

الفصل العاشر

تصنيف الأقطاب

10th Chapter

Classification of Electrodes

الفصل العاشر : تصنيف الأقطاب

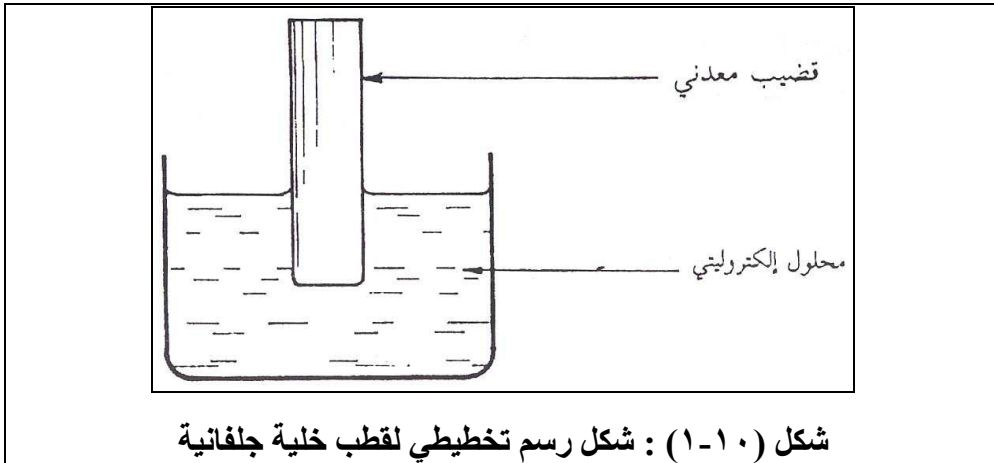
إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزازي

الفصل العاشر

تصنيف الأقطاب

Classification of Electrodes

يعتمد نوع القطب على طبيعة أو نوعية التفاعل الذي يؤدي إلى نشوء جهد القطب. وتتميز تفاعلات جميع الأقطاب – باستثناء نوع واحد منها فقط سنتحدث عنه لاحقاً – بأن التفاعل العكسي يحدث بين المادة الموجودة في المحلول بهيئة أيونية والمادة الموجودة على القطب بهيئة غير أيونية.



- فالقطب المكون من معدن نقي أو غير نقي أو المعدن المكون من لا معدن مغمور في أيونات هذا المعدن أو اللامعدن هو من هذا النوع.
- وكذلك فإن القطب المكون من معدن خامل ليس له عمل سوى القيام بدور الموصل للكهرباء ولكن تمر عليه جزيئات غاز

الفصل العاشر : تصنيف الأقطاب

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزازي

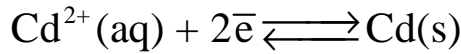
ومغمور في محلول يحتوي على أيونات المادة الغازية هو أيضاً من هذا النوع.

وكل هذه الأقطاب تتميز إضافة إلى ذلك في كون تفاعل القطب بسيطاً، بمعنى أنه يمثل حالة توازن بين أيونات المحلول والمادة التي على القطب.

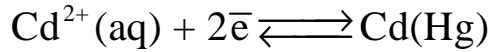
ومن الأمثلة لهذا النوع من الأقطاب :

■ **قطب الكاديوم / أيونات الكاديوم الثنائي :**

وتفاعل اختزاله :

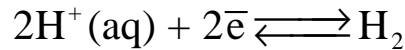


■ **قطب ملغمة الكاديوم / أيونات الكاديوم الثنائي :**



وفي هذه الحالة ليس من دور للزئبق في الملغمة سوى جعل فعالية الكاديوم أقل من الوحدة ولكن ليس له تأثير على نوعية التفاعل الحادث.

■ **قطب غاز الهيدروجين / أيونات الهيدروجين**



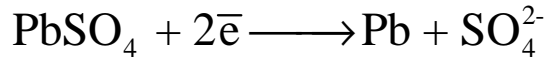
بالإضافة إلى هذه الأقطاب توجد أقطاب أخرى تتشابه معها من حيث أن التفاعل هو عبارة عن حالة توازن بين مادة القطب

الفصل العاشر : تصنيف الأقطاب

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزازي

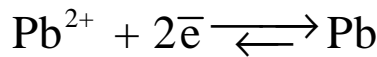
وأيونات المحلول ولكن تختلف عنها في كون التفاعل ليس بسيطاً بل مركباً من أكثر من تفاعل واحد.

فمثلاً قضيب المعدن المغطى بملح شحيح الذوبان لهذا المعدن مثل معدن الرصاص المغطى بكبريتات الرصاص (Pb/PbSO₄) فإنه يغمر في محلول يحتوي على أيونات الملح وليس كاتيونات المعدن، أي على أيونات الكبريتات (SO₄²⁻). يحدث هنا التفاعل التالي :



أي اختزال كبريتات الرصاص إلى ذرات رصاص تترسب على القضيب وكبريتات تذوب في المحلول. **ولكن هذا التفاعل هو في حقيقة الأمر محصلة حدوث تفاعلين، ويمكن إدراك ما يحدث كما يلي :**

يؤدي غمر القطب المكون من الرصاص وملح كبريتات الرصاص الشحيح الذوبان إلى حدوث ذوبان طفيف للملح بحيث يصبح المحلول مشبعاً به، أما معدن الرصاص فإنه بعد وجود أيونات الرصاص في المحلول سيحدث بينه وبينها حالة توازن كما يلي :

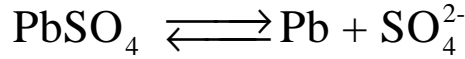


وسيكون موضع التوازن منحرفاً نحو اليمين أكثر باعتبار أيونات الرصاص لا يمكن أن توجد بكمية كبيرة في المحلول. وهذا يعني

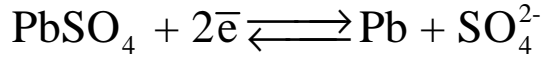
الفصل العاشر : تصنيف الأقطاب

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزازي

ذوبان مزيد من كبريتات الرصاص لتعويض النقص في تركيز الأيونات محافظة على حالة التوازن غير المتجانس التي لا بد وأن تظل قائمة وهي :



وهذا يعني أن محصلة ما يحدث هو مجموع العمليتين أو التفاعلين، أي :



وهكذا نلاحظ أن مثل هذا القطب يكون تفاعله عبارة عن حالة توازن بين مادة القطب وأيونات المحلول، مثله مثل الأقطاب السابقة ولكنه يختلف عنها في أن تفاعله معقداً وليس بسيطاً.

