

Potentiometry القياسات الكمونية

تعتمد القياسات الكمونية التي تستخدم مقياس الكمون على قياس فرق الكمون المأخوذ من الكترود يمر به تيار شدته ثابتة ومغموس داخل وسط فيه مادة فعالة كهربائياً وذات تركيز متغير (يدعى هذا الالكترود بالالكترود المشعر E_{ind}) والالكترود مرجعي ذو كمون ثابت E_{ref}) يكون فرق الكمون المقاس تابعاً لكمون القطب المشعر الذي بدوره يكون تابعاً لتركيز هذه المادة الفعالة كهربائياً. إذا اخترنا بشكل ملائم القطب الذي سنستعمله فإنه يمكننا قياس تركيز المادة المراد معايرتها وذلك في أثناء تفاعل كيميائي أو كهركيميائي. ففي الحالة الأولى أي في حالة التفاعل الكيميائي فإننا نضيف الكاشف الذي تعابير به المادة المجهولة من الستالة.

أما في الحالة الثانية أي في حالة تفاعل كهركيميائي فإن هذا الكاشف يمكن أن يحضر بوساطة تفاعل كهركيميائي في وسط التفاعل وتكون كمية الكاشف المحضر تابعة لكمية الكهرباء التي استعملت

إذن نحن نحتاج لتطبيق القياسات الكمونية إلى خلية تتألف من:

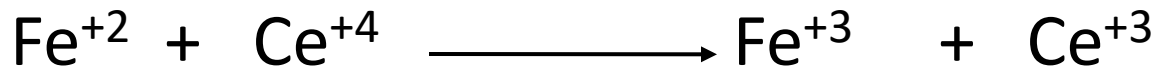
1- الكترود (قطب) مشعر Indicator Electrode

2- الكترود (قطب) شاهد أو مايسمى بقطب مرجعي Reference Electrode له كمون ثابت غير متغير مهما كان الوسط الذي يوجد فيه (مثل قطب الكالوميل)

3- مقياس غلفاني يسجل تغيرات الكمون بين الالكترودين يمكن استخدام نوعين من الالكترودات المشعرة:

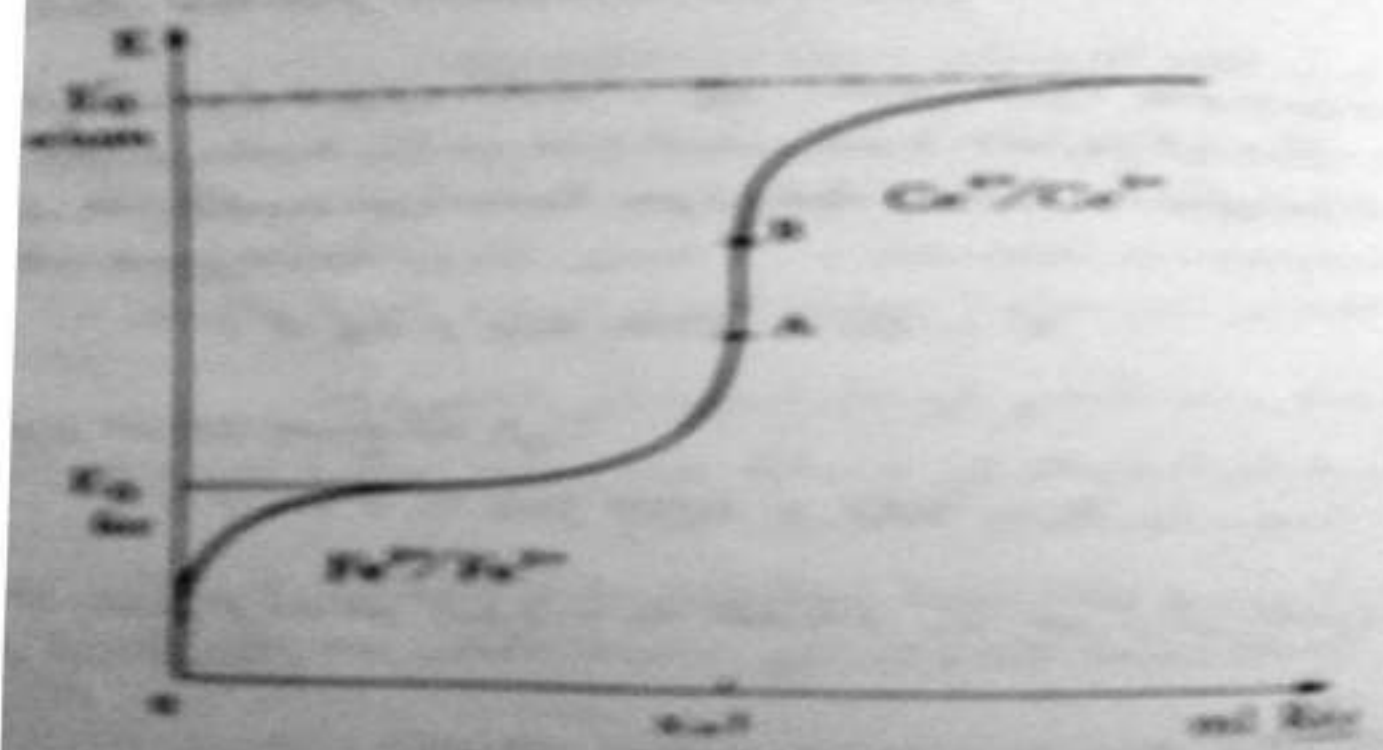
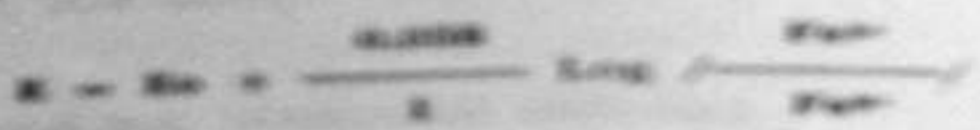
1- الكترودات (غير قابلة للتأثر):

