s = -D (dC_y/dx)_{(x=0)} = -D / (1 + K) [(C^* - C^s)/X_D + C^s / X_{R'}]$$

$$Jz^s = -D (dC_z/dx)_{(x=0)} = -D / (1 + K) [K(C^* - C^s)/X_D - C^s / X_{R'}]$$

أو، بإدخال ثابت انتقال الكتلة:

$$k_D = D / X_D \qquad (5.11)$$

ومعامل الحركية:

$$\lambda = X_D / X_{R'} \qquad (5.12)$$

لدينا:

$$J_{y^s} = \frac{K_D}{1+K}[\, C^* - C^s - \lambda C^s] \qquad (5.13a)$$

$$J_{z^s} = \frac{K_D}{1+K}[\, K(C^* - C^s) + \lambda C^s] \qquad (5.13b)$$

يُظهر الشكل a5.12 قيمة معامل الحركية A كدالة لسرعة دوران القرص $(k_1 + k_{-1}) = 1 - 10^4\ s^{-1}$

الأقطاب الدقيقة Microelectrodes

لحل معادلات (5.4)، سنفترض انتشارًا كرويًا بحيث يكون معامل لابلاس:

$$V^2 = d^2/dr^2 + (2/r)(d/dr)$$

ومع شروط الحدود:

$$C(r) \rightarrow C^*,\ C'(r) \rightarrow 0 \text{ as } r \rightarrow \infty$$

تكون دوال التركيز:

$$C(r) = C^* - \frac{ro}{r}(C^* - C^s) \qquad (5.14a)$$

$$C'(r) = C'^s \frac{ro}{r} \exp\frac{ro - r}{X_R} \qquad (5.14b)$$

حيث r_0 هو نصف قطر القطب. وتدرّجات هذه الدوال عند السطح هي:

$$(dC/dr)_{(r = r_0)} = \frac{C^* - C^s}{r_o}$$

$$(dC'/dr)_{(r = r_0)} = -\,C'^s\,(1/r_0 + 1/X_R)$$

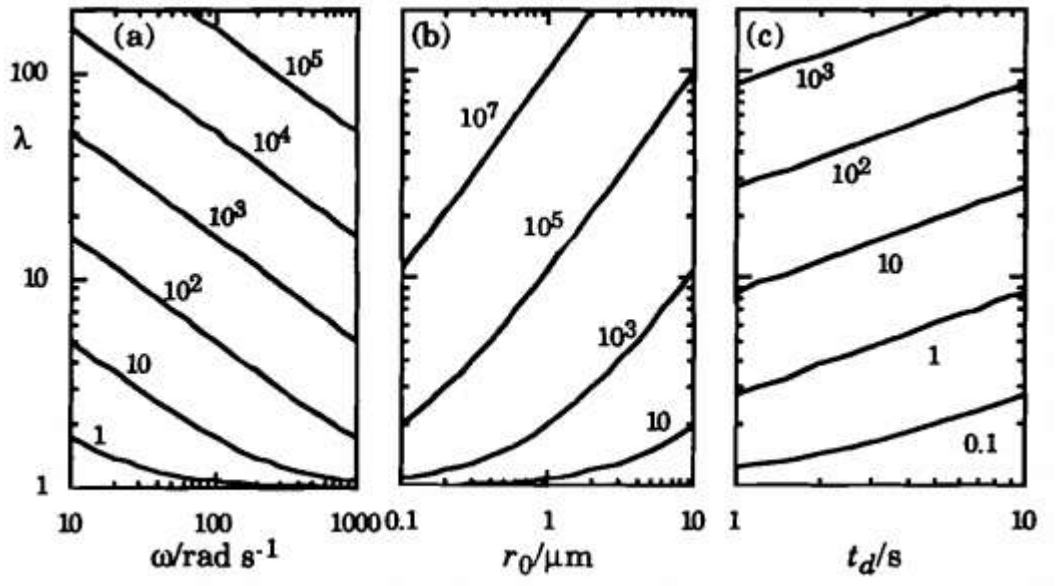
بإدخال هذه القيم في المعادلات (5.7)، نحصل على المعادلات (5.13)، أي نفس تعابير تدفّقات السطح التي وُجدت لقطب القرص الدوّار، ولكن مع تعريفات مختلفة لثابت انتقال الكتلة:

$$K_D = D_{r^o} \qquad (5.15)$$

ومعامل الحركية:

$$\lambda = \frac{X_R + t^o}{X_R} \qquad (5.16)$$

يُظهر الشكل b5.12 معامل الحركية A كدالة لنصف قطر القطب r_0 لِـ $(k_1 + k_{-1}) = 10^0 - 10^7\ s^{-1})$



الشكل 5.12: معامل الحركة المستقرة A لمجموعة من ثوابت المعدل kl + kl كدالة لـ (أ) سرعة الدوران 01 r.d.e. (ب) نصف قطر الميكروإلكترود roo و(ج) زمن السقوط td d.m.e.

قطب الزئبق المتساقط Dropping Mercury Electrode

معظم الاستنتاجات التي سنصل إليها بخصوص تأثير التفاعلات الكيميائية المترافقة على الفولتمترية في الحالة المستقرة تنطبق نوعيًا على البولاروجرافيا. عند تطبيق تصحيح تمدد قطرة الزئبق على المعادلة (4.13)، نحصل على تعبير تقريبي لسمك طبقة الانتشار عند زمن سقوط القطرة:

$$X_D = \sqrt{\frac{7\pi}{3} D_{td}}$$

وبالتالي يكون ثابت انتقال الكتلة ومعامل الحركية:

$$X_D = \frac{D}{X_D} = \sqrt{\frac{3D}{7\pi td}} \qquad (5.17)$$

$$\lambda = \frac{X_D}{X_R}$$

حيث td هو زمن سقوط القطرة، ويساوي:

$$\frac{X_D}{X_R} = \sqrt{\frac{7\pi}{3}_{td} (K_1 + K_{-1})}$$

و X_R' معطى بالمعادلة (5.10). يُظهر الشكل c5.12 معامل الحركية A كدالة لزمن سقوط القطرة td, لِـ (k_1 + $(k_{-1}) = 0.1 - 10^3\ s^{-1}$.

لاحظ أن المجال الديناميكي لقطب الزئبق المتساقط صغير نسبيًا، بينما هو أكبر لقطب القرص الدوّار، وكبير جدًا للأقطاب الدقيقة. يعود ذلك بشكل رئيسي إلى أن مقاييس الزمن الملائمة متناسبة مع td لقطب الزئبق المتساقط، و $\omega/1$ لقطب القرص الدوّار، و $r_0^2/1$ لقطب الميكرو، ويمكن تغيير هذه القيم تقريبًا عبر عوامل 10، 100، و 10^4 على التوالي. كما أن قطب الزئبق المتساقط حساس للتفاعلات البطيئة أكثر من القرص الدوّار أو الأقطاب الدقيقة، وهو انعكاس لاختلاف مقاييس الزمن: حتى 10 ثوانٍ لقطب الزئبق، 1 ثانية لقطب القرص الدوّار، و 50 ميلي ثانية للقطب الدقيق.

التفاعل الكيميائي السابق Preceding Chemical Reaction

عندما يكون O، المتفاعل في خطوة انتقال إلكترون، في حالة اتزان مع نوع غير كهربائي النشاط Y، يمكن كتابة آلية CE كما يلي:

$$Y \underset{k_{-1}}{\overset{k_1}{\rightleftharpoons}} O$$

$$O + e^- \rightleftharpoons R$$

عندما يكون $E \gg E°$، فإن كل جزيء من O يصل إلى سطح القطب يُختزل، ولكن التيار سيعتمد على معدل وثابت اتزان خطوة التفاعل السابقة. إذا كان التفاعل بطيئاً جداً، سيكون التيار i متناسباً مع تركيز الاتزان لـ O، ولكن إذا كان التفاعل سريعاً جداً، فسيكون i متناسباً مع التركيز الكلي لـ Y و O. بين هذين الحدّين، قد يتيح التيار قياس ثوابت المعدل.

كما رأينا في 4.9، يمكن استخدام جهد نصف الموجة لتحديد ثابت الاتزان إذا كان اتزان y/o سريعاً جداً، ولكن سنرى أنه للتفاعلات الأبطأ، فإن $E_{1/2}$ يعتمد على المعدل وكذلك على ثابت الاتزان. بمساواة Z مع O، يمكننا تطبيق نتائج مسألة الانتشار المزدوج. وبما أنّ Y غير كهربائي النشاط، فإن تدفقه السطحي يساوي صفراً، وتعطي المعادلة (a5.13):

$$C'^s = \frac{C^* - C^s}{\lambda}$$

بالتعويض في المعادلة (b5.13) نجد:

$$J_z{}^s = K_D[\, K(C^* - C^s) = -K_D[C^* - C_Ys - C_Os] \qquad (5.19)$$

وهو ما يتوافق مع الفكرة القائلة بأن تدفق O يتعلق بتدرج التركيز الكلي. ومن تعريف C′، يمكن أيضاً كتابة:

$$C'^s = KC_Ys - C_Os$$

بمساواة التعبيرين لـ C'^s وحلّها بالنسبة لـ C_Ys نحصل على:

$$C_Ys = \frac{C^* - C_Os(1-\lambda)}{1 + \lambda K}$$

وبالتعويض في المعادلة (5.19)، نحصل على:

$$J_z{}^s = K_D\,[\frac{\lambda KC^* - \lambda(1+K)\,C_Os}{1+\lambda K}]$$

والتيار هو:

$$i = \mathrm{FA}K_D\ [\frac{\lambda K C^* - \lambda(1+K)\ C_o s}{1+\ \lambda K}] \qquad (5.20)$$

عندما يكون جهد القطب سالباً بما يكفي بحيث $0 = C_o s$ ، يصبح التيار الحدي:

$$i = \mathrm{FA}K_D C^*\ [\frac{\lambda K}{1+\ \lambda K}] \qquad (5.21)$$

يمكن أيضاً كتابة التيار بدلالة تدفق R باستخدام المعادلة (5.22).

بافتراض أن $0 = C_R s$ ، تكون:

$$\mathrm{i} = \mathrm{FA}K_D C_R s \qquad (5.22)$$

بطرح (5.20) من (5.21) والقسمة على (5.22) نحصل على:

$$\frac{i_L - i}{i} = [\frac{\lambda(1+\mathrm{K})}{1+\ \lambda \mathrm{K}}]\ \frac{\mathrm{C_o s}}{C_R s}$$

وباستخدام معادلة نرنست لنسبة تركيزات السطح ثم أخذ اللوغاريتم، نحصل على معادلة هيروفيشكي–إلكوفيتش، وهي المعادلة (4.10):

$$\mathrm{E} = \mathrm{E}_{1/2} - (\mathrm{RT} / \mathrm{nF})\ \ln\frac{i_L - i}{i}$$

حيث:

$$\mathrm{E}_{1/2} = \mathrm{E}° + (\mathrm{RT} / \mathrm{nF})\ \ln\frac{1+\ \lambda \mathrm{k}}{\lambda(1+\mathrm{K})} \qquad (5.23)$$

يمكن توصيف سلوك مخطط CE من حيث ما يسمى المناطق الحركية kinetic zones والتي تمثل حدود الحالات في المعادلتين (5.21) و (5.23). عندما تكون $1 \ll \lambda \mathrm{K}$، إما لأن التفاعل سريع جداً أو لأن K كبير، يكون التيار محدوداً بانتقال الكتلة ويتناسب مع K_D.

وعندما يكون K كبيراً أيضاً، لا ينزاح جهد نصف الموجة عن E°. وفي هذه الحالة يكون Y فعلياً غير مهم لعملية القطب؛ وتسمى هذه المنطقة منطقة التحكم بالانتشار الخالص (DP):

$$\mathrm{DP:\ K > 10\ \ ،\lambda K > 10}$$

عندما يكون $\mathrm{K < 10}$ ولكن $\lambda \mathrm{K > 10}$، يكون التفاعل سريعاً ويُحقق الاتزان قريباً جداً من سطح القطب. لا يزال التيار محدوداً بالانتشار، لكن جهد نصف الموجة يصبح معتمداً على K ويصبح أكثر سلبية من E°.

$$\mathrm{E}_{1/2} = \mathrm{E}° + (\mathrm{RT} / \mathrm{nF})\ \ln(\ \mathrm{K} / (1 + \mathrm{K})\ ) \qquad (5.24)$$

تتميز منطقة الانتشار المعدّل (DM) بالحدود:

$$\mathrm{DM:\quad K < 10 < \cdot \lambda K}$$

في منطقة DM يمكن استخدام بيانات جهد نصف الموجة لتحديد ثوابت التكوين وصيغ الأيونات المعقدة، كما نوقش في القسم 4.9؛ والمعادلة (5.24) هي صيغة مبسّطة من المعادلة (4.56). عندما يكون K صغيراً ويكون التفاعل بطيئاً بحيث يكون A·K صغيراً أيضاً، يصبح التيار محكوماً بمعدل التحول A ⇌ O , ويكون التيار الحدي:

$$i_L = n\,F\,A\,K_D C^*\,\lambda K$$

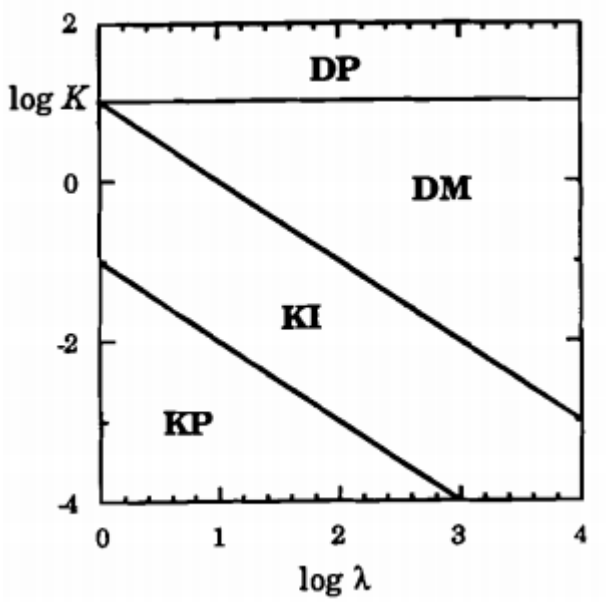
ويكون جهد نصف الموجة مزاحاً:

$$E_{1/2} = E^\circ - (RT / nF)\ln A$$

وهذه هي منطقة التحكم الحركي الخالص (KP) ذات الحدود:

$$KP: \quad \lambda K < 1/10 \quad ،\lambda < 1/10$$

في المنطقة الحركية المتوسطة – (Intermediate Kinetic Zone (KI – الواقعة بين التحكم بالانتشار والتحكم الحركي، يتأثر كل من التيار وجهد نصف الموجة بمعدل النقل وبمعدل التفاعل معاً. ويتم تلخيص المناطق الحركية في الشكل 5.13.



الشكل 5.13 مخطط المنطقة الحركية لآلية CE

مثال 5.6

استخدم ألـبري و بيل (20) فولتامتري القُرص الدوّار (r.d.e.) لقياس معدل انتقال البروتون من حمض الأسيتيك إلى الماء، مع الاستفادة من حقيقة أن الحمض الحر غير فعّال كهربائياً، وأن اختزال $H^+(aq)$ شبه عكوس عند قطب بلاتيني. وتكون العملية الإلكترودية:

$$HOAc \underset{K_{-1}}{\overset{K_1}{\rightleftharpoons}} H^+(aq) + OAc^-(aq)$$

$$H^+(aq) + e^- \rightleftharpoons 1/2H_2(g)$$

وللتعويض جزئياً عن اختزال $H^+(aq)$ الناتج من تأين الماء، استُخدم نظام من خليتين، كل منهما مزودة بقطب قرصي دوّار من البلاتين، موصولتين على شكل دائرة جسرية بحيث تكون الجهود والتيارات متطابقة عندما يكون الجسر في حالة توازن. واحتوت إحدى الخليتين على: 0.005 M HCI, 0.1 M KCI , بينما احتوت الأخرى على 0.02 M acetic acid عيارية 0.1 M.

تم ضبط الجهد المطبَّق حتى يصبح تيار الخلية عند هضبة التيار الحدي. وضُبطت سرعة دوران القطب في خلية الحمض القوي، ωH، لتحقيق التوازن في الجسر، بينما حُفظت سرعة الدوران في خلية حمض الأسيتيك ω_HA ثابتة. وبما أن التيارات ومساحات الأقطاب متماثلة، يعطي التعويض في معادلة (5.17):

$$\frac{i_L}{FA} = K_H\, C_H^* = K_{HA} C_{HA}^* \frac{\lambda K}{1 + \lambda K}$$

وباستخدام معادلة (5.11) للثوابت K_D ومعادلة (4.45) لسمك طبقة الانتشار نحصل على:

$$\frac{K_{HA}}{K_H} = [\frac{D_{HA}}{D_H}]^{2/3} [\frac{\omega_{HA}}{\omega_H}]^{1/2} = \frac{C_{H^*}}{C_{HA^*}} (1+\frac{1}{\lambda K})$$

ولأن:

$$k_1 << k_{-1}\,[\text{acetate}],\ K\sqrt{K_1 + K_{-1}[\text{acetate}]} = \sqrt{Kk_1}$$

وباستخدام المعادلات (5.5) و(5.10) و(5.12)، نجد:

$$[\frac{\omega_{HA}}{\omega_H}]^{1/2} = [\frac{D_H}{D_{HA}}]^{2/3}[\frac{C_H}{D_{HA}}]\,[1+\frac{\sqrt{\omega_{HA}}(D_{HA}/v)^{1/6}}{1.61\sqrt{Kk_1}}]$$

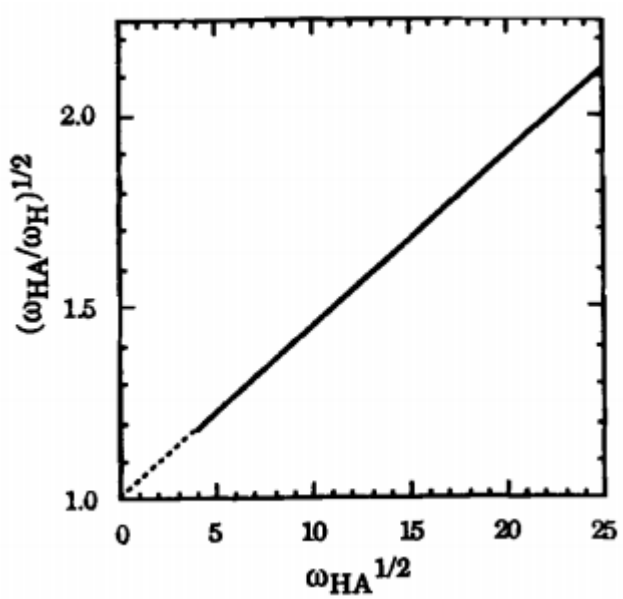
لذا فإن رسم: $\sqrt{\omega_{HA}/\omega_H}$ مقابل $\sqrt{\omega_{HA}}$ كما في الشكل 5.14 يعطي خطاً مستقيماً.
وتكون نسبة الميل إلى الجزء المقطوع:

$$\frac{\text{slope}}{\text{intercept}} = \frac{(D_{HA}/v)^{1/6}}{1.61\sqrt{Kk_1}}$$

وباستخدام قيم D_{HA} و ν المقاسة مسبقاً، وجد ألـبري و بيل أن Kk_1 =17.0 s^{-1} at 25°C , ومع: K =1.75 x 10^{-5} نحصل على:

$$k_1 = 9.7 \times 10^5\ s^{-1}\ ,\ k_{-1} = 5.5 \times 10^{10}\ M^{-1}S^{-1}$$

وهذه القيم تتوافق جيداً مع القيم المقاسة بواسطة تقنية القفزة الحرارية (T-jump).



الشكل 5.14 رسم بياني لنسبة التردد. التردد المستخدم في تحديد معدل انتقال البروتون من حمض الأسيتيك إلى الماء؛ من المرجع (20).

تأثير الخطوة الكيميائية السابقة في البولاروغرافيا ذات التيار المستمر (d.c.)

يُشبه تأثير خطوة كيميائية سابقة في البولاروغرافيا ذات التيار المستمر تأثيرها في الفولتمترية ذات الحالة المستقرة نوعياً. فعندما:

$k_1 K_{td} << 1$ يكون النظام في منطقة الحركية البحتة (pure kinetic zone)، ويكون الاعتماد الزمني للتيار ناتجاً فقط عن تغيّر مساحة القطب؛ ولذلك يُتوقَّع أن يزداد التيار حسب العلاقة $td^{2/3}$, ويكون النظام في منطقة الحركية البحتة (pure kinetic zone)، ويكون الاعتماد الزمني للتيار ناتجاً فقط عن تغيّر مساحة القطب؛ ولذلك يُتوقَّع أن يزداد التيار حسب العلاقة $td^{2/3}$, ولكن بما أن المدى الزمني في البولاروغرافيا ذات التيار المستمر طويل جداً، فإن هذا الشرط لا يتحقق إلا للتفاعلات البطيئة نسبياً.

ومن خلال هذه التيارات الحركية البولاروغرافية ظهرت البداية الحقيقية لدراسة التفاعلات الكيميائية المقترنة بطرق الفولتمترية. وقد كان أول عمل نظري في هذا المجال على يد برديكا Brdička وزملائه (21) في أربعينيات القرن الماضي، باستخدام كلٍ من:

- نموذج طبقة التفاعل (reaction layer model)، والذي استخدمنا بعض جوانبه في المناقشة أعلاه،
- وكذلك نهج مباشر لحل معادلات الانتشار المُعدلة (والذي سنناقشه في §5.4).

كان رودولف برديكا (1906–1970) طالباً لدى هيروفيسكي في براغ، واستمر مساعداً له حتى عام 1939. وبعد الحرب العالمية الثانية، عُيّن برديكا أستاذاً للكيمياء الفيزيائية في جامعة تشارلز، ولاحقاً تولى رئاسة معهد الكيمياء الفيزيائية التابع لأكاديمية العلوم التشيكوسلوفاكية. وقد لعب دوراً محورياً في إعادة بناء العلوم التشيكية بعد الحرب. ويُنسب إلى برديكا عدد من التطورات المبكرة المهمة في نظرية الفولتمترية، بما في ذلك شرح:

- الموجات البولاروغرافية الحركية (kinetic waves)،
- والموجات التحفيزية (catalytic waves)،
- وتأثيرات الامتزاز (adsorption effects).

آلية التفاعل الكيميائي التالي (EC Mechanism)

عندما يُستهلك R، ناتج خطوة انتقال الإلكترون، بواسطة تفاعل كيميائي، يمكن كتابة آلية EC الناتجة كما يلي:

$$O + e^- \rightleftharpoons R$$

$$R \underset{k_{-1}}{\overset{k_1}{\rightleftharpoons}} Z$$

عندما يكون ($E << E^\circ$)، يكون التيار محددًا بواسطة انتقال O إلى سطح القطب ولا ينبغي أن يتأثر بالتفاعل التالي. عندها، سيكون التيار الحدّي مُتحكّمًا به بالانتشار ومستقلًا عن معدل الخطوة الكيميائية. ومع ذلك، إذا تم استهلاك R بسرعة كافية بحيث ينخفض تركيزه عند سطح القطب بشكل ملحوظ، نتوقع حدوث إزاحة إيجابية في جهد نصف الموجة. وباستخدام النتائج العامة الموضحة أعلاه، من السهل إظهار أن جهد نصف الموجة يُعطى بالعلاقة:

$$E_{1/2} = E^\circ + (RT / nF) \ln \frac{\lambda(1+K)}{\lambda + K} \qquad (5.25)$$

حيث ($K = \frac{k_1}{k_{-1}}$) والمعامل الحركي (λ) يُعطى بالمعادلات (5.12)، (5.16)، و(5.18) لتجارب r.d.e وmicroelectrode وd.m.e على التوالي. نظرًا لأن ($\lambda \geq 1$)، فإن ($E_{1/2}$) يتحرك نحو الجهود الإيجابية بمقدار يعتمد على ثابت معدل التفاعل المتجانس.

إذا كان تفاعل ($R \rightarrow Z$) غير قابل للانعكاس تمامًا، عندها ($K = 0$) وتصبح المعادلة (5.25):

$$E_{1/2} = E^\circ + (RT / nF) \ln \lambda \qquad (5.26)$$

وعند درجة حرارة 25°C، نتوقع إزاحة قدرها + 59 mV لكل زيادة بمقدار عشرة أضعاف في λ.

بالنسبة للأقطاب الدوّارة (rotating-disk electrodes)، يوضح الشكل a5.12 أن (λ) يتناسب مع ($\{\sqrt{\omega}\}$) عندما يكون (k) أكبر من حوالي ($100\ s^{-1}$)، بحيث يكون رسم ($E_{1/2}$) مقابل ($\ln \omega$) خطيًا مع ميل ($\frac{RT}{2F}$). إذا كان (E°) معروفًا، يمكن حساب ثابت المعدل من الإزاحة. يمكن أيضًا تحديد ثوابت المعدل حتى حوالي ($1s^{-1}$) من خلال ملاءمة منحنيات الشكل a5.12.

وبالمثل، بالنسبة للأقطاب الدقيقة (microelectrodes، الشكل b5.12)، يمكن تحديد ثوابت المعدل الأكبر من حوالي ($10\ s^{-1}$) من الإزاحة في جهد نصف الموجة. إذا كان (k) أكبر من حوالي ($1000\ s^{-1}$) ، فإن طريقة مستقلة لتحديد (E°) تصبح ضرورية.

لا يتأثر التيار القطبي الانتشاري وشكل الموجة بتفاعل لاحق. وفقًا للمعادلة (5.26)، يتحرك جهد نصف الموجة بمقدار [(RT/F) \ln λ]، حيث ($\lambda = \sqrt{(\frac{7\pi}{3})k_{td}}$). وتوضح الحسابات التفصيلية التي أجراها Kern (22) أن ($\lambda = \sqrt{5.36\ k_{td}}$) (فرق قدره 4mV فقط عند C°25 مقارنة بالنتيجة التقريبية لدينا).

عندما يتفاعل ناتج زوج قطبي كهربائي مع نوع آخر في المحلول (P) لإعادة توليد (O)، يكون التأثير الصافي هو تحفيز اختزال (P) بواسطة زوج (O/R)، وهو ما يُعرف بآلية 'EC كما يلي:

$$O + n\,e^- \rightleftharpoons R$$

$$P + R \xrightarrow{k} Q + O$$

إذا كان اختزال (P) بواسطة (R) تلقائيًا، فإن الديناميكا الحرارية تشير إلى أن (P) أكثر قابلية للاختزال من (O). وتتطلب الخطة الحركية أن يكون اختزال (P) عند القطب أبطأ بكثير من التفاعل الأحمر/أوكسيد المتجانس بين (R) و(P)، بحيث يمكن تجاهل اختزال (P) عند القطب. قد يبدو هذا موقفًا غير محتمل، لكنه في الواقع شائع جدًا. على سبيل المثال، يكون الاختزال الكهربائي للهيدروجين بيروكسيد بطيئًا، بينما يكون التفاعل المتجانس لـ (H_2O_2) مع (Fe^{+2}) سريعًا.

وبالتالي، فإن عملية القطب عند اختزال (Fe^{+3}) في وجود (H_2O_2) هي:

$$Fe^{+3} + e^- \rightleftharpoons Fe^{+2}$$

$$Fe^{+2} + H_2O_2 + H^+ \rightarrow Fe^{+3} + H_2O$$

فعليًا، يقوم زوج (Fe^{+3}/Fe^{+2}) بتحفيز الاختزال الكهربائي لـ (H_2O_2). هذه التيارات التحفيزية اكتشفها Brdieka وTropp في الثلاثينيات من القرن العشرين؛ وتم تطوير النموذج النظري بعد الحرب العالمية الثانية مباشرة.

إذا كانت ($C_O^* << C_P^*$)، يمكننا افتراض حركيات من المرتبة الأولى الكاذبة (pseudo-first order)، ونتعرّف على (O) و(R) باعتبارهما (Y) و(Z) على الترتيب، في المخطط العام الذي نوقش أعلاه. نضع $k_{-1} = k[P], k_1 = 0$, K وعليه يكون $C' = -C_R$

وبما أن $J_{O^s} = J_{R^s}$ فإننا نحصل على:

$$J_{O^s} = k_{D^\lambda C'^s} = k_{D^\lambda R^s}$$

وكذلك $C^* = C^s$, وعليه، يكون التيار:

$$i = n\,FAk_D\lambda\,(C^* - C_O^s)$$

ويصبح التيار الحدّي:

$$i_L = nFAk_D\lambda\,C_O^* \quad (5..27)$$

وبدمج العلاقتين السابقتين، نستعيد مرة أخرى معادلة Heyrovský–Ilkovič مع $E_{1/2} = E^\circ$, وبالنسبة لتفاعل بطيء، تكون ($\lambda \approx 1$)، ويظل التيار الحدّي غير متأثر بالتفاعل المقترن. أما إذا كان التفاعل سريعًا بما يكفي، لنقل ($\lambda > 10$)، فإن $\lambda = X_D/X_R$, وعندها يكون $\lambda = \sqrt{7\pi/3\ k_{td}}$ للقطب الدوّار (r.d.e) . و كذلك $\sqrt{Dk[p]}$ = k_{D^λ} للقطب المتساقط(d.m.e).

ويصبح كثافة التيار الحدّي مستقلة عن: حجم القطب و سرعة الدوران وزمن سقوط القطرة (مع استثناء تغيّر مساحة القطرة مع تغيّر زمن السقوط) وتعطي هذه القيمة مقياسًا لثابت معدل التفاعل بشرط معرفة مساحة القطب ومعامل الانتشار.

ويمكن بدلاً من ذلك قياس التيار الحدّي في وجود وغياب المادة (P)، ويكون ناتج القيمتين هو (λ) الذي يمكن منه استخراج ثابت المعدل. وفي حالة البولاروغرافيا، عندما يكون ($\lambda >> 1$)، نتوقع زيادة في التيار بعامل $\sqrt{7\pi/3\ k_{td}}$. وقد قدّم Birke و Marzluff (المصدر 25) تحليلًا خاصًا للـ d.m.e. يُظهر عاملًا أصغر هو $\sqrt{1.34\ k_{td}}$, مع بقاء نفس الاعتماد على ثابت المعدل وزمن سقوط القطرة. كما قدّما معادلات للتصحيح عند الابتعاد عن شروط المرتبة الأولى الكاذبة.

وفي عملية تحفيزية يكون فيها ($\lambda >> 1$)، يزداد التيار الحدّي في الفولتاموغرام أو البولاروغرام المستقر بمقدار (A_c)، أي بنسبة تتناسب مع الجذر التربيعي لثابت معدل المرتبة الأولى الكاذبة $k' = k[P]$ وبذلك يُتاح أسلوب لتحليل الأنواع غير الفعّالة كهربائيًا مثل (H_2O_2)، والتي تتفاعل مع نواتج القطب مثل (Fe^{+2}).

وقد طُوّرت طرق بولاروغرافية عديدة تعتمد على هذه العمليات التحفيزية، ويمكن توسيع معظمها لتشمل الفولتامتري المستقر باستخدام الأقطاب الدوّارة (r.d.e.) أو الأقطاب الميكروية.

المثال 5.6

قام بيركه و Marzluff (25) بقياس التيارات الحدية في التحليل الكهربائي القطبي لمركب $Cr(NHS)_6^{3+}$ في وجود أيون الكلوريت في محلول مخزن مائي من NH_4^+ / NH_3.

التفاعل الكهروكيميائي،

$$Cr(III) + e^- \rightarrow Cr(II)$$

التفاعل التحفيزي،

$$4\ Cr(II) + ClO_2^- + 4\ H^+ \rightarrow 4\ Cr(III) + Cl^- + 2\ H_2O$$

ينتج عن كل جزيء ClO_2^- مستهلك، أربعة جزيئات من.Cr(III)

وبالتالي، فإن .$k\ [ClO_2^-] = 4k'$

البيانات التجريبية والثوابت المعدلة من الدرجة الثانية المستخلصة من التجربة معطاة أدناه (كان زمن الانخفاض 4.85 ثوان):

مليمول/[Cr(III)]	مليمول/$[ClO_2^-]$	ميكروأمبير/i التيار	م^3·مول$^{-1}$·ث$^{-1}$ $k/\times10^4$ الثابت
0.050	1.00	19.4	1.44
0.075	1.00	20.4	1.59
0.100	1.00	16.7	1.07
0.050	0.50	14.6	1.63
0.050	0.25	10.5	1.00

آليات الـBE

عندما يكون ناتج خطوة كيميائية تلي انتقال الإلكترون نشط كهربائيًا في نطاق الجهد المعني، يمكن أن يكون استجابة تجربة الفولتمترية مثيرة للاهتمام. تعتمد طبيعة آلية الـ ECE على ما إذا كان ناتج الخطوة الكيميائية قابلًا للاختزال أو الأكسدة، وعلى ما إذا كان جهد نصف الموجة للخطوة الثانية أكبر أو أصغر من ذلك للخطوة الأولى. يمكن كتابة الآليات (للخطوات ذات الإلكترون الواحد) على النحو التالي:

آلية $\overrightarrow{Ec}\,\overrightarrow{E}$

$$0_1 + e^- \rightleftharpoons R_1 \qquad E_1°$$

$$R_1 \xrightarrow{k} 0_2$$

$$0_2 + e^- \rightleftharpoons R_2 \qquad E_2°$$

آلية $\overrightarrow{EC}\,\overrightarrow{E}$:

$$0_1 + e^- \rightleftharpoons R_1 \qquad E_1°$$

$$R_1 \xrightarrow{k} 0_2$$

$$0_2 + e^- \rightleftharpoons R_2 \qquad E_2°$$

بالنسبة لعملية $\overrightarrow{Ec}\,\overrightarrow{E}$ حيث $E1° < E2°$ (الحالة IA)، يتم تقليل 02 عند الجهود التي يتكون فيها R1، وإذا كانت الخطوة الكيميائية سريعة بما يكفي، فإن العملية الكلية ستبدو كأنها تتضمن إلكترونين.

أما عندما $E1° > E2°$ (الحالة IB)، فإن 02 يكون مستقرًا عند الجهود القريبة من $E1°$, وتكون العملية غير قابلة للتمييز عن آلية EC. ومع ذلك، سيتم تقليل 02 عند جهود أكثر سلبية، بحيث أن الحالة IB تكون مطابقة للحالة IA عند $E < E2°$.

بالنسبة لعملية $\overleftrightarrow{EC}$ $\overleftarrow{E}$ حيث $E1° < E2°$ (الحالة IIA)، فإن R2 يكون مستقرًا عند الجهود التي يتكون فيها R1، وتكون العملية مرة أخرى غير قابلة للتمييز عن آلية EC. يمكن تمييز الحالة IIA عن عملية EC باستخدام تقنيات العكس (مثل كرونوأمبيروميترية ذات خطوات جهد مزدوجة، الفولتمترية الدائرية، وغيرها) بحيث أن أكسدة R2 ستساهم بعد ذلك في تيار العكس.

عندما يكون $E1° > E2°$ (الحالة IIB)، يتم تحويل 01 إلى 02 عبر R1 و R2. إذن، فإن العملية الكلية لا تكون أكسدة ولا اختزال، وإذا كان الثابت k كبيرًا بما يكفي، فقد يكون التيار قريبًا من الصفر. وفي جميع هذه الحالات، يمكن أن يكون تفاعل النقل الإلكتروني غير المتجانس (الاضمحلال التوزيعي)

$$O_1 + R_2 \rightarrow 0_2 + R_1$$

قد يكون هذا مهمًا. يعتمد تأثير هذا التفاعل على الحالة والتقنية المستخدمة.

بالنسبة لآلية $\overleftarrow{Ec}$ $\overleftarrow{E}$ ، نعرّف الأنواع (R_1) و(O_2) على أنها (Z) و(Y)، على التوالي، ضمن المخطط العام، ونفترض أن النوع (O_1) فقط هو الذي يمتلك تركيزًا ابتدائيًا غير صفري في المحلول السائب، بحيث يكون (C* = 0). باستخدام المعادلتين (5.1) و(5.13)، تكون الفواقد (الفيضيات) كالآتي:

$$J_{O1^s} = -k_D(C_{O1^*} - C_{O1^s})$$
$$J_{R1^s} = -k_D\ \lambda\ C'^*$$
$$J_{O2^s} = -k_D(\ C^s - \lambda C'*)$$
$$J_{R2^s} = -k_D\ C_{R2}s$$

وبما أن :

$$J_{R1^s} = J_{O1^s}\ ,\qquad J_{R2^s} = J_{O2^s}$$

وأن تراكيز السطح للزوجين (O_1/R_1) و(O_2/R_2) مرتبطة بمعادلات نرنست لكلا الزوجين، فإن لدينا أربع معادلات لتراكيز السطح:

$$\lambda C'^s = (C_{O1^*} - C_{O1^s})$$
$$C^s + \lambda C'^s = -C_{R2}s$$
$$C_{O1^s} / C_{R1}s = \phi 1$$
$$C_{O2^s} / C_{R2}s = \phi 2$$

وبحل هذه المعادلات لتراكيز السطح نحصل على:

$$C_{O1^s} = \frac{\phi 1}{\lambda + \phi 1}\ C_{O1^*}$$

$$C_{R2}s = \frac{(\lambda - 1)}{(1+ \phi 2)(\lambda + \phi 1)}\ C_{O1^*}$$

يكون التيار $i = -FA\ (J_{O1^s} + J_{O2^s})$, أو :

$$i = FAk_D\,[(C_{O1^*} - C_{O1^s} + C_{R2}s]$$

وبالتعويض عن تراكيز السطح نحصل على:

$$\mathrm{i} = \mathrm{FA}k_D C_{O1^*}\left[\frac{\phi 1}{\lambda+\phi 1} + \frac{(\lambda-1)}{(1+\phi 2)(\lambda+\phi 1)}\right] \qquad (5.28)$$

أما التيار الحدي عندما يكون ($\phi 1, \phi 2 << 1$) فهو:

$$\mathrm{i} = \mathrm{FA}k_D C_{O1^*}\left[2 + \frac{1}{\lambda}\right] \qquad (5.29)$$

وعندما تكون الخطوة الكيميائية سريعة، أي ($\lambda >> 1$)، فإن العملية تتوافق مع موجة ثنائية الإلكترون. أما عندما يكون التفاعل بطيئًا، أي ($\lambda \approx 1$)، فنتوقع موجة أحادية الإلكترون.

بالنسبة لآلية $\overrightarrow{\mathrm{EC}}\ \overleftarrow{\mathrm{E}}$، نعرّف ($R_1$) و($R_2$) بأنهما (Z) و(Y)، ونفترض مجددًا أن (O_1) فقط هو ذو تركيز ابتدائي غير صفري، بحيث ($C^* = 0$) و($K = 0$). تبقى الفواقد كما في الحالة السابقة باستثناء:

$$C_{R2}s = k_D\,(C^s - \lambda\,\mathrm{C}'^{\mathrm{S}})$$

$$C_{R2}s = k_D\,C_{O2^s}$$

تكون تراكيز السطح مماثلة تمامًا لتلك التي سبق حسابها، ولكن التيار يُعطى بـ ($\mathrm{i} = -\mathrm{FA}\,(J_{O1^s} + J_{O2^s})$, أو :

$$\mathrm{i} = -\mathrm{FA}\,k_D\,(C^s - \lambda\,\mathrm{C}'^{\mathrm{S}} + C_{O2^s})$$

وبالتعويض ينتج:

$$\mathrm{i} = -\mathrm{FA}\,k_D C_{O1^*}\left[\frac{\lambda}{\lambda+\phi 1} - \frac{\phi 2(\lambda-1)}{(1+\phi 2)(\lambda+\phi 1)}\right] \qquad (5.30)$$

وعندما يكون الجهد المطبق سالبًا بدرجة كافية بحيث تصبح ($\phi 1$) و($\phi 2$) قريبتين من الصفر، يكون التيار محدودًا بالانتشار ويمثل إلكترونًا واحدًا، بغض النظر عن سرعة الخطوة الكيميائية. بعد ذلك ننتقل إلى تحليل كل من الحالات الأربع وتقييم تأثير عملية disproportionation التفكك المتجانس على السلوك الكلي.

الحالة IA

عندما يكون ($\mathrm{E}^\circ_1 < \mathrm{E}^\circ_2$) لآلية $\overrightarrow{\mathrm{Ec}}\ \overleftarrow{\mathrm{E}}$ ، يكون (ϕ_2) صغيرًا جدًا كلما كان ($\phi 1$) صغيرًا بما فيه الكفاية بحيث يتدفق تيار كبير. وبالتالي، تُختزل المعادلة (5.28) إلى:

$$\mathrm{i} = \mathrm{FA}k_D C_{O1^*}\left[\frac{2\lambda-1}{\lambda+\phi 1}\right]$$

وهذا يتوافق مع شكل موجة معطى بمعادلة Heyrovsky-Ilkovic، حيث يكون (i_L) كما في المعادلة (5.29) و($E_{1/2}$}) كما في المعادلة (5.26). وبذلك، يكون عدد الإلكترونات الظاهر ((λ/1 -2))، وتتحرك الموجة إلى جهد أكثر إيجابية، كما هو متوقع من الجزء EC في الآلية. **وتفاعل التفاوت (disproportionation):**

$$O_1 + R_2 \rightleftharpoons O_2 + R_1$$

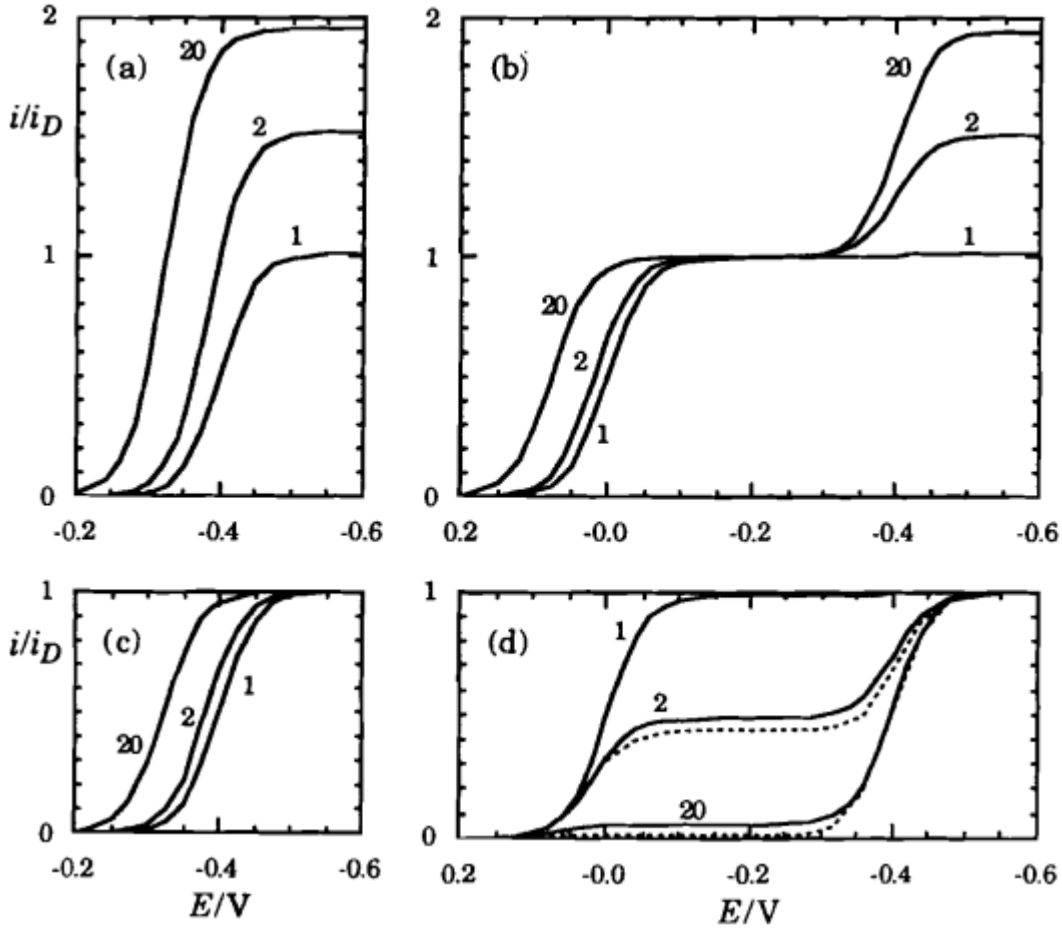
له ثابت اتزان:

$$K = \exp \frac{F(E^\circ_1 - E^\circ_2)}{RT}$$

وبالنسبة للحالة IA، يكون (K << 1). اعتبر الحالة عندما يكون ($E = E^\circ_1$). يكون تأثير تفاعل ($R_1 \rightarrow O_2$) هو تقليل تركيز (R_1) عند سطح القطب، مما يؤدي إلى إزاحة إيجابية في جهد نصف الموجة وزيادة في التيار (حيث يتم اختزال (O_2) تقريبًا بالكامل إلى (R_2) عند القطب).

عندما يُسمح بالتفاوت، يتم استهلاك (O_2) بواسطة (R_1) لإنتاج (O_1) و(R_2)، لكن بما أن كمية (O_2) في المحلول قليلة جدًا، يكون التأثير على التيار ضئيلًا جدًا.

الحالة III. عندما يكون $E^\circ_1 > E^\circ_2$ بالنسبة لآلية $\overline{Ec}\,\overline{E}$، فإن معادلة (5.28) تتنبأ بظهور موجتين. تمثل الموجة الأولى انتقال إلكترون واحد، ولا يمكن تمييزها عن الموجة الناتجة من آلية EC. أما الموجة الثانية، فإن نصف جهدها يكون $E_{1/2} = E^\circ_2$, ويكون عدد الإلكترونات الظاهري لها $n_2 = 1 - 1/\lambda$. وعلى الرغم من أن ثابت اتزان تفاعل disproportionation كبير جدًا، فإن تفاعل $R_1 \rightarrow O_2$ لا يشكل إلا اضطرابًا من الدرجة الثانية على موضع الاتزان، وبالتالي فإن تضمين تأثير التفكك المتجانس (disproportionation) له تأثير مهمل على التيار. تُظهر الفولتموجرامات المحسوبة في الشكل b5.15 ذلك السلوك. كما قام ماركو، آدامز، وفِلدبرغ (26) بحساب منحنيات تبيّن عدد الإلكترونات الظاهري (n_{app}) بوصفه دالة لثابت سرعة الخطوة الكيميائية، وذلك للحالتين IA وIB ولمختلف قيم ثابت الاتزان K.



الشكل 5.15

الفولتموجرامات المحسوبة في حالة الحالة المستقرة (Steady-State Voltammograms) لآلياتECE عند قيم = λ 1,2.. يُظهر الشكل: (a) الحالة IA , (b) الحالة IB , (c) الحالة IIA , (d) الحالة IIB . ويمثل الخط المتصل و الخط المتقطع على التوالي حالتي:

- الاتزان اللامتناهي البطء (Infinitely slow disproportionation equilibrium)
- الاتزان اللامتناهي السرعة (Infinitely fast disproportionation equilibrium)

وبالنسبة للحالتين IA و IIA: E°_1= -0.4, V , E°_2= 0.0, V

وبالنسبة للحالتين IB و IIB: E°_1= 0.0, V , E°_2= -0.4, V

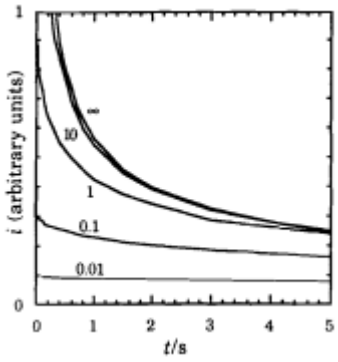
الحالة IIA

عندما يكون$E^{\circ}_2 < E^{\circ}_1$ في آلية ECE، فإن$\phi 2 << \phi 1$, وسيكون الحدّ الثاني في المعادلة (5.30) قريبًا من الصفر كلما كان الحدّ الأول أكبر من الصفر بشكل ملحوظ. وعليه، فإن الحالة IIA تُعدّ في الواقع مجرد عملية EC فيما يتعلق بالقولتامترية ذات الحالة المستقرة. ويُتوقَّع ظهور موجة إلكترون واحد، تنزاح نحو جهود أكثر إيجابية مع ازدياد معدل الخطوة الكيميائية. أما تأثيرات تفاعل التفاوت (disproportionation) فهي مهملة تمامًا. وقد تم حساب الفولتموجرامات باستخدام المعادلة (5.30) كما هو موضَّح في الشكل c5.15 للقيم 20 \ 2,\ 1,1 = λ .

الحالة IIB

عندما يكون $E^{\circ}_1 > E^{\circ}_2$ في آلية ECE ويكون الجهد في منطقة قريبة من (E°_1)، نحصل على $\phi 1 << \phi 2$, وعندها نتوقع ظهور موجة يكون فيها $n1 = 1\text{-}1/\lambda$ وجهد نصف الموجة يكون مزاحًا كما هو متوقع لعملية EC. كما يُتوقَّع ظهور موجة ثانية بـ: $E_{1/2} = E^{\circ}_2$, $n_2 = 1 - 1/\lambda$ (ويكون التيار الحدّي الكلي مكافئًا لإلكترون واحد).

عندما يكون $E^{\circ}_1 > E > E^{\circ}_2$ تكون تأثيرات تفاعل التفاوت مهمة جدًا. فهنا يتم اختزال O_1 بشكل غير انعكاسي إلى R_1، الذي يتفاعل ليعطي R_2. وعند القطب، تتم أكسدة R_2 ويُخفّض التيار الصافي. ويزيد تفاعل التفاوت من كفاءة هذه العملية، لأن أي جزيء R_2 يبتعد عن القطب يُلتقط بواسطة O_1، مما يؤدي إلى انخفاض إضافي في التيار. وقد تم حساب فولتموجرامات الحالة المستقرة باستخدام المعادلة (5.30) وباستخدام طريقة المحاكاة الرقمية (مع افتراض أن تفاعل التفاوت سريع بشكل لانهائي)، كما هو معروض في الشكل d5.15.



الشكل 5.16 منحنيات الزمن الحالية المحسوبة لتفاعل كيميائي سابق مع K_k 1 = 0.01,01,1، وزمن 10 ثوان للتحلل العادي.

في الواقع، فإن تفاعلات التفاوت (disproportionation) لا تحدث بشكل فوري (على الرغم من أن عمليات انتقال الإلكترون المتجانسة تكون غالبًا محكومة بالانتشار). وعليه، فإن النتائج التجريبية لقيمة معينة من A يُتوقَّع أن تقع بين الحدّين اللذين تقترحهما المنحنيات في الشكل d5.15. وبالتالي، فإن المعلومات الحركية المستخلصة من إزاحات جهد نصف الموجة أو نِسَب التيار الحدّي تكون – في أفضل الأحوال – شبه كمية (semiquantitative) في الحالة IIB.

بالنسبة للحالتين IE و IIB، فإن مجال ثوابت المعدّل التي يمكن تقديرها من نِسَب التيارات الحدّية واسع نسبيًا. فإذا افترضنا أن حدّ القياس الدقيق لنِسَب ارتفاع الموجة يتوافق مع $0.1 < 1IA < 0.9, 00> A> 1.1$ أي $1 - 1000\ s^{-1}$ [1], فإن الشكل 5.12 يشير إلى أن ثوابت المعدّل في المجالات التالية يمكن الوصول إليها:

قرص القطب الدوّار (r.d.e), $10 - 10^6\ s^{-1}$ وفي الأقطاب المجهرية (microelectrodes) $1 - 10\ s^{-1}$ في قطرة الزئبق المتساقطة (d.m.e) .

5.4 لكرونوأمبيرومتري والكرونوبوتينشوميترِي CHRONOAMPEROMETRY AND CHRONOPOTENTIOMETRY

بعد أن درسنا آليات CE و EC و EC′ و ECE من حيث الفولتمترية في حالة الحالة المستقرة (steady-state voltammetry)، أصبحنا الآن مستعدين لرؤية كيفية سلوك عمليات انتقال الإلكترون المتأثرة بتفاعلات كيميائية متجانسة عندما تُدرس باستخدام:

- الكرونوأمبيرومتري—منحنيات التيار–الزمن عند جهد ثابت.
- الكرونوبوتينشوميتري—منحنيات الجهد–الزمن عند تيار ثابت.

التفاعل الكيميائي السابق لانتقال الإلكترون Preceding Chemical Reaction

يؤدي حل مسألة الانتشار الخطي (planar diffusion)، باستخدام الحركية المتجانسة للاتزان $Y \rightleftharpoons 0$ كشرط حدودي (انظر الملحق 4)، مع افتراض تساوي معاملات الانتشار، وأن $K >> 1,1$ ووجود جهد سالب بدرجة كافية بحيث $CO(0) = 0$, إلى الحصول على المعادلة التالية التي تصف التيار:

$$i=nFAC^* Y\sqrt{Dk_1K} \quad \exp(Kk_1 t)[1-erf\sqrt{k_1Kt}] \qquad (5.31)$$

هذا التعبير المعقد اشتُق لأول مرة بواسطة Koutecký و Brdička عام 1947 (المرجع 21). كما سنرى في القسم §6.3، فإن نفس دالة التيار تُستحصل في حالة حركية انتقال إلكترون بطيئة. وبالتالي، فإن استجابة القطب لتفاعل متجانس بطيء يسبق انتقال الإلكترون تُشبه إلى حد كبير انتقال الإلكترون البطيء—مع أننا سنجد لاحقًا أن الظاهرتين يمكن التمييز بينهما بسهولة.

تُظهر منحنيات التيار–الزمن لعدة قيم من (Kk_1) في الشكل 5.16. بالنسبة للقيم الصغيرة من (Kk_1)، يضمحل التيار ببطء نسبيًا، وقد يكون بالإمكان إجراء استقراء نحو الزمن صفر:

$$i(O) =nFAC^*Y \sqrt{Dk_1K}$$

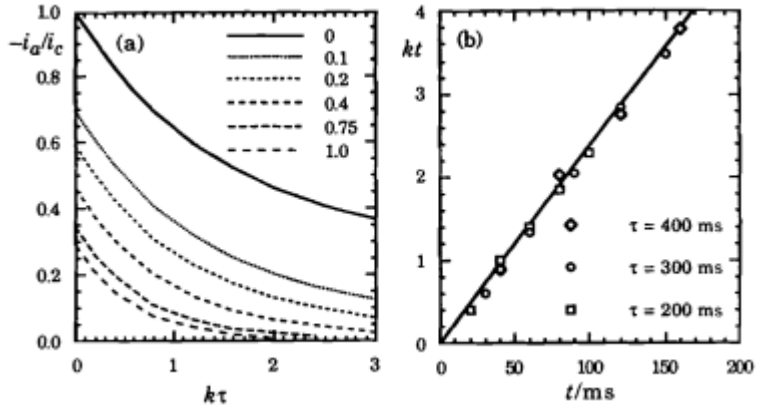
مما يسمح بتحديد معامل المعدل $\sqrt{k_1K}$.

التفاعل الكيميائي اللاحق لانتقال الإلكترون Following Chemical Reaction

تُعد تقنيات الانعكاس، مثل:

- الخطوة المزدوجة في الكرونوأمبيرومتري (double potential step chronoamperometry)،
- وانعكاس التيار في الكرونوبوتينشوميترِي (current-reversal chronopotentiometry)،

ملائمة بشكل خاص لدراسة التفاعلات الكيميائية التي تلي انتقال الإلكترون. وبما أن هذه التقنيات تقوم بأخذ عينات من تركيز ناتج العملية الإلكترودِيّة بعد فترة قصيرة من تكوّنه، فإنها تؤدي إلى قياس مباشر لمعدل التفاعل.



الشكل 5.17 (أ)منحنيات عمل نظرية للتحليل الزمني الكهروكيميائي بطريقة الخطوتين المحتملتين (Double-Potential-Step Chronoamperometry) المطبّق على آلية من نوع EC. تُمثِّل المنحنيات قيمًا مختلفة للنسبة ('t/t)، حيث يشير ('t) إلى زمن تطبيق الخطوة الثانية من الجهد، بينما يشير (t) إلى زمن قياس التيار بعد كل خطوة جهد. وتُظهر هذه المنحنيات مدى حساسية طريقة الخطوتين المحتملتين للتغيرات في معدل التفاعل الكيميائي اللاحق. (ب)منحنى حركي لإعادة ترتيب الهيدرازوبنزين باستخدام طريقة الخطوتين المحتملتين في التحليل الزمني للتيار. تعود البيانات التجريبية إلى محلول يحتوي على 1.0 ملي مول من الآزوبنزين في وسط مكوَّن من 1.98 مولاري من حمض البيركلوريك ($HClO_4$) في إيثانول–ماء بنسبة 50%. وقد تم تسجيل منحنيات التيار عند أزمنة قياس بلغت 200 و300 و400 مللي ثانية بعد كل خطوة جهد.

أعيد نشره بإذن من W. M. Schwartz و I. Shain، مجلة الكيمياء الفيزيائية، 1965، العدد 69، الصفحة 30. حقوق الطبع محفوظة للجمعية الكيميائية الأمريكية 1965.

في حالة التحليل الزمني للتيار بخطوتي جهد (Double Potential Step Chronoamperometry)، يُرفع الجهد إلى قيمة يتم عندها اختزال كل جزيء من O يصل إلى السطح الكهربائي. وعند الزمن (\tau)، يُرفع الجهد إلى قيمة يتم عندها أكسدة كل جزيء من R يصل إلى القطب (انظر الشكل 4.17).

إذا تم قياس التيار الكاثودي عند زمن (t) بعد الخطوة الأولى للجهد، وقياس التيار الأنودي عند زمن (t) بعد الخطوة الثانية (أي عند الزمن الكلي (t + τ))، فإن المعادلتين (4.25) و(4.26) يمكن دمجهما للحصول على نسبة التيار الأنودي إلى الكاثودي i_a/i_c حيث تكون الدالة

$$\frac{i_a}{i_c} = -\phi\left(k\tau, \frac{t}{\tau}\right) + \sqrt{\frac{t}{t+\tau}} \qquad \textbf{(5.32)}$$

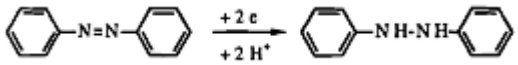
{عندما يكون } k = 0 , وعندما يستهلك التفاعل الكيميائي اللاحق ناتج الاختزال R، تصبح قيمة الدالة =1 $\phi\left(k\tau, \frac{t}{\tau}\right)$ أصغر، مقتربةً من K=0 مع ازدياد قيمة (k).