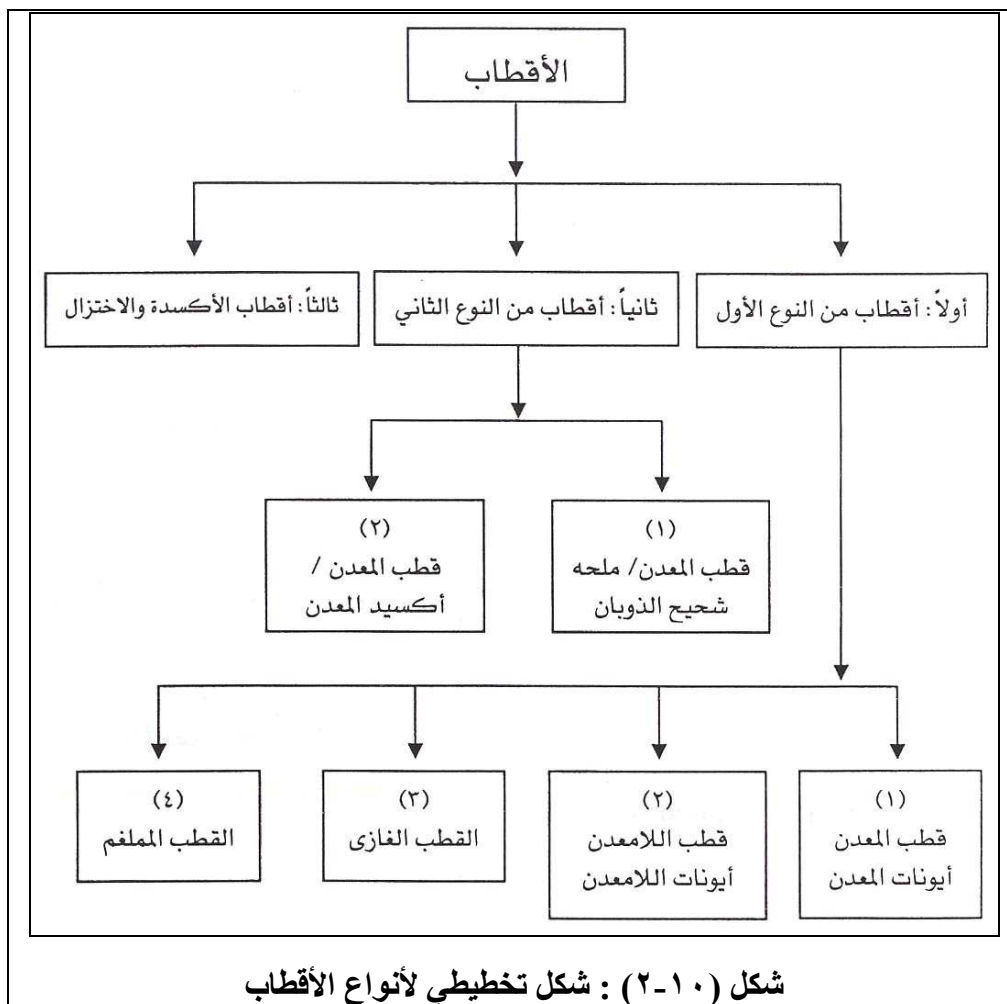
تصنف الأقطاب الأولى تحت نوع واحد بمسمى الأقطاب من النوع الأول (First Kind)، في حين تصنف الأقطاب الثانية بمسمى الأقطاب من النوع الثاني (Second Kind).

أما النوع الأخير من الأقطاب فهو يختلف عن النوعين السابقين معاً في كون التفاعل المسؤول عن نشوء جهد القطب ليس بين مادة القضيب ومادة المحلول بل بين مواد المحلول فقط وذلك في الحالة التي يحتوي فيها المحلول على أيونات نفس المادة بحالتي أكسدة مختلفتين مثل وجود أيونات الحديد الثلاثي والحديد الثنائي معاً في نفس المحلول.

الفصل العاشر : تصنيف الأقطاب

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزازي

وفيما يلي عرض لأنواع المختلفة من الأقطاب (ملخص شكل (٢-١٠)).



الفصل العاشر : تصنيف الأقطاب

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزازي

أولاً : الأقطاب من النوع الأول

(Electrodes of the First Kinds)

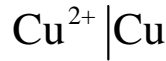
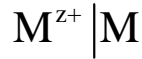
وهذه الأقطاب عدة أنواع :

(1) قطب المعدن / أيونات المعدن (metal/metal ion electrode)

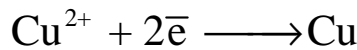
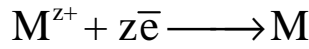
معدن متزن مع أيوناته في المحلول :

وهو الذي يتكون من قطب معدني (M) مثل النحاس (Cu) المغمور في محلول لأيونات المعدن (M^{z+}) مثل أيونات النحاس الثنائي (Cu^{2+}).

تمثيل القطب :



ويمكن تمثيل هذا النوع من الأقطاب بتفاعل الإختزال التالي :

ويمكن تعيين قيمة جهد القطب عند ($25\text{ }^{\circ}\text{C}$) بتطبيق معادلة

نيرنست كما يلي :

الفصل العاشر : تصنيف الأقطاب

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزازي

$$E_M = E_M^{\circ} - \frac{2.303 RT}{z F} \log \frac{1}{(a_{M^{z+}})}$$

$$E_M = E_M^{\circ} - \frac{0.0591}{z} \log \frac{1}{(a_{M^{z+}})}$$

$$E_M = E_M^{\circ} - \frac{0.0591}{z} \log \frac{1}{(a_{Cu^{2+}})}$$

وعند التراكيز المخففة يمكن استبدال الفعالية بالتركيز المولاري :

$$E_M = E_M^{\circ} - \frac{2.303 RT}{z F} \log \frac{1}{(M_{M^{z+}})}$$

$$E_M = E_M^{\circ} + \frac{0.0591}{z} \log (M_{M^{z+}})$$

وفي حالة النحاس فإن ($z = 2$) وتؤول المعادلة الأخيرة إلى :

$$E_M = E_M^{\circ} + \frac{0.0591}{z} \log (M_{M^{z+}})$$

والمعادلة $\left(E_M = E_M^{\circ} + \frac{0.0591}{z} \log (M_{M^{z+}}) \right)$ توضح اعتماد

الجهد القطبي على تركيز أيونات المعدن ($M_{M^{z+}}$) في المحلول.

