

الباب السادس

تطبيقات على

قياسات القوة الدافعة الكهربائية

obeykandi.com

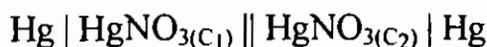
تطبيقات على قياسات القوة الدافعة الكهربائية

هناك تطبيقات عديدة ومهمة على استخدام قياسات القوة الدافعة الكهربائية

(emf)، منها مايلي:

1- إيجاد قيمة تكافؤ الأيونات:

يمكن التحقق من صحة تكافؤ بعض الأيونات في حالات غير مؤكدة وذلك بمساعدة قياسات القوة الدافعة الكهربائية. فتكافؤ أيون الزئبقوز لا يمكن التأكد منه في بعض الأحيان. ولكن تمكن العالم أوج (Ogg) في عام 1898 من التغلب على هذه المشكلة بأن اقترح الخلية التالية لهذا الغرض.



وعند 25°C كانت القوة الدافعة الكهربائية emf للخلية:

$$E = \frac{0.059}{n} \log \frac{C_1}{C_2} \quad (6-1)$$

حيث $C_1 > C_2$ ، و "n" تكافؤ أيون الزئبقوز. فإذا كانت $C_1/C_2 = 10$ وجهد الخلية يساوى 0.0295 فولت، وبالتعويض في المعادلة السابقة:

$$\begin{aligned} \therefore 0.0295 &= \frac{0.059}{n} \log 10 \\ n &= \frac{0.059}{0.0295} = 2 \end{aligned}$$

∴ تكافؤ أيون الزئبقوز هو 2. لذلك تكون الصيغة الأيونية هي Hg_2^{2+} .

2- تعيين ذوبانية ملح شحيح الذوبان:

يمكن تعيين ذوبانية ملح شحيح الذوبان، مثل: AgCl أو PbSO_4

أو BaSO_4 ... الخ باستخدام قياسات القوة الدافعة الكهربائية (emf) للخلية، ولتعيين ذوبانية ملح AgCl نستخدم خلية التركيز الآتية.

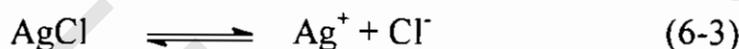


مشبع بـ

وتتكون هذه الخلية من قطبين من الفضة، الأول عبارة عن قضيب من الفضة مغمور في $AgNO_3(N/100)$ ، والآخر عبارة عن قضيب من الفضة مغمور في $KCl(N/100)$ مشبع مع $AgCl$. والمحلل المشبع يحضر بإضافة قطرة من محلول $AgNO_3$ إلى محلول $KCl(N/100)$. وتتكون القنطرة الملحية من محلول مشبع من NH_4NO_3 ، ويكون جهد الخلية (emf) عند $25^\circ C$ هو:

$$E = \frac{0.059}{1} \log \frac{0.01}{C_2} \quad (n \text{ for } Ag = 1) \quad (6-2)$$

حيث C_2 : تركيز أيونات Ag^+ (جم- أيون/لتر) المجهزة بواسطة Ag في محلول مشبع من $AgCl$.



وتعيين حاصل الذوبانية من العلاقة:

$$\begin{aligned} K_{s(AgCl)} &= [Ag^+] [Cl^-] \\ &= S.S = S^2 \end{aligned} \quad (6-4)$$

حيث "S" ذوبانية ملح $AgCl$ في الماء.

فإذا افترضنا أن محلول $KCl(N/100)$ تام التآين في الماء، فإن:

$$\therefore [Cl^-] = 0.01 \text{ gm ion/L}$$

$$\therefore [Ag^+] = C_2, [Cl^-] = 0.01 \text{ gm ion/L}$$

$$\therefore K_{s(AgCl)} = C_2 \times 0.01 \quad (6-5)$$

من المعادلتان (6-4) و (6-5):

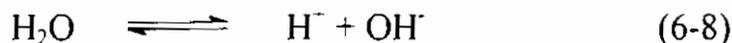
$$S^2 = C_2 \times 0.01 \quad (6-6)$$

$$\therefore S = \sqrt{C_2 \times 0.01} \quad (6-7)$$

بالتعويض عن قيمة C_2 من المعادلة (6-2) في المعادلة (6-7) يمكن حساب ذوبانية $AgCl$ (بالجرام مول لكل لتر)

3- حساب الحاصل الأيوني للماء (K_w):

الماء إلكترولييت ضعيف، يتفكك طبقاً للمعادلة التالية:



وبتطبيق قانون فعل الكتلة، فإن ثابت تفككه:

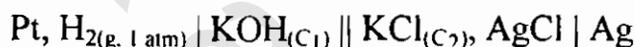
$$K = \frac{[\text{H}^+][\text{OH}^-]}{[\text{H}_2\text{O}]}$$

$$K[\text{H}_2\text{O}] = [\text{H}^+][\text{OH}^-]$$

$$K_w = [\text{H}^+][\text{OH}^-] = a_{\text{H}^+} \times a_{\text{OH}^-} \quad (6-9)$$

حيث K_w : الحاصل الأيوني للماء.

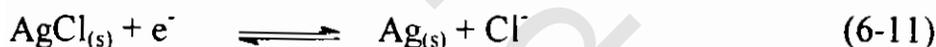
ولتعيين الحاصل الأيوني للماء نستخدم الخلية الآتية:



عند الأنود:



عند الكاثود:



$$E_{\text{cell}} = E_{\text{cell}}^{\circ} - \frac{2.303 RT}{F} \log \frac{a_{\text{Ag}} \times a_{\text{H}^+} \times a_{\text{Cl}^-}}{P_{\text{H}_2}^{1/2} \times a_{\text{AgCl}}} \quad (6-13)$$

ولكن:

$$\therefore P_{\text{H}_2} = 1 \text{ atm}, \quad a_{\text{Ag}(\text{s})} = a_{\text{AgCl}(\text{s})} = 1$$

$$\therefore E_{\text{cell}} = E_{\text{cell}}^{\circ} - \frac{2.303 RT}{F} \log a_{\text{H}^+} \times a_{\text{Cl}^-} \quad (6-14)$$

ولكن

$$\therefore a_{\text{H}^+} \times a_{\text{OH}^-} = K_w$$

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

وبالتعويض عن قيمة a_{H^+} فى المعادلة (6-14):

$$E_{\text{cell}} = E_{\text{cell}}^{\circ} - \frac{2.303 RT}{F} \log \left[\frac{K_w \times a_{\text{Cl}^-}}{a_{\text{OH}^-}} \right] \quad (6-15)$$

وعند 25°C تكون قيمة

$$\frac{2.303 RT}{F} = 0.0591$$

$$\therefore E_{\text{cell}} = E_{\text{cell}}^{\circ} - 0.0591 \log \left[\frac{K_w \times a_{\text{Cl}^-}}{a_{\text{OH}^-}} \right] \quad (6-16)$$

وبالنسبة للمحاليل المخففة جدا، يكون معامل الفاعلية يساوى الوحدة والتركيز

حينئذ يساوى الفاعلية:

أى إن:

$$a_{\text{H}^+} = [\text{OH}^-] = C_1 \quad , \quad a_{\text{Cl}^-} = [\text{Cl}^-] = C_2$$

وبالتالى، فإن:

$$E_{\frac{1}{2}\text{H}_2/\text{H}^+}^{\circ} = 0 \quad , \quad E_{\text{cell}}^{\circ} = E_{\frac{1}{2}\text{H}_2/\text{H}^+}^{\circ} + E_{\text{AgCl}/\text{Ag}}^{\circ}$$

$$\therefore E_{\text{cell}}^{\circ} = E_{\text{AgCl}/\text{Ag}}^{\circ} = 0.2222 \text{ volt}$$

$$E_{\text{cell}} = 0.2222 - 0.0591 \log \left[\frac{C_2}{C_1} \right] - 0.0591 \log K_w$$

وبكتابة المعادلة في الصورة الأيونية:



$$K = \frac{\frac{(1-\alpha)}{v} \cdot \frac{\alpha}{v}}{\frac{\alpha}{v} \cdot \frac{\alpha}{v}} = \frac{\alpha^2}{v(1-\alpha)} \quad (6-23)$$

حيث K: ثابت التحلل المائي
 α : درجة التحلل المائي

$$[\text{H}^+] = \frac{\alpha}{v} \quad (6-24)$$

بالتعويض عن المعادلة (6-24) في المعادلة (6-19) نحصل على:

$$E = E^\circ - 0.0591 \log \frac{\alpha}{v} \quad (6-25)$$

وبقياس جهد الخلية emf يمكن حساب قيمة درجة التحلل المائي " α " من المعادلة (6-25).

