

الفصل الرابع عشر : التطبيقات العملية باستخدام

قياسات القوة الدافعة الكهربائية

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزاري

14th Chapter الفصل الرابع عشر

التطبيقات العملية باستخدام

قياسات القوة الدافعة الكهربائية

الفصل الرابع عشر : التطبيقات العملية باستخدام**قياسات القوة الدافعة الكهربائية**

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزاري

الفصل الرابع عشر**التطبيقات العملية باستخدام****قياسات القوة الدافعة الكهربائية**

بقياس جهد الخلية يمكننا أن نعين :

- فعالية أيون الهيدروجين
- ثابت اتران التفاعل الذي تتضمنه خلية جلفانية
- جهد الخلية القياسي
- فعالية الإلكتروليت المستخدم في خلية جلفانية
- الحسابات الديناميكية الحرارية لكل من $(\Delta G, \Delta H, \Delta S)$. وهنا نشرح الأساس النظري لتعيين هذه الثوابت ثم نتبعها بوصف الطرق العملية لتعيينها.

١) تقدير قيمة الفعالية ومعامل الفعالية

من المعروف أن قيمة الفعالية (a) تستخدم بدلاً من التركيز الفعلي. وقيمة (a) تختلف عن قيمة (C) ولكن الفرق بينهما يقل عندما يصبح المحلول مخففاً (محلول مثالي). والعلاقة بينهما تمثلها المعادلة التالية :

$$a = f \cdot c$$

الفصل الرابع عشر : التطبيقات العملية باستخدام**قياسات القوة الدافعة الكهربائية**

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزازي

حيث أن (f) هو معامل الفعالية وعامة يقل عن واحد، ويصل الى واحد في حالة المحاليل المخففة المثالية.

وإذا تم معرفة قيمة جهد القطب (E) وقيمة الجهد القياسي (E°) يمكن حساب الفعالية (a) :

$$E = E^\circ \pm \frac{0.0592}{n} \log a$$

ومعامل الفعالية يمكن حسابه أيضاً من العلاقة :

$$f = \frac{a}{C}$$

٢) تقدير ثابت الإتزان**Determination of Equilibrium Constants**

ثابت الإتزان (K) لأي تفاعل يمكن حسابه من قياسات القوة الدافعة الكهربائية للخلية وفقاً للعلاقة التالية :

$$E^\circ = \frac{RT}{nF} \ln K$$

حيث (E°) هي قيمة القوة الدافعة الكهربائية القياسية للخلية تحت الظروف القياسية ($a = 1$). وإذا تم معرفة (E°) تحت هذه الظروف يمكن حساب قيمة (K).

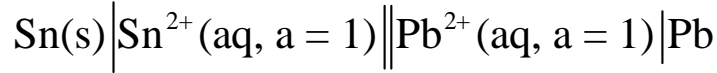
الفصل الرابع عشر : التطبيقات العملية باستخدام

قياسات القوة الدافعة الكهربائية

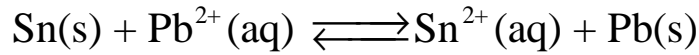
إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزاري

مثال (١٤-١)

لديك الخلية التالية :



احسب ثابت الإتزان للتفاعل التالي :



علماً بأن جهود الإختزال القياسية

$$(E_{\text{Sn}}^{\circ} = -0.141\text{V}, E_{\text{Pb}}^{\circ} = -0.126\text{V})$$

الحل

نحسب أولاً جهد الخلية القياسي (القوة الدافعة الكهربائية للخلية) كما

يلي :

$$E_{\text{cell}}^{\circ} = \underbrace{E_{\text{cathode}}^{\circ}}_{\text{Pb}} - \underbrace{E_{\text{anode}}^{\circ}}_{\text{Sn}}$$

$$E_{\text{cell}}^{\circ} = -0.126 - (-0.141)$$

$$E_{\text{cell}}^{\circ} = 0.015\text{V}$$

الفصل الرابع عشر : التطبيقات العملية باستخدام

قياسات القوة الدافعة الكهربائية

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزاري

ولحساب ثابت الإتزان نتبع العلاقة :

$$E^{\circ} = \frac{RT}{nF} \ln K$$

$$0.015 = \frac{8.314 \times 298}{2 \times 96500} \ln K$$

$$\ln K = \frac{0.015 \times 2 \times 96500}{8.314 \times 298}$$

$$\ln K = 1.1685$$

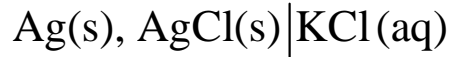
$$K = e^{1.1685}$$

$$K = 3.22$$

٣) تقدير حاصل الإذابة

Determination of Solubility Product

يمكن تقدير حاصل الإذابة (K_{sp}) للأملاح شحيحة الذوبان من معرفة الجهد القطبي. فعلى سبيل المثال يمكن تقدير حاصل الإذابة لملح كلوريد الفضة AgCl بتكوين القطب :



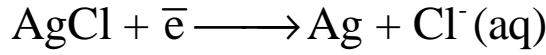
الذي يمكن قياس جهده مباشرة باتحاده مع قطب قياسي (مثل الكالوميل). وقيمة (E°) يمكن الحصول عليها من السلسلة