وعندما يساوي تركيز الأيونات في المحلول الوحدة ($M_{M^{z+}} = 1$)

فإن جهد القطب يساوي جهد القطب القياسي الذي تؤخذ قيمته من

جدول السلسلة الكهروكيميائية.

الفصل العاشر : تصنيف الأقطاب

إعداد / د. عمر بن عبد الله الهزازي

$$E_M = E_M^{\circ} + \frac{0.0591}{z} \log (M_{Cu^{2+}})$$

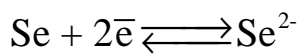
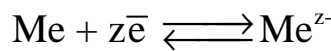
$$E_M = E_M^{\circ} + \frac{0.0591}{z} \log (1)$$

$$E_M = E_M^{\circ} + \frac{0.0591}{z} \times (0)$$

$$E_M = E_M^{\circ}$$

حيث أن $(\log 1 = 0)$.**٢) قطب الالمعدن / أيونات الالمعدن****(non-metal/non-metal ions electrode)**

وهو الذي يتكون من قطب لا معدني (Me) مثل السلينيوم (Se) المغمور في محلول لأيونات الالمعدن (Me^{z-}) مثل أيونات السلينيوم الثنائي (Se^{2-}):

تمثيل القطب :**تفاعل القطب :**

الفصل العاشر : تصنيف الأقطاب

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزازي

ولحساب جهد القطب عند (25 °C) نطبق معادلة نيرنست :

$$E_{Me} = E_{Me}^{\circ} - \frac{2.303 RT}{z F} \log(a_{Me^{z+}})$$

$$E_{Me} = E_{Me}^{\circ} - \frac{0.0591}{z} \log(a_{Me^{z+}})$$

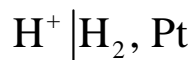
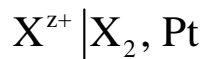
$$E_{Se} = E_{Se}^{\circ} - \frac{0.0591}{2} \log(a_{Se^{2-}})$$

٣) القطب الغازي (Gas Electrode)

وهو الذي يتكون من غاز (X_2) مثل الهيدروجين (H_2) أو الكلور (Cl_2) الممرر في محلول لأيونات نفس الغاز ($X^{z\pm}$) مثل (H^+) أو (Cl^-) ويتطلب الأمر في هذا النوع من الأقطاب – كما مر معنا بالنسبة لقطب الهيدروجين مثلاً – وجود موصل معدني خامل، بمعنى أنه لا يدخل في تفاعل القطب ولكنه يقوم إما بدور المانح أو الآخذ للإلكترونات فقط، ويستعمل معدن البلاتين غالباً لهذا الغرض.

تمثيل القطب :

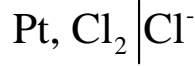
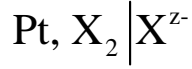
إما :



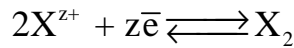
الفصل العاشر : تصنيف الأقطاب

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزازي

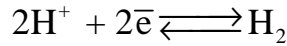
أو :



وتفاعل القطب إما :

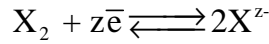


$$E = E^\circ - \frac{RT}{zF} \ln \frac{a_{\text{X}_2}}{(a_{\text{X}^{z+}})^2}$$

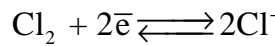


$$E = E^\circ - \frac{RT}{2F} \ln \frac{a_{\text{H}_2}}{(a_{\text{H}^+})^2}$$

أو :



$$E = E^\circ - \frac{RT}{zF} \ln \frac{(a_{\text{X}^{z-}})^2}{a_{\text{X}_2}}$$

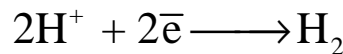


$$E = E^\circ - \frac{RT}{2F} \ln \frac{(a_{\text{Cl}^-})^2}{a_{\text{Cl}_2}}$$

تطبيقات حسابية على الأقطاب الغازية

أ) غاز الهيدروجين متزن مع أيونات الهيدروجين في المحلول

ويكون تفاعل اختزال هذا القطب :



الفصل العاشر : تصنيف الأقطاب

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزاري

ولتعيين جهد هذا القطب نطبق معادلة نيرنست :

$$E_H = E_H^{\circ} - \frac{0.0592}{2} \log \frac{[H_2]}{[H^+]^2}$$

وعند التعبير بالضغط الجزئي للهيدروجين بدلاً من التركيز

المولاري نحصل على :

$$E_H = E_H^{\circ} - \frac{0.0592}{2} \log \frac{P_{H_2}}{[H^+]^2}$$

وعندما يساوي ضغط غاز الهيدروجين الضغط الجوي

($P_{H_2} = 1$) فإن العلاقة $\left(E_H = E_H^{\circ} - \frac{0.0592}{2} \log \frac{P_{H_2}}{[H^+]^2} \right)$ تصبح :

$$E_H = E_H^{\circ} - \frac{0.0592}{2} \log \frac{1}{[H^+]^2}$$

وبترتيب العلاقة $\left(E_H = E_H^{\circ} - \frac{0.0592}{2} \log \frac{1}{[H^+]^2} \right)$ نحصل على :

$$E_H = E_H^{\circ} + \frac{0.0592}{2} \log [H^+]^2$$

$$E_H = E_H^{\circ} + \frac{2 \times 0.0592}{2} \log [H^+]$$

$$\Rightarrow E_H = E_H^{\circ} + 0.0592 \log [H^+]$$

الفصل العاشر : تصنيف الأقطاب

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزازي

ومن المعلوم أن جهد قطب الهيدروجين القياسي يساوي الصفر
($E_{H_2}^{\circ} = 0$) (عند الظروف القياسية (1 atm , $[H^+] = 1 \text{ M}$))
وبالتعويض بهذه القيمة في العلاقة

$$: \text{ نحصل على } (E_H = E_H^{\circ} + 0.0592 \log [H^+])$$

$$E_H = E_H^{\circ} + 0.0592 \log [H^+]$$

$$E_H = 0 + 0.0592 \log [H^+]$$

$$\Rightarrow E_H = 0.0592 \log [H^+]$$

ومن المعلوم أن ($\text{pH} = -\log [H^+]$) وبالتعويض بهذه العلاقة في

$$: \text{ المعادلة } (E_H = 0.0592 \log [H^+]) \text{ نحصل على } :$$

$$\therefore E_H = 0.0592 \log [H^+]$$

$$\therefore \text{pH} = -\log [H^+]$$

$$E_H = -0.0592 (-\log [H^+])$$

$$\Rightarrow E_H = -0.0592 \text{ pH}$$

ومن المعادلة ($E_H = -0.0592 \text{ pH}$) يتضح أن قطب الهيدروجين
يستخدم لقياس قيمة pH للمحاليل. كما يلاحظ أن قيمة جهد قطب
الهيدروجين تقل بازدياد قيمة pH (تصبح أكثر سالبة).

