

فصل ۱۸

روشهای الکترووژنی و کولن سنجی

Amirhossein zaernia

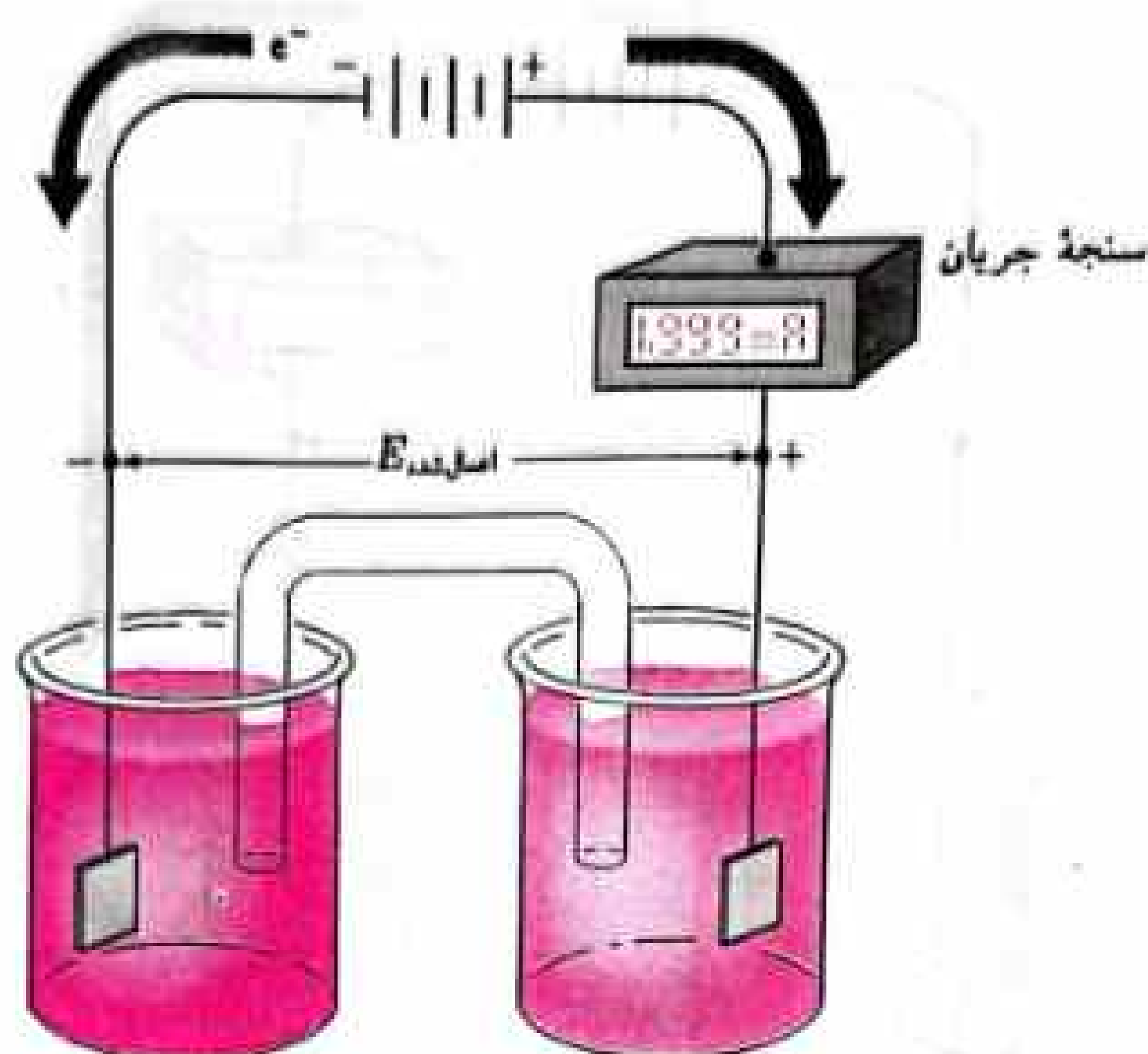
در این فصل دو روش الکتروآنالیتیکی در ارتباط با یکدیگر را شرح می‌دهیم: الکترووژنی و کولن سنجی. در هر دو روش، برقکافت برای مدت طولانی کافی انجام می‌شود تا مطمئن شویم که آنالیت به‌طور کامل به یک محصول تک با ترکیب معلوم اکسیده یا کاهش داده شده است. در روش الکترووژنی، محصول به صورت یک رسوب روی یکی از الکترودها (الکتروود کار) وزن می‌شود. در روش کولن سنجی، مقدار الکترونهاي مورد نیاز برای کامل شدن برقکافت اندازه‌گیری می‌شود [۱].