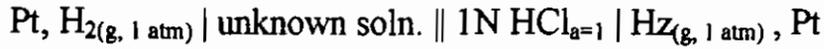
5- تعيين الأس الهيدروجيني pH:

هناك طرق عديدة لتعيين الأس الهيدروجيني pH لمحلول، منها:

أ- استخدام القطب الهيدروجيني:

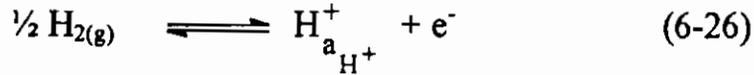
نقوم بعمل خلية تحوى بداخلها المحلول المراد قياس الأس الهيدروجيني له pH. ويمرر غاز الهيدروجين على قطب البلاتين عند ضغط مقدارة واحد جو، وبغمر هذا القطب في المحلول المراد قياس الأس الهيدروجيني له [هذا القطب يمثل نصف الخلية]. وبمزج هذا القطب مع قطب الهيدروجين القياسي (يحتوى على 1N HCl)،

ويجمع نصفى الخلية من خلال قنطرة ملحية تحتوى على محلول مشبع من NH_4NO_3 لمنع وجود جهد لوصلة السائل. ويمكن التعبير عن تلك الخلية على النحو التالى:



والتفاعلات عند الأقطاب تكون على النحو التالى:

عند الأنود:



$$E_1 = E^\circ - \frac{2.303 RT}{F} \log \left[\frac{a_{\text{H}^+}}{P_{\text{H}_2}^{1/2}} \right] \quad (6-27)$$

وحيث أن $P_{\text{H}_2} = 1 \text{ atm}$. فإن:

$$E_1 = E^\circ - \frac{2.303 RT}{F} \log a_{\text{H}^+}$$

ولكن

$$E_{\frac{1}{2}\text{H}_2/\text{H}^+}^\circ = 0$$

$$E_1 = - \frac{2.303 RT}{F} \log a_{\text{H}^+}$$

عند الكاثود:

الكاثود هو القطب الهيدروجينى القياسى والذى يعتبر جهده مساويا ($E_{\text{cathode}} = 0$).

$$\therefore E_{\text{cell}} = E_{\text{anode}} + E_{\text{cathode}} \quad (6-28)$$

$$\therefore E_{\text{cell}} = E_{\text{anode}} = - \frac{2.303 RT}{F} \log a_{\text{H}^+}$$

ولكن:

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

$$\therefore E_{\text{cell}} = \frac{2.303 RT}{F} \text{ pH} \quad (6-29)$$

$$\frac{2.303 RT}{F} = 0.0591 \quad \text{at } 25^\circ\text{C}$$

$$E_{\text{cell}} = 0.0591 \text{ pH} \quad (6-30)$$

أو

$$\text{pH} = \frac{E_{\text{cell}}}{0.0591} \quad (6-31)$$

وبذلك يمكن حساب الأس الهيدروجيني للمحلول المطلوب.

عيوب استخدام القطب الهيدروجيني:

- 1- ربما يكون قطب الهيدروجين غير خالي تماما من الأكسجين.
 - 2- لا يستخدم القطب الهيدروجيني في حالة ما إذا كان المحلول المراد قياس الأس الهيدروجيني له يحتوى على عوامل مؤكسدة، مثل: النيترات والكلورات.
 - 3- يجب أن يكون المحلول المراد قياسه خالي من العوامل الحفازة السامة، مثل: مركبات الكبريت والزرنيخ والزنبق.
 - 4- يجب أن لا يحتوى المحلول المراد قياسه على فلزات أقل نشاطا من الهيدروجين (يمكن أن يحل محلها الهيدروجين)، مثل: الذهب والفضة والزنبق.
- ونتيجة لتلك الصعوبات التي تواجه استخدام قطب الهيدروجين فكان لابد من البحث عن أقطاب أخرى تكون أكثر تطبيقاً- مثل الأقطاب الآتية:

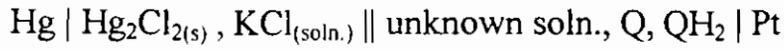
(أ) القطب الكوينهيدرون.

(ب) القطب الزجاجي.

(ج) القطب الأنثيموني.

ب- استخدام القطب الكوينهيدرون:

نحضر هذا القطب بوضع المحلول المراد قياس الأس الهيدروجيني له في كأس زجاجي (أو ورق زجاجي)، ثم نضيف إلى هذا المحلول قليلا من مادة الكوينهيدرون شحيح النوبان (1 جم/100 مل) ثم نقلب جيدا حتى نتأكد من عملية التشبع، ثم نغمس في هذا المحلول سلك من البلاتين. وبهذا يكون لدينا نصف خلية. نقوم بازدواج هذا القطب مع قطب مرجع من خلال قنطرة ملحية، نحصل على الخلية التالية:



محلول مجهول التركيز

وحيث ان الكوينهيدرون مركب شحيح الذوبان، والتركيز المولارى للكوينون

(Q) والهيدروكوينون (QH₂) متساويان. أى إن:

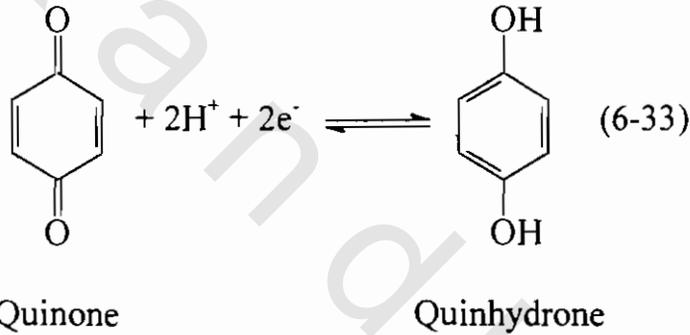
$$\frac{a_{\text{QH}_2}}{a_{\text{Q}}} = 1 \quad (6-32)$$

وبالنسبة للخلية السابقة:

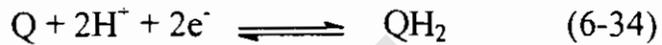
تحدث عملية الأكسدة عند قطب الكالوميل (الأنود)، أما عملية الاختزال فتحدث

عند القطب الكوينهيدرون (الكاثود)

عند الكاثود:



أو



ويمثل جهد نصف الخلية بالصورة التالية:

$$E_{\text{red.}} = E_{\text{red.}}^{\circ} - \frac{2.303 RT}{2F} \log \left[\frac{a_{\text{H}_2\text{Q}}}{a_{\text{Q}} \times a_{\text{H}^+}^2} \right] \quad (6-35)$$

$$= E_{\text{red.}}^{\circ} - \frac{2.303 RT}{2F} \log \left[\frac{a_{\text{H}_2\text{Q}}}{a_{\text{Q}}} \right] - \frac{2.303 RT}{2F} \log \left[\frac{1}{a_{\text{H}^+}^2} \right]$$

ولكن:

$$\therefore \frac{a_{H_2Q}}{a_Q} = 1$$

$$\therefore E_{red.} = E_{red.}^{\circ} - \frac{2.303 RT}{2F} \log \left[\frac{1}{a_{H^+}^2} \right]$$

$$= E_{red.}^{\circ} + \frac{2.303 RT}{F} \log a_{H^+}$$

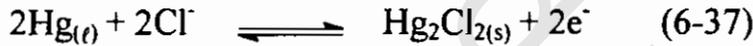
$$E_{red.} = E_{red.}^{\circ} - \frac{2.303 RT}{F} \text{pH}$$

$$\therefore E_{red.}^{\circ} = 0.6994 \text{ volt}$$

$$\frac{2.303 RT}{F} = 0.0591 \quad \text{at } 25^{\circ}\text{C}$$

$$\therefore E_{red.} = 0.6994 - 0.0591 \text{ pH} \quad (6-36)$$

عند الأتود:



ومن جداول جهود الاختزال القياسية يمكن معرفة جهد قطب الكالوميل القياسي

وهو 0.2422 فولت.