الفصل العاشر : تصنيف الأقطاب

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزازي

وأما قيمة جهد قطب الهيدروجين في الظروف القياسية :
 $(P_{H_2} = 1, a_{H^+} = 1)$ ، فهو يساوي صفراً عند جميع درجات الحرارة.

مثال

احسب قيمة جهد قطب الهيدروجين عند :

(pH = 2, pH = 5, pH = 7, pH = 10, pH = 14)

ماذا تستنتج من العلاقة بين ازدياد قيمة pH للمحاليل وقيمة جهد قطب الهيدروجين.

الحل

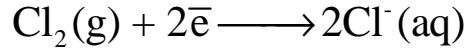
| بازدياد قيمة pH للمحلول يصبح جهد قطب الهيدروجين أكثر سالبية | $E_H = -0.0592 \text{ pH}$ | pH |
|--|----------------------------|----|
| | - 0.1184 V | 2 |
| | - 0.296 V | 5 |
| | - 0.4144 V | 7 |
| | - 0.592 V | 10 |
| | - 0.8288 V | 14 |

الفصل العاشر : تصنيف الأقطاب

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزاري

ب) غاز الكلور المتزن مع أيونات الكلوريد في المحلول

ويمكن تمثيل تفاعل الإختزال لهذا النوع من الأقطاب كما يلي :



ويمكن حساب جهد هذا القطب بتطبيق معادلة نيرنست كما يلي :

$$E_{\text{Cl}_2} = E_{\text{Cl}_2}^{\circ} - \frac{0.0592}{2} \log \frac{[\text{Cl}^-]^2}{[\text{Cl}_2]}$$

وعند التعويض بالضغط لغاز الهيدروجين بدلاً من التركيز المولاري :

$$E_{\text{Cl}_2} = E_{\text{Cl}_2}^{\circ} - \frac{0.0592}{2} \log \frac{[\text{Cl}^-]^2}{P_{\text{Cl}_2}}$$

وعندما يكون الضغط لغاز الكلور يساوي واحد ضغط جوي فإن

$$\text{المعادلة} \left(E_{\text{Cl}_2} = E_{\text{Cl}_2}^{\circ} - \frac{0.0592}{2} \log \frac{[\text{Cl}^-]^2}{P_{\text{Cl}_2}} \right) \text{تؤول الى :}$$

$$E_{\text{Cl}_2} = E_{\text{Cl}_2}^{\circ} - \frac{0.0592}{2} \log \frac{[\text{Cl}^-]^2}{1}$$

$$E_{\text{Cl}_2} = E_{\text{Cl}_2}^{\circ} - \frac{0.0592}{2} \log [\text{Cl}^-]^2$$

$$E_{\text{Cl}_2} = E_{\text{Cl}_2}^{\circ} - \frac{2 \times 0.0592}{2} \log [\text{Cl}^-]$$

$$\Rightarrow E_{\text{Cl}_2} = E_{\text{Cl}_2}^{\circ} - 0.0592 \log [\text{Cl}^-]$$

الفصل العاشر : تصنيف الأقطاب

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزازي

والمعادلة الأخيرة ($E_{Cl_2} = E_{Cl_2}^{\circ} - 0.0592 \log [Cl^-]$) توضح تغير جهد القطب لغاز الكلور مع تركيز أيونات الكلوريد.

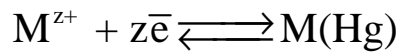
٤ القطب الملمغم (amalgam electrode)

وهو الذي يتكون من ملغمة معدنية (M, Hg) مثل ملغمة الكاديوم (Cd, Hg) المغمورة في محلول يحتوي على أيونات المعدن (M^{z+}) مثل (Cd^{2+}). ويؤدي وجود الزئبق الى جعل فعالية المعدن أقل من الوحدة بمقدار يعتمد على كمية الزئبق.

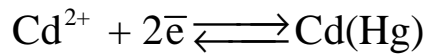
تمثيل القطب :



تفاعل القطب :



$$E = E^{\circ} - \frac{RT}{zF} \ln \frac{1}{(a_{M^{z+}})}$$



$$E = E^{\circ} - \frac{RT}{2F} \ln \frac{1}{(a_{Cd^{2+}})}$$

الفصل العاشر : تصنيف الأقطاب

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزازي

تجمع الأنواع الأربعة السابقة صفة مشتركة واحدة، وهي أن تفاعل القطب هو أكسدة واختزال لمادتين أحدهما في المحلول والأخرى على القطب المغمور في هذا المحلول، وذلك خلافاً لما هو عليه الحال في النوعين التاليين كما سيتضح بعد قليل. ولهذا السبب جعلت هذه الأقطاب في قسم واحد تنتمي جميعها إليه وهو قسم الأقطاب من النوع الأول.

ثانياً : الأقطاب من النوع الثاني**Electrodes of the Second Kind**

هذه الأقطاب متعددة الأنواع هي الأخرى، غير أن لها أهمية خاصة. فمنها تكون الأقطاب المرجعية التي سبق الحديث عنها، مثل قطب الكالوميل (Hg/Hg_2Cl_2)، أو قطب الفضة كلوريد الفضة ($Ag/AgCl$).

وهذا النوع من الأقطاب :

- يتكون من معدن (مثلاً الفضة) مغطى بطبقة من أحد مركباته الشحيحة الذوبان (كلوريد الفضة $AgCl$) أو بروميد الفضة ($AgBr$)... الخ) ومغمور في محلول يحتوي على الأيون الآخر للملح وليس على أيون المعدن نفسه (أي كلوريد Cl^- أو بروميد Br^-).

الفصل العاشر : تصنيف الأقطاب

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزازي

- ومنها كذلك الأقطاب التي يغطي فيها سطح المعدن بأكسيد المعدن ويغمر في محلول يحتوي على أيونات الهيدروكسيد (OH⁻) حيث يكون القطب عكسياً بالنسبة لهذه الأيونات. وفيما يلي عرض لهذين النوعين.

