

الفصل التاسع

قياس الأس الهيدروجيني

09th Chapter

Measurement of pH

الفصل التاسع : قياس الأس الهيدروجيني

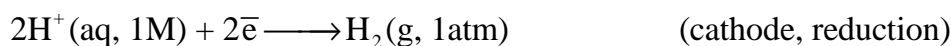
إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزازي

الفصل التاسع

قياس الأس الهيدروجيني

Measurement of pH

تركيز أيونات (H^+) في محلول يمكن قياسه باستخدام مفاهيم خلية التركيز. تأمل خلية تتألف من نصف تفاعل خلية H_2/H^+ . ومنطقة المهبط تحوي قطب هيدروجين قياسي، ومنطقة المصعد تحوي نفس القطب في اتصال مع محلول (H^+) مجهول التركيز. إن نصف تفاعلات الخلية والتفاعل الكلي الذي يمكن أن يحدث هو :



الجهد القياسي للخلية سيكون صفراً ($E^\circ = 0$) بسبب أن القطبين متشابهين، ونظراً لأن نصفي الخلية لهما تركيز مختلف لذلك فإن جهد الخلية (E_{cell}) لا يكون صفراً.

الفصل التاسع : قياس الأس الهيدروجيني

إعداد / د. عمر بن عبد الله الهزازي

ولتحليل الخلية أكثر نستخدم معادلة نيرنست (حيث $z = 2$):

$$E_{\text{cell}} = E_{\text{cell}}^{\circ} - \frac{0.0592}{2} \log \frac{[\text{H}^+]_{\text{unknown}}^2}{[\text{H}^+]_{\text{standard}}^2}$$

$$[\text{H}^+]_{\text{standard}} = 1 \text{ M and } E_{\text{cell}}^{\circ} = 0, \text{ so}$$

$$E_{\text{cell}} = -\frac{0.0592}{2} \log [\text{H}^+]_{\text{unknown}}^2$$

since $\log x^2 = 2 \log x$,

$$E_{\text{cell}} = \frac{-0.0592}{2} \times 2 \log [\text{H}^+]_{\text{unknown}}$$

$$E_{\text{cell}} = -0.0592 \times \log [\text{H}^+]_{\text{unknown}}$$

Because $-\log [\text{H}^+] = \text{pH}$, the final expression is:

$$E_{\text{cell}} = 0.0592 \times [-\log [\text{H}^+]_{\text{unknown}}]$$

$$E_{\text{cell}} = 0.0592 \text{ pH}$$

Therefore, by measuring E_{cell} , $\text{pH}_{\text{unknown}}$ can be measured.

حيث :

$$\text{pH}_{\text{unknown}} = \frac{E_{\text{cell}}}{0.0592}$$

مثال (٩-١)

لديك خلية تركيز تتألف من قطبي هيدروجين، والتي يمكن استخدامها لقياس pH. أحد نصفي الخلية يتألف من قطب الهيدروجين القياسي، والآخر مع اتصال مع محلول له pH مجهولة. فإذا كان (H^+) المجهول أقل من (1.0 M) (وهذا صحيح بشكل عام)، لذلك فإن الإختزال سيتم عند القطب القياسي ويكون هو المهبط، والأكسدة

الفصل التاسع : قياس الأس الهيدروجيني

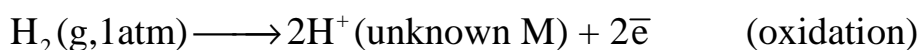
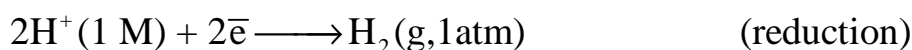
إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزازي

ستحدث في قطب الهيدروجين الغير قياسي ويكون هو المصعد. فإذا كان جهد الخلية المقاس (0.366 V).

احسب (pH) للمحلول المجهول عند درجة حرارة 25 °C ؟

الحل

نكتب أولاً نصفي التفاعل والتفاعل الكلي للخلية على النحو التالي :



وبتطبيق معادلة نيرنست عند درجة حرارة (25 °C) :

$$E_{\text{cell}} = - \frac{0.0592}{2} \log \frac{[\text{H}^+]_{\text{unknown}}^2}{[\text{H}^+]^2}$$

$$0.366 = - \frac{0.0592}{2} \lg [\text{H}^+]_{\text{unknown}}^2$$

$$0.366 = - \frac{0.0592}{2} \times 2 \log [\text{H}^+]_{\text{unknown}}$$

$$0.366 = - 0.0592 \log [\text{H}^+]_{\text{unknown}}$$

$$0.366 = 0.0592 \left(- \log [\text{H}^+]_{\text{unknown}} \right)$$

$$0.366 = 0.0592 \text{ pH}_{\text{unknown}}$$

$$\text{pH}_{\text{unknown}} = \frac{0.366 \text{ V}}{0.0592 \text{ V}}$$

$$\text{pH}_{\text{unknown}} = 6.18$$

الفصل التاسع : قياس الأس الهيدروجيني

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزازي

مثال (٢-٩)

