



وزارة التعليم العالي والبحث العلمي  
Ministry of Higher Education and Scientific Research

جامعة قاصدي مرباح ورقلة  
University of Kasdi Merbah Ouargla

كلية الرياضيات وعلوم المادة  
Faculty of Mathematics and Matters Sciences

قسم الكيمياء  
Chemistry département  
مذكرة مقدمة لنيل شهادة ماستر أكاديمي  
في الكيمياء  
التخصص: كيمياء تحليلية  
من اعداد: - جلاخ كريمة - عوفي سماح

بعنوان

## دراسة نظرية لتطبيقات بعض الطرق الإلكتروكيميائية

نوقشت علنا يوم: 2022/05/12

أمام لجنة المناقشة المكونة من:

رئيساً	أستاذ محاضر - أ -	هادف الدراجي
مناقشاً	أستاذ محاضر - أ -	زروقي حياة
مؤطراً	أستاذ محاضر - ب -	بلفار اسيا

الموسم الجامعي: 2021 - 2022



## الإهداء

الحمد لله الذي بنعمته تتم الصالحات  
وصلت رحلتي الجامعية الى نهايتها بعد تعب ومشقة.... واختمها ببحثي هذا  
ما اجمل ان يوجد المرء بأعلى ما لديه والأجمل ان يهدي الغالي للأعلى.... هي ذي ثمرة جهدي اجنيها  
اليوم هي هدية اهديها الي:  
الى من علماني مبادئ الحياة , وربباني على الصدق والإخلاص , الى اللذان وهبا لي الأمل الذي أعيش  
له.

الى ثالث من يحبهم قلبي بعد الله ورسوله . اللذان لو هديتهما حياتي لا تكفي لتوفيتهما حقهما  
"" أبي العزيز وأمي الغالية"" حفظهما الله  
الى سندي في الحياة "اخوتي واخواتي " وزوجات اخوتي وبنات اخي الحلوين رونق ورميصاء  
وابن اختي الحارث وزوجها واختي الصغيرة هبة وخالتي الوحيدة نجاة واعمامي وعماتي....  
الى جداي رحمهما الله واسكنهما فسيح جناته... وجداتي اطال الله عمرهما... وعائلة جلاخ عامة...  
الى صديقتي العزيزة ورفيقتي في مشواري الدراسي وعملي هذا سماح  
الى كل صديقتي الغاليات التي تسكن صورهم جدران قلبي وتقاسمت معهم حلاوة العلم ومشقة الحياة  
الجامعية  
الى كل صديقتي في الكلية عامة و في قسم الكيمياء دفعة **2022** خاصة.....  
والى اساتذتي الافاضل طيلة المواسم الجامعية السابقة.....  
الى كل من وسعه قلبي ولم يذكره لساني ولم تسعه اسطري وعباراتي....  
الى كل من ساهم من قريب او بعيد ولو بكلمة او دعوة.....الى كل طالب علم.....  
اليكم جميعا اهدي عملي .....

-جلاخ كريمة-



# الإهداء

بداية احمد الله على توفيقه لي اهدي تخرجي ونجاحي:

إلى من كانت كلماته نجوم اهتدي بها في طريقي والذي كان له الدور الأكبر في وصولي  
إلى هذه المرحلة أبي الحبيب الغالي وإلى من كانت دعواتها تنير طريقي ومن جعل الله  
الجنة تحت قدميها والتي حفر اسمها على جدران قلبي أُمي الحبيبة الغالية أسأل الله أن  
يبارك ويطيل في عمرهم.

إلى من كانوا لي سنداً وعوناً في هذه الحياة وتقاسموا معي الآهات والأناة أخواتي "أسماء  
/مريم/فردوس" وأخي الوحيد والعزير "أيوب".  
إلى جدي وجدتي حفظهم الله وأهلي وأقاربي من أخوال وأعمام وخالات وزوجات أخوالي  
بارك الله فيهم

إلى رفيقة دربي وصديقتي منذ عشر سنوات إكرامة.  
إلى من علموني الحرف الأول ومن أخذوا بيدي في هذا المجال وجعلوا من العلم أحلى آيات  
المدال أسألتكي الأفاضل.

إلى من حفروا بصورهم الرقيقة على جدران قلبي نكزي لم يمحوها عبار "صديقتي"  
الغاليات العزيرات.

إلى كل من ساهم ولو بكلمة أو دعوة من القلب

إلى كل طالب علم

إليكم أهدي عملي

- عوفي سماح -



## شكر وعرفان



الفضل والمنة لك ربنا وفققتنا لإتمام هذا العمل فنحمدك حمدا لا يحصى ونثني على كمال ذاتك وعظيم صفاتك ما يليق بمقام سلطانك فلك الحمد حتى ترضى ولك الحمد إذا رضيت ولك الحمد بعد الرضا والصلاة والسلام على رسول الله.

يسرنا بعد انتهائنا من هذا العمل المتواضع، أن نتقدم بجزيل شكرنا وعظيم امتناننا الى استاذتنا الفاضلة "بلغارآسيا" لتفضلها بالإشراف على هذا البحث وعلى سعة صدرها وسمو أخلاقها وعملها ومعرفتها الواسعة بمجال هذا البحث، فلها الأثر الأكبر في مساعدتنا وإرشادنا وتوجيهنا ، و منا لها خالص التقدير والدعاء ، جعل الله لها ذلك في موازين حسناتها ان شاء الله.

كما لا يفوتنا أن نقدم خالص شكرنا لرئيس القسم ولحضرات الأساتذة أعضاء لجنة المناقشة : "الدكتور هادف الدراجي" و"الدكتورة زروقي حياة" لقبولهم مناقشة هذه المذكرة وإفادتنا بتصحيحاتهم وإثرائنا بتوجيهاتهم القيمة. ولا يفوتنا أن نشكر كل من ساندنا خلال مشوارنا التعليمي من أساتذة وطلبة ، وبالأخص أساتذة وطلبة قسم ثانية ماستر كيمياء تحليلية دفعة 2022.

نشكر جزيل الشكر من لا يمكن للكلمات ان توفي حقهم الوالدين الكريمين حفظهما الله ورعاها  
كما لا ننسى شكر كل من قدم لنا يد العون والمساعدة، كل من دعمنا ودعا لنا .



بالأجنبية	بالعربية	الرمز
Electrode à hydrogène régulière	إلكترود الهيدروجين النظامي	<b>ENH</b>
Electrode à hydrogène standard	إلكترود الهيدروجين القياسي	<b>ESH</b>
Electrode au calomal sature	إلكترود الكالوميل المشبع	<b>ECS</b>
L'effort necessaire pour maintenir la reaction dans le sens oppose	الجهود اللازمة للحفاظ على التفاعل في الاتجاه المعاكس	<b>E<sub>back</sub></b>
Nombre d'electrons	عدد الألكترونات	<b>n</b>
Constante de faraday	ثابت فاراداي	<b>F</b>
Zone de pole	مساحة القطب	<b>S</b>
Concentration de ox et red	تركيز ox و red	<b>C</b>
Coefficient de diffusion de ox et red	معامل الانتشار لox و red	<b>D</b>
Frequence d'onde carrée	تردد الموجة المربعة	<b>F</b>
Latence de demi-reaction	كمون نصف التفاعل	<b>E</b>
amplitude de l'onde carree	سعة الموجة المربعة	<b>ESW</b>
Difference de tension	فرق الجهود	<b>ΔE</b>
Voltametrie a onde carree	فولطامتري الموجة المربعة	<b>SWV</b>
Voltametrie annulaire	الفولطامتري الحلقي	<b>SV</b>
Resistance de transmission	مقاومة الانتقال	<b>R<sub>t</sub></b>
Resistance ohmique	المقاومة الأومية	<b>RΩ</b>

الرقم	العنوان	الصفحة
الشكل (1.I)	صورة تمثل قطب الهيدروجين القياسي	3
الشكل (2.I)	صورة تمثل قطب الكالوميل المشبع	4
الشكل (3. I)	التركيب العام لقطب كلوريد الفضة	5
الشكل (4. I)	الدارة الكهربائية في الخلية الغلفانية	7
الشكل (5. I)	الخلية الإلكتروليتية	8
الشكل (6. I)	التيار في الخلية الكهروكيميائية	9
الشكل (7.I)	صورة تمثل تركيب جهاز التحليل الوزني الكهربائي	10
الشكل (8.I)	منحنى يبرز العلاقة النظرية الفعلية بين التيار والجهد	11
الشكل (9.I)	صورة توضح جهاز الترسيب	12
الشكل (10.I)	صورة تمثل منحنى للتحليل الوزني الكهربائي عند جهد ثابت	12
الشكل (11.I)	رسم تخطيطي لجهاز التحلل الكهربائي عن طريق التحكم في جهد ثابت	13
الشكل (12.I)	صورة تمثل خلية الكمون	15
الشكل (13.I)	جهاز مقياس الجهد	15
الشكل (14.I)	قطب الزجاج كجزء من جهاز قياس القم الهيدروجيني	16
الشكل (15.I)	صورة تمثل منحنيات التعبير القياسي في الطريقة الجهدية المباشرة	17
الشكل (16.I)	منحنيات المعايرة الجهدية	19
الشكل (1. II)	يمثل منحنى الإثارة الجيبية لكمون المسرى	22
الشكل (2. II)	يوضح شكل الدارة الإلكتروليتية المكافئة لتآكل الفولاذ في حمض الكبريت	24
الشكل (3. II)	يوضح منحنى نيكويست لدارة مكافئة بسيطة	26
الشكل (4. II)	يمثل تركيبية قياس جهاز الممانعة	28
الشكل (5. II)	منحنى تطور الكمونات كدالة للزمن في قياس الفولطامتر الحلقي	29
الشكل (6. II)	يوضح الفولتاموغرام الحلقي النموذجي	30
الشكل (7. II)	يوضح مخططات الفولتاموغرام الحلقي	31
الشكل (8. II)	يمثل شكل الموجات المربعة	32
الشكل (9. II)	الموجة المربعة	33
الشكل (10. II)	منحنى الفولطامتر ذي الموجة المربعة	33

34	يوضح فولتاموغرام الموجة المربعة	الشكل (11.II)
38	منحنى الفولتامبيرومترية الحلقي ل O <sub>2</sub> في وسط DMF+BuNPF <sub>6</sub>	الشكل (1.III)
38	يوضح مخطط التركيب التجريبي المستخدم في الفولطامتري الحلقي	الشكل (2.III)
40	يوضح التركيب التجريبي لجهاز الفولطامتري ذو الموجة المربعة	الشكل (3.III)

المحتويات		
I		الإهداء
III		شكر و عرفان
IV		قائمة الاختصارات و الرموز
V		قائمة الأشكال
IX		فهرس المحتويات
1		المقدمة عامة
الفصل الأول		
3	الخلايا الكهروكيميائية	.1. I
3	الأقطاب الكهربائية	.1.1. I
6	الإلكتروليت	.2.1. I
6	الخلايا الكهربائية	3..1. I
9	الطرق الإلكتروليتيية	.2. I
9	التحليل الوزني الكهربائي	.1.2. I
12	طرق التحليل الوزني الكهربائي	.2.2. I
13	تطبيقات التحليل الوزني الكهربائي	.3.2. I
14	الطرق الجهدية	.3. I
14	الطريقة الجهدية	.1. 3. I
16	أنواع الطرق الجهدية	2.3. I
20	تطبيقات الطرق الجهدية	.3.2. I
الفصل الثاني		
22	الطرق الغير مستقرة	.. II
22	مطيافية الممانعة الإلكتروكيميائية	. 1. II
22	تعريف	1.1. II
23	مصطلحات مفتاحية لفهم طريقة الممانعة الإلكتروكيميائية	2.1. II
24	الممانعة الكهربائية Z	3.1. II
24	حساب الممانعة	4.1. II



26	ممانعة عناصر الدارة الكهربائية	5.1. II
27	ممانعة دارة كهربائية	6. 1. II
27	القياس التحريبي للممانعة الالكتروكيميائية	.7. 1. II
28	تطبيقاتها	.8.1. II
28	التحليل الفولطامتري الحلقي	.2. II
28	تعريف	.1.2. II
29	مبدأ التحليل	.2.2. II
30	تفسير البيانات	.3.2. II
31	التطبيقات	.4.2. II
32	التحليل الفولطامتري ذو الموجة المربعة SWV	.3. II
32	تعريف الموجة المربعة SW	1.3. II
33	تعريف SWV	.2.3. II
34	الوصف والمبدأ	.3.3.II
34	مميزات التحليل الفولطامتري ذو الموجة المربعة	.4.3.II
34	تطبيقاتها	.5.3.II
<b>الفصل الثالث</b>		
37	تقدير الفعالية المضادة للأكسدة لمستخلصات نبات <i>iastrum limon</i> <i>guyonianum</i> (الزيتة) عن طريق اخيار جذر ال $O_2^-$ بإستعمال طريقة الفولطامتري الحلقي -2018-ورقلة	1.III
37	مقدمة	1.1.III
37	الهدف	.2. 1.III
37	طريقة العمل	.3. 1.III
38	مكونات الجهاز	.4.1.III
38	الأقطاب والخلية	.5.1.III
39	النتيجة التي تم التوصل اليها في هذه الدراسة	.6.1.III

39	كشف وتحديد تراكيز متبقيات المبيدات في الحليب بطريقة الفولطامتري ذو الموجة المربعة (2015) الوادي	.2.III
39	مقدمة	.1.2.III
39	الهدف	2.2.III
39	طريقة العمل	.3.2.III
40	المكونات الأساسية للجهاز	.4.2.III
41	النتيجة التي تم التوصل إليها في هذه الدراسة	.5.2.III
41	دراسة الأثرالتشيطي لمستخلصات نبات limoniastrum guyonianum في الوسط (Hcl.1M) بإستعمال طريقة الممانعة الإلكتروكيميائية (2018) ورقلة.	.3.III
41	مقدمة	.1.3.III
41	الهدف	.2.3.III
41	طريقة العمل	.3.3.III
42	وصف الأجهزة المستخدمة	.4.3.III
43	النتيجة التي تم التوصل إليها في هذه الدراسة	.5.3.III
44	المراجع العربية	
45	المراجع الأجنبيةة	

### المقدمة:

الكيمياء الكهربائية والكيمياء الكهربية هي فرع من فروع الكيمياء تهتم بدراسة التفاعلات الحاصلة عند سطوح الموصلات الكهربائية المصنوعة من المعادن مثل الغرافيت والحاليات الأيونية مثل الألكتروليتات وتعتبر الكيمياء الكهربائية من العلوم التي تقوم بدراسة التغير المتبادل بين الطاقة الكيميائية والكهربائية في أطار تفاعلات الأكسدة والارجاع [5].

تحدث هذه التفاعلات داخل الخلايا الكهروكيميائية وهي عبارة عن تركيب يستعمل في الطرق الكهروكيميائية لتوليد التيار الكهربائي عن طريق التفاعلات الألكتروليتية و التي يحدث من خلالها انتقال للإلكترونات بين قطبي الخلية, وتنقسم الخلية الألكتروليتية إلى قسمين خلية غلفانية يحدث على مستواها تفاعل كيميائي تلقائي يعطي طاقة كهربائية مثل بطارية السيارات. و خلية الكتروليتية وفيها تستخدم الطاقة الكهربائية لأحداث تفاعل غير تلقائي مثل التحليل الكهربائي للماء .