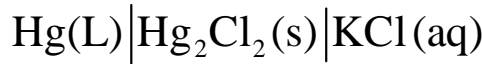
أ) قطب المعدن / ملح شحيح الذوبان

(metal/insoluble salt electrode)

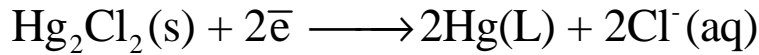
هذا النوع من الأقطاب عبارة عن فلز ومعه ملح من أملاح الفلز شحيحة الذوبان ثم محلول الإلكتروليت الذي يحتوي على الأنيون المشترك، ومن أمثلة هذا النوع :

أ) قطب الكالوميل (Calomel Electrode)

والذي يمكن الترميز له كما يلي :



ويمكن تمثيل تفاعل الإختزال لهذا القطب على النحو التالي :



ويمكن الحصول على جهد القطب بتطبيق معادلة نيرنست كما يلي :

$$E_{\text{Hg}_2\text{Cl}_2} = E_{\text{Hg}_2\text{Cl}_2}^0 - \frac{0.0592}{2} \log \frac{[\text{Hg}]^2 [\text{Cl}^-]^2}{[\text{Hg}_2\text{Cl}_2]}$$

الفصل العاشر : تصنيف الأقطاب

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزاري

ومن المتفق عليه أن تراكيز المواد الصلبة والسائلة تساوي الوحدة عند حساب رائر التفاعل (Q) فهي داخلة في قيمة ثابت التفاعل، لذلك فإن المعادلة السابقة تؤول الى :

$$E_{\text{Hg}_2\text{Cl}_2} = E_{\text{Hg}_2\text{Cl}_2}^{\circ} - \frac{0.0592}{2} \log [\text{Cl}^-]^2$$

وبترتيب المعادلة $\left(E_{\text{Hg}_2\text{Cl}_2} = E_{\text{Hg}_2\text{Cl}_2}^{\circ} - \frac{0.0592}{2} \log [\text{Cl}^-]^2 \right)$ نحصل على :

$$E_{\text{Hg}_2\text{Cl}_2} = E_{\text{Hg}_2\text{Cl}_2}^{\circ} - \frac{2 \times 0.0592}{2} \log [\text{Cl}^-]$$

$$\Rightarrow E_{\text{Hg}_2\text{Cl}_2} = E_{\text{Hg}_2\text{Cl}_2}^{\circ} - 0.0592 \log [\text{Cl}^-]$$

والمعادلة $\left(E_{\text{Hg}_2\text{Cl}_2} = E_{\text{Hg}_2\text{Cl}_2}^{\circ} - 0.0592 \log [\text{Cl}^-] \right)$ توضح تغير جهد قطب الكالوميل مع تركيز أيونات الكلوريد $[\text{Cl}^-]$. وتوجد ثلاث قيم لجهد قطب الكالوميل وفقاً لتركيز أيون الكلوريد (جدول ١٠-١)، ويستخدم عادة كلوريد البوتاسيوم KCl.

جدول (١٠-١)

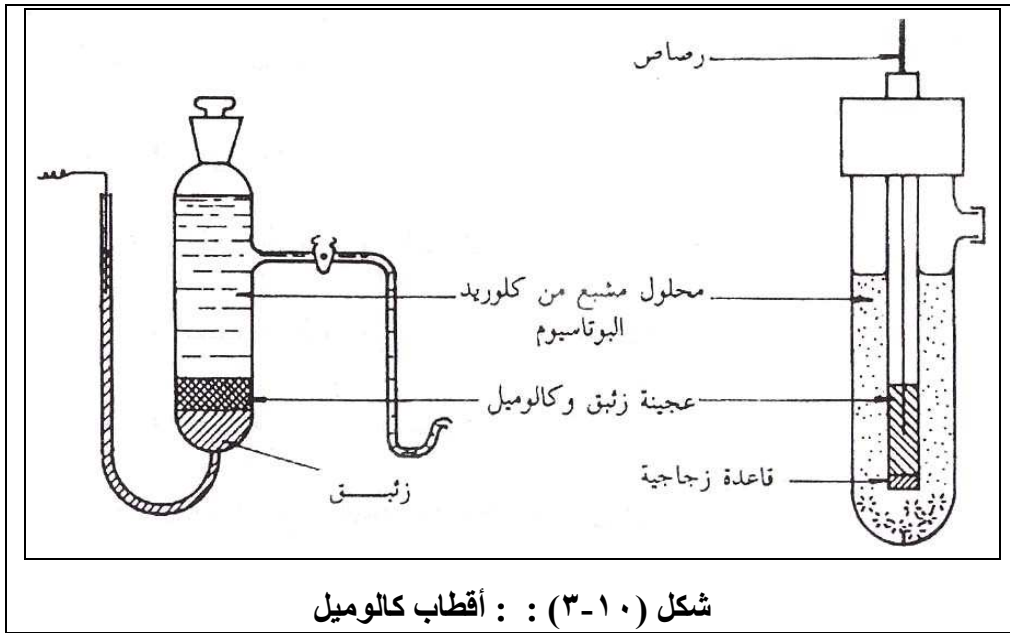
| Saturated | 1 mol/L | 0.1 mol/L | $[\text{Cl}^-]$ |
|-----------|---------|-----------|-----------------|
| 0.2422 | 0.2812 | 0.3337 | الجهد (V) |

