الأقطاب القياسية

Standard Electrodes

أولاً : قطب الهيدروجين القياسي

يتكون قطب الهيدروجين (**الأشكال (٣-٧) – (٣-١٠)**) من قطعة من البلاتين على هيئة صفيحة من البلاتين مكسوة ببلاتين مجزأ وتحاط بغاز الهيدروجين (تحت ضغط جو واحد) ومغمورة في محلول يحتوي على أيونات الهيدروجين (H^+) مثل محلول حمض الكلور (HCl) ذو تركيز يساوي الوحدة.

ويوصف قطب الهيدروجين بأنه قطب قياسي (standard electrode) إذا كان ضغط الغاز يساوي ضغط جوي واحد (1 atm) (عند 25 °C) وفعالية أيونات الهيدروجين تساوي مولاً واحداً (الوحدة)، وذلك عند جميع درجات الحرارة. **ولقد اتفق على أن يعطى جهد الإختزال القياسي له قيمة تساوي صفراً.**

ويمكن قياس جهد أي قطب غير معلومة قيمته بتكوين خلية من هذا القطب مع قطب الهيدروجين القياسي، ثم قياس قيمة القوة الدافعة الكهربائية (e.m.f) لهذه الخلية، وحيث أن قيمة جهد قطب الهيدروجين القياسي تساوي الصفر، فعلى هذا فإن قيمة (e.m.f) للخلية تساوي قيمة جهد القطب غير المعلومة قيمته، وتسمى هذه القيمة بالجهد النسبي لهذا القطب (relative electrode potential).

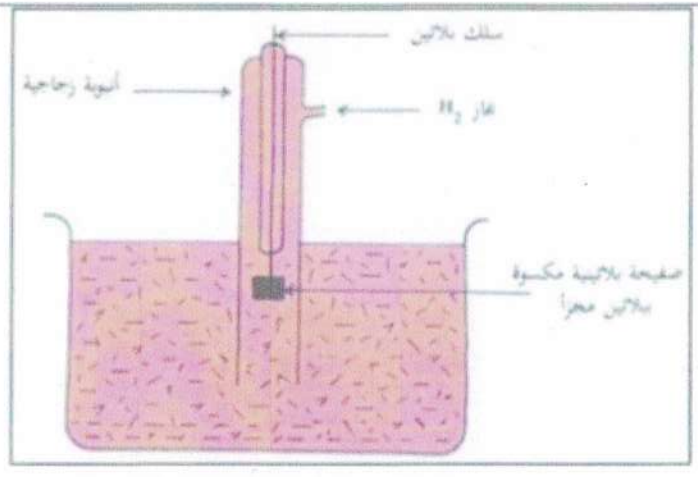
تفاعلات الأكسدة والإختزال لقطب الهيدروجين

تفاعل الأكسدة لقطب الهيدروجين :

$$H_2(g) \longrightarrow 2H^+(aq) + 2\bar{e}$$

تفاعل الإختزال لقطب الهيدروجين :

$$2H^+(aq) + 2\bar{e} \longrightarrow H_2(g)$$



شكل (٣-٧) : قطب الهيدروجين القياسي

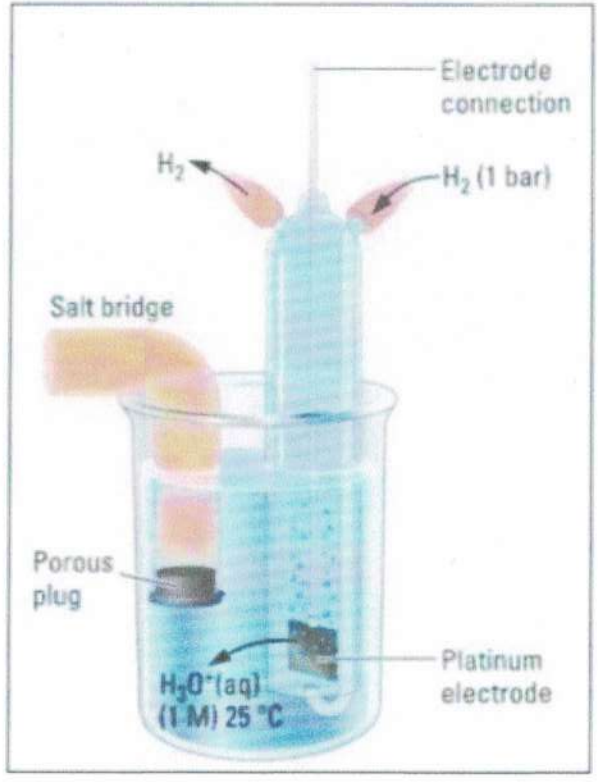


Fig. (3-10) : The standard hydrogen electrode. Hydrogen gas at 1 atm pressure bubbles over an inert platinum electrode that is immersed in a solution containing exactly 1 M H^+ ions at 25 °C. The potential for this electrode is defined as exactly 0 V.

ومع ذلك فإن هناك أقطاباً قياسية أخرى تستخدم بدلاً من قطب الهيدروجين تعرف بالأقطاب المرجعية (القياسية) الثانوية (secondary reference electrodes) في كثير من الأحيان .