الکترووژنی و کولن سنجی در بین دقیقترین و صحیحترین روشهای موجود در دسترس شیمیدان قرار دارند و از حساسیت و سرعت متوسطی برخوردارند. مانند روش وزنی، این روشها به درجه‌بندی اولیه در برابر استانداردها نیازی ندارند، زیرا رابطه‌ی عاملی بین کمیت اندازه‌گیری شده و غلظت آنالیت را می‌توان از داده‌های نظری و وزنهای اتمی به دست آورد.

الکترووژنی و کولن سنجی با پتانسیل سنجی این تفاوت را دارند که این روشها به شدت جریان قابل توجهی طی فرایند تجزیه‌ای نیاز دارند. در مقابل، اندازه‌گیریهای پتانسیل سنجی در شرایط اساساً شدت جریان صفر انجام می‌شوند. هنگامی که شدت جریانی در یک سلول الکتروشیمیایی برقرار است، پتانسیل سلول دیگر برابر با تفاوت بین پتانسیلهای الکتروودی کاتد و آنود نخواهد بود. پدیده‌های دیگر به اعمال پتانسیلهای بزرگتری از پتانسیل نظری برای یک سلول الکترولیتی و ظهور پتانسیلهای کوچکتری از پتانسیل نظری در سلول گالوانی نیاز دارند. پیش از توضیحات دیگر، باید این پدیده‌ها را به‌طور کامل بررسی کنیم.

۱۸ الف اثر جریان بر پتانسیل سلول

سلول الکترولیتی نشان داده شده در شکل ۱۸-۱ را در نظر بگیرید. یک ولتاژ E به سلول طوری اعمال می‌شود که $E_{\text{سلول}}$ و $E_{\text{کاتد}}$ قطبیهای متفاوتی داشته باشند. یک سنج جریان در مدار قرار داده می‌شود تا بزرگی و جهت هر جریانی را در سلول نشان دهد. جریان I در مدار تنها هنگامی در جهت نشان داده شده خواهد بود که $E_{\text{کاتد}} > E_{$



شکل ۱۸-۱ یک سلول الکترولیتی با سنجهای برای اندازهگیری جریان طی برقکافت.

اگر قرار است جریانی در سلول الکترولیتی برقرار باشد، لازم است که $E_{سلول} > E_{استند}$.

هنگامی یک سلول گالوانی جریانی تولید می‌کند که $E_{سلول} < E_{خوبی}$.

زمانی که جریانی برقرار است، پتانسیل سلول کمتر از پتانسیل ترمودینامیکی خواهد بود، زیرا یکی یا بیشتر از سه پدیده زیر عمل می‌کند: افت IR ، قطبش غلظتی و قطبش سینتیکی. پتانسیل سلول گالوانی نیز هنگام برقراری جریان تغییر می‌کند. در اینجا، افت IR ، قطبش غلظتی و/یا قطبش سینتیکی باعث می‌شوند که پتانسیل خروجی کمتر از پتانسیل ترمودینامیکی گردد.

۱۸ الف-۱ پتانسیل اهمی: افت IR

سلولهای الکتروشیمیایی مانند رساناهای فلزی در برابر جریان بار مقاومت می‌کنند. در هر دو نوع رسانا، قانون اهم اثر این مقاومت را تشریح می‌کند. حاصلضرب مقاومت R سلول به اهم (Ω) و جریان I به آمپر (A) پتانسیل اهمی یا افت IR سلول نامیده می‌شود. در شکل ۱۸-۲ مقاومت R به کار گرفته شده است تا مقاومت سلول در مدار را به نمایش بگذارد. چنانچه با $E_{سلول} = E_{استند} (I = 0)$ شروع کنیم و به تدریج $E_{استند}$ را زیاد نماییم، جریان کوچکی در مدار ظاهر می‌شود. جریان از درون مقاومت سلول R به یک افت پتانسیل IR - ولت منجر می‌شود. به عبارت دیگر، پتانسیل اعمال شده باید به اندازه IR - ولت از پتانسیل نظری سلول بزرگتر باشد. به همین نحو، هنگامی که جریان I آمپر به وسیله یک سلول گالوانی با مقاومت R اهم تولید