إن تحديد هذه الدالة يتطلب حلّ مشكلة الانتشار الخطي تحت شروط حدّية مناسبة، وهي مهمة أنجزها شوارتز وشاين (27). وقد تبيّن أن الدالة هي سلسلة لانهائية من دوال بيسل الزائدية (Hyperbolic Bessel Functions) والتي

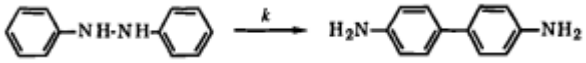
يجب تقييمها حسابياً. وقد قدّم شوارتز وشاين مجموعة من منحنيات العمل (Working Curves)، معروضة في الشكل a5.17، والتي يمكن بواســـــــــطتها قراءة قيمة (kt) من نسبة التيار الأنودي إلى الكاثودي المقاسة عند قيم معينة من (t/τ). ويعمل هذا الأسلوب بأفضل شكل عندما تكون (kt =1) وعندما تكون النسبة ($t\backslash\tau < 0.5$).

مثال 5.7

استخدم شوارتز وشاين (27) تقنية الخطوتين المحتملتين لدراسة معدل إعادة ترتيب البنزدين (Benzidine Rearrangement) للهيدرازوبنزين. يتعرض الأزوبنزين لاختزال سريع من نوع ECEC ليعطي هيدرازوبنزين:



ثم يخضع الأخير لإعادة ترتيب محفّزة بالحمض ليعطي البنزدين:



يُؤكسَد الهيدرازوبنزين عند جهد يقارب الجهد الذي يُختَزَل عنده الأزوبنزين، بينما يكون البنزدين غير فعال كهربائياً ضمن مدى الجهد المستخدم. وبذلك يمكن استخدام طريقة الخطوتين لمتابعة كمية الهيدرازوبنزين المتبقية عند أزمنة مختلفة بعد تكوّنه. تم قياس نسب التيار الأنودي إلى الكاثودي عند قيم $t/\tau = 0.1,\backslash\ 0.2,\backslash\ 0.3,\backslash\ 0.4,\backslash\ 0.5$ وذلك لقيم مختلفة من زمن التحويل (τ).

تمت قراءة قيم (kt) من منحنيات العمل، ثم ضُربت في (t/τ) للحصول على (k/T)، ورُسمت قيم ($k\backslash\tau$) مقابل (t) كما في الشكل b5.17، وذلك للبيانات التي تم الحصول عليها عند (τ = 200, 300, 400 مللي ثانية)،وبتركيز [أزوبنزين] = 1mM في محلول 1.98M حمض البيركلوريك ($HClO_4$) في إيثانول مائي بنسبة 50%. ويمثل ميل هذا المنحنى ثابت السرعة $k = 23s^{-1}$ وقد تم الحصول على منحنيات مماثلة عند تراكيز مختلفة من الحمض، ووجد أن قيم ثوابت السرعة تقع بينs^{-1} 6-90.

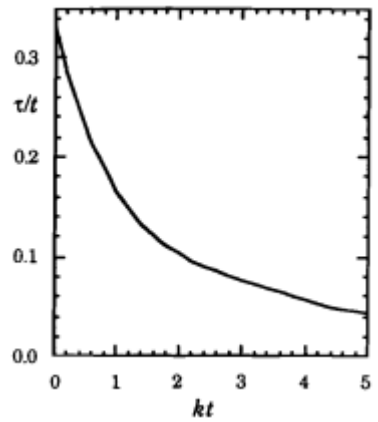
تُعد الكرونوڤلطية بعكس التيار Current-reversal chronopotentiometry أيضًا قابلة للتطبيق في دراسة نظم EC. في الكرونوڤلطية chronopotentiometry، يُطبَّق تيار ثابت (ig) على الخلية الكهروكيميائية، وعندما لا تعود المادة الكهروفعالة المتوافرة قرب القطب قادرة على تزويد التيار المطلوب، ينتقل الجهد إلى ذلك العائد لزوج جديد (على سبيل المثال: المذيب أو الإلكتروليت الداعم). يكون زمن الانتقال (tau\ ) متناسبًا مع مربع تركيز النوع الكهروفعال، طبقًا للمعادلة (4.27).

في تقنية عكس التيار current-reversal technique ، يُعكس التيار قبل الوصول إلى زمن الانتقال الكاثودي، ويُلاحظ انتقالٌ أنودي يمثّل إعادة أكسدة النوع R. وإذا جرى استهلاك R في خطوة كيميائية، فسيكون زمن الانتقال الأنودي أقصر تبعًا لذلك.

إن التحليل النظري لمخطط التفاعل EC في الكرونوقلطية مباشر باستخدام تقنيات تحويل لابلاس، وقد نوقش هذا الموضوع بتفصيلٍ ما من قِبل بارد وفولكنر (B12). ويمكن إظهار أن زمن الانتقال عند التيار العكسي (\tau) وزمن عكس التيار (t) مرتبطان بالعلاقة:

$$\mathbf{erf}\sqrt{k(t+\tau)} = 2\mathbf{erf}\sqrt{k\tau} \qquad (5.33)$$

وقد رُسمت حلول هذه المعادلة على شكل (τ / t) مقابل (k t) في الشكل 5.18. ويُستخدم هذا المخطط كمنحنى عملي يمكن من خلاله استعمال القيم المقاسة لـ (τ / t) لإيجاد (k t)، ومع معرفة (t)، يمكن الحصول على ثابت السرعة (k).



الشكل 5.18: منحنيات عمل لتحديد ثوابت السرعة من قياسات الكرونوقلطية بعكس التيار لنظام التفاعل EC. تمثل (τ) زمن الانتقال بعد عكس التيار عند الزمن (t).

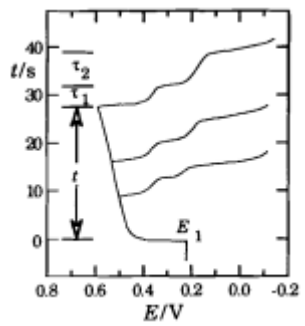
مثال 5.8

استخدم تيستا ورينموث (28) تقنية الكرونوقلطية chronopotentiometry لقياس معدل حلمهة hydrolysis مركب p-benzoquinone imine: وبما أن هذا التفاعل سريع نسبيًا، فإن الإيمين لا يمكن الحفاظ عليه في المحلول دون أن يتعرض لحلمهة سريعة. وللتغلب على هذه المشكلة، جرى إنتاج الإيمين in situ عن طريق الأكسدة الإلكتروليتية لـ p-aminophenol:

جرى تمرير تيار أنودي ثابت مقداره 1.29 mA عبر خلية ذات قطب بلاتيني (مساحته ($A = 12.6\ cm^2$)) لمدة تتراوح بين 3 إلى 30 ثانية؛ ثم عُكس التيار، وقِيسَت كميات الإيمين والكوينون الموجودة في المحلول قرب القطب باستخدام الكرونوقلطية. وتُظهر بعض المنحنيات التجريبية النموذجية في الشكل 5.19.

لاحظ أن نسبة زمن الانتقال الخاص بالكوينون (t2) إلى زمن الانتقال الخاص بالإيمين (t1) تزداد بازدياد زمن التحليل الكهربائي. وقد استُخدمت نسبة (t1 / t) المقاسة من مخطط الكرونوقلطية (الكرونوقلطميتر) مع منحنى العمل في الشكل 5.18 لتحديد قيمة (kf). وأعطت بيانات أزمنة التحليل الكهربائي المختلفة ثابت سرعة ($kf = 0.103 \pm 0.003\ s^{-1}$) لتفاعل الحلمهة في محلول $0.1M\ H_2SO_4$ عند 30°C.

يوفر زمن الانتقال المقابل للكوينون، (t2)، فحصًا داخليًا للتجربة، إذ يجب أن يكون المجموع (t2 + t1) مساويًا تمامًا لـ (t/3)، وذلك بغضّ النظر عن معدل الخطوة الكيميائية.



الشكل 5.19: منحنيات كرونوقلطية بعكس التيار لعملية أكسدة p-aminophenol (بتركيز 1mM في محلول $0.1M\ H_2SO_4$) ولحلمهة p-benzoquinone-imine؛ حيث إن (t) هو زمن التحليل الأنودي، و(t1) و(t2) هما زمنا الانتقال المقابلان لاختزال الإيمين والكوينون.

أُعيد طباعة الشكل بإذن من: A. C. Testa and W. H. Reinmuth, Anal. Chem. 1960, 32, 1512، © 1960 American Chemical Society.

التفاعلات الحفزية Catalytic Reactions

بالنسبة لآلية EC':

$$0 + n\ e^- \rightarrow R$$
$$R + P \underset{\rightarrow}{\overset{k}{}} O + Q$$

فإن التيار يزداد نتيجة الارتداد (التغذية الراجعة) لـ R إلى O، وتوفر الكرونوأمبيرومترية chronoamperometry قياسًا مباشرًا نسبيًا لثابت السرعة k. وعند رفع الجهد إلى قيمة سالبة بشكل كافٍ بحيث يصبح CO(0) = 0 يمكن إظهار أن التيار الحدّي يُعطى بالعلاقة 29)):

$$i_t = nFACo^* [\sqrt{Do/xt\ exp\ (-k't)} + \sqrt{Do}^{k'} erf\ \sqrt{k't}] \qquad (5.34)$$

أو

$$i_L/i_d = \exp(-k't) + \sqrt{xk't}\ \ erf\ \sqrt{k't} \qquad (5.35)$$

حيث (k' =kCp)، و(i_d) هو تيار الانتشار غير المتأثر unperturbed diffusion-limited current طبقًا للمعادلة (4.7).

عند الأزمنة القصيرة، تكون دالة الخطأ قريبة من الصفر، والأسّ قريب من الواحد، وبالتالي يكون ($= i_d i_L$).

أما عند الأزمنة الطويلة (I >> k't)، يقترب الأسّ من الصفر، وتقترب دالة الخطأ من الواحد، وتصبح المعادلة (5.34):

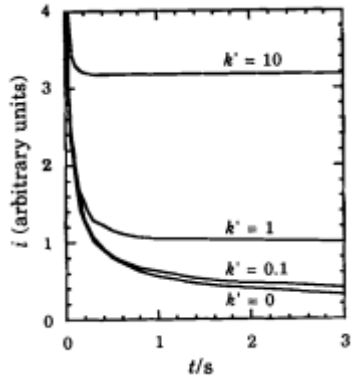
$$i_L\ (t \rightarrow \infty) = nFACo^* \sqrt{k'D} \qquad (5.36)$$

وذلك مستقلًا عن الزمن.

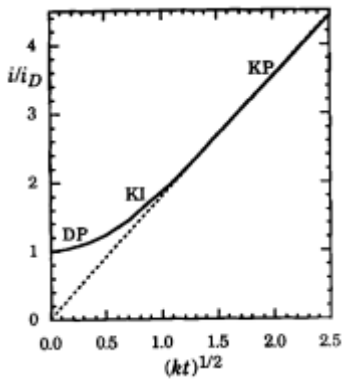
السلوك المتوقّع مبيّن في الشكل 5.20 لعدة قيم من (k').

ينبغي للتيار أن يتناقص عند الأزمنة الطويلة جدًا بسبب استهلاك P وانهيار شروط المرتبة الأولى الكاذبة pseudo-first-order؛ إلا أنّه إذا كان Cp* >> Co* وكان انتشار نصف لانهائي مستويًا semi-infinite planar diffusion ينطبق، فإن التيار قد يبقى ثابتًا لفترة طويلة. ولذلك، إذا كان المطلوب هو استخراج ثابت السرعة، فمن الأفضل قياس التيار في وجود P وفي غيابه، ثم حساب i_L/i_d وبهذه الطريقة يمكن تحديد k' = kCp دون الحاجة لمعرفة معامل الانتشار أو مساحة القطب. إن مخطط (i_L/i_d) مقابل ($\sqrt{k't}$)، الموضح في الشكل 5.21، يعمل كمنحنى عمل working curve لهذا النوع من التجارب. كما يعمل الشكل 5.21 أيضًا كـ مخطط منطقة تفاعل reaction zone diagram، حيث تُعرّف:

- منطقة الانتشار البحت (DP) عندما $k't < 0.05$
- منطقة الحركية البحت (KP) عندما $k't > 1.5$
- المنطقة الحركية المتوسطة (KI) عندما $k't < 1.5 > 0.05$



الشكل 5.20: منحنيات كرونوأمبيرومترية لعملية EC' عند قيم (k' = 0, 0.1, 1, 10 s^{-1}).



الشكل 5.21: منحنى الاستجابة الكرونوأمبيرومترية للعمليات الحفزية عند الأقطاب.

آليات ECE (The ECE Mechanisms):

بالنسبة لآلية $\overleftarrow{\text{EC}}\overleftarrow{E}$:

$$0_1 + e^- \rightleftharpoons R1 \quad E^\circ_1$$

$$R1 \xrightarrow{k} R2$$

$$0_2 + e^- \rightleftharpoons R_2 \quad E^\circ_2$$

يكون حل مسألة الانتشار واضحًا نسبيًا لقطب مستوٍ كبير عندما يتم تجاهل خطوة التفكك المتجانس. أظهر ألبرتس وشاين (30) أن استجابة التيار-الزمن تتبع معادلة كوتريل عندما يُرفع الجهد إلى قيمة أقل من E°1 وE°2:

$$i = n_{app} F A C^* \sqrt{D/xt}$$

حيث:

$$\frac{n_{app}}{n} = 2 - \exp(-kt) \qquad (5.37)$$

و n هو عدد الإلكترونات المشاركة في خطوات انتقال الإلكترون الفردية.

قام فيلدبرغ وزملاؤه (31،32) بدراسة تأثير التفكك المتجانس:

$$0_1 + R_2 \rightleftharpoons 0_2 + R_1$$

على استجابة التيار في الكرونوأمبيرومترية باستخدام تقنيات المحاكاة الرقمية. ووجدوا أن المعادلة (5.37) دقيقة عندما يكون kt < 0.2.

في الحالة($E^\circ_1 < E^\circ_2, K << 1$)، قد تكون القيمة النسبية n/n_{app} أصغر قليلًا من القيمة التي تتنبأ بها المعادلة (5.37). وفي الحالة IE ($E°1 > E°2$)، قد تكون أكبر قليلًا. وفي الحالة الأخيرة، يمكن أن تكون النسبة n/n_{app} أكبر من 2 عندما يكون kt = 3.

بالنسبة لآلية $\overrightarrow{EcE}$:

$$0_1 + e^- \rightleftharpoons R1 \qquad E^\circ_1$$

$$R1 \xrightarrow{k} R2$$

$$0_2 + e^- \rightleftharpoons R_2 \qquad E^\circ_2$$

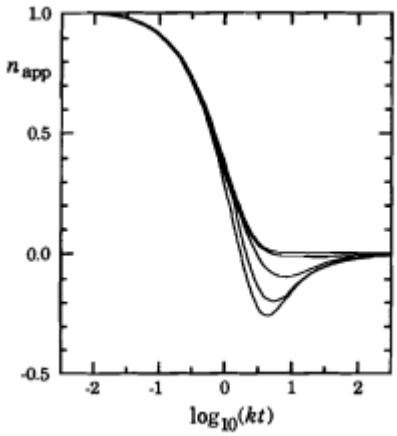
مع كون $E1° < E2°$ (الحالة IIA)، فإن خطوة الجهد إلى قيمة E أقل من E1° وE2° يُتوقّع أن تتضمن إلكترونًا واحدًا فقط بغض النظر عن معدل الخطوة الكيميائية، ولذلك ينبغي أن تكون غير متأثرة بوجود عملية انتقال الإلكترون المتجانسة.

أما في الحالة IIB (عندما $E1° > E2°$)، فإن نظرية ألبرتس-شاين تتنبأ بأن:

$$n_{app} = \exp(-kt) \qquad (5.38)$$

لكن فيلدبرغ وجيفتيتش (32) وجدا أنه عندما يكون kt > 1، فإن n_{app} أصغر بكثير من القيمة المتوقعة من المعادلة (5.38) عند أخذ التفكك المتجانس في الحسبان، بل وتصبح سالبة عندما kt > 2.5.

في بداية التجربة، يكون التيار ناجمًا أساسًا عن اختزال O1 إلى R1. وفي وقت لاحق، عندما يصبح O1 مستقطبًا عند القطب، تهيمن أكسدة R2 ويصبح التيار سالبًا إذا كان تحول R1 إلى R2 سريعًا بما يكفي. تُعرض بعض المنحنيات العملية المحسوبة في الشكل 5.22.

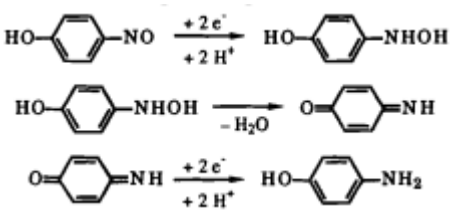


الشكل 5.22 منحنى عمل كرونوأمبيرومتري للحالة IIA من آلية ECE: النسبة n_{app}/n بوصفها دالة للوغاريتم kt. القيم من الأعلى إلى الأسفل هي: 0.0 ، 0.1 ، 1 ، 10 ، و ∞ لمعامل disp C* / k.

أعيد طباعة الشكل بإذن من:
S. W. Feldberg and L. Jeftić, J. Phys. Chem. 1972, 76, 2439 ،1972 American Chemical Society.

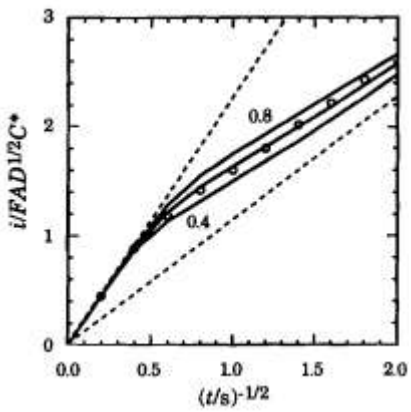
مثال 5.9

استخدم ألبرتس وشاين (30) تقنية الكرونوأمبيرومترية لدراسة اختزال p-nitrosophenol في محلول مائي يحتوي على 20% إيثانول، ومضبوط عند pH يساوي 4.8. تتضمن العملية عند القطب الاختزال ثنائي الإلكترون للمجموعة النيتروزية إلى هيدروكسيل أمين، ثم نزع الماء لتكوين p-benzoquinoneimine، ثم اختزال الإيمين إلى p-aminophenol:



جرت معالجة البيانات([2]) وتصحيحها ثم رسمها في الشكل 5.23 على هيئة(i / (F A C* D¹□² مقابل t⁻¹□²، مع إظهار المنحنيات المحسوبة باستخدام المعادلة (5.37) عند قيم k تساوي 0.4 و0.6 و0.8 s^{-1}. تتوافق البيانات مع المنحنى عند $k = 0.6\ s^{-1}$ توافقًا مقبولًا؛ وقد ذكر ألبرتس وشاين أن قيمة k هي $0.59 \pm 0.07\ s^{-1}$. ويرجع الاختلاف الصغير بين النظرية والتجربة على الأرجح إلى إهمال تفاعل التفكك المتجانس.

[2] استخدمت التجربة قطبًا من الزئبق المتدلّي. إن النظرية الخاصة بالقطب الكروي أكثر تعقيدًا بكثير من تلك الخاصة بالقطب المستوي، رغم أن التأثير النوعي مشابه لذلك الموصوف بالمعادلة (5.37). وقد جرى تصحيح البيانات المرسومة في الشكل 5.24 لتتوافق مع قطب مستوٍ.



الشكل 5.23 بيانات كرونوأمبيرومترية لاختزال p- nitrosophenol في محلول مائي يحتوي على 20% إيثانول، عند pH يساوي 4.8.

أعيد طباعة الشكل بإذن من G. S. Alberts and I. Shain, Anal. Chem. 1963, 35, 1859 ، 1963 American Chemical Society.

5.5 الفولتميترية الدورية CYCLIC VOLTAMMETRY

للدراسات النوعية للتفاعلات المتجانسة المرتبطة بعملية نقل إلكترون، تُعد الفولتميترية الدورية التقنية الأكثر استخدامًا بفارق كبير. فهي تجمع بين مزايا الفولتميترية في الحالة المستقرة في إظهار إشارة لكل زوج إلكترودي، وكذلك مزايا تقنيات الانعكاس في الكرونوأمبيرومترية والكرونوبوتنشومترية، بحيث يمكن لتجربة واحدة في كثير من الأحيان أن تكشف طبيعة النظام. أما للقياسات الكمية، فعادةً ما تكون الطرق الأخرى أكثر دقة، ولكن مع العناية يمكن للفولتميترية الدورية أن توفر بيانات حركية مفيدة.

التفاعل الكيميائي السابق

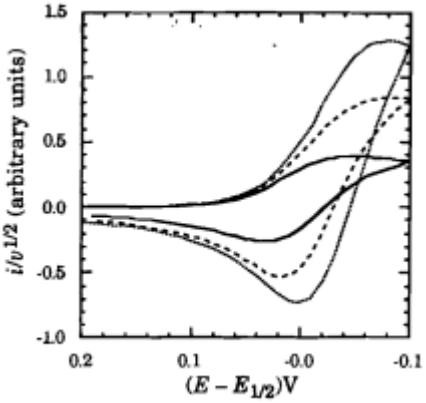
بناءً على استجابة الفولتميترية في الحالة المستقرة والكرونوأمبيرومترية لخطوة الجهد في آلية CE، يمكننا التنبؤ بالمظهر النوعي لفولتموجرام قطب ثابت أو فولتموجرام دوري. إن معامل الحركية المهم هو نسبة معدل التفاعل الكيميائي إلى معدل المسح:

$$\lambda = \frac{RT}{nF}\left(\frac{k1+k1}{v}\right) \quad (5.39)$$

لِـ λ أكبر من 10 و/أو K أكبر من 10 (منطقة DP)، نتوقع فولتموجرامًا دوريًا انعكاسيًا بقمم تيار تتناسب مع التركيز الاتزاني للنوع O. في منطقة (K < 10) DM، و K / λ > 10، ستكون قمم التيار متناسبة مع التركيز الكلي لـ Y و O، ولكن القمم ستنزاح نحو جهود أكثر سلبية، كما في الفولتميترية في الحالة المستقرة، المعادلة (5.19). في منطقتي KI أو KP، نتوقع زيادة في تيار القمة وانزياحًا سلبيًا في جهد القمة مع ازدياد λ (انخفاض معدل المسح). وقد قام نيكلسون وشاين بتحليل هذا الحالة تفصيلًا، حيث أظهرا أن شكل الفولتموجرام الدوري يعتمد على K / λ. المنحنيات ذات الشكل المتشابه ولكن بقيم مختلفة لـ K ستكون مزاحة بمقادير تُعطى بالمعادلة (5.19). يوفر نيكلسون وشاين منحنيات عمل تربط بين نسب تيار القمة وجهود القمة ومعامل K / λ. تُظهر الشكل 5.24 فولتموجرامات دورية للقيم K = 0.2 ولـ λ =25, 2.5 .

التفاعل الكيميائي التالي Folwwing Chemical Reaction

من المتوقع أن تظهر منحنيات الفولطامتر الدورانية لنظام متأثر بتفاعل كيميائي لاحق تيارات أنودية أصغر عندما تكون فترة حياة R قابلة للمقارنة مع زمن المسح؛ كما يتحول الذروة الكاثودية إلى جهد أكثر إيجابية مع زيادة معدل التفاعل.

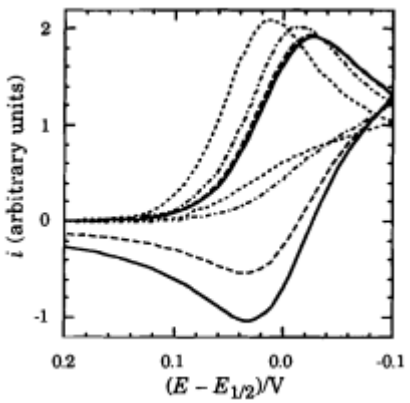


الشكل 6.24 منحنيات فولطامتر دورانية عند معدل مسح ثابت لمخطط تفاعل CE للقيم K = 0.2 و λ = 0.25 (خط صلب)، 2.5 (خطوط متقطعة)، و 25 (نقاط).

لخطوة كيميائية غير قابلة للعكس، المعامل الحركي المعني هو :

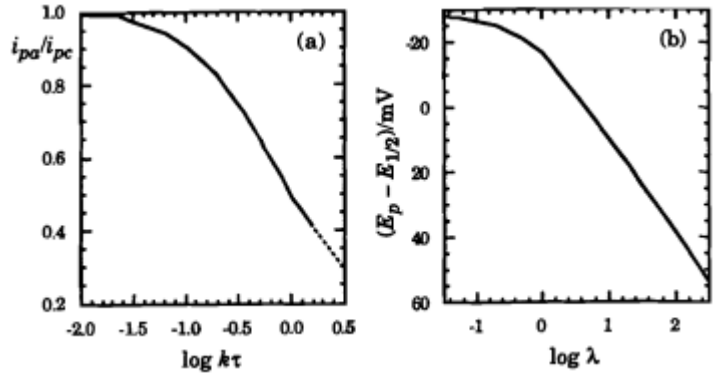
$$\lambda = \frac{RTk}{nFu} \qquad (5.40)$$

يتم عرض بعض منحنيات الفولطامتر الدورانية المحاكاة بالحاسوب في الشكل 5.25. كما هو متوقع، تختفي الذروة الأنودية للقيم $\lambda > 0.1$. في الحالات المناسبة، يمكن استخدام نسبة التيار من الذروة الأنودية إلى الذروة الكاثودية لتقدير ثابت السرعة. تم عرض منحنى عملي مستمد من عمل نيكولسون وشاين (33) في الشكل a5.26 (المعامل t هو الزمن المطلوب لمسح الجهد من الذروة الكاثودية إلى نقطة التحويل).



الشكل 5.25

منحنيات فولطامتر دورانية محاكاة عند معدل مسح ثابت لتفاعل كيميائي يتبع عملية إلكترونية واحدة قابلة للعكس مع λ = 0.01 (منحنى صلب)، 0.1 (منحنى متقطع)، 1.0 (منحنى نقطي-متقطع)، و 10 (منحنى منقط).



الشكل 5.28
(أ) نسبة التيارات الذروية الأنودية إلى الكاثودية لتفاعل EC كدالة للـ k't.
(ب) إزاحة جهد الذروة الكاثودية كدالة للـ A لتفاعل EC.

أعيد إنتاجه بإذن من R. S. Nicholson و I. Shain Anal. Chem. 1984, 36, 706، حقوق الطبع والنشر 1964 الجمعية الكيميائية الأمريكية.

كما كان متوقعًا من نتائج الفولطامترية في الحالة المستقرة، تتحول الذروة الكاثودية إلى جهود أكثر إيجابية للتفاعلات الكيميائية التالية السريعة جدًا. إذا كان جهد الذروة غير المتأثر معروفًا، يمكن استخدام إزاحة جهد الذروة لتقدير ثابت السرعة. منحنى عملي، مستمد من عمل Nicholson و Shain، موضح في الشكل b5.26.

عندما يكون التفاعل التالي من الرتبة الثانية ويتضمن نوعًا غير نشط كهربائيًا، يمكن إجراء تجربة تجريبية مثيرة للاهتمام. اعتبر مخطط التفاعل:

$$O + e^- \rightleftharpoons R$$
$$R + x \xrightarrow{k} y$$

عندما يكون k[X] كبيرًا، يُتوقع حدوث إزاحة أنودية في جهد الذروة. ومع ذلك، إذا كان X متاحًا بأقل من كمية ستوكيومترية، يستمر التفاعل حتى ينفد X، وبعدها يبقى R غير متفاعل. إذا كان k كبيرًا بما فيه الكفاية، ستظهر ذروة متغيرة قبل ذروة التيار غير المتأثر. ثم يعطي فصل هذه الذروة المسبقة والذروة القابلة للعكس قياسًا دقيقًا لثابت السرعة. من أجل حل الذروة المسبقة، يجب أن تكون AEp أكبر من حوالي 80 مليلولت. يمنح منحنى العمل في الشكل b5.26 قيمة $\lambda \geq 260$ أو $k[X]/v \geq 10^4\ V^{-1}$.

إذا كان $[X] = 1\ mM$ و $v = 0.1\ V\ s^{-1}$، فنحن بحاجة إلى $k \geq 10^6\ L\ mol^{-1}s^{-1}$. لذا فإن الطريقة مقيدة بالمعدلات السريعة جدًا، ولكن، نظرًا لأن الذروة القابلة للعكس توفر معيارًا داخليًا لقياس الإزاحة الحركية، يمكن أن تكون النتائج دقيقة جدًا. على الرغم من أن منحنى العمل في الشكل b5.26 يعطي مؤشرًا نوعيًا للإزاحة، يجب في الممارسة العملية استخدام المحاكاة الرقمية تحت ظروف قريبة من التجربة الفعلية لتحسين التحديد.

تم مناقشة هذا التأثير لأول مرة من قبل Jensen و Parker في سياق الفولطامترية الدورانية التقليدية، ولكن يتم الحصول على تحسن كبير في الدقة باستخدام عرض المشتقة الأولى (أو شبه المشتقة). نظرًا لأن الذروة المسبقة والذروة القابلة للعكس تكونان أكثر وضوحًا في فولطامترية المشتقة الأولى، يمكن قياس فصل الذروات بدقة أكبر بكثير.

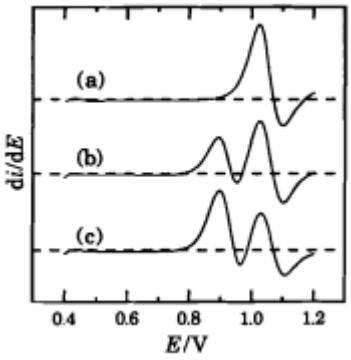
مثال 5.10

درس Parker و Tilset تفاعل جذور كاتيون 9-فينيلأنثراسين (PA+) مع 4-ميثيلبيريدين (Nu) باستخدام فولطامترية المسح الخطي بالمشتقات. تم عرض بعض النتائج في الشكل 5.27 لنسب تراكيز [Nu]/[PA] = 0, 1/4 and 1/2]. وعلى الرغم من أن الستوكيومترية العامة للتفاعل هي:

$$2\ PA^{+} + 2\ Nu \rightarrow PA(Nu)_2^{2+} + PA$$

إلا أن خطوة تحديد السرعة التي تؤثر على فصل الذروات هي:

$$PA^{+} + Nu \rightarrow PA(Nu)^{+}$$



الشكل 5.27

منحنيات فولطامترية مسح خطي بالمشتقات لأكسدة 1.00 mM من 9-فينيلأنثراسين في وجود 4-ميثيلبيريدين (a، 0.0 mM؛ b، 0.25 mM؛ c، 0.50 mM) في CH_3CN يحتوي على 0.10 M BU4NPF6، بمعدل مسح v = 0.1 V s^-1.

أعيد نشره بإذن من V. D. Parker و M. Tilset، J. Am. Chem. Soc. 1987, 109, 2521، حقوق الطبع والنشر 1987 الجمعية الكيميائية الأمريكية.

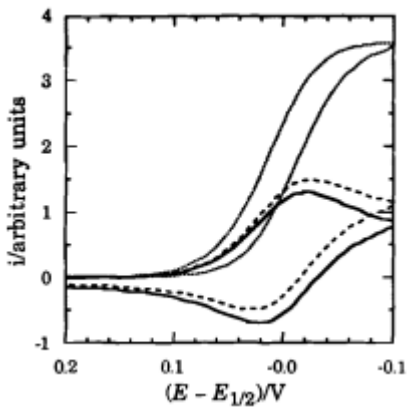
التفاعلات الحفزية Catalytic Reactions

منحنيات الفولطامترية بالمسح الخطي عند قطب ثابت تشبه إلى حد كبير كرونوأمبيروجرامات خطوة الجهد للتفاعلات الحفازية. المعامل الحركي للمنطقة الحركية هو مرة أخرى:

$$\lambda = \frac{RTk\prime}{nFu} \qquad (5.41)$$

حيث k' هو ثابت السرعة الترتيبي الزائف من الرتبة الأولى. في منطقة الحركية النقية، المعرفة بـ $\lambda > 1$، يتحول منحنى الفولطامتر الدوراني إلى موجة حالة مستقرة مع تيار حدّي يُعطى بالمعادلة (5.35)، مستقل عن معدل المسح، مع المعادلة $E_{p/2} = E_{1/2}$, ويمثل المسح العكسي في التجارب الدورانية تقريبًا إعادة تتبع منحنى التيار-الجهد للمسح الأمامي. عندما يصبح معدل التفاعل المتجانس أبطأ (أو يكون المسح أسرع)، تتكون الذروات الكاثودية والأنودية وتتحرك جهود نصف الذروة نحو قيمها غير المتأثرة ($E_{1/2}$ at 25°C ± 28.5/n mV) . بعض المنحنيات التمثيلية موضحة في الشكل 5.28.

الشكل 5.28



منحنيات فولطامترية دورانية محاكاة عند معدل مسح ثابت لتفاعل EC' مع λ = 0.01 (منحنى صلب)، 0.1 (منحنى متقطع)، و 1.0 (منحنى منقط).

آليات ECE (The ECE Mechanisms):

نظرًا لأن أزواج O_1/R_1 و O_2/R_2 تُلاحظ بشكل منفصل، فإن الفولطامترية الدورانية تُعد تقنية قوية بشكل خاص لدراسة عمليات ECE.

آلية (E C E):

$$0_1 + e^- \rightleftharpoons R1 \qquad E^\circ_1$$

$$R_1 \xrightarrow{k} O_2$$

$$0_2 + e^- \rightleftharpoons R_2 \qquad E^\circ_2$$

آلية (Ec E):

$$0_1 + e^- \rightleftharpoons R1 \qquad E^\circ_1$$

$$R_1 \xrightarrow{k} R_2$$

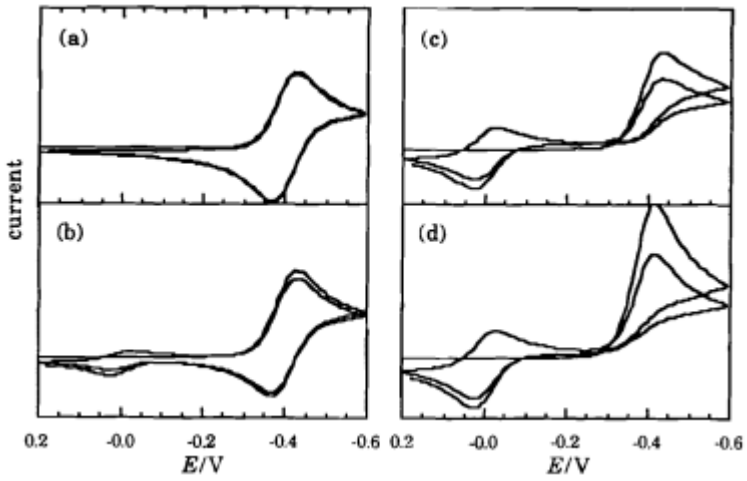
$$0_2 + e^- \rightleftharpoons R_2 \qquad E^\circ_2$$

حجم الذروات النسبية للاختزال (أو الأكسدة) يمكن عادة أن يعطي مؤشرًا على مقدار ثابت السرعة للخطوة الكيميائية. أمثلة لمنحنيات الفولطامتر الدورانية لعدة قيم للمعامل الحركي λ، المعطى بالمعادلة (5.40)، موضحة في الأشكال 5.29 – 5.32.

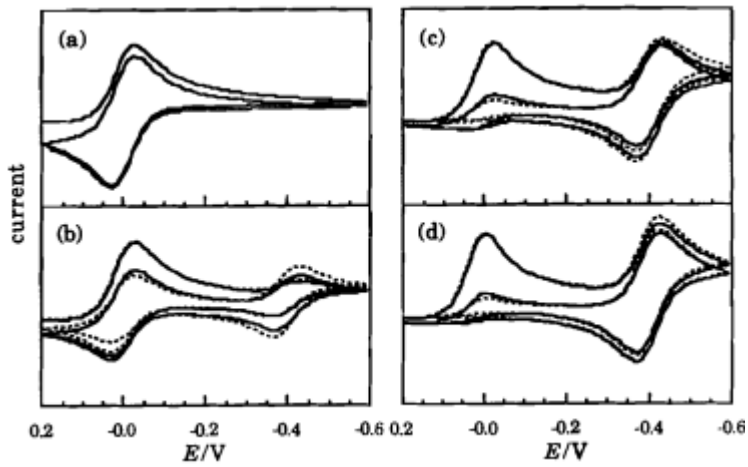
في الحالة IA (آلية ECE مع E1° < E2°، الشكل 5.29)، يظهر المسح الأول المتجه سالبًا فقط اختزال O1 ⇌ R1. في المسح العكسي، مع ذلك، هناك عدة ملاحظات مهمة. تقل ذروة أكسدة R1 ثم تختفي مع زيادة معدل الخطوة الكيميائية؛ بينما تنمو ذروة الأكسدة الناتجة عن R_2 مع زيادة معدل التفاعل الكيميائي. التيار بين هذه الذروات مثير للاهتمام بشكل خاص.

عندما يكون المعدل بطيئًا (الشكل b5.29)، يبقى R1 فترة كافية ليساهم في تيار سلبي في المنطقة بين E1° و E2°. عندما تكون الخطوة الكيميائية أسرع، بحيث لا يبقى أي R1 عند E > E1°، ولكنها بطيئة بما يكفي لتكوين معظم O_2 على مسافة معينة من القطب، فإن انتشار O_2 إلى القطب يعطي تيار اختزال صافي في منطقة ما بين الذروات (الشكل c5.29). في هذه الحالة، يكون التيار في المسح الموجب أكبر فعليًا من الذي في المسح السالب وتتقاطع المنحنيات.

عندما تكون الخطوة الكيميائية سريعة جدًا بحيث يتكون معظم O_2 بالقرب من القطب، يتم اختزاله بسرعة، مما يؤدي إلى ذروة كاثودية أكبر بكثير وتقليل التيار بين الذروات إلى ما يقارب الصفر (الشكل d5.29).



الشكل 5.29 منحنيات فولطامترية دورانية محسوبة بواسطة المحاكاة الرقمية للحالة IA من آلية ECE. معامل السرعة λ = 0 (a)، 0.025 (b)، 0.25 (c)، و 2.5 (d)؛ E1° = -0.4 V، E2° = 0.0 V.



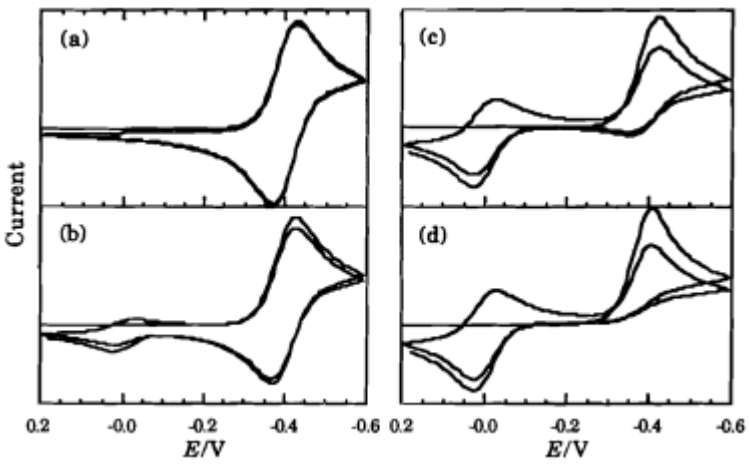
الشكل 5.30 منحنيات فولطامترية دورانية محسوبة بواسطة المحاكاة الرقمية للحالة IB من آلية ECE. معامل السرعة λ = 0 (a)، 0.025 (b)، 0.25 (c)، و 2.5 (d)؛ E1° = 0.0 V، E2° = -0.4 V. تم حساب الخطوط الصلبة مع تجاهل التفاضل (disproportionation). الخطوط المنقطة في (d) - (b) تظهر تأثير التفاضل السريع إلى ما لا نهاية.

تفاعل التفاضل

له ثابت $K << 1$ في الحالة IA، بحيث يميل O_2 و R1 إلى التفاعل مع بعضهما البعض. التأثير الرئيسي للتفاضل على منحنيات الفولطامتر الدورانية للحالة IA هو قمع تقاطع المنحنيات الذي يُرى عند المعدلات المتوسطة. أشار Amatore و Pinson و Saveant و Thiebault إلى أن التفاضل يمكن أن يحدث التأثير المعاكس عندما تكون الخطوة الكيميائية سريعة للغاية. إذا لم يكن K صغيرًا جدًا و R1 قصير العمر جدًا، فقد يُسحب تفاعل التفاضل إلى اليمين (مضاد للطاقة) لتوفير المزيد من O_2 و R_1 (الذي يتحول بسرعة إلى O2). التأثير هنا مرة أخرى هو إعطاء تيار كاثودي في منطقة ما بين الذروات.

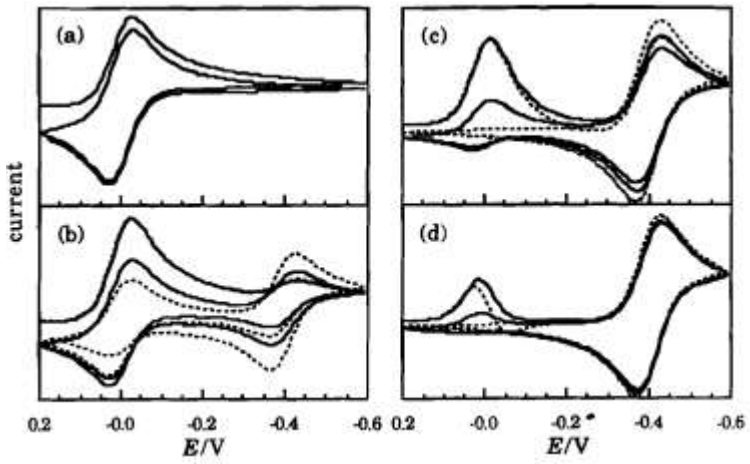
في الحالة IB (آلية EcE مع $E1° > E2°$، الشكل 5.30)، يظهر المسح الأول المتجه سالبًا ذروات كاثودية عند كل من E1° و E2°. ارتفاع الذروة الثانية يقترب من ارتفاع الذروة الأولى مع زيادة معدل التفاعل. يظهر المسح العكسي ذروة أكسدة R2 بحجم يقارن باختزال O2؛ إذا كان التفاعل سريعًا، يبقى القليل من R1 ليتم أكسدته، لذا قد تختفي ذروة أكسدة R1. للتفاضل تأثير قليل على المسح الأول المتجه سالبًا، لكن ذروة أكسدة R1 أصغر قليلًا على المسح العكسي. عندما لا يكون تحويل $R_1 \rightarrow O_2$ سريعًا جدًا (الشكل b5.30)، يعزز تفاعل التفاضل الذروات الناتجة عن زوج O_2/R_2.

في الحالة IIA (آلية $\overleftarrow{\boldsymbol{EEc}}$ مع $E1° < E2°$، الشكل 5.31)، تتحرك ذروة اختزال O1 نحو جهود إيجابية مع زيادة معدل التفاعل الكيميائي وتختفي ذروة أكسدة R1 كما هو متوقع، نظرًا لأن لدينا عمليًا عملية EC غير معقدة عند $E < E2°$. تنمو ذروة الأكسدة وذروة اختزال O_2 (في المسح الثاني) مع زيادة معدل التفاعل الكيميائي. كما وجدنا في الفولطامترية في الحالة المستقرة والكرونوأمبيرومتري، فإن التفاضل غير مهم للحالة IIA.



الشكل 5.31 منحنيات فولطامترية دورانية محسوبة بواسطة المحاكاة الرقمية للحالة IIA من آلية ECE. معاملات السرعة والجهود القياسية كما هو موضح للشكل 5.29.

في الحالة IM (آلية ECE مع E1° > E2°، الشكل 5.32)، يتأثر المسح الأول المتجه سالبًا بشكل كبير بالخطوة الكيميائية وبالتفاضل. الخطوة الكيميائية تحول R_1 إلى R_2، لكن يتم أكسدة R2 عندما E > E2°. بالتالي، ينخفض التيار بسرعة أكبر من المعتاد بعد ذروة اختزال O_1 عندما يكون المعدل سريعًا. يتم تعزيز هذا التأثير بواسطة التفاضل كما هو موضح في الشكل 5.32c و d. إذا كانت ذروة اختزال O_1 أصغر من المعتاد في المسح الأول، ستكون أصغر بكثير (وربما لا يمكن اكتشافها) في المسح الثاني والمسوح اللاحقة. تنمو ذروات اختزال/أكسدة O_2/R_2 مع زيادة المعدل (معززة بواسطة تفاعل التفاضل) وتظهر، للتفاعل السريع، كزوج قابل للعكس غير متأثر.



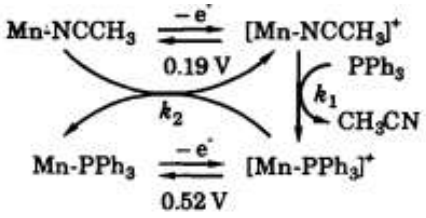
الشكل 5.32: مخططات فولتية دورية محسوبة بالمحاكاة الرقمية للحالة IIB لآلية ECE. معلمات المعدل والجهود المعيارية كما هو موضح في الشكل 5.30. حُسبت الخطوط المتصلة مع إهمال عدم التناسب. تُظهر الخطوط المنقطة في (ب) - (د) تأثير عدم التناسب السريع للغاية.

مثال 5.11

استخدم Hershberger و Klingler و Kochi الفولطامترية الدورانية لدراسة أكسدة (Tl_5-Mn-L) $(CH_3C_5H_4)Mn(CO)_2L$. منحنيات الفولطامتر الدورانية للمشتقات مع $L = NCCH_3$ و PPh3 (المسارات a و d على التوالي في الشكل 5.33) بسيطة وبدا أنها قابلة للعكس مع نسب تيارات الذروة 1.0 وفروق الجهد الذروية الطبيعية.

ومع ذلك، يؤدي إضافة PPh3 إلى محلول $Mn\text{-}NCCH_3$ إلى تغيير كبير (المسارات b و c في الشكل 5.33). في المسح الأول المتجه موجبًا، تقل ذروة الأكسدة الناتجة عن الركيزة في الحجم وتظهر ذروة أكسدة ناتجة عن المنتج، Mn-PPh3. في المسح العكسي، يتم اختزال كاتيون المنتج لكن ذروة الاختزال المتوقعة لكاتيون الركيزة غائبة تمامًا.

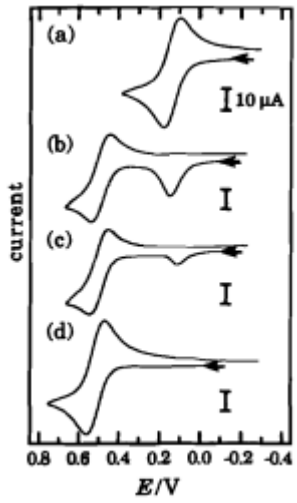
مقارنة المسارات b و c من الشكل 5.33 مع المسارات b و d من الشكل 5.32 تشير إلى أن هذه النتائج يمكن فهمها كتفاعل ECE—نظير للحالة IIB، مع مراعاة أن الخطوة الأولى أكسدة وليست اختزالًا. يمكن كتابة الآلية على النحو التالي:



كما رأينا في الشكل 5.32، فإن شكل منحنى الفولطامتر الدوراني لمثل هذا النظام حساس جدًا لثابت السرعة k1 ويعتمد إلى حد ما أيضًا على k2. قام Hershberger وآخرون بإجراء تحقيق منهجي باستخدام تقنيات المحاكاة الرقمية وتمكنوا من تحديد ثوابت السرعة:

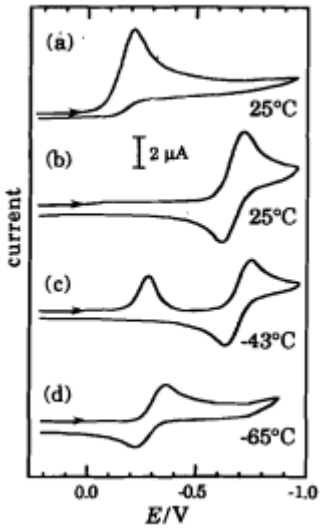
$$kl = (1.3 \pm 0.2) \times 10^4\ M^{-l}s^{-l},\ k_2 > 10^{-4}\ M^{-l}s^{-1}$$

نظرًا لأن خطوة التفاضل (disproportionation) مفرطة الطاقة وسريعة (ΔG° = -32 kJ mol^{-1})، فإنها تمثل خطوة انتشار لتفاعل سلسلة متجانس بدأ بأكسدة عدد قليل من جزيئات الركيزة. بالفعل، وجد Hershberger وآخرون أن الأكسدة ذات التيار المسيطر لـ $Mn\text{-}NCCH_3$ في وجود PPh3 (مستمرة حتى اقترب الجهد من 0.5 V) أدت إلى إنتاج كمي تقريبا من المنتج الناتج عن الاستبدال مع مرور أقل من 0.001 فارادٍ من الشحنة لكل مول من الركيزة. وبالتالي، يبدو أن أطوال السلسلة تتجاوز 1000 وحدة.



الشكل 5.33 منحنيات الجهد الدوري لمركب Mn-L في محلول الأسيتونيتريل. (أ-ج) L = CH3CN مع (أ) بدون إضافة PPh3، (ب) مكافئ واحد، و(ج) 9 مكافئات من PPh3 مضافة، (د) L = PPh3.

معاد نشرها بإذن من J. W. Hershberger و R. J. Klingler و K. Kochi، J. Am. Chem. Soc. 1983، 106، 61، حقوق الطبع 1983 للجمعية الكيميائية الأمريكية.



الشكل 5.34 منحنيات الجهد الدوري لمحلول 1 مليمول من [Tl5-MeC5H4)Mn(NO)(CO)2] PF6) في CH2Cl2 يحتوي على 0.1 M Bu4NPF6 و(أ) بدون نيوكليوفيل مضاف، (ب)-(د) 10 مليمول P(OEt)3. كان القطب المؤشر قرصًا من الكربون الزجـــــــاجي بقطر 1 ملم؛ v = 0.5 V/s.

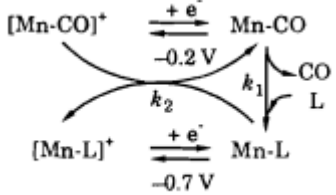
معاد نشرها بإذن من S. Neto و Q. Meng، من C. C. D. A. Sweigart و Y. K. Chung، J. Am. Chem. Soc. 1993، 115، 2077، حقوق الطبع 1993 للجمعية الكيميائية الأمريكية.

في المثال أعلاه، وُجد أن سرعة التفاعل تتبع الرتبة الأولى بالنسبة للنيوكليوفيل، مما يشير إلى آلية تبديلية أو اتحادية، كما هو متوقع لاستبدال نوكليوفيلي عند مركز يحتوي على 17 إلكترونًا. في عملية استبدال ECE تبدأ بتقليل مركب معدن انتقالي، يتكون مركز رسمي يحتوي على 19 إلكترونًا، وقد يُتوقع أن تكون خطوة الاستبدال تفاعلية تفككية. تم تأكيد هذا التوقع في دراسة على نظام Mn(I) مماثل، كما هو موضح في المثال التالي.

المثال 6.16

استخدم Sweigart وزملاؤه الفولتامترية الدورية لدراسة اختزال [(Mn-) +(η5-CH3C5H4)Mn(NO)(CO)2] في وجود الفسفينات والفوسفيتات. عند 25°C، يُظهر Mn-CO+ اختزالًا كيميائيًا غير عكوسي تقريبًا عند -0.2 V (مقابل Ag/AgCl) كما هو موضح في الشكل 5.34a. ومع ذلك، يؤدي إضافة فائض من الفسفين أو الفوسفيت (L) إلى كبح التيار الكاثودي الأولي وظهور زوج كيميائي عكوسي تقريبًا عند -0.? V (الشكل 5.34b)، مطابق لما يُلاحظ في عينة أصلية من [Mn-L]+. عند -65°C، يكون المنحنى الدوري لـ [Mn-CO]+ كيميائيًا عكوسيًا سواء وُجد نيوكليوفيل أم لا، الشكل 5.34d، وعند درجات حرارة متوسطة، يُلاحظ كل من أزواج [Mn-CO]+ و[Mn-L]+، الشكل 5.34c.

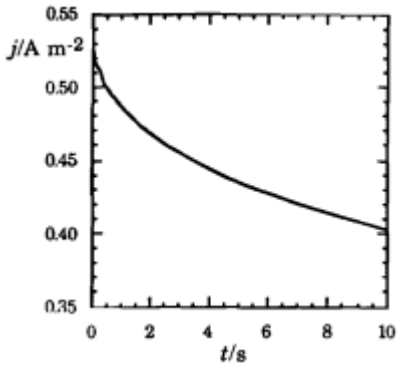
على الرغم من أن جهد زوج المنتج تغير قليلًا مع نوع النيوكليوفيل، إلا أنه عند أي درجة حرارة معينة، كانت القمم الكاثودية النسبية مستقلة عن النيوكليوفيل وتركيزه، مما يشير إلى أن خطوة تحديد السرعة في التفاعل هي فقدان CO. عندما كان L فسفينًا أو فوسفيتًا، كانت منحنيات الجهد الدوري مستقلة أيضًا عن ضغط CO، مما يشير إلى أن CO لا ينافس بشكل فعال القواعد لويس الأقوى. عندما كان L نيوكليوفيل أضعف مثل AsPh3، تأثرت المنحنيات بضغط CO. تمامًا كما في المثال السابق، تطلب التحليل الكهربائي المحتمل السيطرة كمية أقل بكثير من فاراداي واحد لكل مول من المادة لتحويل كامل [Mn-CO]+ إلى [Mn-L]+، ويمكن بدء تفاعل الاستبدال بكمية ضئيلة من عامل اختزال كيميائي. تتفق هذه النتائج مع آلية ECE.



أظهرت الدراسات الرقمية المحاكاة تقديرات لثوابت السرعة، k1 = 11 s⁻¹ عند -43°C، k2 > 10⁴ L·mol⁻¹·K⁻¹. تتوافق معلمات التنشيط لخطوة الاستبدال (ΔH‡ = 72 ± 8 kJ·mol⁻¹، ΔS‡ = 90 ± 15 J·mol⁻¹·K⁻¹) مع فك ارتباط رابع من ligand من مركب يحتوي على 19 إلكترونًا.

المسائل

5.1 عملية كهربائية من نوع CE تم دراستها بواسطة الكرونوأمبيرومترية خطوة الجهد أعطت منحنى كثافة التيار مقابل الزمن الموضح في الشكل 5.35. إذا كانت تركيزات النوع الأولي 1 مليمول ($1\ mol \cdot m^{-3}$)، ومعامل الانتشار $10^{-9}\ m^2 \cdot s^{-1}$، وكان الاختزال يتم عبر إلكترونين، قدّر $k_1 K$ للتفاعل الذي يسبق انتقال الإلكترون.



الشكل 5.35 كرونوأمبيروجرام خطوة الجهد لعملية CE.

5.2 من المقرر استخدام كرونوأمبيرومترية خطوة الجهد لقياس تركيز محلل كيميائي غير نشط كهربائيًا P من خلال الوسط التحفيزي لزوج أحادي الإلكترون O/R.

(أ) بسبب الاهتزاز والخلط الحملية، لا يمكن الوثوق في أن التيار يظل مسيطرًا عليه بالانتشار لأكثر من 10 ثوانٍ. إذا كانت ثابت سرعة تفاعل R مع P تساوي $2 \times 10^5\ M \cdot s^{-1}$، ما هو الحد الأدنى لتركيز P الذي يمكن الوصول إليه في التحليل؟ افترض معامل انتشار $D = 5 \times 10^{-10}\ m^2 \cdot s^{-1}$.

(ب) ما كثافة التيار الحدية المتوقعة عند الحد الأدنى لتركيز P؟ إذا كان جهاز قياس التيار المتاح يمكنه قراءة 0.1 µA بدقة كافية للتحليل، ما الحد الأدنى لمساحة القطب المطلوبة؟

(ج) للحفاظ على ظروف الرتبة الأولى الزائفة، من الضروري أن يكون C_0 على الأقل أصغر بعشر مرات من C_P0. ما تركيز O الذي يجب استخدامه؟ وما المشاكل المتوقعة نتيجة لذلك؟

5.3 ما المتطلبات التي يجب تلبيتها حتى تتحول المعادلة (5.23) إلى معادلة Lingane، المعادلة (4.57)؟

5.4 بافتراض أن اختزال Pb(II) في محلول مائي قاعدي يحدث فعليًا وفق الآلية:

$$HPO_2^- + H_2O \rightarrow Pb^{2+} + 3OH^-$$

$$Pb^{2+} + 2\ e^- \rightleftharpoons Pb(s)$$

كما افترض في المثال 4.10 والمسألة 4.23، استخدم نتائج المسألة 5.3 لتقدير الحد الأدنى لمعدل خطوة التفاعل المتجانس. ما الاستنتاجات التي يمكن استخلاصها من نتائج هذا الحساب؟

(أ) أظهر أن التيار الحدية في منحنى الجهد المستقر لا يتأثر بحركية عملية EC.

(ب) باستخدام طرق الجهد المستقر المذكورة في §5.3، استنتج للمعادلة (5.25) لكثافة التيار لعملية EE حيث يُفترض أن كلا الخطوتين نيرستيتيان، أي:

$$O + e^- \rightarrow R_1 \quad E^\circ_1$$

$$R_1 + e^- \rightarrow R_2 \quad E^\circ_2$$

ويُعطى التيار بالعلاقة:

$$i = FAC_O^* K_D \left(\frac{2+\emptyset 2}{1+\emptyset 2+\emptyset 1\emptyset 2}\right)$$

حيث φ_1 و φ_2 هي نسب التركيز النيرستيتيان للزوج الأول والثاني.

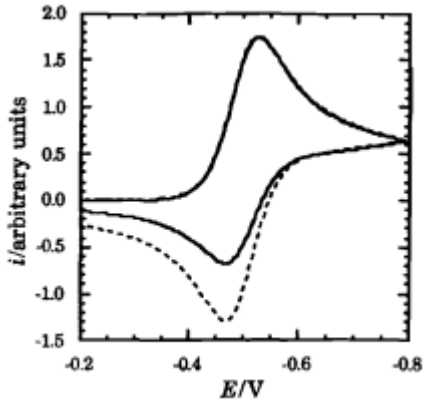
5.7 (أ) بالنظر إلى نتائج المسألة 5.6، استنتج تعبيرًا لـ (i_L – i_v).

(ب) إذا كان $E_2^\circ > E_1^\circ$، يُتوقع موجة واحدة. احسب جهد نصف الموجة.