س) علل : يستبدل قطب الهيدروجين القياسي في كثير من الأحايين بالأقطاب المرجعية الثانوية؟

أو بتعبير آخر : ما هي عيوب قطب الهيدروجين القياسي؟

ج) يعود سبب استبدال قطب الهيدروجين بالأقطاب القياسية الثانوية بسبب عيوبه المتمثلة في الآتي :

- صعوبات تواجه تحضير واستعمال قطب الهيدروجين القياسي.
- حساسية قطب الهيدروجين للشوائب أياً كانت.
- تأثر جهده، حيث أن جهده غير ثابت مع مرور الزمن وبالتالي لا يمكن الإحتفاظ به مدة طويلة بدون تغير في قيمة جهده. ومن أهم الصفات التي ينبغي أن يتصف بها القطب القياسي أن يكون ذا جهد ثابت.

وبسبب الصعوبات التي تنشأ من تحضير واستعمال قطب الهيدروجين، استخدمت أنواع أخرى من الأقطاب أكثر حساسية ودقة بالمقارنة مع قطب الهيدروجين، سميت بالأقطاب الثانوية **(Secondary Electrodes).**

والأقطاب المرجعية الثانوية قيست جهودها الإختزالية نسبة الى قطب الهيدروجين (عينت جهودها بمعايرتها بقطب الهيدروجين) كما هو حال بقية الأقطاب في جداول السلسلة الكهروكيميائية.

ومن أمثلة هذه الأقطاب الثانوية القياسية :

- قطب الكالوميل القياسي (calomel electrode).
- قطب الفضة/كلوريد الفضة (القطب الزجاجي glass electrode) والمستخدم في جهاز مقياس الحموضة (pH meter).

الأقطاب القياسية الثانوية الأخرى
(Other Reference Electrode)

الشروط اللازم توافرها في القطب القياسي

من أهم الشروط التي يجب توافرها في الأقطاب القياسية الثانوية :

١) أن يكون ذا جهد ثابت لا يتأثر بالوقت ولا بدرجة الحرارة.

٢) أن لا يكون قابلاً للإستقطاب (أو على الأقل أن يكون أقل استقطاباً (لا تحدث تفاعلات جانبية على سطحه تغير من قيمة جهده).

٣) أن يكون تفاعل القطب عكسياً.

٤) أن يكون القطب سهل التحضير.

وهناك أقطاب قياسية ثانوية كثيرة تمتاز بمميزات أفضل مما يتميز به قطب الهيدروجين القياسي ومنها :

١) سهولة التصميم

٢) انخفاض التكلفة

٣) عدم تغير الجهد بمرور الوقت

٤) عدم استعمال غاز الهيدروجين القابل للإشتعال.

ومن أهم هذه الأقطاب القياسية :

أولاً : قطب الكالوميل القياسي
(Calomel Reference Electrode)

الكالوميل هو كلوريد الزئبق الأحادي (Hg_2Cl_2). وهذا القطب تكون من زئبق بحالة تماس مع الكالوميل مغموراً في محلول يحتوي على أيونات الكلوريد (عادة محلول كلوريد البوتاسيوم).
ويمكن تمثيل الترميز لهذا القطب كما يلي :

$$Hg\left|Hg_2Cl_2\right|KCl$$

ويستخدم هذا القطب كقطب قياسي لتعيين قيمة الجهد لأي قطب آخر غير معلوم جهده. وتعتمد قيمة جهد قطب الكالوميل على تركيز كلوريد البوتاسيوم KCl (تركيز أيون الكلوريد Cl^-) الموجود في الإناء الزجاجي.

تركيب قطب الكالوميل

يتألف قطب الكالوميل **كما في الأشكال (٣-١١) و (٣-١٣))** من الزئبق المغطى بطبقة رقيقة من عجينة من الزئبق (Hg) وكلوريد الزئبقوز(Hg_2Cl_2) ثم يملأ الإناء بعد ذلك بمحلول كلوريد البوتاسيوم KCl (المشبع مثلاً) الذي يعلو العجينة. ويتصل بهذه المكونات سلك بلاتين للتوصيل.