الفصل العاشر : تصنيف الأقطاب

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزازي

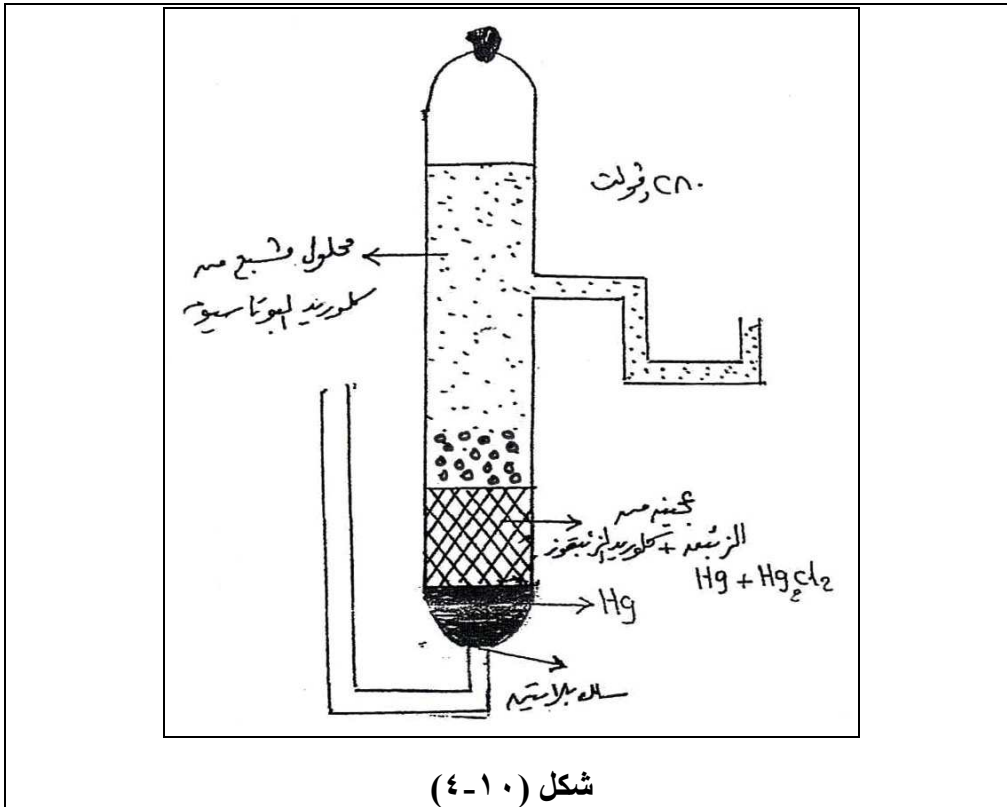
ومن العلاقة $(E_{\text{Hg}_2\text{Cl}_2} = E_{\text{Hg}_2\text{Cl}_2}^{\circ} - 0.0592 \log [\text{Cl}^-])$ يتضح أنه بإنقاص تركيز ايون الكلوريد يصبح جهد قطب الكالوميل أكثر إيجابية.

ويمكن تحضير قطب الكالوميل بسهولة (شكل (٣-١٠، ٤-١٠)) وقيمة جهده تظل ثابتة ولا تتأثر بدرجة الحرارة، وعادة يستخدم كقطب قياس.



الفصل العاشر : تصنيف الأقطاب

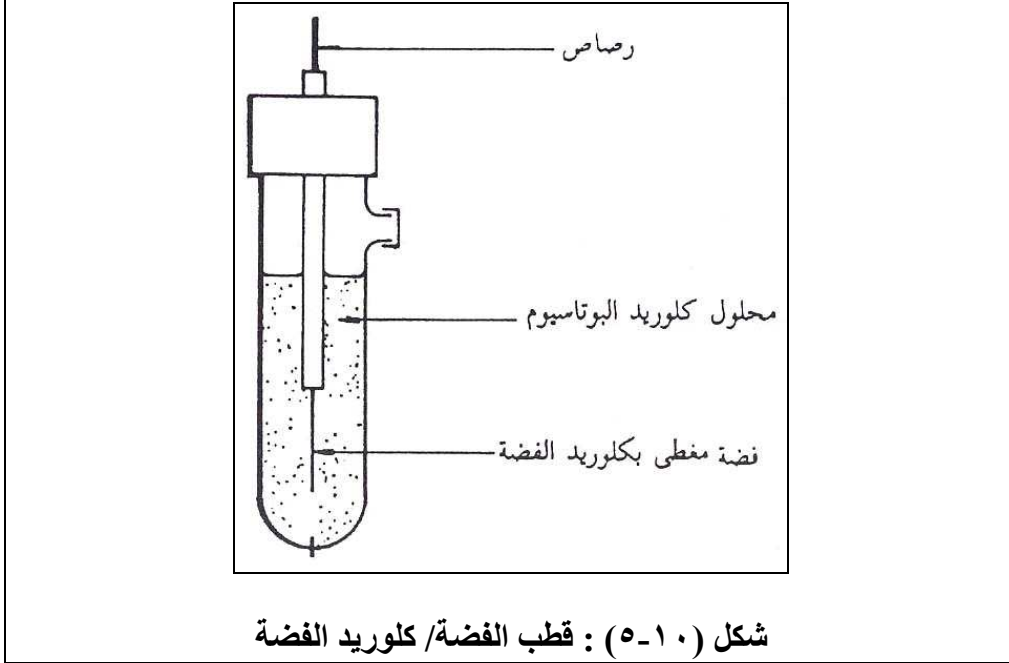
إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزاري



الفصل العاشر : تصنيف الأقطاب

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزازي

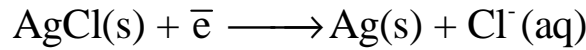
ب) قطب الفضة – كلوريد الفضة :



يمكن الترميز لهذا القطب (شكل ٥-١٠) كما يلي :



وتكون معادلة تفاعل الإختزال له :



ويحسب جهد القطب وفقاً لمعادلة نيرنست كما يلي :

$$E_{\text{AgCl}} = E_{\text{AgCl}}^{\circ} - \frac{0.0592}{1} \log \frac{[\text{Ag}][\text{Cl}^{-}]}{[\text{AgCl}]}$$

$$\Rightarrow E_{\text{AgCl}} = E_{\text{AgCl}}^{\circ} - 0.0592 \log [\text{Cl}^{-}]$$

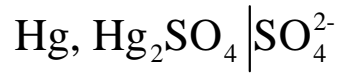
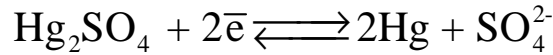
وتوضح هذه المعادلة تغير جهد القطب مع تركيز أيونات الكلوريد.

الفصل العاشر : تصنيف الأقطاب

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزازي

ج) قطب الزئبق / كبريتات الزئبق الأحادي

وهو يتكون من بركة زئبق مغطاة بعجينة الزئبق مع كبريتات الزئبق الأحادي، وكل ذلك مغمور في محلول يحتوي على أيونات الكبريتات مثل محلول حمض الكبريت (H_2SO_4).