الفصل الرابع عشر : التطبيقات العملية باستخدام

قياسات القوة الدافعة الكهربائية

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزاري

الكهروكيميائية، وعلى هذا يمكن حساب قيمة الفعالية لأيونات الفضة من المعادلة :



وبتطبيق معادلة نيرنست على تفاعل القطب :

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

$$E_{\text{Ag/AgCl}} = E_{\text{Ag/AgCl}}^{\circ} - 0.0592 \log a_{\text{Cl}^{-}}$$

وحيث أن المحلول مشبع بكلوريد الفضة فإن فاعلية كلوريد الفضة في المحلول تكون ثابتة :



$$K_{\text{sp}} = (a_{\text{Ag}^{+}}) \cdot (a_{\text{Cl}^{-}})$$

$$a_{\text{Ag}^{+}} = \frac{K_{\text{sp}}}{a_{\text{Cl}^{-}}}$$

وبالتعويض بـ $\left(a_{\text{Ag}^{+}} = \frac{K_{\text{sp}}}{a_{\text{Cl}^{-}}} \right)$ في العلاقة

$$: \left(E_{\text{Ag/AgCl}} = E_{\text{Ag/AgCl}}^{\circ} - \frac{0.0592}{1} \log a_{\text{Cl}^{-}} \right)$$

الفصل الرابع عشر : التطبيقات العملية باستخدام

قياسات القوة الدافعة الكهربائية

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزالي

$$\therefore E_{\text{Ag/AgCl}} = E_{\text{Ag/AgCl}}^{\circ} - 0.0592 \log a_{\text{Cl}^-}$$

$$\therefore a_{\text{Ag}^+} = \frac{K_{\text{sp}}}{a_{\text{Cl}^-}}$$

$$\Rightarrow E_{\text{Ag/AgCl}} = E_{\text{Ag/AgCl}}^{\circ} - 0.0592 \log \frac{K_{\text{sp}}}{a_{\text{Cl}^-}}$$

وتحت الظروف القياسية فإن $(a_{\text{Cl}^-} = 1)$ وبالتالي فإن :

$$E_{\text{Ag/AgCl}} = E_{\text{Ag/AgCl}}^{\circ} - 0.0592 \log \frac{K_{\text{sp}}}{a_{\text{Cl}^-}}$$

$$E_{\text{Ag/AgCl}} = E_{\text{Ag/AgCl}}^{\circ} - 0.0592 \log \frac{K_{\text{sp}}}{1}$$

$$\Rightarrow E_{\text{Ag/AgCl}} = E_{\text{Ag/AgCl}}^{\circ} - 0.0592 \log K_{\text{sp}}$$

وبالتالي يمكن حساب قيمة (K_{sp}) من المعادلة :

$$(E_{\text{Ag/AgCl}} = E_{\text{Ag/AgCl}}^{\circ} - 0.0592 \log K_{\text{sp}})$$

مثال (٢-١٤)

إذا علمت أن الجهد القياسي لقطب الفضة في محلول أيونات الفضة يساوي (0.7991 V) ، وأن ثابت حاصل الإذابة لملاح بروميد الفضة $(K_{\text{sp}}(\text{AgBr}) = 4.95 \times 10^{-13})$. فاحسب الجهد القياسي لقطب الفضة/بروميد الفضة $(\text{Ag}, \text{AgBr}/\text{Br}^-)$. (افتراض أن قطب الفضة يمثل المصعد، وقطب الفضة/بروميد الفضة يمثل المهبط).

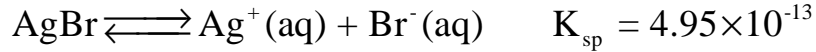
الفصل الرابع عشر : التطبيقات العملية باستخدام

قياسات القوة الدافعة الكهربائية

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزاري

الحل

من المعلوم أن ملح بروميد الفضة ملح شحيح الذوبان :



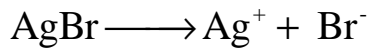
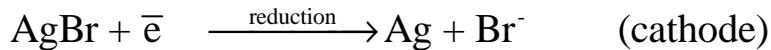
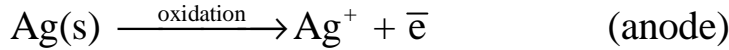
ويمكن الإستفادة من قيمة ثابت حاصل الذوبانية لحساب جهد الخلية القياسي وفقاً للعلاقة التالية :

$$E_{\text{cell}}^{\circ} = \frac{RT}{ZF} \ln K_{\text{sp}}$$

$$E_{\text{cell}}^{\circ} = \frac{8.314 \times 298}{1 \times 96500} \ln (4.95 \times 10^{-13})$$

$$E_{\text{cell}}^{\circ} = -0.7275 \text{ V}$$

وبالنسبة لتفاعلات الخلية :