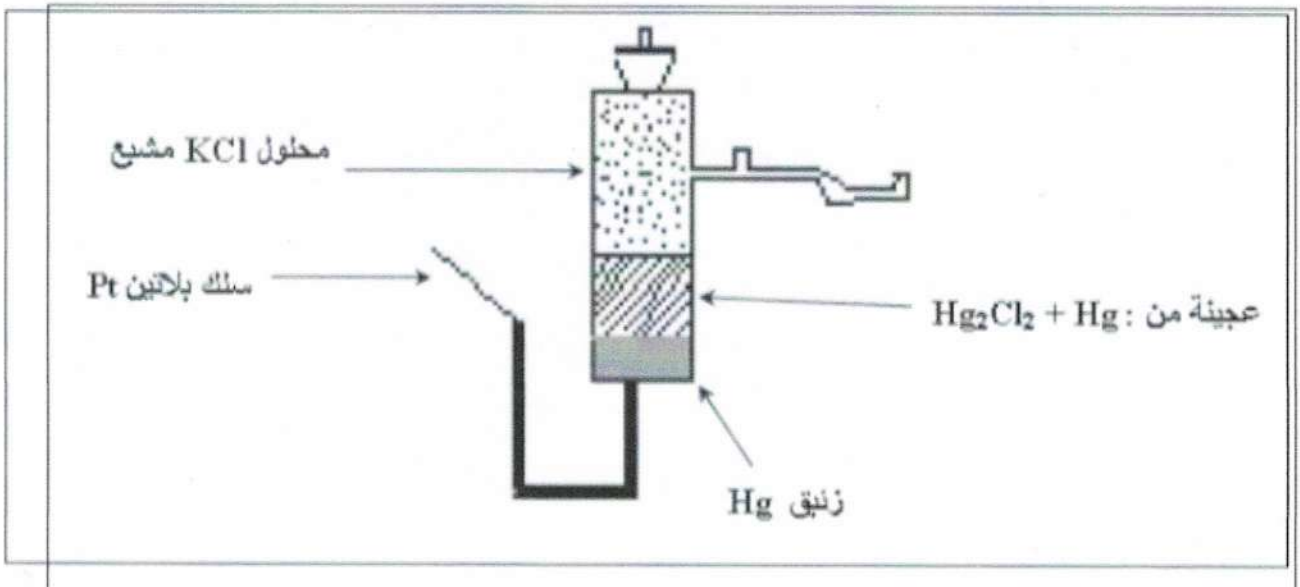
و هناك ثلاثة تراكيز لمحلول كلوريد البوتاسيوم (KCl) يكون قطب الكالوميل القياسي ذا جهد ثابت عندها و هي :

(KCl saturated, KCl (1 mol/L), KCl (0.1 mol/L)

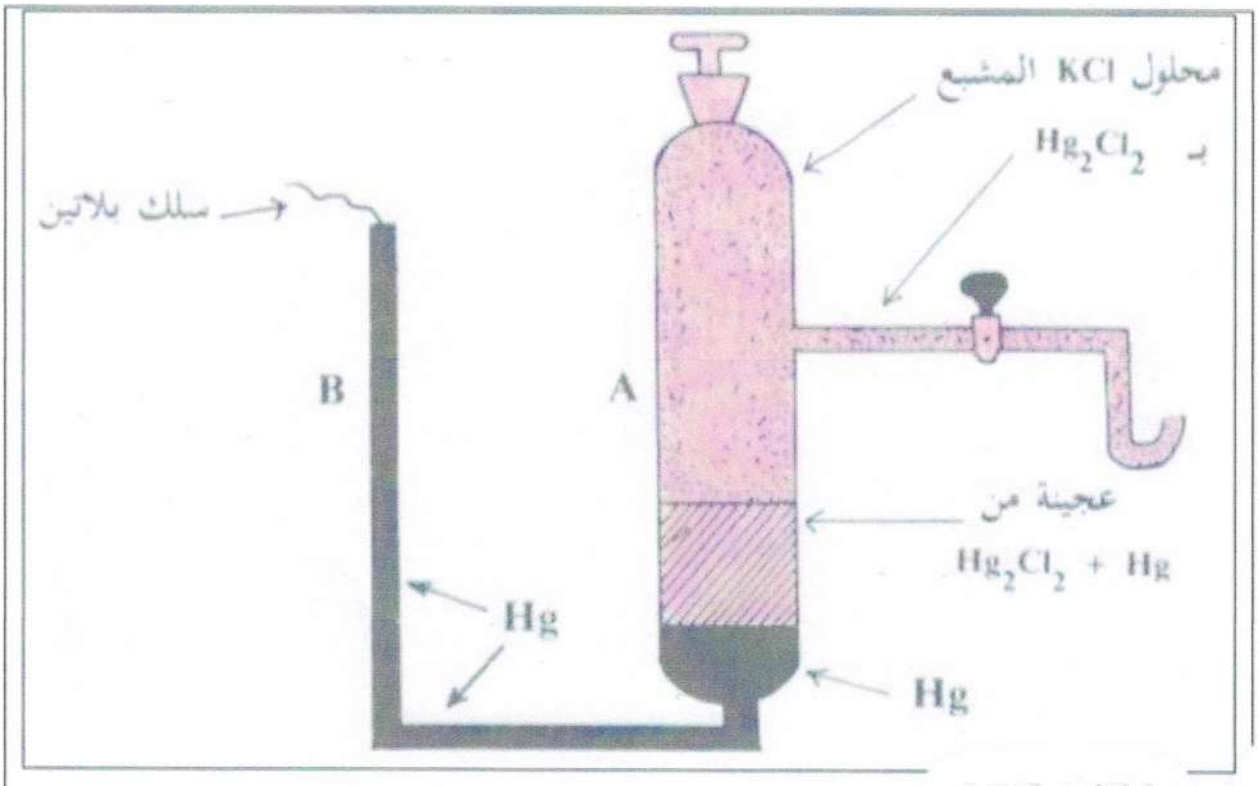
وطبقاً لتركيز كلوريد البوتاسيوم فإنه توجد ثلاثة أقطاب قياسية من الكالوميل كل منهم ذات جهد مختلف عن الآخر عند درجة حرارة ثابتة. والجدول التالي (٣-١) يبين قيمة جهد قطب الكالوميل عند تراكيز مختلفة من أيون الكلوريد عند درجة حرارة (25 °C).