وفي هذه الخلية يعمل قطب الكالوميل كأنود (أكسدة)

$$E_{calomel} = -0.2422 \text{ volt}$$

$$E_{cell} = E_{anode} + E_{cathode}$$

$$E_{cell} = -0.2422 + 0.6994 - 0.059 \text{ pH}$$

$$\therefore \text{pH} = \frac{(0.4572 - E_{cell})}{0.0591} \quad (6-38)$$

وهكذا، وبمعلومية E_{cell} ، يمكن حساب الأس الهيدروجيني للمحلول.

مميزات قطب الكوينهيدرون:

يعتبر هذا القطب قطب أكسدة/اختزال، وله مميزات عديدة بالمقارنة بالقطب

الهيدروجيني، منها:

- 1- يمتاز بسهولة تجهيزة وبسرعة الوصول إلى الاتزان المتعكس.
- 2- لا يحتاج حيزا كبيرا لتشغيله.
- 3- تكفي كمية صغيرة جدا من المحلول لتشغيله.
- 4- يمكن ان يستخدم في حالة المحاليل المحتوية على كميات صغيرة من Hg، As ومركبات الكبريت.
- 5- يجوز استخدامه في المحاليل المحتوية على بعض الفلزات النبيلة مثل Au، Ag و Hg.
- 6- يمكن استخدامه في حالة المحاليل التي تحتوى على مذاب متطاير.
- 7- يستخدم في حالة المحاليل التي تحتوى على عوامل مؤكسدة أو مختزله.
- 8- يستخدم في قياس الأس الهيدروجيني pH في أوساط لامائية.
- 9- يمكن استخدامه في وجود أيونات غزيرة أو مواد عضوية غير مشبعة، حيث يصعب استخدام القطب الهيدروجيني.

عيوب القطب الكوينهيدرون:

- 1- يتميز قطب الكوينهيدرون بأنه يعطى نتائج دقيقة في المحاليل ذات الأس الهيدروجيني pH أقل من (8). وعليه فلا يستخدم في المحاليل القلوية التي يزيد فيها الأس الهيدروجيني عن 8.5.
- 2- في المحاليل المحتوية على بروتينات لايعطى قراءات دقيقة.
- 3- يتفاعل الكوينهيدرون مع المركبات الأمينية، لذلك لايسخدم في المحاليل التي تشتمل على هذه المركبات.

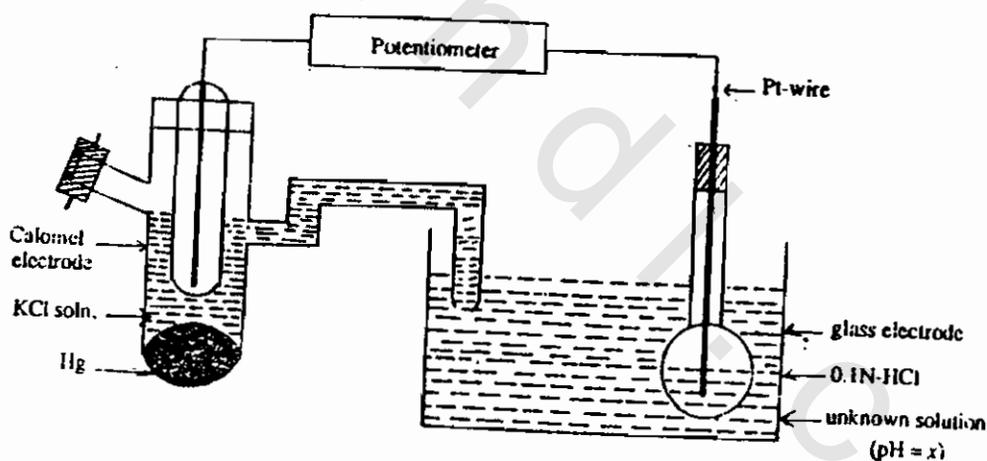
ج- استخدام القطب الزجاجي:

والقطب الزجاجي من الأقطاب التي يكثر استخدامها لقياس الأس الهيدروجيني pH للمحاليل. وهو يتكون من انتفاخ زجاجي ينتهي بأنبوبة طويلة مصنوعة من نوع

خاص من الزجاج ذو نقطة انصهار منخفضة نسبياً، ويملاً الانتفاخ بمحلول (0.1N - HCl) مشبع بالكوينهدرون أو (KCl + CH₃COOH). يغمس في المحلول سلك من البلاتين أو (قطب Ag-AgCl) وذلك لإتمام الاتصال الكهربى. ويعتبر هذا التركيب نصف خلية، ثم توضع في المحلول المراد قياس الأس الهيدروجينى له "pH"، ويمكن التعبير عن القطب الزجاجى كالتى:



لتعيين الأس الهيدروجينى للمحلول يتم ازواج نصف الخلية السابق مع قطب مرجع وليكن القطب الكالوميلى ويمكن التعبير عن الخلية بالشكل رقم (6-1).
 $\text{Hg} | \text{Hg}_2\text{Cl}_2(\text{s}), \text{KCl}(\text{salt soln.}) || \text{unknown soln. (pH} = x) | \text{glass} | 0.1 \text{ N - HCl} | \text{Pt}.$



شكل (6-1): تعيين الأس الهيدروجينى باستخدام القطب الزجاجى

نظرية عمل القطب:

حيث أن الغشاء الزجاجي للقطب الزجاجي يفصل بين محلولين فإنه ينشأ جهد كهربى خلال هذا الغشاء، وتعتمد قيمة هذا الجهد على الأس الهيدروجينى "pH" للمحلولين. فإذا كان الأس الهيدروجينى لأحد المحلولين وهو الموجود داخل القطب الزجاجى ثابتاً بينما يكون المحلول المراد قياس الأس الهيدروجينى له هو المتغير، وعليه نحصل على جهد القطب الزجاجى من العلاقة:

$$E_g = E_g^0 - \frac{2.303 RT}{F} \log a_{H^+} \quad (6-39)$$

$$E_g = E_g^0 + \frac{2.303 RT}{F} (-\log a_{H^+})$$

$$E_g = E_g^0 + \frac{2.303 RT}{F} \text{pH}$$

$$\therefore \frac{2.303 RT}{F} = 0.0591 \quad \text{at } 25^\circ\text{C}$$

$$E_g = E_g^0 + 0.0591 \text{ pH} \quad (6-40)$$

$$\therefore E_{\text{cell}} = E_{\text{anode}} + E_{\text{cathode}}$$

وحيث أن:

$$E_{\text{anode}} = E_{\text{calomel}} = -0.2422 \text{ volt}$$

$$\therefore E_{\text{cell}} = -0.2422 + E_g^0 + 0.0591 \text{ pH}$$

$$\text{pH} = \frac{E_{\text{cell}} + 0.2422 - E_g^0}{0.0591} \quad (6-41)$$

مميزات القطب الزجاجى:

- 1- يمكن أن يستخدم فى أى محلول.
- 2- لايتأثر القطب الزجاجى بالمركبات العضوية أو بالعوامل المؤكسدة أو المختزلة.
- 3- يكفى لتعيين الأس الهيدروجينى كميات صغيرة من المحلول المراد قياس الأس الهيدروجينى له.

- 4- يستخدم القطب الزجاجي في وجود الأيونات الفلزية (الكاتيونات)..
 5- يمكن للقطب الزجاجي ان يقيس الأس الهيدروجيني للمحاليل ذات (pH > 10) حيث يستخدم قطب من زجاج خاص.

