



الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية

The people's Democratic Of Algeria

وزارة التعليم العالي والبحث العلمي

Ministry Of Higher Education and scientific Research

جامعة قاصدي مبراح - ورقلة-

University Kasdi Merbah – Ouargla-

كلية الرياضيات وعلوم المادة

Faculty of Mathematics and Sciences of matter

قسم الكيمياء

Chemistry Department

مذكرة مقدمة لنيل شهادة ماستر أكاديمي في الكيمياء

ميدان : علوم المادة

تخصص: كيمياء تحليلية

من إعداد: درويش كوثر- بالمنقع مريم

بـعـنـوان:

الدراسة النظرية للطرق الإلكتروكيميائية في التحليل الكيميائي

نوقشت يوم...20 جوان 2021

أمام لجنة المناقشة المكونة من :

| | | |
|--------|---|-----------------|
| رئيسا | أستاذ محاضر (أ) جامعة قاصدي مبراح ورقلة | الهادف دراجي |
| مناقشا | أستاذ محاضر (أ) جامعة قاصدي مبراح ورقلة | بلفار محمد لخضر |
| مؤطرا | أستاذ محاضر (أ) جامعة قاصدي مبراح ورقلة | دقموش مسعودة |

السنة الجامعية 2021/2020

إهداء

إلى الذي كله هيبة ووقار إلى من علمني العطاء بدون انتظار إلى من إحمل إسمه بكل إفتخار

أرجو من الله أن يمد في عمرك " والدي العزيز "

إلى ملاكي في الحياة إلى معنى الحب ونبع الحنان إلى من كان دعائها سر نجاحي إلى

أغلى الحبايب " أمي الغالية "

إلى من ساندي " إخوتي أحبتي " و إلى عائلة " بالمنع " دون إستثناء وإلى الكتاكيت بلال ورفيف وساجد

ورموسة وزهرة وأسيل وأسومة

إلى من كانوا لي أوفياء وإلى من كانت رفيقتي في هذا العمل كوثر وإلى صديقتي مليكة ومسعودة

ونفيسة وإيمان وإلى جميع صديقاتي في قسم ثانية ماستر كيمياء تحليلية دفعة 2021

وإلى أساتذتي الأفاضل طيلة المواسم الجامعية الماضية

إلى من أتمنى أن تبقى صورهم بين عيوني

بالمنع مريم

إهداء

الحمد لله الذي بنعمته تتم الصالحات ، جميل أن يسعى الإنسان إلى النجاح فيحصل عليه والأجمل أن

يتذكر من كان سبب في ذلك

إلى فيض الحنان ومنبع الحب وموفور العناية إلى بسمه الحياة وسر الوجود أهدي ثمرة جهدي إليك

"أمي الحنونة "

إلى من كان سببا في وجودي إلى من أحمل إسمه بكل إفتخارإلى من تحمل الصعاب لينال

الأسباب ، أهدي ثمرة جهدي إليك " أبي الغالي "

إلى من لا يمكن للكلمات أن توفي حقهم وبوجودهم إكتسبت القوة والمحبة " إخوتي "

إلى ابن أخي الكتكوت الصغير "محمد"

إلى عائلة "درويش" دون إستثناء

إلى كل أصدقاء المشوار الدراسي

إلى صديقتي في هذا العمل "مريم"

إلى من جعلهم الله إخوتي بالله طلاب ثانية ماستر كيمياء تحليلية دفعة 2021

إلى كل أساتذتي من بداية مشواري الدراسي إلى غاية وصولي إلى ما أنا عليه الآن

درويش كوثر

شكر وتقدير

الحمد لله والشكر لله الذي وفقنا وأعاننا على هذا العمل ، راجيين من المولى عز وجل أن يجعل فيه نفعا للعباد.

نتقدم بأخلص عبارات الشكر وأسمى عبارات التقدير والعرفان والإمتنان إلى الأستاذة المشرفة "دقموش مسعودة " على قبولها الإشراف على هذا العمل .

ونتوجه بتحيةة إحترام وتقدير للأستاذ "الهادف دراجي" على قبوله رئاسة اللجنة.

والى الأستاذ " بلفار محمد الأخضر" على قبوله مناقشة هذا العمل وتوجيهه ونصحه لنا كما نشكره على المعاملة الطيبة التي حضيها بها من قبله ، فجزاه الله عنا خير الجزاء .

ولا يفوتنا أن نشكر كل من ساندنا خلال مشوارنا التعليمي من أساتذة وطلبة ، وبالأخص أساتذة وطلبة قسم ثانية ماستر كيمياء تحليلية دفعة 2021 .

نشكر جزيل الشكر من لا يمكن للكلمات أن توفي حقهم الوالدين الكريمين حفظهما الله ورعاهما .

نشكر كل الناس الطيبين الذين لم يبخلو علينا بدعمهم سواء ماديا أو معنويا .

قائمة الأشكال

| الرقم | العنوان | الصفحة |
|--------|--|--------|
| 1- I | صورة توضح قطب الهيدروجين القياسي | 6 |
| 2- I | صورة تمثل قطب الكالوميل المشبع | 7 |
| 3-I | صورة تمثل قطب الفضة /كلوريد الفضة | 8 |
| 4-I | خلية كهروكيميائية أو غلفانية بسيطة (خلية دانيل) | 10 |
| 5-I | صورة تمثل خلية الكتروليتية تحليلية | 11 |
| 1-II | صورة تمثل خلية الطريقة الجهدية | 14 |
| 2-II | صورة تمثل رسم تخطيطي لمكونات جهاز مقياس الجهد | 15 |
| 3-II | صورة تمثل منحنى التعبير القياسي في الطريقة الجهدية المباشرة | 16 |
| 4-II | صورة تمثل منحنيات المعايرة الجهدية | 19 |
| 1-III | صورة تمثل تركيب جهاز التحليل الوزني الكهربائي | 24 |
| 2 -III | صورة تمثل يوضح العلاقة النظرية والفعالية بين التيار والجهد | 26 |
| 3-III | صورة تمثل منحنى للتحليل الوزني الكهربائي عند جهد ثابت | 28 |
| 4-III | صورة تمثل جهاز الترسيب الكهربائي | 29 |
| 5-III | صورة تمثل رسم تخطيطي لجهاز التحلل الكهربائي عن طريق التحكم في جهد ثابت | 31 |
| 6 -III | صورة تمثل منحنى التيار الزمن لحساب كمية الكهرباء المستخدمة | 35 |

| | في التفاعل | |
|----|--|-------|
| 42 | يوضح منحني الإثارة الجيبية لكمون المسرى | 1- IV |
| 44 | يوضح شكل الدارة الإلكترونية كيميائية المكافئة لتآكل الفولاذ في حمض الكبريت | 2- IV |
| 46 | يوضح منحني نيكويست لدارة مكافئة بسيطة | 3- IV |
| 49 | يوضح تركيبة قياس الممانعة | 4-IV |
| 49 | منحني نيكويست لمركب مجهول | 5-IV |
| 50 | منحني نيكويست لممانعة Warburg وممانعة Nerest | 6-IV |
| 50 | منحني نيكويست لمركب مجهول | 7-IV |
| 51 | منحني نيكويست لإلكترود الحديد في حمض الكبريت 0.5M | 8-IV |
| 54 | يوضح منحني تطور الكمونات كدالة للزمن في قياس الفولتامتر الحلقي | 9-IV |
| 55 | يوضح الفولتاموغرام الحلقي النموذجي لعملية بسيطة عكوسة للأكسدة والإختزال $Red \rightarrow Ox + n e^-$ | 10-IV |
| 57 | : يوضح مخططات الفولتاموغرام الحلقية للأنظمة: عكوس سريع (A) ، شبه عكوس سريع تقريباً (B) عكوس بطيء (C) غير عكوس تماماً (D) | 11-IV |
| 58 | يوضح شكل الموجات المربعة | 12-IV |
| 59 | الموجة المربعة ممثلة بسعة النبضة E_{sw} ، ارتفاع الخطوة الكمونية | 13-IV |

| | | |
|----|---|-------|
| | ΔE ، مدة الموجة المربعة T، زمن الإعاقة Td ، وزمن قياس التيار الأول والثاني 1 و2 | |
| 60 | يوضح منحنى الفولطامتري ذو الموجة المربعة | 14-IV |
| 61 | يوضح فولتاموغرام الموجة المربعة | 15-IV |
| 68 | يوضح التركيب التجريبي لجهاز الفولطامتري ذو الموجة المربعة | 1-V |
| 70 | يوضح مخطط التركيب التجريبي المستخدم في الفولطامتري الحلقي | 2-V |

قائمة الرموز و الاختصارات

| | |
|---|------------|
| إلكتروود الهيدروجين النظامي | ENH |
| إلكتروود الهيدروجين القياسي | ESH |
| إلكتروود الكالوميل المشبع | ECS |
| الجهد اللازم للحفاظ على التفاعل في الاتجاه المعاكس (قوة دافعة كهربائية عكسية) | E_{back} |
| عدد الإلكترونات | N |
| ثابت فاراداي | F |
| مساحة القطب | S |
| تركيز ox و red | C |
| معامل الانتشار لـ ox و red | D |
| تردد الموجة المربعة | F |
| كمون نصف التفاعل | E |
| سعة الموجة المربعة | ESW |
| فرق الجهد | ΔE |
| فولطامتري الموجة المربعة | SWV |
| الفولطامتري الحلقي | SV |
| مخبر تميمين وتكنولوجيا الموارد الصحراوية | VTRS |

| | |
|------------------|------------|
| مقاومة الانتقال | R_t |
| المقاومة الأومية | R_Ω |

فهرس المحتويات

الإهداء

شكر وتقدير

| | |
|----------|---------------------------|
| I | قائمة الأشكال |
| IV | قائمة الرموز و الإختصارات |
| VI | فهرس المحتويات |
| 2..... | مقدمة عامة |

الفصل I

مفاهيم عامة حول الخلايا الكهروكيميائية

| | |
|---------|---|
| 5..... | 1.1.1. الأقطاب الكهربيّة (الإلكتروادات) |
| 5..... | 1.1.1.1. القطب المرجعي |
| 5..... | 1.1.1.1.1. قطب الهيدروجين العادي (أو القياسي) |
| 6..... | 1.1.1.2. قطب الكالوميل المشبع |
| 7..... | 1.1.1.3. قطب الفضة /كلوريد الفضة |
| 8..... | 1.1.2. قطب العمل أو الكاشف |
| 9..... | 1.1.3. القطب المساعد |
| 9..... | 1.2. الإلكتروليت |
| 10..... | 1.3. الخلايا الكهروكيميائية |
| 10..... | 1.3.1. خلايا غلفانية فولتية |
| 11..... | 1.3.2. خلايا إلكتروليتية تحليلية |

الفصل II

الطرق الجهدية (المستقرة)

- 13.....II. الطرق الجهدية (المستقرة).....13
- 13.....II. 1. الطريقة الجهدية.....13
- 13.....II. 1.1. تمهيد.....13
- 13.....II. 2.1. تعريف الطريقة الجهدية.....13
- 14.....II. 3.1. المبدأ.....14
- 14.....II. 4.1. خلية الكمون.....14
- 14.....II. 5.1. الأجهزة المستخدمة.....14
- 15.....II. 2. أنواع الطرق الجهدية.....15
- 15.....II. 1.2. الطريقة الجهدية المباشرة.....15
- 18.....II. 2.2. المعايير الجهدية (الطريقة الجهدية غير المباشرة).....18
- 19.....II. 1.2.2. منحنيات المعايرة لتحديد نقطة التكافؤ.....19
- 20.....II. 2.2.2. أنواع المعايرة الجهدية.....20
- 20.....II. 3.2.2. أهمية المعايرة الجهدية.....20
- 20.....II. 3. تطبيقات الطرق الجهدية.....20

الفصل III

الطرق الإلكتروليتية

- 23.....III. الطرق الإلكتروليتية.....23

| | |
|---------|--|
| 23..... | 1.III . التحليل الوزني الكهربائي..... |
| 23..... | 1.1.III . مقدمة |
| 23..... | 2.1.III . تعريف |
| 23..... | 3.1.III . المبدأ |
| 24..... | 4.1.III . تركيب الجهاز |
| 25..... | 5.1.III . العوامل المؤثرة على الجهد اللازم تطبيقه |
| 25..... | III . 1. 5 . 1 . القوة الدافعة الكهربائية العكسية..... |
| 25..... | III . 1. 5 . 2 . فوق الجهد..... |
| 26..... | III . 1. 5 . 3 . الاستقطاب التركيبي..... |
| 27..... | III . 1. 5 . 4 . الجهد الأومي (جهد مقاومة التيار)..... |
| 27..... | III . 6.1.III . طرق التحليل الوزني الكهربائي..... |
| 27..... | III . 1. 6 . 1 . التحليل الوزني الكهربائي عند جهد ثابت..... |
| 28..... | III . 1. 6 . 1 . 1 . الجهاز..... |
| 29..... | III . 1. 6 . 1 . 2 . مثال على تطبيقات التحليل الوزني الكهربائي عند جهد ثابت..... |
| 30..... | III . 1. 6 . 2 . التحليل الوزني الكهربائي عند تيار ثابت..... |
| 31..... | III . 1. 6 . 3 . التحليل الكهربائي الوزني بتثبيت جهد المهبط..... |
| 32..... | III . 7.1.III . خواص الرواسب والعوامل المؤثرة على تكوين الرواسب..... |
| 33..... | III . 8.1.III . تطبيقات التحليل الوزني الكهربائي..... |
| 33..... | III . 2 . الطرق الكولوميتريية..... |
| 33..... | III . 1.2.III . مقدمة..... |

| | |
|---------|--|
| 34..... | المبدأ. 2.2.III |
| 34..... | أنواع طرق التحليل الكولوميتري. 3.2.III |
| 34..... | 1. الطرق المباشرة. 3.2.III |
| 36..... | 1. 1. تطبيقات الطرق الكولوميترية المباشرة. 3.2.III |
| 36..... | 2. 3. الطرق الغير المباشرة (المعايير الكولوميترية). 2.III |
| 37..... | 1. 2. 3. تطبيقات الطرق غير المباشرة (معايير كولوميترية). 2.III |

الفصل IV

الطرق غير المستقرة

| | |
|---------|--|
| 41..... | IV. الطرق غير المستقرة (المتغيرة). 41 |
| 41..... | 1.IV. مطيافية الممانعة الإلكترونية كيميائية. 41 |
| 41..... | 1.1.IV. التعريف بالطريقة. 41 |
| 43..... | 2.1.IV. مصطلحات مفتاحية لفهم طريقة الممانعة الالكتروكيميائية. 43 |
| 44..... | 3.1.IV. الممانعة الكهريائية Z. 44 |
| 45..... | 4.1.IV. حساب الممانعة. 45 |
| 46..... | 5.1.IV. ممانعة عناصر الدارة الكهريائية. 46 |
| 47..... | 6.1.IV. ممانعة دارة كهريائية. 47 |
| 48..... | 7.1.IV. القياس التجريبي للممانعة الإلكترونية كيميائية. 48 |
| 49..... | 8.1.IV. أشكال لبعض منحنيات نيكويست. 49 |
| 51..... | 9.1.IV. التطبيقات. 51 |
| 52..... | 2.IV. التحليل الفولطامتري الحلقي. 52 |

| | |
|---------|--|
| 52..... | 1.2.IV. تمهيد |
| 53..... | 2.2.IV. تعريف |
| 53..... | 3.2.IV. مبدأ التحليل الفولطامتري الحلقي |
| 55..... | 4.2.IV. تفسير البيانات |
| 57..... | 5.2.IV. التطبيقات |
| 58..... | 3.IV. التحليل الفولطامتري ذو الموجة المربعة |
| 58..... | 1.3.IV. تعريف الموجة المربعة |
| 59..... | 2.3.IV. تعريف التحليل الفولطامتري ذو الموجة المربعة |
| 59..... | 3.3.IV. الوصف والمبدأ |
| 62..... | 4.3.IV. مميزات التحليل الفولطامتري ذو الموجة المربعة |
| 62..... | 5.3.IV. تطبيقاتها |

الفصل V

دراسة مقارنة للطرق الكهروكيميائية في دراسات سابقة

| | |
|---------|---|
| 66..... | 1.V. كشف وتحديد تراكيز متبقيات المبيدات في الحليب بطريقة الفولطامتري ذو الموجة المربعة الوادي(2015) |
| 66..... | 1.1.V. مقدمة |
| 66..... | 2.1.V. الهدف |
| 66..... | 3.1.V. طريقة العمل |
| 67..... | 1.3.1.V. وصف لمكونات الجهاز الأساسية (VOLTALAB 40) |
| 67..... | 2.3.1.V. الأقطاب |
| 68..... | 4. 1.V. النتيجة التي تم التوصل إليها في هذه الدراسة |

| | |
|---|----|
| 2.7. تقدير كمية المركبات الفينولية والفلافونيدية لمستخلصات الجزء اللحمي لثمار نخيل التمر ثم دراسة فعاليتها المضادة للأكسدة عن طريق اختبار جذر الـ O_2^- باستعمال طريقة الفولتاممري الحلقي ورقلة (2018)..... | 69 |
| 1.2.7. مقدمة..... | 69 |
| 2.2.7. الهدف..... | 69 |
| 3.2.7. طريقة العمل..... | 69 |
| 1.3.2.7. وصف لمكونات الجهاز الأساسية..... | 70 |
| 2.3.2.7. الخلية والأقطاب..... | 70 |
| 4.2.7. النتيجة التي تم التوصل إليها في الدراسة..... | 71 |
| 3.7. خلاصة..... | 71 |

قائمة المراجع

ملخص

مقدمة عامة

مقدمة عامة

الكيمياء الكهربائية هي أحد فروع الكيمياء التي تدرس التفاعلات الحاصلة على سطوح الأقطاب المصنوعة من المعادن وأشباه الموصلات مثل الغرافيت والمحاليل الأيونية مثل الإلكتروليتات ، تعتبر كذلك من العلوم التي تدرس التحول المتبادل بين الطاقة الكيميائية والطاقة الكهربائية ضمن إطار تفاعلات الأكسدة والإختزال التي تشكل قسماً كبيراً وهاماً جداً من التفاعلات الكيميائية [1،2].