هي أقطاب تغمس في محلول المادة المراد معايرتها وتقوم بنقل الأثر الكهربائي للتفاعل الكهركيميائي وتأخذ كمون يتعلق بتغيرات تركيز الشوارد في المحلول دون أن تتدخل في التفاعل الكهركيماوي ليكن لدينا مثلاً معايرة ملح حديدي بمحلول لملح من أملاح السيريوم الرباعي



بأخذ قيم الكمون المعياري لكلا نصفي التفاعل نجد أن التفاعل يسير بشكل كمي من اليسار إلى اليمين ونستطيع أن نجد بهذه الشروط أن إضافة كمية ما من شوارد السيريوم الرباعي قبل الوصول لنقطة التكافؤ يسبب تحول كمية معادلة تماما من شوارد الحديدي إلى شوارد الحديد وعندها فإن الوسط سيحوي شوارد Fe^{+2} , Fe^{+3} , Ce^{+3} وفي هذه الشروط فإن الكمون الذي يأخذه القطب المشعر غير المتأثر (الكترود البلاتين مثلا) هو كمون تابع إلى كمية شوارد الحديدي وشوارد الحديد ويحسب من علاقة نرنست:

$$E = E^0 - 0.059 \log \frac{[Fe^{+2}]}{[Fe^{+3}]}$$



التسلسل رقم 1 : 119
 سطر يشرح التسمية : $Fe^{3+} - Fe^{2+}$

أول زيادة طفيفة من شوارد السيريوم الرباعي بعد نقطة التكافؤ عندها لا يبقى أي أثر في المحلول من شوارد Fe^{+2} ويصبح الكمون الذي يأخذه القطب هو كمون مزدوجة ال Ce^{+4}/Ce^{+3}

يمكن تمثيل المعايرة بالمنحني الموضح سابقاً وتمثل المنطقة A, B من المنحني تغيراً مفاجئاً بالكمون من أجل زيادة طفيفة في الكاشف المعايير.