(ج) في أي ظروف تتحول الإجابة على الجزء (أ) إلى معادلة Heyrovsky-Ilkovič لموجة ذات إلكترونين؟

(د) احسب E1/4 – E3/4 للقيم $E_2^\circ - E_1^\circ = 0$، 50، 100، و200 mV. ما القيمة المتوقعة لموجة إلكترونين وفق معيار Tornes للعكسية؟

5.8 يُظهر منحنى الجهد الدوري في الشكل 5.36 عملية كهربائية من نوع EC. قدّر ثابت السرعة k. لا حاجة لتصحيح انخفاض iR أو التيار السعوي.

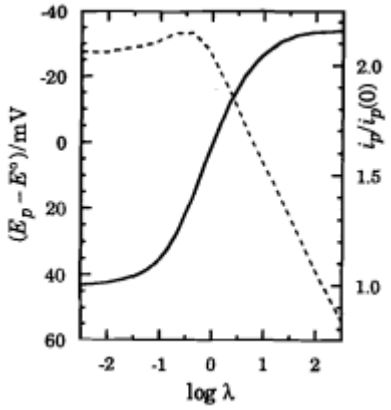


الشكل 5.36 منحنى الجهد الدوري لعملية كهربائية من نوع EC بمعدل مسح $v = 400\ mV \cdot s^{-1}$. يُظهر المنحنى المنقط منحنى الجهد الدوري لنفس النظام بدون التأثير الناتج عن التفاعل الكيميائي التالي.

5.9 أدت المحاكاة الرقمية للمنحنيات الدورية للحالة IA من آلية ECE إلى منحنيات العمل للفرق بين Ep و EO و ip/ip(O) الموضحة في الشكل 5.37، حيث ip(O) هو التيار الكاثودي المتوقع عند $k = 0$. كلا العمليتين الكهربية تشملان إلكترونًا واحدًا.

(أ) لماذا يزداد تيار الذروة بأكثر من الضعف؟ قدم تفسيرًا نوعيًا. تلميح: ما نسبة (CO(O)/CR(O) على سطح القطب عند جهد تيار الذروة إذا كانت سرعة التفاعل المتجانس صفر؟

(ب) لماذا يحدث تحول صغير سلبي في جهد الذروة قبل التحول الإيجابي المتوقع؟ (انظر أيضًا الشكل b5.26).

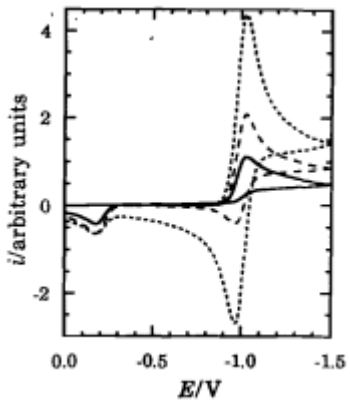


الشكل 5.37 منحنيات العمل النظرية للمنحنيات الدورية للحالة IA من آلية ECE: تحول جهد الذروة (المنحنى المنقط) وتيار الذروة (المنحنى المستمر) حيث λ = RTk/Fv.

5.10 تُظهر منحنيات الجهد الدوري لعملية ECE في الشكل 5.38 لثلاثة معدلات مسح مختلفة.

(أ) عيّن كل ذروة في المنحنيات الدورية للاختزال أو التأكسد لنوع ما في الآلية.

(ب) قدّر ثابت سرعة الخطوة الكيميائية. يمكنك افتراض أن خطوات انتقال الإلكترون نيرستيتيان وأن التيار السعوي وانخفاض الجهد الأومي غير مهمين.



الشكل 5.38 منحنيات الجهد الدوري لعملية ECE. معدل مسح الجهد $v = 100\ mV \cdot s^{-1}$ (منحنيات مستمرة)، 500 $mV \cdot s^{-1}$ (منحنيات منقطة)، و2.5 $V \cdot s^{-1}$ (منحنيات منقطة برموز مختلفة).

5.11 يُراد قياس تركيز المؤكسد غير النشط كهربائيًا P عن طريق زيادة التيار الحدّي في منحنى الجهد لـ O، الشكل المختزل منه يتفاعل مع P لإعادة إنتاج O. معطيات المسألة: C_O* = 0.0100 mM، C_P* = 1.00 mM، D = $10^{-9}\ m^2 \cdot s^{-1}$، $k = 1.0 \times 10^5\ M \cdot s^{-1}$، ونسبة التفاعل 1:1. ما نسبة زيادة التيار المتوقعة لـ:

(أ) قطب غمره polarogram ب $t_d = 5\ s$؟

(ب) منحنى جهد مستقر باستخدام ميكروقطب $r_0 = 1\ \mu m$؟

(ج) منحنى جهد مستقر باستخدام قطب قرصي دوار ب $\omega = 100\ rad \cdot s^{-1}$؟

5.12 افترض أن ناتج اختزال إلكترون واحد يخضع لتفاعل غير عكوسي $R \rightarrow P$ بمعدل ثابت $k = 1000\ s^{-1}$.

(أ) كم يتم تحويل جهد نصف الموجة في منحنى جهد مستقر باستخدام ميكروقطب $r_0 = 1\ \mu m$؟ و $r_0 = 10\ \mu m$؟ افترض $D = 10^{-9}\ m^2 \cdot s^{-1}$ و $T = 298\ K$.

(ب) أعد حساب الجزء (أ) لقطب قرصي دوار ب $\omega = 10\ rad \cdot s^{-1}$ و $1000\ rad \cdot s^{-1}$.

5.13 منحنيات الجهد المستقر لميكروقطب لعملية ECE أعطت النتائج الموضحة في الجدول:

نصف قطر الميكروقطب (r0) (μm)	التيار (i1) (nA)	التيار (i2) (nA)
0.50	0.058	0.116
1.0	0.034	0.232
2.0	0.037	0.463
5.0	0.039	1.158
10.0	0.039	2.316

حيث i_1 و i_2 هما التياران الحدّيّان بعد $E_1/_2(1)$ و $E_1/_2(2)$، على التوالي $(E_1/_2(1) > E_1/_2(2))$.

بافتراض أن تركيز $O_1 = 0.0100\ mM$ وأن كلا خطوتي عملية ECE تشملان إلكترونًا واحدًا، احسب معامل الانتشار D وثابت السرعة لتفاعل $R_1 \rightarrow R_2$.

المراجع References

(Reference numbers preceded by a letter, e.g. (E5), correspond to works listed in the Bibliography.)

1. D. de Montauzon, R. Poilblanc, P. Lemoine, and M. Gross, *Electrochimica Acta*, **23** (1978), 1247.
2. W. E. Geiger, in *Laboratory Techniques in Electroanalytical Chemistry*, eds. P. T. Kissinger and W. R. Heineman, New York: Marcel Dekker, 1984, p. 483.
3. N. G. Connelly and W. E. Geiger, *Advances in Organometallic Chemistry*, **23** (1984), 1.
4. P. Zuman, *The Elucidation of Organic Electrode Processes*, New York: Academic Press, 1969.
5. M. D. Hawley, in *Laboratory Techniques in Electroanalytical Chemistry*, eds. P. T. Kissinger and W. R. Heineman, New York: Marcel Dekker, 1984, p. 463.

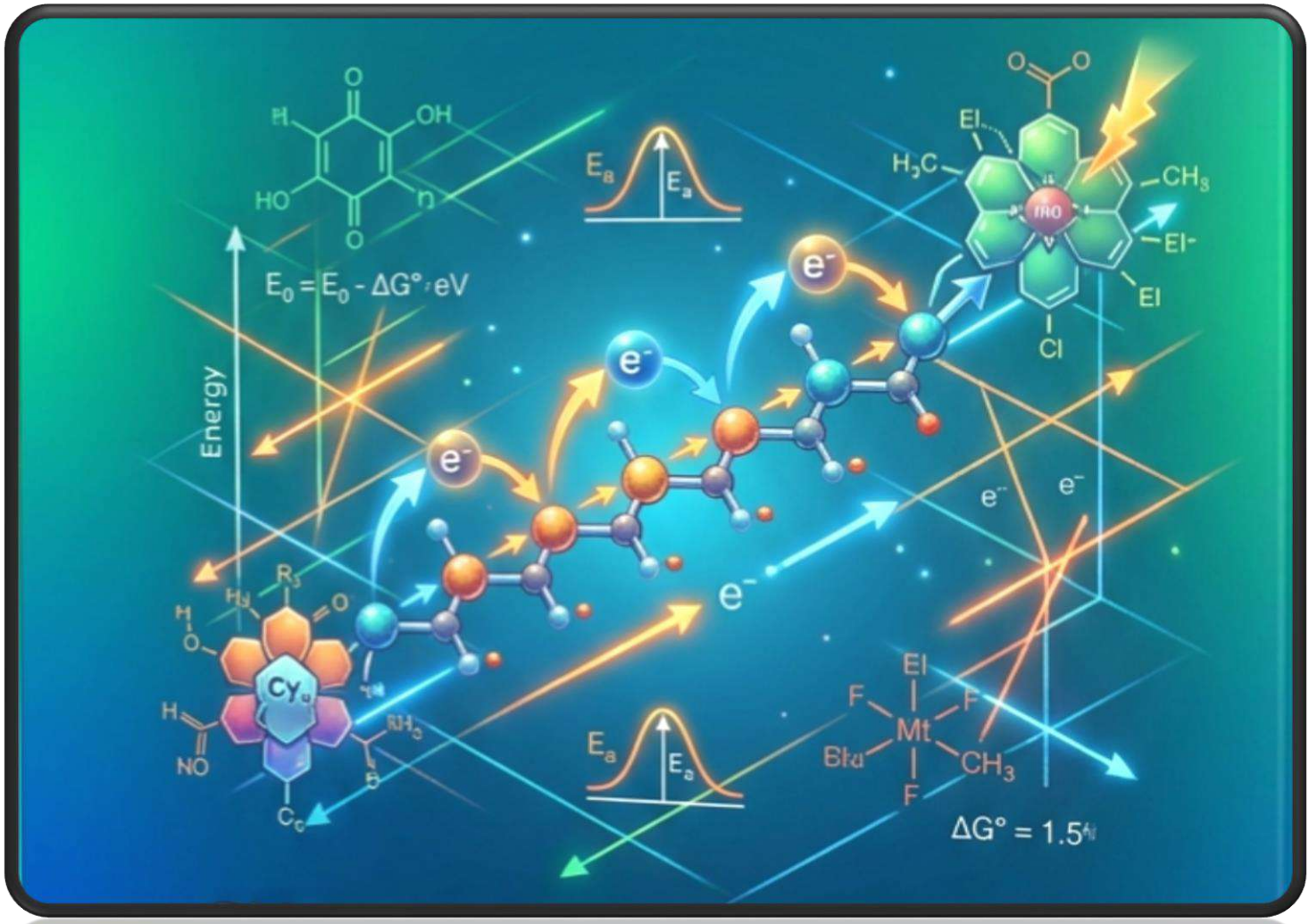
6. R. Alder, *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications*, (1980), 1184.
7. A. M. Bond, R. Colton, and M. J. McCormick, *Inorganic Chemistry*, **16** (1977), 155.
8. I. B. Goldberg and T. M. McKinney, in *Laboratory Techniques in Electroanalytical Chemistry*, eds. P. T. Kissinger and W. R. Heineman, New York: Marcel Dekker, 1984, p. 675.
9. R. G. Compton and A. G. Waller, in *Spectroelectrochemistry: Theory and Practice*, ed. R. J. Gale, New York: Plenum Press, 1988, p. 349.
10. P. H. Rieger, in *Organometallic Radical Processes*, ed. W. T. Trogler, Amsterdam: Elsevier, 1990, p. 270.
11. D. E. G. Austen, P. H. Given, D. J. E. Ingram, and M. E. Peever, *Nature*, **182** (1958), 1784.
12. P. H. Rieger, I. Bernal, W. H. Reinmuth, and G. K. Fraenkel, *Journal of the American Chemical Society*, **85** (1963), 683.
13. A. H. Maki and D. H. Geske, *Journal of Chemical Physics*, **30** (1959), 1356.
14. R. D. Allendoerfer, G. A. Martinchek, and S. Bruckenstein, *Analytical Chemistry*, **47** (1973), 890; R. D. Allendoerfer and J. B. Carroll, *Journal of Magnetic Resonance*, **37** (1980), 497.
15. N. G. Connelly, A. G. Orpen, A. L. Rieger, P. H. Rieger, C. J. Scott, and G. M. Rosair, *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications*, (1992), 1293.
16. H. Tachikawa and L. R. Faulkner, in *Laboratory Techniques in Electroanalytical Chemistry*, eds. P. T. Kissinger and W. R. Heineman, New York: Marcel Dekker, 1984, p. 637.
17. N. S. Lehnhoff, Ph.D. Thesis, Brown University, 1989.
18. Y. Zhang, D. K. Gosser, P. H. Rieger, and D. A. Sweigart, *Journal of the American Chemical Society*, **113** (1991), 4062.
19. K. B. Oldham, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, **313** (1991), 3.
20. W. J. Albery and R. P. Bell, *Proceedings of the Chemical Society*, (1963), 169.
21. R. Brdicka and K. Wiesner, *Collection of Czechoslovak Chemical Communications*, **12** (1947), 138; J. Koutecky and R. Brdicka, ibid., **12** (1947), 337.
22. D. M. H. Kern, *Journal of the American Chemical Society*, **76** (1954), 1011.
23. R. Brdicka and C. Tropp, *Biochemische Zeitschrift*, **289** (1937), 301.
24. R. Brdicka and K. Wiesner, *Collection of Czechoslovak Chemical Communications*, **12** (1947), 39.
25. R. L. Birke and W. F. Marzluff Jr., *Journal of Electroanalytical Chemistry*, **17** (1968), 1.
26. L. S. Marcoux, R. N. Adams, and S. W. Feldberg, *Journal of Physical Chemistry*, **73** (1969), 2611.
27. W. M. Schwartz and I. Shain, *Journal of Physical Chemistry*, **69** (1966), 30.
28. A. C. Testa and W. H. Reinmuth, *Analytical Chemistry*, **32** (1960), 1512.
29. P. Delahay and G. L. Steihl, *Journal of the American Chemical Society*, **74** (1962), 3500.
30. G. S. Alberts and I. Shain, *Analytical Chemistry*, **35** (1963), 1859.
31. M. D. Hawley and S. W. Feldberg, *Journal of Physical Chemistry*, **70** (1966), 3459.
32. S. W. Feldberg and L. Jeftic, *Journal of Physical Chemistry*, **76** (1972), 2439.

33. R. S. Nicholson and I. Shain, *Analytical Chemistry*, **36** (1964), 706; M. B. S. Jensen and V. D. Parker, *Electrochimica Acta*, **18** (1973), 665.
34. V. D. Parker and M. Tilset, *Journal of the American Chemical Society*, **109** (1987), 2521.
35. S. W. Feldberg, *Journal of Physical Chemistry*, **75** (1971), 2377.
36. C. Amatore, J. Pinson, J. M. Saveant, and A. Thiebault, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, **107** (1980), 59.
37. J. W. Hershberger, R. J. Klingler, and J. K. Kochi, *Journal of the American Chemical Society*, **105** (1983), 61.
38. C. C. Neto, S. Kim, Q. Meng, D. A. Sweigart, and Y. K. Chung, *Journal of the American Chemical Society*, **115** (1993), 2077.
39. J. M. Saveant, *Accounts of Chemical Research*, **13** (1980), 323.
40. G. J. Bezems, P. H. Rieger, and S. J. Visco, *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications*, (1981), 265.

CHAPTER (6) الفصل السادس

حركية الانتقالات الإلكترونية

ELECTRON TRANSFER KINETICS



حركية الانتقالات الإلكترونية

المقدمة..... 310
6.1 حركية انتقال الإلكترون KINETICS OF ELECTRON TRANSFER..... 310
معامل الانتقال The Transfer Coefficient..... 314
6.2 تأثيرات الطبقة المزدوجة DOUBLE-LAYER EFFECTS..... 318
معادلة تافل The Tafel Equation..... 320
مقاومة انتقال الشحنة The Charge-Transfer Resistance..... 321
الآليات متعددة الخطوات Multistep Mechanisms..... 322
حركية تطور الهيدروجين Kinetics of Hydrogen Evolution..... 329
العلاقة بين قوة رابطة M–H والتيار التبادلي..... 333
6.3 معدلات انتقال الإلكترون من الفولتمترية..... 333
الفولتمترية عند الحالة المستقرة Steady-State Voltammetry..... 334
معايير العكوسية Criteria for Reversibility..... 340
الخطوة الجهدية في القياس الزمني للتيار Potential Step Chronoamperometry..... 341
الموجات البولاروجرافية اللّاعكوسية Irreversible Polarographic Waves..... 343
القياس الفولتمي الدوري Cyclic Voltammetry..... 343
6.4 الممانعة الفارادية FARADAIC IMPEDANCE..... 346
المكونات المقاومية والسعوية Resistive and Capacitive Components..... 346
حل مسألة الانتشار Solution of the Diffusion Problem..... 347
حساب الممانعة الفارادية Calculation of the Faradaic Impedance..... 348
ملاحظات ختامية..... 351
القطبية المتناوبة A.C. Polarography..... 351
تفاعلات كيميائية مقترنة Coupled Chemical Reactions..... 358
الڤولتميترية A.C. الدورية AC. Cyclic Voltammetry..... 360
المسائل..... 361
المراجع REFERENCES..... 363

حركية الانتقالات الإلكترونية

المقدمة

في الفصلين 4 و5، ناقشنا تجارب الفولتمتري التي يكون فيها التيار محدودًا بمعدل النقل الكتلي و/أو بمعدلات التفاعلات المتجانسة المقترنة بانتقال الإلكترون. أمّا في هذا الفصل، فسنتناول التجارب التي يتأثر فيها التيار بمعدل انتقال الإلكترون نفسه، مبتدئين بعرض عام لحركية الأقطاب.

في الفقرة 6.2، سنبحث التجارب التي يكون فيها النقل سريعًا بينما يعدّ انتقال الإلكترون هو الخطوة المحدِّدة للمعدل. وفي الفقرة 6.3، سنناقش تجارب فولتمترية يكون فيها كلٌّ من النقل و انتقال الإلكترون مهمّين في تحديد شكل الإشارة. أمّا الفقرة 6.4، فيختص بالتجارب ذات التيار المتناوب (AC)، والتي تُفسَّر بصورة أفضل من خلال مفهوم الممانعة الفاراديكيةfaradaic impedance.

6.1 حركية انتقال الإلكترون KINETICS OF ELECTRON TRANSFER

ولكي نركّز فقط على عملية انتقال الإلكترون، نفترض أوّلًا أنّ المحلول مُحرَّك جيدًا وأنّ نقل المادة الكهروفعّالة نحو القطب سريع. وسنفترض في البداية أيضًا أن تركيز الإلكتروليت عالٍ بما يكفي لجعل الجزء المشتت من طبقة دوبل رقيقًا جدًا، بحيث يكون الجهد عند الحافة الخارجية لطبقة هلمهولتز مساويًا تقريبًا لجهد المحلول الكتلي، أي صفرًا.

هذا الافتراض ليس صحيحًا دائمًا، وسنحتاج لاحقًا إلى تصحيح أثره. ولكن طالما كانت افتراضاتنا صحيحة، فإن تراكيز المواد الكهروفعّالة O و R عند الحافة الخارجية لطبقة هلمهولتز تكون مساوية تقريبًا لتراكيزها في المحلول الكتلي.

النظر في خطوة انتقال إلكترون واحدة

لنفترض عملية انتقال إلكترون ذات خطوة أولية واحدة:

$$\mathbf{O + e^- \rightleftharpoons R}$$

وليكن معدل التفاعل الأمامي (الكاثودي – أي الاختزال) من المرتبة الأولى بالنسبة لـ O:

$$0: \text{cathodic rate} = k_c Co(O,t)$$

ويكون معدل التفاعل العكسي (الأنودي – أي الأكسدة) من المرتبة الأولى بالنسبة لـ R:

R: anodic rate = kaCR(O,t)

حيث k_a و k_c هما ثابتان للحركية غير المتجانسة (heterogeneous rate constants)، وحداتهما $m \cdot s^{-1}$.

وإذا كانت التراكيز بوحدة $mol \cdot m^{-3}$، فإن وحدات المعدلات تكون $mol \cdot m^{-2} \cdot s^{-1}$، وهي نفس وحدات الفيض flux.

ونظرًا لأن الفرق بين المعدل الكاثودي والأنودي يعبّر عن الفيض الصافي للمادة O عند سطح القطب، فإن التيار يُعطى بالعلاقة:

$$i = FA[k_c C_O(O,t) - k_a C_R(O,t)] \qquad (6.1)$$

الاعتماد الحراري لثوابت المعدل

نفترض أن اعتماد ثوابت المعدل على الحرارة يُعطى بالعلاقتين:

$$k_c = Z \exp \frac{-\Delta G_e^1}{RT} \qquad (6.2a)$$

$$k_a = Z \exp \frac{-\Delta G_e^1}{RT} \qquad (6.2b)$$

حيث: ΔG^1 طاقات التنشيط الحرة، و (Z) العامل القبلي pre-exponential factor، بوحدة $m \cdot s^{-1}$. ويجب أن تكون قيم (Z) في المعادلتين (a6.2) و(b6.2) متساوية تحقيقًا لمبدأ الانعكاسية المجهرية microscopic reversibility. وفيما عدا هذا الشرط، يمكن التعامل مع (Z) كمعامل تجريبي.

لننظر الآن في الحالة الخاصة للاتزان عند القطب electrode. يجب أن يكون التيار الصافي صفراً، كما يجب أن تكون تراكيز السطح مساوية لتراكيز المحلول في bulk. عند تعويض المعادلتين (6.2) في المعادلة (6.1)، ثم أخذ اللوغاريتمات وإعادة الترتيب، نحصل على

$$\ln \frac{C_O(O,t)}{C_R(O,t)} = \ln \frac{k_e O}{k_c O} = \frac{\Delta G_c^1 - G_a^1}{RT} \qquad (6.3)$$

حيث $k_c O$ و $k_a O$ هما ثابتا المعدل عند التيار الصفري. وتُعطى نسبة تراكيز المتفاعل والناتج عند الاتزان من خلال معادلة نرنست

$$\ln \frac{C_O^*}{C_R^*} = \frac{F(E_e - E^\circ)}{RT} \qquad (6.4)$$

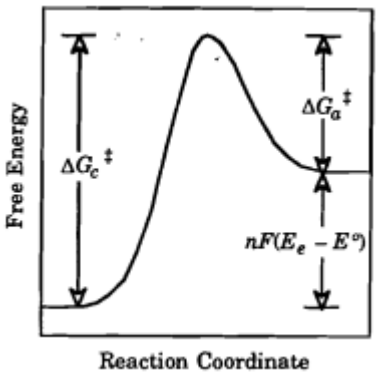
حيث E_e و E° هما جهدا نصف الخلية عند الاتزان وفي الحالة القياسية، على التوالي. بدمج المعادلتين (6.3) و(6.4)، نحصل على:

$$\Delta G_c^1 - G_a^1 = F(E_e - E^\circ)$$

ويمثل هذا التعبير فكرة معروفة في حركية التفاعلات الكيميائية: كما هو موضح بيانياً في الشكل 6.1، فإن الفرق بين طاقتي التنشيط للاتجاهين الأمامي والعكسي يساوي التغير في الطاقة الحرة القياسية للتفاعل. تعتمد سرعات العمليات الكاثودية والأنودية على جهد القelectrode. ومن خلال تغيير الجهد، يمكننا تغيير الطاقات الحرة للعناصر O و R عند سطح القطب electrode. وبالتالي، يجب أن تعتمد طاقات التنشيط نفسها على الجهد. قد يكون الاعتماد الحقيقي معقداً، إلا أننا سنأخذ نهجاً ظاهرياً ونفترض علاقة خطية بسيطة:

$$\Delta G_c^1 = \Delta G_o^1 + \alpha F(E_e - E^\circ) \qquad (6.5a)$$

$$\Delta G_a^1 = \Delta G_o^1 + \beta F(E_e - E^\circ) \qquad (6.5b)$$



حيث إن المعاملين α و $\beta = 1 - \alpha$ هما على التوالي معاملا الانتقال الكاثودي والأنودي، وإن ΔG_o^* هي طاقة التنشيط الحرة للعملية عندما يكون $E_e = E_o$. سنفترض أن ΔG_o^* ثابتة عند درجة حرارة ثابتة، وتمثل خاصية مميزة لعملية القelectrode. عند التعويض في المعادلتين (6.2) نحصل على:

الشكل 6.1 مخطط للطاقة الحرة لعملية انتقال إلكترون.

$$k_{c,O} = k_o \exp\frac{-\alpha F(E_e - E^\circ)}{RT} \qquad (6.6a)$$

$$k_{a,O} = k_o \exp\frac{\beta F(E_e - E^\circ)}{RT} \qquad (6.6b)$$

حيث:

$$k_o = Z \exp\frac{-\Delta G_O^1}{RT} \qquad (6.7)$$

عندما يمر تيار صافٍ عبر الخلية الكهروكيميائية، فإن الخلية لا تكون عند الاتزان. يُطلق على انحراف جهد نصف الخلية عن قيمة الاتزان اسم الجهد الفائض أو جهد التجاوز η.

$$E = E_e + \eta \qquad (6.8)$$

نفترض أن شكل المعادلتين (6.5) يبقى صالحاً في الظروف غير المتزنة، بحيث تتغير طاقة التنشيط الكاثودية بمقدار αFη، وتتغير طاقة التنشيط الأنودية بمقدار β Fη - . وعليه تختلف ثوابت المعدل عن قيم الاتزان حسب العلاقات:

$$k_c = k_{c,O} \exp \frac{-\alpha F \eta}{RT} \qquad (6.9a)$$

$$k_e = k_{e,O} \exp \frac{\beta F \eta}{RT} \qquad (6.9b)$$

بالتعويض في المعادلة (6.1) نحصل على:

$$i = FA\left[k_c C_O(O,t) \exp \frac{-\alpha F \eta}{RT} - k_{e,O} C_R(O,t) exp \frac{\beta F \eta}{RT}\right]$$

أو:

$$i = i_o \left[\frac{C_O(O,t)}{C_o *} \exp \frac{-\alpha F \eta}{RT} - \frac{C_R(O,t)}{C_R^*} exp \frac{\beta F \eta}{RT}\right] \qquad (6.10)$$

حيث i_o : هو تيار التبادل، وهو يساوي التيار الكاثودي (ويساوي سالب التيار الأنودي) عند الاتزان:

$$i_o = i_{ef} = FAk_o C_O^* \exp \frac{-\alpha F(E_e - E°)}{RT} \qquad (6.11a)$$

$$i_o = i_{of} = FAk_o C_R^* \exp \frac{\beta F(E_e - E°)}{RT} \qquad (6.11b)$$

إذا كان النقل سريعاً فعلاً بحيث CO(O,t) = C_O^* و CR(O,t) = C_R^*، فإن المعادلة (6.10) تختزل إلى:

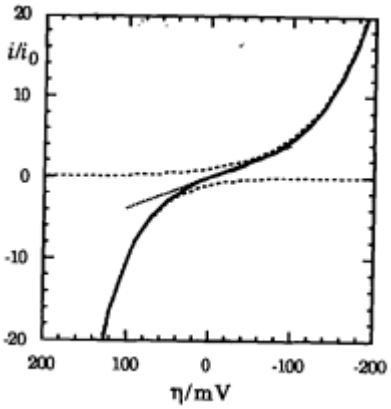
$$\boldsymbol{i = i_o \left[\exp \frac{-\alpha F \eta}{RT} - exp \frac{\beta F \eta}{RT}\right]} \qquad \boldsymbol{(6.12)}$$

وتُسمّى هذه **معادلة بتلر–فولمر** نسبةً إلى العالمين اللذين قدّما صياغتها النظرية والتجريبية في عامي 1924 و1930. يوضّح الشكل 6.2 منحنى التيار–الجهد المتوقع من المعادلة (6.12) عند α = 0.4.

جون أ. ف. بتلر (1899–1977) كان محاضراً في جامعة إدنبرة خلال عشرينيات وثلاثينيات القرن الماضي، ثم اتجه اهتمامه لاحقاً إلى الكيمياء الحيوية–الفيزيائية بعد الحرب العالمية الثانية.

ماكس فولمر (1885–1965)، وهو طالب سابق لنرنست، كان أستاذاً في المعهد التقني العالي في برلين وأحد أبرز الشخصيات في الكيمياء الكهربائية الألمانية قبل الحرب العالمية الثانية.

الشكل 6.2



منحنى التيار–الجهد المتوقّع من معادلة بتلر–فولمر عند $\alpha = 0.4$. تمثّل الخطوط المتقطعة المكونات الأنودية والكاثودية للتيار كلٌّ على حدة، بينما يمثّل الخط المنقّط المنطقة الخطية (الأومية) عند قيم صغيرة من جهد التجاوز.

معامل الانتقال The Transfer Coefficient

قبل المتابعة، من المفيد التوقف قليلاً لفهم دلالة معاملي الانتقال α و β (حيث $\beta = 1 - \alpha$)، اللذين جرى إدخالهما لتمييز مساهمات الجهد في طاقتي التنشيط $G_c\Delta$ و $G\ a\Delta$. لقد أصبح لهذين المعاملين دورٌ واضح في المعادلتين (6.9)، إذ يعكسان اعتماد ثابتي السرعة الكاثودية والأنودية على جهد التجاوز η.

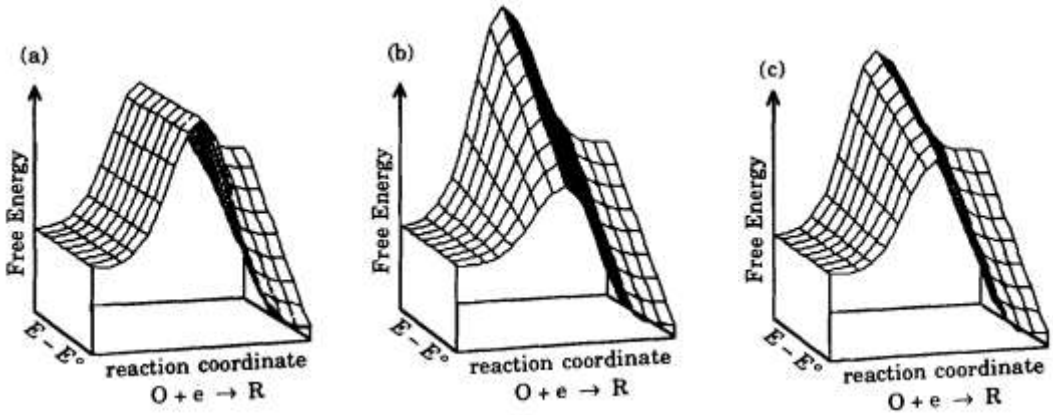
فعلى سبيل المثال، إذا كان $\alpha = 0$ و $\beta = 1$، فإن طاقة التنشيط الكاثودية (وبالتالي التيار الكاثودي) تصبح غير متأثرة بجهد التجاوز، ويكون اعتماد التيار الصافي على الجهد ناتجاً كلياً من المساهمة الأنودية. يوضَّح هذا الوضع تخطيطيًا في الشكل a6.3. وفي الحالة المعاكسة تمامًا، إذا كان $\alpha = 1$ و $\beta = 0$ (الشكل b6.3)، فإن طاقة التنشيط الأنودية والتيار الأنودي تكونان مستقلتين عن جهد التجاوز، بينما يتحدد التغير في التيار من الجانب الكاثودي وحده. وعمومًا، تكون القيم الأكثر شيوعًا $\alpha = \beta = 0.5$، مما يؤدي إلى استجابة متماثلة للتيارات الأنودية والكاثودية تجاه تغيّر جهد التجاوز، كما هو موضّح في الشكل c6.3.

ولكي نكتسب فهماً فيزيائياً أعمق لدلالة معاملي الانتقال، يمكن النظر إلى عملية انتقال الإلكترون على المستوى الجزيئي، وفق النظرية التي وضعها ماركوس. إذ يشبه انتقال الإلكترون انتقال الشحنة في طيف الامتصاص الإلكتروني؛ فهو يحدث في زمن بالغ القصر بحيث يمكن اعتبار مواقع الأنوية ثابتة أثناء عملية الانتقال (مبدأ فرانك–كوندون). وبما أنّ البنية الجزيئية للنوع المؤكسد O والنوع المختزل R تختلفان قليلًا، ينشأ حاجز طاقي لانتقال الإلكترون ناتج عن التغيرات في أطوال الروابط وزواياها.

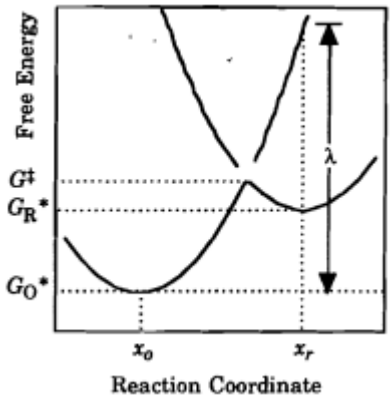
يمثل الشكل 6.4 هذا المفهوم تخطيطيًا، حيث تُرسم طاقتا O و R كدوال لإحداثي داخلي عام x ، يُمثّل مزيجًا من أطوال الروابط وزواياها التي تتغيّر عند الانتقال من O إلى R. ويُفترض أن تغير الطاقة مع x يأخذ سلوكًا توافقياً، بحيث يمكن تمثيله بالعلاقات:

$$Go = Go^* + 1/2\ k\ (x - x_0)^2$$

$$G_R = G_R^* + 1/2\ k\ (x - x_0)^2$$



الشكل 6.3 طاقة حرة افتراضية. إحداثيات التفاعل. الأسطح المحتملة لـ (أ) أ = 1 (ب) أ = 0، و (ج) أ = 0.5.



الشكل 6.4 الطاقة الحرة. مخطط إحداثيات التفاعل لعملية نقل الإلكترون، $O + e^- \rightarrow R0$.

حيث k ثابت قوة مركب، وGo^* وG_R^* هما الطاقات الحرة لـ O وR في التكوينات، والممثلة بـ X_v و x_r قبل وبعد انتقال الإلكترون مباشرةً. تتوافق حالة الانتقال مع تقاطع منحنيي Go وGR ، عند

$$G^* = GO^* + 1/2\ k(x^* - Xv)^2 = GR^* + 1/2\ k(x^* - Xr)^2$$

بإعادة ترتيب المعادلة وحلها لـ :x*، نحصل على:

$$G_O * - G_R * + \frac{1}{2} k(x_o^2 - x_r^2)x^+$$

$$x^+ = \frac{1}{2} (x_o - x_r) + \frac{G_O * + G_R *}{k(x_o - x_r)}$$

عند استبدال قيمة x^+ مرة أخرى في قيمة G* لدينا :

$$G^* = \frac{1}{8} k (x_o - x_r)^2 + \frac{1}{2}(G_O * + G_R *) + \frac{(G_O * - G_R *)^2}{2k(x_o - x_r)^2} \qquad (6.13)$$

يُنظر إلى المصطلح الرئيسي على أنه متناسب مع الطاقة المطلوبة لإعادة تنظيم 0 إلى تكوين R (أو العكس)،

$$\lambda = k (x_o - x_r)^2 \qquad (6.14)$$

إذا اعتبرنا الطاقة الحرة للصفر في المحلول السائب صفرًا، فإن GO* هو الشغل اللازم لنقل الصفر من المحلول السائب إلى القطب، وإذا لزم الأمر، لإحداث أي تغييرات جوهرية في التكوين أو التنسيق بحيث يكفي التشوه الطفيف الموضح في الشكل 6.4 لنقل الإلكترونات. وبالتالي، لدينا :

$$Go^* = W_O$$

وبالمثل، سيتطلب نقل R من المحلول السائب إلى القطب الكهربائي شغلًا Wr , ويؤثر على أي تغيرات جوهرية مطلوبة قبل نقل الإلكترون. مع تحديد قيمة صفر للطاقة الحرة كما هو مذكور أعلاه، تكون الطاقة الحرة لمحلول R السائب هي $F(E - E^\circ)$ وبالتالي،

$$GR^* = Wr + F(E - E^\circ)$$

عند استبدال GO* و GR*وλ في المعادلة (6.13) ، نحصل على :

$$\Delta G_C^+ = G^* - G_O = G^+$$

$$\Delta G_C^+ = \frac{1}{4}\lambda + \frac{1}{2} F(E - E^\circ) + \frac{1}{2}(W_O - W_r) + \frac{[F(E - E^\circ) - (W_O - W_r)]^2}{4\lambda} \qquad (6.15a)$$

$$\Delta G_a^+ = G^+ - G_R = G^+ - F(E - E^\circ)$$

$$\Delta G_a^+ = \frac{1}{4}\lambda + \frac{1}{2}F(E - E^\circ) + \frac{1}{2}(W_O - W_r) + \frac{[F(E - E^\circ) - (W_O - W_r)]^2}{4\lambda} \qquad (6.15b)$$

وبالتالي عندما E =E°، تكون طاقة التنشيط الحرة

$$\Delta G_O^+ = \frac{1}{4}\lambda + \frac{1}{2}(w_v - w_r) + \frac{(w_v - w_r)^2}{4\lambda} \qquad (6.16)$$

وفقًا للمعادلات (6.5)، فإن معاملات النقل هي:

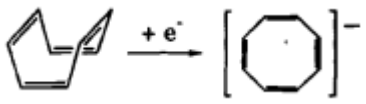
$$\alpha = \frac{\partial(\Delta G_c^+)}{\partial(FE)} = \frac{1}{2} + \frac{F(E-E^\circ)-(W_O - W_r)}{2\lambda} \qquad (6.17a)$$

$$\beta = \frac{\partial(\Delta G_O^+)}{\partial(FE)} = \frac{1}{2} - \frac{F(E-E^\circ)-(W_O - W_r)}{2\lambda} \qquad (6.17b)$$

وهكذا يُتوقَّع أن تكون معاملات الانتقال، α و β، مساوية تمامًا لـ ٢/١ عندما يكون كلٌّ من F(E − E°) و (Wo − Wr) صغيرين مقارنة بطاقة إعادة التنظيم λ. إلا أنه يجب التنبيه إلى أن معاملات الانتقال لا يُتوقَّع أن تبقى ثابتة عند فروق الجهد العالية. وتقدّم عدة مراجع عامة مدرجة في قائمة المراجع (A1, A6, B1, B6, B7, B8, B12) مناقشات مفيدة حول معاملات الانتقال ورؤى مشتقة من وجهات نظر مختلفة نسبيًا.

مثال 6.1

السيكلوكتاتيترايين، C8H8، هو متعدد آينات حلقي غير عطري ذو بِنْيَة غير مستوية على شكل "حوض". أما الأنيون الجذري C8H8•− فهو مستوٍ أو قريب من الاستواء. وقد درس كلٌّ من ألينديورفر وريغر (4)، وكذلك هوبيرت وسميث (5)، معدل الاختزال الكهروكيميائي في محلول N,N-ثنائي ميثيل الفورماميد باستخدام البولاروغرافيا المتناوبة (أنظر §A6).



وُجِد أن معامل الانتقال الكاثودي يساوي α = 0.40. وبما أن معامل الانتقال يُقاس عند E = E° في البولاروغرافيا المتناوبة، فإن المعادلة (a6.17) تشير إلى أن Wo أكبر بكثير من Wr. وهذا يتوافق مع الفكرة التي تنصّ على أن انتقال الإلكترون لا يحدث إلا بعد أن تصبح الحلقة مستوية، وأن حاجز التنشيط يعود أساسًا إلى تغيّر البنية الفراغية. وفي الواقع، فإن إنثالبي التنشيط لعملية انتقال الإلكترون (32 كيلو جول مول⁻¹، المحدد من قياسات البولاروغرافيا

المتناوبة لمعدل انتقال الإلكترون كدالة في درجة الحرارة) يماثل تقريبًا إنثالبي التنشيط المُقدَّر لعملية التماكب الرابطي، وهي عملية تمر عبر حالة انتقالية مستوية.

6.2 تأثيرات الطبقة المزدوجة Double-Layer Effects

لقد افترضنا في المناقشة السابقة أن الهبوط في الجهد بين القطب والمحلول يحدث بالكامل داخل طبقة هلمهولتز غير المتحركة، وأن الجزيء أو الأيون لا يختبر أي تغيّر في الجهد أثناء اقترابه من القطب. إلا أن هذا الوضع المثالي نادر الحدوث إن لم يكن معدومًا، ولذلك يلزم عادة إدخال تصحيح.

وقد بيّنا في §2.1 أن تراكيز O و R عند السطح الخارجي لطبقة هلمهولتز (x = a) هي:

$$C_O(a) = C_O * \exp\frac{-z_o F \phi_a}{RT}$$

$$C_R(a) = C_R * \exp\frac{-z_r F \phi_a}{RT}$$

حيث Z_o و z_r هما شحنتا O و R، و ϕ_a هو الجهد عند x = a (نسبة إلى المحلول الكتلي). وإذا كان ϕ_a مختلفًا بشكل ملحوظ عن الصفر، فعندها يجب استخدام CO(a) و CR(a) في معادلات (6.11) لحساب تيار التبادل بدلاً من التراكيز الكتلية CO* و CR*. علاوة على ذلك، يجب تعديل فرق الجهد المساهم في طاقة التنشيط الحرة بطرح ϕ_a من E_e. وهكذا تصبح معادلات (6.11):

$$i_o = FAk_o C_O^* \exp\frac{-z_o F \phi_a}{RT} \exp\frac{-\alpha F(E_e - E^\circ)}{RT}$$

$$i_o = FAk_o C_R^* \exp\frac{-z_r F \phi_a}{RT} \exp\frac{\beta F(E_e - E^\circ)}{RT}$$

يكون تيار التبادل الظاهري المعطى بواسطة المعادلتين (6.11) مرتبطًا بتيار التبادل الحقيقي وفقًا للعلاقتين:

$$i_{o\,app} = i_o \exp\frac{(\alpha - z_o)F\phi_a}{RT} \qquad (6.18a)$$

$$i_{o\,spp} = i_o \exp\frac{-(\beta - z_r)F\phi_a}{RT} \qquad (6.18b)$$

أو، بما أن z_r=-1 and $\alpha + \beta = Iz_o$

$$i_{o\,spp} = i_o \exp\frac{-(\beta z_o - \alpha z_r)F\phi_a}{RT}$$

وعليه، فإن ثابت معدل انتقال الإلكترون الظاهري المحدد باستخدام المعادلتين (6.11) يجب تصحيحه وفق العلاقة:

$$k_o = (k_o)_{app} \exp \quad \frac{(\beta z_o - \alpha z_r) F \phi_a}{RT} \qquad (6.19)$$

ويمكن أيضًا الحصول على المعادلة (6.19) من المعادلتين (6.15) عند ملاحظة أن الشغل اللازم لجلب O و R إلى تلك النقطة في الطبقة المزدوجة حيث الجهد يساوي ϕ_a هو:

$$w_o + w_r = (z_o + z_r) F \phi_a$$

وعليه يكون التصحيح في طاقة التنشيط الحرة:

$$\Delta G_{corr} = \frac{1}{2}(z_o + z_r) F \phi_a$$

وبما أن $z_r = -Iz_o$ ، فإن الفرق في الشغل الناتج عن تأثير الطبقة المزدوجة هو:

$$w_o - w_r = F \phi_a$$

وبالتالي قد تكون هناك مساهمة في معاملات الانتقال. وعند $E = E^\circ$ تعطي المعادلة (a6.17):

$$\alpha = \frac{1}{2} - F \phi_a / 4\lambda \qquad (6.20)$$

تعتمد مساهمات الطبقة المزدوجة في تيار التبادل ومعاملات الانتقال على إشارة ومقدار الجهد السطحي ϕ_a. ومن المتوقع أن يمر ϕ_a بالصفر عند جهد العدم الشحني. فعلى سبيل المثال، جهد العدم الشحني للزئبق يبلغ نحو −0.43 فولت (مقابل القطب القياسي المشبع)، ولذلك يكون ϕ_a موجبًا عندما يكون جهد القطب E أكبر من −0.43 فولت.

وكما رأينا في §2.5 يمكن تحديد جهد العدم الشحني، على الأقل تقريبًا، من خلال قيمة العظمى في منحنى الشد السطحي الكهربائي (للأقطاب السائلة)، أو من خلال القيمة الدنيا في منحنى السعة الكهربائية للطبقة المزدوجة مقابل الجهد.

لقد اكتُشف تأثير الطبقة الكهربية المزدوجة على معدلات انتقال الإلكترون وجرى تفسيره نظريًا بواسطة فرومكين، وغالبًا ما يُنسب إليه هذا التأثير. انظر أيضًا مراجعة بارسونز.

غالبًا ما تُستَخدم معادلة باتلر–فولمر بطريقة تجريبية بحتة لتحليل بيانات حركيات الأقطاب، حيث تُلخَّص المعلومات في معاملين هما: تيار التبادل i_0 (أو كثافة تيار التبادل $j_0 = i_0/A$) ومعامل الانتقال α. ويمكن استخراج هذين المعاملين من البيانات التجريبية للمحاليل جيدة التحريك بطريقتين، كلتاهما تعتمد على تحليل منحنيات التيار–فرق الجهد المطبق.

معادلة تافل The Tafel Equation

عندما تكون فرق الجهد المفرط η كبيرة بما يكفي بحيث يكون (Fη/RT) أكبر بكثير من واحد، تصبح إحدى الدالتين الأسيّتين في المعادلة (6.12) مهملة مقارنة بالأخرى. فعلى سبيل المثال، عندما يكون فرق الجهد المفرط كبيرًا وسالبًا، يصبح المكون الأنودي من التيار مهملًا، فنحصل على:

$$i = i_o \exp \frac{-\alpha F \eta}{RT}$$

$$\text{Ln I} = \ln i_o \exp \frac{\alpha F \eta}{RT} \qquad (6.21)$$

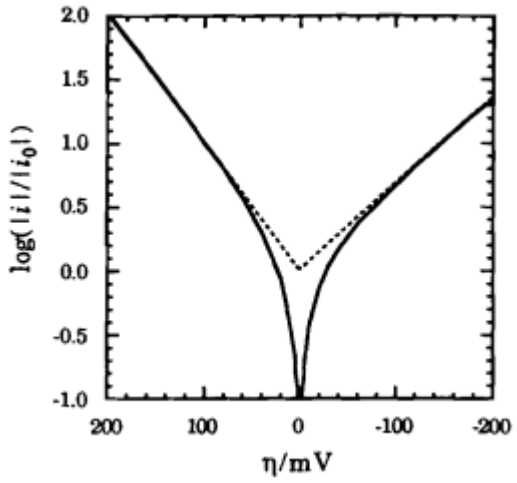
أو عند درجة حرارة 25 درجة مئوية:

$$\log \text{I} = \log i_o - 16.90 \alpha \eta$$

تُعرَف المعادلة (6.21) باسم معادلة تافل. وقد اكتشف تافل هذا الارتباط اللوغاريتمي بين التيار والجهد تجريبيًا عام 1905، أي قبل تطوير نظرية حركيات الأقطاب بعدة سنوات.

تشير معادلة تافل إلى الطريقة التي يمكن بها تحديد تيار التبادل ومعامل الانتقال. فإذا جرى قياس التيار لدالة فرق الجهد المفرط عند وجود خليط متزن من O وR، ثم رُسم منحنى log i مقابل η، يجب أن يظهر جزء خطي من المنحنى. وبتمديد الأجزاء الخطية إلى فرق جهد مفرط يساوي صفرًا، نحصل على قيمة log تيار التبادل من نقطة التقاطع، بينما يجب أن تكون الانحدارات −16.90 α و 16.90 β. يوضّح الشكل 6.5 مثل هذا الرسم.

تشير معادلة تافل والشكل 6.5 إلى أن التيار يزداد أسّيًا بزيادة فرق الجهد المفرط. ولا بد من وجود نقطة يصبح فيها التيار محدودًا بمعدل الانتقال الكتلي، وعندها تبدأ منحنيات log i مقابل η بالاستواء. تعتمد هذه النقطة على كفاءة التحريك وعلى معاملات الانتشار للأنواع الكهروفعالة، ولكنها تعتمد بصورة أكبر على معدل انتقال الإلكترون. ففي العمليات البطيئة لانتقال الإلكترون، مثل اختزال H(aq+) على مهبط من الزئبق، يكون تيار التبادل صغيرًا جدًا بحيث نادرًا ما تمثل حدود الانتقال الكتلي مشكلة. أما في العمليات السريعة، فقد تصبح طريقة تافل غير عملية، لأن حدود الانتقال الكتلي تظهر قبل أن يتكوّن الجزء الخطي من منحنى تافل عند زيادة فرق الجهد المفرط.



شكل 6.5: مخطط تافل، $\log(i / i_0)$ مقابل η عند $\alpha = 0.4$. إن ميول الخطوط المتقطعة هي $\beta F / 2.3RT = 10.14$ فولت$^{-1}$ و $-\alpha F / 2.3RT = -6.76$ فولت$^{-1}$.

يوليوس تافل (1862–1918) كان كيميائيًا عضويًا، وتتلمذ على إميل فيشر، وشغل منصب أستاذ في جامعة فورتسبورغ. وكان تافل رائدًا في تطبيق الكيمياء الكهربائية في التخليق العضوي.

مقاومة انتقال الشحنة The Charge-Transfer Resistance

عندما يكون معدل انتقال الإلكترون سريعًا جدًا بحيث لا يمكن قياسه بطريقة تافل، فإن الأمر لا يضيع، إذ إن علاقة التيار بفرق الجهد المفرط عند قيم η الصغيرة تعطي المعلومات نفسها. وبالعودة إلى معادلة باتلر–فولمر، نأخذ الحالة الحدية لفرق جهد مفرط صغير. فإذا كان $F\eta/RT$ صغيرًا جدًا مقارنة بالواحد، يمكن عندئذٍ توسيع الدوال الأسية في المعادلة (6.12) في صورة متسلسلة قوى:

$$i = i_o \left[1 - \frac{\alpha F \eta}{RT} + \cdots . - 1 - \frac{\beta F \eta}{RT} - \cdots . \right]$$

$$i = -\frac{F i_o}{RT}\eta \qquad (6.22)$$

وهكذا، عند الانحرافات الصغيرة عن حالة الاتزان، يكون التيار خطيًا تقريبًا مع η ويتصرف القطب كأنه مقاومة أومية. ويُطلَق على الكمية اسم مقاومة انتقال الشحنة.

$$R_{ct} = RT/Fi_o$$

ومن الأفضل تحديد مقاومة انتقال الشحنة باستخدام قياسات الممانعة بالتيار المتناوب (انظر §4.6)، إلا أنه يمكن استخدام القياسات بالتيار المستمر أيضًا. ولا يعطي تحديد تيار التبادل من مقاومة انتقال الشحنة قيمة معامل الانتقال مباشرة، غير أنه وفقًا للمعادلتين (a6.11) أو (b6.11)، يعتمد تيار التبادل على أحد التركيزين CO أو CR وعلى جهد الاتزان. علاوة على ذلك، يمكن بسهولة إظهار، من خلال اشتقاق المعادلتين (a6.11) أو (b6.11) باستخدام المعادلة (6.4)، أن تيار التبادل يتغير مع جهد الاتزان وفق الاشتقاقات الجزئية التالية:

$$\left(\frac{\partial \ln i_o}{\partial E_e}\right)_{C_R} = \frac{F}{RT}\beta \qquad (6.23a)$$

$$\left(\frac{\partial \ln i_o}{\partial E_e}\right)_{C_R} = -\frac{F}{RT}\alpha \qquad (6.23b)$$

وعليه، فإن قياس R_{ct} (وبالتالي i_o) لسلسلة من المحاليل ذات CO ثابت و CR متغيّر (وبالتالي جهد اتزان متغيّر) يتيح تحديد قيمة α.

مثال 6.2

درس فيتر ومانِكه اختزال أيون المنغنيز الثلاثي Mn^{+3} إلى Mn^{+2} عند قطب من البلاتين في محلول جيد التحريك من حمض الكبريتيك تركيزه 7.5 م. يوضّح الشكل 6.6 مخطط تافل، وهو رسم log لكثافة التيار log j (حيث j = i/A) مقابل الجهد E، وذلك عند تراكيز Mn^{2+} = 0.01 و0.001 م، وMn^{3+} = 0.01 و0.001 م.

عند فروق جهد مفرط كبيرة، تظهر منحنيان متمايزان يرتبطان بتركيزين مختلفين من Mn^{+3} ولكنهما غير متأثرين بتركيز Mn^{2+}. وتتفرع المنحنيات عند فروق الجهد المفرط الصغيرة، أي عند E = E° = 1.5 فولت؛ إذ إن جهد الاتزان يعتمد، بطبيعة الحال، على نسبة تركيزي Mn^{+2}/ Mn^{3+}، ولذلك يختلف موضع نقطة الجهد المفرط الصفري بين المنحنيات المختلفة. وعند فروق الجهد المفرط الكبيرة، يتسطح التيار ليصل إلى قيمة تحدها سرعة النقل. وتكون المناطق الخطية للمنحنيين متباعدة تمامًا بمقدار وحدة لوغاريتمية واحدة للأساس 10، كما هو متوقع إذا كان معدل العملية الكاثودية من المرتبة الأولى في Mn^{+3}. ويشير ميل المناطق الخطية إلى معامل انتقال كاثودي مقداره α = 0.28.

كما قام فيتر ومانِكه بتحديد كثافات تيار التبادل من خلال قياس مقاومة انتقال الشحنة بالقرب من حالة الاتزان. ويوضّح الشكل 6.7 رسم $\log j_0$ مقابل E لبياناتهما. وتمثّل الخطوط تركيز Mn^{+3} ثابتًا (مربعات) وتركيز Mn^{+2} ثابتًا (معيّنات). وتؤدي ميول الخطوط إلى تقديرات مستقلة لمعامل الانتقال باستخدام المعادلتين (6.23)، حيث كانت القيم α = 0.29 و0.23 على التوالي، وهي متفقة بدرجة مرضية مع نتائج طريقة مخطط تافل.

الآليات متعددة الخطوات Multistep Mechanisms

حتى الآن افترضنا أن العملية عند القطب هي ببساطة إضافة إلكترون واحد إلى جزيء واحد من O لإنتاج جزيء واحد من R. لننظر الآن في عملية ذات تفاعل نصف خلية ستوكيومتري:

$$v_o O + ne^- \rightleftharpoons v_r R$$

إن الإضافة المتزامنة لاثنين أو أكثر من الإلكترونات في خطوة واحدة أمر غير مرجح جدًا. وبصورة عامة، نتوقع أن أي عملية إلكترودية تشمل إلكترونين أو أكثر لا بد أن تمر عبر خطوتين أو أكثر من الخطوات الأولية. وإذا كانت إحدى هذه الخطوات بطيئة ومحددة للسرعة، فإن قوانين المعدل يجب أن تتخذ صورًا بسيطة:

$$\text{anodic rate} = k_a C_R^n C_O^n$$

$$\text{cathodic rate} = k_c C_R^n C_O^n$$

وتصبح المعادلتان (6.11):

$$i_o = nFAk_a C_R^n C_O^n \exp\frac{-\alpha F(E_e - E^\circ)}{RT} \qquad (6.24a)$$

$$i_o = nFAk_a C_R^n C_O^n \exp\frac{\beta F(E_e - E^\circ)}{RT} \qquad (6.24b)$$

ويُعطى التيار الكلي بالمعادلة (6.10). ولأن جهد الاتزان يعتمد على CO وCR وفق معادلة نرنست:

$$E_e = E^\circ + \frac{RT}{nF}\ln\frac{C_O^{ve}}{C_R^{vr}}$$

فإن i_0 يعتمد فعليًا على متغيرين مستقلين فقط، وهما التراكزان أو جهد الاتزان وأحد التراكيز.

وباستخدام الاشتقاق للمعادلتين (a6.24) أو (b6.24)، نحصل على:

$$\left(\frac{\partial \ln i_o}{\partial E_e}\right)_{C_R} = n_\infty \left(\frac{\partial \ln C_o}{\partial E_e}\right)_{C_R} - \frac{\alpha F}{RT}$$

أو:

$$\left(\frac{\partial \ln i_o}{\partial E_e}\right)_{C_R} = n_\infty \left(\frac{\partial \ln C_o}{\partial E_e}\right)_{C_R} + \frac{\beta F}{RT}$$

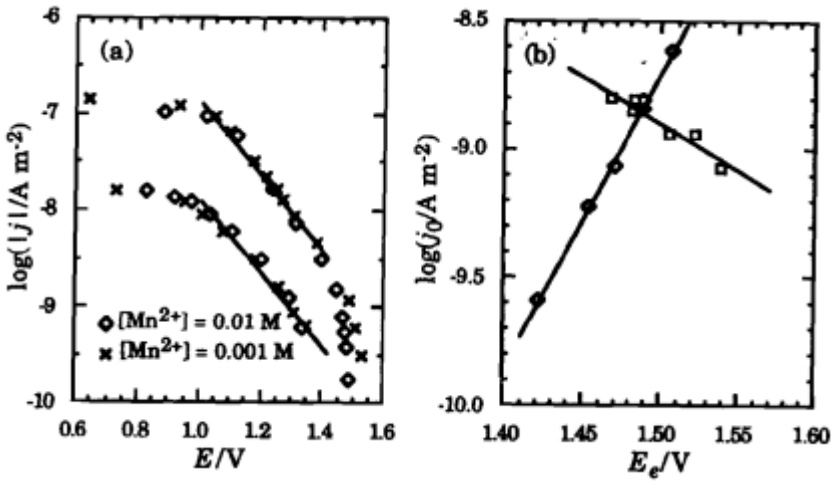
ومن معادلة نرنست نحصل على:

$$\left(\frac{\partial \ln i_o}{\partial E_e}\right)_{C_R} = \frac{nF}{v_o RT}$$

وبدمج الاشتقاقات الجزئية، نحصل على:

$$\left(\frac{\partial \ln i_o}{\partial E_e}\right)_{C_R} = \frac{F}{RT}\left(\frac{nn_\infty}{v_o} - \alpha\right) \quad (6.25a)$$

$$\left(\frac{\partial \ln i_o}{\partial E_e}\right)_{C_R} = \frac{F}{RT}\left(\frac{nn_\infty}{v_o} + \beta\right) \quad (6.25b)$$



الشكل 6.6 : (أ) مخطط تافل (الفرع الكاثودي) لزوج Mn^{3+}/Mn^{+2} في محلول حمض الكبريتيك 7.5 م عند 25 درجة مئوية. وتمثل النقاط العلوية تركيز Mn^{3+} = 0.01 م، والنقاط السفلية تركيز Mn^{3+} = 0.001 م. ويُظهر الشكل (ب) كثافة تيار التبادل لنظام Mn^{3+}/Mn^{+2} في المحلول نفسه.

أعيد نشر الشكل بإذن من فيتر وماتِكه، 1960، حقوق النشر 1950 لشركة ر. أولدنبرغ.