تحدث هذه التفاعلات داخل الخلية الكهروكيميائية وهي عبارة عن تركيب يُستخدم في الطرق الكهروكيميائية لتوليد التيار والقدرة الكهربائية عن طريق التفاعلات الكهروكيميائية والتي يحدث من خلالها إنتقال للإلكترونات بين قطبي هذه الخلية و تنقسم الخلية الإلكتروليتية إلى خلية غلفانية والتي تستعمل في الطرق الجهدية (المستقرة) وفيها يحدث التفاعل الكيميائي بشكل تلقائي لإعطاء طاقة كهربائية، مثال على ذلك البطارية الجافة و بطارية السيارات. والخلية الإلكتروليتية المستعملة في الطرق الإلكتروليتية وفيها تستخدم الطاقة الكهربائية لإرغام تفاعل غير تلقائي على الحدوث، مثال على ذلك التحليل الكهربائي للماء. كما توجد طرق أخرى غير مستقرة مثل مطيافية الممانعة الكهروكيميائية و الفولتامترية بأنواعه [3].

حيث أنها مؤخراً أصبحت من أهم الطرق المستعملة التي يلجأ إليها الباحثون وهذا عائد لأسباب عديدة منها الدقة ، السرعة ، الانتقائية، الحساسية العالية وكذلك بعدم إستهلاك كميات كبيرة من المتفاعلات وعدم خطورتها عند إجراء التفاعلات بعكس الطرق الأخرى [4].

وهذا ما يجعلها تتدرج ضمن الطرق النظيفة التي تهدف لها الكيمياء الخضراء التي تقوم على تطوير الممارسات الكيميائية التي تحمي البيئة والإنسان من الأضرار المحتملة للمنتجات الكيميائية

ونقل من استخدام وإنتاج المواد الخطرة حيث تعتمد طرائق تصنيع لا ينتج عنها مواد شديدة السمية ،
و تحد كذلك من المخلفات الكيميائية التي تتجاوز كتلتها في بعض عمليات التصنيع التقليدية مئات
أضعاف حجم المنتج نفسه [5].

وفي هذا السياق نحن بصدد القيام بدراسة نظرية للطرق الإلكتروليتية ومدى فاعليتها في التحليل
الكيميائي و معرفة الخواص الكيميائية لمحاليل المواد المراد تقديرها . وتعيين نقطة انتهاء التفاعل في
هذه الطرق ليس بالعين المجردة بل بواسطة الأجهزة المناسبة التي يمكنها قياس التغير في إحدى
الصفات الكهربائية للمحلول الذي يتغير بتغير مكونات أو صفات المحلول الكيميائية [6].

في هذه المذكرة تطرقنا لدراسة الطرق الإلكتروليتية في التحليل الكيميائي . وقد قسمناها الى
خمسة فصول حيث أن الفصل الأول يضم مفاهيم عامة حول الخلايا الكهروكيميائية والأقطاب
المستعملة فيها، والفصل الثاني مخصص لشرح الطرق الجهدية .

أما الفصل الثالث فقما بدراسة مفصلة للطرق الإلكتروليتية والتي تضم طريقة التحليل الوزني
الكهربي والطريقة الكولومترية المباشرة وغير المباشرة .

أما الفصل الرابع فيبحث في الطرق غير المستقرة حيث قمنا بدراسة مطيافية الممانعة
الكهروكيميائية و الفولطامتري "الحلقي وذو الموجة المربعة" . والفصل الخامس والأخير يتضمن دراسة
مقارنة للطرق الكهروكيميائية في دراسات سابقة لطريقتي الفولطامتري الحلقي وذو الموجة المربعة .

الفصل الأول :

مفاهيم عامة حول الخلايا

الكهروكيميائية

1.1.I. الأقطاب الكهربيّة (الإلكتروادات) :

هو عبارة عن موصل كهربائي أو أيوني يكتسب أو يحرر إلكترونات ، يمكن أن تُصنع هذه الأقطاب من المواد الخاملة كيميائيًا كالجرافيت ، السيليكون أو البلاتين. وتُوصّل هذه الأقطاب في خلية التحليل بمصدر للطاقة الكهربيّة كالبطاريّة، ويتميّز المهبط (cathode) بإملاكه للشحنة السالبة دائمًا أمّا المصعد (anode) فشحنته موجبة [7] . يمكن تصنيف الأقطاب الكهربيّة المستخدمة في النظام الكهروكيميائي إلى :

1.1.1.I. القطب المرجعي :

هو قطب كمونه ثابت تقاس الكمونات بالنسبة إليه ، مكون من معدن مغطى بملح قليل الانحلال لهذا المعدن ويغمر في محلول مشبع. لا يعتمد على تركيز المادة المراد تحليلها ويستخدم لتكملة الدائرة الكهربيّة [8] .

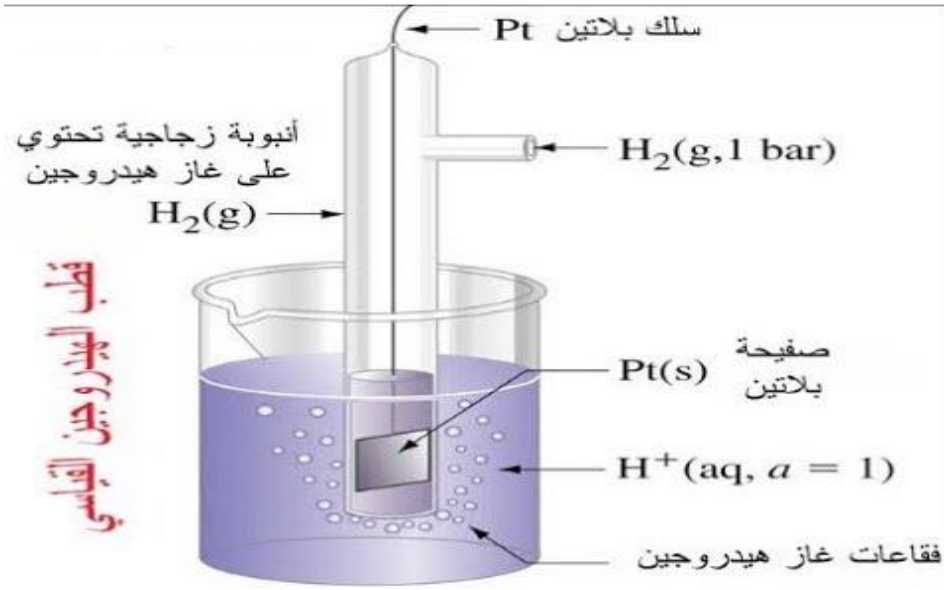
1.1.1.1.I. قطب الهيدروجين العادي (أو القياسي) (ENH أو ESH) :

ENH : هو قطب الهيدروجين العادي وهو جهد قطب البلاتين المغموس في محلول حمضي تركيزه 1N (وهو قطب معايرة قديم و لا يستعمل الآن).

ESH : هو قطب هيدروجين قياسي وهو جهد قطب البلاتين المغموس في محلول نظري (وهو

القطب القياسي المعروف بالجهد 0 ويستخدم الآن) الشكل (1-1) [9] .

- الكمون القياسي لقطب الهيدروجين : $E(H + / H_2) = 0.00V$



الشكل (I-1) : صورة توضح قطب الهيدروجين القياسي

1.1.1. قطب الكالوميل المشبع (ECS) :

يمكن تمثيل قطب الكالوميل كالآتي :



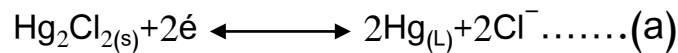
حيث أن :

Hg_2Cl_2 يمثل الكالوميل.

KCl يمثل محلول مشبع لكوريد البوتاسيوم.

يعتبر قطب الكالوميل المشبع الأكثر استخداماً وذلك لسهولة تحضيره ويمكن تمثيل نصف الخلية

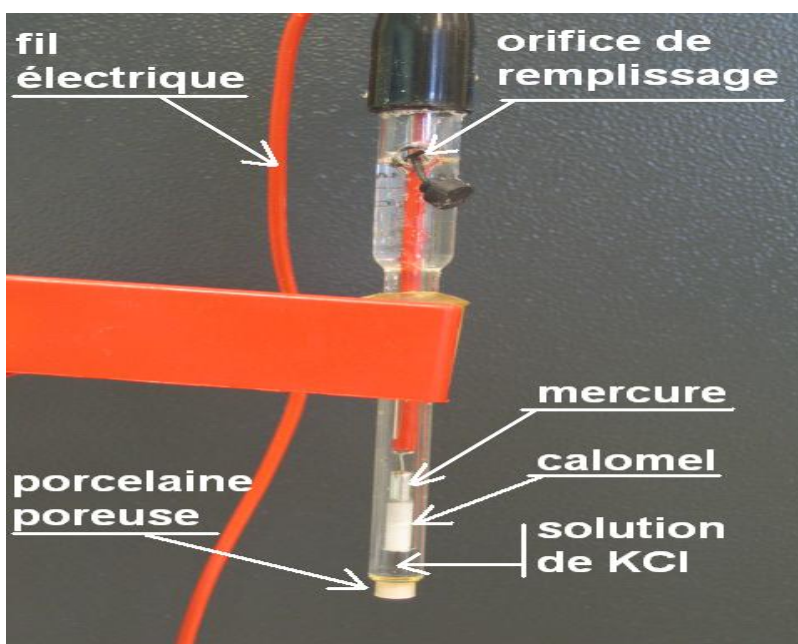
كالآتي:



ومن معادلة نيرنست نجد أن:

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

جهد نصف الخلية أعلاه يعتمد على تركيز Cl^- وعندما يكون تركيز الكلوريد مشبعًا يكون جهد القطب 0.242 V [4].



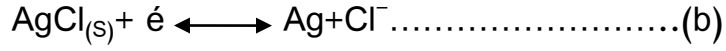
الشكل (I - 2) : صورة تمثل قطب الكالوميل المشبع

1.1.1.3. قطب الفضة / كلوريد الفضة :

يتكون هذا القطب من قطب فضة مغموس في محلول مشبع من كلوريد البوتاسيوم وكلوريد الفضة ويمكن تمثيل قطب الفضة كآتي :

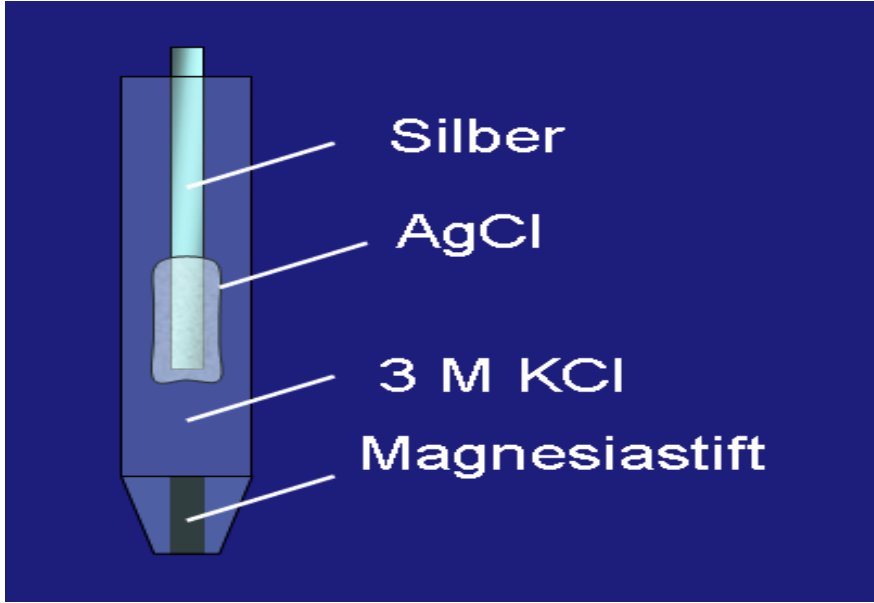


كما ويمكن تمثيل نصف الخلية كآتي :



جهد هذا القطب يساوي 0.199 فولت في درجة حرارة 25°C الشكل (3-I) يوضح التركيب العام

للقطب [4]:



الشكل (3-I) : صورة تمثل قطب الفضة / كلوريد الفضة

2.1.I. قطب العمل أو الكاشف :

وهو القطب الذي نكشف بواسطته عن الكمية وفي بعض الأحيان النوعية ، ويكون هذا المسرى

من المعادن النبيلة مثل الذهب ، البلاتين في تفاعلات الأكسدة والإرجاع [8] .

3.1.I. القطب المساعد :

هو قطب كهربائي من معدن خامل كالبلاتين مثلا يغمر في محلول يحتوي على شوارد H^+ ويساعد على نقل التيار الكهربائي . يستخدم لتحليل الفولتميتر أو التفاعلات الأخرى التي يتوقع فيها وجود تيار كهربائي، وعلى سطحه لا تحدث أي عملية مهمة [8] .

2.I.الإلكتروليت :

هو عبارة عن محلول موصل للتيار الكهربائي بسبب احتوائه على أيونات ذاتية حرة الحركة حول أنحاء هذا السائل. المحلول نفسه عبارة عن خليط متجانس من المذاب والمذيب. في المحلول المذاب أقل من المذيب و عادةً ما يكون المذيب المستخدم في المحلول هو الماء ، بينما يمكن أن يكون المذاب صلباً أو سائلاً أو غازياً.

كان مايكل فاراداي هو الشخص الذي اكتشف لأول مرة أن الحلول يمكنها توصيل الكهرباء. بناءً على الموصلية الكهربائية ، يتم تقسيم المحلول إلى قسمين ، وهما المنحلات بالكهرباء وغير المنحل بالكهرباء. ينقسم محلول الإلكتروليت نفسه أيضاً إلى إلكتروليتات قوية و إلكتروليتات ضعيفة.

يتكون هذا المحلول من مواد مذابة يمكنها توصيل التيار الكهربائي. عندما تنوب في الماء ، سوف تتحلل المادة إلى الأيونات المكونة. يمكن أن تكون هذه الأيونات في شكل كاتيونات موجبة الشحنة مثل : $(Na^+ , Ca^{+2} , Al^{3+})$ و أنيونات سالبة الشحنة مثل : $(OH^- , Cl^- , SO_4^{2-})$.

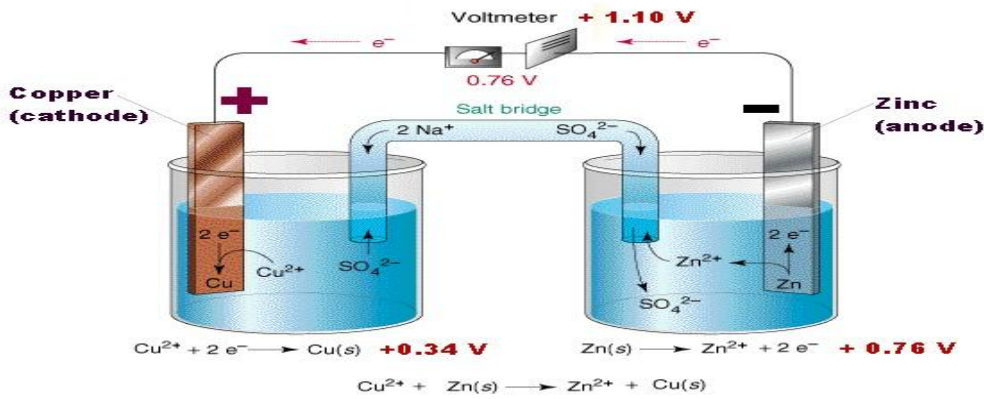
عند توصيلها بقطب كهربائي ، تتحرك الأيونات الموجودة في المحلول وفقاً لخصائصها. سوف تتحرك الأيونات الموجبة نحو القطب السالب ، بينما تتحرك الأيونات السالبة نحو القطب الموجب. لذلك ، يمكن للمحاليل التي تحتوي على أيونات توصيل التيار الكهربائي .