جدول (٣-١)

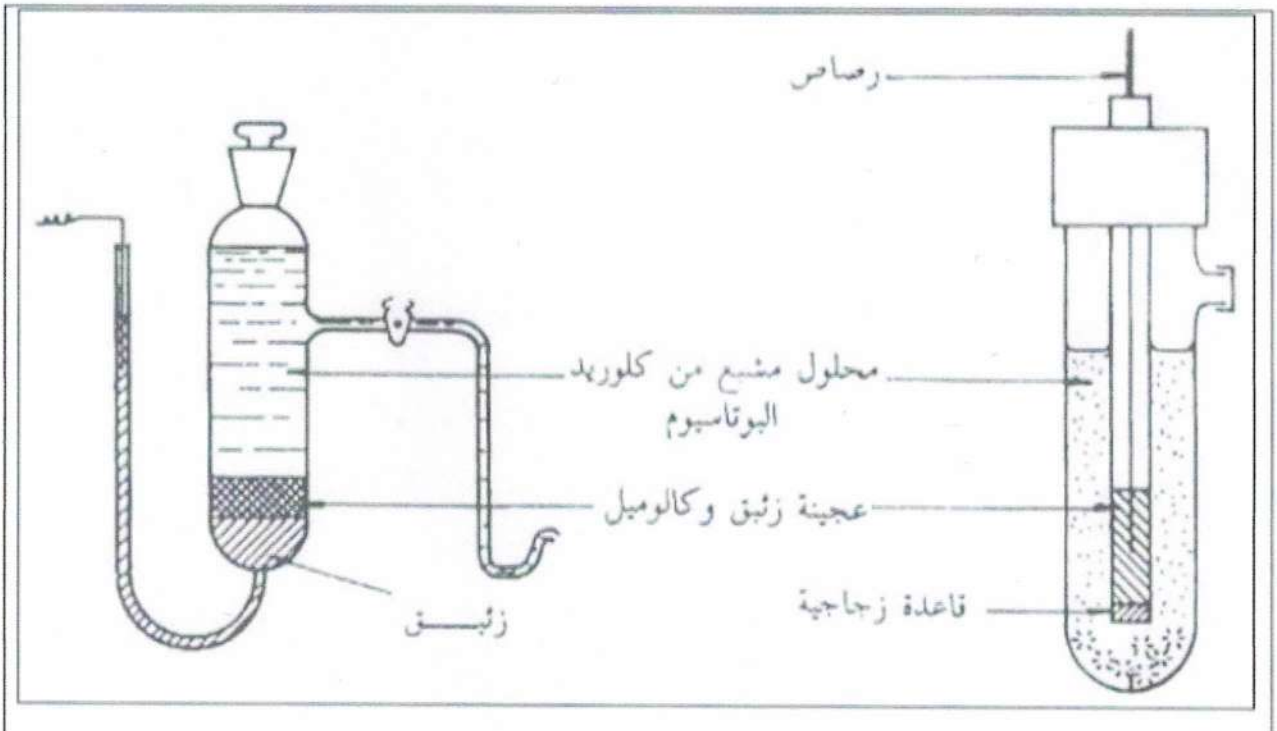
تركيز KCl	جهد قطب الكالوميل
مشبع saturated	0.2415 V
1 N	0.2800 V
0.1 N	0.3338 V



شكل (٣-١١)



شكل(٣-١٢) : قطب الكالوميل القياسي



شكل (٣-١٣) : أقطاب كالوميل وفيها يتضح الكالوميل الصلب والزئبق على هيئة عجينة وبحالة تماس مع محلول كلوريد البوتاسيوم ويتم وصلها بالقطب الآخر المراد قياس جهده الكهربائي.

تفاعلات الأكسدة والإختزال لقطب الكالوميل

عندما يكون قطب الكالوميل مصعداً يحدث له تفاعل الأكسدة التالي :

$$2Hg(L) + 2Cl^-(aq) \longrightarrow Hg_2Cl_2(s) + 2\bar{e}$$

وعندما يكون مهبطاً يحدث له تفاعل الإختزال التالي :

$$Hg_2Cl_2(s) + 2\bar{e} \longrightarrow 2Hg(L) + 2Cl^-(aq)$$

ويعين جهد هذا القطب بتوصيله بقطب الهيدروجين وعمل خلية من هذين القطبين :

$$Pt\left|H_2(g, 1\ atm)\right|HCl(aq\ ,\ a = 1)\ \|KCl(aq\ ,\ a = 1)\left|Hg_2Cl_2(s)Hg(L)\right.$$

وتفاعلات الأكسدة والإختزال والتفاعل الكلي لهذه الخلية على النحو التالي :

$$H_2(g) \longrightarrow 2H^+(aq) + 2\bar{e} \qquad \text{(oxidation)}$$

$$Hg_2Cl_2(s) + 2\bar{e} \longrightarrow 2Hg(L) + 2Cl^-(aq) \qquad \text{(reduction)}$$

$$H_2(g) + Hg_2Cl_2(s) \longrightarrow 2H^+(aq) + 2Hg(L) + 2Cl^-(aq)$$

ثانياً : قطب الفضة / كلوريد الفضة
(Silver/Silver Chloride Electrode)

ويتكون من قضيب فضة محاط بكلوريد فضة صلب مغموراً في محلول يحتوي على أيونات الكلوريد.