ولحساب جهد قطب الفضة/بروميد الفضة نتبع العلاقة التالية :

$$E_{\text{cell}}^{\circ} = E_{\text{Ag}/\text{AgBr}}^{\circ} - E_{\text{Ag}}^{\circ}$$

$$-0.7273 = E_{\text{Ag}/\text{AgBr}}^{\circ} - 0.7991$$

$$E_{\text{Ag}/\text{AgBr}}^{\circ} = 0.7991 - 0.7273$$

$$E_{\text{Ag}/\text{AgBr}}^{\circ} = 0.0718 \text{ V}$$

الفصل الرابع عشر : التطبيقات العملية باستخدام

قياسات القوة الدافعة الكهربائية

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزالي

$$E_I = E_I^{\circ} + \frac{0.0592}{z} \log a_{\text{Hg}^{2+}(\text{ion in I})}$$

$$E_{II} = E_{II}^{\circ} + \frac{0.0592}{z} \log a_{\text{Hg}^{2+}(\text{ion in II})}$$

$$E_{\text{cell}} = \left(E_{II}^{\circ} + \frac{0.0592}{z} \log a_{\text{Hg}^{2+}(\text{ion in II})} \right) - \left(E_I^{\circ} + \frac{0.0592}{z} \log a_{\text{Hg}^{2+}(\text{ion in I})} \right)$$

$$E_{\text{cell}} = E_{II}^{\circ} + \frac{0.0592}{z} \log a_{\text{Hg}^{2+}(\text{ion in II})} - E_I^{\circ} - \frac{0.0592}{z} \log a_{\text{Hg}^{2+}(\text{ion in I})}$$

$$E_{\text{cell}} = (E_{II}^{\circ} - E_I^{\circ}) + \frac{0.0592}{z} \log a_{\text{Hg}^{2+}(\text{ion in II})} - \frac{0.0592}{z} \log a_{\text{Hg}^{2+}(\text{ion in I})} \quad \text{where } (E_{II}^{\circ} - E_I^{\circ} = 0)$$

$$E_{\text{cell}} = \frac{0.0592}{z} \log a_{\text{Hg}^{2+}(\text{ion in II})} - \frac{0.0592}{z} \log a_{\text{Hg}^{2+}(\text{ion in I})}$$

$$E_{\text{cell}} = \frac{0.0592}{z} (\log a_{\text{Hg}^{2+}(\text{ion in II})} - \log a_{\text{Hg}^{2+}(\text{ion in I})})$$

$$E_{\text{cell}} = \frac{0.0592}{z} \log \frac{a_{\text{Hg}^{2+}(\text{ion in II})}}{a_{\text{Hg}^{2+}(\text{ion in I})}}$$

$$0.029 = \frac{0.0592}{z} \log \frac{0.5}{0.05}$$

$$0.029 = \frac{0.0592}{z} \log 10$$

$$0.029 = \frac{0.0592}{z} \times 1$$

$$z = \frac{0.0592}{0.029}$$

$$z = 2$$

ونلاحظ أن قيمة $(E_{II}^{\circ} - E_I^{\circ} = 0)$ بسبب أن تشابه القطبين وبالتالي

لهما نفس الجهد القياسي.

ونسنتج من الحسابات أعلاه أن تكافؤ الزئبقوز ثنائي $(z = 2)$

وليس أحادي.

الفصل الرابع عشر : التطبيقات العملية باستخدام**قياسات القوة الدافعة الكهربائية**

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزالي

٥) تعيين نقطة الانتقال**Determination of Transition Point**

من المعلوم أن الصور التآصلية (الإتزان بين صورتين لعنصر واحد) تحت ظروف معينة لها نقطة تحول أو نقطة انتقال، وفي هذه الحالة تكون الصورتين التآصليتين (the two allotropic forms) في حالة اتزان، وفوق أو تحت هذه الدرجة من الحرارة توجد صورة واحدة ثابتة. وعادةً فإن الصور التآصلية تكون مختلفة في الخواص الكهربائية. وباستخدام الجهد القطبي يمكن تعيين قيمة نقطة الانتقال.

مثال توضيحي :

القصدير الأبيض والقصدير الرمادي هما صورتان تآصليتان للقصدير. وللحصول على نقطة الانتقال نكون الخلية التالية :



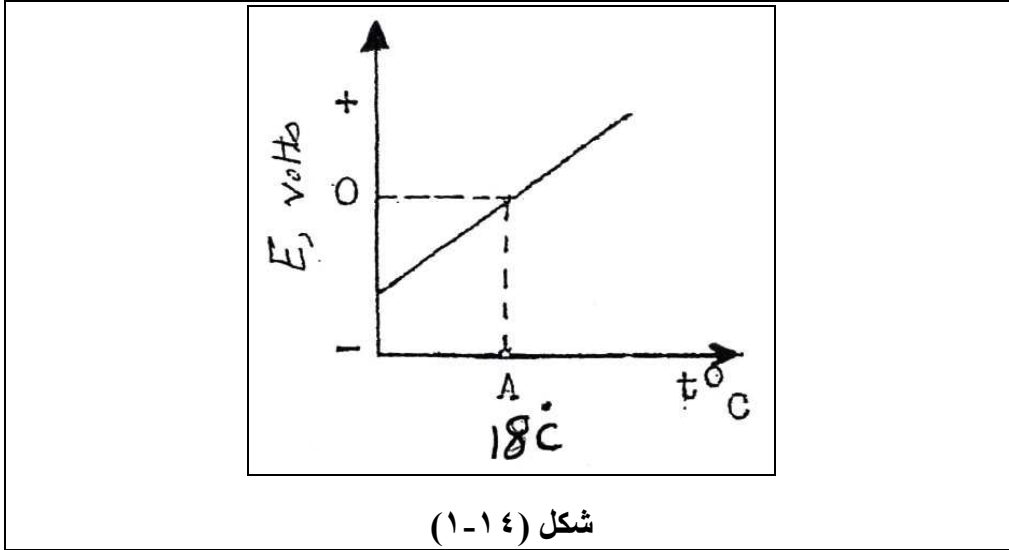
ولتعيين نقطة الانتقال يتم تعيين (E_{cell}) عند درجات حرارة مختلفة، ودرجة الحرارة التي تقابل القيمة ($E_{\text{cell}} = 0$) تكون هي نقطة الانتقال.