3.I. الخلايا الكهروكيميائية :

هي عبارة عن نظام يستخدم لتوليد التيار عن طريق التفاعلات الكيميائية والتي يحدث من خلالها انتقال للإلكترونات بين قطبي هذه الخلية وتتكون من إلكترودين ومحلول إلكتروليتي ، يتم فيها تحويل الطاقة الكيميائية إلى طاقة كهربائية أو العكس و تنقسم إلى :

1.3.I. خلايا غلفانية فولتية :

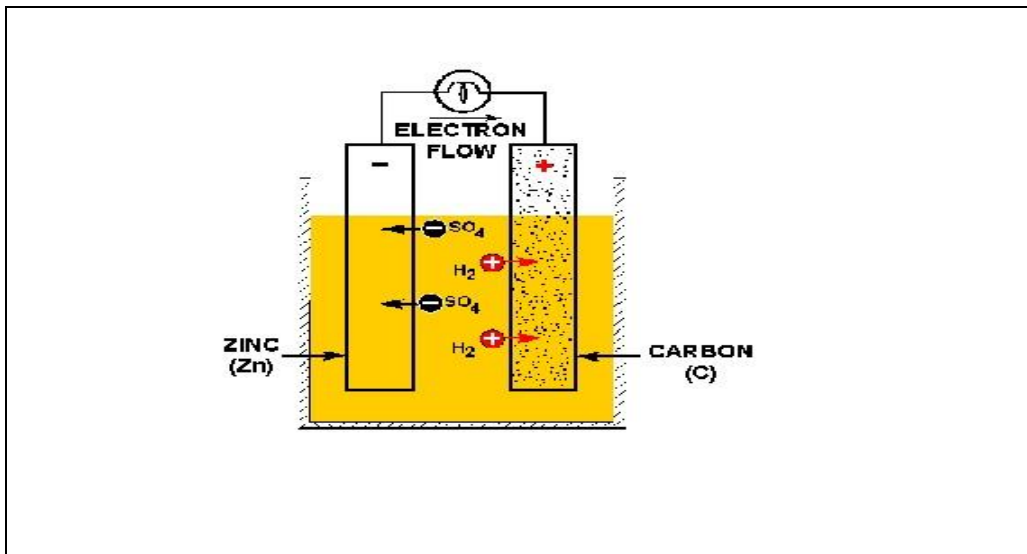
هي عبارة عن مولدات طاقة تنتج الكهرباء تعرف بأنها أنظمة يتم فيها تحويل الطاقة الكيميائية إلى طاقة كهربائية نتيجة لحدوث تفاعلات كيميائية أكسدة وارجاع بشكل تلقائي وغير عكوس. التي تسبب تدفق الإلكترونات، مثل البطاريات المستخدمة في تشغيل الأجهزة والأدوات الكهربائية.



الشكل (4-I): خلية كهروكيميائية أو غلفانية بسيطة (خلية دانيال)

2.3.I . خلايا إلكتروليزية تحليلية :

تعرف بأنها أنظمة يتم فيها تحويل الطاقة الكهربائية إلى طاقة كيميائية لإحداث تفاعلات أكسدة وارجاع تتم بشكل غير تلقائي وعكوس. ولكنها تحتاج إلى مصدر خارجي للطاقة الكهربائية لكي تعمل. ومن أمثلتها البطاريات المستخدمة في تحليل الماء إلى هيدروجين وأكسجين، والتي تحول خام الألومنيوم إلى معدن الألمنيوم [3].



الشكل (5-I) : صورة تمثل خلية الكتروليتية تحليلية

الفصل الثاني :

الطرق الجهدية

(المستقرة)

II. الطرق الجهدية (المستقرة) :

هي إحدى طرق التحليل الكهروكيميائي المعتمدة على الخلية الغلفانية وهي نوعان الطريقة الجهدية المباشرة و غير المباشرة (المعايرة) . وهي بدورها تشمل نوعين من المنحنيات :

منحنى الإستقرار $E = f(i)$: نجري عملية تغيير لقيمة التيار جهاز Galvanostat-potentiostat ثم يقاس في كل مرة الكمون الموافق للمسرى .

منحنى الاستقطاب $i = f(E)$: باستعمال جهاز potentiostat نغير في قيمة الكمون (المفروض بين إلكترود العمل و الإلكترود المرجعي) ونقيس في كل مرة كثافة التيار المارة في الدارة [10].

II.1. الطريقة الجهدية :**II.1.1. تمهيد :**

تعتبر الطريقة الجهدية من إحدى الطرق المستعملة في التحليل الكهروكيميائي المعتمدة على الخلية الغلفانية، حيث يتم قياس الجهد للمحلول المراد تحليله باستخدام أجهزة مثل جهاز قياس الجهد (جهاز الرقم الهيدروجيني أو جهاز الأيون ميتر) تحت ظروف محكمة باستخدام الأقطاب الإنتقائية والمرجعية [4] .

II.2.1. تعريف الطريقة الجهدية :

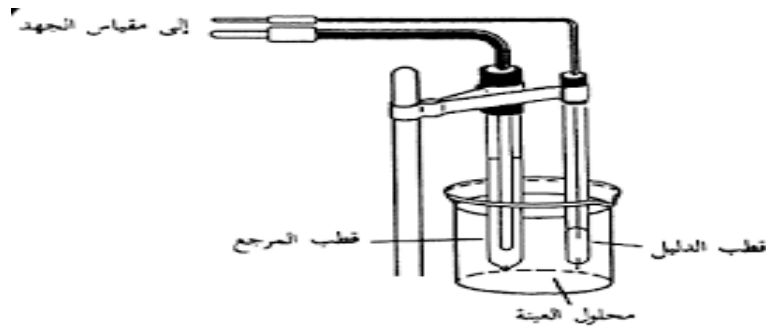
هي طريقة تحليلية كهروكيميائية كيفية كمية تقوم على أساس قياس كمية كمون المسرى العامل للجمل العكوسة ترموديناميكيا و إيجاد العلاقة بين الكمون والتركيز [11] .

3.1.II المبدأ :

يعتمد التحليل الجهدى على قياس كمون المسرى الكاشف (العامل) المغموس في المحلول المدروس الذي بدوره يعتمد على التركيز للأيونات الموجودة في هذا المحلول [11] .

4.1.II خلية الكمون :

عبارة عن خلية غلفانية في الشكل (1-II) تتألف من مسريين أحدهما مرجعي أو مقارن والآخر عامل أو دليل بالإضافة إلى مقياس الجهد أو الكمون وتعتبر المساري المعدنية والمساري الإنتقائية من أهم المساري العاملة المستخدمة في الطرائق الكمونية أما المساري المقارنة أو المرجعية فيمكن إستخدام إحداها مثل مسرى الفضة / كلوريد الفضة أو الكالوميل [11].

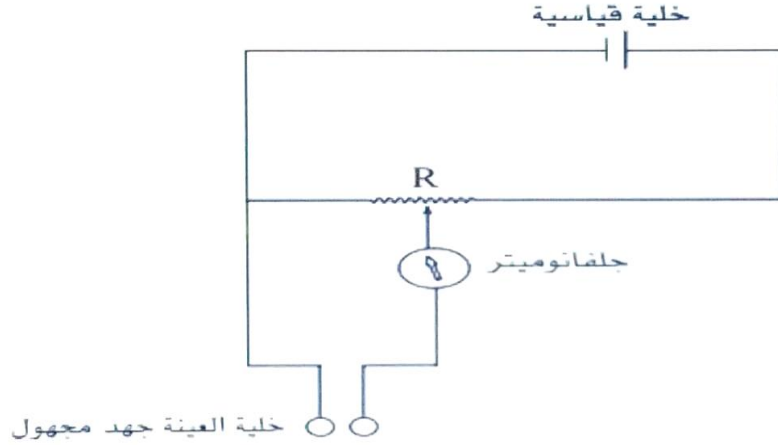


الشكل(1-II): صورة تمثل خلية الطريقة الجهدية

5.1.II الأجهزة المستخدمة :

يستخدم ما يسمى جهاز مقياس جهد potentiometer لقياس جهد القطب ذات المقاومة المنخفضة . 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 رقم (2-II) . عند الوصول إلى نقطة الخمود

(الغلفانومتر يقرأ الصفر) يكون جهد العينة (المجهول) مساوي لجهد الخلية وهكذا يتم معرفة جهد العينة ، ويجب الإشارة إلى أن الأجهزة من هذا النوع مدرجة لقياس الجهد والرقم الهيدروجيني [4] .



الشكل (II-2) : صورة تمثل رسم تخطيطي لمكونات جهاز مقياس الجهد

2.II. أنواع الطرق الجهدية :

تنقسم هذه الطرائق إلى نوعين :

1.2.II الطريقة الجهدية المباشرة :

في هذه الطريقة يغمس كل من مسرى الدليل و مسرى المرجع في المحلول المراد تقديره و يتم قياس

الجهد عن طريق توصيل هذين القطبين بمقياس الجهد أو مقياس الرقم الهيدروجيني الشكل (II-2).

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

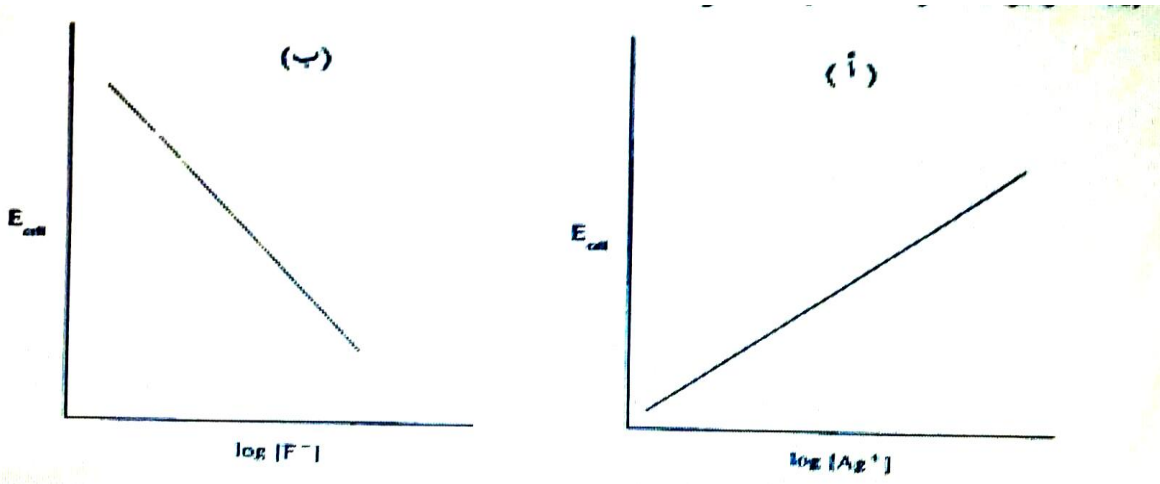
حيث E_{cell} جهد الخلية و E_c و E_a هما جهد قطب المرجع و جهد قطب الدليل ويعتمد أي منهما يمثل المهبط و أي منهما يمثل المصعد على قطبيهما النسبية أي على جهدهما القياسي، و E_j جهد اتصال

السائل و الذي يمكن اعتباره ثابتا تقريبا. وحيث أن جهد قطب المرجع ثابت لذا فإن جهد الخلية يتناسب مع جهد قطب الدليل E_{ind} :

$$= E_{ind} - \frac{0.059}{n} \log \frac{[red]^b}{[ox]^a} E_{ind}$$

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

حيث أدخل الثابت E_{ind}° ضمن الثابت k يشمل جهد قطب المرجع وجهد اتصال السائل... الخ. وتجدد الإشارة إلى أنه من النادر استخدام المعادلة السابقة لإيجاد التركيز حيث يعتمد غالبا على استخدام طريقة منحني التعبير القياسي وذلك بقياس الجهد لكل من المحاليل القياسية والمحلول المجهول ومن ثم رسم العلاقة بين لوغاريتم التركيز وجهد الخلية ومن هذا الرسم نستطيع إيجاد تركيز المحلول المجهول بالطريقة المعتادة الشكل (II-3).



الشكل (II-3) : صورة تمثل منحني التعبير القياسي في الطريقة الجهدية المباشرة

(أ) منحني قياسي لتقدير الفضة باستخدام قطب الفضة

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

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

منحنى قياسي لتقدير الفلوريد باستخدام قطب الفلوريد

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

وحيث 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 الأيونية 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. ويمكنها أن تتوقع أنه في حالة عدم إضافة المحلول الإلكتروني المركز فإن العلاقة بين لوغاريتم التركيز المولاري وجهد الخلية ستكون غير خطية .

وتعتبر 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 لأن عوامل كثيرة تؤثر على الجهد المقاس مثل جهد اتصال السائل والقوة الأيونية للمحلول والثابت K والتي يصعب تثبيتها بدقة جيدة [11].

II.2.2. المعايير الجهدية (الطريقة الجهدية غير المباشرة) :

تستخدم عادة في المعايير الكلاسيكية أدلة ملونة للوصول إلى نقطة التكافؤ ولكن في الحالات التي يتعذر فيها استخدام الأدلة (المشعرات) كأن يكون المحلول المعايير مخفف جدا أو ملونا نستخدم المعايير الجهدية (الكمونية) ذات الحساسية العالية والدقة الجيدة حيث يمكن عن طريق متابعة التغير في الجهد أثناء المعايرة تحديد نقطة التكافؤ ، من خلال المنحنيات البيانية التي ترسم بين الحجم والجهد .أما جهاز المعايير 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 أو مقارن مناسب بالإضافة إلى سحاحة ويوصل هذين المسريين بمقياس الجهد potentiometer أو 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.

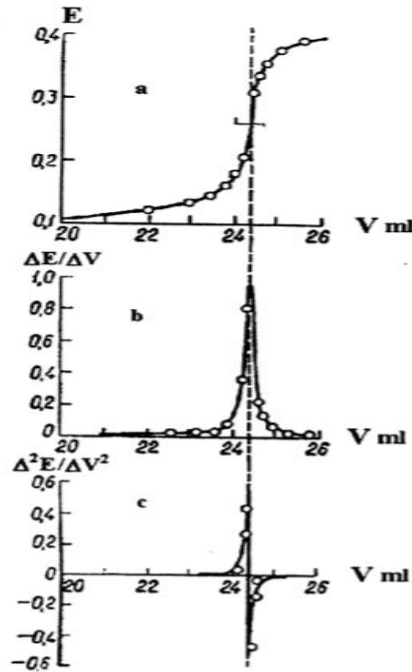
تهتم هذه المعايير بالجهد وليس قيمته المطلقة لذا ليس ضروريا معرفة الجهد المطلق لمسرى العامل كما في الطرائق الجهدية المباشرة ولهذا السبب لا داعي لتقييس مسرى العامل كما أن جهد اتصال السائل والقوة الأيونية لمحلول المعايرة غير مهم هذه الأسباب تجعل المعايرة الجهدية أكثر مصداقية ودقة من الطرق الجهدية المباشرة [11].

1.2.2.II 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 تكافئ الأيونات 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 .

- طريقة التفاضل الثاني : تقوم على تحديد النقطة التي يصبح عندها التفاضل الثاني للجهد بالنسبة للحجم يساوي الصفر وهي الطريقة الأكثر دقة [12] .



الشكل (II-4) : صورة تمثل منحنيات المعايرة الجهدية

II.2.2.2. أنواع المعايرة الجهدية :

تطبق المعايرات الكمونية على جميع أنواع التفاعلات وتسمى المعايرة باسم نوع التفاعل ويكون على هذا الأساس لدينا أربع أنواع من المعايرات :

1.معايرات الترسيب/2.معايرات التعديل /3.معايرات تشكل معقدات /4.معايرات الأكسدة والإرجاع [20] .

II.3.2.2. أهمية المعايرة 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 (التعديل، الترسيب، تشكل معقدات وأكسدة وإرجاع) فقط بتغيير القطب الكاشف لكل نوع .

-إمكانية استخدام اكثر من قطب كاشف وذلك حسب تركيز الشوارد المراد تحديدها [11].

II.3. تطبيقات الطرق الجهدية :

تستخدم الطرق الجهدية في قياس الرقم الهيدروجيني وتقدير تركيز المواد:

أ.قياس الرقم الهيدروجيني pH :

لقياس الرقم الهيدروجيني للمحاليل المختلفة مثل المياه ومستخلصات التربة ، يستخدم قطب الزجاج المتراكب (قطب زجاج + قطب مرجع) وتتم قراءة الرقم الهيدروجيني من الجهاز مباشرة .

كما ويمكن استخدام العلاقة التالية لمعرفة قيمة الرقم الهيدروجيني :

$$pH = \frac{E_{cell} - E_{sce}}{0.0592}$$

$$pH = \frac{E_{cell} - 0.242}{0.0592} \dots\dots\dots(5)$$

ب.تقدير تركيز المواد :

يتم تقدير التركيز بالطرق الجهدية المباشرة أو بالطرق الجهدية الغير مباشرة (المعايير الجهدية)[4].

الفصل الثالث :

الطرق الإلكترونية

III. الطرق الإلكتروليتية :

وهي إحدى طرق التحليل الكهروكيميائي المعتمدة على الخلية الإلكتروليتية و منها التحليل الوزني الكهربي ، الكولوميترى ، التوصيلية... إلخ.

III.1. التحليل الوزني الكهربي :**III.1.1. مقدمة :**

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

III.2.1. تعريف :

هي طريقة كهروكيميائية كلاسيكية قديمة ، معروفة منذ عام 1864 م . في الوقت الحاضر تستعمل فقط من أجل تحديد النحاس وتحليل سبائك النحاس ، التي تحتوي القصدير ، الرصاص ، الكاديوم ، الزنك . علما بأن هذه الطريقة لا تحتاج إلى معيار وهي تفوق بقية الطرائق من حيث صحة وتكرارية النتائج من أجل تحديد هذه العناصر لكن تتطلب زمنا كبيرا لإجراء التحليل [13].