عيوب القطب الزجاجي:

- 1- يتميز الغشاء الزجاجي بكبر مقاومته، حيث تتراوح بين 10-100 مليون أوم. لذلك لا يمكن استخدام البوتنشيوميتر العادي لقياس جهد القطب الزجاجي ويستخدم بوتنشيوميتر إلكتروني بدلا منه.
 2- لا يستخدم القطب الزجاجي في القياس في حالة الكحول الإيثيلي النقي أو حمض الخليك النقي.
 3- لا يستخدم القطب الزجاجي في القياس في حالة المحاليل عالية القلوية، ولكن نستخدم أقطاب زجاجية من نوع خاص.

القياسات بالمعايرة البوتنشيومترية:

القياسات بالمعايرة البوتنشيومترية هي إحدى تطبيقات القوة الدافعة الكهربية (emf)، وتستخدم في تعيين نقطة التعادل بدقة عالية. وتتم الأنواع المختلفة من القياسات بالمعايرة في وجود أقطاب مناسبة. وتتغير الجهود القطبية يمكن تعيين نقطة النهاية للتفاعل.

وهناك ثلاثة أنواع من القياسات بالمعايرة البوتنشيومترية:

1- قياسات التعادل (حمض-قاعدة)

2- قياسات الترسيب

3- قياسات الأكسدة- اختزال.

أولا: قياسات التعادل بالمعايرة البوتنشيومترية:

في هذه القياسات تتم عملية التعادل بالتغير في تركيز H^+ ، OH^- في المحاليل الحمضية شكل (2-6). ويستخدم قطب الهيدروجين حيث يتم ازواجه مع قطب مرجع من خلال قنطرة ملحية كما هو موضح في الخلية التالية:



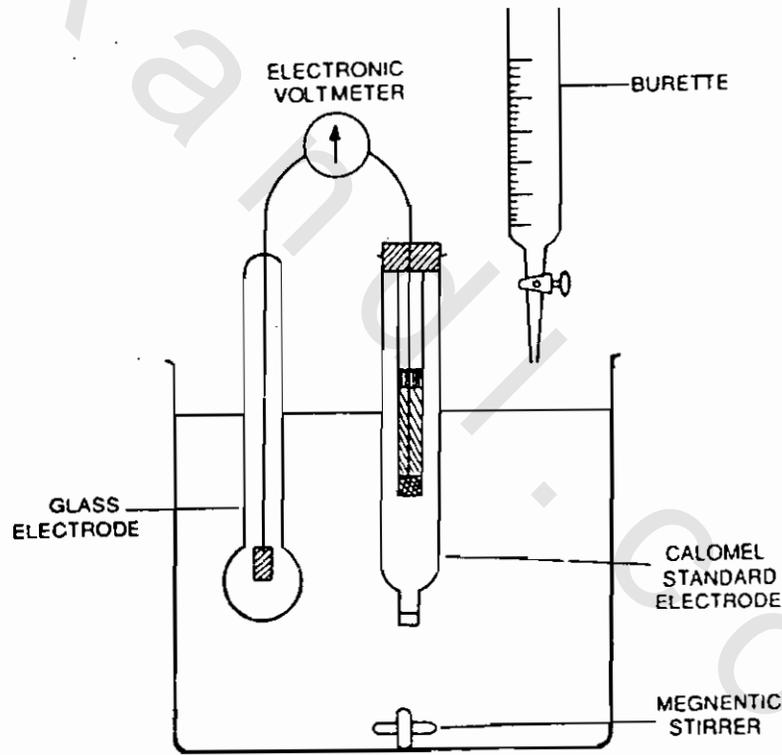
ويعمل القطب الكالوميلي كقطب مرجع

$$E_{\text{cell}} = E_{\frac{1}{2}\text{H}_2/\text{H}^+} + E_{\text{calomel}} \quad (6-42)$$

$$E_{\text{cell}} = E^{\circ}_{\frac{1}{2}\text{H}_2/\text{H}^+} - \frac{2.303 RT}{F} \log \frac{[\text{H}^+]}{P_{\text{H}_2}^{1/2}} + E_{\text{calomel}} \quad (6-43)$$

$$\therefore E^{\circ}_{\frac{1}{2}\text{H}_2/\text{H}^+} = 0, \quad P_{\text{H}_2} = 1$$

$$\begin{aligned} E_{\text{cell}} &= -\frac{2.303 RT}{F} \log [\text{H}^+] + E_{\text{calomel}} \\ &= 0.0591 \text{ pH} + E_{\text{calomel}} \end{aligned} \quad (6-44)$$



شكل (6-2): قياسات التعادل بالمعايرة البوتنشيو مترية.

وباستمرار إضافة القلوي إلى محلول الحمض يتناقص تركيز أيونات الهيدروجين في المحلول، وبالتالي تتغير قيمة الأس الهيدروجيني pH، وبالتالي تتغير قيمة القوة الدافعة الكهربية للخلية بعد كل إضافة للقلوي. ويرسم علاقة بيانية بين جهد الخلية وحجم القلوي المضاف ومن هذه العلاقة البيانية يمكن تعيين نقطة النهاية (نقطة التعادل).

عند معايرة حمض HCl بقلوي NaOH، فإن جهد الخلية emf وكذلك الأس الهيدروجيني pH يرتفع تدريجياً في البداية ثم يزداد الارتفاع في جهد الخلية وكذلك الأس الهيدروجيني. وبالقرب من نقطة التعادل يكون هذا الارتفاع حاداً بإضافة كميات صغيرة من القلوي، وباستمرار إضافة القلوي يكون التغير بطئاً شكل (a-3-6).

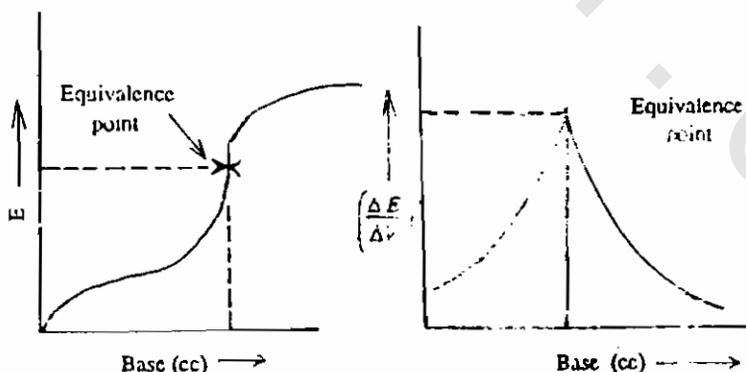
ولتعيين نقطة التعادل (النهاية) بدقة أكثر يتم رسم العلاقة البيانية بين $(\Delta E/\Delta V)$ و V. حيث V: حجم القلوي المضاف شكل (b-3-6).

مزايا المعايرة البوتنشيو مترية (حمض-قاعدة):

- 1- تكون هذه الطريقة مفيدة في حالة المحاليل الملونة حيث لا يمكن استخدام الدليل.
- 2- تصلح هذه الطريقة في حالة الأحماض عديدة القاعدية وفي حالة صعوبة استخدام دليل.

3- يمكن استخدام هذه الطريقة في حالة مخاليط الأحماض الضعيفة والقوية.

- 4- في حالة المعايرة بالطريقة التقليدية باستخدام الأدلة لابد أن يكون لدينا فكرة مسبقة عن نوع الدليل المناسب لكل معايرة، في حين أنه في الطريقة البوتنشيو مترية لا يتطلب ذلك.