يمكن استخدام قطب الفضة/كلوريد الفضة كقطب قياسي مثل الكالوميل لتعيين قيمة الجهد لأي قطب بتكوين خلية منه ومن القطب المراد حساب قيمة جهده ومن ثم تعيين قيمة (e.m.f) للخلية، وحيث أن قيمة جهد قطب الفضة معلومة فإنه يمكن تعيين قيمة جهد القطب الآخر. ويعتمد جهد قطب الفضة/كلوريد الفضة على تركيز أيون الكلوريد كما هو الحال في قطب الكالوميل (جدول ٣-٢).

جدول (٣-٢)

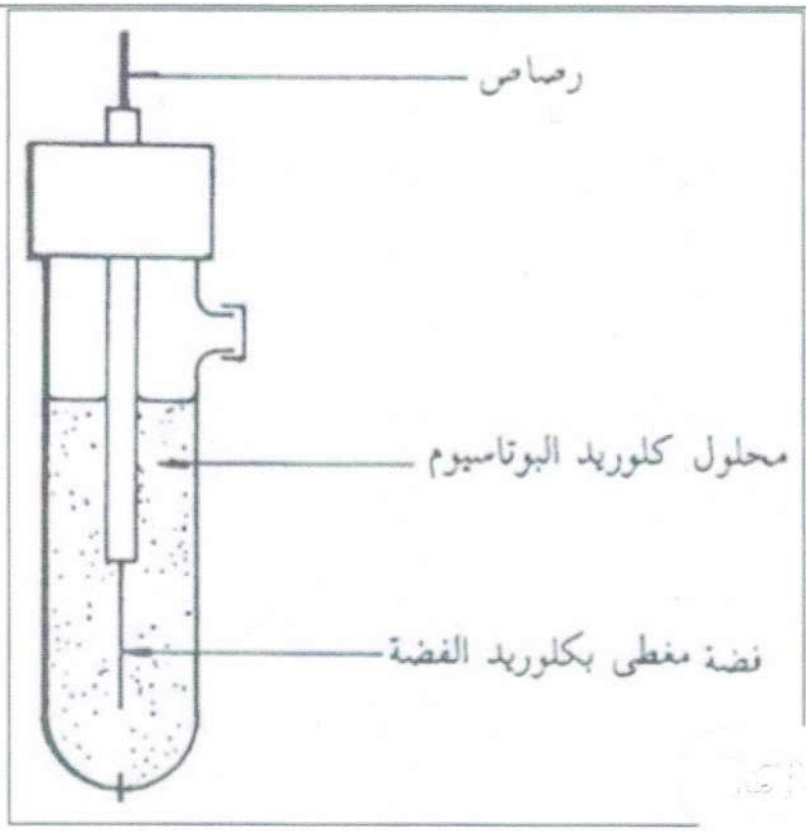
تركيز KCl	جهد قطب الفضة/كلوريد الفضة
مشبع saturated	0.200 V
1 N	0.222 V

وتكون تفاعلات الأكسدة (كمصعد) والإختزال (كمهبط) لهذا القطب على النحو التالي :

$$AgCl + \bar{e} \longrightarrow Ag(s) + Cl^-(aq) \qquad \text{(reduction)}$$

$$Ag(s) + Cl^-(aq) \longrightarrow AgCl + \bar{e} \qquad \text{(oxidation)}$$

ويوضح شكل (٣-١٤) قطب الفضة/ كلوريد الفضة.



شكل (٣-١٤) : قطب الفضة/كلوريد الفضة

ويعين جهد هذا القطب بتوصيله بقطب الهيدروجين وعمل خلية من هذين القطبين

$$Pt\left|H_2(g,\ 1\ atm)\right|HCl(aq\ ,\ a=1)\ \|KCl(aq\ ,\ a=1)\left|AgCl(s)\right|Ag\,(s)$$

وتفاعلات الأكسدة والإختزال والتفاعل الكلي لهذه الخلية على النحو التالي :

$$H_2(g) \longrightarrow 2H^+(aq) + 2\bar{e} \qquad \text{(oxidation)}$$

$$2 \times \left[AgCl + \bar{e} \longrightarrow Ag(s) + Cl^-(aq)\right] \qquad \text{(reduction)}$$

$$H_2(g) + 2AgCl \longrightarrow 2H^+(aq) + 2Ag(s) + 2Cl^-$$

يعتبر جهاز قياس الحموضة (pH meter) من أنسب الطرق لقياس تركيز أيون الهيدروجين في المحلول. ويعتمد الجهاز على قياس أيونات الهيدروجين [H^+] في محلول مجهول وذلك بقياس فرق الجهد بين قطبين أحدهما قطب قياسي (قطب الكالوميل) والآخر القطب الزجاجي.