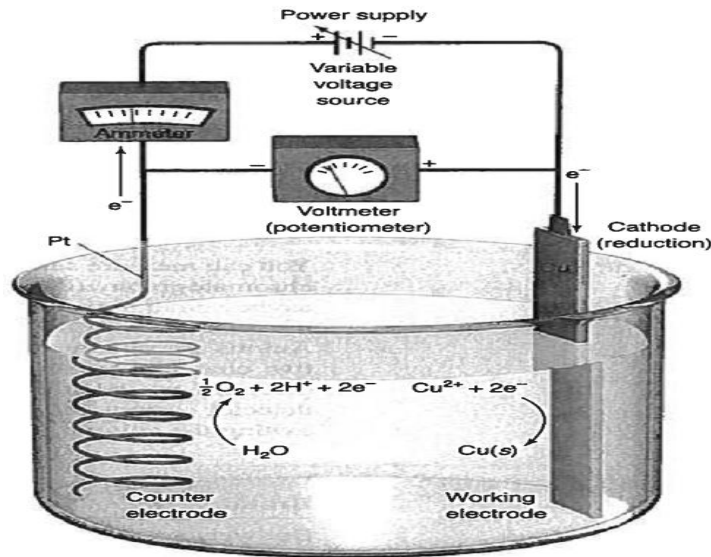
III.3.1. المبدأ :

تعتمد هذه الطريقة على تقدير الزيادة في وزن القطب الكهربي بعد عملية ترسيب العنصر كهربيًا ، بحيث يتم تطبيق جهد خارجي على المادة المراد تحليلها عبر قطبين من البلاتين مصعد و مهبط ، يتم تقدير تركيز المادة بترسيبها على سطح المهبط الموزون مسبقًا . ثم يجفف و يوزن ، يمثل الفرق بين الوزنين تركيز المادة مراد تحليلها [4].

III.4.1. تركيب الجهاز :

يتكون جهاز التحليل الوزني الكهربائي من :

- قطبين كاتود و أنود
- جهاز فولطمتر و أمبير متر
- مقاومة
- بطارية
- تكون الأقطاب من البلاتين كونها خاملة و لإمكانية حرقها لتخلص من الشوائب العالقة بها .



الشكل (III-1): صورة تمثل تركيب جهاز التحليل الوزني الكهربائي

III.1.5. العوامل المؤثرة على الجهد اللازم تطبيقه :

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

III.1.5.1. القوة الدافعة الكهربائية العكسية Back e.m.f :

لكي تكون الخلية إلكتروليتيية لابد من توصيل الخلية الغلفانية بمصدر خارجي بجهد مساوي

ومعكس لجهد الخلية الغلفانية ، الجهد اللازم لذلك يسمى back e.m.f ويرمز له بـ E_{back} .

III.1.5.2. فوق الجهد :

يعتمد فوق الجهد على الغاز المتصاعد و خصائص القطب و التيار حيث تقل قيمة فوق الجهد

بخفض كثافة التيار و ذلك بزيادة سطح القطب و نقصان التيار حيث عند تصاعد الغاز كأحد نواتج

التحلل الكهربائي نحتاج إلى جهد معين بالإضافة إلى الجهد المحسوب نظريا من معادلة نرنست .

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

هذا الجهد الإضافي يسمى فوق الجهد ويكون الجهد المطلوب للحفاظ على الخلية الإلكترونية أي

التفاعل في الإتجاه المعاكس (غير تلقائي) يساوي إلى:

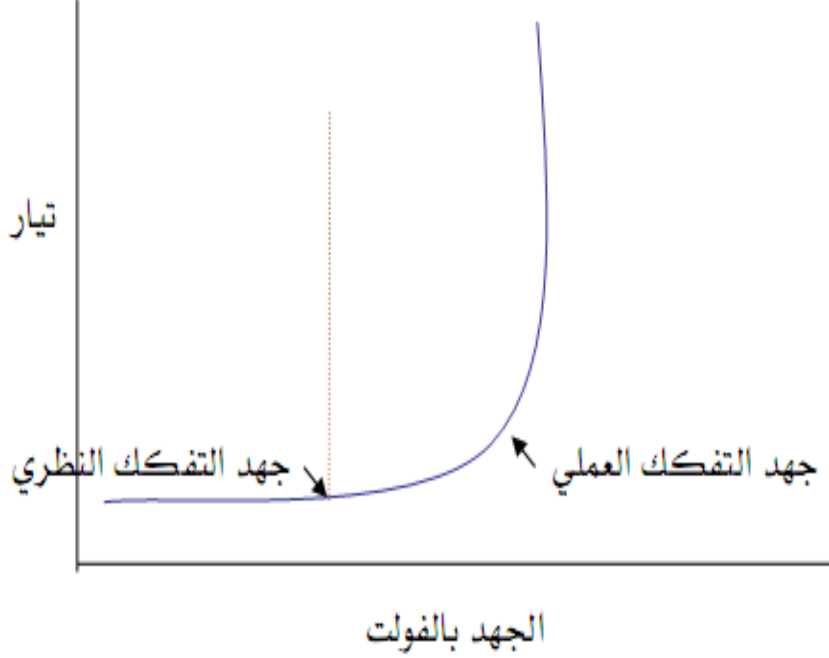
$$E = E_{back} + E_{ov} \dots \dots \dots (2)$$

حيث :

E_{back} = الجهد اللازم للحفاظ على التفاعل في الإتجاه المعاكس (قوة دافعه كهربائية عكسية)

E_{ov} = فوق الجهد

في الشكل رقم (III-2) الخط الأحمر يبين العلاقة النظرية بين التيار والجهد بينما المنحنى الأزرق يبين العلاقة الفعلية بينهما .



الشكل(III-2): صورة توضح العلاقة النظرية والفعلية بين التيار والجهد

III.1.5.3 الإستقطاب التركيزي C.P :

ينتج الإستقطاب التركيزي عن عجز في إنتقال الأيونات من وسط المحلول إلى سطح القطب بالسرعة التي يتطلبها التيار المار في الخلية، وتنتقل هذه الأيونات عن طريق الإنتشار وقوى التناثر و التجاذب والقوى الميكانيكية. في حالة حدوث الإستقطاب التركيزي نحتاج إلى جهد إضافي آخر ويكون الجهد الفعلي للخلية في هذه الحالة يعطى بالعلاقة :

$$E_{\text{cell}} = E_{\text{back}} + E_{0V} + E_{\text{cp}} \dots \dots \dots (3)$$

III.1.5.4. الجهد الأومي (جهد مقاومة التيار IR Drop) :

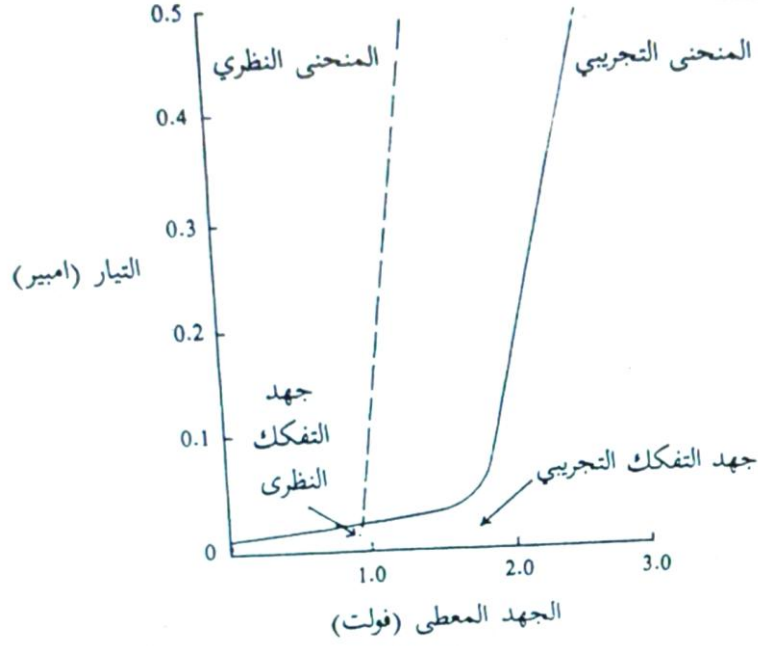
في الخلية الإلكتروليتية تحدث مقاومة لمرور الشحنة. يسمى الجهد الأومي E_{iR} للخلية عندما يتساوى الجهد المطبق E_{app} بجهد الخلية ($E_{app}=E_{cell}$) يكون قيمة التيار صفرا ، ولكن بزيادة الجهد المطبق تدريجيا يمر بتيار صغير جدا في الخلية ويحدث هنالك نقص في الجهد بمعدل ($-IR$) فولت. ويمكن التقليل من ($-IR$) فولت بإضافة تركيز عالي من مادة إلكتروليتية خاملة وذلك للتقليل من مقاومة المحلول . وعليه يكون الجهد الكلي المطلوب لتمام عمليات التفاعل وترسيب المادة المراد تحليلها كما يلي :

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

وتعتبر المعادلة أعلاه أساس التحليل الكهربائي في الخلية الإلكتروليتية [4].

III.1.6. طرق التحليل الوزني الكهربائي :**III.1.6.1. التحليل الوزني الكهربائي عند جهد ثابت :**

يعتمد هذه الطريقة على تطبيق جهد كاف لتمام الترسيب مع المحافظة على ثباته حتى يتم التفاعل. ومن مساوئ 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 تختزل عند جهد أقل سالبية بكثير من جهد اختزال الهيدروجين في وجود الفلزات التي يصعب اختزالها شكل (III-3) [13] .



الشكل (III-3): صورة تمثل منحنى للتحليل الوزني الكهربائي عند جهد ثابت

III.1.6.1. الجهاز :

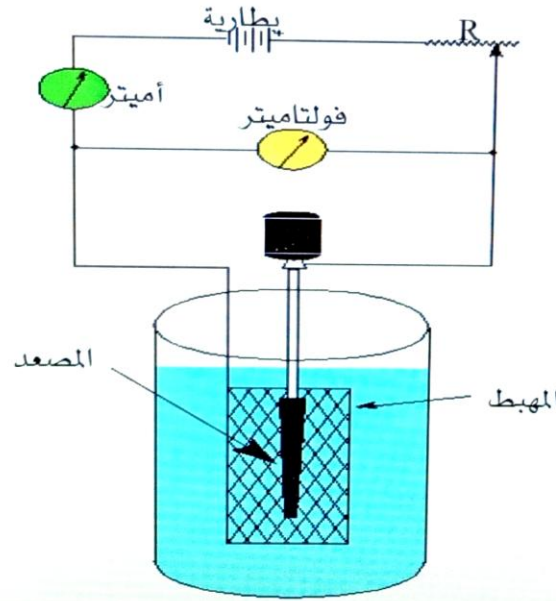
الشكل (III-4) يوضح الجهاز المستخدم للتحليل الوزني الكهربائي عند جهد ثابت حيث يتكون من

[4]:

أ- بطارية خارجية (6 إلى 12 فولت)

ب- قطب مهبط ومصعد مصنوع من مادة البلاتين .

ت- مقاومة متغيرة بالإضافة إلى أمبيرمتر وفولتميتر .



الشكل(III-4): صورة تمثل جهاز الترسيب الكهربائي

III.1.6.1.2. مثال على تطبيقات التحليل الوزني الكهربائي عند جهد ثابت :

من مساوئ هذه الطريقة محدودية تطبيقاتها بحيث يمكن فقط فصل وتقدير العناصر السهلة الاختزال مثل النحاس من العناصر الصعبة الاختزال. فمثلا لتقدير النحاس وبافتراض أن الجهد الأومي مقداره 0.5 V وفوق الجهد للأوكسجين 0.85 V يكون الجهد اللازم لترسيب النحاس علميا :

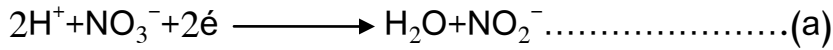
$$E_{cell} = E_c - E_a - IR \dots \dots \dots (5)$$

$$= 0.31 - 1.23 - 0.85 - 0.5 = -2.3 \text{ V}$$

لذا عند تثبيت جهد الخلية عند -2.3v باستخدام المقاومة المتغيرة تترسب أيونات النحاس بصورة كاملة عند هذا الجهد، لكن أثناء الترسيب يحدث نقصان في التيار وفي الجهد الأومي IR و ذلك بسبب الاستقطاب التركيبي في المهبط و الذي يحد من معدل تحرك ايونات النحاس إلى سطح المهبط ويصبح التيار محددا ، لذا لابد من تعويض النقص في قيمة IR في المعادلة التالية :

$$E_{cell} = E_c - E_a - IR \dots \dots \dots (6)$$

علما بأن جهد المصعد يظل ثابتا لوجود كميات كبيرة من الماء .تغير جهد المهبط للأسباب المذكورة أعلاه (أكثر سالبية) يؤدي إلى حدوث تفاعلات جانبية. فمثلا وجود الرصاص Pb^{2+} في المحلول سوف يبدأ في الترسيب قبل اكتمال ترسيب النحاس مما يسبب تداخلا في فصل وتحليل النحاس . في الجانب الآخر يبدأ الهيدروجين في التصاعد مما يؤدي إلى تكون الرواسب الإسفنجية ، لذا يضاف أيون النترات (أسهل اختزالا من الهيدروجين) لمنع تصاعد الهيدروجين حسب المعادلة التالية :



بالرغم من أن طرق التحليل الوزني الكهربائي عند جهد ثابت عيوب كثيرة والتي من أبرزها إزاحة جهد المهبط إلى قيم أكثر سالبية وبالتالي تداخل أيونات أخرى أثناء التحليل إلا أن هنالك أيونات أخرى يمكن تحليلها بهذه الطريقة منها الفضة في وسط السيانيد القاعدي والنيكل في وسط محلول الأمونيا والرصاص (يتم ترسيبه في شكل PbO_2 على المصعد) في وسط حمض النتريك المركز [4].

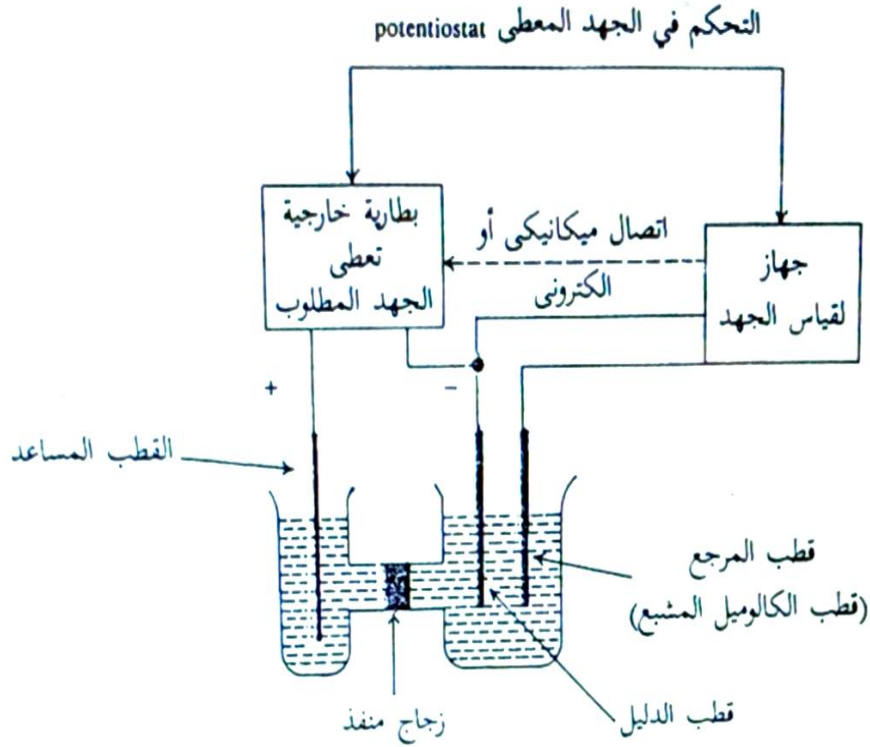
III.1.6.2. التحليل الوزني الكهربائي عند تيار ثابت :

يمكن تثبيت التيار بدلا من الجهد المعطى للخلية وهذا يتطلب زيادة الجهد تدريجيا مع استمرار التحليل الكهربائي ومن النادر استخدام هذه الطريقة لترسيب المعادن إلا في حالة وجود مادة تختزل بشكل أسهل من الهيدروجين وبشرط أن لا يؤثر اختزال هذه المادة على ترسيب المعدن وفي هذه الحالة يمنع اختزال الهيدروجين بتقليص التيار إلى درجة لا يصل فيها جهد المهبط إلى جهد اختزال الهيدروجين [13].

III.1.6. التحليل الكهربائي الوزني بتثبيت جهد المهبط :

تستخدم هذه الطريقة من أجل فصل معدن معين في وجوده مع مجموعة معادن أخرى بتثبيت جهد المسرى العامل وغالبا ما يكون المهبط .

ويتم تثبيت جهد المهبط (أو المصعد أحيانا) عند القيمة المطلوبة باستخدام مسرى مرجعي ثالث مثل مسرى الكالوميل المشبع لمتابعة التغير في جهد المهبط حيث يقيس مقياس الجهد الفرق في الجهد بين مسرى المرجع الثالث ومسرى المهبط ولأن الاول معروف وثابت فإن مقياس الجهد يشير إلى التغير في جهد المهبط شكل (III-5) [13] .



الشكل (III-5): صورة تمثل رسم تخطيطي لجهاز التحلل الكهربائي عن طريق التحكم في جهد ثابت

III.7.1. خواص الرواسب والعوامل المؤثرة على تكوين الرواسب :

المعدن المترسب كهربائياً يجب أن يكون ناعماً وكثيفاً وملاصقاً بقوة لسطح المهبط حتى يمكن غسله وتجفيفه ووزنه بدون فقد للراسب أو تفاعله مع الهواء الجوي. أما الرواسب الإسفنجية فتكون أقل التصاقاً وبقاوة. من العوامل التي تؤثر على الخواص الفيزيائية للرواسب هي :

(1) تصاعد الغاز غير المرغوب فيه : حيث يؤدي لتكوين الرواسب الإسفنجية ويمكن منع تصاعد

غاز الهيدروجين على المهبط أثناء ترسيب المادة بإضافة النترات (أسهل اختزالاً من الهيدروجين)

(2) درجة الحرارة : ارتفاع درجة الحرارة يقلل من ظاهرة الاستقطاب التركيزي نتيجة لنقص اللزوجة

وسرعة حركة الأيونات من وسط المحلول إلى سطح القطب إلا أن درجة الحرارة المناسبة يجب

تحديدها عملياً لأن زيادة درجة الحرارة تزيد من تصاعد غاز الهيدروجين .