وفي هذا السياق نحن بصدد القيام بدراسة نظرية للطرق الكهروكيميائية ومدى فاعليتها في التحليل الكيميائي ومعرفة الخواص الكيميائية لمحاليل المواد المراد تقديرها وتعيين نقطة انتهاء التفاعل في هذه الطرق بواسطة أجهزة يمكنها قياس التغير في الصفات الكهربائية للمحلول الذي يتغير بتغير مكونات المحلول الكيميائية [4].

تطرقنا في هذه المذكرة لدراسة تطبيقات بعض الطرق الكهروكيميائية. وقمنا بتقسيمها إلى ثلاث فصول حيث الفصل الأول بعنوان عموميات حول الخلايا الكهروكيميائية, الأقطاب الكهربائية, الطرق الألكتروليتية والطرق الجهدية .

الفصل الثاني كان بعنوان الطرق غير المستقرة حيث درسنا مطيافية الممانعة الكهروكيميائية وتطبيقاتها والتحليل الفولطامتري الحلقي وذو الموجة المربعة وتطبيقات ومميزات كل منهما.

الفصل الثالث والأخير تضمن تطبيقات التحاليل الكهروكيميائية حيث قمنا بالمقارنة بينها من حيث الأهداف وطريقة العمل والنتائج لكل من تجربة تقدير الفعالية المضادة للأكسدة لمستخلصات نبات الزينة عن طريق اختبار جذر الأكسجين باستعمال طريقة الفولطامتري الحلقي , كشف وتحديد تراكيز متبقيات المبيدات في الحليب بطريقة الفولطامتري ذو الموجة المربعة و دراسة الأثر التثبيطي لنبات الزينة في الوسط الحامضي باستعمال طريقة الممانعة الكهروكيميائية .

# الفصل الاول

عموميات حول الكهروكيمياء

## I - الخلايا الكهروكيميائية:

### مقدمة :

تتم الكيمياء الكهربائية بدراسة الموصلات الأيونية وانتقال الشحنة بين الموصلات الأيونية والالكترونية ويسمى المجال المتعلق بدراسة الموصلات الأيونية مثل الالكترونات ومنصهرات الاملاح بعلم الأيونات اما المجال المتخصص بدراسة انتقال الشحنة بين الموصلات الالكترونية اي المعادن بعلم الاقطاب [1][3].

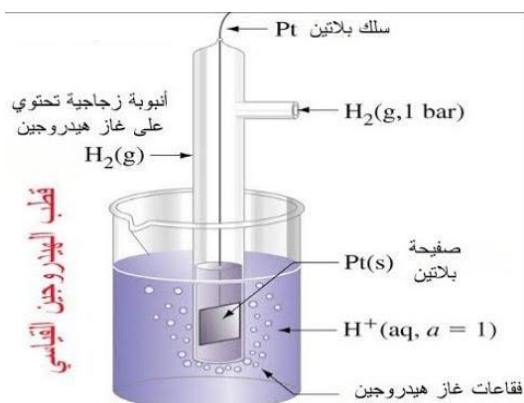
### I -1- الاقطاب الكهربائية (الالكترودات) :

تعتبر الالكترودات موصلات كهربائية او ايونية يمكنها اكتساب او فقد الالكترونات وتتكون من جزئين وهما المهبط (الكاتود) ويتميز بامتلاكه للشحنة السالبة وأما المصعد (الأنود) لهشحنة موجبة . ويتم صنع الأقطاب الكهربائية عادة من معادن خاملة أو الجرافيت حتى لا يتآكل سريعا وتوصل الأقطاب في خلايا التحليل بمصدر للطاقة أو التيار الكهربائي مثل البطارية وهو عبارة عن موصل معدني مغمور في محلول إلكتروليتي [4][12] .

وتصنف الأقطاب الكهربائية المستخدمة في الأنظمة الكهروكيميائية إلى :

### I -1-1- القطب المرجعي :

هو قطب له كمون (جهد) ثابت سمي بالقطب المرجعي لقياس الكمونات بالنسبة إليه يتكون من معدن مغطى بملح قليل الإنحلال مع المعدن ويغمر في محلول مشبع . لا يعتمد على تركيز المادة المراد تحليلها ويستخدم لتكملة الدارة الكهربائية ويعمل جهد القطب المرجعي مثل المرجع الأرضي في الدوائر الكهربائية وعادة ما يتم الوصول الى الثبات العالي لجهد القطب باستخدام نظام الاكسدة والاختزال بتراكيز ثابتة لكل زوج من الشائبة في التفاعل ويتم استخدام القطب المرجعي كنصف خلية لتشكيل خلية كهروكيميائية [8][10].



ومن أكثر الأقطاب المرجعية الشائعة الإستعمال :

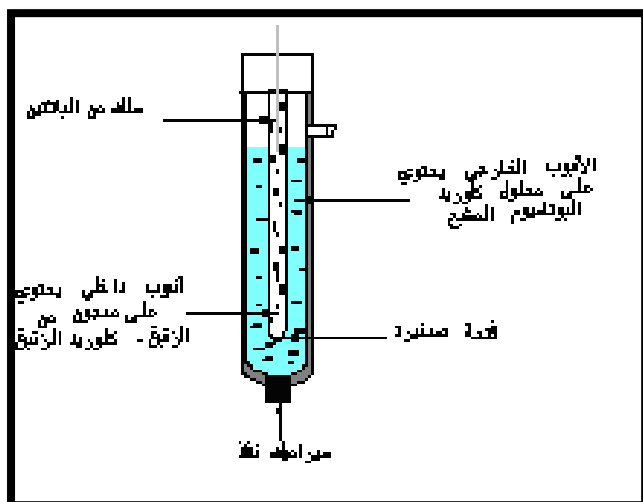
### أ - قطب الهيدروجين العادي (القياسي -ENH/ESH) :

ENH : هو قطب الهيدروجين العادي وهو جهد قطب البلاتين

المغموس في محلول حمضي

تركيزه 1 نظامي (وهو قطب معايرة قديم ولا يستعمل الآن).

ESH: هو قطب هيدروجين قياسي وهو جهد قطب البلاتين الشكل (I-1) : صورة تمثل قطب الهيدروجين القياسي [14]



الشكل (2-I): صورة تمثل قطب الكالوميل المشبع [14]

المغموس في محلول نظري (وهو القطب القياسي المعروف بالجهود 0 ويستخدم الآن) له كمونقياسي

$$E = 0.00 \text{ VE} \quad \text{الشكل (1-I) [2,4].}$$

ب - قطب الكالوميل المشبع (ECS) :

ويمكن توسيم قطب الكالوميل المشبع كالاتي :

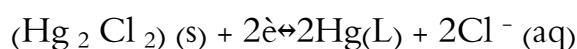


حيث أن :

$\text{Hg}_2\text{Cl}_2$ : يمثل الكالوميل .

$\text{KCl}$ : يمثل محلول مشبع لكلوريد البوتاسيوم .

ويمكن تمثيل تفاعل الإختزال لهذا القطب على النحو التالي :



كما يمكننا الحصول على جهد القطب من خلال معادلة نيرنست كما يلي :

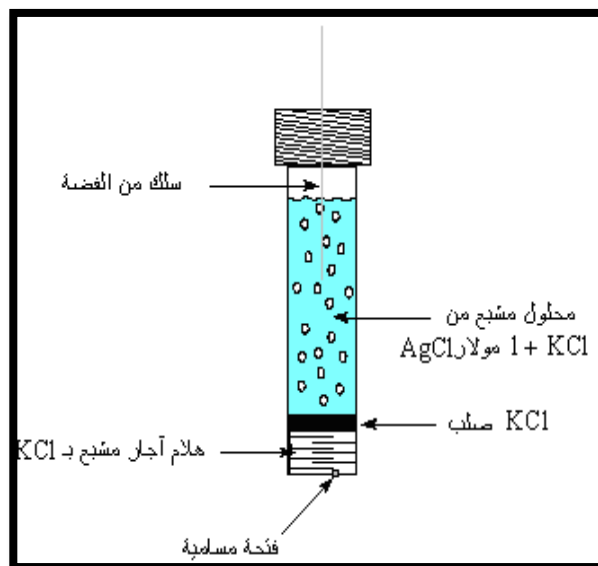
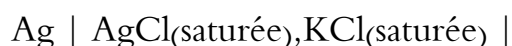
$$E = E^0 - (0.0592 / 2) \log [\text{Cl}^-]^2 \dots (1)$$

نصف الخلية أعلاه يعتمد على تركيز شوارد الكلوريد وعندما يكون تركيز الكلوريد مشبعا يكون جهد القطب  $2.040 \text{ V}$  [4].

يعتبر قطب الكالوميل المشبع الأكثر استخداما وذلك لسهولة تحضيره ويتكون من أنبوب داخلي يحتوي على عجين من الزئبق /كلوريد الزئبق في محلول مشبع من كلوريد البوتاسيوم . يوصل كهربائيا بواسطة سلك من البلاتين ويتصل الأنبوب الداخلي بواسطة فتحة صغيرة بالأنبوب الخارجي تحتوي على محلول مشبع من كلوريد البوتاسيوم ويتصل قطب الكالوميل بمحلول العينة من خلال قطعة من السيراميك النفاذ [3].

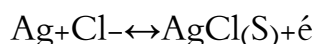
ج - قطب الفضة (كلوريد الفضة) :

هو قطب يشابه قطب الكالوميل لكن أقل إستعمالا منه ويتكون أساسا من سلك فضة مغموس في محلول كلوريد البوتاسيوم المشبع بكلوريد الفضة [4]. ويمكن توسيم قطب الفضة كالاتي :



الشكل ( I-3 ) : التركيب العام لقطب كلوريد الفضة [14]

حيث يبدأ التفاعل بتحول بعض ذرات إلى أيونات التي تتحد آليا مع أيونات الكلوريد وفقا للتفاعل التالي : [6].



جهد قطب كلوريد الفضة يساوي 0.199 فولت في درجة حرارة 25°C [3].

I-1-2 . القطب المساعد :

هو قطب يصنع من معادن خاملة كالبلاتين يغمر في محلول يحتوي على شوارد الهيدروجين ويساعد على نقل التيار الكهربائي كما يستخدم في الخلية الكهروكيميائية ثلاثية الأقطاب للتحليل الفولتامترية أو في التفاعلات الأخرى التي يصاحبها تدفق للتيار ويتم بواسطته قياس الجهود الكهربائية [10].

I-1-3 . قطب العمل ( الكاشف ) :

هو القطب الذي نكشف بواسطته عن الكمية وفي بعض الأحيان عن النوعية وتحدث على سطحه عمليات الأكسدة والإختزال ويصنع هذا القطب من معدن حامل كالذهب أو البلاتين وهو الذي يستجيب لتركيز الأيونات في المحلول من خلال التغير الذي يحصل في جهدها مقارنة مع القطب المرجع القياسي [10].

I-2-الإلكتروليت :

هو عبارة عن مادة أو محلول موصل للتيار الكهربائي ولكنها تتحلل به كما أنها تتأين عند ذوبانها في الماء وهو عبارة عن خليط متجانس من المذاب والمذيب ولكن نسبة المذاب تكون أقل من المذيب وعادة ما يكون المذيب المستخدم في المحلول هو الماء بينما يمكن أن يكون المذاب صلبا أو يكون المذاب صلبا أو سائلا أو غازيا [7].

وأول من إكتشف أن للمحاليل القدرة على توصيل التيار الكهربائي هو مايكل فاراداي بناء على الموصلية الكهربائية وتتكون هذه المحاليل من مواد لها القدرة على توصيل التيار الكهربائي عندما تذوب هاته المواد في الماء تتحول إلى أيونات سالبة أو موجبة . عند توصيلها بقطب كهربائي تتحرك هاته الشوارد وفقا لخصائصها فالأيونات الموجبة تتحرك نحو القطب السالب أما الأيونات السالبة فتتحرك نحو القطب الموجب [4].

تنقسم الإلكتروليتات حسب درجة تفككها وتأيئها في المحاليل إلى قسمين :

### أ- الإلكتروليتات القوية :

وهي التي تتفكك تفككا كاملا في محاليلها المائية ويكون لها توصيلات عالية وتزداد بمقدار صغير عند التخفيف [6,8].

ومن أمثلتها :

حمض الهيدروكلوريك و هيدروكسيد الصوديوم وكلوريد الصوديوم.

### ب- الإلكتروليتات الضعيفة :

وهي التي تتفكك جزئيا أي أن تفككها يكون غير تام ويكون لها توصيلات منخفضة ويزداد زيادة كبيرة نسبيا عند التخفيف

[6,8].

ومن أمثلتها : حمض الخليك و هيدروكسيد الأمونيوم.

### I-1-3 - الخلايا الكهروكيميائية :

هي عبارة عن نظام يستخدم لتوليد التيار الكهربائي عن طريق التفاعلات الكيميائية والتي يحدث من خلالها إنتقال للإلكترونات بين قطبي هذه الخلية ويتم فيها تحويل الطاقة الكيميائية إلى طاقة كهربائية أو العكس [4].

### I-1-3-1 - مكونات الخلايا الكهروكيميائية :

تتكون الخلايا الكهروكيميائية من جزئين أساسيين يدعى كل منهما بنصف الخلية أو قطب بحيث يصنع القطب عادة من مواد جيدة التوصيل للتيار وذات مقاومة عالية أو من مواد خاملة الشائعة الإستعمال مثل : الفحم , البلاتين , النحاس , النيكل وأكاسيد بعضالفلزات [3,6].

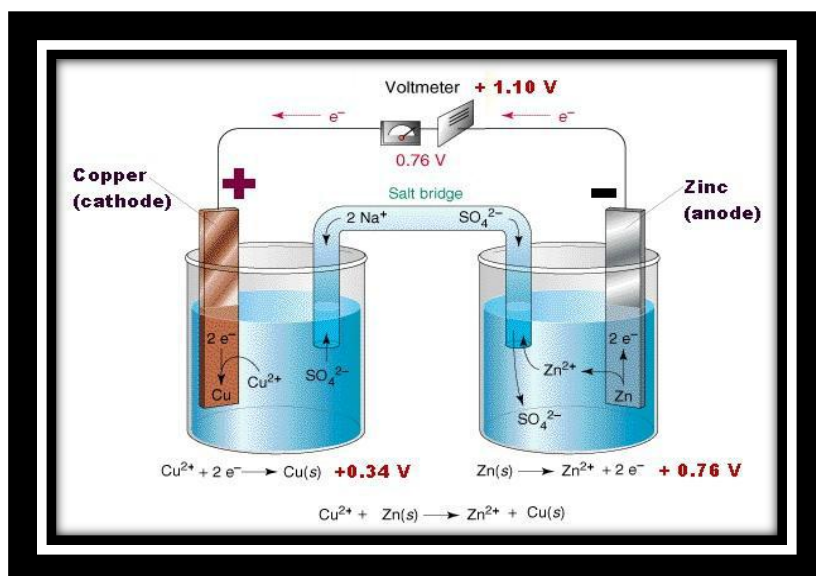
### I-1-3-2 - أنواع أو أقسام الخلايا الكهروكيميائية :

تنقسم الخلايا الكهروكيميائية إلى قسمين وهما :



أ. الخلية الغلفانية :

هي الخلية التي تقوم بتحويل الطاقة الكيميائية إلى طاقة كهربائية مثل البطاريات التي تخزن الطاقة الكهربائية . التفاعلات التي تحدث في هذا النوع من الخلايا هي تفاعلات أكسدة وإختزال [7] .