تركيب القطب الزجاجي

يتكون القطب الزجاجي من غشاء زجاجي رقيق ذو حساسية لأيون الهيدروجين **(أنظر الأشكال (٣-١٥) - (٣-١٧))** ولا يسمح الغشاء الزجاجي بنفاذ أيونات الهيدروجين من المحلول.

لكن فرق تركيزي أيونات الهيدروجين بين المحلول الخارجي والمحلول داخل القطب يحدث فرقاً في جهد القطب عبر الغشاء الزجاجي. ويحدث فرق الجهد في منطقة من الغشاء الزجاجي التي تتكون من خمسة أجزاء :

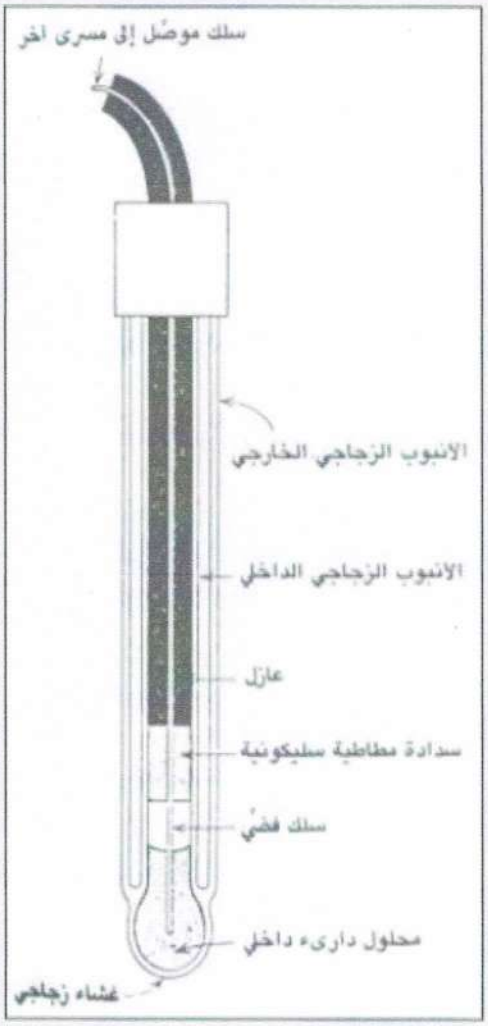
محلول خارجي | طبقة جيلاتين مائي | طبقة زجاجية جافة | طبقة جيلاتين مائي| محلول داخلي

ويتكون جيلاتين الزجاج المائي من حمض السيليكا H_2SiO_4 الذي يحدث به الإتزان التالي أثناء مرور التيار :

$$\underbrace{H^+Gl^-}_{\text{solid}} \rightleftharpoons \underbrace{H^+}_{\text{solution}} + \underbrace{Gl^-}_{\text{solid}}$$

وقد يحدث تبادل لأيون العنصر القلوي في الزجاج بأيون الهيدروجين. ويمر تيار الكهرباء أثناء تحرك أيونات العنصر القلوي من اختلاف تراكيز أيونات الهيدروجين.

ويمر عبر القطب الزجاجي تيار صغير جداً ينشأ من فرق الجهد الناتج على جانبي الغشاء. **ويتحمل قطب الزجاج الإستخدام لفترة طويلة قد تمتد لعدة سنوات**. وبمعايرة جهاز قياس الحموضة pH باستخدام محلول منظم له حموضة محددة يمكن بعدها قياس pH من قراءة مباشرة على الجهاز وبانحراف صغير لا يتعدى الخطأ فيه ($\pm$ 0.01) من وحدات pH.



شكل (٣-١٥) : قطب الزجاج.

15

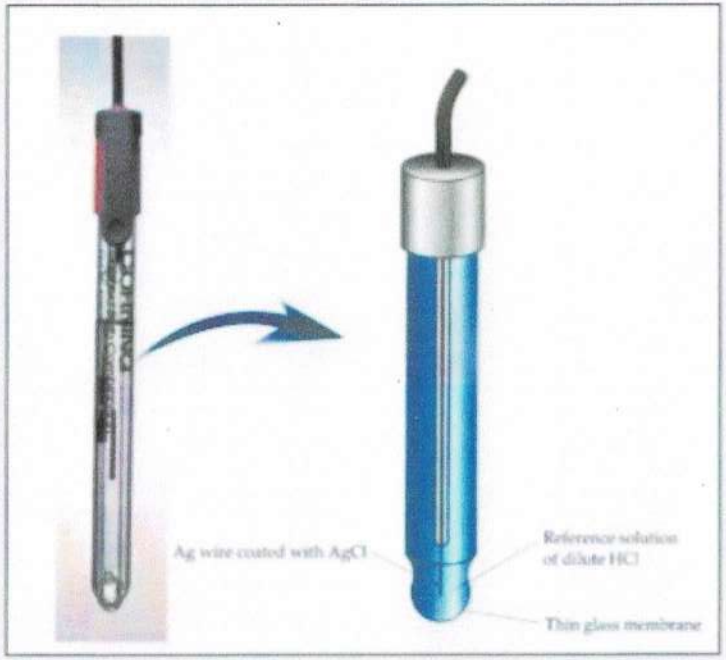


Fig. (3-17) : A glass elect ode consists of a silver wire coated with silver chloride that dips into a reference s ute hydrochloric acid. The hydrochloric is separat test solution of unknown pH by a thin glass membrane. When a glass electrode is immersed in the test solution, its electrical potential depends linearly on the difference in the pH of the solutions on the two sides of the membrane.