(3) التحريك : يؤدي التحريك إلى زيادة حركة الأيونات تجاه القطب مما يؤدي إلى نقصان الإستقطاب

التركيزي .

(4) كثافة التيار: الراسب المناسب يمكن الحصول عليه عندما يكون كثافة التيار أقل من 0.1 A/cm^2 .

(5) تكوين المركبات المعقدة : معظم الفلزات تكون ناعمة وملاصقة بقوة عندما يتم ترسيبها من محاليل

يكون فيها أيون الفلز في شكل مترابكات (complexes) مثل مترابك الفضة مع السيانيد CN^- .

(6) الرقم الهيدروجيني : الفلزات التي تترسب بسهولة مثل النحاس يتم ترسيبها في الوسط الحمضي.

أما العناصر التي لا تختزل بسهولة مثل النيكل فيجب ترسيبها في الوسط القاعدي حتى لا يتداخل

الهيدروجين [4] .

III.1.8. تطبيقات التحليل الوزني الكهربائي :

يجب ملاحظة أن تطبيقات التحليل الوزني الكهربائي صناعيا أهم من تطبيقاته التحليلية :

1- العناصر التي تختزل بسهولة مثل النحاس يتم فصلها وترسيبها بسهولة بواسطة التحليل الكهربائي عند جهد ثابت .

2- كما ويمكن فصل وتحليل خليط من النحاس والنيكل بالتحكم في الرقم الهيدروجيني حيث يتم ترسيب النحاس في الوسط الحمضي والنيكل في الوسط القاعدي .

3- العناصر التي جهد تفككها متقارب يتم فصلها وتحليلها بالتحكم في جهد المهبط .

4- 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 [4].

III.2. الطرق الكولوميتريية :**III.2.1. مقدمة :**

الطرق الكولوميتريية تقوم بقياس كمية الشحنة الكهربائية (إلكترونات) اللازمة لتحويل المادة المراد تحليلها كليا إلى حالة تأكسدية مختلفة . طرق التحليل الكولوميتريية والتحليل الوزني الكهربائي يشتركان في ميزة أن ثابت التناسب بين الكمية المقاسة ووزن المادة المراد تحليلها مشتقة من ثوابت فيزيائية معلومة بدقة عالية وبالتالي لا نحتاج إلى تعيير هذه الأجهزة . طرق التحليل الكولوميتريية أسرع من التحليل الوزني الكهربائي ولا يحتاج وزن ناتج المادة المحللة كهربائيا كمادة صلبة . تمتاز هذه على طرق التحليل الوزني والحجمي بالدقة وإمكانية جعلها طرق آلية [4].

III.2.2. المبدأ :

تعتمد هذه الطرق على قانون فراداي حيث أن واحد فراداي F من الكهرباء والذي يساوي 96485 كولومب يلزم لأكسدة و اختزال وزن مكافئ جرامي واحد من أي مادة [4]. ويعرف الكولومب بأنه كمية الكهرباء الناتجة عن إمرار تيار قيمته واحد أمبير لمدة ثانية . وعندما يكون التيار ثابتا نجد:

$$Q = Ixt \dots\dots\dots(7)$$

حيث أن :

Q = كمية الكهرباء بالكولومب .

I = شدة التيار بالأمبير .

t = الزمن بالثواني .

في حالة تغير التيار يتم حساب كمية الكهرباء Q من العلاقة :

$$Q = \int_0^t i dt \dots\dots\dots(8)$$

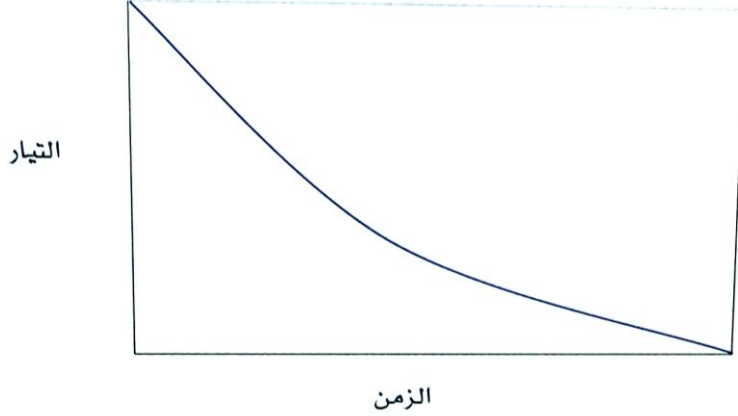
III.3.2. أنواع طرق التحليل الكولوميتري :

ويوجد نوعان من طرق التحليل الكولوميتري :

III.3.2.1. الطرق المباشرة :

في هذه الطرق المادة المراد تقديرها يتم اختزالها وأكسدها مباشرة على أحد الأقطاب. أحد الأمثلة على ذلك تقدير النحاس بتثبيت الجهد المطبق. علما بأن تفاعل الأقطاب يشابه لما يحدث للنحاس في طرق التحليل الوزني الكهربائي. ويلاحظ أن التيار يبدأ في النقصان مع الزمن ويصبح

اختزال النحاس تاما عندما يقترب التيار من الصفر وعليه يتم حساب كمية الكهرباء المستخدمة في التفاعل من المساحة المحصورة تحت منحنى التيار الزمن الشكل رقم (III-6).



الشكل (III - 6): صورة تمثل منحنى التيار بدلالة الزمن لحساب كمية الكهرباء المستخدمة في

التفاعل

وبما أن هذه الطريقة (جهد ثابت) تستغرق وقتا طويلا لذا يفضل طريقة تثبيت التيار بدلا من تثبيت الجهد فهي أكثر سهولة ودقة والمطلوب هنا مصدر ثابت للتيار وساعة إيقاف كهربائية لقياس الزمن ووسيلة لتحديد نقطة التكافؤ، ومن ثم يتم تقدير تركيز المادة .

يمكن الإستفادة من قوانين فراداي لحساب كمية المادة المحللة كهربائيا من العلاقة التالية :

حيث أن :

$$w = \frac{Q \times F \cdot wt(\frac{g}{mol})}{96487(\frac{coul}{mol} \cdot e) \times n(mol \cdot \frac{e}{mol} \text{ analyte})} \dots\dots\dots(9)$$

=W وزن المادة المحللة كهربائيا بالغرام .

=F.wt الوزن الجزيئي للمادة .

=n عدد الإلكترونات المنتقلة في التفاعل .

$$Q = (ixt) = \text{ثابت فرادي} .$$

III.2.3.1.1. تطبيقات الطرق الكولوميتريّة المباشرة :

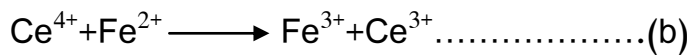
تستخدم هذه الطريقة حوالي 55 عنصرا في المركبات الغير العضوية وبعضها من المركبات العضوية مثل حمض البيكريك باستخدام مهبط الزئبق [4].

III.2.3.2. الطرق غير المباشرة (المعايير الكولوميتريّة) :

تعتمد هذه الطرق على توليد المادة القياسية بسرعة ثابتة بطريقة التحليل المهبطي أو المصعدي للمادة التي تكون موجودة في المحلول بتركيز عالي وعند تكونها تتفاعل مباشرة مع المادة المراد تحليلها وعن طريق معرفة كمية الكهرباء المستهلكة في توليد المادة القياسية يتم حساب كمية المادة القياسية المتفاعلة والتي بدورها تفاعلت مع المادة المراد معايرتها ومن ثم نستطيع حساب كمية المادة من قوانين فرادي .

$$\text{weight titrated} = \frac{\text{amperes}(\text{coul}/\text{sec}) \times \text{seconds} \times F. \text{wt}(\frac{g}{\text{mol}})}{96487(\frac{\text{coul}}{\text{mol}} e) \times (\text{mol} \frac{e}{\text{mol}} \text{ analyte})} \dots\dots\dots(10)$$

هنالك أمثلة كثيرة للمعايير الكولوميتريّة على سبيل المثال تقدير تركيز الهاليدات بتوليد أيونات الفضة. هنالك مثال آخر حيث يمكن تقدير الحديدوز Fe^{2+} بواسطة السيريوم حيث يضاف كمية فائضة من السيريوم الثلاثي Ce^{4+} إلى محلول الحديدوز الحمضي فيتأكسد إلى المصعد ثم يتفاعل هذا حال تكونه مع Fe^{2+}



الملاحظ في هذه الطرق بالمقارنة بطرق المعايرات الأخرى عدم الحاجة للسحاحة أو محاليل قياسية حيث يقاس كمية الكهرباء بدلا من حجم السيريوم وتستخدم المعادلة أعلاه لحساب تركيز المادة.

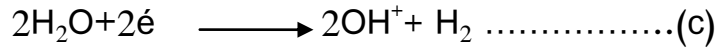
III.2.3.1. تطبيقات الطرق غير المباشرة (المعايرات الكولوميتريية) :

يمكن تطبيق المعايرات الكولوميتريية لجميع طرق معايرات التحليل الحجمي وهي [4] :

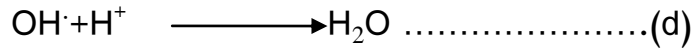
معايرات الأحماض والقواعد:

هنا يتم توليد أيون الهيدروكسيد على سطح مهبط البلاتين لمعايرة الأحماض :

تفاعل التوليد

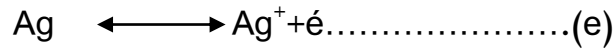


تفاعل المعايرة



معايرات الترسيب :

يتم توليد أيونات الفضة على المصعد الفضة :

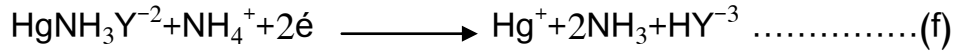


ومن ثم يستخدم أيونات Ag^+ الناتجة لمعايرات Cl^- , Br^- , I^- .

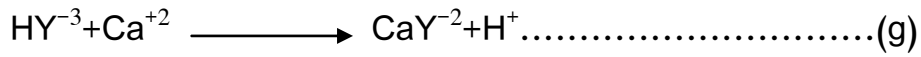
معايير التعقيد (المركبات المعقدة):

يتم توليد E.D.T.A (HY^{-3}) باختزال معقد إيتا أمين الزنقي على مهبط الزنق :

تفاعل التوليد



تفاعل المعايرة مع Ca^{+2} مثلا



الفصل الرابع :

الطرق غير المستقرة

IV. الطرق غير المستقرة (المتغيرة) :

حيث تكون الإشارة المعطاة للجملة (سواءً أكانت تياراً أو كموناً) غير ثابتة خلال الزمن ، من بين هذه الطرق : الفولطامتري البسيطة، الحلقية و ذو الموجة المربعةإلخ. [14,10].

1.IV. مطيافية الممانعة الإلكترونية كيميائية :**1.1.IV. التعريف بالطريقة :**

مطيافية الممانعة الإلكترونية كيميائية هي الطريقة الأكثر استعمالاً لدراسة التآكل ، وآليات التفاعل ، وتشكل الطبقات على المساري وقياس سرعة التفاعل المنتظم [14,10] .
تتمثل الطريقة في قياس استجابة المسرى لتغيير جيبي في كمونه (وذلك بالتغيير في قيمة التواتر f) يعطى بالعلاقة :

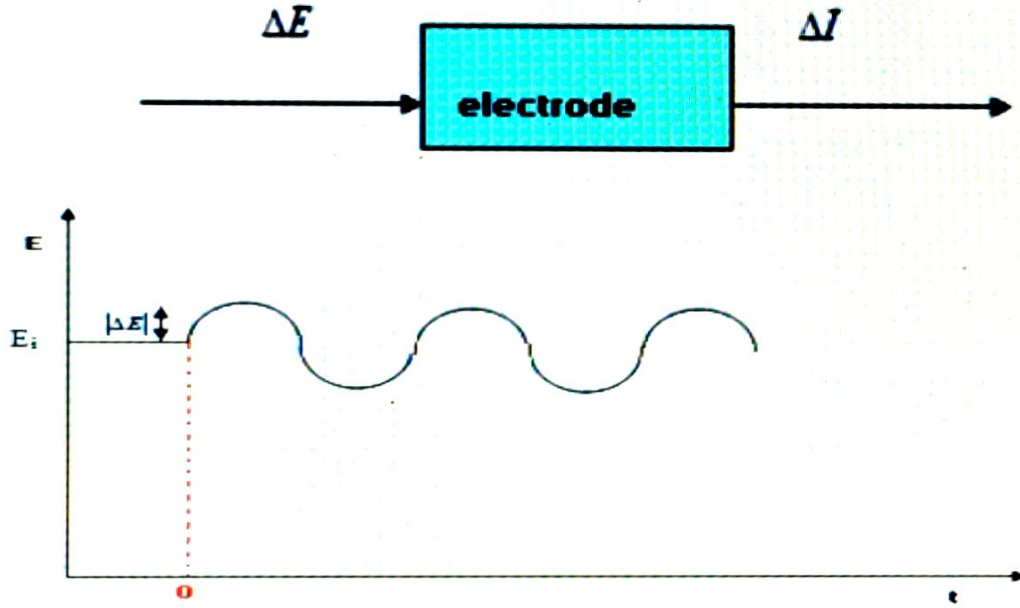
$$\Delta E = |\Delta E| \sin 2\pi ft \dots\dots\dots(1)$$

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

هذا التغيير نحدثه على كمون المسرى الابتدائي E_i سواءً أكان مصعداً أو مهبطاً في خلية تحليل كهربائي أو في بيل كهربائي .

استجابة المسرى للتغيير في الكمون تكون على شكل تغيير جيبي في التيار عبارته:

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



الشكل (IV-1): يوضح منحنى الإثارة الجيبية لكمون المسرى

نتيجة لذلك تنشأ داخل الجملة ممانعة Z تعطى بالعلاقة :

$$Z = \frac{\Delta E}{\Delta I}$$

بتغيير قيم التواتر بواسطة مولد الإشارات نحصل في كل مرة على قيمة الممانعة Z التي تكتب عى

شكل عدد مركب بشقيه الحقيقي Z_{Re} والتخيلي Z_{im} :

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

- مجموع قيم الممانعة المتحصل عليها ترسم في المعلم المركب وندعو المنحنى الناتج بمنحنى

نيكوسيت.

IV.2.1. مصطلحات مفتاحية لفهم طريقة الممانعة الالكتروكيميائية :

- مقاومة الانتقال R_t :

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

- المقاومة الأومية R_Ω :

هي مقاومة الجزء من الإلكتروليت المحصور بين مسرى العمل والمسرى المرجعي ويتم تقليلها قدر الإمكان بتقريب المسافة بين المسريين السابقين وذلك باستعمال جسر ملحي .

- سعة الطبقة المضاعفة C :

عند سطح التماس مسرى / إلكتروليت تتكون طبقة مضاعفة من الشحنات ، احدى الطبقتين موجبة الشحنة نتيجة تجمع الشوارد الموجبة القادمة من المحلول بالانتشار .
والطبقة الثانية مشحونة بشحنة سالبة نتيجة تجمع الالكترونات المعطاة من طرف سطح المسرى تمثل الطبقة المضاعفة مكثفة مشحونة سعتها C بلبوسيتها الموجب والسالب ، سمكها لا يتجاوز $10\mu m$.

- الدارة الإلكتروكيميائية المكافئة :

لكي نفهم بصورة أفضل السلوك الكهربائي داخل الخلية الإلكتروكيميائية فإننا نلجأ إلى رسم دارات كهربائية تكافئ تلك الموجودة بداخلها والمكونة من أجزائها المختلفة (طبقة مضاعفة ، مقاومة انتقال الشحنة، مقاومة الإلكتروليت ...الخ).

مثال على دارة مكافئة :

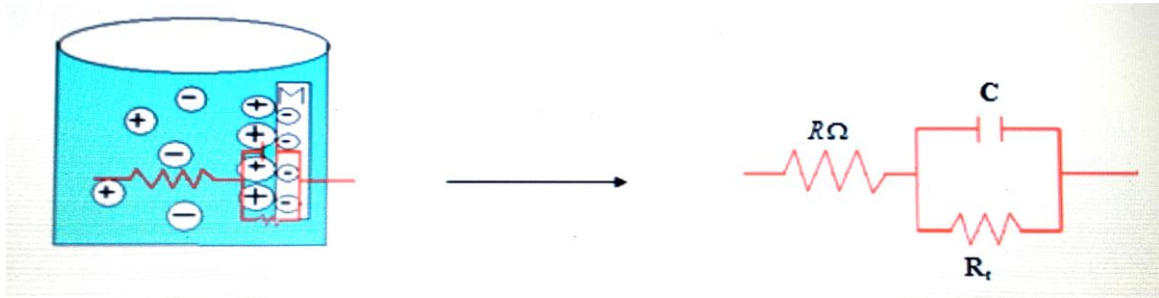
تآكل الفولاذ في وسط من حمض الكبريت حيث التفاعل محكوم فقط بانتقال الشحنات .

العناصر الكهربائية المكافئة هي:

- مكثفة C ممثلة للطبقة المضاعفة .

- مقاومة انتقال الشحنات R_t على التوازي مع المكثفة السابقة

- المقاومة الأومية R_Ω .