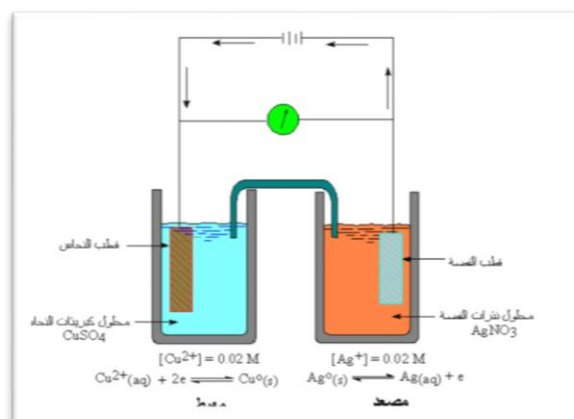


الشكل ( 4-I ) : الدارة الكهربائية في الخلية الغلفانية[14].

ب. الخلية الإلكتروليتية :

وهي الخلية التي تحتاج إلى طاقة كهربائية من مصدر خارجي لحدوث التغير الكيميائي أو هي نظام يتم فيه تحويل الطاقة الكهربائية إلى طاقة كيميائية من خلال تفاعلات (أكسدة/إختزال) غير تلقائي والغرض منها فصل مكونات المحلول الإلكتروليتي وتنقية

الفلزات من الشوائب [3,11].



الشكل ( 5-I ) : الخلية الإلكتروليتية[14]

I-1-3-3- . طرق نقل التيار في الخلايا الكهروكيميائية :

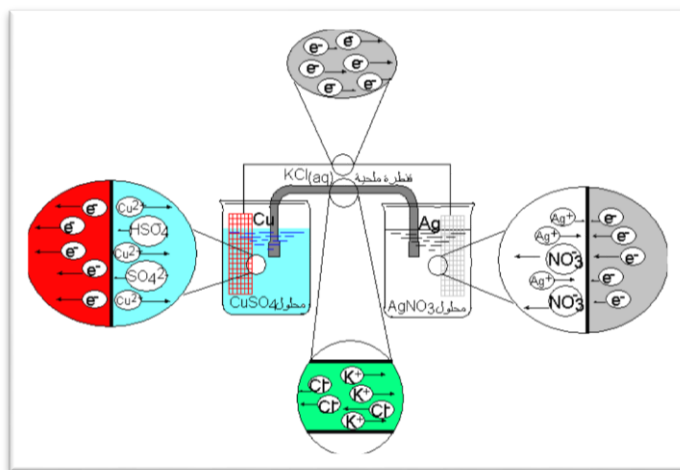
ينتقل التيار داخل الخلايا الكهروكيميائية بواسطة ثلاث طرق:

أ - تحمل الإلكترونات التيار الكهربائي داخل الأقطاب ومن خلال السلك الخارجي .

ب - تحمل الشوارد الموجبة و السالبة التيار الكهربائي داخل الخلية .

ج - التوصيل الأيوني للمحلول يتوافق مع التوصيل الإلكتروني في الأقطاب بواسطة

تفاعل الإختزال على المهبط وتفاعل الأكسدة على المصعد [3].



الشكل ( I-6 ) : التيار في الخلية الكهروكيميائية [14]

I-2- الطرق الالكتروليتيّة:

I-2-1- التحليل الوزني الكهربائي:

مقدمة:

في التحليل الوزني الكهربائي العنصر المراد تحليله يتم طلاؤه كميًا على قطب بلاتين موزون مسبقًا. ومن الزيادة الناتجة على وزن هذا القطب يمكن حساب تركيز المادة. التحليل الوزني الكهربائي يعتمد على الخلية الالكتروليتيّة والتي بدورها تعتمد على مصدر خارجي لكي تعمل. التفاعلات التي تصاحب الخلية الالكتروليتيّة تكون غير تلقائية عكس ما يحدث في الخلية الجلفانية [3][4].

I-2-1-1- تعريف:

هي طريقة كهروكيميائية قديمة وكلاسيكية. معروفة منذ عام 1864 في الوقت الحاضر هي تستخدم فقط من أجل تحديد النحاس وتحليل سبائك النحاس، التي تحتوي القصدير، الرصاص. الكاديوم. الزنك تتميز بأنها تفوق بقية الطرائق من حيث صحة وتكرارية النتائج فهي طريقة لا تحتاج إلى معيار لكنها تتطلب زمنا كبيرا لإجراء التحاليل [12].

## I-2-1-2-المبدأ:

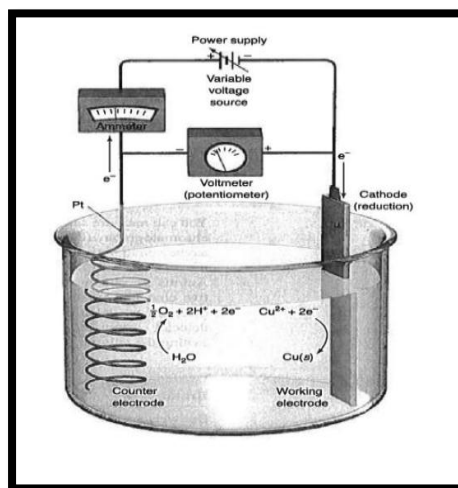
يتمثل مبدأ هذه الطريقة في تطبيق جهد خارجي على المادة المراد تحليلها عبر قطبين من البلاطين مصعد مهبط. يتم تقدير تركيز المادة بترسيبها على سطح المهبط الموزون مسبقا ثم يجفف و يوزن. الزيادة في وزن القطب الكهربائي بعد عملية ترسيب العنصر كهربائيا تمثل تركيز المادة المراد تحليلها [3,4].

## I-2-1-3-تركيب الجهاز:

يتكون جهاز التحليل الوزني الكهربائي من:

- قطبين كاتود وأنود
- جهاز فولط متر وأمبير متر
- مقاومة
- بطارية

- تكون الأقطاب من البلاطين كونها خاملة وإمكانية حرقها لتخلص من الشوائب العالقة بها [3].



الشكل (I-7): صورة تمثل تركيب جهاز التحليل الوزني الكهربائي [15]

## I-2-1-4-العوامل المؤثرة على الجهد اللازم تطبيقه:

الجهد اللازم تطبيقه على الخلية من المصدر الخارجي يعتمد على عوامل كثيرة منها:

1- القوة الدافعة الكهربائية العكسية:

لا بد من توصيل الخلية الغلفانية بمصدر خارجي بجهد مساوي ومعاكس لجهدها وذلك بتوصيل القطب السالب للبطارية بقطب المهبط البلاتيني. لكي تكون الخلية الكتروليتية. هذا الجهد يسمى back e.m.f ويرمز له ب  $E_{back}$  حيث [3.4]:

$$E_{back} = E_c - E_a \dots \dots (1)$$

ب - فوق الجهد:

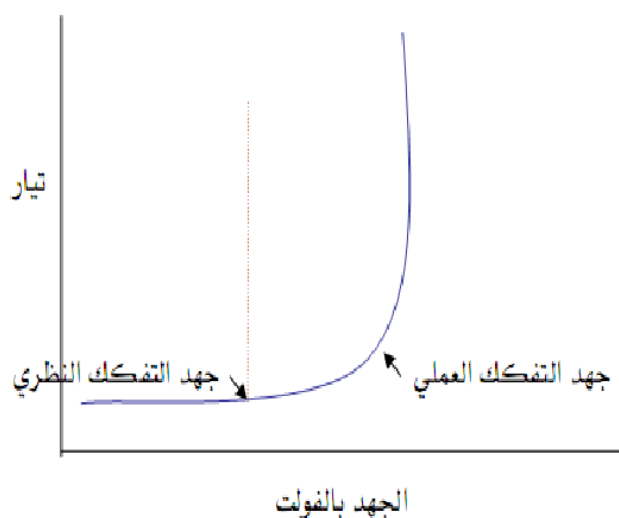
هو جهد معين يضاف الى الجهد المحسوب نظريا من معادلة نرنست  $E_c - E_a (= E_{back})$  من اجل تشكيل غاز انطلاقا من التحلل الكيميائي للحفاظ على الخلية الالكتروليتية أي التفاعل في الاتجاه المعاكس (غير تلقائي) يساوي:

$$E = E_{back} + E_{ov} \dots \dots (2)$$

حيث:

$E_{back}$  = الجهد الازم للحفاظ على التفاعل في الاتجاه المعاكس (قوة الدافعة الكهربائية العكسية)

$E_{OV}$  = فوق الجهد



الشكل (I-8): منحنى يبرز العلاقة النظرية الفعلية بين التيار والجهد [6]

ج- الاستقطاب التركيبي:

في حالة حدوث الاستقطاب التركيبي نحتاج الى جهد اضافي اخر ويكون الجهد الفعلي للخلية في هذه الحالة يعطى بالعلاقة

$$E_{cell} = E_{back} + E_{OV} + E_{cp} \dots \dots (3).$$

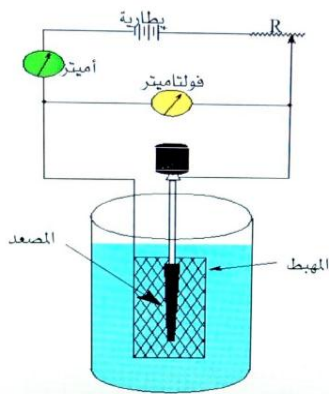
وعليه نستنتج ان الاستقطاب التركيزي ينتج عن عجز في انتقال الايونات من وسط المحلول الى سطح القطب بالسرعة التي يتطلبها التيار المار في الخلية . و تنتقل هذه الايونات عن طريق الانتشار وقوى التجاذب والتنافر والقوى الميكانيكية [3].

### د-الجهد الاومي (جهد مقاومة التيار IR Drop):

في الخلية الإلكترونية تحدث مقاومة لممر الشحنة. يسمى الجهد الأومي  $E_{iR}$  للخلية.

$$(E_{cell}=E_{back}+ E_{0V}+E_{cp}+E_{iR})\dots\dots\dots(4)$$

أساس التحليل الكهربائي في الخلية الإلكترونية و ذلك عندما يتساوى الجهد المطبق  $E_{app}$  بجهد الخلية  $(E_{app}=E_{cell})$  ، يكون قيمة التيار صفر ولكن بزيادة الجهد المطبق تدريجياً يمر بتيار صغير جدا في الخلية ويحدث هنالك نقص في الجهد بمعدل  $(-IR)$  فولت. ويمكن التقليل من  $(-IR)$  فولت باضافة تركيز عالي من مادة إلكتروليتيية خاملة وذلك للتقليل من مقاومة المحلول [3].



الشكل (9. I) :صورة توضح جهاز الترسيب [6]

### I-2-2- طرق التحليل الوزني الكهربائي:

يمكن اجراء التحليل الوزني الكهربائي بطرق التحليل الكهربائي عند جهد ثابت والتحليل الكهربائي عند تيار ثابت التحليل الكهربائي بثبيت جهد المهبط [4].

### I . 2-2-1- التحليل الوزني الكهربائي عند جهد ثابت:

يوضح الشكل ( I -9) الجهاز المستخدم للتحليل الوزني الكهربائي عند جهد ثابت يتكون من:  
أ-بطارية خارجي (6 إلى 20 فولت).

ب-قطب مهبط مصعد مصنوع من مادة البلاتين .

ت-مقاومة متغيرة بالاضافة الى امبير متر فولت متر.

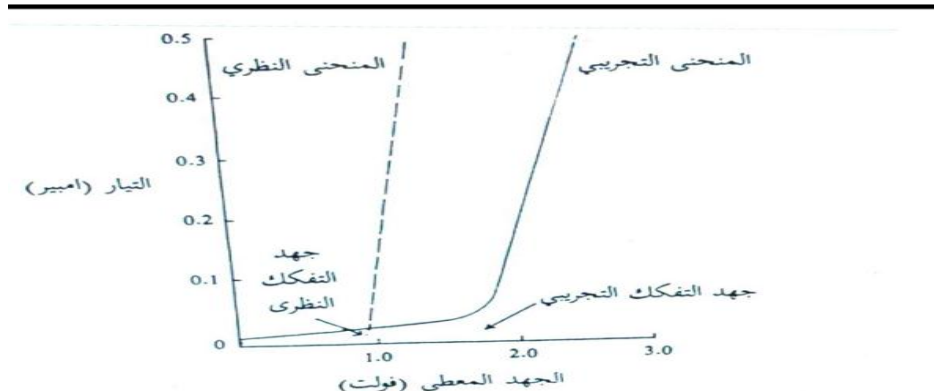
-تعتمد هذه الطريقة على تطبيق جهد كاف لتمام الترسيب مع المحافظة على ثباته حتى يتم التفاعل. لكن ما يعاب على هذه

الطريقة هذه الطريقة وأهمها أن التحليل عند جهد ثابت يتضمن إنزياح جهد المهبط إلى الاتجاه الأكثر سالبية مما يقلل من انتقائية الطريقة ويكثر من التداخلات المحتملة ، ويمكن التقليل من هذا الانزياح بواسطة تقليل الجهد المعطى إلا أن ذلك سيؤدي إلى تقليل

شدة التيار الابتدائي وبالتالي زيادة في الزمن اللازم لتمام التحليل ولهذا نستطيع القول أن التحليل الكهربائي عند جهد ثابت

يناسب. فقط تحليل الفلزات او المعادن التي تحتزل عند جهد أقل سالبية بكثير من جهد اختزال الهيدروجين في وجود الفلزات التي

يصعب اختزالها الشكل ( I -10) [12].



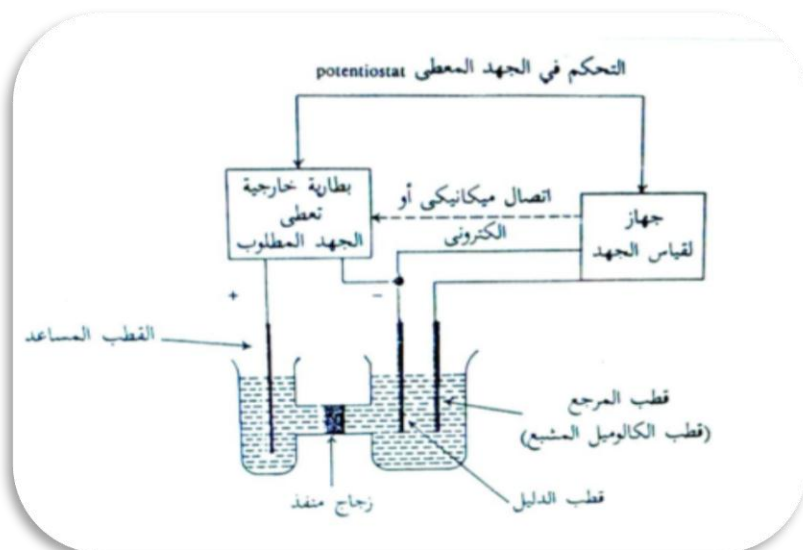
الشكل ( I -10): صورة تمثل منحنى للتحليل الوزني الكهربي عند جهد ثابت [6].