(انظر الشكل (١٤-١)).

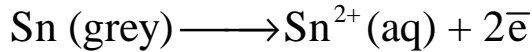
الفصل الرابع عشر : التطبيقات العملية باستخدام

قياسات القوة الدافعة الكهربائية

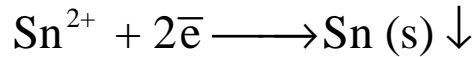
إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزاري



عند درجة حرارة أعلى من (18 °C) نجد أن القصدير الرمادي (Sn, grey) له طاقة حرة عالية (غير ثابت) ويذوب متحولاً إلى أيونات في المحلول :



أما القصدير الأبيض (Sn, white) فإنه يترسب :



وتنشأ قوة دافعة كهربائية نتيجة الذوبان والترسيب.

وعند درجة حرارة (18 °C)، وهي نقطة الانتقال تكون الصورتان لهما نفس الطاقة الحرة ويكون جهد القطبين لهما نفس القيمة ومن ثم نجد أن $(E_{\text{cell}} = 0)$.

الفصل الرابع عشر : التطبيقات العملية باستخدام

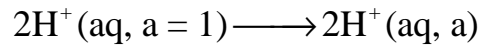
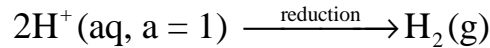
قياسات القوة الدافعة الكهربائية

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزاري

٦) تعيين فعالية أيون الهيدروجين

يمكن تعيين فعالية أيون الهيدروجين باستخدام قطب الهيدروجين مع تطبيق معادلة نيرنست للقوة الدافعة الكهربائية لخلية تركيز ترتب على النحو التالي :

يوضع أحد قطبي الهيدروجين، وكلاهما تحت ضغط هيدروجين مقداره (1 atm)، في محلول حمضي تكون فعالية أيونات الهيدروجين فيه الوحدة، ويوضع القطب الآخر في المحلول المجهول فاعليته والمطلوب قياس فعالية أيونات الهيدروجين فيه. ويوصل المحلولان بواسطة قنطرة ملحية، ثم يقاس جهد الخلية بمقياس الجهد. ويكون تفاعل الخلية كالآتي :



وبتطبيق معادلة نيرنست على التفاعل الكلي
: $(2\text{H}^+(\text{aq}, a = 1) \longrightarrow 2\text{H}^+(\text{aq}, a > 1))$

$$E_{\text{cell}} = - \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{\text{H}^+}}{1}$$

$$\Rightarrow E_{\text{cell}} = - \frac{RT}{nF} \ln a_{\text{H}^+}$$

الفصل الرابع عشر : التطبيقات العملية باستخدام**قياسات القوة الدافعة الكهربائية**

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزازي

ومن الوجهة التجريبية فإنه من السهل كثيراً استخدام قطب الكالوميل العياري كقطب مرجع بدلاً من قطب الهيدروجين القياسي. ولقد أوضحت القياسات التي أجريت بعناية أن جهد قطب الكالوميل العياري مع قنطرة ملح بها محلول كلوريد البوتاسيوم عياري يكون موجباً بالنسبة لقطب الهيدروجين القياسي بمقدار (0.2802) عند (25 °C).

فعالية أيون الهيدروجين والأس الهيدروجيني

حيث أن فعالية أيون الهيدروجين (H^+) قيم صغيرة جداً فمن المرغوب فيه تجنب مثل هذه الأعداد الصغيرة واتخاذ تعبير أس بدلاً منها. وهذا ما اقترحه العالم سورنس لأول مرة عام (1909)، ويعرف بأنه الأس السالب للعدد (10) الذي يعطي فعالية أيون الهيدروجين، كما يلي :

$$10^{-pH} = a_{H^+}$$

$$pH = -\log a_{H^+} = \log \frac{1}{a_{H^+}}$$

مثال (٣-١٤)

احسب فعالية أيون الهيدروجين في محلول أسه الهيدروجيني = 4

الفصل الرابع عشر : التطبيقات العملية باستخدام

قياسات القوة الدافعة الكهربائية

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزاري

الحل

$$\text{pH} = - \log a_{\text{H}^+}$$

$$a_{\text{H}^+} = 10^{-\text{pH}}$$

$$a_{\text{H}^+} = 10^{-4}$$

$$a_{\text{H}^+} = 1 \times 10^{-4}$$

$$a_{\text{H}^+} = 0.0001$$

مثال (١٤-٤)