الشكل (IV-2): يوضح شكل الدارة الإلكتروليتية المكافئة لتآكل الفولاذ في حمض الكبريت

ملاحظة : في حالات أخرى تكون الدارة المكافئة أكثر تعقيدا حيث تتدخل حوادث أخرى مثل (انتقال

المادة، الإدمصاص، تكون طبقة خمولية... الخ)

3.1.IV. الممانعة الكهربائية Z :

- تعريف :

الممانعة الكهربائية هي مقدار فيزيائي يعبر عن مدى الإعاقة أو المقاومة التي يبديها عنصر كهربائي

في دارة كهربائية عند مرور تيار متناوب عليه ، وحدتها اوم يرمز لها بـ (Ω).

4.1.IV. حساب الممانعة :

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

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

فإنه يتولد في الدارة تيار جيبي عبارته من الشكل :

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

ϕ : فرق الصفحة بين التيار وفرق الكمون.

الممانعة الناشئة داخل الدارة تعطى بالعبارة :

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

باستعمال التحويل الرياضي :

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

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:

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

وباستعمال التحويل الرياضي السابق يكون لدينا :

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

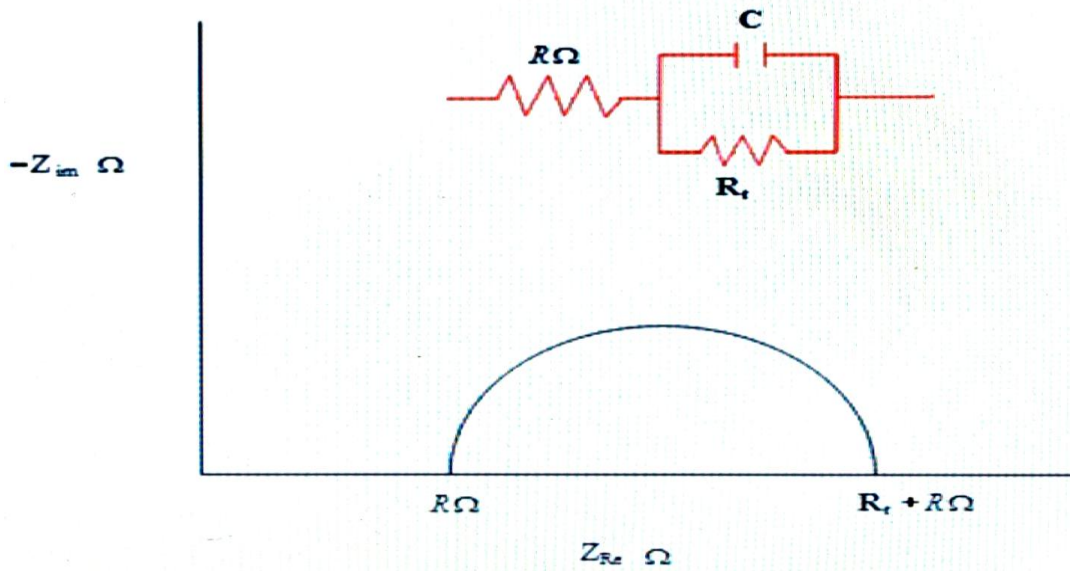
عبارة الممانعة تمثل عدد مركب بشقيه الحقيقي Z_{Re} والتخيلي Z_{im} بحيث :

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

- ترسم الممانعة في معلم مركب حيث تمثل بشعاع طويلته $|\Delta Z|$ وعمدته ϕ والتي تتغير بتغير التواتر :

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

-تغير 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 (3- IV): يوضح منحنى نيكويست لدارة مكافئة بسيطة

5.1.IV. ممانعة عناصر الدارة الكهربائية :

- ممانعة المقاومة :

فرق الكمون المطبق والتيار الناتج يكونان على توافق.

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

- ممانعة المكثفة C:

التيار الناتج على تربع متأخر بالنسبة لفرق الكمون المطبق بين طرفي مكثفة .

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

بالتعويض في العلاقة (12) نحصل على :

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

- ممانعة ذاتية L:

في الوشيعة يكون التيار الناتج على تربع متقدم بالنسبة لفرق الكمون المطبق بين طرفيها .

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

بالتعويض في العلاقة (12) نحصل على :

$$Z = 2\pi i f L \dots \dots \dots (19)$$

6.1.IV . ممانعة دائرة كهربائية :

- العناصر مربوطة على التسلسل :

ممانعة الدارة هي مجموع ممانعات عناصرها المكونة

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

حيث Z_i ممانعة العنصر الكهربائي (i) .

- العناصر مربوطة على التوازي :

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

IV.7.1. القياس التجريبي للممانعة الإلكتروليتية :

الأجهزة المستعملة :

- خلية إلكتروليتية بثلاث مساري (إلكترود العمل عبارة عن قطعة الفولاذ المدروس، الإلكترود الشاهد عبارة عن إلكترود من مادة البلاتين ذو مساحة 1cm^2 محتوى في غطاء زجاجي لتفادي ترسب الأوكسجين على سطحه و الإلكترود المرجعي من نوع الكالومال المشبع ECS).

- جهاز Potentiostat (P) (جهاز PGZ301 Voltalab 40 من شركة Tacussel مزود ببرنامج من نوع Voltmaster4).

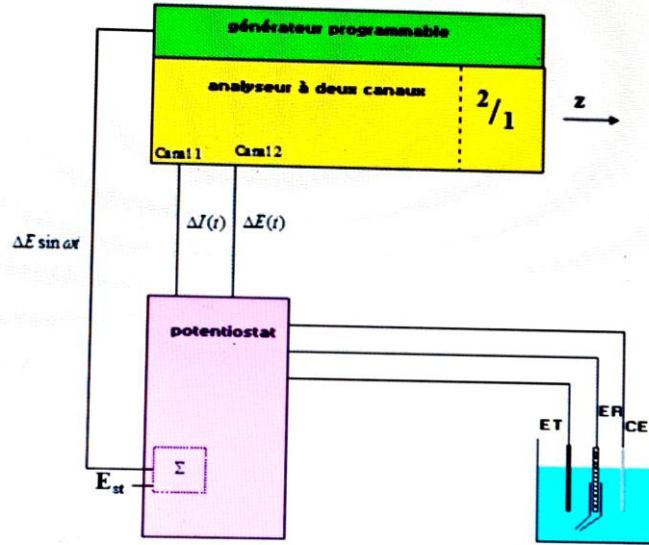
- مولد الاشارات (G) .

- محلل دوال الانتقال (TFA).

- جهاز كمبيوتر

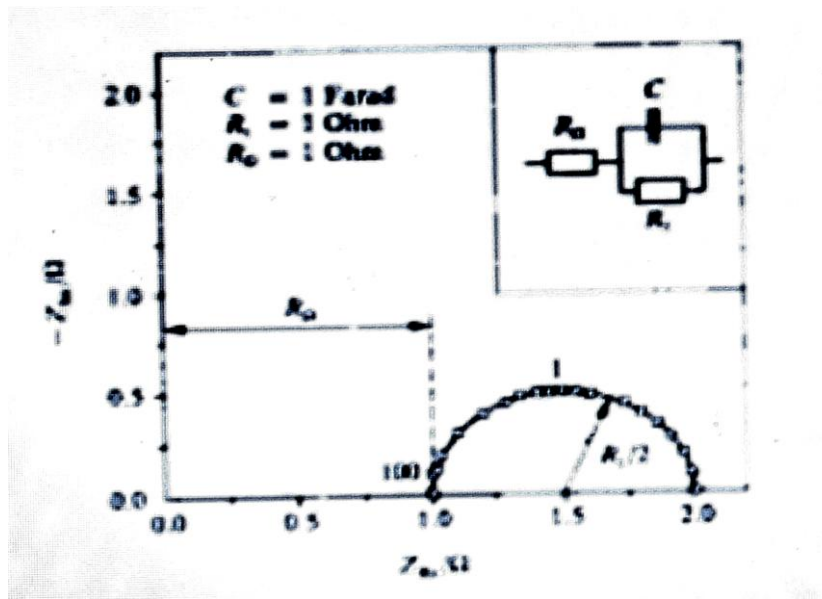
التركيبية المستعملة :

تركب الأجهزة السابقة كما يبين الشكل التالي :

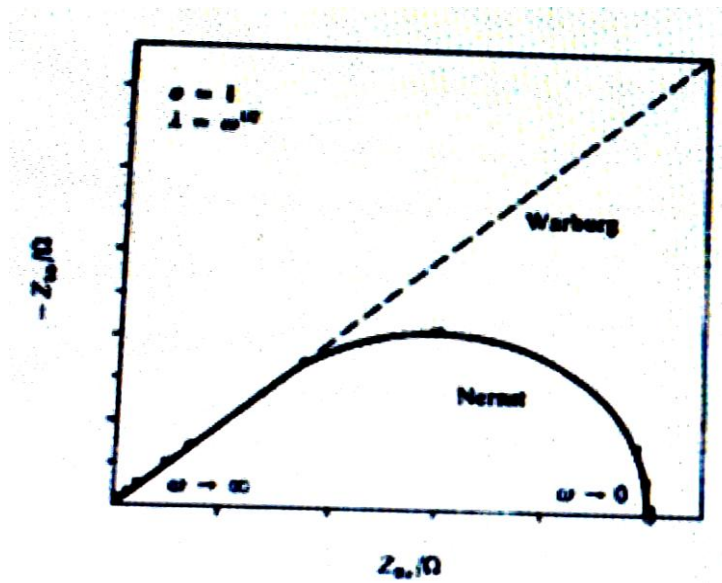


الشكل (4-IV) : يوضح تركيبية قياس الممانعة

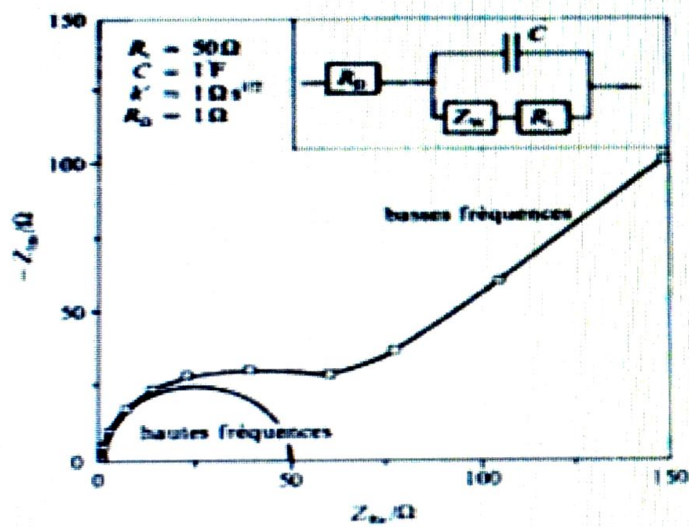
8.1.IV. أشكال لبعض منحنيات نيكويست :



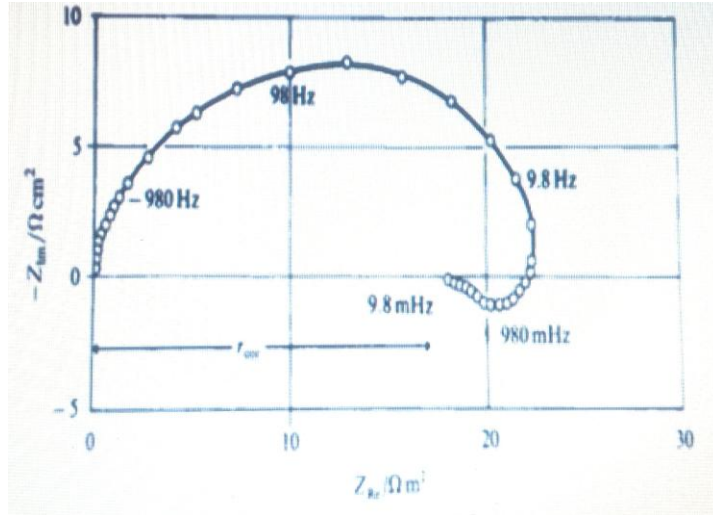
الشكل (5-IV): منحنى نيكويست لمركب مجهول



الشكل (6-IV) : منحني نيكويست لممانعة Warburg وممانعة Nernst



الشكل (7-IV) : منحني نيكويست لمركب مجهول



الشكل (8-IV): منحى نيكويست لالكترود الحديد في حمض الكبريت 0.5 M

9.1.IV. التطبيقات:

- تستخدم مطيافية الممانعة الكهروكيميائية في مجموعة واسعة من التطبيقات، في صناعة الطلاء والتغطية ، و لاكتشاف وجود التآكل. و لاكتشاف مسببات الأمراض الخطيرة مثل الإشريكية القولونية Escherichia coli ، السالمونيلا salmonella ، وخلايا الخميرة yeast cells إلخ .

- تستخدم مطيافية الممانعة الكهروكيميائية لتحليل وتوصيف المنتجات الغذائية المختلفة، مثل تقييم تفاعلات الأغذية مع العبوات المخزنة فيها، وتحليل مكونات الحليب، وتوصيف وتحديد نقطة التجمد لمزيج الآيس كريم، التحقق من نضوج وجودة الفواكه، وتحديد حموضة زيت الزيتون... إلخ .

- تعرف مطيافية الممانعة الكهروكيميائية في مجال مراقبة صحة الإنسان باسم تحليل الممانعة الكهربائية البيولوجية، وتستخدم لتقدير مكونات جسم الإنسان، بالإضافة إلى معايير مختلفة مثل إجمالي مياه الجسم، وكتلة الدهون في الجسم.

- يمكن استخدام التحليل الطيفي للممانعة الكهروكيميائية للحصول على استجابة التردد للبطاريات.
- تعتمد المستشعرات الطبية الحيوية العاملة في نطاق الموجات الصغيرة على مطيافية الممانعة الكهروكيميائية للكشف عن التغيرات في الخواص العازلة في نطاق ترددي معين.

2.IV. التحليل الفولطامتري الحلقي :

1.2.IV. تمهيد:

يعد الفولطامتري الحلقي نوع من القياسات الكهروكيميائية الجهدية الحركية. وبداية ظهور هذه التقنية كان في عام 1938 م عندما ذكره ووصفه Randles ، وفي هذه الطريقة يتم قياس التيار المتدفق بين الإلكترود العامل (الذي يتم مراقبة جهده بتوصيله بالإلكترود المرجع) والقطب المساعد وذلك تحت تحكم مقياس الجهد potentiostat ، ومن الفولتاموغرام يتم تقدير الجهود التي تحدث عندها العمليات الكهروكيميائية المختلفة [15].

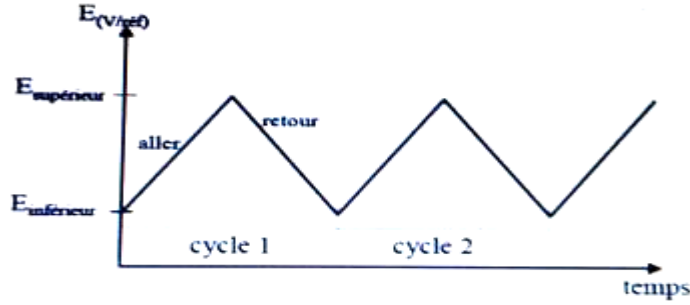
وتشبه تقنية الفولطامتر الحلقي الفولطامتر الخطي إلا أن في الفولطامتر الحلقي يبدأ المسح الجهدية من الجهد الابتدائي وحتى النهائي ثم يعود مرة أخرى بشكل عكسي من الجهد النهائي إلى الجهد الابتدائي ويسمى ذلك دورة أو حلقة ، حيث يتم التسجيل في الإتجاهين وبنفس السرعة ليسمح بعرض شامل للموجات الفولطامترية الإختزالية والتأكسدية [15].

2.2.IV. تعريف :

يعتبر التحليل الفولطامتري الحلقي من أكثر التقنيات المستخدمة في التحليل النوعي والتي تعطي معلومات عن التفاعلات الكهروكيميائية الحاصلة في الخلية. تعود أهمية هذا التحليل إلى قدرته على إعطاء معلومات هامة حول الحركيات الحرارية للعملية المسروية والحركيات المختلفة للانتقالات الإلكترونية أثناء التفاعل . ينجز التحليل الفولطامتري الحلقي عادة في بداية الدراسة التحليلية الكهروكيميائية وذلك للحصول على فكرة مبدئية لآلية التفاعل الحاصل في خلية التحليل .حيث يتضمن التحليل الحلقي مسح كموني خطي مطبق على المسرى العامل وهو مسرى الزئبق ذو القطرة المعلقة HMDE معطيا موجة كمونية مثلثية ,وأثناء المسح الكموني تقاس التيارات بتابعية الكمون المطبق على المسرى العامل وترسم التيارات الناتجة بدلالة تغيرات الكمون [8] .