### I-2-2-2- التحليل الكهربي الوزني عند تيار ثابت :

يمكن تثبيت التيار بدلاً من الجهد المعطى للخلية وهذا يتطلب زيادة الجهد تدريجياً مع استمرار التحليل الكهربي ومن النادر استخدام هذه الطريقة لترسيب المعادن إلا في حالة وجود مادة تختزل بشكل أسهل من الهيدروجين وبشرط هذه المادة على ترسب المعدن وفي هذه الحالة يمنع اختزال الهيدروجين بتقليص التيار إلى درجة لا يصل فيها جهد المهبط إلى جهد اختزال الهيدروجين [12].

### I-2-2-3- التحليل الكهربي الوزني بتثبيت جهد المهبط:

يتم تثبيت جهد المهبط (او المصعد احياناً) عند القيمة المطلوبة باستخدام مسرى مرجعي ثالث كمسرى الكالوميل المشبع لمتابعة التغير في جهد المهبط حيث يقيس مقياس الجهد الفرق في الجهد بين مسرى المرجع الثالث ومسرى المهبط ولان الاول معروف وثابت فان مقياس الجهد يشير الى التغير في جهد المهبط [12].



الشكل (I - 11): رسم تخطيطي لجهاز التحلل الكهربائي عن طريق التحكم في جهد ثابت [14]

### I - 2-3 - تطبيقات التحليل الوزني الكهربائي:

للتحليل الوزني الكهربائي تطبيقات صناعية تحليلية وتعد الصناعية أكثر أهمية.

- ✓ العناصر التي تختزل بسهولة مثل النحاس يتم فصلها وترسيبها بسهولة بواسطة التحليل الكهربائي عند جهد ثابت..
- ✓ كما ويمكن فصل وتحليل خليط من النحاس والنيكل بالتحكم في الرقم الهيدروجيني حيث يتم ترسيب النحاس في الوسط الحمضي والنيكل في الوسط القاعدي.
- ✓ العناصر التي جهد تفككها متقارب يتم فصلها وتحليلها بالتحكم في جهد المهبط.

- يتم تنقية بعض من المعادن بواسطة التحليل الكهربائي فمثلا النحاس غير النقي يكون مصعدا في الخلية فيذوب تدريجيا في وسط حمض الكبريت، ثم يعاد ترسيبه على المهبط ولكن بشرط عدم ذوبانية الشوائب في حمض الكبريت [3].

### I - 3- الطرق الجهدية:

مقدمة :

هي طريقة تعتمد على الخلية الغلفانية كما أنها إحدى طرق التحليل الكهروكيميائي ونجد فيها نوعين الطريقة الجهدية المباشرة وغير مباشرة. وهذه الأخيرة تشمل نوعين من المنحنيات: منحني الاستقطاب ومنحني الاستقرار [13].

I-3-1 - الطريقة الجهدية:

I-3-1-1-تعريف:

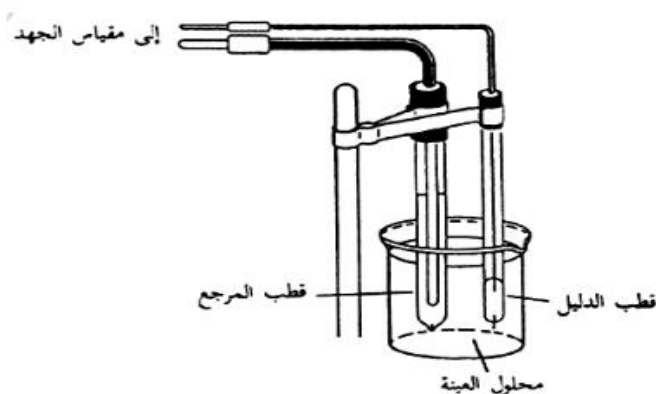
هي طريقة تحليلية كهروكيميائية كيفية كمية تقوم على أساس قياس كمية كمون المسرى العامل للحمل العكوسة ترموديناميكيا وإيجاد العلاقة بين الكمون والتركيز [9].

I-3-1-2-مبدأ الطريقة:

يعتمد التحليل الجهدي على قياس كمون المسرى الكاشف المغموس في المحلول المدروس الذي بدوره يعتمد على تركيز الايونات الموجودة في المحلول [9].

مكونات خلية الكمون :

وهي خلية غلفانية تتكون من مسريين أحدهما مرجعي أو مقارن والآخرعامل أو دليل بالإضافة إلى مقياس الجهد أو الكمون وتعتبر المساري المعدنية والانتقائية من أهم المساري العاملة المستخدمة في الطرائق الجهدية أما المساري المقارنة أو المرجعية فيمكن إستخدام إحداها مثل مسرى الفضة/كلوريد الفضة أو الكالوميل [9].



الشكل ( I -12): صورة تمثل خلية الكمون [6]

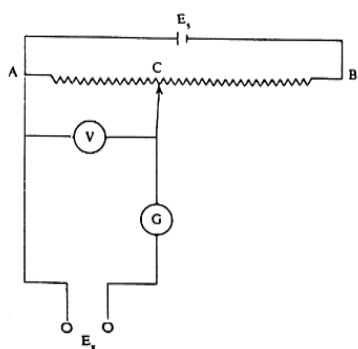


I-3-1-3- الاجهزة المستخدمة:

لابد من استخدام مقياس الكمونات potentiometer او مقياس الرقم الهيدروجيني meter ph وذلك لقياس الكمونات في طرائق التحليل الكمونية او الجهدية .

في هذا النوع يستخدم غلفانوميتر ويتم فيه قياس الجهد عن طريق التحكم في

المقاومة R



وخلية قياسية الغرض منها إمداد الدائرة الكهربائية بجهد مساوي لجهد خلية العينة

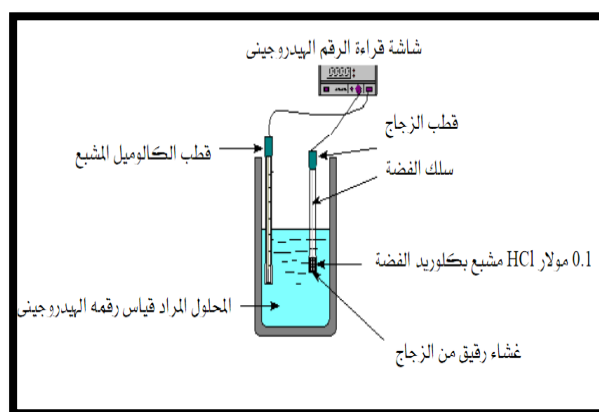
ولكن في الاتجاه المعاكس وذلك لمنع مرور التيار الكهربائي الشكل (I) -

(12) عند الوصول إلى نقطة الخمود (الغلفانوميتر يقرأ الصفر) يكون جهد العينة

(مجهول) مساوي لجهد الخلية وهكذا يتم معرفة جهد العينة. ويجب الإشارة إلى أن

الشكل (I-13): جهاز مقياس الجهد [6]

الاجهزة من هذا النوع مدرجة لقياس الجهد والرقم الهيدروجيني



الشكل (I-14): قطب الزجاج كجزء من جهاز قياس الرقم الهيدروجيني [6]

I-3-2- انواع الطرق الجهدية :

وهي نوعين:

I-3-2-1- طرق جهدية مباشرة :

في هذه الطريقة يتم غمس كل من قطبي الدليل (قطب الايون المراد تحليله) والمرجع في المحلول المراد تقديره. ويتم قياس الجهد عن

طريق توصيل هذين القطبين بجهاز الجهد ion selective meter الشكل [9,13].

الطرق الجهدية المباشرة يمكن التعبير عنها بالمعادلة التالية :

$$E_{cell} = E_c - E_a + E_j \dots \dots \dots (1)$$

حيث :

$E_{cell}$ : جهد الخلية.

$E_c$ : جهد قطب الدليل.

$E_a$ : جهد قطب المرجع.

$E_j$ : جهد اتصال السائل.

وحيث أن جهد قطب المرجع ثابت لذا فإن جهد الخلية يتناسب مع جهد قطب الدليل  $E_{ind}$  :

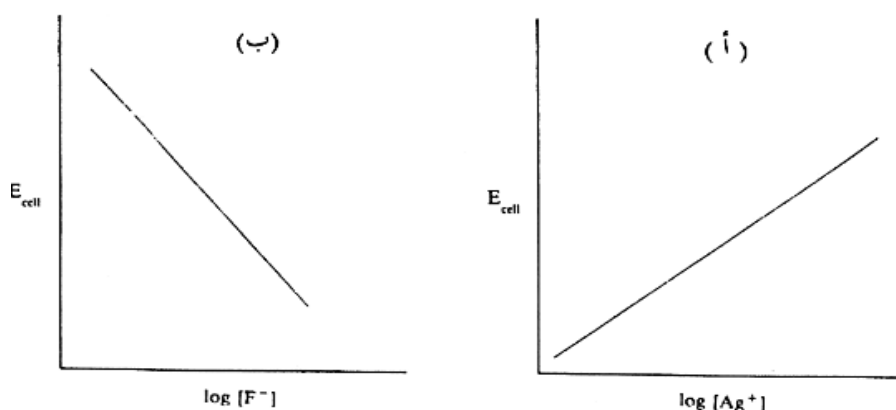
$$= E_{ind} - 0.059 / \log \frac{[red]^b}{[ox]^a} E_{ind} - \frac{0.059}{n} \log \frac{[red]^b}{[ox]^a} = K \dots \dots \dots (2)$$

حيث أدخل الثابت  $E^{\circ}_{ind}$  ضمن الثابت  $k$  يشمل جهد قطب المرجع وجهد اتصال السائل.. الخ وتُحذر الإشارة إلى أنه من

النادر استخدام المعادلة السابقة لإيجاد التركيز حيث يعتمد غالباً على استخدام طريقة منحني التعبير القياسي وذلك بقياس الجهد

لكل من المحاليل القياسية والمحلول مجهول ومن ثم رسم العلاقة بين لوغاريتم التركيز وجهد الخلية ومن هذا الرسم نستطيع إيجاد تركيز

المحلول المجهول بالطريقة المعتادة (الشكل I - 15) [9].



الشكل (I - 15): صورة تمثل منحنيات التعبير القياسي في الطريقة الجهدية المباشرة [9]

أ- منحني قياسي لتقدير الفضة باستخدام قطب الفضة :

$$E_{cell} = k - 0.059 \log \frac{1}{[Ag]^+}$$

$$= k - 0.059 \log [Ag] + \dots \dots \dots (3)$$

ب- منحني قياسي لتقدير الفلوريد باستخدام قطب الفلوريد :

$$E_{cell} = k - 0.059 \log [F] - \dots \dots \dots (4)$$

حيث أن جهد اتصال السائل يختلف باختلاف تركيز محلول العينة لذا يمكن جعله ثابتا تقريبا وذلك بجعل تراكيز المحاليل القياسية متقاربة وقريبة من تركيز المحلول المجهول. وحتى يتساوى الخطأ الناتج عن استخدام التركيز المولاري بدلا من التركيز الفعال يضاف إلى كل من المحاليل القياسية والمحلول المجهول كمية من محلول إلكتروليتي مركز وبذلك تصبح القوة لأيونية لتلك المحاليل متقاربة. لوحظ أن القوة الأيونية الأصلية لمحلول العينة عادة ما تكون مجهولة ولكن بعد إضافة المحلول الإلكتروني المركز تصبح القوة الأيونية الأصلية للمحاليل القياسية وكذلك محلول العينة ضئيلة جدا نسبيا ويمكن إهمالها. تعتبر الطريقة الجهدية المباشرة طريقة سهلة وسريعة ومن الممكن جعل التحليل يتم بطريقة ذاتية بسهولة. والعيب الرئيسي للطرق المباشرة مقارنة بطريقة المعايرات الجهدية أنها أقل دقة (تكرارية) نظرا لعوامل كثيرة تؤثر على الجهد المقاس مثل جهد اتصال السائل والقوة الأيونية للمحلول والثابت K والتي يصعب تثبيتها بدقة جيدة [9].

### I -3-2-2- طرق جهدية غير مباشرة (المعايرات الجهدية) :

نلجأ للمعايرات الجهدية ذات حساسية عالية ودقة جيدة في الحالات التي يتعذر فيها استخدام الادلة الكيميائية كأن تكون المحاليل ملونة او مخففة جدا. حيث يمكن عن طريق متابعة التغير في الجهد أثناء المعايرة تحديد نقطة التكافؤ. من خلال المنحنيات البيانية التي ترسم بين الحجم والجهد. اما جهاز المعايرات الجهدية فهو بسيط جدا حيث يتكون من خلية تحوي المحلول المدروس مغموس فيه مسرى عامل يستجيب جهده لتركيز إحدى المواد الداخلة في تفاعل المعايرة ومسرى مرجعي او مقارن مناسب بالاضافة الى سحاحة ويوصل مسريين بمقياس الجهد potentiometer او مقياس الرقم الهيدروجيني pH meter .

وعن طريق رسم العلاقة بين الجهد المقاس أثناء المعايرة وحجم المحلول القياسي المضاف نستطيع تحديد نقطة (نقطة نهاية المعايرة) التي يحدث عندها تغير مفاجئ في الجهد وبالتالي الحجم المكافئ من المحلول القياسي ثم تجرى الحسابات بالطريقة التحليلية المناسبة.

تهتم هذه المعايير بالجهد وليس قيمته المطلقة لذا ليس ضروريا معرفة الجهد المطلق لمسرى العامل كما في الطرائق الجهدية المباشرة ولهذا السبب لا داعي لتقييس العامل كما أن جهد اتصال السائل والقوة الايونية لمحلول المعايرة غير مهم هذه الاسباب تجعل المعايرة الجهدية أكثر مصداقية ودقة من الطرق الجهدية المباشرة [9.15].