وبمقارنة المعادلتين a6.25 و b6.25 نحصل على علاقة بين الرتب الحركية في O وبين المعاملات الستوكيومترية

$$n_{ar} - n_{er} = \frac{v_r}{n} \qquad (6.26a)$$

وتُعطي المعادلتان c6.25 و d6.25 علاقة مشابهة للرتب الحركية في R.

وفي حالة تفاعل نقل إلكترون بسيط، بحيث تكون nco = nar = 1 و ncr = nao = 0 و vo = vr = 1 و n = 1، فإن المعادلات 6.25 تختزل إلى المعادلات 6.23. وتكون المعاملات الستوكيومترية معروفة عادة. وبالتالي، إذا تم تحديد تيار التبادل بوصفه دالّة في جهد التوازن مع تثبيت أحد التراكيز، فإن عدد المجهولات المستقلة يمكن أن يُختزل أكثر من أربعة إلى اثنين، وقد يوجد ـ مع شيء من الحظ ـ مجموعة واحدة فقط من المعاملات التي تفي بالقيود وتنسجم كيميائياً. للمزيد من التفاصيل والأمثلة، انظر Vetter المرجع 87

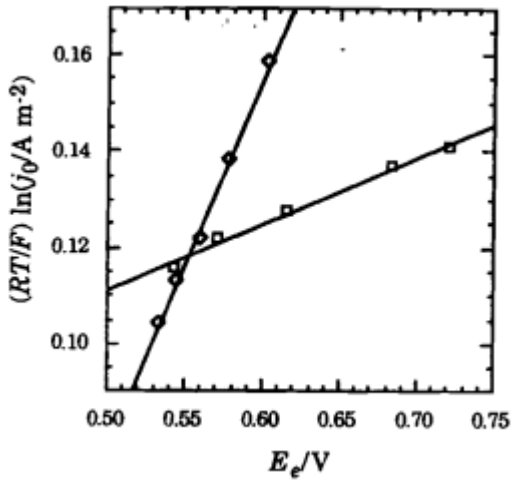
مثال 6.3

درس Vetter المرجع 10 حركية الزوج الكهروكيميائي

$$I_3 + 2\ e^- \leftrightarrow 3\ I^-$$

باستخدام تقنية الجسر المتناوب a.c. لقياس الممانعة الفارادية. طُبّق جهد متناوب بتردد 50–100 هرتز وسعة 10 ميليفولت قمة إلى قمة على الخلية التي احتوت قطب بلاتين صغيراً (A = 0.3 cm²) كقطب دلالي، وقطب بلاتين كبيراً (A = 16 cm²) كقطب مقابل، وقطب مرجعي من نوع Hg I Hg2SO4. وكان الإلكتروليت محلول H2SO4 بتركيز 0.5 مولاري مع كميات متغيرة من اليود ويوديد البوتاسيوم. حُسبت كثافة تيار التبادل من الممانعة الفارادية المقاسة انظر القسم 6.4. وكان جهد التيار المستمر عند التوازن دالّة في تراكيز أيوني اليوديد وثالث يوديد كما يعطيه قانون نرنست :

$$E = E^{\circ} + \frac{RT}{2F} \ln \frac{I_3^-}{[I^-]^3}$$



الشكل 6.7 كثافة تيار التبادل بوصفها دالّة في جهد التوازن لزوج I_3^- I في محلول H_2SO_4 بتركيز 0.5 مولاري عند 25 درجة مئوية. [I^-] = 0.01 مولاري و[I_3^-] متغير رموز الألماس. I_3^- 0.0086 = مولاري و[I^-] متغير رموز المربعات.

أعيد نشره بإذن من K J Vetter مجلة Z phys Chem عام 1952
المجلد 199 الصفحة 285 © 1952 دار R Oldenbourg Verlag

يبين الشكل 6.7 مخطط قيمة (RT/F) ln j_0 مقابل جهد التوازن لمجموعتين من البيانات، إحداهما عند تركيز ثابت من I^- مقداره 0.01 مولاري مع تراكيز متغيرة من I_3^- , والأخرى عند تركيز ثابت من I_3^- مقداره 0.0086 مولاري مع تراكيز متغيرة من I^- . كانت ميول الخطين تساوي +0.13 و +0.78 عند التراكيز الثابتة لـ I_3^- و I^- على الترتيب. وباستخدام n = 2 و v_o = 1 و v_r = 3، تعطي المعادلات 6.25 و 6.26

هناك خمسة معاملات وأربع علاقات فقط، ولكن إذا اشترطنا أن تكون الرتب إما صحيحة أو نصف صحيحة أو حتى ثلثية، فإن المجموعة الوحيدة المتسقة من المعاملات هي

$$0.13 = -\frac{2}{3} n_{cr} - \alpha$$

$$n_{ar} - n_{cr} = \frac{3}{2}$$

$$0.78 = 2n_{co} - \alpha$$

$$n_{cr} - n_{ar} = \frac{1}{2}$$

وعليه تصبح معدلات التفاعل للعمليتين الأنودية والكاتودية كما يلي

$$n_{ar} = 1 \qquad , n_{ar} = 0$$

$$n_{cr} = -\frac{1}{2} \qquad , n_{cr} = +\frac{1}{2}$$

ويكون معدل الأنودة ومعدل الكاثودة كالتالي :

$$\text{anodic rate} = ka[I^-]$$

$$\text{cathodic rate} = k_c\ [I_3^-]^{1/2}[I^-]^{-l/2}$$

والآلية المتسقة مع قوانين المعدل هذه هي :

$$I_3^- \rightleftharpoons I_2 + I^-$$

$$I_2 \rightleftharpoons 2\,I$$

$$I + e^- \rightleftharpoons I^-$$

حيث تكون الخطوة الأخيرة هي المحدِّدة للسرعة. إن قيمة معامل الانتقال الصغيرة ليست مفاجئة؛ فالمعادلة a6.17 تشير إلى أن α يجب أن يكون أقل من النصف عندما يتطلب الأمر مقداراً كبيراً من العمل لتحضير O لانتقال الإلكترون. كما أن الجهد السطحي على البلاتين غالباً ما يكون موجباً في هذا النوع من التجارب، ولذلك تشير المعادلة 6.20 أيضاً إلى انخفاض في α عن القيمة النصفية.

ننظر الآن في عملية إلكترودية تتكون من خطوتي انتقال إلكتروني، تكون إحداهما بطيئة ومحدِّدة للسرعة، بينما تكون الأخرى سريعة ويمكن افتراض أنها في حالة توازن أساساً

$$O + e^- \rightleftharpoons I \qquad E_1^\circ$$

$$I + e^- \rightleftharpoons R \qquad E_2^\circ$$

والجهد القياسي للعملية الكلية ثنائية الإلكترون هو

$$E_{12}^\circ = (E_1^\circ + E_2^\circ) / 2$$

ويعطي قانون نرنست للعملية الكلية نسبة تراكيز R/O عند التوازن:

$$\frac{C_R}{C_O} = \exp\frac{-2F(E_e - E^\circ_{12})}{RT} = \phi 1\phi 2$$

حيث:

$$\phi 1 = \frac{C_1}{C_O} = \exp\frac{-F(E_e - E^\circ_1)}{RT} \quad , \quad \phi 2 = \frac{C_R}{C_1} = \exp\frac{-F(E_e - E^\circ_2)}{RT}$$

إذا افترضنا أن $E_2° > E_1°$، بحيث لا يكون المتوسِّط (Intermediate) مستقراً ترموديناميكياً في أي لحظة، فإن إلكترونين سينتقلان لكل مرة تحدث فيها الخطوة المحدِّدة للسرعة. نفترض أن الخطوة الأولى هي المحددة للسرعة؛ يكون التيار الكلي إذن مساوياً لضعف مساهمة هذه الخطوة

$$i = 2FA(k_c C_o - k_a CI)$$

وبما أن

$$k_c = k_a \exp\frac{-F(E_e - E^\circ_1)}{RT} = k_a \phi_1^\alpha \exp\frac{-\alpha F\eta}{RT}$$

مفترض أنه في حالة توازن عند جهد القطب, $E = Ee + \eta$, وعليه فإننا نحصل على:

$$\frac{C_R}{C_1} = \phi_2 \exp\frac{F\eta}{RT}$$

وبالتعويض عن C_1 و k_c و k_a في تعبير التيار، نحصل على:

$$i = 2FAk_a\left(C_O\phi_1^\alpha \exp\frac{-\alpha F\eta}{RT} - \frac{C_R}{\phi_1^\beta\phi_2}\exp\frac{\beta F\eta}{RT}\exp\frac{F\eta}{RT}\right)$$

عند $\eta = 0$ يكون التيار الصافي صفراً، ويكون التياران الكاثودي والأنودي مساويين للتيار التبادلي i_0 :

$$i_o = 2FAk_a C_O\phi_1^\alpha \qquad (2.27.a)$$

$$i\,i_o = 2FAk_a C_{R/}\phi_1^\beta\phi_2 \qquad (2.27.b)$$

أما عند $\eta \neq 0$ فإن التيار الصافي يُعطى بالعلاقة:

$$i = i_o\left[\exp\frac{-\alpha F\eta}{RT} - \exp\frac{(1+\beta)F\eta}{RT}\right] \qquad (6.28)$$

وهي علاقة لها صيغة معادلة باتلر–فولمر، لكن بقيمتين ظاهريتين لمعاملات الانتقال:

$$\alpha_{app} = \alpha \quad , \quad \beta_{app} = 1 + \beta$$

نصل بذلك إلى نتيجة مثيرة: لعملية ثنائية الإلكترون تكون فيها الخطوة الأولى هي المحددة للسرعة، فإن معاملي الانتقال الكاثودي والأنودي الظاهريين يتوقع أن يساويا تقريباً 2/1 و 2/3 على الترتيب. لاحظ أن التيار التبادلي في هذه الحالة هو دالة معقدة لثابت انتقال الإلكترون k_0 ومعامل الانتقال α والجهود القياسية للخطوتين $E_1°$ و $E_2°$. عادةً تكون الجهود القياسية منفردة غير معروفة، ولذلك لا يمكن تحديد k_0 مباشرة. وتنعكس الصورة تماماً إذا كانت الخطوة الثانية هي المحددة للسرعة؛ حيث تصبح القيم الظاهرية لمعاملي الانتقال الكاثودي والأنودي 2/3 و 2/1 على التوالي.

مثال 6.4

درس بوكريس ودراتزيتش ودِسْبيتش معدل انحلال الحديد الأنودي في محلول 0.5M $FeSO_4$ و 0.5M Na_2SO_4. يبين الشكل 6.8 مخططات تافل للعملية

$$Fe(s) \rightarrow Fe^{2+} + 2\ e^-$$

عند قيم pH تساوي 2.0 و3.1 و4.0. كانت ميول الخطوط الثلاثة متقاربة وتعطي بالعلاقة:

$$\frac{\beta_{app} F}{2.303 RT} = 25 \pm 3\ V^{-1}$$

ومنها نحصل على $\beta_{app} = 1.48 \pm 0.18$. علاوة على ذلك، فإن الإزاحة في الخطوط عند قيم pH المختلفة تعطي:

$$\frac{\partial \log(j)}{\partial pH} = 1.01 \pm 0.02$$

مما يشير إلى أن العملية من المرتبة الأولى في OH^- (أو ذات المرتبة -1 في H^+). أما الحصول على فرع تافل الكاثودي فكان أكثر صعوبة بسبب تداخل اختزال الهيدروجين، إلا أن البيانات المتاحة أشارت إلى أن $\alpha_{app} = 0.5$. وهذه النتائج متسقة مع الآلية

$$Fe(s) + H_2O \rightarrow FeOH(surface) + H^+(aq) + e^-$$

$$FeOH(surface) \rightarrow FeOH^+(aq) + e^-$$

$$FeOH^+(aq) + H^+(aq) \rightarrow Fe^{2+}(aq) + H_2O$$

مع كون الخطوة الثانية هي المحددة للسرعة.

وبما أن FeOH في حالة توازن مع Fe^{+2}، فإن المتغير C_O في المعادلة (a6.27) يجب أن يُستبدل بالعلاقة

$$C_O = [FeOH^+] = K_h\,[Fe^{2+}] / [H^+]$$

حيث Kh هو ثابت توازن التحلل المائي لـ Fe^{+2} .

وعليه يصبح التيار التبادلي

$$i_0 = F\,A\,k_0\,K_h^{(1-\alpha)}\,[Fe^{2+}] / [H^+]$$

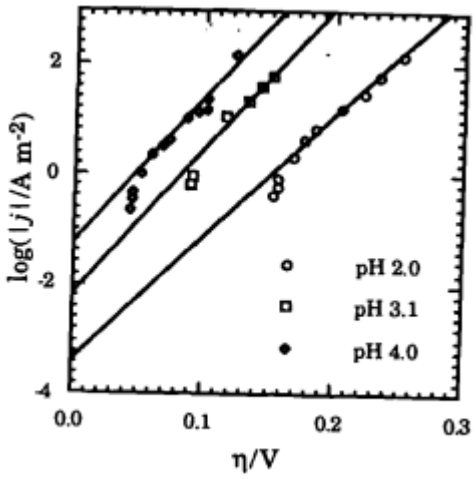
وهو ما يتسق مع الاعتماد المُلاحظ على قيمة pH.

حركية تطور الهيدروجين Kinetics of Hydrogen Evolution

ربما تكون المشكلة الأكثر دراسة بشكل شامل في حركية الأقطاب الكهربائية هي اختزال أيونات الهيدروجين H(aq) لتكوين غاز الهيدروجين (H_2). تظهر بعض النتائج النموذجية في الجدول 6.1. لقد كان آلية التفاعل موضوع جدل على مر السنين، ولا تزال التفاصيل غير مفهومة بشكل كامل حتى الآن (B7، B8). لاحظ النطاق الهائل لكثافة التيار التبادلي (تبادل التيار) للمواد المختلفة للقطب. على سبيل المثال، عند تطور غاز H_2 على قطب من البلاتين، يكون ($j_0=10\ A/m^2$)، في حين أنه على قطب من الرصاص، يكون ($j_0=2\times10^{-9}\ A/m^2$). علاوة على ذلك، فإن معامل النقل الكاثودي الظاهر يتراوح من أقل من 0.5 إلى حوالي 2.0. يمكن فهم هذه الميزات، على الأقل بشكل نوعي، باستخدام نموذج بسيط.

خذ في الاعتبار عملية القطب:

$$2\,H^+(aq)+2\,e^- \rightleftharpoons H_2(g)$$



الشكل 6.8: مخططات تافل لانحلال الحديد الأنودي عند pH 2.0, 3.1, and 4.0 .

تم استنساخه بإذن من J. O'M. Bockris، D. Drazic، و A. R. Despic، Electrochim. Acta 1961، 4، 325. حقوق النشر 1961 بيرجامون برس.

الجدول 6.1 : المعلمات الحركية لتطور الهيدروجين

α_{app}	$Log(j_0 / A\ m^{-2}$	المعدن
1.5	1.0	البلاتين (ناعم)
2.0	0.3	الرصاص
0.5	-1.4	النيكل
1.3	-2.0	الألمنيوم
0.4	-2.0	الحديد
1.5	-2.0	الموليبدينوم
0.5	-2.7	النحاس
0.3	-3.0	الكادميوم
0.4	-4.0	القصدير
0.5	-7.7	الزئبق
الرصاص (معدن موصل بـ 1.0 مول منHCl عند 20 °C البيانات من كنووي.(H_2)		

من المرجّح أن تتضمن الآلية اختزال أيونات الهيدروجين لإنتاج ذرات هيدروجين مُمتصّة على سطح القelectrode. هذا يمثّل الخطوة الأولى. بعد ذلك تتحرك ذرات الهيدروجين على السطح وتتحد لتكوين جزيئات الهيدروجين، وتمثل الخطوة الثانية – المسار (أ). أما إذا كانت حركة ذرات الهيدروجين على السطح بطيئة، فقد يحدث تكوين رابطة H–H بالتزامن مع اختزال أيون هيدروجين ثانٍ بالقرب من الذرة الممتصّة، وهذا يمثل الخطوة الثانية – المسار (ب). وأخيرًا، يتم تحرير جزيئات الهيدروجين من سطح القطب electrode في الخطوة الثالثة.

$$M + H^+(aq) + e\sim \rightarrow M\text{-}H$$

$$2\ M\text{-}H \rightarrow M{\cdot}H_2$$

$$M\text{-}H + H^+(aq) + e\text{-} \rightarrow M{\cdot}H_2$$

$$M{\cdot}H_2 \rightarrow M + H_2(g)$$

الخطوات المقترحة يمكن تمثيلها على النحو التالي:

1. تكوين ذرة هيدروجين ممتصّة:

$$M + H^+(aq) + e^- \rightarrow M\text{–}H$$

2. اتحاد ذرتين ممتصّتين لتكوين جزيء هيدروجين (المسار أ):

$$2M\text{–}H \rightarrow M{\cdot}H_2$$

3. تكوين رابطة H–H بالتزامن مع اختزال أيون هيدروجين ثانٍ (المسار ب):

$$M\text{–}H + H^+(aq) + e^- \rightarrow M{\cdot}H_2$$

4. تحرير جزيء الهيدروجين إلى المحلول:

$$M{\cdot}H_2 \rightarrow M + H_2(g)$$

الحالة الأولى: عندما تكون الخطوة الأولى هي المحدِّدة للسرعة

إذا كانت الخطوة الأولى هي الأبطأ وتحدّد سرعة التفاعل، فإن الآلية تشبه اختزال اليود الذي يتضمن خطوتي انتقال إلكتروني متوازيتين ومتماثلتين. وفي حالة عدم وجود تأثيرات للطبقة المزدوجة، تكون قيم معاملات الانتقال:

معامل الانتقال الأنودي = 2/1
معامل الانتقال الكاثودي = 2/1
وتشير البيانات في الجدول 6.1 إلى أن هذه الحالة تتوافق (ولو بشكل غير قاطع تمامًا) مع العناصر التالية:

الرصاص، الزئبق، القصدير، الكادميوم، النحاس، الحديد، والنيكل.
الحالة الثانية: عندما تكون الخطوة الثانية – المسار (ب) هي المحدِّدة للسرعة

إذا كانت خطوة اتحاد الهيدروجين عبر المسار (ب) هي المحدّدة للسرعة، فإن الآلية تصبح مشابهة لأكسدة الحديد. وبذلك يُتوقع أن تكون معاملات الانتقال كما يلي:

معامل الانتقال الأنودي = 2/3

معامل الانتقال الكاثودي = 2/1

وتدل المعلومات المتوفرة على أن هذا ينطبق على: البلاتين، الذهب، الموليبدينوم، والتنغستن.

حالة شاذة: عنصر البلاديوم

القيمة التجريبية لمعامل الانتقال الظاهر للبلاديوم تساوي تقريبًا 2، وهي قيمة غير معتادة مقارنة ببقية المعادن. ومن المعروف أن حركة ذرات الهيدروجين داخل البلاديوم مرتفعة جدًا، وهذا يشير إلى أن الآلية تسير غالبًا عبر المسار (أ)، وأن هذه الخطوة (اتحاد ذرتي الهيدروجين الممتصّتين) هي المحدّدة للسرعة.

في هذه الحالة:

إذا كان ثابت السرعة الأمامي للخطوة (أ) هو k_c

وكانت CH هي تركيز الهيدروجين الممتصّ على السطح

فإن التيار الصافي عند زيادة الجهد الكاثودي يكون:

$$\mathbf{i = 2FA}k_c\mathbf{CH_2}$$

وعندما تكون قيم الجهد وكمية الهيدروجين الممتص صغيرة، تكون خطوة انتقال الإلكترون الأولى قريبة من الاتزان، أي:

معدل التفاعل الكاثودي ≈ معدل التفاعل الأنودي

ومن ثمّ نحصل على علاقة تربط تركيز الهيدروجين الممتص CH بالجهد، مما يؤدي إلى الحصول على تيار صافي تكون فيه قيمة معامل الانتقال الكاثودي الظاهري قريبة من:

$$k_{ic}[H\,]^{+} = k_{ia}CH$$

او

$$k_o[H]^{+}\exp\frac{-\alpha F(E-E^{\circ})}{RT} = k_oCH\exp\frac{\beta F(E-E^{\circ})}{RT}$$

وبالتالي فإن تركيز السطح هو:

$$CH = [H\,]^{+}\ \exp\frac{F(E-E^{\circ})}{RT}$$

والتيار الصافي يعطى بواسطة:

$$i = \mathbf{2FAkc}[H^+]^2 \exp\frac{-2F(E-E^\circ)}{RT}$$

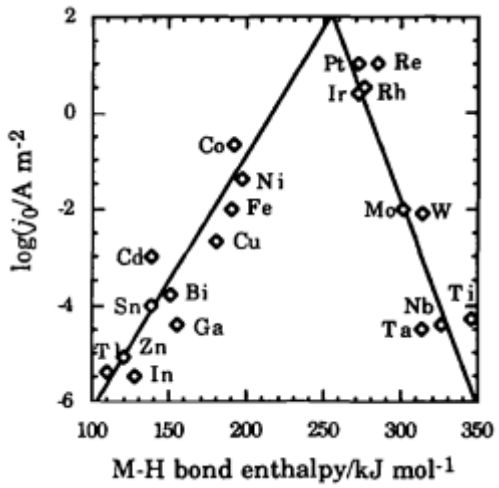
Or

$$i = i_o \exp\frac{-2F\eta}{RT}$$

العلاقة بين قوة رابطة M–H والتيار التبادلي

الرابطة القوية بين المعدن والهيدروجين تجعل الخطوة الأولى (تكوين M–H) أسهل، لكنها تجعل خطوة اتحاد ذرات الهيدروجين (سواء المسار أ أو ب) أبطأ. أما الرابطة الضعيفة M–H فتجعل الخطوة الأولى بطيئة بينما تصبح خطوة تكوين H_2 أسرع. وعلى هذا الأساس، يُتوقع وجود ارتباط بين شدة رابطة M–H وبين قيمة التيار التبادلي. وفي الشكل 6.9 رُسِمت قيم التيار التبادلي لعدة معادن مقابل قوة الرابطة M–H. في سلسلة المعادن من الثاليوم إلى الكوبالت، يزداد التيار التبادلي بزيادة قوة الرابطة، مما يشير إلى أن الخطوة الأولى ما تزال هي المحدِّدة للسرعة.

أما في سلسلة المعادن من البلاتين إلى التنتالوم، فإن التيار التبادلي ينخفض مع زيادة قوة الرابطة، مما يشير إلى أن الخطوة الثانية (اتحاد الهيدروجين) هي المحدّدة للسرعة.



الشكل 6.9 كثافة تيار التبادل لتدفق الهيدروجين من المحاليل المائية لمواد أقطاب كهربائية مختلفة كدالة لقوة رابطة هيدريد الماغنيسيوم المقدرة.

أُعيد إنتاجه بإذن من س. تراساتي، ج. إليتروانال، تشيرن. 1972، 39، 163، حقوق النشر محفوظة لدار نشر إلسفير للعلوم 1972.

6.3 معدلات انتقال الإلكترون من الفولتمترية

ELECTRON-TRANSFER RATES FROM VOLTAMMETRY

في القسم 6.1، درسنا الحالة التي يكون فيها التيار في الخلية محدوداً فقط بحركيات عملية انتقال الإلكترون وافترضنا أن انتقال المادة إلى سطح القelectrode سريع. وفي القسم 4.1، درسنا الحالة المعاكسة، حيث يكون انتقال الإلكترون سريعاً ويكون التيار محدوداً بالانتشار. أما في الواقع العملي، فغالباً ما توجد حالات وسطية، وننظر الآن في الحالة التي تكون فيها معدلات انتقال الكتلة وانتقال الإلكترون متماثلة في المقدار.

إن الوصف الرياضي لمنحنيات التيار مقابل الجهد أو التيار مقابل الزمن أو الجهد مقابل الزمن يمكن أن يصبح معقداً عندما يكون لمعدلات الانتقال ولانتقال الإلكترون أهمية متساوية. ومع ذلك، عند استخدام قرص دوار أو قطب مجهري، يمكن قياس التيار في ظروف حالة مستقرة وتصبح المعالجة الرياضية بسيطة نسبياً. سنعالج حالات الموجات الفولتمترية شبه العكوسة وغير العكوسة في حالة الاستقرار بالتفصيل، ومع هذا الأساس، نقدم نتائج حسابات أكثر تعقيداً لكرونوأمبيرومترية خطوة الجهد والبولاروجرافيا ذات التيار المستمر والفولتمترية الدورية.

الفولتمترية عند الحالة المستقرة Steady-State Voltammetry

في القسم 5.1 وجدنا أن المدة الزمنية لقطب القرص الدوار أو للقطب المجهري العاملين في ظروف الحالة المستقرة تحكمها مدة بقاء النوع المنتشر عند سطح القطب ويكون هذا المفهوم واضحاً بشكل خاص عند دراسة تحديد التيار بواسطة معدل انتقال الإلكترون. فعندما يقضي الجزيء زمناً قصيراً جداً بالقرب من سطح القطب يجب أن يكون معدل انتقال الإلكترون سريعاً إلى حد ما لكي يجري التيار. وعندما يكون المعدل بطيئاً، قد تكون المادة الفعالة كهربائياً قد جاءت وذهبت دون أن تفقد أو تكسب إلكتروناً. وفي القطب الدوار، تتناقص مدة البقاء مع زيادة سرعة الدوران لأن المحلول يُضخ بواسطة القطب بسرعة أكبر. أما في القطب المجهري، فإن مدة البقاء تتناقص مع نقصان نصف قطر القطب لأن القطب هدف صغير يسهل الهروب منه. ولهذا نتوقع أن تتضخم آثار بطء انتقال الإلكترون عند زيادة سرعة دوران القطب الدوار أو عند استخدام قطب مجهري صغير في فولتمترية الحالة المستقرة. وعلى العكس من ذلك، عند زيادة مدة البقاء بإبطاء سرعة دوران القطب الدوار أو باستخدام قطب أكبر، ستبدو الموجة الفولتمترية أقرب إلى العكوسية.

وكما رأينا في القسم 6.1، فإن ثوابت معدل انتقال الإلكترون دوال في الجهد، بحيث إنه عند جعل جهد القطب أكثر سلبية، يزداد معدل انتقال الإلكترون (في عملية الاختزال) ويصبح في النهاية أسرع من معدل الانتقال. وهكذا، عند جهود سلبية بدرجة كافية، يظهر عادة تيار محدود بالانتشار، حتى بالنسبة لعمليات انتقال إلكترون تكون بطيئة بطبيعتها.

وبما أن عملية المعدل تحدث بالكامل عند سطح القطب ، فإن مسألة المعدل المراد حلها أسهل بكثير من تلك الخاصة بالتفاعلات المتجانسة المقترنة التي عولجت في القسم 5.3. يمكننا التركيز على تراكيز السطح والحجم التي ترتبط بمعدلات انتقال الكتلة وربط تراكيز السطح بمعدلات انتقال الإلكترون.

عمليات الإلكترون الواحد. نأخذ في الاعتبار عملية الاختزال بالإلكترون الواحد من O إلى R، والممثلة بواسطة:

$$O^* \underset{k_{DO}}{\overset{k_{DO}}{\rightleftharpoons}} O^s \underset{k_a}{\overset{k_c}{\rightleftharpoons}} R^s \underset{k_{DR}}{\overset{k_{DR}}{\rightleftharpoons}} R^*$$

حيث k_{DO} و k_{DR} هما ثابتا معدل نقل الكتلة، وka, و k_c هما ثابتا معدل نقل الإلكترونات المعطى بالمعادلات (6.9). معادلات معدل الحالة المستقرة لتركيزات السطح، Co' وCRS، هي:

$$\frac{dC_O^*}{dt} = k_{DO}\, C_O^* + k_a C_R^s - (k_{DO} + k_c) C_O^s = O$$

$$\frac{dC_R^*}{dt} = k_{DR}\, C_R^* + k_a C_O^S - (k_{DR} + k_a)C_R^S = O$$

بافتراض أن التركيز الكلي لـ R يساوي صفرًا، فإننا نحل هذه المعادلات لـ C_O^S و C_R^S :

$$C_O^S = \frac{C_O^*(1 + k_a/\, k_{DR})}{1 + k_a/\, k_{DR} + k_C/\, k_{DO}} \quad (6.29a)$$

$$C_R^S = \frac{C_O^*(1 + k_C/\, k_{DO})}{1 + k_a/\, k_{DR} + k_C/\, k_{DO}} \quad (6.29b)$$

التيار الصافي هو:

$$i = i_c + i_a = FA[k_c C_O^S - k_a C_R^S]$$

عند استبدال تركيزات السطح، لدينا (لـ $= k_{DR} = k_D k_{DO}$) :

$$i = FA\left(\frac{k_D C_O^*}{1 + \frac{k_a}{k_c} + \frac{k_D}{k_c}}\right) \quad (6.30)$$

عندما تكون إمكانية القطب السالبة كافية، فإن ثابت معدل الكاثود k_c سيكون كبيرًا مقارنة بـ ka أو k_D وسيكون التيار محدود الانتشار:

$$i_D = FAk_D C_O^*$$

بقسمة id على i وإعادة الترتيب، نحصل على:

$$\frac{i_D - i}{i} = \frac{k_D + k_a}{k_c}$$

عند استبدال k_c وka باستخدام المعادلتين (6.6) و(6.9)، نحصل على:

$$\frac{i_D - i}{i} = \frac{k_D}{k_O} \mathbf{exp}\, \frac{\alpha F(E - E^\circ)}{RT} + \mathbf{exp}\, \frac{F(E - E^\circ)}{RT} \quad (6.31)$$

عندما تكون قيمة $\frac{k_D}{k_o}$ صغيرة (نقل سريع للإلكترونات)، يُمكن إهمال الحد الأول على يمين المعادلة (6.31) ونحصل على معادلة هايروفسكي-إلكوفي، المعادلة (4.11)، حيث $E^\circ = E_{1/2}$ (بما أننا افترضنا أن $= k_{Do}k_{oR}$). من

ناحية أخرى، عندما يكون نقل الإلكترون بطيئًا، بحيث تكون قيمة $k_o k_D$« ، يهيمن الحد الأول، ونحصل على قيمة الفصل غير عكسية تمامًا. وبأخذ اللوغاريتمات وإعادة ترتيبها، نحصل على:

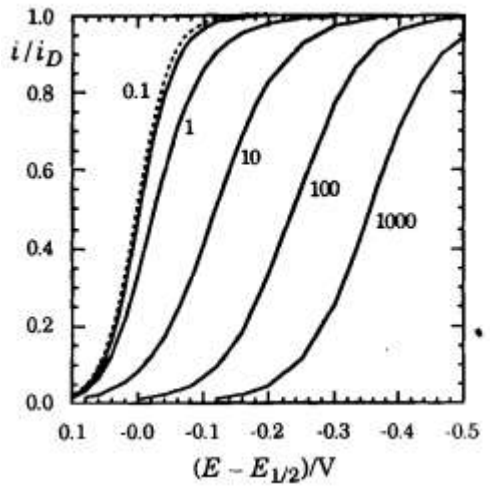
$$E° = E_{1/2} + \frac{RT}{\propto F} \ln \frac{i_D - i}{i} \quad (6.32)$$

حيث يتم إعطاء جهد نصف الموجة بواسطة :

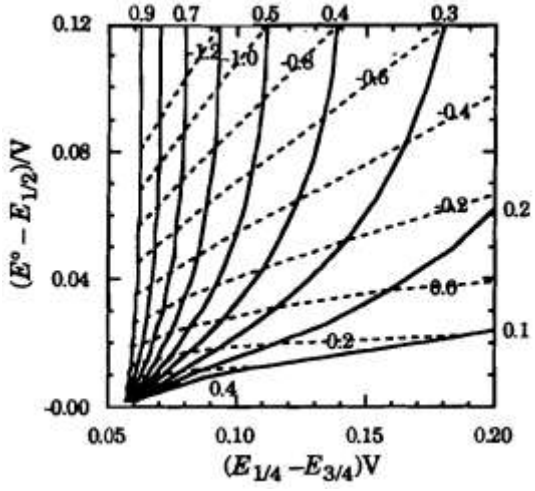
$$E_{1/2} = E° + \frac{RT}{\propto F} \ln \frac{k_O}{k_D} \quad (6.33)$$

في الحالات المتوسطة، عندما تكون($0.1 < \frac{k_O}{k_D} < 10$) تُسمى عملية القطب a8 شبه قابلة للانعكاس، ويجب حساب شكل الموجة باستخدام المعادلة الكاملة، المعادلة (6.31). ومع ذلك، في هذه المنطقة تحديدًا، يمكن الوصول إلى المعلمات الحركية من خلال القياسات الفولتية.

يوضح الشكل 6.10 تحول منحنى الجهد-التيار من قابل للانعكاس إلى شبه قابل للانعكاس إلى غير قابل للانعكاس مع انخفاض معدل نقل الإلكترون. يوضح الشكل 6.11 انزياح جهد نصف الموجة، $E_{1/2}$ - °E، وعرض الموجة، $E_{1/4}$ - $E_{3/4}$، كدالتين لـ log ko/k_D وa.



الشكل 6.10: رسم بياني للتيار النسبي في مخطط فولتامي ثابت.(E -E1/2(rev لموجة عكسية (منحنى متقطع) و k_D/ko = 0.1، I، 10. 100، و 1000، a = 0.5.



الشكل 6.11:مخطط حركي يُظهر الانزياح في $E_{1/2}$ كدالة لعرض الموجة؛ المنحنيات المتصلة تُمثل الثابت a والمتغير log kO/k_D؛ المنحنيات المتقطعة تُمثل الثابت log kO/k_D والمتغير a.

المثال 6.5

استخدم سوويغارت وزملاؤه (14) تقنية الفولتمترية الثابتة على الميكروإلكترود لقياس معلمات الحركية لنقل الإلكترون في اختزال مركب $Mn(p\text{-}CITPP)(DMSO)_2$ (حيث p-CITPP هو ديانيون تيترا-p-كلوروفينيل بورفيرين) في محلول DMSO. تظهر مخططات الفولتمترية (الفولتمترات) للأقطاب ذات الأقطار 1، 2، 5، و10 ميكرومتر في الشكل 6.12.

لاحظ التحول في قيمة $E_{1/2}$ وزيادة (E1/4} - E3/4) مع تناقص نصف قطر القطب. تم تحديد El/2 من متوسط القيمتين E_{pa} وE_{pc} في مخطـــط فولتمتري دوري تقليدي. أدى تحليل هذه البيانات باستخدام المعادلة المكافئة للشكل 6.11 إلى الحصول على ($k_0 = 6 \times 10^{-5}$ م ث$^{-1}$)، و$\alpha = 0.60$ عند 25°C.

==========

عمليات الإلكترونين. لننظر الآن في عملية اختزال ثنائي للإلكترون من O إلى R، حيث نفترض أن العملية تحدث، من حيث المبدأ، على خطوتين أحاديتَي الإلكترون (عملية EE):

$$O + e^- \rightleftharpoons I$$

$$I + e^- \rightleftharpoons R$$

باتباع نفس الإجراء السابق، يمكننا حساب تراكيز السطح في الحالة المستقرة لكل من O و I و R بوصفها دوال لثوابت معدلات انتقال الإلكترون k1a و k1c و k2a و k2c، ولثابت معدل النقل الكتلي kp (المفترض أنه متساوٍ للأنواع الثلاثة). يؤدي التعويض في معادلة التيار الصافي

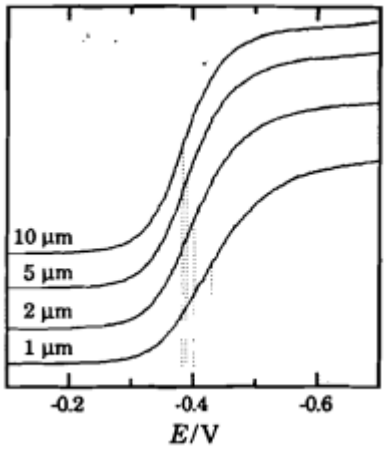
$$i = FA[k_{1c}Co^* + (k_{2e} — k_{1a})C1^* — k_{2a}\,CR^*]$$

إلى العلاقة التالية:

$$i = FAk_D C_O^* \left[\frac{2 + \phi_2 + k_D/k_a}{\left(1 + \phi_1 + \frac{k_D}{k_{1c}}\right)\left(1 + \phi_2 + \frac{k_D}{k_{1a}}\right) - \phi 1} \right] \quad (6.34)$$

حيث:

$$\phi 1 = \frac{k_{1a}}{k_{1c}} = \exp\frac{F(E-E1^\circ)}{RT} \quad , \phi 2 = \frac{k_{2a}}{k_{2c}} = \exp\frac{F(E-E2^\circ)}{RT}$$



الشكل 6.12: فولتموغرامات الحالة المستقرة لمركب Mn(p-CITPP)(DMSO)$_0$ بتركيز 2 ملي مولار في DMSO مع 0.1 مولاري Bu_4NClO_4 عند 25 درجة مئوية. الأقطاب الدليلة كانت أقراص بلاتين ميكروية بأقطار 1 و 2 و 5 و 10 ميكرومتر، وبمعدل مسح 20 م.ف/ث، والجهد مقابل قطب Ag/AgCl. الخطوط المتقطعة الرفيعة تشير إلى $E_{1/2}$.

منقول بإذن من Y. Zhang, C. D. Baer, C. Camaioni-Neto, P. O'Brien, and D. A. Sweigart, Inorg. Chem. 1991, 30, 1682، حقوق الطبع 1991 للجمعية الكيميائية الأمريكية.

معادلة 6.34 معقدة إلى حد ما؛ فلننظر في بعض الحالات الحدّية.

الحالة الأولى: لنفترض أن الخطوة الأولى أسهل ترموديناميكياً من الخطوة الثانية، أي E1° > E2°.

عندما يكون E = E1°، يجب أن يكون (φ2 + k_D/k2c) كبيراً جداً، بحيث تُبسَّط المعادلة 6.34 إلى:

$$i = \frac{FAk_DC_O^*}{1 + \phi_1 + \frac{k_D}{k_{1c}}}$$

وهي مطابقة للمعادلة 6.30 وتمثل موجة انتقال إلكترون واحد يمكن أن تكون عكوسة أو شبه عكوسة أو لا عكوسة، وذلك حسب قيمة k_D/k1c. وعندما يكون E = E2° < E1°، ستكون قيمة φ1 صغيرة جداً، وإذا كانت خطوة انتقال الإلكترون الأولى سريعة بسبب فرق الجهد الكبير، فإن k_D/k1c سيكون صغيراً أيضاً. عندئذٍ تصبح المعادلة 6.34:

$$i = FAk_DC_O^* \left(1 + \frac{1}{1 + \phi_2 + k_D/k_{2c}}\right)$$

وتمثل هذه موجة إلكترون واحد في منطقة E2°، تنمو فوق قيمة التيار المحدود لموجة الإلكترون الأولى. وهكذا، في الحالة الأولى، نتوقع موجتين مستقلتين تقريباً، كل منهما لانتقال إلكترون واحد.

الحالة الثانية: عندما يكون E2° > E1°، يكون المتوسِّط I غير مستقر ترموديناميكياً، وإذا كانت معدلات انتقال الإلكترون سريعة بما يكفي، نتوقع رؤية موجة ثنائية الإلكترون. وبما أن E2° > E1°، فإن φ2 ستكون صغيرة جداً مقارنة بـ φ1 كلما كان التيار غير مهمل. إذا كان k_D صغيراً مقارنة بكل من k1c و k2c (الحالة العكوسة)، فإن المعادلة 6.34 تختزل إلى:

$$i = \frac{FAk_D C_O^*}{1 + \phi_1 \phi_2}$$

ومع تعريف $i_D = FAk_D C_O^*$ نحصل على:

$$\frac{i_D - i}{i} = \phi_1 \phi_2$$

وبأخذ اللوغاريتمات نحصل على معادلة هيروفيسكي–إلكوفيتش مع n = 2 و نصف جهد $E_{1/2} = (E1^\circ + E2^\circ)/2$ يمكن لأي من الخطوتين أن تكون محدِّدة للسرعة. لننظر أولاً في حالة كون الخطوة الأولى بطيئة والثانية سريعة. عندما تكون φ2 صغيرة جداً و k_D/k2c صغيراً جداً، فإن المعادلة 6.34 تصبح:

$$i = \frac{2FAk_D C_O^*}{1 + \phi_1 \phi_2 + k_D/k_{1c}}$$

وهي مشابهة جداً للمعادلة 6.30، باستثناء أنّ التيار المحدود يقابل انتقال إلكترونين. لكن هناك فرقاً مهماً:

في الحالة العكوسة (k_D/k1c صغير جداً)، يعطي معيار تومس:

$$E_{1/4} = E_{3/4} = \frac{56.6}{n} \ mV$$

أي 28.2 ملي فولت لموجة إلكترونين عند 25 درجة مئوية. أما عندما تكون العملية لا عكوسة تماماً، فإن:

$$E_{1/4} = E_{3/4} = \frac{56.6}{\alpha} \ mV$$

أي حوالي 113 ملي فولت إذا كانت α = 1/2.

وهكذا فإن ازدياد عرض الموجة مع انخفاض ثابت معدل انتقال الإلكترون (أو زيادة معدل النقل الكتلي) يكون أكبر بكثير مما هو عليه في حالة إلكترون واحد.

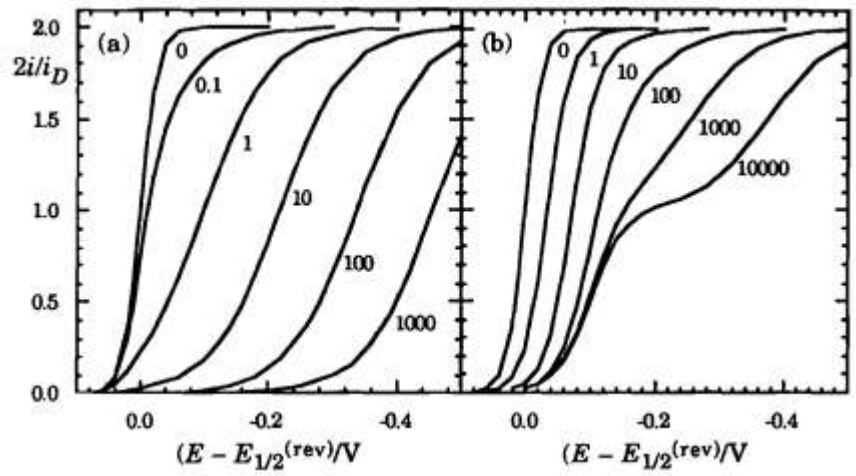
تُظهر الموجات المحسوبة لـ E2° − E1° = 0.2 فولت و α = 1/2 في الشكل a6.13 لعدة قيم من k_D/k0.

عندما تكون الخطوة الثانية هي المحدِّدة للسرعة، تكون هيئة الموجة حساسة للفارق بين الجهدين E2° − E1° ومعدل انتقال الإلكترون. إذا كان هذا الفارق كبيراً مقارنة بالانزياح الحركي، نتوقع موجة متناظرة لانتقال إلكترونين بعرض:

$$E_{1/4} - E_{3/4} = \frac{56.6}{(1 + \alpha)} \ mV$$

هذا مشابه لعملية الإلكترونين التي نوقشت في الفقرة 6.2، حيث وجدنا معامل انتقال ظاهرياً مقداره ثلاثة على اثنين.

عندما يكون الانزياح الحركي أكبر من فرق الجهود القياسية، ينتج منحنى غير متناظر بشكل واضح. إذا كانت خطوة انتقال الإلكترون الثانية بطيئة جداً بطبيعتها، فقد يصبح التيار الناتج عن انتقال الإلكترون الأول قريباً من قيمته الحدية قبل أن يصبح فرق الجهد كافياً لإعطاء معدل ذي شأن للخطوة الثانية. يظهر الانتقال من موجة إلكترونين عكوسة إلى هذه الحالة غير المتناظرة في الشكل b6.13.



الشكل 6.13: رسم للتيار النسبي في فولتموغرام الحالة المستقرة مقابل (E − E(1/2)(rev لموجة إلكترونين مع α = 0.5، E1 = −0.1 فولت، E2 = +0.1 فولت، وذلك لـ:

(أ) الخطوة الأولى هي المحدِّدة للسرعة مع قيم k_D0 = k0/ (عكوس، خط متقطع)، 0.1، 1، 10، 100، و1000،

(ب) الخطوة الثانية هي المحدِّدة للسرعة مع قيم k_D0 = k0/ (عكوس، خط متقطع)، 1، 10، 100، 1000، و10000.

معايير العكوسية Criteria for Reversibility

يُستخدم أسلوبان شائعان لاختبار العكوسية. الأول، اعتماداً على المعادلة 4.11، يستخدم رسماً بيانياً بين E و ln[(iD − i)/i]، والذي يجب أن يكون خطياً بانحدار RT/nF إذا كانت العملية عكوسة. لن يكون هذا الرسم خطياً إذا كانت العملية شبه عكوسة. وهناك اختبار مكافئ تقريباً وهو معيار تومس (انظر المثال 4.2): بالنسبة لعملية عكوسة، يكون الفرق بين الجهدين عند i = iD/4 و i = 3iD/4 مساوياً لـ:

$$E_{1/4} - E_{\frac{3}{4}} = \frac{RT}{nF} \ln 9 = 56.5/n\,mV$$

عند 25 درجة مئوية.

إلا أن هذه الطرق يمكن أن تؤدي إلى سوء تفسير. فإذا كانت العملية لا عكوسة تماماً، فإن الرسم بين E و $\ln[(iD - i)/i]$ يعطي أيضاً خطاً مستقيماً لكن بانحدار RT/(F αapp).

وبذلك، فإن عملية إلكترونين لا عكوسة تكون فيها الخطوة الأولى محدِّدة للسرعة ومع $\alpha = 0.5$، لا يمكن تمييزها عن عملية إلكترون واحد لا عكوسة. ويمكن بالطبع تجنب هذا الغموض إذا كان عدد الإلكترونات n معروفاً من ارتفاع الموجة المقاسة أو من تجربة كولومترية (انظر الفقرة 7.2). وهناك طريقة أفضل لفحص العكوسية هي قياس منحنيات التيار–الجهد لسرعات دوران مختلفة لقرص القطب الدوار أو لأحجام مختلفة من الأقطاب الميكروية (أو أزمان سقوط مختلفة للقطرة في قطب الزئبق المتقطر). وبما أن ثابت معدل النقل الكتلي يتغيّر مع سرعة الدوران أو حجم القطب (أو زمن السقوط)، فإن نسبة $k0/k_D$ تتغيّر أيضاً. فإذا كانت العملية عكوسة، فإن شكل المنحنى يبقى ثابتاً ويظل جهد نصف الموجة ثابتاً. أما في الموجات شبه العكوسة وغير العكوسة، فسيظهر تغيّر في قيمة E1/2.

الخطوة الجهدية في القياس الزمني للتيار Potential Step Chronoamperometry

من أجل الحصول على استجابة التيار–الزمن في تجربة خطوة جهد باستخدام قطب مستوٍ ساكن، يجب حل معادلات الانتشار مع شرط الحد:

$$i = FA[k_c C_O(0,t) — k_a C_R(0,t)] \qquad (6.35)$$

حيث k_c و ka دالتان في الجهد ويُعطيان بواسطة المعادلات 6.9.

الرياضيات هنا مباشرة نسبياً (باستخدام تحويلات لابلاس، انظر الملحق 4)، وتعطي تراكيز السطح:

$$C_O(0,t) = C_O^* - \frac{C_O^*}{1+\phi}\left(1 - \frac{f(\lambda\sqrt{t}}{\lambda\sqrt{\pi t}}\right) \qquad (6.36.a)$$

$$C_R(0,t) = \frac{C_O^*}{1+\phi}\left(1 - \frac{f(\lambda\sqrt{t}}{\lambda\sqrt{\pi t}}\right) \qquad (6.36.b)$$

حيث افترضنا معاملات انتشار متساوية و $CR^* = 0$. وكما هو معتاد، يكون المعامل:

$$\phi = \frac{k_a}{k_c} = \exp\frac{F(E-E^\circ)}{RT}$$

وقد أدخلنا الدالة:

$$f(\lambda\sqrt{t} = \lambda\sqrt{\pi t}\exp(\lambda^2 t)[(1 - \mathrm{erf}(\lambda\sqrt{t})] \qquad (6.37)$$

حيث:

$$\lambda = \frac{k_c + k_a}{\sqrt{D}} = \frac{k_o}{\sqrt{D}}\left(\phi^{-\alpha} + \phi^{\beta}\right) \qquad (6.38)$$

يُحصل على التيار بتعويض تراكيز السطح (المعادلتان 6.36) في المعادلة 6.35، فنحصل على:

$$i = FA[k_c C_O^* \left(\frac{f(\lambda\sqrt{t}}{\lambda\sqrt{\pi t}}\right) \qquad (6.39)$$

الدالة f(λ√t)، الموضحة في الشكل 6.14، تتغير من 0 إلى 1 مع ازدياد λ√t.

في حد انتقال الإلكترون السريع والأزمنة الطويلة (λ√t >> 1)، يصبح f(λ√t)/(λ√t) → 0، وتختزل المعادلات 6.36 إلى المعادلات 4.3، والتي اشتُقَّت بافتراض عملية عند القطب من نوع نرنستي. تتضح أهمية المعادلة 6.39 بالنظر في حالتين حدّيتين:

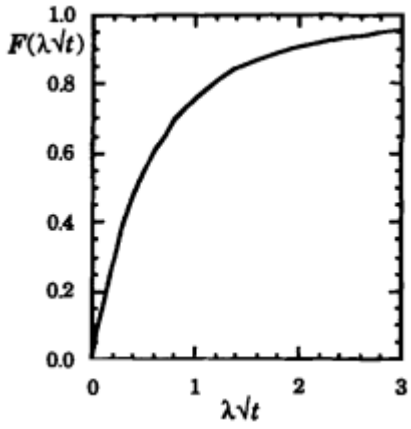
عند الأزمنة القصيرة، يكون f(λ√t) = λ√t، وعند t = 0 تصبح المعادلة 6.39:

$$i_{(O)} = FAk_c C_O^*$$

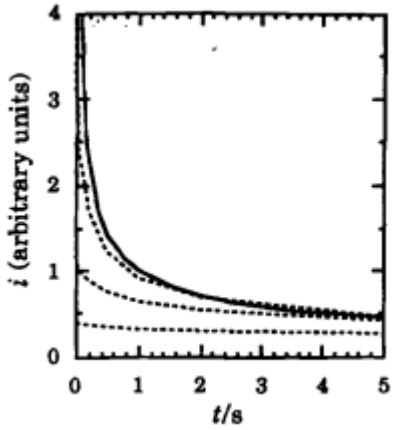
وبذلك يكون التيار محدوداً في البداية بمعدل انتقال الإلكترون.

عندما نجعل فرق الجهد كبيراً بما يكفي بحيث k_c >> ka ، يصبح λ = k_c/√D، وتصبح المعادلة 6.39:

$$i = FAC_O^* \sqrt{\frac{D}{\pi t}}\, f\left(\lambda\sqrt{t}\right) \quad (6.40)$$



الشكل 6.14: الدالة f(λ√t) مقابل λ√t.



الشكل 6.15: منحنيات التيار–الزمن لخطوة جهدية في القياس الزمني للتيار مع α = 0.5، η = −0.1 فولت، DO = 10^{-9} م²/ث، و ko = ∞ (خط متصل) و log(ko/م·ث⁻¹) = −5.0، −5.5، −6.0.

الموجات البولاروجرافية اللّاعكوسية Irreversible Polarographic Waves

في الفقرة 4.4، قمنا بتصحيح تأثير ازدياد مساحة قطرة الزئبق باستخدام معامل انتشار فعّال مقداره D/37 في المعادلات المشتقة لقطب مستوٍ. هذا الأسلوب أقل دقة للموجة اللّاعكوسية (على الرغم من أن الشكل النوعي الناتج يكون صحيحاً). وقد بيّن ميتس وإسرائيل أن شكل الموجة البولاروجرافية اللّاعكوسية يُعطى تقريباً بالعلاقتين:

$$E = E_{1/2} + (0.916\ RT)/(\alpha F)\ \ln \frac{i_D - i}{i} \qquad (6.41)$$

$$E_{1/2} = E^\circ + \frac{RT}{\propto F} \ln \frac{1.35\ k_o\sqrt{t}}{\sqrt{D_O}} \qquad (6.42)$$

حيث t هو زمن سقوط القطرة. وبما أن ip يتناسب مع $\sqrt{(D\ t)}$، فإن المعادلتين 6.41 و6.42 مشابهتان وظيفياً للمعادلتين 6.32 و6.33 الخاصة بالموجات الفولتمترية اللّاعكوسية في الحالة المستقرة.

الموجات البولاروجرافية اللّاعكوسية إذن مشابهة نوعياً للمنحنيات المبينة في الشكل 6.10. ومرة أخرى، إذا كان °E معلوماً، يمكن استخدام انزياح جهد نصف الموجة لتحديد ko.

القياس الفولتمي الدوري Cyclic Voltammetry

من السهل التنبؤ بالتأثير النوعي لبطء انتقال الإلكترون على الفولتموغرام الدوري بالاعتماد على خبرتنا من الكرونوأمبيرومترية والفولتمترية ذات الحالة المستقرة.

فعندما ينخفض ko، يلزم فرق جهد أكبر، مما يؤدي إلى توسّع القمم الكاثودية وانزياحها نحو جهود أكثر سلبية؛ وبالمثل تتّسع القمم الأنودية وتنزاح نحو جهود أكثر إيجابية. وقد تأكد هذا التوقع من خلال الحسابات المبنية على النموذج الرياضي الذي طوّره نيكلسون. وُجد أن شكل الفولتموغرام الدوري يعتمد على معامل الانتقال α وعلى الكمية اللابُعدية:

$$\lambda = (ko / \sqrt{\frac{RT}{\pi\ DFv}})$$

حيث v هو معدل مسح الجهد.

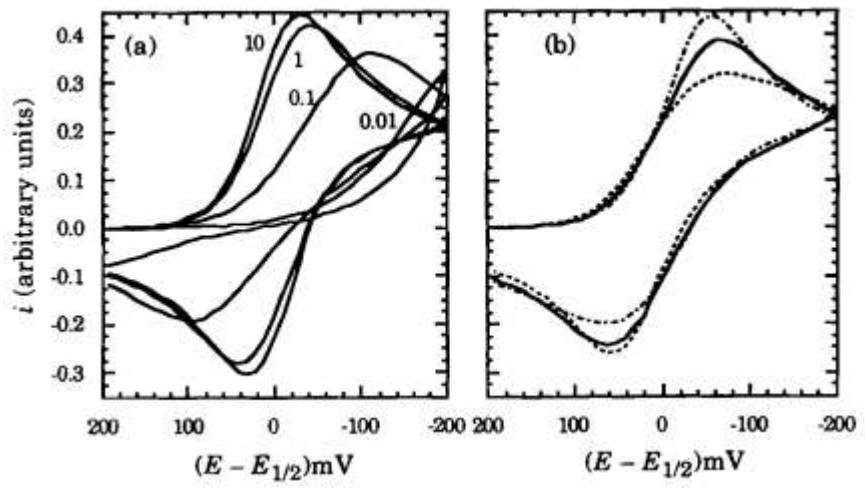
للقيم $\lambda > 10$ يكون الفولتموغرام عكوساً تقريباً ولا يعتمد على ko ولا على α، ولكن للقيم الأصغر تحدث انزياحات وتوسعات في القمم، كما هو ظاهر في الشكل a6.16.

عندما ينحرف معامل الانتقال عن 0.5، تصبح الفولتموغرامات غير متناظرة كما يظهر في الشكل b6.16. فعندما يكون $\alpha = 0.75$ مثلاً، تكون القمة الكاثودية أكثر حدة من القمة الأنودية، وهذا متوقع من معادلة باتلر–فولمر ومن الشكل 6.2.

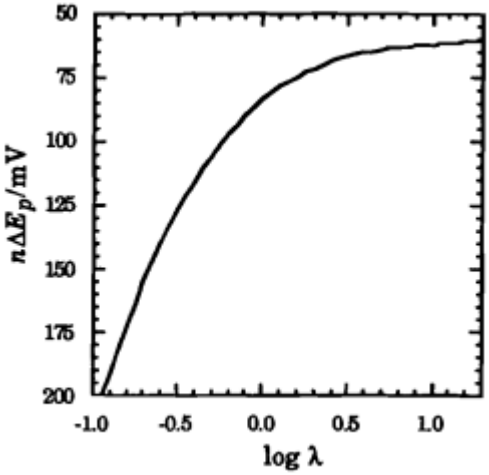
وكما أن الرسوم البيانية بين E و $\ln[(iD - i)/i]$ للموجات الفولتمترية تعطي خطوطاً مستقيمة لكل من العمليات العكوسة واللّاعكوسية تماماً، فإن الرسوم البيانية بين تيار القمة في الفولتمترية الدورية و $\sqrt{\nu}$ تكون خطية لكلتا الحالتين. هذه الرسوم لا تكون خطية للعمليات شبه العكوسية ($\lambda \approx 1$)، ولذلك يمكن استخدامها (بحذر) لأغراض تشخيصية.

إن فاصل القمتين الأنودية والكاثودية ΔEp يزداد عند القيم الصغيرة لـ ψ كما في الشكل 6.17، ويمكن استخدامه للحصول على تقدير تقريبي لثابت معدل انتقال الإلكترون؛ وبما أن ΔEp يزداد كذلك بزيادة رقم المقاومة ohmic drop، فيجب تفسير هذا القياس بحذر.

تنخفض تأثيرات هبوط الجهد ohmic drop بوضوح عند استخدام الأقطاب الميكروية. وعند معدلات المسح العالية، يكون الانتشار الكروي مهماً، ويمكن تفسير فواصل القمم في الفولتموغرام الدوري باستخدام منهج نيكلسون. و سنرى في المثال 6.6— كيف يتطلب الحصول على معلمات حركية دقيقة بهذه الطريقة قدراً كبيراً من الحذر.



الشكل 6.16 منحنيات فولتامترية دورية محسوبة لـ (أ) قيم A = 10، 1، 0.1، و0.01 عند (α= 0.5)، و(ب) A = (0.3مع (α= 0.25) (منحنى متقطع)، 0.5 (منحنى صلب)، و0.75 (منحنى متقطع-منقط).



الشكل 6.17 فصل قمم الفولتامترية الدورية كدالة في معامل .((A(α = 0.5)) أعيد نشره بإذن من R. S. Nicholson، *Analytical Chemistry*، 1965، المجلد 37، ص 1351. حقوق الطبع والنشر 1965 الجمعية الكيميائية الأمريكية.