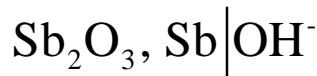
تمثيل القطب :**تفاعل القطب :**

$$E = E^0 - \frac{RT}{2F} \ln a_{SO_4^{2-}}$$

٢) قطب المعدن / أكسيد المعدن

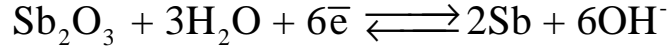
(metal/metal oxide electrode)

هذه الأقطاب تكون عكسية بالنسبة لأيونات (OH^-) في المحلول ومن الأمثلة على ذلك ما يلي :

أ) قطب الأنثيمون / أكسيد الأنثيمون**تمثيل القطب :**

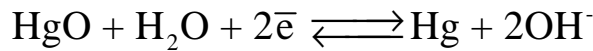
الفصل العاشر : تصنيف الأقطاب

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزازي

تفاعل القطب :

وبتطبيق معادلة نيرنست لحساب الجهد :

$$E = E^0 - \frac{RT}{6F} \ln (a_{\text{OH}^-})^6$$

ب) قطب الزئبق / أكسيد الزئبق الثنائي**تفاعل القطب :**

وبتطبيق معادلة نيرنست لحساب جهد القطب :

$$E = E^0 - \frac{RT}{2F} \ln (a_{\text{OH}^-})^2$$

وتستعمل هذه الأقطاب (المعدن/ أكسيد المعدن) أقطاباً مرجعية في المحاليل الحمضية أو القاعدية. وهذان القطبان المذكوران أعلاه للمحاليل القاعدية، ولكن لا يستخدم الأول منهما لأن أكسيد الأنثيمون غير مستقر ويتحول إلى أكاسيد أخرى بتعرضه للمحيط الخارجي. والزنبيق/ أكسيد الزئبق يصلح للمحاليل القاعدية فقط لأن أكسيد الزئبق الثنائي يذوب في الوسط الحمضي.

الفصل العاشر : تصنيف الأقطاب

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزاري

ومن فوائد هذه الأقطاب استعمالها لحساب الرقم الهيدروجيني (pH). فمثلاً بالنسبة لقطب الزئبق / أكسيد الزئبق يمكن في معادلة نيرنست الخاصة به التعويض عن (a_{OH^-}) بفعالية أيونات الهيدروجين، حيث :

$$a_{OH^-} = \frac{K_w}{a_{H^+}}$$

وبأخذ (ln) للطرفين :

$$a_{OH^-} = \frac{K_w}{a_{H^+}}$$

$$\ln a_{OH^-} = \ln \frac{K_w}{a_{H^+}}$$

$$\ln a_{OH^-} = \ln K_w - \ln a_{H^+}$$

$$\ln a_{OH^-} = \ln K_w - 2.303 \log a_{H^+}$$

$$\ln a_{OH^-} = \ln K_w + 2.303 (-\log a_{H^+})$$

$$\ln a_{OH^-} = \ln K_w + 2.303 \text{ pH}$$

ومن معادلة نيرنست :

$$E = E^0 - \frac{RT}{F} \ln a_{OH^-}$$

الفصل العاشر : تصنيف الأقطاب

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزازي

وبالتعويض بالقيمة $(\ln a_{\text{OH}^-} = \ln K_w + 2.303 \text{ pH})$ في

معادلة نيرنست $\left(E = E^\circ - \frac{RT}{F} \ln a_{\text{OH}^-} \right)$ نحصل على :

$$\ln a_{\text{OH}^-} = \ln K_w + 2.303 \text{ pH}$$

$$E = E^\circ - \frac{RT}{F} \ln a_{\text{OH}^-}$$

$$E = E^\circ - \frac{RT}{F} (\ln K_w + 2.303 \text{ pH})$$

$$\Rightarrow E = E^\circ - \frac{RT}{F} \ln K_w - \frac{2.303 RT}{F} \text{ pH}$$

حيث يمكن حساب (pH) من هذه المعادلة الأخيرة

$$\left(E = E^\circ - \frac{RT}{F} \ln K_w - \frac{2.303 RT}{F} \text{ pH} \right)$$

الفصل العاشر : تصنيف الأقطاب

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزازي

ثالثاً : الأقطاب من النوع الثالث

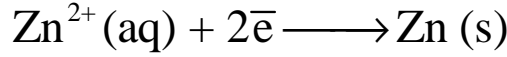
Electrode of the Third Kind

هذا النوع يتكون القطب فيه من فلز صلب (M) مغمور في محلول يتكون من ملحين شحيحي الذوبان، أحدهما ملح للفلز (M) والآخر لفلز نشط مثل الكالسيوم (Ca)، ويوجد بين الملحيتين أنيون مشترك. ويمكن توضيحه بالمثال التالي :



(حمض الأوكساليك تركيبه : $\text{HO}_2\text{CCO}_2\text{H}$).

وجهد قطب الخارصين من النوع الأول يمكن إيجاده كما يلي :



$$E_{\text{Zn}} = E_{\text{Zn}}^{\circ} - \frac{0.0592}{2} \log \frac{1}{[\text{Zn}^{2+}]}$$

$$\Rightarrow E_{\text{Zn}} = E_{\text{Zn}}^{\circ} + \frac{0.0592}{2} \log [\text{Zn}^{2+}]$$

وحيث أن كلاً من أوكسالات الخارصين وأوكسالات الكالسيوم أملاح شحيحة الذوبان فإن :

الفصل العاشر : تصنيف الأقطاب

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزازي

$$[\text{Zn}^{2+}][\text{OX}^{2-}] = K_s \Rightarrow [\text{OX}^{2-}] = \frac{K_s}{[\text{Zn}^{2+}]}$$

$$[\text{Ca}^{2+}][\text{OX}^{2-}] = K'_s \Rightarrow [\text{OX}^{2-}] = \frac{K'_s}{[\text{Ca}^{2+}]}$$

وحيث أن تركيز أنيونات الأوكسالات في المحلول واحدة لكل من
الملحين :

$$[\text{OX}^{2-}] = \frac{K_s}{[\text{Zn}^{2+}]}$$

$$[\text{OX}^{2-}] = \frac{K'_s}{[\text{Ca}^{2+}]}$$

$$\Rightarrow \frac{K_s}{[\text{Zn}^{2+}]} = \frac{K'_s}{[\text{Ca}^{2+}]}$$

$$\Rightarrow [\text{Zn}^{2+}] = \frac{K_s [\text{Ca}^{2+}]}{K'_s}$$

وبالتعويض بالعلاقة $\left([\text{Zn}^{2+}] = \frac{K_s [\text{Ca}^{2+}]}{K'_s} \right)$ في المعادلة

$$\text{نحصل على : } \left(E_{\text{Zn}} = E_{\text{Zn}}^{\circ} + \frac{0.0592}{2} \log [\text{Zn}^{2+}] \right)$$

$$\therefore [\text{Zn}^{2+}] = \frac{K_s [\text{Ca}^{2+}]}{K'_s}$$

$$\therefore E_{\text{Zn}} = E_{\text{Zn}}^{\circ} + \frac{0.0592}{2} \log [\text{Zn}^{2+}]$$

$$\Rightarrow E_{\text{Zn}} = E_{\text{Zn}}^{\circ} + \frac{0.0592}{2} \log \frac{K_s [\text{Ca}^{2+}]}{K'_s}$$