احسب الأس الهيدروجيني لمحلول فعالية أيون الهيدروجين فيه

$$(a = 0.0002)$$

الحل

$$\text{pH} = - \log a_{\text{H}^+}$$

$$\text{pH} = - \log (0.0002)$$

$$\text{pH} = \log \left(\frac{1}{0.0002} \right)$$

$$\text{pH} = 3.70$$

من الممكن تحويل المعادلة ($E_{\text{H}} = - 0.0591 \log a_{\text{H}^+}$) الى المعادلة :

$$E_{\text{H}} = - 0.0591 \log a_{\text{H}^+}$$

$$E_{\text{H}} = 0.0591(- \log a_{\text{H}^+})$$

$$E_{\text{H}} = 0.0591 \text{ pH}$$

$$\Rightarrow \text{pH} = \frac{E_{\text{H}}}{0.0591}$$

الفصل الرابع عشر : التطبيقات العملية باستخدام

قياسات القوة الدافعة الكهربائية

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزالي

ومن دراسة الإتزان الأيونية تعلم أن حاصل ضرب فعاليته أيون الهيدروجين والهيدروكسيد في محلول مائي عند (25 °C) يكون دائماً :

$$(a_{H^+}) \cdot (a_{OH^-}) = 1.0 \times 10^{-14}$$

ومعنى هذا أنه إذا احتوى محلول على كمية من أيونات الهيدروكسيد مساوية تماماً لكمية أيونات الهيدروجين، يكون هذا المحلول متعادلاً، وتكون :

$$a_{H^+} = a_{OH^-} = 1.0 \times 10^{-7}$$

فالأس الهيدروجيني للمحلول المتعادل يساوي (pH = 7)، وإضافة حمض يزيد من قيمة الفعالية (a_{H^+}) فتتقص قيمة (pH) عن (7)، وإضافة قاعدة تنقص من قيمة (a_{H^+}) فتزيد قيمة (pH) عن (7).

الفصل الرابع عشر : التطبيقات العملية باستخدام

قياسات القوة الدافعة الكهربائية

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزاري

مثال (١٤-٥)

احسب فعالية أيونات الهيدروجين، والأس الهيدروجيني، لمحلول فعالية أيونات الهيدروكسيد فيه (0.001) عند (25 °C).

الحل

لحساب الأس الهيدروجيني نحسب فعالية أيون الهيدروجين وفقاً للعلاقة التالية :

$$(a_{H^+}) \cdot (a_{OH^-}) = 1.0 \times 10^{-14}$$

$$(a_{H^+}) = \frac{1.0 \times 10^{-14}}{(a_{OH^-})}$$

$$(a_{H^+}) = \frac{1.0 \times 10^{-14}}{0.001}$$

$$(a_{H^+}) = 1.0 \times 10^{-11}$$

ولحساب الأس الهيدروجيني نتبع العلاقة :

$$pH = - \log a_{H^+}$$

$$pH = - \log (1.0 \times 10^{-11})$$

$$pH = 11$$

الفصل الرابع عشر : التطبيقات العملية باستخدام

قياسات القوة الدافعة الكهربائية

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزازي

وقيمة (pH) لأي محلول يمكن قياسها عن طريق قياس قيمة جهد قطب الهيدروجين المغمور في المحلول باتحاده مع قطب قياسي معروف قيمة جهده (مثل الكالوميل) لتكوين خلية جهدها يساوي :

$$E_{\text{cell}} = E_{\text{ref}} - E_{\text{H}_2}$$

$$E_{\text{H}_2} = \frac{RT}{zF} \ln a_{\text{H}^+}$$

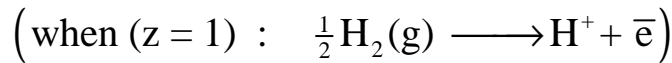
$$E_{\text{cell}} = E_{\text{ref}} - \frac{RT}{zF} \ln a_{\text{H}^+}$$

$$E_{\text{cell}} = E_{\text{ref}} - \frac{(2.303 \times 8.314 \times 298)}{z \times 96500} \log a_{\text{H}^+}$$

$$E_{\text{cell}} = E_{\text{ref}} - \frac{0.0591}{z} \log a_{\text{H}^+}$$

$$E_{\text{cell}} = E_{\text{ref}} + \frac{0.0591}{z} (-\log a_{\text{H}^+})$$

$$E_{\text{cell}} = E_{\text{ref}} + \frac{0.0591 \text{ pH}}{z}$$



$$\Rightarrow E_{\text{cell}} = E_{\text{ref}} + 0.0591 \text{pH}$$

ومعنى هذا أنه بقياس قيمة القوة الدافعة الكهربائية للخلية (جهد الخلية E_{cell}) يمكن حساب قيمة pH للمحلول المطلوب.

الفصل الرابع عشر : التطبيقات العملية باستخدام**قياسات القوة الدافعة الكهربائية**

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزالي

ولكن وجد أن قياس قيمة (pH) مباشرة باستخدام قطب الهيدروجين غير عملية، وتوجد أقطاب أخرى بدلاً من قطب الهيدروجين مثل :

(أ) قطب الكوينهيدرون (Quinhydrone Electrode)

(ب) القطب الزجاجي (Glass Electrode).

الفصل الرابع عشر : التطبيقات العملية باستخدام**قياسات القوة الدافعة الكهربائية**

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزالي

قطب الكوينهيدرون (Quinhydrone)

يستخدم قطب الكوينهيدرون في قياس الأس الهيدروجيني (بالإضافة الى قطب الزجاج) بحيث أخذ يحل محل الأقطاب الأخرى في قياسات الأس الهيدروجيني. وفكرة قطب الكوينهيدرون تعتمد على الإتزان بين (الكوينون والهيدروكوينون) ووضع الإتزان يعتمد على تركيز أيون الهيدروجين في المحلول.