شكل (6-3): منحنيات المعايرة البوتنشيو مترية وتعيين نقطة النهاية لتفاعل تعادل (حمض - قاعدة)

ب- المعايرة البوتنشيومترية لتفاعلات الترسيب:

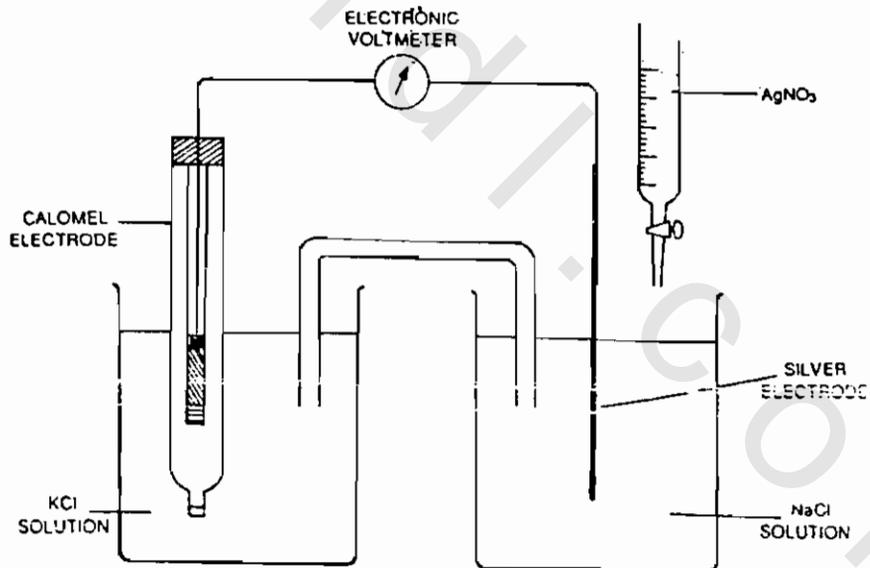
في تفاعلات الترسيب لا يصلح الدليل العادي في تعيين نقطة التكافؤ (نقطة النهاية)، ولكن هذا ممكن في حالة المعايرة البوتنشيومترية والتي عن طريقها يمكن تعيين تركيز الأنيونات، مثل: الكلوريدات Cl^- بالمعايرة البوتنشيومترية مع محلول معلوم العيارية من نترات الفضة ($AgNO_3$). نأخذ حجم معلوم من محلول الكلوريد وليكن كلوريد الصوديوم ($NaCl$) في ورق زجاجي مغمور فيه سلك من الفضة يعمل كقطب دليل شكل (6-4)، وبإضافة قطرات من $AgNO_3$ حتى تمام تكون راسب أبيض من كلوريد الفضة ($AgCl$). وبذلك يصبح لدينا قطب متعاكس من ($Ag/AgCl, Cl^-$) وبإزدواج هذا القطب المتعاكس مع قطب مرجع وليكن القطب الكالوميلى S نحصل على الخلية الآتية:



ويكون جهد الخلية هو:

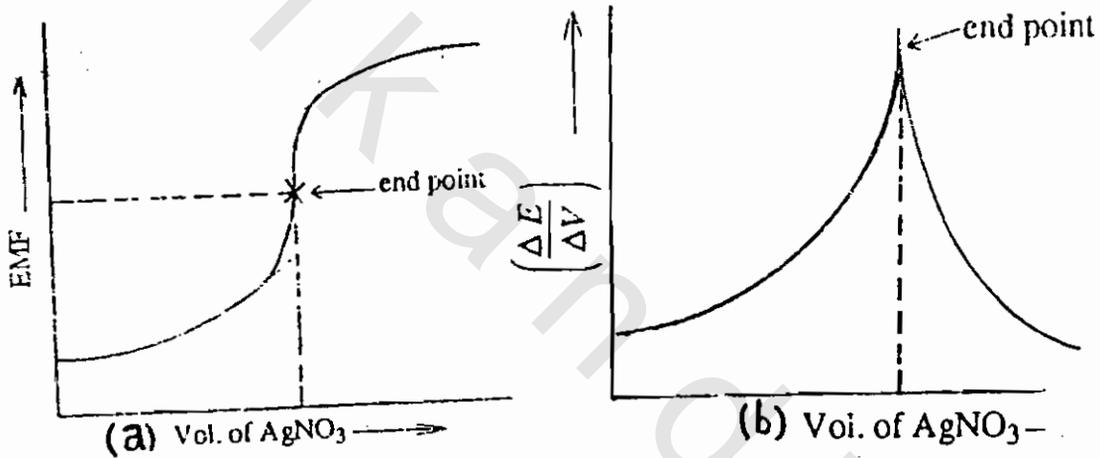
$$E_{cell} = E_{Ag/AgCl} + E_{calomel} \quad (6-45)$$

$$= E^{\circ}_{(Ag/AgCl)} - \frac{2.303 RT}{F} \log a_{Ag^+} + E_{calomel} \quad (6-46)$$



شكل (6-4): طريقة المعايرة البوتنشيومترية لتفاعلات الترسيب.

وحيث أن نوبانيه كلوريد الفضة AgCl صغيرة جدا، فإن تركيز أيونات الفضة (Ag^+) في المحلول سيتغير تغيرا بسيطا بعملية المعايرة، وبذلك فإن جهد الخلية سيتغير أيضا تغيرا بسيطا. ولكن قرب نقطة التكافؤ (نقطة النهاية) فإن إضافة نقطة من محلول نترات الفضة AgNO_3 سوف تحدث زيادة كبيرة في تركيز أيونات الفضة (Ag^+) وينتج عن ذلك تغير حاد في جهد الخلية. وبالتالي نكون قد وصلنا إلى نقطة التكافؤ (النهاية). وبرسم علاقة بيانية بين جهد الخلية (emf) وحجم نترات الفضة المضافة شكل (6-5-a). وبملاحظة التغير الفجائي والحاد في المنحنى يمكن حينئذ تعيين نقطة النهاية للتفاعل.



شكل (6-5): منحنيات المعايرة البوتنشيو مترية وتعيين نقطة النهاية لتفاعلات الترسيب

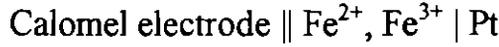
وبرسم علاقة بيانية بين ($\Delta E/\Delta V$) وحجم نترات الفضة المضافة (V)، يمكن

أن نحصل على نتيجة أدق لنقطة النهاية كما في شكل (6-5-b)

ج- القياسات بالمعايرة البوتنشيو مترية لتفاعلات الأكسدة- الاختزال:

يمكن إجراء معايرات الأكسدة-اختزال بالطريقة البوتنشيو مترية كما تم سابقا في معايرات التعادل. ولتوضيح ذلك يحضر محلول من كبريتات الحديدوز المحمضه، ونحضر محلول معلوم العيارية من ثاني كرومات البوتاسيوم ($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$) كعامل مؤكسد. يوضع حجم معلوم من كبريتات الحديدوز المحمضه في ورق زجاجي ونضع ثاني كرومات البوتاسيوم في سحاحه. نضيف ثاني كرومات البوتاسيوم إلى كبريتات

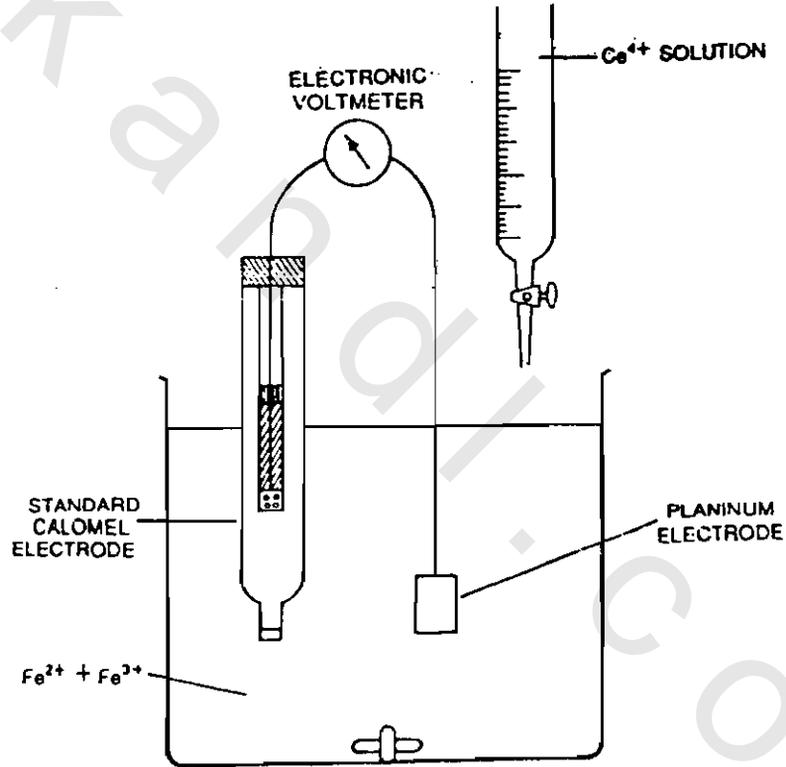
الحديدوز نقطة نقطة وبذلك يصبح لدينا خليط من أيونات الحديدوز (Fe^{2+}) والحديديك (Fe^{3+}). ونغممر سلك بلاتين في هذا الخليط شكل (6-6). وبذلك يكون لدينا قطب متعاكس تركيبه هو ($Pt/Fe^{2+}, Fe^{3+}$). ويمكن الحصول على خلية مكونة من هذا القطب مع قطب مرجع وليكن القطب الكالوميل على النحو التالي:



حيث جهد هذه الخلية:

$$E_{\text{cell}} = E_{\text{calomel}} + E_{(Fe^{2+}/Fe^{3+})} \quad (6-47)$$

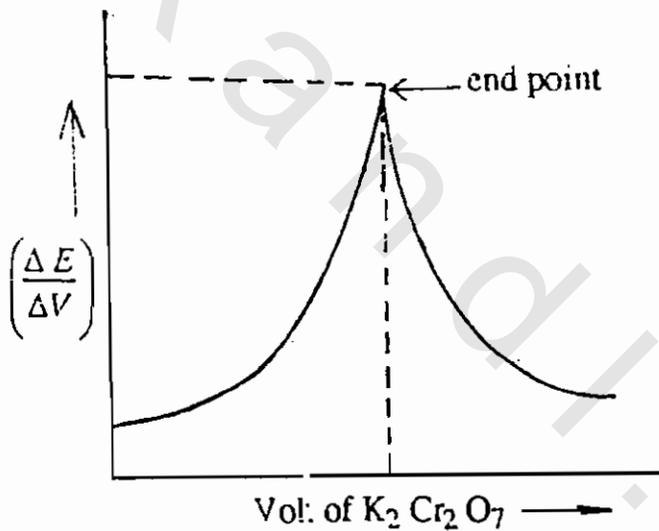
$$= E_{\text{calomel}} + E^0_{(Fe^{2+}/Fe^{3+})} - \frac{2.303 RT}{F} \log \left(\frac{a_{Fe^{3+}}}{a_{Fe^{2+}}} \right) \quad (6-48)$$



شكل (6-6): طريقة المعايرة البوتنشيو مترية لتفاعلات الأكسدة - الاختزال.

وتحدث الزيادة المتدرجة في تركيز Fe^{3+} تغيرا في جهد الخلية (E) تبعا لزيادة $(a_{Fe^{3+}}/a_{Fe^{2+}})$ حتى نصل إلى وضع الاتزان. وعندها يكون تركيز أيونات الحديدوز Fe^{2+} صغير جدا (لا يصل إلى الصفر). ويرسم علاقة بيانية بين جهد الخلية (E) وحجم ثاني كرومات البوتاسيوم المضافة فإن المنحنى يظهر تغيرا حاد عند الوصول إلى نقطة التكافؤ شكل (6-7). ويتضح لنا أيضا أنه قبل الوصول إلى نقطة التكافؤ (النهاية) يتأثر الجهد بنظام المادة المراد معايرتها (نظام $Fe^{2+} - Fe^{3+}$).

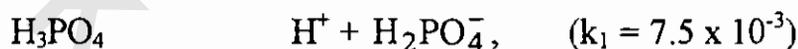
لكن عند الوصول إلى نقطة النهاية وبإضافة زيادة من محلول $K_2Cr_2O_7$ يتأثر الجهد بنظام المادة المعايرة (نظام $Cr^{3+} - Cr_2O_7^{2-}$). ويعتمد التغير الحاد في جهد الخلية (emf) على الاختلاف في الجهود القياسية لأقطاب أكسدة - اختزال.



شكل (6-7): العلاقة بين $(\Delta E/\Delta V)$ وحجم ثاني كرومات البوتاسيوم المضافة

المعايرة البوتنشيو مترية لحمض عديد القاعدية بقلوى (معايرة حمض الفوسفوريك):
 الفائدة العظمى للمعايرة بالطريقة البوتنشيو مترية تظهر فى معايرة الأحماض
 عديدة القاعدية أو فى خليط من الأحماض القوية والضعيفة مع قلوى. فى حالة وجود
 دليل فيكون من الصعبة بل من المستحيل معايرة الحمض عديد القاعدية فى خطوات
 طبقا للمراحل المختلفة من التعادل. بينما عند اختلاف ثوابت التأيين للمراحل المختلفة
 للحمض عديد القاعدية بما لا يقل عن 1000، فإن المعايرة البوتنشيو مترية تنتج مباشرة
 عدد من الخطوات المختلفة لعدة مراحل من التعادل وعلى سبيل المثال : معايرة حمض
 الفوسفوريك - فهناك ثلاث أيونات من الهيدروجين المتأين فى مراحل متتالية. ودرجة
 التأيين فى المراحل المختلفة تكون مختلفة وأيضا معامل التفكك فى مراحل التفكك
 المتتالية تكون مختلفة كما هو موضح.

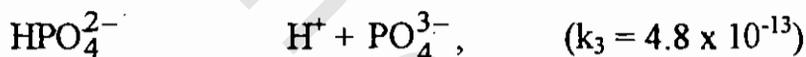
المرحلة الأولى:



المرحلة الثانية:

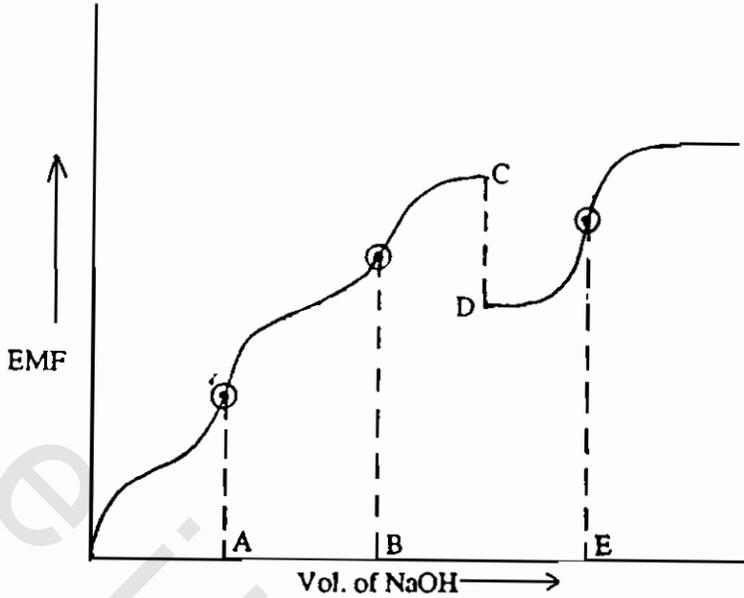


المرحلة الثالثة:



وبرسم علاقة بيانيه بين جهد الخلية الناشئ عن المعايرة البوتنشيو مترية لحمض

الفوسفوريك مع هيدروكسيد الصوديوم كما هو موضح من الشكل (8-6).



شكل (6-8): الخطوات المتتالية لمعايرة حمض الفوسفوريك مع هيدروكسيد الصوديوم

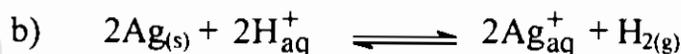
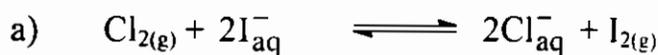
ونلاحظ من الرسم الآتي:

- 1- النقطة A تشير إلى تعادل الأيون الأول من الهيدروجين.
- 2- النقطة B تشير إلى تعادل الأيون الثاني من الهيدروجين
- 3- لا يمكن الحصول على التعادل الثالث لأنه بعد النقطة B سيصبح المحلول قلوى أكثر من اللازم بالنسبة لـ NaOH ومن الصعب إحداث اختلاف مميز في الأس الهيدروجيني. وللتخلص من هذه المشكلة نضيف CaCl_2 للمحلول عند النقطة C مثلا. وبذلك يتفاعل CaCl_2 مع فوسفات ثنائي الصوديوم (Na_2HPO_4) الموجودة لترسيب فوسفات الكالسيوم وتنتج كمية من حمض HCl تكافئ تماما المحتوى الحمضي Na_2HPO_4 ويإنتاج تلك الكمية من الحمض القوي فإن الأس الهيدروجيني pH للمحلول سينخفض من النقطة C إلى النقطة D وهذا يمكننا من استمرار عملية المعايرة من النقطة D حتى الانحناء الثالثة عند النقطة E والتي تقابل التعادل التام لحمض الفوسفوريك.