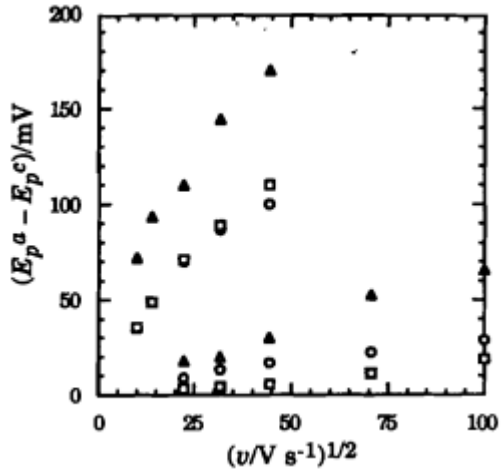
مثال 6.6 أجرى Safford و Weaverدراسة دقيقة لعملية **أكسدة الفيروسين (Ferrocene)** بتركيز 3 مليمول في الأسيتون (مع 0.38 M رباعي إيثيل أمونيوم هيكسافلوروفوسفات Et_4NPF_6)، أو في البروبونيتريل/البيوتيرونيتريل (مع 0.8 M رباعي بيوتيل أمونيوم هيكسافلوروفوسفات Bu_4NPF_6)، باستخدام الفولتامترية الدورية عند ميكروقرص ذهبي نصف قطره 5 ميكرومتر. تراوحت درجات الحرارة بين 198 و298 كلفن.

يتغير المعامل الحركي A مع درجة الحرارة من خلال كل من ثابت معدل التفاعل (k^0) ومعامل الانتشار D:

$$\Delta H^{\ddagger}\ (\lambda\sqrt{T}) = \Delta H^{\ddagger}(k_0) - \frac{1}{2}\Delta H^{\ddagger}(D)$$

لذلك يجب معرفة اعتماد D على درجة الحرارة لتفسير بيانات الفولتامترية الدورية. قام Safford وWeaver بتحديد معامل الانتشار للفيروسين من التيار المستقر في منحنى ميكروقطب (انظر المعادلة 4.50). تراوحت قيم معامل الانتشار بين (2.0×10^{-9}) و(2.8×10^{-10}, $m^2\ s^{-1}$) في الأسيتون، وبين ((1.8×10^{-9} - 2.1×10^{-10})) في البروبونيتريل، وبين (8.7×10^{-10} - 9.0×10^{-11})) في البيوتيرونيتريل عند انخفاض درجة الحرارة من 298 إلى 198 كلفن. كما أن فصل القمم الأنودية والكاثودية ازداد بسبب هبوط الجهد الأومي (iR drop). وُجد أن مقاومية المحلول تختلف باختلاف المذيب ودرجة الحرارة: من 0.75 إلى 5.8 Ω•m في الأسيتون، ومن 1.0 إلى 9.2 Ω•m في البروبونيتريل، ومن 1.3 إلى 11 Ω•m في البيوتيرونيتريل (بين 298 و198 كلفن).

تمت محاكاة المنحنيات فولتامترية بالحاسوب باستخدام ظروف التجربة من حيث درجة الحرارة والمقاومة، ثم طُرح الفصل المحسوب للقمم من القيم التجريبية للحصول على المساهمة الحركية. يوضح الشكل (6.18) عرض هذه الزيادة كدالة في معدل المسح للبيانات عند 198 و298 كلفن في جميع المذيبات الثلاثة.



الشكل 6.18 الفصل الحركي الزائد بين القمم الأنودية والكاثودية في منحنيات الفولتامترية الدورية للفيروسين في الأسيتون (□)، البروبونيتريل (○)، والبيوتيرونيتريل (Δ) عند 298 كلفن (رموز فارغة) و198 كلفن (رموز ممتلئة).

أعيد نشره بإذن من L. K. Safford و M. J. Weaver، Journal of Electroanalytical Chemistry، 1992، المجلد 331، ص 857. حقوق الطبع والنشر 1992 Elsevier Science Publishers.

6.4 الممانعة الفارادية FARADAIC IMPEDANCE

بعض أفضل الطرق لدراسة معدلات تفاعلات انتقال الإلكترون تتضمن القياس بالتيار المتناوب للممانعة الفارادية، وهي معلمة الدارة المكافئة التي تمثل العائق أمام تدفق التيار بين القطب والمحلول كما في القسم 3.1. وتشمل الممانعة الفارادية كلاً من المعدل المحدود لانتقال الإلكترون ومعدل انتقال المادة الكهروفعالة إلى سطح القطب. وبما أن التيار كما سنرى أدناه من المتوقع أن يتأخر قليلاً عن الجهد المتناوب فإن الممانعة الفارادية ليست مقاومية بحتة وإنما لها مكون سعوي. تعمل الممانعة الفارادية على التوازي مع سعة طبقة المضاعف Cd ويكون هذا التجميع على التوالي مع مقاومة المحلول R كما في الشكل 3.1. في قياسات التوصيلية للمحلول تصمم الخلية بأقطاب كبيرة لزيادة سعة طبقة المضاعف وتقليل الممانعة الفارادية. أما هنا فنحن مهتمون بالمكون الفارادي ولذلك يعتمد العكس. التيارات المنخفضة تقلل هبوط الجهد في المحلول والأقطاب الصغيرة تميل إلى تضخيم المساهمة الفارادية. عملياً يجب الانتباه إلى فصل تأثيرات مقاومة المحلول وسعة طبقة المضاعف عن الممانعة المقاسة ولكننا سنفترض في هذا القسم أن الممانعة الفارادية تقاس مباشرة.

المكونات المقاومية والسعوية Resistive and Capacitive Components

لنفترض أن الممانعة الفارادية مكافئة لمقاومة R_S وسعة C_S على التوالي وأن تياراً جيبياً يمر في الدارة

$$I(t) = I_O \sin \omega t$$

حيث ω هي السرعة الزاوية وهي تساوي اثنين باي مضروبة في التردد بالهرتز. هبوط الجهد هو

$$\phi = I R_S + Q / C_S$$

وبذلك يكون

$$d\phi/dt = R_S\ dI/dt\ \ 1/C_S$$

$$\frac{d\phi}{dt} = R_S\, I_O\, \omega \cos \omega t\ + \frac{I_O}{C_S} \sin \omega t \quad (\ 6.44)$$

ويمكن كتابة حل هذه المعادلة التفاضلية بالشكل

$$\phi(t) = \Delta\phi \sin(\omega t + \varphi) + \phi_{dc}$$

وبالتالي يكون

$$\frac{d\phi}{dt} = \omega\Delta\phi \cos(\omega t + \varphi) = \omega\Delta\phi\ \ (\cos \omega t \cos \varphi + \sin \omega t \sin \varphi)$$

وبمساواة معاملات $\sin \omega t$ و$\cos \omega t$ نحصل على

$$\omega\Delta\phi \quad \sin \varphi = I_O\ /\ C_S$$

$$\omega\Delta\phi \quad \cos \varphi = I_O\ \mathrm{w}\ R_S$$

ومن ثم فإن زاوية الطور φ تعطى بـ

$$\cot \varphi = \cos \varphi / \sin \varphi = \ R_S\ \mathrm{Cs}\ \omega \quad (6.45)$$

والممانعة الفارادية Zf هي

$$|Z_f| = \Delta\phi/\ I_O = \sqrt{(Rs^2 + 1/(\omega^2\ Cs^2))} \qquad (6.45)$$

وهكذا فإن مقدار الممانعة الفارادية يعطى بنسبة مطال الجهد المتناوب إلى مطال التيار المتناوب ويمكن فصل المكونات المقاومية والسعوية إذا كانت زاوية الطور معروفة.

حل مسألة الانتشار Solution of the Diffusion Problem

بالنسبة لعملية القطب

$$\mathbf{O + ne^- \rightleftharpoons\ R}$$

يمكن حل مسألة الانتشار كما في القسم 4.1 باستخدام شرط الحد الدوري

$$I_O\ \sin \omega t = -\mathrm{FA}\ J_O(0,t) = \mathrm{FA}\ J_R(0,t)$$

لنحصل على التعابير الآتية لتركيزات السطح كما في الملحق 4

$$CO(0,t) = CO^* - \frac{I_O\ (\sin \omega t - \cos \omega t)}{F\ A \sqrt{(2\ D_O\ \omega}} \qquad (6.47a)$$

$$CR(0,t) = CR^* + \frac{I_O\ (\sin \omega t - \cos \omega t)}{F\ A \sqrt{(2\ D_R\ \omega}} \qquad (6.47b)$$

تمر تركيزات السطح بتغيرات جيبية ذات مطال يتناسب مع مطال التيار I_O ويتناسب عكسياً مع الجذر التربيعي لكل من w وD. وهكذا فإن مطال تغيرات التركيز يقل بازدياد التردد أو بازدياد معدل الانتشار. لاحظ أن التغير الجيبي في CR(0,t) يكون في طور متعاكس بمقدار مئة وثمانين درجة مع CO(0,t) لأن :

$$\sin \omega t - \cos \omega t = \sqrt{2}\ \sin(\omega t - \pi/4)$$

ويتأخر CR(0,t) بمقدار خمس وأربعين درجة عن التيار.

حساب الممانعة الفارادية Calculation of the Faradaic Impedance

إن توليد هذه التغيرات في التركيز يؤدي إلى ظهور كل من المكونات التبديدية المقاومية والمكونات التفاعلية السعوية في الممانعة الفارادية. ولرؤية كيفية تطورها نحتاج إلى اشتقاق تعبير من أجل dη/dt للمقارنة مع المعادلة 6.44. وبما أن النظام الكهروكيميائي يفترض أنه قريب من حالة الاتزان فإن η تكون صغيرة جداً وأن CO عند الصفر تساوي CO* وCR عند الصفر تساوي CR*. وهكذا يمكن توسيع المعادلة 6.10 مع الاحتفاظ فقط بالحدود من الدرجة الأولى للحصول على:

$$I(t) = I_O\left(\frac{C_O(o,t)}{C_O^*} - \frac{C_R(o,t)}{C_R^*} - \frac{F\eta(t)}{RT}\right)$$

أو

$$\eta(t) = RT/F\ \left(\frac{C_O(o,t)}{C_O^*} - \frac{C_R(o,t)}{C_R^*} - \frac{F\eta(t)}{I_O}\right)$$

ويمكن عندها كتابة المشتق الزمني للكمون الزائد η على الشكل

$$d\eta/dt = R_{CL}\ \frac{dI}{dt} + \beta_o\ \frac{dC_O}{dt} + \beta_R\ \frac{dC_R}{dt} \qquad (6.48)$$

حيث إن مقاومة انتقال الشحنة R_{CL} هي :

$$R_{CL} = \frac{\partial \eta}{\partial I} = -\frac{RT}{FI_O} \qquad (6.49)$$

والمعاملات الأخرى هي:

$$\beta_o = \frac{\partial \eta}{\partial C_O} = -\frac{RT}{FC_O^*} \quad (6.50a)$$

$$\beta_R = \frac{\partial \eta}{\partial C_R} = -\frac{RT}{FC_R^*} \quad (6.50b)$$

ويمكن حساب المشتقات الزمنية للتيار ولـ CO ولـ CR من المعادلات 6.43 و6.47 كما يلي:

$$\frac{dI}{dt} = I_O\ \omega \cos \omega t \quad (6.51)$$

$$\frac{dC_O}{dt} = -\frac{I_O\ \omega\ (\cos \omega t + sin\ \omega t)}{\mathrm{F\ A} \sqrt{(2\ D_O\ \omega}} \quad (6.52a)$$

$$\frac{d\ C_R}{dt} = +\ \frac{I_O \omega\ (\sin \omega t\ -\ \cos \omega t)}{\mathrm{F\ A} \sqrt{(2\ D_R\ \omega}} \quad (6.52b)$$

وبدمج المعادلات 6.48 و6.51 و6.52 نحصل على:

$$d\eta/dt = (R_{CL} + \sigma/\sqrt{w})\ I_O\ \omega \cos \omega t + \sigma\ I_O\ \sqrt{\omega} \sin \omega t \quad (6.53)$$

حيث:

$$\sigma = \frac{1}{FA}\ \left(\frac{\beta_R}{\sqrt{2D_R}} - \frac{\beta_O}{\sqrt{2D_O}}\right)$$

أو باستخدام المعادلات (6.50)

$$\sigma = \frac{RT}{F^2 A}\ \left(\frac{1}{C_R^* \sqrt{2D_R}} + \frac{1}{C_O^* \sqrt{2D_O}}\right) \quad (6.54)$$

وبذلك يمكننا تحديد معلمات الدارة المكافئة R_e وC_s بالمقارنة بين المعادلتين 6.44 و6.53 :

$$R_e = R_{CL} + \sigma/\sqrt{\omega}$$

$$C_s = 1 / (\sigma \sqrt{\omega})$$

أو

$$|Z_f| = \sqrt{(R_{CL}^2 + 2\sigma^2/\omega)}$$

$$\cot \varphi = 1 + R_{CL}\sqrt{\omega/\sigma}$$

يتضح أن الممانعة الفارادية لها مكونان أحدهما مقاومة انتقال الشحنة وهي تتناسب عكسياً مع تيار التبادل I_O وبذلك فهي مقياس لمعدل انتقال الإلكترون والمكون الآخر $\sigma/\sqrt{\omega}$ وهو مرتبط بنقل الكتلة ويساهم بالتساوي في المكونات المقاومية والتفاعلية للممانعة. ويسمى هذا الحد أحياناً ممانعة النقل أو ممانعة واربورغ للتمييز بينها وبين المساهمة الحركية في الممانعة الفارادية. وبالنسبة لعملية انتقال شحنة قابلة للعكس فإن ممانعة النقل تتغلب بحيث يكون $\sigma/\sqrt{w}$ أكبر بكثير من R_{CL} وبالتالي تكون $\cot \varphi$ تساوي واحداً. ولذلك فإن φ تساوي خمساً وأربعين درجة هي معيار للعكسية في تجربة الممانعة الفارادية. وأحد النتائج المباشرة لبطء انتقال الإلكترون هو انخفاض زاوية الطور.

وإذا تم قياس مقدار الممانعة الفارادية |Zf| وزاوية الطور φ فإن المعادلتين 6.57 و6.58 يمكن استخدامهما لفصل المساهمات الناتجة عن نقل الكتلة وعن انتقال الشحنة. وهكذا فقد استخدمت قياسات الممانعة الفارادية بشكل شائع لتحديد ثوابت معدل انتقال الإلكترون.

مثال 6.7

تجربة ممانعة فارادية عند ($w = 2\pi \times 10^3$ rad s^{-1} (1 kHz)، وقطب مؤشر قرصي نصف قطره $r = 1$ mm، ومحلول بتركيز $CO^* = CR^* = 1$ mM, $D_0 = D_R = 10^{-3}$ m^2 s^{-1}, $T = 298$ K ، أعطت $\varphi = 35°$. احسب مكونات ممانعة النقل، وتيار التبادل i0، وثابت سرعة انتقال الإلكترون k0. افترض أن الجهد المستمر قريب جداً من قيمة الاتزان. ما زاوية الطور المتوقعة إذا زاد التردد إلى 10 kHz؟

ملاحظة حول الوحدات والافتراضات المستخدمة في الحسابات أدناه: 1mM اعتُبرت 1×10^{-3} mol L^{-1} = 1 mol m^{-3} (SI) (وحدات SI). مساحة القطب القرصي $A = \pi r^2 = \pi(1 \times 10^{-3}\ m)^2 = 3.1416 \times 10^{-6}$ m^2. عدد الإلكترونات n افترضناه 1.

عند استبدال التركيزات ومعاملات الانتشار ومساحة القطب ودرجة الحرارة في المعادلة (6.54)، نحصل على :

$$\sigma = 3.79\ X\ 10^3 \text{ (units: } \Omega \cdot s^{1/2})$$

$$\sigma\sqrt{\omega} = 478\ \Omega$$

$$C_S = 1/\sigma\sqrt{\omega} = 3.33\mu F$$

باستخدام المعادلة (6.49)، نحصل على :

$$I_O = 1.26\ X\ 10^{-4}\ A$$

والمعادلة (6.11) مع $E = E_e$ تعطي :

$$k_o = 4.1\ x\ 10^{-4}\ ms^{-1}$$

وزيادة التردد بعامل ١٠ تُقلل معاوقة النقل، مما يجعل معاوقة الفارادا أكثر مقاومةً ويُقلل زاوية الطور. بما أن R_{CL} وσ مستقلان عن التردد، فإن المعادلة (٦,٥٨) تُعطي :

$$\cot \varphi = 1 + 0.428\ \sqrt{10}\ = 2.353$$

او $\phi = 23^\circ$.

==========

ملاحظات ختامية

مصطلح النقل $\sigma/\sqrt{\omega}$ يقل بازدياد التردد (لأنه يتناسب مع $1/\sqrt{\omega}$)، لذا تصبح الممانعة الفارادية أكثر مقاومية وتقل زاوية الطور. النتائج العددية أعلاه ناتجة عن افتراضات الوحدات بالنظام الدولي، وخاصة $CO^* = 1\ mol\ m{-}3$.
إذا استُخدمت قاعدة وحدات تركيز مختلفة فإن القيم العددية تتغير تبعاً لذلك، لذلك افتراض وحدات التركيز حاسم لمطابقة عروض رقمية أخرى.

يُجدي القياس المباشر للممانعة الفارادية لنظام في حالة توازن نفعًا عندما يكون كلا مكوني النظام مستقرين كيميائيًا. ومع ذلك، هناك العديد من الحالات التي يكون فيها أحد مكونات زوج الأقطاب الكهربائية محدود الاستقرار، بحيث لا يمكن تحضير محلول يحتوي على كميات معروفة من الأكسجين والروديوم. لا يزال من الممكن استخدام الأفكار العامة لطريقة المعاوقة الفارادية؛ مع ذلك، نبدأ بمحلول يحتوي فقط على الأكسجين (أو الروديوم) ونطبق جهد تيار مستمر لضبط نسبة الأكسجين إلى الروديوم على سطح القطب الكهربائي. ويمكن تطبيق هذا الدمج بين فولتامتري التيار المستمر وطرق المعاوقة الفارادية باستخدام مجموعة متنوعة من أقطاب المؤشرات، ولكن التطبيق الأكثر شيوعًا كان مع قطب الزئبق المتساقط، وهي تقنية تُسمى الاستقطاب المتردد.

القطبية المتناوبة A.C. Polarography

في القطبية المتناوبة، يتم تسليط جهد متناوب جيبي صغير فوق جهد المسح المستمر، ويتم قياس المركبة المتناوبة من تيار الخلية باستخدام كاشف قفل الطور بحيث يمكن تحديد مركبتي التيار المتوافقتين في الطور وخارج الطور بشكل منفصل. وبعبارة أخرى، يتم تضمين جهد الخلية بمقدار AE ويتم قياس التعديل الناتج في التيار Ai. وعند قيم صغيرة من AE، يجب أن يقارب البولاروغرام المتناوب المشتق الأول للبولاروغرام المستمر. ويكون جهد التضمين المتناوب عادة في مجال الترددات السمعية، تقريبًا من 10 هرتز إلى 10 كيلوهرتز، وبسعة مقدارها 5–10 ميلي فولت. وفي التطبيق العملي، يتذبذب التيار المتناوب مع نمو القطرة وانفصالها، ويتم عادة قياس التيار عند أقصى حجم للقطرة، أي مباشرة قبل سقوطها([1]).

[1] بديلًا عن ذلك، يمكن تحديد مقدار التيار المتناوب وزاوية الطور. كما يمكن تطبيق طرق تحويل فوريه على القطبية المتناوبة. وللمزيد من التفاصيل حول نظرية وممارسة القطبية المتناوبة، انظر Smith 18.

ويمكننا اشتقاق منحنى التيار المتناوب مقابل الجهد المستمر لعملية انعكاسية من نتائج مناقشتنا لممانعة الفارادا. وإذا كانت العملية انعكاسية، فإن مقاومة انتقال الشحنة تكون مهملة، ووفقًا للمعادلة 6.57 تكون الممانعة الفارادية:

$$|Z_f| = \sigma \sqrt{(2/\omega)}$$

وبصورة عامة، فإن تراكيز السطح CO(0,t) و CR(0,t) ستكون مختلفة جدًا عن قيمها في المحلول الحجمي. ومع ذلك، فإن التذبذبات الجيبية تكون حول قيم متوسطة يحددها الجهد المستمر. وهكذا يمكننا استبدال CO* و CR* في المعادلة 6.54 بالقيم المتوسطة المعطاة في المعادلات 4.3، والتي يمكن إعادة كتابتها بصيغة أكثر اختصارًا باستخدام المعامل

$$\theta = \exp [F(E - E_{1/2}) / RT]$$

وتكون تراكيز السطح المتوسطة عندما $0 = C_R^*$ كما يلي:

$$C_O (0,t) = C_O^* / (1 + \theta)$$

$$C_R (0,t) = C_O^* \, \theta \frac{\sqrt{D_O/D_R}}{1 + \theta}$$

وبتعويض هذه العلاقات في المعادلة 6.54 بدلًا من C_O^* و C_R^* نحصل على :

$$|Z_f| = \frac{RT}{F^2 A C_O^* \sqrt{D_O \omega}} \frac{(1+\theta)^2}{\theta}$$

وإذا كان الجهد

$$E(t) = E_{dc} + \Delta E \sin(\omega t)$$

فإن المركبة المتناوبة من التيار تكون:

$$I(t) = I_O \sin(\omega t + \pi/4)$$

لأن $\cot \varphi = 1$ عندما $\theta = 0$. ويكون مقدار التيار

$$I_O = \frac{\Delta E}{|Z_f|}$$

أو

$$I_O = \frac{F^2 A C_O^* \sqrt{D_O \omega}\, \Delta E}{RT} \frac{\theta}{(1+\theta)^2} \qquad (6.59)$$

وعلى الرغم من إمكانية صياغة المسألة لأخذ تمدد القطرة الكروية في قطب الزئبق المتساقط بالحسبان، إلا أنه غالبًا ما يكون من الأنسب إجراء التصحيحات المطلوبة تجريبيًا من خلال تحديد نسبة التيار المتناوب إلى التيار المستمر المقاس لنفس زمن سقوط القطرة وفي نفس المحلول. وباستخدام معادلة كوترل لـ I_D نحصل على :

$$I_O / I_D = \frac{F\sqrt{\pi\omega t\ \Delta E\theta}}{RT\ (1+\theta)^2} \qquad (6.60)$$

ويكون التيار عند $E = E_{1/2}$ عندما $\theta = 1$

$$I_P = \frac{F^2 A\, C_O^* \sqrt{D_O \omega\ \Delta E}}{4RT}$$

ويمكن رؤية شكل منحنى التيار مقابل الجهد بصورة أوضح بالنظر إلى النسبة I / Ip:

$$I / I_P = 4\theta / (1 + \theta)^2$$

ويمكن عكس النسبة وكتابتها على الصورة

$$I_P / I = (1 + \theta)^2 / 4\theta$$

أو

$$(I_P - I) / I = (1 - \theta)^2 / 4\theta$$

وبأخذ الجذر التربيعي وطرح المعادلتين نحصل على :

$$\sqrt{\frac{I_P}{I}} - \sqrt{\frac{I_P - I}{I}} = \sqrt{\theta}$$

وبأخذ اللوغاريتمات، نحصل على :

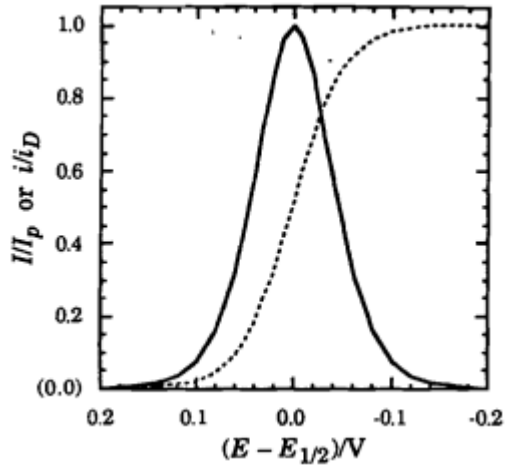
$$E = E_{1/2} \pm (2RT / F) \ln \left[\sqrt{\frac{I_P}{I}} - \sqrt{\frac{I_P - I}{I}}\right] \qquad (6.61)$$

وتصف هذه المعادلة شكل بولاروغرام التيار المتناوب لنظام انعكاسي كما هو موضح في الشكل 6.19. وقد تضمن اشتقاق المعادلتين 6.59 و 6.61 افتراض أن ΔE صغير، حوالي 5–10 ميلي فولت. وعند قيم أكبر لسعة التعديل، ينكسر التناسب بين تيار القمة و ΔE ولا يعود جهد القمة مساويًا لـ $E_{1/2}$.

وعند التراكيز المنخفضة للمادة الفعالة كهربائيًا، لا يعود إسهام السعة المزدوجة مهملًا. ولكن لأن المركبتين المقاومية والسعوية للتيار المتناوب متعامدتان بزاوية 90 درجة، فإن الكشف الحساس للطور لتيار a.c يمكنه اختيار المركبة المقاومية ورفض إسهام تيار شحن السعة بشكل شبه كامل. ولذلك فإن حساسية القطبية المتناوبة عالية جدًا، ويمكن مقارنتها بقطبية النبضة التفاضلية. ويمكن تحقيق انتقائية أفضل للمركبة المقاومية، وبالتالي حساسية تحليلية أعلى، باستخدام تقنية التوافق الثاني للتيار المتناوب.

وتصف هذه المعادلة شكل بولاروغرام التيار المتناوب لنظام انعكاسي، كما هو موضح في الشكل 6.19. وقد تضمن اشتقاق المعادلتين (6.59) و(6.61) الافتراض بأن قيمة (ΔE) صغيرة (5-10 mV عمليًا). وعند قيم أكبر لسعة التعديل، ينكسر التناسب بين تيار القمة و-ΔE، ولا يعود جهد القمة مساويًا لـ ($E_{1/2}$).

وعند التراكيز المنخفضة للمادة الفعالة كهربائيًا، لا يعود إسهام سعة طبقة المضاعف مهملًا. لكن، نظرًا لأن المركبتين المقاومية والسعوية للتيار المتناوب متعامدتان بزاوية 90°، فإن الكشف الحساس للطور للتيار المتناوب يستطيع اختيار المركبة المقاومية ورفض إسهام تيار شحن السعة بشكل شبه كامل. ولذلك فإن حساسية البولاروغرافيا المتناوبة جيدة جدًا، ويمكن مقارنتها بطرق النبضة التفاضلية. كما يمكن الحصول على انتقائية أفضل للمركبة المقاومية، وبالتالي حساسية تحليلية أعلى، باستخدام التيار المتناوب من التوافق الثاني.



الشكل 6.19 مقارنة لأشكال الموجات البولاروغرافية المتناوبة والمستمرة الانعكاسية.

في القطبية المتناوبة ذات التوافق الثاني، يتم كشف التيار المتناوب عند ضعف تردد التضمين. ونظرًا لأن الممانعة الفارادية غير خطية، فإن إشارة التوافق الثاني تكون كبيرة جدًا، بينما يعطي الإسهام السعوي للطبقة المزدوجة شبه الخطي مقدارًا صغيرًا جدًا من التيار عند التوافق الثاني. وتشبه منحنيات القطبية المتناوبة ذات التوافق الثاني المشتق الثاني للموجة البولاروغرافية المستمرة. وكما أن درجة الفصل في البولاروغرام المتناوب أو النبضي التفاضلي أفضل من المستمر، يتحقق مزيد من التحسن في الفصل في القطبية المتناوبة للتوافق الثاني.

مثال 6.8

احسب نسبة سعة تيار القمة في البولاروغرام المتناوب إلى التيار المحدود بالانتشار في القياس المستمر. افترض سعة تضمين مقدارها 5 ميلي فولت، وتردد تضمين 1 كيلوهرتز، وزمن سقوط قطرة 5 ثوان.

عند جهد القمة يكون $\theta = 1$ بحيث تصبح المعادلة 6.60

$$\frac{I_P}{I_D} = \frac{F\Delta E}{4RT}\sqrt{\pi\omega t}$$

وبتعويض القيم نحصل على :

$$\frac{I_P}{I_D} = 15.3$$

وبما أن الإشارة المتناوبة يمكن تضخيمها بمضخم مضبوط، فإن نسبة الإشارة إلى الضوضاء لتيار قمة البولاروغرافيا المتناوبة تكون عالية جدًا.

حتى الآن افترضنا سلوك نرنستي في مناقشة القطبية المتناوبة، ولكن إحدى أهم تطبيقات التقنية هي قياس ثوابت معدل انتقال الإلكترون. ويبدو البولاروغرام المتناوب انعكاسيًا عندما $1 << \sqrt{\omega D_O / k_o}$. وعندما يكون معدل انتقال الإلكترون أبطأ أو يكون التردد أعلى، تنخفض قمة البولاروغرام المتناوب وتتسع وتصبح غير متماثلة إلى حد ما. ويمكن عندئذٍ التعبير عن التيار كما يلي:

$$I(\omega t) = I_O' \sin(\omega t + \varphi)$$

حيث

$$I_O' = I_O \, G(\omega) \left[\alpha \, (1 + 1/\theta) \frac{C_O(o)}{C_O^*} + \beta (1 + \theta) \frac{C_R(o)}{C_O^*}\right] \qquad (6.62)$$

$$G(\omega) = \sqrt{\frac{2}{1+(1+\sqrt{2\omega/\lambda})^2}} \qquad (6.63)$$

α و β هما معاملا الانتقال الكاثودي والأنودي، I_O معطى في المعادلة 6.59، و λ في المعادلة 6.38،

$$\lambda = \frac{k_o}{\sqrt{D}} (\theta^{-\alpha} + \theta^{\beta})$$

وقد افترضنا مرة أخرى معاملات انتشار متساوية للنوعين O و R. وإذا استخدمنا المعادلات 6.36 لتراكيز السطح، يصبح الحد بين الأقواس في المعادلة 6.62

$$I + (\alpha/\theta - \beta) \frac{F(\lambda\sqrt{t})}{\lambda\sqrt{\pi t}}$$

حيث إن $F(\lambda\sqrt{t})$ معطاة في المعادلة 6.37 و τ هو زمن سقوط قطرة قطب الزئبق المتساقط. وتُعطى زاوية الطور بـ φ

$$\varphi = \cot^{-1} \sqrt{2} \, \omega / \lambda] \qquad (6.64)$$

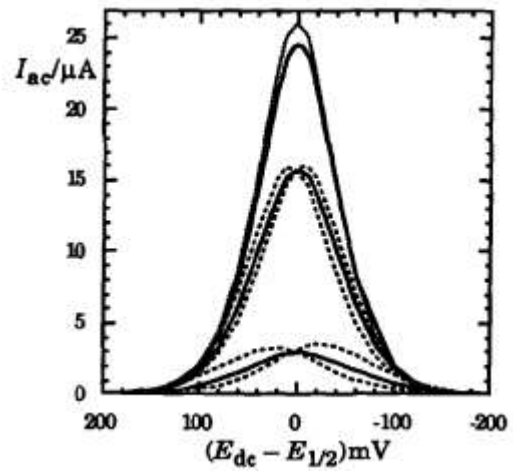
وهذه المعادلات معقدة بما يكفي لجعل الرسوم البيانية أكثر فائدة في فهم سلوك النظام. ولذلك تظهر تيارات القطبية المتناوبة المحسوبة باستخدام المعادلتين 6.62 و 6.63 لقيم مختلفة من k_o و α كدوال في E_{dc} في الشكل 6.20.

وعندما تكون عملية انتقال الإلكترون سريعة بما يكفي لجعل الموجة البولاروغرافية المستمرة تظهر انعكاسية، يكون $1 << \sqrt{\frac{\omega}{\lambda}}$ ويختزل الحد بين الأقواس في المعادلة 6.62 إلى 1. وتتراوح الدالة $G(\omega)$ بين 1 عندما $\frac{F(\lambda\sqrt{t})}{\lambda\sqrt{\pi t}} \approx 0$

وبين $\lambda\sqrt{\omega}$عند الترددات العالية أو ثوابت المعدل البطيئة. ويبيّن الشكل 6.21 التغير المتوقع في تيار القمة مع التردد عندما $\alpha = 0.5$. وبما أن I_O يتناسب مع $\sqrt{\omega}$، يصبح التيار المتناوب غير تابع للتردد عند الترددات العالية. وعلى الرغم من أن هذا الشرط قد لا يكون ممكنًا عمليًا، إلا أنه يمكن غالبًا استقراء البيانات التجريبية إلى تردد لانهائي، حيث يكون التيار المتناوب عند $E = E_{1/2}$ (تيار القمة عندما $\alpha = 0.5$)، مقسومًا على تيار الانتشار المستمر، معطى بـ

$$(\frac{I_P}{I_D})_{Omm} = \frac{F}{2RT}\sqrt{\frac{\pi t}{D}\,\Delta E\, k_o} \quad (6.65)$$

ويمكن أيضًا استخراج ثابت معدل انتقال الإلكترون من زاوية الطور. ووفقًا للمعادلة 6.64 فإن $\cot\varphi$ يتناسب خطيًا مع $\omega\sqrt{2\omega}$ / . وإذا كان $\alpha = 0.5$، تكون قمة التيار مناظرة لـ $\varphi = 1$ بحيث تختزل المعادلة 6.38 إلى $\lambda = 2\,k_o$ / √D. وبالتالي يجب أن يكون تمثيل $\cot\varphi$ مقابل $\sqrt{\omega}$ ذا تقاطع عند التردد الصفري مقداره 1 وميل مقداره $\sqrt{\frac{D}{2}}/k_o$.



الشكل 6.20 تيار المتناوب مقابل الجهد المستمر عند $k_o = \infty$ (منحنى منقط) وللقيم 10^{-2} و 10^{-3} و 10^{-4} متر ثانية$^{-1}$ (منحنيات متصلة من الأعلى إلى الأسفل) عندما $\alpha = 0.5$. وتمثل المنحنيات المتقطعة $k_o = 10^{-3}$ و 10^{-4} متر ثانية$^{-1}$ ولكن عند $\alpha = 0.25$ (قمم منتقلة نحو الجهود الموجبة) أو $\alpha = 0.75$ (قمم منتقلة نحو الجهود السالبة). المعاملات الأخرى هي $D = 2 \times 10^{-5}$ متر مربع ثانية$^{-1}$، $t = 10^{-3}$ ثانية، $A = 3.5$ مم^2، $CO^* = 1$ ملي مولاري، $\omega = 2500$ ثانية$^{-1}$، و $\Delta E = 5$ ميلي فولت.

مثال 6.9

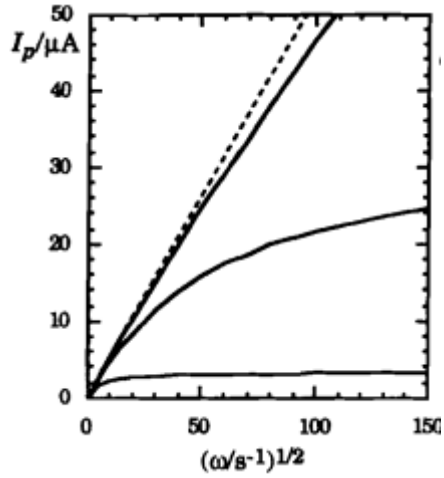
استخدم Dietz و Peover القطبية المتناوبة لدراسة معدل اختزال الترانس ستيلبين و 2،4،6-تراي ميثيل ترانس ستيلبين و 2،4،6،2′،4′،6′-هيكساميثيل ترانس ستيلبين في محاليل N,N-ثنائي ميثيل فورماميد. وقد رُسمت زاوية

الطور φ المقاسة باستخدام جسر ممانعة على شكل cot φ مقابل $\omega^{1/2}$ في الشكل 6.22. ومع وجود معاملات الانتشار المقاسة تحت الشروط نفسها، استُخدمت ميول المنحنيات مع المعادلة 6.64 لحساب ثوابت معدل انتقال الإلكترون، فكانت النتائج:

الترانس ستيلبين $k_o = 1.2 \times 10^{-2}$ متر ثانية$^{-1}$

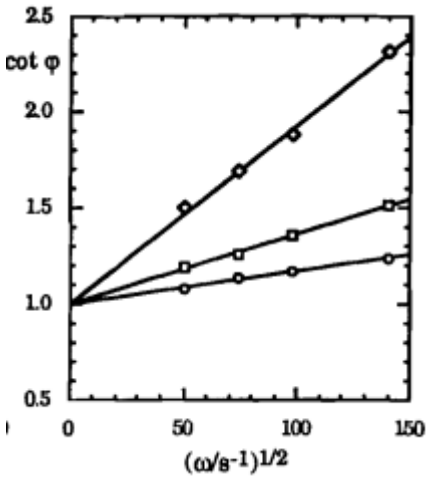
التراي ميثيل ترانس ستيلبين $k_o = 5.2 \times 10^{-3}$ متر ثانية$^{-1}$

الهيكساميثيل ترانس ستيلبين $k_o = 1.8 \times 10^{-3}$ متر ثانية$^{-1}$



شكل 6.21

اعتماد شدة تيار القمة في الاستقطابية المتناوبة على التردد عند $k_o = \infty$ (الخط المتقطع) وعند $k_o =$ 0.01 و0.001 و0.0001 م·ث$^{-1}$. القيم الأخرى للمعاملات كما في الشكل 6.20.



شكل 6.22

منحنيات cot θ مقابل $\omega^{1/2}$ لتيارات الاستقطابية المتناوبة المقاسة لمركبات trans-stilbene (دائرة مفتوحة)، وtrimethyl-trans-stilbene (مثلث)، وhexamethyl-trans-stilbene (دائرة ممتلئة).

أعيد نشره بإذن من R. Dietz و M. E. Peover، مجلة مناقشات جمعية فاراداي 1968، العدد 45، الصفحة 154، حقوق النشر 1968 لجمعية الكيمياء الملكية.

الاعتماد الترددي لتيار القمة في البولاروغرافيّة المتناوبة يوضَّح في الشكل 6.21 للأنظمة ذات $k_o = \infty$ (الخط المتقطع) وللقيم $k_o =$ 0.01 و0.001 و0.0001 م·ث$^{-1}$، مع بقاء بقية المعاملات كما في الشكل 6.20.

ويمثل الشكل 6.22 رسوماً بيانية لقيم cot θ مقابل $\omega^{1/2}$ للتيارات البولاروغرافية المتناوبة المقاسة لكل من الترانس-ستايلبين، والستايلبين ثلاثي الميثيل، والستايلبين سداسي الميثيل. وقد لاحظ ديتز وبيوفر أنّ طاقات التنشيط، عند مقارنتها بالقيم المقاسة عند –20 °م، كانت متقاربة للستايلبين ومشتقاته الميثيلية، بنحو 20 كيلوجول لكل مول. لذلك اقترحا أن الانخفاض في k_o عند زيادة الاستبدال بالميثيل يعود إلى المتطلبات الفراغية لوضعية الجزيء على

سطح القطب قبل انتقال الإلكترون، أي إلى تغيّر أنطرة التنشيط. ويبدو أن انتقال الإلكترون إلى الترانس-ستايلبين ممكن عبر عدد أكبر من الوضعيات الجزيئية مقارنة بالمشتقات المعيقة فراغياً.

تفاعلات كيميائية مقترنة Coupled Chemical Reactions

من حيث المبدأ يمكن استخدام البولاروغرافيا المتناوبة لقياس معدلات الكثير من التفاعلات الكيميائية المقترنة بعمليات انتقال الإلكترون. إلا أن هذه التقنية لم تُستخدم على نطاق واسع مثل طرق الانعكاس التي جرى تناولها، ويرجع ذلك أساساً إلى أنها ليست مناسبة بسهولة للاستخدام النوعي في توصيف الأنظمة؛ إذ غالباً ما تنشأ القياسات الكمية من دراسات نوعية تستخدم طرائق أقل دقة. ومع ذلك، تظل البولاروغرافيا المتناوبة أفضل الطرق لقياس ثوابت السرعة بدقة في الأنظمة الموصوفة جيداً، ولا سيما عند المعدلات السريعة جداً.

إن التعبيرات النظرية للتيار البولاروغرافي المتناوب معقدة للغاية وتتضمن تكاملات يجب حسابها عددياً، ومع أنّ ذلك ممكن، إلا أنّ قياس زاوية الطور أسهل عملياً، إذ يمكن التعبير عنها بدالّة تحليلية في ثوابت السرعة والجهد والتردد. كما أن زاوية الطور لا بُعدية ولا تعتمد على مساحة القطب أو هندسته. وبالنسبة لخطوة كيميائية لا انعكاسية تتبع انتقال الإلكترون يمكن إظهار أن:

$$\cot\theta = V/U \qquad (6.66)$$

حيث:

$$V = \frac{\sqrt{2\omega}}{\lambda} + \frac{1+G_+(\frac{k}{\omega})\phi}{1+\phi} \qquad (6.67a)$$

$$U = \frac{1+G_-(\frac{k}{\omega})\phi}{1+\phi} \qquad (6.67b)$$

مع

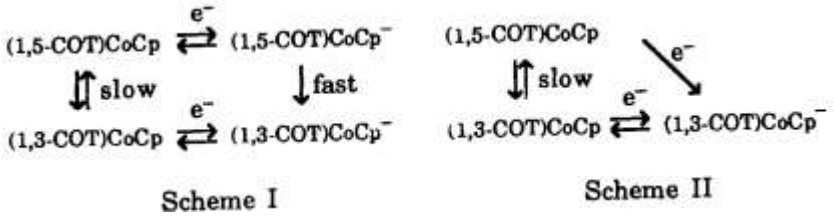
$$G_1\, k/\omega = \left(\frac{\sqrt{1}+(k/\omega)^2 \pm k/\omega}{1+(k/\omega)^2}\right)^{1/2} \qquad (6.68)$$

وتمثل λ ما ورد في المعادلة 6.38. وتؤدي الإضافة في $G_{\pm}$ (k/ω) إلى ظهور نتوء في منحنى cot θ مقابل $\sqrt{\omega}$ عند ω/k = 0.39. فإذا كان انتقال الإلكترونات سريعاً بما يكفي، يمكن تمييز هذا النتوء بسهولة وتحديد ثابت سرعة الخطوة الكيميائية ببساطة، أما إذا كان انتقال الإلكترون بطيئاً بحيث يسهم بمنحدر ملحوظ في غياب الخطوة الكيميائية، فإن النتوء قد يظهر فقط كتغير في المنحدر.

مثال 6.8

درس موراشيفسكي وجايغر اختزال معقد (COT)CoCp باستخدام تقنيات البولاروغرافيا المباشرة والمتناوبة والڤولتميترية الدورية. وأظهرت السايكلوڤولتميتريا لمنظومة (COT)CoCp في DMF قمتين كاثوديتين عند −1.82 و−2.05 فولت مقابل SCE، تعودان إلى المتماكبين المرتبطين عبر روابط 1,3 و1,5 على الترتيب. وبما أن تيارات القمم تتناسب مع التركيز، فإن نسبة تيارات القمم تعطي ثابت الاتزان K الذي بلغت قيمته 3.3 عند 298 كلفن و1.46 عند 343 كلفن، مع $\Delta H^\circ = -13$ كيلوجول لكل مول. وفي المسح العكسي ظهرت قمة أنودية واحدة تعود

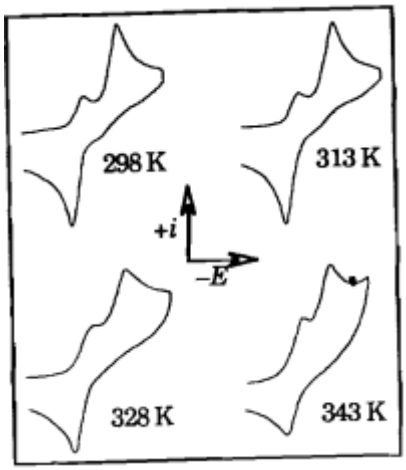
إلى أكسدة الأنيون الجذري لمتماكب 1,3. وبالتكرار الدوري للمسح تزداد قمة 1,3 على حساب قمة 1,5 حتى يصبح المنحنى شبه انعكاسي حوالي −1.82 فولت، مع بقاء أثر ضئيل للقمة السالبة الأكثر. ويبدو أن متماكب 1,5 لا وجود له عند صورة الأنيون $^{-}$(COT)CoCp .



Scheme I Scheme II

يمكن تفسير النتائج بإحدى آليتين:

في الآلية الأولى، يُفترض أن انتقال الإلكترون إلى المتماكب 1,5 انعكاسي لكنه يتأثر بإزومرة سريعة جداً للأنيون الجذري إلى المتماكب الأكثر استقراراً 1,3. وفي الآلية الثانية يُفترض أن الإزومرة تحدث تزامنياً مع انتقال الإلكترون. وإذا كانت الآلية الثانية صحيحة، فمن المتوقع أن يكون انتقال الإلكترون إلى المتماكب 1,5 أبطأ، وهو ما تؤكده البولاروغرافيا المتناوبة؛ إذ تكون قمة اختزال 1,5 أصغر بكثير من قمة 1,3.



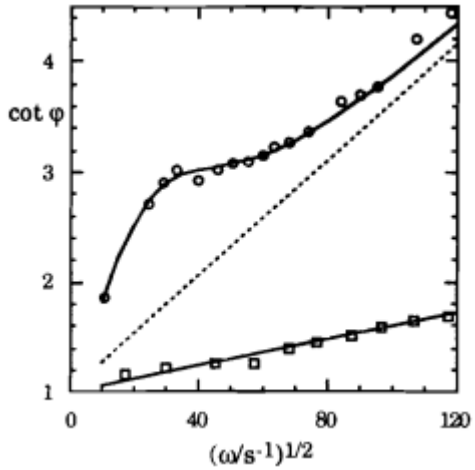
شكل 6.23

منحنيات الفولتمترية الدورية عند قطرة زئبق معلّقة (معدل المسح 19 فولت·ث$^{-1}$) لمركب (COT)CoCp في محلول DMF عند درجات حرارة مختلفة.

أُعيد نشره بإذن من J. Moraczewski و W. E. Geiger، مجلة الجمعية الكيميائية الأمريكية 1981، العدد 103، الصفحة 4779، حقوق النشر 1981 للجمعية الكيميائية الأمريكية.

وقد أظهرت رسومات cot θ مقابل $\omega^{1/2}$ خطية جيدة حتى نحو 200 هرتز، مع انحدار يشير إلى أن انتقال الإلكترون إلى 1,5 أبطأ بعشر مرات مقارنة بـ1,3. لاحقاً، وباستخدام التحويل السريع للفوريه أُنجز قياس عند ترددات أعلى، وأعطت البيانات خطاً مستقيماً جيداً للمتماكب 1,3 بقيمة $k_o = 2.8 \times 10^{-3}$ م·ث$^{-1}$، بينما أظهرت بيانات 1,5 سلوكاً حركياً محكوماً عند الترددات المنخفضة وتتقارب نحو السلوك الخطي عند الترددات العالية، مما يشير إلى $k_o = 6 \times 10^{-4}$ م·ث$^{-1}$ مع خطوة كيميائية لاحقة ثابتها k = 2000 ث$^{-1}$.

وتدل هذه النتائج على ضرورة الحذر عند تفسير ثوابت انتقال الإلكترون؛ فقد يظهر ثابت السرعة بطيئاً لا لبطء خطوة انتقال الإلكترون، بل لوجود خطوة كيميائية سريعة جداً مقترنة بها.



شكل 6.24

منحنيات cot θ مقابل $\omega^{1/2}$ لتيارات الاستقطابية المتناوبة المقاسة لمركب (COT)CoCp في محلول DMF. تمثل المربعات والدوائر الإيزومرين 1,3- و1,5- على التوالي. الخط المتقطع يمثل $k_o = 6 \times 10^{-4}$ م·ث$^{-1}$.

أعيد نشره بإذن من M. Grzeszczezuk وD. E. Smith وW. E. Geiger، مجلة الجمعية الكيميائية الأمريكية 1983، العدد 105، الصفحة 1772، حقوق النشر 1983 للجمعية الكيميائية الأمريكية.

الڤولتميترية A.C. الدورية AC. Cyclic Voltammetry

يُعد الجمع بين طرائق البولاروغرافيا المتناوبة والڤولتميترية الدورية تطوراً تقنياً حديثاً. إذ يُطبق جهد مثلثي منخفض التردد مُضافاً إليه جهد جيبي صغير السعة وعالي التردد، ويُقاس التيار المتناوب عند تردد الإشارة الجيبية. وتملك الطريقة مزايا البولاروغرافيا المتناوبة دون اقتصارها على قطرة الزئبق؛ إذ يمكن استخدام الأقطاب الثابتة، ما يجعل النظرية أبسط. ويؤدي انخفاض أهمية تيار شحن طبقة double-layer إلى تحسين القياسات الكمية. وقد بين بوند وزملاؤه أن نظرية البولاروغرافيا المتناوبة صالحة تقريباً بلا تعديل ما دام تردد الموجة المثلثية أقل بكثير من التردد الجيبي، ولذلك تكون المعادلات 6.62 إلى 6.64 صالحة للتطبيق على الڤولتميترية A.C. الدورية.

وتُظهر الڤولتميترية المتناوبة الدورية قمماً تيارية في المسح الكاثودي والأنودي للعمليات القابلة للانعكاس أو شبه القابلة للانعكاس زمنياً. وتعتمد قيم القمم ومواقعها على ثابت سرعة انتقال الإلكترون k_o وعلى معامل الانتقال α، والذي يسهل تقديره بدقة بهذه الطريقة. كما يمثّل الصفر التياري بعد القمة مرجعاً واضحاً يسهل معه تحديد التيار بدقة مقارنة بالڤولتميترية التقليدية.

وتُعد هذه التقنية مناسبة جداً لدراسة عمليات EC، إذ يمكن قياس نسبة قمم التيار في المسح الأمامي والعكسي بدقة، وهي نسبة بالغة الحساسية لثابت سرعة الخطوة الكيميائية التابعة.

المسائل

6.1 أظهر أن أياً من المعادلتين (a6.11) أو (b6.11) يمكن إعادة ترتيبه (بمساعدة معادلة نرنست) للحصول على:

$$I_O = \text{FA } k_o \, C_O^{\beta} \, C_R^{\beta}$$

6.2 اشتق معادلة للتيار، مشابهة للمعادلة (6.30)، للحالة التي يكون فيها كل من C_O^* وC_R^* غير معدومين.

6.3 اشتق المعادلتين (6.23) انطلاقاً من المعادلتين (6.4) و(6.11).

6.4 أثبت أن البيانات التي نوقشت في المثال 6.2 منسجمة مع الآلية البسيطة

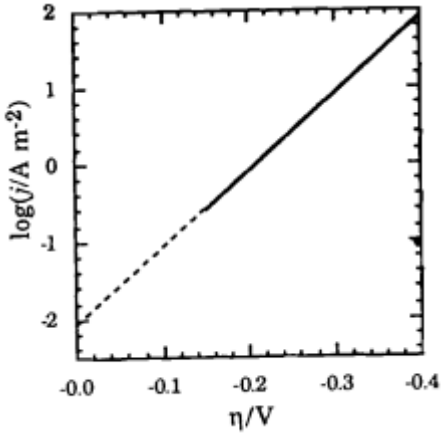
$$Mn^{3+} + e^- \leftrightarrow Mn^{2+}$$

عند إخضاعها للتحليل الأكثر شمولاً الوارد في المثال 6.3.

6.5 يُظهر الشكل 6.25 مخطط تافل لاختزال $H^+(aq)$ في محلول HCl تركيزه 0.1 مولاري عند قطب من النيكل بوجود 1 بار من $H_2(g)$ عند 20°م.

(a) احسب كثافة تيار التبادل j_o ومعامل الانتقال الظاهري.

(b) احسب ثابت معدل انتقال الإلكترون k_o.



الشكل 6.25

مخطط تافل لاختزال $H^+(aq)$ في محلول HCl تركيزه 0.1 مولاري عند قطب من النيكل

6.6 اشتق المعادلتين (6.26) بطريق بديل تُحسب فيه أولاً المشتقات

$$\left(\frac{\partial \ln i_o}{\partial \ln C_O}\right)_{C_R} \; and \; \left(\frac{\partial \ln i_o}{\partial \ln C_R}\right)_{C_O}$$

6.7 وجد كل من بوكرس ودرازيتش ودِسبيك (انظر المثال 6.4) أن كثافة تيار التبادل لأكسدة الحديد تعتمد على تركيز Fe^{+2} وفق العلاقة

$$\frac{\partial \ln |j_o|}{\partial \ln[Fe^{+2}]} = 0.8$$

أظهر أن الآلية الواردة في المثال 6.4 تؤدي إلى :

$$\frac{\partial \ln |j_o|}{\partial \ln c_O} = 1\text{-}\alpha/2$$

وبالتالي فهي منسجمة مع النتيجة التجريبية.

6.8 إن تيار التبادل لاختزال من نوع EE بحيث يكون $E_2° \gg E_1°$ وكانت خطوة انتقال الإلكترون الأولى هي المحددة للمعدل يُعطى بالمعادلات (6.27)، ويُعطى التيار الأنودي بمعادلة باتلر-فولمر بمعامل انتقال ظاهري β_{app} = 1. اشتق تعابير مماثلة للحالة التي تكون فيها خطوة انتقال الإلكترون الثانية هي المحددة للمعدل.

6.9 تعطي المعادلة (6.33) جهد نصف الموجة لموجة لا انعكاسية عندما يكون $k_o \gg k_D$ / . أما الموجات شبه الانعكاسية فيجب حساب $E_{1/2}$ لها من المعادلة (6.31).

(a) احسب $E_{1/2}° - E$ عندما $k_o k_D$= وعندما $\alpha = 0.5$.

(b) ما أكبر قيمة لنسبة $k_o k_D$ / بحيث تعطي المعادلة (6.33) قيمة $E_{1/2}° - E$ بدقة ضمن 1mV؟

6.10 معيار تومِس لموجة انعكاسية أحادية الإلكترون هو $\Delta E = E_{1/4} - E_{3/4} = 56.5$ mV عند 25°م.

(a) احسب ΔE لعدة قيم من $k_o k_D$ / في المجال 0.1 إلى 2 باستخدام المعادلة (6.31) مع $\alpha = 0.5$، وارسم ΔE مقابل $\log(k_o / k_D)$.

(b) أعطت فولتاموغرافية r.d.e قيمة $\Delta E = 75$ mV بعد التصحيح لتأثير مقاومة المحلول. فإذا كان $\nu = 10^{-6}$ $m^2\ s^{-1}$ و$D = 10^{-9}\ m^2\ s^{-1}$ و$\omega = 500\ s^{-1}$، فما القيمة التقريبية لـ k_o؟

6.11 :

(a) أظهر أن شحنة الكرونوكولومترية لنبضة جهد في تجربة خطوة الجهد (انظر مسألة 4.11) تتضمن خطوة انتقال إلكترون بمعدل محدود هي

$$Q = FA\ CO^*\ k\ \lambda^{-2}\ \{\ \exp(\lambda^2 t)[1 - \mathrm{erf}(\lambda\sqrt{t})] + 2\ \lambda\ \sqrt{t}\ /\pi - 1\ \}$$

حيث λ معطاة بالمعادلة (6.38). الإشارة: أكمل تكامل المعادلة (6.39) بالتجزئة.

(b) عند الأزمنة الطويلة بما يكفي، يضمحل الحد الأول داخل القوسين ويصبح Q خطياً في $\sqrt{t}$. الجزء الخطي من مخطط Q مقابل $\sqrt{t}$ يمكن مده إلى $t = 0$ أو إلى $Q = 0$. استخرج تعبيراً لـ Q عند مده إلى $t = 0$ وتعبيراً لـ t عند مده إلى $Q = 0$. ثم صف كيف يمكن استخدام مثل هذه البيانات للحصول على ثابت معدل انتقال الإلكترون k_o.

6.12 تم الحصول على البيانات التالية لتجربة كرونوكولومتري لخطوة الجهد. كان المحلول يحتوي على 1mM من O الذي يُختزل بإلكترون واحد، وكانت خطوة الجهد إلى $E = E° - 50$ mV.

افترض $DO = 10^{-9}\ m^2\ s^{-1}$، $\alpha = 0.5$، $A = 3.1 \times 10^6\ m^{-1}$.

الزمن /ث	1	3	5	7	9
الشحنة / Q mC	3.81	3.33	2.78	2.10	1.13

ارسم Q مقابل $\sqrt{t}$، مدد إلى $Q = 0$، وقدّر ثابت معدل انتقال الإلكترون k_o باستخدام المعادلات المستنتجة في المسألة 6.11.

6.13 اشتق تعابير (معادلات) مركبتي المقاومة والسعة لممانعة الفاراديك بدلالة |Zf| وφf.

: 6.14

(a) أظهر أن المعادلة (6.58) يمكن اشتقاقها (حتى عامل ضربي) عبر اشتقاق معادلة هيروفِسكي-إلكوفيتش للحصول على di/dE.

(b) ما عرض نصف الارتفاع لموجة استقطابية متناوبة انعكاسية أحادية الإلكترون؟

: 6.15

(a) أوجد شكل الاستقطابية المتناغمة الثانية عبر حساب d^2i / dE^2 وارسم هذا المقدار مقابل Edc.

(b) ما عرض الموجة (بين قيم التيار القصوى) لموجة متناغمة ثانية انعكاسية أحادية الإلكترون؟

6.16 بالنظر إلى الأزمنة المتاحة للتقنيات التجريبية المختلفة (§5.1)، وافتراض $D = 10^{-9}\ m^2\ s^{-1}$ و $v =$ $10^{-3}\ m^2\ s^{-1}$ و$\alpha = 0.5$، ما أسرع ثابت معدل انتقال إلكترون k_o يمكن قياسه لاختزال بسيط أحادي الإلكترون باستخدام:

(a) كرونوأمبيرومتري خطوة الجهد عند $(E - E° = -0.2\ V)$؟

(b) فولتامترية RDE؟

(c) الاستقطابية المتناوبة A.C. polarography؟

6.17 اشتق المعادلة (6.34) للتيار في عملية EE غير انعكاسية.

المراجع REFERENCES

(Reference numbers preceded by a letter, e.g. (E5), refer to a book listed in the Bibliography.)