١٠٥٣ / ١٧١

مثال (٣-٢)

احسب قيمة جهد قطب الكادميوم من الخلية التالية :

$$Cd\left|Cd^{2+}(a=1)\right\|KCl\ (1\ N)\left|Hg_2Cl_2\ (s)\right|Hg$$

إذا علمت أن القوة الدافعة الكهربائية لهذه الخلية تساوي **(0.683 V)** عند درجة حرارة (25 °C)، علماً بأن جهد قطب الكالوميل القياسي يساوي (0.28 V).

الحل

$$E^{o}_{cell} = \underbrace{E^{o}_{Cathode}}_{Hg_2Cl_2} - \underbrace{E^{o}_{anode}}_{Cd}$$

$$\underbrace{E^{o}_{anode}}_{Cd} = \underbrace{E^{o}_{Cathode}}_{Hg_2Cl_2} - E^{o}_{cell}$$

$$\underbrace{E^{o}_{anode}}_{Cd} = 0.28 - 0.638$$

$$\underbrace{E^{o}_{anode}}_{Cd} = -0.358\ V$$

مثال (٣-٣)

للحصول على الجهد القياسي لقطب الخارصين أو النحاس نكون خلية من هذا القطب مع قطب قياسي آخر مثل الكالوميل ثم تقاس قيمة (e.m.f) للخلية، وحيث أن قيمة القطب القياسي معلومة فإنه

17

يمكن قياس قيمة الجهد لقطب الخارصين أو النحاس. فإذا علمت أنه تم تكوين الخليتين التاليتين :

$$Zn(s)\left|ZnSO_4\ (a=1)\right\|KCl\ (1\ N)\left|Hg_2Cl_2\ (s)\right|Hg\ (L)$$

$$Hg\ (L)\left|Hg_2Cl_2(s)\right|KCl\ (1\ N)\left\|CuSO_4(aq)\right|Cu(s)$$

وإذا علمت أن جهد الخلية المؤلفة من قطب الكالوميل والخارصين يساوي (1.083 V)، وجهد الخلية المؤلفة من قطب الكالوميل والنحاس يساوي (0.018 V)، وجهد قطب الكالوميل القياسي يساوي (0.281 V).

فاحسب الجهد القياسي لكل من :

أ) الخارصين ب) النحاس.

الحل

خلية (الخارصين – الكالوميل) $Zn(s)\left\|ZnSO_4\ (a=1)\right\|KCl\ (1\ N)\left\|Hg_2Cl_2\ (s)\right\|Hg\ (L)$	خلية (الكالوميل – النحاس) $Hg\ (L)\left\|Hg_2Cl_2(s)\right\|KCl\ (1\ N)\left\|CuSO_4(aq)\right\|Cu(s)$
$E^\circ_{cell} = \underbrace{E^\circ_{Cathode}}_{Hg_2Cl_2} - \underbrace{E^\circ_{anode}}_{Zn}$	$E^\circ_{cell} = \underbrace{E^\circ_{Cathode}}_{Cu} - \underbrace{E^\circ_{anode}}_{Hg_2Cl_2}$
$\underbrace{E^\circ_{anode}}_{Zn} = \underbrace{E^\circ_{Cathode}}_{Hg_2Cl_2} - E^\circ_{cell}$	$\underbrace{E^\circ_{Cathode}}_{Cu} = E^\circ_{cell} + \underbrace{E^\circ_{anode}}_{Hg_2Cl_2}$
$\underbrace{E^\circ_{anode}}_{Zn} = 0.281 - 1.083$	$\underbrace{E^\circ_{Cathode}}_{Cu} = 0.018 + 0.281$
$\underbrace{E^\circ_{anode}}_{Zn} = -0.802\ V$	$\underbrace{E^\circ_{Cathode}}_{Cu} = 0.299\ V$

١٨//

مثال (٣-٤)

عند عمل خلية مؤلفة من قطب الكالوميل وقطب الهيدروجين :

$$Pt(s)\left|H_2(g,\ 1\ atm)\right|HCl(aq,\ 1M)\left\|KCl(aq)\right|Hg_2Cl_2(s)\left|Hg(L)\right.$$

أ) حدد المصعد والمهبط

ب) أكتب تفاعلات الأكسدة والإختزال والتفاعل الكلي.