تحضير قطب الكوينهيدرون

يمكن تحضير قطب الكوينهيدرون بغمس قطب خامل (مثل البلاتين أو الذهب) في محلول مشبع يحتوي على كميات متساوية من الكوينون والهيدروكوينون. ويتغير جهد هذا القطب مع تغير تركيز أيون الهيدروجين للمحلول مثل قطب الهيدروجين.

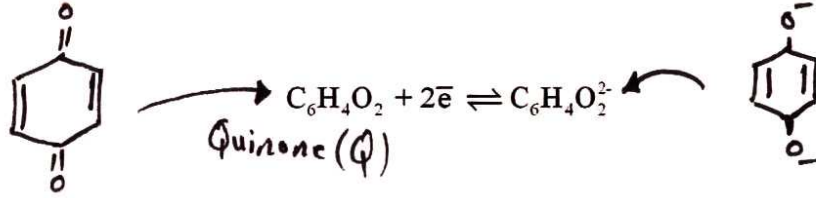
تركيب الكوينهيدرون (Quinhydrone)

يتكون الكوينهيدرون من كميتين متساويتين من الكوينون (Quinone) والهيدروكوينون (Hydroquinone) ويختزل الكوينون إلى أيونات الهيدروكوينون المتفككة كما يلي :

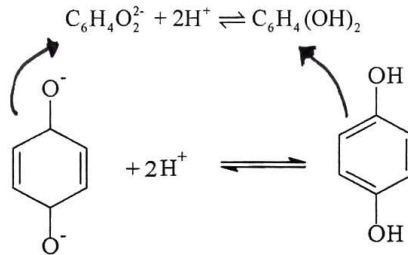
الفصل الرابع عشر : التطبيقات العملية باستخدام

قياسات القوة الدافعة الكهربائية

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزالي



ويتفاعل أيون الهيدروكوينون (Hydroquinone) المتفكك مع أيونات الهيدروجين انعكاسياً يعطي جزيئات غير متفككة من الهيدروكوينون (Hydroquinone) طبقاً للتفاعل :

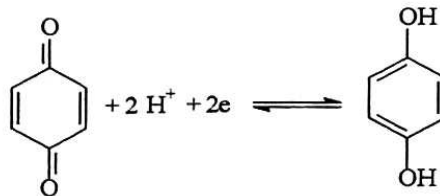
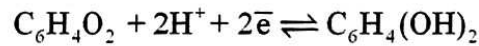


أيون الهيدروكوينون Hydroquinone Ion

جزيء الهيدروكوينون Hydroquinone Molecule

Ion

ويمكن دمج خطوة اختزال الكوينون إلى أيون الهيدروكوينون المتفكك ومن ثم تفاعله مع أيونات الهيدروجين ليعطي جزيء الهيدروكوينون غير المتفكك ليكون التفاعل الإنعكاسي الإجمالي هو :



Quinone [Q]

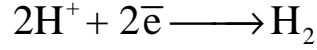
Hydroquinone [H₂Q]

الفصل الرابع عشر : التطبيقات العملية باستخدام

قياسات القوة الدافعة الكهربائية

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزاري

وحيث أن هذا التفاعل هو عبارة عن :



وجهد الخلية :

$$E = E^\circ - \frac{RT}{nF} \ln \frac{[\text{Hydroquinone}]}{[\text{H}^+]^2 [\text{Quinone}]}$$

أو بتعابير الفعالية :

$$E_Q = E_Q^\circ - \frac{RT}{nF} \ln \frac{(a_{\text{Hydroquinone}})}{(a_{\text{H}^+}) \cdot (a_{\text{Quinone}})}$$

الفصل الرابع عشر : التطبيقات العملية باستخدام

قياسات القوة الدافعة الكهربائية

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزالي

وحيث أن نسبة الهيدروكوينون إلى الكوينون تساوي الوحدة عند إضافة الكوينهيدرون (Quinhydrone) عند (25 °C) :

$$a_{\text{Quinone}} = a_{\text{Hydroquinone}}$$

$$E = E^{\circ} - \frac{0.0591}{2} \log \frac{1}{a_{\text{H}^+}^2}$$

$$E = E^{\circ} + \frac{0.0591}{2} \log a_{\text{H}^+}^2$$

$$E = E^{\circ} + \frac{2 \times 0.0591}{2} \log a_{\text{H}^+}$$

$$E = E^{\circ} + 0.0591 \log a_{\text{H}^+}$$

$$E = E^{\circ} - 0.0591 (-\log a_{\text{H}^+})$$

$$E_{\text{H}_2\text{Q}} = E_{\text{H}_2\text{Q}}^{\circ} - 0.0591 \text{ pH}$$

$$E_{\text{H}_2\text{Q}} = E_{\text{H}_2\text{Q}}^{\circ} - 0.0591 \text{ pH}$$

$$0.0591 \text{ pH} = E_{\text{H}_2\text{Q}}^{\circ} - E_{\text{H}_2\text{Q}}$$

$$\Rightarrow \text{pH} = \frac{E_{\text{H}_2\text{Q}}^{\circ} - E_{\text{H}_2\text{Q}}}{0.0591}$$

$$\because E_{\text{H}_2\text{Q}}^{\circ} = 0.6996 \text{ V}$$

$$\Rightarrow \text{pH} = \frac{0.6996 - E_{\text{H}_2\text{Q}}}{0.0591}$$

وعند وصل قطب الكوينهيدرون بقطب الكالوميل (ذو الجهد

القياسي ($E_{\text{Hg}_2\text{Cl}_2}^{\circ} = 0.280$) نحصل على جهد الخلية القياسي (E_{cell}°)

ومنه نحسب جهد قطب الكوينهيدرون القياسي ($E_{\text{H}_2\text{Q}}^{\circ}$).