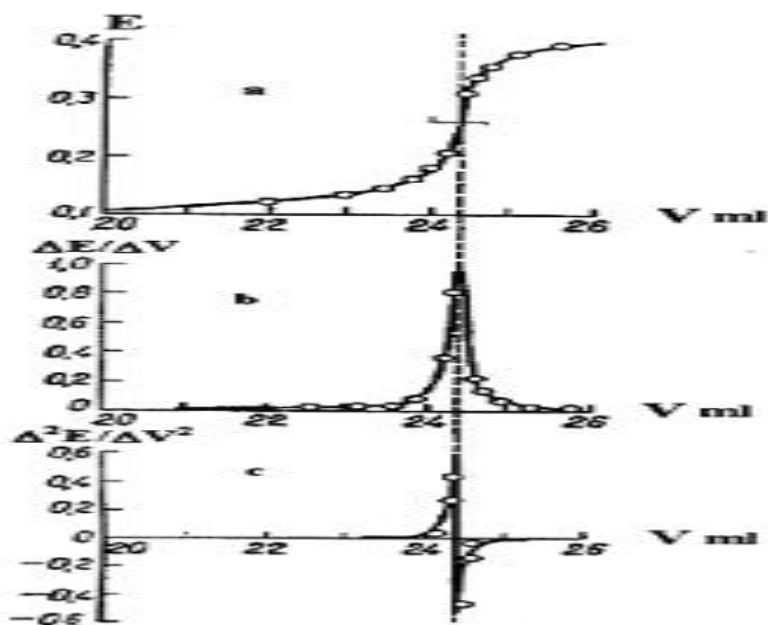
### أ- منحنيات المعايرة لتحديد نقطة التكافؤ :

- الطريقة المباشرة : وذلك بتقدير نصف المسافة في الجزء الصاعد من منحنى المعايرة وما يقابل هذه النقطة على محور حجم المعايير وهي الكمية التي تكافؤ الايونات الموجودة في المحلول.

### - طريقة التفاضل الأول : تحدد نقطة التكافؤ بصورة أفضل حيث تمثل القيمة العظمى في المنحنى

الذي يظهر العلاقة بين (التغير في الجهد/التغير في الحجم) وبين حجم المعايير المضاف.

- طريق التفاضل الثاني : تقوم على تحديد النقطة التي يصبح عندها التفاضل الثاني للجهد بالنسبة للحجم يساوي الصفر وهي الطريقة الأكثر دقة [14].



الشكل ( I -16) : منحنيات المعايرة الجهدية [9]

#### ب- أنواع المعايرات الجهدية :

وتصنف أنواع المعايرات على حسب نوع التفاعل وهي أربعة أنواع:

\* معايرات الترسيب : نأخذ كمثال معايرة الفضة بمحلول الكلوريد القياسي.

\* معايرات التعديل : فمن أجل معايرات حمض-قاعدة يستخدم بصفة الكاشف أو الدليل أي مسرى (الكترود) ذو دالة

هيدروجين أي هيدروجين, هيدروكسيل, زجاجي. والأكثر استخداما مسرى الزجاجي.

\* معايرات تشكيل المعقدات : المعايرة بنترات الفضة .

\* معايرات الأكسدة والإرجاع : ونستخدم في هذه المعايرات مسرى البلاتين [9].

#### ج- أهمية المعايرات الجهدية :

- إمكانية معايرة المحاليل الملونة والعكرة حيث لا نستطيع استخدام المشعرات.

- إمكانية معايرة عدد من المركبات من مزيج دون إجراء عملية فصل.

- إمكانية تطبيق جميع أنواع التفاعلات فقط بتغيير القطب الكاشف لكل نوع.

- إمكانية استخدام أكثر من قطب كاشف وذلك حسب تركيز الشوارد المراد تحديدها [9].

I -3-3- تطبيقات الطرق الجهدية :

ويوجد نوعين من التطبيقات :

أ - قياس الرقم الهيدروجيني:

لقياس الرقم الهيدروجيني للمحاليل المختلفة مثل المياه و مستخلصات التربة , يستخدم قطب الزجاج المتراكب (قطب زجاج + قطب مرجع) و تتم قراءة الرقم الهيدروجيني من الجهاز مباشرة.

كما و يمكن استخدام العلاقة التالية لمعرفة قيمة الرقم الهيدروجيني:

$$ph=E_{cell}-E_{sce}/0.0592$$

$$ph=E_{cell}-0.242/0.0592.....(5)$$

ب - تقدير تركيز المواد :

يتم تقدير التركيز بالطرق الجهدية المباشرة او بالطرق الجهدية غير المباشرة [9].

## الفصل الثاني

الطرق غير المستقرة

## II- الطرق الغير المستقرة:

حيث تكون الإشارة المعطاة للحملة (سواء اكانت تيارا أو كمون) غير ثابتة خلال الزمن ,ومن بين هذه الطرق: الفولطامتري البسيطة ,الحلقية وذو الموجة المربعة...الخ[13,16].

## II-1- مطيافية الممانعة الالكتروكيميائية:

### II-1-1-تعريف:

الممانعة هي مقاومة تدفق التيار المتناوب (التيار المتردد) في النظام المركب, يشمل النظام الكهربائي المركب غير الفعال على عناصر مبددة للطاقة (المقاومة) وعناصر مخزنة للطاقة (المكثف).

مطيافية الممانعة الإلكتروكيميائية هي الطريقة الأكثر استعمالا لدراسة التآكل، وآليات التفاعل، وتشكل الطبقات على المساري وقياس سرعة التفاعل المنتظم[1,2].

تمثل الطريقة في قياس استجابة المسرى لتغيير جيبي في كمونه (وذلك بالتغيير في قيمة التواتر*f*)

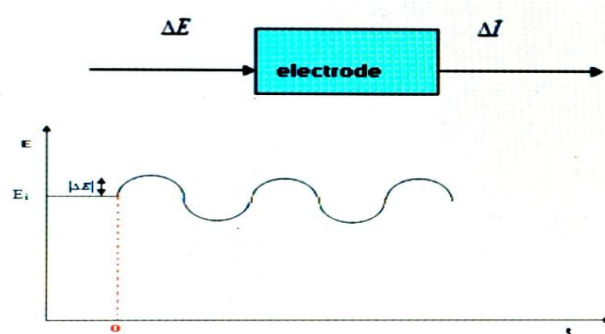
يعطى بالعلاقة:

$$\Delta E = |\Delta E| \sin 2\pi ft \dots \dots \dots (1).$$

$|\Delta E|$ : سعة التغيير وقيمتها ضعيفة لا تتجاوز 10mv.

هذا التغيير نحدثه على كمون المسرى الابتدائي  $E_i$  سواء أكان مصعدا أو مهبطا في خلية تحليل كهربائي او في بيل كهربائي. استجابة المسرى للتغيير في الكمون تكون على شكل تغير جيبي في التيار عبارته:

$$\Delta I = |\Delta I| \sin(2\pi ft - \phi) \dots \dots \dots (2)$$



الشكل-(II-1): يمثل منحنى الاثارة الجيبية لكمون المسرى [6]



نتيجة لذلك تنشأ داخل الجملة ممانعة  $Z$  تعطى بالعلاقة [4]:

$$Z = \Delta E / \Delta I$$

بتغيير القيم التواتر بواسطة مولد الإشارات نحصل في كل مرة على قيمة الممانعة  $Z$  التي تكتب على شكل عدد مركب بشقيه الحقيقي  $Z_{Re}$  والتخيلي  $Z_{im}$  [4]:

$$Z = Z_{Re} + iZ_{im} \dots \dots \dots (3).$$

- مجموع قيم الممانعة المتحصل عليها ترسم في المعلم المركب وتدعو المنحنى الناتج بمنحنى نيكوسيت.

### II-1-2- مصطلحات مفاتيحية لفهم طريقة الممانعة الالكتروكيميائية:

- مقاومة الانتقال  $R_t$ :

أثناء تفاعلات الأكسدة والارجاع التي تحدث عند سطح التماس مسرى/ الكتروليت، يحدث انتقال للشحنات (الالكترونات) من وإلى المسرى، وهو انتقال مصحوب بنوع من الاعاقة أو المقاومة ندعوها مقاومة الانتقال، يسببها تكون طبقة خمولية، طبقة طلاء، طبقة المثبط... الخ.

- المقاومة الأومية  $R_\Omega$ :

هي مقاومة الجزء من الكتروليت المحصور بين مسرى العمل و المسرى المرجعي و يتم تقليلها قدر الامكان بتقريب المسافة بين المسريين السابقين و ذلك باستعمال جسر ملحي.

- سعة الطبقة المضاعفة  $C$ :

عند سطح التماس مسرى/ الكتروليت تتكون طبقة مضاعفة من الشحنات، احدى الطبقتين موجبة الشحنة نتيجة تجمع الشوارد الموجبة القادمة من المحلول بالانتشار.

و الطبقة الثانية مشحونة بشحنة سالبة نتيجة تجمع الالكترونات المعطاة من طرف سطح المسرى تمثل الطبقة المضاعفة مكثفة مشحونة سعتها  $C$  بلبوسيتها الموجب و السالب، سمكها لا يتجاوز  $10 \mu m$ .

- الدارة الالكتروكيميائية المكافئة:

لكي نفهم بصورة افضل السلوك الكهربائي داخل الخلية الالكتروكيميائية فاننا نلجأ الى رسم دارات كهربائية تكافئ تلك الموجودة بداخلها و المكونة من اجزائها المختلفة (طبقة مضاعفة، مقاومة انتقال الشحنة، مقاومة الكتروليت...).

مثال على دائرة مكافئة:

تاكل الفولاذ في وسط من حمض الكبريت حيث التفاعل محكوم فقط بانتقال الشحنات.

العناصر الكهربائية المكافئة هي :

- مكثفة C ممثلة للطبقة المضاعفة.

- مقاومة انتقال الشحنات  $R_t$  على التوازي مع المكثفة السابقة.

- المقاومة الاومية  $R_\Omega$ .



الشكل (II-2): يوضح شكل الدارة الالكتروكيميائية المكافئة لتاكل الفولاذ في حمض الكبريت [6]

ملاحظة: في حالات اخرى تكون الدارة المكافئة اكثر تعقيدا حيث تتدخل حوادث اخرى مثل (انتقال المادة ، الادمصاص ، تكون طبقة حمولية..الخ).

### II.3.1. الممانعة الكهربائية Z:

-تعريف:

الممانعة الكهربائية هي مقدار فيزيائي يعبر عن مدى الاعاقة او المقاومة التي يبديها عنصر كهربائي في دائرة كهربائية عند مرور تيار متناوب عليه، وحدتها اوم يرمز لها ب ( $\Omega$ ).

### II.4.1. حساب الممانعة:

عند احداث فرق كمون جيبي بين طرفي جزء من دائرة كهربائية ، عبارته من الشكل [4] :

$$\Delta E = |\Delta E| \sin 2\pi ft \dots\dots\dots(4)$$

فانه يتولد في الدارة تيار جيبي عبارته من الشكل:

$$\Delta I = |\Delta I| \sin(2\pi ft - \Phi) \dots \dots \dots (5)$$

$\Phi$ : فرق الصفحة بين التيار و فرق الكمون.

الممانعة الناشئة داخل الدارة تعطى بالعلاقة [4]:

$$Z = \frac{\Delta E}{\Delta I} \dots \dots \dots (6)$$

باستعمال التحويل الرياضي :

$$\exp(i\alpha) = \cos \alpha + i \sin \alpha \dots \dots \dots (7)$$

بتطبيقه على العلاقتين (3) و (5) يكون لدينا :

$$\Delta E = |\Delta E| \exp 2\pi ft \dots \dots \dots (8)$$

$$\Delta I = |\Delta I| \exp(2\pi ft - \Phi) \dots \dots \dots (9)$$

بقسمة (8) على (9) طرف لطرف نحصل على :

$$Z = |Z| \exp i\Phi \dots \dots \dots (10)$$

حيث :

$$|Z| = \frac{|\Delta E|}{|\Delta I|} \dots \dots \dots (11)$$

و باستعمال التحويل الرياضي السابق يكون لدينا :

$$Z = |Z| \cos \Phi + i |Z| \sin \Phi \dots \dots \dots (12)$$

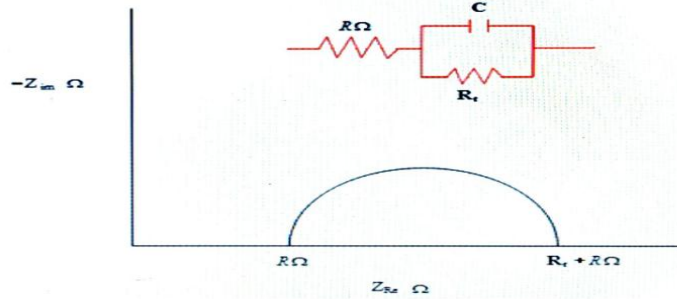
عبارة الممانعة تمثل عدد مركب بشقيه الحقيقي  $Z_{Re}$  و التخيلي  $Z_{im}$  بحيث [4]:

$$Z = Z_{Re} + i Z_{im} \dots \dots \dots (13)$$

-ترسم الممانعة في معلم مركب حيث تمثل بشعاع طولته  $|Z|$  وعمدته  $\Phi$  والتي تتغير بتغير التواتر [4]:

$$\Phi = 2\pi f \Delta t \dots \dots \dots (14)$$

نغير في كل مرة قيم التواتر لنحصل في كل مرة على قيمة جديدة للممانعة ، مجموع القيم المتحصل عليها ترسم في المعلم المركب معطية المنحنى المعروف باسم :منحنى نيكويست.



الشكل (II - 3): يوضح منحنى نيكويست لدارة مكافئة بسيطة. [14]

### II-1-5- ممانعة عناصر الدارة الكهربائية:

-ممانعة المقاومة:

فرق الكمون المطبق والتيار الناتج يكونان على توافق [4].

$$\phi = 0 \rightarrow Z = \frac{|\Delta E|}{|\Delta I|} = R \dots \dots \dots (15)$$

ممانعة المكثفة C:

التيار الناتج عن تراجع متأخر بالنسبة لفرق الكمون المطبق بين طرفي المكثفة.

$$\phi = -\left(\frac{\pi}{2}\right) \rightarrow |Z| = \frac{1}{2\pi f c} \dots \dots \dots (16)$$

بالتعويض في العلاقة (12) نحصل على :

$$Z = -\frac{i}{2\pi f c} \dots \dots \dots (17)$$

-ممانعة ذاتية L:

في الوشيعية يكون التيار الناتج على تراجع متقدم بالنسبة لفرق الكمون المطبق بين طرفيها [4].

$$\phi = \left(\frac{\pi}{2}\right) \rightarrow |Z| = 2\pi f L \dots \dots \dots (18)$$

بالتعويض في العلاقة (12) نحصل على:

$$Z = 2\pi ifL \dots\dots\dots(19)$$

□-1-6- ممانعة دائرة كهربائية:

-العناصر مربوطة على التسلسل:

ممانعة الدارة هي مجموع ممانعات عناصرها المكونة [4].

$$Z = \sum Zi \dots\dots\dots(20)$$

حيث  $Z_i$  ممانعة العنصر الكهربائي (i).

-العناصر مربوطة على التوازي:

$$\left(\frac{1}{Z}\right) = \sum \frac{1}{Z_i} \dots\dots\dots(21)$$

□-1-7- القياس التجريبي للممانعة الإلكترونية:

الأجهزة المستعملة:

\*خلية إلكتروكيميائية بثلاث مساري (إلكتود العمل عبارة عن قطعة الفولاذ المدروس ،الالكتود الشاهد عبارة عن الكتود من مادة البلاتين ذو مساحة  $1\text{cm}^2$  محتوي في غطاء زجاجي لتفادي ترسب الاكسجين على سطحه والالكتود المرجع من نوع الكالومال المشبع(ECS).

\*جهاز Potentiostat (P) (جهاز Voltalab 40 PGZ30 من شركة Tacusse مزود ببرنامج من نوع Voltmaster4).