إذا استخدمت نفس الخلية السابقة مع محلول له pH يساوي

(3.66) احسب E_{cell} المقاس؟

الحل

نوجد أولاً تركيز أيونات H^+ الذي له (pH = 3.66) من العلاقة التالية :

$$\text{pH} = 3.66$$

$$-\log [H^+] = 3.66$$

$$\log [H^+] = -3.66$$

$$[H^+] = \text{anti log} (-3.66)$$

$$[H^+] = 2.188 \times 10^{-4}$$

وبالتطبيق بنفس الخطوات :

$$E_{\text{cell}} = -\frac{0.0592}{2} \log \frac{[H^+]_{\text{solution}}^2}{[H^+]_{\text{standard}}^2}$$

$$E_{\text{cell}} = -\frac{0.0592}{2} \lg [H^+]_{\text{solution}}^2$$

$$E_{\text{cell}} = -\frac{0.0592}{2} \times 2 \log [H^+]_{\text{solution}}$$

$$E_{\text{cell}} = -0.0592 \log (2.188 \times 10^{-4})$$

$$E_{\text{cell}} = 0.217 \text{ V}$$

الفصل التاسع : قياس الأس الهيدروجيني

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزاري

ويمكن حل المسألة بشكل مختصر من العلاقة التالية :

$$E_{\text{cell}} = 0.0592 \text{ pH}$$

$$E_{\text{cell}} = 0.0592 \times 3.66$$

$$E_{\text{cell}} = 0.0592 \times 3.66$$

$$E_{\text{cell}} = 0.217 \text{ V}$$

مقياس الأس الهيدروجيني

The pH – Meter

خلية التركيز التي تستخدم قطبي هيدروجين ليست الخيار الأفضل لقياسات pH بسبب أنها ضخمة وصعبة الثبات. ولقد صممت مقاييس pH التجارية على مفاهيم الخلية الكهروكيميائية بشكل مشابه لتلك المشروحة سابقاً.

لمقياس pH قطبان كما في الشكل (٩-١) و (٩-٢). أحد هذه الأقطاب هو القطب الزجاجي المستخدم لنصف التفاعل Ag/AgCl مغموراً في محلول HCl المعلوم التركيز. وفي نهاية هذا القطب الكاشف غشاء زجاجي رقيق جداً (very thin glass membrane) والذي هو حساس لتركيز أيونات الهيدروجين. والقطب الآخر قطب مرجع يعرف بقطب الكالوميل المشبع. وهذا القطب يتألف من سلك (Pt) مغموراً في عجينة من كلوريد الزئبقوز (paste of Hg₂Cl₂ (calomel)، سائل الزئبق ومحلول KCl المشبع.

ويقيس غشاء القطب الزجاجي تركيز أيونات الهيدروجين للمحلول منسوباً الى تركيز أيونه الهيدروجيني الداخلي. والفرق في الجهد بين كلا القطبين يحول إلكترونياً (converted electronically) ليعطي قيمة pH للمحلول.

الفصل التاسع : قياس الأس الهيدروجيني

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزازي

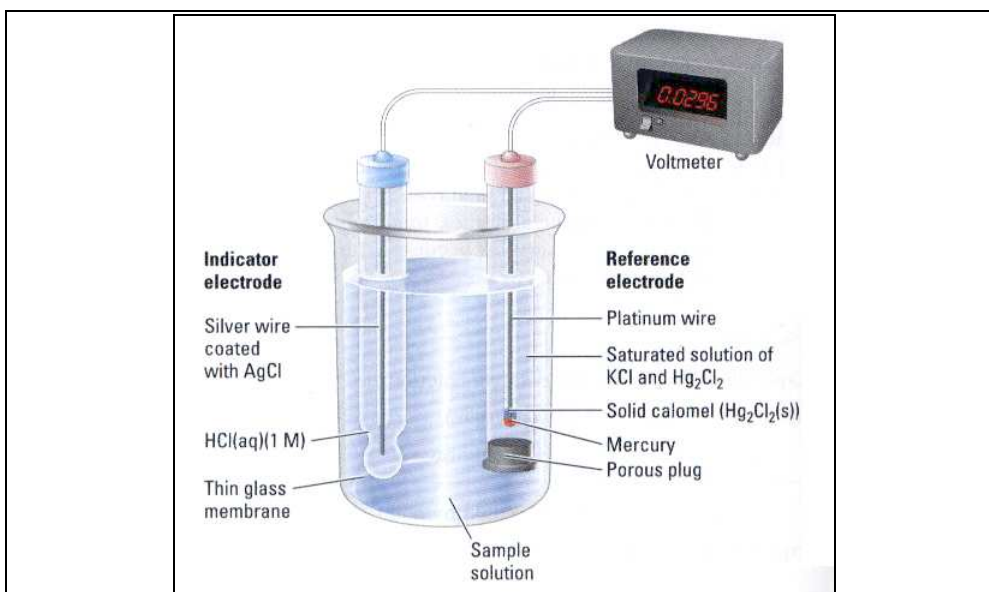


Fig. (9-1) : The electrodes and reactions of the pH meter. The glass electrode is Ag/AgCl half-cell in a standard HCl solution that is enclosed by a glass membrane. It is sensitive to the external H^+ in the solution relative to the H^+ in the internal standard HCl solution. The saturated calomel electrode is the reference electrode.

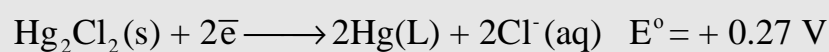


Fig. (9-2) : A pH meter uses the voltage of a cell to measure the H^+ concentration in a solution. Each change of one pH unit causes a voltage change of 0.0592 volts.

الفصل التاسع : قياس الأس الهيدروجيني

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزاري

الأس الهيدروجيني pH يمكن أن يقاس كهروكيميائياً بجهاز يسمى مقياس pH. وهذه التقنية تستخدم خلية فيها أحد الأقطاب حساس جداً لتركيز أيون الهيدروجين (قطب الزجاج) والآخر يعمل كقطب مرجع مثل قطب الكالوميل (وهو الاسم الشائع لكلوريد الزئبقوز Hg_2Cl_2). ونصف تفاعل الإختزال لقطب الكالوميل هو



وعند وصل هذا القطب بقطب هيدروجين فإن التفاعل الكلي (complete reaction) هو :