الفصل الرابع عشر : التطبيقات العملية باستخدام

قياسات القوة الدافعة الكهربائية

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزازي

مثال (٦-١٤)

عند توصيل قطبي الكوينهيدرون وقطب الكالوميل القياسي في الظروف القياسية كان جهد الخلية القياسي (0.4196 V) فاحسب جهد قطب الكوينهيدرون القياسي إذا علمت أن جهد قطب الكالوميل القياسي ($E_{\text{Hg}_2\text{Cl}_2}^{\circ} = 0.280$)

الحل

$$E_{\text{cell}}^{\circ} = E_{\text{H}_2\text{Q}}^{\circ} - E_{\text{Hg}_2\text{Cl}_2}^{\circ}$$

$$0.4916 = E_{\text{H}_2\text{Q}}^{\circ} - 0.280$$

$$E_{\text{H}_2\text{Q}}^{\circ} = 0.4196 + 0.280$$

$$E_{\text{H}_2\text{Q}}^{\circ} = 0.6996 \text{ V}$$

مثال (٧-١٤)

غمر قطب الكوينهيدرون في محلول مجهول رقمه الهيدروجيني، ثم وصل بقطب الكالوميل الذي جهده القياسي (0.2415 V) وكانت القوة الدافعة الكهربائية للخلية (0.123 V). احسب الرقم الهيدروجيني (الأس الهيدروجيني) للمحلول، علماً بأن جهد قطب الكوينهيدرون ($E_{\text{H}_2\text{Q}}^{\circ} = 0.6996 \text{ V}$).

الفصل الرابع عشر : التطبيقات العملية باستخدام

قياسات القوة الدافعة الكهربائية

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزاري

الحل

نحسب أولاً جهد قطب الكوينهيدرون عند الظروف المعطاة كما يلي :

$$E_{\text{cell}} = E_{\text{H}_2\text{Q}} - E_{\text{Hg}_2\text{Cl}_2}$$

$$E_{\text{H}_2\text{Q}} = E_{\text{cell}} + E_{\text{Hg}_2\text{Cl}_2}$$

$$E_{\text{H}_2\text{Q}} = 0.2415 + 0.2415$$

$$E_{\text{H}_2\text{Q}} = 0.483 \text{ V}$$

ولحساب قيمة الأس الهيدروجيني نتبع العلاقة :

$$\text{pH} = \frac{E_{\text{H}_2\text{Q}}^{\circ} - E_{\text{H}_2\text{Q}}}{0.0591}$$

$$\text{pH} = \frac{0.6996 - 0.3645}{0.0591}$$

$$\text{pH} = 5.670$$

وهذا القطب مناسب للعمل في الوسط الحامضي والمتعادل، وفي حالة محلول له (pH) أكبر من (8) نجد أن تركيز الكوينون لا يساوي تركيز الهيدروكوينون.

الفصل الرابع عشر : التطبيقات العملية باستخدام

قياسات القوة الدافعة الكهربائية

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزاري

عند وضع قطب الكوينهيدرون في المحلول الذي فيه فعالية أيون الهيدروجين تساوي الوحدة، ووصله بقطب مرجع فإن قيمة (E) التي نحصل عليها عملياً هي (0.6996 V) . وعند استخدام قطب الكالوميل مع قطب الكوينهيدرون يحسب الأس الهيدروجيني من المعادلة :

$$E = E^{\circ} - \frac{0.0591}{z} \text{pH}$$

$$\frac{0.0591}{z} \text{pH} = E^{\circ} - E$$

$$\Rightarrow \text{pH} = \frac{E^{\circ} - E}{0.0591 / z}$$

الفصل الرابع عشر : التطبيقات العملية باستخدام**قياسات القوة الدافعة الكهربائية**

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزالي

قطب الزجاج

Glass Electrode

أصبح قطب الزجاج من أكثر الأقطاب فائدة لتعيين الأس

الهيدروجيني لمحلول ماء، فهو :

- لا يتأثر بالعوامل المؤكسدة أو المختزلة.
- لا يتسم بسهولة
- يحتاج الى رعاية بسيطة جداً
- يستخدم على نطاق واسع في الصناعة وفي الكيمياء التحليلية وفي الأبحاث البيولوجية.

إلا أنه من المصاعب التي تعترض استخدام قطب الزجاج عدم إمكانية استعماله للمحاليل التي تتجاوز أرقامها الهيدروجينية القيمة (2)، وذلك لما تحدثه المحاليل القلوية من تأثيرات على مادة الزجاج.