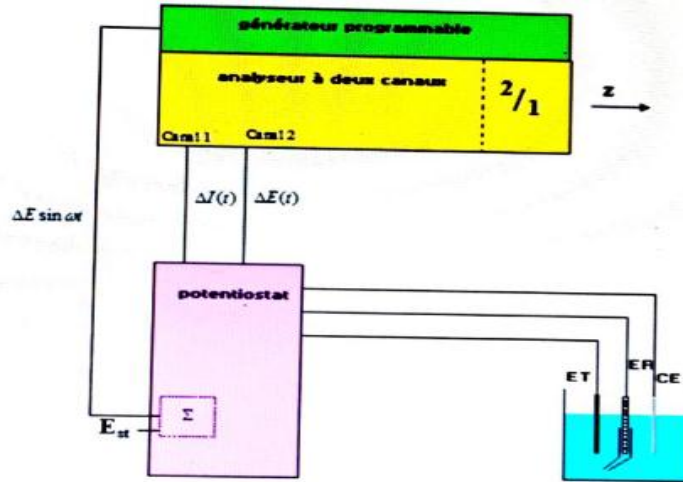
\*مولد الاشارات (G).

\*محلل دوال الانتقال(TFA).

\*جهازكمبيوتر.

التركيبة المستعملة:

تركب الأجهزة السابقة كما يبين الشكل التالي :



الشكل (II-4): يمثل تركيبية قياس جهاز الممانعة [14].

### II-1-8- تطبيقاتها:

تستخدم مطيافية الممانعة الالكتروكيميائية في مجموعة واسعة من التطبيقات:

- في صناعة الطلاء والتغطية, اكتشاف وجود التاكل ولإكتشاف مسببات الامراض مثل الاشريشيا القولونية Escherichia coli..... الخ.

- لتحليل وتوصيف المنتجات الغذائية المختلفة, مثل تقييم تفاعلات الاغذية مع العبوات المخزنة فيها, وتحليل مكونات الحليب, التحقق من نضوج وجودة الفواكه... الخ.

- كما تستخدم لتقدير مكونات جسم الإنسان, بالإضافة الى معايير مختلفة مثل إجمالي مياه الجسم, كتلة الدهون في الجسم.

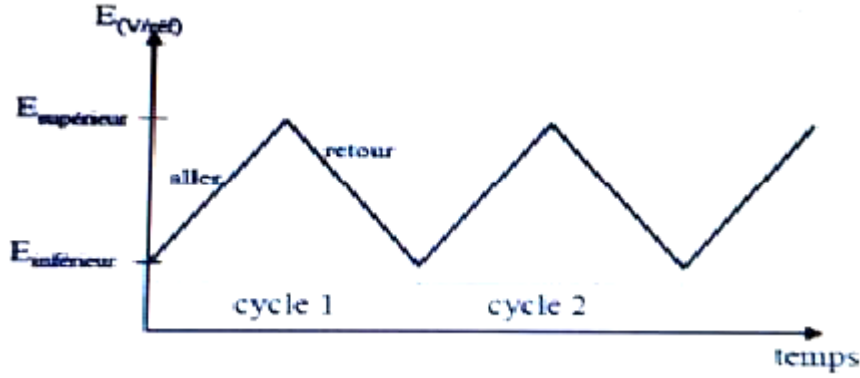
### II-2- التحليل الفولطامتري الحلقي :

#### II-2-1- تعريف:

يعتبر التحليل الفولطامتر الحلقي من أكثر التقنيات المستخدمة في التحليل النوعي والتي تعطي معلومات عن التفاعلات الكهروكيميائية الحاصلة في الخلية. تكمن أهمية هذا التحليل في قدرته على إعطاء معلومات هامة حول الحركيات الحرارية للعملية المسروية والحركيات المختلفة للانتقالات الالكترونية أثناء التفاعل. ينجز التحليل الفولطامتري الحلقي عادة في بداية الدراسة التحليلية الكهروكيميائية وذلك للحصول على فكرة مبدئية لآلية التفاعل الحاصل في خلية التحليل [10].

II-2-2-مبدأ التحليل :

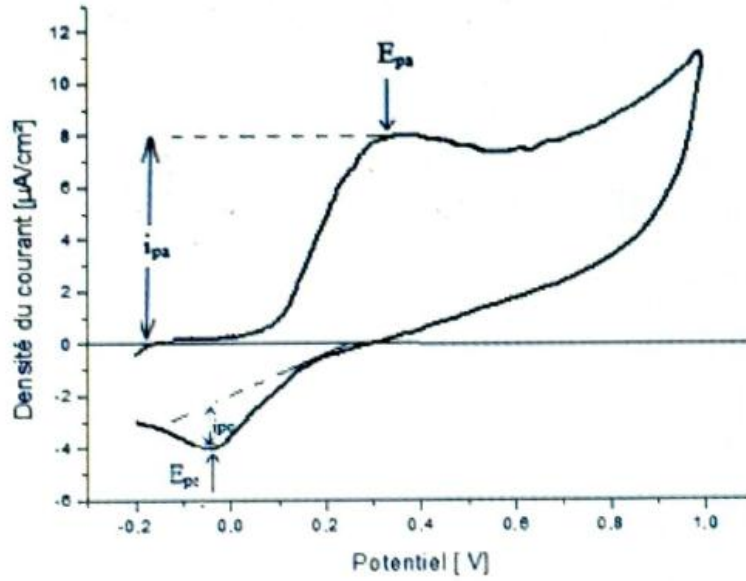
التحليل الفولطامتري الحلقي هو طريقة تحليلية كهربائية تعتمد على قياسات في ظل ظروف التحليل الكهربائي الدقيق الديناميكي. يمكن استخدام المنحنيات التي تم الحصول عليها لتحديد طبيعة وتركيز الأنواع القابلة للأكسدة أو القابلة للإختزال الموجودة [4].



الشكل (II-5): منحنى تطور الكمونات كدالة للزمن في قياس الفولطامتر الحلقي [15]

أثناء تطبيق الجهد، تتأكسد الأنواع النشطة كهربائياً الموجودة على سطح القطب الكهربائي (أو تنقص) وتزيد شدة الأنود (أو الكاتود) إلى الحد الأقصى. وبالتالي فإن منحنيات I-E ( ) لها شكل قمم الشكل (□-5). في الواقع، ينخفض تركيز الأنواع المستهلكة في سطح الالكترود / المحلول الالكتروليتي و تحت ظروف الانتشار الخطي شبه اللامتناهي، ينخفض التيار بعد الذروة. تتناسب شدة الذروة التي تم الحصول عليها مع تركيز الأنواع المقابلة.

بعد ذلك، يتم اعتبار تفاعل الأكسدة من النوع:  $Red \rightarrow Ox + n e^-$ ، مع وجود الأنواع المرجعة فقط في المحلول في بداية التجربة [17].



الشكل (II-6): يوضح الفولتاموغرام الحلقي النموذجي لعملية بسيطة عكوسة للأكسدة والإختزال  $\text{Red} \rightarrow \text{Ox} + n \bar{e}$  [14]

□ -2-3- تفسير البيانات:

يتميز مخطط الفولتاموغرام الحلقي بالعديد من المعلومات المهمة. أربعة منها يمكن ملاحظتها، كمونات الأكسدة ( $E_{pa}$ ) والإختزال ( $E_{pc}$ )، وكذلك شدة تيارات القمم  $i_{pa}$  و  $i_{pc}$  للأنواع المدروسة، توفر الأساس للتشخيص المطور الذي طوره نيكولسون وشين لتحليل الاستجابة الحلقية الفولطامترية [18]

تعطي دراسة منحنيات الشدة والجهد المسجلة، والتي تعرف عادة باسم التصوير الفولتاموغرامي الحلقي، وصفا لخصائص النظام المدروس. يجب النظر في ثلاث حالات:

- النظام المعكوس:

يقال ان النظام المعكوس اذا كان نقل الشحنة فيه سريعا. العلاقة بين تركيز الأنواع النشطة كهربائيا على سطح القطب الكهربائي وكثافة تيار القمة المقابلة ( $i_{pa}$ ) بواسطة معادلة (Randles-Sevcik)، والتي تعطى عند 25 درجة مئوية

$$i_{pa} = (2.69 \times 10^5) \cdot n^{3/2} \cdot D^{1/2} \cdot \text{ox.Cox} \cdot v^{1/2} \dots \dots \dots (22)$$



-النظام الغير عكوس :

بالنسبة إلى نظام غير عكوس تماما , يكون النقل الإلكتروني غير المتجانس بطيئا وبالتالي لاتعد معادلة نرنست قابلة للتطبيق , يمكن إهمال التفاعل العكسي . يتم التعبير عن كثافة التيار كدالة لتركيز الأنواع النشطة كهربائيا بواسطة معادلة راندليس - سيفجيك التالية عند 25 درجة مئوية

$$i=(2.99 \times 10^5) \cdot \alpha^{1/2} \cdot D^{1/2} \cdot C \cdot v^{1/2} \dots\dots\dots(23)$$

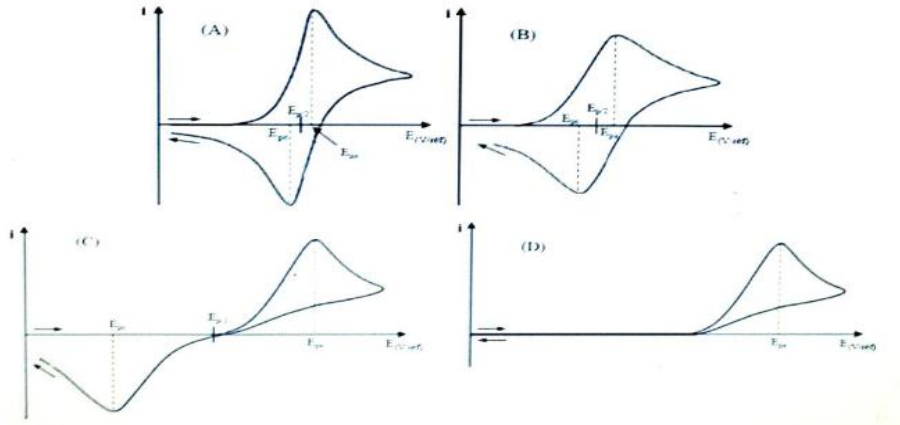
- نظام شبه عكوس :

تم تطوير التعبير الرياضي لتيار القمة لهذا النظام بواسطة ماتسودا وأياب ويعطى تيار القمة بالتعبير التالي :

$$i_p=(2.69 \times 10^5) \cdot S \cdot n^{3/2} \cdot D^{1/2} \cdot C \cdot K \cdot v^{1/2} \dots\dots\dots(24)$$

K : ثابت السرعة .

الفولتاموغرامات الحلقية المميزة لهذه الحالات الثلاثة في الشكل (II-6) أدناه :



الشكل (II-7): يوضح مخططات الفولتاموغرام الحلقية للأنظمة: عكوس سريع (A), شبه عكوس سريع تقريبا (B) عكوس

بطيء (C) غير عكوس تماما (D). [14]

الميزة الرئيسية لهذا الفولتامبيروغرام هي أنه يعتمد على سرعة مسح الكمون , والتي يمكن جعلها عالية جدا .

## II-2-4-التطبيقات :

-تستعمل هذه الطريقة لتمثيل نظام الأكسدة والإختزال .

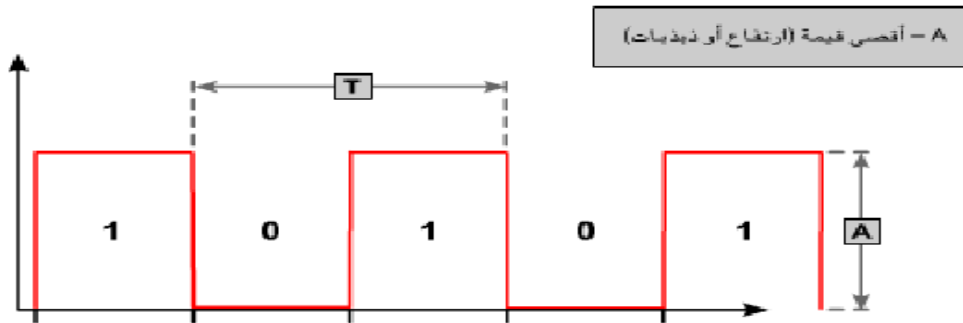
-يسمح بإعطاء معلومات حول عدد مراحل التفاعلات الكهروكيميائية المدروسة .

- يسمح بمعرفة ميكانيكية الانتقال الإلكتروني .
- دراسة الخواص الكهروكيميائية للمواد المراد تحليلها.
- البحث عن المواد المقاومة للصدأ (التآكل يكون نتيجة لسلسلة من التفاعلات الكهروكيميائية والكيميائية).
- من أهم التطبيقات الفولطامترية هي التحليل الكمي لآثار المعادن مثل الذهب من أكسدة وإرجاع هذه المواد الكيميائية.
- إنتاج أنواع جديدة من البطاريات التي يمكنها تخزين كميات كبيرة من الطاقة.
- استخدمت مؤخرا في تقدير فعالية المواد المضادة للأكسدة في المجال الحيوي [19].

### II-3- التحليل الفولطامتري ذو الموجة المربعة (SWV):

#### II-3-1- تعريف الموجة المربعة (SW):

- هي موجات دورية مثل الموجات الجيبية .
- \* إن رسومات البيانية للموجات المربعة لا تتغير بشكل مستمر مع الوقت .
- \* تحتفظ الموجة المربعة بقيمة واحدة لبعض الوقت ثم تقوم بتغييرها فجأة الى قيمة مختلفة .
- \* يتم الاحتفاظ بهذه القيمة لبعض الوقت , ثم يتم تغييرها بشكل سريع مرة اخرى الى القيمة الأصلية.
- \* تمثل الموجات المربعة الإشارات الرقمية , أو الذبذبات. ويمكن وصف الموجات المربعة حسب المدى , الفترة , التردد مثل كافة الموجات.



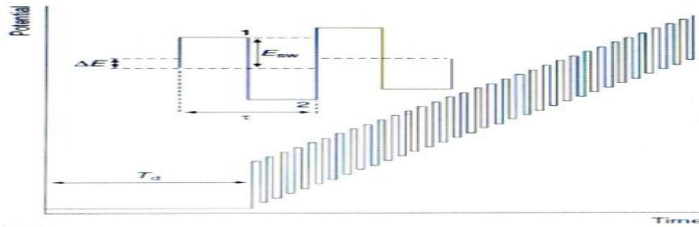
الشكل (II-8): يمثل شكل الموجات المربعة [14]

II-3-2-تعريف SWV:

هو تقنية كهروكيميائية قوية يمكن تطبيقها في كل من القياسات الكهروحرارية والتحليلية. يتمتع بحساسية عالية ويوفر دقة أفضل من الفولطامتري الحلقي أو الفولطامتري النبضي الطبيعي .