2- أقطاب (قابلة للتأثر):

ليكن لدينا محلول من شوارد الكلور الذي نعايره بمحلول نترات الفضة ونغمس فيه قطباً من الفضة. يأخذ هذا القطب كموناً تابعاً لتغير تركيز شوارد الكلور في الوسط أي أن القطب يقيس كمون مزدوجة الكلور حتى الوصول إلى نقطة التكافؤ. بعد نقطة التكافؤ فإن أي قطرة زائدة من محلول نترات الفضة تسبب وجود زيادة من شوارد الفضة في الوسط وتشكل مزدوجة من شوارد الفضة مع الفضة المعدني في القطب فيقوم القطب بقياس كمون مزدوجة Ag^{+}/Ag وبالتالي يكون القطب جزءاً من التفاعل

تصنيف الالكترودات حسب تركيبها:

هناك العديد من الالكترودات التي تصلح لقياس كمونات المحاليل.
هناك عدة أنواع من الالكترودات نذكر منها:

1- الكترودات النوع الأول: First Kind of Electrodes

يتألف الالكترود فيها من معدن ملامس لمحلول يحتوي كاتيون المعدن ومن الأمثلة عليها الكترود من معدن الفضة مغموس في محلول من نترات الفضة. ومهما يكن نوع الالكترود فيمكن حساب كمونه من معادلة نصف التفاعل التابعة له. ويمكن تمثيل منظومة الالكترود



يمثل الخط الفاصل فيها السطح الفاصل بين المعدن والمحلول. فمن أجل الكترود الفضة:



يكون نصف التفاعل :



ويعطى كمون الالكترود بمعادلة نرنست:

$$E = E^0_{\text{Ag}/\text{Ag}^+} - 0.059 \log \frac{[1]}{[\text{Ag}^+]} \quad (1)$$

وهذا الكمون محسوب بالنسبة لكمون الكترود الهيدروجين النظامي (NHE) ويتغير هذا الكمون بتغير تركيز شوارد الفضة في الوسط. أي أنه في قياس كمون الخلية باستخدام (NHE) كالكترود مرجعي والكترود الفضة كالكترود (مشعر) يكون الكمون مساوياً:

$$E_{\text{cell}} = E_{\text{ind}} - E_{\text{NHE}}$$

حيث E_{ind} تعبر عن كمون الالكترود المشعر (المشير) الذي يتعلق بتركيز شوارد الفضة في الوسط وبما أن E_{NHE} يساوي الصفر فإن

$$E_{\text{cell}} = E_{\text{ind}}$$

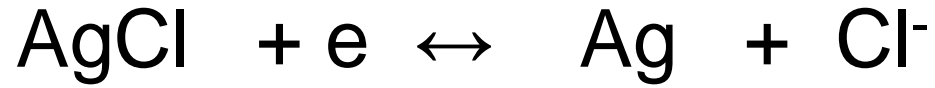
وهذا يوافق كتابة الخلية بالشكل:



ومن الالكترودات الشهيرة الاستعمال من هذا النوع الكترود $\text{Hg} \mid \text{Hg}^{+2}$ الذي يقيس تغيرات الكمون تبعاً لتغير شوارد الزئبق في المحلول

2- الكترودات النوع الثاني: The second Kind of Electrodes

يمثل هذا النوع من الالكترودات بالصيغة العامة الصيغة العامة $M \mid MX \mid X^{-n}$ حيث MX ملح قليل الذوبان كمثال عليه الكترود الفضة - كلور الفضة $\text{Ag} \mid \text{AgCl} (s) \mid \text{Cl}^{-}$ وتدل (s) على طور صلب ويعبر عن نصف تفاعل هذا الالكترود بالمعادلة:



ويعطى كمون الالكترود بالمعادلة:

$$E = E^0_{\text{AgCl/Ag}} - 0.059 \log[\text{Cl}^-] \quad (2)$$

ففي محلول يحتوي شوارد Ag^+ و Cl^- معاً ستكون تراكيز كل منهما لدى التوازن بحيث يمكن معه قياس كمون سلك فضة مغموس في المحلول بواسطة أي من المعادلتين (1) أو (2).