أمثلة محلولة

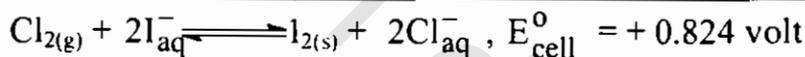
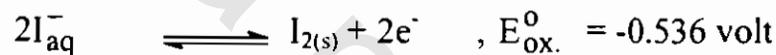
مثال (1):

باستخدام جهود الأقطاب في الجدول رقم (1-6) بين هل التفاعلات الآتية ممكنة وتلقائية أم لا. حيث أن كل المواد الموجودة عند فاعليه تساوى الوحدة = a



الحل:

(أ) في هذا التفاعل تم اختزال الكلور Cl_2 إلى أيون الكلوريد Cl^- ، بينما يتأكسد أيون اليوديد I^- إلى اليود I_2 .

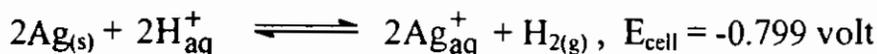
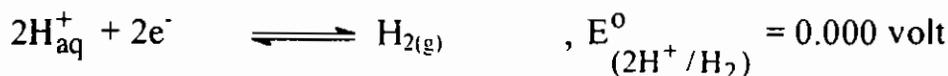
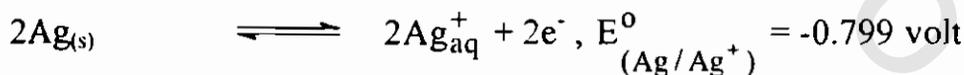


$$\therefore E_{\text{cell}} = E_{\text{cell}}^{\circ} = + 0.824 \text{ volt}$$

حيث أن فاعليه المواد المتفاعلة والنااتجة تساوى الوحدة ،

∴ جهد الخلية موجب، أنن التفاعل ممكن وتلقائي

(ب) في هذه التفاعل : الفضة تأكسدت إلى Ag^+ واختزل أيون الهيدروجين H^+ إلى غاز الهيدروجين H_2 .



∴ جهد الخلية سالب لأن التفاعل غير ممكن وغير تلقائي.

مثال (2):

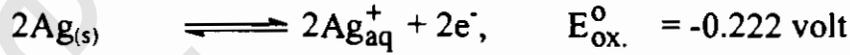
من السلسلة الكهروكيميائية الموجودة في الجدول رقم (6-1)، وضح كيف

تُحسب قيمة ΔG° للتفاعل التالي:



الحل:

بمعرفة جهود الأقطاب القياسية من الجدول يمكن تعيين الجهد القياسي للخلية.



$$\therefore \Delta G^\circ = -nFE^\circ, \quad n = 2$$

$$\Delta G^\circ = -2 \times (96500 \text{ Coul.}) (+1.137 \text{ volt})$$

وحيث فولت كولوم = جول

$$= -219400 \text{ Joule}$$

$$= -219.4 \text{ KJ}$$

مثال (3):

احسب قيمة ΔS° للتفاعل السابق إذا كانت ΔH° تساوي -254.0 KJ عند

25°C .

الحل:

من المثال السابق نعلم أن:

$$\Delta G^\circ = -219.4 \text{ KJ}$$

ولكن

$$\therefore \Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ$$

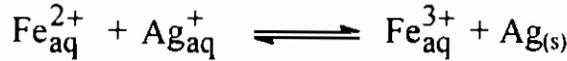
$$-219.4 = -254.0 - T\Delta S^\circ$$

$$\therefore T = 298^{\circ}\text{K}$$

$$\therefore \Delta S^{\circ} = \frac{-34600 \text{ J}}{298 \text{ K}} = -116.1 \text{ J/K}$$

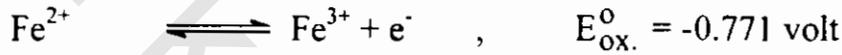
مثال (4):

باستخدام النتائج الكهروكيميائية من الجداول. احسب ثابت الاتزان الكيميائي للتفاعل الآتي عن 25°C .



الحل:

تفاعلات أنصاف الخلايا هي:



$$\therefore \Delta G^{\circ} = -2.303 RT \log K$$

$$\Delta G^{\circ} = -nFE^{\circ}$$

$$\therefore 2.303 RT \log K = nFE^{\circ}$$

$$\log K = \frac{nFE^{\circ}}{2.303 RT}$$

$$\therefore \frac{2.303 RT}{F} = 0.0591$$

$$\log K = \frac{1 \times 0.028}{0.0591} = 0.47$$

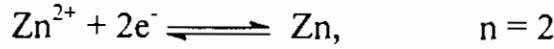
$$\therefore K = 2.95$$

مثال (5):

ما هو جهد القطب Zn^{2+}/Zn إذا كان تركيز أيون Zn^{2+} يساوي 0.1 M وجهد

$$\text{القطب القياس } E_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}}^{\circ} = -0.76 \text{ volt}$$

الحل:



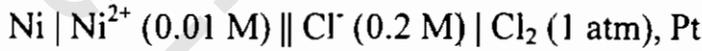
$$E_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}} = E_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}}^{\circ} - \frac{0.0591}{2} \log \left[\frac{1}{a_{\text{Zn}^{2+}}} \right]$$

$$= -0.76 - 0.0295 \log 10^{-1}$$

$$\therefore E_{(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn})} = -0.79 \text{ volt}$$

مثال (6):

احسب جهد الخلية الآتية:



الحل:

في هذه الخلية يعمل قطب النيكل أنود (أكسدة) ويعمل قطب الكلور ككاثود

(اختزال):



$$E_{\text{cell}} = E_{\text{cell}}^{\circ} - \frac{0.0591}{2} \log \frac{a_{\text{Ni}^{2+}} \times a_{\text{Cl}^{-}}}{P_{\text{Cl}_2}}$$

حيث [] $\approx a$ (الفاعلية تساوى التركيز تقريبا).

$$= 1.61 - 0.0295 \log \frac{(0.01)(0.2)^2}{1}$$

$$E_{\text{cell}} = +1.71 \text{ volt}$$

مثال (7):

احسب جهد الخلية E الآتية:

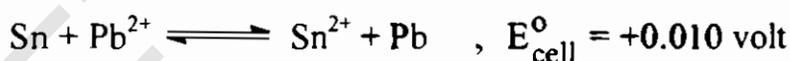
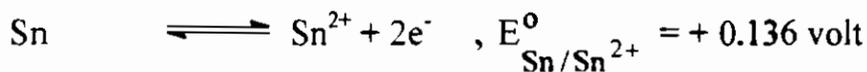


علما بأن:

$$E^{\circ}_{\text{Sn}^{2+}/\text{Sn}} = -0.136 \text{ volt} , E^{\circ}_{\text{Pb}^{2+}/\text{Pb}} = -0.126 \text{ volt}$$

الحل:

تفاعلات أنصاف الخلايا:



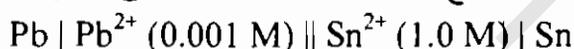
$$E_{\text{cell}} = E^{\circ}_{\text{cell}} - \frac{0.059}{2} \log \left[\frac{[\text{Sn}^{2+}]}{[\text{Pb}^{2+}]} \right]$$

$$= 0.010 - 0.0295 \log \frac{1.0}{0.001}$$

$$E_{\text{cell}} = -0.79 \text{ volt}$$

ومن الملاحظ أن جهد الخلية سالب، مما يعني أن تصميم الخلية بالشكل السابق

غير ممكن وغير قائم وهذا يتطلب وضع الخلية بالشكل المعاكس على النحو التالي:

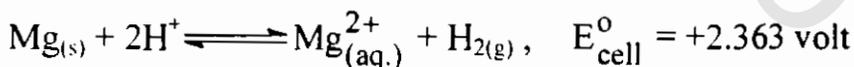


ومن الملاحظ أيضا أن تركيز كل من Sn^{2+} ، Pb^{2+} كانا لهما أيضا تأثير

واضح في جهد الخلية.