الحل

إن الكالوميل يمثل قطب المهبط (يرسم على يمين الترميز) بينما الهيدروجين يمثل قطب المصعد (يرسم على يسار الترميز).

$$\underbrace{Pt(s)\left|\ H_2(g,\ 1\ atm)\right|\ HCl(aq\ ,\ 1M)}_{\text{hydrogen electrode - anode}}\ \Big\|\ \underbrace{KCl(aq)\left|\ Hg_2Cl_2(S)\right|\ Hg(L)}_{\text{calomel electrode - cathode}}$$

$$H_2(g) \xrightarrow[\text{تفاعل الأكسدة}]{\text{oxidation}} 2H^+(aq) + 2\bar{e} \qquad Hg_2Cl_2(s) + 2\bar{e} \xrightarrow[\text{تفاعل الإختزال}]{\text{reduction}} 2Hg\ (L) + 2Cl^-(aq)$$

$$H_2(g) + Hg_2Cl_2(s) \xrightarrow[\text{التفاعل الكلي}]{\text{overall reaction}} 2H^+(aq) + 2Hg(L) + 2Cl^-(aq)$$

مثال (٣-٥)

احسب جهد الإختزال لقطب الكادميوم المتصل بقطب الكالوميل ذي التركيز (1 N) حيث يكون قطبا الخلية الممثلة كما يلي :

$$Cd(s)\left|\ Cd^{2+}(aq,\ 1M)\right\|\ KCl(aq,\ 1N)\left|\ Hg_2Cl_2(s)\right|\ Hg(L)\left|\ Pt(s)\right.$$

أ) أكتب تفاعلات الأكسدة والإختزال والتفاعل الكلي للخلية.

ب) احسب جهد قطب الكادميوم القياسي E°_{Cd}

علماً بأن جهد قطب الكالوميل العياري هو $\left(E^{\circ}_{cal} = 0.2676\ V\right)$،

وجهد الخلية عند الدرجة (298 K) هو $\left(E^{\circ}_{cell} = 0.6830\ V\right)$.

الحل

أ)

$$\underbrace{Cd(s)|\ Cd^{2+}(aq,\ 1M)}_{\text{cadmium electrode - anode}} \ \|\ \underbrace{KCl(aq,\ 1N)|\ Hg_2Cl_2(s)|\ Hg(L)|\ Pt\ (s)}_{\text{calomel electrode - cathode}}$$

$$Cd(s) \xrightarrow[\text{تفاعل الأكسدة}]{\text{oxidation}} Cd^{2+}(aq) + 2\bar{e} \qquad Hg_2Cl_2(s) + 2\bar{e} \xrightarrow[\text{تفاعل الاختزال}]{\text{reduction}} 2Hg\ (L) + 2Cl^{-}(aq)$$

$$Cd(s) + Hg_2Cl_2(s) \xrightarrow[\text{التفاعل الكلي للخلية}]{\text{overall reaction}} Cd^{2+}(aq) + 2Hg(L) + 2Cl^{-}(aq)$$

ب) لحساب جهد قطب الكادميوم نتبع العلاقة :

$$E^{\circ}_{cell} = E^{\circ}_{Cal} - E^{\circ}_{Cd}$$

$$E^{\circ}_{Cd} = E^{\circ}_{Cal} - E^{\circ}_{cell}$$

$$E^{\circ}_{Cd} = 0.2676 - 0.6830$$

$$E^{\circ}_{Cd} = -\ 0.4154\ V$$

مثال (٣-٦)

لديك الخلية التالية المؤلفة من قطبي النحاس والكالوميل :

$$Pt(s)/Hg(L)/Hg_2Cl_2(s)/KCl(aq,\ 1N)//Cu^{2+}(aq,\ 1N)/Cu(s)$$

20

أ) أكتب تفاعلات الأكسدة والإختزال والتفاعل الكلي للخلية

ب) احسب جهد قطب النحاس إذا علمت أن جهد الخلية القياسي هو $\left(E^{o}_{cell} = +0.0570V\right)$، وجهد الإختزال لقطب الكالوميل $\left(E^{o}_{Cal} = +0.2676\ V\right)$

الحل

$$\underbrace{Pt(s)\left|Hg(L)\right|Hg_2Cl_2(s)\left|KCl(aq,\ 1N)\right.}_{\text{calomel electrode (anode) - oxidation}} \quad \| \quad \underbrace{Cu^{2+}(aq,\ 1N)\left|Cu(s)\right.}_{\text{copper electrode(cathode) - reduction}}$$

$$2Hg\ (L) + 2Cl^{-}\ (aq) \xrightarrow[\text{تفاعل الأكسدة}]{\text{oxidation}} Hg_2Cl_2\ (S) + 2\bar{e} \qquad Cu^{2+}\ (aq) + 2\bar{e} \xrightarrow[\text{تفاعل الإختزال}]{\text{reduction}} Cu(S)$$

$$Cu^{2+}\ (aq) + 2Hg(L) + 2Cl^{-}\ (aq) \xrightarrow[\text{تفاعل الخلية الكلي}]{\text{overall reaction}} Cu(s) + Hg_2Cl_2\ (s)$$

ب) يمكن حساب جهد قطب النحاس باتباع العلاقة التالية :

$$E^{o}_{cell} = E^{o}_{Cu} - E^{o}_{Cal}$$

$$E^{o}_{Cu} = E^{o}_{cell} + E^{o}_{Cal}$$

$$E^{o}_{Cu} = (0.0570) + (0.2676)$$

$$E^{o}_{Cu} = 0.3246\ V$$