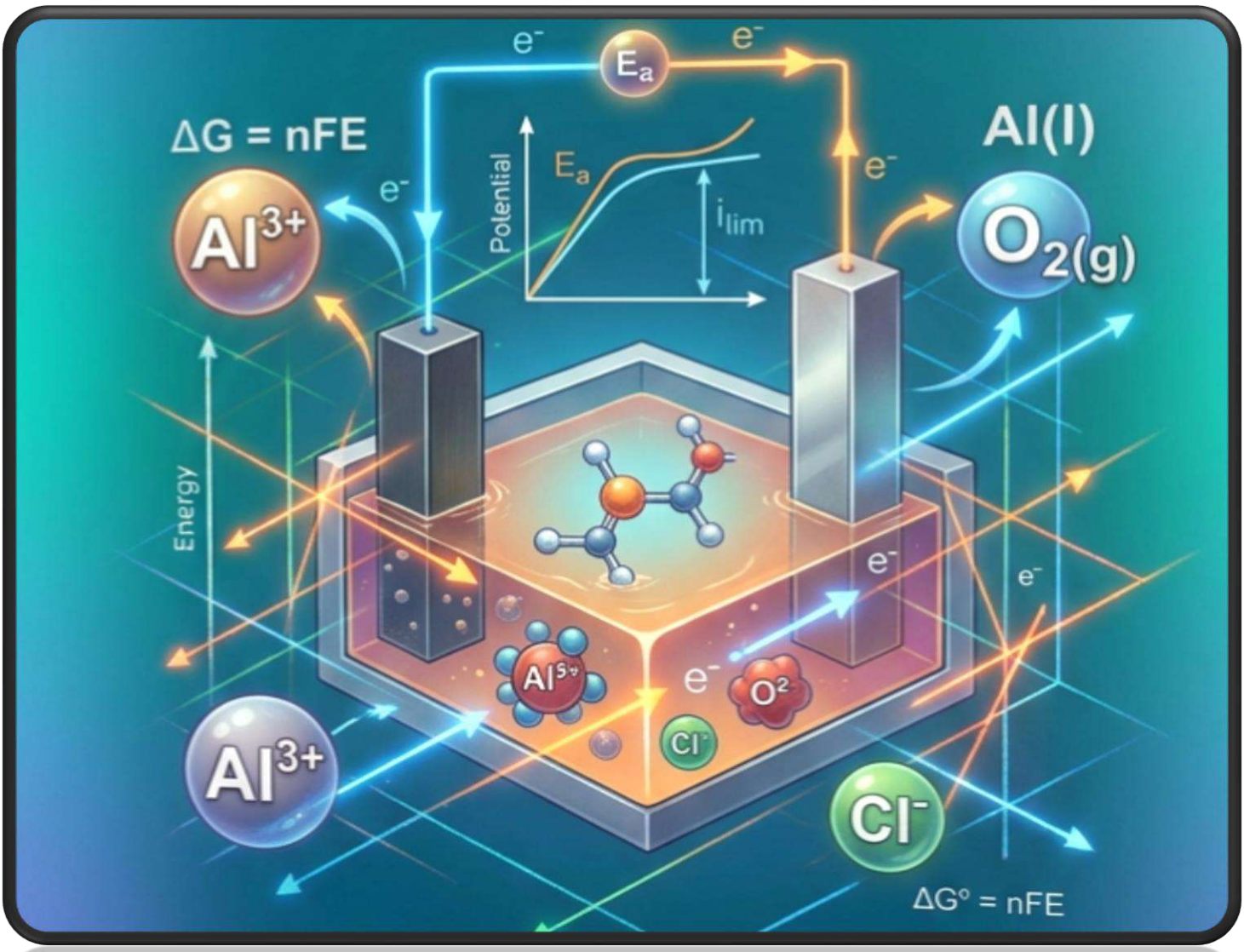
1. R. A. Marcus, J. Chem. Phys. 1965,43, 679; Ann. Rev. Phys. Chern: 1964, 15, 155.
2. J. A V. Butler, Trans. Faraday Soc. 1924,19,734.
3. T. Erdey-Gruz and M. Volmer, Z. phys. Chem. 1930, 150A, 203.
4. R. D. Allendoerfer and P. H. Rieger, J. Am. Chem. Soc. 1965,87, 2336.
5. B. J. Heubert and D. E. Smith, J. Electroanal. Chern. 1971,31,333.
6. A. N. Frumkin, Z. phys. Chern. 1933, 164A, 121.
7. R. Parsons, Adv. Blectrochem. Electrochem. Engin. 1961, 1, 1.
8. J. Tafel, Z. phys. Chem. 1905,50,641.
9. K J. Vetter and G. Manecke, Z. phys. Chem, 1950, 195, 270.
10. K J. Vetter, Z. phys. Chem. 1952, 199,285.
11. J. O'M. Bockris, D. Drazic, and A. R. Despic, Electrochim. Acta 1961, 4,325.
12. S. Trasatti, J. Electroanal. Chem. 1972, 39, 163.
13. K. B. Oldham, J. C. Myland, C. G. Zoski, and A. M. Bond, J. Electroanal. Chern. 1989,270,79.
14. Y. Zhang, C. D. Baer, C. Camaioni-Neto, P. O'Brien, and D. A. Sweigart, Inorg. Chem. 1991, 30, 1682.
15. L. Meites and Y. Israel, J. Electroanal. Chem. 1964,8, 99.
16. R. S. Nicholson, Anal. Chem, 1965,37, 1351.
17. L. K Safford and M. J. Weaver, J. Electroanal. Chem. 1992,331,857.

18. D. E. Smith, Electroanalytical Chemistry 1966, I, 1; Crit. Rev. Anal. Chem.I971,2,247.
19. R. Dietz and M. E. Peover, Disc. Faraday Soc. 1968,45,154.
20. J. Moraczewski and W. E. Geiger, J. Am. Chem. Soc. 1981,103,4779.
21. M. Grzeszczuk, D. E. Smith, and W. E. Geiger, J. Arn. Chem. Soc. 1983,105, 1772.
22. A M. Bond, R. J. O'Halloran, 1. Ruzic, and D. E. Smith, Anal. Chern. 1976,48,872.
23. A. M. Bond, R. J. O'Halloran, 1. Ruzic, and D. E. Smith, J. Electroanal. Chern: 1982, 132,39.

CHAPTER (7) الفصل السابع

التحليل الكهربائي

ELECTROLYSIS



التحليل الكهربائي

7.1 التحليل الكهربائي بالجملة BULK ELECTROLYSIS 367
التحليل الكهربائي المستفيض Exhaustive Electrolysis 368
التحليل الكهربائي للفصل Electroseparation 369
7.2 التطبيقات التحليلية للتحليل الكهربائي ANALYTICAL APPLICATIONS OF ELECTROLYSIS . 371
التحليل الكهربائي بالتحكم في الجهد (Electrogavimetry): 372
التحليل الكولومتري عند جهد ثابت Constant Potential Coulometrie Analysis 374
الكولومترية عند تيار ثابت Constant Current Coulometry 378
القياس الفولتامتري Stripping Voltammetry 381
7.3 التحليل الكهربائي الكيميائي ELECTROSYNTHESIS 383
تفاعلات الإزالة الاختزالية Reductive Elimination Reactions 383
تفاعل كاتيون الجذر الحر للأوليفين Reaction of Olefin Radical Cation 386
تكوين هيدروكربونات كولبي Kolbe Hydrocarbon Synthesis 387
7.4 العمليات الصناعية للتحليل الكهربائي INDUSTRIAL ELECTROLYSIS PROCESSES 389
الطلاء الكهربائي (Electroplating) 390
الطلاء بواسطة البوليمرات (Electrophoretic Painting) 392
التحليل الأنودي (Anodization) 392
الإنتاج الصناعي للألمنيوم 392
إنتاج الليثيوم، الصوديوم، والماغنيسيوم 394
تنقية المعادن 394
إنتاج الكلور وهيدروكسيد الصوديوم (القلوي الكهربي) 395
التخليق غير العضوي الكهربي الآخر Other Inorganic Electrosyntheses 397
التخليق الكهربائي للأديبونيتريل Electrosynthesis of adiponitrile 399
7.5 التآكل CORROSION 401
سرعة إذابة معدن في الماء Rate of Dissolution of a Metal in Water 402
تفاعل المعدن مع الماء المشبع بالأكسجين Reaction of a Metal with Air-Saturated Water 405
التمويه Passivation 406
التمويه الاختزالي (Differential Aeration) 407
الوقاية من التآكل Prevention of Corrosion 408
المسائل 410
المراجع REFERENCES 412

التحليل الكهربائي

في هذا الفصل، سنتناول تجارب التحليل الكهربائي التي يستهلك فيها جزء كبير من المادة الكهروفعالة. نبدأ في القسم 7.1 بمناقشة بعض الجوانب العامة للتحليل الكهربائي، وننتقل إلى التطبيقات التحليلية في القسم 7.2. في القسمين 7.3 و7.4، نستعرض تطبيقات التحليل الكهربائي في التوليف الكيميائي، بما في ذلك أمثلة من الكيمياء الصناعية. تعتبر الخلية الجلفانية ذات الدائرة القصيرة خلية تحليل كهربائي ذاتية التغذية. ستوفر لنا هذه الفكرة نموذجًا مفيدًا لمناقشة التآكل في القسم 7.5.

7.1 التحليل الكهربائي بالجملة BULK ELECTROLYSIS

حفز اختراع فولتا للمصدر الأول عملي للطاقة الكهربائية في عام 1800 نشاطًا كبيرًا بين العلماء. في الواقع، يمكن تتبع العديد من أفكار تجارب التحليل الكهربائي بالجملة إلى الأعمال التي أُجريت في العقد الأول من القرن التاسع عشر. لقد ذكرنا سابقًا التحليل الكهربائي للماء بواسطة نيكلسون وكارسيل. أدى هذا العمل إلى اكتشاف إيرمان أن الموصلية للمحاليل الملحية تعتمد على التركيز. في سلسلة أخرى من التجارب التي تلت اكتشاف نيكلسون وكارسيل، وجد كرويكشانك أنه عند تحليل محلول ملحي مثل كبريتات النحاس، يُترسب النحاس المعدني على القطب السالب ولا يتولد هيدروجين. تم إجراء العديد من الاكتشافات المهمة في السنوات التالية، وفي عام 1833 لخّص فاراداي الجوانب الكمية لتجارب التحليل الكهربائي في بيانين أصبحا معروفين باسم قوانين فاراداي للتحليل الكهربائي:

إن وزن المعدن المترسب على الكاثود أثناء مرور التيار عبر محلول ملحي للمعدن يتناسب مع (1) الشحنة المارة عبر المحلول، و(2) الوزن المكافئ (الوزن الذري / رقم الأكسدة) للمعدن.

ويليام كرويكشانك William Cruikshank كان محاضرًا في الكيمياء في الأكاديمية العسكرية الملكية في وولينجويش، من عام 1788 حتى 1804. لا يُعرف الكثير عن حياة كرويكشانك، لكنه قدم مساهمات مهمة في الكيمياء الكهربائية المبكرة وكيمياء الغازات البسيطة. يُنسب إليه اكتشاف أول أكسيد الكربون.

بالمصطلحات الحديثة، نقول إن مولًا واحدًا من الإلكترونات (واحد فارادي) سيُقلل من مول واحد من Na^+، أو نصف مول من Ca^{+2}، أو ثلث مول من Al^{+3}. لم يضع عمل فاراداي الأساس الكمي للتحليل الكهربائي فحسب، بل مهد الطريق لفهم أكثر اكتمالًا لدور الإلكترونات في الكيمياء، والذي بدأ يظهر بعد خمسين عامًا.

التحليل الكهربائي المستفيض Exhaustive Electrolysis

عندما يُعرض محلول الإلكتروليت لتحليل كهربائي، إما لفصل مكون من المكونات أو لأكسد أو يُختزل مادة، يجب تمرير كميات كبيرة من الشحنة الكهربائية عبر الخلية. كما رأينا في الفصل 4 (مثال 4.7)، يكون التحليل الكهربائي الصافي عند قطب صغير (مثل قطب دقيق جدًا) في محلول غير مُحرك ضئيلًا، حتى بعد عدة ساعات. إذن، أول اهتماماتنا هو كيف يمكن زيادة التيار للحصول على تحليل كهربائي صافي مهم في وقت معقول.

طريقة واضحة لزيادة التيار عبر خلية التحليل الكهربائي هي تحريك المحلول، مما يُزيد من معدل النقل الكتلي. في محلول مُحرك، يمكن تقليل سمك طبقة الانتشار إلى عشرات الميكرونات. لنفترض أن عملية القطب هي:

$$\mathbf{O + ne^- \rightarrow R}$$

وأن تدرج تركيز خطي في O يُنشأ عبر طبقة انتشار ذات سمك ثابت. إذا كان جهد القطب العامل سالبًا بشكل كافٍ بحيث يكون تركيز O صفريًا على سطح القطب، فإن التيار يُعطى بواسطة المعادلة (b4.14):

$$i = nFAk_D\, C_O^*$$

حيث أن $K_D = D/X_D$ هو ثابت معدل النقل الكتلي. وعدد مولات O المختزلة مرتبطة بالشحنة المنقولة بواسطة

$$dn_o = -dQ/nF$$

وبما أن $dQ = i\,dt$ و $= Vd C_O^* dn_o$ (حيث V هو حجم المحلول)، فإن التغير في التركيز الكلي عند مرور التيار خلال فترة زمنية dt يكون:

$$dC_O^* = -\frac{i}{nFV}\,dt$$

باستبدال المعادلة (b4.14) لـ i، نحصل على:

$$dC_O^* = \frac{-Ak_D\, C_O^*}{V}$$

تكامل هذه المعادلة يعطي:

$$C_O^*(t) = C_O^*(O)\exp(-kt) \qquad (7.1)$$

حيث أن:

$$k = k_D\, A/V \qquad (7.2)$$

وبالتالي، نتوقع أن يتناقص التركيز الكلي (C*) بشكل أسي بمعدل يتناسب مع معدل النقل الكتلي ونسبة مساحة القطب إلى حجم المحلول. لذلك، إذا أردنا إكمال العملية في أقصر وقت ممكن، فإن الاستراتيجية العامة للتحليل الكهربائي المستفيض يجب أن تشمل تحريك فعال للمحلول ونسبة عالية بين مساحة القطب وحجم المحلول. وبما أن التحريك يجب أن يكون فعالًا بشكل خاص على سطح القطب العامل، فإن العناية الدقيقة بشكل هندسة القطب ضرورية لتحقيق الأداء الأمثل.

مثال 7.1

افترض أن 250 سم³ من محلول كبريتات النحاس بتركيز 0.1 م يُحَلل كهربائيًا باستخدام قطب كاثود بمساحة 250 سم² وبتيار ابتدائي قدره 5 أمبير. كم من الوقت سيستغرق لإزالة 99٪ من النحاس من المحلول؟ و99.99٪؟ افترض أن عملية الكاثود هي المحددة للمعدل. من المعادلة (b4.14)، نحصل على ثابت معدل الانتشار:

$$k_D = \mathrm{i} / 2\mathrm{FA}C_O^*$$

باستبدال مساحة القطب والتيار الابتدائي والتركيز، نحصل على:

$$k_D = 1.04 \times 10^{-5}\ \mathrm{m\ s^{-1}}$$

وبنسبة مساحة القطب إلى الحجم البالغة 100 م⁻¹، تعطي المعادلة (7.2):

$$\mathrm{k} = 1.04 \times 10^{-3}\mathrm{s^{-1}}$$

وبالتالي، يتطلب تقليل تركيز النحاس من 0.1 م إلى 0.001 م وقتًا:

$$\mathrm{t} = -\ [\mathrm{In}(0.0\mathrm{l}))/\mathrm{k} = 4440\ \mathrm{s}\quad (74\ \text{minutes})$$

$t = -\ln(0.01) / k = 4440$ ثانية (أي حوالي 74 دقيقة)

أما لتقليل التركيز إلى 10^{-5} م، فهذا يتطلب انخفاضًا آخر بمقدار 100 في التركيز، وسيستغرق وقتًا إضافيًا قدره 74 دقيقة، ليصبح المجموع 148 دقيقة.

التحليل الكهربائي للفصل Electroseparation

يُستخدم الفصل الكهربائي غالبًا لفصل مكونات خليط معين. على سبيل المثال، يمكن ترسيب مكون معدني مرغوب في القطب الكاثود، أو أكسدة غير معدنية إلى غاز، أو ترسيب أكسيد غير ذوبان على القطب الأنود. بدلاً من ذلك، قد نحاول إزالة شوائب بشكل انتقائي من المحلول عن طريق الأكسدة أو الاختزال.

العوامل التي تتحكم في كفاءة عمليات الفصل الكهربائي مهمة جدًا سواء في التطبيقات التحليلية أو في التوليف الكيميائي باستخدام التحليل الكهربائي. إذا تنافس عملية قطب أخرى مع العملية المعنية، فإن التيار غير المنتج يتدفق. التفاعلات الجانبية عند الأقطاب تؤدي إلى انحرافات عن تطبيق بسيط لقوانين فاراداي، وبالتالي تبطل صحة الإجراءات التحليلية المعتمدة على تناسب كمية المادة المستهلكة مع الشحنة المارة. كما أن التفاعلات الجانبية تسبب تلوثات غير مرغوب فيها في طرق التوليف الكهربائي، وتُعد إهدارًا مهمًا للطاقة الكهربائية في التطبيقات الصناعية. مقياس مفيد لأهمية العمليات التنافسية هو الكفاءة الحالية، وتُعرف بـ:

$$\varphi = \frac{n\ x\ moles\ of\ product\ formed}{Faradays\ of\ charge\ passed} \qquad (7.3)$$

حيث أن n هو عدد الفاراديات المستهلكة لكل مول من المادة الناتجة.

كنموذج بسيط لكفاءة الفصل، نعتبر زوجين من العمليات:

$$\mathrm{O_1} + \mathrm{n_1\ e^-} \rightarrow \mathrm{R_1}$$

$$\mathrm{O_2} + \mathrm{n_2\ e^-} \rightarrow \mathrm{R_2}$$

كلاهما يشمل أنواعًا من المادة في المحلول. نفترض أن كلتيهما قابلة للعكس، ونتساءل عن الفارق في الجهد القياسي (الافتراضي) المطلوب لكي يتم تقليل أحد الأنواع، مثلاً O_1، بنسبة 99.9% إلى R_1، دون تقليل O_2 بأكثر من 0.1%. يمكن كتابة معادلة نيرنست للزوج الأول كالتالي:

$$E = E_1° + \frac{RT}{n1F} Ln \frac{C_{O1}}{C_{R1}}$$

مع تعريف X_1 ككسر المادة في الحالة المختزلة:

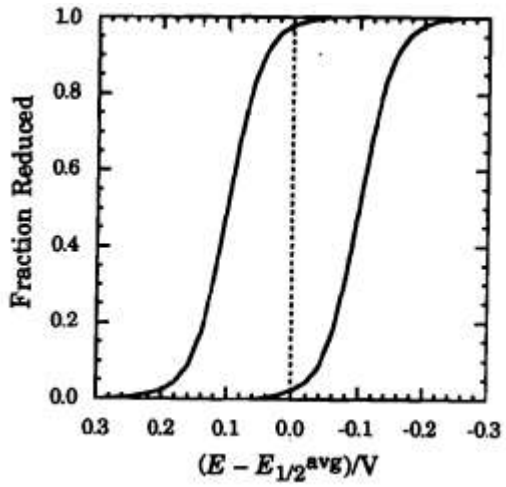
$$X_1 = \frac{C_{R1}}{C_{R1} + C_{O1}}$$

يمكن إعادة صياغة معادلة نيرنست على النحو التالي:

$$E = E_1° + \frac{RT}{n1F} Ln \frac{1 - X_1}{X_1} \qquad (7.4a)$$

وبنفس الطريقة للنوع الثاني:

$$E = E_1° + \frac{RT}{n1F} Ln \frac{1 - X_2}{X_2} \qquad (7.4b)$$



الشكل 7.1

يتم تحقيق الفصل الأمثل في عمليات الفصل الكهربائي عندما يُحدد الجهد في منتصف بين نصف الجهود الموجية.

يتم رسم الكسور X_1 وX_2 مقابل الجهد في الشكل 7.1، لفارق في الجهد القياسي، $E_1° - E_2° = 0.20$ فولت، ولكل من n_1 و$n_2 = 1$. من السهل إثبات (انظر المسائل) أنه، عندما يكون $n_1 = n_2$، يتحقق الفصل الأمثل، أي أن الفرق $X_1 - X_2$ يُعظم، عندما يكون:

$$E = (E_1° + E_2°) / 2 \qquad (7.5)$$

عندما يتم استيفاء هذا الشرط، يكون $X_2 = 1 - X_1$، و

$$E_1 - E_2° = \frac{RT}{n1F} Ln \frac{X_1}{X_2} \qquad (7.6)$$

أو، عند درجة حرارة 25°C،

$$E_1 - E_2° = \frac{0.1188}{n} Log \frac{X_1}{X_2}$$

وبالتالي، إذا كانت النسبة $X_1 / X_2 = 999$ (أي $X_1 = 0.999$، $X_2 = 0.001$)، فإن الفرق في الجهد القياسي يجب أن يكون $n/0.355$ فولت.

في التطبيق العملي، الحالة عادةً أكثر تعقيدًا. نادرًا ما تكون العمليات تتبع النظرية النيرنستية تمامًا عندما يكون التيار كبيرًا، وإذا كان الزوج المشتت يتضمن حركية أقطاب بطيئة جدًا، فإن الفصل في الجهد قد يكون أصغر بكثير مما تتوقع المعادلة (7.6). إذا كان أحد الزوجين أو كلاهما يتضمن ترسيب معدن على الكاثود، فإن نشاط المعدن المترسب قد يكون متناسبًا مع الكسر المختزل، ولكن مع تكوين طبقة أحادية من الذرات على الكاثود، يقترب النشاط من الوحدة، أي أن خصائص سطح القطب تقترب من خصائص المعدن المترسب النقي. في الحد الأقصى، عندما يكون النشاط $a_R \approx 1$ ، يكون جهد القطب:

$$E_1 = E_2° + \frac{RT}{nF} Ln\ C_0$$

وبذلك، قد يكون جهد القطب للتركيزات الصغيرة أكثر سلبية مما تتوقع من المعادلة (a7.4).

على الرغم من هذه التعقيدات، فإن النموذج البسيط مفيد في التنبؤ بكفاءات عمليات الفصل الكهربائي عندما تتشابه خصائص الزوجين. فإذا كان كلا الزوجين ينطوي على ترسيب معدن ولهما معدلات مشابهة، فإن المعادلة (7.6) تقدم دليلًا شبه كمي على الفرق المطلوب في الجهد القياسي.

7.2 التطبيقات التحليلية للتحليل الكهربائي ANALYTICAL APPLICATIONS OF ELECTROLYSIS

يمكن تصنيف التقنيات التحليلية الكهروكيميائية التي نوقشت في الفصول 1، 3، و4 إلى فئتين رئيسيتين:

1) طرق المعايرة حيث يُكتشف نقطة النهاية كهروكيميائيًا، مثل المعايرة الفولتامتريّة، التوصيلية، والملامسة الكهربائية؛
2) طرق لا يحدث فيها تحول كيميائي كبير، وتوفر القياسات الكهربائية قياسًا مباشرًا للتركيز، مثل القدرية المباشرة، البولاروجرافيا، والكرونوبوتنتمتري.

معظم الطرق التحليلية المعتمدة على التحليل الكهربائي تشبه طرق المعايرة في أن المادة الهدف تخضع لتحول كيميائي وفق نسب محددة، ولكن دور الكهروكيمياء هنا هو إحداث التحول. قد تُحدد نقطة التكافؤ أو نقطة النهاية بشكل كهروكيميائي أو باستخدام طريقة منفصلة، سواء كانت بصرية، طيفية، أو فولتامتريّة.

سوف نناقش أربع طرق عامة:

- التحليل الكهربائي بالتحكم في الجهد (Electrogavimetry): يتضمن تقليل مركب ملحي معدني بمجهود محدد حتى ينخفض التيار إلى الصفر تقريبًا، ويُعتمد التحليل على زيادة وزن الكاثود المطلي بالمعدن. هنا، يُستخدم التحليل الكهربائي فقط كوسيلة للتحول الكيميائي.

- الكرونوبوتنتمتريّة بالجهد المتحكم فيه (Controlled potential coulometry): يُكتشف نقطة النهاية بانخفاض التيار إلى الصفر، ويُعتمد فيها على الشحنة الصافية المنقولة.

- الكرونوبوتنتمتريّة بالتيار الثابت (Constant current coulometry): يُكتشف نقطة النهاية بواسطة طريقة مستقلة عن عملية التحليل، ويُعتمد على الشحنة الصافية المنقولة.

- **القياس الفولتمتري (Stripping voltammetry):** يستخدم التحليل الكهربائي لترسيب المادة الهدف على سطح قطب أو في قطرة زئبق، ثم يُحدد التركيب السطحي أو المزيج باستخدام تقنية فولتمترية.

التحليل الكهربائي بالتحكم في الجهد (Electrogavimetry):

على الرغم من أن أولى تجارب الترسيب الكهربي قد أُبلغ عنها بواسطة Cruikshank في عام 1801، إلا أنه لم يكن حتى عام 1864 حين قام Wolcott Gibbs بتكييف تقنيات الترسيب الكهربي للتحليل الكيميائي الكمي (3). ومع ذلك، أصبحت تقنية التحليل الوزني الكهربي راسخة جيداً بحلول نهاية القرن التاسع عشر، وهي أقدم التقنيات التحليلية الكهربائية.

في التحليل الوزني الكهربي، تُحلَّل محلول ملح معدني تحليلاً كاملاً، حيث يُرسب المعدن على كاثود سبق وزنه. الزيادة في وزن الكاثود توفر تحديداً مباشراً لمحتوى المعدن (4,12).

أوليفر وولكوت جيبس (1822–1908) Oliver Wolcott Gibbs درّسا في City College of New York من عام 1849 حتى تعيينه أستاذاً لـ Rumford في هارفارد عام 1863. شهد العقد التالي العديد من الإسهامات في الكيمياء التحليلية للمعادن البلاتينية إضافة إلى تطوير التحليل الوزني الكهربي. أدى تغيير منهجي في هارفارد عام 1871 إلى إنهاء مسيرة Gibbs البحثية بشكل فعّال.

كمثال على التقنية، نأخذ تحديد النحاس بالتحليل الوزني الكهربي. يُحلَّل محلول حمضي لملح نحاسي باستخدام أقطاب من البلاتين. يترسب النحاس الفلزي على الكاثود، ونفترض أن الأكسجين يُنتج عند الآنود. وعليه فإن تفاعل الخلية هو:

$$Cu^{2+}(aq) + H_2O \rightarrow Cu(s) + ½\ O_2(g) + 2\ H^+(aq)$$

الجهد العكوس للخلية يُعطى بمعادلة نرنست:

$$E = E^{\circ} + \frac{RT}{2F} Ln\ \frac{[H]^{+2}\sqrt{PO_2}}{[Cu]^{+2}}$$

حيث $E^{\circ} = -0.889$ V. عندما تكون $[H^+] \approx 1$ M و $p(O_2) \approx 0.2$ bar و $[Cu^{2+}] = 0.1$ M]، يكون $E \approx$ −0.91 V.

لكل انخفاض عشري في تركيز النحاس، يصبح جهد الخلية العكسي أكثر سلبية بنحو 30mV.

وعليه، عندما ينخفض تركيز Cu^{+2} إلى 10^{-4} M يصبح $E \approx -1.00$ V.

ونظراً لأن تطور O_2 بطبيعته بطيء، يلزم جهد تنشيط يبلغ نحو 0.4 V للحصول على تيار مناسب؛ كما أن هبوط الجهد iR في المحلول عادة حوالي 0.1 V. لذلك فإن جهد التطبيق اللازم لترسيب النحاس هو تقريباً E , 10^{-4} M = -1.00 V.

مع هذا الجهد المطبّق قد نتوقع تطور الهيدروجين لأن الجهد القياسي لتحلل الماء هو −1.23 V. قد يحدث بعض تطور الهيدروجين في بداية التجربة، ولكن كثافة التيار التبادلي لاختزال H^+ على سطح النحاس أبطأ بنحو 200 مرة مقارنة بالبلاتين. وبالتالي، يتوقع أن يكون تطور الهيدروجين مهملاً بمجرد تغطية الكاثود بالنحاس.

إذا تم تنفيذ الترسيب الكهربائي عند جهد خلية ثابت (مثل −1.5 V)، فإن جهد الكاثود سيصبح أكثر سلبية في نهاية التجربة عندما تنخفض كثافة التيار. ينتج هذا التأثير عن انخفاض مقدار هبوط الجهد في المحلول (iR) وكذلك انخفاض جهد التنشيط عند الآنود مع انخفاض التيار. وبذلك قد يُختزل شيء من H^+.

إذا كان النحاس يُرسب من محلول يحتوي على أيونات فلزية أخرى قابلة للاختزال، فقد يؤدي الجهد الأكثر سلبية إلى ترسيب فلزات أخرى، مثل الرصاص، مما ينتج خطأً وزنياً موجباً.

لهذا السبب، يتم إجراء التحليل الوزني الكهربي عادةً في خلية ثلاثية الأقطاب (انظر الفقرة 3.4) مع التحكم في جهد الكاثود بحيث يُرسب فقط المعدن المراد تحليله.

إن طبيعة ترسب الفلز على الكاثود تعتمد بشكل حرج على هوية النوع الفلزي في المحلول. فقد وجد أن إضافة عوامل مركِّبة مثل أيون الطرطرات (لـ Cu^{+2}) أو أيون السيانيد (لـ Ag^+) تؤدي إلى ترسبات كثيفة ولامعة، قليلة الاحتواء على شوائب، وتلتصق جيداً بسطح الكاثود البلاتيني.

إن ظهور الهيدروجين على الكاثود غير مرغوب فيه عموماً لأن ذرات الهيدروجين تميل إلى أن تُحتوى داخل الترسب، مما يؤدي مباشرة إلى خطأ وزني، والأهم أن الترسب غالباً ما يكون هشاً أو إسفنجياً وأكثر عرضة لاحتواء المذيب أو الإلكتروليت أو فقدان جزيئات معدنية أثناء الغسل. ويمكن كبح اختزال الهيدروجين إما بمجانسة المحلول إلى pH بين 5–6 أو بالتحكم في جهد الكاثود. وإذا لم يكن هناك نوع سهل الأكسدة في المحلول، فسيتأكسد الماء عند الآنود. في المحاليل التي تحتوي على أيونات هاليد، ستنتج هالوجينات عند الآنود. العوامل المركِّبة المضافة لتحسين ترسب الكاثود غالباً ما تكون قابلة للأكسدة وقد تسهم أيضاً في عمليات الآنود.

وإلى حد ما، جميع هذه العمليات غير مرغوبة، إما بسبب إنتاج كميات كبيرة من الغازات المسببة للتآكل، أو استهلاك العوامل المركِّبة، أو لأن جهد الآنود يصبح عالياً بشكل غير مريح. علاوة على ذلك، إذا اختُزلت نواتج الآنود عند الكاثود، فإن كفاءة التيار تقل.

ولهذا، من الشائع في التحليل الوزني الكهربي إضافة نوع يُسمى مُخفض جهد الآنود (Anodic Depolarizer) يكون سهل الأكسدة إلى ناتج غير ضار.

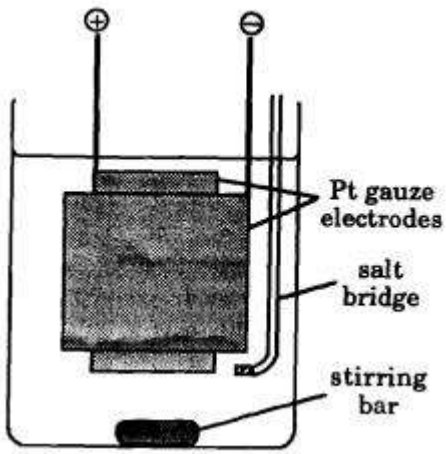
الاختيار الشائع هو الهيدرازين المضاف على هيئة كلوريده، والذي يتأكسد إلى غاز النيتروجين:

$$N_2H_5^+ \rightarrow N_2(g) + 5\,H^+ + 4\,e^-$$

كما يستخدم هيدروكسيل أمين هيدروكلوريد، لكن نواتج الآنود حينها تكون مزيجاً من أكسيد النيتروس و حمض النيتروز و أيون النترات، وكلها قد تكون قابلة للاختزال عند الكاثود.

وبما أن التحليل الوزني الكهربي يعتمد فقط على اكتمال التحليل وعلى زيادة وزن الكاثود لنجاحه، فإن كفاءات تيار أقل من 100% يمكن تحملها. وتفاعلات الكاثود الجانبية لا تؤثر على النتائج طالما أنها لا تؤدي إلى احتواء الترسب أو فقدان الفلز عند الغسل.

ولهذا، طالما أن عملية الآنود لا تنتج فلزاً قابلاً للاختزال، لا يلزم عزل القطبين؛ بل إن مقاومة غشاء يفصل بين المصعد والمهبط ستقلل التيار وتطيل زمن التحليل. لذلك يمكن تصميم خلايا التحليل الوزني الكهربي لأقصى تيار ممكن مع أقطاب كبيرة وتقليب فعال. يُظهر الشكل 7.2 ترتيباً نموذجياً.



شكل 7.2
خلية التحليل الكهربائي للتحليل الوزني الكهربي للمعادن.

أُستخدم التحليل الوزني الكهربي بشكل متكرر في تحليل السبائك القائمة على النحاس. من خلال التحكم الدقيق في جهد الكاثود، ودرجة الحموضة، وتركيز العوامل المُعقدة، يمكن ترسيب Cu و Bi و Pb و Sn على التوالي من المحلول نفسه. فعلى سبيل المثال، يؤدي التحليل الكهربائي عند −0.30 V (مقابل SCE) لمحلول منظم إلى pH = 5 ويحتوي على 0.25 M من الطرطرات إلى ترسيب النحاس. ويؤدي إجراء الاختزال نفسه عند −0.40 V إلى ترسيب البزموت، وعند −0.60 V إلى ترسيب الرصاص. وإذا تمت بعد ذلك مَعْلَمة المحلول بحمض HCl واستُكمل التحليل الكهربائي عند −0.65 V، يُرسب القصدير. إذا أُزيل الكاثود وغُسل وجُفف ووُزن في كل خطوة، يمكن تحديد كمية كل من الفلزات الأربعة في العينة الأصلية.

وكأي طريقة وزنية، يعمل التحليل الوزني الكهربي جيداً فقط عندما تكون كميات قابلة للوزن بدقة من المادة المُحللة موجودة في العينة. تفتقر التقنية إلى الحساسية المطلوبة لتحليل الفلزات النزرة، لكنها قد تكون مفيدة كخطوة أولى في تحليل السبيكة. فبعد إزالة المكونات الرئيسة بالتحليل الكهربائي، يمكن تحليل المكونات النزرة بطرق تحليل كهربائي أكثر حساسية.

التحليل الكولومتري عند جهد ثابت Constant Potential Coulometrie Analysis

يستخدم التحليل الوزني الكهربي الزيادة في وزن الكاثود كحساس تحليلي لتحديد كمية أيون الفلز في المحلول. ومع أن الطريقة تعمل جيداً للنحاس وبعض الفلزات الأخرى، إلا أنها محدودة بتحليل الفلزات التي يمكن ترسيبها ووزنها.

النهج البديل هو أن يستند التحليل إلى قوانين فاراداي للتحليل الكهربائي، أي قياس الشحنة المارة عبر خلية التحليل الكهربائي. وبالتالي فإن التحليل الكهربائي الكامل لعدد n_0 من مولات النوع O :

$$O + n\,e^- \rightarrow R$$

يجب أن يستهلك $Q = n_0\,n\,F$ coulombs

وإذا قيس Q وكان n معروفاً، يمكن تحديد n_0. القيد الرئيس لهذه الاستراتيجية هو أن كفاءة التيار يجب أن تكون قريبة جداً من 100%. أي أن كل التيار المار عبر الخلية يجب أن يذهب إلى اختزال O؛ ولا يمكن السماح بأي تفاعلات جانبية عند الأقطاب.

وعلى الرغم من أن أساس التحليل الكولومتري معروف منذ عام 1833، لم يقترح Szebelledy و Somogyi (5) الكولومتري كطريقة تحليلية عامة إلا في عام 1938. ولم يبدأ العمل المكثف على تطوير الطرق التحليلية إلا بعد الحرب العالمية الثانية.

إن مطلب كفاءة التيار 100% يعني عادةً ضرورة فصل الآنود والكاثود. إذا كان ناتج تفاعل الكاثود مادة مذابة، فيجب ألا يُعاد أكسدتها عند الآنود، ويجب ألا تُختزل نواتج الآنود عند الكاثود. وهكذا، باستثناءات قليلة، تستخدم الطرق الكولومترية خلايا يكون فيها الآنود والكاثود مفصولين بواسطة جسر ملحي أو غشاء أو حاجز ما لمنع اختلاط المصعدية بالمهبطية. يُظهر شكل 7.3 تصميماً نموذجياً للخلية.

حتى فترة قريبة نسبياً، كان يستخدم كولومتر كهربائي لقياس الشحنة الكلية المارة في تجربة التحليل الكهربائي. الكولومتر هو ببساطة خلية تحليل كهربائي مصممة للعمل بكفاءة تيار 100% لتعطي ترسيباً يمكن وزنه على الكاثود، أو ناتجاً مذاباً يمكن معايرته، أو غازاً يمكن قياس حجمه باستخدام سحاحة غازية.

الجهاز النهائي كان (وما يزال للأعمال عالية الدقة) هو كولومتر الفضة. في هذا الجهاز تُرسب الفضة على الكاثود الذي يمكن إزالته وغسله وتجفيفه ووزنه. استخدمت كولوترات عملية أخرى تحليل الماء كهربائياً:

$$2H_2O \rightarrow 2H_2(g) + O_2(g)$$

لإنتاج مزيج من غازي الهيدروجين والأكسجين، أو تحليل محلول مائي حمضي للهيدرازين:

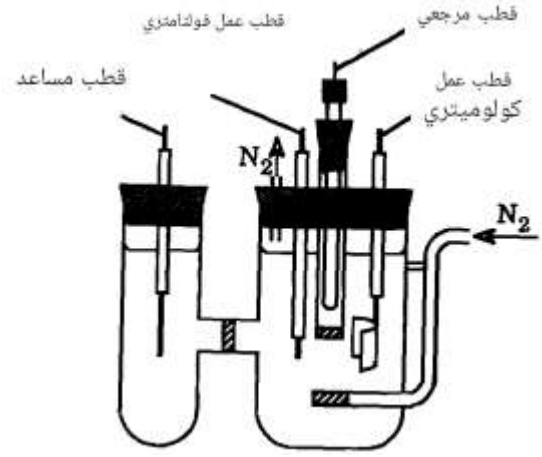
$$N_2H_5^+ \rightarrow H^+ + 2H_2(g) + N_2(g)$$

لإنتاج مزيج من الهيدروجين والنيتروجين.

في كولوترات H_2/O_2 و H_2/N_2، ينتج 0.75 مول من الغاز لكل مول من الإلكترونات، بحيث إنه عند 298 K وضغط 1 bar، يُنتج 0.193 mL من الغاز لكل كولوم من الشحنة المارة عبر الكولومتر.

إذا كان يمكن قياس حجم الغاز بدقة ±0.01 mL، فإن قياس الشحنة بدقة ±0.1% يتطلب تمرير ما لا يقل عن 50 كولوم.

في الوقت الحاضر، تسمح الأجهزة الإلكترونية بقياس شحنات أصغر بكثير بدقة مماثلة وبجهد أقل بكثير. هناك منهجان شائعان للمشكلة. أبسط ترتيب هو تسجيل منحنى التيار-الزمن باستخدام جهاز تسجيل مخططي. ثم يعطي التكامل الرسومي لمنحنى التيار-الزمن الشحنة المارة عبر الخلية. تعمل هذه الطريقة جيداً لكنها مرهقة في التطبيقات الروتينية.



شكل 7.3

خلية للتحليل الكولومتري عند جهد مضبوط

إذا كان لابد من إجراء هذه القياسات كثيراً، فمن الأنسب استخدام كولومتر إلكتروني مبني على دارة مكاملة للجهد شبيهة بتلك المستخدمة لتوليد منحدر الجهد (انظر شكل 4.6). في دارة الكولومتر المبينة في شكل 7.4، يُقسّم تيار الخلية بحيث:

$$i_{cell} = i_1 + i_2$$

وبسبب حلقة التغذية الراجعة السعوية، فإن الجهد عند المدخل العاكس للمضخم التشغيلي يكون أرضياً افتراضياً، 0 V. وبالتالي فإن الجهود عبر المقاومة R_1 والمقاومة R_2 يجب أن تكون متساوية:

$$i_1 R_1 = i_2 R_2$$

وباستخدام هذه العلاقة، نحصل على:

$$i_{cell} = i_2 \frac{R_1 + R_2}{R_1}$$

بما أن مقاومة الإدخال للمضخم التشغيلي كبيرة جداً، فإن التيار i2 يجب أن يولد شحنة Q2 على المكثف C:

$$i_2 = \frac{dQ2}{dt}$$

ولكن الجهد عند الخرج يتناسب مع هذه الشحنة

$$Q_2 = C\ \Phi out$$

وبذلك

$$i_2 = -C\frac{d\Phi out}{dt} = \frac{R_1 i_{cell}}{R_1 + R_2}$$

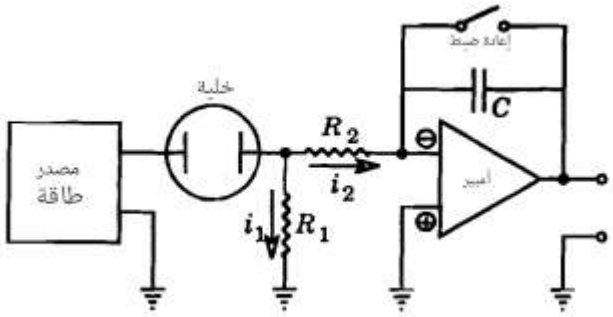
وبإعادة الترتيب، نحصل على

$$i_{cell}\ dt = -\frac{R_1}{R_1 + R_2} C d\Phi out$$

وبالتكامل يعطي:

$$Qi_{cell} = \int_0^t i_{cell}\ dt = -\frac{R_1}{R_1 + R_2} C \int_0^{\Phi out} d\Phi out$$

أو



شكل 7.4

كولوميتر إلكتروني يعتمد على دائرة تكامل لمضخم عمليات

$$Qi_{cell} = -\frac{R_1 + R_2}{R_1} C\Phi \text{out}$$

وباختيار قيم مناسبة لـ R1 و R2 و C، يمكن قياس شحنات تتراوح من أقل من 1 ميكروكولوم وحتى حوالي 1 كولوم بسهولة. تتطلب الطريقة معرفة دقيقة للمقاومات R1 و R2 والسعة C وكذلك قياساً دقيقاً للجهد.

يمكن استخدام التحليل الكولومتري عند جهد مضبوط (6،7) بنفس الطريقة التي تُستخدم بها الكتروفgravimetry لتعيين أيونات المعادن القابلة للاختزال. ويعد التحليل الكولومتري عند جهد مضبوط على كاثود الزئبق تنويعاً جذاباً بشكل خاص. المزايا هي أن التنافس من اختزال الهيدروجين مهمل (بسبب جهد التجاوز العالي) وأن معظم المعادن تذوب في الزئبق لتكوّن ملاغم.

يمتلك الأسلوب الكولومتري مجالاً أوسع بكثير من الكتروفgravimetry. وبشكل خاص، فهو لا يقتصر على اختزال أيونات المعادن بل يمكن استخدامه لأي عملية إلكترودية يمكن تشغيلها عند كفاءة تيار تقارب 100%. فعلى سبيل المثال، استُخدم التحليل الكولومتري عند جهد مضبوط لتعيين حمض ثلاثي كلورو الأسيتيك. إن الاختزال

$$CCl_3COOH + H^+ + 2\ e^- \rightarrow CCl_2HCOOH + Cl^-$$

منفصل بشكل كافٍ عن اختزال حمض ثنائي كلورو الأسيتيك وأحادي كلورو الأسيتيك بحيث يمكن تحليل خليط من هذه الأحماض بدقة، وهو إنجاز يستحيل التفكير فيه باستخدام معايرة pH.

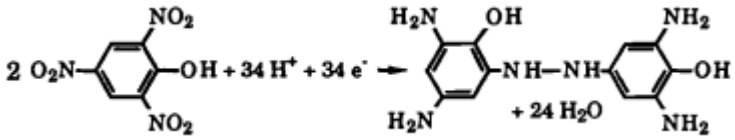
ولا يقتصر الكولومتري على عمليات الاختزال، إذ يمكن أن يحدث التفاعل التحليلي عند المصعد أيضاً. وهكذا يشكل التحليل الكولومتري عند جهد مضبوط على مصعد من الفضة طريقة مناسبة لتعيين أيونات الهاليد أو الأنواع الأخرى التي تكوّن أملاح فضة غير ذائبة. وفي الواقع، تعمل أيونات الفضة Ag^+ المتولدة كولومترياً ككاشف للمعايرة للهبيدات كما في معايرة فولهارد الكلاسيكية ونظائرها.

يُستخدم التحليل الكولومتري عند جهد مضبوط عادة في الدراسات الحركية للإلكترودات لتحديد عدد الإلكترونات الداخلة في عملية أكسدة أو اختزال. يعتمد تحديد n من تيار الانتشار الفولتمي على قيمة دقيقة إلى حدٍ ما لمعامل الانتشار. عندما يكون n إما 1 أو 2، يكفي معرفة D بدقة ±10% للحصول على نتيجة لا لبس فيها. لكن عندما يكون n أكبر أو عندما تؤدي الخطوات الكيميائية اللاحقة البطيئة إلى تكوين أنواع أخرى فعالة كهركيميائياً، قد تكون نتائج الفولتمتري أقل ملاءمة. يعطي القياس الكولومتري قيمة لـ n تشمل تأثيرات التفاعلات الكيميائية اللاحقة ولكنه لا يعتمد على معامل الانتشار أو مساحة القطب أو غيرها من المجهولات (عدا كفاءة التيار).

مثال 7.2

حالة قصوى من عدم اليقين الفولتمتري ظهرت في الاختزال البولاروغرافي لحمض البيكريك. ثابت تيار الانتشار هو ID = 27 ميكروأمبير ملي مول$^{-1}$ (ملغم ثانية$^{-1}$)$^{-2/3}$ ثانية$^{-1/6}$. في محلول HCl مائي بتركيز 0.1 م. إذا افترضنا أن D يقارب قيمته لأيونات الفلزات الثنائية في الجدول 4.1، فإن مقارنة قيم ID تشير إلى أن n حوالي 18 (ولكن من الواضح مع عدم يقين كبير). وبما أن الاختزال الكلي متوقع أن يعطي 2،4،6 ثلاثي أمين الفينول، فإن n = 18 نتيجة معقولة. قام لينغان (8) بتعيين n كولومترياً عام 1945 ووجد n = 17.07. تم تأكيد هذه النتيجة من قبل آخرين، لكن

مايتس (9) أظهر لاحقاً أن قيمة n تعتمد على التركيز الابتدائي لحمض البيكريك وعلى تركيز HCl. عندما كان التركيز الابتدائي أقل من 0.1 ملي مول، و/أو عندما كان تركيز HCl يساوي 3 م أو أكثر، أعطت الكولومترية القيمة المتوقعة n = 18. أما عند تراكيز أعلى لحمض البيكريك و/أو تراكيز أقل لـ HCl، فقد تم الحصول على قيم أصغر لـ n. يبدو أن تفاعلات جانبية تنافس بعملية بروتنة المتوسطات الجذرية. إن الاعتماد على التركيز الكلي لحمض البيكريك يشير إلى أن تفاعل اقتران جذري مهم، وقد اقترح لينغان أن الناتج النهائي هو هيدرازوبنزين مستبدل،



لكن لابد أن تفاعلات أخرى مهمة أيضاً لأن مايتس وجد قيماً لـ n أقل من 17 تحت بعض الظروف.

الكولومترية عند تيار ثابت Constant Current Coulometry

هناك عدد من الطرق الكولومترية التي تستخدم خلية تحليل كهربائي تعمل عند تيار ثابت بدلاً من جهد قطب عامل ثابت. قد يظن المرء أن مثل هذا الترتيب لا يمكن أن يعمل. فمن المؤكد أن المادة المحلَّلة ستُستهلك بسرعة قرب القطب، وسيتجه الجهد ليبدأ في استهلاك المذيب أو الإلكتروليت الداعم. ستكون النتيجة مشابهة للكرونوپوتنشيومتري (§4.3)، حيث يمر تيار ثابت في محلول غير مُحرَّك. قد نفكر أيضاً أن الطريقة قد تنجح إذا كان التيار صغيراً بما يكفي بحيث يتمكن النقل الكتلي من مجاراة الاستهلاك عند القطب حتى عندما تكون المادة المحلّلة شبه مستنفدة في المحلول الكتلي. ومع ذلك، لإنجاح هذا الأسلوب يجب أن يكون التيار صغيراً جداً، وسيكون الزمن اللازم للإلكتروليز طويلاً بشكل غير مقبول.

هناك خدعة مستخدمة. الكولومترية عند تيار ثابت تتضمن دائماً زوجاً آخر من الأزواج الإلكترودية، يكون ناتجها متفاعلاً بسرعة وبستوكيومترية مع المادة المحلّلة. فعلى سبيل المثال، لنفترض أننا نريد تعيين Fe(II) كولومترياً. تتم إضافة فائض كبير من Ce(III) إلى الخلية ويمرر تيار ثابت. في البداية، يكون تركيز Fe(II) عالياً بما يكفي بحيث يكون أكسدة:

$$Fe^{2+} \rightarrow Fe^{3+} + e^-$$

هو المساهم الرئيسي في التيار. ولكن، مع بداية انخفاض تركيز Fe(II)، يتحرك الجهد نحو الإيجابية ويبدأ Ce(III) في التأكسد:

$$Ce^{3+} \rightarrow Ce^{4+} + e^-$$

لكن Ce(IV) يتفاعل بسرعة مع Fe(II):

$$Ce^{4+} + Fe^{2+} \rightarrow Ce^{3+} + Fe^{3+}$$

إذن، يكون التأثير كما لو أن Fe(II) قد تم أكسدته مباشرة. ومع انخفاض تركيز Fe(II)، يتحمل تفاعل أكسدة Ce(III) جزءاً أكبر فأكبر من التيار. ولكن النتيجة الصافية تبقى أكسدة Fe(II) ، على الأقل حتى يتم استهلاك Fe(II) بالكامل. بعد نقطة equivalence، يستمر التيار في التدفق بالطبع، ويستمر الكولوميتر في العد، مسجلاً الشحنة المارة. من الواضح أنه لا بد من وسيلة لتحديد الزمن الذي يتم فيه استهلاك Fe(II) النهائي.

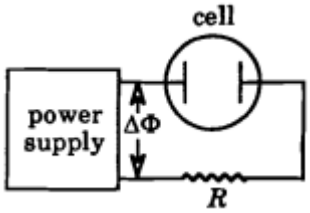
قليل من التفكير يظهر أن الوضع مماثل تماماً لمعايرة متجانسة لـ Fe(II) بمحلول Ce(IV) يضاف من buret. ما يحتاج إليه هو وسيلة للكشف عن نقطة النهاية للمعايرة. في هذا المثال، الحل الواضح هو إضافة زوج من الأقطاب electrodes: قطب مؤشر وقطب مرجعي إلى حجرة الأنود في خلية التحليل الكهربائي. إذا تمت مراقبة جهد هذا الزوج، فيجب أن يظهر قفزة موجبة حادة عند استهلاك آخر كمية من Fe(II) وبدء ارتفاع تركيز Ce(IV).

يعرف اختبار الكولومترية عند تيار ثابت عادة باسم معايرة كولومترية لتأكيد التشابه مع التحليل الحجمي العادي. وهناك مشابهة أخرى يجب الإشارة إليها. يمكن كتابة العملية الكلية (لاختزال كلي):

$$O + n\,e^- \rightarrow R$$

$$R + A \rightarrow O + B$$

حيث A هو المادة المحلّلة وR هو الكاشف المتولد داخلياً. هذه العملية الإلكترودية مماثلة لآلية 'EC (التحفيزية) التي نوقشت في §5.8. في السياق الفولتمتري، افترضنا أن A غير مختزل عند القطب بسبب بطء حركيات نقل الإلكترون. هنا تكون الخطوة المحددة للمعدل هي النقل الكتلي، لكن في كلتا الحالتين يؤدي اقتران زوجي O/R وA/B إلى تعزيز تيار تحفيزي.



شكل 7-5: دائرة بسيطة للتحليل الكهربائي عند تيار ثابت.

يمكن أن تكون الأجهزة اللازمة للكولومترية عند تيار ثابت بسيطة للغاية. يمكن إنتاج تيار ثابت بدرجة مرضية من خلال توصيل مصدر طاقة مستمر عالي الجهد عبر الخلية على التوالي مع مقاومة R كما هو موضح في الشكل 7.5. يكون التيار المار عبر الخلية:

$$i = \Delta\phi / (R + R_{cell})$$

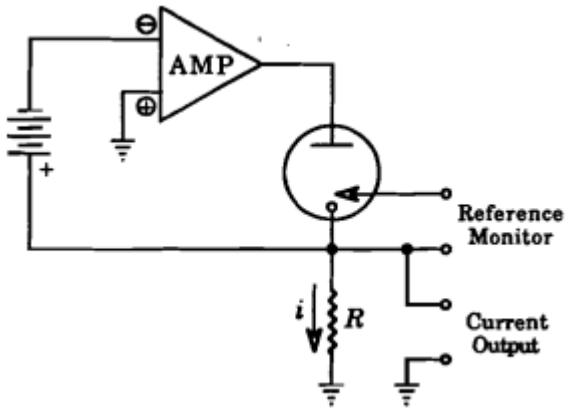
إذا كانت R أكبر بكثير من R_{cell} فسيكون التيار شبه مستقل عن مقاومة الخلية وبالتالي شبه ثابت. على سبيل المثال، إذا كان E = 500 V و R = 500 kΩ، فإن i = 1 mA عندما تكون الخلية خارج الدائرة. عندما تكون R_{cell} = 1 V− و R_{cell} = 1 kΩ ، يكون i = 0.996 mA، أي مختلف بنسبة 0.4% فقط. التغيرات في Ecell وR_{cell} أثناء التحليل الكهربائي ستسبب تغيرات صغيرة مماثلة في i.

يتم تحديد الشحنة المارة عبر الخلية عادةً بقياس الزمن بين بدء تطبيق التيار وظهور نقطة نهاية المعايرة، Q = it. إذا كانت دقة تحليلية قدرها 1% مقبولة، فإن تغير التيار في حدود بضعة أعشار من المئة يكون محتملاً. إذا كانت هناك حاجة لتيار أكثر ثباتاً، فإن مصدر تيار ثابت معتمد على مضخم عملياتي (غالڤانوستات) يكون الخطوة التالية. دائرة غالڤانوستات مبينة في الشكل 4.6، لكن هذه الدائرة ليست مناسبة لتمرير تيارات كبيرة لأن مصدر الجهد المرجعي هو الذي يزوّد التيار. دائرة أفضل للتيارات العالية مبينة في الشكل 7.6. هنا يتم تزويد التيار بالكامل بواسطة المضخم العملياتي. وكما هو معتاد في دوائر التغذية الراجعة للمضخمات العملياتية، يكون الجهد عند المدخل العاكس عند

الأرضي الافتراضي (0 V). وبالتالي يجب أن يكون الجهد عبر المقاومة R مساوياً لجهد البطارية Φ، ويجب أن يكون التيار عبر R:

$$i = \Phi / R$$

وبما أن مقاومة دخل المضخم العملياتي عالية، فإن كل التيار تقريباً عبر R يمر عبر الخلية، بغض النظر عن مقاومة الخلية الداخلية وجهدها. وبالتالي، إذا كان Rcell أصغر بكثير من مقاومة دخل المضخم العملياتي، وإذا كان($i(R_{cell}$ + R ضمن مجال جهد خرج المضخم العملياتي، فإن الدائرة ستوفر تياراً ثابتاً. مع إضافة قطب مرجعي، يمكن مراقبة جهد القطب العامل إذا لزم الأمر.



شكل7-6: مصدر تيار ثابت يعتمد على مضخم عملياتي.

بمجرد أن ندرك أن الكولومترية عند تيار ثابت مكافئة لمعايرة، فإن الإمكانيات تتفتح في كل الاتجاهات. لقد ذكرنا التوليد الكهروكيميائي لـ Ce(IV) ، ولكن يمكن إنتاج العديد من المؤكسدات الأخرى. يمكن الحصول على Mn(III) أو Ag(II) من خلال أكسدة محاليل Mn(II) أو Ag(I). يمكن توليد الكلور أو البروم أو اليود من محاليل Cl^- أو Br^- أو I^-. الهالوجينات عوامل مؤكسدة ممتازة، لكنها بسبب تطايرها صعبة الاستخدام في التحليل الحجمي. وبالمثل، يمكن إنتاج المختزلات مثل Cr(II) أو Ti(III) من Cr(III) أو Ti(IV)، على التوالي. الكولومترية ليست محدودة حتى بإنتاج المؤكسدات أو المختزِلات. يمكن إنتاج الهيدروكسيد أو أيونات الهيدروجين من خلال اختزال أو أكسدة الماء عند قطب بلاتيني، بحيث تصبح معايرات الحمض والقاعدة ممكنة. يمكن أيضاً إجراء معايرات الترسيب باستخدام(Ag(I أو Hg(I) كولومترياً.

للمعايرات الكولومترية بعض المزايا المهمة على الطرق الحجمية. لقد ذكرنا استخدام الكواشف التي يصعب استخدامها في الظروف العادية، ولكن هناك عدداً من الاعتبارات الأخرى. بما أن الكاشف يُنتج داخلياً وفقط بالكميات المطلوبة، فهناك توفير في الكواشف المكلفة؛ علاوة على ذلك، لا توجد حاجة إلى معايرة الكاشف. الطرق الكولومترية أسهل بكثير في التشغيل الآلي مقارنة بالطرق الحجمية. بما أن الشحنات في حدود الميكروكولوم يمكن قياسها بدقة، فإن عينات أصغر بكثير يمكن استخدامها في المعايرة الكولومترية مقارنة بنظيرتها الحجمية. راجع مقالة كيران (10) لمزيد من التفاصيل.

مثال 7.3

الطريقة التحليلية القياسية لتحديد الماء في المذيبات العضوية تستخدم معايرة بكاشف كارل فيشر، وهو محلول بيريدين/ميثانول يحتوي على اليود وثاني أكسيد الكبريت. يحتوي الكاشف على أيون الميثيل سلفيت الأحادي (11)، المتكون من تفاعل الميثانول مع SO_2، حيث يعمل البيريدين كقابل للبروتون:

$$CH_3OH + SO_2 + C_5H_5N \rightarrow CH_3OSO_2^- + C_5H_5NH^+$$

هذا النوع يُؤكسد بواسطة اليود في تفاعل المعايرة، الذي يتطلب مولاً واحداً من الماء لكل مول من اليود:

$$CH_3OSO_2^- + I_2 + H_2O + 2\ C_5H_5N \rightarrow CH_3OSO_3^- + 2\ I^- + 2\ C_5H_5NH^+$$

من غير الضروري القول إن كاشف كارل فيشر حساس للرطوبة وصعب الاستخدام في التحليل الحجمي التقليدي. التوليد الكولومتري لليود (أو I_3^-) من KI يوفر تحسناً كبيراً في الطريقة. عادة يتم الكشف عن نقطة النهاية قياساً للجهد؛ حيث يستجيب القطب البلاتيني لزوج I_3^-/I^-.