كذلك يمكن استعمال الكترود $Ag|AgX$ في دراسة تغير الكمون التابع لتغير تركيز أنيونات أملاح أخرى للفضة ضئيلة الانحلال كمراقبة تغير تركيز I^- , Br^- , S^{2-} وأي من هذه الحالات فهي توافق نصف التفاعل التالي:



3- الكترودات الأكسدة والإرجاع:

في الكترودات الأكسدة والإرجاع يلامس معدن خامل محلولاً يحتوي على الحالتين الذوابتين المؤكسدة والمرجعة لنصف تفاعل الأكسدة أو نصف تفاعل الإرجاع. والمعدن الخامل عادة هو البلاتين. ويتعين كمون هذا الالكترود بنسبة أنواع الحالة المؤكسدة إلى المرجعة لدى سطح المعدن الخامل:



$$E = E^0_{M^{+a}/M^{(a-n)+}} - \frac{0.059}{n} \log \frac{M^{(a-n)+}}{M^{+a}}$$

وكمثال على ذلك قياس كمون المزدوجة $\text{Sn}^{+4}/\text{Sn}^{+2}$



$$E = E^0_{\text{Sn}^{+2}/\text{Sn}^{+4}} - \frac{0.059}{2} \log \left[\frac{\text{Sn}^{+2}}{\text{Sn}^{+4}} \right]$$

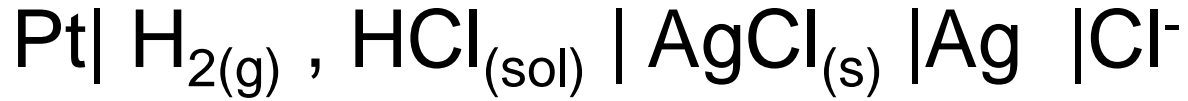
أنواع الخلايا الكهركيماوية

1- خلايا بدون وصلة سائلة: Cells without liquid junction

يلزم لقياس الكمون إنشاء خلية تامة مؤلفة من نصفين, ويتألف أحد النصفين عادة من محلول الاختبار مع الكتروليت كمونه محدد بالمادة المحللة المراد قياسها ويسمى هذا الالكتروليت بالالكتروليت المشعر أو المشير. أما نصف الخلية الآخر فيمكن أن يكون أيّاً من أنصاف الخلايا ذات الكمون المستقل عن المادة المحللة, ويسمى هذا الالكتروليت الالكتروليت المرجعي أو الالكتروليت الشاهد ويكون كمونه ثابتاً, وبالتالي يعكس كمون الخلية المقيس كمون الالكتروليت المشعر بالنسبة للالكتروليت المرجعي. وبما أن كمون هذا الأخير ثابتاً فإن كمون الالكتروليت المشعر سيقابله تغيراً في كمون الخلية.

وهناك طريقتان لإنشاء الخلية, وذلك بجسر ملحي أو بدونه وتدعى الخلية من النوع الثاني خلية بلا وصلة سائلة. وكمثال عليها الخلية

التالية:

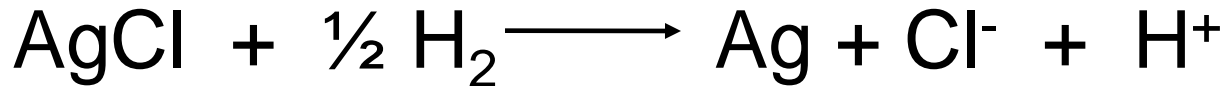
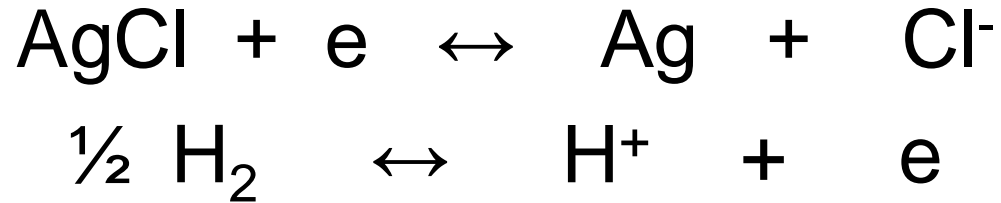