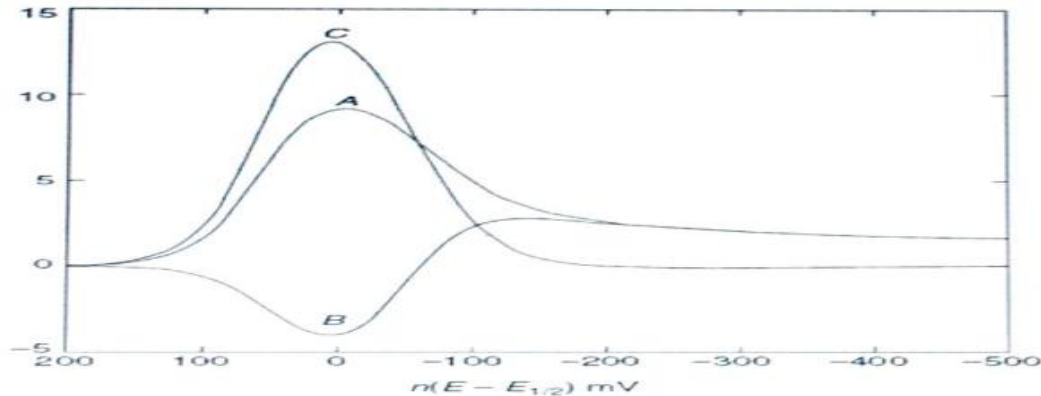
II-3-3-الوصف والمبدأ:

يعد التحليل الفولطامتري ذو الموجة المربعة طريقة تفاضلية مطبقة لسعات كمونية كبيرة خلال زمن قياس وشكل الموجة الناتج يتألف من موجة مربعة متناظرة ومتراكبة على قاعدة متدرجة للكُمون المطبق على المسرى العامل . كما هو موضح في الشكل(II-8)



الشكل (II-9): الموجة المربعة ممثلة بسعة النبضة ESW, ارتفاع الخطوة الكمونية ΔE مدة الموجة المربعة T زمن الإعاقة Td وزمن قياس التيار الأول والثاني 2و1. [14]

يقاس التيار مرتين خلال الدور الواحد للموجة المربعة , المرة الأولى عند نهاية النبضة المباشرة t1, والثانية عند نهاية النبضة العكوسة t2. عندما يكون تعديل السعة كبير في الموجة المربعة , عندها تتسبب النبضات العكوسة بحوث التفاعل العكسي للمادة . يرسم الفرق بين التيارين بدلالة تدرج الكُمون ليعطي قمة تفاضلية .



الشكل (II-10): يوضح منحني الفولطامتري ذو الموجة المربعة. [14]

حيث:

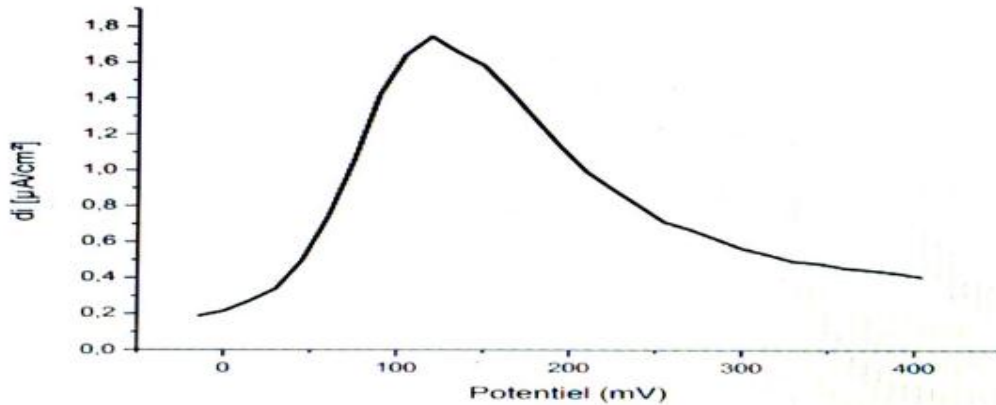
A- يمثل التيار المباشر.

B- يمثل التيار العكسي.

C- يمثل التيار المحصل.

نلاحظ من الشكل أعلاه أن التيار المحصل عليه قيمة أكبر من التيار المباشر والتيار العكسي على الرغم من أنه يمثل فرق التيارين , كذلك فإن التيار الناتج عن تطبيق طريقة الموجة المربعة هو أكبر من التيار الناتج عن تطبيق طريقة النبضي التفاضلي (غير المستخدمة للتيار العكسي )

من خلال المقارنة بين طريقة التحليل بتطبيق الموجة المربعة وطريقة التحليل النبضي التفاضلي نجد أن لكل منهما حساسية تحليل تصل إلى  $10^{-8}M$  إلا أن التيار الناتج عن الطريقة الأولى SWV هو أكبر بأربع مرات من أجل الشائيات العكوسة و 3.3 مرة من أجل الشائيات اللاعكوسة من التيار الناتج عن الطريقة الثانية . في منحني الأبعاد للتيار الصافي في الشكل (II-11) يكون شكل ذروة الفولتاموغرام الناتج مماثلا حول كمون نصف الموجة , ويتناسب تيار الذروة مع التركيز [18].



الشكل (II-11): يوضح فولتاموغرام الموجة المربعة

يمكن حساب تيار الذروة الصافي بالعلاقة التالية: [4]

$$\Delta i_p = n F S D_r^{1/2} \Delta \phi_p f^{1/2} C \dots \dots \dots (25).$$

حيث:

$n$  هو عدد الالكترونات ,  $C$  هو تركيز النوعين  $Ox$  أو  $Red$  ,  $D$  هو معامل الانتشار لنوع  $Ox$  أو  $Red$  ,  $F$  ثابت فارداي ,  $f$  هو تردد الموجة المربعة ,  $E$  هو كمون نصف الموجة للتفاعل , استجابة صافي الأبعاد  $\phi \Delta p$  و هي دالة  $s$  هو مساحة القطب ,  $ESW$  هي سعة الموجة المربعة و  $\Delta E$  هي فرق الجهد.

### II-3-4- مميزات التحليل الفولتامتري ذو الموجة المربعة :

- إن الميزة الرئيسية للتحليل الفولتامتري ذو الموجة المربعة هي سرعته التي تعتمد على كل من التردد (50 هرتز) و ارتفاع الخطوة الكمونية  $\Delta E$  . عندها تصبح سرعة المسح  $0.5.s.v^{-1}$  [10].

### II -3-5- تطبيقاتها :

- للتحليل الفولطامتري ذو الموجة المربعة تطبيقات متعددة نذكر منه:
- يعتبر وسيلة لتحديد النوعي والكمي للتحليل حتى عند التراكيز المنخفضة في المحلول .
  - يعتبر SWV واسع الانتشار ويرجع ذلك اساسا الى حساسيته العالية للتفاعلات المحصورة على سطح الأقطاب الكهربائية.
  - تعمل SWV على تحسين الحساسية عن طريق زيادة نسبة التيار الفارادي وعن طريق اختزال زمن القياس .

الفصل الثالث

تطبيقات التحاليل الكهروكيميائية

### III. 1. تقدير الفعالية المضادة للاكسدة لمستخلصات نبات *Limoniastrum guyonianum*

(الزيتة) عن طريق اختبار جذر ال-  $O_2^-$  باستعمال طريقة الفولطامتري الحلقي (2018) ورقلة [20].

#### III. 1.1. مقدمة:

تعتمد هذه الدراسة في اطار تسمين بعض النباتات الصحراوية التي لها اهمية غذائية وعلاجية والمتمثلة في نبات *Limoniastrum guyonianum* المتواجد بورقلة ووادي سوف، وذلك بتقدير المحتوى الكلي للفينولات والفلافونيدات للمستخلصات في النظامين حمض الخليك ( $A.Ac/H_2O$ ) والاسيتون ( $At/H_2O$ ) في طور استيات الايثيل والبيوتانول و تقييم فعاليتها المضادة للاكسدة بالطريقة الكهروكيميائية والمتمثلة في الفولطامتري الحلقي، واستخدمت هذه التقنية لإنتاج الأوكسجين النشط  $O_2^-$  وذلك بإرجاع جزيئات الأوكسجين المذاب في محلول DMF خلال طبقة الانتشار على مسرى الكربون الزجاجي، حيث يكتسب الأوكسجين إلكترون فيصبح جذر  $O_2^-$ .

#### III. 2.1. الهدف :

تم إستعمال تقنية الفولطامتري الحلقي لتقدير فعالية المستخلصات في كسح جذرال  $O_2^-$

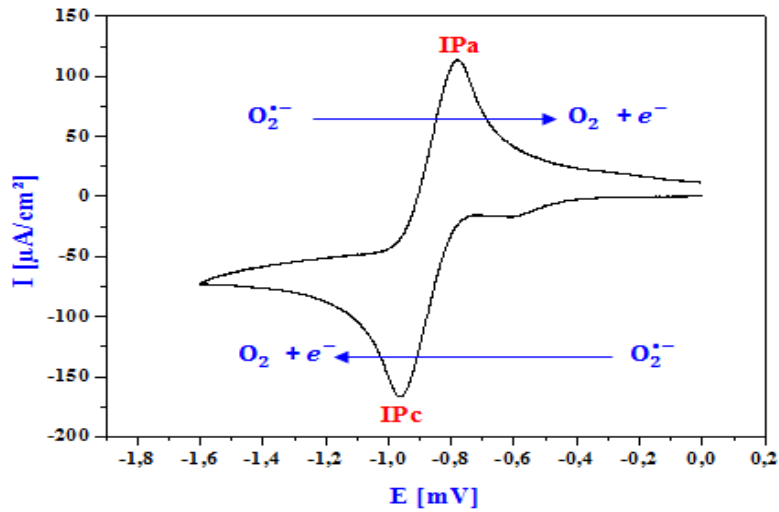
#### III. 3.1. طريقة العمل:

بعد تحديد الشروط و المتمثلة في :

الكمون (E) من (0 mV - 1400mV) ويعود من (0 mV إلى -1400 mV).

سرعة المسح 100 mV/s.

نضع في خلية العمل الالكتروليت المساعد ( $Bu_4NPF_6$ ) تركيزه 0.1M من اجل الحصول على وسط ناقل للكهرباء و يمزج مع 25ml من المذيب العضوي DMF الذي يملك ناقلية جيدة للمركبات و يكون غير نشط كهربائيا، نقوم بعملية الرج لمدة 5 دقائق وذلك من أجل مجانسة المحلول ووفرة الأوكسجين. يشبع بهواء جاف لمدة 10 min. فنحصل على منحني الأوكسجين الموضح في الشكل (III-1)



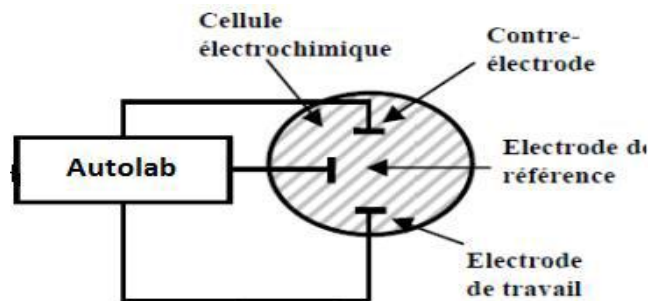
الشكل (III-1): منحني الفولتامتريومترية الحلقي لـ  $O_2/O_2^{\bullet-}$  في وسط  $(DMF + Bu_4NPF_6)$  [20]

### III. 4.1. مكونات الجهاز:

استعملنا جهاز tentionstatPo من النوع VoltaLab40 PGZ301 متصل من جهة بجهاز كومبيوتر مزود ببرنامج Volta Master4 لمعالجة النتائج باستعمال طريقة الفولتامتري الحلقي .

### □ 5.1.1. الاقطاب والخلية:

الجهاز المستخدم متصل من جهة اخرى بخلية زجاجية ذات حجم 25ml مزودة بغطاء يحتوي على خمسة ثقوب، ثلاثة تسمح بدخول المساري (المرجعي، المساعد والعمل) والرابع لتزويد الوسط بالاكسجين والذي نطبق عليه تيار للحصول على جذر  $O_2^{\bullet-}$  والخامس خاص باضافة المستخلصات المراد دراستها بواسطة حقنة، حيث استخدم مسرى الكالوميل المشبع (SCE) كمسرى مرجعي، سلك البلاتين كمسرى مساعد ومسرى الكربون الزجاجي ( $\varnothing=3mm$ ) كمسرى عملكما موضح في الشكل (III-2).



(III-2): يوضح مخطط التركيب التجريبي المستخدم في الفولتامتري الحلقي. [20]



### III. 6.1. النتيجة التي تم التوصل اليها في هذه الدراسة :

يتم تقدير الفعالية المضادة للأوكسدة من خلال حساب قيم  $IC_{50}$  و التي تعبر عن تركيز مضادات الأوكسدة من أجل تثبيط 50% من الجذور الحرة  $O_2^-$ ، حيث كلما كانت قيمة  $IC_{50}$  منخفضة كلما كانت قابلية مضادات الأوكسدة عالية لإرجاع  $O_2^-$  وبالتالي فعالية مضادة للأوكسدة أكبر.

أظهرت النتائج أن جميع المستخلصات تملك فعالية لكبح الجذر الحر  $O_2^-$ ، بالنسبة لمستخلصات البيوتانول نبات ورقلة أكبر فعالية في كبح الجذر الحر  $O_2^-$  كانت في نظام الاستخلاص A.Ac/H<sub>2</sub>O بقيمة  $IC_{50}$  قدرها 0.057g/l، أما بالنسبة لنبات وادي سوف أكبر فعالية في كبح الجذر الحر  $O_2^-$  بقيمة  $IC_{50}$  قدرها 0.045g/l في النظام At/H<sub>2</sub>O، و جميع مستخلصات البيوتانول تملك فعالية لكبح الجذر الحر  $O_2^-$  أقوى من مضادات الأوكسدة الصناعية التي قدرت فيها  $IC_{50}$  بـ 0.2g/l و 0.84g/l في كل من AA و AG على الترتيب. أما في مستخلصات خلاص الايثيل أكبر فعالية لكبح الجذر الحر  $O_2^-$  كانت في النظام At/H<sub>2</sub>O بقيمة  $IC_{50}$  قدرها 0.276g/l و 0.252g/l في كل من نبات ورقلة و وادي سوف على الترتيب.

### III. 2. كشف وتحديد تراكيز متبقيات المبيدات في الحليب بطريقة الفولتامترية ذو الموجة المربعة

(2015) الوادي [21].

#### III. 1.2. مقدمة :

تم القيام بكشف وتحديد تراكيز متبقيات المبيدات في الحليب بطريقة الفولتامترية ذو الموجة المربعة (SWV) حيث تم استخدام عينات من الحليب الطبيعي (البقر والماعز) من مناطق مختلفة في الولاية و القيام بدراسة المبيدات الأكثر إستعمالا في المنطقة: سنكورات (Sancorat)، شيربا (Shirpa) واسبيلان (Aceplan)

#### III. 2.2. الهدف:

معرفة مدى دقة، حساسية، سرعة وإنتقائية الطريقة المستعملة في الكشف عن تراكيز متبقيات المبيد في الحليب التجاري.