بينما يعد الكشف بالقياس الجهدي لنقطة النهاية الأكثر شيوعًا في معايرات الكولوميتري، تُستخدم طرقٌ كهربائية أخرى غالبًا. إحدى الطرق البسيطة جدًا تُسمّى الكشف الثنائي الأميتر لنقطة النهاية. في هذه الطريقة يُفرض جهد صغير (10–100 ميليفولت) بين قطبين من البلاتين متماثلين، ويُقاس التيار المار عبر هذه الدائرة. إذا كان كلا عضوي الزوج القابل للانعكاس، O و R، موجودين في المحلول، فسيمر تيار صغير (عادة أقل من 100 ميكروأمبير) عندما يُختزل O عند القطب السالب ويُؤكسد R عند القطب الموجب. عندما يكون أحد O أو R غائبًا، لا يمر أي تيار. في مثال معايرة كارل فيشر، يكون الزوج I_3^-/I^- قابلاً للانعكاس، بحيث يمر تيار عندما يكون كل من I_3^- و I^- موجودين. أما الزوج $CH_3OSO_3^-/CH_3OSO_2^-$ فهو غير قابل للانعكاس، بحيث يكون التيار مهملاً حتى نقطة النهاية ويزداد بطريقة شبه خطية مع الزمن بعد نقطة النهاية. يمكن تطبيق هذا الأسلوب عندما يُضاف الكاشف من buret؛ وتسمّى التقنية حينها معايرة ثنائية الأميتر. يذكّر الاسم بالعلاقة مع معايرات الأميتر التي نوقشت في §4.3، وبوجود قطبين مستقطبين. يمكن تطبيق الطريقة كلما كان الكاشف يشكّل زوجًا قابلاً للانعكاس وكان المحلل يشكّل زوجًا غير قابل للانعكاس (أو العكس)([1]).

القياس الفولتامتري Stripping Voltammetry

عندما يُعرَّض محلول يحتوي أيونات فلزية مثل Pb^{2+}، Cu^{2+}، Cd^{2+}، Zn^{2+}، إلخ، للتحليل البولاروغرافي، فإن الفلز المختزل يذوب في قطرة الزئبق مشكلاً ملغمة. تكون العملية قابلة للانعكاس، وإذا جُعل الجهد موجبًا أنوديًا، يعاد إذابة الفلز في المحلول المائي. في فولتمترية التجريد الأنودي (12–14)، يُجعل قطب الزئبق كاثودًا لخلية التحليل الكهربائي. يُمرَّر التيار لعدة دقائق عبر محلول مُحرَّك وتُرسب الفلزات في القطب. ثم يُمسح الجهد ويُقاس التيار الأنودي، غالبًا باستخدام تقنية النبضة التفاضلية. عندما يصل الجهد إلى جهد انحلال كل فلز موجود، يُلاحظ ظهور قمة في منحنى التيار–الجهد. تحقق التقنية حساسية عالية جدًا لأنه، في خطوة التحليل الكهربائي، تُركز أيونات الفلز في قطب الزئبق. في الصورة الأكثر شيوعًا من فولتمترية التجريد الأنودي، يُستخدم قطب قطرة الزئبق المعلقة. إذا

[1] من أقدم تطبيقات طريقة القياس البيامبيروميتري معايرة محاليل اليود بمحلول ثيوكبريتات الصوديوم القياسي باستخدام بيوريت. الاقتران S40621 82032- غير انعكاسي، حيث يُلاحظ تيار متناقص باستمرار حتى نقطة النهاية، مع تيار صفري تقريبًا بعده. سُميت هذه المعايرة بمعايرة التوقف التام، ولكن هذا الاسم غير مناسب عندما يُوفر المحلول المُعاير الاقتران الانعكاسي.

كان حجم المحلول 25 mL وحجم القطب 5 µL، فإن التحليل الكهربائي المستنفد تمامًا سيرفع التركيزات بمعامل 5000. في الممارسة، يكون التحليل الكهربائي بعيدًا عن الاستنفاد الكامل (لأن ذلك يستغرق وقتًا طويلًا)، لكن يُحقق تعزيز كبير في التركيز. بما أن التطبيقات العادية للبولاروغرافيا بالنبضة التفاضلية (انظر الأقسام 4.5 و4.8) لها حساسية أقل من 1 µM، فإن تعزيز التركيز بمقدار 10^3 يدفع حد الحساسية إلى النطاق النانومولاري. ومن الواضح أن تعزيز التركيز يمكن أن يكون أكبر إذا كان حجم قطب الزئبق أصغر، ويمكن أن يكون التحليل الكهربائي أسرع وأكثر اكتمالًا إذا كانت مساحة القطب أكبر أو كان النقل أكثر كفاءة. يحقق قطب القرص الدوّار، الذي يُرسب عليه فيلم رقيق من الزئبق على قاعدة من البلاتين أو الكربون الزجاجي، هذا الهدف، دافعًا حساسية التقنية إلى تركيزات 10^{-11} M!

وبما أن التحليل الكهربائي عند جهد محكوم في خطوة التركيز ليس مستنفدًا بالكامل، وأن ارتفاعات القمم في النبضة التفاضلية تعتمد على عدد من المعاملات التجريبية، فإن فولتمترات التجريد الأنودية تتطلب معايرة واستنساخًا دقيقًا لظروف المعايرة في التحليل. مع الاهتمام بالتفاصيل، يمكن أن تكون فولتمترية التجريد الأنودية الطريقة المثلى لتحليل المعادن النزرة. الحساسية عادة منافسة للامتصاص الذري، ولأن عدة فلزات يمكن تحديدها في مسح فولتمتري تفاضلي واحد، فقد يكون التحليل أسرع وأسهل.

حتى مع الحرص، فإن فولتمترية التجريد الأنودية ليست خالية من بعض العقبات. تحدث أحيانًا عمليات إلكترودية غير متوقعة خلال مرحلة التحليل الكهربائي تؤدي إلى قمم ظاهرية شاذة في المسح الفولتمتري. تتبع أوستابتشوك وكوبليك (15) إحدى هذه القمم — التي لوحظت عندما تعرضت محاليل تحتوي على $AgNO_3$ لتحليل التجريد الأنودي — إلى أيون الهيدروكسيد المتشكل في الاختزال المحفَّز بـ Ag^+ لأيون النترات:

$$NO_3^- + H_2O + 2\ e^- \rightarrow N0_2^- + 2\ OH^-$$

الزيادة المحلية في الرقم الهيدروجيني أدت إلى ترسيب هيدروكسيدات معدنية مختلفة على القطب. في المسح الأنودي، أدت هذه الظاهرة إلى ظهور قمة أكسدة الزئبق:

$$Hg(1) + M(OH)_2 \rightarrow Hg(OH)_2 + M^{2+} + 2\ e^-$$

مصدر آخر للمشاكل هو تكوين مركبات بين المعادن في طور الزئبق. لذلك، فإن تقليل المحاليل التي تحتوي على الذهب والكادميوم أو الزنك يؤدي إلى تكوين مركبات بين المعادن مثل AuCd وAuCd وAuZn. هذه الأنواع تتأكسد عند جهد مختلف عن مزيج الزئبق والذهب، لذا فإن قمم الكادميوم والزنك العادية في فحص الفولتمتر تكون أصغر من المتوقع وتظهر قمم إضافية بسبب أكسدة مركبات بين المعادن.

تم استخدام استراتيجية الفولتمترية السالبة بشكل شائع لتركيز المعادن في قطرة زئبق أو قطب ذو طبقة رقيقة، تليها عملية الشريط الأنودي. ويمكن غالبًا تطبيق نفس الاستراتيجية بشكل عكسي، حيث يترسب المادة على سطح القطب في خطوة أكسدة، ويعتمد التحليل بعد ذلك على فحص فولتمترية سالبية.

مثال 7.4

استخدم شيميزو وأوستريوونغ (16) قطب قرصي فضي دوار لتحديد آثار الكبريتيد بواسطة تقنية الشريط السالب. تم تمرير تيار أنودي، مع تثبيت القطب عند -0.4 فولت (نطاق قياسي في الهواء الجوي) لمدة تتراوح بين 100 و1000 ثانية (سرعة التدوير 260 راد/ث). ثم أُجري مسح سالب باستخدام فولتمترية النبضة التفاضلية، وأعطى قمة واضحة تتوافق مع تقليل Ag2S. كان التيار عند القمة خطيًا مع التركيز الابتدائي للكبريتيد في المدى من 0.01 إلى 10 ميكروموول/لتر.

7.3 التحليل الكهربائي الكيميائي ELECTROSYNTHESIS

هناك العديد من التطبيقات لطرق التحليل الكهربائي في التوليف الكيميائي، سواء في الكيمياء غير العضوية أو العضوية. للأسف، غالبًا ما يتجاهل الكيميائيون النظريون في المجال الأكاديمي طرق التحليل الكهربائي الكيميائي، وتطوير المجال تم بشكل رئيسي من قبل المختصين. ويرجع ذلك جزئيًا إلى نقص المعدات اللازمة للتحليل الكهربائي على نطاق كبير في المختبرات الصناعية، لكنه غالبًا نتيجة لعدم إلمام الكيميائيين العضويين بالكيمياء الكهربائية. التطبيقات الصناعية كانت أكثر أهمية، وليس من قبيل المصادفة أن البحث في التحليل الكهربائي الكيميائي أكثر انتشارًا في المختبرات الصناعية منه في الأوساط الأكاديمية. في هذا القسم، سنناقش أربع طرق تمثيلية للتحليل الكهربائي العضوي؛ وفي القسم 7.4، سننظر في بعض الأمثلة المحددة للعمليات الصناعية للتحليل الكهربائي. وتطورت أدبيات ثانوية واسعة حول الطرق التحليلية الكهربائية، ويمكن الرجوع إلى أحد المراجع العامة (EI-E8) لمزيد من التفاصيل.

تفاعلات الإزالة الاختزالية Reductive Elimination Reactions

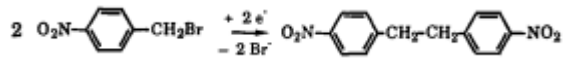
تقود تقليل مركب عضوي يحتوي على مجموعة مغادرة جيدة بشكل عام إلى تكوين جذر محايد:

$$RX \xrightarrow[-X^-]{+e^-} R\cdot \xrightarrow{+e^-} R^- \xrightarrow[-B^-]{+BH} RH$$

تشمل مجموعات المغادرة أيونات الهاليد (-F-, Cl-, Br-, I) والسلائف الكاذبة (-CN^-, SCN-، وغيرها) بالإضافة إلى مجموعات الأكسجين مثل OR، SR، NR_2، $RS0_3$، وغيرها. عندما يكون R مجموعة ألكيل، قد يكون خطوة التأين منسقة مع انتقال الإلكترونات، أي أن رابطة CoX تكون ممتدة ومشحونة قبل انتقال الإلكترونات، ويكتمل التأين بسرعة بعد ذلك. في هذه الحالات، يتشكل الجذر المحايد على سطح القطب، ويحدث عادةً اختزال إضافي إلى الأنيون الكرباني بشكل فوري تقريبًا. عادةً، يختطف الأنيون الكرباني القوي البروتون من أي مصدر متاح (المذيب أو الإلكتروليت الداعم).

وبالتالي، يوفر التحليل الكهربائي وسيلة لاستبدال الهالوجينات أو غيرها من المجموعات بالهيدروجين. تكون النواتج عادة جيدة جدًا، على سبيل المثال، تقليل بروميد البنزيل في الأسيتونتريل (قطب الزئبق، -2.1 فولت، مقابل $Ag/AgClO_4$، إلكتروليت Et_4NBr يعطي ناتجًا كميًا تقريبا من التولوين.

عندما يكون الأنيون الجذري الذي يتشكل أولًا مستقرًا بالرنزن، قد يكون خطوة التأين بطيئة جدًا بحيث يهاجر الأنيون الجذري بعيدًا عن السطح، مما يؤدي إلى تكرير الجذور. على سبيل المثال، تقليل بروميد 4-نيتروبنزيل في مذيب غير قطبي ينتج بشكل أساسي 4،4'-دي نيتروبنزيل (17).



الديهاليدات الجيمينية، $RCHX_2$، عادةً ما تُختزل على مرحلتين مميزتين لإنتاج RCH2X ثم RCH_3، ويفترض أن يكون ذلك عبر نفس الآلية كما هو الحال مع الهاليدات الألكيلية. أما الديالهيدات المجاورة، فهي تختزل إلى الأوليفينات:

$$RCHX\text{-}CH2X \xrightarrow[-\,2\,Br^-]{+\,2\,e^-} RCH{=}CH2$$

الاختزال يكون محددًا من ناحية الاستيروإثبات.

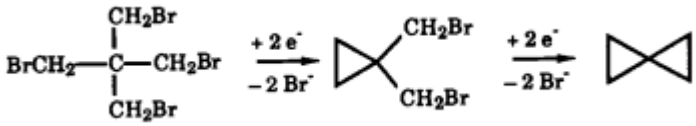
مثال ذلك، بروميد البيوتان الثنائي في DMF (قطب الزئبق، -1.1 فولت مقابل القطب القياسي في الهواء، إلكتروليت BU_4NBF_4) يعطي 100% من السي-2-بوتين. أما اختزال النظير الميسو تحت نفس الظروف فيعطي السي-2-بوتين الترانس.

بالنسبة للديالهيدات 1،3 و1،4، فإن التكثيف يتنافس مع انتزاع البروتون. الآلية التفصيلية غير واضحة تمامًا، لكن من المحتمل أن الاختزال ذي الإلكترونين لجزء من الجزيء يؤدي إلى تكوين أنيون كربيني، والذي بعد ذلك يبدل مجموعة X- من الطرف الآخر ليشكل حلقة. لكن هناك أدلة تشير إلى أن تكوين رابطة C-C قد يكون متزامنًا مع أيون الهاليد وانتقال الإلكترون.

$$X\text{-}CH_2CH_2CH_2\text{-}X \xrightarrow[-X^-]{+\,2\,e^-} X\text{-}CH_2CH_2CH_2^-$$

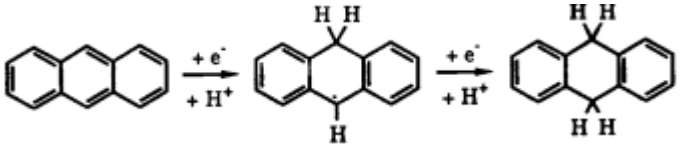
توزيع المنتجات يعتمد على جهد الاختزال؛ فمثلاً، تقليل 1،4-ديبروموبيوتان عند -1.75 فولت في محلول DMF يعطي 26% من السيكوبروبان و74% من البيوتان، ويبدو أن الاختزال خطوة بخطوة للرابطةين C-Br يحدث مع تنافس ناجح للبروتنة مع عملية التكثيف. أما عند -2.3 فولت، فإن المنتجات تكون 90% من السيكوبروبان و10% من البيوتان، مما يشير إلى أن الآلية المتزامنة قد تكون سائدة عند الجهد الأكثر سلبية.

تُستخدم عمليات الاختزال الكهربائية التفاعلية بشكل خاص في تشكيل أنظمة حلقية مضغوطة. على سبيل المثال، تقليل 1،3-ديبرومو-2،2-دي(بروموميثيل)بروبان يعطي أولاً سي-1،1-دي(بروموميثيل)سيكلوبروبان، ثم عند مزيد من الاختزال، سبيروبنتان.

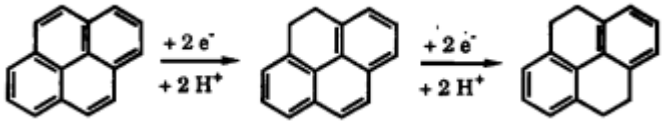


اختزال المركبات الأروماتية Reduction ofAromatic Compounds

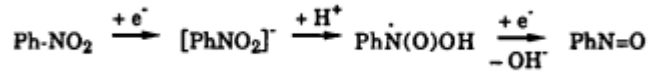
معظم المركبات الأروماتية، خاصةً تلك التي تحتوي على مجموعات سحب إلكترونات، تشكل أنيونات جذرية مستقرة في وسط غير قطبي أروتيني. لكن في وجود مصدر بروتون، يتم بروتنة الأنيون الجذري لتكوين جذر محايد، والذي يكون عادةً أسهل في الاختزال من المادة الأصلية.



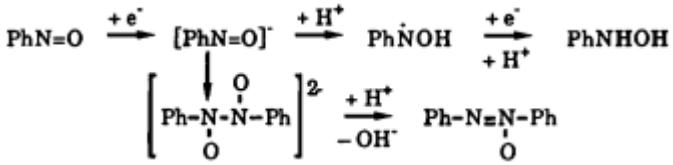
وبذلك، عادةً ما تتطلب عمليات الاختزال في وسط بروتوني على الأقل إلكترونين وبروتونين. في الدراسات الكلاسيكية، أظهر وازونيك ولايتينن أن الأنثراسين يُختزل في ميثانديول الماء إلى 9،10-دي هيدروأنثراسين عبر آلية ECEC.



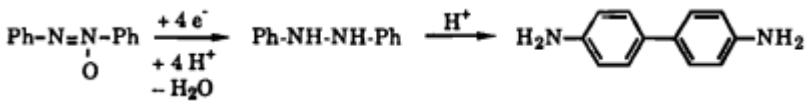
عند التحكم في الجهد، يتوقف الاختزال عند هذه المرحلة، حيث أن حلقات البنزين المعزولة أصعب بكثير في الاختزال من الأنثراسين. وتتفاعل مركبات الأروماتية الأخرى بالمثل، فالنفتالين يُختزل إلى 1،4-دي هيدرونفتالين والفاينثراين إلى 9،10-دي هيدروفاينثراين. ويمكن أن يُختزل البيرين إلى 4،5-دي هيدروبيرين، وعند جهد أكثر سلبية، إلى 4،5،9،10-تتراهيدروبيرين.



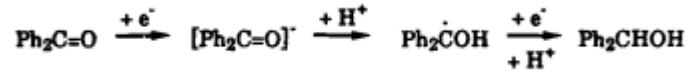
عندما توجد مجموعة سحب إلكترونات، يُترك الشحنة في الأنيون الجذري بشكل كبير على المجموعة الفرعية، بحيث تكون غالبًا نقطة البروتنة. على سبيل المثال، في وسط مائي فوق pH 5، يُختزل نيتروبنزين بأربع إلكترونات بشكل عام، وتكون الخطوات الأولى تكوين نيتروسوبنزين، لكن هذا المركب يُختزل بسهولة أكبر، لذلك يحدث الاختزال الإضافي بسرعة، منتجًا هيدروكسامين في المحاليل الحمضية أو القلوية الضعيفة.



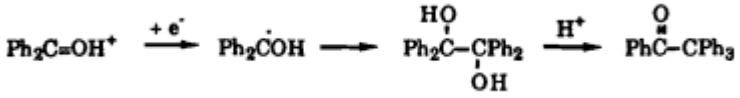
عند أن يكون الوسط قاعديًا، يكون بروتنة الأنيون الجذري لنيتروسوبنزين بطيئًا، ويتجمع هذا المركب ليعطي بعد البروتنة وفقدان OH-، أزوكسوبنزين، الذي يمكن عزلُه بكميات عالية. ويؤدي الاختزال الإضافي عند درجة حموضة منخفضة إلى هيدرازوبنزين، الذي يعيد ترتيب نفسه ليصبح بنزيدين في وسط حمضي قوي.



بصفة عامة، يمكن أن يؤدي تقليل مركبات النيترو إلى مجموعة واسعة من المنتجات، ويمكن تحقيق خصائص عالية من خلال التحكم في قطبية المحلول، الحموضة، ودرجة الحرارة. أما تقليل المركبات الكربونية فهو مشابه، على سبيل المثال، يُختزل بنزوفينون في وسط متعادل أو قاعدي إلى بنزهيدول.



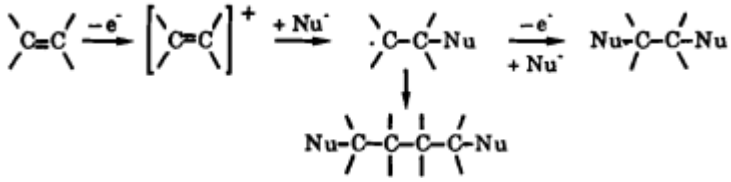
عند انخفاض الحموضة، يُبروتَن بنزوفينون، ويُختزل المنتج ذو إلكترون واحد فقط عند جهد أكثر سلبية، بحيث يُختزل بشكل أكثر كفاءة في التحليل الكهربائي المُتحكم فيه بالجهد، ويجمع الجذر المحايد ليُعاد ترتيبُه إلى بنزبيناكول، ثم يخضع لإعادة ترتيب بحفاز حمضي ليُنتج البيناكولون.



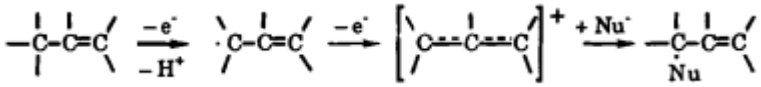
الركيبات الكيتونية الأرليلية والألديهيدية الأرليلية تتصرف بشكل مشابه للديباريليل كيتونات، حيث تعطي نسبًا جيدة من البيناكول (أو البيناكولون) عند الاختزال في محاليل ذات حموضة معتدلة.

تفاعل كاتيون الجذر الحر للأوليفين Reaction of Olefin Radical Cation

عندما يتم أكسدة نظام غير مشبع، يكون المنتج الأولي عادةً هو الأنيون الجذري، الذي قد يمر بعد ذلك بفقدان بروتون، هجوم نووي، إعادة ترتيب، أو تكرير. يمكن أن يؤدي أكسدة الأوليفين في وجود نواة، على سبيل المثال، إلى إضافة أو تكاثر:



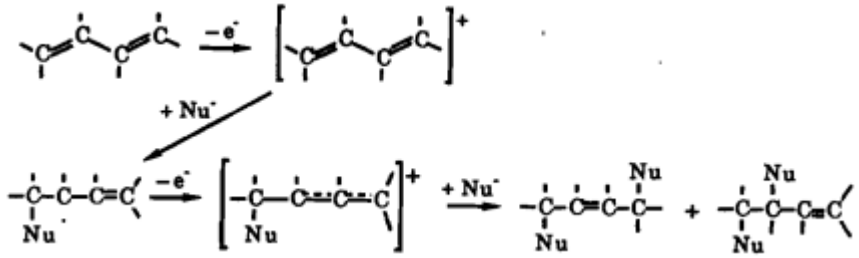
أو إلى استبدال، عبر فقدان بروتون، أكسدة، وإضافة نووية إلى الأليل الكاتيون:



وتوجد أمثلة على كل هذه المسارات. على سبيل المثال، أُجري التحليل الكهربائي للسيكلوهكسين في حمض الأسيتيك مع إلكتروليت داعم Et_4NOCl_4، وأدى ذلك إلى 55% من 3-أسيتوكسيسيكلوهكسين و12% من السيكلوهكسان الترانس،1،2-دي أسيتوكسيا.

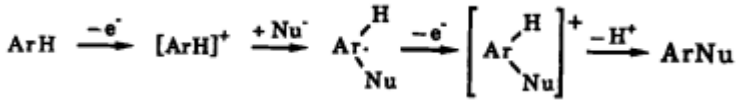
كما أن أكسدة الستايرين في محلول الميثانول المحتوي على كربونات الصوديوم و$NaClO_4$، أدت إلى 64% من 1،4-دي ميثوكسي-1،4-دي فينيل بوتان.

أما أكسدة الأوليفينات المرتبطة، فهي تؤدي بشكل رئيسي إلى إضافة 1،2 أو 1،4 عبر وسائط أليلية جذرية/كاتيونية:

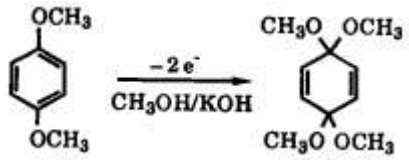


على سبيل المثال، يُعطي السيكلوبنتادين في الميثانول (مع NaOMe) أو حمض الأسيتيك حوالي 50% من إضافة 1،4 (مزيج من الأيزوميرات cis و trans) و6% من إضافة 1،2 (معظمها trans).

أما أكسدة الهيدروكربونات الأروماتية في وجود نواة نواةً، فهي غالبًا تؤدي إلى استبدال نووي:



لكن ناتج الاستبدال غالبًا ما يكون أسهل في الأكسدة من المادة الأصلية، مما يقلل من نسب العائد. وتُحصل نتائج أفضل عندما يكون المنتج أقل قابلية للأكسدة. على سبيل المثال، أكسدة 1،4-دي ميثوكسي بنزين في الميثانول مع KOH تؤدي إلى عائد بنسبة 75% من مركب كوينون بيساكتال.

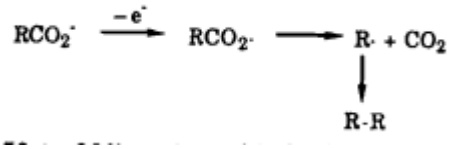


تكوين هيدروكربونات كولبي Kolbe Hydrocarbon Synthesis

كانت أول تفاعل عضوي التحليل الكهربائي مهم، تم دراسته بواسطة كولبي في عام 1843. يتكون التفاعل من أكسدة حمض الكربوكسيل المتحلل جزئيًا عند قطب البلاتين في محلول DMF أو ميثانول. يُفترض أن أكسدة إلكترون واحد تعطي وسيطًا من نوع الأكسيد الأسيلي، الذي يفقد بسرعة CO_2 ويتكاثف ليشكل المنتج الهيدروكربوني.

تتراوح نسب العائد من 50 إلى 90%، وهو أعلى بكثير مما يمكن توقعه بالنظر إلى أن التفاعلات مفتوحة أمام جذر الألكيل؛ وهناك سبب وجيه للاعتقاد بأن الجذور تكون ممتصة على سطح القطب ومحمية إلى حد ما من المذيب (الذي قد يتوقع أن يسبب انتزاع الهيدروجين).

ثلاثة أنواع من التفاعلات الجانبية تتنافس مع تكرير الجذر:



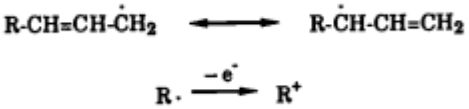
1. في الحالات التي يمكن أن يحدث فيها إعادة ترتيب للجذر، يتم إنتاج مجموعة متنوعة من نواتج الترابط. على سبيل المثال، تؤدي حمض غير مشبع من نوع Y،13 إلى تكوين وسيط جذر أليل، وتنتج ثلاثة منتجات تداخل:

$R\text{-}CH{=}CH\text{-}CH_2\text{-}CH_2\text{-}CH{=}CH\text{-}R$

$CH_2{=}CH\text{-}CHR\text{-}CHR\text{-}CH{=}CH_2$

$R\text{-}CH{=}CH_2\text{-}CHR\text{-}CH{=}CH_2$

2. عندما يكون الوسيط الجذري ثانويًا أو ثالثيًا، أو متبدلًا بحيث يتم استقرار الأيون الكربوني، يحدث أكسدة إضافية، وتكون المنتجات النهائية ناتجة عن تفاعلات الأيون الكربوني.



النتائج التي تتطلبها عملية كولبي، خاصةً عندما يكون الأليل الأسيلي مستقرًا بواسطة الرابطات المعاوضة (كالحمض الأروماتي أو الأحماض غير المشبعة ألفا، 3-يكون ناتج كولبي غير موجود، ومن المرجح أن السبب هو أن الأليل الأسيلي يبقى لفترة طويلة بما يكفي للهروب من سطح القطب. على سبيل المثال، يعطي حمض البنزين البنزين تحت ظروف كولبي، ويُفترض أن يكون ذلك عبر فقدان ثاني أكسيد الكربون وامتصاص الهيدروجين من المذيب بواسطة الراديكال الفينيل الناتج.

إسهامات كولبي

كان أدولف فيلهلم هيرمان كولبي (1884-1818)، أستاذ الكيمياء في ماربورغ وليبزيغ، أحد الشخصيات المهمة جدًا في الكيمياء العضوية وتطوير مفهوم الراديكال. ومع ذلك، لم يقبل أبدًا فكرة الصيغ البنيوية وكتب بعضًا من أكثر الجدل حدة في تاريخ العلم، مهاجمًا كيكول، فان ت هوف، ولي بيل.

7.4 العمليات الصناعية للتحليل الكهربائي INDUSTRIAL ELECTROLYSIS PROCESSES

استخدامات التحليل الكهربائي في الصناعات الكيميائية، المعدنية، وتلميع المعادن، واسعة جدًا. في هذا القسم، سنستعرض أمثلة تمثل أربعة أنواع من العمليات الصناعية:

1. الطلاء الكهربائي وتقنيات تلميع المعادن؛
2. تقليل خامات المعادن وتنقية المعادن؛
3. إنتاج الكيماويات غير العضوية؛
4. التوليف الكهربائي للكيماويات العضوية.

في العمليات الصناعية، الهدف هو إنتاج مادة كيميائية ذات قيمة اقتصادية تفوق مجموع تكاليف المواد الخام، الطاقة، اليد العاملة، ورأس المال — أي تحقيق الربح.

قد يكون من المقبول أن تكون العملية غير فعالة إذا كانت تنتج بضعة غرامات في كل مرة، لكنها ستكون مدمرة اقتصاديًا إذا كانت تتطلب آلاف الأطنان. لذلك، هناك عدة مؤشرات مهمة في الكيمياء الكهربائية الصناعية:

- النسبة المئوية للعائد (Percent yield):

تُقاس نسبة تحويل المادة المحدودة إلى المنتج المطلوب، وتُحسب كالتالي:

$$\% \textbf{ yield} = \frac{\textit{moles of starting material converted to product}}{\textit{moles of starting material converted to product}}\ x\ 100\%$$

- الانتقائية (Selectivity):

عندما يتم الحصول على خليط من المنتجات، يكون من المفيد التعبير عن العائد بنسبة المنتج المطلوب إلى إجمالي المنتجات:

$$\% \text{ Selectivity} = \frac{\textit{moles of desired product}}{\textit{otal moles of all products}} \text{ x } 100\%$$

- معدل التحويل لكل تمريرة (Conversion per pass):

وهو هام لأنه يؤثر على تكلفة الفصل وإعادة التدوير.

- كفاءة التيار (Current efficiency):

تحدد مدى استغلال التيار بشكل فعال في إنتاج المنتج، حيث أن التفاعلات الجانبية مثل إنتاج الهيدروجين في الكاثود أو الأكسجين في الأنود تستهلك التيار ولكنها لا تنتج المنتج المطلوب، مما يقلل الكفاءة.

- استهلاك الطاقة (Energy consumption):

يعتمد على الجهد المطبق (E)، وعدد فاراد (n) المطلوب لإنتاج مول واحد من المنتج، والكفاءة (cp).

حساب استهلاك الطاقة لكل مول:

$$\textbf{Energy consumption} = \frac{nFE}{\emptyset}\ J\ mol^{-1}$$

حيث F هو ثابت فاراد، وE هو الجهد (فولت).

ولحساب استهلاك الطاقة للطن (1000 كجم) من المنتج:

$$\textbf{Energy consumption} = 0.278\ \frac{nFE}{\emptyset M}\ k\ Wh\ ton^{-1}$$

زيادة استهلاك الطاقة يمكن أن تكون بسبب انخفاض كفاءة التيار أو بسبب خسائر في الطاقة في العملية، والتي تتعلق بالفرق بين الجهد العكسي (E_e و E_a)، والجهود الزائدة (overpotentials)، وانخفاض مقاومة i_R في الأقطاب، والأسلاك، والمحلول.

الجهد المطبق:

$$\mathrm{E} = E_e - E_a\ -(\eta_c) - (\eta_a) - i(R_{soin} + R_{cireuit})$$

حيث أن زيادة التيارات تزيد من قيمة الـ overpotentials وi_R، مما يؤدي إلى زيادة استهلاك الطاقة لكل طن من المنتج.

أما تكاليف المواد، فهي أقل اعتمادًا على معدل الإنتاج، ولكن تكاليف اليد العاملة ورأس المال تنخفض عادة مع زيادة المعدل. لذلك، فإن الكثافة المثلى للتيار تعتمد على موازنة بين تكاليف الطاقة من جهة، وتكاليف اليد العاملة ورأس المال من جهة أخرى.

الطلاء الكهربائي (Electroplating)

هو أحد التطبيقات المهمة للترسيب الكهربائي، ويُستخدم بشكل رئيسي لطبقة من المعدن على سطح جسم معين لتحسين المظهر، أو لإعطائه صلابة ومقاومة للتآكل. تشمل المعادن الشائعة في الطلاء الكهربائي الكروم (Cr)، النيكل (Ni)، الزنك (Zn)، الكادميوم (Cd)، النحاس (Cu)، الفضة (Ag)، الذهب (Au)، القصدير (Sn)، والرصاص (Pb). كما يمكن طلاء سبائك مثل النحاس الأصفر (برونز، (Cu/Sn) والنحاس الأصفر (Cu/Zn).

$$\mathbf{Cu^{2+}(aq) + Fe(s) \rightarrow Cu(s) + Fe^{2+}(aq)}$$

المبادئ الأساسية للطلاء الكهربائي

نظرية الطلاء الكهربائي بسيطة جدًا. على سبيل المثال، لطلاء النحاس على سطح فولاذي، يُجعل الجسم المطلوب طلاؤه الكاثود في خلية كهربية، حيث يُستخدم قطعة نحاس كمصعد (أنود). مع ذلك، توجد العديد من التفاصيل الدقيقة التي يجب مراعاتها، مثل أن تفاعل إذابة الحديد من السطح يكون تلقائيًا، لذا يجب تقليل نشاط أيون النحاس (Cu^{+2}) عبر إضافة مركب معقد يربط النحاس بقوة أقل من الحديد لمنع تآكل السطح.

التحديات في الطلاء

الحاجة إلى طبقة موحدة تتطلب أن يكون السطح لديه هندسة بسيطة. أما في حالة وجود ثقوب أو تجاويف، فإن تحقيق التوزيع المتساوي يصبح أكثر صعوبة. عند تطبيق جهد على خلية كهربية، يتكون فرق الجهد من عدة مكونات:

1. فرق الجهد عند التوازن بين القطب والمحلول، وهو جهد الخلية عند التوازن؛
2. فرق الجهد الناتج عن التفاعل النشط والتشبع عند الأقطاب؛
3. فرق الجهد عبر المحلول ($\mathrm{drop} i_R$).

نظرًا لأن فرق الجهد i_R يتناسب مع طول مسار التيار، يكون أقل عند أقرب نقطة من القطب إلى الأنبوب، مما يؤدي إلى أن يكون التيار أعلى عند تلك الأجزاء، وبالتالي يكون سمك الطبقة المترسبة أكبر في المواقع الظاهرة.

قوة الطلاء (Throwing Power)

يقصد بها قدرة محلول الطلاء على ترسيب المعادن في المناطق الصعبة الوصول إليها، وتُحكم بشكل جزئي عن طريق:

1. إضافة إلكتروليت غير فعال بكميات كبيرة، مما يقلل مقاومة المحلول ويقلل فروق i_R؛
2. تعديل ظروف العمليات لإحداث تطور غاز الهيدروجين (H_2) عند النقاط المعرضة، مما يزيد من مقاومة i_R ويقلل معدل الترسيب في تلك المناطق؛
3. إضافة مركبات معقدة لتحويل التفاعل إلى صورة أكثر استقرارًا، مما يقلل من ميل التيار للتغير بسرعة مع فرق الجهد.

تحسين نوعية الترسيب

يُضاف مواد عضوية لتحسين خصائص الطبقة المترسبة، وتؤدي وظائف متعددة:

- عوامل التبليل (Wetting agents): تساعد على إطلاق فقاعات الهيدروجين وتمنع احتباسها، مما يحسن التحكم في التيار.
- مستويات (Levelers): تُمتص بشكل انتقائي عند العيوب والزوايا، وتقلل من التيار في تلك المناطق، مما يضمن توزيعًا متساويًا.
- معدلات التركيب ومواد التلميع (Brighteners): تغير نمط نمو البلورات وتقليل حجم الحبيبات، مما يعطي سطحًا لامعًا.

كفاءة التيار

عند معظم عمليات الطلاء، تكون كفاءة التيار عالية (90% أو أكثر)، لكن في طلاء الكروم، تكون أقل بسبب وجود تفاعلات جانبية غير مرغوب فيها، مثل تكوين Cr^{+3} غير القابل للاختزال تحت الظروف العادية.

الطلاء بواسطة البوليمرات (Electrophoretic Painting)

يُستخدم هذا الأسلوب لتطبيق طبقات بوليمرية على الأسطح المعدنية، حيث يُذاب البوليمر الذي يحتوي على مجموعات مشحونة. في الطلاء الأنودي، تتجه الجزيئات السالبة نحو الأنود، حيث يتأكسد الماء ويتكون حمض، مما يؤدي إلى ترسيب البوليمر. وفي الطلاء الكاثودي، تتجه الجزيئات الموجبة نحو الكاثود، حيث يتفاعل مع الماء ويتكون البوليد، ويتم ترسيبه على السطح. ترتبط طبقات البوليمر بشكل جيد جدًا لأنها تتعزز بواسطة تنسيق الذرات المعدنية على السطح، وتُستخدم بشكل واسع لمنح مقاومة التآكل لقطع السيارات وغيرها.

التحليل الأنودي (Anodization)

هو عملية كيميائية كهربية لتشكيل طبقة أكسيد واقية على سطح المعدن، وتُطبق عادة على الألمنيوم، وأحيانًا على النحاس، والتيتانيوم، والفولاذ. في هذه العملية، يُجعل الجسم المعدني هو الأنود في خلية كهربية، ويتم تمرير تيار عبر محلول حمضي، حيث يتفاعل المعدن مع الماء لتكوين طبقة أكسيد تحمي السطح. على سبيل المثال، تفاعل الألمنيوم هو:

$$2\ Al + 3\ H_20 \rightarrow Al_20_3(S) + 6\ H^+(aq) + 6\ e-$$

يشبه هذا التفاعل إلى حد كبير عملية الطلاء الكهربائي، لكن مع عكس قطبية الخلية.

خصائص عملية الأكسدة الأنودية

- عملية تشكيل طبقة الأكسيد معقدة وتتطلب جهدًا كبيرًا (overpotential)، خاصة بعد أن تتكون طبقة رقيقة من الأكسيد، مما يجعل نمو الطبقة أبطأ مع زيادة سمكها.
- ينمو الأكسيد بشكل أكثر سرعة في المناطق الأرق، حيث تكون الطبقة أرق، لذا فإن قوة الطلاء (throwing power) ليست مشكلة كبيرة في الأكسدة الأنودية.
- تُستخدم محاليل حمض الكبريتيك، حمض الكروم، أو حمض الأوكساليك حسب نوع السطح المطلوب.
- يمكن تلوين السطوح المؤكسدة بواسطة امتصاص أصباغ عضوية أو من خلال ترسيب معادن انتقالية في مسام الأكسيد، حيث تتولد ألوان نتيجة تداخل الألوان.

الإنتاج الصناعي للألمنيوم

يُعد إنتاج الألمنيوم من خام البوكسيت (الذي يحتوي على أكسيد الألمنيوم المائي بالإضافة إلى شوائب مثل السيليكات وأكسيدات الحديد) من أكبر العمليات الصناعية استهلاكًا للطاقة الكهربائية، حيث يُنتج حوالي 20 مليون طن سنويًا، ويستهلك حوالي 15,000 كيلوواط ساعة لكل طن (أي حوالي 5.4×10^{10} جول).

نظرًا لنشاطية الألمنيوم العالية، لا يمكن استخدام الطرق التقليدية لصهر الحديد (مثل الاختزال الحراري)، ويعد التحليل الكهربائي هو الحل الوحيد. وفي عام 1886، اكتشف هول (في الولايات المتحدة) وهيرو (في فرنسا) بشكل مستقل عملية هول-هيرولت، التي تعتمد على إذابة أكسيد الألمنيوم في الكريوليت المنصهر (Na_3AlF_6) لإنتاج محلول موصل للكهرباء، يمكن من خلاله استخلاص المعدن عند الكاثود.

ونظرًا لأن الألومنيوم معدن نشط إلى حد كبير، فإن تقنية الصهر التقليدية المستخدمة للحديد:

$$Fe_20_3 + 3C \rightarrow 2Fe + 3CO$$

خطوات إنتاج الألمنيوم

يُضاف الألومينا النقية بعد ذلك إلى حمام من الكريوليت المصهور عند حوالي 1000 درجة مئوية، بحيث تصل نسبتها إلى حوالي 15 وزنًا في المائة. يُظهر الشكل 7.7 بشكل تخطيطي حمام التحليل الكهربائي، الذي يُبنى من الفولاذ مع عزل من الألومينا ويستخدم أنودات من الكربون. الكاثود هو الألمنيوم المصهور (درجة انصهاره 660°C) الذي يتلامس عبر كربون مُعزز بالفولاذ في قاع الخلية. يُزال الألمنيوم من الخلية من وقت لآخر. عادةً، تُضاف كميات صغيرة من فلوريد الألومنيوم (AlF_3) وفلوريد الكالسيوم (CaF_2) إلى الكريوليت لتقليل درجة انصهاره وزيادة التوصيلية. طبيعة الأنواع الموجودة في محلول الكريوليت غير معروفة تمامًا، ولكن من المحتمل أن يكون معظم الألمنيوم في شكل فلوريدات أوكسينية أنيونية.

الاستوكيومترية لعملية الكاثود هي:

$$AI_20_3 + 6\ e^- \rightarrow 2\ AI(L) + 30^{2-}$$

أما عند الأنود، يتم أكسدة الكربون إلى ثاني أكسيد الكربون:

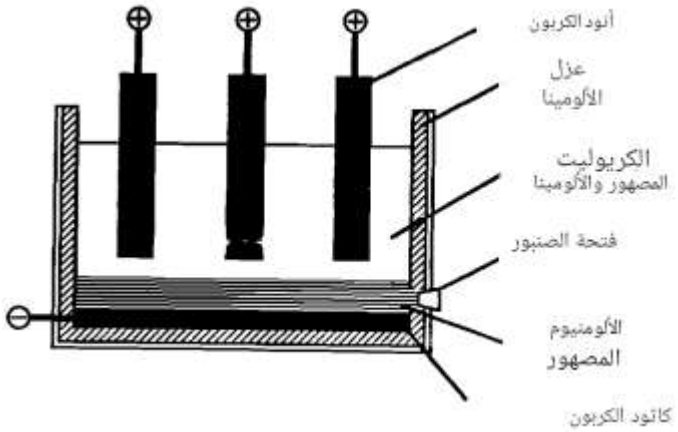
$$C(s) + 2\ 0^{2-} \rightarrow C0_2(g) + 4\ e^-$$

- يُستهلك حوالي 0.75 مول من الكربون لكل مول من الألمنيوم المنتج، ويُنتج عن ذلك طاقة حرة تقدر بـ 350 كيلوجول لكل مول من الألمنيوم.

العوامل الكهربائية والطاقة

- الجهد التفاعلي العكسي (الجهد الحر): حوالي -1.2 فولت؛
- يُحتاج إلى جهد إضافي (overpotential) حوالي 0.5 فولت لزيادة معدل الإنتاج؛
- مقاومة iR والإجهادات الكهربائية تزيد من الجهد الفعلي ليقترب من -4.2 فولت.
- تشمل التكاليف أيضًا تسخين الخلية إلى 1000°C، وتنقية البوكسيت، وتحضير الأقطاب الكربونية، مما يجعل إنتاج الألمنيوم عملية مكلفة جدًا من حيث استهلاك الطاقة.

الشخصيات التاريخية
تشارلز م. هول (1863-1914): طور عملية الصهر للألمنيوم بعد تخرجه من كلية أوبيرلين، وأسّس شركة الألمنيوم الأمريكية (الألكوا).
- بول ل. ت. هيرو (1863-1914): عمل على تطوير تقنيات الفرن الكهربائي لإنتاج الصلب، وشارك في تطوير عملية هول-هيرولت.



الشكل 7.7 الخلية الكهروكيميائية المستخدمة في إنتاج الألومنيوم بواسطة عملية هول-هيرولت.

العمليات الكهروكيماوية الأخرى (Other Electrolytic Processes) تشمل إنتاج العديد من المعادن والمواد باستخدام التحليل الكهربائي لمحاليل ملحية أو ذوبانات معدنية. إليك ملخصًا لأهم النقاط:

إنتاج الليثيوم، الصوديوم، والماغنيسيوم

- تعتمد على التحليل الكهربائي لملح الصوديوم (NaCl) أو مزيج كاولي ($CaCl_2$) عند درجات حرارة عالية (حوالي 600°C). وفي حالة الصوديوم، يُحضر عن طريق التحليل الكهربائي لمزيج من ملح كلوريد الصوديوم والكالسيوم كلوريد عند 600°C. و يُطلق الغاز الكلور عند الأنود، ويُجمع الصوديوم السائل عند الكاثود، حيث يطفو فوق المزيج ويُجمع. وينتج عن العملية أيضًا الكالسيوم، الذي ي sink في قاع الخلية، ويُستهلك في تفاعل مع الملح.

$$Ca + 2NaCI \leftrightarrow CaCl_2 + 2\ Na$$

المعادن الأقل نشاطًا

- يمكن إنتاجها عبر التحليل الكهربائي لمحاليل مائية. ويُستخدم التحليل الكهربي لاستخلاص المعادن مثل النحاس، الزنك، الكروم، المنغنيز، الكوبالت، النيكل، والفضة، وغيرها. وعادةً، تُعالج الخامات عبر تسخينها لتحويل الكبريتيدات إلى أكاسيد، ثم تُذاب بمحلول حمضي، وتُنقى، وأخيرًا تُترسب المعادن عن طريق التحليل الكهربائي على كاثود من الألمنيوم أو التيتانيوم. و يُستخدم أنود من الرصاص أو PbO_2، مع إضافة قليل من الفضة لتحفيز تكوين الأكسجين.

$$2MS + 30_2 \rightarrow 2\ MO + 2\ S0_2$$

تنقية المعادن

- تُنقى المعادن التي تُستخرج عبر طرق الصهر التقليدية بواسطة التحليل الكهربائي. على سبيل المثال، يُنقى النحاس عبر عملية التحليل الكهربائي، حيث تُترك الشوائب مثل الحديد، الكوبالت، النيكل، الفضة، الذهب، الزنك، الرصاص، وغيرها تُترسب في "عسل الأنود" الذي يُجمع ويُعالج لاحقًا.

إنتاج الكلور وهيدروكسيد الصوديوم (القلوي الكهربي)

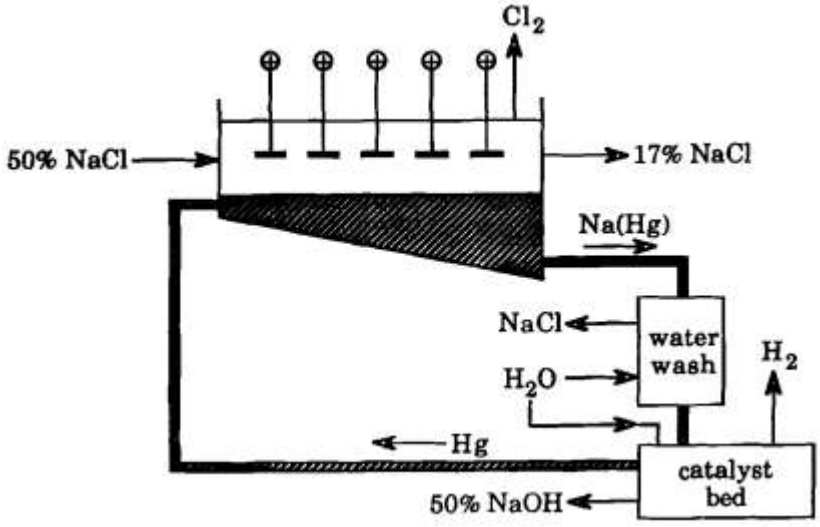
- يُنتج عبر التحليل الكهربائي لمحلول ملحي من كلوريد الصوديوم (NaCl) في الماء، حيث يُنتج الهيدروجين عند الكاثود، والكلور عند الأنود، ويظل محلول هيدروكسيد الصوديوم. و يُعد هذا من أكبر الصناعات الكهروكيميائية من حيث الحجم، رغم أن إنتاج الألمنيوم يستهلك طاقة أكبر.
- تطورت تقنيات الإنتاج منذ السبعينيات، مع تحسين الأقطاب وتقنيات التحليل الكهربائي.
- هناك ثلاثة أساليب رئيسية للتحليل الكهربائي لملح الطعام، وتُستخدم جميعها حاليًا، من بينها خلية الزئبق (Mercury cell) التي تُستخدم لإنتاج الكلور وهيدروكسيد الصوديوم.

أقدم التقنيات القديمة تقسم العملية الكاملة إلى قسمين باستخدام خلية ذات كاثود من الزئبق كما هو موضح في الشكل 7.8. نظرًا لارتفاع الجهد الزائد لإنتاج غاز الهيدروجين([2]) على سطح الزئبق، فإن عملية الكاثود تتعلق بتكوين مزيج الزئبق والصوديوم، المعروف بالمزيج الأملغم (سودا) حيث يتفاعل الصوديوم على النحو التالي:

$$Na^+(aq) + e^- \rightarrow Na(Hg)$$

أما الأنود، فهو من التيتانيوم المطلي بأكسيدات الروديوم (RuO_2)، أو ثاني أكسيد الكربون (CO_2O_3)، أو أكاسيد معادن انتقالية أخرى، لتحفيز تكوين غاز الكلور، حيث تتفاعل أيونات الكلوريد مع الإلكترونات لإنتاج غاز الكلور:

$$2\ Cl^- \rightarrow Cl^-(g) + 2\ e^-$$



الشكل 7.8

رسم تخطيطي لخلية الزئبق المستخدمة في إنتاج الكلور، وهيدروكسيد الصوديوم، والهيدروجين.

ونظرًا لأن تطور الأكسجين (O_2) أكثر استقرارًا من غاز الكلور (Cl_2)، يجب أن يكون للأنود جهد زائد عالٍ جدًا لعملية أكسدة الماء، لمنع تلوث منتج الكلور. تفاعل مزيج الصوديوم مع الماء هو تفاعل مرجح من الناحية الحرارية،

[2] يتم إنتاج الهيدروجين أيضًا من الفحم أو الغاز الطبيعي على شكل "غاز اصطناعي" (خليط من H_2 وCO)، أو عندما تكون هناك حاجة إلى نقاء عالي جدًا، من التحليل الكهربائي للماء.

لكنه بطيء جدًا بسبب الجهد الزائد الكبير لإنتاج الهيدروجين. يُسحب مزيج الصوديوم والأملغم من الخلية عند حوالي 0.5% محتوى من الصوديوم، ويُغسل بالماء لإزالة كلوريد الصوديوم، ويمر مع الماء عبر عمود مملوء بجرافيت مغمور بالحديد أو النيكل أو محفز آخر، حيث يتولد الهيدروجين ويُجمع عند أعلى العمود. ويخرج الزئبق ومحلول هيدروكسيد الصوديوم بنسبة 50% من أسفل العمود بشكل نقي جدًا. عادة، يُعالج ملح الماء (مالح ملحي) بنسبة 50%، بعد معالجته بقاعدة لترسيب هيدروكسيدات المعادن من المجموعة الثانية والمعادن الانتقالية، ثم يُعاد تَحليلُه لدرجة الحموضة (pH) عند حوالي 4. تعمل الخلية عادة عند حوالي 80 درجة مئوية.

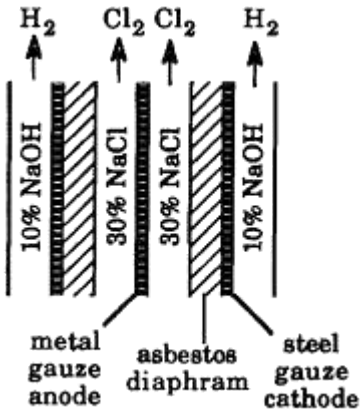
تقنية خلية الزئبق تنتج منتجات عالية النقاء وتتطلب قليلًا من المعالجة الإضافية، لكنها تواجه مشكلة خطيرة من تلوث الزئبق في البيئة والمخلفات السائلة. وبما أن الصوديوم يُختزل في خطوة التحليل الكهربائي بدلاً من أيونات الهيدروجين، فإن جهد الخلية واستهلاك الطاقة يكونان أعلى بكثير مما ينبغي نظريًا لتحليل الصوديوم كلوريد لإنتاج غاز الكلور والهيدروجين.

ابتداءً من الخمسينيات، أدت المخاوف البيئية إلى تطوير طريقة أخرى تعرف بخلية الحجاب الحاجز. في هذه الطريقة، يكون مادة الكاثود من شبك من الصلب مطلي بمحفز لتقليل الجهد الزائد لإنتاج الهيدروجين. يُستخدم حجاب حاجز من الأسبستوس للفصل بين حجرتي الأنود والكاثود لمنع اختلاط غازات الهيدروجين والكلور، وتقليل اختلاط ملح الطعام (NaCl) على جانب الأنود مع محلول هيدروكسيد الصوديوم على جانب الكاثود. يُوضح الشكل 7.9 الترتيب بشكل تخطيطي. بينما يُزيل هذا الحل مشكلة الزئبق، فإن جهد الخلية لا يزال أعلى بكثير من النظرية بسبب انخفاض المقاومة الكهربائية (iR drop) بحوالي 1 فولت عبر الحجاب الحاجز. وهناك مشاكل أخرى، منها:

1) تفاعل أيونات الكلور (Cl^-) مع الأوكسي كلوريت (ClO^-) لتكوين أيون الهيبوكلوريت، مما يقلل من إنتاج Cl_2.

$$Cl_2 + 20H^- \rightarrow H_20 + ClO^- + Cl^-$$

2) ارتفاع قيمة pH للمحلول على جانب الأنود يجعل تكوين الأكسجين أكثر جاذبية، مما يؤدي إلى تلوث غاز Cl_2.
3) لتقليل هذه المشاكل، لا يُسمح لأن concentration of NaOH في الكاثوليت أن يتجاوز 10%.
4) انتشار أيونات الكلور من جانب الأنود إلى الكاثود يسبب تلوثًا كبيرًا لمحلول NaOH.
5) يتطلب الأمر تبخير محلول الصودا القلوية لرفع التركيز إلى 50%، حيث يترسب الكثير من ملح الطعام.
6) ترسيب $Ca(OH)_2$ و$Mg(OH)_2$ في مسام الحجاب الحاجز يزيد من انخفاض المقاومة مع مرور الوقت. ولتقليل هذه المشكلة، يُنقى ماء الملح بشكل أكثر صرامة من عملية الزئبق.



الشكل 7.9

التمثيل التخطيطي للأقطاب الكهربائية في خلية الحجاب الحاجز المستخدمة في صناعة الكلور القلوي.

أختصارًا، فإن نقاوة منتجات هيدروكسيد الصوديوم والكلور تتدهور بشكل كبير عند استخدام خلية الحجاب الحاجز، وبسبب انخفاض المقاومة الكهربائية عبر الحجاب الحاجز، يتطلب الأمر خطوة تبخير، مما يجعل استهلاك الطاقة قريبًا من استهلاك خلية الزئبق. بالإضافة إلى ذلك، فإن استخدام الأسبستوس يثير مخاطر بيئية محتملة.

أما التطور التقني الأهم مؤخرًا فهو إدخال خلايا الكلور-القلوي التي تستخدم غشاء تبادل الأيونات بدلاً من الحجاب الحاجز الأسبستي، حيث يقلل الغشاء النفاذ للأيونات من انتشار أيون الهيدروكسيد (OH^-) إلى جانب الأنود، مما يزيد من إنتاج ونقاء غاز الكلور، ويمكن أن تُنتَج محاليل هيدروكسيد الصوديوم بتركيزات تصل إلى حوالي 40%، مما يقلل من الحاجة للتبخير إلى 50%. كما أن التلوث بالك Chloride يكون أقل بكثير، ويكون انخفاض المقاومة عبر الغشاء أقل من ذلك في خلية الحجاب الحاجز، رغم أنه لا يزال أعلى بكثير من خلية الزئبق بدون حاجز.

أما العيب الرئيسي لخلية الغشاء فهو محدودية حجمها، لأنها تعتمد على القدرة على إنتاج ومعالجة ألواح كبيرة من غشاء تبادل الأيونات، مما يتطلب خلايا أكثر ومعدات إضافية، وتكاليف رأس المال أعلى.

التخليق غير العضوي الكهربي الآخر Other Inorganic Electrosyntheses

في التخليق غير العضوي كهربائياً على الرغم من أن أي عملية كهربائية أخرى لا تقترب من حجم عملية الكلور-قلوي، إلا أن العديد من المواد الكيميائية غير العضوية تُنتَج كهربائياً.

الفلور. يوفر التحليل الكهربائي المصدر الوحيد للفلور العنصري. يُستخدم مزيج من KF غير مائي و HF (نسبة المول 1:2، درجة انصهاره 82°C) كإلكتروليت (أيونات K^+ و HF_2^-) مع أنودات من الكربون وكاثودات من الصلب الطري. عملية الخلية

$$2HF \rightarrow HF + F_2(g)$$

تعطي فلورين هيدروجين غازي. كلا الغازين ملوثان بـ HF الذي يُزال ويُعاد تدويره بواسطة الامتزاز بواسطة KF الصلب. يُستخدم الفلور في الصناعة النووية لإنتاج UF6 (الذي يُستخدم في محطات فصل النظائر عبر الانتشار الغازي)، وللإنتاج SFe (غاز غير قابل للاشتعال وغير سام ذو ثابت عازل منخفض يُستخدم لمنع انهيار الجهد حول المعدات الكهربائية عالية الجهد)، ولإنتاج الهيدروكربونات الفلورية.