ويمثل الخط القائم الحد الفاصل بين الالكترود والمحلول. والخلية من هذا النمط هي خلية غلفانية, يمثل فيها الكترود الهيدروجين الأنود في حين يمثل الكترود AgCl/Ag الكاثود فيكون كمون الخلية ممثلاً الفرق بين كمون الكاثود وكمون الأنود:

$$E_{cell} = (E^0_{\text{AgCl}/\text{Ag}} - 0.059 \log [\text{Cl}^-]) - (E^0_{\text{H}^+/\text{H}_2} - 0.059 \log \frac{[\text{H}_2]^{1/2}}{\text{H}^+})$$

$$E_{cell} = (E^0_{\text{AgCl}/\text{Ag}} - E^0_{\text{H}^+/\text{H}_2}) - 0.059 \log \frac{\text{H}^+ \times \text{Cl}^-}{[\text{H}_2]^{1/2}}$$

ويكون تفاعل الخلية:



2- الخلايا ذات الوصلة السائلة: Cells with liquid junction

كمثال على هذا النوع من الخلايا:



ويمثل الخط المضاعف الوصلة السائلة التي تصل بين السائلين المختلفين ويكون عادة عبارة عن جسر ملحي مشبع يمنع امتزاج المحلولين ويغلق الدارة الكهربائية. وبذلك يكون كمن أحد الألكترودين ثابتاً ومستقلاً عن بنية محلول الاختبار.

ويمثل الكترود الكالوميل هذا الالكترود والذي يستخدم كالكترود مرجعي والالكترود الثاني هو الكترود يتأثر بمحلول المادة المحللة الذي يمثلها هنا قطب الهيدروجين. والخلية مشكلة بحيث يكون الكترود الهيدروجين هو الالكترود المشعر وهذه الخلية تمثل بنية مقياس ال pH الذي يقيس تغيرات تركيز شوارد الهيدروجين في محلول الاختبار. يعطى كمون هذه الخلية بالعلاقة:

$$E_{\text{cell}} = E_{\text{H}_2/\text{H}^+} - E_{\text{Hg}_2\text{Cl}_2/\text{Hg}} + E_r$$

حيث E_r هي كمون الوصلة السائلة وينشأ كمون الوصلة السائلة من انتشار الأيونات على طرفي الحد الفاصل. ويؤدي الاختيار الدقيق للجسر الملحي إلى خفض كمون الوصلة السائلة وجعله ثابتاً.