3.2.IV. مبدأ التحليل الفولطامتري الحلقي :

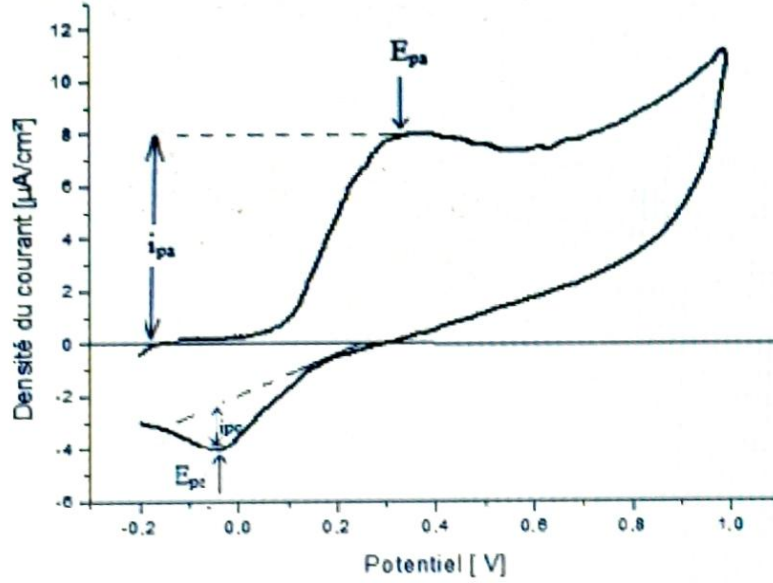
التحليل الفولطامتري الحلقي هو طريقة تحليلية كهربائية تعتمد على القياسات في ظل ظروف التحليل الكهربائي الدقيق الديناميكي (غير المترن). يمكن استخدام المنحنيات التي تم الحصول عليها (والتي تميز المحلول الإلكتروني) لتحديد طبيعة وتركيز الأنواع القابلة للأكسدة أو القابلة للاختزال الموجودة [16] .



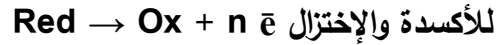
الشكل (IV-9) : يوضح منحنى تطور الكمونات كدالة للزمن في قياس الفولطامتر الحلقي

أثناء تطبيق الجهد، تتأكسد الأنواع النشطة كهربياً الموجودة على سطح القطب الكهربائي (أو تنقص) وتزيد شدة الأنود (أو الكاثود) إلى الحد الأقصى. وبالتالي فإن منحنيات (I-E) لها شكل قمم الشكل (IV-9). في الواقع، ينخفض تركيز الأنواع المستهلكة في سطح الإلكترود / المحلول الإلكتروليتي وتحت 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: $\text{Red} \rightarrow \text{Ox} + n \bar{e}$ ، مع وجود الأنواع المرجعة فقط في المحلول في بداية التجربة [16].



الشكل (IV-10) : يوضح الفولتاموغرام الحلقي النموذجي لعملية بسيطة عكوسة



4.2.IV. تفسير البيانات:

يتميز مخطط الفولتاموغرام الحلقي بالعديد من المعلومات المهمة. أربعة منها يمكن ملاحظتها ، كمونات الأكسدة (E_{pa}) والاختزال (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 [17].

تعطي دراسة منحنيات الشدة والجهد المسجلة، والتي تُعرف عادةً باسم التصوير الفولتاموغرام الحلقية، وصفاً لخصائص النظام المدروس. يجب النظر في ثلاث حالات:

- النظام العكوس:

يقال إن النظام عكوس إذا كان نقل الشحنة فيه سريعاً. العلاقة بين تركيز الأنواع النشطة كهربائياً على سطح القطب الكهربائي و كثافة تيار القمة المقابلة (i_{pa}) بواسطة معادلة (Randles-Sevcik) ، والتي تعطى عند 25 درجة مئوية:

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

- نظام غير عكوس:

بالنسبة إلى نظام غير عكوس تماماً ، يكون النقل الإلكتروني غير المتجانس بطيئاً وبالتالي لا تعد معادلة نرنست قابلة للتطبيق، يمكن إهمال التفاعل العكسي. يتم التعبير عن كثافة التيار كدالة لتركيز الأنواع النشطة كهربائياً بواسطة معادلة راندليس- سيفجيك التالية عند 25 درجة مئوية:

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

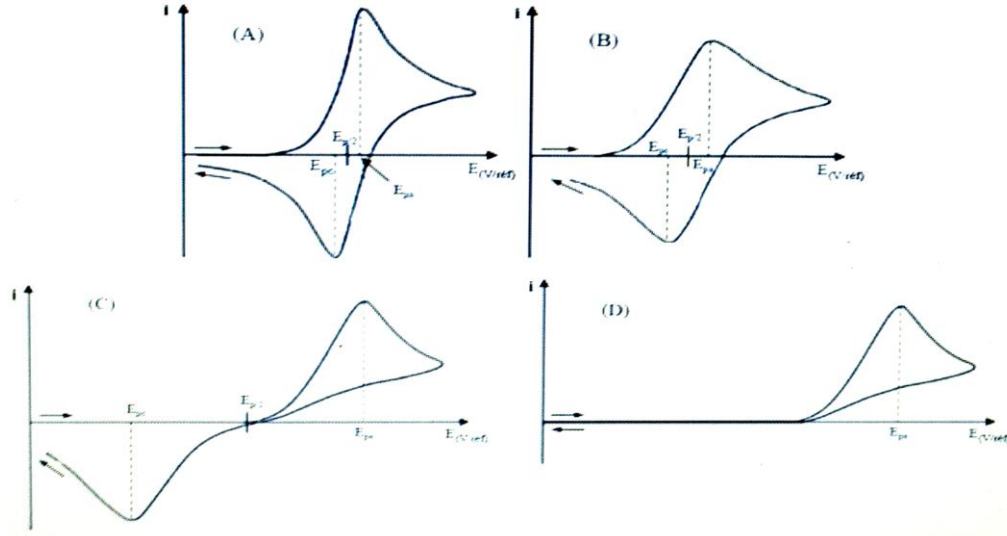
- نظام شبه عكوس :

تم تطوير التعبير الرياضي لتيار القمة لهذا النظام بواسطة ماتسودا و أياي ، 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 (IV-11) أدناه :



الشكل (IV - 11) : يوضح مخططات الفولتاموغرام الحلقية للأنظمة: عكوس سريع (A) ، شبه

عكوس سريع تقريباً (B) عكوس بطيء (C) غير عكوس تماماً (D)

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

5.2.IV. التطبيقات :

- تستعمل هذه الطريقة لتمثيل نظام الأكسدة والاختزال .
- يسمح بإعطاء معلومات حول عدد مراحل التفاعلات الكهروكيميائية المدروسة.
- يسمح بمعرفة ميكانيكية الانتقال الإلكتروني .
- دراسة الخواص الكهروكيميائية للمواد المراد تحليلها.
- البحث عن المواد المقاومة لصدأ (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 [18].

3.IV. التحليل الفولطامتري ذو الموجة المربعة (SWV):

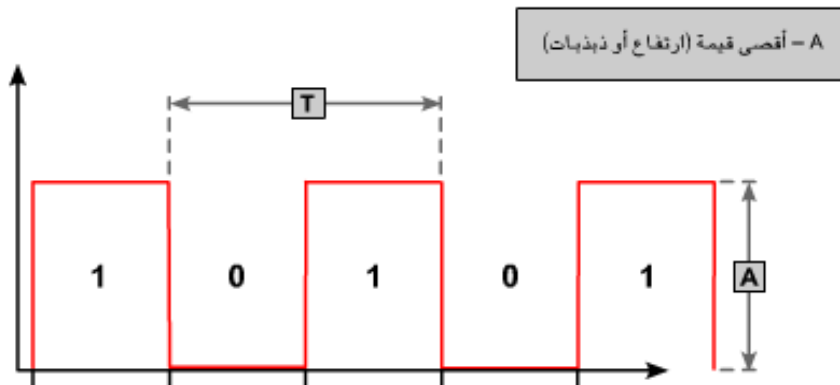
1.3.IV. تعريف الموجة المربعة (SW):

هي موجات دورية مثل الموجات الجيبية.

- إن الرسومات البيانية للموجات المربعة لا تتغير بشكل مستمر مع الوقت.
- تحتفظ الموجة المربعة بقيمة واحدة لبعض الوقت ثم تقوم بتغييرها فجأة إلى قيمة مختلفة.
- يتم الاحتفاظ بهذه القيمة لبعض الوقت، ثم يتم تغييرها بشكل سريع مرة أخرى إلى القيمة الأصلية.

- تمثل الموجات المربعة الإشارات الرقمية، أو الذبذبات. ويمكن وصف الموجات المربعة

حسب المدى، والفترة، والتردد مثل كافة الموجات [19].



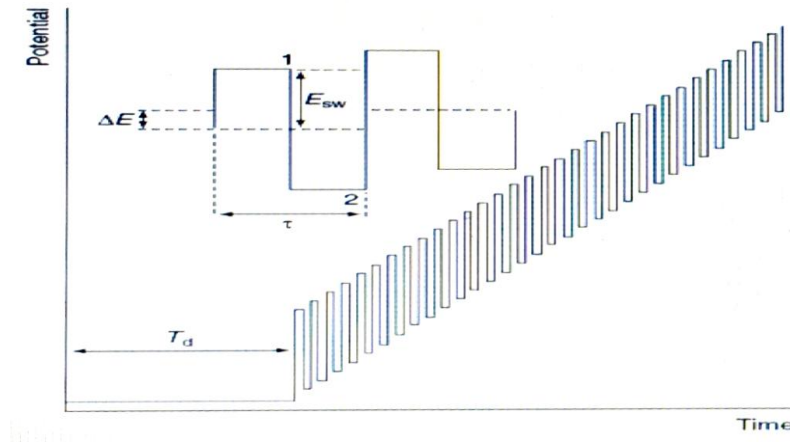
الشكل (IV-12) : يوضح شكل الموجات المربعة

2.3.IV. تعريف SWV :

الفولطامتري ذو الموجة المربعة هو تقنية كهروكيميائية قوية يمكن تطبيقها في كل من القياسات الكهروحرارية والتحليلية [20]. ذو حساسية عالية كما يوفر دقة أفضل من الفولطامتري الحلقي أو الفولطامتري النبضي الطبيعي. لهذه الأسباب، قد تكون الفولطامتري ذو الموجة المربعة هي الطريقة المفضلة للأنظمة ذات التراكيز المنخفضة من المواد النشطة كهربيًا أو ذات الإشارات المتداخلة [21,22].

3.3.IV. الوصف والمبدأ:

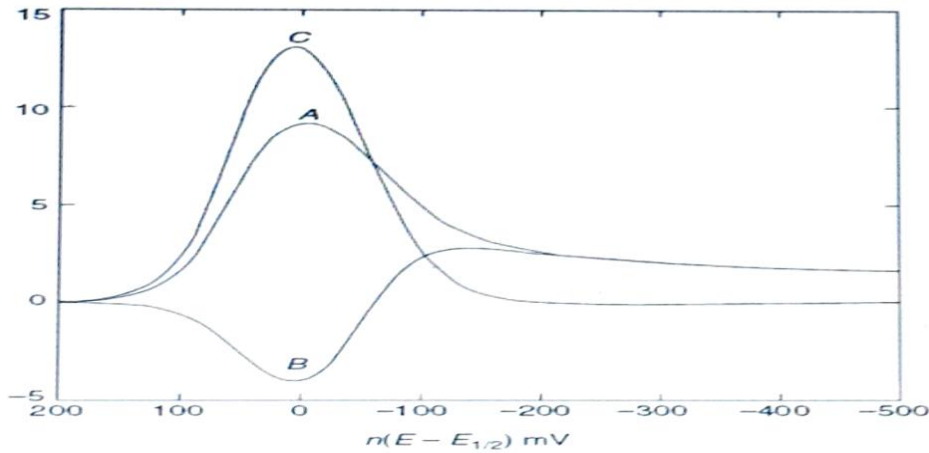
يعد التحليل الفولطامتري ذو الموجة المربعة طريقة تفاضلية مطبقة لساعات كمونية كبيرة خلال زمن القياس وشكل الموجة الناتج يتألف من موجة مربعة متناظرة ومتراكبة على قاعدة متدرجة للكمون المطبق على المسرى العامل . كما هو موضح في الشكل رقم (13-IV) [8] .



الشكل (13-IV) : الموجة المربعة ممثلة بسعة النبضة E_{sw} ، ارتفاع الخطوة الكمونية ΔE ، مدة

الموجة المربعة T ، زمن الإعاقه T_d ، وزمن قياس التيار الأول والثاني 1 و 2 .

يقاس التيار مرتين خلال الدور الواحد للموجة المربعة ، المرة الأولى عند نهاية النبضة المباشرة t_1 ، والثانية عند نهاية النبضة العكوسة t_2 . عندما يكون تعديل السعة كبير في الموجة المربعة ، عندها تتسبب النبضات العكوسة بحدوث التفاعل العكسي للمادة . يرسم الفرق بين التيارين بدلالة تدرج الكمون ليعطي قمة تفاضلية . يوضح الشكل رقم (14-IV) التيار المباشر والعكسي والتيار المحصل لهما لنظام redox عكوس .



الشكل (14-IV): يوضح منحنى الفولطامتري ذو الموجة المربعة

حيث:

(A) يمثل التيار المباشر

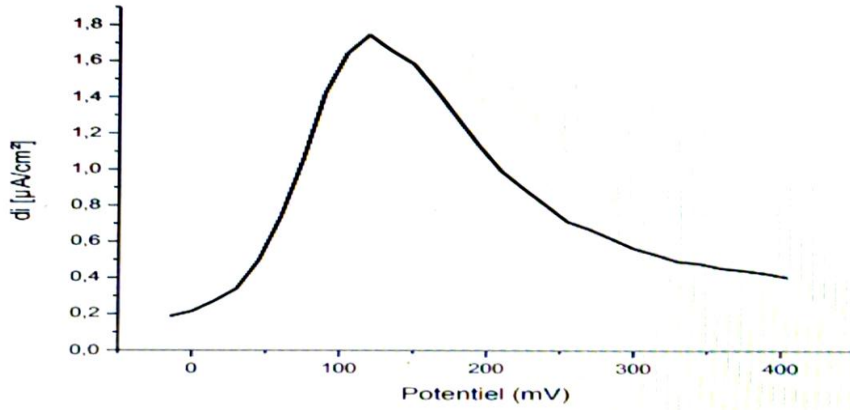
(B) يمثل التيار العكسي

(C) يمثل التيار المحصل

نلاحظ من الشكل السابق أن التيار المحصل له 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)

وبالمقارنة بين كل من 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 الثنائيات العكوسة و 3.3 مرة من أجل الثنائيات اللاعكوسة من التيار الناتج عن الطريقة الثانية .

في منحنى الأبعاد للتيار الصافي في الشكل (IV-15) يكون شكل ذروة الفولتاموغرام الناتج متماثلاً حول كمون نصف الموجة ، ويتناسب تيار الذروة مع التركيز [17].



الشكل (IV-15) : يوضح فولتاموغرام الموجة المربعة

يمكن حساب تيار الذروة الصافي بالعلاقة التالية:

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

حيث: n هو عدد الإلكترونات ، f هو ثابت فاراداي ، S هو مساحة القطب ، C هو تركيز النوعين Ox أو Red و D هو معامل الانتشار لنوع Ox أو Red ، f هو تردد الموجة المربعة و E هو كمون نصف الموجة للتفاعل، استجابة صافي الأبعاد $\Delta \phi_p$ و هي دالة E_{sw} هي سعة الموجة المربعة و ΔE هي فرق الجهد [23] .

4.3.IV. مميزات التحليل الفولطامتري ذو الموجة المربعة:

إن الميزة الرئيسية في التحليل الفولطامتري ذو الموجة المربعة هي سرعته والتي تعتمد على كل من التردد f ارتفاع الخطوة الكمونية ΔES و التردد $f=50\text{Hz}$ ، عندها تصبح سرعة المسح 0.5 V.S^{-1} و كنتيجة لذلك فإن زمن التحليل يصبح أقصر ويتم الحصول على بولاروغرام مكتمل خلال ثوان معدودة مقارنة مع الزمن الذي يستغرقه التحليل الاستقطابي النبضي التفاضلي وهو بحوالي 2-3 min. ونظرا لسرعة المسح الكبيرة التي يتميز بها هذا التحليل فإن البولاروغرام ينجز باستخدام قطرة زئبق وحيدة أي يجرى التحليل على مسرى قطرة الزئبق المعلقة HMED ، خلافا لما هو عليه الحال في تقنيات نبضية أخرى والتي تستهلك العديد من قطرات الزئبق للحصول على حساسية أفضل [8].

5.3.IV. تطبيقاتها :

للتحليل الفولطامتري ذو الموجة المربعة تطبيقات عديدة منها [23] :

- يعتبر وسيلة سريعة للتحديد النوعي والكمي للتحليل حتى عند التراكيز المنخفضة في المحلول.
- يمكن استخدام التحليل الفولطامتري بالموجة المربعة لإجراء تجربة أسرع بكثير من تقنيات النبضات العادية والتفاضلية ، والتي تعمل عادةً بمعدلات مسح تتراوح من 1mv/s إلى 10 mv/s . تستخدم هذه الطريقة معدلات مسح تصل إلى 1 v/s أو أسرع ، مما يسمح بتحديد أسرع بكثير حيث يمكن إجراء تجربة نموذجية تتطلب ثلاث دقائق بتقنيات النبض الطبيعي أو التفاضلي في غضون ثوانٍ بواسطة قياس الجهد بالموجة المربعة.

-
- يعتبر تطبيق SWV واسع الانتشار ، ويرجع ذلك أساسًا إلى حساسيته العالية للتفاعلات المحصورة على سطح الأقطاب الكهربائية.
- تم تطبيق قياس جهد الموجة المربعة في العديد من القياسات الكهروكيميائية والتحليلية الكهربية. بصرف النظر عن التحقيق في حركية نقل الشحنة لأيونات الزنك الذائبة والأنواع العضوية الممتزة ، فقد تم تحليل آليات تفاعلات الأكسدة والاختزال لمجموعات التيتانيوم والحديد والمعادن الممتزة.
- تعمل SWV على تحسين الحساسية ليس فقط عن طريق زيادة نسبة التيار الفارادي / التيار السعوي ولكن أيضًا عن طريق اختزال زمن القياس.