مثال (8):

إذا كان التفاعل الكلي للخلية كالتالي:



احسب تركيز أيون الهيدروجين $[\text{H}^{+}]$ في الخلية إذا كان $[\text{Mg}^{2+}]$ يساوي

(1.00 M) ، وضغط الهيدروجين P_{H_2} يساوي واحد جو، وكان جهد الخلية

2.099 فولت.

الحل:

باستخدام معادلة نيرنست

$$E = E^{\circ} - \frac{0.0591}{n} \log \frac{[Mg^{2+}]P_{H_2}}{[H^+]^2}$$
$$+ 2.099 = + 2.363 - \frac{0.0591}{2} \log \frac{1 \times 1}{[H^+]^2}$$

$$\log [H^+] = -4.46$$

$$\therefore [H^+] = 3.5 \times 10^{-5} \text{ M}$$

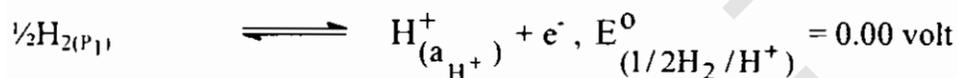
مثال (9):

إذا علمت أن جهد الخلية التالية يساوى 0.5104 volt عند 25°C:
Pt | H₂(P₁) | solution of pH = x || Cl⁻ (1 M), Hg₂Cl₂(s) | Hg
وتحت ضغط 754.1 تور وإذا كان جهد القطب الكلوميلى (المرجع)
0.280 volt. احسب pH للمحلول علما بأن ضغط السائل عند 25°C يساوى
23.8 تور.

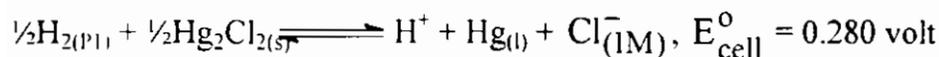
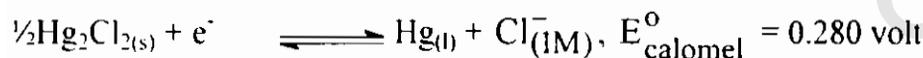
الحل:

تفاعلات الأقطاب هي:

عند الأنود:



عند الكاثود:



$$\therefore E_{\text{cell}} = E^{\circ}_{\text{cell}} - \frac{2.303 RT}{F} \log \frac{a_{H^+} \times a_{Cl^-}}{P_{H_2}^{1/2}}$$

$$P_{H_2} = 754.1 - 23.8 = 730.7 \text{ torr} = \frac{7307}{760} = 0.961 \text{ atm.}$$

$$\therefore 0.5104 = 0.280 - 0.0591 \log \frac{a_{H^+}}{(0.961)^{1/2}}$$

$$0.2304 = -0.0591 \log a_{H^+} + \frac{0.0591}{2} \log 0.961$$

$$0.0591 \text{ pH} = 0.2304 - 0.0295 (-0.0173)$$

$$\text{pH} = \frac{0.2309}{0.0591} = 3.9$$

مثال (10):

برهن أن التفاعل التالي ممكن أم لا:



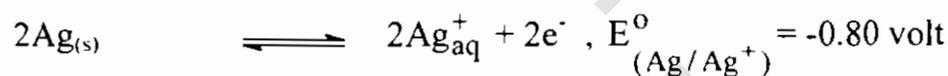
إذا علمت أن:

$$E^{\circ}_{(\text{Ag}^+ / \text{Ag})} = +0.80 \text{ volt} \quad E^{\circ}_{(\text{Zn}^{2+} / \text{Zn})} = -0.76 \text{ volt}$$

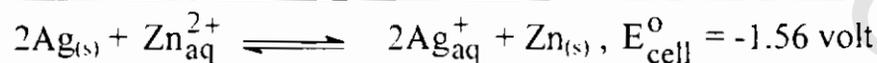
الحل:

تفاعلات أنصاف الخلايا هي:

عند الأنود:



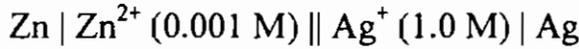
عند الكاثود:



بما أن جهد الخلية (E°) سالب، فإن هذا التفاعل غير ممكن.

مثال (11):

احسب جهد الخلية الآتية:



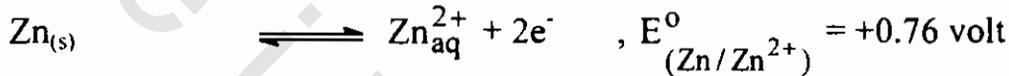
إذا علمت أن

$$E^{\circ}_{(\text{Ag}/\text{Ag}^+)} = -0.80 \text{ volt}, \quad E^{\circ}_{(\text{Zn}/\text{Zn}^{2+})} = +0.76 \text{ volt}$$

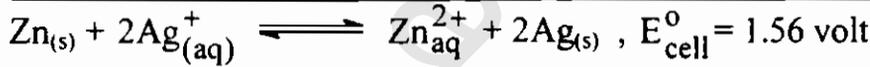
الحل:

تفاعلات نصف الخلية هي:

عند الأنود:



عند الكاثود:



$$E_{\text{cell}} = E^{\circ}_{\text{cell}} - \frac{0.0591}{n} \log \frac{[\text{Zn}^{2+}]}{[\text{Ag}^{+}]^2}$$

$$E_{\text{cell}} = 1.56 - \frac{0.0591}{2} \log \frac{0.001}{(0.1)^2}$$

$$E_{\text{cell}} = 1.59 \text{ volt}$$

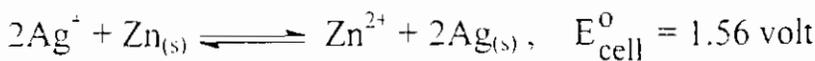
مثال (12):

احسب ثابت الاتزان "K" للتفاعل بين نترات الفضة وفلز الخارصين، علماً

بأن الجهد القياسي للخلية E°_{cell} يساوى 1.56 volt.

الحل:

نكتب معادلة التفاعل:



$$E_{\text{cell}} = E_{\text{cell}}^{\circ} - \frac{0.0591}{n} \log \frac{[\text{Zn}^{2+}]}{[\text{Ag}^{+}]^2}$$

$$E_{\text{cell}} = 1.56 - 0.0295 \log K$$

عند الاتزان

$$E_{\text{cell}} = 0$$

$$\therefore 1.56 = 0.0295 \log K$$

$$\log K = \frac{1.56}{0.0295} = 52.88$$

$$\therefore K = 7.6 \times 10^{52}$$

مثال (13):

أوجد pH الأس الهيدروجين للمحلول الموجود في نصف الخلية (قطب الهيدروكينون) والمزدوج مع القطب الكلوميلى القياس. علما بأن جهد الخلية الكلى 0.123 volt عند 25°C، $E_{\text{calomel}} = 0.2415$ ، $E_{\text{Q}}^{\circ} = 0.6996$ volt.

الحل:

$$E_{\text{cell}} = E_{\text{Q}} - E_{\text{SCE}}$$

حيث E_{SEC} جهد قطب الكلوميل

$$\therefore E_{\text{Q}} = E_{\text{Q}}^{\circ} - \frac{2.303 RT}{F} \text{pH}$$

$$\therefore E_{\text{cell}} = E_{\text{Q}}^{\circ} - \frac{2.303 RT}{F} \text{pH} - E_{\text{SCE}}$$

$$0.123 = 0.6996 - 0.0591 \text{pH} - 0.2415$$

$$\text{pH} = \frac{0.3351}{0.0591} = 5.67$$