الفصل العاشر : تصنيف الأقطاب

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزازي

وبترتيب المعادلة $\left(E_{Zn} = E_{Zn}^{\circ} + \frac{0.0592}{2} \log \frac{K_s [Ca^{2+}]}{K'} \right)$ نحصل

على :

$$E_{Zn} = E_{Zn}^{\circ} + \frac{0.0592}{2} \log \frac{K_s [Ca^{2+}]}{K'}$$

$$E_{Zn} = E_{Zn}^{\circ} + \frac{0.0592}{2} \log \frac{K_s}{K'} + \frac{0.0592}{2} \log [Ca^{2+}]$$

$$E_{Zn} = \left(E_{Zn}^{\circ} + \frac{0.0592}{2} \log \frac{K_s}{K'} \right) + \frac{0.0592}{2} \log [Ca^{2+}]$$

$$\Rightarrow E_{Zn} = (E^{\bar{o}}) + \frac{0.0592}{2} \log [Ca^{2+}]$$

حيث أن :

K : ثابت حاصل الإذابة لملاح أوكسالات الخارصين

K' : ثابت حاصل الإذابة لملاح أوكسالات الكالسيوم.

$$(E^{\bar{o}}) = \left(E_{Zn}^{\circ} + \frac{0.0592}{2} \log \frac{K_s}{K'} \right) \text{ و}$$

ومن المعادلة $\left(E_{Zn} = (E^{\bar{o}}) + \frac{0.0592}{2} \log [Ca^{2+}] \right)$ يتضح أن

جهد قطب الخارصين يعتمد على تركيز أيونات الكالسيوم.

الفصل العاشر : تصنيف الأقطاب

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزازي

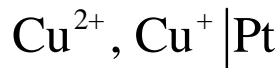
رابعاً : أقطاب الأكسدة والإختزال(Oxidation – Reduction Electrodes)
Redox Electrodes

تحدث عمليتا الأكسدة والإختزال لجميع الأقطاب ولكن توجد أقطاب ينشأ فيها الجهد بفعل غمر قضيب معدن خامل مثل البلاتين في محلول يحتوي على أيونات مادة ما بحالتي أكسدة مختلفتين، حيث يكون تفاعل الأكسدة والإختزال هنا هو بين هاتين الحالتين وهو الذي يؤدي الى اكتساب القطب لجهد كهربائي. ويقوم المعدن الخامل بدور الوسيط الذي يحدث بسببه التفاعل. ولهذا السبب خص هذا النوع من الأقطاب بهذا الاسم.

أقطاب الأكسدة والإختزال من النوع الذي يحدث تبادل إلكترونات بين قطب خامل مثل البلاتين والذهب ومحلول أيوني له اثنين من حالات الأكسدة.

ومن الأمثلة على ذلك :

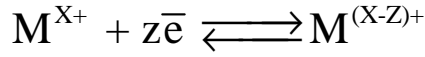
- قضيب بلاتين مغمور في محلول يحتوي على أيونات كل من النحاس الثنائي (Cu^{2+}) والنحاس الأحادي (Cu^+).

تمثيل القطب :

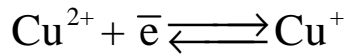
الفصل العاشر : تصنيف الأقطاب

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزازي

تفاعل القطب :



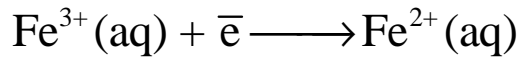
$$E = E^{\circ} - \frac{RT}{zF} \ln \frac{a_{M^{(X-Z)+}}}{a_{M^{X+}}} \quad \text{Nernst's Equation}$$



$$E = E^{\circ} - \frac{RT}{F} \ln \frac{a_{Cu^{+}}}{a_{Cu^{2+}}} \quad \text{Nernst's Equation}$$

■ سلك بلاتين مغموس في مخلوط يحتوي على أيونات الحديدوز والحديدك، ونجد أن الحديدوز (Fe^{2+}) عنده القابلية للأكسدة إلى الحديدك (Fe^{3+}) وإعطاء البلاتين إلكترونات، وكذلك أيون الحديدك يمكن اختزاله إلى أيون الحديدوز (Fe^{2+}) ويكتسب إلكترونات من قطب البلاتين.

ويمكن تمثيل تفاعل القطب كالاتي :

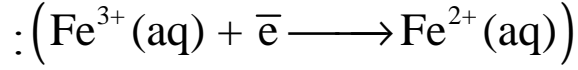


ويتضح أن سلك البلاتين لا يشارك في التفاعل ولكنه مجرد موصل معدني لإعطاء الإلكترونات أو أخذها من المحلول.

الفصل العاشر : تصنيف الأقطاب

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزاي

وبتطبيق معادلة نيرنست على التفاعل

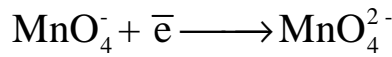


$$E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}} = E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}^{\circ} - \frac{0.0592}{1} \log \frac{[\text{Fe}^{2+}]}{[\text{Fe}^{3+}]}$$

وجهد هذا القطب يتم تعيينه بالنسبة بين : $\left(\frac{[\text{Fe}^{2+}]}{[\text{Fe}^{3+}]} \right)$

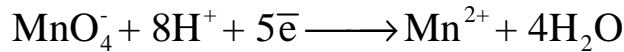
وتوجد أمثلة أخرى لأقطاب الأكسدة والإختزال مثل :

- $\text{MnO}_4^- | \text{MnO}_4^{2-}$ permanganate/mangnate



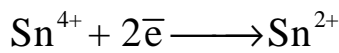
$$E = E^{\circ} - \frac{0.0592}{1} \log \frac{[\text{MnO}_4^{2-}]}{[\text{MnO}_4^-]}$$

- $\text{MnO}_4^- | \text{Mn}^{2+}$ permanganate/manganous



$$E = E^{\circ} - \frac{0.0592}{5} \log \frac{[\text{Mn}^{2+}]}{[\text{MnO}_4^-][\text{H}^+]^8}$$

- $\text{Sn}^{4+}/\text{Sn}^{2+}$ satanous/stanic



$$E = E^{\circ} - \frac{0.0592}{2} \log \frac{[\text{Sn}^{2+}]}{[\text{Sn}^{4+}]}$$