الفصل الخامس :

دراسة مقارنة للطرق

الكهروكيميائية في دراسات

سابقة

1.7. كشف وتحديد تراكيز متبقيات المبيدات في الحليب بطريقة الفولطامتري ذو

الموجة المربعة (2015) الوادي [24]:

1.1.7. مقدمة :

تم القيام بكشف وتحديد تراكيز متبقيات المبيدات في الحليب التجاري بمخبر تثمين وتكنولوجيا الموارد الصحراوية (VTRS) بجامعة الوادي ، بطريقة الفولطامتري ذو الموجة المربعة (SWV) ، حيث تم إستخدام عينات من الحليب الطبيعي (البقر والماعز) من مناطق مختلفة في الولاية و القيام بدراسة المبيدات الأكثر إستعمالا في المنطقة: سنكورات (Sancorat)، شيربا (Shirpa) و اسييلان (Aceplan).

2.1.7. الهدف :

معرفة مدى صلاحية (دقتها ، حساسيتها ، سرعتها و إنتقائيتها... إلخ) الطريقة المستعملة في الكشف عن تراكيز متبقيات المبيد في الحليب التجاري .

3.1.7. طريقة العمل :

تم أولا دراسة السلوك الكهروكيميائي لكل عينات المبيد المستهدفة عند درجة حموضة pH=4.6 و درجة حرارة 25° مئوية ، وذلك لأن مبيد سنكورات يعطي إستجابة كهروكيميائية قصوى عند هذه الدرجة من الحموضة .

بعد تحضير محاليل المبيدات يتم القيام بدراستها كهروكيميائياً فنتحصل على منحنيات (فولتاموغرامات) الموجة المربعة المتعلقة بالوسط المختار وفق الشروط المتبعة لكل القياسات الكهروكيميائية .

تم ثانياً القيام بدراسة عينات الحليب في نفس الوسط الذي فيه المبيدات عند $pH=4.6$ و درجة حرارة 25° مئوية فنتحصل على منحنيات الموجة المربعة .

وفي الأخير تم تحديد تركيز متبقي مبيد سنكورات في عينات الحليب المستهدفة .

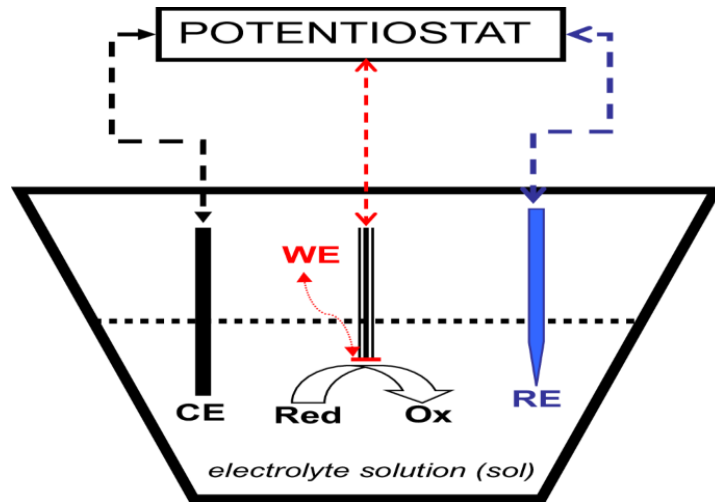
1.3.1.V. وصف لمكونات الجهاز الأساسية (VOLTALAB 40) :

تم إجراء كل القياسات الفولتامترية للموجة المربعة (SWV) بمخبر تثمين وتكنولوجيا الموارد الصحراوية (VTRS) بجامعة الوادي باستخدام (VOLTALAB 40) موصول بجهاز حاسوب مزود ببرنامج Voltmaster 4 وأيضاً بالإستعانة ببرنامجين Originalab8 و Excel . ويتكون هذا الجهاز من خلية زجاجية ، تحتوي على غطاء به خمس فتحات لإدخال الألكترود المرجعي ، الكترود العمل والمساعد ، الفتحان الباقيتان لإدخال الملحقات كمحرار ومدخل الأزوت .

1.3.1.V. الأقطاب :

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

قطب العمل : وهو عبارة عن اسطوانة من الكربون الزجاجي قطرها 3مم، 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 0.5 سم ووظيفته غلق الدارة واتمام دائرة نظام الاقطاب الثلاثة .



الشكل (1- V): يوضح التركيب التجريبي لجهاز الفولطامتري ذو الموجة المربعة

1. V . 4. النتيجة التي تم التوصل إليها في هذه الدراسة :

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

2.7. تقدير كمية المركبات الفينولية والفلافونيدية لمستخلصات الجزء اللحمي لثمار

نخيل التمر ثم دراسة فعاليتها المضادة للأكسدة عن طريق اختبار جذر ال O_2^-

باستعمال طريقة الفولطامتري الحلقي (2018) ورقلة [25] :

1.2.7. مقدمة :

تعتمد هذه الدراسة في إطار تثمين بعض تمر منطقة وادي ريغ وتم التركيز على دراسة لحماية
لخمس أصناف من التمر الموجودة والمشهورة في هذه المنطقة وهي: Gh ، Cht ، DB ، Tns ،
و Tnb. وذلك بتقدير المحتوى الكلي للفينولات والفلافونيدات لهذه المستخلصات وتقييم الفعالية
المضادة للأكسدة بالطريقة الكهروكيميائية بإستعمال الفولطامتري الحلقي.

2.2.7. الهدف :

تم إستعمال تقنية الفولطامتري الحلقي لتقدير فعالية المستخلصات في كسح جذر ال O_2^- .

3.2.7. طريقة العمل :

تمت دراسة السلوك الكهروكيميائي للنظام (O_2/O_2^{*-}) بإستعمال الفولطامتري الحلقي في وسط
عضوي هو DMF، وفي وجود ملح (Bu_4NPF_6) بتركيز 0.1M وذلك على مسرى من الكربون
الزجاجي ذو القطر 3mm ، أما المسرى المرجعي فهو عبارة عن مسرى الكالومال المشبع
بكلوريد البوتاسيوم . قمنا بتحديد مجال الكهروفعالية لأكسدة وإرجاع الأكسجين على قطب
الكربون الزجاجي ، حيث حدد مجال المسح من (0V إلى -1.6V) وسرعة المسح $0.1Vs^{-1}$ -
في النظام المغلق ، يتم تشبييع الخلية بالأكسجين فائق النقاوة عن طريق الفوران لمدة 15 دقيقة.

2.7. 3. 1. وصف لمكونات الجهاز الأساسية :

لدراسة السلوك الكهروكيميائي المضاد للأوكسدة إستعملنا جهاز Potentionstat من نوع

Volta Master 4 PGZ301 متصل من جهة بجهاز كمبيوتر مزود ببرنامج 4

لمعالجة النتائج باستعمال طريقة الفولطامتري الحلقي.

2.7. 3. 2. الخلية والأقطاب:

الجهاز المستخدم متصل من جهة أخرى بخلية زجاجية ذات حجم 25ml مزودة بغطاء يحتوي

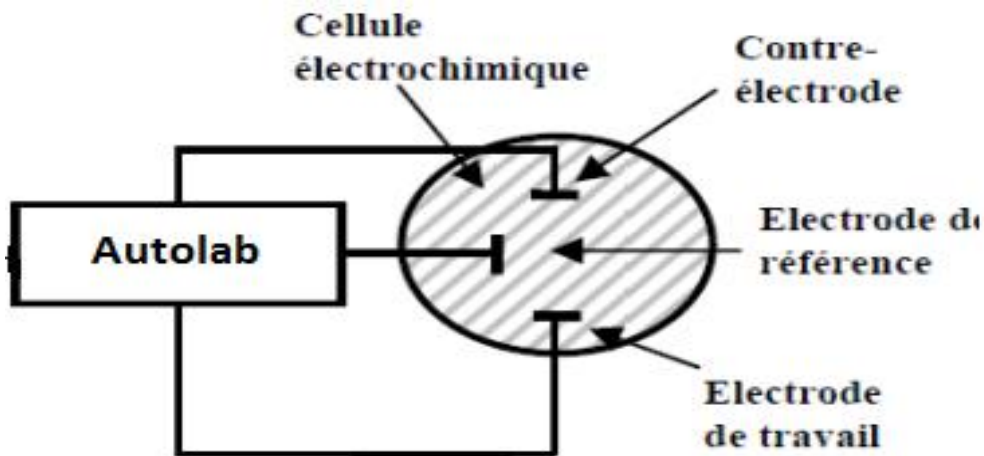
على خمس ثقوب ، ثلاثة تسمح بدخول المساري (المرجعي ، المساعد والعمل) والرابع لتزويد

الوسط بالأكسجين والذي نطبق عليه تيار للحصول على جذر O_2^{*-} ، والخامس خاص بإضافة

المستخلصات المراد دراستها بواسطة حقنة. حيث استخدم مسرى الكالوميل المشبع (SCE)

كمسرى مرجعي ، سلك البلاتين كمسرى مساعد ومسرى الكربون الزجاجي ($\varnothing=3mm$) كمسرى

عمل .



الشكل (2-7) : يوضح مخطط التركيب التجريبي المستخدم في الفولطامتري الحلقي .

4.2.V. النتيجة التي تم التوصل إليها في هذه الدراسة :

أظهرت النتائج القدرة العالية لمستخلص الـ Methanol / H₂O صنف شتاية (Cht) في كسح جذر الـ O²⁻* مقارنة بالمستخلصات الأخرى وبناء على هذه النتائج يمكن إعتبار مستخلصات أصناف التمور المدروسة غنية نوعا ما بالمركبات المضادة للأكسدة خاصة صنف Cht وهو صنف نادر.

3.V. الخلاصة :

من خلال هذه الدراسات السابقة تبين أن الهدف من طريقة SWV هو دراسة وفصل كميات العينة بطريقة أدق وذلك في التراكيز المنخفضة، أما طريقة CV فتهدف لدراسة و تحديد كمون العينة المجهولة وتركيز العناصر المؤكسدة والمرجعة كما أن الفولطامتري ذو الموجة المربعة أكثر دقة من الفولطامتري الحلقي .

قائمة المراجع

المراجع بالعربية :

- [2] أ.د. عبد العليم سليمان. أ. د. فاطمة حافظ كمال. أساسيات الكيمياء الفيزيائية.
- [3] د. عبد الله محمود أبو الكباش. كتاب الكيمياء التحليلية (المفاهيم الأساسية في التحليل التقليدي والآلي) . قسم الكيمياء جامعة الملك فهد للبترول والمعادن .
- [4] كتاب طرق التحليل الكهروكيميائي . تخصص تقنية مختبرات كيميائية للمؤسسة العامة للتعليم الفني والتطوير المهني . المملكة العربية السعودية .
- [5] أ.كريمة عبد الإله محمود محمد ، مقترح في العلوم قائم على مبادئ الكيمياء الخضراء وتطبيقاتها لتنمية الوعي بالاستدامة البيئية والتفكير الإيجابي لدى تلاميذ المرحلة الإعدادية . الغردقة جامعة جنوب الوادي . مصر .
- [6] د. جمال الدين طنطاوي، د.نبيل منصور، د.عبد السلام مرعي ،د.عواطف خميس، د. محمود أبو الغمام . أسس التحليل الدقيق . كلية الزراعة . جامعة الإسكندرية . دار الكتب الجامعية .
- [8] صفاء علولو،(2013) . بحث التحليل الفولطامتري النبضي لبعض مضادات السكري في مستحضراتها الصيدلانية مذكرة دكتوراه في الكيمياء التحليلية . كلية العلوم بجامعة حلب .
- [10] د.دقموش مسعودة .(2015-2016) . مقدمة في دراسة التآكل . كيمياء مطبقة . جامعة قاصدي مرباح . ورقلة .ص49.
- [11] محاضرة الطرائق الجهدية (الكمونية) . مقرر تحليل آلي . كلية الصيدلة بجامعة الشام الخاصة.
- [12] كتاب الكيمياء التحليلية . بعض الأسس النظرية لطرق التحليل الآلي . جامعة الملك عبد العزيز .
- [13] محاضرة طرائق التحليل الكولومتري والوزني . مقرر تحليل آلي . كلية الصيدلة بجامعة الشام الخاصة.
- [24] طهراوي خديجة ورحال نسرين .(2014-2015) .تحديد متبقيات المبيد في الحليب التجاري بإستعمال تقنية فولطامتري الموجة المربعة .مذكرة ماستر أكاديمي في الكيمياء العضوية التحليلية . جامعة الوادي .

[25] بن ساسي شيماء .(2017-2018). تقييم الفعالية المضادة للأكسدة والمضادة للبيكتريا في المركبات الفينولية لبعض أصناف التمور من منطقة وادي ريغ بطرق مختلفة. مذكرة دكتوراه ل.م.د في كيمياء التحاليل الفيزيوكيميائية و فعالية العينات الجزيئية . جامعة قاصدي مرباح .ورقلة .

المراجع باللاتينية :

[1] Harris, William , Levey, Judith, eds. (1975). The New Columbia Encyclopedia (4th . ed.) , New York City, Columbia University. p 155. ISBN 978-0-231035-729

[7] 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.

[9]D.J.G.Ives, G.J.Janz, (1961)." Référence Electrodes . Theory and Practice " Academic Press .

[14] Landolt D,(1993).Traité des matériaux, Corrosion et chimie des surfaces des métaux, Presse Polytechniques et Universitaires romandes pp 496; 14.15.492.

[15] Jean-Louis Bugot ,Méthodes électrochimiques d'analyse.

[16] F. Bedioui ,(1999). Voltampérométrie sur électrode solide.

Introduction, Technique de l'ingénieur.

[17] J. Wang ,(2006). Analytical Electrochemistry, John Wiley and Sons, Inc. Canada. p 29,32, 80,81,82.

[18] C. G. Granqvist , (2002). Handbook of Inorganic Electrochromic Materials, Elsevier Science B.V. Amsterdam. p 95.

[19] F.Scholz ,Square – Wave Voltammetry (theory and Application).

[20] F.Scholz, V. Mirčeski, Š.Komorsky-Lovrić, M. Lovrić , (2007). Square-Wave Voltammetry: Theory and Application, Springer-Verlag Berlin. Heiderlberg. p 1.

[21] J.F. Rusling, T.F. Kumosinski, (1996). Nonlinear Computer Modeling of Chemical and Biochemical Data, Academic Press, INC. London. p 201.

[22] P. N. Bartlett, (2008). Bioelectrochemistry: Fundamentals, Experimental Techniques and Applications, John Wiley and Sons Ltd. England. p 61,62.

[23] F. Scholz, (2010). Electroanalytical Methods: Guide to Experiments and Applications, Springer-Verlag Berlin. Heidelberg. p 121,123,125.

المخلص

إن اختيار طريقة التحليل تستند على اعتبارات معينة منها السرعة والدقة.... إلخ، والنجاح أو الفشل يعتمد على الإختيار المناسب للطريقة ومؤخرا أصبح الباحثون يعتمدون على الطرق الكهروكيميائية والتي تهدف الى الكشف عن وجود مركبات أو عناصر بحساسية عالية بأقل خطورة على الإنسان والبيئة. حيث تعتبر من الطرق الأكثر نجاعة ودقة عند إجراء التفاعلات .

تم في هذه المذكرة دراسة الطرق الكهروكيميائية حيث قمنا أولا بدراسة الطرق الجهدية والهدف منها قياس الرقم الهيدروجيني وتقدير تركيز المواد ، ثانيا الطرق الإلكتروليتية وهي التحليل الوزني الكهربائي والهدف منها تحليل العناصر التي تختزل بسهولة وكذلك تحليل العناصر التي جهد تفككها متقارب أما الطريقة الكولوميتريية فتهدف إلى تحليل المركبات الغير العضوية وبعض المركبات العضوية باستخدام مهبط الزئبق ، ثالثا الطرق غير المستقرة والتي تشمل مطيافية الممانعة الكهروكيميائية وتهدف إلى اكتشاف وجود التآكل... إلخ وطريقة الفولطامتري الحلقي وتهدف إلى دراسة الخواص الكيميائية للمواد المراد تحليلها وأخيرا طريقة الفولطامتري ذو الموجة المربعة والهدف منها سرعة التحديد النوعي والكمي للتحليل في التراكيز المنخفضة .

الكلمات المفتاحية : الإلكترود ، الإلكتروليت، الخلايا الكهروكيميائية ، الطرق الكهروكيميائية ، الكمون ، الفولطامتري.

abstract

The choice of method of analysis is based on certain considerations, including speed, accuracy, etc., and success or failure depends on the appropriate choice of method. Recently, researchers have become dependent on electrochemical methods, which aim to detect the presence of compounds or elements with high sensitivity with less danger to humans and the environment. It is considered one of the most effective and accurate methods when conducting interactions.

In this note, the electrochemical methods were studied, where we first studied the potentiometric methods, the aim of which is to measure the pH and estimate the concentration of materials, and secondly, the electrolytic methods, which are electrogravimetric analysis, the aim of which is to analyze the elements that are easily reduced, as well as the analysis of the elements whose dissociation effort is close. Inorganic and some organic compounds using a mercury cathode, third, unstable methods, which include electrochemical impedance spectroscopy, which aims to detect the presence of corrosion ... etc., and the cyclic voltammetric method, which aims to study the chemical properties of the materials to be analyzed, and finally the square-wave voltammetric method, which aims to speed up qualitative and quantitative determination. for analysis at low concentrations.

Key words: electrode, electrolyte, electrochemical cells, electrochemical methods, potential, voltammetry.