#### III. 3.2. طريقة العمل:

أولاً: دراسة السلوك الكهروكيميائي لكل عينات المبيدات المستهدفة عند درجة حموضة pH=4.6 ودرجة حرارة 25 °م، وذلك لأن مبيد سنكورات يعطي إستجابة كهروكيميائية قصوى عند هذه الدرجة من الحموضة. بعد تحضير محاليل المبيدات يتم القيام بدراستها كهروكيميائيا فنتحصل على منحنيات (فولتاموغرامات) الموجة المربعة المتعلقة بالوسط المختار وفق الشروط المتبعة لكل القياسات الكهروكيميائية.

ثانياً: القيام بدراسة عينات الحليب في نفس الوسط الذي فيه المبيدات عند pH=4.6 ودرجة ودرجة حرارة 25 °م فنتحصل على منحنيات الموجة المربعة وفي الأخير تم تحديد تركيز متبقي مبيد سنكورات في عينات الحليب المستهدفة.

III. 4.2. المكونات الأساسية للجهاز:

تم إجراء القياسات الفولطامترية للموجة المربعة (SWV) باستخدام جهاز VOLTALAB 40 موصول بجهاز حاسوب مزود ببرنامج Voltmaster 4 وأيضاً بالإستعانة ببرنامجين Originalab8 و Excel، ويتكون هذا الجهاز من:

أ. خلية الزجاجية: تحتوي على غطاء به خمس فتحات لادخال الألكتروليت المرجعي، الكتروليت العمل والمساعد، الفتحتان الباقيتان لادخال الملحقات كالمحرار ومدخل الأوزون .

ب. الأقطاب :

-قطب مرجعي: هو قطب من الكالومان المشبع بكلوريد البوتاسيوم (ECS).

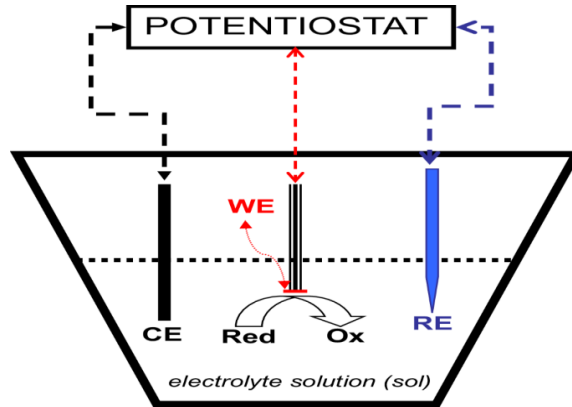
• -قطب العمل : وهو عبارة عن اسطوانة من الكربون الزجاجي قطرها 3 مم، وهو القطب الذي يتم فيه تفاعلات الأكسدة

والارجاع . وينظف بعد كل عملية باستعمال ورق خاص " ECSILG, P54 "

يحتوي على مادة كاشطة بعدها ينظف بالماء المقطر ثم بالاسيتون ويجفف بورق " JOSEPH "

• قطب مساعد : وهو عبارة عن سلك من مادة خاملة مثل البلاتين (Pt) وقطره 2.5 سم ووظيفته

غلق الدارة وإتمام دائرة نظام الاقطاب الثلاثة. كما موضح في الشكل (III-3)



الشكل (III-3): يوضح التركيب التجريبي لجهاز الفولطامتري ذو الموجة المربعة. [21]

III. 5.2. النتيجة التي تم التوصل إليها في هذه الدراسة:

بعد الدراسات التجريبية لعينات الحليب والمبيدات أثبتت النتائج باستعمال التقنية الكهروكيميائية الفولطامترية ذو الموجة المربعة (SWV) أن عينات الحليب المستهدفة في البحث تحتوي على متبقيات من المبيد سنكورات (Sencorat) بتركيز مختلفة وذلك حسب نوع الحليب والمنطقة المتواجد بها , وخلوها من متبقيات المبيد شيربا (Shirpa) واسيبلان (Aceplan)

### III. 3. دراسة الأثر التثبيطي لمستخلصات نبات *Limoniastrum guyonianum* في الوسط (HCl, 1M) باستعمال طريقة الممانعة الالكتروكيميائية (2018) ورقة [20].

#### III. 1.3. مقدمة:

تعتمد هذه الدراسة في اطار تمييز بعض النباتات الصحراوية والمتمثلة في نبات *Limoniastrum guyonianum* المتواجد بورقلة ووادي سوف، وذلك بتقدير الأثر التثبيطي لمستخلصات نبات *Limoniastrum guyonianum* في نظام حمض الخليك (A.Ac/H<sub>2</sub>O) على الفولاذ الكاربوني X52 في طور اسيتات الايثيل والبيوتانول بطريقة مطيافية الممانعة الالكتروكيميائية، هذه الطريقة متغايرة تمكننا من تعيين فعالية المثبط و ذلك بتحديد المقاومة الانتقالية بوجود المثبط وغيابه و كذلك معرفة الطبقة المضاعفة المتشكلة على سطح المعدن، وتعتمد هذه الطريقة على معلومات المراحل الجزئية للانتقال الالكتروني على مستوى سطح معدن/محلول التي من خلالها يتم الحصول على منحنيات نكويس (Nyquist)، تم العمل في درجة حرارة المخبرو بدون رج حتى يتم تشكل الطبقة المزدوجة الكهربائية.

#### III. 2.3. الهدف:

تم إستعمال مطيافية الممانعة الالكتروكيميائية لتقدير فعالية المستخلصات في تثبيط تاكل الفولاذ الكاربوني X52 في الوسط الحمضي  
III. 3.3. طريقة العمل:

تم اختيار سرعة المسح لرسم منحنى الاستقطابية لتوضيح الانتقال الالكتروني الكاتودي و الانودي حددت سرعة المسح بـ 30mV/min، و مجال الاستقطاب من - 360 إلى - 560.  
بعد ضبط الشروط التجريبية على جهاز الكمبيوتر نحضر قطب العمل (صقله بواسطة أوراق كربيد سيليكون يغسل بالماء المقطر ثم الأسيتون و يجفف جيدا لتفادي التأكسد من جديد) نعاينه بالمجهر الضوئي ثم توصيله بالخلية، وصل الاقطاب إلى الجهاز Voltalab 40 يكون كالتالي:

- العينة إلى المأخذ (WORK)
- قطب الكالومال إلى المأخذ (REF)
- قطب البلاتين إلى المأخذ (Aux)

نقوم بعدها يسكب المحلول المحضر سابقا في الخلية، ثم نضغط على أيقونة التخزين تنطلق التجربة فيبدأ الجهاز برسم منحنى

$$- Z_{im} = F(Z_{Re}) \text{ ثم } E = f(t)$$

#### III. 4.3. وصف الأجهزة المستخدمة :

تتم هذه الدراسة باستخدام :

أ- جهاز POTENTIOSTAT – GALVANOSTAT من نوع Voltalab 40 :

وهو جهاز متطور يمكننا من دراسة الطرق الالكتروكيميائية المستقرة و المتغيرة ، ويتألف من مولد ومؤشر داخلي ، والآتي بعض ما يمكن قياسه ومعرفته من هذا الجهاز :

- رسم منحنى الاستقرار  $E=F(t)$
- رسم منحنى الاستقطاب  $i = F(E)$
- رسم منحنى نيكويست  $Z_i = F(Z_f)$

ويقدم هذا الجهاز إمكانية إجراء أنواع مختلفة و عديدة من التجارب تمت الاستفادة منه في إجراء الاختبارات المتعلقة بالتآكل وهي منحنيات الاستقطاب ومنحنيات الممانعة الالكتروكيميائية.

ب- الخلية الالكتروكيميائية :

وهي عبارة عن خلية زجاجية لها شكل اسطواني من نوع PYREX ذات حجم 500ml بها فتحتان تسمح بإدخال الإلكترود المساعد والكتروود العمل ، كما تحتوي على غطاء به خمس فتحات إحداهن لإدخال الإلكترود المرجعي ، والباقية لإدخال الملحقات كالمحرار ، مدخل الازوت ، والماء .

ج - المجهر الضوئي :

من النوع ZIEZ يستطيع التكبير حتى 25000 مرة ويستعمل لمعاينة سطح الإلكترود كما يمكننا من تصوير سطح الإلكترود بعد كل تجربة .

### III. 5.3. النتيجة التي تم التوصل إليها في هذه الدراسة:

أظهرت النتائج المتحصل عليها بالنسبة لنبات وادي سوف قيم مقاومة الانتقال الشحني متذبذبة بلغت أعلى قيمة لها  $51.853\text{ohm.cm}^2$  بفعالية تثبيطية %46.866 عند تركيز  $0.02\text{g/l}$  في مثبط خلاص الايثيل AAEA، أما في مثبط البيوتانول AAEB مقاومة الانتقال الشحني بلغت أعلى قيمة لها عند  $40.009\text{ohm.cm}^2$  بفعالية تثبيطية %31.139 عند تركيز  $0.015\text{g/l}$ .

أدت إضافة المثبطات إلى تناقص سعة الطبقة المضعفة  $C_{dl}$  كانت تقدر بـ  $411.51\mu\text{F.cm}^{-2}$  في الشاهد انخفضت إلى  $284.25\mu\text{F.cm}^{-2}$  في مثبط AAOB عند تركيز  $0.015\text{g/l}$  و  $284.25\mu\text{F.cm}^{-2}$  في مثبط AAOB عند تركيز  $0.025\text{g/l}$ ، و بقيمة قدرها  $240.271\mu\text{F.cm}^{-2}$  في مثبط AAEA و  $283.369\mu\text{F.cm}^{-2}$  في المثبط AAEB عند تركيز  $0.015\text{g/l}$ . و يعود هذا التناقص إلى تشكل طبقة واقية.

## المراجع العربية :

- [3]- كتاب طرق التحليل الكهروكيميائي. تخصص تقنية مختبرات كيميائية للمؤسسة العامة للتعليم الفني والتطوير المهني. المملكة العربية السعودية.
- [4]- درويش وبالنقع. الدراسة النظرية للطرق الالكترووليتية في التحليل الكيميائي. مذكرة لنيل شهادة ماستر , كيمياء تحليلية . جامعة قاصدي مرياح ورقلة (2021/2020) ص 23
- [5]- كتاب أساسيات الكيمياء الفيزيائية-فاطمة محمد كمال-
- [6]- كتاب أسس الكيمياء الكهربائية -د.محمد مجدي واصل-
- [7]- كتاب الكهربائية الجزء الاول-د.عمر بن عبد الله الهزاري-قسم الكيمياء -كلية العلوم التطبيقية-جامعة ام القرى.
- [8]- كتاب أساسيات الكيمياء الفيزيائية -د.حسن احمد شحاته-
- [9]- محاضرة الطرائق الجهدية (الكمونية). مقرر تحليل آلي -كلية الصيدلة بجامعة الشام الخاصة.
- [10]- صفاء علولو(2013) , بحث التحليل الفولطامتري النبضي لبعض مضادات السكري في مستحضراتها الصيدلانية مذكرة دكتوراه في الكيمياء التحليلية. كلية العلوم بجامعة حلب.
- [11]- الباب الثامن -الكيمياء الكهربائية -د.عاطف خليفة-ماجستير الكيمياء العضوية.
- [12]- محاضرة طرائق التحليل الكولومتري الوزني -جامعة الشام الخاصة كلية الصيدلة
- [13]- د.دقموش مسعودة.(2015-2016). مقدمة في دراسة التآكل. مذكرة دكتوراء , كيمياء مطبقة. جامعة قاصدي مرياح. ورقلة. ص 94.
- [14]- كتاب الكيمياء التحليلية. لطرق التحليل الأليبعض الأسس النظرية. جامعة الملك عبد العزيز. نظري.
- [15]- كتاب الكيمياء التحليلية. لطرق التحليل الأليبعض الأسس النظرية. جامعة الملك عبد العزيز. عملي.
- [20]- بلغار آسيا .تقدير الفعالية المضادة للأكسدة والمضادة للتآكل لمستخلص نبات *limoniatrum guyonianum* ,مذكرة دكتوراء , جامعة قاصدي مرياح ورقلة.
- [21]- طهراوي خديجة ورحال نسرین تحديد متبقيات المبيد في الحليب لتجاري بإستعمال تقنية فولطامتري الموجة المربعة .مذكرة ماستر أكاديمي في الكيمياء العضوية التحليلية. جامعة الوادي.

المراجع الأجنبية:

- [1]-Définition lexicographiques et étymologiques de « Électrode » de trésor de la langue française informatisé , sur le centre nationale du centre nationale de ressources textuelles et lexicales.
- [2]-D.J.G.Ives, G.J.Janz ), 1961(." Référence Electrodes . Theory and Practice " Academic Press.
- [16]-Landolt D,(1993).Traité des matériaux, Corrosion et chimie des surfaces des métaux, Presse Polytechniques et Universitaires romandes pp 496; 14.15.492.
- [17] -F. Bedioui ,(1999). Voltampérométrie surélectrode solide.Introduction, Technique de l'ingénieur.
- [18] -J. Wang ,(2006). Analytical Electrochemistry, John Wiley and Sons,Inc. Canada. p 29,32, 80,81,82.
- [19] -C. G. Granqvist , (2002). Handbook of Inorganic Electrochromic Materials, Elsevier Science B.V. Amsterdam. p 95

**الملخص:**

كخلاصة عامة لهاته الدراسة النظرية لتطبيقات بعض الطرق الكهروكيميائية كمذكرة تخرج ماستر نستخلص:  
 اولاً قمنا بدراسة عموميات حول الكهروكيمياء التي تضمنت الهدف من الطرق الجهدية وهو قياس الرقم الهيدروجيني وتقدير تركيز المواد، ثانياً الطرق الالكتروليتية وهي التحليل الوزني الكهربائي والهدف منها تحليل العناصر التي تختزل بسهولة والعناصر التي لديها جهد تفكك متقارب، ثانياً الطرق غير المستقرة والتي تشمل مطيافية الممانعة الكهروكيميائية هدفها اكتشاف التآكل وطريقة الفولتاممترية الحلقي التي تهدف الى دراسة خواص المواد المراد تحليلها وطريقة الفولتاممترية ذو الموجة المربعة والهدف منها معرفة سرعة التحديد النوعي والكمي للتحليل في التراكيز المنخفضة، وفي الأخير قمنا بدراسة تطبيقات التحاليل الكهروكيميائية  
 طريقة الفولتاممترية الحلقي وطريقة الممانعة على نبات الزيتة وتحديد وكشف تراكيز متبقيات المبيدات في الحليب باستعمال طريقة الفولتاممترية ذو الموجة المربعة.

**Summary:**

As a general summary study of the applications of some electrochemical methods as a First, we studied generalities about electrochemistry, which included the goal of electrophysiological methods, which is measuring the pH and estimating the concentration of substances, secondly, electrolytic methods which are electrogravimetric analysis, the aim of which is to analyze elements that are easily reduced and elements that have a close dissociation potential, and third, unstable methods, which include electrochemical impedance spectroscopy, its aim is to discover corrosion and the annular voltammetry method, which aims to study the properties of the materials to be analyzed and the square wave voltammetric method, the aim of which is to know the speed of qualitative and quantitative determination of analysis at low concentrations, and in the last we studied the applications of electrochemical analyzes annular voltammetry method of resistance to oil plant, determination and detection of pesticide residue concentrations milk using the square wave voltammetry method.