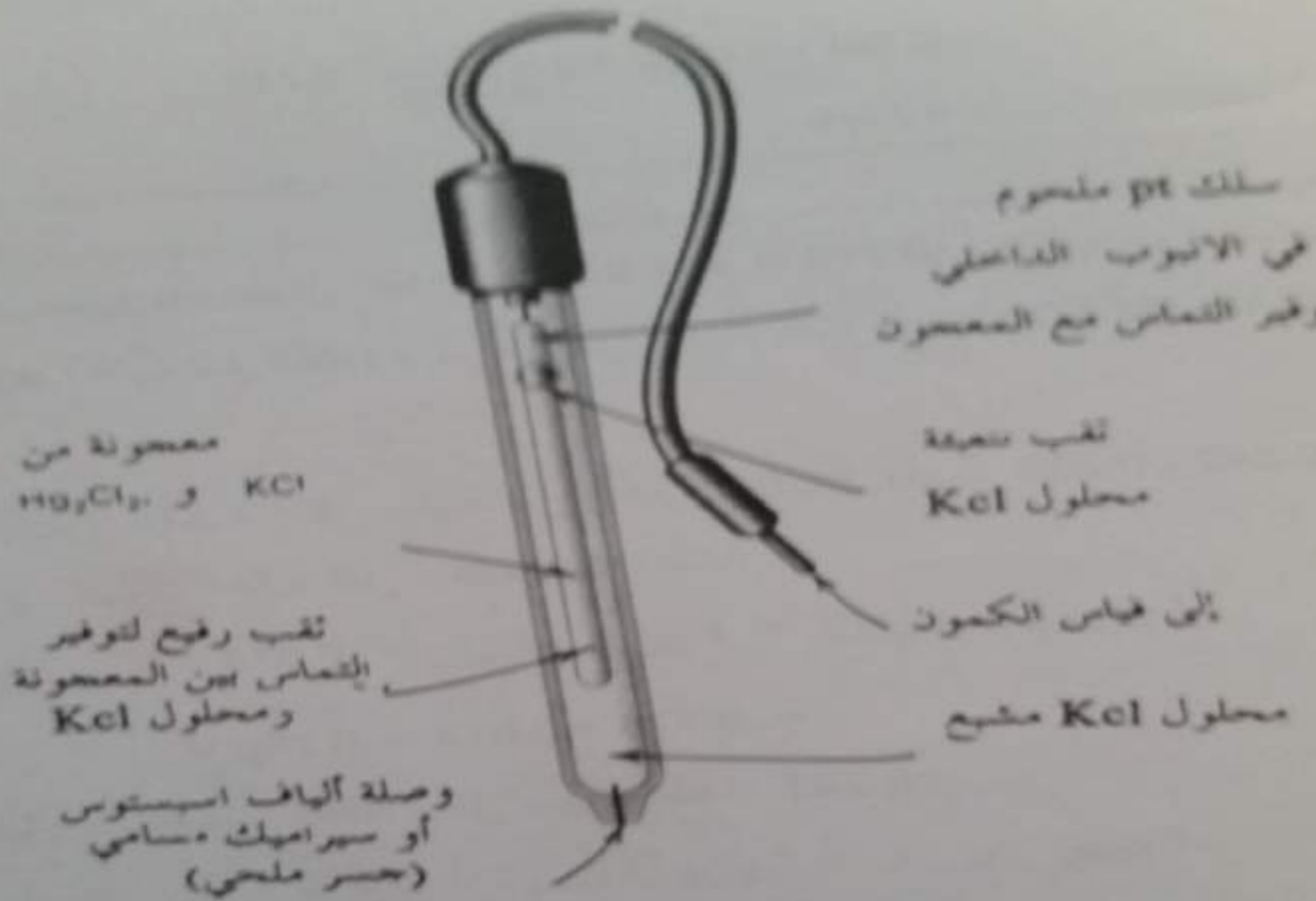
ويتألف الحد الفاصل من حاجز ذي مسامات دقيقة يفصل بين المحلولين المختلفين على جانبيه. وإن أبسط أنواع الوصلة السائلة هو الذي يحصل بين محلولين يحويان الكهرليت نفسه بتركيزين مختلفين وكمثال (KCl) بين محلولين يحويان الكهرليت نفسه بتركيزين مختلفين وكمثال (KCl 0.1M) || (KCl 0.01 M) فتهاجر الأيونات

بسرعات متقاربة من الطرف الأكثر تركيزاً إلى الطرف الأقل تركيزاً حتى تصل إلى حالة مستقرة من توزع الشحنات السالبة والموجبة على جانبي الحاجز الفاصل فيصبح فرق الكمون ثابت بين المحلولين.

مما سبق نستنتج أن E_r تقريباً ثابت وكذلك كمون قطب الكالوميل وبالتالي يصبح كمون الخلية تابعاً لـ E_{H_2/H^+} علماً أن كمون هذا القطب المشعر يكون تابعاً لتغير تركيز شوارد الهيدروجين في الوسط وبالتالي تغير pH الوسط.

الالكترودات المرجعية:

يعد قطب الكالوميل المشبع (saturated Calomel Electrode SCE) مثلاً شائعاً على الألكترودات المرجعية إذ يتكون من معجونة من ثاني كلور الزئبق مغطسة بمقدار ضئيل من الزئبق معجونة مع قليل من KCl الصلب وكل هذه المزيج موضوع في حبابة زجاجية يمر فيها سلك بلاتين لنقل الأثر الكهربائي تكون هذه الحبابة بتماس وصلة ألياف أسبستوس من الزجاج المسامي الذي يفصل المجموعة السابقة عن محلول مشبع من KCl وهذا يسمح بتسرب بطيء لمحلول KCl إلى المجموعة السابقة هذا ويساوي كمون هذا القطب في الدرجة 25°م مقدار 0.24 فولط بالنسبة ل NHE



سلك Pt ملحوم

في الأنبوب الداخلي
وغير التماس مع المعصون

ثقب تعبئة

محلول KCl

إلى قياس الكيمون

محلول KCl مشبع

معصونة من
KCl و HCl

ثقب رفيع لتوفير
التماس بين المعصونة
ومحلول KCl

وصلة ألياف أسستوس
أو سيراميك مسامي
(حجر ملحي)