تركيب القطب الزجاجي

يتألف القطب الزجاجي من أنبوبة زجاجية قاعها عبارة عن غشاء زجاجي رفيع سمكه في حدود (0.1 mm)، يتخذ شكلاً كروياً على هيئة بصيلة ومملوءة بمحلول حمض كلوريد الهيدروجين (HCl) تركيزه (1 M)، ومغمور في المحلول سلك من الفضة المغطى

الفصل الرابع عشر : التطبيقات العملية باستخدام

قياسات القوة الدافعة الكهربائية

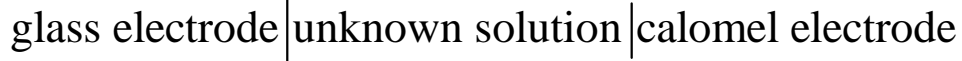
إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزاري

بملح كلوريد الفضة (AgCl) ليكون ذلك عبارة عن قطب الفضة/كلوريد الفضة المغمور في أيونات الكلوريد بحيث يكون الشق الموجب هو أيونات الهيدروجين ويمثله المخطط التالي :



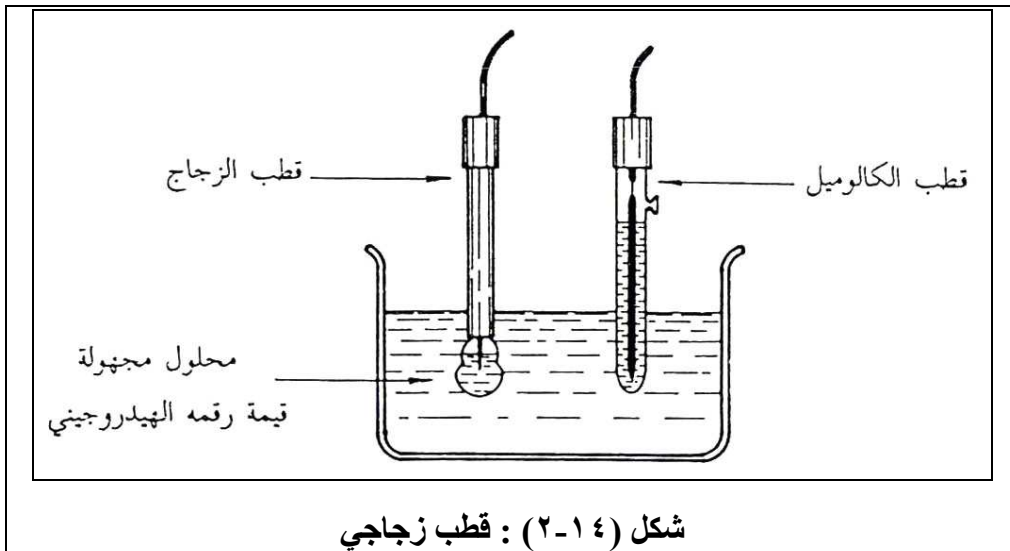
طريقة استخدام قطب الزجاج

يغمر القطب الزجاجي في المحلول المراد قياس رقمه الهيدروجيني، ثم يوصل بقطب مرجعي مثل قطب الكالوميل فتتكون الخلية الجلفانية التالية (شكل ١٤-٢):



قطب الكالوميل||محلول يراد قياس pH له|غشاء زجاجي|محلول له pH معلوم, Ag,

AgCl



الفصل الرابع عشر : التطبيقات العملية باستخدام

قياسات القوة الدافعة الكهربائية

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزاري

حساب قيمة قطب الزجاج

$$E_{\text{cell}} = E_{\text{cal}} - E_{\text{g}}$$

$$E_{\text{g}} = E_{\text{cal}} - E_{\text{cell}}$$

ويحسب جهد قطب الزجاج من المعادلة :

$$E_{\text{g}} = E_{\text{g}}^{\circ} - \frac{2.303 R T}{F} \log a_{\text{H}^+}$$

$$E_{\text{g}} = E_{\text{g}}^{\circ} + \frac{2.303 R T}{F} (-\log a_{\text{H}^+})$$

$$E_{\text{g}} = E_{\text{g}}^{\circ} + 0.0591 \text{ pH}$$

$$0.0591 \text{ pH} = E_{\text{g}} - E_{\text{g}}^{\circ}$$

$$\text{pH} = \frac{E_{\text{g}} - E_{\text{g}}^{\circ}}{0.0591}$$

$$\text{pH} = \frac{(E_{\text{cal}} - E_{\text{cell}}) - E_{\text{g}}^{\circ}}{0.0591}$$

$$\text{pH} = \frac{E_{\text{cal}} - E_{\text{cell}} - E_{\text{g}}^{\circ}}{0.0591}$$

لقد بلغت الأقطاب المناسبة لتعيين فعالية أيونات الهيدروجين درجة عالية من الكفاءة، فضلاً على أنه من المستطاع أيضاً تقدير فعاليات

الفصل الرابع عشر : التطبيقات العملية باستخدام**قياسات القوة الدافعة الكهربائية**

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزاري

أيونات النحاس (Cu^{2+}) والفضة (Ag^+) والخاصين (Zn^{2+}) وغيرها تقديراً دقيقاً باستخدام أقطاب فلزية. ويمكن استخدام غاز الكلور مع قطب البلاتين كقطب غازي لتعيين فعالية أيونات الكلوريد، بنفس الطريقة التي يستخدم فيها قطب الهيدروجين، ولكن ثمة أعداد قليلة أخرى من الغازات التي يمكن استخدامها كأقطاب عكسية.