الكلوريت، البروميت، والبركلورات. يُنتَج كلوريت الصوديوم عبر التحليل الكهربائي لمحاليل كلوريد الصوديوم، مع الاستفادة من تفاعل جانبي غير مرغوب فيه لعملية الألكالي. خطوات التحليل الكهربائي هي نفسها:

$$2Cl^- \rightarrow Cl_2 + 2\ e^-$$

$$2H^+ + 2\ e^- \rightarrow H_2$$

في محلول متعادل أو قاعدي (درجة الحموضة > 6)، يتفكك Cl_2 بشكل غير متوازن:

$$Cl_2 + 2\ OH^- \rightarrow Cl^- + ClO^- + H_2O$$

كما يتفكك أيون الهيبوكلورايت أيضاً:

$$3ClO^- \rightarrow ClO_3^- + 2\ Cl^-$$

آخر تفاعل يُحفز بواسطة H^+ ويكون ببطء في الحلول القاعدية. عند نطاق pH بين 6 و7، يكون كلا التفاعلَين غير متوازنين نسبياً بطيئين. ومع ذلك، نظرًا لأن عملية الأنود تستهلك أيوني OH^- وعميلة الكاثود تستهلك H^+، فإن هناك تدرج كبير في درجة الحموضة عبر الخلية، وتعتمد معدلات العمليات المختلفة بشكل كبير على التحريك وأنماط التدفق في محلول الإلكتروليت. إذا تم تكوين أيون الهيبوكلورايت بالقرب من الأنود، يمكن أكسدته في عملية معقدة تُنتج الأكسجين مع الاستوكيومترية الكلية:

$$6ClO^- + 6\ OH^- \rightarrow 2\ ClO_3^- + 4\ Cl^- + H^+ + 3\ H_2O + 6\ e-$$

في الواقع، يُحفز ClO^- الأكسدة الأنودية للماء، مما يقلل من كفاءة التيار. لذلك، تعتبر هذه العملية غير مرغوب فيها ويجب كبتها. إن التحريك الفعال للمحلول سيساعد على الحفاظ على التحكم في درجة الحموضة وبالتالي تقليل معدل تكوين الهيبوكلورايت. عمليًا، يُمرر المحلول عبر خزان تخزين حيث يمكن أن تتقدم تفاعلات التفكك بشكل غير معقد بسبب العمليات غير المرغوب فيها على الأقطاب. تُنتَج أملاح الكلوريت والبروميت الأخرى باستخدام طرق كهربائية مماثلة.

يؤدي التحليل الكهربائي لمحاليل كلوريت الصوديوم عند درجة حموضة بين 0 و1 إلى أكسدتها إلى البركلورات:

$$ClO_3^- + H_2O \rightarrow ClO_4^- + 2\ H^+ + 2\ e^-$$

يُطلق الهيدروجين عند الكاثود.

ثنائي أكسيد المنغنيز. يوفر البيرولوسايت النقي MnO_2 بجودة مناسبة لمعظم الأغراض الكيميائية. عندما يُطلب MnO2 بنقاء أعلى (على سبيل المثال، لبطاريات لاكلانش أو للاستخدام كمؤكسد في التخليق العضوي الصناعي)، يمكن إنتاجه عن طريق الأكسدة الكهربائية لـ(Mn(II في محلول حمض الكبريتيك المائي عند أنود من الجرافيت. يحدث تطور الهيدروجين عند الكاثود.

المنغنيز برمنغنات. يُستخدم البيرولوسايت (MnO_2 غير النقي) كمادة بداية لإنتاج $KMnO_4$. يُطحن الخام، يُخلط في محلول هيدروكسيد البوتاسيوم بنسبة 50%، ويُأكسد هوائيًا إلى أيون المنغنات:

$$2MnO_2 + O_2 + 4\ OH^- \rightarrow 2\ H_2O + 2\ MnO_4^{2-}$$

يُرشح الشوائب، ويتم أكسدة أيون المنغنات عند أنود من النيكل:

$$MnO_4^{2-} \rightarrow MnO_2 + e^-$$

مرة أخرى، عملية الكاثود هي تطور الهيدروجين، على الرغم من أن بعض MnO_4 يُفقد عبر الاختزال الكاثودي.

ثنائي كرومات البوتاسيوم. يُنتج ثنائي كرومات البوتاسيوم عن طريق الأكسدة الكهربائية للكروم (VI) في محلول حمض الكبريتيك المائي، باستخدام أنود من الرصاص الثنائي أكسيد؛ حيث يُعد تطور الأكسجين عملية أنودية منافسة مهمة. يُستخدم الإنتاج الكهربائي لـ(Cr(VI بشكل رئيسي في إعادة تدوير بقايا الكروم (III) من أكسدة الكرومات في التخليق العضوي الصناعي أو في معالجة حمامات الطلاء بالكرومات. وعلى هذا النحو، يكون الحجم عادةً صغيرًا جدًا.

التخليق الكهربائي للأديبونيتريل Electrosynthesis of adiponitrile

التخليق الكهربائي للأديبونيتريل أكبر عملية تخليق عضوي كهربائية حجمًا تُستخدم حاليًا هي إنتاج الأديبونيتريل، وهو مادة وسيطة للنايلون، من الأكريلونيتريل. التفاعلات النصفيه الاستوكيومترية للخلية هي:

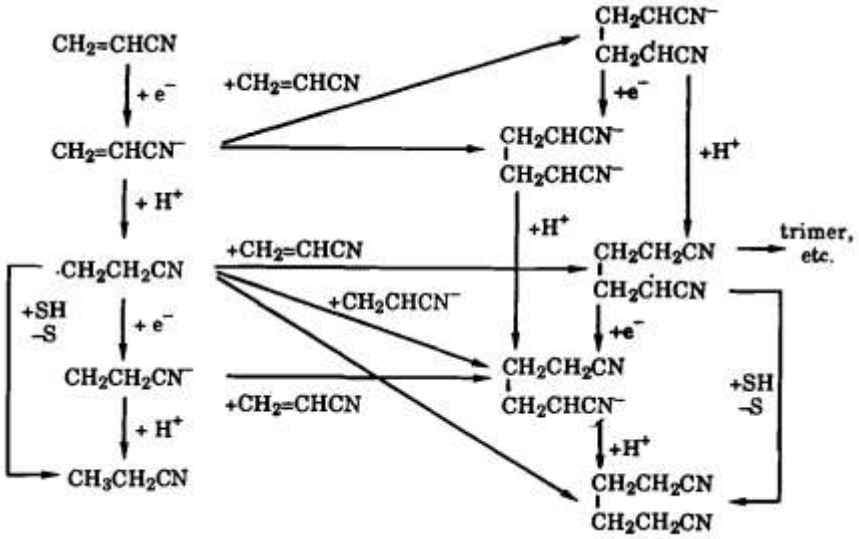
$$2CH_2=CHCN + 2\ H_2O + 2\ e^- \rightarrow NC\text{-}(CH_2)6\text{-}CN + 2\ OH^-$$

$$2H_2O \rightarrow O_2(g) + 4\ H^+ + 4\ e^-$$

والتي تلخص للتفاعل العام الاستوكيومترى:

$$4CH_2=CHCN + 2\ H_2O \rightarrow O_2\ (g) + 2\ NC\text{-}(CH_2)6\text{-}CN$$

آلية التفاعل الفعلية أكثر تعقيدًا إلى حد كبير ومن المحتمل أنها تنطوي على عدة مسارات متوازية. تُعرض بعض المسارات المحتملة للتفاعل في الشكل 7.10. التفاعلات الجانبية الرئيسية التي يجب تقليلها هي إنتاج بروميد البروبين (منتج الاختزال الأحادي) والمتعددات والبلاطات الأعلى.



الشكل 7.10 التفاعلات المحتملة التي تحدث أثناء تقليل الأكريلونيتريل.

يمكن تجنب المنتج الأحادي إذا قام الأنيون الجذري المُكوّن أولاً بالتزاوج أو التفاعل مع الأكريلونيتريل substrate قبل أن يتم بروتونته. يمكن تحقيق ذلك إذا تم الحفاظ على درجة الحموضة (على الأقل بالقرب من سطح القطب) عالية جدًا. تزاوج الأنيون الجذري هو الأكثر تفضيلًا لأنه يتجنب الجذر المتعادل، وهو الطريق الأكثر احتمالية لتشكيل بوليمرات أعلى. من ناحية أخرى، لا يمكن السماح بأن تصبح درجة الحموضة مرتفعة جدًا، حيث يتفاعل

الأكريلونيتريل مع أيون الهيدروكسيد لتكوين هيدروكسيبرونيتريل وبيس-ثاني كريانوإيثير. أدت هذه الاعتبارات إلى استراتيجية محددة للعملية:

(1) يجب أن تكون تركيزات الأكريلونيتريل عالية قدر الإمكان لتعزيز التزاوج، وفي الممارسة العملية يُستخدم مستحلب مائي بحيث تكون المرحلة المائية مشبعة، حوالي 7% بالوزن. والمرحلة العضوية عبارة عن خليط من الأكريلونيتريل والأديبونيتريل.

(2) يجب أن تكون المرحلة المائية مخزنة بشكل مُعادل لمنع تفاعل الأكريلونيتريل مع القاعدة؛ في الممارسة العملية، يحتوي المستحلب على حوالي 15% من Na_2HPO_4.

(3) يجب أن تكون درجة الحموضة على سطح القطب عالية لمنع بروتنة الأنيون الجذري المكوّن أولاً. يمكن تحقيق ذلك من خلال امتصاص الأيونات الموجبة على سطح القطب (انظر القسم 2.2)، وتستخدم العملية الصناعية أيون الأمونيوم الثنائي المربّع، $^{+}BU_2EtN\ (CH_2)6\text{-}NEtBu$.

(4) يجب قمع تطور الهيدروجين عند الكاثود بحيث يكون لمادة الكاثود قيمة جهد زائدة كبيرة لتقليل H+. في الممارسة العملية، يُستخدم فولاذ مطلي بالكادميوم.

يتم إنتاج الأكسجين عند أنود من الصلب، مع وجود مسافة 2 مم من الكاثود لتقليل انخفاض الحلول iR. يُعد تآكل الأنود مشكلة، حيث إن ترسيب الحديد على الكاثود يعزز تقليل الهيدروجين وبالتالي يقلل من كفاءة التيار. تُستخدم المواد المضافة لقمع ذوبان الأنود، ويُضاف EDTA لامتصاص المعادن الانتقالية قبل أن تترسب على الكاثود. يتم تدوير خليط من الطورين بسرعة بين خلية التحليل الكهربائي والخزان. يُسحب المحلول باستمرار من الخزان لعزل المنتج، وإزالة المنتجات الجانبية وأيونات المعدن، وإعادة تدوير الأكريلونيتريل غير المُتفاعل. تتمتع العملية الكاملة بنسبة انتقائية حوالي 90% نحو الأديبونيتريل. الجهد الكهربي للخلية العكوس حوالي -2.5 فولت؛ وفرق الجهد الزائد وانخفاض الحلول iR يكونان نسبياً صغيرين عند الكثافة الحالية المستخدمة (حوالي 2000 أمبير لكل متر مربع)، بحيث يكون جهد الخلية العامل حوالي -3.8 فولت.

إنتاج رباعي الألكيل من الرصاص عملية كهربائية تجارية رئيسية أخرى هي إنتاج رباعي إيثيل و رباعي ميثيل الرصاص عن طريق الأكسدة لمادة غرينارد (مركب كيميائي) عند أنود من الرصاص في خليط من مذيبات الإيثر. التفاعل الاستوكيومتري للأند من الخلية هو:

$$4R\ MgCl + Pb \rightarrow R_4Pb + 4\ MgCl^{+} + 4\ e^{-}$$

عند الكاثود من الصلب، يُختزل Mg(II):

$$MgCl+ + 2\ e- \rightarrow Mg(s) + Cl-$$

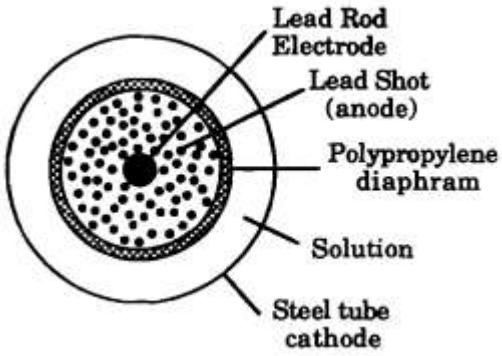
ويُستخدم المغنيسيو لإعادة توليد مركب غرينارد مع الكلوريد الألكيلي الزائد:

$$RCI + Mg \rightarrow R\ MgCl$$

يحتوي مفاعل التحليل الكهربائي على العديد من مجموعات الخلايا، مرتبة كأنابيب رأسية متحدة المركز كما هو موضح في الشكل 7.11؛ حيث يُغذى الرصاص الصدفي الذي يعمل كأنود بواسطة الجاذبية عبر الأنبوب المركزي. يتطلب الأمر تحكمًا دقيقًا في ظروف التفاعل، حيث يُنتَج هيدروكربون إذا كانت تركيزات الكلوريد الألكيلي مرتفعة جدًا:

$$RMgCl + RCl \rightarrow R\text{-}R + MgCl_2$$

وإذا كانت تركيزات الكلوريد الألكيلي منخفضة جدًا، فإن معدن المغنيسيوم سيتراكم على الكاثود، مما يؤدي إلى وصل فجوة الأنود والكاثود في النهاية ويختصر الخلية.



الشكل 7.11

مقطع عرضي لمجموعة الأقطاب المستخدمة في الإنتاج الكهروكيميائي لرباعي الألكيل من الرصاص.

يتدفق المحلول من مفاعل يُحضّر فيه مركب غرينارد إلى مجموعات خلايا التحليل الكهربائي؛ يجب ضبط معدل التدفق لضمان اكتمال تفاعل مركب غرينارد بحلول خروج المحلول من أسفل الخلية. ثم يُزال المهل القلوي الزائد من المحلول ويُعاد تدويره إلى مفاعل غرينارد، ويُستخرج $MgCl_2$ بالماء، ويُفصل مذياب الإيثر عن رباعي الألكيل من الرصاص، ويُطهر بواسطة التقطير الأيزوأكتري، ويُعاد تدويره إلى مفاعل غرينارد.

تخليق عضوي كهربائي آخر على الرغم من أن لا عمليات عضوية أخرى تستخدم تقنيات التخليق الكهربائي على نطاق عمليات الأديبونيتريل أو رباعي الألكيل من الرصاص، إلا أن هناك عدة عمليات أخرى تُستخدم. وتقع في فئتين:

(1) تقليل المركبات العطرية في محاليل حمضية مائية عند كاثود من الرصاص. الأنيون الجذري المكون أولاً يُبروتون بسرعة؛ ثم يُختزل الجذر المتعادل الناتج إلى كرباين، والذي يضيف بروتوناً آخر. على سبيل المثال، يُختزل أنهدريد الفثاليك إلى حمض 2،1-ديهيدروفثاليك، ويُختزل البيريدين إلى البايبرينيدين، ويُختزل ن-ميثيل الإندوول إلى ن-ميثيل 3،2-ديهيدروإندوول.

(2) أكسدة المركبات العضوية باستخدام مؤكسدات غير عضوية مثل حمض الكروميك، والبيروودات، والبروم، أو الهيبوبروميت. تُرتبط هذه التفاعلات المتجانسة مع خطوة يتم فيها إعادة توليد المؤكسد كهربائياً. على سبيل المثال، يُحصل على الأنثراكوينون من أكسدة الأنثراسين بحمض الكروميك، ويتم تكرير Cr(III) عبر خلية تحليل كهربائي لإعادة توليد المؤكسد.

7.5 التآكل CORROSION

التآكل مشكلة مهمة في جميع الاستخدامات العملية للمعادن—في السيارات، والجسور، والمباني، والآلات، وأنابيب النفط، والسفن، بل في معظم أعمال الإنسان. يتكون التآكل من أكسدة المعادن تلقائياً، عادة بواسطة الأكسجين الجوي،

ولكن أيضاً بواسطة الماء أو الملوثات الجوية مثل ثاني أكسيد الكبريت. ببساطة، يمكن أن نفكر في التآكل على أنه تفاعل نصف خلية أكسدة المعدن:

$$M \rightarrow Mn^{+} + n\, e^{-}$$

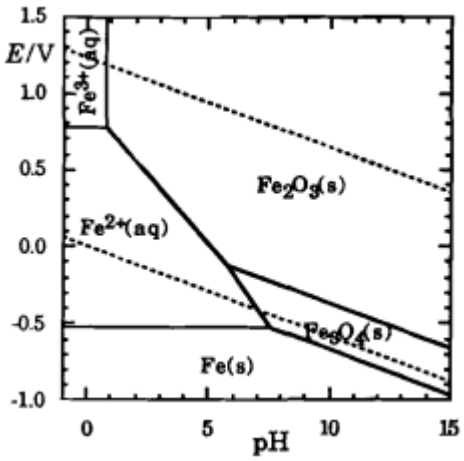
مرتبط مع اختزال الأكسجين:

$$O_2 + 2\, H_2O + 4\, e^{-} \rightarrow 4\, OH^{-}$$

أو اختزال الماء:

$$2H_2O + 2\, e^{-} \rightarrow H_2 + 2\, OH^{-}$$

اتجاه التغير التلقائي والمنتجات الأكثر استقراراً من الناحية الديناميكية الحرارية سيعتمد على الجهود الاختزالية القياسية لـ Mn^{+} و O_2 والماء، وعلى درجة الحموضة، والضغط الجزئي للأكسجين، ودرجة الحرارة. يمكن تصور الديناميكا الحرارية للتوازن في مشكلة التآكل بسهولة أكبر من خلال مخطط بوارو (انظر القسم 3.1). في مخطط بوارو للحديد، الشكل 7.12، نرى أن الحديد عرضة للأكسدة بواسطة الماء أو الأكسجين عند جميع قيم الحموضة. لذلك، تخبرنا الديناميكا الحرارية أن تآكل الحديد حتمي في البيئة الرطبة والغنية بالأكسجين التي نضع فيها مبانينا وآلاتنا. والأسئلة إذن هي: (1) كم من الوقت تستغرق العملية؟ و(2) ماذا يمكننا أن نفعل لجعلها أبطأ؟ تقودنا هذه الأسئلة إلى نظرة أكثر تفصيلاً على حركية وآلية عمليات التآكل. للمزيد من النقاش حول التآكل وطرق الوقاية، انظر أوهلج وفري (2008).



الشكل 7.12

مخطط منطقة السيادة للحديد. الخطوط المنقطة تمثل أزواج $H^{+}(aq)/H_2(g)$ و $O_2(g)/H_2O$.

سرعة إذابة معدن في الماء Rate of Dissolution of a Metal in Water

ننظر في تفاعل المعدن مع حمض مائي:

$$M(s) + n\, H^{+}(aq) \rightarrow Mn{+}(aq) + (n/2)\, H_2(g)$$

يمكننا دراسة سرعة هذا التفاعل باستخدام تقنيات كلاسيكية، مثلاً بقياس حجم غاز H2(g) مع مرور الوقت. ومع ذلك، يمكن دراسة التفاعلات النصفيه:

$$M(s) \rightarrow Mn^{+}(aq) + n\, e^{-}$$

$$2\ H^+(aq) + 2\ e^- \rightarrow \quad H_2(g)$$

بشكل مستقل باستخدام تقنيات التحليل الكهربائي الموضحة في القسم 5.2. إذا استُخدم قطعة من المعدن كقطب مؤشّر في محلول مُهَاجٍ جيدًا، وقُيِم كثافة التيار كدالة للجهد، فإن منحنى كثافة التيار مقابل الجهد سيُحصل عليه مشابهًا لذلك في الشكل 7.13.

التيار الكاثدي عند الجهود السالبة يعادل تقليل H+(aq)، ولـ $E << E_e^H$ ، يُعطى بواسطة معادلة تافل، المعادلة (5.21):

$$\text{Log } j^{\,H} = \log j_0{}^{H} - \frac{\alpha^H F(E-E_e^H)}{2.303RT} \qquad (7.7)$$

حيث إن α^H هو معامل النقل الظاهري للكاثود. أما التيار الأنودي عند الجهود الأكثر إيجابية ($E >> E_e^M$)، فهو يعبر عن أكسدة المعدن، ويُعطى بواسطة:

$$\text{Log } j^{\,M} = \log \{j_0{}^{M}\} + \frac{\beta^M F(E-E_e^M)}{2.303RT} \qquad (7.8)$$

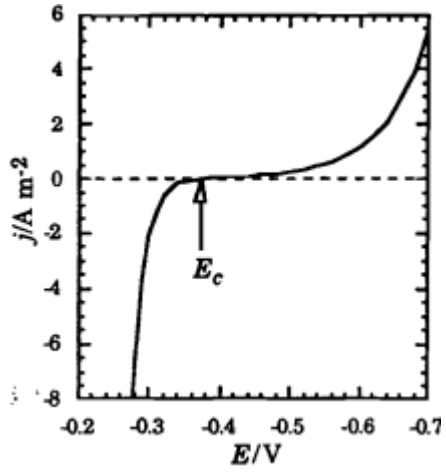
حيث إن β^M هو معامل النقل الظاهري للأنود. الآن، نركز على النقطة على منحنى j-E حيث j = صفر. التيار الصفري يعني أن الأنيون والكاثيون متساويان، وبذلك، عند جهد التيار الصفري، فإن معدل تقليل $H^+(aq)$ يساوي تمامًا معدل أكسدة المعدن.

وهذا، بالطبع، هو الحالة التي تحدث عند غمر المعدن في محلول الحمض وترك التفاعل يتقدم. إذن، فإن الجهد عند التيار الصفري يُعرف باسم جهد التآكل، ويُرمز له بـ $\{j_0{}^{M}\}$ السطحية 7.9

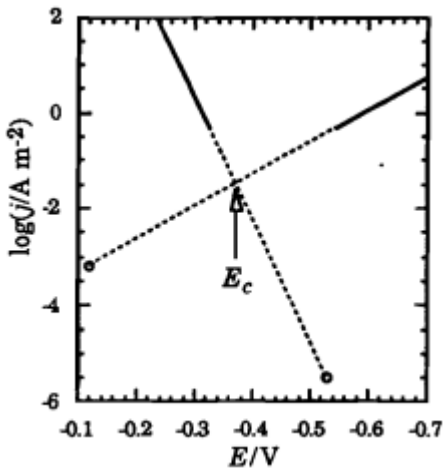
$$E_C = \frac{(\alpha^H E_e^H + \beta^M E_e^M) + \frac{3.303\ RT}{F}\ (\log j^{\,H} - \log\{j_0{}^{M}\})}{\alpha^H + \beta^M} \qquad (7.9)$$

يمكن الحصول على جهد التآكل بسهولة من خلال معادلة تساوي بين $j^{\,H}$ و $j^{\,M}$، ثم تعويضها في المعادلات (7.7) أو (7.8) للحصول على كثافة التيار عند التآكل عند الصفر من التيار الصافي:

$$log j_c = \frac{\alpha^H \log\{j_0{}^{M}\} + \beta^M\ log j_0{}^{H}}{\alpha^H + \beta^M} + \frac{\alpha^H \beta^M F(E_e^H - E_e^M)}{2.303RT(\alpha^H + \beta^M)} \qquad (7.10)$$



الشكل 7.13 *منحنى الجهد لكثافة التيار للحديد عند ملامسته لمحلول حمضي مائي (الرقم الهيدروجيني ≤ 2، [Fe^{2+} = 1 ملي مولار) مشبع بـ H_2 (ضغط جزئي 1 بار).*



الشكل 7.14 *مخطط تافيل المقابل لمنحنى الجهد الكهربي لكثافة التيار الموضح في الشكل 7.13*

وبذلك، يمكن تطبيق الطرق الحركية الكهربائية الكهروكيميائية لدراسة معدل تفاعلات التآكل. علاوة على ذلك، وبافتراض كثافات التيار التبادلي والجهود القياسية لنصف تفاعلات الخلايا المعنية، يجب أن نتمكن من حساب جهد التآكل ومعدل تفاعل التآكل.

مثال 7.5:

حساب معدل التآكل للحديد المعدني المتصل بمحلول حمضي مائي، درجة الحموضة 2.00، ضغط غاز H_2 هو 1 بار، وتركيز أيونات الحديد [Fe^{+2}] يساوي 0.001 م، باستخدام نتائج بوكريس، درازي، وديسبك (انظر المثال 6.4 والمشكلة 6.7) لتفكيك الحديد الأنودي، وبيانات الجدول 6.1 لتخفيض الهيدروجين المائي عند الكاثود. نستخدم أولاً معادلة نيرست لحساب جهد نصف الخلية عند التوازن:

$$E_e^H = 0.000 + (0.0592) * \log [H^+] = -0.118 \text{ v}$$

$$E_e^M = -0.440 + (0.0592/2) * \log [Fe^{2+}] \approx -0.529 \text{ v}$$

ووفقًا للشكل 6.9، فإن لوغاريتم $\log \{j_0{}^M\}$ يساوي -2.2 عند درجة الحموضة 3.1، وتركيز الحديد 0.5 م، مع معامل نقل ~ يساوي 1.5. باستخدام الاستقراء إلى [Fe^{+2}] يساوي 0.001 م عند درجة الحموضة 3.1، نحصل على لوغاريتم $\log I \{j_0{}^M\}$ يساوي -4.4. بعد تصحيح هذه القيمة إلى درجة الحموضة 2.0 مع الاعتماد على الاعتماد الحموضي الملاحظ، نحصل على لوغاريتم $\log I \{j_0{}^M\}$ يساوي -5.5. يُعطى تقليل H^+ على قطب الحديد لوغاريتم $\text{Log } j^H$ يساوي -2.0، ومعامل النقل الظاهري H يساوي 0.4 عند درجة حموضة صفر. بعد تصحيح $j_0{}^H$ إلى pH 2 باستخدام المعادلة (a5.25)، نحصل على:

$$\text{Log } j_0{}^H = -2.0 + \frac{(1+\alpha^H)F\Delta E_e}{2.303RT} = 3.2$$

وبتقييم هذا نحصل على $\text{Log } j_0^H$ = 3.2 , وبذلك، فإن خطوط تافل التي تمثل تقليل H+ (aq) وأكسدة الحديد تحت الظروف المحددة تكون كالتالي:

$$\text{Log } j_0^H = -3.2 - 6.76 * (E + 0.118)$$

$$\text{Log } j_0^M = -5.5 + 25.4 * (E + 0.529)$$

وتم رسم هذه الخطوط في الشكل 7.14، بينما يُرسم إجمالي كثافة التيار

$$j_{total} = j^H - \{j^M\}$$

مقابل الجهد في الشكل 7.13. تم حساب جهد التآكل من المعادلة (7.9) ليكون Ec = -0.371 فولت , وتم حساب كثافة التيار التآكلي من المعادلة (7.10) ليكون jc = 0.033 أمبير لكل متر مربع , وبذلك، فإن معدل تفاعل التآكل يساوي :

$$\text{Rate} = \frac{j_c}{nF} = 1.7\ X\ 10^{-7}\ mol\ m^{-2}s^{-1}$$

ويبدو أن هذا المعدل بطيء جدًا، لكن تفاعلات التآكل لا تحتاج لأن تكون سريعة جدًا لكي تؤدي عملها؛ حيث إن معدل التآكل هذا يعادل إذابة 300 غرام من المعدن لكل متر مربع في السنة.

تفاعل المعدن مع الماء المشبع بالأكسجين Reaction of a Metal with Air-Saturated Water

في معظم مشاكل التآكل ذات الاهتمام العملي، يكون المحلول المائي (الذي قد يكون مجرد طبقة رقيقة) على اتصال مع الهواء، ويكون تفاعل المعدن مع الأكسجين عمومًا أكثر أهمية بكثير من التفاعل مع H+(aq) من الماء. من حيث المبدأ، يجب أن نتمكن من استخدام النموذج المطور أعلاه لقياس أو التنبؤ بمعدلات تآكل الأكسجين. بما أن الأكسجين هو مؤكسد أقوى من الماء بمقدار 1.23 فولت، فإن كثافة التيار الكاثدي الناتج عن تقليل الأكسجين ستكون دائمًا أكبر تقريبًا من تلك الناتجة عن تقليل الماء. ستتقاطع خط تافل الخاص بتقليل الأكسجين مع خط أكسدة المعدن عند جهد أكثر إيجابية وكثافة تيار أعلى، مما يعطي معدل تآكل أكبر. ومع ذلك، قد تكون الحالة الفعلية أقل وضوحًا بكثير.

هناك بيانات حركية كهروكيميائية قليلة نسبيًا متاحة لتقليل الأكسجين، وآلية العملية غير مفهومة إلى حد كبير. حتى عندما تتوفر بيانات موثوقة حول الاختزال الكهربائي للأكسجين، فقد لا تكون ذات صلة بعملية التآكل الفعلية. على سبيل المثال، في المحاليل ذات الحموضة المنخفضة، يكون تفاعل الأكسجين المذاب مع أيون الحديد Fe(II) أسرع بكثير من التفاعل مع الحديد الصلب. ومع ذلك، فإن ناتج Fe(III) يخضع لنقل الإلكترون على سطح المعدن بسرعة كبيرة. إذن، فإن التفاعل الكلي هو مجموع الخطوات المتجانسة وغير المتجانسة:

$$4Fe^{2+} + O_2 + 4\ H^+ \rightarrow 4\ Fe^{3+} + 2\ H_2O$$

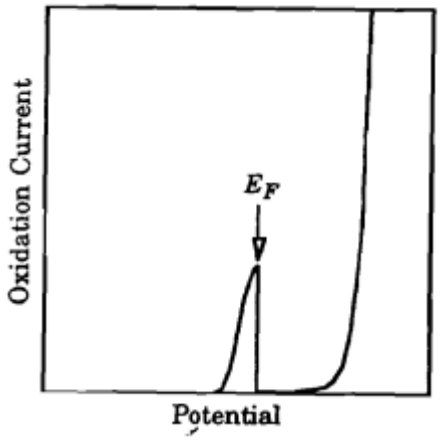
$$2Fe^3 + Fe(s) \rightarrow 3Fe^{2+}$$

$$2Fe(S) + O_2 + 4\ H^+ \rightarrow 2\ Fe^{2+} + 4\ H_2O$$

وبذلك، فإن التوازن الكيميائي هو نفسه لتفاعل مباشر، على الرغم من أن الآلية أكثر تعقيدًا.

التمويه Passivation

بعض المعادن، وأبرزها الألمنيوم والكروم والنيكل، تعتبر غير تفاعلية بشكل جوهري في الماء المشبع بالأكسجين، على الرغم من وجود قوة دافعة حرارية كبيرة. على سبيل المثال، يمكن استخدام الألمنيوم في أواني الطهي على الرغم من أن الطاقة الحرة للأكسدة المتوقعة تبلغ -717 كيلوجول/مول. يُقال إن المعادن تكون خاملة عندما تتآكل بشكل غير عادي ببطء. تظهر العديد من المعادن الأخرى، بما في ذلك الحديد، سلوكًا خاملاً تحت ظروف معينة و"سلوكًا طبيعيًا" في ظروف أخرى. ومن المعروف منذ القرن الثامن عشر أن الحديد يتعرض لهجوم سريع من حمض النتريك المخفف، لكنه يكون محصنًا بشكل أساسي من الهجوم بواسطة حمض النتريك المركز. يعزز علاج الحديد بحمض النتريك المركز مقاومة مؤقتة للتآكل عندما يُغمر في حمض مخفف. يمكن أيضًا أن يُطلى الحديد مؤقتًا بواسطة الأكسدة الكهربائيّة. بينما يفقد الحديد خاصيته الخاملة خلال دقائق، يُظهر الكروم والنيكل سلوكًا خاملاً طويل الأمد.



***الشكل 7.16** منحنى التيار الأنودي مقابل الجهد، الذي يُظهر بداية التمويه عند جهد فليد (EF).*

يمكن إظهار تمويه المعدن بواسطة منحنى التيار-الجهد كما هو موضح في الشكل 7.15. تبدأ التجربة بسطح معدن نظيف على اتصال مع محلول مُحرك ومشبع بالأكسجين، مع تثبيت جهد المعدن عند قيمة سلبية كافية لعدم حدوث أكسدة للمعدن. ثم يُجرى مسح للجهد باتجاه إيجابي، مما يؤدي إلى تيار أنودى مع بداية أكسدة المعدن. في البداية، يزداد التيار بشكل أُسّي كما هو متوقع. ولكن بدلاً من الاستمرار في الزيادة، يتوقف التيار ثم ينخفض بشكل حاد، ربما بمقدار عدة قوى من 10؛ يظل التيار صغيرًا جدًا حتى يصبح الجهد إيجابيًا بما يكفي لأكسدة الماء. يُطلق على جهد بدء التمويه اسم "جهد فليد". تفاصيل آلية التمويه، خاصة، الظهور المفاجئ للمنطقة الخاملة عند جهد فليد، غير مفهومة بشكل كامل. يعتمد جهد فليد عادةً على درجة الحموضة، وفقًا للعلاقة:

$$E_F = E_{F^\circ} - 0.0592 * \text{pH}$$

ويشير ذلك إلى تكوين طبقة أكسيد من خلال العملية:

$$M + H_2O \rightarrow M{\bullet}O + 2\,H^+ + 2\,e^-$$

وتكون قيم جهد فليد (عند pH 0) للحديد، والنيكل، والكروم، على التوالي، +0.6، +0.2، و-0.2 فولت، وتتوافق هذه القيم جيدًا مع الاستقرار الحركي الظاهر للطبقة الواقية للأكسيد. ينخفض جهد فليد لسبائك الحديد والكروم بسرعة مع

زيادة محتوى الكروم؛ حيث يكون EF_0 حوالي 0 فولت عند 20% من الكروم. وهكذا، فإن مقاومة التآكل لصلب "الستانلس" تأتي من خلال استقرار طبقة الأكسيد الحامية.

في حالة المعادن الرئيسية، مثل المغنيسيوم والألمنيوم والزنك، تنمو طبقة الأكسيد على شكل طبقة من أكسيد المعدن، ويمكن اعتبارها طورًا منفصلًا. يعتمد تمويه مثل هذه المعادن على معدل بطيء لانتشار الماء أو الأكسجين عبر طبقة الأكسيد. من ناحية أخرى، لا تظهر المعادن الانتقالية دليلًا على وجود طبقة أكسيد سطحية، وهناك سبب للاعتقاد بأن الطبقة الحامية عبارة عن طبقة من ذرات الأكسجين المرتبطة كيميائيًا بالسطح المعدني، M-O. تشير التجارب الكولومترية إلى أن الطبقة الحامية على الحديد تتكون من 4-5 ذرات أكسجين، ولكن بسبب خشونة السطح، فإن ذلك يُعد حدًا أعلى لسمك الطبقة. وهناك بعض الأسباب للاشتباه في أن الطبقة تحتوي على كل من ذرات الأكسجين والجزيئات الأكسجينية. استخدم أوهيلي (Uhlig) بيانات ديناميكية حرارية أخرى لتقدير جهد بقيمة 0.57 فولت للعملية:

$$F + O_2 + 6\,H^+ + 6\,e^- \rightarrow Fe^{3+} + 3\,H_2O$$

وهذا قريب جدًا من القيمة التجريبية $E_{F^\circ} = 0.63$ فولت، مما يعزز الاعتقاد بالنموذج. إذا كانت الطبقة الحامية عبارة عن طبقة من ذرات الأكسجين والجزيئات المرتبطة كيميائيًا، فإن نجاحها في حماية المعدن من الأكسدة الإضافية يعني أن طبقة الأكسيد ذات طاقة حرة أقل من المعدن العاري أو طبقة الأكسيد الرقيقة. لذلك، على الرغم من أن الديناميكا الحرارية تقول إن التحول الكامل للمعدن إلى أكسيد المعدن هو تلقائي، إلا أن الطبقة الأكسيدية المرتبطة كيميائيًا تمثل حدًا أدنى واضحًا للطاقة الحرة على مسار التحول من المعدن إلى الأكسيد.

التمويه الاختزالي (Differential Aeration)

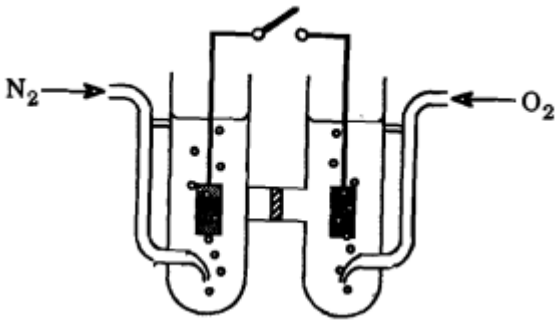
على الرغم من أن التوصيل الأيوني عبر طبقة الأكسيد المعدني الخاملة بطيء جدًا، فإن التوصيل الإلكتروني قد يكون أسرع بكثير. وبالتالي، حتى على سطح معدني متمويه، يمكن أن يحدث تقليل الأكسجين بشرط توفر مصدر للإلكترونات. فكر في الترتيب التجريبي المبين في الشكل 7.16. يتم غمر قطعتين متطابقتين من المعدن في محلول إلكتروليتي متطابق. يتم نفخ النيتروجين فوق قطب واحد، والأكسجين فوق الآخر، ويفترض أن المعدن المعرض للأكسجين متمويه. إذا قمنا بتوصيل القطبين بإغلاق المفتاح، فإننا نكوّن خلية كهروكيميائية حيث، عند القطب الأيسر، يحدث أكسدة المعدن:

$$M(s) \rightarrow Mn^+ + n\,e^-$$

وعند القطب الأيمن، يحدث تقليل الأكسجين:

$$O_2(g) + 4\,H^+ + 4\,e^- \rightarrow 2\,H_2O$$

سيكون تفاعل الخلية الكلي غالبًا تلقائيًا، وقد يكون معدل التفاعل كبيرًا، على الرغم من أن القطب الأيمن متمويه.



الشكل 7.18: *تجربة لعرض التآكل من خلال التهوية التفاضلية.*

تُعطي هذه التجربة نظرة على أحد المصادر الأكثر إزعاجًا للتآكل، وهو التهوية التفاضلية. إذا تعرض جسم معدني لمياه جيدة التهوية، فإنه غالبًا ما يدخل في حالة التمويه، بحيث يكون معدل التآكل ضئيلًا. ومع ذلك، إذا تعرض جزء من الجسم لمياه خالية من الأكسجين، يتم إعداد خلية كهروكيميائية مماثلة تمامًا لتلك في الشكل 7.16. يمكن تصور العديد من الحالات التي قد يحدث فيها ذلك، على سبيل المثال، رصيف معدني في نهر يتعرض للمياه جيدة التهوية بالقرب من السطح، ولكن الطين اللاهوائي في القاع. المياه الراكدة المحتجزة في صدع في جسم معدني قد يكون لديها تركيز أكسجين أقل من الحد المطلوب للتمويه. لاحظ أن في كل من هذين المثالين، مساحة سطح المعدن المعرض للمياه جيدة التهوية كبيرة، بحيث يمكن أن يكون تقليل الأكسجين سريعًا بشكل عام؛ ويجب أن يتوازن معدل تقليل الأكسجين مع أكسدة المعدن، غالبًا في منطقة صغيرة نسبيًا. وهكذا، فإن التآكل الناتج عن التهوية التفاضلية يُميز عادةً بالذوبان السريع للمعدن في مناطق محلية جدًا. تتضخم الشقوق في الهيكل المعدني، وتتعمق الحفر، وتدمر اللحامات غير المثالية، وما إلى ذلك.

تبقى الأسطح المعدنية الخاملة عرضة للتآكل بطرق أخرى أيضًا. على الرغم من أن طبقة الأكسيد الحامية تتصرف كما لو كانت غير نفاذة للأكسجين أو أيونات المعدن، إلا أنها عادةً ما تكون إما قابلة للنفاذ أو تتعرض للاضطراب بواسطة أيونات الهاليد. لذلك، غالبًا ما يُفقد تفاعل المعدن الخامل عند تعرضه لمحلول يحتوي على أيونات الكلوريد. يميل تأثير أيونات الكلوريد إلى أن يكون مركّزًا، مما يؤدي إلى تكوين حفر تآكل. ويبدو أن الكلوريد يهاجم النقاط الرقيقة أو الضعيفة في طبقة الأكسيد، مكونًا مناطق أنودية صغيرة من المعدن النشيط محاطة بمناطق كبيرة من المعدن الخامل كاثودية. الآلية هنا مشابهة للتهوية التفاضلية. بمجرد أن يبدأ هذا التفاعل، يحدث التآكل بشكل رئيسي في المواقع الأنودية، ويتكون حفرة تآكل وتنمو.

الوقاية من التآكل **Prevention of Corrosion**

ربما أن أكثر الطرق شيوعًا للوقاية من التآكل هي تغطية السطح المعدني بطبقة واقية، مثل الطلاء، البلاستيك، السيراميك، أو طبقة مطلية كهربائيًا من معدن خامل مثل الكروم، النيكل، أو القصدير. الحاجز الميكانيكي فعال، بالطبع، فقط طالما يبقى حاجزًا. المعدن العاري المعرض لخدش يكون عرضة للتآكل. بمجرد أن يبدأ التآكل عند نقطة ما في الطبقة الواقية، غالبًا ما يستمر تحتها من خلال آلية التهوية التفاضلية، مما يرفع من مستوى الطبقة ويؤدي في

النهاية إلى تلف كبير. التهوية التفاضلية فعالة بشكل خاص مع الأسطح المطلية المعدنية التالفة، حيث يمكن أن يحدث تقليل الأكسجين على السطح غير التالف بكاملّه لموازنة أكسدة المعدن الأساسي عند نقطة التلف.
يمكن جعل الطلاءات أكثر فاعلية بإضافة مثبطات التآكل. يعمل المانع على تقليل معدل أكسدة المعدن، أو تقليل معدل تقليل الأكسجين (أو الماء)، أو بتحويل جهد السطح إلى المنطقة الخاملة. لذلك، غالبًا ما تحتوي دهانات مقاومة للصدأ على أملاح الكرومات التي تعطي تمويهًا للسطح المعدني من خلال جعل جهد السطح موجبًا. من الإضافات الشائعة الأخرى للأصباغ الألكيلية أو الأروماتية التي يبدو أنها تمتص على المعدن، مما يبطئ نصف تفاعل أكسدة المعدن.
وبما أن الموانع تمنح مقاومة للتآكل تفوق تأثير الحاجز الفيزيائي، فإن الخدوش الصغيرة عادةً لا تؤدي إلى تلف كبير.
طريقة أخرى لحماية جسم معدني من التآكل هي توصيل أنود تضحية مصنوع من الزنك أو المغنيسيوم أو سبيكة الألمنيوم. في الواقع، يتم إنتاج خلية جلفانية قصيرة الدائرة، حيث يكون الجسم المحمي الكاثود (أي أن الأكسجين يُختزل)، والمعدن الأكثر نشاطًا يتأكسد.

على سبيل المثال، انظر إلى جهد التآكل للزنك. بما أن جهد الاختزال لزنك (II) هو -0.76 فولت، (افتراضًا أن الحركية متشابهة)، فإن جهد التآكل الخاص به سيكون حوالي 0.3 فولت أكثر سلبية من الحديد. إذا كانت المعادن على اتصال كهربائي، فإن جهد السطح للحديد سيكون أكثر سلبية. وفقًا للشكل 7.14، فإن انحرافًا سلبيًا بمقدار 0.3 فولت يجب أن يقلل من معدل أكسدة المعدن بمقدار خمس قوى من 10.

كما يوحي الاسم، فإن أنواد التضحية تتآكل ويجب استبدالها من وقت لآخر. المادة المثالية للأنود لها بعض الخمول حتى يكون معدل التآكل منخفضًا، لكن أنودًا خاملًا تمامًا لن يوفر حماية على الإطلاق؛ لذلك، يجب أن يُصنع الألمنيوم من سبيكة (مع المغنيسيوم، على سبيل المثال) لزيادة معدل تآكلها. تُستخدم الأنودات التضحية بشكل شائع لحماية هياكل السفن، والأنابيب، ومنصات حفر آبار النفط من التآكل البيئي.
يعطي المعالجة السطحية بالكرومات حماية من التآكل من خلال جعل السطح المعدني أنوديًا، وعلى أمل أن يكون خاملاً. الاتصال مع أنود التضحية يجعل السطح المحمي كاثوديًا، وبالتالي يبطئ معدل إذابة المعدن. يمكن استخدام أي من هذين النهجين إذا أضفنا إلكترود غير فعال والسيطرة على جهد السطح باستخدام جهاز بوتميوستات. يبدو أن هذا النهج يُستخدم فقط في المختبر، لكنه في الواقع يُستخدم في بعض التطبيقات، مثل حماية هياكل السفن.

المسائل

7.1 أظهر أن الشحنة المارة عبر خلية التحليل الكهربائي ذات الحجم V تساوي :

$$Q(t) = nFVCO^*(O)\ [1- \exp(--kt)$$

حيث يُعطى k بواسطة المعادلة (7.2) و $CO^*(Q)$ هو التركيز الحجمي الابتدائي للأكسجين وتفترض أن ثابت معدل النقل الكتلي k_D ثابت .

7.2 كرر حساب المثال 7.1 مع افتراض أن المحلول غير محرك وأن التيار يظل مسيطرًا عليه بواسطة الانتشار إلى أجل غير مسمى. معامل الانتشار للأيون Cu^{+2} هو حوالي 7×10^{-10} م2 ثانية$^{-1}$.

7.3 إذا كانت نسبة مساحة سطح القطب إلى حجم المحلول كبيرة فإن تدرجات الكثافة عادةً تؤدي إلى خلط حركي بحيث يكون معدل النقل الكتلي غالبًا أكبر بكثير مما يمكن توقعه من الانتشار وحده وقد يبقى أكثر أو أقل ثابتًا خلال التحليل الكهربائي على سبيل المثال يتم إعداد الأنيونات الجذرية لدراسة الرنين المغناطيسي للبنفسجية بواسطة التحليل الكهربائي في خلية بسعة 0.2 مل مزودة بقطب Cylindrical بطول 5 مم وقطر 1 مم مع تركيز الركيزة 1 ملي مولي يتم الحصول على تيار ابتدائي محدود بالحركة للانتقال إلى حوالي 10 ميكرو أمبير

(أ) كم من الوقت سيستغرق لتقليل نصف الركيزة

(ب) افترض أن الأنيونات الجذرية تتدهور بواسطة kinetics من الدرجة الأولى مع عمر نصف 5 دقائق ما هو تركيز الأنيونات بعد 5 دقائق من التحليل الكهربائي و10 دقائق و25 دقيقة

7.4 أظهر أن الظروف المثلى لعملية الفصل الكهربائي تتحقق عندما يكون جهد القطب في منتصف الطريق بين الجهود القياسية للمزوجين (افترض أن n1 = n2)

7.5 استنتج المعادلة (7.6) باستخدام المعادلتين (7.4) و(7.5)

7.6 ما هو الحد الأدنى للشحنة المارة عبر الكولوميتر الفضي إذا كان من المقرر قياس الشحنة بدقة ±0.1% مع وزن الكاثود قبل وبعد التحليل الكهربائي بدقة ±0.1 ملغ

7.7 يستخدم كولوميتر إلكتروني في التحليل الكولوميتيك بالجهد المضبوط لتحديد حمض ثلاثي الكلورو الأسيتك

(a) مع R1 يساوي 1 كيلو أوم و R2 يساوي 1 ميغا أوم و C تساوي 50 ميكرو فاراد كانت الجهد النهائي الناتج عن الكولوميتر 4.679 فولت، ما هو الشحنة التي مرت عبر خلية التحليل الكهربائي

(b) إذا كان حجم محلول حمض ثلاثي الكربوكسيل أسيتوكربوكسيك (Cl_3CCOOH) هو 25 مل، فما هو التركيز المولي له

7.8 يستخدم دائرة المجمعة الكهربائية مع المضخم التشغيلي من الشكل 7.6 لتزويد تيار ثابت قدره 1 ميلي أمبير عبر خلية التحليل الكهربائي

(أ) إذا زودت البطارية التحكمية جهدًا مقداره 1.00 فولت، فما هو قيمة المقاومة التي ينبغي استخدامها في الدائرة

(ب) إذا كانت أقصى قيمة لجهد المخرج للمضخم التشغيلي ±10 فولت، فما هو أقصى مقاومة ممكنة للخلية

7.9 تم استخدام تيار ثابت قدره 13.64 ميلي أمبير في عملية التحليل الكولوميترية بواسطة طريقة كارل فيشر لتحديد الماء في 5 مل من الأسيتونيتريل، وتم الوصول إلى نقطة النهاية بعد 248 ثانية، ما هو تركيز الماء في العينة

7.10 افترض أن لديك مصدر تيار ثابت يمكنه توفير تيارات I يساوي 1 و2 و5 و10 و20 و50 و100 ميلي أمبير (±0.25%)، ونظام كشف النقطة النهائية ومؤقت موثوق بدقة ±1 ثانية، ومجموعة من أنابيب القياس (1 و2 و5

و10 و25 و50 مل) كل منها بدقة ±0.02 مل، وتريد إجراء تحليل كولوميترية باستخدام طريقة التوتر الكهربائي حيث يكون تركيز المادة التحليلية حوالي 1 ميلي مولي، فما الحجم والتيار الذي ينبغي اختيارهما إذا كانت الدقة التحليلية أقل من 1.0% ومن المفضل استخدام أقل حجم عينة وأقصى سرعة في التوتر، مع افتراض أن الأكسدة تتم عبر إلكترون واحد

7.11 يمكن تحديد المركبات العضوية غير المشبعة بواسطة التوتر الكولوميتر مع البرومين حيث يتفاعل $RCH=CH_2$ مع Br_2 لينتج $RCHBr\text{-}CH_2Br$، حيث يتم توليد البرومين بواسطة أكسدة أيون البروميد، وتُحدد نقطة النهاية باستخدام تقنية الأميبرومترية بواسطة قطبين صغيرين من البلاتين مطبق عليهما 100 ميلي أمبير، وتم وضع 10 مل من محلول حمض غير مشبع، وأضيف حمض الكبريتيك وكلوريد البوتاسيوم، ومرر تيار ثابت قدره 18.5 ميلي أمبير، وتم قياس التيار بين قطبي الكاشف كدالة للزمن مع النتائج التالية

t/s	250	260	270	280	290	300
i/μA	0	6	15	24	34	43

ما هو التركيز المولي للمركب غير المشبع افترض أن المادة غير مشبعة أحادية؟

7.12 افترض أنه يتم ترسيب النحاس على قطب من البلاتين عند جهد قطب كاثود يساوي ((-0.30 V (vs. s.c.e) ويبدأ التيار بكثافة ابتدائية j يساوي 100 أمبير لكل متر مربع في بداية التجربة يكون سطح القطب في الغالب من البلاتين إذا كانت كثافة التيار المتبادلة لتفاعل الاختزال للهيدروجين على البلاتين تساوي 10 أمبير لكل متر مربع (= 1.5 α_{app} عند pH يساوي 0 فما هو مساهمة كثافة التيار الابتدائية من اختزال الهيدروجين إذا كان pH يساوي 1.0 ما هو كفاءة التيار في عملية ترسيب النحاس عندما تنخفض كثافة التيار إلى 10 أمبير لكل متر مربع يغطي النحاس سطح الكاثود إذا كانت كثافة التيار المتبادلة لاختزال الهيدروجين على النحاس تساوي 2 ميللي أمبير لكل متر مكعب ($0.5\alpha_{app}$ = عند pH يساوي 1) ما هو تيار اختزال الهيدروجين وما هي كفاءة التيار لترسيب النحاس

7.13 عملية التحليل الكهربائي الصناعية تكلف المواد الخام فيها 1.00 دولار لكل كيلوغرام من المنتج وتكاليف رأس المال والعمالة 5.00 دولارات لكل خلية كهربائية يومياً بغض النظر عن إنتاج المنتج أو لا معادلة جهد الخلية (لتيارات أكبر من 1 أمبير) هي

$$E = E^\circ + \beta \log i + iR$$

حيث β يساوي 1.0 فولت و R يساوي 0.10 أوم و E° يساوي 1.50 فولت تكلفة الطاقة الكهربائية 0.10 دولار لكل كيلوواط ساعة ما هو التيار الأمثل لكل خلية لتحقيق أقل تكلفة لكل كيلوغرام من المنتج افترض أن 50 غرام من المنتج يتم إنتاجها لكل فاراد من الشحنة المارة وأن كفاءة التيار 100% وأن المصنع يعمل على مدار 24 ساعة في اليوم ما هو الإنتاج لكل خلية يومياً وما هي التكاليف لكل كيلوغرام من المواد الخام ورأس المال والطاقة الكهربائية إذا تضاعفت تكلفة الطاقة الكهربائية إلى ضعف ما هي القيمة المثلى للتيار وما هو إجمالي تكلفة المنتج ؟

7.14 طريقتان شائعتان لحماية الصلب من التآكل هما الطلاء بالقصدير والتغليف بالزنك الأمثلة النموذجية لهذا النهج هي علب القصدير والدلاء المجلفنة ناقش بشكل نوعي التفاعلات الكيميائية التي ستحدث إذا تم خدش قطع من الصلب المطلي بالقصدير والصلب المغلف بالزنك لعرض الصلب ووضعت في بيئة رطبة وغنية بالأكسجين وضح بوضوح أين (بالنسبة للخدش) ستحدث كل تفاعل

7.15 فكر في تفاعل الزنك مع حمض الهيدروكلوريك 1 مولي إذا كانت [Zn^{+2}] تساوي 1 مولي تتراوح كثافات التيار المتبادلة بين الزنك والهيدروجين على التوالي:

$$jo^{Zn} = 0.2 \text{ A m}^{-2} , \beta\text{Zn} = 1.5$$

$$jo^{H} = 1 \text{ x } 10^{-6} \text{ A m-2} , \alpha^{H} = 0.5$$

بالنسبة لتركيز [Zn^{+2}] يساوي 1 مولي، وpH يساوي 0، ودرجة الحرارة 25°C، مع افتراض أن:

$$\partial \log(jo^{Zn}) / \partial \log [Zn^{2+}] = 0.75$$

(أ) احسب جهد التآكل E، معدل تآكل الزنك بوحدة غرام لكل متر مربع في الثانية، ومعدل تطور غاز الهيدروجين بوحدة مل لكل متر مربع في الثانية؟

(ب) غالبًا يعبر كيميائيو التآكل عن معدلات التآكل بوحدة ملم في السنة، باستخدام كثافة الزنك التي تساوي 7.14 غرام لكل سم³، حول معدلات التآكل إلى وحدات ملم في السنة؟

المراجع REFERENCES

(Reference numbers preceded by a letter, e.g., (F6), refer to a book listed in the Bibliography.)

1. W. Cruikshank, Ann. Phys., 1801, 7, 105.
2. M. Faraday, *Experimental Researches in Electricity*, London: Bernard Quaritch, 1839 [facsimile reprint, London: Taylor & Francis, 1882; included in Vol. 45 of Great Book of the Western World*, R. M. Hutchins, ed., Chicago: Encyclopædia Britannica, 1952], Vol. 1, Series V.
3. O. W. Gibbs, Z. Anal. Chem., 1864, 3, 327.
4. N. Tanaka, in Treatise on Analytical Chemistry, I. M. Kolthoff and P. J. Elving, eds., Part I, Vol. 4, New York: Interscience, 1963, p. 2417.
5. I. Szebelledy and Z. Somogyi, Z. Anal. Chem., 1938, 112, 313.
6. D. D. DeFord and J. W. Miller, in Treatise on Analytical Chemistry, I. M. Kolthoff and P. J. Elving, eds., Part I, Vol. 4, New York: Interscience, 1963, p. 2475.
7. J. E. Harrar, Electroanalytical Chemistry, 1975, 8, 1.
8. J. J. Lingane, J. Am. Chem. Soc., 1945, 67, 1916.
9. I. Meites and J. Meites, Anal. Chem., 1956, 28, 103.
10. D. J. Curran, in Laboratory Techniques in Electroanalytical Chemistry*, P. T. Kissinger and W. R. Heineman, eds., New York: Marcel Dekker, 1984, p. 539.
11. J. C. Verhoef and E. Barendrecht, J. Electroanal. Chem., 1976, 71, 305; 1977, 75, 705.
12. I. Shain, in Treatise on Analytical Chemistry, I. M. Kolthoff and P. J. Elving, eds., Part I, Vol. 4, New York: Interscience, 1963, p. 2533.
13. E. Barendrecht, Electroanalytical Chemistry, 1967, 2, 53.
14. W. R. Heineman, H. B. Mark, Jr., J. A. Wise, and D. A. Roston, in Laboratory Techniques in Electroanalytical Chemistry, P. T. Kissinger and W. A. Heineman, eds., New York: Marcel Dekker, 1984, p. 499.
15. P. Ostapczuk and Z. Kublik, J. Electroanal. Chem., 1976, 68, 193.
16. K. Shimizu and R. A. Osteryoung, Anal. Chem., 1981, 63, 51; S4.

17. M. Mohammad, J. Hajdu, and E. M. Kosower, J. Am. Chem. Soc., 19__, 1792. (Note: Year missing, please verify).
18. J. Casanova and J. R. Rogers, J. Org. Chem., 1974, 39, 2408.
19. M. R. Rifi, J. Am. Chem. Soc., 1967, 89, 4442; Tetrahedron Lett., 1969, 1043; Colloq. Czech. Chem. Commun., 1971, 36, 932.
20. S. Wawzonek and H. A. Laitinen, J. Am. Chem. Soc., 1942, 64, 2365.
21. T. Shono and T. Kosaka, Tetrahedron Lett., 1968, 6207.
22. R. Engels, R. Schafer, and E. Steckhan, Ann. Chem., 1977, 204.
23. T. Shono, I. Nishiguchi, and M. Ohkawa, Chem. Lett., 1976, 573.
24. N. L. Weinberg and B. Belleau, Tetrahedron, 1973, 29, 279.
25. H. Kolbe, Ann. Chem., 1843, 69, 257.
26. H. H. Uhlig, Z. Elektrochem., 1958, 62, 626.

دار السعيد للطباعة والنشر
Al-Saeed Publishing & Printing House

نبذة عن الكتاب

يُعد هذا الكتاب مرجعًا علميًا متقدمًا يزوّد الطلاب بفهمٍ عميقٍ لأسس الكيمياء الكهربائية وتطبيقاتها الحديثة في مجالات الطاقة وعلوم المواد والتحليل الكيميائي. ويجمع بين الشرح النظري الدقيق والمعالجات الرياضية والتقنيات التجريبية المستخدمة في المختبرات البحثية والصناعية. كما يساعد طلاب البكالوريوس والدراسات العليا على تنمية مهاراتهم في تفسير الظواهر الكهروكيميائية وتحليل نتائج التجارب المختلفة.

About the Book

This book serves as an advanced scientific reference that provides students with a comprehensive understanding of the fundamentals of electrochemistry and its modern applications in energy, materials science, and chemical analysis. It combines rigorous theoretical explanations, mathematical treatments, and experimental techniques widely used in research and industrial laboratories. The book helps undergraduate and postgraduate students develop their ability to interpret electrochemical .phenomena confidence and accuracy

حقوق الطبع محفوظة لدى دار السعيد للطباعة والنشر – جامعة السعيد، تعز – اليمن.
Copyrights Preserved at Al-Saeed Printing & Publishing House, Al-Saeed University, Taiz – Yemen

978-9893-0-1764-9

سلسلة الكتب والمناهج الأكاديمية